

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

MECANISMOS DE DECOMPOSIÇÃO DE ETILDITIOCARBAMATOS
 β -SUBSTITUÍDOS

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

MARIA MARTA DE SOUZA SIERRA

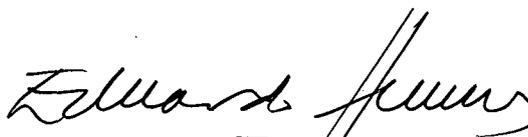
Florianópolis
SANTA CATARINA - BRASIL
Março - 1983

MECANISMOS DE DECOMPOSIÇÃO DE ETILDITIOCARBAMATOS

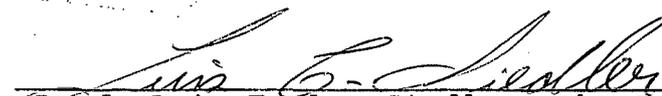
 β -SUBSTITUIDOS

MARIA MARTA DE SOUZA SIERRA

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora, composta dos professores:

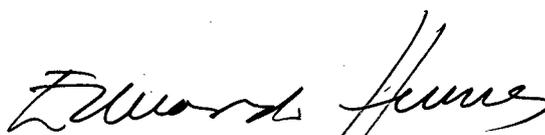


Prof. J.J. Eduardo Humeres A., Ph.D.
Orientador



Prof. Luis Taylor Siedler, Ph. D.
Coordenador

Banca Examinadora:



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



Prof. Rosendo Augusto Yunes, Ph.D.



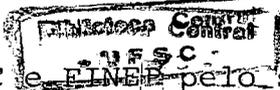
Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen, Ph.D.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Eduardo Humeres pelo apoio e orientação durante a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Rosendo Yunes e ao colega Nito Debacher um agradecimento especial pela constante colaboração.

Aos colegas do Departamento de Química pelos incentivos e colaborações.

A UFSC, ao CNPQ, ao FIPEC e  pelo suporte financeiro.

Í N D I C E G E R A L

	<u>PAG.</u>
I - <u>INTRODUÇÃO</u>	
1.1 - Classificação dos Fungicidas.....	01
1.2 - Metabolismo de Ditiocarbamatos.....	03
1.3 - Relação Estrutura-Reatividade.....	10
1.4 - Decomposição de Ditiocarbamatos.....	12
1.5 - Finalidade da Tese.....	14
II - <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
2.1 - Reagentes.....	15
2.2 - Equipamentos.....	15
2.3 - Métodos.....	18
2.3.1 - Sínteses.....	18
2.3.2 - Cinéticas.....	24
2.3.3 - Determinação das Constantes de Dissociação do Etilenobisditiocarbamato de sódio.	30
2.3.4 - Determinação dos Parâmetros de Ativação..	35
III- <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	
3.1 - Espectro U.V. dos Ditiocarbamatos.....	40
3.2 - Perfis de pH dos Etilditiocarbamatos β -Substituídos.....	48
3.3 - Constantes de Dissociação Ácida do Etilenobisditiocarbamato de Sódio.....	63
3.4 - Perfil de pH do Etilenobisditiocarbamato de Sódio	76
3.5 - Mecanismos de Decomposição do Alquilditiocarbamato β -Substituídos.....	81
BIBLIOGRAFIA.....	96

