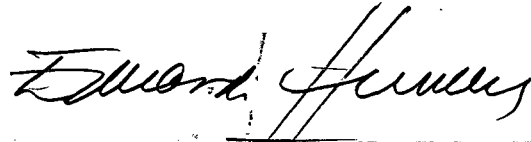


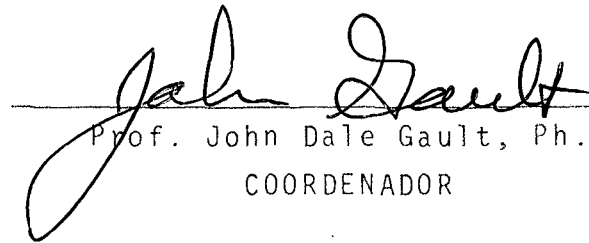
HIDRÓLISE DE ESTERES XÂNTICOS

JOSE RIBAMAR BOGÉA LOBATO

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo Orientador e Membros da Banca Examinadora.

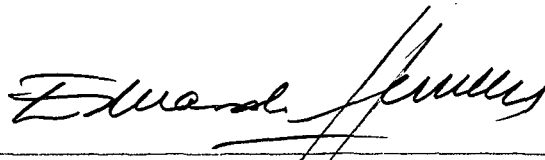


Prof. J.J. Eduardo Humeres A., Ph.D.
ORIENTADOR



Prof. John Dale Gault, Ph.D.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



Prof. J.J. Eduardo Humeres A., Ph.D.



Prof. Faruk J. Nome Aguilera, Ph.D.



Prof. Lavinel G. Ionescu, Ph.D.

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

HIDRÓLISE DE ÉSTERES XÂNTICOS

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de "Mestre em Ciências".

JOSÉ RIBAMAR BOGÉA LOBATO

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
JANEIRO - 1979

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Prof. Dr. EDUARDO HUMERES pela orientação.
- À CAPES/PICD.
- À UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ.
- Ao Departamento de Química da U.F.S.C.
- Ao Convênio FIPEC-UFSC
- Ao Prof. ALFREDO TIBURCIO NUNES PIRES pelas sínteses do etil xantato de benzila e do etil xantato de p-nitrobenzila.
- Aos Professores Dr. FARUK NOME e Dr. LAVINEL IONESCU , pela colaboração e incentivo;
- e a todos aqueles que contribuíram direta ou indireamente para a realização deste trabalho.

S U M Á R I O

	PÁG.
1- INTRODUÇÃO	1
1.1- Estrutura e reações dos ésteres do ácido carbônico e análogos	1
1.2- Grupo carbonila e tiocarbonila. Estrutura e Reatividade	3
1.3- Análise de tióis	16
1.4- Finalidade da Tese	18
2- PARTE EXPERIMENTAL	20
2.1- Equipamentos	20
2.2- Reagentes	20
2.3- Métodos cinéticos	28
2.4- Análise de etanotiol	35
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.1- Hidrólise do etilxantato de etila em meio aquoso .	38
3.1.1- Efeito tampão	39
3.1.2- Perfil de pH	42
3.1.3- Curva tempo-concentração	48
3.1.4- Comparação das constantes de velocidade de hidrôlise e aminólise do EXE	48
3.2- Hidrólise básica de ésteres xânticos em dioxano aquoso	55
3.3 - Conclusões	65
BIBLIOGRAFIA	66

....

ÍNDICE DAS FIGURAS

	PÁG.
Fig. 1 - Espectro U.V. do DTNB (RSSR) e do produto de reação com etanotiol (RSH) a pH 7	19
Fig. 2 - Espectro I.V. do brometo de benzila	22
Fig. 3 - Espectro n.m.r. do brometo de benzila	24
Fig. 4 - Espectro U.V. do etilxantato de benzila	25
Fig. 5 - Espectro I.V. do etilxantato de benzila	26
Fig. 6 - Espectro n.m.r. do etilxantato de benzila ..	27
Fig. 7 - Espectros tomados em diferentes tempos (t_{min}) para a hidrólise básica do EXNB em 20% dioxano aquoso, $\mu = 3$ (NaCl)	33
Fig. 8 - Cálculo de E_a na região de hidrólise alcalina (pH = 13) do etilxantato de etila	34
Fig. 9 - Curva de calibração do produto da reação do DTNB com cisteína, $\lambda = 412$ nm, 25°C, pH 7 ..	37
Fig. 10 - Hidrólise de EXE a 34,5°C em solução aquosa a diferentes pH's, em presença de concentrações variáveis de trietilamina	41
Fig. 11 - Perfil de pH da hidrólise do EXE a 34,5°C e $\mu = 1$ (NaCl)	44
Fig. 12 - Diagrama tempo - % reação para a hidrólise do EXE a 34,5°C, pH 12,5 e $\mu = 0$	50
Fig. 13 - Hidrólise alcalina de alguns ésteres xânticos em 20% dioxano aquoso a 34,5°C e $\mu = 3$ (NaCl)...	57

Fig. 14 - Plote de $\log k_{\text{Obs}}$ vs. $\log \text{OH}^- $ na hidrólise básica de alguns ésteres xânticos em 20% v/v dioxano aquoso, a 34,5°C e $\mu = 3$ (NaCl)	59
Fig. 15 - Plote de k_{Obs} vs. H_- baseada na ionização da tioacetamida, para a hidrólise de alguns ésteres xânticos	60
Fig. 16 - Função H_- para soluções aquosas de bases ...	62
Fig. 17 - Plote de $\log k_{\text{Obs}}$ vs. pKa de alguns grupos santes na hidrólise dos xantatos em 20% dioxano aquoso	64
Fig. 18 - Plote das constantes de segunda ordem $\log (k_2)$ vs. pKa dos grupos santes na hidrólise de etil de carbonatos de arilos em solução aquosa	64

ÍNDICE DAS TABELAS

	PÁG.
Tab. I - Influência da polarizabilidade sobre a razão das constantes de velocidade de segunda ordem da reação dos compostos 2,4-dinitro-halo substituídos com vários nucleófilos	8
Tab. II - Hidrólise alcalina de ésteres e tiolésteres em 62% de acetona aquosa	10
Tab. III - Hidrólise ácida de ésteres e tiolésteres em 62% de acetona aquosa	11
Tab. IV - Correção do pH de soluções de trietilamina 0,2 M para temperatura de 35°C e $\mu = 1$ com respeito a $t = 25^{\circ}\text{C}$ e $\mu = 0$	30
Tab. V - Absortividade molar do produto de reação da cisteína com DTNB a 412 mm.	36
Tab. VI - Hidrólise do etilxantato de etilo em presença de trietilamina a 34,5°C e $\mu = 1$ (NaCl)	40
Tab. VII - Constante de pseudo primeira ordem para a hidrólise do EXE a 34,5°C e $\mu = 1$ (NaCl) em ausência de tampão.	43
Tab. VIII - Parâmetros de ativação da hidrólise de alguns carbonatos e compostos relacionados	46
Tab. IX - Hidrólise do etilxantato de etilo a pH 12,5 a 34,5°C, acompanhada pelo desaparecimento do EXE e pela formação do etanotiol	49
Tab. X - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação do benzoato e tionobenzoato p-nitrofenila com diferentes nucleófilos	54
Tab. XI - Hidrólise alcalina de alguns ésteres xânticos em 20% v/v dioxano aquoso a 34,5°C e $\mu = 2$ (NaCl)	56

R E S U M O

A hidrólise do etilxantato de etilo (EXE) foi estudada em água, a $34,5^{\circ}\text{C}$, $\mu = 1$ (NaCl) na faixa de pH 7-14. A constante de pseudo primeira ordem não apresenta dependência de catálise geral com respeito a tampões tais como trietilamina e DABCO e pode ser expressa experimentalmente como $k_{\text{obs}} = k_{\text{N}} + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]$, onde $k_{\text{N}} = 5,93 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{OH}} = 5,18 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Assim a catálise básica específica é $4,85 \times 10^4$ vezes mais efetiva que a catálise pela água. Os parâmetros de ativação para a catálise pelo ion hidróxido são $E_a = 16,00 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $\Delta S^{\ddagger} = -24,3$ u.e. A velocidade de desaparecimento do EXE é igual a de aparecimento do etanotiol, portanto não existe acumulação de intermediário na reação. Estas evidências experimentais são similares às encontradas para a hidrólise alcalina dos ésteres do ácido carbônico, para os quais tem-se postulado um mecanismo B_{AC}^2 .

A constante de segunda ordem para a etilaminólise do EXE é 12 vezes maior que a correspondente hidrólise pelo hidróxido, mostrando que nas condições correntes de reação, a hidrólise do EXE é desprezível com respeito a aminólise, similarmente como no caso do fenil tionobenzoato de p-nitrofenilo, de acordo com a suposição que os elétrons desemparelhados no enxôfre são mais efetivos na expulsão do grupo que sai.

Foi também estudada a hidrólise básica do etilxantato de benzila (EXB), de p-nitrofenilo (EXNB) e EXE, em 20% dioxano aquoso, a $34,5^{\circ}\text{C}$, $\mu = 3$ (NaCl) na faixa de $[\text{NaOH}] = 0,1-3\text{M}$.

A relação da k_{obs} com a concentração de NaOH não é linear, devido possivelmente a que a basicidade da solução (H_-) nessa faixa de concentração de base, em dioxano aquoso, aumenta mais rapidamente que a concentração de base.

O plote de $\log k_{obs}$ com respeito ao pKa do grupo que sai sugere que para o EXNB a etapa determinante não é mais a expulsão deste grupo, mas o ataque nucleofílico do ion hidróxido sobre o carbono tionocarbonílico.

A B S T R A C T

The hydrolysis of S-ethyl ethylxanthate (EXE) was studied in water at 34,5°C, $\mu = 1$ (NaCl) in the 7-14 pH range. The pseudo first order rate constant does not exhibit a general base catalysis with respect to buffers such as triethylamine and DABCO and can be expressed experimentally as $k_{\text{obs}} = k_{\text{N}} + k_{\text{OH}} \{\text{OH}^-\}$, where $k_{\text{N}} = 5.93 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{OH}} = 5.18 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The specific base catalysis is 4.85×10^4 times more effective than the catalysis by water. The activation parameters for the catalysis by hydroxide ion are $E_a = 16.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ and $\Delta S^\ddagger = -24.3 \text{ e.u.}$ The rate of disappearance of EXE is equal to the rate of formation of ethanethiol. Therefore, there is no buildup intermediates in the reaction. This experimental evidence is similar to that obtained for the basic hydrolysis of esters of carbonic acids, for which a $B_{\text{AC}}2$ mechanism has been postulated.

The second order rate constant for the ethylaminolysis of EXE is 12 times greater than for the corresponding hydrolysis by hydroxide ion. This shows that under the conditions of the reaction, the hydrolysis of EXE is negligible with respect to aminolysis, just like in the case of p-nitrophenylthionobenzoate and in agreement with the idea that the unpaired electrons on the sulfur atom are more effective in the expulsion of the leaving group.

The hydrolysis of S-benzyl ethylxanthate (EXB) and S-p-nitrobenzyl ethylxanthate (EXNB) in 20% aqueous dioxane at

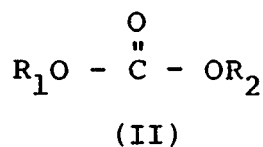
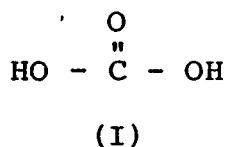
34.5°C, $\mu = 3$ (NaCl) in the 0.1 - 3 M NaOH range was also studied. The relationship between k_{obs} and the concentration of NaOH is not linear, probably because the basicity of the aqueous dioxane solution (H-) in this range of concentration of base increases more rapidly than the concentration of base.

The plot of $\log k_{obs}$ with respect to the pKa of the leaving group suggests that for EXNB the rate determining step is no longer the expulsion of the leaving group, but rather the nucleophilic attack of the hydroxide ion on the carbon atom of the thiocarbonyl group.

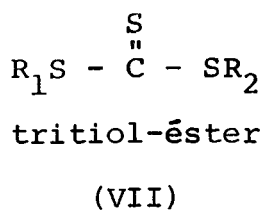
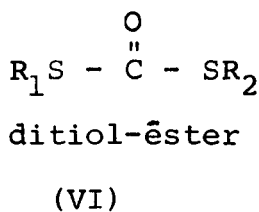
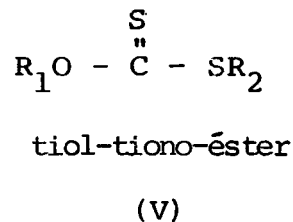
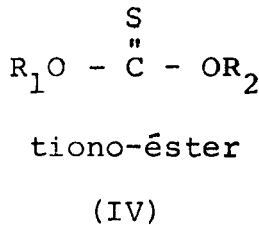
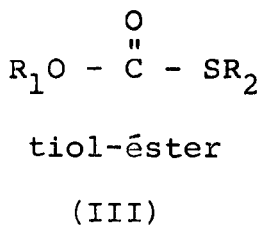
1- INTRODUÇÃO

1.1- Estrutura e reações dos ésteres do ácido carbônico e análogos

O ácido carbônico (I), por substituição de um ou de dois hidrogênios por grupos alquilo ou arilo, origina os ésteres carbônicos (II).

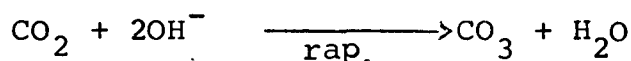
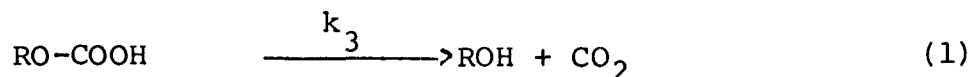
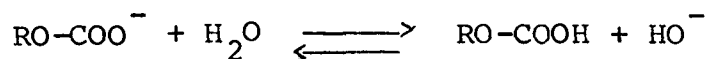
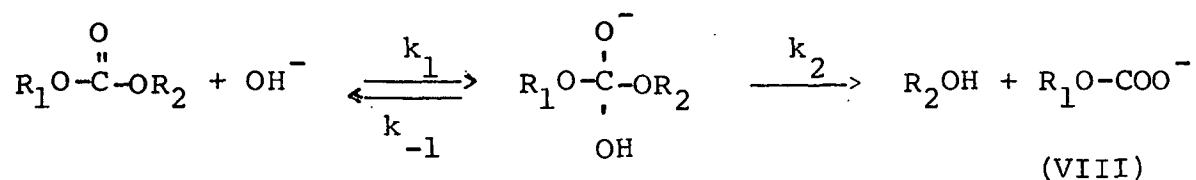


Pela substituição de um ou mais átomos de oxigênio de (II) por enxôfre, são possíveis cinco tio-ésteres (III-VII):



Os ácidos correspondentes às estruturas (III) e (IV) e xistem em equilíbrio tautomérico.¹

A hidrólise alcalina dos carbonatos, foi postulada acontecer por um ataque nucleofílico sobre o carbono carbonílico (1), pelos íons OH^- com a formação de um intermediário monoalquil carbonato (VIII) seguido pela eliminação do grupo alcóxido ou fe nóxido.²



A constante de segunda ordem da hidrólise alcalina do etilcarbonato de etila (II, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{etila}$) foi determinada, encontrando-se um valor de $k_2 = 4,67 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\Delta H^\ddagger = 13 \text{ kcal. mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -21 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), a 25°C , enquanto isso o etilcarbonato de fenila apresentou nas mesmas condições um $k_2 = 0,4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\Delta H^\ddagger = 9 \text{ kcal. mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -30 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Verificou-se que há diferença significativa nos efeitos dos grupos alcoólicos ou fenólicos sobre a velocidade de hidrólise dos etilcarbonatos substituídos em relação ao ataque do íon hidróxido, sugerindo que o aumento na velocidade hidrolítica dos diversos etilcarbonatos substituídos, seja função direta da eletrofilicidade dos grupos que saem e proporcionando uma maior polarização do átomo de carbono carbonílico, o que facilita o ataque inicial do íon hidróxila. Portanto, qualquer aumento na eletrofilicidade dos substituintes, resulta numa maior velocidade de hidrólise dos carbonatos.

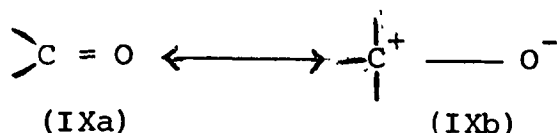
1.2- Grupo carbonila e tiocarbonila. Estrutura e reatividade

A ligação carbono-oxigênio no grupo carbonila, é resultante do recobrimento de um orbital híbrido sp^2 do carbono e de um orbital $2p_x$ do oxigênio, formando uma ligação sigma (σ), aliadas a uma superposição lateral do orbital $2p_x$ do carbono e do orbital $2p_y$ do oxigênio, formando uma ligação (π), bastante semelhante às ligações C=C nas olefinas.³

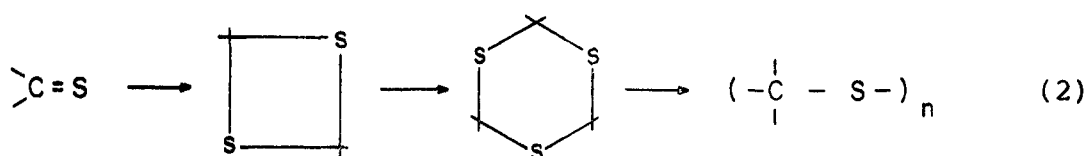
A polaridade da dupla ligação carbono-oxigênio provém tanto da ligação sigma (σ) quanto da ligação pi (π), e é parcialmente responsável pela maior energia apresentada em relação à dupla ligação carbono-carbono.

A energia média da ligação C=C (146 kcal/mol), é menor que o duplo valor de energia de ligação simples C-C (83 kcal/mol), enquanto a energia de ligação C=O (176-179 kcal/mol) é maior que o duplo valor da energia da ligação C-O (85,5 kcal/mol). Possivelmente, isso deve-se ao fato de que o oxigênio (ao contrário do carbono) tem elétrons solitários e a repulsão entre estes é menor quando o oxigênio está ligado por dupla ligação do que quando por ligação simples.

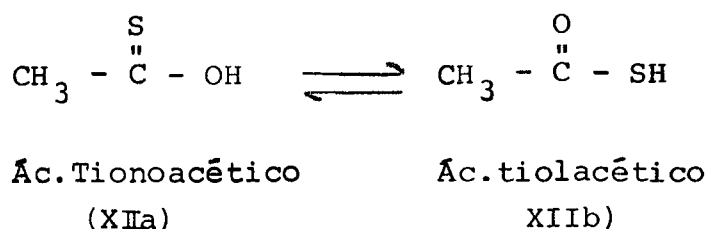
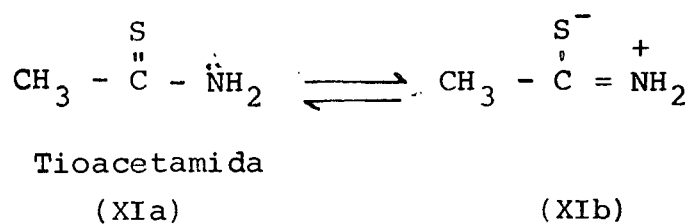
A alta reatividade da dupla C=O (IXa) é devido a diferença de eletronegatividade entre o carbono e o oxigênio, o que leva a uma significativa contribuição de uma forma de ressonância dipolar (IXb), em que o oxigênio fica negativo e o carbono fica positivo.⁴



gações simples (2).



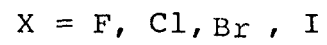
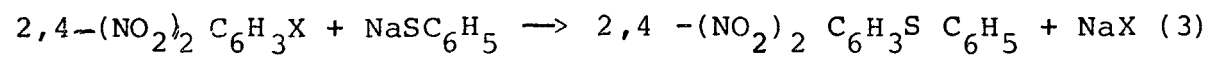
Os compostos tiocarbonílicos mais estáveis são aqueles que contêm substituintes que diminuem o caráter de dupla ligação do grupamento tiocarbonílico (XI e XII).



