

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

ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE DO ETILMONO
TIONOCARBAMATO DE ETILO

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

MARIA DE NAZARÉ DE MATOS SANCHEZ

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
OUTUBRO - 1977

Ao meu esposo Ricardo, pelo in
centivo e colaboração durante
a realização deste trabalho
e aos nossos gêmeos Fernanda e
Ricardo.

ÉSTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE FÍSICO-QUÍMICA, E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.

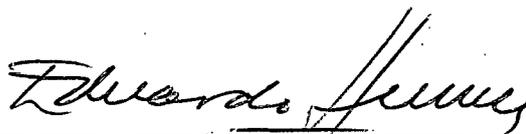


PROF. EDUARDO HUMERES ALLENDE, Ph.D.
ORIENTADOR

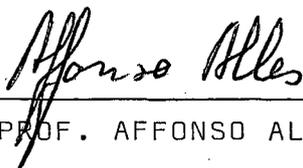


PROF. JOHN DALE GAULT, Ph.D.
COORDENADOR

A EXAMINADORA:



PROF. EDUARDO HUMERES ALLENDE, Ph.D.



PROF. AFFONSO ALLES, Ph.D.



PROF. JOHN DALE GAULT, Ph.D.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Eduardo Humeres Allende pela orientação segura e paciente;
- Aos Professores Oswaldo de Oliveira Maciel e José Américo Bernardes, pelo empréstimo do espectrofotômetro UV;
- Ao Departamento de Química da UFSC;
- À CAPES;
- E a todos que de alguma forma colaboraram para o término deste trabalho.

R E S U M O

O estudo cinético da hidrólise do etilmonotionocarbamato de etilo (EME) tem sido efetuado a 100 °C na faixa desde $-H_0$ 2,43 até pH 12.

A reação é de pseudo-primeira ordem e foi seguida espectrofotometricamente a 242 nm.

O perfil de pH pode-se considerar dividido em três regiões: região de catálise ácida, região de catálise básica e região de hidrólise espontânea. Para as corridas correspondentes à região de hidrólise ácida e básica específica utilizou-se HCl e NaOH, respectivamente, sendo o pH corrigido considerando $pK_w(1000) = 12,32$. Para as corridas em que se utilizaram tampões o pH foi corrigido através da equação $pK_a = 2pH + \log C(1-\alpha)$. Os valores de k_{obs} nestas corridas foram extrapolados à concentração zero do tampão.

Na região de catálise ácida específica a hidrólise parece ocorrer através de um mecanismo A_1 com a constante de ionização $K_1 = 0,78 M$ e com uma constante de velocidade de formação de produtos a partir do ácido conjugado $k_H = 1,44 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$. Na região de catálise básica, quando a concentração de NaOH é maior que 0,4 M, obtém-se um platô no qual pode-se calcular os parâmetros de ativação obtendo-se $\Delta S^\ddagger = -20,7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ K^{-1}$; $E_a = 20,3 \text{ Kcal mol}^{-1}$ e $k_{250} = 6,31 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$. A constante de ionização e a constante de velocidade de catálise básica específica obtidas foram $K_2 = 1,18 \times 10^{-11} M$ e $k_{OH} = 5,91 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$, respectivamente, postulando-se um mecanismo E_{1cB} para a hidrólise básica específica. Entre os pH's 3 e 7 obteve-se uma região plana no perfil que corresponde à hidrólise espontânea, com uma constante de velocidade da reação igual a $k_N = 3,08 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$.

Foi constatada a existência de catálise geral tendo as constantes catalíticas gerais ácida e básica dos tampões succinato os valores $k_{BH} = 9,80 \times 10^{-7} M^{-1} \text{ seg}^{-1}$ e $k_B = 2,18 \times 10^{-6} M^{-1} \text{ seg}^{-1}$, carbonato $k_{BH} = 1,00 \times 10^{-4} M^{-1} \text{ seg}^{-1}$ e $k_B = 4,20 \times 10^{-4} M^{-1} \text{ seg}^{-1}$ e para o bórax foram estimados os valores $k_{RH} = \text{nulo}$ e $k_R = 1,54 \times 10^{-4} M^{-1} \text{ seg}^{-1}$.

A B S T R A C T

The kinetic study of hydrolysis of N-ethyl-O-ethyl monothionocarbamate (EME) has been done at 100 °C in the region from $-H_0' 2,43$ up to pH 12.

The reaction is pseudo first order and was followed spectrophotometrically at 242 nm.

The pH profile can be considered divided in three regions: acid catalysis, basic catalysis and spontaneous hydrolysis. For the runs corresponding to the acid and basic specific hydrolysis region HCl and NaOH were used respectively, the pH being corrected considering $pK_w(1000) = 12,32$. For the buffered runs the pH was corrected through the equation $pK_a = 2pH + \log C(1-\alpha)$. The values of k_{obs} for these runs were extrapolated to zero buffer concentration.

In the acid specific catalysis region the hydrolysis seems to occur through the A_1 mechanism with an ionization constant $K_1 = 0,78$ M and with a rate constant of products formation from the conjugated acid $k_H = 1,44 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$. In the basic specific catalysis region when the NaOH concentration is larger than 0,4 M there is a plateau where the activation parameters are $\Delta S^\ddagger = -20,7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$, $E_a = 20,3 \text{ Kcal mol}^{-1}$ and $k_{250} = 6,31 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$. The ionization constant and the rate constant for the basic specific catalysis is $K_2 = 1,18 \times 10^{-11}$ M and $k_{OH} = 5,91 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$, respectively. A E_{1cB} mechanism for the basic specific hydrolysis have been postulated. Between pH 3 to 7 the profile shows a plane region that correspondsto the spontaneous hydrolysis with a rate constant $k_N = 3,08 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$.

General catalysis was observed where the general acid and basic catalytic constants of succinate are $k_{BH} = 9,80 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ and $k_B = 2,18 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$; carbonate $k_{BH} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ and $k_B = 4,20 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ and for the bórax have been estimated the values $k_{BH} = \text{nulo}$ and $k_B = 1,54 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$.

I N D I C E

<u>CAPÍTULO I</u>	- INTRODUÇÃO	1
	1.1 - Nomenclatura	1
	1.2 - Obtenção	3
	1.3 - Aplicações atuais e possíveis aplica- ções futuras	4
	1.4 - Finalidade da tese	6
<u>CAPÍTULO II</u>	- PARTE EXPERIMENTAL	7
	2.1 - Reagentes e equipamentos	7
	2.2 - Etil xantato de potássio	9
	2.3 - Medidas e correção dos pH's. Método de extrapolação do pKa (100°C).....	12
	2.4 - Cinética	17
	2.5 - Análise de produtos	24
<u>CAPÍTULO III</u>	- RESULTADOS	26
	3.1 - Perfil de pH	26
	3.2 - Hidrólise a concentrações altas de NaOH	30
	3.3 - Catálise geral	35
	3.4 - Catálise ácida	47
<u>CAPÍTULO IV</u>	- DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	50
	4.1 - Catálise ácida específica	50
	4.2 - Catálise básica específica	61
	4.3 - Catálise geral	67
	4.4 - Esquema cinético. Equações	68

4.5 - Cálculo das constantes	71
4.5.1 - Região de acidez moderada	71
4.5.2 - Região de hidrólise espontânea...	72
4.5.3 - Região de catálise básica	72
4.5.4 - Região de catálise geral	74
4.6 - Conclusões	76
BIBLIOGRAFIA	77

ÍNDICE DE TABELAS
=====

TABELA I	-	Nomenclatura de alguns compostos derivados do ácido carbônico	2
TABELA II	-	Valores dos pKa's a 25 °C dos tampões...	8
TABELA III	-	Variação do pH do tampão succinato em função da temperatura	16
TABELA IV	-	Constantes de acidez de alguns tampões a diferentes temperaturas	21-22
TABELA V	-	Perfil de pH da hidrólise do EME a 100 °C	27-28
TABELA VI	-	Hidrólise básica do EME a 100,0 °C	31
TABELA VII	-	Hidrólise básica do EME, a diferentes temperaturas	33
TABELA VIII	-	Efeito dos tampões na hidrólise do EME a 100,0 °C	36
TABELA IX	-	Constantes catalíticas totais gerais dos tampões na hidrólise do EME a 100,0 °C	41
TABELA X	-	Variação das constantes catalíticas gerais de alguns tampões em função da fração molar da forma ácida, na hidrólise do EME a 100,0 °C	42
TABELA XI	-	Constantes catalíticas ácidas e básicas gerais de alguns tampões na hidrólise do EME a 100,0 °C	46
TABELA XII	-	Hidrólise ácida do EME a 100,0 °C	48
TABELA XIII	-	Relação da constante de catálise ácida de pseudo-primeira ordem com H ₀	54

TABELA XIV	-	Relação da constante de catálise ácida de pseudo-primeira ordem com $[H^+]$	57
TABELA XV	-	Relação das constantes de catálise ácida com a atividade da água segundo Bunnett	59
TABELA XVI	-	Relação das constantes de catálise ácida com a concentração do íon hidrogênio segundo Bunnett-Olsen	62

ÍNDICE DE FIGURAS

=====

- FIG. 1 - Variação do pH com a temperatura dos tampões carbonato (■, 0,05 M) e bórax (⊙, 0,01 M). Valores retirados da referência (18) 14
- FIG. 2 - Variação do pH com a temperatura do tampão succinato standardizado a pH 3,0 (círculos), pH 4,0 (quadrados) e pH 5,0 (triângulos). A padronização foi feita a 25 °C e para cada pH foram utilizadas duas concentrações 15
- FIG. 3 - Correção dos pK₂'s dos tampões bórax e carbonato a 100 °C. Valores de pK₂ calculados a partir dos valores de pH a diferentes temperaturas, segundo a equação (19) 19
- FIG. 4 - Correção dos pKa's para 100 °C do tampão succinato. Valores dos pKa's calculados a partir da variação do pH com a temperatura segundo a equação (19). As curvas foram padronizadas para os valores dos pKa's a 25 °C, para os pH's 3,0 (círculos), 4,0 (quadrados) e 5,0 (triângulos). 20
- FIG. 5 - Hidrólise do EME a 100 °C. Perfil de pH. Círculos vazios correspondem a corridas feitas sem tampão e os demais símbolos vazios indicam que k₀ foi obtida por extrapolação a concentração zero do tampão; △, succinato; ▲, succinato 0,01 M; ▼, acetato 0,01 M; □, carbonato e ○, bórax 29
- FIG. 6 - Hidrólise básica do EME a 100 °C. ▲, corridas feitas com água desoxigenada 32
- FIG. 7 - Cálculo da E_a na região do platô da hidrólise básica do EME 34

FIG. 8 - Efeito do tampão succinato na hidrólise do EME a 100 °C	37
FIG. 9 - Efeito do tampão carbonato na hidrólise do EME a 100 °C	38
FIG. 10 - Efeito do tampão bórax na hidrólise do EME a 100 °C	39
FIG. 11 - Cálculo das constantes catalíticas gerais ácida (k_{BH}) e básica (k_B) do tampão succinato, na hidrólise do EME a 100 °C	43
FIG. 12 - Cálculo das constantes catalíticas gerais ácida (k_{BH}) e básica (k_B) do tampão carbonato, na hidrólise do EME a 100 °C	44
FIG. 13 - Plote das constantes catalíticas gerais globais (k_T) do tampão bórax a pH 8,81 e 9,94 na hidrólise do EME a 100 °C	45
FIG. 14 - Catálise ácida específica, na hidrólise do EME a 100 °C	49
FIG. 15 - Relação das constantes de catálise ácida com respeito a H_3O^+ conforme Hammett na hidrólise do EME a 100 °C	55
FIG. 16 - Relação das constantes de catálise ácida com a concentração do íon hidrogênio na hidrólise do EME a 100 °C	58
FIG. 17 - Relação das constantes de catálise ácida com a atividade da água, segundo Bunnett	60
FIG. 18 - Relação das constantes de catálise ácida com a concentração do íon hidrogênio, conforme Bunnett-Olsen	63
FIG. 19 - Cálculo do valor da constante de velocidade da reação espontânea (k_N) na região de pH 2,0 a zero	73

FIG. 20 - Cálculo gráfico do valor de K_2 , na hidrólise
do EME a 100 °C

C A P Í T U L O I

=====

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Nomenclatura

Os compostos derivados do ácido carbônico de interesse neste trabalho encontram-se relacionados na Tabela I (Estruturas 1-5).

O composto com a estrutura (1) pode ser obtido partindo-se do ácido carbônico e substituindo-se os hidrogênios pelas radicais R_1 e R_2 . Da substituição do oxigênio da carbonila e do radical alcóxido pelo enxôfre obtém-se a estrutura (2). Substituindo-se o radical alcóxido remanescente por uma amina primária ou secundária obtém-se a estrutura (3).

As estruturas (4) e (5) correspondem a compostos isômeros que se diferenciam da estrutura anterior pela presença de apenas um átomo de enxôfre.

Os compostos denominados tiono e tiocarbamatos¹ possuem um outro tipo de nomenclatura também usual, em que estes são denominados tioésteres do ácido carbâmico, fazendo-se a distinção entre eles somente na posição de substituição.²

Os compostos tiocarbamatos são mencionados como tioésteres do ácido carbâmico com S-substituinte, enquanto que os compostos tionocarbamatos são mencionados como tioésteres do ácido carbâmico com O-substituintes.

Nas estruturas presentes na Tabela I, os radicais R_1 e R_2 são alquilas ou arilas, podendo ser iguais ou diferentes. Cita-se ainda um tipo de nomenclatura particular quando $R_1 =$ arila; neste caso tais compostos são considerados derivados do ácido carbanílico.¹

T A B E L A I

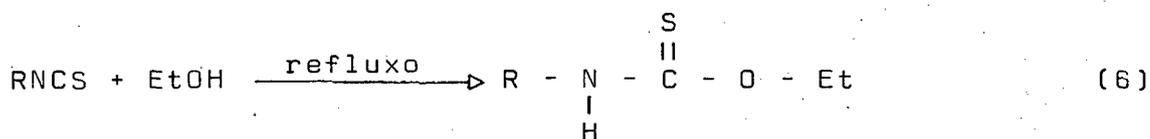
Nomenclatura de alguns compostos derivados do ácido carbônico.

Estrutura	Nome ^a
(1) $R_1-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R_2$	Carbonato
(2) $R_1-O-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-S-R_2$	Xantato
(3) $R_1-NH-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-SR_2$	Ditiocarbamato
(4) $R_1-NH-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-OR_2$	Tionocarbamato
(5) $R_1-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-SR_2$	Tiocarbamato

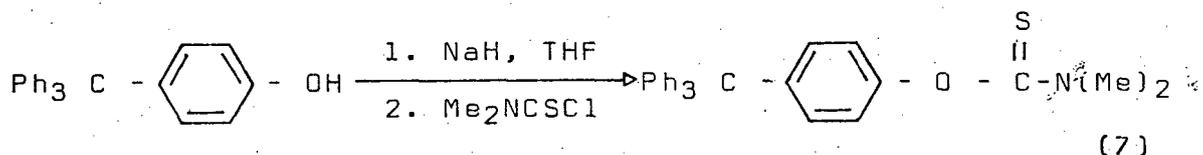
a. De alquila ou arila segundo a natureza de R_1 e R_2 .

1.2 - Obtenção

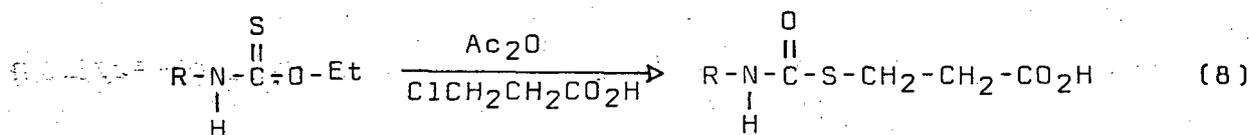
Existem vários processos para sintetizar os tionocarbamatos. A reação entre alquilisotiocianato e álcool etílico sob refluxo produz um alquiltionocarbamato de etilo (6).³



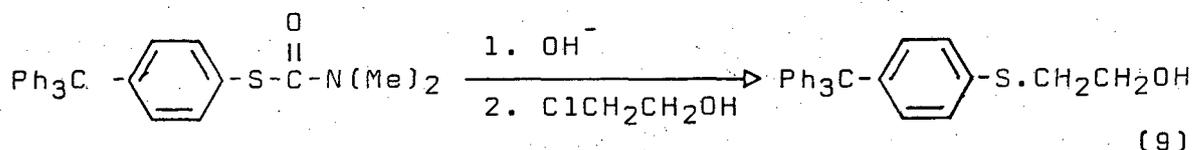
Obtem-se ainda um tionocarbamato através da reação sob refluxo do sal de sódio do p-tritilfenol com cloreto de N,N-dimetiltiocarbamoil em tetra hidrofurano (7).²



Em alguns processos os tionocarbamatos são obtidos apenas como intermediários para sínteses de outros compostos. Por exemplo, após a obtenção do tionocarbamato este é tratado com $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ em presença de Ac_2O para dar um derivado de 1,3-tiazano-2,4-diona (8).³

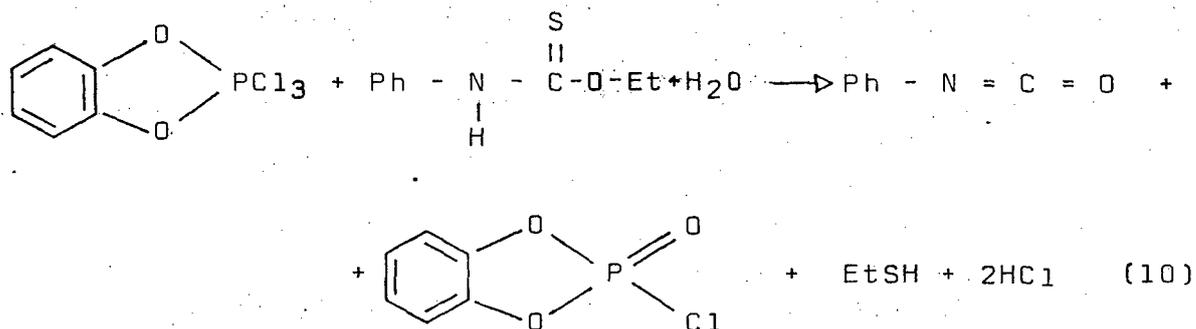


Os tionocarbamatos obtidos segundo a reação (7) sofrem um rearranjo por aquecimento a alta temperatura, obtendo-se o isômero tiocarbamato o qual pode reagir com $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ produzindo o álcool correspondente (9)², 2-(p-tritilfenil)-tioetanol:

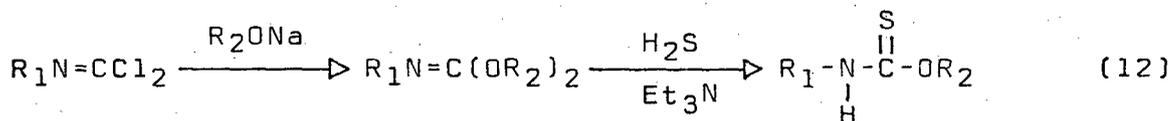
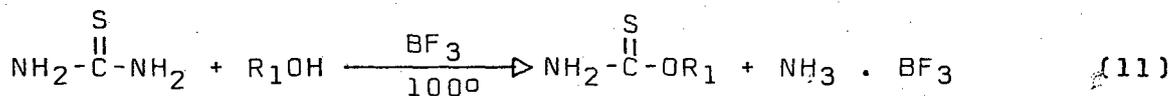


Podemos citar ainda a utilização de tionocarbamatos como intermediários na síntese do composto fosfo-oxicloreto de pi

rocatecol (10).⁴



Tionocarbamatos também podem ser obtidos partindo-se da tiourea (11)⁵ e de derivados de imina (12).⁶



$\text{R}_1, \text{R}_2 =$ alquilo ou arila.

Um dos métodos de maior rendimento na obtenção de tionocarbamatos é a reação a frio, pH básico, entre um alquilxantato de alquilo e uma amina primária ou secundária (13).^{7,8}



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 =$ alquilo.

1.3 - Aplicações atuais e possíveis aplicações futuras

Algumas aplicações industriais são encontradas para os derivados do ácido tionocarbâmico. Sais de ácido tionocarbâmico aumentam a ductibilidade e resistência ao fogo de fibras⁹ e os ésteres do ácido tionocarbâmico apresentam propriedades de adsorção e flotação em minérios.¹⁰

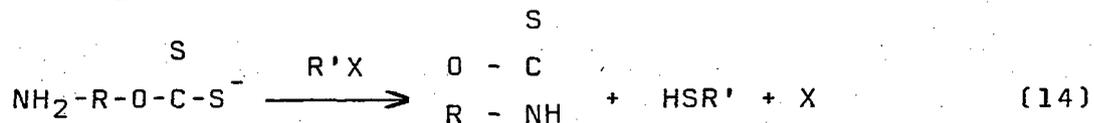
Destacam-se grandemente as aplicações destes ésteres como agentes fungicidas e bactericidas. 11,12,13

Testes feitos com dois tipos de fungos mostraram evidências de que havia uma penetração dos ésteres nas esporas e após ocorria uma deesterificação produzindo uma amina que seria responsável pela ação fungitóxica ao invés dos isotiocianatos. Menciona-se ainda a ação nematocida dos derivados destes compostos. 14,15

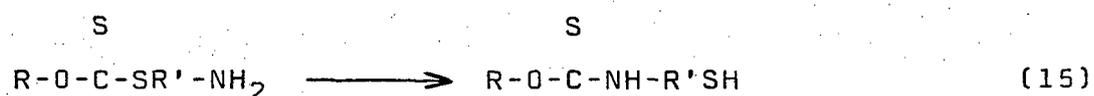
Estudos tem sido feitos a respeito da síntese de polinucleotídeos de grande importância em enzimologia e biologia molecular do ácido nucleico. Mais particularmente, para a síntese de dinucleotídeos, existe a necessidade de proteção do grupo 5'-fosfato do mononucleotídeo utilizando-se o 2-(p-tritilfenil) tioetanol (TPTE) e sua forma oxidada 2-(p-tritilfenil) sulfonyl-etanol (TPSE) como protetores daquele grupo.

A utilização do TPTE e TPSE como protetores deve-se à necessidade de um grupo mais lipofílico com uma maior solubilidade em solventes orgânicos, a fim de facilitar o isolamento do nucleotídeo protegido, por uma simples extração. Os derivados do ácido tionocarbâmico tem sido utilizados como intermediários na síntese do TPTE, com bons resultados.²

Outra possibilidade de estudos a respeito de carbamatos e de xantatos é um possível fenômeno de ciclização de um O-amino-alkil-xantato, quando tratado com haleto de alquila, originando uma forma ciclizada conforme (14).