Í N D I C E D A S T A B E L A S

	<u>PAG.</u>
TABELA I - Alguns ditiocarbamatos usados comercialmente...	4 e 5
TABELA II - Titulação do etilenobisditiocarbamato de sódio na faixa de H_0 (-2)-(-7) a 25°C.....	32
TABELA III - Constantes de dissociação do ácido conjugado di-protonado do etilenobisditiocarbamato de sódio a 25°C.....	34
TABELA IV - Titulação do etilenobisditiocarbamato de sódio na faixa de pH 1 - 5, a 25°C.....	36
TABELA V - Constantes de dissociação do monoânion do etilenobisditiocarbamato de sódio a 25°C.....	38
TABELA VI - Decomposição ácida do 2-amoniotetilditiocarbamato de sódio a 25°C.....	49
TABELA VII - Decomposição ácida do 2-hidroxietilditiocarbamato de sódio a 25°C.....	51
TABELA VIII- Decomposição ácida do metoxietilditiocarbamato de sódio a 25°C.....	53
TABELA IX - Decomposição ácida do 6-amôniohexametilenditiocarbamato de sódio a 25°C.....	55
TABELA X - Decomposição ácida do hexametenobisditiocarbamato de sódio a 25°C.....	57
TABELA XI - Decomposição ácida do glicilditiocarbamato de sódio a diferentes pH's, a 25°C.....	59
TABELA XII - Constantes de velocidade de primeira ordem da de	

composição ácida do etilditiocarbamatos β -substituídos a 25°C.....	64
TABELA XIII - Relação linear de energia livre para a dissociação de ácidos etilditiocarbâmicos substituídos a 25°C.....	68
TABELA XIV - Relação linear de energia livre para a dissociação do ácido conjugado dos ácidos etilditiocarbâmicos β -substituídos a 25°C.....	69
TABELA XV - Relação linear de energia livre para a dissociação de etilamônios β -substituídos a 25°C.....	74
TABELA XVI - Decomposição ácida do etilenobisditiocarbamato de sódio.....	78 e 79
TABELA XVII- Constantes de dissociação e de velocidade de primeira ordem da decomposição do etilenobisditiocarbamato de sódio a 25°C.....	84
TABELA XVIII-Efeito do solvente na decomposição do etilditiocarbamatos β -substituídos.....	92

Í N D I C E D A S F I G U R A S

	<u>PAG.</u>
FIGURA 1 - Espectro U.V. do etilenobisditiocarbamato de s \bar{o} dio em \bar{a} gua.....	16
FIGURA 2 - Espectro U.V. do etilditiocarbamato de s \bar{o} dio em \bar{a} gua.....	17
FIGURA 3 - Espectro U.V. do hexametenobisditiocarbamato de s \bar{o} dio em \bar{a} gua.....	19
FIGURA 4 - Espectro U.V. do 2-amonioetilditiocarbamato de s \bar{o} dio em \bar{a} gua.....	20
FIGURA 5 - Espectro U.V. do 6-amoniohexametenoditiocarbamato de s \bar{o} dio em \bar{a} gua.....	22
FIGURA 6 - Espectro U.V. do 2-hidroxietilditiocarbamato de s \bar{o} dio em \bar{a} gua.....	23
FIGURA 7 - Espectro U.V. do morfolilditiocarbamato de s \bar{o} dio em \bar{a} gua.....	25
FIGURA 8 - Espectro U.V. do piperidilditiocarbamato de s \bar{o} dio em \bar{a} gua.....	26
FIGURA 9 - Espectro U.V. do glicilditiocarbamato de s \bar{o} dio em \bar{a} gua.....	27
FIGURA 10 - Decomposi \tilde{c} o do etilenobisditiocarbamato de s \bar{o} dio a diferentes pH's, a 25 $^{\circ}$ C.....	29
FIGURA 11 - Espectro U.V. do etilenobisditiocarbamato de s \bar{o} dio.....	31
FIGURA 12 - Curva de titula \tilde{c} o do etilenobisditiocarbamato	