A estrutura do grupo carbonilo em aldeídos e cetonas, indica que os elétrons π , que une o carbono ao oxigênio, são a traídos a este último devido a sua maior eletronegatividade. Consequentemente, a reação característica do grupo carbonilo, é o ataque nucleofílico no carbono por um ânion Y^- , ou por espécies ricas em elétrons.⁵

É evidente, que a reação poderia ser igualmente iniciada pelo ataque de um eletrófilo no átomo de oxigênio do grupo carbonilo mas, geralmente, isto só tem importância nos casos em que o eletrófilo é o íon oxônio (ou um ácido de Lewis), o que equivale a uma catálise ácida, com adição subsequente de um nucleófilo.

A comparação do caráter nucleofílico do oxigênio e enxofre é um campo de estudo bem conhecido. Bunnett encontrou que a reação (3) é muito mais rápida com um nucleofilo de enxofre (C₆H₅SNa) do que com nucleofilo de oxigênio e concluiu que um íon tiolato é cerca de 1.000 vezes mais forte como o nucleofilo do que um íon alcóxido. ^{1,6}



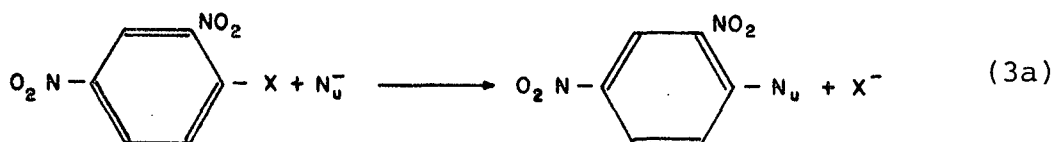
Estes resultados são válidos para solventes hidroxílicos e podem ser profundamente influenciados pela troca de solvente. Kooyman ⁷ reviu evidências de que a entalpia livre de solvatação é maior para os íons alcóxidos comparando com íons tiolatos por um fator de 8 kcal/mol. Se assumirmos que a solvatação dos íons é de decisiva importância para o efeito do solvente em reações do tipo (3) então em solventes menos polares a razão das constantes de velocidades da equação (3), k_S/k_O , poderia variar significativamente.

Em geral, a nucleofilicidade aumenta com a basicidade. No entanto um outro fator também considerado é a polarizabilidade, cuja descrição mais conhecida são os conceitos de Pearson, ⁸ de ácidos e bases duras e brandas. Este conceito distingue duas classes de bases: aquelas que têm forte tendência a se ligar com prótons, são chamadas de duras; e aquelas que se combinam preferencialmente com íons de metal pesado, são chamadas de brandas. Exemplos típicos de bases duras são a água e o anion fluoreto ,

enquanto sulfeto de hidrogênio ou íon iodeto são bases brandas. Existe uma evidência muito grande de que bases duras têm forte tendência a se ligar com ácidos duros e vice-versa.

Embora os conceitos de Pearson não tenham sido ainda tratados em termos quantitativos, é uma ferramenta muito útil para racionalizar as diferenças na reatividade dos compostos de oxigênio e enxofre. Um nucleófilo oxigenado é em geral uma base dura. Reagirá, portanto, preferencialmente com sítios eletrofílicos duros. Entretanto, nucleófilos sulfurados mostram tendência a serem mais reativos quando os sítios eletrofílicos são polarizáveis (mais brandos).

Na reação (3a), onde N_u^- é um nucleófilo ($C_6H_5S^-$, piridina ou CH_3O^-) e X é um halogeno, verificou-se que quando X varia de F a I (Tabela I), aumentando a polarizabilidade, o nucleófilo ($C_6H_5S^-$) é favorecido. ⁹



Em geral, os compostos de enxofre são melhores nucleófilos que os análogos oxigenados.

Os potenciais de oxidação, são outro fator a considerar, para explicar as diferenças em nucleofilicidas. Desta forma, na substituição em um átomo de carbono saturado, a reatividade de dos nucleófilos é principalmente governada pelo potencial de oxidação. Entretanto, para reações no grupo carbonila, a basicidade é mais importante. Em termos de ácidos brandos o centro de carbono saturado é mais brando do que o grupo carbonila. ¹⁰

TABELA I

Influência da polarizabilidade sobre a razão das constantes de velocidade de segunda ordem da reação dos compostos 2,4-dinitro-halo substituídos com vários nucleófilos^a.

X	$k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-}/k_{\text{OCH}_3^-}$	$k_{\text{piridina}}/k_{\text{OCH}_3^-}$
F	59	0,85
Cl	1950	0,98
Br	4840	1,43
I	16800	1,48

a- Referência 9

A diferença na basicidade entre anions ditiocarboxilatos e carboxilatos é muito menor que no sistema tiolato/alcóxido, porém, na maioria das vezes, os íons ditiocarboxilatos são agentes nucleofílicos mais fortes quando comparados aos carboxilatos.

Os tiolésteres carboxílicos, apresentam um espectro U.V. com absorvância máxima em torno de 230 nm. Os espectros dos tiono e ditio-ésteres foram bastante estudados, em particular as bandas de transição $n \rightarrow \pi^*$, a comprimentos de onda no intervalo de 310-504 nm, que são característicos destes compostos.¹

Os espectros I.V. dos tiolésteres carboxílicos mostram bandas de absorção nas frequências esperadas, porém, encontrando-se a banda da carbonila deslocada para comprimentos de onda mais baixo ($1700-1640 \text{ cm}^{-1}$)¹¹ comparado aos óxi-ésteres. Este deslocamento foi interpretado, como resultante da ressonância com a estrutura $R-S^- = C - O^+$, mas a contribuição maior é atribuída à forma $R-S^+ = C - O^-$, provavelmente devido ao átomo de enxofre ser mais pesado.¹² No espectro I.V. dos tionos e ditio ésteres, a frequência de estiramento da dupla C=S é característica e bastante intensa, tanto quanto a banda do grupo carbonilo. O grupo C=S, tem uma banda em torno de 1100 cm^{-1} , que infelizmente encontra-se na mesma região das frequências de estiramento de inúmeras ligações simples.¹³

Foram realizados trabalhos quantitativos com medidas de velocidade de hidrólise em condições ácidas e básicas de alguns acetatos de alquila e correspondente tiolacetatos.¹⁴ As Tabelas II e III, mostram as constantes de velocidade de segunda ordem e os para

TABELA II - Hidrólise alcalina de ésteres e tiolésteres (CH₃COXR) em 62% (em peso) acetona aquosa^a

R	10 ² x k ₂ (m.l.s ⁻¹)		Temperatura (°C)	ΔH [‡] (kcal.mol ⁻¹)		ΔS [‡] (μ.l.)	
	X=S	X=O		X=S	X=O	X=S	X=O
CH ₃	4,0	7,0	20	13,1	12,2	-22	-24
C ₂ H ₅	2,6	3,0	20	14,4	12,0	-19	-27
i-C ₃ H ₇	1,4	0,48	20	17,6	12,2	-9	-29
i-C ₄ H ₉	1,2	1,13	20	18,5	12,4	-6	-27
t-C ₄ H ₉	0,4	0,50	30	17,0	14,3	-14	-29
CH ₂ CH=CH ₂	1,5	0,90	0	17,9	9,9	-3	-33
CH ₂ C ₆ H ₅	1,0	0,98	0	16,0	14,1	-12	-18

a- Referência 1

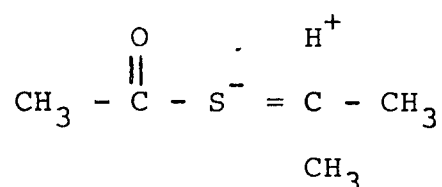
TABELA III - Hidrólise ácida de ésteres e tiolésteres (CH₃COXR) em 62% (em peso) acetona aquosa ^a

R	10 ² x k ₂ (m.l.s. ⁻¹)		Temperatura (°C)	ΔH [‡] (kcal.mol ⁻¹)		ΔS [‡] (μ.l)	
	X = S	X = O		X = S	X = O	X = S	X = O
CH ₃	3,23	86,60	30	17,1	15,7	-29	-27
C ₂ H ₅	2,23	71,10	30	18,1	16,0	-27	-27
i-C ₃ H ₇	1,83	33,30	30	19,7	16,3	-22	-27
i-C ₄ H ₉	1,66	51,50	30	20,5	16,1	-19	-27
t-C ₄ H ₉	1,37	137,00	30	20,7	23,2	-19	-6
CH ₂ CH=CH ₂	10,50	1050,00	42	16,3	17,3	-32	-24
CH ₂ C ₆ H ₅	4,90	490,00	40	19,8	17,1	-22	-24,5

a- Referência 1

râmetros de ativação para a hidrólise alcalina e ácida dos ésteres do tipo CH_3COXR ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$) em 62% acetona aquosa.

Pela análise da Tabela II verifica-se que para os tioacetatos de alquila ΔH^\ddagger tem tendência a aumentar quando o grupo alquila torna-se maior, enquanto que nos ésteres permanece praticamente constante. Isto indica que o enxôfre é capaz de transmitir ao carbono carbonílico o efeito indutivo de deslocização eletrônica, mais fortemente que o oxigênio. Propriedade esta esperada em vista da maior polarizabilidade do átomo de enxôfre comparada ao oxigênio. Além disso, o enxôfre pode também aumentar a densidade eletrônica no grupo carbonila por um mecanismo de hiperconjugação, através de contribuições de formas ressonantes tais como (XIII):

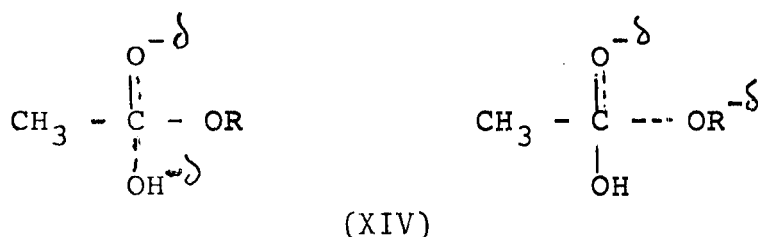


(XIII)

Este efeito decresce na ordem CH_3 , CH_3CH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, entretanto, o efeito indutivo aumenta na mesma ordem. O efeito total é a estabilização do estado inicial. O acetato de metila e acetato de etila sofrem hidrólise mais rapidamente do que os correspondentes tiolésteres, neste caso o ΔG^\ddagger é determinado pelo ΔH^\ddagger , mesmo parcialmente compensado pelo termo $T\Delta S^\ddagger$. Entretanto, os acetatos de isopropila e t-butila, sofrem hidrólise mais lentamente que os correspondente tiolésteres, apesar de uma favorável energia de ativação, é que neste caso o termo ΔH^\ddagger é determinante no valor de ΔG^\ddagger . De uma maneira geral as velocidades de reações de hidrólise básica de ésteres e tiolésteres são

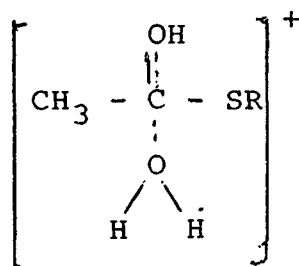
aproximadamente iguais. No entanto verifica-se que os ésteres tem um valor entrópico mais negativo do que os tiolésteres. Isto significa que os ésteres atingindo o estado de transição perdem maior grau de liberdade, isto é, formam uma estrutura mais rígida e mais orientada em relação ao composto original do que os tiolésteres. Este efeito pode ser devido ao átomo de enxofre ser maior que o átomo de oxigênio, conseqüentemente os grupos que o cercam no estado de transição não precisariam estar necessariamente bem orientados e então a variação de entropia seria mais positiva que as dos oxiésteres. Assim os oxiésteres estariam mais hidratados no estado de transição em relação aos tiolésteres.

O estado de transição não poderia ter tal estrutura. Ele não tem uma estrutura intermediária entre reagentes e produtos como é proposto pela teoria do E.T.. Qualquer que for a etapa determinante (formação do I.I. (intratetraédrico, ou decomposição dele)). Considerar que a referência é de 1949.



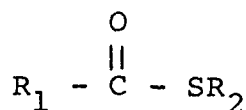
Para a hidrólise ácida, Tabela III, as energias de ativação dos ésteres também são essencialmente constantes, enquanto que as dos tiolésteres aumentam com o número de carbonos no grupo alquila.

O aumento em ΔH^\ddagger para os tiolésteres quando o grupo alquilo torna-se mais ramificado, é provavelmente devido ao aumento na densidade eletrônica no átomo do carbono carbonílico, devido ao efeito indutivo e/ou hiperconjugativo. Se o estado de transição é o sugerido por Schaeffgen¹⁶ (XV), a alta densidade eletrônica impediria o ataque da molécula da água no carbono carbonílico, e então ΔH^\ddagger aumentaria. Todos os casos de hidrólise de ésteres e tiolésteres, podem ser diretamente relacionados com a mais baixa energia de ativação dos primeiros, devido novamente à estabilização do estado inicial.

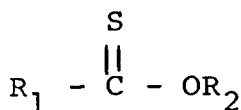


(XV)

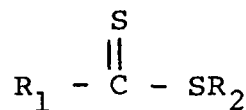
Os tionoésteres (XVII) têm comportamento semelhante aos tiolésteres (XVI). Os ditio-ésteres (XVIII), aparentemente, são bastante estáveis em relação a hidrólise alcalina.¹



(XVI)



(XVII)



(XVIII)

Com relação ao mecanismo de hidrólise, foi notado que os tiolésteres têm menor tendência a sofrer fissão alquilo-S do que os correspondentes oxi-ésteres.

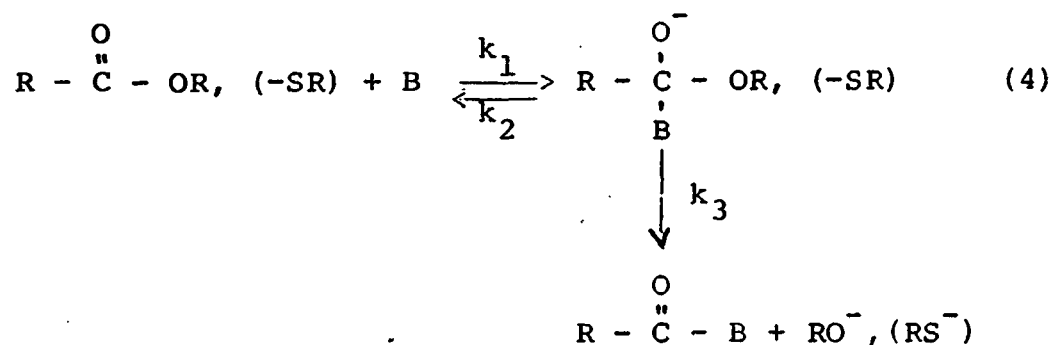
A aminólise do p-nitrofenil tionobenzoato e do p-nitrofenil benzoato com uma série de amins primárias e secundárias, mostraram velocidades até cerca de 200 vezes maior com o tiono-éster em relação ao oxi-éster, enquanto que as constantes de velocidade de hidrólise catalizada por íons hidroxilas são aproximadamente iguais.¹⁷

Os tiolésteres são particularmente reativos com respeito a nucleófilos nitrogenados e hidroxilamina. Lynen¹⁸ e Lipmann¹⁹ mostraram dados para o estudo no acetil-CoA, em que estas substâncias reagem rapidamente com hidroxilamina neutra para formar ácido acetil-hidroxâmico. Isto está em nítido contraste com a baixa reatividade de O-ésteres com hidroxilamina.¹⁹

A susceptibilidade relativamente maior de tiolésteres ao ataque nucleofílico por bases nitrogenadas quando comparadas aos correspondentes oxi-ésteres é verificada pelo fato que p-nitrotiolbenzoato a 24,7°C sofre n-butilaminólise; entretanto, o correspondente oxi-éster (p-nitrobenzoato de etilo) não exhibe reação detectável nas condições empregadas, mas é susceptível à hidrólise catalizada por íon hidróxido.⁹

A maior susceptibilidade de tiolésteres ao ataque por

aminas (4) foi interpretado por Bender, em termos da partição do respectivo intermediário tetraédrico, sendo $k_{\text{obs}} = k_1 / (\alpha + 1)$, onde $\alpha = k_2/k_3$ é a partição do intermediário tetraédrico. Geralmente, α é menor que 1,0 para a hidrólise de oxi-ésteres catalizada por íon hidróxido; neste caso k_1 será a etapa determinante da reação e mede a grandeza da constante de velocidade específica de hidrólise básica, onde $k_{\text{obs}} = k_{\text{OH}}$.



Assim, k_1 deveria ser semelhante para o ataque de OH^- sobre um oxi ou tioléster e então o valor de k_{obs} para ambas as reações seria semelhante, como foi encontrado experimentalmente (Tabela II). Para explicar a escassez de reatividade de oxi-ésteres comparado aos tiolésteres com as aminas, foi assumido que nestes casos α é muito maior que 1,0 para os O-ésteres e muito menor que 1,0 para os S-ésteres.

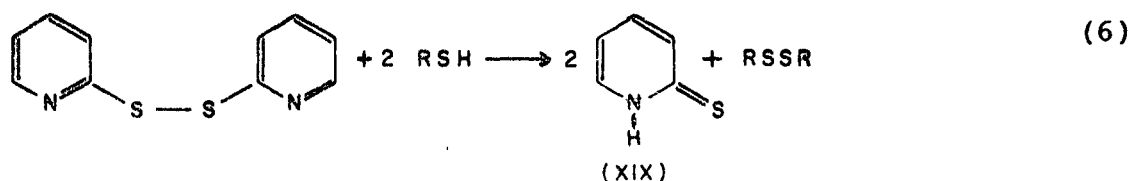
1.3- Análise de Tióis

A hidrólise de ésteres xânticos pode ser acompanhada espectrofotometricamente pelo desaparecimento do xantato ou pelo aparecimento do correspondente tiol, através de alguma reação específica para estes compostos.

Certos dissulfetos,²⁰ notadamente o 5,5'-ditio-bis (2-ácido nitrobenzôico), (DTNB), também conhecido por reagente de Ellman²¹ e 4,4'-ditiopiridina, (4-PDS),²² são usados frequentemente para determinação de grupos tióis em uma variedade de amostras de origem biológica. Estando o dissulfeto em excesso, quando grupos tióis são determinados por este método, presumivelmente um dissulfeto é formado e o tiol deslocado absorve a comprimento de onda diferente (5).

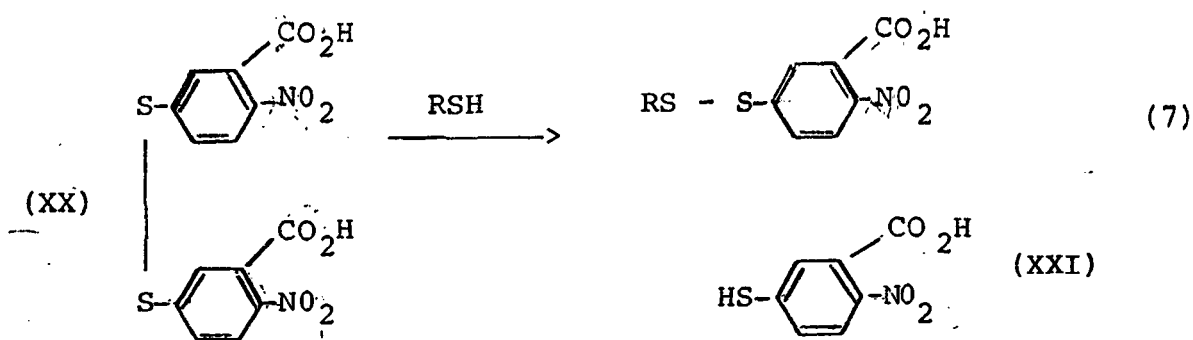


Grassetti e colaboradores²² mostraram a reação de 4-PDS com tióis para a formação rápida da 2-tiopiridona (XIX) (6).