Uma segunda possibilidade de estudos é o rearranjo molecular apresentado por um xantato com um grupo amino ligado ao tio alcóxido segundo a estrutura (15), tal como o apresentado por S-acil-B-mercapto alquilaminas.¹⁶



Podemos mencionar ainda a utilização potencial dos tionocarbamatos no processo de fixação de enzimas a uma matriz sólida insolúvel em água, em que estes são obtidos pela reação entre um xantato de celulose e o grupo amino de um polipeptídeo originando assim a fixação do polipeptídeo à matriz polimérica. As enzimas imobilizadas apresentam vantagens comparadas às enzimas móveis, citamos como exemplo possibilidade de alterações estruturais com modificações de propriedades físicas e químicas, maiores vantagens operacionais, tais como reutilização da enzima, maior controle na formação do produto, reações facilmente interrompidas.¹⁷

1.4 - Finalidade da tese

Considerando as aplicações atuais e futuras dos derivados do ácido tionocarbâmico, é importante o conhecimento de sua estabilidade no meio em que será aplicado. Este trabalho propõe-se estudar a hidrólise do etiltionocarbamato de etila em toda escala de pH e também a altas concentrações ácidas, propondo um modelo cinético que permita calcular as constantes específicas da reação das diferentes espécies reativas.

Estes dados permitiriam determinar as condições ótimas de estabilidade para a utilização na fixação de enzimas.

C A P Í T U L O I I

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes e Equipamentos

Todos os reagentes utilizados no preparo das soluções eram de pureza analítica e foram utilizados sem purificação posterior.

Tampões standard foram preparados a fim de calibrar o phmetro a 25 °C. ¹⁸

Para tal, utilizou-se água destilada, deionizada e de soxigenada, sendo as soluções preparadas em quantidades estoques.

Os espectros IR foram obtidos com um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 720. Para os espectros de NMR foi utilizado um aparelho Varian, modelo T-60, e para os de UV foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS Spektromon, modelo 204. As leituras no espectrofotômetro UV foram feitas em células de quartzo.

Os índices de refração foram medidos num refratômetro Carl Zeiss.

A temperatura de reação foi controlada com um termômetro de precisão certificado e calibrado para décimo de grau e mantida constante em um termostato de glicerina.

O pHmetro utilizado para ajuste e leitura de pH foi um Knick modelo 510, com eletrodo de vidro convencional, que suportava aquecimento até 80 °C.

O ponto de fusão dos produtos foi medido em um Forno Metler, modelo FP-52, utilizando-se também um microscópio Zeiss Jena, modelo NU.

2.2 - Etil xantato de potássio

Foi preparado pela dissolução de KOH (56 g, 1 mol) em EtOH (210 ml), resultando uma solução amarela. A esta solução, resfriada em banho de gelo, foi adicionado aos poucos, com agitação, CS₂ (60 ml) tomando-se o cuidado de não deixar a temperatura ultrapassar 30 °C. Resultou uma massa amarela sólida a qual foi lavada com álcool etílico e após filtrada com bomba. A lavagem continuou até que a água de lavagem fosse quase incolor. Após secagem, o produto foi recristalizado em álcool etílico.¹⁹

Etil xantato de etilo. Foi obtido partindo-se do etil xantato de potássio (32 g, 0,2 moles), ao qual foi adicionado álcool etílico (aprox. 50 ml), brometo de etilo (21,8 g, 0,2 moles) e foi refluxado durante quatro horas. A solução assim obtida foi extraída com água e o etil xantato de etilo (EXE) foi secado sobre sulfato de sódio anidro. O composto foi destilado a pressão reduzida, p.e. 35°C/1 mm Hg; em literatura ²⁰ 76°C/ 10 mm Hg.

Os espectros IR, UV e NMR são coincidentes com os descritos em outras publicações.⁸

Etil tionocarbamato de etilo. Foi obtido partindo-se do etil xantato de etilo (13,3 g, 0,1 moles) em álcool etílico. Após, foi adicionado uma solução aquosa de EtNH₂.HCl (0,11 moles) previamente levada a pH 11 pela adição de NaOH. A adição da solução de cloridrato à solução de etil xantato de etilo foi feita com esfriamento e agitação. A solução foi deixada reagir durante 24 horas a 10 °C, com agitação constante.⁸

A reação foi acompanhada observando-se o desaparecimento do EXE e consequente aparecimento do etil tionocarbamato de etilo (EME), através da retirada de amostras em tempos regulares e posterior leitura das absorbâncias na faixa de 242-283 nm. O excesso de álcool etílico foi retirado a vácuo, com agitação magnética e a solução foi extraída com água, sendo o produto resultante secado sobre sulfato de sódio anidro. O produto foi destilado sob pressão reduzida, p.e. 74 °C/aprox., 1 mm Hg;

(literatura,²¹ 78 °C / 3 mm Hg, aproximadamente).

O etil tionocarbamato de etilo foi preparado também usando-se etilamina livre em solução aquosa a 70%. Ao EXE (20,6 g, 0,137 moles) foi adicionada a solução aquosa de etilamina a 70% (8,80 g da solução) e álcool etílico (250 ml). A adição foi feita com esfriamento e após foi deixada reagir 40 horas sem agitação, na geladeira.

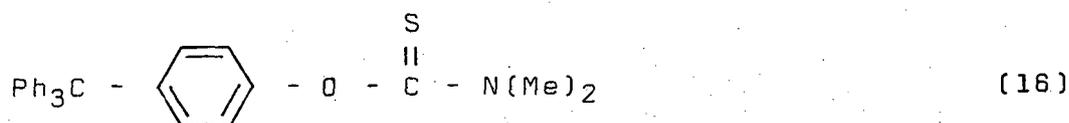
O procedimento posterior foi similar ao anterior. Dos espectros UV tirados a diferentes tempos constatou-se que em ambos os processos o tempo de reação foi o mesmo. O rendimento foi 80% do teórico, aproximadamente.

A identificação do EME foi feita através dos espectros IR, UV, NMR e leituras de índice de refração. O espectro IR do EME apresenta bandas largas em 3240 cm^{-1} e 1520 cm^{-1} , ausentes no IR do EXE, atribuídas ao estiramento e deformação angular N-H, respectivamente. Notamos também bandas a 2926 cm^{-1} e 2962 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C-H dos grupos metilênicos e metila, respectivamente. Em 1400 cm^{-1} observamos uma forte absorção atribuída ao estiramento de C-N.

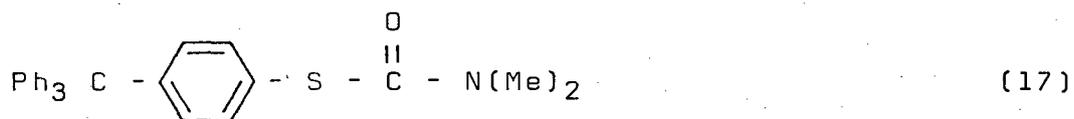
A banda a 1450 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular simétrica do CH_3 e CH_2 .

Ainda quanto à identificação do produto (EME) obtido, poderiam surgir dúvidas se o composto em questão era tionocarbamato ou tiocarbamato, tendo em vista tratarem-se de compostos isômeros. Os picos característicos principais do espectro IR de dois compostos semelhantes foram obtidos em literatura.²

O O-p-tritilfenil N,N-dimetil tiocarbamato (16) apresenta as bandas: 3060, 2980, 2940, 1590, 1530, 1490, 1440, 1400, 1290, 1180, 1150, 1140 cm^{-1} .



O isômero S-p-tritilfenil N,N-dimetil tiocarbamato (17) apresenta as bandas: 3060, 3000, 2940, 1660, 1590, 1490, 1440, 1370, 1260, 1100, 1090 cm^{-1} .



A banda comum às estruturas (16) e (17) a 3060 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C-H no anel aromático e as bandas a 1490 e 1590 cm^{-1} , ao estiramento C-C no anel e a banda a 1440 cm^{-1} atribui-se à deformação angular do grupo metila ligado ao N.

A estrutura (17) apresenta uma banda característica atribuída ao estiramento $\text{C} = \text{O}$ a 1660 cm^{-1} . Normalmente esta banda apresenta-se a 1750 cm^{-1} e o deslocamento deve-se provavelmente ao efeito de ressonância presente na molécula.

A estrutura (16) apresenta várias bandas características, a banda a 1400 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\text{C} = \text{S}$ ligado a N, a banda a 1530 cm^{-1} deve ser uma banda larga atribuída a vibrações devido a interação entre o estiramento $\text{C} = \text{S}$ e $\text{C} - \text{N}$. A banda a 1180 cm^{-1} é possivelmente uma banda larga característica do grupo $\text{C} - \text{O}$.

Estas observações nos levam a ver que a estrutura (16) deve apresentar bandas características devido ao estiramento dos grupos $\text{C} = \text{S}$ e $\text{C} - \text{O}$ que deverão estar ausentes na estrutura (17), ao passo que as bandas características devido à presença dos grupos $\text{C} = \text{O}$ e $\text{C} - \text{S}$ deverão estar ausentes na estrutura do tionocarbamato (16). Algumas bandas encontram-se deslocadas devido ao efeito de ressonância presente em ambas as estruturas, como é o caso da banda a 1660 cm^{-1} atribuída ao grupo $\text{C} = \text{O}$ na estrutura (17). Analogamente podemos admitir, observando o espectro IR que tiramos do EME, que estamos trabalhando com o tionocarbamato. Nota-se a ausência da banda de carbonila, que é uma banda larga bastante característica, e também observa-se a presença de uma banda larga a 1200 cm^{-1} característica do grupo $\text{C} - \text{O}$. Naturalmente, para uma configuração mais exata, precisaríamos fazer uma comparação entre os espectros dos compostos etil-tio e etil-tionocarbamato de etilo.

O espectro NMR do EME apresenta certas anomalias comparado ao espectro do EXE que podem ser atribuídas à possível pre

sença de isômeros cis-trans em que o hidrogênio do grupo -N-H, tendo em vista o caráter de dupla ligação da ligação C - N, encontra-se impedido de efetuar rotação em torno do eixo da molécula. BAUMAN comprovou a presença do isomerismo cis-trans de tionocarbamatos de alquila através de espectros NMR.²²

Segundo o espectro do EME, observa-se a transformação dos quartetos do espectro do EXE em múltipletes centrados a 3,4 ppm e 4,5 ppm. Esta transformação deve-se ao acoplamento dos hidrogênios metilênicos com os hidrogênios adjacentes e com os hidrogênios da forma cis-trans. O quarteto correspondente aos hidrogênios metilênicos do grupo -CH₂S no EXE transforma-se no multiplete correspondente ao grupo -CH₂N a 3,4 ppm. O quarteto correspondente ao grupo -CH₂O no EXE transforma-se no multiplete a 4,5 ppm no EME.

As pequenas elevações a 6,4 ppm e 7,6 ppm no espectro do EME são atribuídas ao hidrogênios das formas isômeras cis-trans do grupo -NH.

Foram feitas várias medidas do índice de refração do EME obtendo-se como média $n_D^{22} = 1,5069$; lit.²³; $n_D^{20} = 1,5101$.

Para o EME, também foi determinado a absorptividade molar ϵ_m . Devido ao fato do produto (EME) apresentar muito pouca solubilidade em água, a solução foi preparada pesando-se 100 mg de EME e diluindo-se a 10 ml em álcool etílico, obtendo-se uma solução $7,42 \times 10^{-2}$ M. A partir desta solução foram preparadas cinco soluções de concentrações distintas, utilizando-se água destilada, deionizada e desoxigenada para as diluições.

Um plote da absorbância versus concentração, conforme a lei de Lambert-Beer, deu o valor de ϵ_m 12353 a 242 nm.

2.3 - Medidas e correção dos pH's. Método de extrapolação do pKa (100 °C).

Para todas as corridas efetuadas na região básica no intervalo de pH (100 °C) 10 a 12 e na região ácida abaixo de

pH 3,0 não foram utilizadas soluções tampões e a correção do pH foi feita considerando o valor de $pK_w (100^\circ) = 12,32$ extrapolado da curva pK_w versus $1/T$.^{1, 24}

Os tampões foram escolhidos segundo seus valores de pK_a 's (Tabela II) e utilizados para as faixas indicadas. O tampão ftalato é inadequado, pois ele absorve na mesma região do EME. Os pH's foram medidos a $25,0^\circ C$ e corrigidos por extrapolação a 100° das curvas de pH's versus temperatura. Para o carbonato e borax esta variação pode ser observada na Figura 1.¹⁸

Em relação ao succinato, foram preparadas soluções 0,01 e 0,05 M a pH 3,0, 4,0 e 5,0. Para cada temperatura, o pHmetro foi calibrado com uma solução padrão de biftalato de potássio 0,01 M.¹⁸ As soluções foram colocadas num recipiente de dupla parede termostático. Para evitar erros por variação da concentração das soluções, estas eram substituídas logo após as leituras a cada temperatura (Figura 2, Tabela III).

Para a extrapolação das constantes de dissociação a $100,0^\circ$ desenvolveu-se um método de aproximação baseado na equação de dissociação de um ácido monoprotico (18).



onde C é a concentração total do tampão e α é seu grau de dissociação.

Considerando que

$$C\alpha = [A^-] = [H^+]$$

e

$$K_a = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{[H^+]^2}{C(1-\alpha)}$$

obtemos

$$\left| \begin{array}{l} pK_a = 2 \text{ pH} + \log C (1-\alpha) \end{array} \right| \quad (19)$$

T A B E L A IIValores dos pKa's a 25 °C dos tampões ^a

Tampão	pK ₁	pK ₂	pH ^b
Succinato	4,21	5,64	3 - 6,5
Carbonato	6,38	10,25	6,5 - 10
Bórax	4,00	9,00	9,0 - 10

a. Referência (18).

b. Faixa de pH a 100 °C. utilizados.

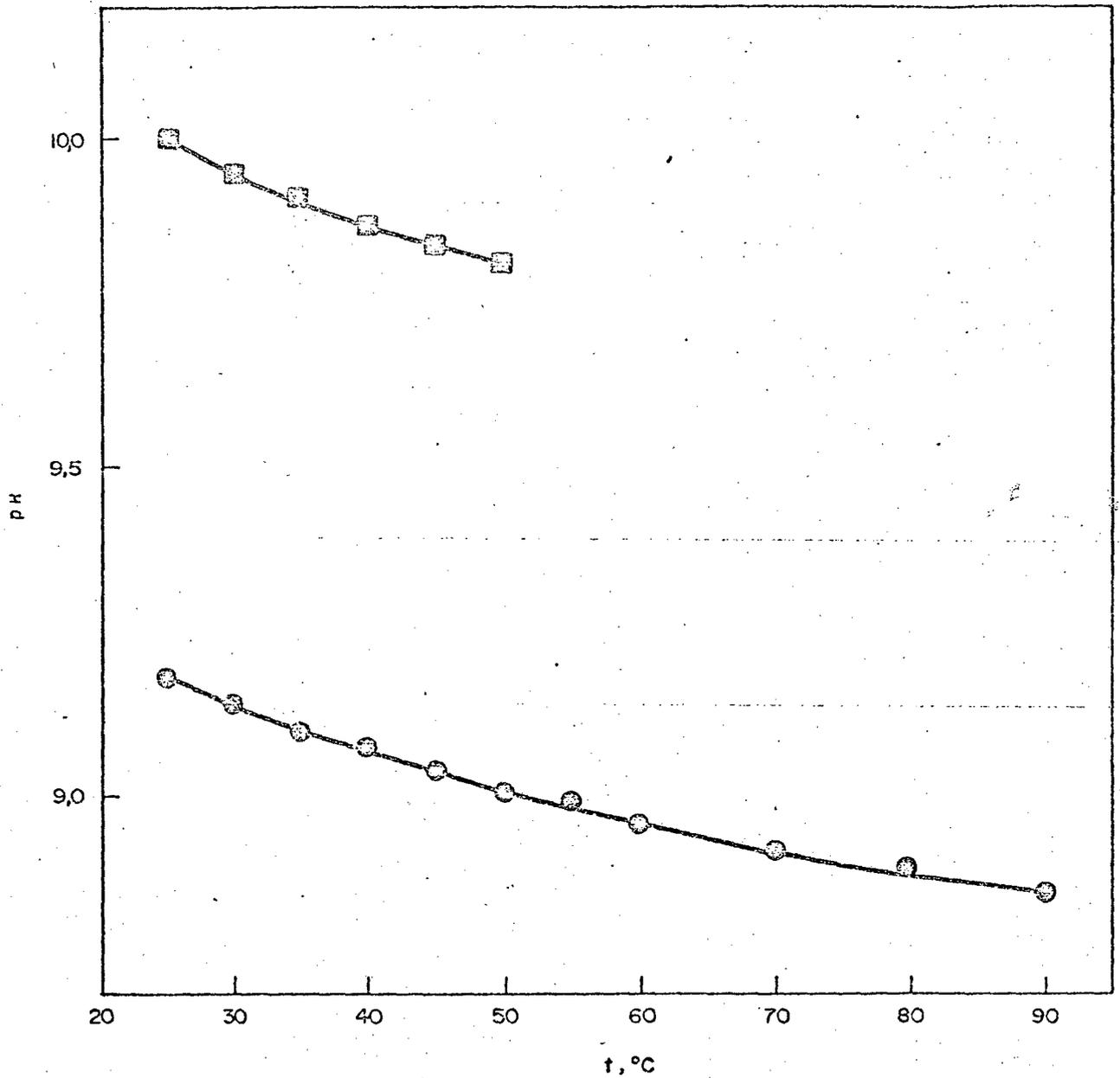


FIG. 1.- Variação do pH com a temperatura dos tampões carbonato (■, 0,05 M) e bórax (●, 0,01 M). Valores retirados da referência (18).

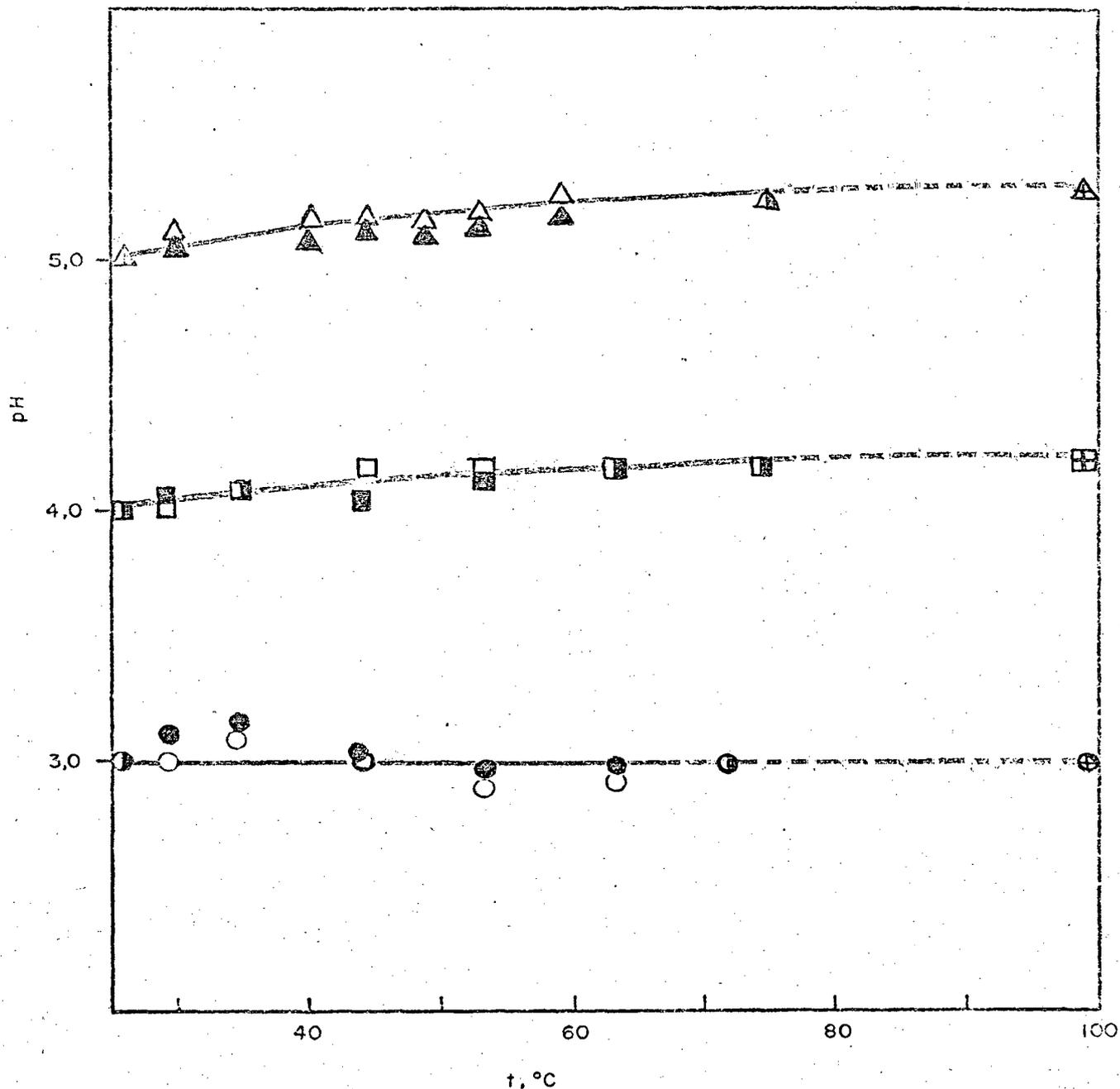


FIG. 2 - Variação do pH com a temperatura do tampão succinato standardizado a pH 3,0 (círculos), pH 4,0 (quadrados) e pH 5,0 (triângulos). A padronização foi feita a 25 °C e para cada pH foram utilizados duas concentrações. Os símbolos vazios correspondem a 0,05 M e os cheios a 0,01 M. Os símbolos semi-cheios indicam que os pH's das duas concentrações para esta temperatura coincidiram. Os valores extrapolados a 100 °C indicam-se com uma cruz.

T A B E L A I I I

Variação do pH do tampão succinato em
função da temperatura ^a

[Succinato] t, °C	0,01 M			0,05 M		
	pH			pH		
25,0	3,0	4,0	5,0	3,0	4,0	5,0
26,0			5,02			5,09
28,4	3,17	4,08		3,04	4,08	
30,0			5,08			5,12
35,2	3,18	4,12		3,11	4,12	
40,0			5,13			5,17
44,0	3,03		5,17	3,0		5,19
44,2		4,08				
44,4					4,19	
52,8					4,18	
53,0	2,93		5,20	2,89		5,20
58,4			5,25			5,21
62,8		4,18				
63,0	2,99			2,93		
72,0	3,0			3,0		
74,0		4,19			4,19	
75,0			5,29			5,27

a. O pHmetro foi calibrado para cada temperatura utilizando-se uma solução de biftalato de potássio 0,01 M e 0,05 M.