de sódio na faixa de H_0 (-2)-(-7), a 25°C.....	33
FIGURA 13 - Curva de titulação do etilenobisditiocarbamato de sódio na faixa de pH 1 - 5, a 25°C.....	37
FIGURA 14 - Fração molar das diferentes espécies de etilditiocarbamato de sódio em função da acidez.....	42
FIGURA 15 - Espectro U.V. do etilditiocarbamato de sódio a pH 5.....	43
FIGURA 16 - Espectro U.V. do etilditiocarbamato de sódio..	44
FIGURA 17 - Espectro U.V. do etilenobisditiocarbamato de sódio a pH 5.....	47
FIGURA 18 - Perfil de pH do 2-amonioetilditiocarbamato de sódio.....	50
FIGURA 19 - Perfil de pH do 2-hidroxietilditiocarbamato de sódio.....	52
FIGURA 20 - Perfil de pH do 2-metoxietilditiocarbamato de sódio.....	54
FIGURA 21 - Perfil de pH do 6-amoniohexametilenobisditiocarbamato de sódio.....	56
FIGURA 22 - Perfil de pH do hexametilenobisditiocarbamato de sódio.....	58
FIGURA 23 - Perfil de pH do glicilditiocarbamato de sódio..	60
FIGURA 24 - Relação linear de energia livre da dissociação de ácidos etilditiocarbâmicos β -substituídos...	67
FIGURA 25 - Relação linear de energia livre da dissociação dos ácidos conjugados de ácidos etilditiocarbâmicos β -substituídos.....	70

	<u>PAG.</u>
FIGURA 26 - Variação de energia livre em unidade de pK das diferentes espécies geradas na dissociação do etilenobisditiocarbamato em função da acidez..	73
FIGURA 27 - Relação linear de energia livre da dissociação de etilamônios β -substituídos.....	75
FIGURA 28 - Plote de $pK_{NH_3^+}(CH_2)_nNH_3^+$ versus n.....	76
FIGURA 29 - Decomposição ácida do 2-amônio e etilenobisditiocarbamato a 25°C.....	80
FIGURA 30 - Fração molar das espécies AH_3^+ , AH_2 e AH^- do etilenobisditiocarbamato calculada com $pK_2 = -4,46$ e $pK_3 = -2,87$	83
FIGURA 31 - Diagrama de $\log k_1$ versus pK_{SH} para uma série de etilditiocarbamatos β -substituídos.....	90
FIGURA 32 - Diagrama de More O'Ferral para representação do mecanismo sincrônico intramolecular de decomposição de alquilditiocarbamatos.....	94

R E S U M O

Foram determinadas espectrofotometricamente as constantes de dissociação do ácido conjugado ($pK_1 = 4,71$) e do mononion ($pK_4 = 3,15$) do ácido etilenobisditiocarbâmico. As constantes de dissociação das outras espécies possíveis foram extrapoladas de relações de energia livre para a dissociação de uma série de alquil ditiocarbamatos β -substituídos.

Foram também calculadas as constantes de substituintes para $NHCS_2^-$ ($\sigma_I = 0,01$), $NHCS_2H$ ($\sigma_I = 0,17$) e $NHC(SH)_2$ ($\sigma_I = 0,39$). Estes dados constituem um conjunto consistente de valores para a análise cinética da decomposição ácida do etilenobisditiocarbamato.

O estudo dos perfis de pH de uma série de ácidos etil ditiocarbâmicos do tipo $XCH_2CH_2NHCS_2H$ ($X = NH_3^+$, $NHC(SH_2)^+$, OH , MeO , $NHCS_2H$, $HS_2CNH(CH_2)_4$, $H(NHCS_2^-)$), leva à conclusão que eles decompõem-se através de dois mecanismos. Quando o nitrogênio é fracamente básico a etapa determinante é a decomposição do zwitterion formada pela protonação do nitrogênio do ânion ditiocarbamato. Quando o nitrogênio aumenta de basicidade o mecanismo acontece por transferência S à N sincrônica do próton e ruptura da ligação N-C. A aplicação da equação de Cordes-Jenks prediz uma dependência parabólica de $\log k$ versus pK_{SH} o que foi confirmado experimentalmente.

A B S T R A C T

The acid dissociation constants of the conjugated acid ($pK_1 = -4,71$) and the monoanion ($pK_4 = 3,15$) of the ethylene-bis-dithiocarbamic acid were determined spectrophotometrically. The acid dissociation constants of the other possible species were extrapolated from the linear free energy relationships for the acid dissociation constants of the series of β -substituted alkyldithiocarbamates.