A 2-tiopiridona (2-TP) e 4-tiopiridona (4-TP) estão quase totalmente na forma tio-tautomérica, com o hidrogênio móvel ligado ao nitrogênio. Isto causa absorção no espectro U.V. bastante diferente dos correspondentes dissulfetos que contêm anel piridínico ressonante, o que torna possível seguir espectro fotometricamente o curso de reação de 2-PDS e 4-PDS com tióis.

A reação com DTNB na identificação de tióis pode ser representada pela equação (7).



No espectro de absorção do DTNB pode-se observar um máximo em 325 nm ($\epsilon = 18590$) para o dissulfeto (XX)²¹ e um máximo em 412 nm ($\epsilon = 13600$) para o tiol (XXI), (Fig. 1).

1.4- Finalidade da Tese

Este estudo da cinética da hidrólise de ésteres xânticos foi feito em primeiro lugar pelo crescente interesse destes compostos em diversos ramos da química aplicada e pela escassez de informações quantitativas, visto que a maioria das referências a respeito são bastante antigas,²³ e também para uma compreensão mais nítida das reações de obtenção destes produtos, assim como de sua estabilidade. A importância mecanística das reações de hidrólise e aminólise destes ésteres, nos levou a estudar a cinética de ésteres xânticos na região básica, comparando os resultados com o mecanismo da aminólise e analisar alguns dos efeitos observados, relacionando-os com os ésteres carboxílicos e tiocarboxílicos, e ainda observar os efeitos inerentes às mudanças do grupo que sai, comparando-os aos carbonatos.

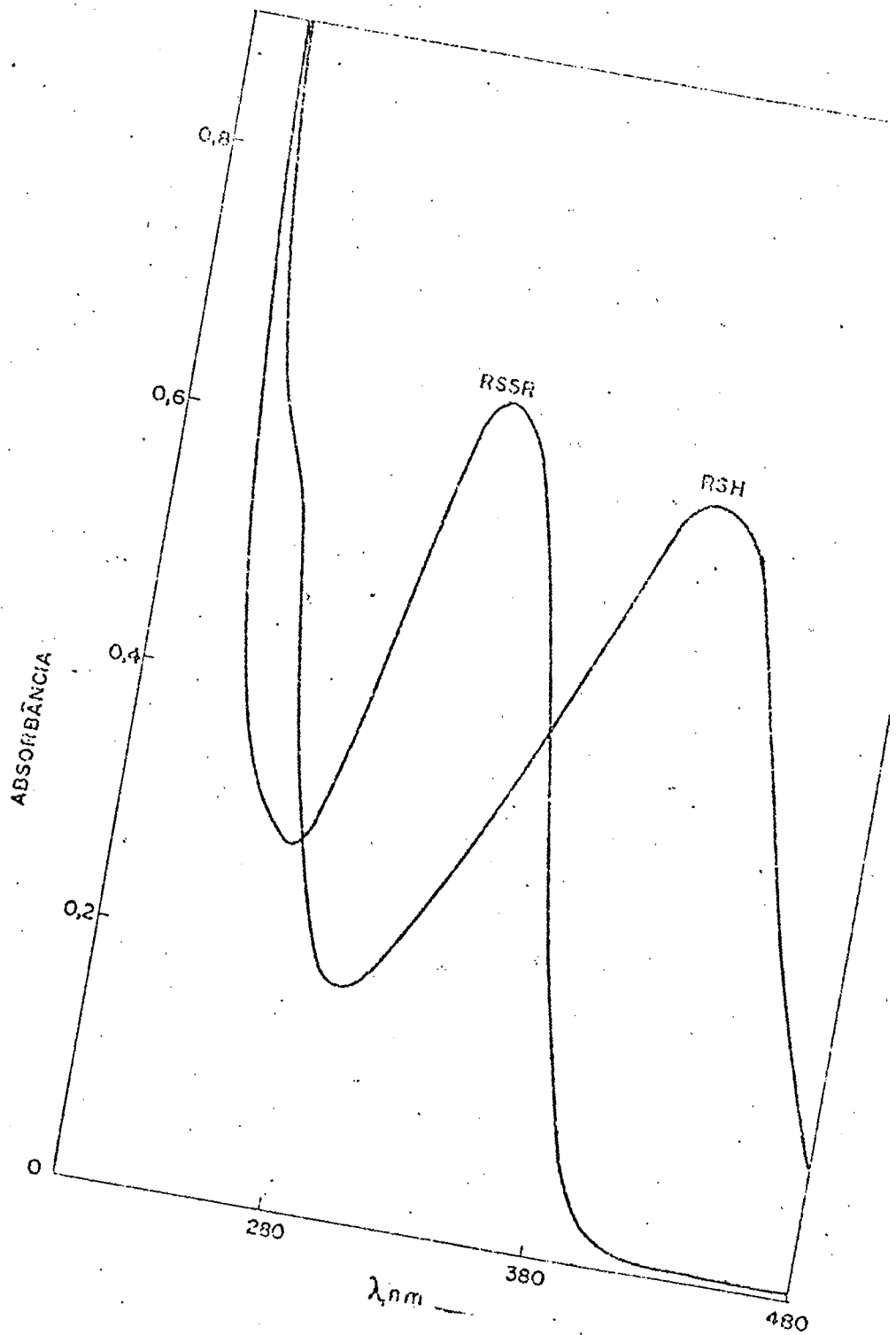


Fig. 1 - Espectro U.V. do DTNB (RSSR) e do produto da reação com etanotiol 25°C a pH 7.

2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1- Equipamentos

Para as medidas cinéticas e espectros foram utilizados um espectrofotômetro UV-Vis Hitachi Perkin Elmer Mod. 139, e um Varian, Mod. 634 acoplado a um registrador RB-101. As temperaturas foram mantidas com auxílio de um termostato Haake, Modelo 4391, fazendo-se circular água à temperatura constante, através de células de paredes duplas, ou por imersão direta, em um banho termoregulado, dos balões contendo a mistura reagente. O pH foi medido usando-se um pHmetro Metrohm E-3503 equipado com um micro eletrodo combinado de vidro, Mod. EA 125-Metrohm. Os espectros infra-vermelhos foram tomados num espectrofotômetro Perkin-Elmer, Mod. 720. Os espectros de NMR foram obtidos num aparelho Varian XL 100.

Os pontos de fusão foram obtidos, sem correção, num forno Metler, Modelo FP-52, equipado com microscópio Zeiss Jena, Mod. NU. Para cromatografia gasosa, utilizou-se um aparelho Varian, Mod. 2440, com detector de ionização de chama.

2.2- Reagentes

Os produtos empregados eram todos de pureza analítica e foram utilizados sem purificação adicional, a menos que seja indicado.

O DABCO (1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano) era um produto da Aldrich Chemical Co. . O DTNB anidro (ácido 5,5'-ditio-bis-2-

nitrobenzôico), era da Sigma Chemical Co. e foi utilizado na identificação do etanotiol. A trietilamina (TEA) usada, era um produto Riedel-de-Haen, com cerca de 1% de impurezas e foi purificada utilizando-se anidrido ftálico, ou isotiocianato de fenila.²⁴ Em ambos os casos deixou-se a TEA em refluxo com cerca de 1-2% de um dos reagentes, por duas horas, redestilando-se posteriormente (98-99°C). A pureza foi acompanhada por cromatografia gasosa, utilizando-se coluna Piréx 6' x 1/4", Cromossorb-103, 80/100 mesh, temperatura da coluna 130°C, detector 150°C, injetor 200°C e atenuação de 2×10^{-4} . O tempo de retenção foi aproximadamente 7 minutos, usando gás de arraste N₂ a 30 ml/min. A água utilizada no preparo das soluções foi destilada, deionizada em coluna trocadora de íons e desoxigenada, fervendo-se e resfriando-se em atmosfera de nitrogênio.

O etilxantato de potássio (EXK) e o etilxantato de etila foram sintetizados pelos métodos tradicionais já descritos.²⁵

Etilxantato de benzila (EXB)

Para esta síntese primeiramente sintetizou-se o brometo de benzila, gotejando-se 152 g de bromo (0,95 moles) sobre tolueno anidro (92 g, 1 mol), durante quatro horas. Para eliminar o ácido bromídrico formado, o sistema foi deixado aberto em uma capela, durante cinco horas. O produto foi lavado com água e seco com sulfato de sódio anidro. O composto foi purificado por destilação a vácuo (118-119°C, 15 mmHg) (Lit.: 198-9°C).²⁶

O espectro infravermelho (I.V.) do brometo de benzila (Figura 2) apresentou bandas a 1500, 1450, 770 e 690), atribuí-

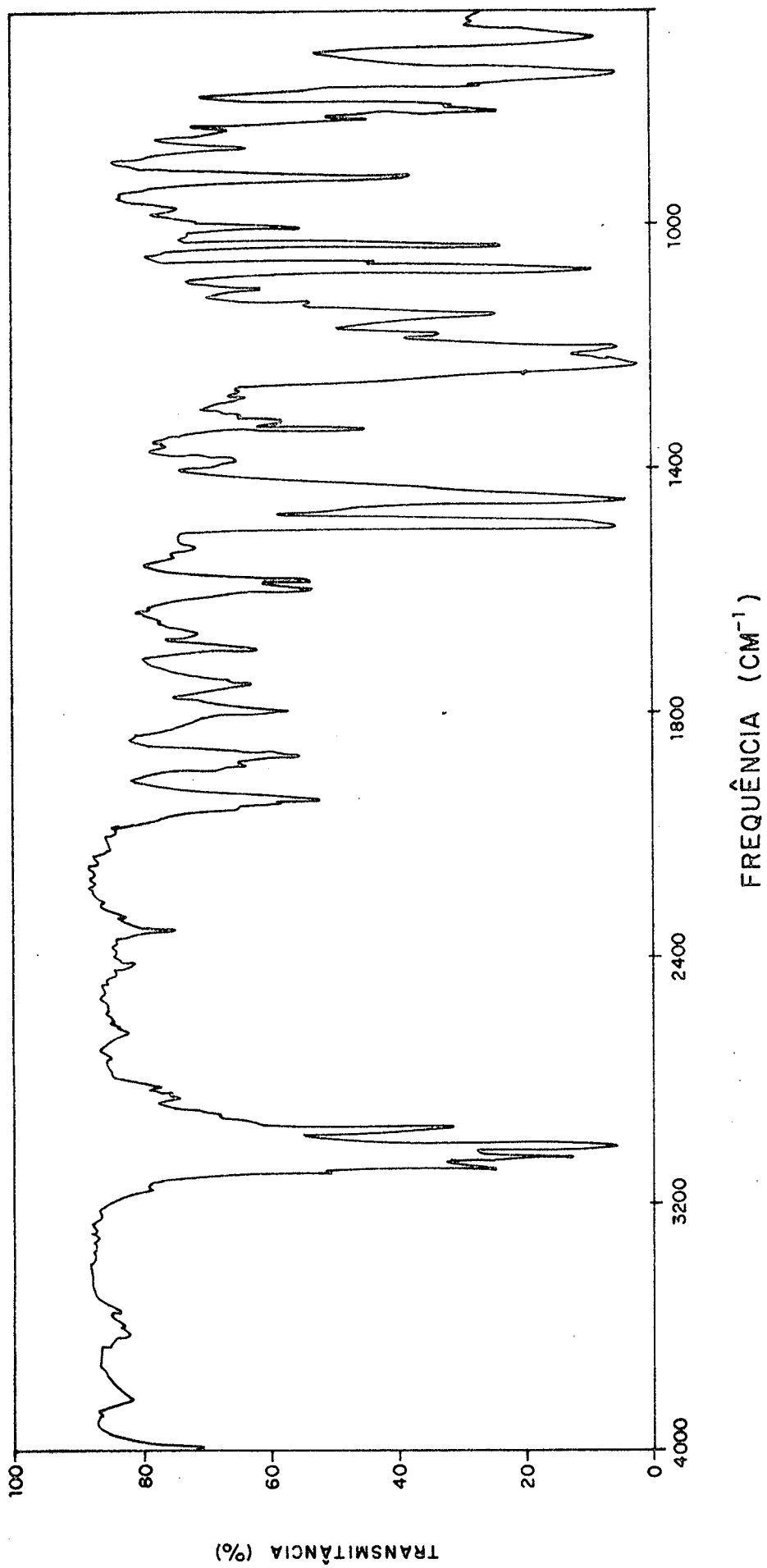


FIG. 2 - Espectro I.V. do brometo de benzila

das ao anel benzênico, em torno de 1430 e 1230 referentes ao $-CH_2$ e bandas típicas em 2000-1667, de aromático monosubstituído.^{27a} O espectro de ressonância magnética nuclear (Fig. 3) confirma a presença de prótons aromáticos e a aproximadamente 7,2 ppm; metileno a 4,34 ppm (Lit 4,35 ppm);^{27b} integração 5:2.

O brometo de benzila (5 g, 0,029 moles) obtido reagiu-se com etilxantato de potássio (6,43 g, 0,040 moles) em 100 ml de etanol em refluxo e agitação constante, durante 15 horas. O solvente foi eliminado num evaporador rotatório. O produto foi lavado com água e seco com sulfato de sódio anidro e finalmente destilado a vácuo (160°C/8 mmHg) (Lit: 143°C/3 mmHg).^{27a}

O espectro U.V. (Fig. 4) revela um máximo de 280 nm devido a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ atribuída ao grupo $-OC(S)S-$. O espectro I.V. (Fig. 5) foi comparado com espectros conhecidos^{27a, 28} confirmando-se as bandas atribuídas ao anel aromático na região de 3080-3050 cm^{-1} devido a C-H de anel e 1600-1500 cm^{-1} , estiramento C=C do anel e 2000-1667 correspondentes a aromáticos monosubstituído.

O espectro NMR (Fig. 6) apresenta prótons aromáticos, a 7,06 ppm (int. 5), quadruplete a 4,38 ppm (int. 2) devido a metileno acoplado com um triplete a 1,18 ppm (int. 3) o que evidencia o grupamento etila e um singlete a 5,2 ppm (int. 2) devido ao metileno unido ao anel aromático. Índice de refração
 $n_D^{22,8^\circ} = 1,605$ (Lit $n_D^{30^\circ} = 1,5952$).²⁹

O etilxantato de p-nitrobenzila (EXNB) foi sintetizado partindo-se do EXK (2,24 g. 0,014 moles) dissolvidos em 50 ml de 10% etanol aquoso, com brometo de p-nitrobenzila (Koch-Light Lab).

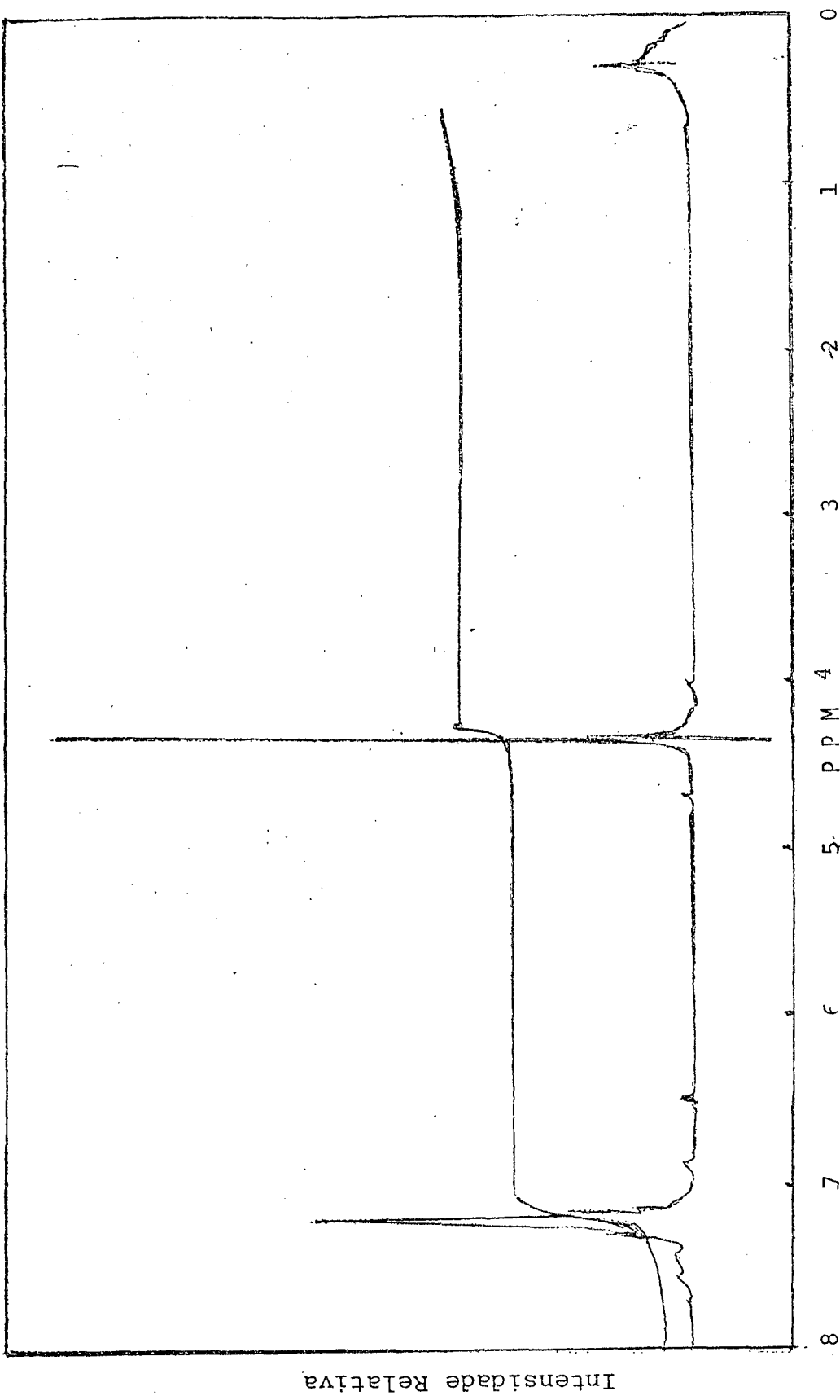


FIG. 3 - Espectro n.m.r. do brometo de benzila.

