

HIDRÓLISE BÁSICA DE N-ARILTIONOCARBAMATOS
DE ETILA E COMPOSTOS RELACIONADOS

CÉSAR ZUCCO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA
EXAMINADORA, COMPOSTA DOS PROFESSORES.

PROF. J. J. EDUARDO HUMERES ALLENDE, Ph.D.
ORIENTADOR

PROF. JOHN DALE GAULT, Ph.D.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:

PROF. J. J. EDUARDO HUMERES ALLENDE, P

PROF. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA, Ph.D.

PROF. LAVINEL G. IONESCU, Ph.D.



03789262

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

HIDRÓLISE BÁSICA DE N-ARILTIONOCARBAMATOS
DE ETILA E COMPOSTOS RELACIONADOS

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

CÉSAR ZUCCO

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
JUNHO - 1979

Para

Jô e Júnior

AGRADECIMENTOS

Ao Professor J.J. Eduardo Humeres A. pela orientação e apoio durante a elaboração deste trabalho.

Ao Professor Faruk José Nome Aguilera um agradecimento especial pelas sugestões e auxílios prestados.

Aos colegas do Departamento de Química pelos incentivos e colaborações.

A CAPES, ao FINEC, ao CNPq e à UFSC pelo suporte financeiro.

R E S U M O

Estudou-se a hidrólise básica do fenil (1) e p-clorofenilisotiocianato (2) a 25 °C. O perfil de pH apresentou curvas em forma de sino com k_{obs} máximas a 1,66 M NaOH e pH 13,2, respectivamente. O produto da reação, o N-ariltionocarbamato correspondente, é estável nas condições da hidrólise a 25 °C, mas decompõe-se rapidamente a 100 °C, com $t_{1/2} < 1$ min produzindo a anilina correspondente. A hidrólise pode ser interpretada através de uma reação consecutiva onde o ânion tionocarbamato é formado pelo ataque do íon OH^- com uma constante de segunda ordem $k_{OH} = 0,19 M^{-1} s^{-1}$ e $0,16 M^{-1} s^{-1}$ para os compostos 1 e 2, respectivamente. O ânion intermediário captura posteriormente um próton com velocidades $k_H = 5,72 \times 10^{13} M^{-1} s^{-1}$ no composto 1 e $k_H = 4,12 \times 10^{11} M^{-1} s^{-1}$ no composto 2.

Os pK_a s dos tionocarbamatos de etila N-fenil substituídos (p- NO_2 , 3; p-Cl, 4; H, 5; p- CH_3 , 6 e p- CH_3O , 7) foram medidos, potenciometricamente, a 25 °C e seguem a equação $pK_a = -1,24 \sigma + 10,80$. O perfil de pH da hidrólise básica desses compostos foi estudado a 100 °C. As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem de todos os compostos (3 a 7) aumentam com o pH, atingindo um platô onde o valor (em $10^4 s^{-1}$) para cada composto foi: 3, 0,91; 4, 1,30; 5, 2,05; 6, 2,45 e 7, 2,32. A hidrólise de 5, em presença de etilamina, a pH 25 °C 8,2, produziu N-etil,N'-feniltiouréia como um dos produtos da reação. Se a hidrólise acontecer pelo mecanismo $ElcB$, a constante de primeira ordem de hidrólise da base conjugada, k_2 , segue a correlação $\log k_2 = -0,42 \sigma - 3,73$. Se

for assumido que a hidrólise transcorre via o mecanismo $B_{AC}2$, a constante de segunda ordem, k_1 , relaciona-se com o $\log k_1 = 1,22 \sigma - 0,91$.

Comparando-se com outros sistemas análogos para os quais ambos os mecanismos foram estabelecidos, conclui se que esses compostos parecem hidrolizar-se pelo mecanismo $E_{1c}B$.

A B S T R A C T
=====

The alkaline hydrolysis of phenyl (1) and p-chlorophenylisothiocyanate (2) has been studied at 25 °C. The pH profile showed bell shaped curves with k_{obs} maxima at 1,66 M NaOH and pH 13,2, respectively. The reaction product, the correspondent N-arylthionocarbamate, is stable under the hydrolysis conditions at 25 °C, but quickly decomposes at 100 °C, with $t_{1/2} < 1$ min giving the correspondent aniline. The hydrolysis has been interpreted as a consecutive reaction where the thionocarbamate anion is formed by attack of hydroxide ion with a second order rate constant $k_{OH} = 0.19 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $0.16 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for compounds 1 and 2, respectively. Afterwards the intermediate anion traps a proton with $k_H = 5.72 \times 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for compound 1 and $k_H = 4.12 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for compound 2.

The pK_a s of ethyl N-substituted phenylthionocarbamates (p-NO₂, 3; p-Cl, 4; H, 5; p-CH₃, 6 and p-CH₃O, 7) were potentiometrically measured at 25 °C and follow the relationship $pK_a = -1.24 \sigma + 10.80$. The pH profile of the alkaline hydrolysis of these compounds has been studied at 100 °C. The pseudo first order rate constants for 3 through 7 increase with pH up to a plateau where the values for each compound (expressed in 10^4 s^{-1}) are: 3, 0.91; 4, 1.30; 5, 2.05; 6, 2.45 and 7, 2.32. The hydrolysis of 5, in the presence of ethylamine, at pH^{25 °C} 8.2, produced N-ethyl-N'-phenylthiourea as one of the reaction products. If the hydrolysis occurs through E1cB mechanism, the first order rate constants for the conjugated base, k_2 , follows the equation $\log k_2 = -0.42 \sigma - 3.73$. On the other hand, assuming that the reaction takes

place via B_{AC}2 mechanism, the second order rate constant, k_1 , follows the linear relationship $\log k_1 = 1.22 \sigma - 0.91$.

By comparison with other similar systems, where the mechanism has been determined, it can be concluded that these compounds hydrolyze by an E1cB mechanism.

Í N D I C E

	<u>PÁG.</u>
1 - INTRODUÇÃO	
1.1 - Objetivos e justificativas	1
1.2 - Uso das relações lineares de energia li vre em estudos mecanísticos	2
1.3 - Mecanismos de hidrólise alcalina de car bamatos	23
1.4 - Isotiocianatos: estrutura, reatividade e reações	36
1.5 - Flotação	40
2 - PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 - Equipamentos	49
2.2 - Reagentes	50
2.3 - Sínteses	50
2.4 - Determinação dos pK_a s dos N-ariltiono - carbamatos de etila	53
2.5 - Hidrólise de isotiocianatos	56
2.6 - Hidrólise de N-ariltionocarbamatos de e tila	57
2.7 - Análise dos produtos da hidrólise bási ca dos N-ariltionocarbamatos de etila..	59
2.8 - Medidas e correções de pH_s	63

3 - RESULTADOS

3.1 - Hidrólise alcalina de N-ariltionocarbamatos de etila	67
3.2 - Constantes de dissociação dos N-ariltionocarbamatos de etila	67
3.3 - Hidrólise de p-cloro e fenilisotiocianatos	68
3.4 - Produtos da hidrólise básica dos N-ariltionocarbamatos de etila	92

4 - DISCUSSÃO

4.1 - Hidrólise básica dos isotiocianatos ...	94
4.2 - Mecanismo de hidrólise básica de ésteres tionocarbâmicos	99
4.3 - Dissociação dos N-ariltionocarbamatos de etila	103
4.4 - Captura do intermediário	104
4.5 - Efeito de variações estruturais na hidrólise dos N-ariltionocarbamatos de etila	106

BIBLIOGRAFIA	114
--------------------	-----

ÍNDICE DE TABELAS

	<u>PÁG.</u>
TAB. I - Relações lineares de energia livre da forma geral $\rho_1\sigma_1$	8
TAB. II - Valores de ρ para diversas reações e σ correspondentes	11
TAB. III - Caracterização dos compostos sinteti- zados	54
TAB. IV - Variação da segunda constante do áci- do fosfórico com a temperatura	65
TAB. V - Hidrólise alcalina do p-nitrofeniltio- nocarbamato de etila a 100 °C	71
TAB. VI - Hidrólise básica do p-clorofeniltiono- carbamato de etila a 100 °C	72
TAB. VII - Hidrólise básica do feniltionocarbama- to de etila a 100 °C	73
TAB. VIII - Hidrólise básica do p-metilfeniltiono- carbamato de etila a 100 °C	74
TAB. IX - Hidrólise básica do p-metoxifeniltio- nocarbamato de etila a 100 °C	75
TAB. X - Constantes de ionização dos N-ariltio- nocarbamato de etila p-substituídos..	84
TAB. XI - Hidrólise básica do isotiocianato de fenila a 25 °C	88

TAB. XII - Hidrólise básica do isotiocianato de p-clorofenila em solução água-dioxano 4:1 a 25 °C	90
TAB. XIII - Constantes de velocidade na hidrólise básica de N-ariltionocarbamatos de <u>e</u> tila a 100 °C	109

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>PÁG.</u>
FIG. 1 - Hidrólise de ésteres benzóicos em 99,9% ácido sulfúrico	20
FIG. 2 - Formação de semicarbazonas a partir de benzaldeídos a pH 3,9	22
FIG. 3 - Esquema de decomposição de forças sólido-líquido-ar	42
FIG. 4 - Espectro RMN do N-p-clorofeniltionocarbamato de etila	55
FIG. 5 - Extrapolação do pKa ₂ do ácido fosfórico a 100 °C	66
FIG. 6 - log (% substrato) vs. tempo para a hidrólise básica dos N-ariltionocarbamatos de etila a 100 °C	69
FIG. 7 - Variação do espectro do feniltionocarbamato de etila a 100 °C, a diferentes tempos	70
FIG. 8 - Hidrólise básica do p-nitrofeniltionocarbamato de etila a 100 °C	76
FIG. 9 - Hidrólise básica do p-clorofeniltionocarbamato de etila a 100 °C	77
FIG. 10 - Hidrólise básica do feniltionocarbamato de etila a 100 °C	78
FIG. 11 - Hidrólise básica do p-metilfeniltionocarbamato de etila a 100 °C	79

FIG. 12 - Hidrólise básica do p-metoxifeniltionocarbamato de etila a 100 °C	80
FIG. 13 - Curva de titulação do p-nitrofeniltionocarbamato de etila a 25 °C	81
FIG. 14 - Curvas de titulação dos p-cloro e feniltionocarbamatos de etila a 25 °C...	82
FIG. 15 - Curvas de titulação dos p-metil e p-metoxifeniltionocarbamatos de etila a 25 °C	83
FIG. 16 - Espectros UV do p-metilfeniltionocarbamato de etila, medidos a 25 °C, a diferentes pH _s	85
FIG. 17 - Espectros UV do isotiocianato de fenila	86
FIG. 18 - Espectros UV do isotiocianato de fenila a 100 °C em 0,1 M NaOH	87
FIG. 19 - Hidrólise do isotiocianato de fenila em solução aquosa a 25 °C	91
FIG. 20 - Hidrólise do isotiocianato de p-clorofenila em água-dioxano 4:1	92
FIG. 21 - log (% produto) vs. tempo da hidrólise básica de isotiocianatos a 25 °C	93
FIG. 22 - Constantes de segunda ordem para a hidrólise básica dos isotiocianatos a 25 °C	98
FIG. 23 - Diagrama energético vs. coordenada de reação para mecanismo B _{AC} 2 e E _{1c} B	102

- FIG. 24 - Relação entre pK_{a_s} dos N-ariltionocarbamatos de etila vs. σ de Hammett ... 105
- FIG. 25 - Relação entre $\log k$ vs. σ de Hammett para a hidrólise básica de N-ariltionocarbamatos de etila a 100°C 110
- FIG. 26 - Relação entre as funções $\log k_2K_a$ dos N-ariltionocarbamatos de etila e os N-arilcarbamatos de fenila 112

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivos e justificativas

O presente trabalho tem por finalidade primeira o estudo da cinética de hidrólise básica dos N-ariltionocarbamatos de etila e a postulação desse mecanismo. É essencial que, na tentativa de novas aplicações desses compostos, seja conhecida sua estabilidade e comportamento químico no meio em que serão usados.

Justifica-se o trabalho, a par de outras razões, pelo interesse que alguns tionocarbamatos apresentam na flotação de minerais e, sobretudo, de minerais sulfurados (piritas, calcopirita, etc.). É possível que estudos dessa natureza sejam de alto interesse para o Brasil e, em especial, para Santa Catarina, que possui grandes reservas de minerais sulfurados. O uso da flotação, tendo como coletores tionocarbamatos, na exploração das reservas carboníferas (purificação e aproveitamento da pirita) de Santa Catarina, poderá ser viável, dependendo de muitos estudos e pesquisas.

Após ensaios preliminares que demonstraram claramente a estabilidade dos tionocarbamatos a 25 °C, a hidrólise desses compostos foi estudada na faixa de pH 7-12,5, a 100 °C.

O trabalho será desenvolvido segundo a ordem abaixo.

A fundamentação teórica, incluída na introdução, engloba:

- breve análise das relações lineares de ener

gia livre, uma vez que o estudo mecanístico, para uma série de reações onde as reatividades dos compostos dependem da variação dos substituintes, fundamenta-se, em parte, nessas relações;

- estudo crítico dos mecanismo de hidrólise básica dos carbamatos (I) por ser a hidrólise básica desses compostos um possível modelo para a hidrólise básica dos tionocarbamatos (II), dada a semelhança estrutural entre esses compostos (em I e II, R = radical alquila ou arila);



- estudo dos isotiocianatos, estrutura e reatividade, pois presume-se que esses compostos sejam intermediários na hidrólise básica dos tionocarbamatos, assim como os isocianatos o são na dos carbamatos;

- incluiu-se, como parte da fundamentação teórica, um resumo sobre flotação devido a já comprovada efetividade dos tionocarbamatos como agentes coletores nesse tipo de purificação de minerais.

No segundo capítulo são tratados os métodos experimentais desenvolvidos, no terceiro são apresentados os resultados e no quarto a discussão.

1.2 - Uso das relações lineares de energia livre em estudos mecanísticos

Relações lineares de energia livre significam relações entre logaritmos de constantes de velocidade e ou constantes de equilíbrio, isto é, são relações entre

as variações de energia livre de um sistema em função de uma certa mudança estrutural, e outro sistema de referência onde é medida a variação de energia livre para a mesma mudança estrutural. Observa-se que, quando os sistemas são semelhantes (estrutural ou mecanisticamente), as variações de energia livre do sistema observado e do de referência são proporcionais; portanto, existe uma relação linear entre elas.

No seu início a química dependia da regra empírica de que substâncias semelhantes reagem de maneira semelhante e que mudanças similares na estrutura produzem mudanças similares na reatividade. A regra pode ser expressada quantitativamente pela relação linear de energia livre que relaciona a reatividade das moléculas com a estrutura, assumindo que essas moléculas possam ser divididas em um grupo reativo X e um não-reativo R (1).

Na ausência de fortes interações especiais entre R e X:

1. As mudanças no valor de $\Delta\bar{G}^\ddagger$ para qualquer reação envolvendo X e que são produzidas por uma série de mudanças em R são linearmente relacionadas com as mudanças em $\Delta\bar{G}^0$ para a mesma reação;
2. As mudanças no valor de $\Delta\bar{G}^\ddagger$ ou de $\Delta\bar{G}^0$ para uma reação envolvendo um grupo reativo X_1 produzidas por uma série de mudanças em R são linearmente relacionadas com as mudanças nos valores correspondentes para outra reação envolvendo X_1 e também com aquelas mudanças para uma reação envolvendo um diferente grupo X_2 .

Em termos do operador⁽²⁾ δ_R que representa uma mudança na estrutura à temperatura constante, as relações lineares de energia livre são representadas pelas equa-

ções (1) e (2):

$$\delta_R \Delta \bar{G}_1^\neq = a_1 \delta_R \Delta \bar{G}_1^0 \quad (1)$$

$$\delta_R \Delta \bar{G}_1^\neq = b \delta_R \Delta \bar{G}_2^\neq = a_2 b \delta_R \Delta \bar{G}_2^0 \quad (2)$$

onde $\Delta \bar{G}_1^\neq$ e $\Delta \bar{G}_1^0$ referem-se a uma reação particular 1 e $\Delta \bar{G}_2^\neq$ e $\Delta \bar{G}_2^0$ referem-se a outra reação 2. As quantidades a_1 , a_2 e b são independentes de R , mas dependentes das reações envolvidas.

As equações (1) e (2), como basicamente todas as relações lineares de energia livre, são derivadas a partir da suposição (2) de que uma molécula pode ser dividida arbitrariamente em duas zonas, uma que contenha o substituinte e a outra região de importância primária na reação. Cada zona será contribuinte de um termo aditivo à energia livre como também de outro resultante da interação entre si. Representando por R e X as zonas numa molécula $R-X$, a energia livre padrão duma substância, \bar{G}_{RX} , será expressa pela equação (3), onde G_R e G_X são termos aditivos independentes por mol e $I_{R,X}$ é o termo resultante da interação entre R e X .

$$\bar{G}_{RX}^0 = G_R + G_X + I_{R,X} \quad (3)$$

Numa reação química, R permanece constante e o termo G_R é cancelado nas quantidades $\Delta \bar{G}^0$ e $\Delta \bar{G}^\neq$. Da mesma forma X permanece constante diante da introdução de um substituinte e o termo G_X é cancelado na quantidade $\delta_R \Delta \bar{G}^0$. Para ilustração do modelo considera-se a ionização do ácido benzóico, onde $R = \text{fenila}$ e $X = \text{COOH}$. $\Delta \bar{G}^0$ para a reação será dada por (4).

$$\Delta \bar{G}_{R\text{COOH}}^0 = \bar{G}_{\text{H}^+}^0 + G_{\text{COO}^-} - G_{\text{COOH}} + (I_{R,\text{COO}^-} - I_{R,\text{COOH}}) \quad (4)$$

O efeito do substituinte nessa mesma reação consistirá apenas dos termos da interação. Assim, para $R = R_1 =$ fenila substituído a equação de $\Delta\bar{G}^0$ será (5),

$$\Delta\bar{G}_{R_1\text{COOH}}^0 = \bar{G}_{\text{H}^+}^0 + G_{\text{COO}^-} - G_{\text{COOH}} + (I_{R_1,\text{COO}^-} - I_{R_1,\text{COOH}}) \quad (5)$$

Subtraindo (4) de (5), tem-se a equação (6) (onde δ_R representa o efeito do substituinte ou mudança na estrutura).

$$\delta_R \Delta\bar{G}_{\text{COOH}}^0 = (I_{R_1,\text{COO}^-} - I_{R_1,\text{COOH}}) - (I_{R,\text{COO}^-} - I_{R,\text{COOH}}) \quad (6)$$

Similarmente para os efeitos dos substituintes na ionização de fenóis tem-se (7):

$$\delta_R \Delta\bar{G}_{\text{OH}}^0 = (I_{R_1,\text{O}^-} - I_{R_1,\text{OH}}) - (I_{R,\text{O}^-} - I_{R,\text{OH}}) \quad (7)$$

Para gerar uma relação linear de energia livre entre $\delta_R \Delta\bar{G}_{\text{COOH}}^0$ e $\delta_R \Delta\bar{G}_{\text{OH}}^0$ é preciso que os termos da interação sejam fatoráveis. Aplicando o postulado da separabilidade (2) (i.e., $I_{R_1,\text{COO}^-} = I_{R_1} \cdot I_{\text{COO}^-}$) às equações (6) e (7), tem-se, respectivamente, as equações (8) e (9), seguindo-se a equação (10).

$$\delta_R \Delta\bar{G}_{\text{COOH}}^0 = (I_{R_1} - I_R) (I_{\text{COO}^-} - I_{\text{COOH}}) \quad (8)$$

$$\delta_R \Delta\bar{G}_{\text{OH}}^0 = (I_{R_1} - I_R) (I_{\text{O}^-} - I_{\text{OH}}) \quad (9)$$

$$\delta_R \Delta\bar{G}_{\text{OH}}^0 = \frac{(I_{\text{O}^-} - I_{\text{OH}})}{(I_{\text{COO}^-} - I_{\text{COOH}})} \delta_R \Delta\bar{G}_{\text{COOH}}^0 \quad (10)$$

Uma relação linear de energia livre envolverá,

portanto, os efeitos dos substituintes sobre as mudanças de energia livre padrão ou constantes de equilíbrio de du as reações relacionadas.

É fácil observar que a equação (10) é outra forma de expressar a relação $\rho\sigma$ de Hammett, que é essencialmente uma proporcionalidade entre $\delta_R \Delta\bar{G}^\circ$ para reações de compostos derivados do benzeno e $\delta_R \Delta\bar{G}^\circ$ para a ionização de ácidos benzóicos.

Assume-se na equação (10) que R e X interagem somente através de um único mecanismo físico, i.e., a energia livre de interação depende somente de um único par de variáveis independentes (que podem ser: momento dipolar, carga, tamanho, polarizabilidade), uma característica de R e outra ⁽²⁾ de X. Quando uma quantidade depender de dois mecanismos de interação, não poderá, em geral, ser proporcional simplesmente a outra quantidade $\delta_R \Delta\bar{G}^\circ$. No entanto, ela pode ser representada como uma combinação linear de duas quantidades, associada a dois processos modelos A e B (11). A reação A pode envolver um mecanismo de interação e B o outro, ou ambas podem envolver ambas as interações.

$$\delta_R \Delta\bar{G}^\circ = a \delta_R \Delta\bar{G}_A^\circ + b \delta_R \Delta\bar{G}_B^\circ \quad (11)$$

Relação $\rho\sigma$ de Hammett

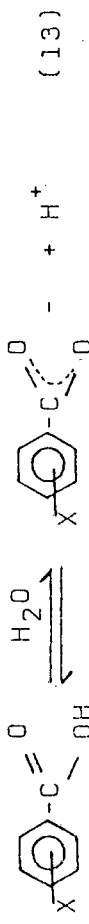
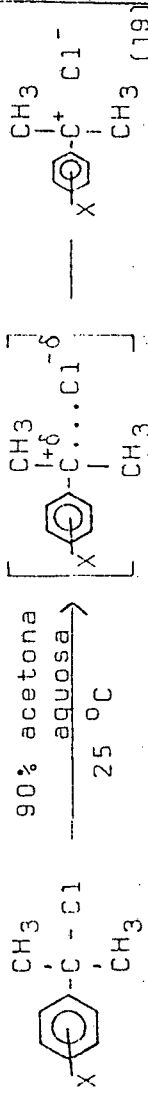
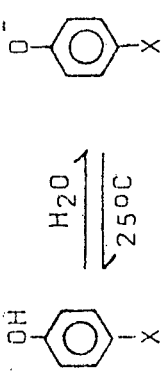
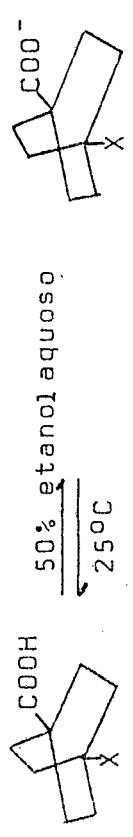
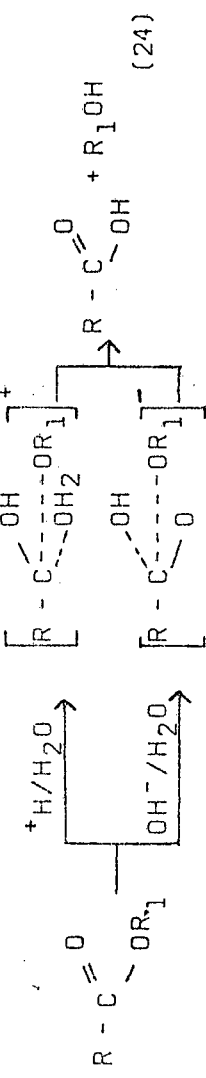
A mais conhecida relação linear de energia livre é a equação de Hammett, que relaciona o efeito de "m" ou "p" substituintes sobre a constante de velocidade ou de equilíbrio duma reação envolvendo composto aromático com cadeia lateral. Baseia-se no fato de que, se o substituinte é variado, o $\log k$ e o $\log K$ para um grande número de reações aromáticas com cadeia lateral são linearmen

te relacionados um com o outro. O parâmetro σ (12, tabela I) foi definido em base ao ácido benzóico (13, tabela I), é conhecido como constante do substituinte e independente da reação. K_a e K_a^0 (12), representam respectivamente as constantes de dissociação do ácido benzóico "m" ou "p" substituído e não substituído.

A forma matemática da equação de Hammett foi evidenciada por diferentes tratamentos matemáticos. Contudo, ela tem permanecido como relação empírica a tal ponto que a concordância com os resultados experimentais é a única prova de sua exatidão (3). No que concerne aos substituintes não se tem dado grande atenção ao tamanho admissível em relação à manutenção da rigidez da molécula e ou para impedir interações unipolares diretas com o centro da reação, e aos grandes efeitos da solvatação (4). Substituintes unipolares (COO^- , $-\text{NH}_3^+$, etc.) devem ser excluídos da faixa de validade, dado seus efeitos sobre o solvente e força iônica. Por isso outras constantes foram desenvolvidas (5). Similares restrições são impostas à cadeia lateral. O efeito do substituinte diminui com a distância e a correlação torna-se insignificante. Reações ocorrendo no quarto átomo distante do núcleo benzênico representa razoável limite, a menos que a cadeia esteja conjugada (6) com o anel. Por outro lado, quando a cadeia lateral é eliminada e o centro da reação está ligada diretamente ao núcleo benzênico e conjugado com ele, é preciso utilizar outro sistema de referência.

A equação de Hammett é, portanto, válida se o substituinte não estiver diretamente conjugado com o centro da reação através do núcleo benzênico, ou, pelo menos, se esta conjugação não for muito diferente no estado inicial e final (ou de transição). O papel do núcleo benzênico é separar estericamente o substituinte do centro da reação; seu caráter aromático não é essencial e somente causa complicações.

TABELA I - Relações lineares de energia livre de forma geral $\log \frac{k}{k_0} = \rho_i \sigma_i$

Definição de σ_i	Reação padrão
$\sigma = \log \frac{K_a}{K_a^0} \quad (12)$	 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^- + \text{H}^+ \quad (13)$
$\sigma^+ = \frac{\log (k/k_0) \text{ reação padrão}}{\rho_0} \quad (18)$	 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{90\% \text{ acetona aquosa}} \left[\text{C}_6\text{H}_4(\text{X})-\text{C}^{\delta+}(\text{O})-\text{CH}_3 \cdots \text{C}^{\delta-}(\text{O})-\text{CH}_3 \right] \text{Cl}^- \quad (19)$
$\sigma^- = \log K_a/K_a^0 \quad (20)$	 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{X})-\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{X})-\text{O}^- + \text{H}^+ \quad (21)$
$\sigma_I = \frac{1}{1,464} \log (K_a/K_a^0) \quad (22)$	 $\text{Bicyclic-COOH} \rightleftharpoons \text{Bicyclic-COO}^- + \text{H}^+ \quad (23)$
$\sigma^* = \left(\frac{1}{2,48} \right) \left[\log \left(\frac{k}{k_0} \right)_B - \log \left(\frac{k}{k_0} \right)_A \right] \quad (25)$	 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}_1 \rightleftharpoons \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + \text{R}_1\text{OH} \quad (24)$

Diferentes espécies de reações podem ser correlacionadas pela equação de Hammett, uma vez cumpridas as condições formuladas anteriormente. Além das reatividades relacionadas com o ácido benzóico e reatividades normais ou ArCH_2Y (7), podem ser correlacionadas reações de substituição aromática eletrofílicas, nucleofílicas e por radicais livres (existem excessões e equações com termos adicionais foram desenvolvidas (8)).

A condição fundamental para todas correlações dos dados de velocidade é um mecanismo simples e constante da reação. Nas correlações de constantes de equilíbrio, os produtos devem ter estruturas similares na mesma série de reações. Quando existe um mecanismo complexo, não resolvido em etapas simples, a correlação pode, mas não necessariamente, falhar. Contudo, a condição de uma constante mecanística permanece como o mais sério problema para equações correlacionadas. Em sentido estrito poderia significar que a geometria do estado de transição é invariável e somente a distribuição de carga é mudada pela substituição. Uma mudança abrupta no mecanismo, p.ex., quando o substituinte toma parte na reação, pode ser usualmente detectada, mas uma mudança gradual somente excepcionalmente.

As vezes simples reações, como do tipo (9-10) $\text{S}_{\text{N}}2$, não obedecem à equação de Hammett; explica-se em termos de mudança de mecanismo, quando o substituinte desloca o balanço entre as ligações que se quebram e as que se formam no estado de transição (11). Normalmente a equação de Hammett pode ser aplicada sem um conhecimento detalhado do mecanismo, porque várias etapas da reação são influenciadas pelo substituinte de maneira similar.

A constante ρ , mede a sensibilidade da reação frente à variação dos substituintes e está diretamente relacionada com σ . Assim, reações que são facilitadas por

substituintes elétron-atraentes terão ρ positivo e vice-versa. Reações que são mais susceptíveis aos efeitos polares que a reação padrão (13, tabela I, $\rho = +1$) têm valores de ρ maiores (positivos ou negativos) do que a unidade. Por outro lado um valor positivo de ρ sugere que uma carga negativa (ou parcialmente negativa) é desenvolvida no centro reativo no estado de transição em relação ao estado inicial. Similarmente, um valor negativo de ρ parece corresponder ao desenvolvimento de carga positiva (ou parcialmente positiva) no centro reativo em relação ao estado inicial (2).

Naquelas reações onde o mecanismo é complexo, ρ_{obs} é composto de valores de etapas individuais, da mesma maneira que o $\log k_{obs}$ está relacionado com constantes de velocidades individuais. Se um reação elementar é determinante da velocidade, ρ_{obs} usualmente corresponde a essa etapa. Os sinais de ρ para diversas reações são comparados na tabela II.

O sinal de ρ para reações via radicais livres não pode ser facilmente predito; contudo, a distribuição eletrônica no estado de transição pode ser inferida de valores experimentais. Frequentemente ρ é negativo.

Em processos S_N2 , ρ depende do número de ligações que são rompidas e formadas no estado de transição; geralmente a correlação falha completamente.

Para equilíbrios, ρ é dado pela diferença dos valores para a reação direta e inversa, podendo ser positivo ou negativo de acordo com a direção na qual a reação é escrita. As reações de ionização apresentam ρ positivo quando o ácido estiver escrito à esquerda. Foram estudadas, para várias reações, os equilíbrios e as cinéticas, sendo, então, os valores de ρ calculados para as reações nas duas direções; os sinais de ρ são usualmente opo-

TABELA II - Valores de ρ para diversas reações e σ correspondentes (3)

SÉRIE DE REAÇÕES	SOLVENTE	TEMP. °C	TIPOS DE REAÇÕES	ρ	σ
1. ArH + Cl ₂	AcOH	25	SEAr	-10,0	σ^+
2. ArGeEt ₃ + H ₂ SO ₄	AcOH	50	SEAr	- 3,9	σ^+
3. ArOH + PNO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺	H ₂ O	0	SEAr	- 3,3	σ_m
4. ArCl + MeONa	MeOH	50	SNAr	8,47	σ^-
5. Arf + MeONa	MeOH	0	SNAr	7,55	σ^-
6. ArCH ₂ COC ₂ H ₅ + Br ₂ (HClO ₄)	87% AcOH	25	Catálise ácida	- 0,22	σ_m
7. ArCH ₂ COC ₂ H ₅ +Br ₂ (CH ₃ CO ₂ Na)	87% AcOH	25	Catálise básica	1,73	σ_m
8. ArCONH ₂ + H ₂ O + H ⁺	60% EtOH	52,4	Hidrólise ácida	- 0,502	-
9. ArCO ₂ Et + OH ⁻	85% EtOH	25	Hidrólise básica	2,55	-
10. ArCOEt + OH ⁻	85% EtOH	50	Hidrólise básica	2,13	-
11. ArCH ₂ CO ₂ Et + OH ⁻	60% Me ₂ CO	25	Hidrólise básica	0,778	-
12. RC(CH ₃)(OEt) ₂ + H ₂ O + H ⁺	50% dioxano	25	Hidrólise ácida	- 3,652	σ^*

tos de acordo com o princípio que postula efeitos similares sobre velocidade e equilíbrio (ρ tem o mesmo sinal para cinética e equilíbrio).

A magnitude (positiva ou negativa) de ρ deveria, então, ser a medida da magnitude da carga desenvolvida no estado de transição e a extensão em que ela é capaz de interagir com os substituintes, ou seja, quanto maior ρ , maior será a distribuição de carga no estado de transição. Esta interpretação é duvidosa quando ρ é muito próximo de zero, uma vez que seu sinal pode ser invertido por uma mudança moderada na temperatura.

Dos fatores que controlam o valor absoluto de ρ , o mais importante é a distância do substituinte do centro da reação e sua natureza. Quando a cadeia lateral é estendida pela inserção de um grupo Y, ρ decresce na razão π_Y (fator de transmissão) definido pela equação (14), onde Z indica o centro da reação escolhido.

$$\pi_Y = \rho_{YZ} / \rho_Z \quad (14)$$

Os valores de π indicam a habilidade da cadeia em transmitir efeitos polares; contudo, para obter resultados de validade geral, π precisa ser independente do centro da reação escolhido (Z) - (15).

$$\rho_{YZ} / \rho_Z = \rho_{YZ'} / \rho_{Z'} \quad (15)$$

A relação $\rho\sigma$, sendo válida para uma temperatura, será válida para qualquer temperatura se houver linearidade entre $\delta\Delta H^\ddagger$ e $\delta\Delta S^\ddagger$ (16), chamada relação isocinética, onde β é conhecido como temperatura isocinética. Em realidade, ρ depende de todos os fatores que caracterizam a série de reação, mas os efeitos (dos fatores) não podem sempre ser separados e expressos quantitativamente.

A partir da relação isocinética (16), a dependência de ρ com T tem a forma da equação (17). O gráfico de ρ vs. T^{-1}

$$\delta\Delta H^\ddagger = \beta\delta\Delta S^\ddagger \quad (16)$$

$$\rho = \text{cte} (1 - \beta/T) \quad (17)$$

apresenta coeficiente angular normalmente positivo e assim ρ decresce com a temperatura. Isso corresponde à predição teórica (12) e ao senso comum de que a uma temperatura mais alta a seletividade dum reagente é menor, e mais produtos laterais são formados.

A constante σ , chamada constante do substituinte, pode ser definida em relação a um sistema padrão ou como um valor estatístico que melhor se ajuste a um conjunto de valores de dados experimentais. Basicamente essas constantes têm sinal positivo ou negativo (comparado com o H), conforme seja o substituinte eletrofílico ou nucleofílico e sua magnitude depende da intensidade do efeito (polar, ressonante, estérico, etc.) provocado.

Os valores de σ_m e σ_p de Hammett são obtidos diretamente do pK_a dos ácidos benzóicos substituídos (série padrão) (13). Esses são os valores primários e de fato experimentais. Outros valores chamados secundários são obtidos pela ionização do ácido benzóico em 50% etanol ou em 80% éter etilenglicol monometílico (13).