The substituent constants for $NHCS_2^-$ ($\delta_I = 0,01$), $NHCS_2H$ ($\delta_I = 0,17$) e $NHC(SH)_2^+$ ($\delta_I = 0,39$) were also calculated. Both set of data constitute a consistent set of values to analyze the kinetics of acid decomposition of ethylene-bis-dithiocarbamate.

The study of the pH profiles of a series of ethyldithiocarbamic acids of the type $XCH_2CH_2NHCS_2H$ ($X = NH_3^+$, $NHC(SH)_2^+$, OH , MeO , $NHCS_2H$, $HS_2CNH(CH_2)_4$, H , $NHXS_2^-$) leads to the conclusion that decompose through two mechanisms. When the nitrogen is weakly basic, the rate determining step is the decomposition of the zwitterion formed by the protonation of the nitrogen of the dithiocarbamate anion. When the basicity of the nitrogen increases the mechanism occurs by the concerted S' to N proton transfer and breaking of the N-C bond. The Cordes-Jenks equation applied to this kind of system, predicts a parabolic dependence of $\log k'$ versus pK_{SH} , which was experimentally confirmed.

I - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem aumentado a demanda de conhecimentos no que se refere às reações e interações de pesticidas.¹

Os pesticidas modernos emergiram após a 2^a Guerra Mundial em uma era de aguda redução de alimentos, pouca produção e acelerado declínio de mão de obra na agricultura. O objetivo tornou-se urgente e direto: expandir a produção de alimentos tão rápido quanto possível e a qualquer preço. Nestas circunstâncias os pesticidas foram rapidamente adotados e, por duas décadas tiveram um importante papel no impressionante aumento da produtividade agrícola no pós-guerra.²

O impacto econômico, ecológico e sociológico dos pesticidas foi assumido como sendo da maior importância, mas, a despeito do otimismo dos planejadores, o uso dos fungicidas ainda acarreta muitos riscos e incertezas.

O conhecimento do mecanismo de ação dos fungicidas³ não é somente importante de um ponto de vista puramente científico, mas também é um pré-requisito necessário para uma avaliação da toxicologia destes compostos. Por isso, a descrição do efeito de um fungicida sobre um fungo requer observações morfológicas, fisiológicas e bioquímicas.

1.1 - Classificação dos Fungicidas

Aceitando a ampla definição que um fungicida é um agente que mata ou inibe desenvolvimento de fungos de esporas ou

micélio ⁴, os fungicidas usados sobre plantas podem ser classificados como protetores, sistêmicos ou erradicantes com bases na sua ação e mobilidade dentro dos tecidos das plantas. O uso do fungicida protetor é um exemplo de profilaxia (prevê ou protege contra infecções). Pode ser aplicado a sementes, solo ou superfície das plantas. Devem ser aplicados antes da infecção.

Em contraste, o uso de um fungicida sistêmico é uma forma de terapia, isto é, a cura de uma infecção estabelecida. Um agente terapêutico é aquele que inibe o desenvolvimento de uma doença em uma planta quando aplicado subsequentemente à invasão pelo patógeno. A terapia pode atuar por meios físicos tal como tratamento por água quente do grão afetado, mas é mais usado por meios químicos.

Embora a aplicação de fungicidas sistêmicos tenha o objetivo de "prevenir" novos focos de infecção, sua ação é usualmente terapêutico na medida que ocorre após a penetração do hospedeiro, principalmente se não há sintomas visuais da doença.

Apesar da recente introdução de fungicidas sistêmicos ⁵, a grande maioria dos fungicidas comerciais correntes pertencem ao tipo de fungicidas superficiais ou protetores. Tais compostos são geralmente aplicados à folhagem da planta como pó ou spray e não penetram apreciavelmente a cutícula da planta.