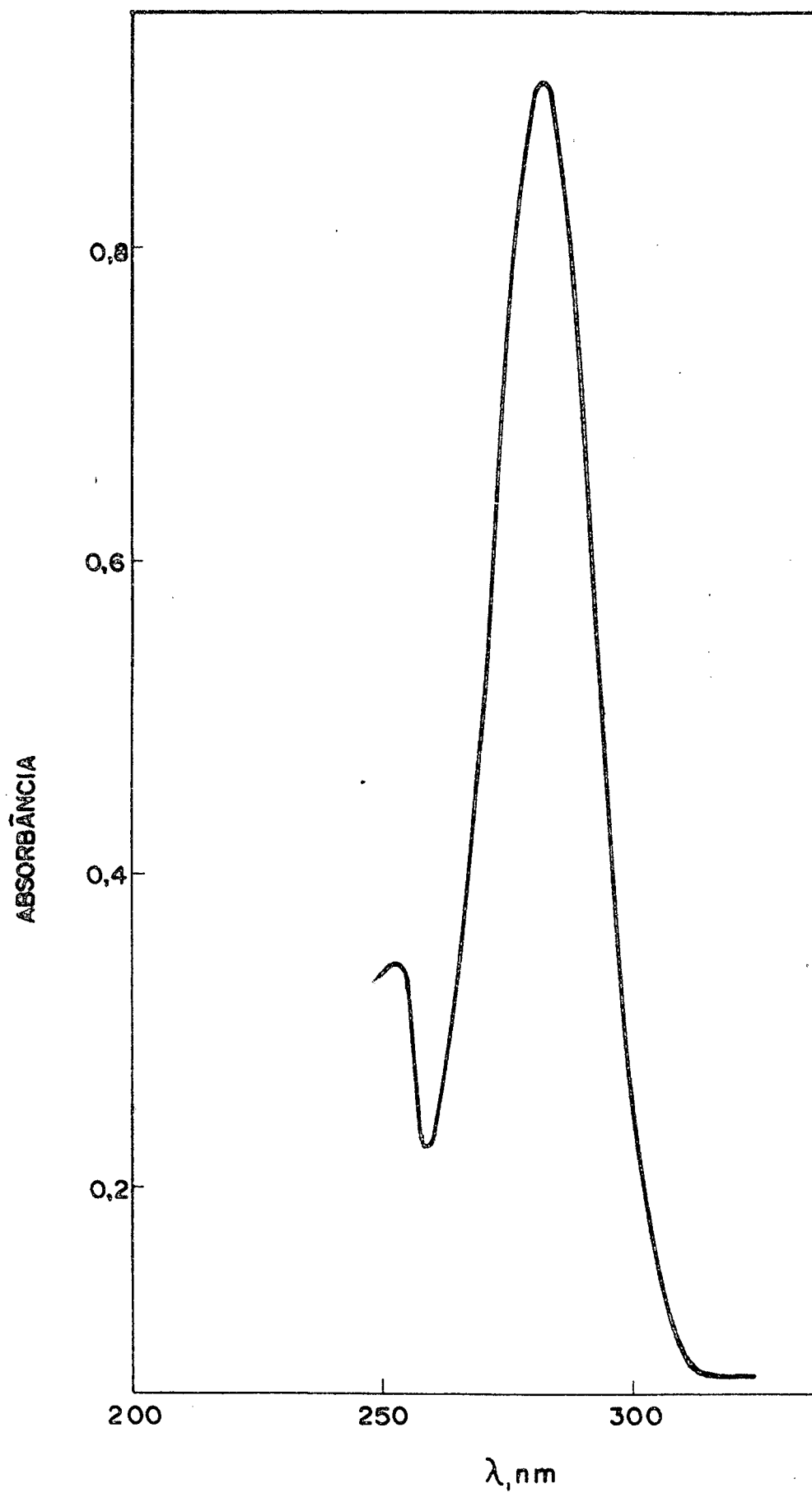


FIG. 4 - Espectro U.V. do etilxantato de benzila.

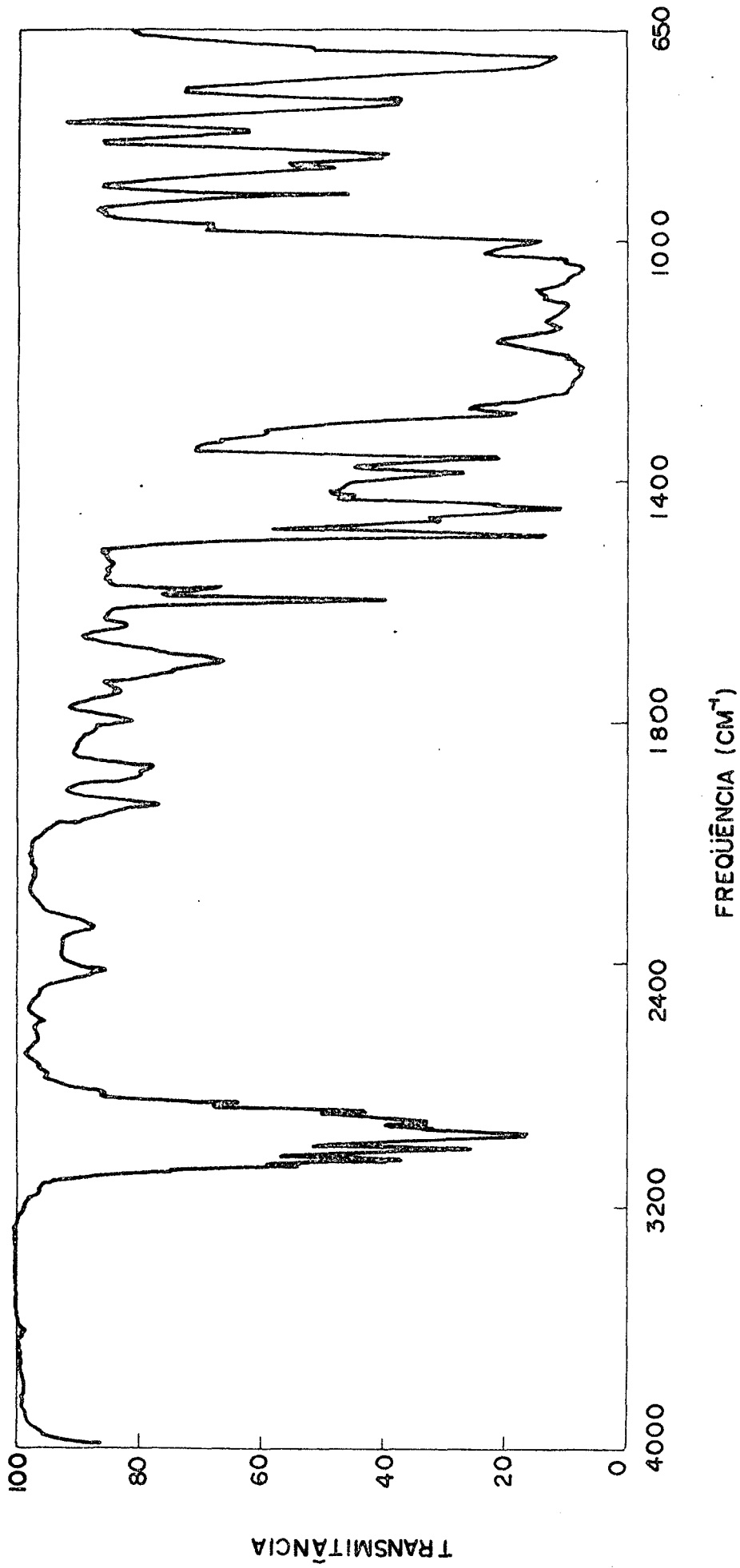


FIG. 5 - Espectro I.V. do etilxantato de benzila.

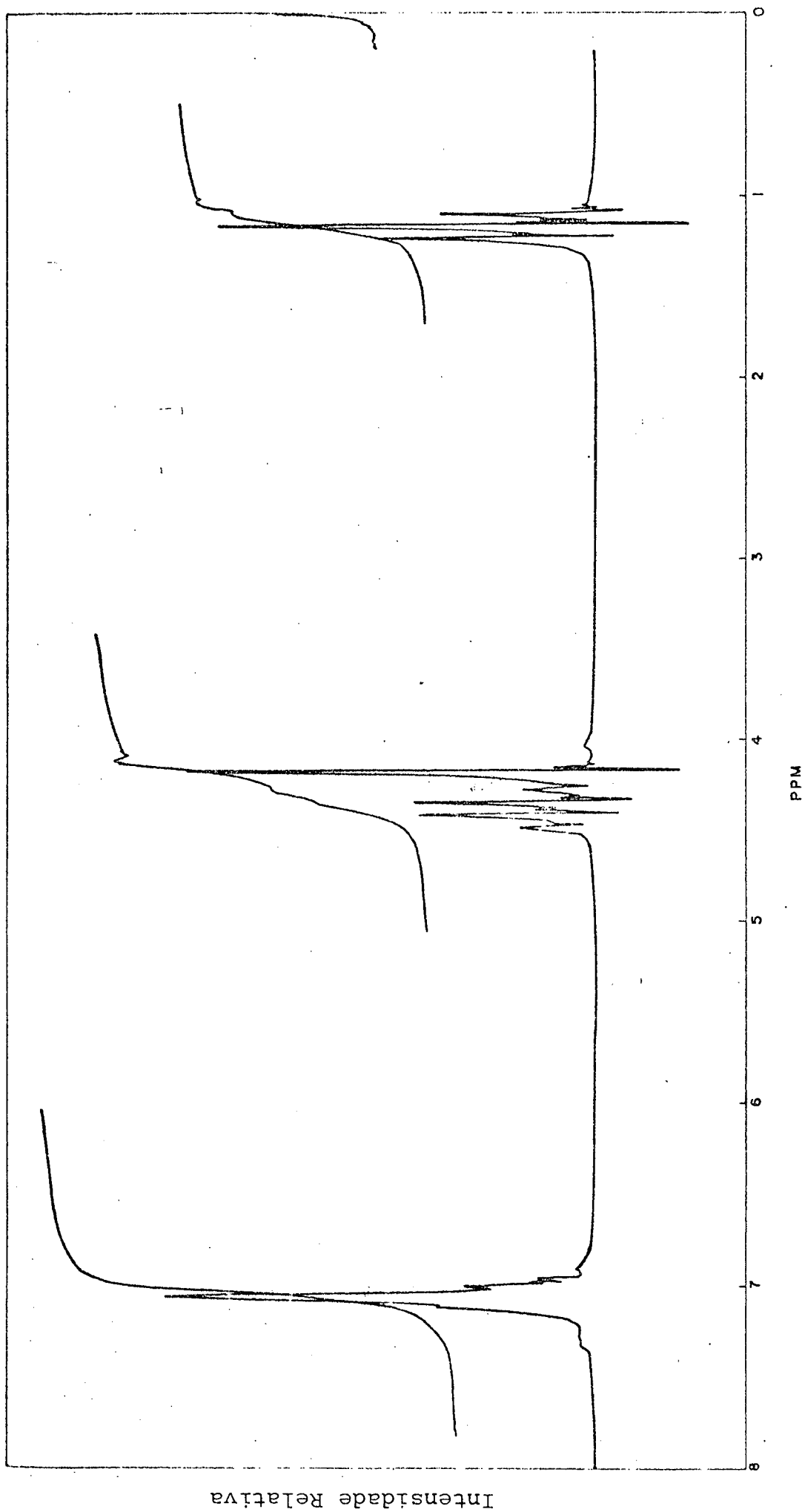


FIG. 6 - Espectro n.m.r. do etilxantato de benzilo.

(2,1 g, 0,01 moles) dissolvidos em 100 ml de solução de acetona em etanol 40%. A reação foi efetuada a temperatura ambiente, sob agitação constante, por duas horas e acompanhada, tomando-se espectros U.V. em intervalos de 30 minutos, observando-se a formação do EXNB pelo aparecimento de pico máximo a 280 nm. O KBr formado na reação foi eliminado por filtração e o solvente posteriormente evaporado em um evaporador rotatório. O produto foi dissolvido em etanol quente e recristalizado. O ponto de fusão determinado foi de 61,1°C.

2.3- Métodos cinéticos

A hidrólise dos xantatos foi acompanhada espectrofotometricamente pela variação da absorbância na região 280 nm. As soluções de DABCO e TEA utilizadas como tampões foram preparadas a partir de uma solução de concentração conhecida, ajustando-se o pH às condições de trabalho. Na aferição do pHmetro utilizou-se padrões conhecidos³⁰ e todas as medidas foram feitas a temperatura de 25°C, a menos que se especifique. Logo a força iônica era levada às condições desejadas, por adição de cloreto de sódio suficiente para tornar $\mu = 1$. Nas cinéticas mais lentas, as soluções assim preparadas e tamponadas eram colocadas em balões volumétricos, onde adicionava-se alguns microlitros de estoque de EXE, o recipiente era termostatizado e o acompanhamento cinético era feito, tomando-se alíquotas de cerca de 3 ml da solução reagente a intervalos regulares e medindo-se a absorbância.

Nas cinéticas mais rápidas utilizou-se células termostatizadas de paredes duplas e as leituras foram registradas dire

tamente no papel. Porém, o procedimento no preparo das soluções foram sempre idênticos para todos os casos.

A correção de pH da TEA para $\mu = 1$ a temperatura de 35°C , foi efetuada medindo-se o pH nas mesmas condições em que eram feitas as corridas, isto é, medindo-se o pH a 25° e 35°C com recipiente termostatizado (Tabela IV). Pelos resultados obtidos verificou-se que não há variação sensível no pH da solução. Observando-se que, enquanto o pH da solução de amina aumenta com a força iônica (0,1 - 0,2 unidades), comparado ao pH na mesma temperatura e $\mu = 0$, o efeito negativo da temperatura compensa o efeito positivo anterior. Os resultados obtidos estão, portanto, em concordância com estimativas feitas em trabalhos precedentes.²⁸

Na correção de pH, com respeito a força iônica e temperatura, nas corridas cinéticas em ausência de tampão, utilizou-se a equação proposta por Harned e Cool,³¹ baseada na equação de Debye-Huckel (8)

$$\log \frac{\gamma_{\text{O}} \gamma_{\text{OH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{-2\delta(t) \sqrt{\mu}}{1 + A' \sqrt{\mu}} B\mu + C\mu^{3/2} \quad (8)$$

onde

$$\frac{\gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{OH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ é a função coeficiente de atividade em solução salina aquosa}$$

$$\delta(t) = 1,814 \times 10^6 / (DT)^{3/2} \quad (9)$$

e

$$A' = \frac{0}{\bar{a}} 50,30 / (DTD)^{1/2} \quad (10)$$

onde

B e C são parâmetros empíricos que variam linearmente com a temperatura, e dados pelas equações:

$$B = b_0 + b_1 t \quad (11)$$

$$C = c_0 + c_1 t \quad (12)$$

T A B E L A I V

Correção do pH em soluções de trietilamina
0,2 M para temperatura de 35°C e $\mu = 1$,
com respeito a $t = 25^\circ\text{C}$ e $\mu = 0$.

pH		
25°C $\mu=0$	25°C $\mu=1$	35°C $\mu=1$
11,9	12,00	11,9
11,5	11,65	11,5
11,0	11,20	11,0
10,0	10,15	10,0

As constantes D , b_0 , b_1 , c_0 e c_1 encontram-se em tabelas .³¹

Os valores calculados desta maneira foram:

$$\begin{aligned}\delta(t) &= 0,5159 \\ A' &= 1,191 \\ B &= 0,205 \\ C &= -1,55 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

que substituídos na equação (3) nos fornece o valor de

$$\log \frac{\gamma_H \gamma_{OH}}{a_{H_2O}} = -0,2814$$

que levado a equação (13) e usando valores correspondentes de $m_H m_{OH}$ nos fornece um valor de $pKw = 14,05$

$$\log \frac{\gamma_O \gamma_{OH}}{a_{H_2O}} = \log \frac{Kw}{m_H m_{OH}} \quad (13)$$

donde se conclui que o pKw não sofre variações sensíveis para as condições da experiência

$m_H m_{OH}$ é o produto iônico em uma solução salina aquosa determinada.

A constância do pH durante o percurso da reação foi controlada mediante medidas no tempo infinito das reações. Para as soluções tamponadas não houveram variações sensíveis, porém, as corridas em ausência de tampão na faixa de pH 8 a 10 verificou-

-se uma variação de aproximadamente 0,2 unidade de pH; no entanto, esta variação não foi considerada, visto que a reação de hidrólise de EXE neste intervalo não é muito sensível ao pH.

A hidrólise do EXB e do EXNB, devido a sua pouca solubilidade em água, foram realizadas em 20% de dioxano-água, na região fortemente alcalina (0,5 - 3 M de NaOH), mantendo-se $\mu = 3$ (NaCl) e temperatura de 35°C. Para efeito de comparação de resultados foi feita a hidrólise do EXE nas mesmas condições.

Todas as reações mostraram comportamento de primeira ordem com respeito ao xantato. As absorvâncias dos tempos infinitos, mostraram ser estáveis nas condições estudadas e tomadas após 10 vidas médias. As constantes de primeira ordem foram calculadas dos gráficos do $\log (A_t - A_\infty)$ versus tempo, onde A_t é a absorvância no tempo t e A_∞ a absorvância no tempo infinito, de modo que o coeficiente angular é igual a $-k/2,303$. Todas as cinéticas forneceram linhas retas e foram acompanhadas por cerca 2 - 3 vidas médias (Fig. 7).

Os parâmetros de ativação do EXE foram obtidos a pH 13 usando dados da variação constante de velocidade com a temperatura. Um gráfico (Fig. 8) de $\log k_{obs}$ vs. $1/T$ fornece uma reta de coeficiente angular $-Ea/2,303 RT$. O valor de ΔS^\ddagger calculou-se da equação (14).

$$k = \frac{kT_e}{h} \cdot \exp (\Delta S^\ddagger / R) \cdot \exp (-Ea/RT) \quad (14)$$

a qual, logaritimada e rearranjada, para obter o valor de ΔS^\ddagger , resulta em:

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{4,576} = \log k_{25^\circ} - 10,753 - \log T + \frac{Ea}{4,576T} \quad (15)$$

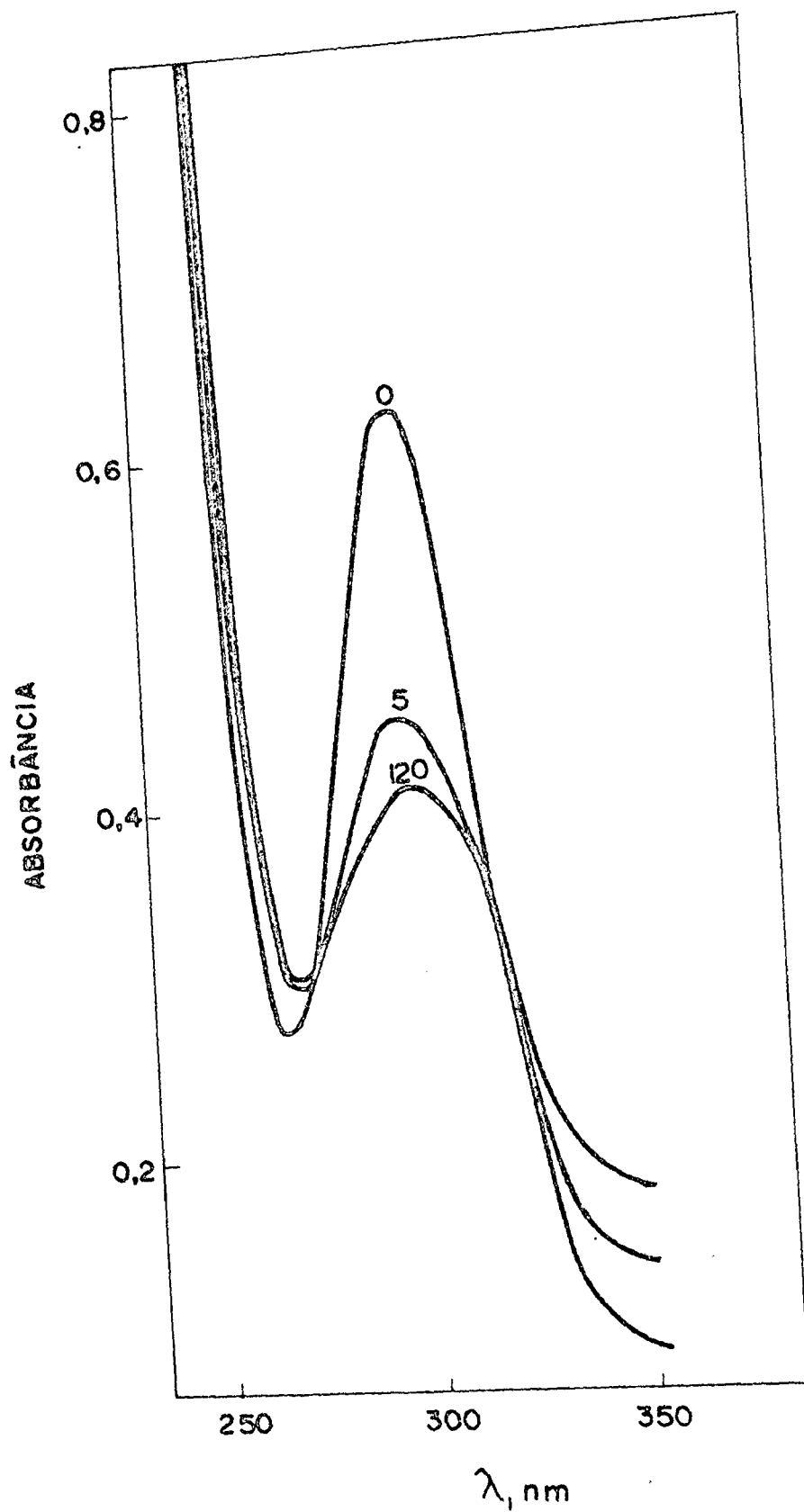


FIG. 7 - Espectros tomados em diferentes tempos (t_{\min}) para a hidrólise básica do EXNB em 20% dioxano aquoso, $\mu = 3$ (NaCl), a 35°C.