Em geral, α varia muito pouco com a temperatura e o fator $(1-\alpha)$ será praticamente constante ou muito próxima de um para valores pequenos de α . Normalizando os valores obtidos com respeito ao valor de pK_a a $25^\circ C$, o termo $\log C(1-\alpha)$ pode ser calculado e assumido constante. Então a variação do pH com a temperatura permite calcular o correspondente $pK_a(\text{calc})$. Ainda que a equação de Van't Hoff não seja seguida pela constante de dissociação do tampão na faixa de temperatura observada, o plote de $pK_a(\text{calc})$ versus $1/T$ fornece uma suave curva que permite a extrapolação do pK_a a outras temperaturas e também o cálculo da correção do pH. No caso de ácidos polipróticos, ainda o método é válido para faixas de pH's externos aos pK_a 's do ácido ($pK_1 > pH > pK_2$), de modo que o segundo grupo ionizável está totalmente protonado ou ionizado. A aproximação pode também ser usada no caso em que pK_1 e pK_2 sejam suficientemente diferentes como no caso do carbonato e bórax (Tabela II). Os resultados dos pK_a calculados ($pK_a(\text{calc})$) versus $1/T$ para o carbonato e bórax, podem ser observados na Figura 3, onde também se pode comparar os valores experimentais do pK_2 do carbonato a diferentes temperaturas.¹⁸

Na Figura 4, estão plotados os valores obtidos para o succinato a diferentes concentrações e pH's iniciais. Na Figura 2, pode-se comparar os pH's calculados a $100^\circ C$ segundo a equação (19) com os obtidos por outros métodos.²⁵

Em resumo, esta aproximação pode ser utilizada também para calcular a correção do pH a partir da extrapolação dos pK_a 's calculados, ainda com maior precisão pode ser mais suave a curva $pK_a(\text{calc})$ versus $1/T$. Um resumo destes resultados estão apresentados na Tabela IV.

2.4 - Cinética

A cinética da hidrólise do etil tionocarbamato de etilo (EME) foi seguida a $100^\circ C$. As soluções foram preparadas com água destilada e desoxigenada, e para tal a água destilada e deionizada foi levada à ebulição e após esfriada em atmosfera de nitrogênio. Devido ao fato da hidrólise do EME ser bas

FIG. 3 - Correção dos pK_2 's dos tampões bórax e carbonato a 100°C . Valores de pK_2 calculados a partir dos valores de pH a diferentes temperaturas, segundo a equação (19). Carbonato: valores retirados da referência (18); \circ , by the British Standards Methods; \bullet from R.G. Bates, J. Research Natl. Bur. Standards (U.S.), 66A, 179 (1962); valores de pK_2 's retirados da referência (18); \square , pg. 5-40. Bórax: valores retirados da referência (18); \triangle , from R.G. Bates, J. Research Natl. Bur. Standards (U.S.). Os símbolos semi-cheios correspondem à padronização dos valores a 25°C , segundo a equação (19). Os símbolos com cruz são os valores extrapolados.

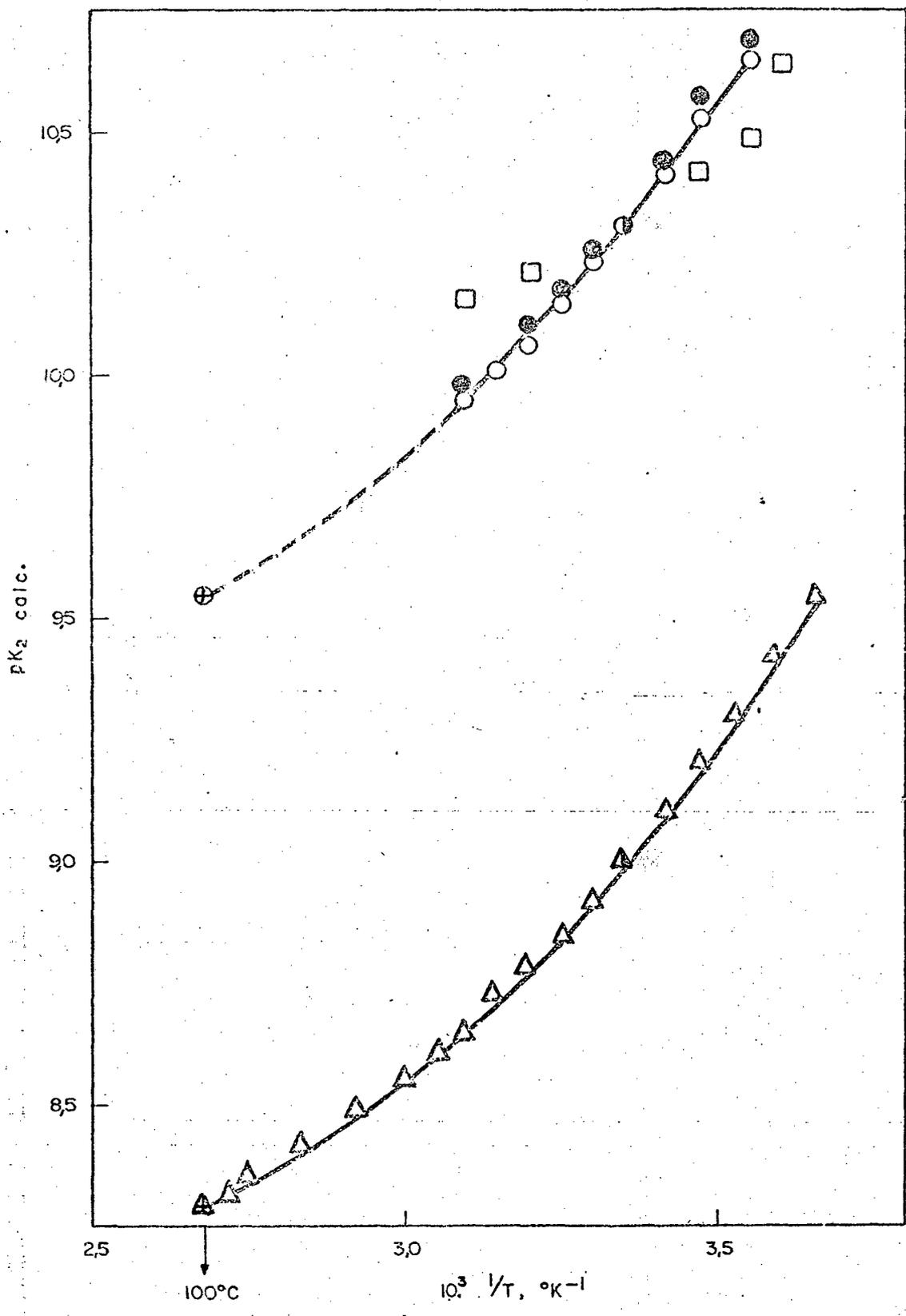


FIGURA 3

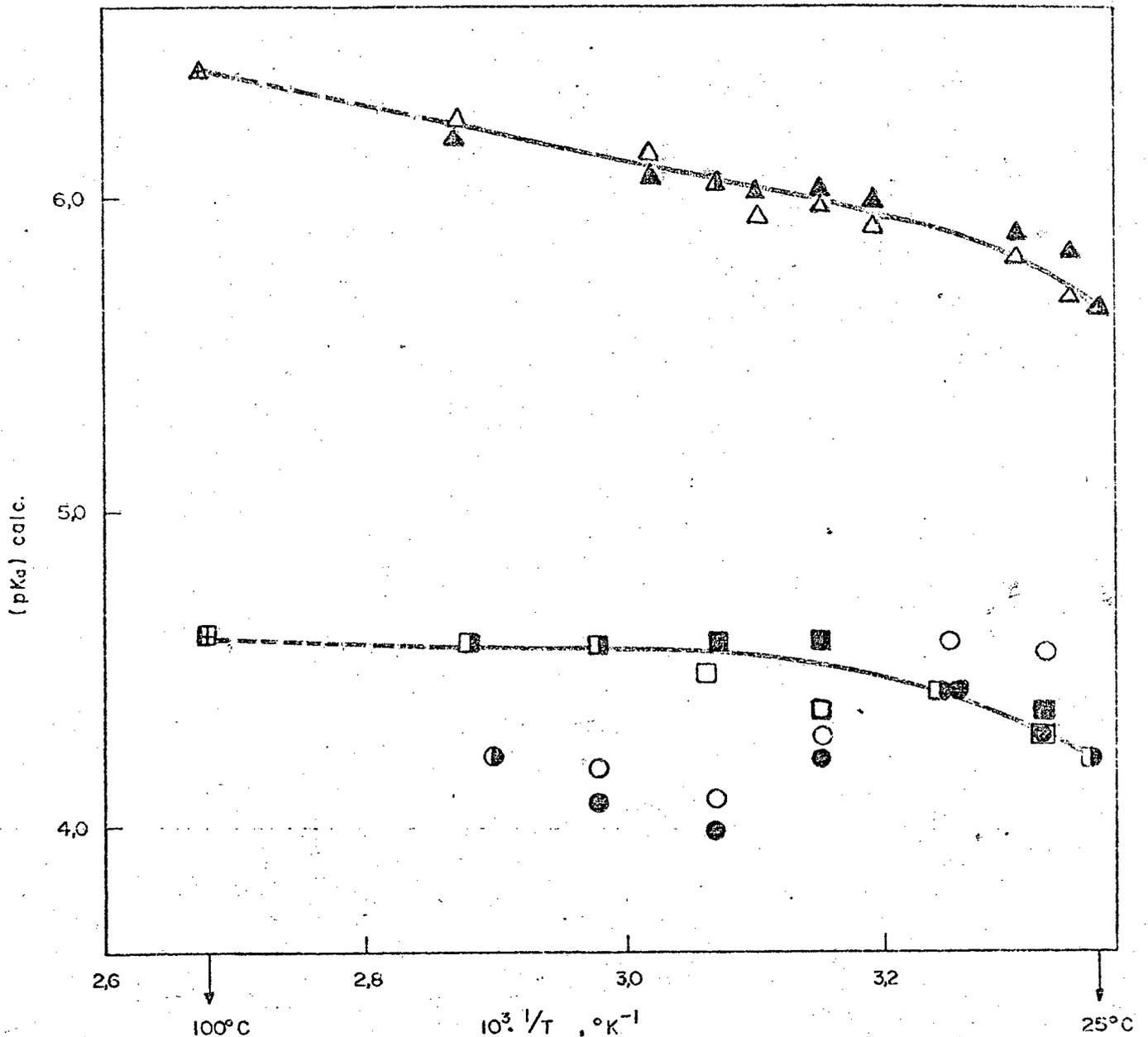


FIG. 4 - Correção dos pKa's para 100 °C do tampão succinato. Valores dos pKa's calculados a partir da variação do pH com a temperatura segundo a equação (19). As curvas foram padronizadas para os valores dos pKa's a 25 °C, para os pH's 3,0 (círculos), 4,0 (quadrados) e 5,0 (triângulos). Os símbolos vazios correspondem a 0.01 M e os cheios a 0.05 M. Os símbolos semi-cheios indicam coincidência de valores para a mesma temperatura. Os valores extrapolados a 100°C indicam-se com uma cruz.

Os valores correspondentes ao $\text{pH}_{25} = 3,0$ (círculos) mostram um desvio que possivelmente é devido à falta de eficiência do tampão ou do eletrodo a este pH.

T A B E L A IV

Constantes de acidez de alguns tampões
a diferentes temperaturas.^a

Tampão	t, °C	(pKa) _{calc}	(pKa) _{lit} ^b
Carbonato ^c	0	10,89	
	5	10,77	10,63
	10	10,65	10,49
	15	10,53	10,43
	20	10,43	-
	25	10,33	10,33
	30	10,23	-
	35	10,15	-
	40	10,07	10,22
	45	10,01	-
	50	9,95	10,17
	100	9,55 ^f	
Bórax ^d	5	9,44	
	10	9,30	
	15	9,20	
	20	9,10	
	25	9,00	9,00
	30	8,92	
	35	8,84	
	40	8,78	
	45	8,72	
	50	8,66	
	55	8,62	
	60	8,56	
	70	8,48	
80	8,42		
90	8,34		
100	8,28 ^f		

(s e g u e)

Tampão	t, °C	(pKa) _{calc}	(pKa) _{lit} ^b
Succinato ^e	25	4,21	4,21
	28,4	4,33	
	35,2	4,45	
	44,3	4,48	
	52,8	4,57 ^h	
	53,4	4,49 ⁱ	
	62,8	4,58	
	74,0	4,59	
	100,0	4,61 ^f	
Succinato ^g	26	5,75	
	30	5,84	
	40	5,94	
	44	6,00	
	49	5,97	
	53	6,04	
	58,4	6,10	
	75,0	6,20	
	100,0	6,20 ^f	

-
- a. Os pK_a's foram calculados segundo a equação (19) e expressos em um gráfico (pK_a)_{calc} versus 1/T.
- b. Referência (18).
- c. 0,05 M
- d. 0,01 M
- e. Valores do pK₁(calc) da média entre soluções de concentrações 0,01 e 0,05 M.
- f. Valor extrapolado do gráfico (pK_a)_{calc} versus 1/T.
- g. Valores de pK₂(calc) da média entre soluções de concentrações 0,01 e 0,05 M.
- h. 0,05 M
- i. 0,01 M

tante lenta, a mistura reacional era colocada em tubos de ensaio, selados e imersos no banho termostático a 100° . Em intervalos de tempos regulares eram sacadas amostras e resfriadas em banho de gelo e sal. A solução estoque do substrato foi preparada pesando-se 100 mg do produto e diluindo-se a 10 ml em álcool etílico. Após, foi feita uma diluição 1:10 em água, obtendo-se assim a solução estoque de concentração $7,42 \times 10^{-3}$ M.

No preparo das misturas reacionais utilizamos um volume do substrato variando entre 0,5 e 0,8 ml da solução estoque num volume total de 50 ml, obtendo assim uma concentração inicial de EME da ordem de 10^{-4} M.

A solução cinética assim obtida era distribuída em média em 13 tubos de ensaio. Após o esfriamento das alíquotas, as leituras eram feitas num espectrofotômetro UV a 242 nm, a 25°C , usando água como referência. As reações foram acompanhadas segundo o desaparecimento do substrato e seguidas durante pelo menos duas vidas médias e as leituras feitas a tempo infinito correspondiam pelo menos a 10 vidas médias. Nas regiões em que a hidrólise tornava-se mais lenta, que correspondia àquela em que o pH variava de 3,0 a 8,0, assumimos que a leitura a tempo infinito era zero, isto porque em todas as corridas a outros pH's a absorvância no tempo infinito era zero ou muito próximo.

Nas corridas em que não foram usados tampões, as soluções foram tituladas, comprovando a não variação do pH. Em alguns pH's foram tirados espectros a diferentes tempos e observamos que naqueles tirados a tempo infinito, apesar do total desaparecimento da banda de absorção do EME a 242 nm, não foi observado nenhuma outra banda correspondente à absorção de um dos produtos.

A hidrólise apresentou cinética de pseudo primeira ordem com respeito ao EME, e os plotes de $\log (A-A_{\infty})$ versus tempo forneceram retas cuja inclinação nos dava os valores de k_{obs} .

2.5 - Análise de produtos

Foi feita uma corrida preparativa dissolvendo-se 5 g. de EME em 250 ml de álcool etílico, acrescentando-se com uma solução de NaOH até um volume de 500 ml, em um balão de 1.000 ml, montado em um equipamento para refluxo em cuja extremidade, através de um tubo mergulhado em álcool etílico, foram recolhidos os possíveis produtos gasosos. A concentração da solução foi de 0,5 M em NaOH e a reação foi refluxada durante cinco horas (aprox. 10 vidas médias) à temperatura de ebulição da solução. Ao esfriar a solução à temperatura ambiente se produziu um precipitado branco floculento. A solução foi dividida em duas partes. A primeira parte foi utilizada para identificação de produtos sólidos. A solução foi levada a pH 7,0 por acréscimo de HCl, adquirindo coloração amarela e o precipitado passou a assumir a forma de partículas. O solvente foi evaporado com agitação magnética e a vácuo, à temperatura ambiente. O resto do solvente foi eliminado num evaporador rotatório a 50 °C até um pequeno volume e, após, filtrada. O precipitado apresentou mistura de cristais amarelos sob forma de partículas e outros brancos, bem finos.

Após estarem secos, tentamos recristalizar estes sólidos em álcool etílico; o produto amarelo apresentou alguma solubilidade e o branco mostrou-se insolúvel. Outros solventes tais como ciclohexano, acetona e cloreto de metileno deram o mesmo resultado.

O ponto de fusão do precipitado amarelo foi de 115 °C, enquanto que o precipitado branco não fundiu, mesmo aquecido até 300 °C. Dadas estas características do precipitado é possível tratar-se de enxofre na forma cristalina, pois este apresenta-se com coloração amarela e funde a 113 °C; enquanto para o precipitado branco poderíamos pensar no enxofre na forma amorfa.

A segunda parte da solução preparativa foi utilizada para a identificação dos produtos líquidos. A solução, ainda a pH básico, foi destilada à pressão ambiente, sendo obtidas as frações a 78 °C, $n_D^{25} = 1,3612$; 84 °C, $n_D^{25} = 1,3572$; 92 °C, $n_D^{25} = 1,3448$ e 95 °C, $n_D^{25} = 1,3328$, respectivamente.

A parte líquida resultante dos produtos sólidos, levada anteriormente a pH 7,0, também foi destilada à pressão de aproximadamente 600 mm Hg, obtendo-se frações a 44 °C, $n_D^{25} = 1,3592$; 62 °C, $n_D^{25} = 1,3612$; 74 °C, $n_D^{25} = 1,3612$ e 94 °C, $n_D^{25} = 1,3350$, respectivamente.

Supondo que uma das frações fosse um produto, foi feito a redistilação de duas frações, as que destilaram a 84 °C e 92 °C sob pressão ambiente, provenientes da solução altamente básica. Estas frações intermediárias foram escolhidas por pensar-se que a primeira fração seria apenas álcool etílico. Para a redistilação destas duas frações, foi usado um conjunto de destilação com uma coluna de Vigreux e observamos que ambas destilaram continuamente de 78°C a 100°C e a temperatura fixou-se somente a 100 °C.

Aparentemente as frações intermediárias obtidas na primeira destilação da solução a pH básico eram apenas uma mistura álcool etílico - água. Possivelmente um dos produtos líquidos seja o álcool etílico, mas devido ao fato de que na corrida preparativa utilizamos álcool etílico como solvente, tornou-se impossível identificá-lo.

C A P Í T U L O I I I

=====

3 - RESULTADOS

3.1 - Perfil de pH

Em geral as cinéticas foram todas de primeira ordem com respeito ao EME por mais de duas vidas médias. A curva do perfil de pH foi obtida fazendo corridas a 100,0 °C em toda faixa de pH e a altas concentrações de ácido (Tabela V, Figura 5).

As corridas acima de pH 10,5 e abaixo de pH 3,0 foram feitas só com NaOH e HCl, respectivamente. Os pH's das corridas efetuadas com ausência de tampão foram corrigidas utilizando um valor de $pK_w = 12,32$.

Para as corridas onde foram utilizados tampões, a cada pH específico foram feitas pelo menos duas corridas a concentrações distintas dos mesmos tampões e os pH's foram corrigidos de acordo com o método descrito anteriormente.

Um plote de k_{obs} versus concentração do tampão permitiu extrapolar o valor à concentração zero do tampão. Os pontos a pH 6,7 e 6,2 correspondendo a uma concentração de succinato 0,01 M e a pH 4,7 correspondendo ao tampão acetato 0,01 M estão presentes no perfil, como referências, os quais não foram extrapolados a tampão zero.

Podemos considerar o perfil de pH dividido em três regiões. Uma região onde se observa catálise ácida que corresponde a $pH < 2,0$, em que a velocidade aumenta com a concentração ácida. Entre pH 3,0 e 7,0 o perfil passa por um mínimo que corresponde a região onde se observa hidrólise espontânea, independente do pH. Neste mínimo, obteve-se o valor da constante de velocidade espontânea, k_N , tirando-se a média dos valores de k_{obs} .

Finalmente, observa-se uma região de catálise básica, que corresponde àquela em que $pH > 9,7$. A curva atinge um

T A B E L A V

Perfil de pH da hidrólise do EME a 100.0 °C ^a.

C, M	pH _{25°C}	pH _{100°C} ^d	-H ₀ '	10 ⁶ k ₀	7+log k ₀
6,91 ^b			2,43	1736,2	4,23
6,38 ^b			2,24	1321,8	4,12
5,82 ^b			2,05	887,1	3,94
5,41 ^b			1,91	617,9	3,79
4,95 ^b			1,74	383,3	3,58
4,40 ^b			1,54	274,5	3,44
3,83 ^b			1,34	126,1	3,10
3,07 ^b			1,08	68,6	2,86
2,00 ^b			0,69	22,7	2,36
1,00 ^b			0,20	6,1	1,78
	1,0			1,04	1,02
	2,0			0,30	0,48
	3,0	3,0		0,27	0,48
	4,0	4,2		0,30	0,48
		4,7		0,37	0,57 ^e
	5,0	5,3		0,34	0,53
	6,0	6,2		0,82	0,91 ^f
	6,0	6,2		0,63	0,80 ^g
	6,25	6,54		0,76	0,88
		6,7		0,30	0,48 ^g
	8,5	8,3		4,32	1,63
	9,2	8,8		2,6	1,41
		9,5		10,4	2,02 ^c
	10,0	9,7		9,0	1,95
	10,0	9,94		13,5	2,13
		10,5		122,0	3,07 ^c
	10,9	10,1		20,4	2,31
0,05 ^c	12,70	11,02		250,0	3,40
0,12 ^c	13,08	11,4		440,0	3,64

(S E G U E)

C. M	pH _{25°C}	pH _{100°C} ^d	-H ₀ '	10 ⁶ k ₀	7+log k ₀
0,25 ^c	13,40	11,72		520.0	3,72
0,40 ^c	13,61	11,93		600.0	3,78
0,56 ^c	13,75	12,07		570	3,75
0,67 ^c	13,83	12,15		566	3,82
0,68 ^c	13,83	12,15		670	3,68
0,70 ^d	13,85	12,17		479	3,68
0,73 ^d	13,86	12,18		690	3,84
0,80 ^c	13,91	12,23		580	3,76
0,90 ^c	13,96	12,28		520	3,72

-
- a. Os valores de k₀ foram obtidos em ausência de tampão ou extrapolados a concentração zero do tampão. A reação foi acompanhada pelo desaparecimento do EME a 242 nm.
- b. HCl - O valor de H₀' foram obtidos da referência (29). Para 0,1 e 1 M, os pH's foram calculados considerando pK_w^{100,0°C} = 12,32 .
- c. NaOH - Os valores de pH_{100,0°C} foram calculados extrapolando pK_w^{100°C} = 12,32 .
- d. Extrapolados segundo os métodos descritos no parágrafo 2.3.
- e. Corrida utilizando tampão acetato 0,01 M .
- f. Extrapolado utilizando tampão succinato conforme Figura 8, cuja reta apresenta inclinação negativa.
- g. Corridas utilizando tampões succinato 0,01 M .