De acordo com sua definição, σ deveria ser independente de quaisquer fatores, exceto o próprio substituinte. Porém, certa dependência do solvente não pode ser ignorada; em caso extremo o substituinte pode ser ionizado ou reagir com o solvente. Por essas razões é evidente que qualquer tabulação dessas constantes é parcialmente subjetiva e contém dados de diferentes origens e confiabilidades.

Quando se discute a dependência estrutural das constantes σ , deve-se notar que essas devem expressar somente a influência relativa de um substituinte sobre o resto da molécula e não as propriedades intrínsecas do substituinte. Os efeitos eletrônicos são os mais importantes e podem ser entendidos como a soma dos efeitos indutivos e ressonantes ou mesoméricos, sendo que os primeiros influenciam de ambas as posições (meta e para), e os últimos muito mais da posição para (3). Isso acontece até mesmo quando o substituinte não está diretamente conjugado com a cadeia lateral. Se esse é o caso, a simples equação de Hammett usualmente falha. Nesse sentido, o termo efeito indutivo descreve essencialmente a ação do substituinte sobre seu átomo de carbono do anel e inclui os efeitos diretos (do campo) e a polarização das ligações σ e π , respectivamente, que diferem somente no seu modo de transmissão à cadeia lateral. Da mesma forma, o efeito mesomérico inclui todos os efeitos possíveis que são diferentes quando o grupo está em posição meta ou para (e.g. hiperconjugação).

De acordo com a definição da série padrão, os efeitos (em relação ao H) são de atração eletrônica quando σ é positivo, e de repulsão eletrônica quando é negativo.

Para uma variedade de reações aromáticas com cadeia lateral na qual é gerada uma carga positiva sobre o átomo adjacente ao anel e capaz de interagir por ressonância com este, adota-se o parâmetro σ^+ .

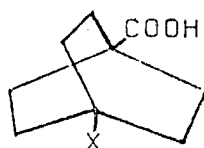
O processo padrão para definição (14) é a solvolise dos cloretos de cumilo substituídos (19 - tabela I).

Fez-se uma normalização a fim de se ter σ^+ em escala mais próxima possível de σ_{Hammett} . Uma vez que os efeitos ressonantes são menores para certos substituintes

tes, estes foram usados para estabelecer ρ_0 para a reação padrão de σ^+ . O gráfico $\log k/k_0$ da reação padrão vs. σ de Hammett para esses substituintes é aproximadamente linear, e sua inclinação média foi adotada como valor de ρ_0 (-4,54). Os valores de σ^+ foram, então, calculados pela equação (18) (Tabela I). Para muitos metais substituintes, os valores de σ^+ são muito semelhantes aos correspondentes valores de σ_{Hammett} , resultado da normalização. Os valores de ρ^+ são negativos e frequentemente altos, o que comprova que essas reações são favorecidas por substituintes que empurram elétrons.

O parâmetro σ^- (20 - Tabela I), cuja reação padrão é a ionização dos fenóis (21 - Tabela I), é adotado para substituintes no anel capazes de interagir por ressonância com uma carga negativa que é desenvolvida no centro da reação (15), (16).

Os ácidos 4-substituídos biciclo [2,2,2] octano-1 (III) são sistemas alifáticos não muito diferentes do ácido benzóico, porém, sem elétrons capazes de ressonância. Os efeitos dos substituintes, nessa série, devem ser largamente indutivos. O $\log K_a$, para esses ácidos, é linearmente relacionado com $\log K$ para hidrólise de ésteres e com $\log k$ para a reação do difenildiazometano com ácidos, provando que não é necessário, para um efeito do substituinte, ter um componente de ressonância a fim de dar relação linear de energia livre.



(III)

No sistema biciclo [2,2,2] octano, os efeitos indutivos dos substituintes estão correlacionados com o parâmetro σ_I (22 - Tabela I). A reação padrão (2) é a

ionização do ácido (23 - Tabela I) em 50% etanol aquoso a 25 °C. O divisor 1,464 (22) é o valor de ρ para a ionização do ácido benzóico em 50% etanol aquoso a 25 °C, incorporado na definição de σ_I para facilitar a comparação com os valores de σ_{Hammett} .

Os sistemas constituídos por moléculas rígidas fornecem boas relações lineares (p.ex. $\log k$ vs. $\log K_a$), porém, essas mesmas relações não ocorrem com compostos alifáticos (17). Dada a flexibilidade das moléculas alifáticas, deverá existir um efeito adicional sobre o sítio reativo por influência da proximidade do substituinte, o que não ocorre com as moléculas aromáticas e outras de semelhante rigidez que terão sempre o substituinte mais distante. A proximidade do substituinte em moléculas alifáticas deverá causar efeitos estéricos e efeitos sobre a solvatação (dependendo do substituinte) do centro reativo.

O parâmetro σ^* expressa puramente os efeitos polares em reações alifáticas (ou em reações de orto derivados do benzeno). Na definição de σ^* foram combinados os resultados de diversas reações a fim de que os fatores estéricos e ressonantes fossem cancelados (2). Usou-se a hidrólise catalisada por ácidos e bases de ésteres alifáticos, pois seus mecanismos são muito similares (18) (24-Tabela I), e os efeitos estéricos e ressonantes deveriam ser cancelados (3) quando k_B/k_A e, portanto, somente os efeitos polares seriam observados (usando-se a relação de Hammett observou-se que os efeitos polares dos substituintes são maiores na catálise básica que na ácida (3)).

Assim σ^* é definido pela reação (25) (Tabela I) onde k_B e k_A são constantes de hidrólise básica e ácida, respectivamente, de ésteres alifáticos e k_0 é a constante do acetato (24, R = CH₃); 2,48 é a média dos valores de ρ de Hammett para catálise ácida e básica da hidrólise de ésteres benzóicos (2). O fator $1/2,48$ é in

serido na equação (25) para tornar a escala σ^* semelhante a σ_{Hammett} .

Deve-se considerar que tipo de mecanismo de interação polar pode ser medido por σ^* . Através da reação (25) percebe-se que σ^* é proporcional à diferença $\delta_R \Delta G_B^\ddagger - \delta_R \Delta G_A^\ddagger$. Nessa diferença a energia livre dos reagentes cancela-se, e σ^* será proporcional a $\delta_R G_B^\ddagger - \delta_R G_A^\ddagger$, o que é característica somente do estado de transição. Nos ésteres, o estado de transição é muito menos insaturado que os seus grupos carbonílicos, portanto, pequenas serão as interações por ressonância. A ressonância é diminuída ainda mais se considerarmos grupos X-CH₂, estando X mais isolado contra interações de ressonância com o centro reativo da molécula. Então $(\sigma_{\text{XCH}_2} - \sigma_{\text{CH}_3})$ deverá medir o efeito indutivo de X em relação ao hidrogênio. Um gráfico de σ_I vs. $\sigma_{\text{XCH}_2}^*$ deverá ser linear e efetivamente uma medida dos efeitos polares. O coeficiente angular desse gráfico ($\sigma_I = 0,45 \sigma_{\text{XCH}_2}^*$) é uma medida da atenuação relativa do efeito indutivo passando através da estrutura rígida do sistema biciclo (III), quando comparado à atenuação produzida por um simples grupo CH₂.

A equação $\rho^* \sigma^*$ de Taft permite correlacionar um grande número de reações alifáticas e pode ser aplicada a reações envolvendo orto-derivados do benzeno para calcular-se os efeitos polares, independentes dos estéricos.

Relações lineares de energia livre nos estudos mecanísticos.

A relação $\rho_i \sigma_i$ tem sido usada como uma importante ferramenta no estudo dos mecanismos das reações.

Em geral, conclusões podem ser tiradas da constante ρ (sinal e grandeza), do tipo de constante σ que

foi necessário usar, ou da linearidade ou não do gráfico.

O sinal de ρ dá uma informação básica sobre o tipo de mecanismo (3), p.ex., ele pode distinguir entre mecanismo A_{A1} na hidrólise de benzoatos de isopropila substituídos em ácido sulfúrico ($\rho = +1,99$) e o mecanismo A_{AC1} para benzoatos de metila substituídos ($\rho = -3,5$). O valor positivo de ρ para a etanólise de cloretos de benzoílas substituídos ($\rho = +1,57$) indica um mecanismo bimolecular e não unimolecular (1).

Os valores absolutos de ρ podem dar evidência suplementar sobre o sítio do ataque, p.ex., o pequeno valor de ρ ($\rho = +1,26$) favorece o mecanismo B_{A12} contra o B_{AC2} na hidrólise de 2,6-dimetilbenzoato (19) e o alto valor de ρ ($\rho = +2,14$), em reação de eliminação de 2-fenilbrometos de etila substituídos, mostra que o estado de transição tem grande caráter carbânio no C_{α} (20).

Comparando-se valores de ρ , pode-se inferir mecanismos de reações similares (21), ou mesmo a distribuição de carga no estado de transição pode ser estimada (1).

A necessidade de se usar certos tipos de constantes σ pode ser de grande valor nos estudos mecanísticos. O uso, p.ex., de σ^+ sugere que o centro de reação é deficiente de elétrons no estado de transição, enquanto que o uso de σ^- sugere um centro de reação eletronicamente rico. Por outro lado, conclusões mecanísticas podem ser tiradas do fato de σ^+ e σ^- não poderem ser usadas (3).

Na análise dos desvios e interpretação dos gráficos curvos, quando os efeitos experimentais (p.ex., aqueles causados pelas impurezas catalisadoras), fatores estatísticos e constantes já tiverem sido testados, as seguintes razões podem ser consideradas (3): 1. mudança de

substituente devido à ionização, formação de complexo pelo reagente ou reação química; 2. mudança do mecanismo da reação com certos substituintes, p.ex., catálise por um substituinte; 3. dependência do solvente das constantes dos substituintes (especialmente em solvente aprótico); 4. o caráter especial dos substituintes de atrair ou empurrar elétrons. Porém, muitos desvios individuais permanecem sem explicação.

Na prática, a aplicação da relação $\rho_1\sigma_1$ nos estudos mecanísticos não é difícil, uma vez que vários derivados aromáticos podem usualmente ser incluídos nos derivados estudados. Para uma determinação de ρ , 5-7 substituintes podem ser suficientes (4-OCH₃, 3CH₃, H, 4-Cl, 3-Cl, 3-NO₂ e 4-NO₂). O primeiro e o último levam a decidir se σ^+ ou σ^- deve ser usado.

Quando o mecanismo de uma reação muda por causa de certos substituintes, ou quando a constante de velocidade medida é uma quantidade composta dependendo da constante de velocidade e de equilíbrio de várias etapas, pode ocorrer curvatura na relação $\rho_1\sigma_1$. A hidrólise de ésteres benzóicos (22) em 99% ácido sulfúrico a 45 °C, mostra violenta mudança no coeficiente angular da relação $\rho\sigma$ (figura 1). A hidrólise dos benzoatos de metila (26, R = CH₃) obedece à relação com precisão, com a velocidade decrescendo com os substituintes mais eletrofílicos, conforme se espera para um mecanismo de quebra de ligação acil-oxigênio. Porém, para etil benzoatos (26, R = CH₃CH₂), substituintes fortemente eletrofílicos provocam uma mudança na quebra da ligação para alquil-oxigênio com consequente mudança de mecanismo.

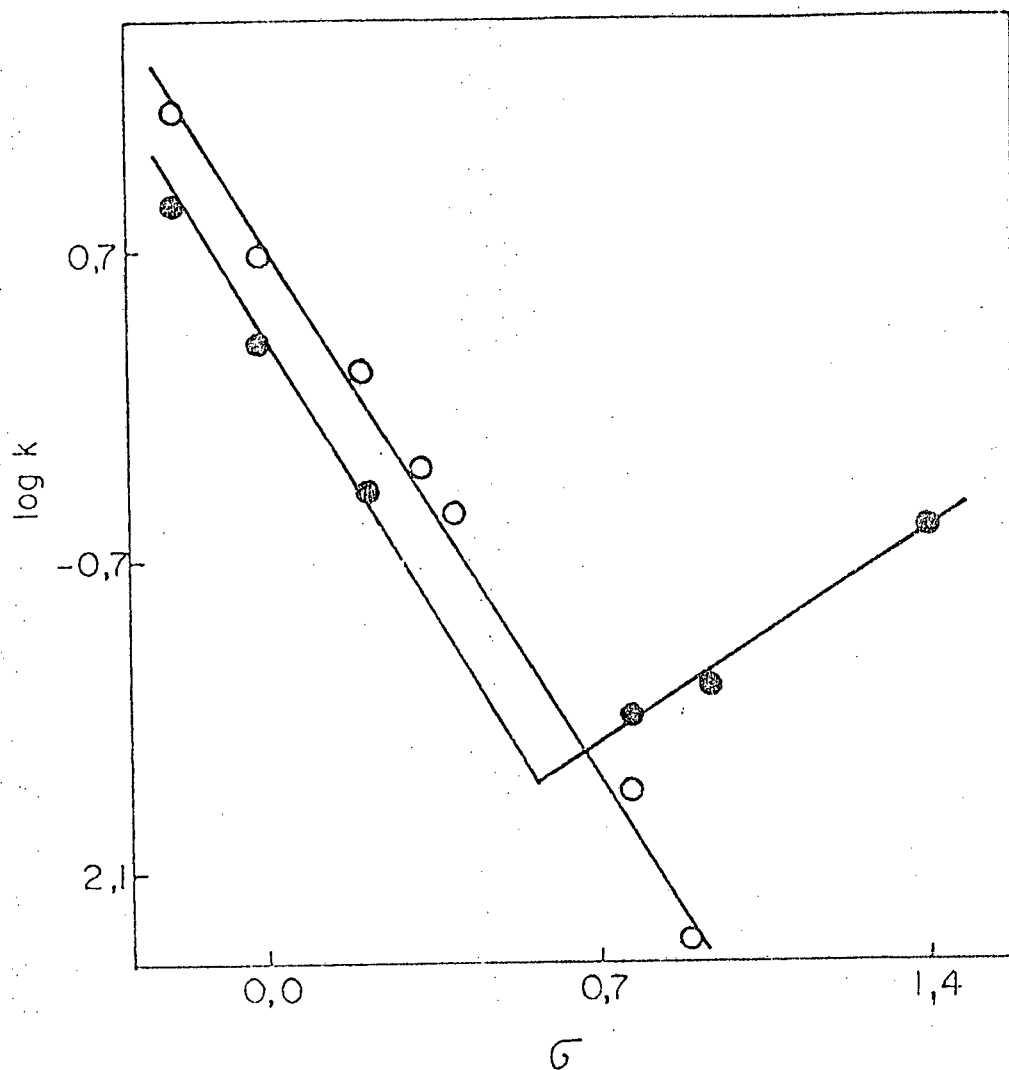


FIG. 1 - Hidrólise de ésteres benzóicos em 99,9% áci do sulfúrico.

- , benzoatos de metila;
 ●, benzoatos de etila; k em h^{-1} .

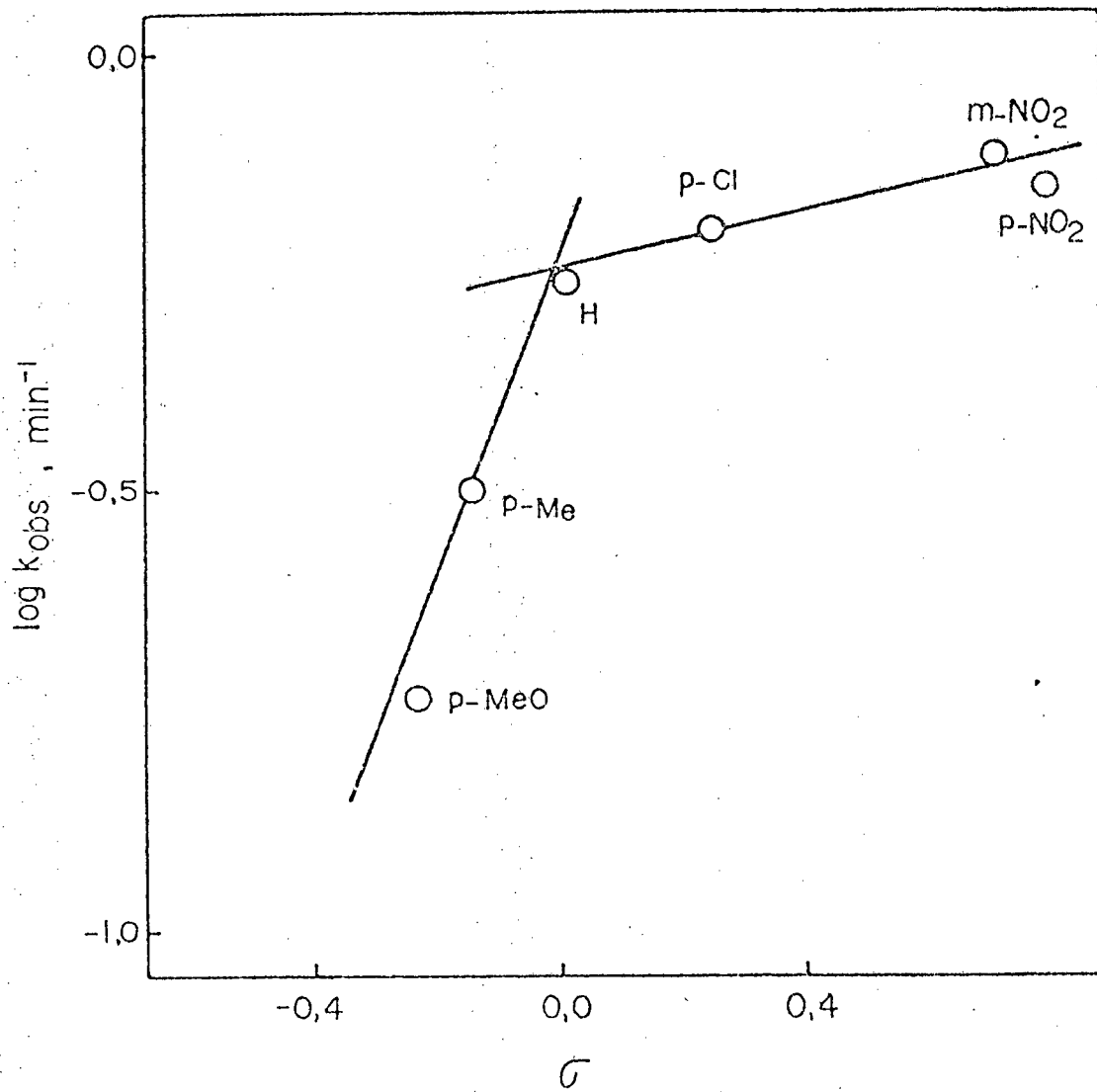
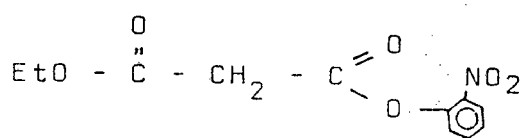


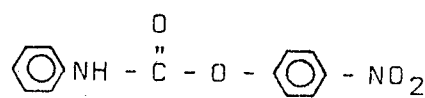
FIG. 2 - Formação de semicarbazonas a partir de benzaldeídos a pH 3,9 (3).

1.3 - Mecanismos de hidrólise alcalina de carbamatos

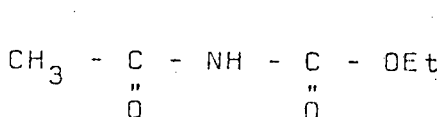
Muitos ésteres com prótons sobre átomos adjacentes à função carbonila (prótons α) sofrem hidrólise alcalina através de mecanismos $E_{1c}B$ (24)(25)(26) (IV-a e b), ou via $B_{AC}2$ (27),(28),(29) (V-a e b), envolvendo um intermediário tetraédrico.



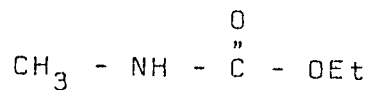
(IV-a)



(IV-b)

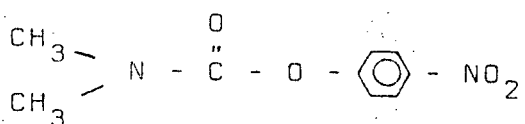


(V-a)

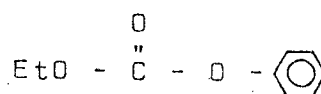


(V-b)

Observa-se que para ésteres de estrutura do tipo VI-a e VI-b, o único mecanismo provável é $B_{AC}2$ (29),(30).



(VI-a)

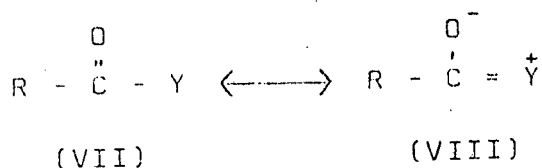


(VI-b)

Ter prótons α é necessário, mas não o suficiente, para que se possa postular um mecanismo $E_{1c}B$ para hidrólise de ésteres (31), pois existem ésteres com essa característica que são hidrolisados via mecanismo $B_{AC}2$ (28),(29). É necessário conhecer as possibilidades de mecanismos de hidrólise de carbamatos e quais as bases em que foram postulados.

A reatividade da função acila (VII) é aumentada quando o grupo Y é elétron-atraente e pode ser acentua

damente diminuída quando Y é doador de elétrons (VIII).



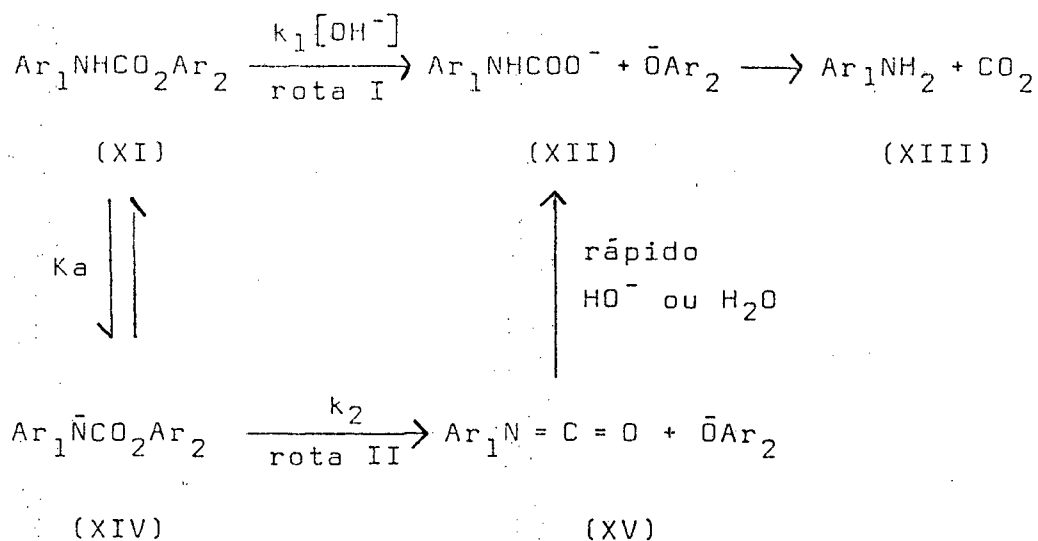
Espera-se que, quando dois grupos doadores de elétrons estejam presentes, como nos carbamatos (IX) ou uréias (X), o ataque nucleofílico sobre esses sistemas seja muito lento, refletindo o efeito aditivo de ambos os grupos (32). De maneira geral isso parece ser verdadeiro,



uma vez que as hidrólises alcalinas de uréias e carbamatos estudadas são lentas (33), comparadas com as de compostos estruturalmente semelhantes a (VII).

Há evidências (32) de que o mecanismo eliminação-adição para hidrólise de carbamatos pode ser dominante sob certas condições e que, em última análise, a existência de um reativo intermediário - isocianato - pode ser detectada. Foi estudada exhaustivamente a hidrólise alcalina (pH = 10 - 14) do N-fenil-carbamato de fenila (XI) e encontrou-se que as k_{obs} de pseudo primeira ordem eram proporcionais a $[\text{OH}^-]$ mesmo a altos pH, dado a linearidade do gráfico $\log (k_{\text{obs}})$ versus pH.

Baseados nesses dados, foram sugeridos dois mecanismos possíveis, ambos consistentes com esse comportamento cinético (esquema 1). No esquema 1, $\text{Ar}_1 = \text{Ar}_2 = \text{fenil}$ para o composto (XI).



Esquema 1

A rota I envolve ataque nucleof\u00edlico do OH^- sobre o carbono carbon\u00edlico do carbamato (XI), levando ao deslocamento do \u00edon fen\u00f3xido com ou sem forma\u00e7\u00e3o de um intermedi\u00e1rio tetra\u00e9drico, i.e., uma substitui\u00e7\u00e3o nucleof\u00edlica bimolecular ou adi\u00e7\u00e3o nucleof\u00edlica com posterior elimina\u00e7\u00e3o.

Na rota II, a base conjugada (XIV) \u00e9 a esp\u00e9cie reativa. A etapa determinante da velocidade da rea\u00e7\u00e3o (k_2) \u00e9 a elimina\u00e7\u00e3o do \u00edon fen\u00f3xido para dar o intermedi\u00e1rio (XV). Esse reage, ent\u00e3o, rapidamente com \u00e1gua ou OH^- ($\text{pH} > 8$) para produzir o carbamato (XII), que \u00e9 um intermedi\u00e1rio em ambas as rotas. A decomposi\u00e7\u00e3o do carbamato (XII) para anilina (XIII) foi intensamente estudada (deve ocorrer via um intermedi\u00e1rio "zwitterion" (34), (35), (36), e a rea\u00e7\u00e3o \u00e9 catalisada por \u00e1cido geral, mesmo a alto pH; a $\text{pH} > 10$ (XII) \u00e9 relativamente est\u00e1vel e pode ser detectado espectrofotometricamente.

As equa\u00e7\u00f5es (28) e (29), que podem ser deduzidas a partir do esquema 1, s\u00e3o cineticamente equivalentes para qualquer valor de pH e n\u00e3o podem ser usadas para distinguir as duas rotas. Segundo Bergon e Calmon (28), so

mente a formação do isocianato pode diferenciar os dois mecanismos.

$$k_{\text{obs}} = k_1 K_w / (K_a + a_H) \quad (28)$$

$$k_{\text{obs}} = k_2 K_a / (K_a + a_H) \quad (29)$$

Quando $a \gg K_a$, em ambos os casos a k_{obs} é proporcional $1/a_H$, o que é consistente com o comportamento cinético observado para N-fenil-carbamato de fenila através do perfil de pH ($\log k_{\text{obs}}$ versus pH).

Como optar entre os dois mecanismos propostos no esquema 1?

Os critérios para distingui-los e as características estruturais do carbamato que determinam seu modo de reagir resumem-se:

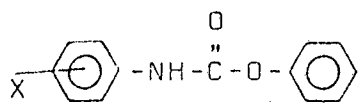
a) medida do comportamento da reação hidrolítica ante os efeitos de substituintes em Ar_1 e Ar_2 ;

b) identificação da presença ou ausência de isocianato (XV) na reação;

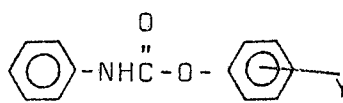
c) a não formação do ânion, análogo ao (XIV), para carbamatos N,N-dissubstituídos.

Os efeitos dos substituintes em Ar_1 e Ar_2

As reações de hidrólise ⁽³²⁾ para duas séries de carbamatos, (XVI) e (XVII), nos quais foram variados os "meta" e "para" substituintes nos N- e O-anéis apresentam em ambos os casos o $\log k_{\text{obs}}$ de pseudo primeira ordem aumentando linearmente com o pH.

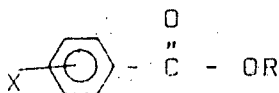


(XVI)



(XVII)

A partir dos valores de k_2K_a para os compostos (XVI) e (XVII), fica claro que substituintes elétron-atraentes em ambos os N- e O-anéis aumentam a reatividade dos carbamatos com efeito marcadamente maior no grupo que sai. Um gráfico do $\log k_{obs}$ versus $\sigma(\bar{\sigma})$ para os substituintes X, (XVI), fornece um valor de $\rho = +0,64$, enquanto que para os substituintes Y, (XVII), um $\rho = +3,17$. O valor relativamente baixo de ρ para os substituintes X, indicando pequeno efeito do substituinte, poderia ser consistente com qualquer um dos mecanismos propostos no esquema 1. Kirsch e seus colaboradores (32) calcularam para a hidrólise de benzoatos (XVIII, R = fenila) catalisada por OH^- um valor de $\rho = +2,02$ (em 2:1 água/acetonitrilo, a 25 °C), semelhante a um valor anteriormente apresentado ($\rho = +1,93$) para metil benzoatos (37) (XVIII, R = CH_3) (em 2:1 água/dioxano).



(XVIII)

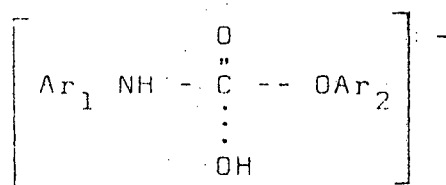
A intercalação de um grupo -NH- entre os grupos acila e arila deveria reduzir a sensibilidade da reação frente a variação do grupo arila de 2,2 vezes (38). Assim um ataque direto do OH^- sobre (XVI) deveria apresentar $\rho \leq +1$ (comparado com o valor observado de +0,64).

Em termos do mecanismo alternativo (rota II), de ver-se-á esperar que substituintes elétron-atraentes sobre o grupo N-arílico mudem K_a e k_2 em sentidos opostos. A força ácida de (XI) aumentará pela estabilização do ânion (XIV), porém, a velocidade de decomposição do ânion será

decrecida. No entanto, o efeito da variação do substituinte sobre K_a deverá ser maior do que sobre k_2 , uma vez que o grupo arílico está mais próximo do N-H do que da ligação acil-oxigênio, resultando num pequeno valor positivo de ρ como o observado.

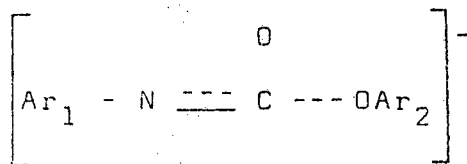
O grande efeito do substituinte para o composto (XVII), $\rho = +3,17$ observado pela variação do grupo que sai, favorece o mecanismo de eliminação E_{1cB} (rota II). Williams (30) encontrou um valor similar para $\rho (= +2,86)$, em água a 25 °C para N-fenil-carbamatos de arila e também postulou um mecanismo E_{1cB} , enquanto que outros valores bem semelhantes para substratos relacionados com os em discussão também podem ser encontrados (37), (39).

O mecanismo $B_{AC}2$ (rota I) envolveria uma pequena quebra da ligação acil-oxigênio no estado de transição (XIX) a julgar-se pelos valores de ρ obtidos pela varia



(XIX)

ção do substituinte no grupo que sai para ataque do OH^- em ésteres arílicos relacionados. Como exemplo, pode-se observar acetatos arílicos que apresentam $\rho (= +1,1)$ (40). Por outro lado, já é amplamente conhecido que o mecanismo E_{1cB} é muito sensível à natureza do grupo que sai, uma vez que o estado de transição é atingido com quase completa quebra da ligação acil-oxigênio (XX) (41).



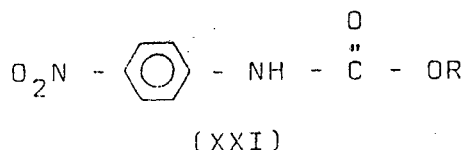
(XX)

Embora as k_{obs} para o composto (XVII) sejam compostas ($k_{obs} = k_2 K_a$), mesmo assim substituintes elétron-atraentes tendem aumentar K_a e k_2 por propiciar uma maior concentração do ânion e um melhor grupo que sai. Uma vez que a distância do grupo Y para o grupo N-H nesse composto é grande, deve-se esperar que ρ (+2,90) para k_2 não seja muito menor que +3,17. A necessidade de se usar $\bar{\sigma}$ (+1,27) (42) para poder-se correlacionar os dados para Y = NO_2 é mais um suporte para esta confirmação. É, de fato, muito difícil visualizar como o grupo p- NO_2 poderia propiciar uma apreciável estabilização por ressonância do ânion proveniente de (XVII). O fato de haver alto grau de interação de ressonância pelo grupo p- NO_2 indica (30) considerável quebra da ligação acil-oxigênio no estado de transição de acordo com o mecanismo E_{1cB} .

De acordo com o mecanismo alternativo B_{AC2} para hidrólise de p-nitrofenil acetatos e benzoatos, o valor de σ usado para correlacionar os dados para o substituinte p- NO_2 é aproximadamente o valor comum de 0,78 (43), e o grau de ressonância medido pelo valor de r, a partir da equação de Yukawa e Tsuno, foi em torno de zero ($r=0,2$) (30).

O gráfico $\log k_{obs}$ versus pH para o composto N-fenil-carbamato de fenila (32) (em XI, $Ar_1 = Ar_2 =$ fenila, esquema 1), mostra que a constante de hidrólise é inversamente proporcional a $[H^+]$, mesmo a 0,1 M de OH^- . Logo, não é possível calcular k_2 e K_a para esse composto. Contudo, no maior valor de $[OH^-]$ usada, 0,5 M, era evidente que a k_{obs} estava abaixo do predito pela equação (28), supondo $a_H \gg K_a$.

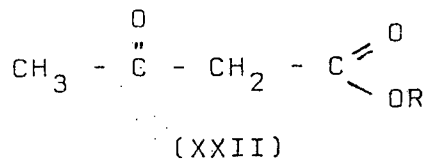
O gráfico $\log k_{obs}$ versus pH para compostos com estruturas semelhantes à (XXI), onde $R = \phi$, p- $Cl\phi$, m- $Br\phi$, m- $NO_2\phi$, CF_3CH_2 , $MeOCH_2CH_2$ e Me, apresentam um platô indicando independência de pH conforme predizem as equações (28) e (29), podendo-se assim calcular k_2 e K_a .



Um gráfico de Hammett de k_2 ($k_{\text{obs}} = k_2$ no platô), para os ânions provenientes de (XXI), onde $R = \phi$, $p\text{-Cl}\phi$, $m\text{-Br}\phi$ e $m\text{-NO}_2\phi$, deram um valor de $\rho = +2,90$, semelhante ao encontrado para N-acetil carbamatos de arila (28). Observou-se que, para $R = p\text{-NO}_2\phi$, a reação é muito rápida a alto pH (29). Para esses carbamatos k_2 é muito sensível à natureza do grupo que sai (muito mais do que K_a), uma vez que o estado de transição é atingido com considerável quebra da ligação acil-oxigênio.