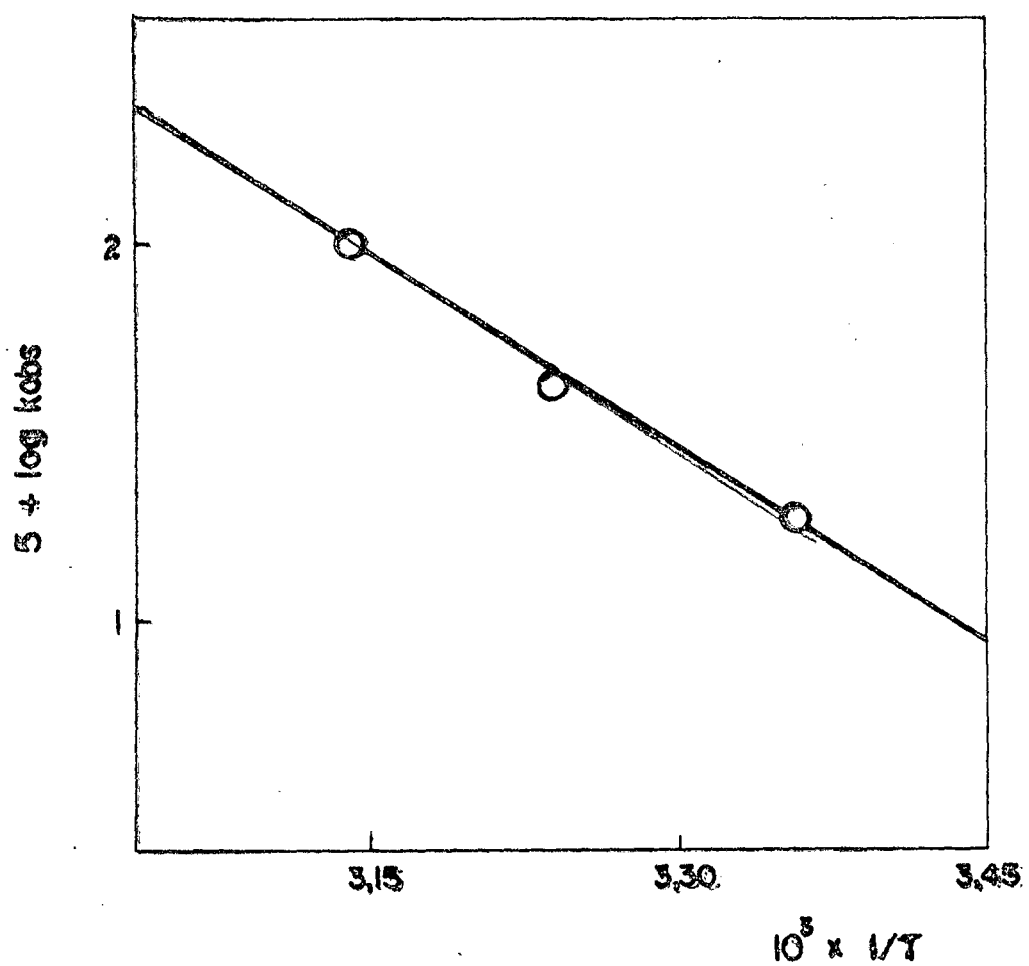


FIG. 8 - Cálculo de E_a na região de hidrólise alcalina (pH = 13) do etilxantato de etila.

O valor de $\log k_{25^{\circ}}$ foi calculado da equação de Arrhenius.

2.4- Análise de etanotiol

A identificação de etanotiol (EtSH) como produto de reação na hidrólise do EXE no intervalo de pH 10 - 14 a temperatura de $34,5^{\circ}\text{C}$ e $\mu = 1$, foi efetuada por cromatografia gasosa e pela reação com DTNB. Comparou-se o tempo de retenção do produto na reação com padrão puro, utilizando-se uma coluna Pirex de $6' \times 1/4''$ Cromossorb 103, 80/60 mesh — temperatura da coluna 150°C , injetor 200°C , atenuação 6×10^{-4} , gás de arraste N_2 a 30 ml/min. Tempo de retenção aproximadamente 5 minutos.

A solução do dissulfeto (DTNB) de concentração cerca de 10^{-4} M foi preparada dissolvendo-se uma quantidade pesada do composto em 5 ml de etanol 95%, diluindo-se o volume a 100 ml com tampão pH 6,86 ($0,025$ M Na_2HPO_4 e KH_2PO_4). Com esta solução recém preparada determinaram-se as curvas de calibração para o DTNB, utilizando-se cisteína como padrão (Fig. 9 e Tabela V).

Na determinação do etanotiol liberado na hidrólise EXE foram usadas alíquotas de 2 ml das amostras cinéticas e levados a 7 ml com solução de dissulfeto, preparado em tampão pH 6,86. As leituras foram tomadas contra uma solução em branco contendo todos os reagentes exceto o tiol a ser analisado, e feitas a 412 nm . A concentração do dissulfeto foi mantida em excesso com relação ao etanotiol, para garantir a reação total, que se verificou com pletar-se em cerca de 2 - 4 minutos.

T A B E L A V

Absorptividade molar do produto da reação da
cisteína com DTNB a 412 nm ^a

Cisteína μM	Absorbância	ε _m
10	0,120	12.000
15	0,190	12.667
25	0,280	11.200
35	0,450	12.857
50	0,580	11.600
Valor médio		12.064 ±

a - Concentração do DTNB 10^{-3} M, pH 7, e temperatura 25°C.

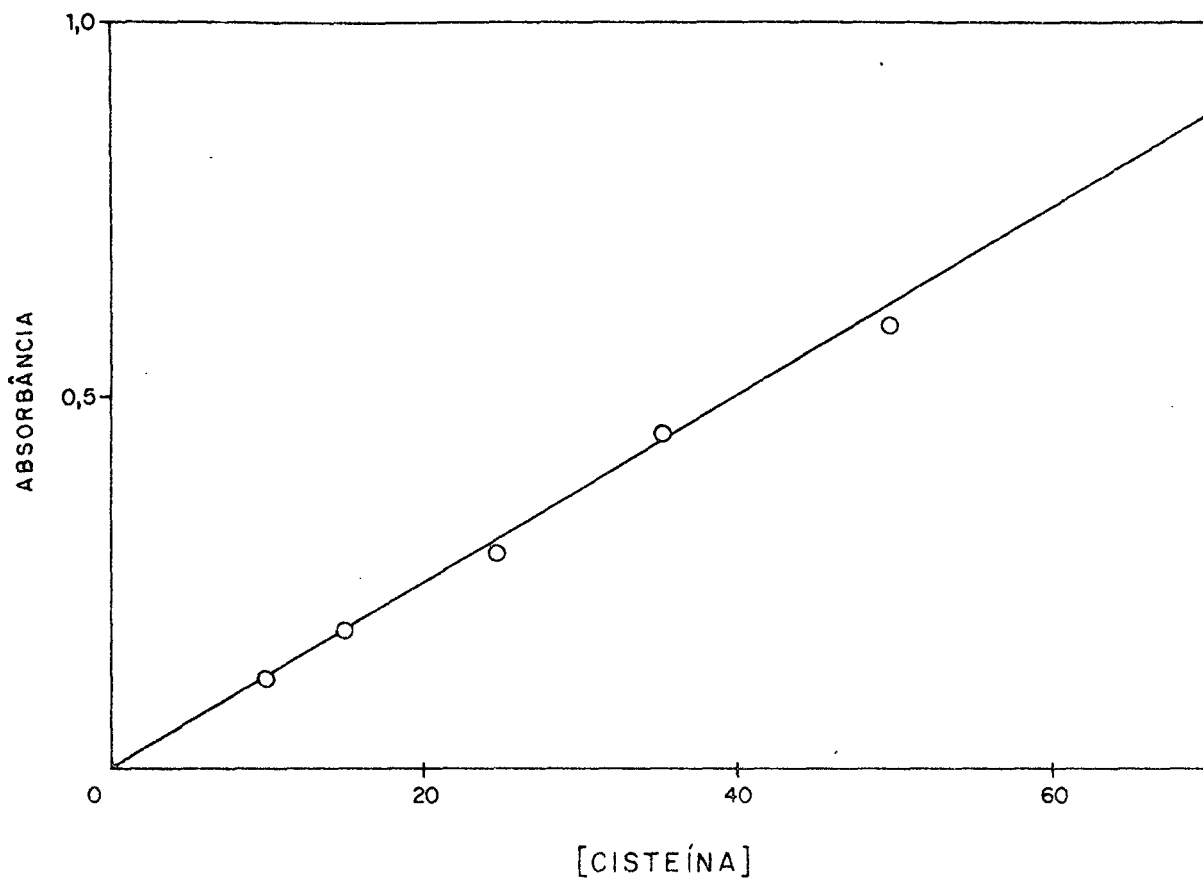


FIG. 9 - Curva de calibração do produto da reação de DTNB (10^{-4} M) com cisteína; $\lambda = 412$ nm, 25°C , pH = 7.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Hidrólise do etilxantato de etilo em meio aquoso

A reação de hidrólise de ésteres xânticos é conhecida de muitos anos,²³ muito embora até o momento não se tenha informações sobre os aspectos cinéticos e mecanísticos de hidrólise destes ésteres.

A hidrólise do etilxantato de etilo foi estudada na faixa de pH 7 - 14 a 34,5°C e $\mu = 1$ (NaCl) em meio aquoso. Verificou-se em estudos anteriores,²⁸ que a aminólise de etilxantato de etilo, a força iônica zero, segue cinética de segunda ordem: 1ª. ordem em relação a amina total e 1ª. ordem em relação ao EXE.

No entanto, para se conhecer as constantes de velocidade de concernentes somente a aminólise, é necessário termos informações da extensão da hidrólise do éster xântico, que pode acontecer paralelamente a aminólise. Podemos expressar a constante de velocidade experimental de desaparecimento do EXE de pseudo primeira ordem, k_{obs} , pela equação (16),

$$k_{obs} = k_h + k_a [RNH_2] \quad (16)$$

onde k_h é a constante de pseudo primeira ordem da hidrólise e k_a a constante de segunda ordem da aminólise.

3.1.1- Efeito tampão

Para se ter uma idéia se existe catálise geral devido à amina, na aminólise, foi utilizada a trietilamina como tampão na hidrólise do EXE (Tabela XI). O pKa da TEA a 34,5°C e $\mu = 1$ (NaCl) foi estimado em 10,76, considerando que os efeitos da força iônica e da temperatura se cancelam. ²⁸

O gráfico da Figura 10 representa os dados da Tab. VI onde temos um plote das constantes de velocidade de pseudo primeira ordem experimental, k_{obs} , versus concentração de amina total, usada como tampão na região de pH 10 - 12. Para o conjunto de dados da experiência, obteve-se retas com coeficiente angular muito próximo de zero, o que indica que praticamente não existe catálise geral pelo tampão. Resultados similares foram obtidos com o DABCO em concentrações mais elevadas (0,5 e 1 M) e temperatura de 45°C. Os valores para as constantes de pseudo primeira ordem, k_{obs} , a pH 10,3 e concentrações de DABCO 0,5 e 1,0 M foram $1,15 \times 10^{-4} s^{-1}$ e $1,27 \times 10^{-4} s^{-1}$ e para pH 11,3 nas mesmas concentrações foram $1,38 \times 10^{-4} s^{-1}$ e $1,59 \times 10^{-4} s^{-1}$, respectivamente, onde se vê que realmente o efeito de catálise geral pelo tampão nos ésteres xânticos, nestas condições, é desprezível.

Inicialmente, em experimentos realizados com trietilamina somente destilada, mostrou-se que as impurezas presentes, provavelmente aminas primárias e secundárias, aparentam acelerar a hidrólise com as características de uma catálise geral, porém, esta aparente catálise é devido a reação de aminas primárias e secundárias com ésteres xânticos para produzir rapidamente tionocarbamatos. ²⁸ Os gráficos obtidos das constantes catalíticas gerais to

T A B E L A VI

Hidrólise do etilxantato de etilo em presença de
 trietilamina^(a), a 34,5°C e $\mu = 1$ (NaCl).

pH ^(b)	$10^2 \times$ [TEA], M	$10^5 k_{obs}$, s ⁻¹
10,0	-	0,69
10,0	2,25	0,91
10,0	4,49	0,92
10,0	8,98	1,06
10,0	13,50	1,07
10,0	19,96	1,21
10,5	-	0,90
10,5	1,90	1,35
10,5	6,07	1,37
10,5	10,00	1,43
10,5	13,50	1,41
11,5	-	2,10
11,5	5,71	3,66
11,5	7,82	3,21
11,5	15,01	3,51
11,5	18,31	3,45
11,5	20,00	3,49
12,0	-	8,30
12,0	3,20	10,71
12,0	4,00	10,55
12,0	6,42	11,02
12,0	13,31	10,21
12,0	15,53	10,71
12,0	17,01	10,72
12,0	28,51	9,22

(a) A reação foi seguida espectrofotometricamente pelo desaparecimento do EXE a 283 nm.

(b) Todos os pH's estão corrigidos para a temperatura da experiência.

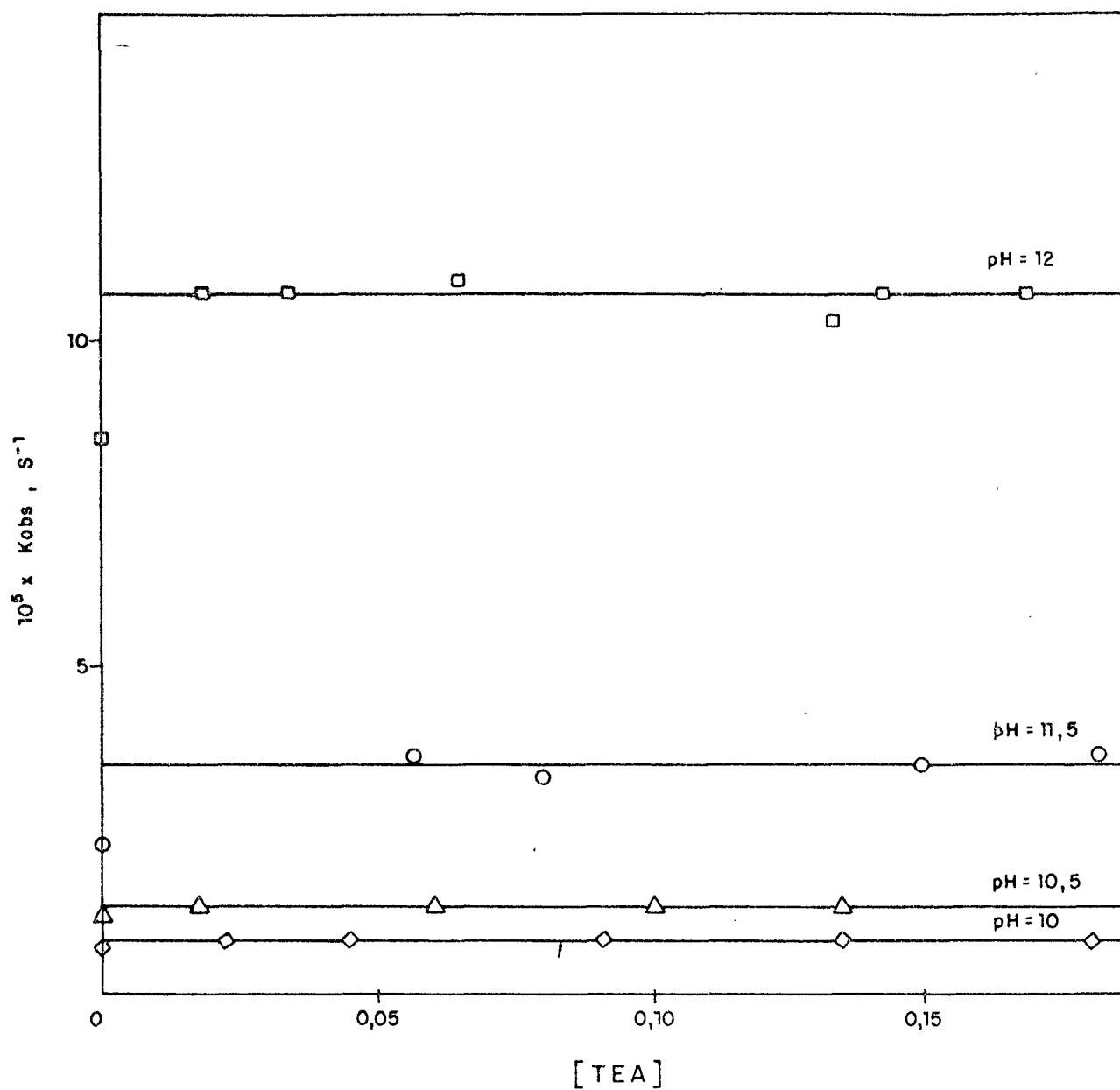
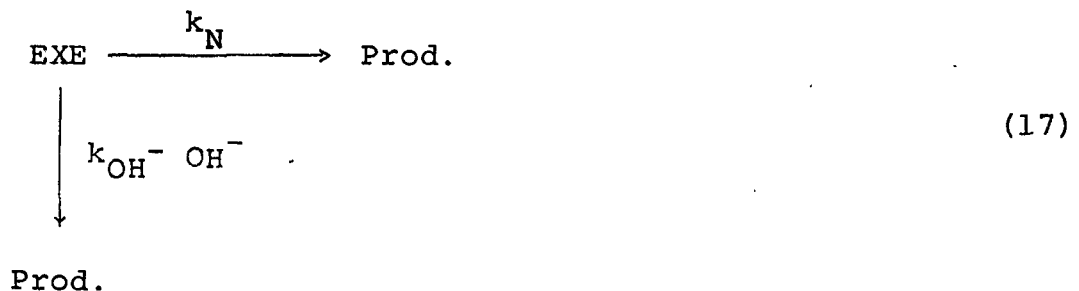


FIG. 10 - Hidrólise de EXE a $34,5^{\circ}C$ e $\mu = 1$ (NaCl) em solução aquosa a diferentes pH's, em presença de concentrações variáveis de trietilamina.

tais de segunda ordem não eram lineares, k_T aumentando exponencialmente com a fração molar de amina livre. Somente após a purificação da trietilamina com isotiocianato de fenilo ou anidrido, ftálico, foi possível obter-se uma trietilamina pura, e não mais se observou efeito sensível sobre a constante de hidrólise experimental.

3.1.2- Perfil de pH

A Figura 11 foi construída com os dados da Tabela VII e mostra um aspecto do perfil de pH na faixa de 7-14 a $34,5^\circ\text{C}$ e $\mu = 1$, evidenciando que a hidrólise do EXE ocorre através de dois mecanismos. Em condições levemente alcalinas, a hidrólise mostra ser independente do pH e é devido somente a hidrólise espontânea (catalizada pela água), com uma constante de velocidade k_N . Em concentrações maiores de íon hidróxido, aparece uma região de catálise básica específica com uma constante de velocidade de segunda ordem dada por k_{OH^-} (17). Assim, a constante de velocidade de hidrólise, k_{obs} é uma função simples na forma da equação (18).



$$k_{\text{obs}} = k_N + k_{\text{OH}^- \text{ OH}^-} \quad (18)$$

TABELA VII

Constantes de pseudo primeira ordem para a
hidrólise do etilxantato de etilo a 34,5°C
e $\mu = 1$ (NaCl) em ausência de tampão (a)

pH	$10^5 k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$	$6 + \log k_{\text{obs}}$
7,0	0,45 (b)	0,65
9,0	0,69	0,54
10,0	0,79	0,84
10,0	0,91 (b)	0,89
10,5	1,21	0,96
10,75	0,81	0,91
11,0	1,10	1,04
11,5	2,10	1,49
11,5	3,50 (b)	1,54
12,0	8,31	1,92
12,0	10,10 (b)	2,00
12,5	19,95	2,30
13,0	54,91 (c)	2,74
13,0	45,50	2,66
13,0	103,10 (d)	3,01
13,0	19,70 (e)	2,29
14,0	233,00	3,36

(a) A menos que se indique.