Os modos bioquímicos de ação de fungicidas encontram-se em duas principais categorias:

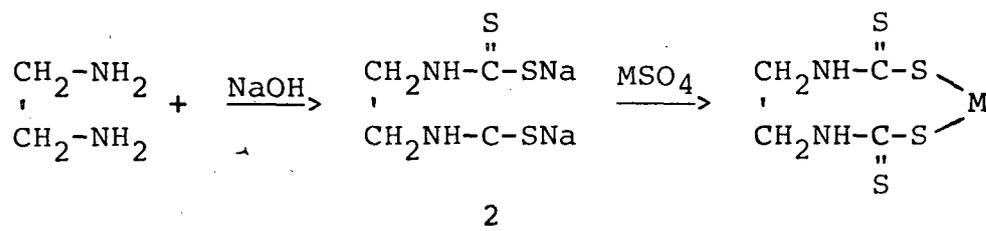
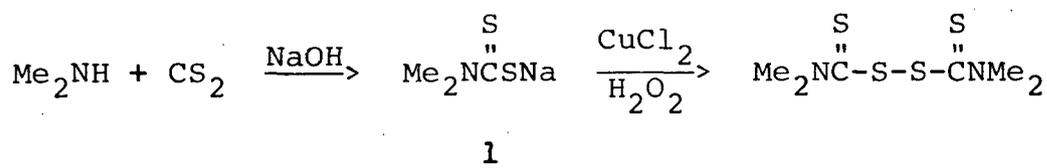
- 1 - Interferência com a produção de energia, isto é, redução da produção de ATP.
- 2 - Interferência com a biossíntese, isto é, interrupção do processo formador de novos materiais celulares necessário para o crescimento e manutenção dos fungos.

A maioria dos fungicidas superficiais parece atuar pelo mecanismo 1 enquanto fungicidas sistêmicos funcionam pelo mecanismo 2.

Dentre os mais importantes fungicidas superficiais orgânicos, estão os ditiocarbamatos ⁶, originalmente desenvolvidos como agentes de vulcanização para uso na indústria da borracha.

1.2 - Metabolismo de Ditiocarbamatos

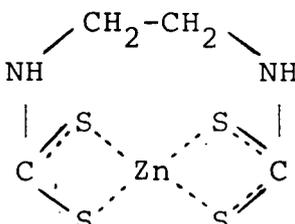
Os dimetilditiocarbamatos tais como THIRAM* (1) são preparados pela reação de dimetil amina com dissulfeto de carbono. O THIRAM foi o primeiro ditiocarbamato a ser usado como fungicida



aplicado no controle do Botrytis cinerea que infesta frutas e verduras e em sementes de feijões e ervilhas ⁶. Os sais de ferro e zinco de ditiocarbamatos são também usados como fungicidas na agricultura. Entretanto, os mais importantes fungicidas deste grupo são os etilenobisditiocarbamatos (2), tais como, MANEB (M=Mn) e ZINEB (M=Zn) obtidos da reação de etilenodiamina com dissulfeto

* Para definição dos nomes comerciais ver TABELA I.

TABELA I - Alguns ditiocarbamatos usados comercialmente.

NOME	ESTRUTURA	NOME COMERCIAL
Dimetilditiocarbamato férico	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{N}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}^- \\ \text{CH}_3 \diagup \end{array} \right] \text{Fe}^{+++}$	FERBAM
Dimetilditiocarbamato de sódio	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{N}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}^- \\ \text{CH}_3 \diagup \end{array} \right] \text{Na}^+$	THIRAM
Dimetilditiocarbamato de zinco	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{N}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}^- \\ \text{CH}_3 \diagup \end{array} \right] \text{Zn}^{+2}$	ZIRAM
Dimetilditiocarbamato de cobre	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{N}-\text{C}-\text{S}^- \\ \text{CH}_3 \diagup \end{array} \right] \text{Cu}^{+2}$	SAL DE COBRE
Etilenobisditiocarbama- to de sódio	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}-\text{S}-\text{Na} \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}-\text{S}-\text{Na} \\ \\ \text{S} \end{array}$	NAPAM
Monometilditiocarbama- to de sódio	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{C}-\text{S}-\text{Na} \end{array}$	VAPAM (Metham-Sódio)
Etilenobisditiocarbama- to de zinco		ZINEB

NOME	ESTRUTURA	NOME COMERCIAL
Etilenobisditiocarbato de manganês	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{NHCS} \\ \\ \text{CH}_2\text{NHCS} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{Mn}$	MANEB

de carbono.