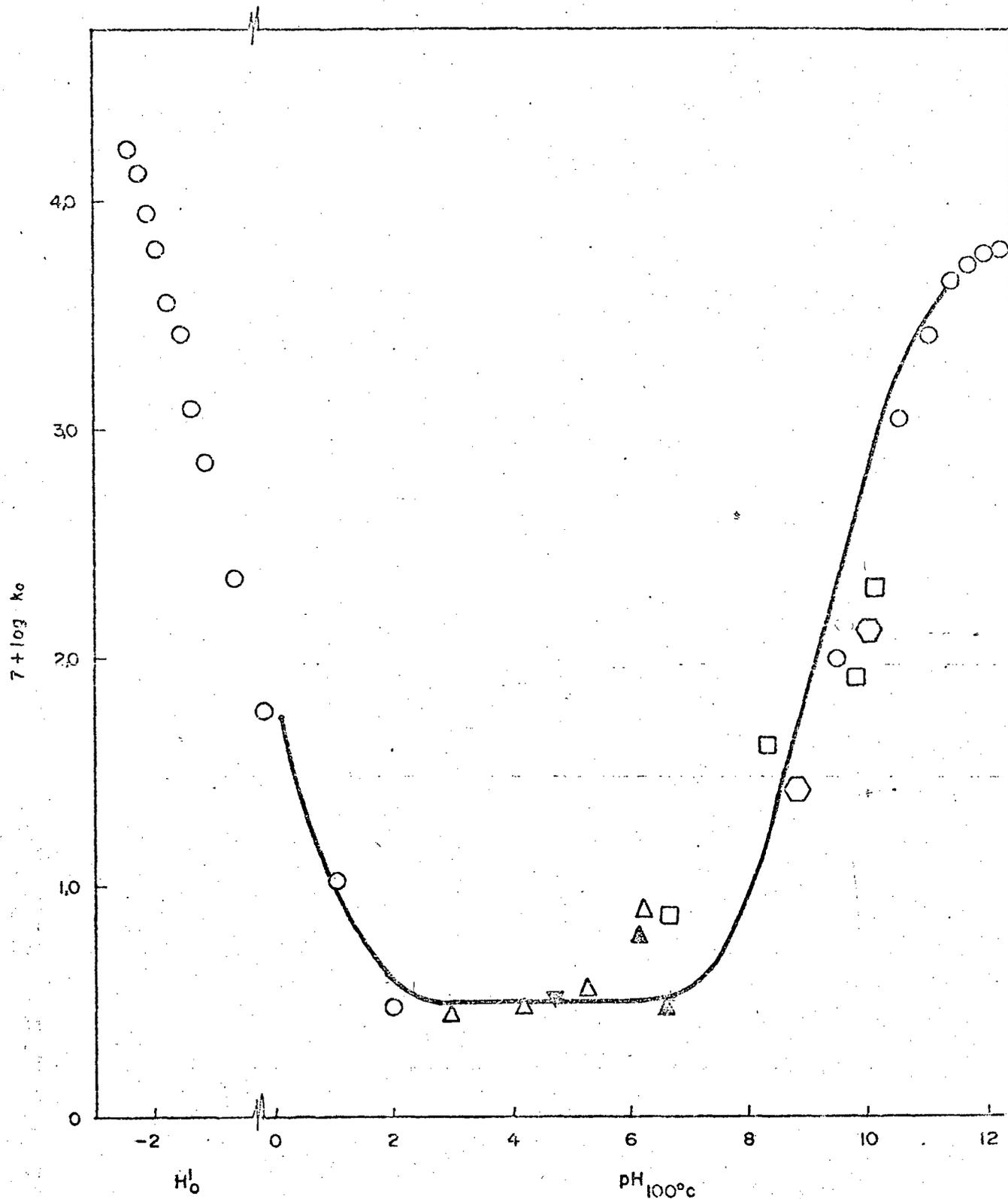


FIG. 5 - Hidrólise do EME a 100°C . Perfil de pH. Círculos vazios correspondem a corridas feitas sem tampão e os demais símbolos vazios indicam que k_0 foi obtida por extrapolação a concentração zero do tampão; \triangle , succinato; \blacktriangle , succinato 0,01 M; \blacktriangledown , acetato 0,01 M; \square , carbonato e \hexagon , bórax.

platô a $\text{pH} > 11.9$ no qual obteve-se a constante de pseudo primeira ordem média, k_{OH} . No perfil (figura 5), para maior clareza da curva, foram suprimidos alguns pontos na região do platô.

Observando-se a curva, nota-se uma maior efetividade da catálise básica comparada à catálise ácida. A catálise básica é observada a partir de $\text{pH} 8,0$ ao passo que a ácida apresenta-se somente a partir do $\text{pH} 2,0$.

2... ← 7 → ... 8

3.2 - Hidrólise a concentrações altas de NaOH

Para o estudo da catálise básica específica foram feitas corridas sob duas condições distintas (Tabela VI, figura 6). Para as primeiras experiências utilizamos água somente destilada e deionizada. No preparo do resto das soluções usou-se água desoxigenada. Ainda observamos entre os dois conjuntos de resultados que não há influência na cinética da reação. Apesar disto todos os pontos subsequentes foram obtidos a partir de soluções preparadas com água desoxigenada.

Observamos um aumento da velocidade com a concentração de NaOH, obtendo-se uma curva de saturação que atinge um platô quando a concentração de NaOH é aproximadamente $0,4 \text{ M}$ com uma constante média de $k_{\text{obs}} = 5,72 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$, como foi observado no perfil de pH.

Os parâmetros de ativação foram obtidos somente para a região do platô para o qual foram feitas corridas a várias temperaturas na faixa de $0,4$ a $1,0 \text{ M}$ de NaOH (Tabela VII, fig. 7).

Do plote de $\log k_{\text{obs}}$ versus $1/T$, na equação de Arrhenius obteve-se uma reta de cuja inclinação foi obtido $E_a = 20,3 \text{ Kcal/mol}$ e o fator de frequência $\log A = 8,7$ (figura 7).

O valor de ΔS^\ddagger calculou-se da equação

$$k = \left(\frac{eKT}{h} \right) \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-E_a/RT}$$

Logaritmando e isolando o valor de ΔS^\ddagger , teremos:

T A B E L A VIHidrólise básica do EME a 100,0 °C

NaOH , M	$10^4 k_{obs}, \text{seg}^{-1}$
0,05	2,5
0,12	4,4
0,20	6,5
0,25	5,2
0,40	6,0
0,56	5,7
0,67	5,7
0,68	6,7
0,70	4,8
0,73	6,9
0,80	5,3
0,80	5,8
0,90	5,2

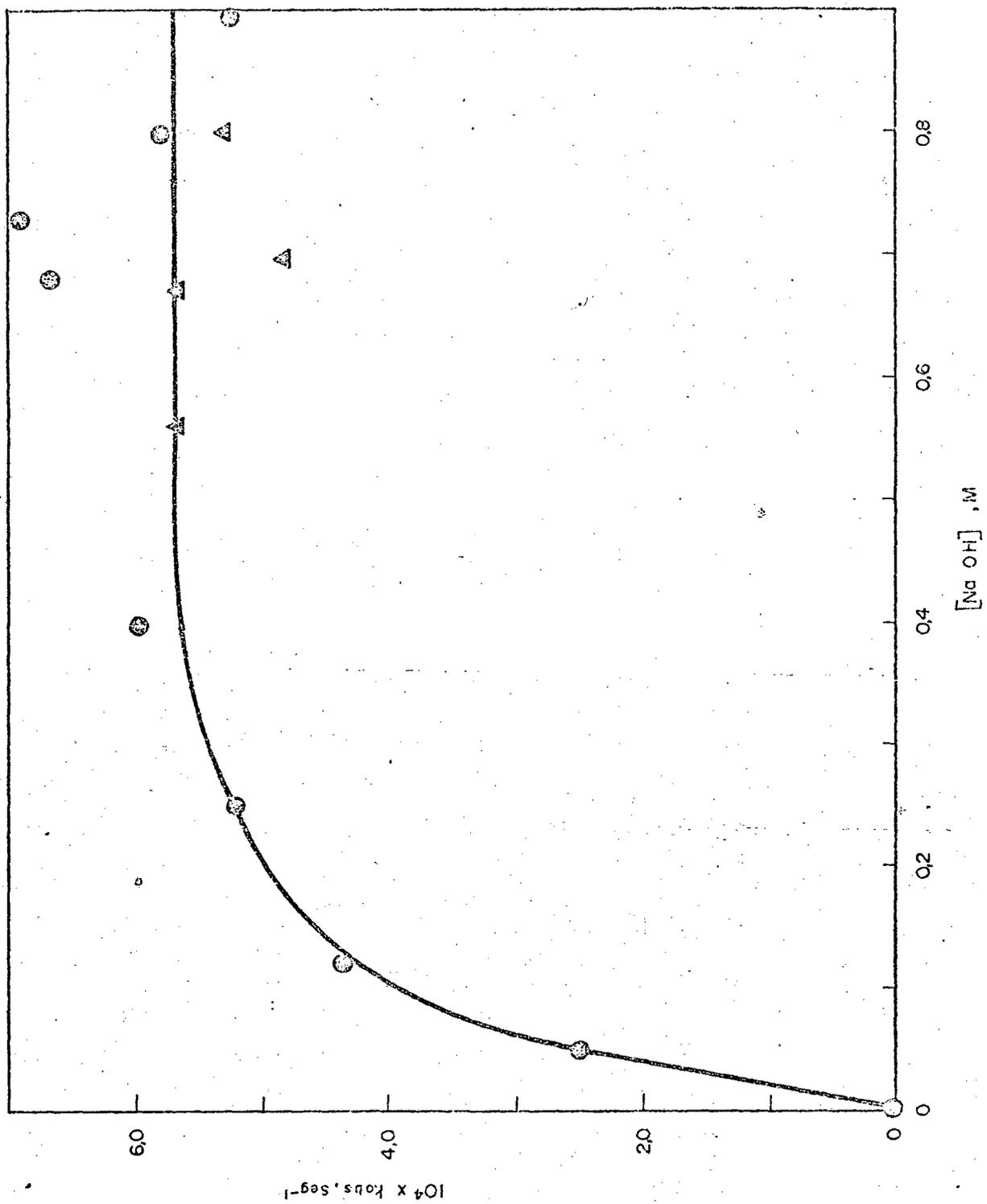


Fig. 6 - Hidrólise básica do EME a 100 °C. Δ , corridas feitas com água desoxigenada.

T A B E L A VIIHidrólise básica do EME, a diferentes temperaturas ^a

t, °C	10 ⁴ k _{obs} ^b
110	23,0
100	5,72
90	* 3,19

a. A concentração de NaOH foi entre 0,5 - 0,7 M.

b. Valor médio de três corridas.

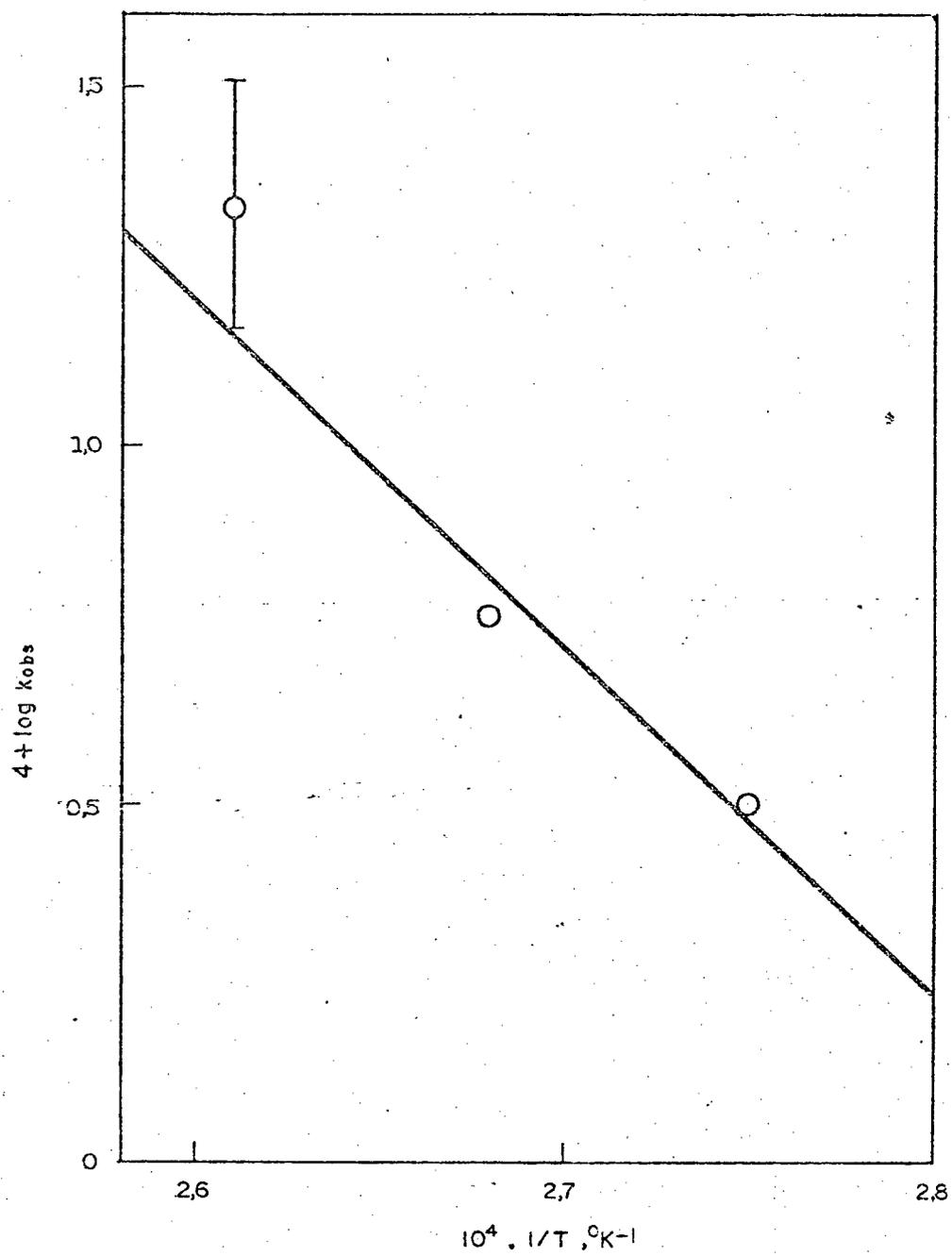


FIG. 7 - Cálculo da E_a na região do platô da hidrólise básica do EME.

1032

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{4,576} = \log k_{250} - 10,753 - \log T + \frac{E_a}{4,576 T}$$

$\frac{\Delta S^\ddagger}{4,576} = -6,2 - 10,753 - 2,47 + 14,89$

O valor de $\log k_{250} = -6,2$ a 25°C , onde $k_{250} = 6,31 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$, foi calculado da equação de Arrhenius. Substituindo na equação obteremos o valor de

$$\Delta S^\ddagger = -20,7 \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

A escolha da região básica para os cálculos dos parâmetros de ativação e da análise de produtos deveu-se à velocidade das reações nesta faixa. Estas apresentavam uma vida média de vinte minutos, enquanto que as corridas na faixa de hidrólise espontânea (pH 3,0 a 6,0) apresentaram uma vida média de 25 a 30 dias.

3.3 - Catálise Geral

Para a observação da catálise geral fizemos corridas a 100°C utilizando tampão a diferentes concentrações e pH's.

A variação de k_{obs} com a concentração do tampão se observa na Tabela VIII e Figuras 8, 9 e 10.

O valor de k_{obs} nessas condições pode ser expresso por,

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{obs}}^0 + k_T [T] \quad (20)$$

onde k_{obs}^0 seria o valor da constante extrapolada à concentração zero de tampão e k_T a inclinação das retas com respeito a concentração total do tampão $[T]$. Os valores de k_T encontram-se na Tabela IX. Observa-se que em todas as retas a velocidade de reação aumenta com a concentração do tampão indicando uma ação catalítica destas espécies. Uma anomalia foi observada para o succinato a pH 6,19 (Figura 8). A princípio atribui-se o fato da inclinação ser negativa a uma ação inibitória do dianion. Poderíamos a priori atribuir este efeito a um problema mecanístico, mas estas informações não são suficientes para tirarmos conclusões.

T A B E L A VIII

Efeito dos tampões na hidrólise do EME a 100,0 °C

Tampão	M	pH _{100°} ^a	10 ⁶ k _{obs} , seg ⁻¹
Succinato	0,01	3,0	28
	0,05	3,0	32
	0,01	4,2	32
	0,05	4,2	37
	0,01	5,3	37
	0,05	5,3	47
	0,01	6,19	67
	0,025	6,19	59
	0,05	6,19	31
Carbonato	0,01	6,54	1,06
	0,05	6,54	2,25
	0,01	8,32	4,50
	0,05	8,32	5,20
	0,01	9,7	11,01 [†]
	0,05	9,7	15,6
	0,1	9,7	25,9
	0,01	10,13	22,14
	0,05	10,13	43,3
0,1	10,13	59,4	
Bórax	0,025	8,81	3,16
	0,05	8,81	3,76
	0,01	9,94	15,7
	0,05	9,94	24,2

a. pH corrigido segundo o método descrito no parágrafo 2.3 .

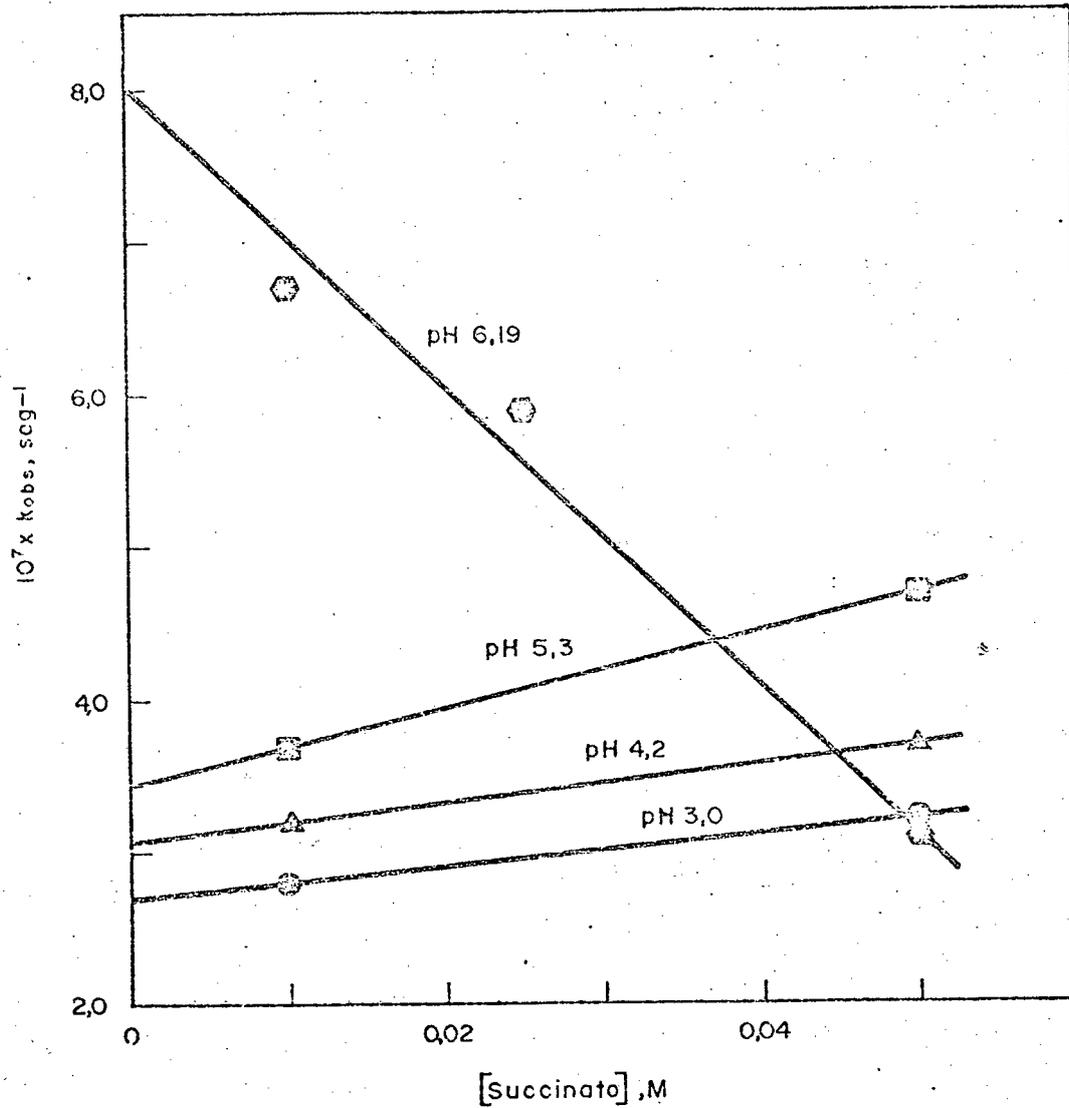


FIG. 8 - Efeito do tampão succinato na hidrólise do EME a 100 °C.

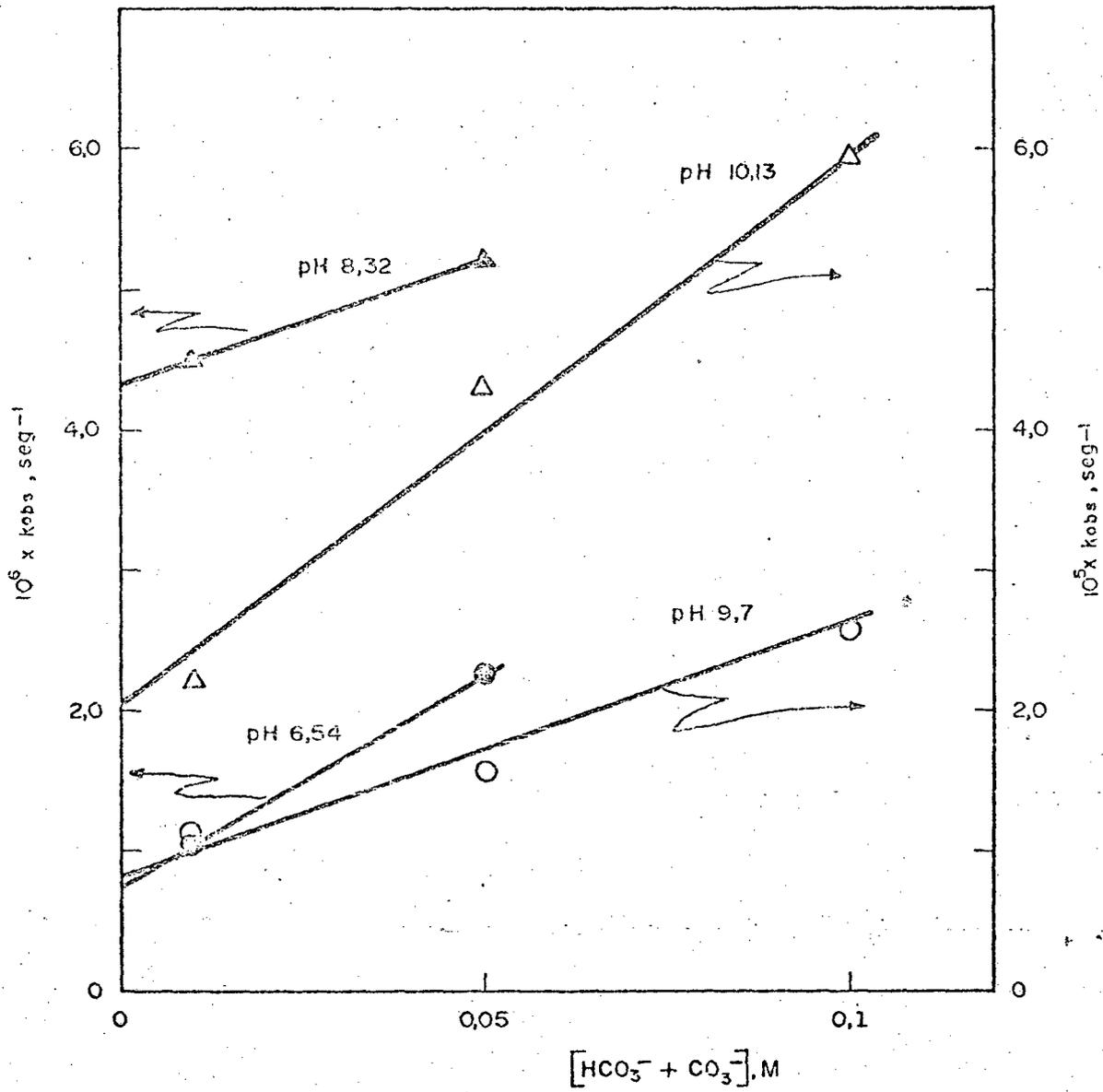


FIG. 9 - Efeito do tampão carbonato na hidrólise do EME a 100 °C.