Pode haver mudança de mecanismo de E_{1cB} para $B_{AC}2$ à medida que a habilidade do grupo que sai de (XXI) for diminuindo. Num gráfico de $\log k_2$ versus pK_a do ácido conjugado do grupo que sai de (XXI), vê-se claramente que somente substratos com bons grupos que saem (baixo pK_a) (R em (XXI) = $m\text{-NO}_2\phi$, $m\text{-Br}\phi$, $p\text{-Cl}\phi$, ϕ e CF_3CH_2) mostram alta sensibilidade à variação desses grupos.

Nesse caso o coeficiente angular do gráfico $\log k_2$ versus pK_a do HOR é $-1,34$, muito próximo de $-1,29$ para a hidrólise de ésteres acetoacéticos (XXII) (41) e de $-1,35$ para a hidrólise de N-fenil-tionocarbamatos de arila (28), para os quais foi postulado um mecanismo E_{1cB} .



Os valores de k_2 para os carbamatos com grupos que saem mais pobres que CF_3CH_2 estão bem acima da linha para substratos com bons grupos que saem. A explicação para esse desvio da linearidade de energia livre é a mudan

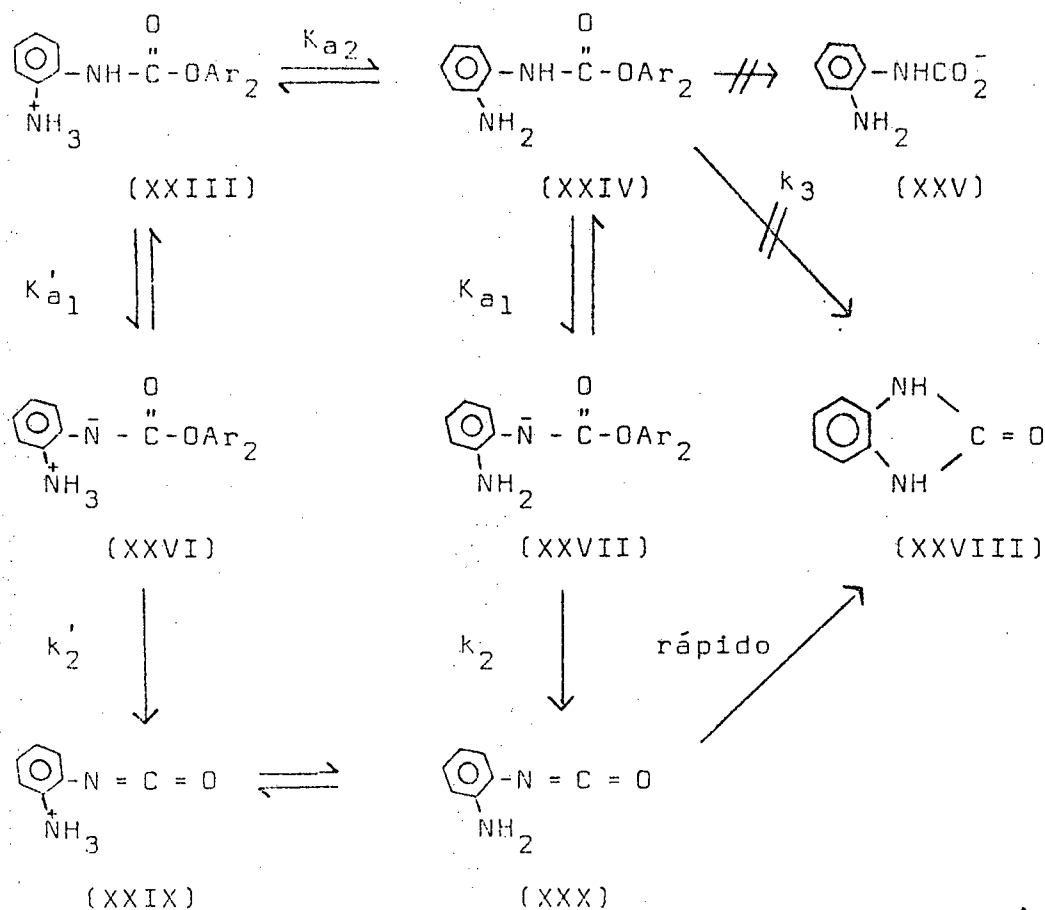
ça de mecanismo de E_{1cB} para B_{AC2} (ataque direto do OH^- , rota I, esquema 1). A mudança existe como consequência do abrupto decréscimo da constante de velocidade para a rota E_{1cB} quando é reduzida a habilidade do grupo que sai. No caso dos carbamatos (XXI), a mudança começa a aparecer quando o pK_a do HOR é aproximadamente 12,5.

Identificação de isocianato como intermediário na hidrólise de carbamatos através de captura.

A reatividade dos isocianatos pode ser melhor entendida a partir de sua estrutura eletrônica (XXXIII): a, b, c) e do efeito, sobre essa estrutura, de vários grupos ligados ao átomo de nitrogênio. Compostos com hidrogênio ativo atacam nucleofilicamente o carbono eletrofílico dos isocianatos. Basicamente esse ataque é governado pela nucleofilicidade do reagente e pela eletrofílicoidade do carbono do isocianato (44). A identificação desses compostos como intermediários na hidrólise básica de carbamatos foi realizada como segue abaixo.

Verificou-se que (XXIV) ($Ar_2 = p$ -nitrofenil, esquema 2) é facilmente convertido em o -feniluréia (XXVIII), em solução aquosa, sob todos os valores de pH. Tendo (XXIV) um bom grupo que sai (p -nitrofenóxido), o mecanismo favorecido deverá ser E_{1cB} e a análise dos dados evidencia a presença do isocianato como intermediário da etapa determinante da reação. O gráfico de $\log k_{obs}$ vs. pH mostra catálise por OH^- com uma pequena região de pH (4-5) quase independente deste (32). Os mecanismos possíveis estão sumarizados no esquema 2.

Pode-se deduzir que o mecanismo de ciclização envolve uma etapa determinante tipo eliminação E_{1cB} tanto a partir do carbamato neutro (XXIV), a alto pH, quanto a partir do carbamato protonado (XXIII), a baixo pH, e



Esquema 2

em ambos os casos, tem-se o isocianato de o-amino-fenila (XXX), que ciclizam-se rapidamente a o-fenil uréia (XXVIII).

Há, no entanto, a possibilidade de um deslocamento nucleofílico direto pelo grupo amino livre do carbamato (XXIV) (Esquema 2, k_3) para formar diretamente (XXVIII). Porém, a forma protonada (XXIII) não é reativa a baixo pH ($< \text{p}K_a$) e o log da constante de ciclização seria proporcional ao pH e tornar-se-ia independente (deste) quando o $\text{pH} > \text{p}K_a$. A combinação de tal mecanismo, juntamente com a hidrólise catalisada por OH^- de (XXIV) (ou por $\text{E}_{1\text{cB}}$ ou possivelmente por $\text{B}_{\text{AC}2}$) seria cineticamente indistinguível do mecanismo $\text{E}_{1\text{cB}}$ seguido pelo mecanismo de "captura" descrito anteriormente.

O composto (XI) ($Ar_1 = p-NH_2$, $Ar_2 = p-NO_2$) isômero de (XXIV) reage de maneira análoga e apresenta o mesmo tipo de perfil de pH, sendo apenas a k_{obs} aproximadamente seis vezes mais lenta (45). Como não é provável que o grupo p-amino participe da eliminação do grupo que sai, da mesma forma o grupo o-amino também não deve atuar como nucleófilo na etapa determinante da ciclização de (XXIII) ou (XXIV), dado a similaridade de comportamento. Portanto, o mecanismo B_{AC}2 (esquema 2), envolvendo deslocamento do íon fenóxido pelo HO^- , correspondente ao passo I do esquema 1, pode ser também eliminado.

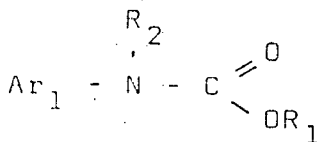
A ciclização de (XXIV) diretamente a (XXVIII), via k_3 , deveria ser mais rápida que do p-amino análogo. No entanto, a diferença observada para esse caso é semelhante à existente entre outros carbamatos o-substituídos comparados com os isômeros p-substituídos. Kirk e Cohen (46) atribuíram efeitos similares (e às vezes maiores) à manutenção pelo o-substituinte do grupo reativo numa conformação apropriada para reação. No caso específico em estudo é evidente que o grupo o-amino, por estar mais próximo do centro reacional, terá maior influência na ciclização.

Portanto, todos os resultados evidenciam que a ciclização de (XXIII) ou (XXIV) é via eliminação $E_{1c}B$ e que o produto formado resulta exclusivamente (XXVIII) da "captura" do intermediário isocianato (XXX), pelo grupo amino. A eficiência da "captura" é consistente com a reatividade dos isocianatos frente a amins (44). Por outro lado, a presença do isocianato na hidrólise de carbamatos pode ser detectada por "captura" intermolecular ou por nucleófilo externo (45). Assim, a hidrólise de N-fenilcarbamato de p- NO_2 -fenila foi seguida na ausência e na presença de p-cloroanilina. A velocidade de ambas as reações é praticamente a mesma. O produto isolado foi em torno de 98% de N-fenil-N'-p-clorofenil uréia. Logo, es

ses resultados eliminam a possibilidade da p-cloroanilina ter reagido com o carbamato.

A não formação do anion semelhante a (XIV) pelo uso de carbamatos N-dissubstituídos.

Quando o carbamato for N-dissubstituído (XXXI) constitui-se em excelente modelo para um ataque nucleofílico via mecanismo B_{AC}2 e sua hidrólise é muito lenta, comparada com carbamatos N-mono ou não substituídos (29), mesmo a altas [OH⁻].



(XXXI)

A variação do grupo que sai em (XXXI), de CH₃O⁻ para pNO₂-fenóxido, alterou a constante de segunda ordem aproximadamente 37 vezes (mecanismo B_{AC}2), enquanto que pode ser estimado que uma variação semelhante no pK_a do ácido conjugado do grupo que sai (oito unidades) provocaria (32) uma diferença > 10¹⁰ vezes em k₂ (mecanismo E_{1c}B - esquema 1).

Resumindo todos os dados relativos aos possíveis mecanismos de hidrólise de carbamatos tem-se:

a) Para os N-não-substituídos e N-monossubstituídos carbamatos de arila ou para N-aril ou alquil-substituídos com bom grupo que sai, cujo provável mecanismo de hidrólise é via E_{1c}B:

a.1) A entalpia de ativação (ΔH[‡]) não é um parâmetro adequado para diferenciar o mecanismo de hidrólise de carbamatos, dada a semelhança entre os valores para uma série de carbamatos estudada (39) e que, certamente, para

a maioria dos compostos, o mecanismo mais provável é via $B_{AC}2$, ficando a reatividade daqueles carbamatos, para os quais postulou-se o mecanismo $E_{1c}B$, largamente controlada pela entropia de ativação (30) ΔS^\ddagger ($\Delta S^\ddagger = 15,5 \text{ cal} \times \text{mol}^{-1} \text{ grau}^{-1}$ para hidrólise de N-acetilcarbamato de fenila (28); $\Delta S^\ddagger = 10,0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ grau}^{-1}$ para N-fenil-tionocarbamato de fenila (28); e $\Delta S^\ddagger = 5,0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ grau}^{-1}$, para N-fenil carbamato de fenila (39).

a.2) Um elevado valor de ρ , indicando quase total ruptura acil-oxigênio no estado de transição, encontrado para hidrólise de N-acetil-carbamatos de arila (28) (+2,90), N-fenil-carbamatos de arila (+2,86⁽³⁰⁾), +3,17⁽³²⁾ e +2,34⁽²⁹⁾), N-fenil-tionocarbamatos de arila⁽⁴⁷⁾ (3,00), é consistente com o mecanismo $E_{1c}B$;

a.3) O coeficiente β de Bronsted, demonstrando larga dependência da etapa determinante da reação em função do grupo que sai, também consistente com o mecanismo $E_{1c}B$, foi encontrado como sendo -1,32 para N-acetil-carbamatos de arila (28), -1,35 para N-fenil-tionocarbamatos de arila⁽⁴⁷⁾ e -1,34 para N-fenil carbamatos de arila⁽³⁰⁾⁽³²⁾.

a.4) A ausência de catálise geral na hidrólise de carbamatos possuindo os mais variados N-substituintes, ou grupos que saem (25), (30), (32), (47), corresponde bem a uma primeira etapa rápida de transferência de próton que pode facilmente ser identificada com o mecanismo $E_{1c}B$ e não com o $B_{AC}2$.

b) Para os ésteres carbâmicos N-dissubstituídos e ou alifáticos com mau grupo que sai, tem-se postulado o mecanismo $B_{AC}2$ evidenciado pelas seguintes características:

b.1) A entropia de ativação, ao contrário do i tem a), é fortemente negativa, provavelmente porque o estado de transição é acompanhado de perda de graus de li-

berdade de OH^- (39), (28). Assim, para o N-fenil carbamato de etila (39) é $-25,5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ grau}^{-1}$ e para o N-acetil carbamato de etila (28) é $-22,5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ grau}^{-1}$.

b.2) A natureza do grupo que sai pode trazer no tável contribuição na postulação do mecanismo. Os baixos valores de β de Bronsted observados para hidrólise alca lina de N-acetil-carbamatos de alquila (28) ($-0,23$), N-me til-N-fenil-carbamatos (31) ($\approx -0,25$), N-metil,N-pNO₂-fe nil carbamatos (32) ($-0,20$) e para ésteres de acetila (48) ($-0,26$) demonstram a insensibilidade da reação frente à variação do grupo que sai. Sendo a etapa determinante do mecanismo B_{AC}2 o ataque nucleofílico do OH^- , o grupo que sai não participa dessa etapa, contrariamente ao mecanis mo E_{1c}B, justificando-se a não influência do substituinte.

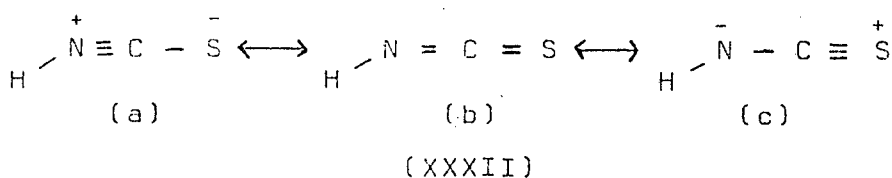
b.3) O efeito isotópico para hidrólise alcalina de N-acetil-carbamato de etila encontrado foi 1,47 (28), muito próximo do valor 1,54 encontrado para a hidrólise alcalina de 5-nitrocoumaranone (L) (49), enquanto que pa ra compostos que seguem o mecanismo E_{1c}B o efeito isotó pico é $\approx 1,0$.

1.4 - Isotiocianatos: estrutura, reatividade e rea ções

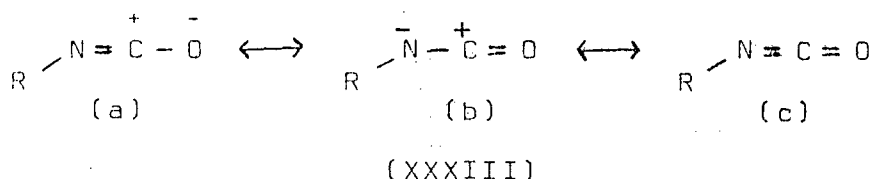
Com raras exceções (50), os textos de química orgânica ou apresentam rápidas referências sobre os iso tiocianatos ou nada apresentam, embora esses compostos se jam conhecidos há muito tempo. Os isotiocianatos têm fôr mula geral R-N=C=S e são considerados ésteres do ácido isotiocianico, H-NCS . São isômeros dos tiocianatos, R-SCN , e freqüentemente são derivados destes por rearranjo (50). Ocorrem como produtos naturais possuindo atividades fisio

lógicas (50) e são análogos aos isocianatos, tanto em estruturas quanto em reações (51). A reatividade dos isotiocianatos, em geral, é menor que dos isocianatos e por isso não têm merecido tão grande importância industrial quanto estes (44).

Investigações (52), (53) sobre o ácido tiociânico estabeleceram que o isotiocianato é um híbrido de ressonância, representado pelas estruturas canônicas (XXXII: a, b, c), sendo que a estrutura a tem a menor contribuição:



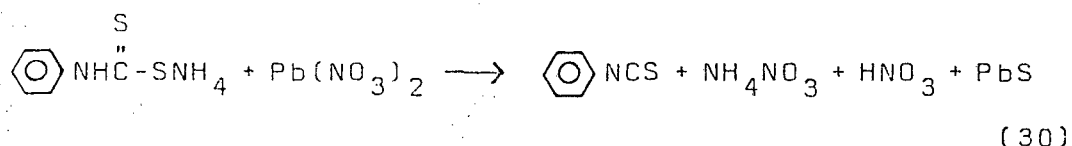
Pela teoria dos orbitais moleculares, as formas ressonantes dos isocianatos não são semelhantes aos dos isotiocianatos, uma vez que nas estruturas (XXXIII: a, b, c) a densidade eletrônica é maior sobre o oxigênio (maior carga negativa líquida) e menor sobre o carbono (maior carga positiva líquida), sendo o nitrogênio intermediário com carga líquida negativa (44).



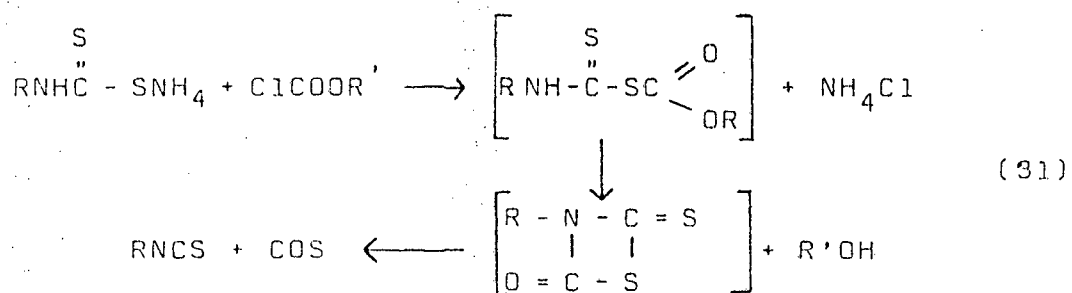
Pestemer e Litschauer (54) examinaram espectros UV de uma série de tiocianatos e isotiocianatos e encontraram que ambos os grupos funcionais absorvem na mesma frequência. No entanto, segundo os autores, as absorções diferem em intensidade (log ϵ para NCS é aproximadamente duas vezes maior que o log ϵ para SCN) e que um deslocamento hipsocrômico para ambas as espécies ocorre em sol-

ventes polares.

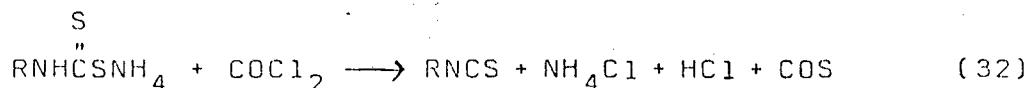
A preparação de isotiocianatos de arila, a par de inúmeros métodos, tipicamente pode ser ilustrada pela síntese de isotiocianato de fenila (30) a partir de fenil ditiocarbamato de amônia via um sal de chumbo como intermediário:



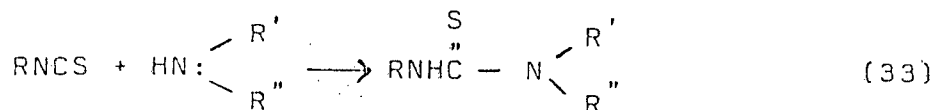
Para obtenção de isotiocianatos de alquila, um método com bons rendimentos é o de Andreacsh ⁽⁵⁰⁾ que consiste em reagir sais de ditiocarbamatos de alquila com ésteres cloroformatos (31):



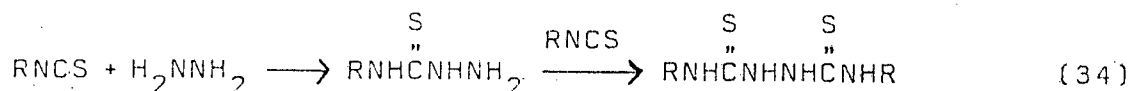
Um método prático e de excelente rendimento, mesmo para isotiocianatos de arila, é a reação de sais de ditiocarbamatos com fosgênio ⁽⁵⁰⁾ (32):



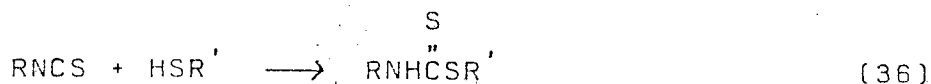
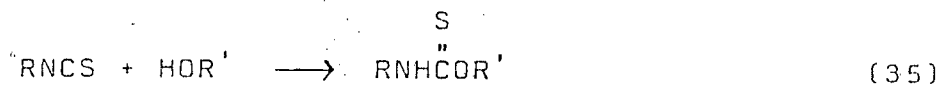
As reações dos isotiocianatos são praticamente as mesmas que as dos isocianatos, porém, em ordem bem mais inferior de reatividade ⁽⁵¹⁾. É provável que as importantes reações dos isotiocianatos são aquelas que envolvem compostos com ligação N-H. Amônia ou amins reagem com isotiocianatos para formar tiouréias substituí-das ⁽⁵⁵⁾ (33).



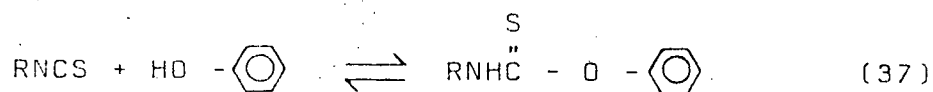
Semelhantemente, a hidrazina forma tiosemicarbazidas substituídas ou hidrazina-ditioamidas quando em presença de excesso de isotiocianato (34).



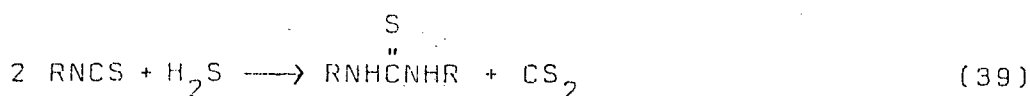
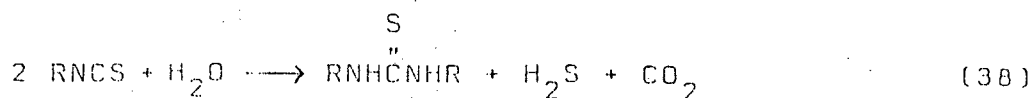
As reações dos isotiocianatos com compostos, contendo ligações O-H ou H-S, são muito similares. Os álcoois e mercaptanas reagem com os isotiocianatos muito lentamente a frio (mais rapidamente a quente) para produzir tionocarbamatos e ditiocarbamatos, respectivamente (35) e (36).



Os fenóis também reagem muito lentamente com isotiocianatos à temperatura ambiente (mais rapidamente a 80 °C), mas os rendimentos são pobres, uma vez que o tionocarbamato formado se dissocia rapidamente em seus componentes (56) (37).



A reação de isotiocianatos com água ou sulfeto de hidrogênio produz aminas que são convertidas em tiouréias simétricas dissustituídas. No entanto, os isotiocianatos são tão estáveis em água que freqüentemente são purificados por destilação a vapor; sofrem reação em presença de catalisadores ácidos ou bases ou sob elevadas temperaturas (50) (38) e (39).



1.5 - Flotação

A flotação encontrou aplicação útil a partir de 1921 através dos estudos de C. Perkins sobre agentes de flotação (57). No princípio, o método foi aplicado exclusivamente para a concentração de resíduos sulfurados, para beneficiar grandes quantidades de resíduos mistos, resultantes da concentração hidráulica. À medida que se foi conhecendo melhor o método, este estendeu-se a outros minerais, inclusive oxigenados e carbonatados, e posteriormente aplicou-se também em outros campos como concentração de carvões (eliminação de impurezas minerais)⁽⁶¹⁾, preparação de matérias primas empregadas pelas indústrias de cerâmica e de cimento, etc. No entanto, o papel importante da flotação parece continuar sendo a mineração, uma vez que 80% do total de minerais beneficiados no mundo são submetidos a esse tratamento.

O fluido separador usado na flotação é sempre a água. Em geral usam-se os sólidos em estado de subdivisão mecânica bastante elevado. O princípio fundamental da flotação baseia-se nas distintas propriedades superficiais das substâncias. Tendo-se um mineral misto de sílica e galena que deve ser concentrado, começa-se por triturar convenientemente o mineral a fim de que se obtenha grãos não mistos, senão que de sílica e sulfeto de chumbo separadamente, e que a espécie a flutuar tenha um bom desenvolvimento superficial. A trituração é feita por via úmida, alimentando-se o moinho com água e mineral simulta

neamente, com o que se obtém um "lodo" ou barro mineral. Introduzindo-se uma corrente de ar nessa suspensão, forma-se uma espuma que arrasta a galena e sedimenta a sílica. Separa-se a espuma e, posteriormente, a separação da galena é um problema simples. A sílica sedimenta porque sua superfície é tal que fica rápida e totalmente molhada pela água e por ser também mais densa que esta. A galena, pelo contrário, tem superfície que se deixa "molhar" melhor pelo ar que pela água (é mais areófila que hidrófila) e, portanto, a água não chega a molhá-la, ao menos não totalmente; a capa de ar formada na sua superfície resiste ao deslocamento pela água. Em presença de ar insuflado, a galena contida no lodo forma um sistema trifásico (galena-ar-líquido), cuja densidade global é menor que a do meio, por isso o complexo ascende à superfície.

A flotação de um sólido sobre uma superfície líquida (58) é função do ângulo de contato θ , e como esse ângulo pode rapidamente ser modificado por fatores como substâncias gordurosas na superfície, materiais tenso-ativos, etc., torna-se possível também controlar as condições para a flotação.

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida plana, ela poderá espalhar-se completamente sobre toda a superfície, ou, provavelmente, permanecerá em forma de gota com um certo ângulo de contato com a superfície sólida. Entende-se por ângulo de contato, expressão do caráter mais ou menos hidrófilo da superfície, aquele formado pela tangente ao ponto de contato das três fases com a superfície da fase sólida.

Supondo que as diversas forças superficiais podem ser representadas por tensões superficiais (ou energias interfaciais), γ , atuando na direção das superfícies (figura. 3), podemos derivar a condição de equilíbrio para que se forme um ângulo de contato (58).

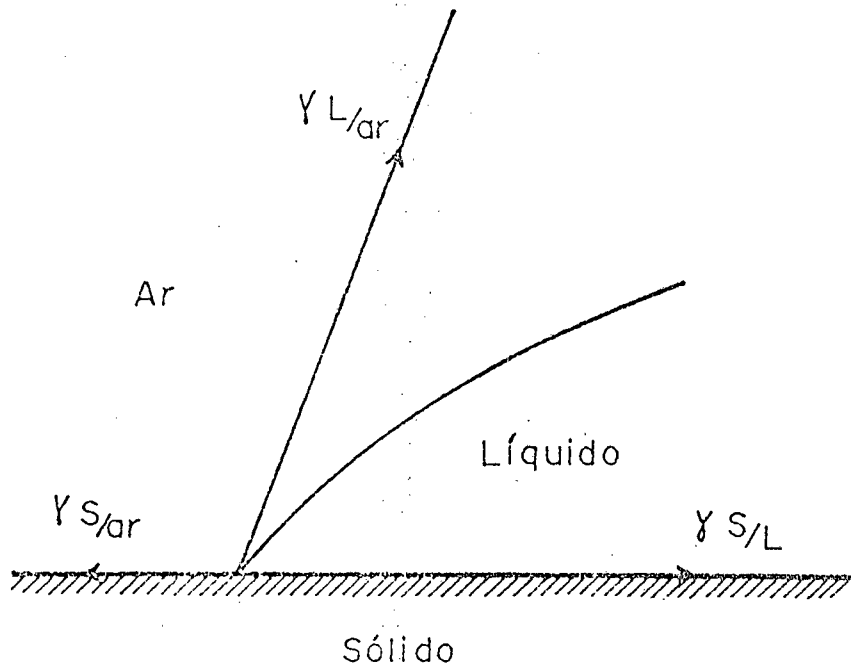


FIG. 3 - Esquema de decomposição de forças sólido-líquido-ar.

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície ela poderá espalhar-se completamente sobre toda a superfície, ou mais provavelmente, ela permanecerá como uma gota, com um certo ângulo de contato com a superfície sólida.

Equacionando as componentes horizontais dessas tensões, temos:

$$\gamma_{S/ar} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/ar} \cos \theta \quad (40)$$

Combinando a expressão (40) com a de Duprê, a qual fornece o trabalho de adesão entre dois líquidos imiscíveis ($W_{adesão}$ é igual ao necessário para separar uma unidade de área da interface líquido-líquido, com formação de duas interfaces separadas líquido-ar), temos a expressão (41);

$$W_{S/L} = \gamma_{L/ar} (1 + \cos \theta) \quad (41)$$

conhecida como equação de Young. Teremos, portanto, ângulo de contato nulo (o sólido será completamente umedecido pelo líquido) quando as forças de atração entre líquido e sólido forem iguais ou maiores do que as forças de atração entre líquido e líquido. O ângulo será finito (o sólido estará parcialmente umedecido) quando o líquido aderir ao sólido com força menor do que a força que causa sua própria coesão. Os ângulos de contato de sólidos, finalmente divididos, são importantes do ponto de vista técnico (p.ex., na flotação), mas de medição muito difícil.

Para melhorar os rendimentos ou, em alguns casos, para que seja possível a flotação diferencial de uma mistura de espécies minerais, é preciso acrescentar ao banho pequenas quantidades de certos reativos, que segundo sua função, são denominados:

- a) Espumantes
- b) Coletores
- c) Promotores
- d) Modificadores (inibidores ou ativadores)

Os reativos espumantes são usados para evitar-se que as bolhas de ar se reúnam ao alcançar a superfí-

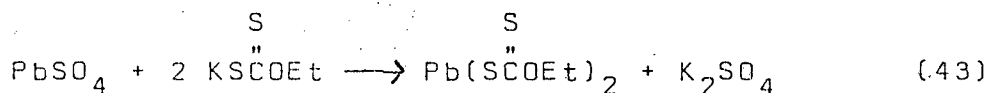
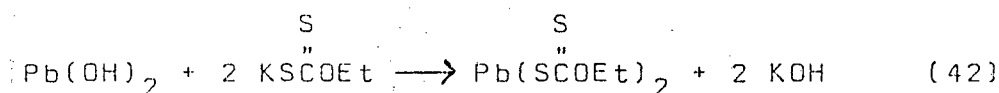
cie livre da água, destruindo, assim, a espuma. O seu emprego liga-se à formação de espumas resistentes que permitam a fácil separação do mineral flotado. Essas substâncias devem ser pouco solúveis e não ionizáveis, as quais, por situar-se entre a interfase água-ar que limita as bolhas, reduzem a tensão interfacial da água. São bons espumantes os alcoois alifáticos relativamente pesados (p. ex., hexanol; os álcoois inferiores a ele, na série homóloga, são demasiadamente solúveis e, acima, praticamente insolúveis). São usados também cresóis misturados com petróleo. Os azeites de pinheiro e eucalipto também são freqüentemente usados. A quantidade usada desses produtos é em média de 20 a 200 g/tonelada do mineral, segundo sua maior ou menor capacidade espumante. Os sabões, embora ótimos espumantes, não são usados porque baixam a tensão superficial do banho.

Os coletores e promotores são produtos que são adsorvidos pela superfície do sólido a flotar, sobre a qual formam capas finas que modificam seu grau de molhabilidade. A diferença entre os dois parece ser apenas de matiz: os promotores parecem ser adsorvidos formando uma capa monomolecular, enquanto que os coletores podem formar capas de maior espessura. As substâncias mais usadas como coletores ou promotores são: alquil-xantatos de sódio, onde o radical alquila empresta um caráter tanto mais hidrófobo à superfície quanto maior for a cadeia; "aerofloats", $HSPS(OR)_2$, onde R pode ser metila ou fenila e o H dos "aerofloats" pode ser substituído por átomos de caráter metálico; a tiocarbanilida, $HSC(NC_6H_5)(NHC_6H_5)$, também pode ser usada como promotor.

Os reativos modificadores são compostos que modificam a natureza do sólido quando são adsorvidos por ele e, por conseguinte, sua afinidade natural para a fixação do coletor e promotor. Um exemplo clássico de ação modificadora é a do sulfato de cobre, que acrescentado aos

minerais de esfalerita (ZnS) dá lugar à formação superficial de CuS, substância mais facilmente flotável que o ZnS (em geral quanto mais insolúvel o sulfeto, melhor se fixa o xantato e a flotação é favorecida). Outros modificadores usados são: sulfetos alcalinos que, por sulfurar a superfície dos minerais oxigenados ou carbonatados, a tornam mais liófoba; os íons H^+ , OH^- e CN^- que são introduzidos nos banhos também agem como modificadores. Através destes últimos pode-se separar ZnS e PbS. Primeiramente agrega-se Zn^{+2} e imediatamente CN^- . O chumbo não forma compostos cianogênicos, mas o zinco sim, portanto, os grãos de galena continuam sendo sensíveis ao coletor xantato, enquanto deixam de ser os de esfalerita (ZnS). Separada a galena, a mistura ZnS-ganga é tratada com Cu^{+2} (em forma de sulfato de cobre), que destrói o complexo zinco-cianeto, com o que se devolve ao ZnS sua flotabilidade.

Nem sempre os agentes modificadores atuam por adsorção. As vezes se verificam ações tipicamente químicas. Para a xantogenação da galena, parece necessário um certo grau de oxidação superficial com formação de $Pb(OH)_2$ e $PbSO_4$. A presença do etilxantato de potássio dará lugar as seguintes reações:



Foi comprovada a presença de hidróxido de potássio com a diminuição do etilxantato de potássio.

Tionocarbamatos como coletores

Coletores sulfurados (xantatos, ditiofosfatos, etc.) ocupam uma posição especial na flotação de sulfetos (59). Caracterizam-se pela alta atividade e seletividade na separação de minerais de sulfetos dos minerais de não-sulfetos. A desvantagem destes reagentes é a inadequação de sua seletividade para vários sulfetos de metais não ferrosos e que obrigaram os pesquisadores a explorar compostos com maior seletividade.

Pesquisas mostraram que estas exigências são encontradas nos dialquil-tionocarbamatos (50), com fórmula geral $ROCSNHR'$ (R e R' radicais alquilas).

Os reagentes Z-200, muito usados (no Chile e Estados Unidos) (59) como coletores seletivos de sulfetos de cobre e blenda ativada de zinco na presença de pirita, são representativos dessa classe de compostos.

O propalado fato de que tionocarbamatos (59) têm consideráveis propriedades espumantes - que via de regra reduzem a seletividade do coletor - foi testado sobre uma mistura de pirita/calcopirita (3:1) com quartzo sob condições espumosas de flotação.