Estes são fungicidas amplamente usados e, tem substituído fungicidas de cobre para o controle de doenças de batatas e tomates.

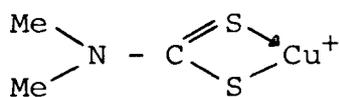
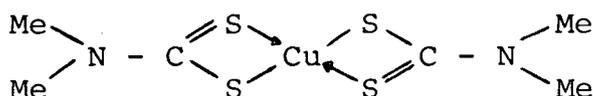
Os dimetilditiocarbamatos 1 tem um modo de ação diferente dos etilenobisditiocarbamatos 2 e mostram um espectro diferente de atividade contra várias espécies de fungi. Os ditiocarbamatos provavelmente devem sua fungitoxidade à sua habilidade para formar quelatos com certos íons metálicos, especialmente cobre ³.

Estudos feitos com Aspergillus niger tem mostrado que, na presença de íons Cu^{+2} um aumento da concentração do dimetilditiocarbamato inibe o crescimento em dois níveis: o primeiro ocorre quando a razão cobre/ditiocarbamato é razoavelmente alta (aproximadamente 20:1) e está associada com a formação do complexo 1:1 cobre-ditiocarbamato 3. Quando a concentração do ditiocarbamato é aumentada, a atividade fungicida decresce devido à formação do complexo 1:2 4. O segundo nível de inibição requer altas concentrações (c.a. 50 p.p.m.) de dimetilditiocarbamato e é devido aos íons ditiocarbamatos livres uma vez que íons Cu^{+2} não são necessários para este efeito. Mas o cobre deve estar presente para obter alta fungitoxidade com ditiocarbamatos. O complexo 1:1 pode penetrar barreiras lipídicas na célula do fungo ou pode ser convertido em íons ditiocarbamatos livres os quais matam os fungos por complexação com traços de metais vitais.

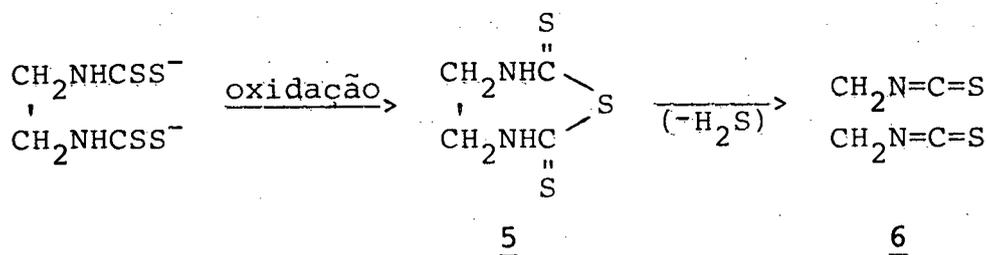
Em contraste o complexo 1:2 não é aparentemente fungicida porque é tão solúvel em água que não permite penetração.

O complexo 1:1 interfere com o consumo de oxigênio de células de levedura e tem também sido mostrado que o piruvato

se acumula em Aspergillus niger após tratamento com dimetilditio de sódio. A atividade fungistática pode assim, originar-se da interferência com a respiração através da desativação do sistema piruvato-dehidrogenase.

34

O modo de ação de etileno bisditiocarbamato provavelmente envolve também a oxidação na superfície da folha para produtos tais como etileno dissulfeto de thiurama 5, dissulfeto de carbono e, possivelmente, etileno-di-isotiocianato 6. Tais isotiocianatos são conhecidos como fungicidas em virtude de sua habilidade para reagir com compostos vitais dentro da célula do fungo ³.