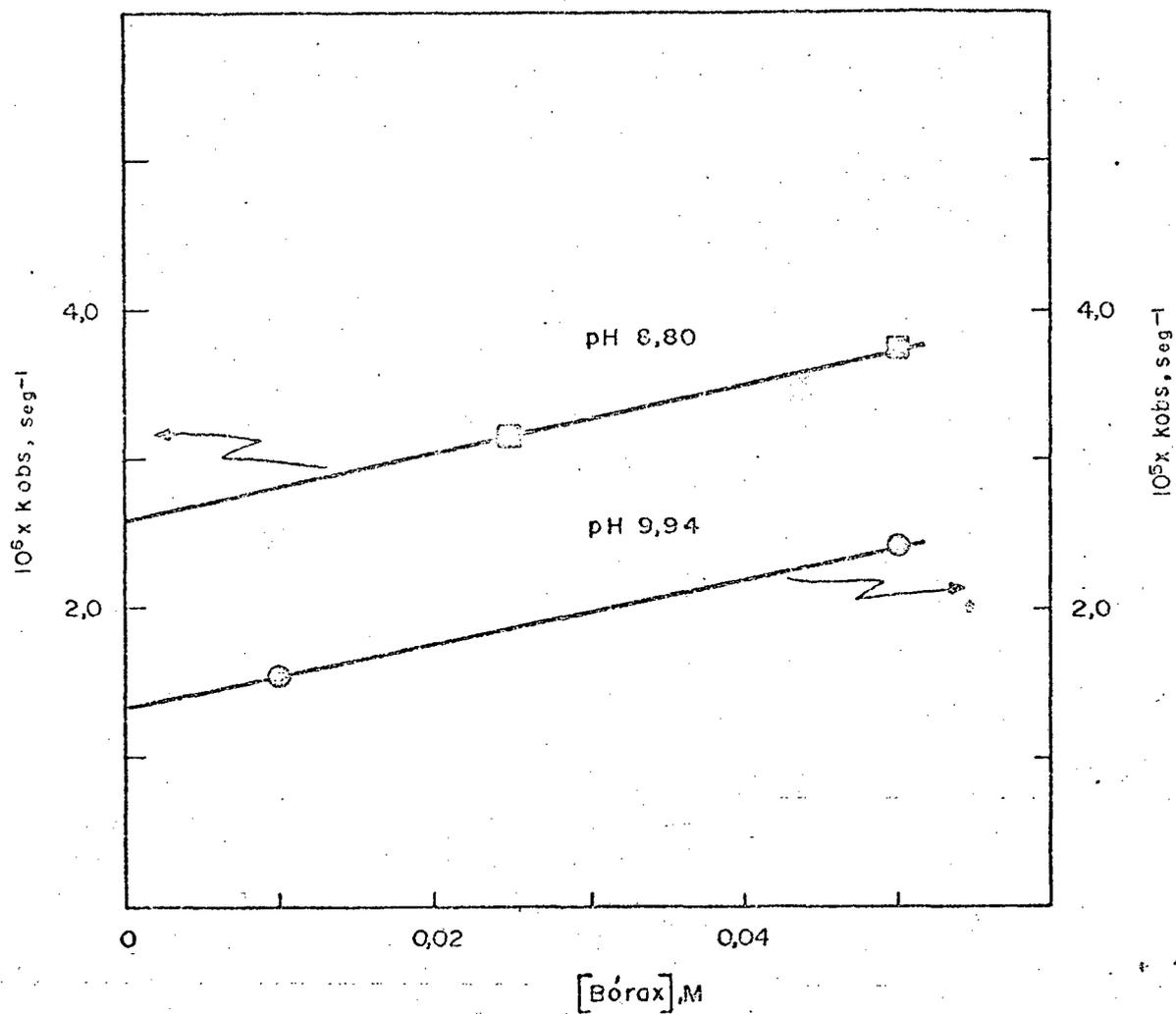


FIG. 10 - Efeito do tampão bórax na hidrólise do EME a 100 °C.

Constatada a ação catalítica geral dos tampões podemos determinar as constantes devido à ação da espécie ácida e básica de cada tampão, compará-las e observar qual das duas espécies é a mais efetiva na catálise. Isto foi feito a partir de um plote da constante catalítica total, k_T , cujos valores encontram-se na Tabela IX, versus a fração molar da espécie ácida (Tabelas X e XI, Figuras 11, 12 e 13).

Considerando a relação (20), $[T]$ representa a soma das duas espécies do tampão.

$$[T] = [BH] + [B]$$

e

$$k_T [T] = k_{BH} [BH] + k_B [B] \quad (21)$$

$$k_T = k_{BH} \frac{[BH]}{[T]} + k_B \frac{[B]}{[T]}$$

$$k_T = k_{BH} X_{BH} + k_B X_B \quad (22)$$

Assim, do plote de k_T versus X_{BH} as interseções à $X_{BH} = 1$ e zero fornecem os valores de k_{BH} e k_B , respectivamente.

Observa-se que em todos os gráficos obtivemos retas com inclinação negativa, o que nos diz que a espécie básica é mais efetiva do que a ácida como catalisador geral, o que seria de esperar, tendo em vista o aspecto da curva já obtida.

Não devemos esquecer que como assumimos apenas duas espécies presentes em cada valor de pK_a utilizado, para o caso do carbonato e borax, como trabalhamos com os valores dos pK_2 's, a espécie ácida presente corresponde ao monoanion e a espécie básica ao dianion.

Para o tampão succinato na região do pK_1 , a espécie ácida presente corresponde à espécie neutra do tampão e a básica ao monoanion, na região do pK_2 a espécie ácida é o monoanion e a básica o dianion.

Os valores das constantes catalíticas ácida e básica geral encontram-se na Tabela XI.

T A B E L A IX

Constantes catalíticas totais gerais dos
tampões na hidrólise do EME a 100,0 °C .

Tampão	pH _{100°} ^a	10 ⁶ k _T , M ⁻¹ seg ⁻¹
Succinato	3,0	1,0
Succinato	4,2	1,3
Succinato	5,3	2,5
Carbonato	6,54	30
Carbonato	8,32	18
Carbonato	9,7	180
Carbonato	10,13	390
Bórax	8,81	24,0
Bórax	9,94	214

a. pH corrigido segundo o método descrito no parágrafo 2.3 .

T A B E L A X

Variação das constantes catalíticas gerais de alguns tampões em função da fração molar da forma ácida, na hidrólise do EME a 100,0 °C.

Tampão	pH _{100°C} ^a	X _{BH}	10 ⁴ .k _T ^b , M ⁻¹ seg ⁻¹
Succinato	3,0	0,976	100
Succinato	4,2	0,72	130
Bórax	8,8	0,23	24
Bórax	9,94	0,02	214
Carbonato	8,32	0,94	0,18
Carbonato	9,7	0,42	1,8
Carbonato	10,13	0,21	3,9

a. pH corrigido segundo o método descrito no parágrafo 2.3 .

b. Constantes catalíticas gerais totais.

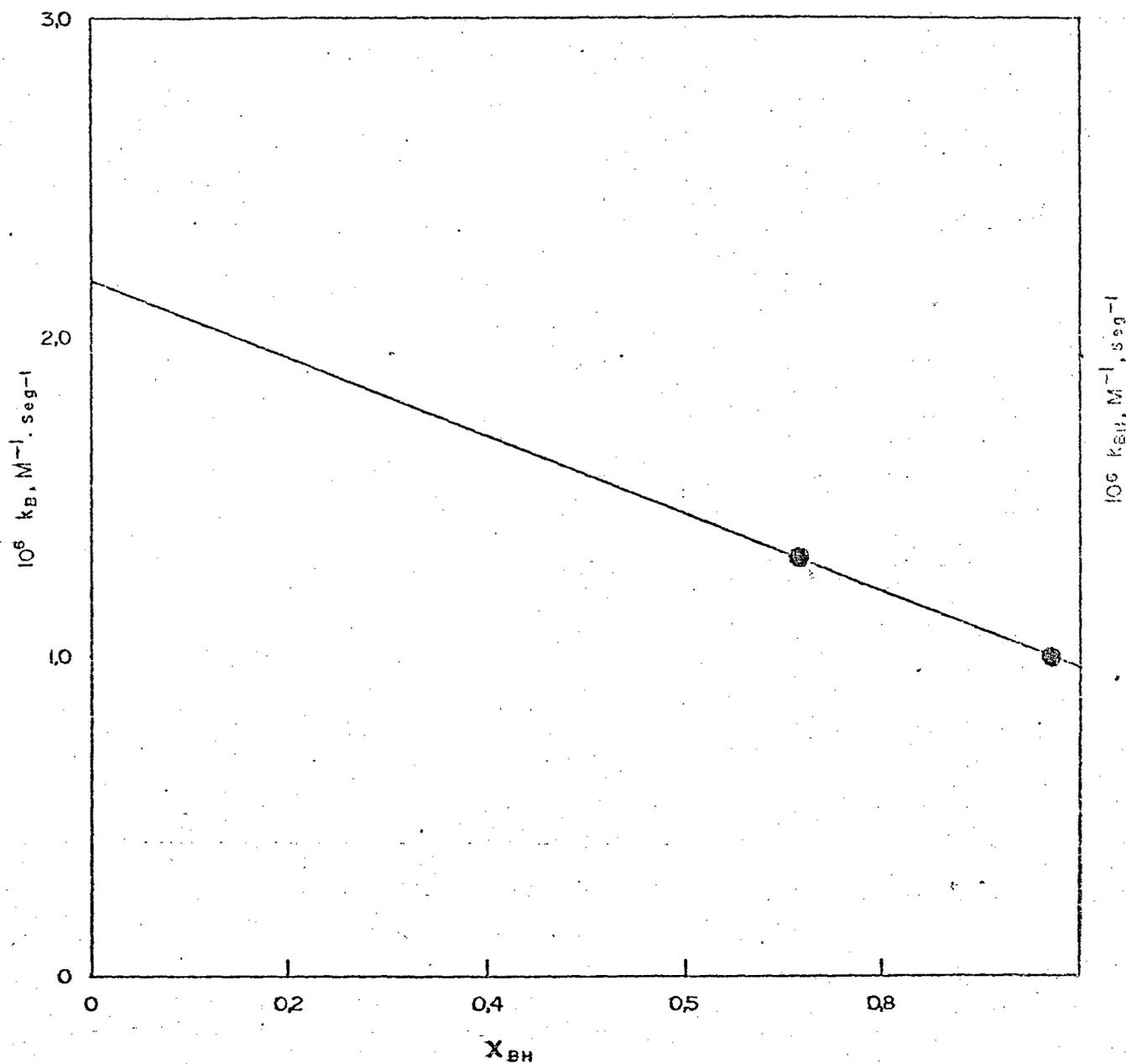


FIG. 11 - Cálculo das constantes catalíticas gerais ácida (k_{BH}) e básica (k_B), do tampão succinato, na hidrólise do EME a 100°C .

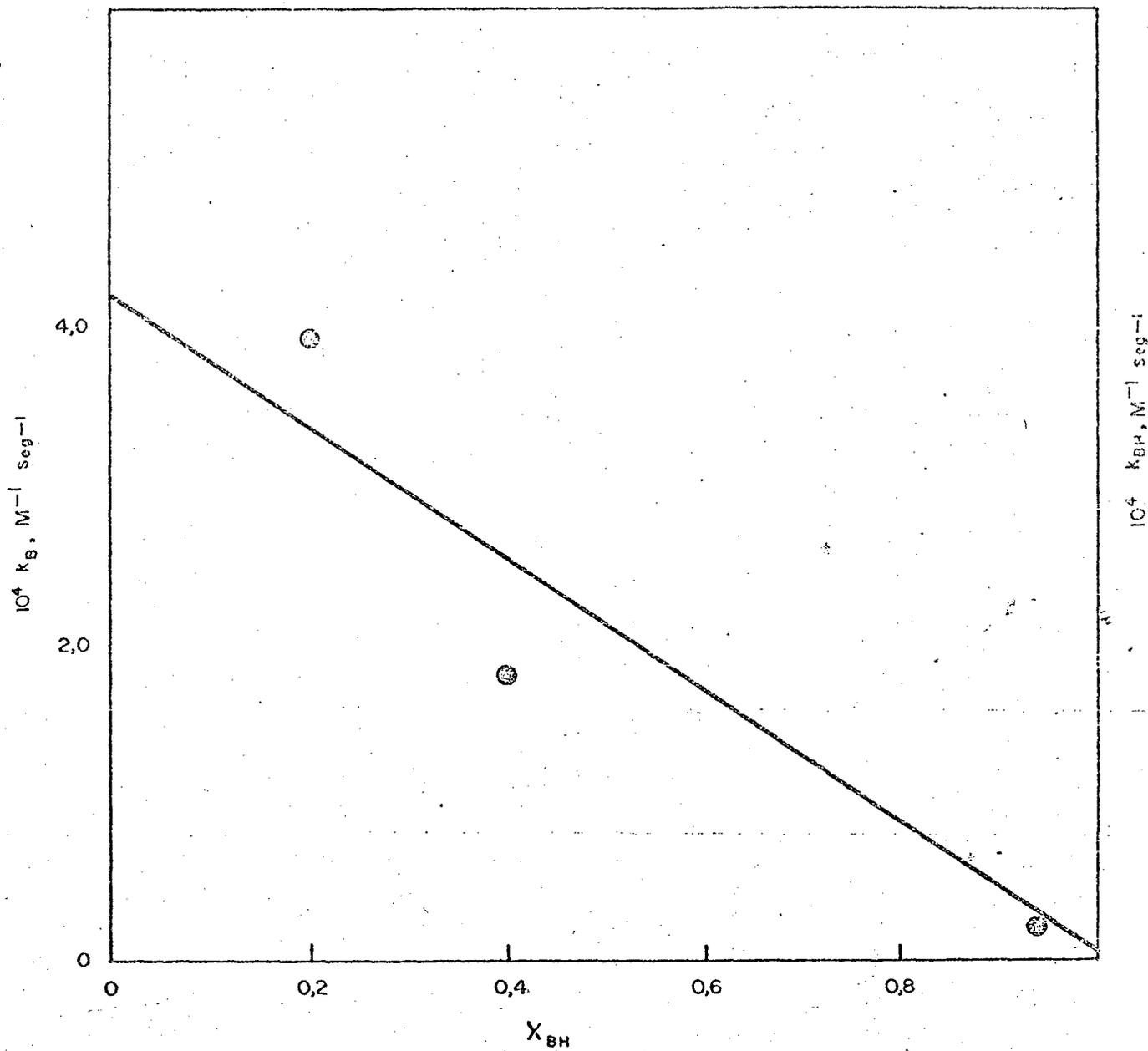
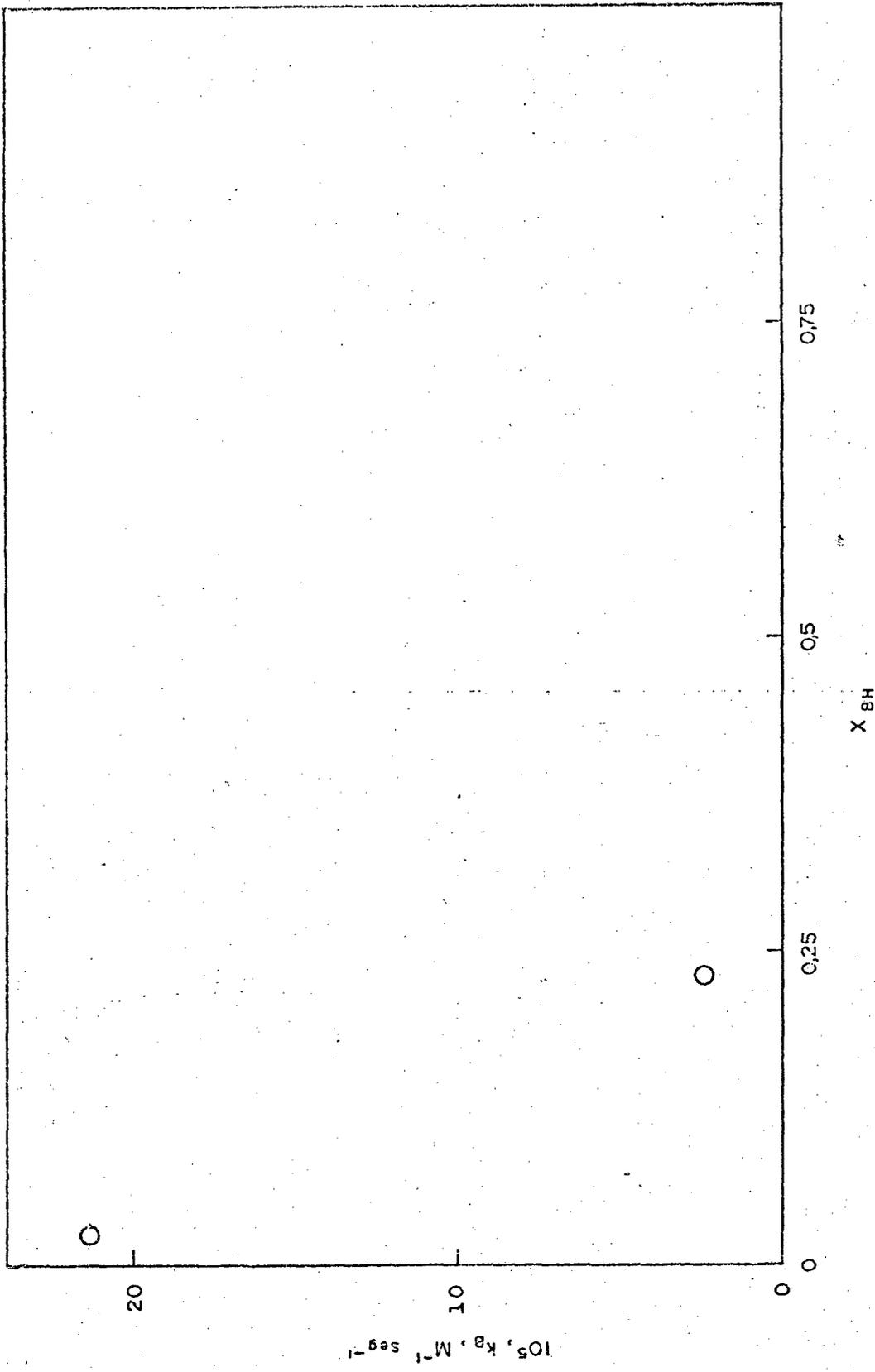


FIG. 12 - Cálculo das constantes catalíticas gerais ácida (k_{BH}) e básica (k_B) do tampão carbonato, na hidrólise do EME a 100 °C.



$10^5, k_{BH}, M^{-1}, seg^{-1}$

FIG. 13 - Plote das constantes catalíticas gerais globais (k_T) do tampão bórax a PH 8,81 e 9,94 na hidrólise do EME a 100 °C.

T A B E L A X I

Constantes catalíticas ácidas e básicas gerais de
alguns tampões na hidrólise do EME a 100,0 °C.^a

Tampão	$10^6 k_{HB}, M^{-1} \text{ seg}^{-1}$	$10^6 k_B, M^{-1} \text{ seg}^{-1}$
Succinato	0,98	2,18
Carbonato	100	420
Bórax	nulo ^b	154 ^b

a. Calculadas das constantes de pseudo-primeira ordem com respeito ao EME, obtidas medindo o desaparecimento do substrato a 242 nm.

b. Valores estimados da Figura 13.

3.4 - Catálise ácida

A região correspondente à catálise ácida pode ser considerada dividida em duas regiões. Uma região moderadamente ácida, que corresponde de pH zero a 2,0 e a região altamente ácida que corresponde a $[H^+] > 1 M$.

Não foi testada a existência de catálise geral nesta região. Provavelmente esta é pequena, considerando a forma do perfil de pH e os resultados das constantes catalíticas gerais.

O gráfico da catálise ácida foi feito a partir de um plote de k_{obs} versus $[H^+]$ (Tabela XII, Figura 14).

T A B E L A XIIHidrólise ácida do EME a 100,0 °C.

HCl ^a , M	10 ⁶ k _{obs} , seg ⁻¹
0,01	0,30
0,10	1,04
1,0	6,13
2,0	22,7
3,07	68,6
3,83	126,1
4,4	274,6
4,95	383,3
5,41	618,0
5,82	887,1
6,38	1321,8
6,91	1736,2

a. Concentração de ácido clorídrico calculada por titulação.