Para os estudo comparativo dos coletores tionocarbamatos/xantatos, usou-se N-metil-tionocarbamato de isopropila (ITK) e o xantato correspondente (s-metil-xantato de isopropila). Foi adicionado espumante IM-68 (10 mg/l) à flotação com xantato. Os resultados obtidos com o uso desses coletores na flotação de minerais, em relação ao pH da mistura (lodo), mostraram que a seletividade do ITK, em toda escala de pH, é muito maior do que a do xantato.

A eficiência e seletividade do ITK sobre amostras de minérios caracterizados por um alto conteúdo de

pirita com baixo teor de outros minerais foi comparado com o xantato de butila (coletor usado para tal tipo de flotação).

Ficou evidenciado que, quando se trocava xantato de butila por ITK não somente havia diminuição do conteúdo de pirita (de ferro) do concentrado, mas também uma acentuada melhora na extração dos minerais de cobre e molibdênio. O pH ótimo do lodo, quando o coletor usado era o ITK, foi 8,0 - 8,5; o aumento de pH diminuiu levemente a extração de pirita, porém, diminuiu a velocidade de flotação dos minerais de cobre e molibdênio e observa-se alguma redução na sua extração final.

Usando-se uma mistura dos coletores ITK e xantato de butila há um aumento na extração total de metais, contudo, a flotação é menos seletiva do que quando se usa somente ITK. Neste caso a seletividade é muito superior ao do xantato, sobretudo, na presença de cal.

A fim de explicar as razões da seletividade dos tionocarbamatos durante a flotação de calcopirita e pirita, foram comparadas as adsorções do xantato de isopropila e ITK sobre esses minerais sob condições análogas à flotação, com o uso de reagentes marcados, contendo o isótopo de enxofre radioativo (S^{35}).

Medidas da adsorção sobre sulfetos finamente divididos (pó) mostraram que há uma semelhança entre a inclinação das curvas da extração (por flotação) de minerais, dependendo do pH do meio, e da adsorção de coletores sob essas condições.

Os testes mostraram que a adsorção do ITK sobre a pirita é 4-5 vezes menor do que a do isopropil xantato; esses testes foram realizados através da lavagem (com água) do coletor adsorvido à superfície da pirita e comprovaram que os xantatos ficam firmemente retidos sobre essa

superfície, enquanto que os tionocarbamatos são fraca e reversivelmente adsorvidos (adsorção física). Sobre as superfícies de calcopirita, ambos os coletores ficam firmemente adsorvidos.

A diferente adsorção do ITK e do xantato sobre sulfetos permite constatar a seletividade de ação que é inerente aos dialquil-tionocarbamatos na flotação da calcopirita e pirita. Portanto, a seletividade dos ITK, ao lado de seu forte efeito coletor sobre cobre e molibdênio, deve torná-los merecedores de maiores índices tecnológicos na flotação de piritas contendo minérios cobre-molibdênio do que o xantato (ainda de muito uso).

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Equipamentos

Os espectros UV-Vis foram obtidos com um espectrofotômetro Varian, modelo 634 s, usando-se células de quartzo com caminho ótimo de 1 cm. Para os espectros IV usaram-se espectrofotômetros Perkin-Elmer, modelos 720 e 467, e para os de NMR foi utilizado um espectrômetro Varian, modelo XL-100, de 100 MHz.

Para cromatografia gasosa utilizou-se um cromatógrafo Varian, modelo 2440, equipado com detector de ionização de chama. Na cromatografia de camada delgada usou-se equipamento Desaga (62), com placas de vidro de 200 x 200 mm e 50 x 200 mm. Para cobrir cinco placas de 200 x 200 mm, 0,25 mm de espessura, pesavam-se 40 g de sílica gel GF₂₅₄, Merck, e adicionavam-se 80 ml de água destilada. Após vigorosa agitação, a solução era aplicada sobre as placas por meio de um aplicador. As placas eram deixadas durante duas horas ao ar livre e posteriormente colocadas em estufas, para ativá-las, durante uma hora, a 120 °C.

A determinação dos pontos de fusão (PF) foi realizada em um forno Mettler, modelo FP-52, ao qual acoplou-se um microscópio Zeiss-Jena, modelo NU. Os PF não foram corrigidos.

O pHmetro usado foi um Metrohm Herisau, modelo E 350 B, equipado com eletrodo duplo de vidro para temperatura de até 60 °C e calibrado com tampões padrões (63) a 25 °C.

Para as corridas cinéticas de N-aril tionocarb

matos de etila (ATE_5) usou-se um banho de glicerina termostaticado a $100\text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura foi controlada por um termômetro calibrado para décimo de grau. A cinética de isotiocianatos foi seguida a $25\text{ }^\circ\text{C}$ num termostato Haake, modelo F-423; a temperatura na célula foi controlada por um termômetro calibrado.

2.2 - Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação das soluções e nas reações eram, em sua maioria, analíticos e foram usados sem purificação prévia, salvo indicação. No preparo das soluções utilizou-se água destilada, deionizada e desoxigenada, i.e., a água era levada à ebulição durante algum tempo e resfriada em atmosfera de nitrogênio puro e seco.

2.3 - Sínteses

2.3.1 - Isotiocianato de fenila (64)

Em balão de 500 ml, fundo redondo, equipado com agitador mecânico e resfriado com banho de gelo, colocaram-se 54 g (0,1 moles) de sulfeto de carbono e 90 ml (1,3 moles) de hidróxido de amônio concentrado (d 0,9). Adicionaram-se 56 g (0,6 moles) de anilina num período de 20 minutos, enquanto a mistura era agitada. Deixou-se em agitação durante 30 minutos após o término da adição da anilina e, em seguida, a mistura permaneceu em repouso por mais 30 minutos, durante os quais formou-se um precipitado de fenil-ditioicarbamato de amônio. O sal foi dissolvido em 800 ml de água e transferido para um balão de 5 litros. Adicionaram-se, à solução em agitação, 200 g (0,6

moles) de nitrato de chumbo em 400 ml de água. Imediatamente separou-se um precipitado escuro de sulfeto de chumbo que logo tornou-se preto. A mistura foi destilada com arraste a vapor, e o destilado (óleo) foi recolhido num recipiente contendo 5-10 ml de ácido sulfúrico normal. Após secar o óleo sobre cloreto de cálcio, destilou-se à pressão reduzida. O rendimento do isotiocianato de fenila, que entra em ebulição a 120-121 °C/35 mm, foi de aproximadamente 70% (Tabela III-B).

2.3.2 - Isotiocianato de p-clorofenila (65)

Num balão de 250 ml, fundo redondo, equipado com agitador mecânico, condensador de refluxo e termômetro, foram colocados 38,3 g (0,30 moles) de p-cloroanilina, 41 ml (0,6 moles) de hidróxido de amônio concentrado (d 0,9) e 21 ml (0,35 moles) de sulfeto de carbono. Agitou-se vigorosamente a mistura mantendo-se a temperatura entre 30-35 °C, através de resfriamento externo. Após alguns minutos, a solução tornou-se profundamente vermelha e repentinamente separou-se um precipitado amarelado de ditiocarbamato de p-clorofenila. Adicionaram-se 15 ml de água e continuou-se a agitação durante uma hora. Filtrou-se com sucção, e o produto foi lavado com duas porções de 30 ml de uma solução aquosa de cloreto de amônio a 3% e duas vezes com 15 ml de etanol 96%. O p-clorofenil ditiocarbamato de amônio foi transferido a um béquer de um litro, ao qual adaptou-se um eficiente agitador mecânico. Foram acrescentados 250 ml de água e a temperatura foi elevada a 30 °C; 30 ml de uma solução contendo 28,4 g (0,30 moles) de ácido cloroacético, neutralizados com 18,6 g (0,15 moles) de carbonato de sódio em 70 ml de água, foram adicionados à suspensão de ditiocarbamato em agitação num período de 10 minutos.

Quando a suspensão cremosa atingiu a temperatu-

ra ambiente, uma solução de 20,5 g (0,15 moles) de cloreto de zinco em 75 ml de água foi acrescentada, gota a gota, com vigorosa agitação, num período de 45 minutos, enquanto o pH foi mantido em 7, controlado com pHmetro, por adição de solução de hidróxido de amônio 4 N. A mistura foi agitada por uma hora e, então, filtrada com sucção. Secou-se o produto sólido sobre pentóxido de fósforo sob pressão reduzida. O material seco foi extraído cinco vezes com 200 ml de éter de petróleo (P.E. 30-60 °C). O extrato etéreo foi evaporado sob pressão reduzida. O rendimento de isotiocianato de p-clorofenila foi aproximadamente 65%. O produto foi recristalizado a partir de pequena quantidade de etanol a 50 °C (Tabela III-B).

2.3.3 - Isotiocianato de p-nitrofenila (66)

17 g de p-nitroanilina, juntamente com 700 ml de ácido clorídrico a 10%, foram agitados e depois filtrados. Em Erlenmeyer, provido de rolha esmerilhada, colocou-se o filtrado e 15 g de tiofosgênio, deixando-se sob vigorosa agitação mecânica durante dois dias. O isotiocianato de p-nitrofenila separou-se como pó amarelado que, recristalizado a partir de acetona, apresentou forma de agulhas palidamente amareladas. O rendimento foi aproximadamente 90% (Tabela III-B).

2.3.4 - Isotiocianatos de p-metil e p-metoxi fenila

A preparação desses compostos foi similar à do isotiocianato de p-nitrofenila. Quantidades equimoleculares da respectiva arilamina com tiofosgênio foram deixados em solução aquosa de ácido clorídrico, a pH aproximadamente 4, sob forte agitação, durante 10 dias, formando-se um precipitado branco em ambos os casos. Os produtos foram recristalizados com éter etílico, apresentando

um rendimento de 25% (Tabela III-B).

2.3.5 - N-ariltionocarbamatos de etila (ATE_s) (67)

Um mol de isotiocianato de arila (p-substituído) foi refluxado com 10 moles de etanol absoluto, durante certo período de tempo (o tempo varia de acordo com o isotiocianato (66)). Resfriando-se a mistura reacional, o tionocarbamato separou-se como substância cristalina. Nessas sínteses, dada a miscibilidade etanol-água, o tionocarbamato era facilmente precipitado pela adição de água à mistura reagente. Após, filtrava-se o tionocarbamato que era recristalizado a partir de éter de petróleo (P.E. 40-60 °C) ou a partir de uma mistura 2:1 etanol-água. A caracterização desses compostos consta da Tabela III-A.

2.3.6 - N-fenil N'-etil tiouréia

Num Erlenmeyer com rolha esmerilhada e equipado com agitador magnético, foram colocados 25 ml de solução aquosa aproximadamente 2 M de etilamina (0,05 moles) juntamente com 4,0 g (0,03 moles) de isotiocianato de fenila, à temperatura ambiente. A amostra foi deixada sob forte e constante agitação, num período de 5 horas. Após filtração com sucção, o precipitado branco formado foi recristalizado com pequena quantidade de clorofórmio. A pureza foi testada em cromatografia de camada delgada, usando-se como solvente uma mistura hexano-acetona 7:3. A tiouréia, em análise, apresentou $R_f = 0,37$.

2.4 - Determinação de pK_as

Os pK_as dos tionocarbamatos sintetizados foram

TABELA III - Caracterização dos compostos sintetizados

A) N-ariltionocarbamatos de etila ^a: R - C₆H₄NHCSOEt

R	NO ₂	Cl	H	CH ₃	CH ₃ O
P.F., °C	176-177 (175) ^b	104-105 (104-106) ^c	68-69 (69-71) ^c , (70-71) ^b	83-84 (85) ^b	78-80 (81) ^d , (68) ^e
UV (λ _{max} , nm)	336 (EtOH)	276 (aq.)	272 (aq.)	272 (aq.)	273 (aq.)
IV (ν _{NHC=S} , cm ⁻¹)	1330	1320	1345	1320 ^f	1340
RMN (ppm)		1,42 (trip) (CH ₃) ^g 4,65 (quad) (CH ₂) 7,3 (sing) (C ₆ H ₄) 9,0 (sing) (NH)	1,36 (trip) (CH ₃) 4,6 (quad) (CH ₂) 7,3 (mult) (C ₆ H ₅) 9,43 (sing) (NH)		
B) Isotiocianatos de arila : R - C ₆ H ₄ -N = C = S					
P.F., °C	108-110 (112) ^e	43-45 (44-45) ^h	119-121/35mmHg ⁱ (120-121/35mmHg) ^{i,j}	26-28 (25-26) ^e	(280-281) ^{i,l}
UV (λ _{max} , nm)	317 (EtOHaq.)	272,283 (EtOHaq.)	265,273 (aq.)	269,280 (EtOH)	273,285 (EtOH)
IV (ν _{NCS} , cm ⁻¹)	2110	2020	2100 ^m	2100	2100

a) valores entre parênteses são os referidos na literatura; b) ref. (67); c) ref. (68);
d) ref. (69); e) ref. (66); f) ref. (70); g) figura 4; h) ref. (65); i) P.E.; j) ref. (64);
l) ref. (71); e m) ref. (71).

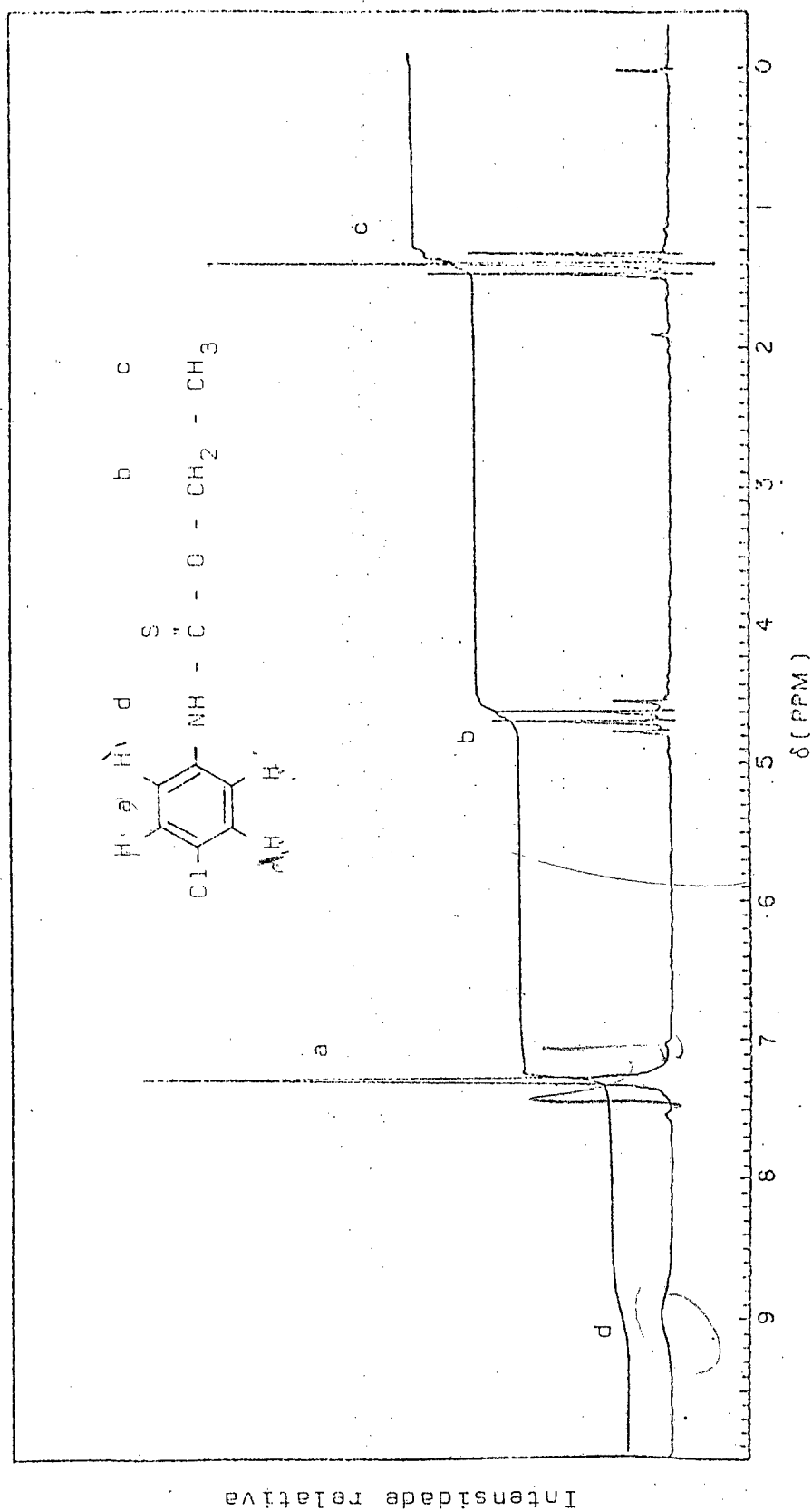


FIG. 4 - Espectro NMR do N-p-clorofeniltionocarbamato de etila.

determinados à temperatura ambiente. Partia-se de 50 ml de solução aquosa, aproximadamente 10^{-5} M do substrato, e elevava-se o pH até 13 através da adição de volumes conhecidos de hidróxido de sódio 0,1 e 2 M. Para o controle do pH usou-se um pHmetro que foi calibrado, com soluções tampões padrão, para cada leitura de pH. As leituras de absorbância foram registradas em intervalos de 0,4-0,8 unidades de pH, medido antes e após cada leitura, usando-se como branco uma solução de pH equivalente ao da amostra.

Observou-se, através dos espectros obtidos, a existência de um ponto isobéptico entre a espécie reagente e sua base conjugada, bem como a reversibilidade entre estas espécies, sendo ambas estáveis a 25 °C.

Todos os ATE_s da série estudada apresentam baixa solubilidade em água, em especial o N-p-nitrofenil-tiocarbamato de etila, e sobretudo, quando em pH_s inferiores aos seus pK_as. Por esse motivo não foi possível realizar experiências com força iônica constante.

A absorbância lida no espectrofotômetro era corrigida, dado a diluição da solução, segundo a equação (44), admitindo-se que a Lei de Lambert-Beer seja cumprida, onde A_c é a absorbância corrigida, A_l a absorbância lida, V_f o volume final após diluição e V_i o volume inicial. Com os dados plotou-se A_c contra pH.

$$A_c = A_l \cdot \frac{V_f}{V_i} \quad (44)$$

A partir do ponto de inflexão da curva, obtido segundo a média aritmética das absorbâncias máxima e mínima, traçou-se uma perpendicular sobre o eixo das abscissas, pH, deduzindo-se diretamente o valor do pK_a.

2.5 - Hidrólise de isotiocianatos

Dada a baixa solubilidade em água do isotiocianato de p-clorofenila, sua cinética de hidrólise foi seguida, a 25 °C, em solução aquosa de hidróxido de sódio a 20% v/v de dioxano na faixa de pH 11-14 (a pH = 11, três corridas foram feitas variando-se a concentração do tampão (Na_2HPO_4) e extrapolou-se a tampão zero).

O isotiocianato de p-clorofenila apresenta λ_{max} 283 nm e 272 nm em meio neutro. O comprimento de onda selecionado para seguir-se a cinética foi 266 nm, aparecimento do intermediário tiónocarbamato.

A cinética do isotiocianato de fenila foi seguida em solução aquosa na faixa de pH 12,5 a 4 M NaOH, a 25 °C. Seguiu-se a cinética a 258 nm, enquanto o isotiocianato de fenila apresenta λ_{max} a 273 nm e 265 nm.

Para ambos os casos prepararam-se soluções estoques de isotiocianatos da ordem de 0,1 M em etanol absoluto. Como esses compostos sofrem alcoólise⁽⁶⁵⁾, as soluções estoques eram guardadas em geladeira e testadas através de espectros UV antes de serem usadas. Em célula de parede dupla termostaticada, com tampa, era colocada a solução alcalina e, após estabilização da temperatura, adicionado o substrato em quantidade suficiente para atingir-se uma concentração em torno de $5 \cdot 10^{-6}$ M. Como referência usava-se a mesma solução básica da qual se preparou a solução reagente.

2.6 - Hidrólise de N-ariltionocarbamatos de etila

A cinética de hidrólise dos ATE_s da série estudada foi seguida a 100 °C na faixa de pH 7,0 - 12,5, corrigidos para essa temperatura. As soluções estoques dos

substratos com concentração 0,01 M eram preparadas em etanol absoluto, guardadas em geladeira e testadas através de espectros UV antes de serem usadas. Na preparação das misturas reacionais, usava-se um volume de substrato variando entre 0,2 - 0,3 ml da solução estoque num volume total de 50 ml, obtendo-se, portanto, uma concentração inicial de ATE_s aproximadamente $4 - 5,5 \cdot 10^{-5}$. Excessão a esse procedimento foi a hidrólise do N-p-nitrofeniltionocarbamato de etila onde, por apresentar solubilidade em água muito menor que os demais compostos da série, foram usados 120 - 130 μ l da solução estoque (0,01 M) para um volume de 50 ml, tendo-se assim uma concentração molar em torno de $2 - 2,5 \cdot 10^{-5}$ M.

As misturas reacionais assim preparadas eram colocadas em 13 a 16 ampolas de vidro (aproximadamente 3 ml em cada ampola) que, após fechadas, eram imersas em banho termostaticado a 100 °C. As amostras eram coletadas em intervalos de tempo regulares, de acordo com a velocidade da reação, e resfriadas em banho de gelo e sal.

Após o resfriamento das alíquotas, as leituras eram feitas no espectrofotômetro e geralmente registravam-se os espectros de todas as amostras, usando-se como branco uma solução idêntica àquela com que foi preparada a mistura reacional. Acompanhava-se o desaparecimento do substrato e, para o N-p-nitrofenilTE, também o aparecimento da p-nitroanilina. Assim a cinética de hidrólise dos compostos N-fenilTE, p-nitrofenilTE, p-clorofenilTE, p-metilfenilTE e p-metoxifenilTE foi seguida respectivamente nos seguintes comprimentos de onda: 272 nm, 387 nm (aparecimento da p-nitroanilina) e 325 nm (desaparecimento do p-nitrofenilTE), 276 nm, 272 nm e 273 nm.

Todas as corridas cinéticas foram seguidas, no mínimo, por duas vidas médias, e as leituras a tempo infinito sempre correspondiam a, pelo menos, 10 vidas médias.

Nas corridas em que não foram usados tampões ($\text{pH} > 12$), titulavam-se as soluções após o término da corrida, comprovando-se a não variação de pH.

As corridas cinéticas do p-nitrofenilTE na faixa de pH 7 - 10 (medidos a 25°C) foram basificadas a pH 12 - 13, antes das leituras, com solução de hidróxido de sódio 1 - 5 M para evitar-se que o substrato ($\text{pK}_a^{25^\circ\text{C}}=9,2$) e o produto (p-nitroanilina) absorvessem em comprimentos de onda muito próximo. Para os demais ATE_s as corridas cinéticas na faixa de pH 9,5 (medidos a 25°C) a 1,9 M NaOH foram aciduladas a um pH aproximadamente 7 - 8, novamente para evitar-se sobreposição de λ_{max} dos substratos e produtos.

2.7 - Análise dos produtos

A análise dos produtos foi executada através de diversos métodos.

Para a identificação do etanol fez-se uma corrida preparativa de fenilTE, onde 50 ml de solução de NaOH 0,1 M eram saturados com esse substrato. Após filtrada, a solução foi distribuída em várias ampolas que foram postas em banho termostatzado a 100°C . Como nessas condições a meia vida da reação foi em torno de 60 minutos, as alíquotas foram retiradas do banho e resfriadas após seis horas. 5 ml das amostras recolhidas foram tomados e destilados em destilador molecular. A fração destilada foi usada para identificar o álcool, e a outra fração, para identificar a anilina.

O álcool etílico foi identificado por cromatografia gasosa (CG) (72). A coluna usada foi a Porapak-Q, 6'/118'', 120/150 mesh, a uma temperatura de 157°C . Purgou-se a coluna durante 12 horas a 190°C . Para a estabi

lização do cromatógrafo esperou-se aproximadamente durante 10 horas e o aparelho foi usado nas seguintes condições: temperatura do injetor 200 °C, temperatura do detector de ionização de chamas (DIC) 180 °C, atenuação de 1×10^{-10} mv e a vazão do gás de arraste, N₂, 25 ml/min. Inicialmente injetou-se álcool etílico absoluto, Merck, cujo tempo de retenção foi 3 min. Com o aparelho nas mesmas condições, injetou-se sistematicamente três vezes 0,1 µl da fração destilada e observou-se sempre um pico com o mesmo tempo de retenção que no teste padrão.

Identificou-se a anilina por três métodos distintos. Quando seguiu-se a cinética de hidrólise dos ATE_s, um dos produtos absorvia fortemente no UV e no caso do p-nitrofenilTE no Vis. As referências sobre carbamatos (1.3 - Introdução) mostram que a reação de hidrólise desses compostos forma sempre a amina correspondente. Portanto, haja visto a similaridade entre carbamatos e tionocarbamatos, poder-se-ia supor que, para a série estudada, um dos produtos fosse uma amina aromática. Espectros UV-Vis das arilaminas padrão (de acordo com os ATE_s) foram comparados com os respectivos espectros dos tempos infinitos das corridas cinéticas nas mesmas condições de pH. Os espectros das arilaminas padrão foram obtidos a partir de amostras preparadas com as mesmas soluções (hidróxido de sódio 0,1 M e Bórax 0,025 M; pH = 9,25 a 25 °C) que foram usadas para as corridas cinéticas dos respectivos ATE_s, nesses pH_s. Como branco, foi usada uma solução de mesma concentração e pH.

O segundo método empregado para identificação da anilina foi cromatografia em camada delgada (preparação das placas conforme descrito anteriormente). O solvente usado na câmara foi uma mistura de hexano-acetona 7:3. A amostra usada foi uma das frações proveniente da corrida preparativa feita para identificação do álcool etílico, bem como amostras de tempos infinitos das corridas cinéti

cas da hidrólise do fenilTE, previamente concentradas. Em ambos os casos, amostras de 3 ml foram extraídas três vezes com 2 ml de clorofórmio. Os extratos foram concentrados em vaporizador rotatório e em seguida aplicados na placa, tendo-se como padrão anilina padrão, também diluída em CHCl_3 . O procedimento foi repetido três vezes observando-se em todas os mesmos resultados, apresentando a anilina $R_f = 0,5$.

O terceiro método empregado foi o ensaio de Rimini (73). O método consiste em adicionar, a uma solução de amina, 1 ml de acetona pura e uma gota de uma solução aquosa a 1% de nitroprussiato de sódio recentemente preparada. No espaço de alguns segundos deve surgir uma cor vermelho-violeta (caso esteja presente uma amina). O teste foi realizado com anilina padrão (teste em branco) e posteriormente com uma amostra da corrida preparativa e também com uma amostra de um tempo infinito da reação de hidrólise do fenilTE. Em todos os casos o teste foi positivo.

Tentou-se também identificar a anilina por cromatografia gasosa (72). Porém, as dificuldades de resolução foram tantas que frustraram essa tentativa. Sabe-se que as aminas têm forte tendência de serem adsorvidas pela superfície do suporte da coluna (74). O problema seria resolvido pela adição de material básico ao suporte ou à fase líquida. Essa mesma dificuldade poderia ser também eliminada pela conversão da anilina em amida, carbamato, metanosulfonamida, base de Schiff ou trimetilsililamina ou usar coluna do tipo 5% (p/p) ucon 50 HB 660 ou chromosorb W (75). Não foram tentadas essas soluções, mesmo porque conseguiu-se provar a existência de arilaminas, como um dos produtos, através de outros métodos.

A identificação do intermediário isotiocianato de fenila, na hidrólise do fenilTE foi tentada por cromatografia

tografia em camada delgada e por UV. Inicialmente estudou-se a hidrólise do isotiocianato em solução de bórax 0,0125 M, pH = 8,2 a 25 °C e comparou-se com a aminólise desse mesmo composto em solução 1,10 M de etilamina nas mesmas condições. A $k_{\text{(aminólise)}}$ mostrou-se ser maior que $k_{\text{(hidrólise)}}$. A fim de se encontrar a condição ideal de captura do intermediário, fez-se ainda hidrólise do fenilTE a 100 °C, pH = 8,2 medido a 25 °C, em presença de EtNH₂ 1,2 M e na sua ausência. Essa corrida foi realizada em solução de bórax 0,0125 M e NaCl 1,18 M, resultando numa força iônica aproximadamente 1,2 M. Observou-se que $k_{\text{(hidrólise)}}$ na presença de etilamina foi menor que na sua ausência.

Uma corrida preparativa a 100 °C, pH 8,2 a 25 °C com tampão bórax 0,0125 M, de fenilTE em presença de solução 1,2 M de etilamina foi realizada para análise dos produtos. A corrida foi feita segundo os métodos já explicados anteriormente e foram sacadas amostras de 10 em 10 horas, num total de três. Elas foram extraídas com clorofórmio (três vezes com 1,0 ml) e em seguida concentradas em vaporizador rotatório. A seguir, foram aplicadas sobre as placas usando-se como solvente hexano-acetona 7:3. Como padrões usou-se a tiouréia (N-fenil-N'-etil tiouréia) e anilina diluídas em clorofórmio. Nas três amostras em análise observou-se um composto com o mesmo R_f (=0,37) da tiouréia, e outro com R_f (=0,5) semelhante ao da anilina.

Nas análises da corrida anteriormente descrita (hidrólise de fenilTE em bórax 0,0125 M, EtNH₂ 1,2 M, pH = 8,2 a 25 °C) efetuadas no UV, observou-se que o produto que absorvia não era exclusivamente a anilina, como ocorrerá nas corridas na ausência de etilamina, nessas condições de pH.

2.8 - Medidas e correção de pHs

As corridas cinéticas dos ATE_s a pH \geq 12 foram feitas na ausência de tampão. Os pH_s foram medidos a 25 °C e a correção, para as condições experimentais de 100 °C, foi realizada assumindo o pK_w(100°C) como sendo 12,26 (63). Para as corridas a pH < 12,0, os tampões foram escolhidos de acordo com seus valores de pK_as e utilizados nas faixas adequadas de pH_s, medidos a 25 °C (63).

Os pH_s dos tampões bórax e carbonato foram corrigidos para 100 °C por extrapolação das curvas de pH_s versus temperatura segundo a referência (79).

A correção do pH para 100 °C do tampão fosfato foi desenvolvida através do método de aproximação, baseado na equação de dissociação de um ácido monoprótico. Essa mesma equação (45), foi utilizada para o bórax e carbonato e os valores calculados foram satisfatórios, comparados com os experimentais existentes em certas temperaturas (76).

$$pK_a = 2 \text{ pH} + \log \text{ cte} \quad (45)$$

Um gráfico de pK_a versus $1/T \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ para bórax e carbonato fornece uma curva suave que permite a extrapolação de pK_as a outras temperaturas e também o cálculo de pH_s, mesmo não sendo rigidamente seguida a equação de Van't Hoff (76).

Sabe-se que K_a, em solução aquosa de certos eletrólitos, inicialmente aumenta, passa por um máximo e finalmente decresce com o aumento da temperatura. Harned e Embree (77) propuseram-se a mostrar que as K_as desses eletrólitos a uma atmosfera, ajustam-se a uma lei empírica geral, tanto quanto seus comportamentos com respeito a temperatura. Através de um gráfico de $(\log K - \log K_m)$, on

de K é a constante de dissociação do ácido e K_m é o valor máximo dessa constante, contra $(t-\theta)$, onde t é a temperatura centrígrada e θ a temperatura de K_m , os autores mostraram que, para uma série de ácidos (acético, propiônico, fórmico e fosfato diácido), todos os pontos caíam sobre a mesma curva, caracterizada por uma parábola. No entanto, para se construir tal parábola, são necessários valores de K_a numa larga faixa de temperatura.

Por outro lado, a figura 5 mostra a curva de extrapolação do pK_a a 100°C para o fosfato, através de valores experimentais e calculados pela equação (45), a partir de valores tabelados de pH (Tabela IV). A grande aproximação entre os valores experimentais e calculados justifica o uso da equação (45). Na figura 5, a curva calculada para o pK_{a2} (triângulos) não foi completada por falta de dados. Possivelmente sua forma seria idêntica às outras duas.

TABELA IV - Variação da segunda constante do ácido fosfórico com a temperatura.

t °C	pK _{a2} ^(a)	pH ^(b)	pK _{2calc} ^(c)	pH ^(e)	pK _{2calc} ^(c)
0	7,314	6,984	7,437	7,534	7,441
5	7,281	6,951	7,371	7,500	7,373
10	7,254	6,923	7,315	7,472	7,317
15	7,231	6,900	7,269	7,448	7,269
20	7,213	6,881	7,231	7,429	7,231
25	7,199	6,865	7,199	7,413	7,199
30	7,190	6,853	7,175	7,400	7,173
35	-	6,844	7,157	7,389	7,151
38	-	6,840	7,149	7,384	7,141
40	7,178	6,838	7,145	7,380	7,133
45	-	6,834	7,137	7,373	7,119
50	7,180	6,833	7,135	7,367	7,107
55	-	6,834	7,137	-	-
60	-	6,836	7,141	-	-
70	-	6,845	7,159	-	-
80	-	6,859	7,187	-	-
90	-	6,877	7,223	-	-
95	-	6,886	7,241	-	-
100	-	-	(7,27) ^(d)	-	-

(a) Referência (63)

(b) KH₂PO₄ 0,025 M + Na₂HPO₄ 0,025 M (referência (63))

(c) Calculado segundo a equação (45), tendo como referência o pK_{a2} experimental a 25 °C.

(d) Extrapolado graficamente (Figura 5).

(e) KH₂PO₄ 0,0087 M + Na₂HPO₄ 0,0302 M (referência 63).