(b) Extrapolado a concentração zero de tampão.

(c) Força iônica 0.1

(d) Temperatura - 45°C

(e) Temperatura - 26°C

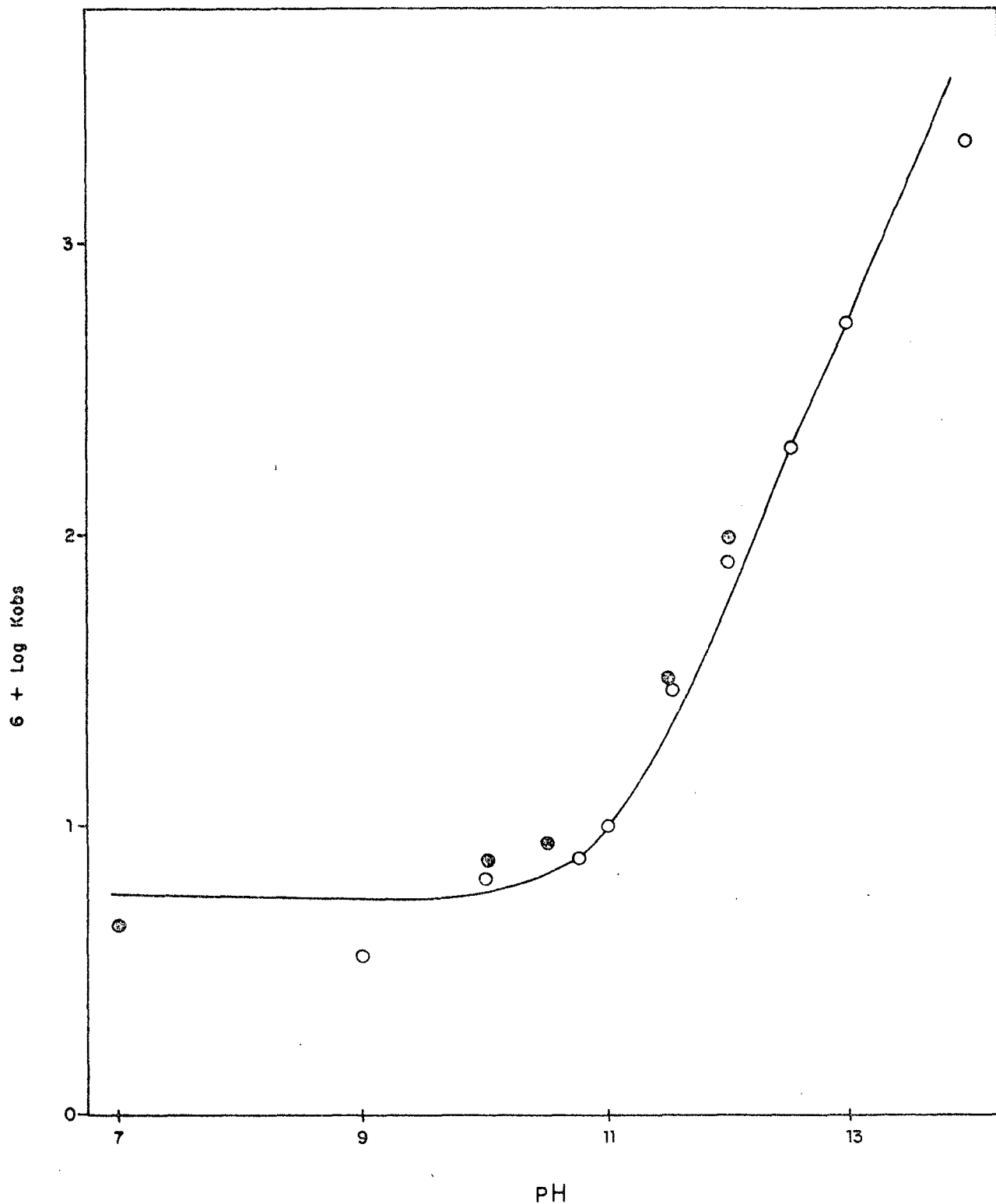


FIG.11 - Perfil de pH da hidrólise do EXE a $34,5^{\circ}\text{C}$, $\mu = 1$ (NaCl). Os pontos vazios são valores obtidos em ausência de tampão, enquanto que os cheios foram obtidos por extrapolação à concentração zero do tampão. A curva foi traçada utilizando $k_N = 5,93 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{OH}} = 5,18 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, na equação $k_{\text{obs}} = k_N + k_{\text{OH}}(\text{OH}^-)$.

Os valores de k_N e k_{OH^-} foram calculados pelo método dos mínimos quadrados a partir da equação (18) ($k_N = 5,93 \times 10^{-6} s^{-1}$; $k_{OH^-} = 5,18 \times 10^{-3} M s^{-1}$). A curva da Figura 11 foi traçada com estes valores, observando-se que há uma boa concordância com a equação cinética proposta.

Pelos valores obtidos de k_N e k_{OH^-} vemos que a catálise devido somente à água é muito menos efetiva que a catálise pelos íons hidroxilas (catálise básica específica). Assumindo-se que para a região de hidrólise espontânea $k_{obs} = k_N = k_{H_2O} \times (H_2O)$ substituindo-se os valores de k_N e $(H_2O) = 55,5$ obtemos:

$$k_{H_2O} = 1,07 \times 10^{-7} M^{-1} \cdot s^{-1} \quad (19)$$

Assim, a catálise básica específica é $4,85 \times 10^4$ vezes mais efetiva que a catálise pela água.

Os parâmetros de ativação foram calculados para a região básica a pH 13 e $\mu = 1$. A energia de ativação para a hidrólise do EXE, nestas condições, foi $E_a = 16 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Com este valor calculou-se a entropia, entalpia e energia livre de ativação a 25°C. Os valores obtidos foram:


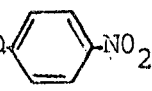
$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger &= 15,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta S^\ddagger &= -24,3 \text{ u.e.} \quad e \\ \Delta G_{298} &= 22,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Na tabela VIII encontra-se uma comparação dos parâmetros de ativação de alguns carbonatos com o EXE.

Foi proposto que os carbonatos sofrem hidrólise através de um mecanismo bimolecular ($B_{AC}2$), via um intermediário tetraédrico de adição, sendo a eliminação do grupo alcóxido ou fe-

T A B E L A VIII

Parâmetros de ativação da hidrólise de
alguns carbonatos e alguns compostos
relacionados ^(a).

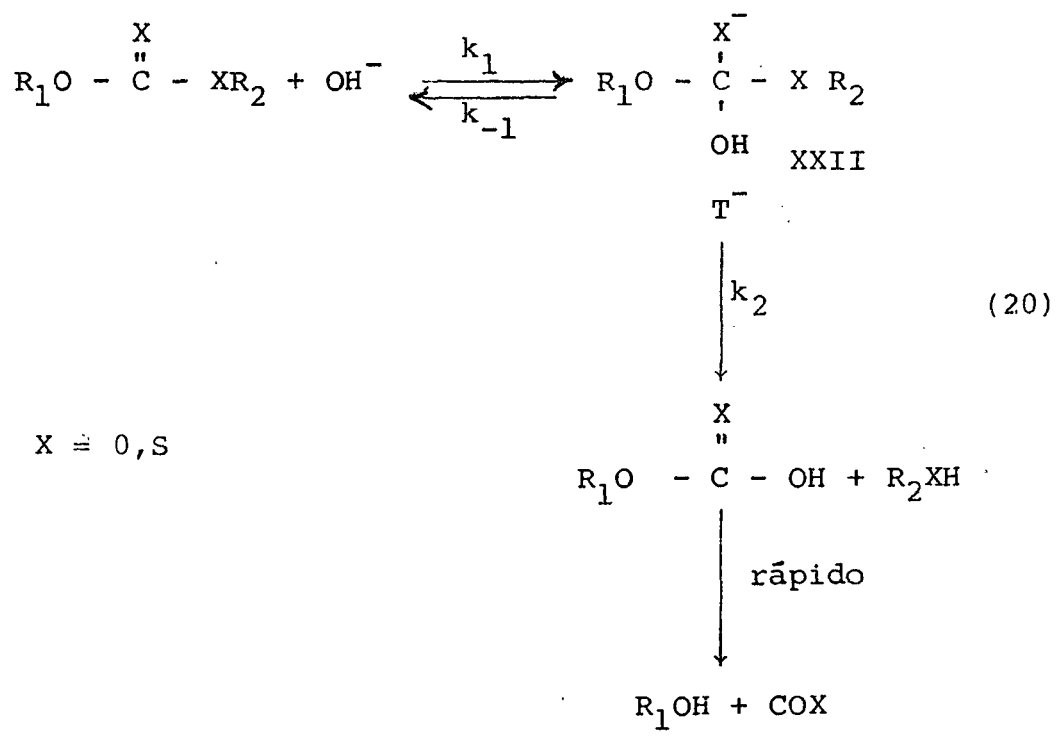
Composto	pKa ^(b)	10 ² k ₂₉₈	ΔH^\ddagger kcal mol ⁻¹	ΔS^\ddagger cal K ⁻¹ mol ⁻¹	ΔG^\ddagger kcal mol ⁻¹
EtO - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - OEt	16	4,67	13	-21	19,2
EtO - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - O- 	9,95	40	9	-30,1	18,0
EtO - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - O- 	7,14	553	5,0	-38,4	16,4
EtO - $\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}$ - S - Et ^(c)	10,5	0,019	15,2	-24,3	22,5

(a) Referência (2), a menos que se indique.

(b) pKa do grupo sainte a 25°C.

(c) Este trabalho.

nóximo a etapa determinante da reação (19).² A mudança do pKa no grupo que sai dos carbonatos afeta o ΔH^\ddagger e o ΔS^\ddagger de hidrólise destes compostos. Assim, quando a acidez destes grupos cresce, o ΔH^\ddagger decresce, e o valor de ΔG^\ddagger é determinado pela variação no valor de ΔH^\ddagger parcialmente compensado pelo termo entrópico $T\Delta S^\ddagger$. Quanto menor o pKa do grupo que sai, nos carbonatos, o estado de transição é atingido mais cedo,³² logo após a formação do intermediário tetraédrico (XXII, X=O). O estado de transição será assim mais rígido, o que é consistente com um valor de ΔS^\ddagger mais negativo.



Se o intermediário T^- existir, sua formação é consequência do ataque do íon hidróxido sobre o carbono carbonílico, e a energia livre de formação de T^- deve ser menos afetada pelo pKa do grupo que sai.

Os valores obtidos para entalpia de ativação, ΔH^\ddagger , e entropia de ativação, ΔS^\ddagger , para a hidrólise alcalina do EXE, indicam que o grupo tiocarbonilo é menos favorável ao ataque nucleofílico. Mesmo com estas diferenças podemos ver o que de uma maneira geral a ordem de grandeza dos parâmetros de ativação do etilxantato de etila encontra-se dentro da faixa dos valores encontrados para os carbonatos. Do exposto pode-se assumir que o mecanismo de hidrólise dos ésteres xânticos pode ser representado pela mesma equação (19).

3.1.3- Curva tempo-concentração

O desaparecimento do EXE foi acompanhado pela variação da absorbância a 283 nm, enquanto que o aparecimento de etanotiol foi medida após a reação com DTNB. A reação de hidrólise de EXE foi efetuada a pH 12,5 a 34,5°C (Tabela IX, Figura 12) e dentro do erro experimental, as curvas porcentagem-tempo se cruzam a 50% de reação, indicando que não existe acúmulo de qualquer intermediário no decorrer da reação.

3.1.4- Comparação das constantes de velocidade de hidrólise e aminólise do EXE

A aminólise de ésteres xânticos pode ser representada pela equação (21): 28

T A B E L A IX

Hidrólise do etilxantato de etilo a pH 12,5 a 34,5°C, acompanhada pelo desaparecimento do EXE e pela formação do etanotiol (a).

t (min)	% EXE (moles)	% EtSH (moles)
0	100	0,00
5	93,25	2,73
10	88,25	5,82
15	83,00	12,00
20	82,50	12,20
25	74,50	15,82
35	72,75	21,31
45	58,50	26,70
60	53,75	34,41
75	49,75	42,73
90	44,50	49,64
105	37,75	54,55
120	37,25	60,00
150	26,75	70,00
165	23,25	71,51
210	17,50	83,00

(a) o desaparecimento do EXE foi seguido a 283 nm e o aparecimento de EtSH foi medido a 412 nm após reagir com DTNB.

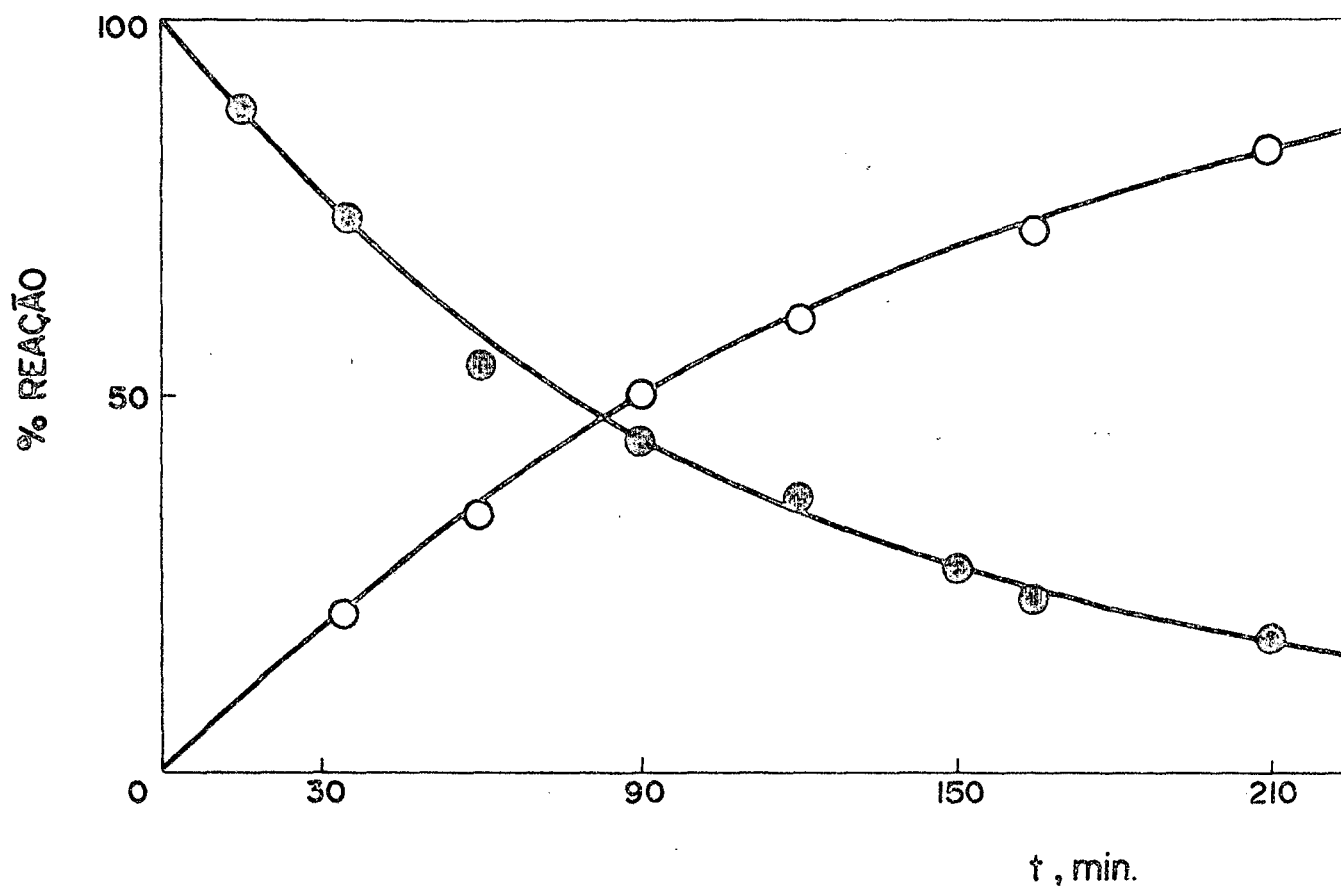
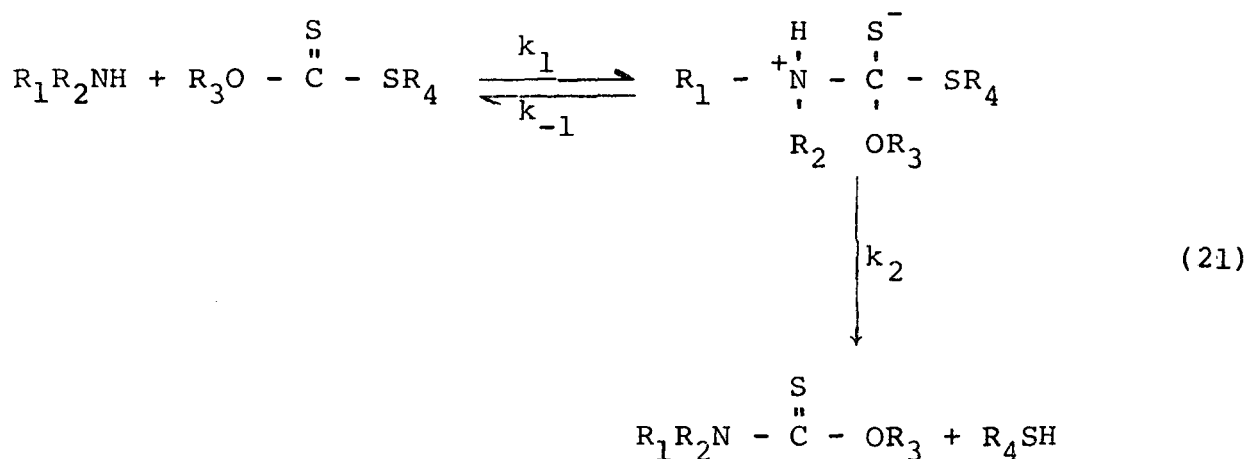


FIG. 12 - Diagrama tempo - % reação para a hidrólise do EXE a $34,5^{\circ}\text{C}$; pH 12,5; $\mu = 0$; ● desaparecimento de EXE acompanhado espectrofotometricamente a 283 nm; ○ a aparecimento de EtSH medido pela reação com DTNB.



A etilaminólise do EXE a pH 11 e a 34,5°C ($\mu = 0$) acontece com uma constante de segunda ordem aparente $k'_{am} = 4,98 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ³³. Nestas condições, o pKa para a etilamina é, 10,34 e portanto, a fração molar da amina livre, X_B , é dada pela equação (21).

$$X_B = \frac{1}{1 + 10^{pKa-pH}} = 0,82 \quad (22)$$

Considerando que

$$k'_{am} [N]_T = k_a [N] \quad (23)$$

$$k_a = \frac{k'_{am}}{X_B} = 6,07 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

onde $[N]_T$ e $[N]$ são as concentrações de amina total e livre ,

respectivamente, e k_a é a constante de segunda ordem corrigida com respeito a amina livre.

Comparando k_a com a constante de catálise básica específica, k_{OH^-} , resulta que $k_a/k_{OH^-} = 12$, o que indica a efetividade da etilamina como nucleófilo, comparada com o íon oxidri-la. Esta quantidade não é bem exata porquanto k_a foi determinada a $\mu = 0$ e k_{OH^-} a $\mu = 1$, mas k_a não é sensível a força iônica, considerando os parâmetros de ativação determinados em ambas as condições.²⁸ A etilamina é um nucleófilo brando e esta relação está dentro das expectativas (Tabela X).