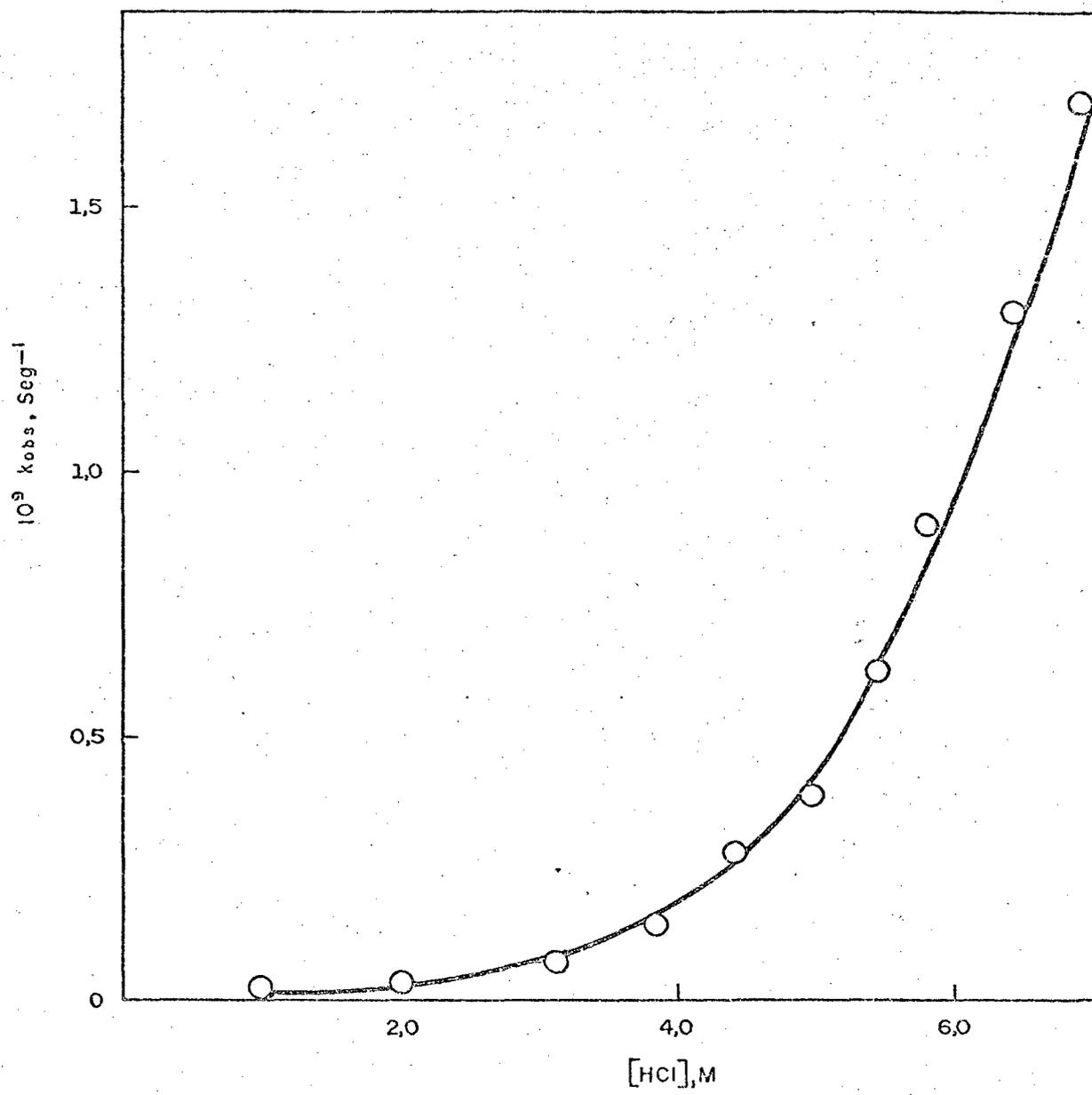


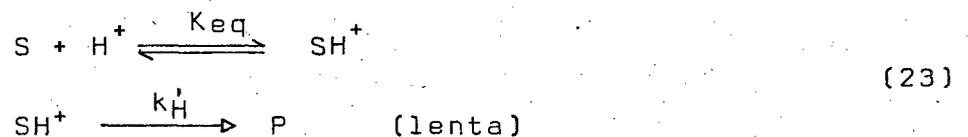
FIG. 14 - Catálise ácida específica, na hidrólise do EME a 100 °C.

C A P Í T U L O I V
=====

4. - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

4.1 - Catálise ácida específica

Existem vários tipos de classificação dos mecanismos de hidrólise ácida de ésteres.²⁶ Os mecanismos decorrentes da hidrólise ácida recebem as notações A_1 ou A_2 , dependendo da molecularidade da reação na etapa determinante. Além disto, os mecanismos de hidrólise podem ser classificados segundo os possíveis modos de ruptura, isto é, o éster pode sofrer fissão na ligação oxigênio-acil ou oxigênio-alquil. Então, uma notação mais completa seria do tipo $A_{a1}x$ e $A_{ac}x$, onde x é a molecularidade. O mecanismo A_1 caracteriza-se pelo fato da etapa determinante da reação ser unimolecular, isto é, ocorre ruptura da ligação do substrato já protonado com formação de um íon carbonium numa etapa lenta e após o ataque da água, podendo ser escrito o esquema,



onde SH^+ é o ácido conjugado do substrato; k_H é a constante de velocidade da etapa de formação de produtos e K_{eq} é a constante termodinâmica do equilíbrio.

A velocidade de reação pode ser expressa como

$$\begin{aligned} \text{vel} &= k_H \frac{f_{SH^+}}{f^\ddagger} [SH^+] \quad \therefore \\ \text{vel} &= k_H K_{eq} \frac{f_{S \cdot aH^+}}{f^\ddagger} [S] \end{aligned} \quad (24)$$

ou também

$$\text{vel} = k_H [SH^+] \quad (25)$$

f_a = a_i
coeficiente
de
atividades;

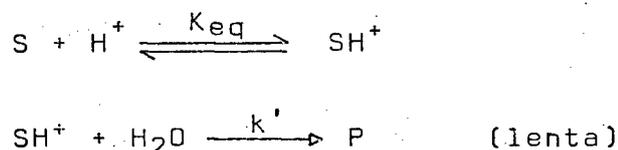
onde os f_i, s são os respectivos coeficientes de atividade.

Lembrando a definição da função de acidez de Hammett, em que

$$H_0 = -\log \left(\frac{a_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}} \right)$$

e desde que o substrato S difere do complexo ativado pela adição de um próton a este último, podemos considerar a razão f_s/f^\ddagger semelhante à f_B/f_{BH^+} e assumir que $f_s \cdot a_{H^+}/f^\ddagger$ é igual a h_0 .²⁷

Para o mecanismo A_2 , o complexo ativado conterá, além de um próton, uma molécula de água, podendo ser escrito o mecanismo



onde a velocidade da reação pode ser expressa:

$$vel \approx k' K_{eq} a_{H^+} a_{H_2O} \frac{f_s}{f^\ddagger} [S] \quad (26)$$

Neste caso, a razão f_s/f^\ddagger não pode ser considerada semelhante à f_B/f_{BH^+} devido à presença de uma molécula de água e também de um próton no complexo ativado em comparação com o substrato S.

Vários métodos tem sido sugeridos para a identificação do mecanismo da hidrólise ácida de ésteres. A função de acidez, denotada por h_0 , expressa a tendência de uma solução a transferir prótons a uma base neutra, sendo

$$H_0 = -\log h_0 = -\log \frac{a_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}} \quad (27)$$

onde a_{H^+} é a atividade do íon hidrogênio e f 's os coeficientes de atividade correspondentes.

Então,

$$h_0 = a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} = [H^+] \frac{f_{H^+} f_B}{f_{BH^+}}$$

Substituindo na equação (27),

$$H'_0 = -\log [H^+] - \log \frac{f_{H^+} f_B}{f_{BH^+}}$$

Para soluções ácidas diluídas, H_0 aproxima-se do pH, enquanto que a concentrações altas de ácido, o pH perde o seu significado, não acontecendo o mesmo com a função H_0 .

Para reações que seguem o mecanismo A_1 , o termo f_s/f^\ddagger na equação (24) aproxima-se de f_B/f_{BH^+} , conforme foi mencionado; assim, podemos reescrever a equação (24) em termos da função h_0 .

$$vel = k_H K_{eq} h_0 [S] \quad (28)$$

Desde que

$$vel = k_{obs} [S],$$

temos:

$$k_{obs} = k_H K_{eq} h_0$$

$$\log k_{obs} = -H_0 + \log k_H K_{eq}$$

Logo, um plote de $\log k_{obs}$ versus $-H_0$ deveria dar uma reta com inclinação 1,0 para as reações que seguem o mecanismo A_1 .²⁷ Observa-se geralmente um pequeno desvio nesta inclinação.

Para reações que seguem o mecanismo A_2 não podemos assumir que a razão f_s/f^\ddagger na equação (26) seja semelhante à f_B/f_{BH^+} . Podemos reescrever a equação (26) como

$$vel = k' K_{eq} \frac{f_{H^+} f_s}{f^\ddagger} a_{H_2O} [H^+] [S] \quad (29)$$

Para que a velocidade da reação seja uma função linear de $[H^+]$ é necessário que a razão $f_{H^+} f_s / f^\ddagger$ seja constante, e

isto é assumido desde que a carga total é a mesma ²⁸ e a atividade da água seja constante.

Assim sendo, considera-se que reações seguindo o mecanismo A₂ apresentam uma dependência linear da acidez do meio expressa por $\log [H^+]$, com inclinação 1,0.

Outro método de identificação de mecanismo de hidrólise ácida é aquele feito através de uma relação empírica de Bunnett,²⁹ no qual

$$\log k_{obs} + H'_0 = w \log a_{H_2O}$$

Fazendo-se um plote de $\log k_{obs} + H'_0$ versus $\log a_{H_2O}$, deve-se obter uma reta cujo valor da inclinação, w, dependerá do mecanismo seguido pela reação. Bunnett encontrou que para reações seguindo mecanismo A₁, o valor de w encontra-se entre -2,5 e zero. Para o mecanismo A₂, o valor de w encontra-se entre zero e 3,3.

Os dois métodos acima descritos não são conclusivos na determinação do mecanismo destas reações. Se a reação não apresenta uma molécula de água no estado de transição (A₁), de um modo geral ela segue a função H₀, mas tratando-se do mecanismo A₂, nem sempre ela será uma função linear de $\log [H^+]$, isto se deve à aproximação feita na equação (29).

Como a diferença entre o mecanismo A₁ e A₂ está apenas na presença de uma molécula de água envolvida covalentemente no estado de transição deste último, torna-se difícil diferenciá-los.³⁰ A simples determinação da ordem de reação, em que para o mecanismo A₂ a velocidade será também função da concentração da água, não serve como teste para determinação do mecanismo, principalmente nos casos em que se trabalha em solução aquosa.

Aplicando-se o tratamento de Hammett, do plote de $\log (k_{obs} - k_N)$ versus $-H'_0$, onde k_N é a constante de velocidade espontânea da espécie neutra do substrato, independente do pH, conforme o perfil, obteve-se uma reta com inclinação 1,17 (Tabela XIII, Figura 15). Observa-se que o valor obtido está próximo do esperado para um mecanismo A₁. Por outro lado, do plote de

T A B E L A XIII

Relação da constante de catálise ácida de
pseudo-primeira ordem com H_0' .^a

$-H_0'$ ^b	$6 + \log(k_{obs} - k_N)$
0,20	0,76
0,69	1,35
1,08	1,83
1,34	2,10
1,54	2,44
1,74	2,58
1,91	2,79
2,05	2,94
2,24	3,12
2,43	3,23

a. k_N é a constante de hidrólise espontânea do EME, a 100,0 °C, obtida na região de pH 2 - 6 do perfil.

b. Para ácido clorídrico.

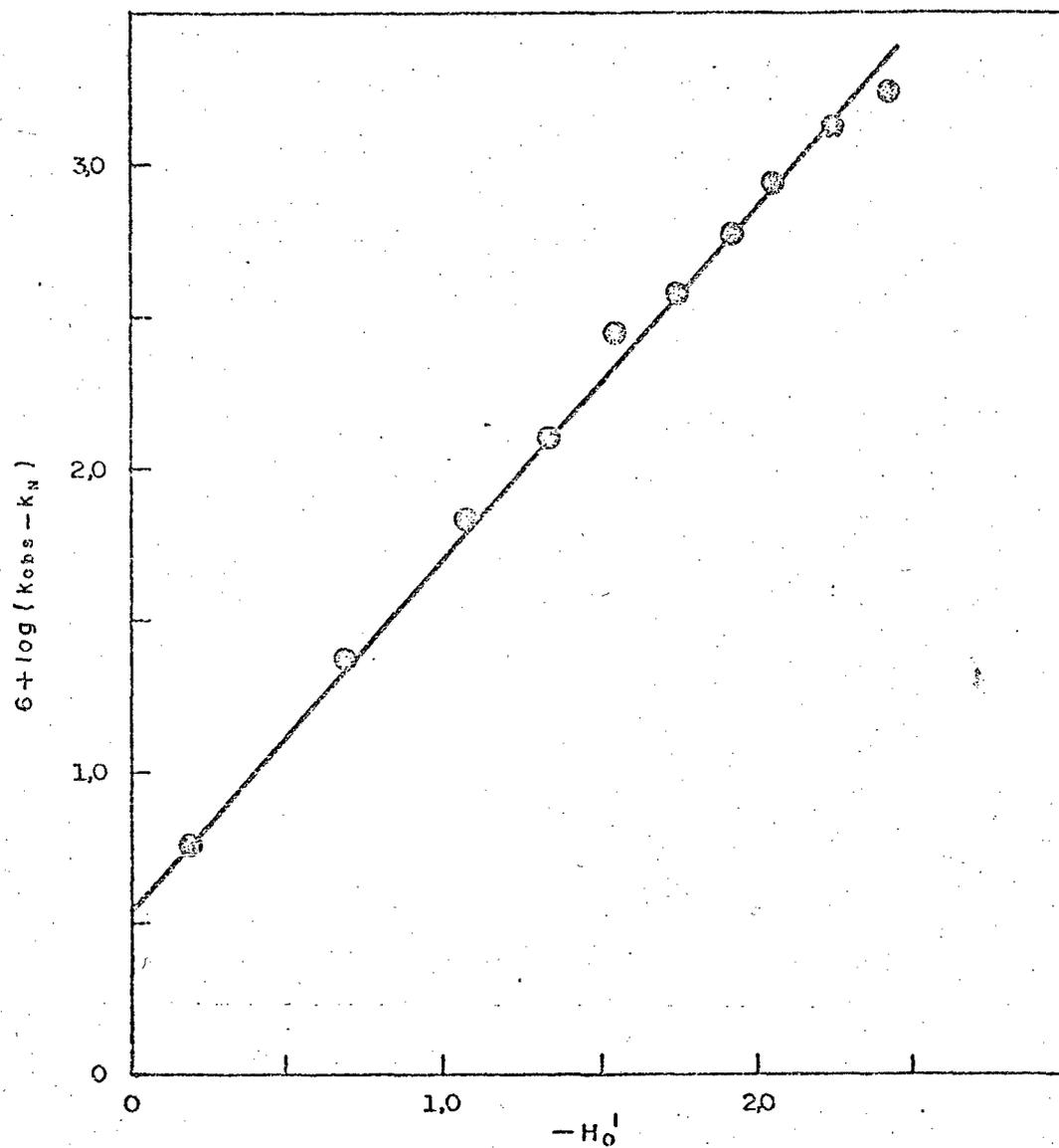


FIG. 15 - Relação das constantes de catálise ácida com respeito a H_0^1 conforme Hammett na hidrólise do EME a 100 °C.

$\log (k_{obs} - k_N)$ versus $\log [H^+]$, obteve-se uma relação não linear sendo a não linearidade mais acentuada a baixas concentrações do ácido (Tabela XIV, Figura 16).

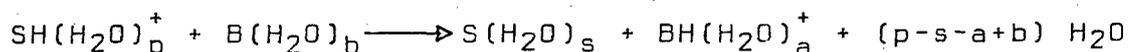
Aplicando-se o tratamento de Bunnett, do plote de $\log k_{obs} + H'_0$ versus $\log a_{H_2O}$, obteve-se uma relação linear com inclinação -1,6 (Tabela XV, Figura 17), valor encontrado dentro do intervalo esperado para um mecanismo A_1 .

O tratamento de Bunnett-Olsen consiste em um estudo estatístico a respeito da dependência da velocidade e do equilíbrio de reações catalisadas por ácido, com a concentração de ácidos minerais fortes. ³¹ Usando-se a equação de Bunnett-Olsen(30)

$$\log k_{obs} + H'_0 = \emptyset (\log [H^+] + H'_0) \quad (30)$$

o plote de $\log k_{obs} + H'_0$ versus $\log [H^+] + H'_0$ daria uma reta cuja inclinação é o parâmetro \emptyset . Valores negativos de \emptyset significam que a velocidade da reação aumenta com o aumento da concentração ácida mais rapidamente do que a função $-H'_0$ e para valores positivos de \emptyset a velocidade aumenta menos rapidamente.

Mudanças na velocidade e no equilíbrio de reações em ácidos minerais moderadamente concentrados tem sido interpretados em termos da variação de hidratação de todas as espécies presentes. Segundo Bunnett-Olsen, \emptyset também representaria a variação na hidratação média das espécies presentes na reação hipotética,



Valores positivos de \emptyset significariam maior hidratação de SH^+ comparado com S e valores negativos de \emptyset significariam menor hidratação de SH^+ com respeito a S. Assim, extendendo a interpretação dos mecanismos A_1 e A_2 , teremos que em ambos o ácido conjugado do substrato encontra-se hidratado, sendo que no mecanismo A_2 o grau de hidratação é maior do que no mecanismo A_1 . Então, pela interpretação do parâmetro \emptyset , para um mecanismo A_1 , o plote de $\log k_{obs} + H'_0$ versus $\log [H^+] + H'_0$ daria uma inclinação negativa e para o mecanismo A_2 a inclinação seria positiva. Assim, através do tratamento de Bunnett-Olsen, obtivemos

T A B E L A X I V

Relação da constante de catálise ácida de
pseudo-primeira ordem com $[H^+]$.^a

$\log [H^+]^b$	$6 + \log(k_{obs} - k_N)$
-1,0	-0,13
0,0	0,76
0,30	1,35
0,49	1,83
0,58	2,1
0,64	2,44
0,69	2,58
0,73	2,79
0,76	2,94
0,80	3,12
0,84	3,23

a. k_N tem o mesmo significado como na Tabela XIII.

b. Onde $[H^+]$ é igual a molaridade do ácido clorídrico.

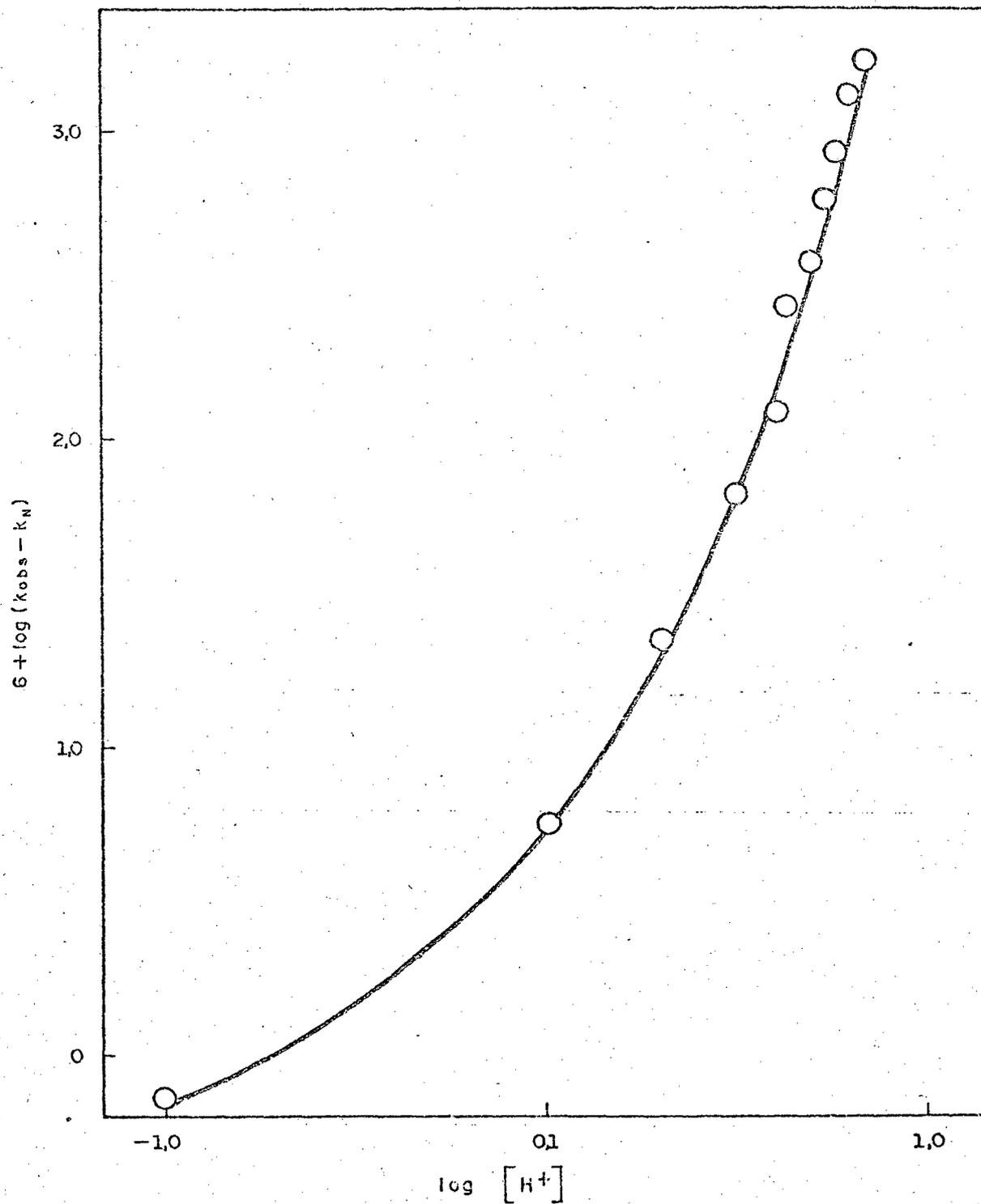


FIG. 16 - Relação das constantes de catálise ácida com a concentração do íon hidrogênio na hidrólise do EME a 100 °C.

T A B E L A XV

Relação das constante de catálise ácida com a
atividade da água segundo Bunnett.^a

$\log a_{\text{H}_2\text{O}}^b$	$6 + \log(k_{\text{obs}} - k_{\text{N}}) + \text{H}_0'$
-0,27	0,56
-0,23	0,66
-0,20	0,75
-0,18	0,76
-0,15	0,90
-0,12	0,84
-0,09	0,88
-0,07	0,89
-0,04	0,88
-0,02	0,80

a. Referência (29).

b. Valores da $a_{\text{H}_2\text{O}}$ extrapolados da referência (29).