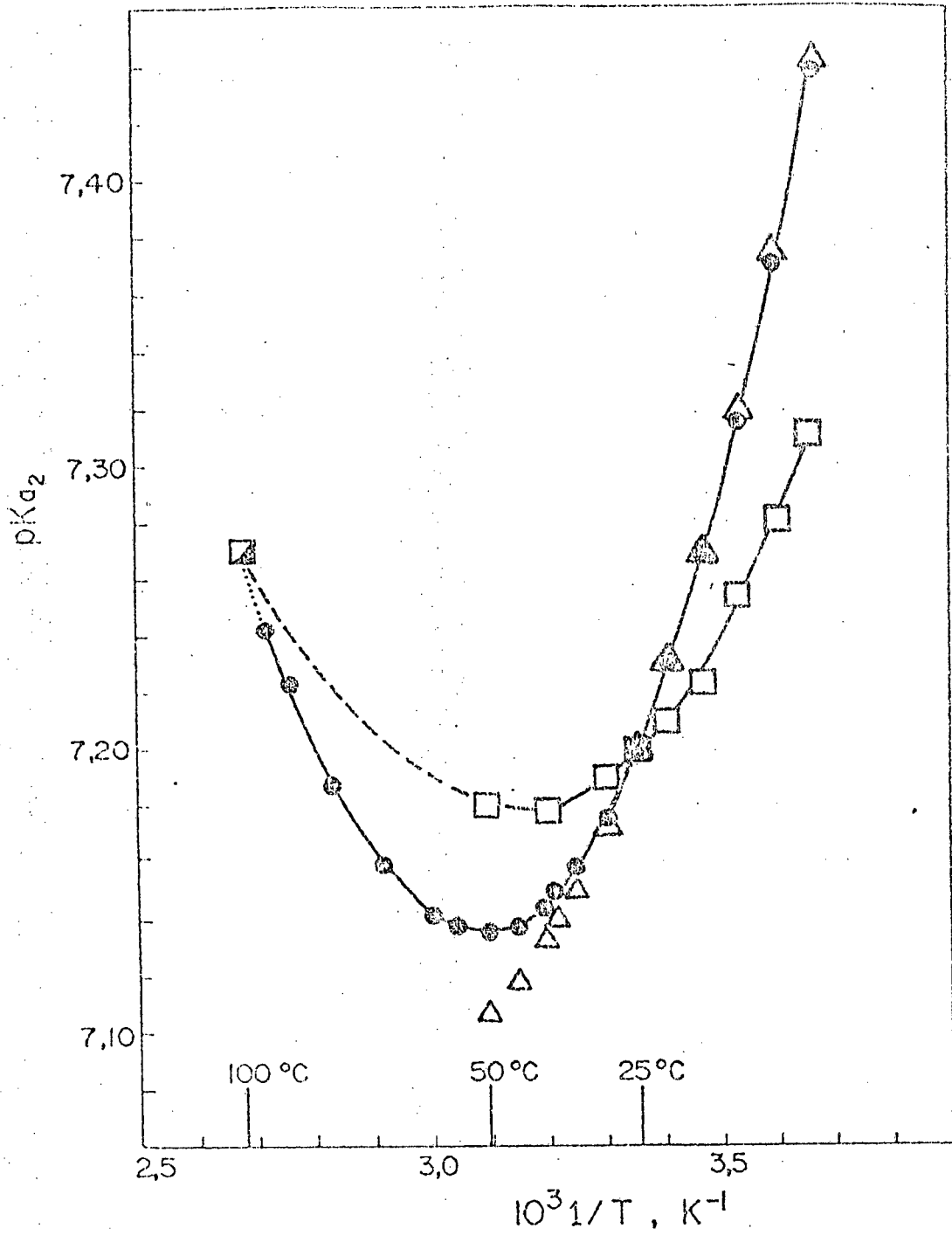


FIG. 5 - Extrapolação do pK_{a2} do ácido fosfórico a 100°C.
 \square , pK_{a2} experimental (ref. (63)); \triangle , pK_{a2} calculado pela equação (45) - Tabela IV; \odot , pK_{a2} calculado pela equação (45) - Tabela IV.

3 - RESULTADOS

3.1 - Hidrólise alcalina de N-ariltionocarbamatos de etila.

A hidrólise alcalina dos ATE_s, a 100 °C, apresentou cinética de primeira ordem para todos os compostos da série estudada (figura 6). O perfil de pH foi estudado na faixa de pH 6,5 - 12,5 a 100 °C, corrigidos para esta temperatura conforme já indicado. Em geral, foram registrados os espectros de todas as amostras de uma corrida cinética; a figura 7 mostra espectros de uma corrida do fenilTE.

O efeito tampão foi estudado para o p-nitrofenil e fenilTE a diversas concentrações do tampão para um mesmo pH (Tabelas V e VII, respectivamente). Não foi observado qualquer efeito para os dois compostos. A partir desse resultado supôs-se também não haver efeito tampão para os demais ATE_s.

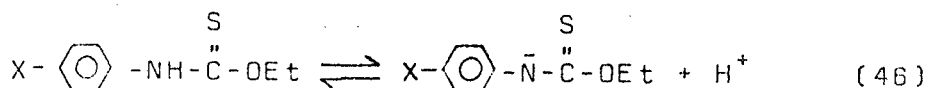
Os dados cinéticos obtidos estão apresentados nas Tabelas V-IX. Os gráficos k_{obs} vs. pH, a 100 °C, figuras 8-12, apresentam, para todos os compostos, características similares, i.e., a k_{obs} aumenta com a concentração de OH⁻ e atinge um platô quando $pH \gg pK_a$, indicando independência de pH.

3.2 - Constantes de dissociação dos N-ariltionocarbamatos de etila.

As constantes de ionização dos ATE_s, a 25 °C, foram calculadas por titulação potenciométrica dos respectivos substratos com NaOH. As curvas de titulação, absor

bância vs. pH, estão representadas nas figuras 13-15. Os pK_a s cinéticos foram extrapolados dos gráficos k_{obs} vs. pH (100 °C) (Figuras 8-12). Ambos os valores são apresentados na Tabela X.

A reversibilidade entre os ATE_s e suas bases conjugadas (46) foi estudada para todos os casos. Pôde-se passar do pH correspondente ao término da titulação ao pH inicial com reprodução dos espectros e repetir-se a operação diversas vezes, obtendo-se os mesmos resultados, indicando que nessas condições nenhuma outra reação ocorre que não a ionização. A figura 16 mostra como exemplo os espectros do p-metilfenilTE.



3.3 - Hidrólise de p-cloro e fenilisotiocianatos

A hidrólise dos isotiocianatos foi estudada a fim de se conhecer a estabilidade relativa desses compostos, e seus produtos, a 25 e a 100 °C, considerando que são possíveis intermediários na hidrólise dos ATE_s .

Espectros UV-Vis do isotiocianato de fenila em meio aquoso mostram λ_{max} a 278 e 266 nm; quando basifica-se o meio (pH 12-13) verifica-se o desaparecimento das duas bandas com o aparecimento de uma banda a 258 nm (figura 17). Essa banda foi caracterizada como sendo do tiono carbamato, estável a 25 °C. Levando-se esse produto a uma temperatura de 100 °C, decompõe-se totalmente, fornecendo a anilina, com uma vida média estimada em 30 segundos (figura 18).

As constantes de pseudo primeira ordem para os isotiocianatos de fenila (Tabela XI) e p-clorofenila (Ta-

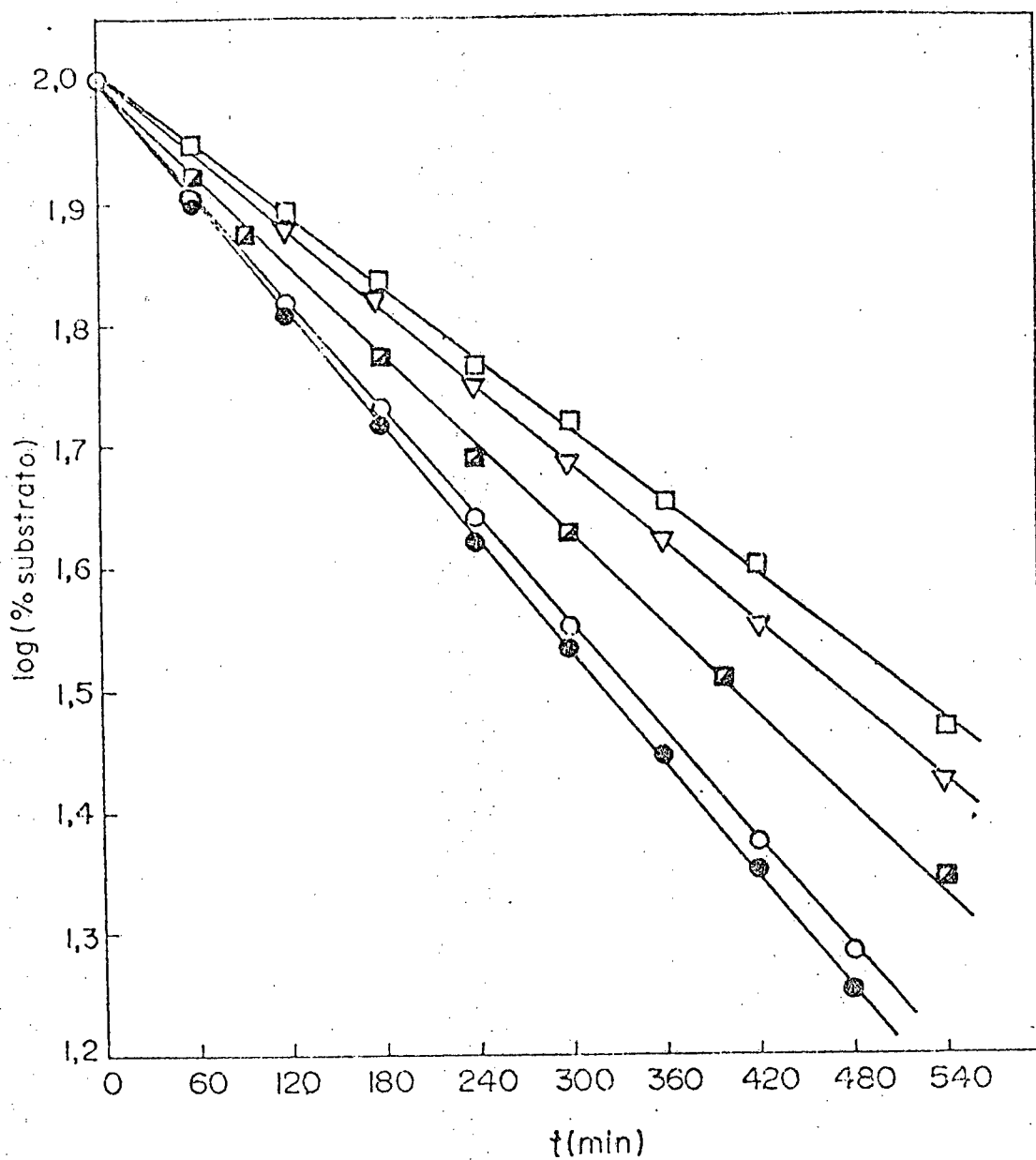


FIG. 6 - Gráfico do log (% substrato) vs. tempo para a hidrólise básica dos N-ariltionocarbamatos de etila a 100 °C.

- , p-metilfenilTE, bórax 0,025 M, pH = 9,14
- ▽, p-metoxifenilTE, bórax 0,025 M, pH = 9,21
- , p-nitrofenilTE, 0,42 ; NaOH, pH = 11,88
- , fenilTE, bórax 0,03 M, pH = 8,90
- , p-clorofenilTE, bórax 0,05 M, pH = 9,14

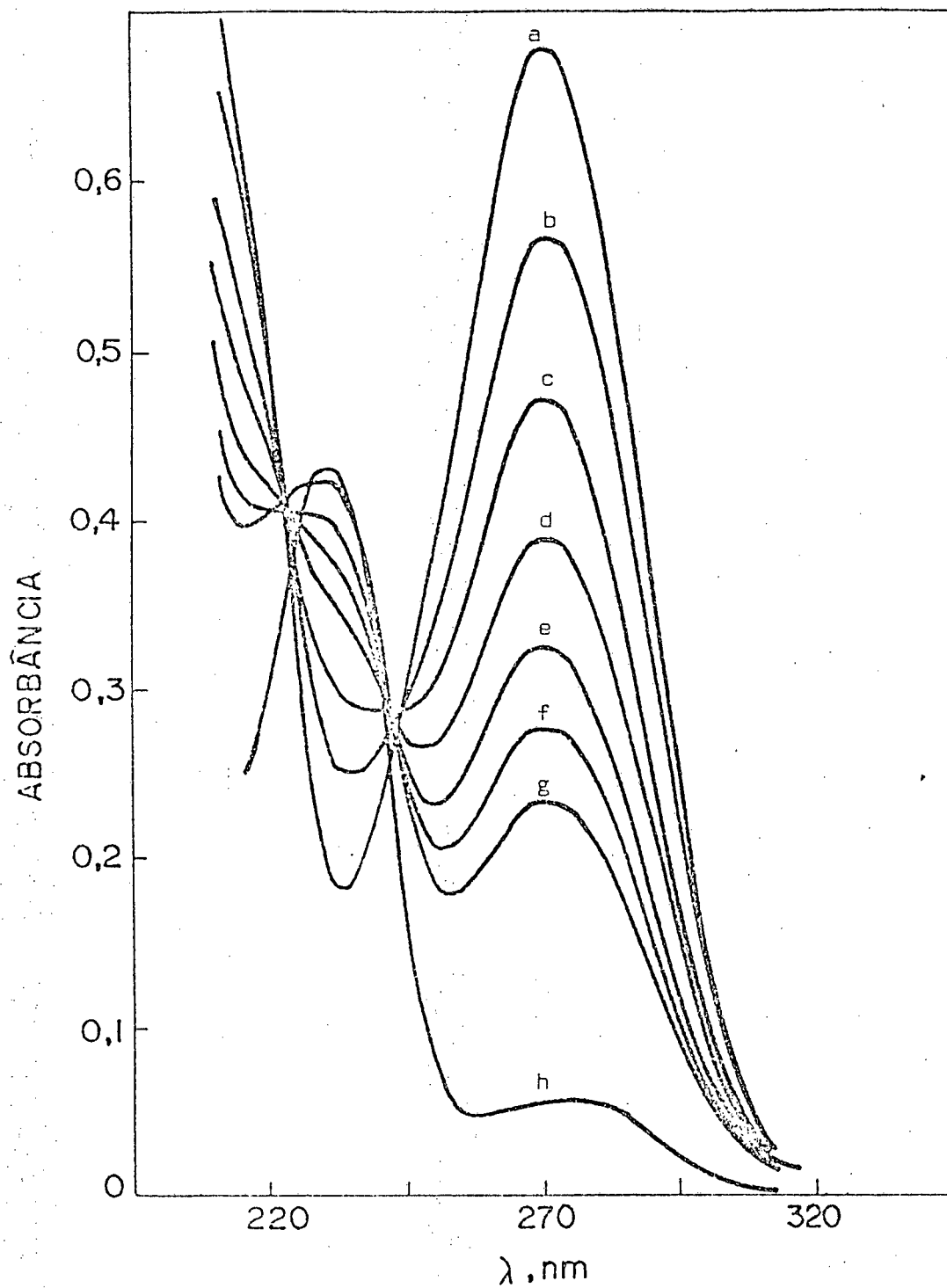


FIG. 7 - Variação do espectro do fenilTE, pH = 8,90 (bó-rax 0,05 M) a 100 °C, a tempos: 0,0 h(a); 1 h(b); 2 hs(c); 3 hs(d); 4 hs(e); 5 hs(f); 6 hs(g) ; 31 hs(h, tempo infinito).

TABELA V - Hidrólise alcalina do p-nitrofenil
tionocarbamato de etila a 100 °C.^a

Tampão ^b	pH ^c	$k_{obs} \times 10^5, s^{-1}$
fosfato, (0,01),(0,02)	6,53	1,70 ^d
fosfato, (0,04)	7,43	1,55
fosfato, (0,01),(0,02)	8,03	3,50 ^d
bórax, (0,01),(0,03)	8,20	5,60 ^d
bórax, (0,03),(0,05)	8,90	7,00 ^d
carbonato, (0,03),(0,05)	9,86	7,30 ^d
carbonato, (0,01),(0,03)	10,61	8,80 ^d
NaOH, 0,011 M	10,29 ^e	9,27
NaOH, 0,10 M	11,26 ^e	9,25
NaOH, 1,70 M	12,49 ^e	8,90

a - As corridas foram acompanhadas pelo aparecimento de p-nitroanilina, basificando-se a amostra e medindo-se a absorvância a 387 nm. As constantes obtidas das medidas do desaparecimento do substrato, a 325 nm, produziram os mesmos valores.

b - Os valores entre parênteses são as concentrações molares de tampões utilizados em diferentes corridas. Não se observou catálise por tampão.

c - Medido a 25 °C e corrigido para 100 °C segundo a equação (45), exceto quando indicado.

d - Média das duas corridas.

e - Calculado da concentração titulada de NaOH, considerando-se pK_w (100 °C) 12,26 (63).

TABELA VI - Hidrólise básica do p-clorofeniltio-
nocarbamato de etila a 100 °C.^a

Tampão ^b	pH ^c	$k_{obs} \times 10^4, s^{-1}$
bórax, (0,025)	8,20	0,55
bórax, (0,05)	9,14	0,75
carbonato, (0,03)	9,86	0,98
NaOH, 0,011 M	10,29 ^d	1,07
NaOH, 0,11 M	11,30 ^d	1,31
NaOH, 0,68 M	12,12 ^d	1,29
NaOH, 1,93 M	12,51 ^d	1,30

a - As corridas cinéticas foram acompanhadas pelo desaparecimento do substrato, acidulando-se a amostra e medindo-se a absorvância a 276 nm.

b - Os valores entre parênteses são as concentrações molares de tampões utilizados em diferentes corridas.

c - Medido a 25 °C e corrigido para 100 °C segundo a equação (45), exceto quando indicado.

d - Calculado da concentração titulada de NaOH (25 °C), considerando-se pK_w (100 °C) 12,26⁽⁶³⁾.

TABELA VII - Hidrólise básica do feniltiono
 carbamato de etila a 100 °C.^a

Tampão ^b	pH ^c	k _{obs} × 10 ⁴ , s ⁻¹
fosfato, (0,01), (0,02)	6,90	0,11 ^d
bórax, (0,01), (0,03)	7,90	0,26 ^d
bórax, (0,05), (0,03)	8,90	0,58 ^d
carbonato, (0,05), (0,03)	9,86	1,63 ^d
carbonato, (0,03), (0,01)	10,61	1,93 ^d
NaOH, 0,011 M	10,29 ^e	2,08
NaOH, 0,032 M	10,80 ^e	2,09
NaOH, 0,42 M	11,88 ^e	1,96
NaOH, 1,7 M	12,49 ^e	2,04
bórax, 0,0125 M ^f	8,2	0,148
bórax, 0,0125 M, EtNH ₂ 1,36 M ^f	8,2	0,045

a - As corridas cinéticas foram acompanhadas pelo desaparecimento do substrato, acidulando-se a amostra e medindo-se a absorvância a 272 nm.

b - Os valores entre parênteses são as concentrações molares de tampões utilizados em diferentes corridas. Não se observou catálise por tampão.

c - Medido a 25 °C e corrigido para 100 °C segundo a equação (45), exceto quando indicado.

d - Média das duas corridas.

e - Calculado da concentração titulada de NaOH (25 °C), considerando-se pK_w (100 °C) 12,26 (63).

f - Corrida feita a $\mu = 1,36$ (NaCl). O pH foi medido a 25 °C.

TABELA VIII - Hidrólise básica do N-p-metilfenil
tionocarbamato de etila a 100 °C ^a.

TAMPÃO ^b	pH ^c	k _{obs} × 10 ⁴ , s ⁻¹
bórax, (0,01)	8,21	0,15
bórax, (0,25)	9,14	0,38
carbonato, (0,03)	9,86	1,14
NaOH, 0,011 M	10,29 ^d	1,76
NaOH, 0,11 M	11,30 ^d	2,44
NaOH, 0,68 M	12,12 ^d	2,43
NaOH, 1,93 M	12,51 ^d	2,48

a - As corridas cinéticas foram acompanhadas pelo desaparecimento do substrato, acidulando-se a amostra e, medindo-se a absorvância a 272 nm.

b - Os valores entre parênteses são as concentrações molares de tampões utilizados em diferentes corridas.

c - Medido a 25 °C e corrigido para 100 °C segundo a equação (45), exceto quando indicado.

d - Calculado da concentração titulada de NaOH (25 °C), considerando-se pK_w (100 °C) 12,26 (63).

TABELA IX - Hidrólise básica do N-p-metoxifenil-
tionocarbamato de etila a 100 °C ^a.

TAMPÃO ^b	pH ^c	$k_{obs} \times 10^4, s^{-1}$
bórax, (0,025)	8,21	0,20
bórax, (0,05)	9,21	0,45
carbonato, (0,03)	9,86	0,99
NaOH, 0,011 M	10,29 ^d	1,62
NaOH, 0,11 M	11,30 ^d	2,19
NaOH, 0,68 M	12,12 ^d	2,26
NaOH, 1,93 M	12,51 ^d	2,24

a - As corridas cinéticas foram acompanhadas pelo desaparecimento do substrato, acidulando-se a amostra e, me
dindo-se a absorbância a 273 nm.

b - Os valores entre parênteses são as concentrações molar
es de tampões utilizados em diferentes corridas.

c - Medido a 25 °C e corrigido para 100 °C segundo a equaç
ão (45), exceto quando indicado.

d - Calculado da concentração titulada de NaOH (25 °C) ,
considerando-se pK_w (100 °C) 12,26 (63).

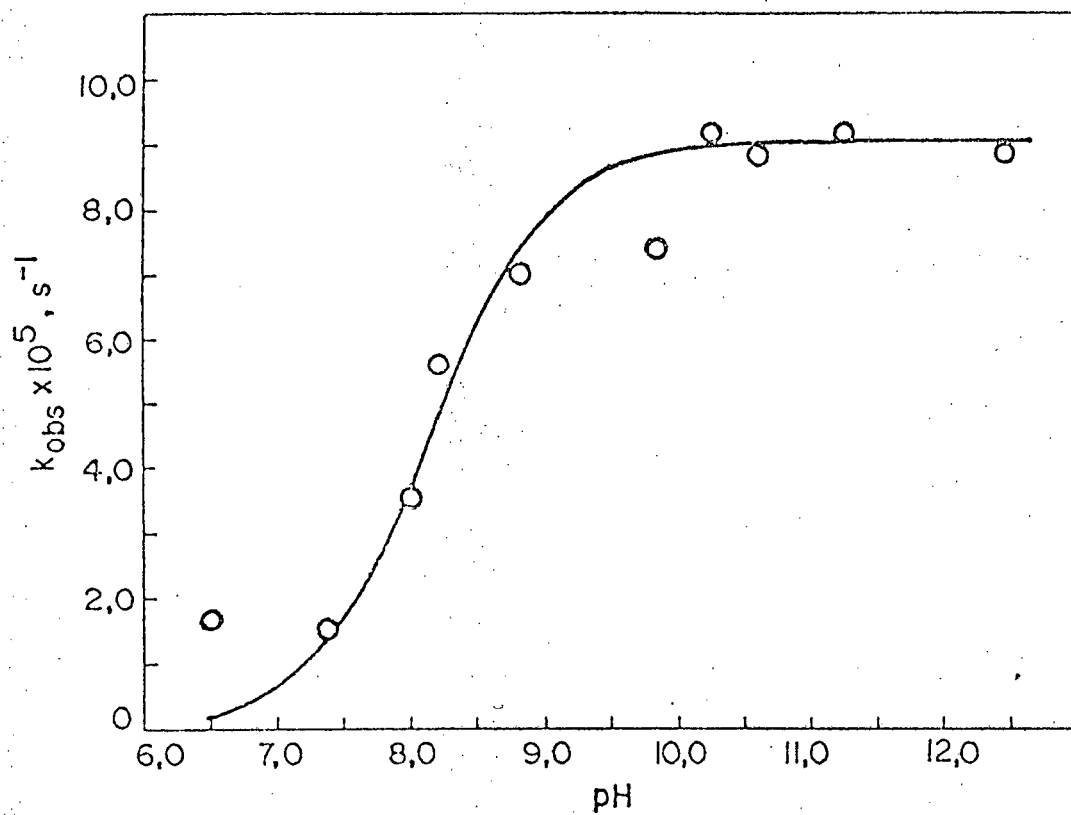


FIG. 8 - Hidrólise básica do p-nitrofenilTE a 100 °C. As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem foram obtidas pelo aparecimento de p-nitroanilina a 387 nm. A curva foi calculada segundo a equação $k_{obs} = k_2 K_a / (K_a + H^+)$ - (51).

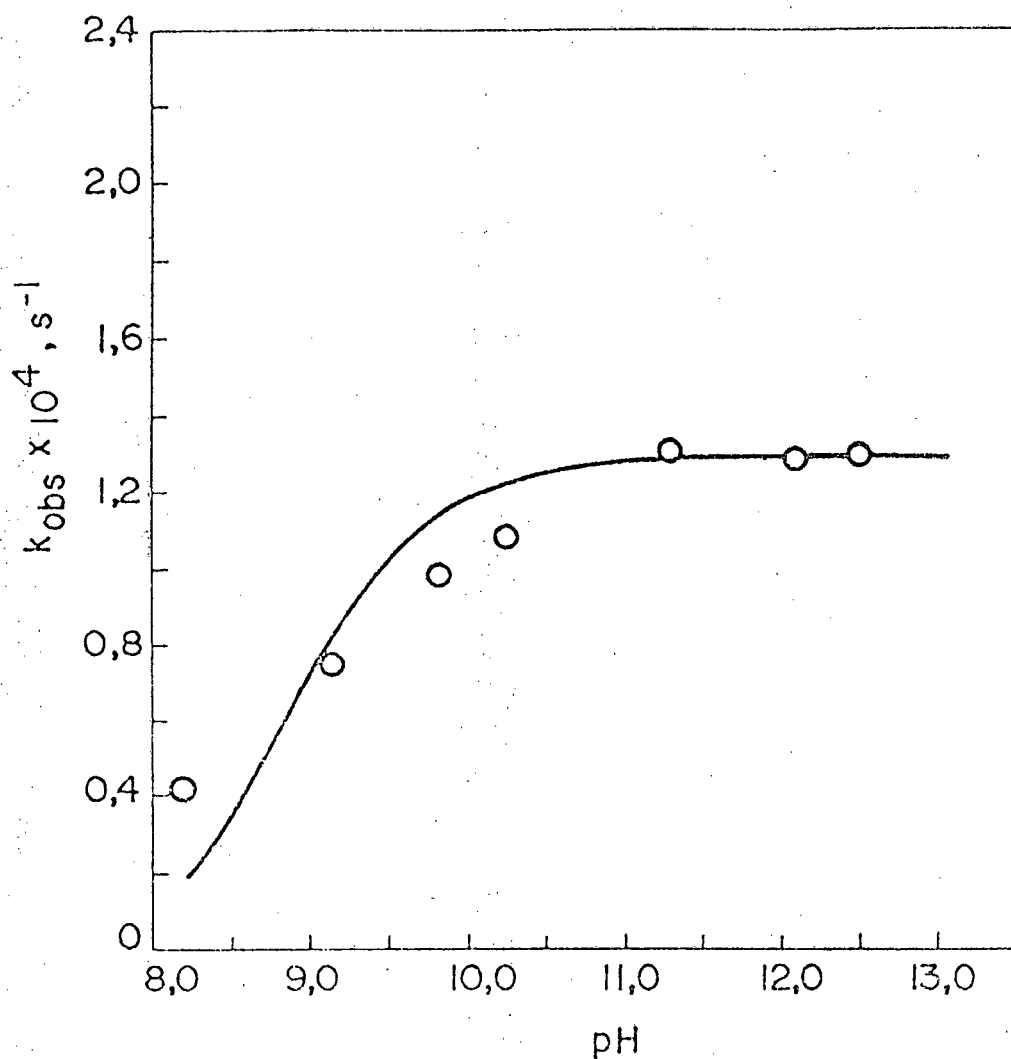


FIG. 9 - Hidrólise básica do N-p-clorofenilTE a 100 °C. As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem foram obtidas seguindo-se o desaparecimento do substrato a 276 nm. A curva foi calculada segundo a equação $k_{obs} = k_2 K_a / (K_a + H^+)$ - (51).

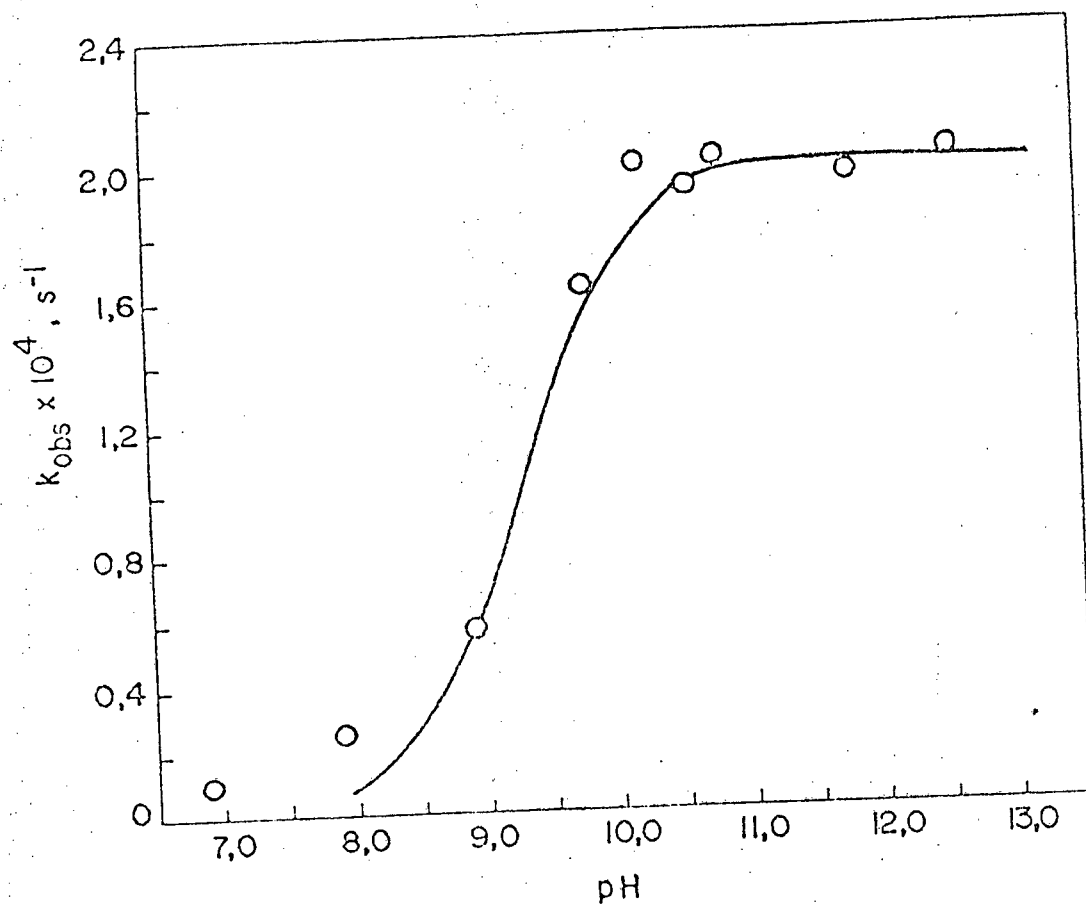


FIG. 10 - Hidrólise básica do fenilTE a 100 °C. As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem foram obtidas pelo desaparecimento do substrato a 272 nm. A curva foi calculada segundo a equação $k_{obs} = k_2 K_a / (K_a + H^+)$ - (51).

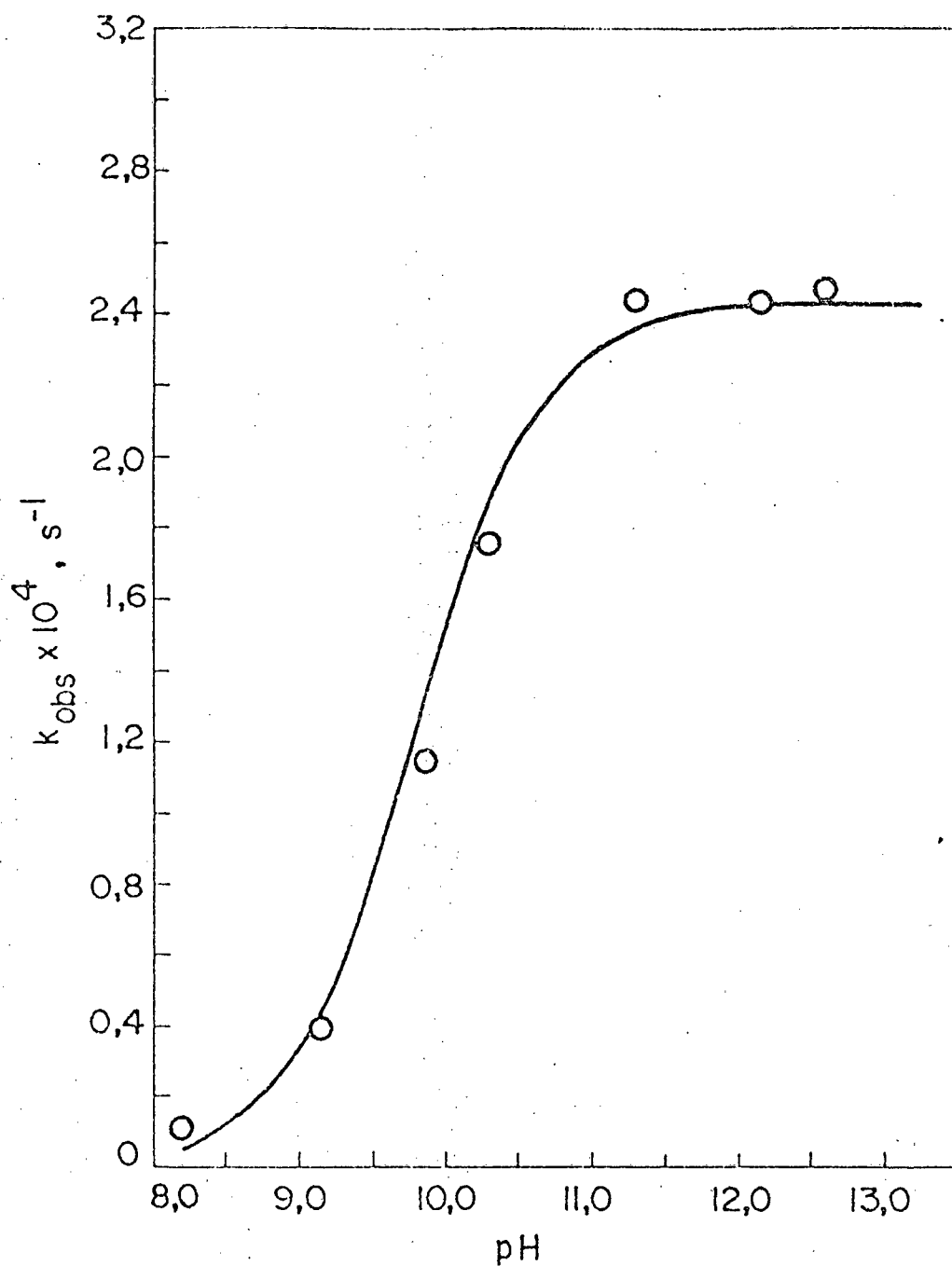


FIG. 11 - Hidrólise básica do N-p-metilfenilTE a 100 °C. As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem foram obtidas seguindo-se o desaparecimento do substrato a 272 nm. A curva foi calculada segundo a equação $k_{obs} = k_2 K_a / (K_a + H^+)$ - (51).