Considerando a relação de k_{obs} na hidrólise do EXE, a equação total para a aminólise terá a forma da equação (23).

$$k_{obs} = k_N + k_{OH} [OH] + k_a [N] \quad (23)$$

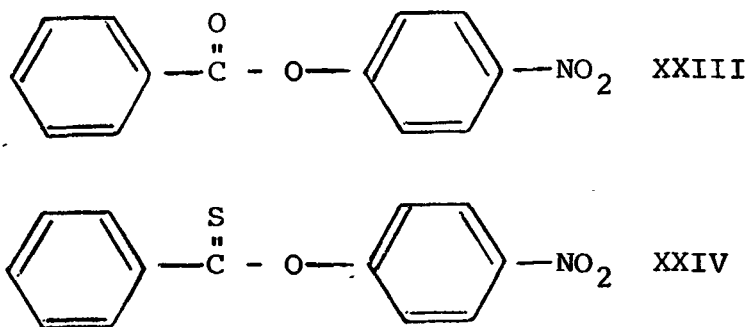
Portanto a importância relativa da hidrólise com respeito à aminólise depende do pH e da concentração de amina livre. Por exemplo, a 34,5°C, pH = 11 e $[N]_T = 10^{-1}$ M teríamos:

$$k_h = k_N + k_{OH} [OH^-] = 1,11 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_a [N] = 4,98 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

A reação total do EXE transcorre com uma porcentagem menor que 0,2% de hidrólise e acima de 99,8% de aminólise.

A hidrólise e aminólise de benzoato e tionobenzoato de p-nitrofenila (XXIII) e (XXIV), foram postuladas acontecer por um



mecanismo similar à equação (19)^{17, 28}. Para a maioria de oxiésteres fenílicos o ataque da amina é rápido e reversível e a expulsão do fenóxido é a etapa determinante da reação. No entanto, com aminas fortemente básicas ($pK_a > 9$) e ésteres altamente reativos, tais como o acetato de 2,4-dinitrofenilo, a etapa determinante da velocidade passaria a ser o ataque da amina. A aminólise de tionobenzoato (XXIV) é bem mais rápida do que seu análogo oxiéster, no entanto, na reação com íon hidróxido esta diferença se inverte (Tabela X). Estas diferenças foram explicadas em termos da maior habilidade do oxigênio para estabilizar cargas negativas desenvolvidas no heteroátomo em relação ao enxofre no ataque nucleofílico e da habilidade do intermediário tetraédrico para expelir o grupo que sai. Assumindo, portanto, que neste caso a etapa determinante é esta última.¹⁷

No plote de Bronsted $\beta_{nuc} = 0,90$ para o benzoato (XXIII) e $\beta_{nuc} = 0,70$ para o tionoester (XXIV). Isto significa que para o primeiro caso o nitrogênio transporta uma carga positiva máxima, estando a ligação N-C quase completa no estado de transição, enquanto que no segundo caso a ligação N-C exhibe uma

T A B E L A X

Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação do benzoato e tionobenzoato p-nitrofenila com diferentes nucleófilos ^(a).

Nucleófilo	pKa (b)	$k_a, M^{-1} \cdot s^{-1}$	
		Tionoester	Ester
Hidróxido	15,7 (c)	0,172	1,45
Dietilamina	10,3	0,695	0,0402
Etilamina	10,8	2,56	0,990
Glicina	9,7	2,33	0,144
Benzilamina	9,4	1,86	0,0965
Glicilglicina	8,2	0,459	0,00547
Glicina etil ester	7,8	0,404	0,00330
Trifluoroetilamina	5,7	0,00992	-

(a) Referência (17) - 25°C, $\mu = 0,1$, 20% V/V acetonitrila.

(b) Ácido conjugado. Determinado nas condições de reação, exceto quando indicado.

(c) Em água.

carga positiva menor. Considerando que a aminólise do tionoes-
ter é mais rápida, foi concluído que os elétrons desemparelhados
no enxofre são mais eficientes na expulsão do grupo que sai. Ob-
servamos que a relação entre as constantes de velocidades de hi-
drólise e etilaminólise no EXE são similares as obtidas no tiono-
benzoato de p-nitrofenilo, mas um estudo com maior número de ami-
nas seria preciso para tirar conclusões sobre qual seria a etapa
determinante.

Notamos que os resultados para o benzoato e o tionoben-
zoato podem ser interpretados, como sendo o ataque nucleofílico, a
etapa determinante. A diferença com o ataque do íon oxidrilo se-
ria consequência da habilidade do grupo carbonilo de apresentar
tendência de reagir melhor com centros eletrofílicos duros, com-
rado ao grupo tiocarbonilo.

3.2- Hidrólise básica de ésteres xânticos em dioxano aquoso

Os ésteres xânticos, etilxantato de benzila e etilxan-
tato de p-nitrobenzila, são altamente insolúveis em água. Assim,
a hidrólise destes ésteres foi observada em 20% v/v de dioxano
aquoso e concentrações de 0,1 a 3 M de NaOH, mantendo-se a força
iônica constante ($\mu = 3$, NaCl) a 34,5°C. Para efeito de compara-
ção foi estudada também a hidrólise do EXE nas mesmas condições.
Os resultados obtidos encontram-se na Tabela XI. A Figura 13 mos-
tra um plote da constante de velocidade de pseudo primeira or-
dem, k_{obs} , versus concentração de hidróxido de sódio. Nos três
casos há um desvio significativo da linearidade quando a concen-
tração de hidróxido aumenta. O desvio da linearidade ainda foi

TABELA XI

Hidrólise alcalina de alguns ésteres xânticos, (a)
em 20% v/v dioxano aquoso a 34,5°C, $\mu = 3$ (NaCl).

Composto	NaOH, M	$10^3 \times k_{\text{obs}}^{(b)}, s^{-1}$
EXE	0,40	0,73
EXE	0,80	1,48
EXE	1,25	1,79
EXE	1,60	2,41
EXE	2,50	3,98
EXB	0,11	0,44
EXB	0,40	0,95
EXB	0,80	1,62
EXB	1,60	3,01
EXB	2,00	5,55
EXB	2,50	9,92
EXNB	0,11	0,92
EXNB	0,40	2,00
EXNB	0,80	3,29
EXNB	1,25	5,58
EXNB	1,60	7,92
EXNB	2,60	15,70

(a) Etilxantato de etilo (EXE), etilxantato de benzilo (EXB)
e etilxantato de p-nitrobenzilo (EXNB)

(b) Valores médios de três corridas.

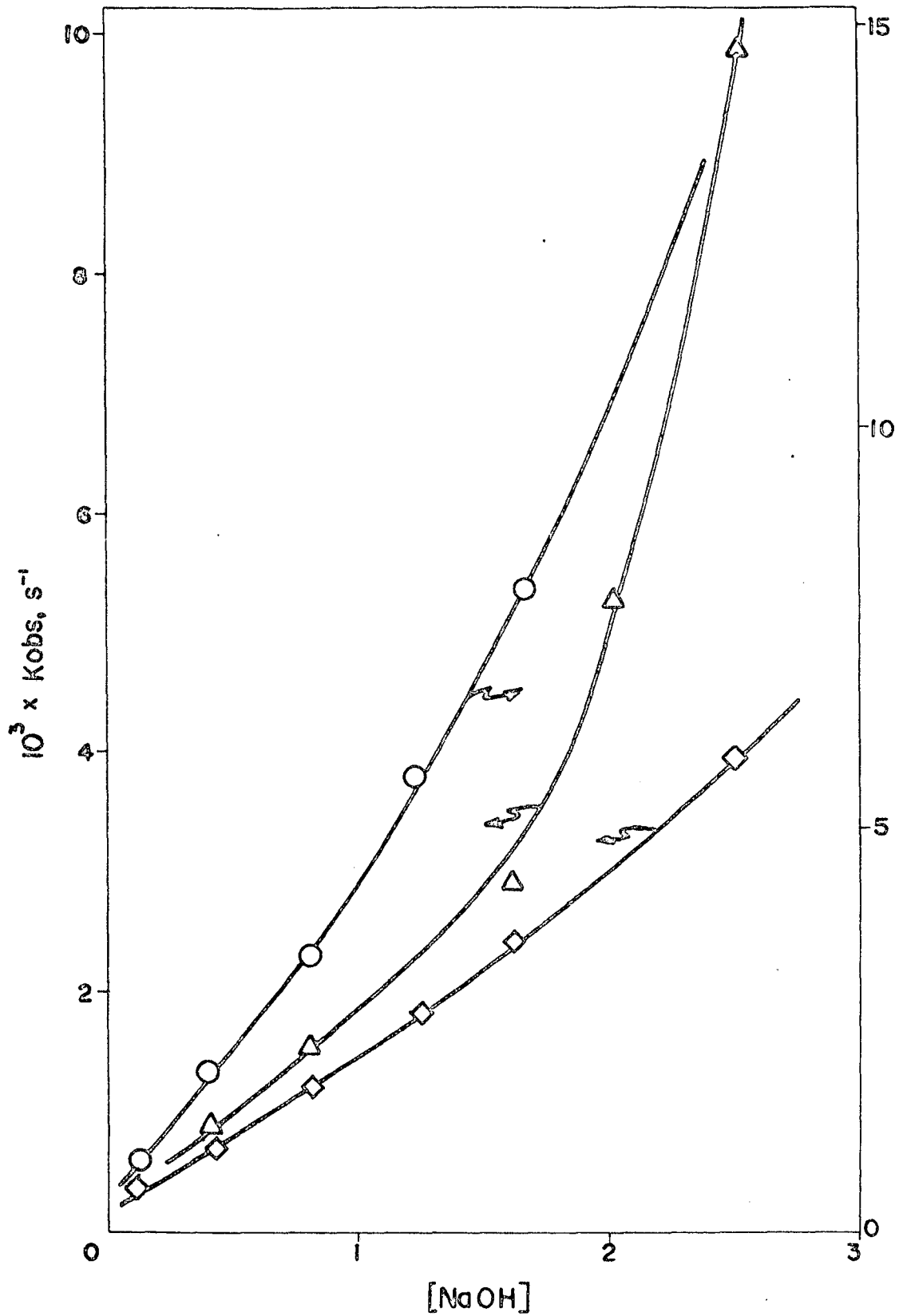
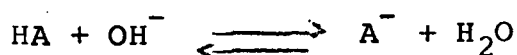
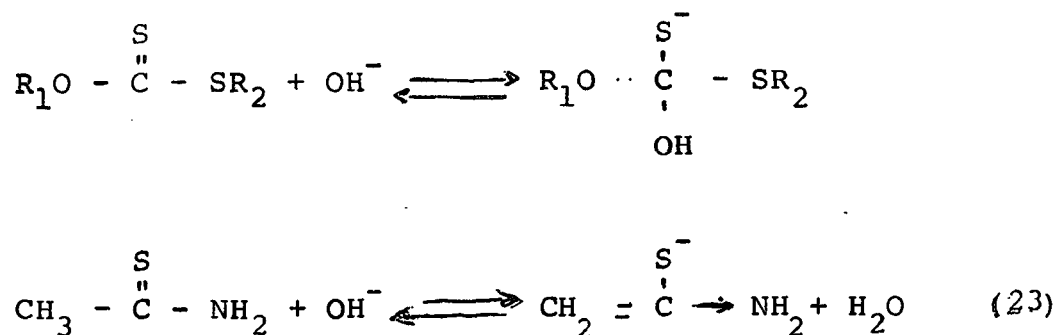


FIG. 13 - Hidrôlise alcalina de xantatos em 20% dióxano aquoso a $34,5^{\circ}C$ e $\mu = 3$ (NaCl).

□ EXE ; △ EXB ; ○ EXNB

observado para os plotes de $\log k_{\text{obs}}$ versus $-\log \{\text{OH}^-\}$ e também para o plote de k_{obs} versus H_- (Figuras 14 e 15).

A função H_- baseada no modelo da tioacetamida, foi usada apenas como tentativa de aproximação, visto que não existem dados para esta função nas condições em que foi estudada a reação, 20% dioxano aquoso, $\mu = 3$ (NaCl). Uma comparação entre a função de acidez para a região básica, H_- , e a reação de hidrólise básica de xantatos, supõe que os coeficientes de atividade, f 's das espécies ácidas e básicas conjugadas, variam em forma similar. Por exemplo, se considerarmos a escala H_- baseada em medidas da ionização da tioacetamida, teremos uma comparação entre os equilíbrios (23).



$$H_- = -\log (a_{\text{H}} + f_{\text{A}}/f_{\text{HA}})$$

Assim é claro que não existe um paralelismo entre um sistema ou outro, uma vez que em um caso (xantatos) o íon hidróxido atua como nucleófilo sobre o grupo tiocarbonilo, enquanto que no caso da tioacetamida ele atua como uma base forte produzindo o correspondente ânion. A suposição básica da comparação entre a

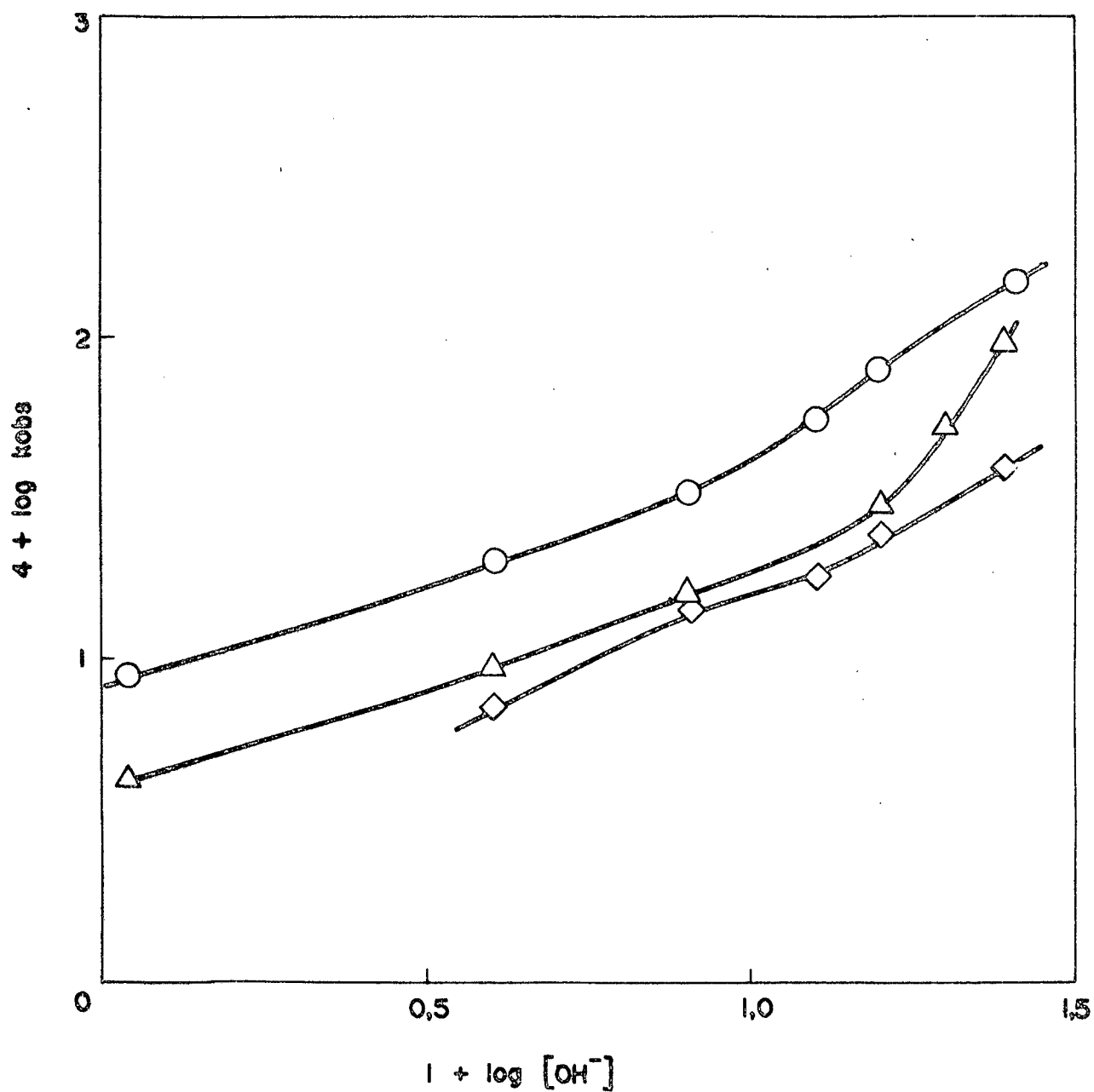


FIG. 14 - Plote de $\log k_{obs}$ vs. $\log [OH^-]$ na hidrólise básica de ésteres xânticos em 20% v/v dioxano aquoso, a $34,5^\circ C$, $\mu = 3$ (NaCl). \diamond EXE ; \triangle EXB ; \circ EXNB.

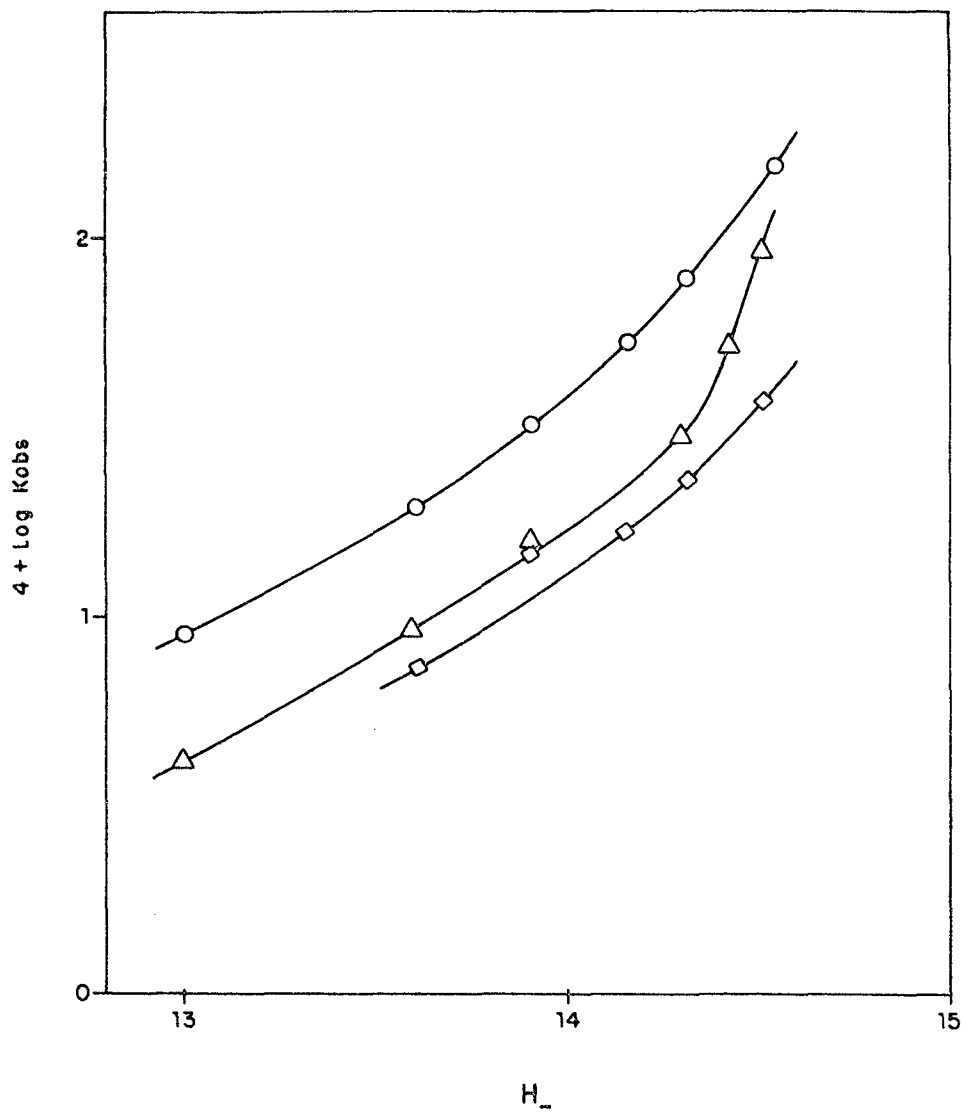


FIG. 15 - Plote de $\log k_{obs}$ vs. H_- na hidrólise básica de ésteres xânticos em 20% V/V dioxano aquoso a $34,5^{\circ}\text{C}$, $\mu = 3$ (NaCl); □ EXE; △ EXB; ○ EXNB

escala de acidez H_- baseada na ionização de tioacetamida e o mecanismo de hidrólise dos xantatos é $f_A^-/f_{HA} = f_{EXE_{OH^-}}/f_{EXE}$.