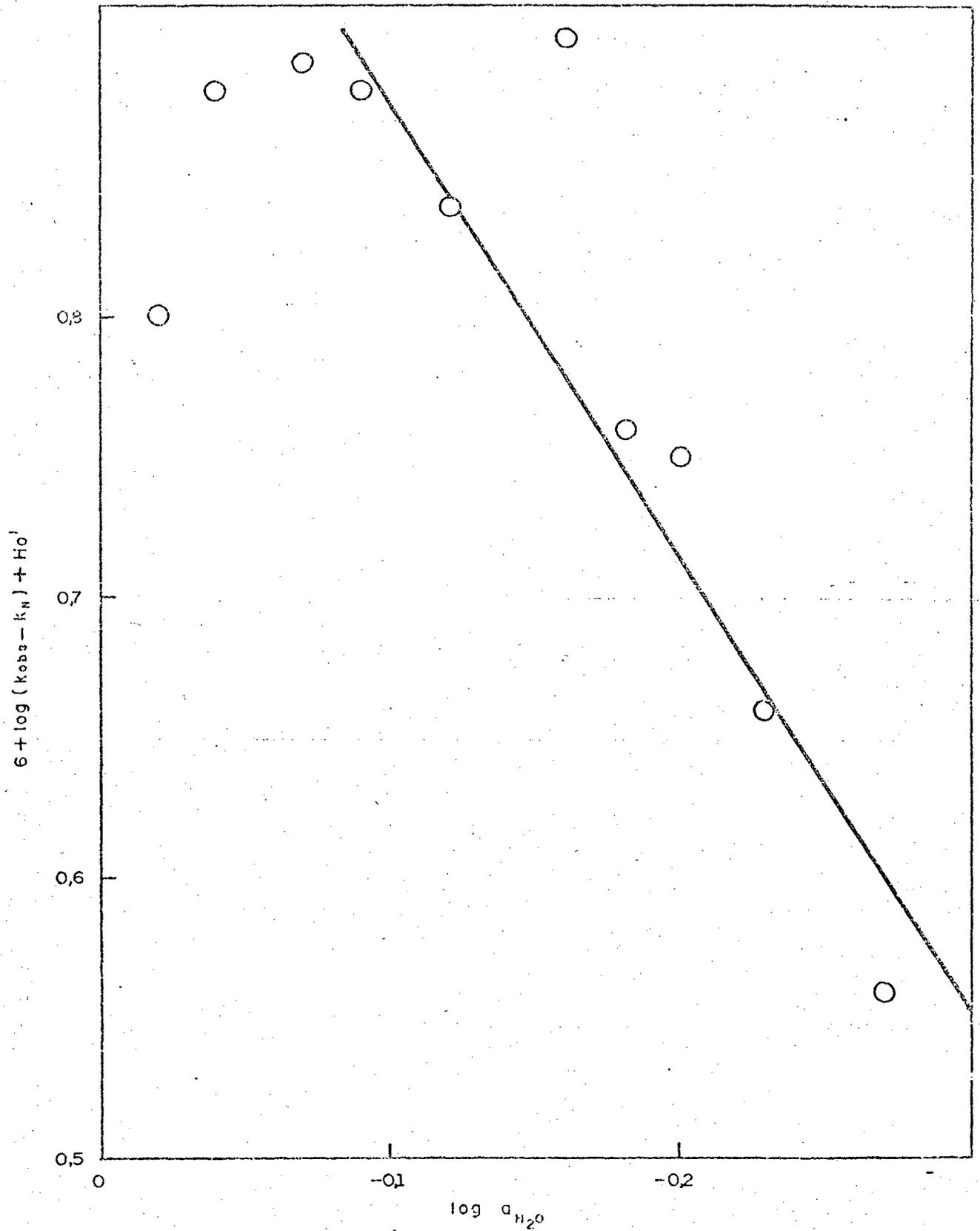
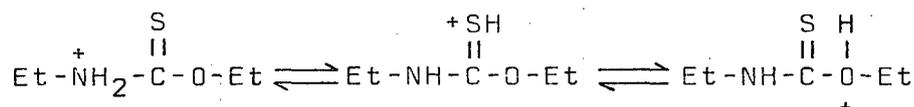


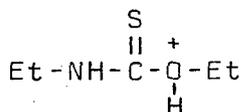
FIG. 17 - Relação das constantes de catálise ácida com a atividade da água, segundo Bunnett.

uma reta com inclinação negativa, o que é o esperado para um mecanismo A_1 . (Tabela XVI, Figura 18).

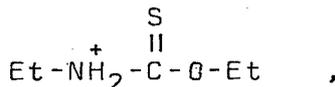
Destas observações se deduz que a hidrólise ácida do EME transcorre por um mecanismo A_1 , em que na etapa determinante da reação o substrato protonado produz produtos por um mecanismo unimolecular. A protonação do substrato pode ocorrer em princípio, no nitrogênio, oxigênio ou enxofre.



Em um mecanismo A_1 , obter-se-ia a força diretriz da protonação do nitrogênio ou oxigênio. Como não sabemos o ponto de ruptura da ligação, apenas podemos postular que, sendo o ácido conjugado



mais forte que



sua base conjugada será mais fraca e, portanto, o estado de transição seria atingido antes. 32, 33

Assim, a expressão da velocidade de hidrólise que corresponde à catálise ácida específica para o EME estaria dada pela equação (25).

Outros métodos podem ser utilizados para confirmação do mecanismo A_1 , tal como o efeito isotópico, ruptura da ligação e a identificação dos produtos, que serão estudados posteriormente.

4.2 - Catálise básica específica

Uma classificação mecanística mais genérica que a dada por Ingold ²⁶ como mecanismos não catalizados ou catalizados por bases (B) foi feita por Bordwell, o qual envolve oito classes de mecanismos uni e bimoleculares de eliminação. 34

T A B E L A X V I

Relação das constantes de catálise ácida com a concentração do íon hidrogênio segundo Bunnett-Olsen.

$\log [H^+] + H'_O$	$6 + \log(k_{obs} - k_N) + H'_O$
-0,20	0,56
-0,39	0,66
-0,59	0,75
-0,76	0,76
-0,90	0,90
-1,05	0,84
-1,18	0,88
-1,29	0,89
-1,44	0,88
-1,59	0,80

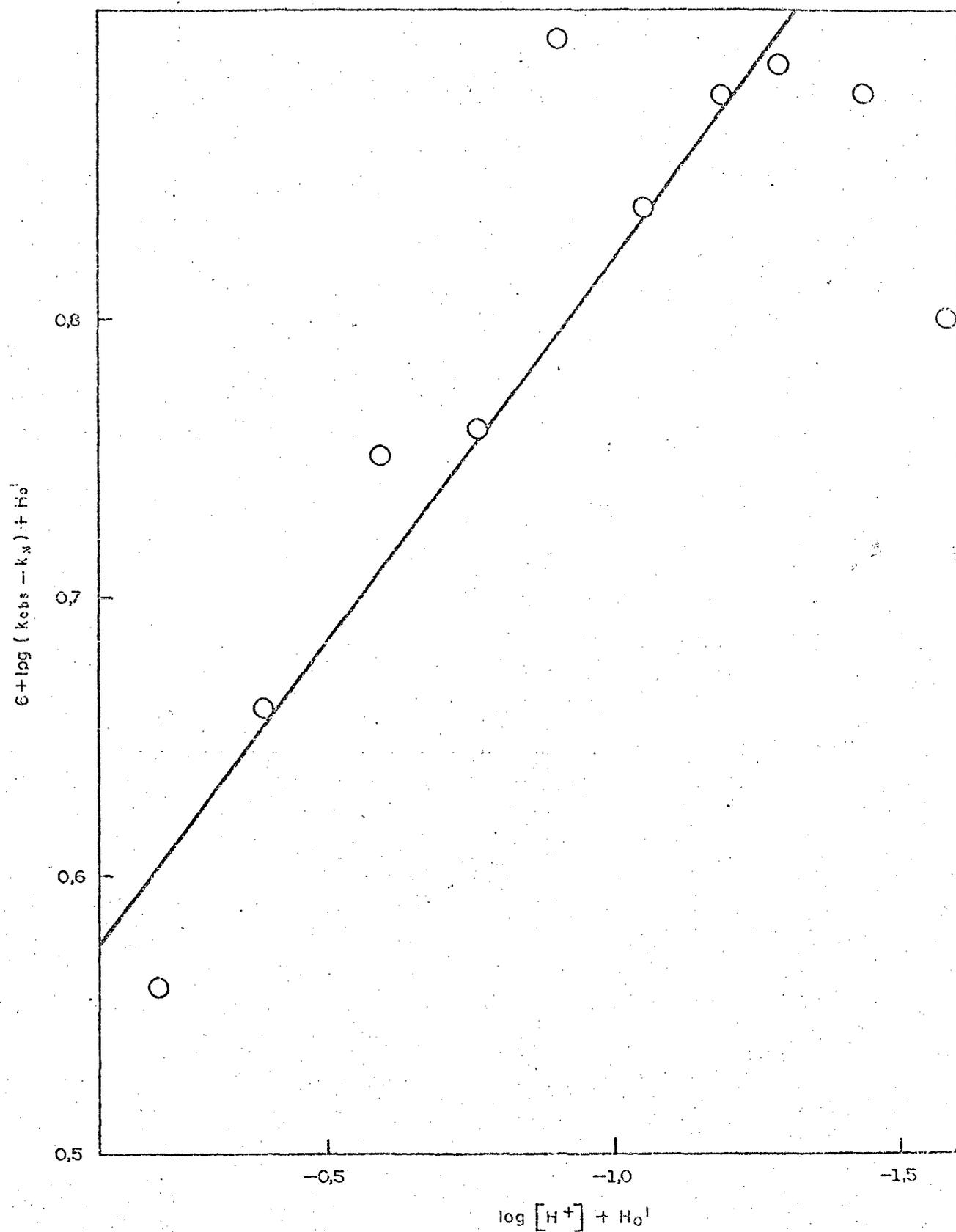
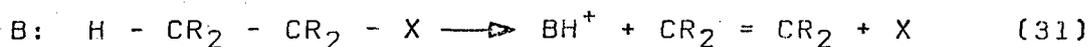


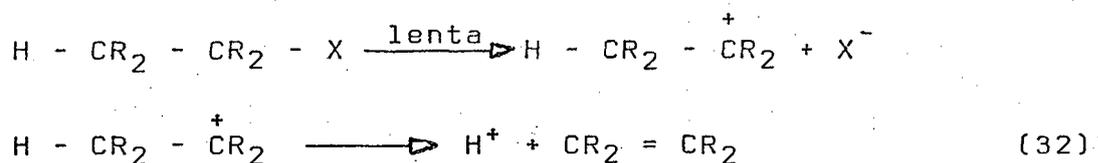
FIG. 18 - Relação das constantes de catálise ácida com a concentração do íon hidrogênio, conforme Bunnett-Olsen.

O mecanismo de eliminação bimolecular, E_2 , o qual geralmente ocorre na formação de olefinas e que se caracteriza pelo aparecimento e ruptura de duas ligações, é também chamado de mecanismo sincrônico (31).³⁵



Esta denominação é decorrente do sincronismo existente entre o ataque da base ao próton ligado ao carbono- β e a ruptura da ligação C-X, originando uma dupla ligação entre os dois carbonos. Alguns autores tem mencionado que estas mudanças nas ligações não precisam ser necessariamente sincrônicas.³⁵

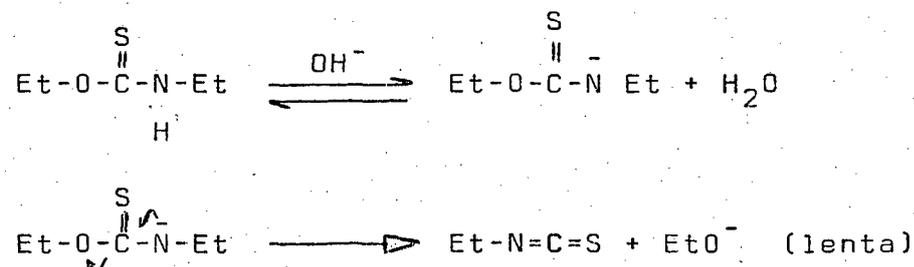
As reações que seguem o mecanismo de eliminação unimolecular E_1 apresentam estágios como por exemplo o esquema (32).

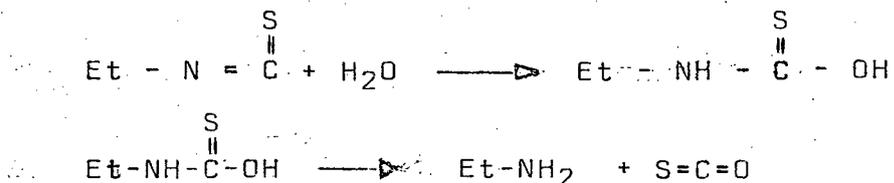


O primeiro caracteriza-se pela lenta formação do ion-carbonium, através de um processo heterolítico, em que X é um grupo eletrofílico, e o segundo pela formação da dupla ligação. Observa-se que a velocidade da reação neste mecanismo é independente da ação de uma base, isto é, da presença de um grupo (Y) nucleofílico.²⁶

Existem dois mecanismos possíveis para a hidrólise básica do EME, o mecanismo de eliminação unimolecular da base conjugada do substrato ($E_{1c}B$) e o mecanismo de adição nucleofílica bimolecular (B_{2AC}) com a formação de um intermediário tetraédrico.

Para o mecanismo $E_{1c}B$ podemos escrever as seguintes etapas:

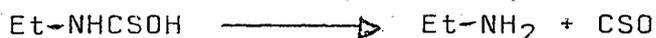
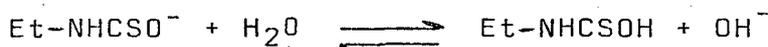
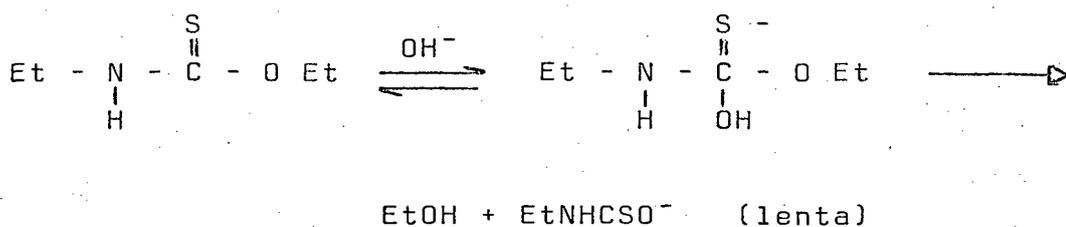




em que o estado de transição tem o aspecto:



Para o mecanismo B₂AC podemos escrever as etapas:



Referências a respeito da hidrólise básica de carbamatos alifáticos tem sido encontradas. No estudo da hidrólise de uretano ^{26a} foi constatada que esta se efetua por um mecanismo B₂AC. A princípio poderíamos supor uma equivalência de mecanismo para o EME, no entanto, algumas considerações levaram a supor que a hidrólise básica do EME se efetua por um mecanismo E₁CB.

Ambos os mecanismos são cineticamente equivalentes e as constantes cinéticas calculadas não podem diferenciá-los.

Outros critérios podem ser usados para distinguir os dois mecanismos. Analisando o espectro UV do EME a 25 °C em solução 1 M de NaOH, observamos o aparecimento de uma forte banda um pouco deslocada de 242 nm. Comparando os mecanismos E₁CB e B₂AC, teremos a rápida formação, através de uma etapa de equilíbrio, dos respectivos intermediários:

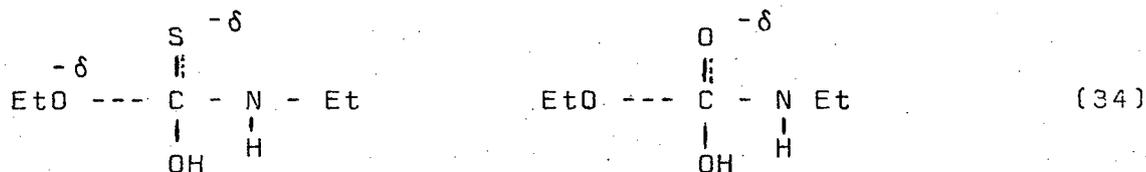


Tendo em vista as características do intermediário I_2 , presume-se que este não deve absorver no UV, nas condições acima mencionadas, ao passo que o intermediário I_1 , dada às suas características, deve absorver nesta faixa do espectro.

Os parâmetros de ativação do uretano encontrados ^{26a} foram $\Delta H^\ddagger = 20$ Kcal/mol e $k_{OH} (25^\circ C) \approx 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -9$ cal/mol $^\circ K$; $\Delta G^\ddagger = 22,7$ Kcal/mol e para o EME obtivemos $\Delta H^\ddagger = 19,3$ Kcal/mol; $k_{OH} (25^\circ C) \approx 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ e $\Delta S^\ddagger = -20,7$ cal/mol $^\circ K$. A existência de um platô na curva do perfil de pH do EME é uma evidência de que ocorreu ionização do substrato, o que nos permitiu estimar o valor do $pK_a = 10,9$. Analisando a ionização dos dois substratos em relação à energia livre teríamos para o EME uma menor energia livre ($\Delta G^\circ = 14,8$ kcal/mol), comparada ao uretano ($pK_a > 17$, $\Delta G^\circ > 23,1$ Kcal/mol).

Um método de diferenciação destes mecanismos muito importante é o "trapping" dos produtos intermediários. No mecanismo do tipo E_{1CB} ocorre a formação do intermediário isotiocianato na etapa lenta da reação e o "trapping" deste intermediário, comprovaria este mecanismo.^{26b} O "trapping" do isotiocianato pode ser feito através do solvente ou mesmo por um processo intermolecular. No momento, estudos a este respeito não foram ainda realizados.

Podemos ainda analisar a possibilidade de ocorrência de ambos os mecanismos, analisando a efetividade do "overlap" entre os átomos S e O no estado de transição B_{2AC} de um tionocarbamato comparado com o "overlap" entre O e O de um carbamato. As respectivas estruturas para o EME e para o uretano seriam:



Tendo em vista o maior volume do S comparado ao átomo de O, torna-se menos efetivo o "overlap" entre o átomo de S e o átomo de O da etoxila no tionocarbamato do que o "overlap" entre o átomo de O e O da etoxila no carbamato.^{26c} Por outro lado, conforme a estrutura do estado de transição do EME no mecanismo

E₁CB

o átomo de S não participa diretamente no "overlap", ele apenas atuará aumentando a acidez do hidrogênio ligado ao átomo do nitrogênio.

4.3 - Catálise Geral

Foi testada a presença de catálise geral na região de pH básico e para tal utilizaram-se os tampões succinato, carbonato e bórax a diferentes concentrações. A catálise geral nesta região é pequena, predominando a ação catalítica da espécie básica geral sobre a ácida (Tabela XI, Figuras 11, 12 e 13).

Pela equação (20) e (21) podemos escrever:

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{BH}} [\text{BH}] + k_{\text{B}} [\text{B}] \quad (36)$$

onde k_0 é a constante de velocidade extrapolada à concentração zero de tampão.

Podemos supor que o mecanismo de catálise geral é similar à específica em que a espécie ácida geral (BH) ataca o substrato na forma neutra conforme (37).



e a espécie geral básica (B) ataca o substrato conforme (38).



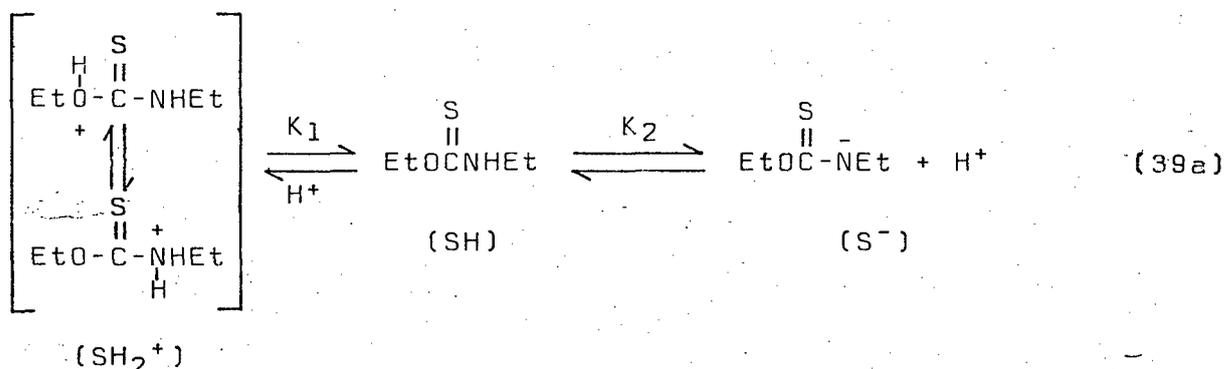
Baseado nestas considerações, o termo cinético será expresso por:

$$vel = k_{HB} (HB) (S) + k_B (B) (S) \quad (39)$$

onde a velocidade dependerá da concentração da espécie neutra do substrato, ao contrário das catálises ácida e básica que dependem das espécies ácida e básica conjugadas respectivamente.

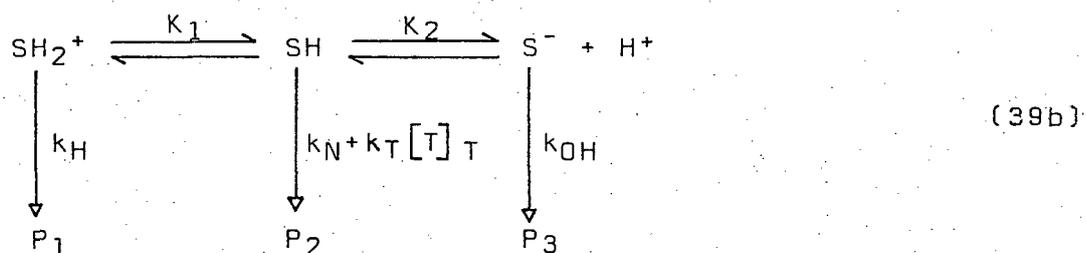
4.4 - Esquema cinético. Equações

As espécies reativas presentes na hidrólise do EME podem ser apresentadas conforme o esquema



onde (SH) ou (S) é a espécie neutra do substrato; (S⁻) é a base conjugada do substrato; e (SH₂⁺) ou (SH⁺) é o ácido conjugado do substrato.

O esquema cinético proposto para a hidrólise pode ser escrito por



onde K_1 e K_2 são as constantes de ionização das espécies ácida e básica conjugada, respectivamente; k_H é a constante de velocidade da etapa de formação de produtos a partir da espécie ácida; k_{OH} é a constante de velocidade da etapa de formação de pro

duos a partir da espécie básica; k_N é a constante de velocidade espontânea da espécie neutra e k_T é a constante catalítica geral que engloba as constantes ácida e básica geral, respectivamente.

O esquema postula, para a hidrólise básica do EME, o mecanismo E_{1CB} .

O mecanismo B_{2AC} daria uma expressão cineticamente indistinguível, onde $K_2 = K \cdot K_w$, sendo K a constante do equilíbrio $SH + OH^- \rightleftharpoons SHOH^-$.

A equação da velocidade segundo o esquema (39b) é dado por (40):

$$vel = k_H(SH_2^+) + k_N(SH) + k_{OH}(S^-) + k_{BH}(BH)(SH) + k_B(B)(SH) \quad (40)$$

Observa-se que esta expressão é a soma dos termos provenientes das catálises ácida e básica específica, catálise ácida e básica geral acrescida de um termo correspondente à reação espontânea.

Se expressarmos a equação da velocidade em função da concentração total do substrato (S_T), devemos escrever:

$$[S_T] = [SH] + [S^-] + [SH_2^+] \quad (41)$$

A constante de equilíbrio, K_1 , corresponde à constante de equilíbrio termodinâmico, K_{eq} , no esquema (23) e também ao inverso da constante de ionização de espécie ácida.