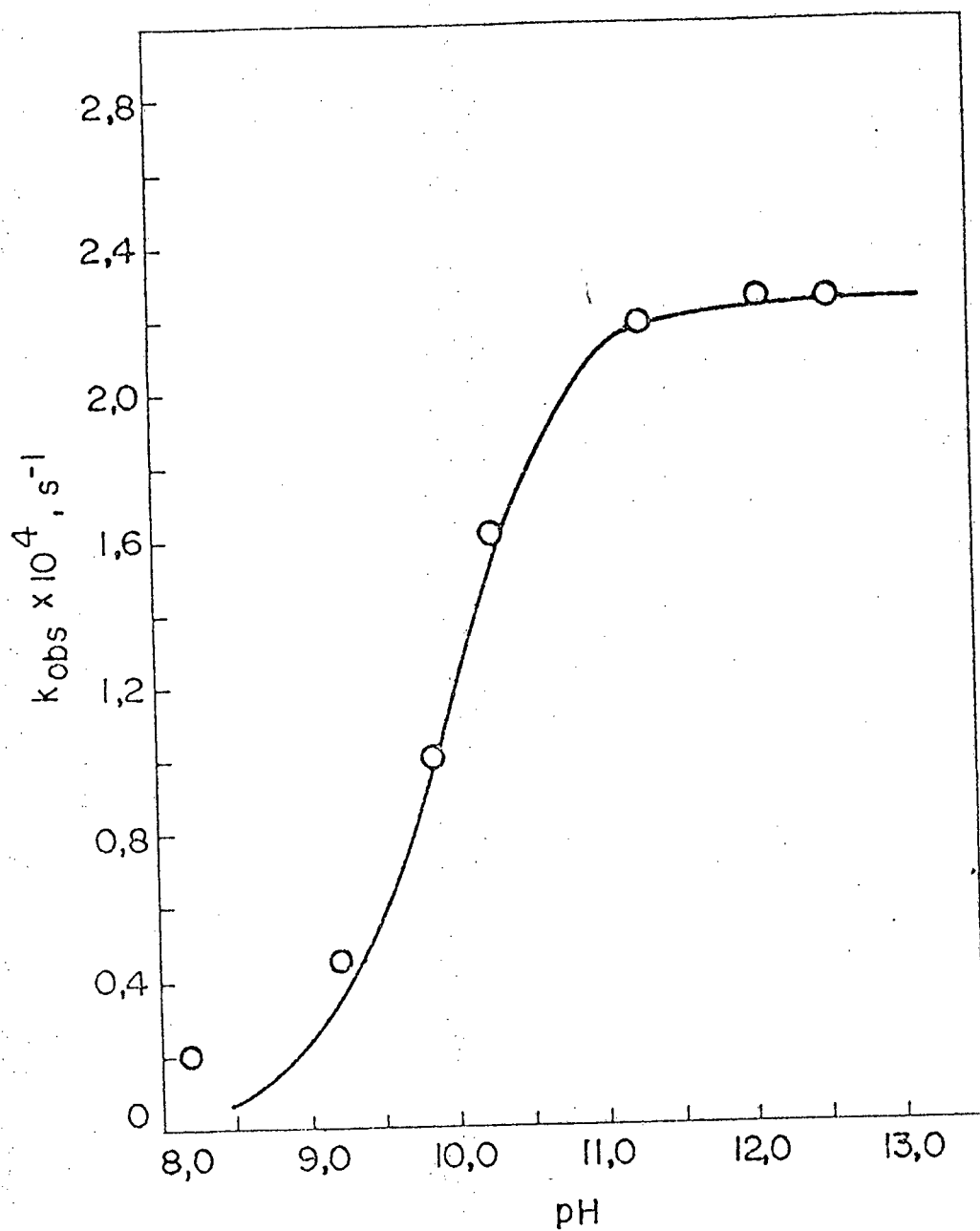


FIG. 12 - Hidrólise básica do N-p-metoxifenilTE a 100 °C. As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem foram obtidas seguindo-se o desaparecimento do substrato a 273 nm. A curva foi calculada segundo a equação $k_{obs} = k_2 K_a / (K_a + H^+)$ - (51).

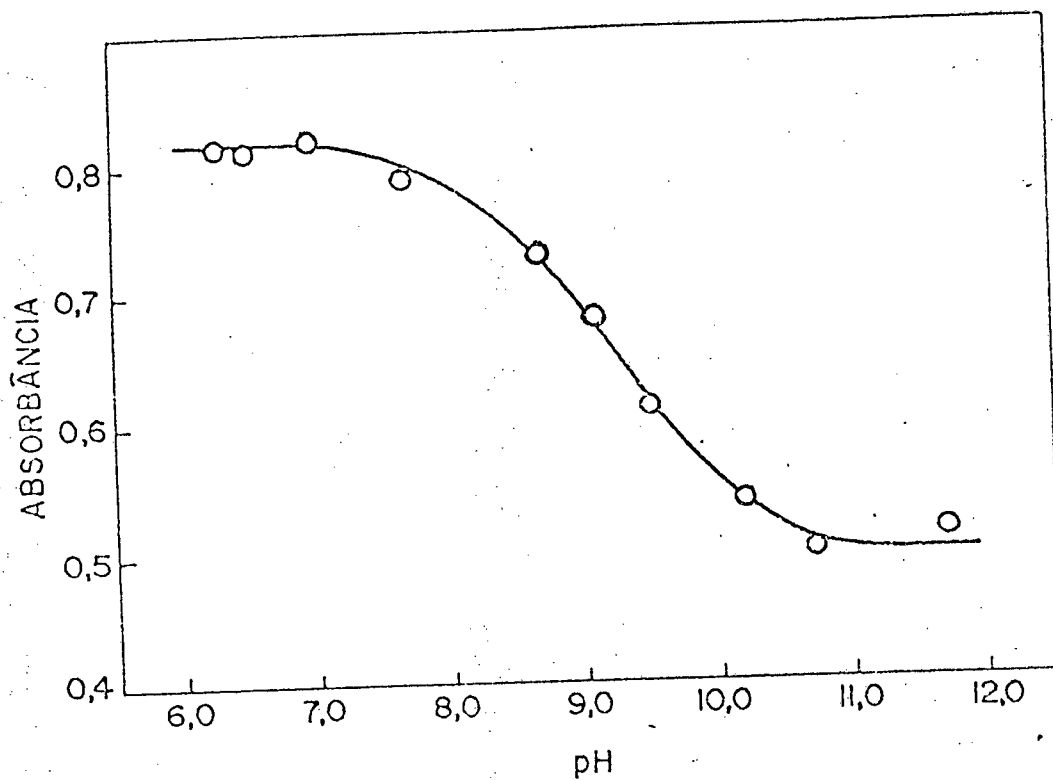


FIG. 13 - Curva de titulação do p-nitrofenilTE a 25 °C, 332 nm, a uma concentração da ordem de 10^{-5} M. Como titulante foi utilizado NaOH 0,1 - 2 M.

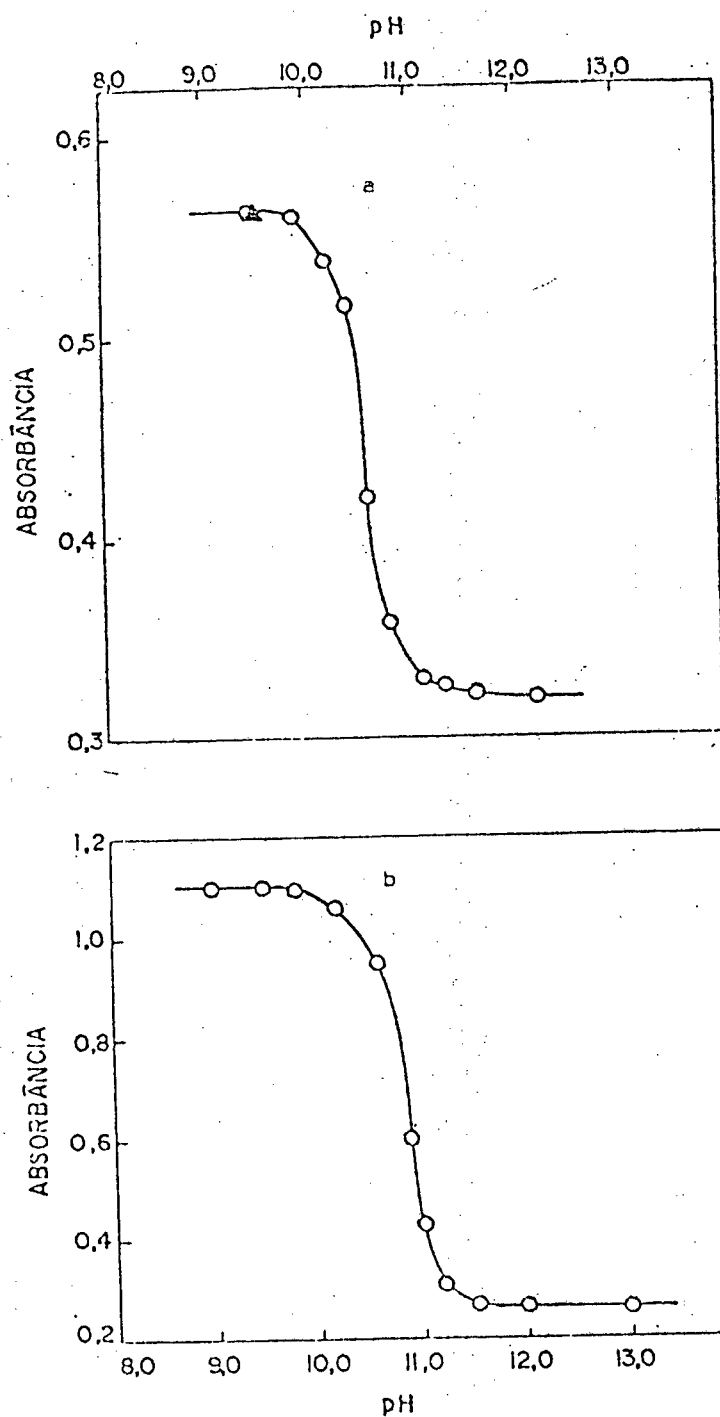


FIG. 14 - Curvas de titulação dos: a) p-clorofenilTE e b) fenilTE a 25 °C, medidos a 272 e 270 nm, respectivamente, utilizando-se como titulante NaOH 0,1 - 2 M. ▲. retorno a pH inicial após o término da titulação.

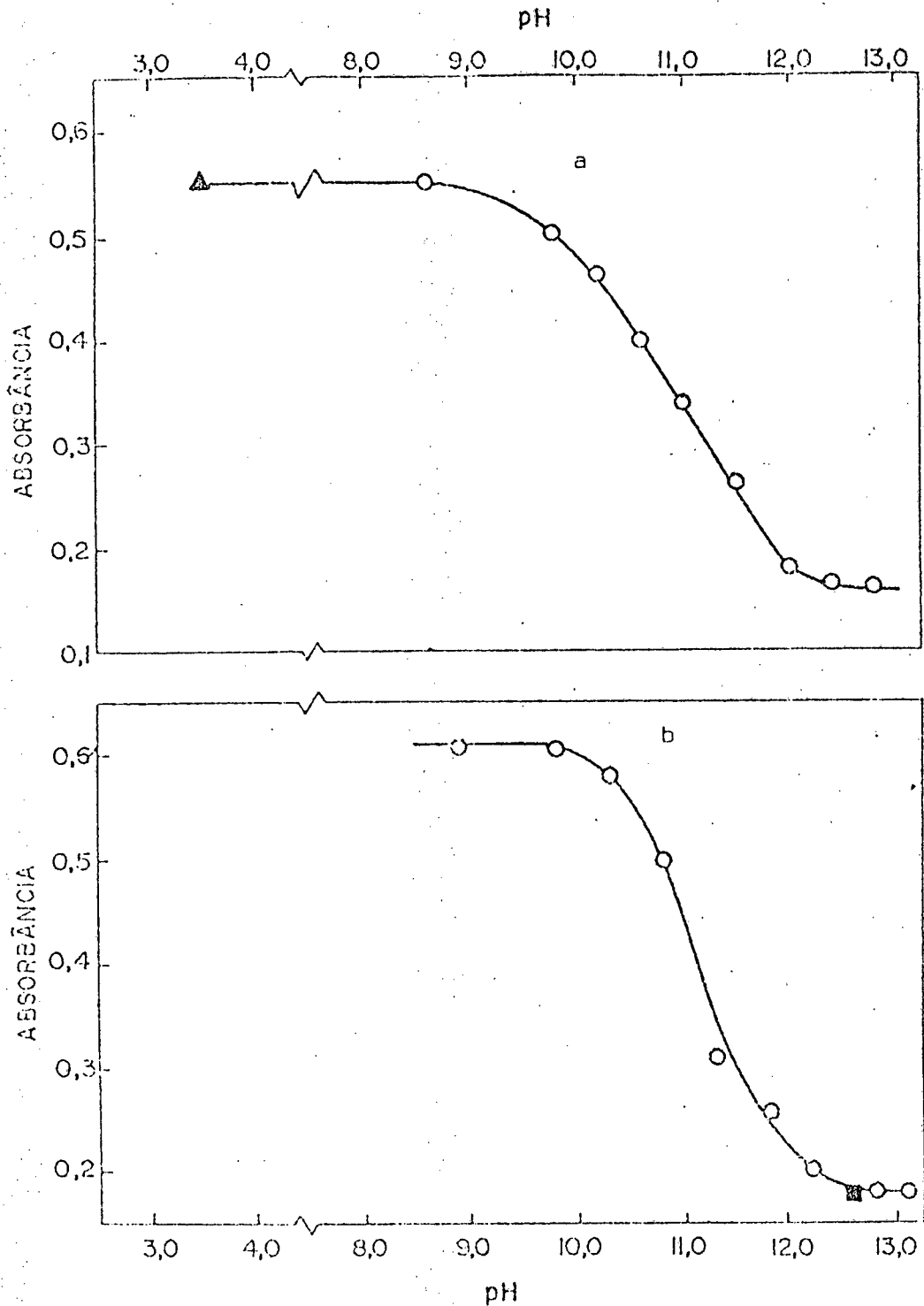
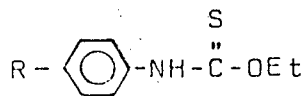


FIG. 15 - Curvas de titulação dos: a) p-metilfenilTE e b) p-metoxifenilTE a 25 °C, medidos a 272 e 273 nm, respectivamente, utilizando-se NaOH 0,1 - 2M como titulante. ▲, retorno a pH ácido após terminada a titulação; ■, retorno a pH básico após terminada a titulação.

TABELA X - Constantes de ionização dos N-ariltionocarbamatos de etila p-substituídos.



R	pKa ^a (25 °C)	pKa ^b (100 °C)
NO ₂	9,2	8,2
Cl	10,5	9,0
H	10,8	9,4
CH ₃	11,0	9,8
CH ₃ O	11,2	9,9

a - Determinado por titulação potenciométrica.

b - Calculado do perfil de pH (k_{obs} vs. pH).

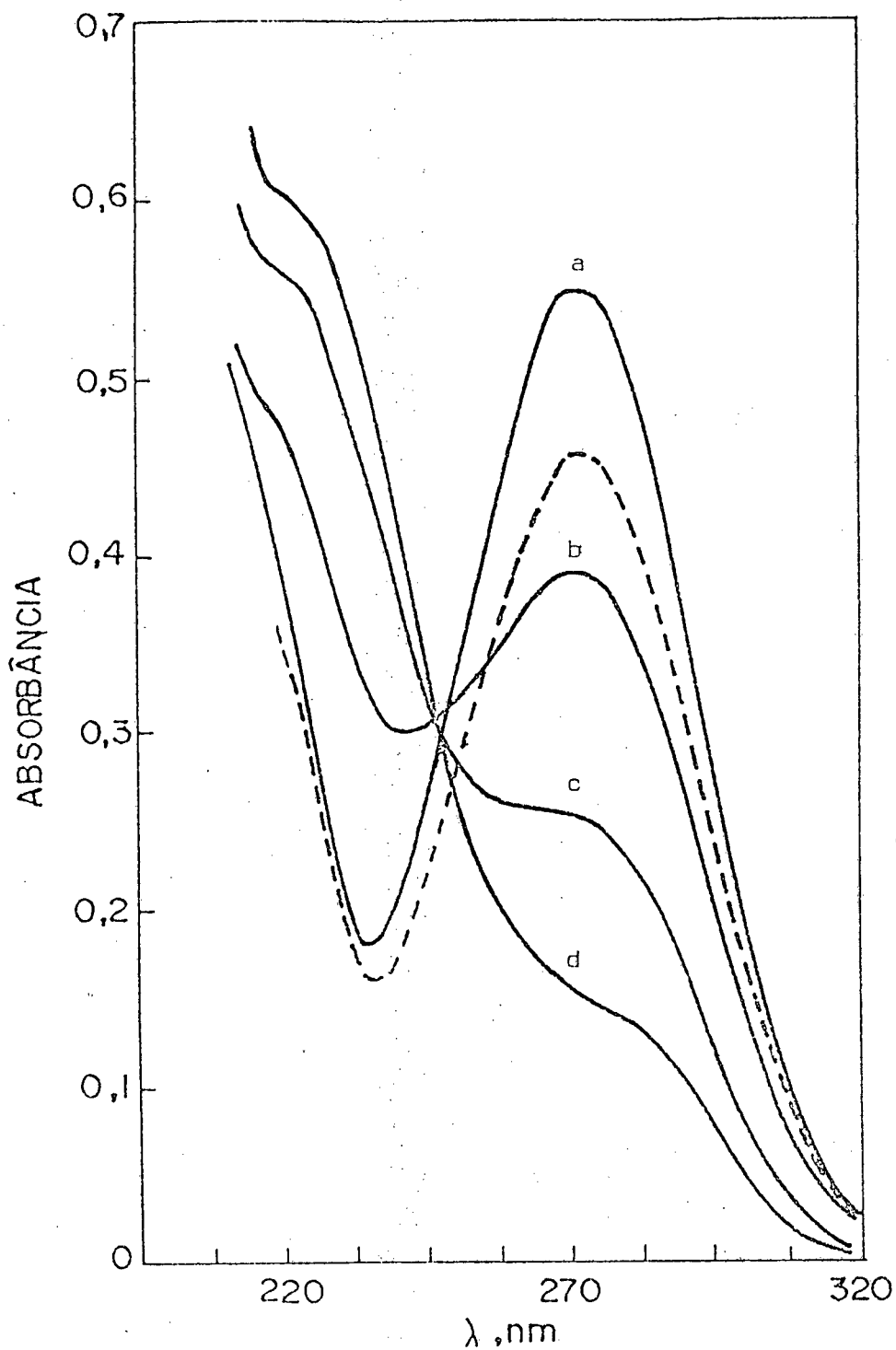


FIG. 16 - Espectros do p-metilfenilTE ($4 - 5,5 \times 10^{-5}$ M), medidos a 25°C a diferentes pH_s : a) 8,6; b) 10,6; c) 11,5; d) 12,4. O espectro a pH 3,5 - linha pontilhada - foi obtido após o término da titulação, i.e., retornando do pH 12,4.

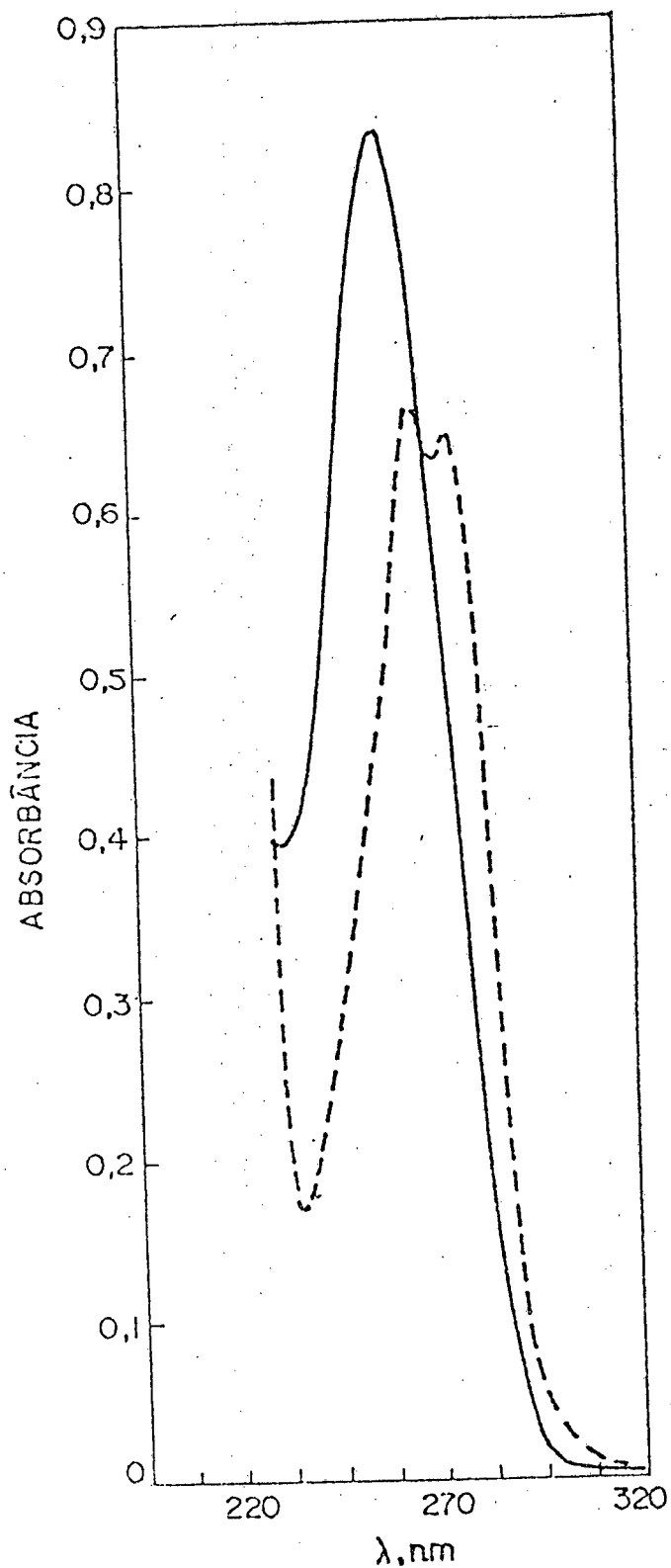


FIG. 17 - Espectros do isotiocianato de fenila. A linha tracejada é o espectro em meio aquoso. A linha sólida é o espectro da amostra anterior, cujo meio foi elevado a pH 12-13 através da adição de pequena quantidade de NaOH.

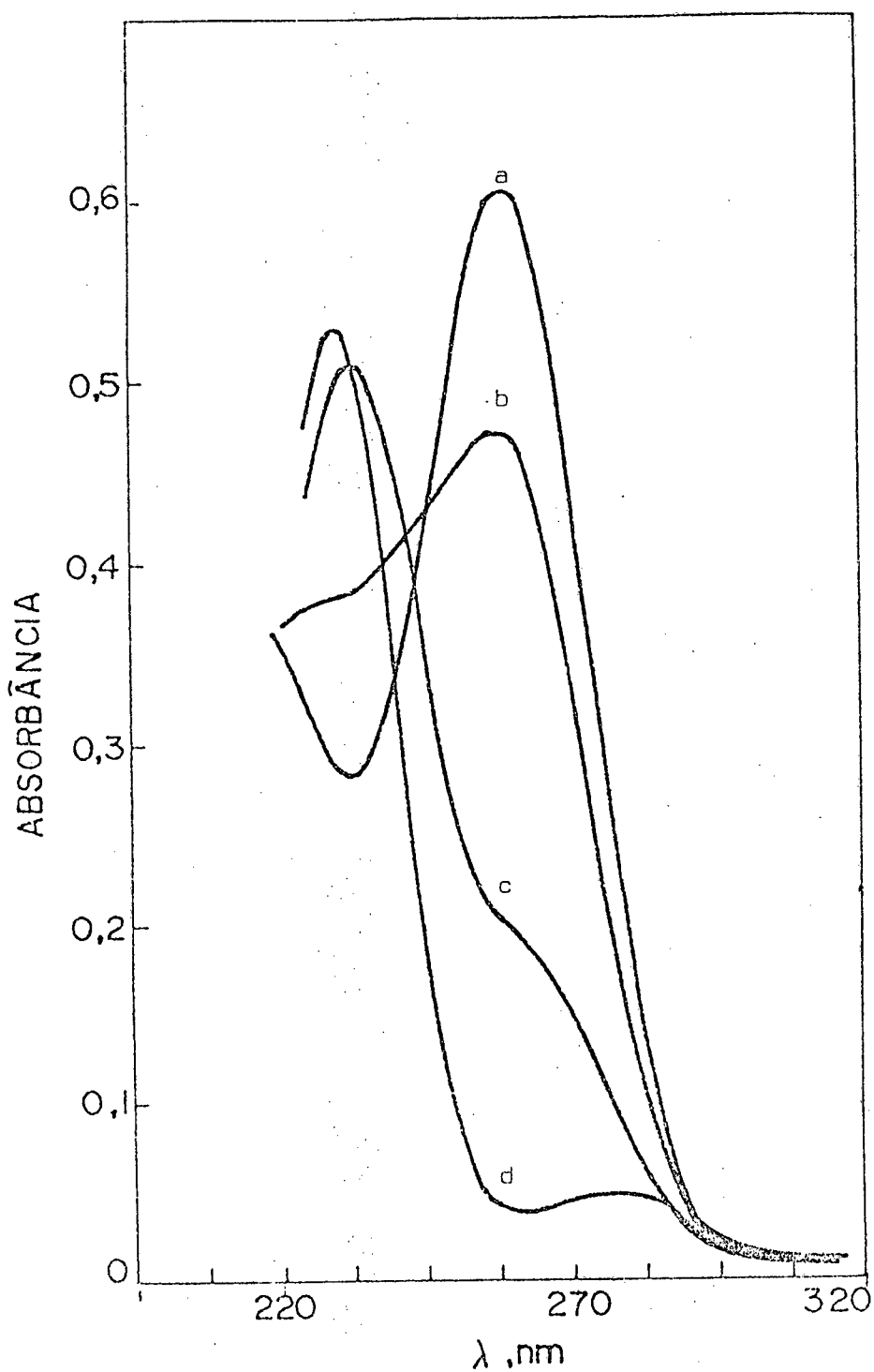


FIG. 18 - Espectros do isotiocianato de fenila em 0,1 M NaOH. a) imediatamente após a preparação da amostra a 25 °C; b) mesma amostra de a) 1 min a 100 °C; c) idem, 2 min a 100 °C; d) ibid, 3 min a 100 °C.

TABELA XI - Hidrólise básica do isotiocia-
nato de fenila a 25 °C ^a.

NaOH	$k_{obs} \times 10^2, s^{-1}$
0,013	0,096 ^b
0,032	0,38
0,037	0,34 ^b
0,048	0,53 ^b
0,10	0,85 ^b
0,10	1,10
0,49	4,20 ^b
0,51	6,00
0,96	8,60
1,00	7,50 ^b
1,25	12,50
2,00	14,30
2,51	10,30
3,00	2,50
4,55	2,30

a - Em solução aquosa, a menos que se indique. As constantes foram obtidas acompanhando-se o aparecimento do carbamato a 258 nm. A concentração de NaOH foi determinada por titulação.

b - Em água-dioxano 4:1.

bela XII) foram calculadas acompanhando-se o aparecimento do tionocarbamato a 258 e 266 nm, respectivamente.

Observa-se que o gráfico da k_{obs} vs. $[OH^-]$ ou pH apresenta um máximo em torno de 1,5 - 2,0 M para o isotiocianato de fenila e em torno de pH 13,5 para o de p-clorofenila (figuras 19 e 20, respectivamente). Deve-se notar que a cinética apresentou k_{obs} de pseudo primeira ordem em relação ao OH^- na faixa de pH compreendida à esquerda do máximo (figuras 19 e 20). Na faixa de pH a partir do máximo, à direita, não foram obtidas boas relações lineares do $\log (A_\infty - A)$ vs. tempo para ambos os isotiocianatos (figura 21), e as constantes foram obtidas considerando-se apenas uma vida média.

3.4 - Produtos da hidrólise básica dos N-ariltionocarbamatos de etila.

Os produtos identificados na hidrólise básica do fenilTE foram etanol (identificado por CG) e anilina (identificada por CCD, UV, teste de Rimini). Numa corrida preparativa a 100 °C, com solução saturada de fenilTE na presença de 1,36 M etilamina, bórax 0,0125 M, pH 8,2 a 25 °C, identificou-se, por CCD, a existência da N-etil, N'-feniltiouréia ($R_f = 0,37$), comparando-se com uma amostra padrão do composto.

TABELA XII - Hidrólise básica do isotiocianato de p-clorofenila em solução água-dioxano 4:1 a 25 °C ^a.

TAMPÃO	pH	$k_{obs} \times 10^2, s^{-1}$
fosfato, 0,005 M	11,0	0,29
fosfato, 0,01 M	11,0	0,37
fosfato, 0,05 M	11,0	0,92
	11,0	0,20 ^b
	12,10 ^c	0,30
	12,43 ^c	0,53
	12,78 ^c	1,05
	13,00 ^c	1,20
	13,60 ^c	1,07
	14,00 ^c	0,35

a - As constantes foram obtidas acompanhando-se o aparecimento do tionocarbamato a 266 nm.

b - Valor extrapolado a concentração zero do tampão.

c - Os valores de pH > 11,0 foram calculados a partir da concentração de NaOH previamente titulada.

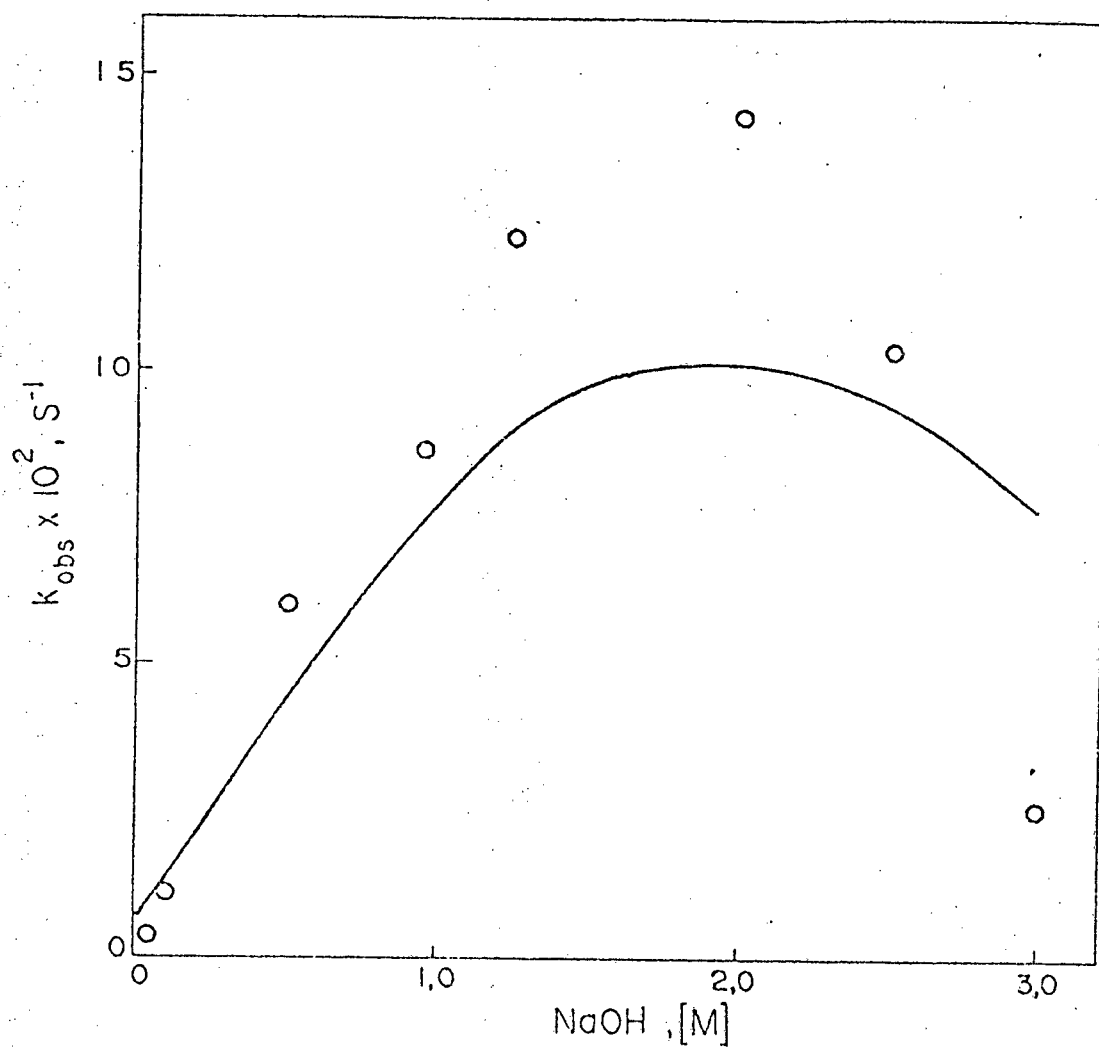


FIG. 19 - Hidrólise do isotiocianato de fenila em solução aquosa a 25 °C. A curva foi calculada segundo a equação (47-a).