Infelizmente os dados de H_- estão obtidos em soluções aquosas³⁴ e não é possível extrapolá-los à soluções dioxano-água em diferentes forças iônicas, onde a basicidade deve ser maior, como consequência da menor capacidade de solvente para formar ligações de hidrogênios com os anions. Soluções aquosas de bases (0,005 M), onde $H_- = 11,74$ aumentam sua basicidade a $H_- = 12,32$ e 13,01 quando a porcentagem em moles de dioxano é de 20 a 40%, respectivamente.³⁵ Como comparação temos os dados de H_- dados para soluções de hidróxido de trimetilbenzilamonio (BzMe₃NOH)³⁶ em água, e 30 e 50% em moles de piridina aquosa (Figura 16). Considerando uma solução 2 M de base, $H_- = 14,40$, baseado na ionização da tioacetamida em solução de NaOH; $H_- = 15,27$ para uma solução de BzMe₃NOH em água; $H_- = 17,64$ em 30% (moles) em piridina e $H_- = 18,84$ quando a porcentagem chega a 50% (moles). Com estas dificuldades para obter a expressão cinética da hidrólise dos ésteres xânticos, nestas condições, só podemos assumir que a forma da equação cinética é similar para os três ésteres. Desta maneira tomou-se os valores de k_{obs} para os três xantatos para 0,8 M NaOH e assumiu-se que os efeitos do solvente eram os mesmos nos três casos.

Para comparar o efeito da acidez do grupo que sai sobre constante de velocidade, teve que ser extrapolado o valor do pKa do p-nitrobenziltiol. A ionização de ácidos aril acéticos tem uma constante de reação $\rho = 0,489$ ³⁷, sendo o pKa = 4,237 para o ácido fenil acético e $\sigma_{p-NO_2} = +0,78$ ³⁸, e portanto para o ácido p-nitrofenil acético pKa = 3,86.

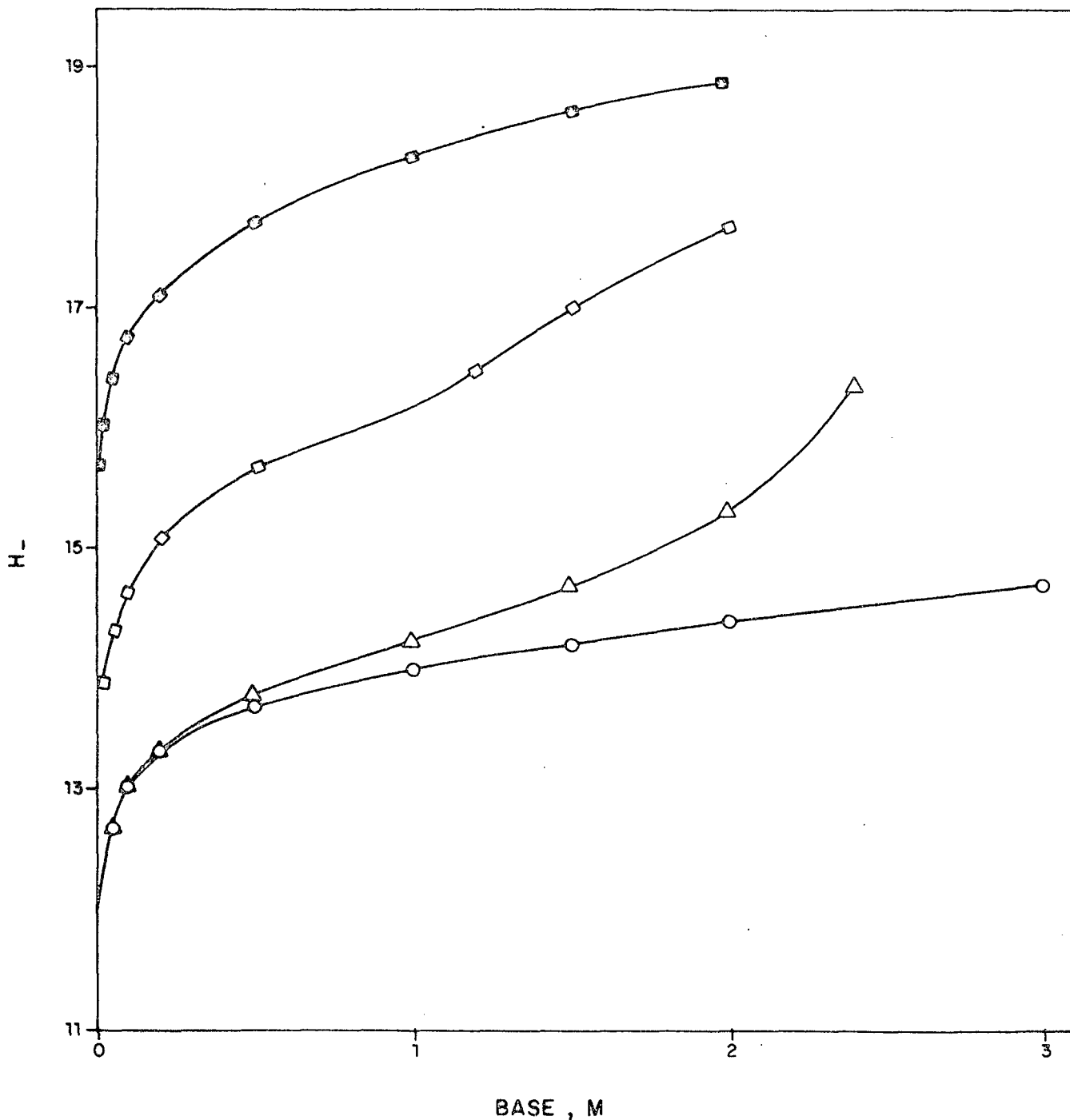


FIG. 16 - Função H - para soluções aquosas de bases: O NaOH em água, baseado na ionização de acetamida; Δ hidróxido de benzil-trimetilamonio (BTMAOH) em água; □ BTMAOH em 30% moles piridina aquosa; ⊠ BTMAOH em 50% moles piridina aquosa.

O valor da constante σ^* para o grupo p-nitrobenzilo foi calculado da curva de regressão de pKa's de ácidos carboxílicos (24) ³⁹ dando o valor $\sigma^* = 0,46$. A correlação de pKa's de

$$\text{pKa (RCOOH)} = -1.700 \sigma_R^* + 4.644 \quad (24)$$

tióis com σ^* é dada pela equação (25) ⁴⁰ de onde o p-nitrobenziltiol teria $\text{pKa} = 8.60$.

$$\text{pKa (RSH)} = -3.402 \sigma^* + 10.168 \quad (25)$$

Como comparação, calculou-se o pKa do benziltiol utilizando $\sigma^* = 0.20$, ³⁹ dando um valor $\text{pKa} = 9,49$ comparado com 9,43 da literatura. ⁴¹

Assumindo também que a mudança do meio e as condições da reação devem afetar os pKa's dos tióis de forma similar, o plote de k_{obs} versus pKa dos grupos que saem não é linear (Figura 17), o que leva a sugerir que a mudança do pKa dos grupos que saem afetam a etapa determinante da reação, onde para grupos menos ácidos (EtS^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{S}^-$) a etapa rápida seria o ataque do íon hidroxila comparada com a expulsão do grupo saente na etapa determinante de reação. Na medida que o pKa dos grupos saentes diminui, o intermediário tetraédrico rompe-se mais rápido, e a etapa determinante na reação seria agora o ataque do íon hidróxido no grupo tiocarbonila.

A Figura 18 mostra o plote da constante de segunda ordem de hidrólise dos carbonatos versus pKa dos grupos. Em ambos os casos os efeitos são razoavelmente similares. A hidrólise básica dos carbonatos deve ser mais rápida que os correspondentes análogos tionocarbonatos pela maior facilidade com que o oxigênio

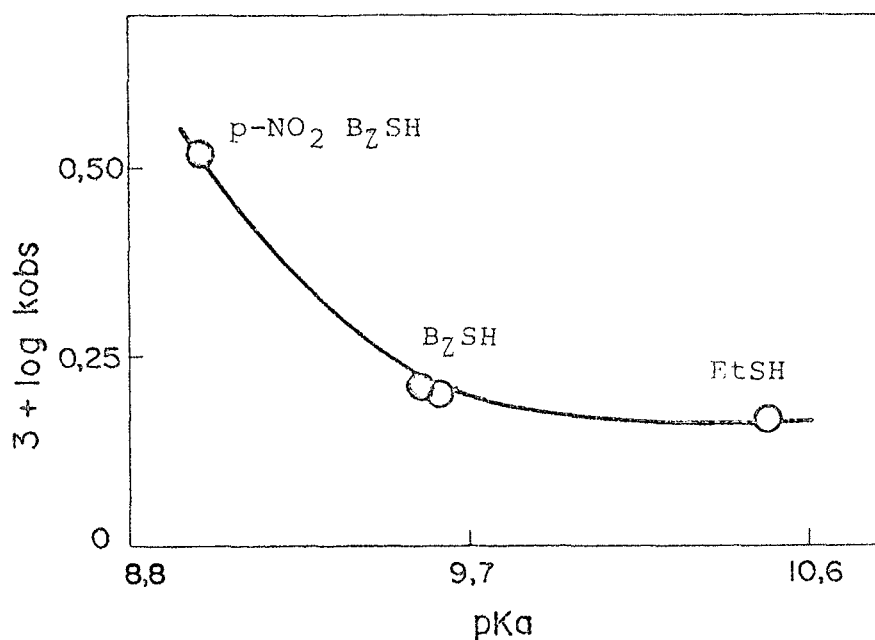


FIG. 17 - Plote de $\log k_{obs}$ vs. pKa na hidrólise de xantatos em 20% dioxano aquoso, $\mu = 3$ (NaCl), temperatura 34,5°C. Os pontos cheios são valores calculados, e os pontos vazios são valores de tabelas.

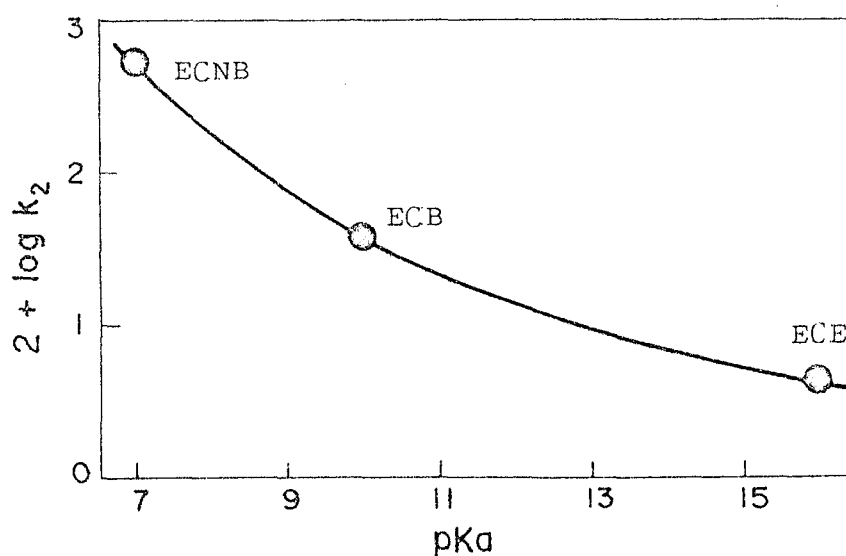


FIG. 18 - Plote de $\log k_2$ vs. pKa dos grupos saintes na hidrólise de carbonatos a 25°C.

ECNB - Etilcarbonato p-nitrofenila

ECB - Etilcarbonato de fenila

ECE - Etilcarbonato de etila

03

aceita a carga negativa para formar o intermediário (17) ainda que os pKa's dos alcôois sejam maiores que os seus análogos tióis.

3.3 - Conclusões

A hidrólise do etilxantato de etilo na faixa de pH 7-17, acontece através de um mecanismo catalizado pela água e outro pelo íon hidróxido.

A hidrólise alcalina apresenta as características de um mecanismo B_{AC}2, onde a etapa determinante da reação é a saída do grupo etanotiol.

Quando o pKa do grupo de saída decresce, a etapa determinante da reação parece ser a formação do intermediário tetraédrico.

BIBLIOGRAFIA

- (01) JANSSEN, M.J. - Thiolo, thiono and dithio acids and esters. In: PATAI, S. Ed. The chemistry of carboxylic acids and esters. London, Interscience, 1969. Cap. 15.
- (02) DITTER, W.L. - The kinetics and mechanisms of the base catalysed hydrolysis of organic carbamates and carbonates. Diss. Abstr., 22: 1837-8, 1961.
- (03) GUTSCHE, C.D. - Química dos compostos carbonílicos. São Paulo, E. Blucher, 1969. Cap. 1.
- (04) ALLINGER, N. et al. - Organic chemistry. New York, Worth Publishers, 1971. p. 168, 218.
- (05) SYKES, P. - Guia de mecanismos em química orgânica. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1969. Cap. 7.
- (06) BUNNETT, J.F.; HAUSER, C.F. & NAHABEBEDIAN, K.V. - The relative thermodynamic affinities of hydroxide and thiophenoxide ions for carbon. J. Amer. Chem. Soc., 83, 305, 1961.
- (07) KOOYAMAN, F.C. - Organosulfur chemistry. New York, Interscience, 1967. Cap. I.
- (08) PEARSON, R.G. - Hard and soft acids and bases. J. Amer. Chem. Soc., 85: 3533-9, 1963.
- (09) BRUICE, C.T. & BENKOVIC, S.J. - Biorganic mechanisms. New York. W.A. Benjamin, 1966. Vol. 1, p. 45, 271.
- (10) HUDSON, F.R. - Structure and mechanisms in organo-phosphorus chemistry. London, Academic Press, 1965. Cap. 4.
- (11) COLTHUP, N.B. et al. - Introduction to infrared and Raman spectroscopy. New York, Academic Press, 1964.

- (12) BAKER, H.W. & HARRIS, H.G. - Physical and chemistry effects of substituent groups on multiple bonds. II. Thiol esters. J. Amer. Chem. Soc., 82: 1923-8, 1960.
- (13) SPINNE, E. - The vibration spectra and structures of the hydrochlorides of urea, thiourea and thioamides. Spectrochim. Acta, 95-109, 1959.
- (14) RYLANDER, P.N. & TARBELL, D.S. - Cleavage of the carbon-sulfur bond. Rates of hydrolysis of some alkyl acetates and the corresponding thiol-acetates in aqueous acetone. J. Amer. Chem. Soc., 72: 3021-5, 1950.
- (16) SCHAEFGEN, J.R. - Kinetics of the hydrolysis of ethyl thioacetate in aqueous acetone. J. Amer. Chem. Soc., 70: 1308-11, 1948.
- (17) CHAMPBELL, P. & LAPINSKAS, B.A. - Aminolysis of thionoesters. J. Amer. Chem. Soc., 99: 5378-82, 1977.
- (18) LYNEN, F.; REICHERT, E. & RUEFF, L - Biological degradation of acetic acid. VI. Isolation and chemical nature of activated acetic acid. Ann. Chem. Liebigs, 574:1-32, 1951.
- (19) CHOU, T.C. & LIPMANN, F.J. - Separation of acetyl-transfer enzymes in pigeon-liver extract. Biol. Chem., 196: 89-103, 1952.
- (20) HUMPHREY, R.E.; WARD, M.H. & HINZE, W. - Analyt. Chem., 42 (7), 1970.
- (21) ELLMAN, G.L. - Tissue sulphydryl groups. Arch. Biochem. Biophys, 82: 70, 1959.
- (22) GRASSETTI, D.R. & MURRAY, J.F. - Determination of sulphydryl groups with 2,2' - or 4,4' - dithiodipyridine. Arch. Biochem. Biophys, 119:41-9, 1967.

- (23) REID, E.E. - Organic chemistry of bivalent sulfur. Chemical Publ. Co., 1962. Vol. 4, p. 188.
- (24) FIESER, M. & FIESER, L. - Reagents for organic synthesis. New York, Wiley Interscience, 1969. Vol. 2, p. 427-8.
- (25) VOGEL, A.I. - Química orgânica: análise quantitativa. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1971. Vol. 2, p. 533.
- (26) LANGE, N.A. Ed. Handbook of chemistry. 9a. ed., New York, McGraw-Hill Book, 1973.
- (27a) CALTHUP, N.B. et al. - Introduction to infrared and Raman spectroscopy. New York, Academic Press, 1964. p. 411.
- (27b) SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, C.G. & MORRIL, T.C.- Spectrometric identification of organic compounds. 3a. ed., New York, J. Wiley, 1974.
- (28) REZENDE, M.C. - Cinética da aminólise do etilxantato de etila em meio aquoso. Florianópolis, 1976. 77 fls. datilografadas. Bibliografia, p. 76-7 (Mestrado em Ciências) Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Química.
- (29) DJERASSI, C. - Organic sulfur compounds. VIII. Lithium aluminum hydride reduction of xanthates to mercaptans synthesis of substituted 2-mercapto-ethanols. J. Amer. Chem. Soc., 77: 568-71, 1955.
- (30) WEAST, R.C. - Ed. Handbook of chemistry and physics. 53.ed. Cleveland, Chemical Rubber, 1972-1973. p. D-103/105.
- (31) HARNED, H.S. & OWEN, B.B. - The physical chemistry of electrolytic solutions, 3th ed., New York, Reinhold Publ.
- (32) HAMMOND, G.S. - A correlation of Reaction Rates. J. Amer. Chem. Soc., 77, 334-38-1955.
- (33) SCALCO, O. - Trabalhos não publicados. Universidade Federal de Santa Catarina.

- (34) COETZEE, J.F. & RITCHIE, C.D. - Solute - Solvent interactions, Marcel Dekker, New York, 1969. Cap. 3.
- (35) JORGENSON, M.J. & HARTTER, D.R. - Redetermination of the H_0 scale in sulfuric acid. J. Amer. Chem. Soc. 85, 878 (1963).
- (36) ROBERTSON, E.B. & DUNFORD, H.B. - The state of the proton in aqueous sulfuric acid. J. Amer. Chem. Soc. , 86, 5080-9 (1964).
- (37) JAFFÉ, H.H. - "Reexamination of the Hammett Equation". Chem. Revs., 53, 191 (1953).
- (38) LEFFLER, J.E. & GRUNWALD, E. - Rates and Equilibria of Organic Reactions. Wiley, 1963.
- (39) TAKAHASCHI, S.; COHEN, L.A.; MILLER, H.K. & PEAKE, E.G.- Calculation of the pKa values of alcohols from ρ constants and from the carbonyl frequencies of their esters. J. Org. Chem., 36, 1205 (1971).
- (40) DANEHY, J.P. & NOEL, C.S. - The relative nucleophilic character of several mercaptans toward oxide. J. Amer. Chem. Soc., 82, 2511-15, 1960.
- (41) KREYBOY, N.M. - Inductive effects on the acid dissociation constants of mercaptans. J. Amer. Chem. Soc., 82 , 4899 , 1960.