Assim, podemos escrever a partir do esquema (39b):

$$K_1 = \frac{[SH_2^+]}{[SH][H^+]} \quad \dots \quad K_1(H^+) = \frac{[SH_2^+]}{[SH]} \quad (42)$$

Podemos escrever também, a partir do esquema (39b):

$$K_2 = \frac{[S^-][H^+]}{[SH]} \quad \dots \quad \frac{K_2}{[H^+]} = \frac{[S^-]}{[SH]} \quad (43)$$

$$\dots \quad \frac{K_2 + [H^+]}{[H^+]} = \frac{[S^-] + [SH]}{[SH]} \quad (44)$$

Somando os termos (42) e (44),

$$K_1 (H^+) + \frac{K_2 (H^+)}{(H^+)} = \frac{(SH^+) + (S^-) + (SH)}{(SH)} = \frac{(S_T)}{(SH)}$$

$$\therefore \frac{(S_T)}{K_1 (H^+) + \frac{K_2}{(H^+)} + 1} = (SH)$$

Fazendo $K' = K_1 (H^+) + \frac{K_2}{(H^+)} + 1$,

$$(SH) = \frac{(S_T)}{K'} \quad (45)$$

Da equação (42),

$$(SH_2^+) = \frac{K_1}{K'} (H^+) (S_T) \quad (46)$$

Da equação (43),

$$(S^-) = \frac{K_2 (SH)}{(H^+)} \quad \therefore \quad (S^-) = \frac{K_2 \cdot (S_T)}{(H^+) K'} \quad (47)$$

Substituindo estas expressões na equação (40), teremos,

$$\begin{aligned} vel = & k_H \cdot \frac{K_1}{K'} (H^+) (S_T) + \frac{k_N (S_T)}{K'} + k_{OH} \frac{K_2 (S_T)}{(H^+) K'} + \\ & + k_{BH} (BH) \frac{(S_T)}{K'} + k_B (B) \frac{(S_T)}{K'} \end{aligned} \quad (48)$$

Podemos reescrever (48), como,

$$\begin{aligned} vel = & k_H \frac{K_1 (H^+)}{K'} (S_T) + k_N \frac{(S_T)}{K'} + k_{OH} \frac{K_2 (OH^-)}{K_w K'} (S_T) + \\ & + k_{BH} (BH) \frac{(S_T)}{K'} + k_B (B) \frac{(S_T)}{K'} \end{aligned} \quad (49)$$

Desde que,

$$vel = k_{obs} (S_T)$$

$$k_{obs} = k_H \frac{K_1 (H^+)}{K'} + \frac{k_N}{K'} + \frac{k_{OH} K_2 (OH^-)}{K_w K'} + \frac{k_{BH} (BH)}{K'} + \frac{k_B (B)}{K'} \quad (50)$$

onde (HB) e (B) são as concentrações das espécies ácida e básica gerais, respectivamente, e k_{BH} e k_B são as respectivas constantes catalíticas.

4.5 - Cálculo das constantes

Para os cálculos das constantes mencionadas no parágrafo anterior podemos considerar três regiões no perfil de pH, tais constantes sendo calculadas em ausência de tampão.

4.5.1 - Região de acidez moderada

Entre pH 2,0 e zero, que corresponde à região ácida mencionada, podemos considerar o termo correspondente à catálise básica específica desprezível; isto é,

$$\frac{k_H K_1 (H^+)}{K'} \gg \frac{k_{OH} K_2}{K' (H^+)}$$

$$\text{Lembrando que } K' = K_1 (H^+) + 1 + \frac{K_2}{(H^+)}$$

a expressão de k_{obs} para esta região será,

$$k_{obs} = \frac{k_H K_1 (H^+) + k_N}{K_1 (H^+) + 1} \quad (51)$$

O método utilizado para determinar os valores de K_1 e k_H foi o da aproximação sucessiva, o qual consiste em determinar as constantes por substituição através da equação de k_{obs} ,

fazendo uma combinação dos valores de pH dois a dois. Como os valores de pH eram zero, 1 e 2, obteve-se assim três conjuntos de valores para K_1 e k_H .

Como $K_1(H^+) \ll 1$, a equação (51) retorna,

$$k_{obs} = k_H K_1 (H^+) + k_N \quad (52)$$

Esta equação foi utilizada para testar os conjuntos de valores K_1 e k_H para cada pH mencionado. Assim, foram obtidos os valores $K_1 = 0,78 \text{ M}$ e $k_H = 1,44 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$.

4.5.2 - Região de hidrólise espontânea

Para esta região que corresponde a pH entre 3,0 e 7,0, inicialmente a constante k_N foi determinada da média aritmética dos valores de k_{obs} para esta região. Também k_N foi determinada graficamente segundo a equação (52), para concentrações ácidas menores que 1 M (Figura 19). O valor médio obtido pelos dois processos foi $k_N = 3,08 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$, onde a diferença entre os dois valores foi menor do que 1%.

4.5.3 - Região de catálise básica

A constante K_2 foi determinada da curva do perfil de pH sendo pK_2 igual ao pH ao qual o $\log k_0$ está 0,3 unidades mais abaixo do platô, no perfil (Figura 5). Também K_2 foi determinado graficamente através da expressão de k_{obs} para esta região.

Partindo-se da equação (48), temos que

$$k_{obs} = \frac{k_{OH} K_2}{K_2 + (H^+)}$$

visto que,

$$1 + \frac{K_2}{(H^+)} \gg K_1 (H^+) \quad \text{e} \quad k_{obs} \gg k_N$$

Obtem-se assim,

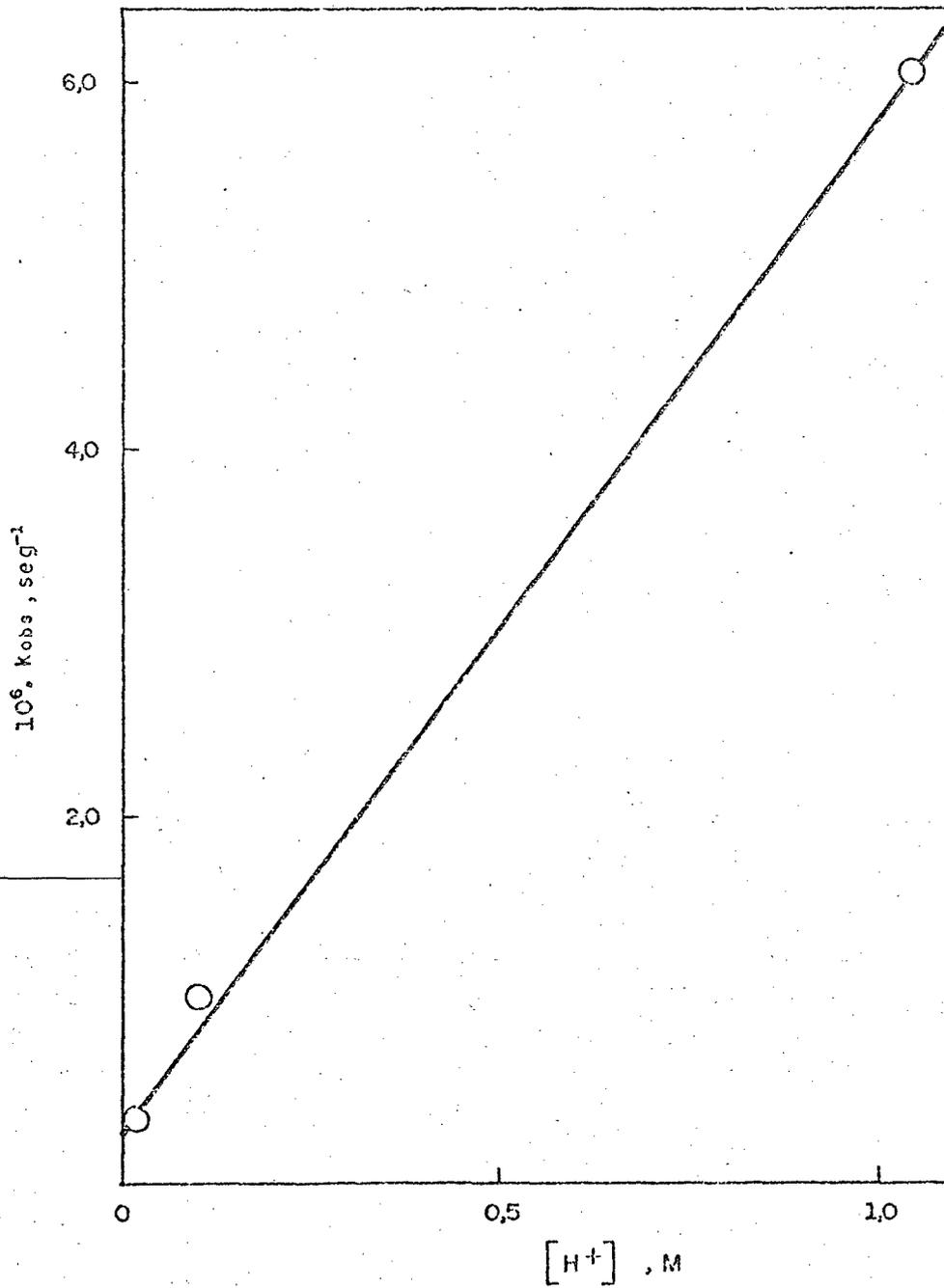


FIG. 19 - Cálculo do valor da constante de velocidade da reação espontânea (k_N) na região de pH 2,0 a zero.

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_{\text{OH}}} + \frac{H^+}{k_{\text{OH}} \cdot K_2} \quad (53)$$

Do plote de $1/k_{\text{obs}}$ versus $[H^+]$ obteve-se K_2 (Figura 20). A média dos dois valores obtidos pelos métodos mencionados foi $K_2 = 1,18 \times 10^{-11} \text{ M}$, sendo a diferença entre os dois valores menor do que 11 %.

O valor de k_{OH} também foi determinado de duas maneiras, fazendo-se a média dos valores de k_{obs} na região do platô (Figura 6) e também através da equação (53).

A média dos dois valores assim obtidos foi $k_{\text{OH}} = 5,91 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$, sendo a diferença entre os dois valores menor do que 6,5 %.

4.5.4 - Catálise Geral

Segundo a equação (22), k_{BH} e k_{B} são as constantes catalíticas gerais ácida e básica, respectivamente, cujos valores foram determinados, para cada tampão utilizado, através do plote da constante catalítica global (k_{T}) versus a fração molar da espécie ácida do tampão (X_{BH}).

As interseções à X_{BH} igual a 1 e a zero fornecem os valores de k_{BH} e k_{B} , respectivamente (Figuras 11, 12 e 13). Obteve-se assim para o succinato $k_{\text{BH}} = 0,98 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ e $k_{\text{B}} = 2,18 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$; para o carbonato $k_{\text{BH}} = 100 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ e $k_{\text{B}} = 420 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$.

Para o tampão bórax (Figura 13), procurou-se traçar a melhor reta possível, tendo em vista a grande diferença entre os pontos do gráfico. Este aspecto anômalo pode ser atribuído ao fato do tampão ter sido utilizado no limite de sua faixa de ação pois o bórax apresenta $\text{p}K_2(100^\circ\text{C}) = 8,28$ e trabalhou-se com $\text{pH}(100^\circ\text{C}) = 9,94$.

Outra hipótese seria atribuir esta anomalia a uma possível catálise bifuncional do bórax tendo em vista a sua maior facilidade de formar complexo comparado aos outros tampões utilizados, apesar de que estes também sejam bifuncionais.

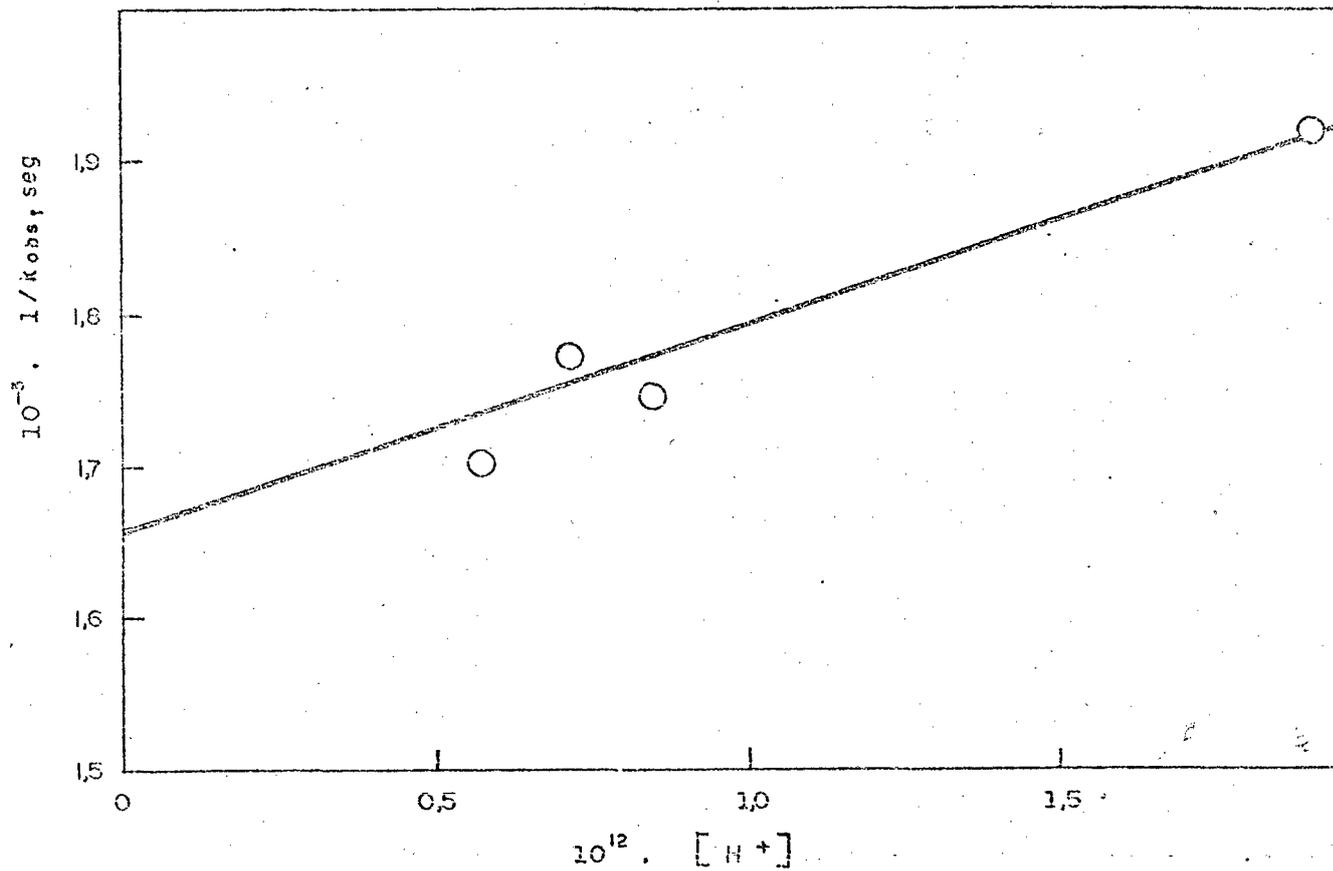


FIG. 20 - Cálculo gráfico do valor de K_2 , na hidrólise do EME a 100°C .

Para os cálculos das constantes catalíticas gerais básica e ácida, k_{BH} e k_B , respectivamente, considerou-se a equação geral (50), a qual apresenta um fator de correção $1/K'$ onde K' encontra-se definido na equação (45). Na verdade, os plotes de K_T versus a fração molar da espécie ácida X_{BH} (Figuras 11, 12 e 13) forneceria constantes representadas por k'_{BH} e k'_B nas quais estariam englobadas o fator corretivo.

Tendo em vista que os valores de K' calculados para todos os pontos plotados nas respectivas figuras eram iguais a 1 ou muito próximo a este, os valores de k'_{BH} e k'_B são iguais a k_{BH} e k_B , sendo estes obtidos diretamente dos interceptos correspondentes à X_{BH} , 1 e zero, respectivamente.

4.6 - Conclusões

Através da análise dos resultados observa-se no perfil de pH da hidrólise do EME a 100 °C uma região de alta estabilidade, aquela em que pH varia de 3,0 a 7,0 e regiões onde a hidrólise é acelerada mediante catálise ácida e básica específica e geral.

Para a catálise ácida específica os plotes de Hammett, Bunnett e Bunnett-Olsen, indicam um mecanismo A_1 com um possível estado de transição com ruptura C-O.

Para a catálise básica específica existem as possibilidades dos mecanismos E_{1cB} e B_{2Ac} . Baseado nos métodos de diferenciação dos mecanismos e no pKa e o espectro UV do substrato, a possibilidade maior recai no mecanismo E_{1cB} .

A comprovação dos mecanismos ácido e básico deverá ser feita com a complementação deste trabalho, usando-se provavel-mente a técnica de "trapping" do intermediário e também a análise de produtos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) WEAST, Robert C. Ed. - Handbook of Chemistry and Physics. 50 ed. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1969.
- (2) KHORANA, G.H. et. al. - New protecting group in oligonucleotide synthesis. J. Am. Chem. Soc. 98: 1065-9, 1976.
- (3) VLADIMIRSKAYA, E.V. - Synthesis of derivatives of thiazane and thiadiazane. II. 3 alkyl derivatives of 1,3 thiazane-2-4-dione. Zh. Obshch. Khim. 32, 539 - 41, 1962. Apud C.A., 58: 520 g
- (4) GROSS, H. and GLOEDE, J. - Pyrocatechyl phosphorus trichloride as a new preparative aid. Ibid: 1387 - 94. Apud C.A. 59: 2735 f
-
- (5) FRANK, J. Sowa - Brit. 895.147, May 2, 1962; U.S. Appl. May 12, 1958. Apud C.A. 58: P456 e
- (6) MARTIN, D. and RACKOW, S. - Z. Chem., 9(1): 21-2, 1969. Apud C.A. 70: 77475 m
- (7) PATAI, S. - The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters. Interscience-Publishers, John Wiley, Sons Ltd., 1969. pgs. 514 e 755.
- (8) REZENDE, C.M. - Cinética da aminólise do etilxantato de etila em meio aquoso. Universidade Federal de Santa Catarina, Fpolis, 1976.
- (9) KAWAMURA, Iwao et al. - Viscose fibers. Japan 19.206(61), Appl. Nov. 6, 1958. Apud C.A. 59: P7700 h
- (10) GLEMBOTSKII, A.V.; SHUBOV, L. and LIVSHITS, A.K. - Selectivity of dialkyl thionocarbamate action during sulfide flotation. Tsvet. Metal., 41 (7): 8-11, 1968. Apud C.A. 69: 69047 n

- (11) MARTIN, D. et al. - Synthetic mustard oil componentes. VI. Mechanism of decomposition and of antimicrobial effect of synthetic mustard oil formers. Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, 6(7): 520-30, 1964. Apud C.A. 62: 6692 d
- (12) RICH, S. and HORSFALL, J.G. - Conn. Agr. Expt. Sta. (New Haven) B., (639): 1-95, 1961. Apud C.A. 57: 6357 g
- (13) MARTIN, D. - Synthetic source of mustard oil with bactericidal, fungicidal, nutritive and antiviral effects. Sitsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, (7), 1962. 56 p. Apud C.A. 58: 6027 c
- (14) JACOBI, Ernst et al. - Nematocidal Agents. US 3046189 (Cl. 167-22), July 24, 1962; Germ. Appl. May 18, 1957. Apud C.A. 58: 3842 d
- (15) NOGUCHI, T. et al. - Selective toxicity. V. Fundamental examination of aryl N-arylthiocarbamates on anthelmintics. Yakugaku Zasshi, 88(4): 465-72, 1968. Apud C.A. 69: 42581 v
- (16) CUCCOVIA, Iolanda; SCHROETER, Elsie; BAPTISTA, Roberto C. e CHAIMOVICH, Hernan - Effect of detergents on the intramolecular S to N acyl transfer in S-acyl. 6-mercapto ethyl amines. Seminário Internacional de Anfílicos, USP, Instituto de Química, 1976.
- (17) ZABORSKY, O.R. - Immobilized Enzymes. Cleveland, Chemical Rubber Co., 1973, p. 175.
- (18) LANGE'S Handbook of Chemistry. 11 ed. New York, McGraw-Hill Book Co., 1965, p. 322-5.
- (19) VOGEL, J. - Practical Organic Chemistry. Londres, Spottiswoode, Ballantyne, 1956 . p. 499.
- (20) DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS. 4 ed., London, Eyre and Spottiswoode, 1965. V. 5.

- (21) GONZALEZ, C.J.; VEGA, P.L. e PEREZ, F.E. - Química de los Monotianocarbamatos y Ditiocarbamatos. Santiago, Chile, 1975.
- (22) BAUMAN, R.A. - J. Org. Chem., 32 (12): 4129-32, 1967.
- (23) NAMBURY, C.N.V. - J. Indian Chem. Soc., 35. 853 - 9 (1958). Apud C.A. 53: 17935 e - 1959.
- (24) NOYES, A.A. and KATO, Y. - Carnegie Inst. Wash. Publ., No. 63, 188 (1907).
- (25) BUNTON, C.A. and CHAIMOVICH, H. - The hydrolysis of Glucose 6-Phosphate. J. Amer. Chem. Soc., 88(17): 4082-89 (1966).
- (26) INGOLD, C.K. - Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- (26-a) DITTERT, L.W. and HIGUCHI, T. - Rates of Hydrolysis of Carbamate and Carbonate Esters in Alkaline Solution - Journal of Pharm. Sci., 52: 852-57 (1963).
- (26-b) HEGARTY, A.F. and FROST, L.N. - Elimination - Addition Mechanism for the Hydrolysis of Carbamates trapping of an Isocyanate Intermediate by an O-Amino Group - J. C.S. Perkin Trans. II, 12: 1719-28 (1973).
- (26-c) JENCKS, W. P. - Catalysis in Chemistry and Enzymology - pg. 518, McGraw-Hill Book Company, 1969.
- (27) ZUCKER, L. and HAMMETT, L.P. - J. Amer. Chem. Soc., 61, 2785 (1939).
- (28) FROST, A.A. and PEARSON, R.G. - Kinetics and Mechanism. New York, John Wiley and Sons Inc., 1961 - p. 332.
- (29) COETZEE, J.F. and RITCHIE, C.D. - Solute - solvent interactions, New York, Marcel Dekker, 1969 - p. 171.

- (30) BUNTON, C.A.; CRABTREE, J.H. and ROBINSON, L. - Electrolyte Effects upon Acid-Catalyzed Ester Hydrolyses. J. Amer. Chem. Soc., 90 (5): 1258 (1968).
- (31) BUNNETT, J.F. and OLSEN, F.P. - Linear free energy relationship concerning equilibria in moderately concentrated mineral acids. Can. J. Chem., 44, 1899-1916, (1966).
- (32) SWAIN, C.G. and THORNTON, E.T. - Effect of Structural Changes in Reactants on the Structure of Transition States. J. Amer. Chem. Soc., 84, 817-821 (1962).
- (33) HAMMOND, G.S. - A correlation of reaction rates. J. Amer. Chem. Soc., 77, 334-338 (1955).
- (34) BORDWELL, F.G. - How common are base-initiated, concerted 1, 2 eliminations. Accounts Chem. Res., 5 (11): 374 (1972).
- (35) SAUNDERS, JR., W.H. - Distinguishing between concerted and nonconcerted eliminations. Accounts Chem. Res., 9 (1): 19 (1976).