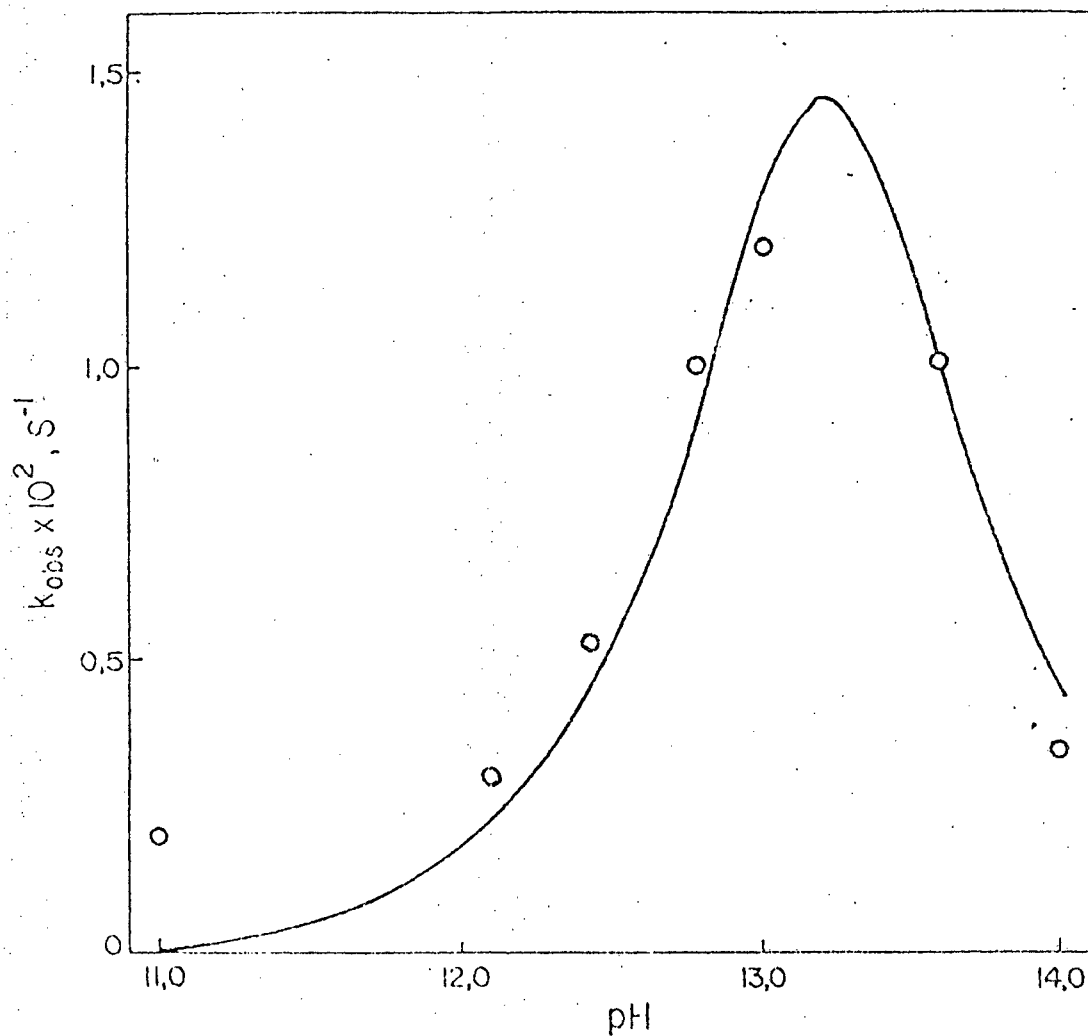


FIG. 20 - Hidrólise do isotiocianato de p-clorofenila a 25 °C em água-dioxano 4:1. A curva foi calculada segundo a equação (47-a).

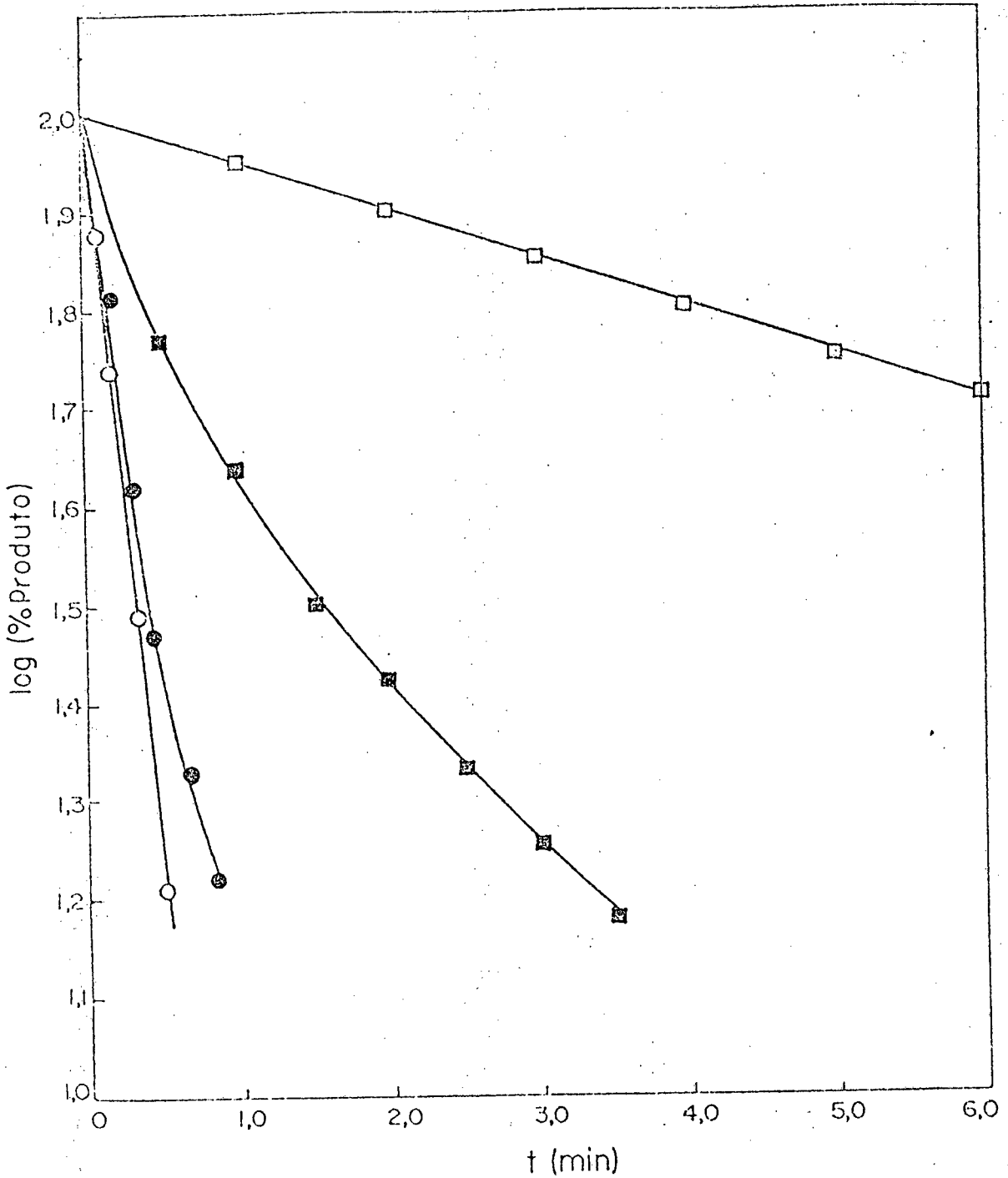


FIG. 21 - Gráfico log (% produto) vs. tempo da hidrólise básica de isotiocianatos a 25 °C. ○, isotiocianato de fenila a 0,37 M NaOH; ●, isotiocianato de fenila a 4,55 M NaOH; ◼, isotiocianato de p-clorofenila a 0,49 M NaOH em água vs. dioxano 4:1; ◻, isotiocianato de p-clorofenila a 0,013 M NaOH em água vs. dioxano 4:1.

\underline{C} ($\lambda = 258$ nm para o isotiocianato de fenila e $\lambda = 266$ nm para o isotiocianato de p-clorofenila), compreende-se por que elas se apresentam de primeira ordem nas condições antes do máximo no perfil de pH (concentrações de OH^- menores), já que $k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] \ll k_{\text{H}}[\text{H}^+]$ e a aproximação do estado estacionário é válida, não havendo acumulação de \underline{I}^- . Para as cinéticas nas concentrações de OH^- após o máximo, a velocidade de protonação de \underline{I}^- pode ser inferior a de sua formação e a formação de \underline{C} deixaria de ser de primeira ordem (figura 21). No cálculo das constantes de pseudo primeira ordem, nessas condições, considerou-se a primeira parte linear da curva, evidentemente, sendo esta uma aproximação (figura 21).

Seguindo o esquema 3, obtem-se as equações cinéticas para o sistema proposto. Assim,

$$\frac{dC}{dt} = k_{\text{H}}[\text{H}^+][\text{I}^-] \quad (46-a)$$

quando $k_{\text{H}}[\text{H}^+] \gg k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]$, a aproximação do estado estacionário é válida para $[\text{I}^-]$ e

$$[\text{I}^-] = \frac{k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]}{k_{\text{H}}[\text{H}^+]} (\text{I}) \quad (46-b)$$

portanto,

$$-\frac{d\text{I}}{dt} = \frac{dC}{dt} = k_{\text{OH}}[\text{OH}^-][\text{I}] \quad (46-c)$$

quando $k_{\text{H}}[\text{H}^+] < k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]$ (após o máximo do perfil de pH), I^- começa a acumular-se no sistema e a aproximação do estado estacionário será válida no começo da reação de forma que $d\text{I}^-/dt \approx 0$, ainda que a concentração de I^- seja uma quantidade razoável; portanto,

$$[I_0] = [I] + \frac{k_{OH}[OH^-]}{k_H[H^+]} ([I] + [C]) \quad (46-d)$$

de onde,

$$[I] = \frac{k_H[H^+]}{k_{OH}[OH^-] + k_{OH}[OH^-]} ([I_0] - [C]) \quad (46-e)$$

e portanto,

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_H k_{OH} K_w}{k_H[H^+] + k_{OH}[OH^-]} ([I_0] - [C]) \quad (46-f)$$

logo,

$$k_{obs} = \frac{k_H[H^+] k_{OH}[OH^-]}{k_H[H^+] + k_{OH}[OH^-]} \quad (47-a)$$

Este tratamento prediz que os valores de k_{obs} antes do máximo devem ser estritamente de primeira ordem em relação ao aparecimento de C e de primeira ordem em relação a $[OH^-]$. Por outro lado, após o máximo esta última condição não acontece e a cinética apresenta desvios com respeito ao aparecimento de C quando a velocidade de acumulação de I^- seja razoável. Ambas as situações foram observadas e os valores de k_{obs} após o máximo foram calculados no início da reação, na parte linear do gráfico $\log(\%C)$ vs. tempo (figura 21).

Para estimar-se os valores de k_H e k_{OH} , inverte-se a equação (47-a) e deriva-se em relação à $[H^+]$ (47-b), considerando-se que no ponto em que a k_{obs} é máxima tem-se $k_H[H^+] = k_{OH}[OH^-]$ (velocidade de formação e destruição de I^- são iguais).

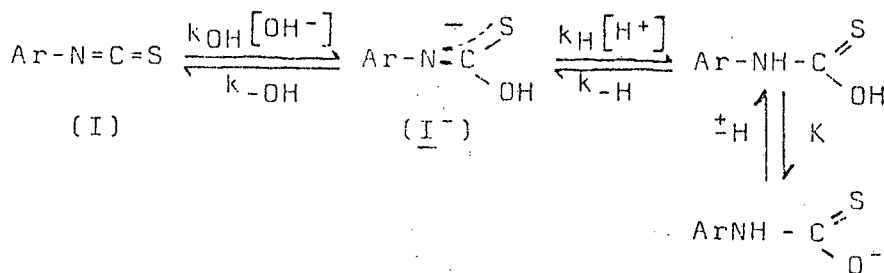
$$\log \frac{k_H}{k_{OH}} = 2 \text{ pH}_{max} - \text{p}K_w \quad (47-b)$$

Os valores calculados para o p-clorofenila isotiocianato ($\text{pH}_{\text{max}} = 13,2$) são $k_{\text{OH}} = 0,16 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{H}} = 4,12 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (figura 20).

A estimativa das constantes para o isotiocianato de fenila é mais incerta, considerando-se que a basicidade da solução é alta e que a concentração de prótons, segundo a função H^+ , é afetada pelos coeficientes de atividade da base e do ácido conjugado usado para determiná-la. A 1,66 M NaOH, a hidrólise do isotiocianato de fenila atinge k_{obs} máxima sendo as constantes estimadas $k_{\text{OH}} = 0,19 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{H}} = 5,72 \times 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

O valor de k_{H} ($5,72 \times 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) é muito alto comparado com outros valores para transferência protônica ($10^{13} - 10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ no gelo e $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na água) (78). Isso pode sugerir a inconsistência do mecanismo proposto.

Os valores de k_{OH} para ambos os compostos são similares aos calculados quando $k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] \ll k_{\text{H}}[\text{H}^+]$ (figura 22), sendo $k_{\text{OH}} = 0,14$ e $0,10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para p-cloro e fenilisotiocianato, respectivamente. Os desvios observados na curva calculada por esse método para o isotiocianato de fenila podem ser devidos ao problema da atividade do próton em soluções fortemente alcalinas (79). Porém, outros esquemas podem explicar a queda observada na curva do perfil do pH, por exemplo, a reversibilidade da formação do intermediário I^- (esquema 4).



Esquema 4

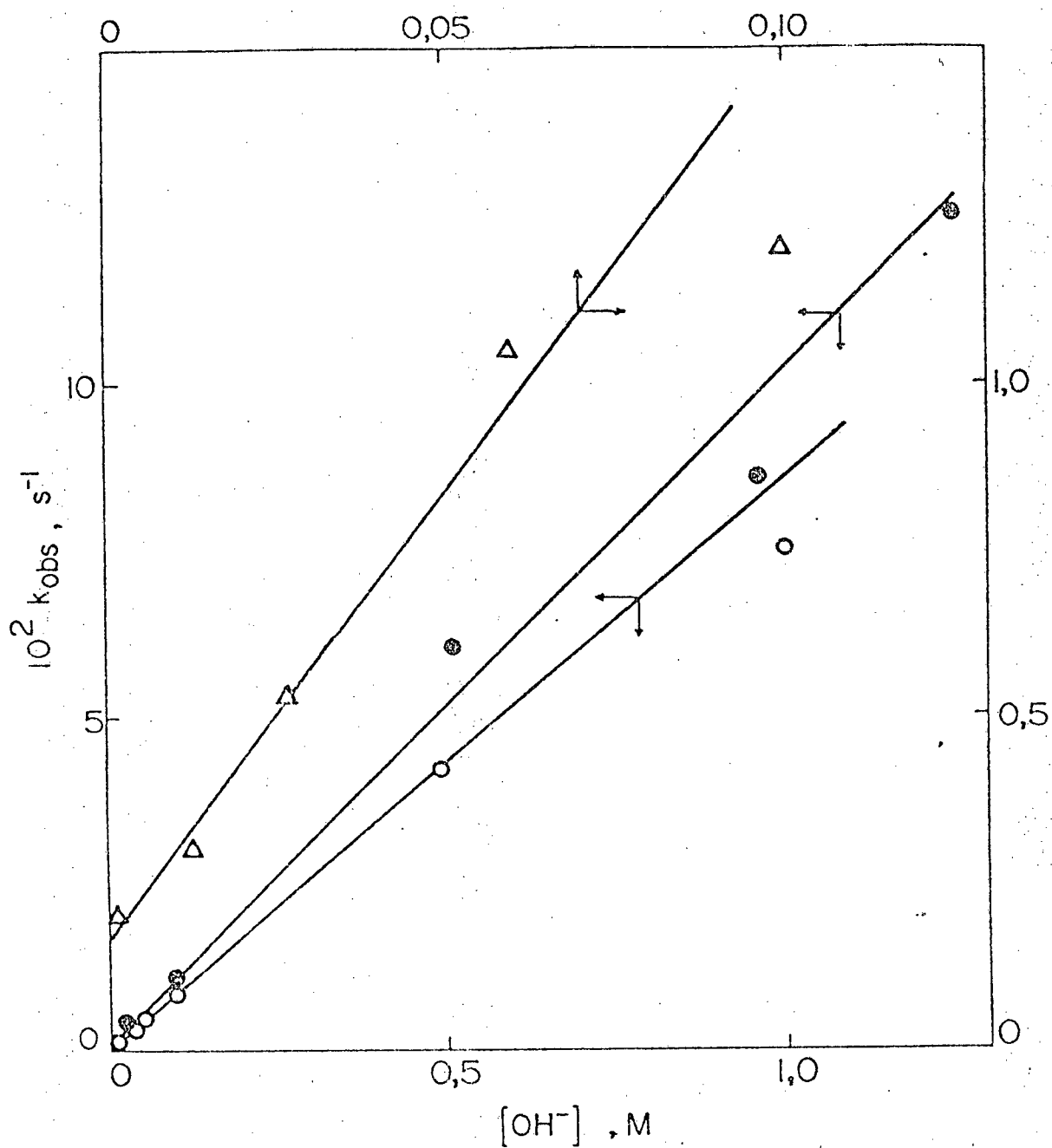


FIG. 22 - Constantes de segunda ordem para a hidrólise básica dos isotiocianatos a 25 °C.

\circ , isotiocianato de fenila em água-dioxano 4:1

\odot , isotiocianato de fenila em água.

Δ , isotiocianato de p-clorofenila em água-dioxano 4:1.

4.2 - Mecanismo de hidrólise básica de ésteres tionocarbâmicos

A hidrólise alcalina do N-etiltionocarbamato de etila (ETE) parece ocorrer com as características de um mecanismo $E_{1c}B$. As constantes de velocidade aumentam com a concentração de OH^- até atingir um platô com uma velocidade (76)(80) de $1,58 \times 10^{-3} s^{-1}$ e $pK_{a_{ap}} = 12,3$ a $100^\circ C$. A $25^\circ C$ o composto se dissocia reversivelmente com um $pK_a = 13,6$. Em contraposição, a hidrólise básica, a $100^\circ C$, do N,N-dimetiltionocarbamato de etila (DETE) (80), onde a ausência de hidrogênio α exclui a possibilidade do mecanismo $E_{1c}B$, não apresenta platô e a k_{obs} depende linearmente da OH^- .

Os N-feniltionocarbamatos de arila (47) são hidrolizados em meio básico por um mecanismo $E_{1c}B$. No caso dos N-feniltionocarbamatos de fenila e p-metoxifenila, foi também obtido um platô a alta basicidade.

Basicamente há quatro mecanismos possíveis para a hidrólise de ésteres (81), designados da seguinte maneira: AC^1 e AC^2 (quebra acil-oxigênio, mono e bimolecular), Al^1 e Al^2 (quebra alquil-oxigênio, mono e bimolecular, S_N2). É óbvio que pode existir catálise ácida ou básica com estes quatro mecanismos. Usa-se (82) A e B, respectivamente, para denominar os mecanismos catalisados por ácido e por base (ou não catalisados) (Ex.: A_{AC} - mecanismo catalisado por ácido com rompimento acil-oxigênio). Desse mecanismo possível os A_{AC2} e B_{AC2} são os mais comuns; porém, por interesse do presente trabalho, será discutido somente o B_{AC2} .

Sabe-se que as hidrólises básicas (saponificações) de ésteres simples são reações de segunda ordem (82), primeira ordem em relação ao éster e em relação à hidroxila

la, supondo-se haver um ataque nucleofílico do íon OH^- sobre o carbono carbonílico.

Na hidrólise básica de ésteres por um mecanismo $\text{B}_{\text{AC}}2$, o oxigênio do grupo carbonila adquire carga negativa no estado de transição e a hidrólise é acelerada por substituintes elétron-atraentes (ρ positivo).

Vários compostos que possuem $\text{H}-\alpha$, relativamente ácido, sofrem hidrólise alcalina via o mecanismo $\text{E}_{1\text{c}}\text{B}$ - eliminação monomolecular da base conjugada (41). Tal mecanismo foi postulado para ésteres carbâmicos onde o grupo que sai possui ácido conjugado de acidez tão baixa quanto a do etanol (31). Possuir $\text{H}-\alpha$ é requisito - mas não o suficiente - de um mecanismo $\text{E}_{1\text{c}}\text{B}$, pois há compostos que o possuem e sofrem hidrólise básica via $\text{B}_{\text{AC}}2$ (28).

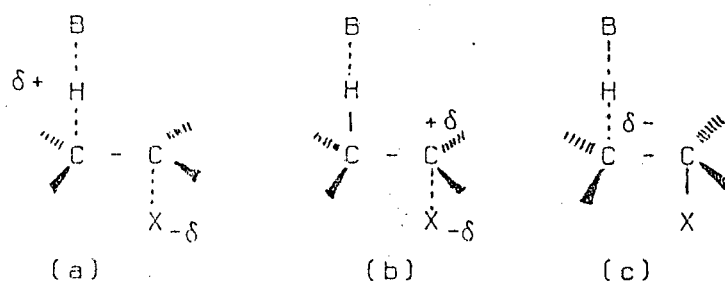
Há outros mecanismos de eliminação em que mais de uma ligação sofre mudança simultaneamente, tal como o processo de formação de olefinas em meio básico. Sob essas condições, um mecanismo denominado processo E_2 (eliminação bimolecular) opera para grande variedade de grupos que saem e de bases, apresentando cinética de segunda ordem.

O mecanismo $\text{E}_{1\text{c}}\text{B}$ pode ser também consistente com uma cinética de segunda ordem. Nesse caso é um mecanismo em duas etapas, no qual a abstração do próton é seguida por uma perda unimolecular do grupo que sai, a partir da base conjugada do substrato. Embora muitos sistemas foram examinados, esse mecanismo existe somente em poucos casos, e o mecanismo E_2 parece ser quase geral.

Num processo E_2 , as ligações $\text{C}-\text{H}$ e $\text{C}-\text{X}$ quebram-se simultaneamente, (XXXIV-a), mas a ruptura de uma ligação pode ser mais avançada que a da outra no estado de transição. Este pode chegar a assemelhar-se a um carbônio, (XXXIV-b), ou a um carbânio, (XXXIV-c), dependendo

do sincronismo do processo de quebra da ligação. No caso limite (XXXIV-b) e (XXXIV-c) chegam a ser intermediários nos mecanismos $E1$ e $E1cB$, respectivamente.

Pode-se visualizar as diferenças entre os mecanismos $E1cB$ e $BAC2$ usando-se os diagramas energia versus coordenadas de reação (figura 23). Considera-se o ataque do OH^- no mecanismo $BAC2$, como a etapa determinante com a formação de um intermediário tetraédrico altamente reativo (I^-). A decomposição do intermediário será rápida, com parada com sua formação. Um caso extremo poderia aconte-



(XXXIV)

cer quando I^- fosse tão instável que sua estrutura chegasse a ser I^+ . O mecanismo, nesse caso, transformar-se-ia num S_N2 .

Quando num mecanismo $E1cB$ os hidrogênios α são suficientemente ácidos, poder-se-á observar um mínimo, quando todo o reagente estiver em forma de base conjugada (B); a eliminação a partir de B para formar o intermediário I^- através de I^+ , na etapa determinante da reação, geralmente é seguida por uma decomposição rápida que impossibilita a detecção de I^- .

Os compostos carbonílicos são muito mais reativos que os tionocarbonílicos quando esses grupos são o centro da reação (83). O recobrimento do orbital $2p$ do carbono com o $3p$ do enxofre (ligação π) é menos eficiente que a ligação ($2p-2p$) da carbonila, devido ao peque-

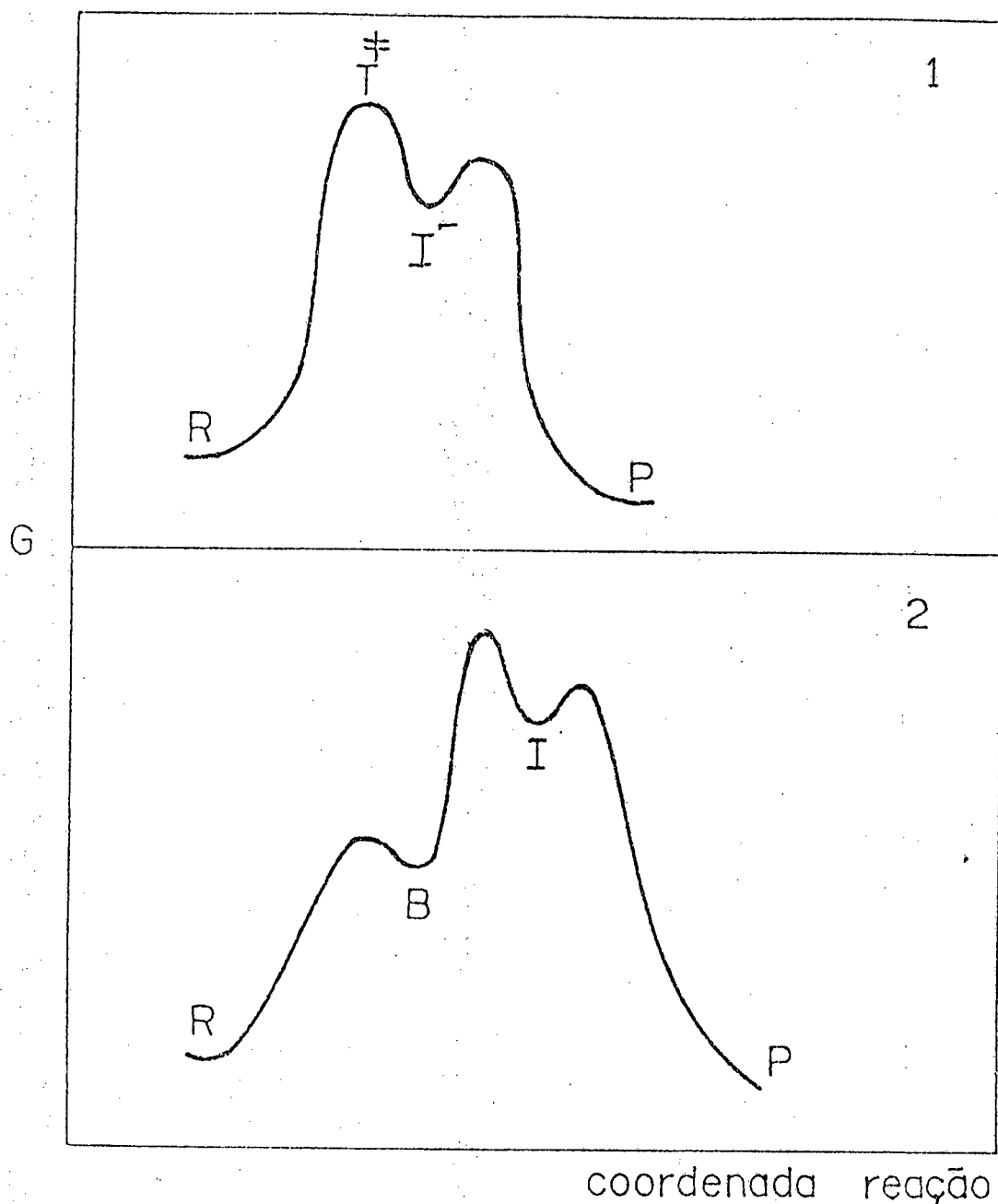


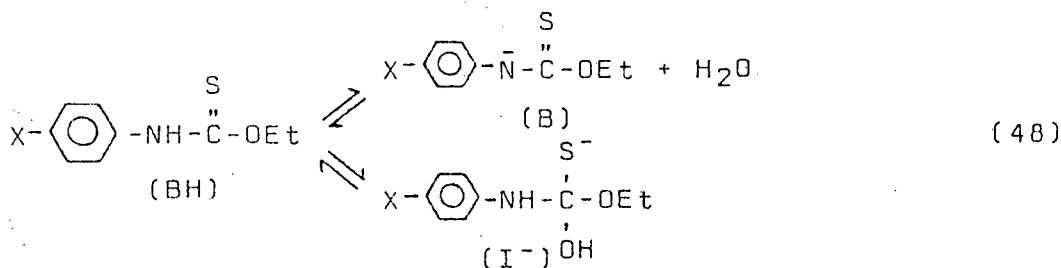
FIG. 23 - Diagrama energético vs. coordenada de reação para: 1) Mecanismo BAC_2 onde R, reagentes, I^\ddagger , estado de transição e I^- , intermediário tetraédrico; 2) Mecanismo E_{1cB} com pré-equilíbrio da base conjugada (B), seguido da etapa determinante com formação do intermediário I .

no valor da integral de recobrimento (84) na interação dos orbitais 2p e 3p. Os compostos tionocarbonílicos, nos quais o grupo C=S está ligado a um heteroátomo, são ainda mais estáveis (85); p.ex., tioamidas, devido ao átomo de nitrogênio (possuindo um par de elétrons solitário) estar diretamente ligado ao carbono da tiocarbonila. A interação do par de elétrons solitário com o grupo C=S resulta numa polarização no sentido de formar uma ligação mais estável (84) ($^+\delta_N \text{---} \text{C} \text{---} \text{S}^-\delta$).

Os valores das energias de ressonância (85) mostram que os tionoésteres são mais estabilizados por ressonância que os oxiésteres e que o enxofre tioacila suporta maior carga negativa que o átomo de oxigênio acila, se a parte tiólica ou alcóxida for a mesma. O oxigênio é consideravelmente mais efetivo como doador de elétrons que o enxofre e estabiliza melhor um íon carbônio quando em posição adjacente ao carbono ($-\overset{\curvearrowright}{\text{X}} - \text{C}^+$).

4.3 - Dissociação dos N-ariltionocarbamatos de etila

A dissociação do N-H ou a formação do intermediário I^- são duas alternativas que produziriam distintas espécies com uma constante K, mas com significados diferentes, já que num caso refere-se à ionização de um ácido BH (K_a) e noutra a um equilíbrio entre o substrato e um intermediário (I^-) - (48).



A correlação dos pK_a s a 25 °C dos N-ariltiono-carbamatos de etila com diferentes substituintes apresenta uma equação da forma (49) - (figura 24, Tabela X), onde a correlação para o substituinte p-NO₂ é melhor com $\bar{\sigma} = 1,28$ do que com $\sigma = 0,78$. Isso deve ser interpretado como consequência da conjugação da carga negativa sobre o nitrogênio com o grupo nitro eletrofílico. Grupos nucleofílicos, tal como p-OMe, que podem apresentar conjugação, são melhor correlacionados com os σ de Hammett. Assim, a base conjugada deve ser B e não I⁻. Considerando os valores dos pK_a s calculados cineticamente a 100 °C, pode-se observar que o decréscimo é praticamente constante para a série ATE_s estudada. A extrapolação dos pK_a s a 100 °C apresenta logicamente um maior erro, mas a curva de regressão calculada segue a equação (50), aproximadamente paralela à dos pK_a s a 25 °C.

$$pK_a (25 \text{ }^\circ\text{C}) = -1,24 \sigma + 10,80 \quad (49)$$

$$pK_a (100 \text{ }^\circ\text{C}) = -1,08 \sigma + 9,49 \quad (50)$$

Os valores dos pK_a s do ETE, a 25 e a 100 °C, são 13,6 e 12,3⁽⁸⁰⁾, o que produz valores extrapolados para o grupo etila de -2,25 e -2,59, calculados, respectivamente, pelas equações (49) e (50) - (figura 24) (estes valores não correspondem a σ de Hammett).

O valor de $\rho = 1,65$ para a sensibilidade da dissociação ácida dos ATE_s a 100 °C, expressada como $\log K_a$, sugere que a carga do ânion esteja parcialmente deslocada no grupo tionocarbamoila. Comparativamente os fenóis apresentam⁽⁵⁾ $\rho = 2,11$ para idêntico equilíbrio.

4.4 - Captura do intermediário

Uma das possibilidades de distinção entre os me

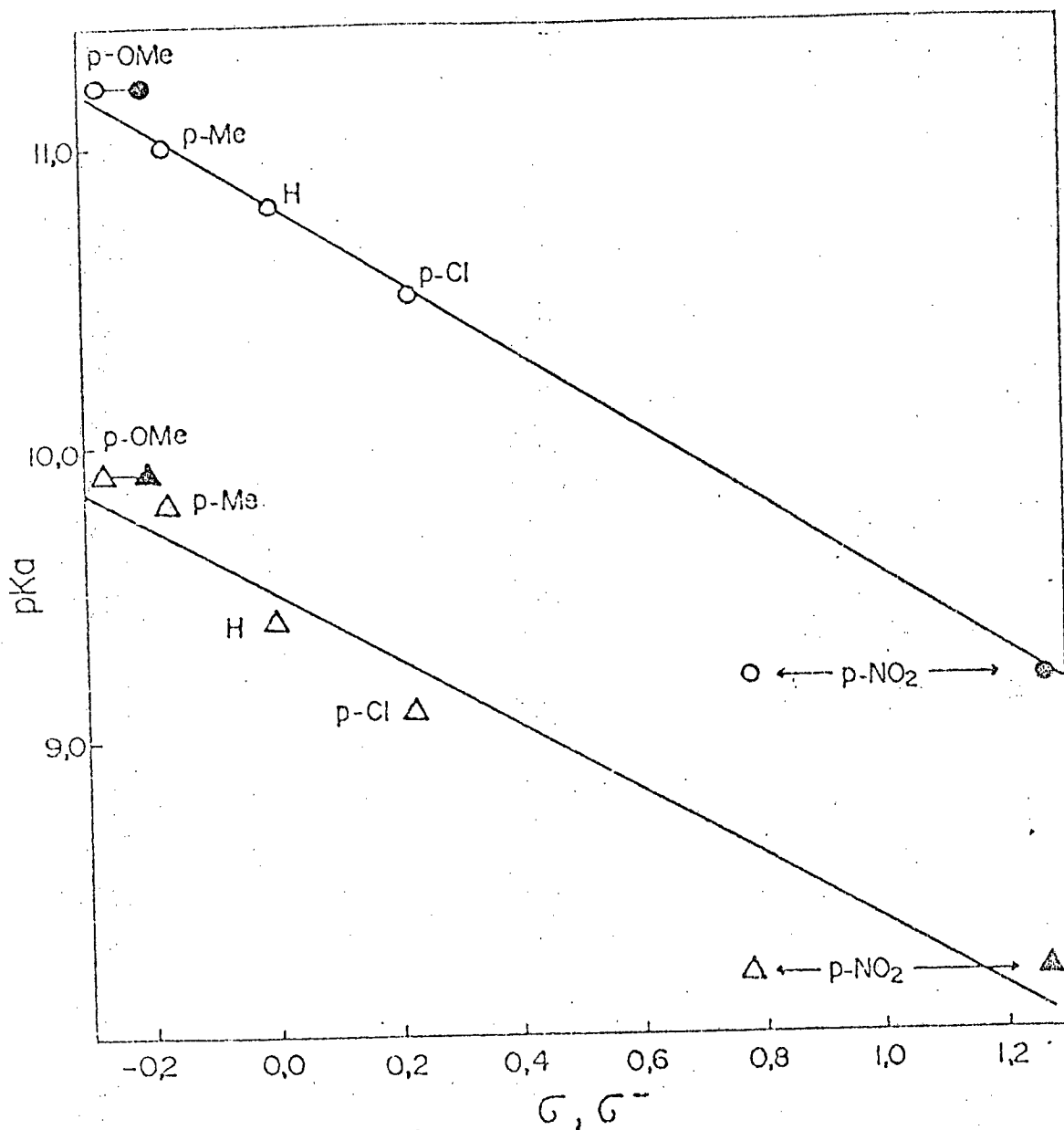


FIG. 24 - Relação entre pK_a s dos N-ariltionocarbamatos de e tila vs. σ de Hammett (símbolos vazios) e σ^- (símbolos cheios). \circ , pK_a s calculados por titulação potenciométrica a 25 °C. A linha de correlação segue a equação $pK_a = -1,24\sigma + 10,80$; Δ , pK_a s calculados das curvas k_{obs} vs. pH (figuras 8-12), a 100 °C. A linha de correlação segue a equação $pK_a = -1,08\sigma + 9,49$.

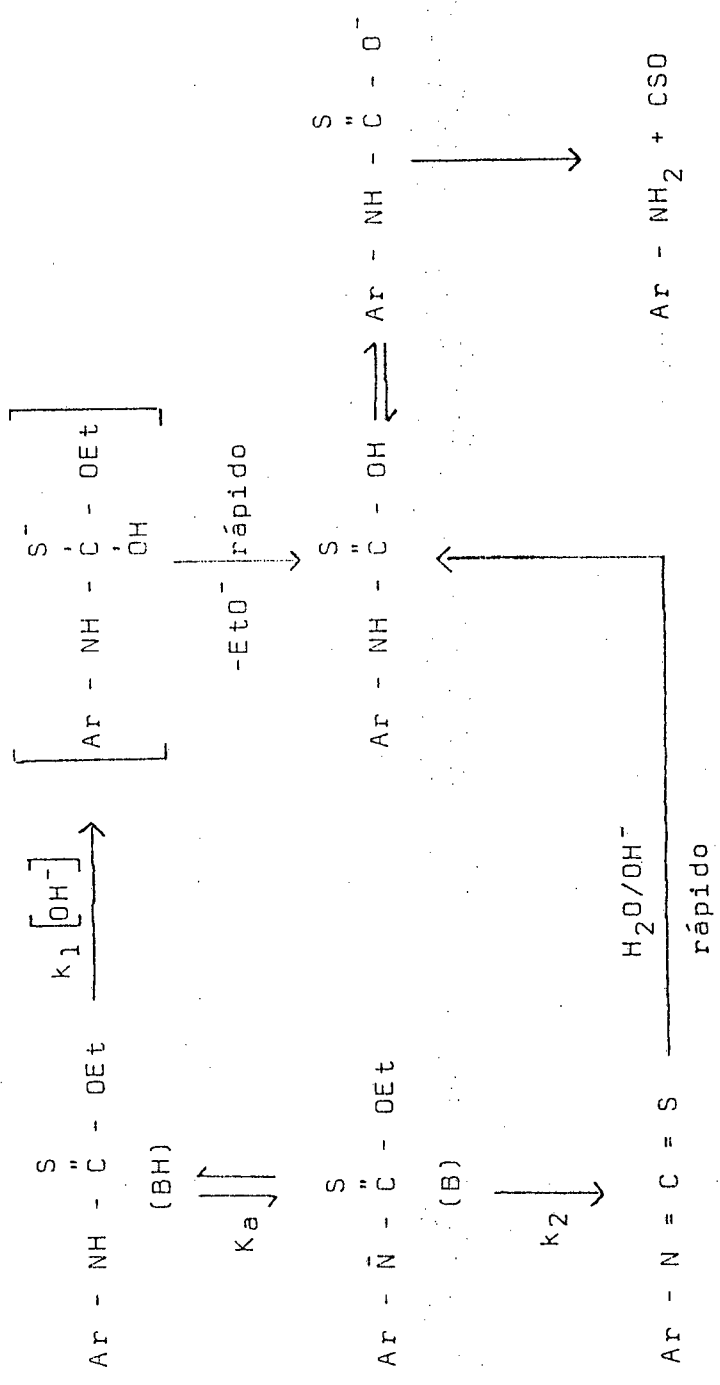
canismos $E_{1c}B$ e $B_{AC}2$ na hidrólise dos tionocarbamatos é a identificação ou captura do intermediário isotiocianato. Como já foi dito, a instabilidade desses compostos nas condições da reação impossibilita a primeira opção. Para fazer-se a captura é necessário efetuar-se a reação na presença de um composto (p.ex., etilamina) que rapidamente, reaja com o isotiocianato para produzir a tiouréia correspondente. Aplicou-se esse procedimento para a hidrólise do fenilTE em presença de etilamina, identificando-se a N-etil, N'-feniltiouréia entre os produtos da reação. A reação foi realizada a pH 8,2, medido a 25 °C, onde se observou um decréscimo de aproximadamente umas três vezes na constante de velocidade com respeito à reação em ausência da amina, possivelmente devido ao efeito de sua alta concentração (1,36 M) no meio reativo, ainda que a força iônica fosse mantida constante em ambos os casos. Por outro lado, a hipótese da etilamina atuar como nucleófilo sobre o fenilTE e produzir diretamente a tiouréia em questão, é pouco provável, considerando-se que a etilamina inibe a reação.

4.5 - Efeito de variações estruturais na hidrólise N-ariltionocarbamatos de etila.

Discutir-se-ão os efeitos cinéticos da variação dos substituintes no anel benzênico dos ATE_s como possível evidência do mecanismo a ser postulado para a hidrólise básica desses compostos. A partir do esquema 5 obtêm-se as equações das k_{obs} (51 e 52) para os dois mecanismos ($E_{1c}B$ e $B_{AC}2$) possíveis, que são cineticamente indistinguíveis.

$$E_{1c}B : k_{obs} = \frac{k_2 K_a}{K_a + [H^+]} \quad (51)$$

BAC2



Esquema 5

$$B_{AC2} : k_{obs} = \frac{k_1 K_w}{K_a + [H^+]} \quad (52)$$

Analisando a dependência das constantes k_2 e k_1 com respeito a σ (figura 25), obtêm-se duas equações (53 e 54), ambas, a princípio, consistentes com cada mecanismo

$$E_{1cB} : \log k_2 = -0,42 - 3,73 \quad (53)$$

$$B_{AC2} : \log k_1 = 1,22 - 0,91 \quad (54)$$

mo. Os grupos eletrofílicos, através de um mecanismo E_{1cB} , deveriam produzir um decréscimo de k_2 e um aumento de k_1 se a reação transcorrer pelo mecanismo B_{AC2} .

Foi postulado para a hidrólise alcalina de N-fenilcarbamatos de alquila ou fenila substituídos (XXXV, X=O), um mecanismo E_{1cB} até para grupos que saem com $pK_a \approx 16$ (31). Este limite do pK_a do grupo que sai decresce quando o N-substituinte é um grupo eletrofílico tal como acetila (28) comparado com o fenila. Neste caso, a quebra da relação $\log k_2 K_w/K_a$ (k_2 expressado como constante de segunda ordem) versus pK_a do grupo que sai produz-se a $pK_a = 10,5$. A mudança de β na equação de Bronsted, é considerada como critério da mudança do mecanismo. Isso depende, em parte, do N-substituinte. Para o fenila p-nitrofenila e acetila, os pontos são 16, 12,5 e 10,5, respectivamente (32). Esse critério parece ser razoável, considerando-se que a correlação dos derivados N-monosubstituídos coincide com a dos N,N-dissubstituídos (32).

Os N-feniltionocarbamatos de fenila substituídos (XXXV, X=S) apresentam uma relação de $\log k_2 K_w/K_a$ versus σ com um $\rho = 3,0$, praticamente igual à dos carbamatos análogos (XXXV, X=O) (31)(32)(29); portanto, seria de se esperar um ponto de quebra aproximado de $pK_a 16$, correspondente ao grupo etoxi dos compostos aqui estuda-

TABELA XIII - Constantes de velocidade na hidrólise básica de N-ariltionocarbamatos de etila a 100 °C ^a.

X	$k_{obs} \times 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ }^b$	$k_1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ }^c$	$\log k_2 K_a + 13 \text{ }^d$	$\log k_2 K_a + 14 \text{ }^e$
NO ₂	0,91	1,04	0,76	1,80
Cl	1,30	0,24	0,48	1,20
H	2,05	0,14	0,25	0,90
CH ₃	2,45	0,070	0,16	0,60
CH ₃ O	2,32	0,053	-	0,46

a - Exceto quando se indica.

b - Média das corridas no platô (figuras 8-12, Tabelas V-IX).

c - Calculado a partir da equação (52), considerando $pK_w(100 \text{ }^\circ\text{C}) = 12,26 \text{ }^{(63)}$ e $pK_a(100 \text{ }^\circ\text{C})$, segundo a Tabela X.

d - Para carbamatos análogos, a 25 °C - Referência (32).

e - $k_2 = k_{obs}$ (no platô), segundo a equação (51).

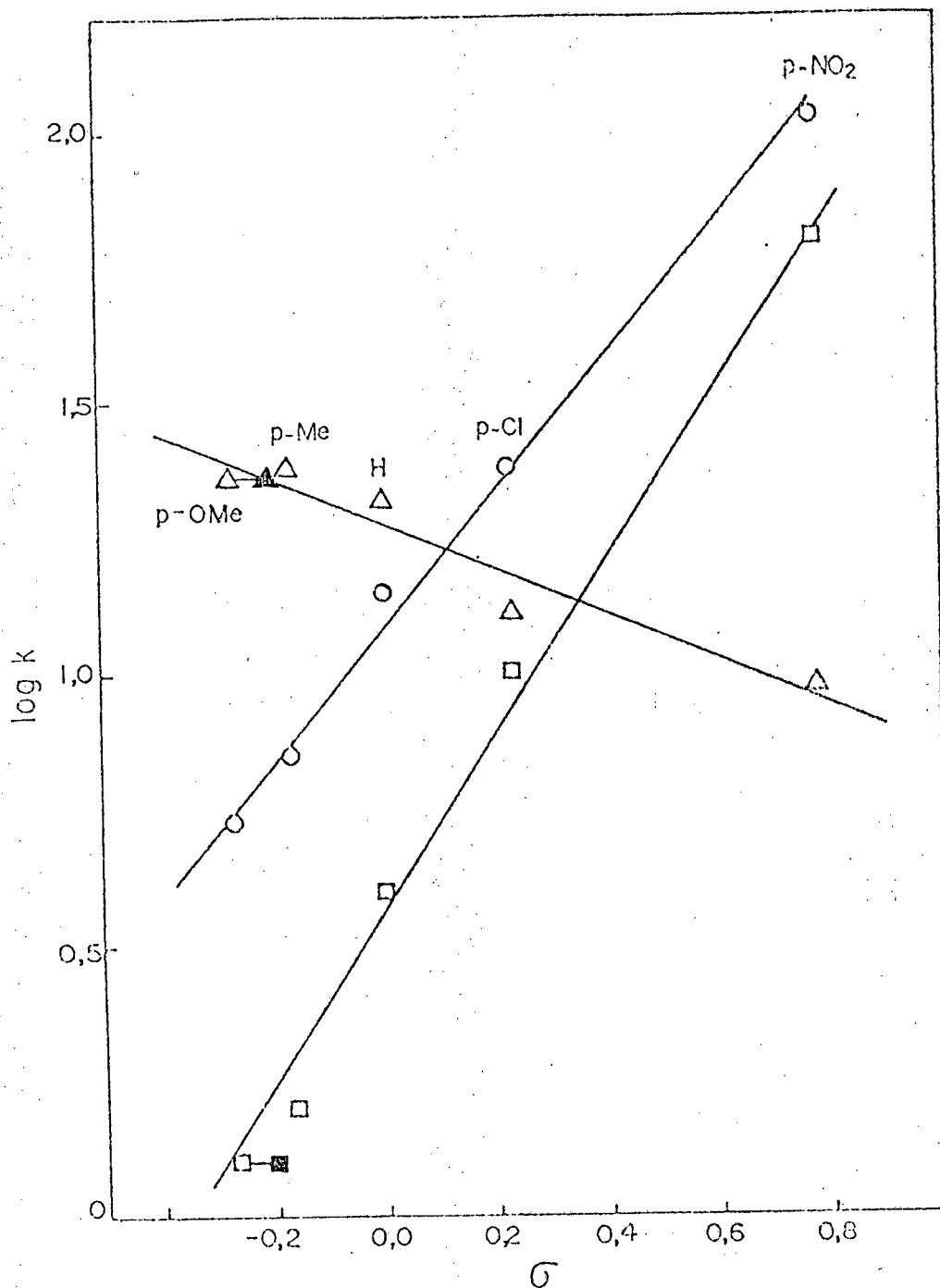
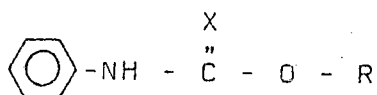


FIG. 25 - Relação entre $\log k$ vs. σ de Hammett para a hidrólise básica de N-ariltionocarbamatos de etila a 100 °C. - (Tabela XII)

- Δ $\log k_2 + 5$. A linha é teórica $\log k_2 = -0,42\sigma - 3,73$
 ○ $\log k_1 + 2$. A linha é teórica $\log k_1 = 1,22\sigma - 0,91$
 □ $\log K_a + 10$. A linha é teórica $\log K_a = 1,65\sigma - 8,4$
 Os símbolos cheios correspondem aos valores de σ .

dos.

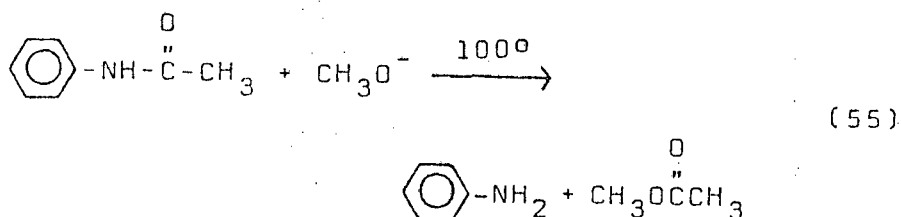
Comparando-se os valores de $\log k_2 K_a$ de N-aryl-carbamatos de fenila (32) com os compostos análogos estudados (figura 26), observa-se uma boa correlação linear ($\rho = 1,86$), sugerindo a existência de um paralelismo na variação dos respectivos estados de transição.



X = O, S; R = alquila ou fenila substituído

(XXXV)

A comparação dos ρ para a relação entre k_2 e k_1 versus σ é difícil de ser analisada, especialmente pela falta de dados que permitam a análise de k_2 para sistemas que reajam por mecanismo $E_{1c}B$ e onde são modificados sistematicamente os grupos unidos ao grupo ionizável. Poder-se-ia comparar com a hidrólise de acetanilidas substituídas (55) que são hidrolizadas por mecanismo $B_{AC}2$, com $\rho = 2,15$, sendo o pK_a do MeOH igual a 15,5 (86) e, portanto, o valor $\rho = 1,22$, encontrado para os ATE_s , assumindo-se um mecanismo $B_{AC}2$, é baixo (54).



Por último, pode-se considerar os dados obtidos para o ETE. Segundo raciocínio desenvolvido anteriormente, o grupo etila deveria favorecer uma quebra do mecanismo $E_{1c}B$ para pK_a_s de grupos que saem ainda maiores que 16, comparados com o fenila nos ATE_s . Considerando-se o va

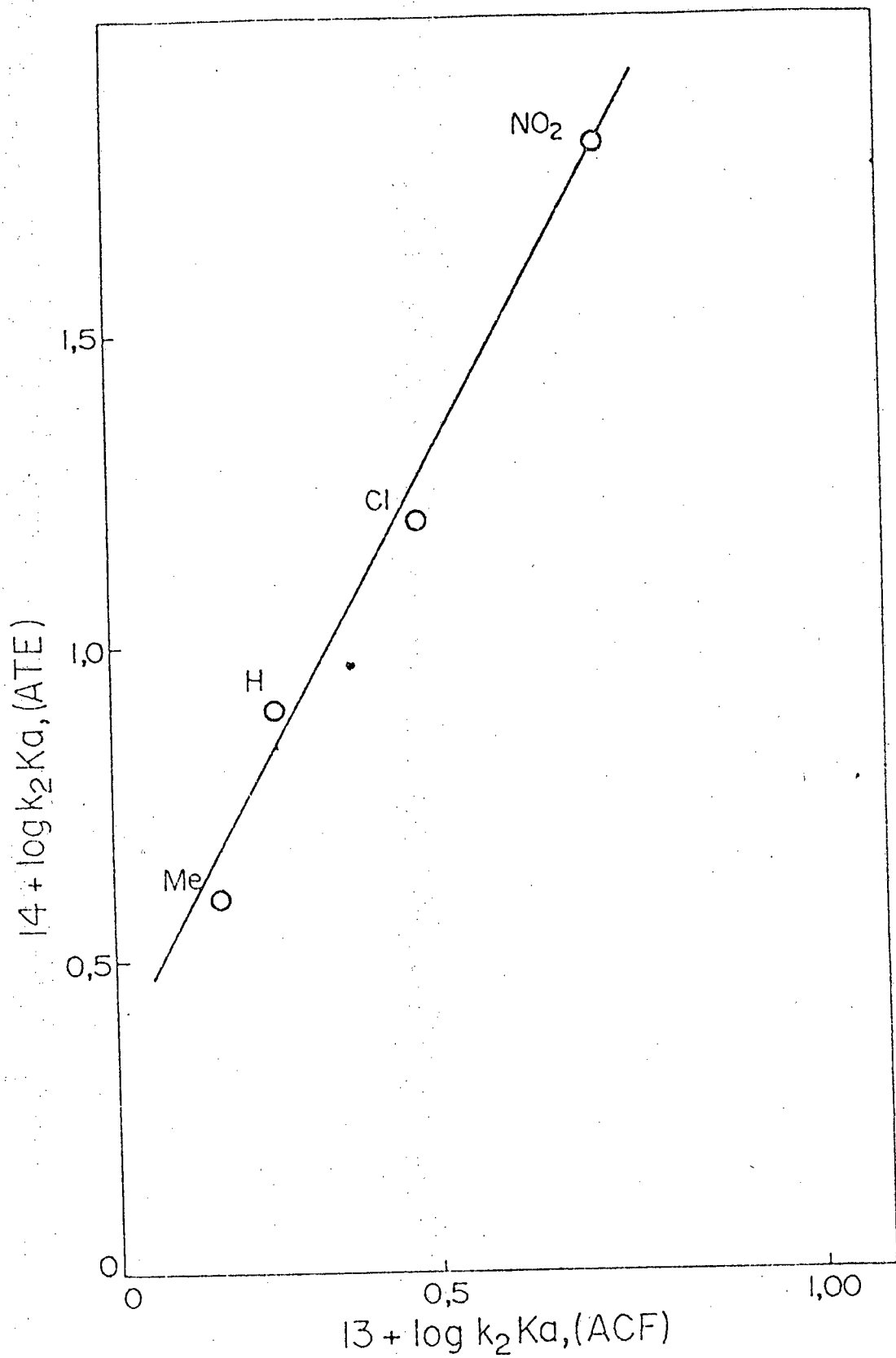


FIG. 26 - Relação entre as funções $\log k_2K_a$ dos N-aryl-carbamatos de fenila (ACF) e os N-aryltionocarbamatos de etila (ATE) - (TABELA XIII).

lor $-2,25$ como o valor de σ para o grupo etila, calculado da linha de regressão dos pK_a s versus σ (figura 25) para o ETE, pode-se calcular $k_2 = 1,64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, segundo a equação (53), em excelente acordo com o valor experimental (80) $1,58 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Por outro lado, calculando-se k_1 segundo a relação (54), usando-se o mesmo valor para σ , obter-se-á um valor de $1,76 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Observa-se que esse valor está mais próximo do valor experimental $2,3 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ encontrado para o DEME que do valor experimental corrigido do EME, considerando-se o $pK_w = 12,26$ (100°C) e $pK_a = 12,3$ (100°C) para a água e para o EME, respectivamente. O DEME é hidrolizado (80) através do mecanismo $B_{AC}2$.

Todos os pontos discutidos sugerem que a hidrólise de N-ariltionocarbamatos de etila ocorra por um mecanismo $E_{1c}B$.

BIBLIOGRAFIA

- (1) HAMMETT, L.P. Physical organic chemistry: reactions rates, equilibria and mechanism. London, McGraw Hill, 1970.
- (2) LEFFLER, J. & GRUNWALD, E. Rates and equilibria of organic reactions. New York, John Wiley & Sons, 1963.
- (3) EXNER, O. The Hammett equation - the present position. In: CHAPMAN, N.B. & SHORTER, J. Ed. Advances in linear free energy relationships. London, Plenum Press, 1972. cap. 1.
- (4) PRICE, C.C. & LINCOLN, D.C. The rates of saponification of ethyl m- and p-toluato and m- and p-tert-butylbenzoate. J. Am. Chem. Soc., 73: 5836-8, 1951.
- (5) JAFFÉ, H.H. A reexamination of the Hammett equation. Chem. Rev., 53: 191-261, 1953.
- (6) EABORN, C.; EASTMOND, R.; WALTON, D.R.M. J. Chem. Soc., 752 (1970) e 127 (1971).
- (7) TAFT, Jr.; R.W. et alii. The effects of polarization and conjugation on the mesomeric order. J. Am. Chem. Soc., 81: 5352-61, 1959.
- (8) BAMFORD, C.H.; JENKINS, A.D.; JOHNSTON, R. Patterns of free-radical reactivity. Trans. Faraday Soc., 55: 418-32, 1959.

- 113
- (9) MILLER, Jr.; W.T. & BERNSTEIN, J. The relative reactivities of some substituted benzyl fluorides. J. Am. Chem. Soc., 70: 3600-4, 1948.
- (10) FUCHS, R. & CARLTON, D.M. Multiple effects in the solvolysis and thiosulfate reactions of 4-substituted α -chloro-3-nitrotoluenes. J. Org. Chem., 27: 1520-3, 1962.
- (11) SWAIN, C.G. & LANGSDORF, Jr., W.P. Concerted displacement reactions. II. Meta- and para substituent effects as evidence for a unity of mechanism in organic halide reactions. J. Am. Chem. Soc., 73: 2813-19, 1951.
- (12) HAMMETT, L.P. Effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives. J. Am. Chem. Soc., 59: 96-103, 1937.
- (13) McDANIEL, D.H. & BROWN, H.C. Extended table of Hammett substituent constants based on the ionization of substituted benzoic acids. J. Org. Chem., 23: 420-7, 1958.
- (14) OKAMOTO, U. & BROWN, H.C. Quantitative treatment of electrophilic reactions of aromatic derivatives. J. Org. Chem., 22: 485-94, 1957.
- (15) BUNNETT, J.F. et alii. Comparative activation of nucleophilic substitution in 4-substituted-2-nitrochlorobenzenes. J. Am. Chem. Soc., 75: 642-5, 1953.
- (16) SYKES, P. The search for organic reaction pathways. London, Longman, 1972.

- (17) TAFT, R.W. Separation of polar, steric, and resonance effects in reactivity. In: NEWMAN, M.S. Ed. Steric effects in organic chemistry. London, John Wiley & Sons, 1956.
- (18) BENDER, M.L. Oxygen exchange as evidence for the existence of an intermediate in ester hydrolysis. J. Am. Chem. Soc., 73: 1626-9, 1951.
- (19) GOERING, H.L.; RUBIN, T.; NEWMAN, M.S. Steric effects. III. Alkaline saponification of methyl 2,6-dimethylbenzoates. J. Am. Chem. Soc., 76 : 787-91, 1954.
- (20) DePUY, C.H. & BISHOP, C.A. Electronic effects in elimination reactions. IV. Elimination of β -phenyl derivatives in tert-butyl alcohol. J. Amer. Chem. Soc., 82: 2532-5, 1960.
- (21) KOEHLER, K.; SANDSTROM, W.; CORDES, E.H. The mechanism of hydrolysis and aminolysis of Schiff bases. J. Am. Chem. Soc., 86 (12): 2413-19, 1964.
- (22) KERSHAW, D.N. & LEISTEN, J.A. Alkyl-oxygen fission in ethyl carboxylates. Proc. Chem. Soc., 84 , 1960.
- (23) ANDERSON, B.M. & JENKS, W.P. The effect of structure on reactivity in semicarbazone formation. J. Am. Chem. Soc., 82: 1773-7, 1960.
- (24) HOLMQUIST, B. & BRUICE, T.C. The carbanion (E_{1cB}) mechanism of ester hydrolysis. I. Hydrolysis of malonate esters. J. Am. Chem. Soc., 91 (11) : 2993-3002, 1969.

- (25) DITTERT, L.W. & HIGUCHI, T. Rates of hydrolysis of carbamate and esters in alkaline solution. J. Am. Chem. Soc., 52 (9): 852-7, 1963.
- (26) HOLMQUIST, B. & BRUICE, T.C. The carbanion mechanism of ester hydrolysis. II. O-nitrophenyl α -ciano- and α -dimetilsulfonioacetate esters. J. Am. Chem. Soc., 91 (11): 3003-9, 1969.
- (27) BRUICE, T.C. et alii. Aminolysis of esters. IX. The nature of the transition states in the aminolysis of phenyl acetates. J. Am. Chem. Soc., 92 (5): 1370-8, 1970.
- (28) BERGON, M. & CALMON, J.P. Hydrolyse alcaline de N-acetyl-carbamates. Changement de mécanisme lié à la nature du groupe ester. Bull. Soc. Chim. France, (5-6): 797-802, 1976.
- (29) DITTERT, W.L. The kinetics and mechanisms of the base catalyzed hydrolysis of organic carbamates and carbonates. Dissertation Abstr., 22, 1837-8, 1961.
- (30) WILLIAMS, A. Alkaline hydrolysis of substituted phenyl N-phenylcarbamates. Structure-reactivity relationships consistent with an E₁cB mechanism. J. Chem. Soc. Perkin II, : 808-12, 1971.
- (31) _____. Participation of an elimination mechanism in alkaline hydrolysis of alkyl N-phenylcarbamates. J. Chem. Soc. Perkin II, (9): 1244-7, 1973.
- (32) HEGARTY, A.F. & FROST, L.N. Elimination-addition mechanism for the hydrolysis of carbamates. Trapping of an isocyanate intermediate by an o-amino group. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, (12) : 1719-28, 1973.

- (33) LYNN, K.R. Kinetics of base-catalysed hydrolysis of urea. J. Phys. Chem., 69 (2): 687-9, 1965.
- (34) JOHNSON, S.L. & MORRISON, D.L. Kinetics and mechanism of decarboxylation of N-arylcabamates. Evidence for kinetically important zwitterionic carbamic acid species of short lifetime. J. Am. Chem. Soc., 94 (4): 1323-34, 1971.
- (35) CAPLOW, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. J. Am. Chem. Soc., 90 (24): 6795 - 6803, 1968.
- (36) POCKER, Y.; DAVISON, B.L.; DEITS, T.L. Decarboxylation of monosubstituted derivatives of carbonic acid. Comparative studies of water - and acid - catalyzed decarboxylation of sodium alkyl carbonates in H₂O and D₂O. J. Am. Chem. Soc., 100 (11): 3564-7, 1978.
- (37) BENDER, M.L. & THOMAS, R.J. The concurrent alkaline hydrolysis and isotopic oxygen exchange of a series of para substituted acetanilides. J. Am. Chem. Soc., 83: 4183-9, 1961.
- (38) HINE, J. Physical organic chemistry. New York, McGraw-Hill, 1962.
- (39) CHRISTENSON, I. Alkaline hydrolysis of some carbamic acid esters. Acta Chem. Scand., 18 (4):905-22, 1964.
- (40) BRUICE, T.C. & MAYAHI, M.F. The influence of the leaving tendency of the phenoxy group on the aminolysis and hydrolysis of substituted phenol acetates. J. Am. Chem. Soc., 82: 3067-71, 1960.

- (41) PRATT, R.F. & BRUICE, T.C. The carbanion mechanism (E_{1cB}) of ester hydrolysis. III. Some structure-reactivity studies and the ketene intermediate. J. Am. Chem. Soc., 92 (20): 5956-64, 1970.
- (42) BROWN, H.C. & OKAMOTO, Y. Electrophilic substituent constants. J. Am. Chem. Soc., 80: 4979-87, 1958.
- (43) BRUICE, T.C. & BENKOVIC, S.J. The compensation in ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger accompanying the conversion of lower nucleophilic displacement reactions to higher order catalytic processes. The temperature dependence of the hydrazinolysis and imidazole-catalyzed hydrolysis of substituted phenyl acetates. J. Am. Chem. Soc., 86: 418-26, 1964.
- (44) ARNOLD, R.G.; NELSON, J.A.; VERBANC, J.J. Recent advances in isocyanate chemistry. Chem. Revs., 57: 47-76, 1957.
- (45) HEGARTY, A.F. & FROST, L.N. Isocyanate intermediates in E_{1cB} mechanism of carbamate hydrolysis. J. C. S. Chem. Comm.; 500-1, 1972.
- (46) KIRK, K.L. & COHEN, L.A. Intramolecular aminolysis of amides. Effects of electronic variation in the attacking and leaving groups. J. Am. Chem. Soc., 94 (23). 8142-7, 1972.
- (47) SARTORE, G.; BERGON, M.; CALMON, J.P. Mecanisme E_{1cB} : Hydrolyse de phenylthionocarbamates de phenyle. Tetrahedron letters, (36): 3133-4, 1974.
- (48) BRUICE, T.C. et alii. Hydroxyl-group catalysis. II. The activity of the hydroxyl group of serine. The nucleophilicity of alcohols and the case of hydrolysis of their acetyl esters as related to their pK_a 's. Biochemistry, 1 (1): 7-12, 1962.

- (49) TOBIAS, P.S. & KÉZDY, F.J. The alkaline hydrolysis of 5-nitrocoumaranone. A method for determining the intermediacy of carbanions in the hydrolysis of esters with labile protons. J. Am. Chem.Soc., 91 (18): 5171-3, 1969.
- (50) ASSONY, S.J. The chemistry of isothiocyanates. In: KHARASCH, N. Ed. Organic sulfur compounds. Oxford, Pergamon Press, 1961. v.1, cap. 28.
- (51) MARCH, J. Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure. Tokyo, McGraw-Hill, 1974.
- (52) BEARD, C.I. & BAILEY, B.P. Microwave spectrum and structure of isothiocyanic acid. J. Chem.Phys., 15: 762, 1947.
- (53) JONES, L.H. & BADGER, R.M. Infrared spectrum and molecular structure of isothiocyanic acid. J. Chem. Phys., 18: 1511-12, 1950.
- (54) PESTEMER, M. & LITSCHAUER, B. Ultraviolet absorption of the mustard oil and thiocyanate groups. Monatsh, 65: 239-44, 1935.
- (55) WELLER, L.E.; BALL, C.D.; SELL, H.M. Benzylamine as a reagent for the characterization of isothiocyanates. J. Am. Chem. Soc., 74: 1104-5, 1952.
- (56) SCHNEIDER, W. & WREDE, F. VI. Addition of phenol to mustard oils. Ber., 47: 2038-43, 1914.
- (57) VIAN, A. & OCON, J. Elementos de engenharia química (Operações básicas). Madrid, Aguilar, 1952.
- (58) SHAW, D.J. Introdução à química dos colóides e de superfícies (tradução do original por Juergen Maar). São Paulo, Edgard Blücher, 1975.

- (59) GLEMOBTSKII, A.V.; SHUBOV, L.Y.; LIVSHITS, A.K. Selectivity of dialkylthionocarbamate action during sulfide flotation. Tsvet. Metal., 41 (7): 11-4, 1968.
- (60) GUREVICH, S.M. et alii. Collection of research on the concentrationability of non-ferrous metal ores. Tsvetmetinformatsya, 1965. p. 124.
- (61) APLAN, F.F. Use of flotation process for desulfurization of coal. In: WHEELLOCK, T.D. Ed. Coal disulfurization (Chemical and physical methods). Washington, ACS symposium series 64, 1977.
- (62) STAHL, R.W. Thin-layer chromatography. Berlin, Springer-Verlag, 1969. Section C, p. 52.
- (63) LANGE's Handbook of Chemistry. 11 2d. New York, McGraw-Hill, 1973.
- (64) DAINS, F.B.; BREWSTER, R.Q.; OLANDER, C.P. Phenyl isothiocyanate. In: Organic synthesis coll. : 447, 1948. v. 1.
- (65) VAN DE KERK, G.J.M. & PLUYGERS, C.W. p-chlorophenyl isothiocyanate (isothiocyanic acid, p-chlorophenyl ester). Org. Syntg. Coll., 194. v. 45. p. 18-21.
- (66) BROWNE, D.W. & DYSON, G.M. Inhibitory effect of substituents in chemical reactions. II. Reactivity of the isothiocyano group in substituted aryl thiocarbimides. J. Chem. Soc., 3285-308, 1931.
- (67) BOST, R.W. & ANDREWS, E.R. Sulfur studies. XIX. Alkyl esters of phenylthiocarbamic acid. J. Am. Chem. Soc., 65: 900-1, 1943.

- (68) MULL, Robert P. Thionocarbanilates with anthelmintic activity. J. Am. Chem. Soc., 77: 581-3, 1955.
- (69) BURROWS, A.A. & HUNTER, L. The associating effect of the hydrogen atom. Part XV. The S-H-N bond. Esters of thion and dithio-carbamic acids. J. Chem. Soc.: 4118-22, 1952.
- (70) COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. New York, Academic Press, 1964.
- (71) SAKAI, S. et alii. A convenient method for the preparation of aryl and alkyl isothiocyanates using amines, carbon disulfide, and a Grignard reagent. Bull. Chem. Soc. Japan, 48 (10): 2981-2, 1975.
- (72) CIOLA, R. Introdução à cromatografia em fase gasosa. São Paulo, E. Blücher, 1973.
- (73) VOGEL, A.I. Química orgânica: Análise orgânica qualitativa. 3. ed. Rio de Janeiro, Livro Técnico, 1971. v. 2, p. 449.
- (74) SCHUPP, III. Orion Edwin. Technique of organic chemistry: gas chromatography. New York, Interscience, 1968. v. 13.
- (75) MEYERS, C.H. Absorption spectrometric and gas chromatographic studies of analytical methodology for the determination of certain amines. Doctoral Dissertation, Wayne State University, Detroit-Michigan, 1976. p. 78.
- (76) SANCHEZ, M.N.M. Estudo cinético de hidrólise do etil-monotionocarbamato de etilo. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1977. p. 12-7.

- (77) HARNED, H. & EMBREE, N.D. The temperature variations of ionization constants in aqueous solutions. J. Am. Chem. Soc., 56: 1050-3, 1934.
- (78) FENDLER, J.H. & PEREZ, J.R.E. Ultrafast excited-state proton transfer in reversed micellas. J. Am. Chem. Soc., 100 (7): 2234-6, 1979.
- (79) COETZEE, J.F. & RITCHIE, C.D. Solute-solvent interactions. New York, Marcel Dekker, 1969.
- (80) LOBATO, C.M.L. Mecanismos de hidrólise do etiltionocarbamato de etila. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1978.
- (81) ALDER, R.W.; BAKER, R.; BROWN, J.M. Mechanism in organic chemistry. London, Interscience, 1970.
- (82) GOULD, E.S. Mechanism and structure in organic chemistry. New York, Holt, Rinehart and Winston and Company, 1960.
- (83) COMPAIGNE, E. Thioketones. In: PATAI, S. Ed. The chemistry of the carbonyl group. London, Interscience, 1966. cap. 17.
- (84) MCKENZIE, S. Thiocarbonyls, selenocarbonyls and telurocarbonyls. In: REID, D. Ed. Organic compounds of sulphur, selenium and tellurium. London, Burlington House, 1970. cap. 5.
- (85) JANSSEN, M.J. Thiolo, thiono and dithio acids and esters. In: PATAI, S. Ed. The chemistry of carboxylic acids and esters. London, Interscience, 1969. cap. 15.

- (86) BALLINGER, F. & LONG, A. The ionization constant of alcohols and acids of some substituted methanols and related compounds. J. Am. Chem. Soc., 82: 795, 1960.