56

THIRAM, MANEB, ZINEB tem sido amplamente usados em colheitas e representam a maior parte do mercado mundial. THIRAM é usado como um componente de sementes de condimentos, embora outros materiais sejam usados do mesmo modo. Seu sucesso entretanto, está no controle de doenças "de umidade" dentro da classe de Ficomictos e também para o controle de fôlhas de outras classes ⁷.

FERBAM reage com tióis por um mecanismo de troca de radicais, onde os produtos finais são os correspondentes disulfetos do tiol e dimetiltiocarbamato. A pH > 7 decompõem-se a dimetilamina e CS₂. A pH ácido, o espectro ultra violeta mostra que [(CH₃)₂NCS₂]₂ está presente. Em valores muito altos de pH, o espectro indica a presença de (CH₃)₂N-CS₂⁻. Na presença de ácido diluído FERBAM e ZIRAM decompõem-se a velocidade mais baixa que o sal de sódio, com evolução ao sulfeto de carbono. Um produto de decomposição secundária na forma de amina também é formado. Quando o sal de cobre foi testado, não foi detectada a formação de dissulfeto de carbono ⁸.

A efetividade do etilenobisditiocarbamato supõe-se ser dependente da formação de etilenomonossulfeto de tiurama e sua conversão a isotiocianato que pode reagir com sulfidrilas. As condições de pH, tipo e quantidade de sal presente, na ordem de mistura também afetam estas conversões. Alguns ácidos etilenobisditiocarbâmicos, estão sempre presentes em soluções de seus sais por causa da hidrólise ^{9, 10}.

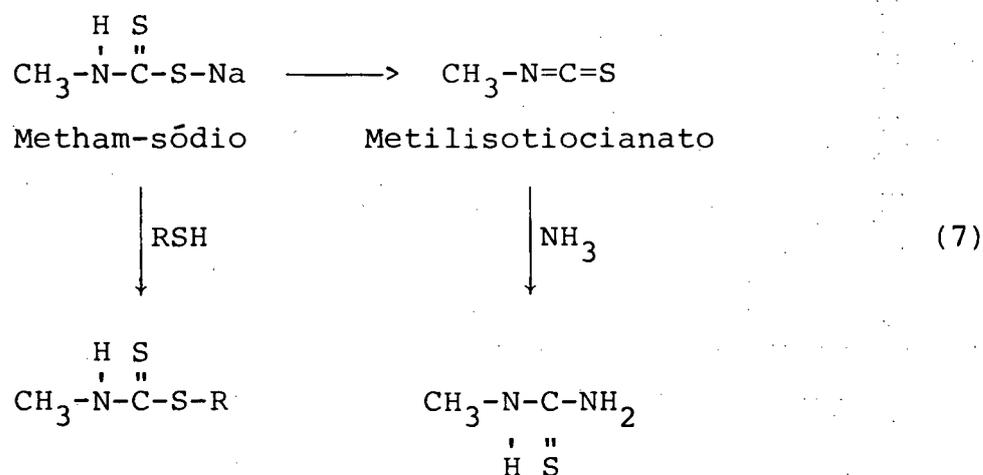
NABAM na presença de água destilada sofre hidrólise produzindo dissulfeto de carbono que se oxida a sulfato. Não há H₂S envolvido. A oxidação do NABAM a monossulfeto de etilenotiurama é catalizada por traços de manganês. Foi também observado e identificado por meio de cromatografia gasosa e infra-vermelho a presença de sulfeto de carbonila em soluções aquosas de NABAM no tratamento do solo. ¹¹.

MANEB decompõe-se rapidamente em água. A temperaturas ordinárias, 10 % do sal se decompõe em uma hora, a 40°C a de composição é completa em 3 horas. Em ausência de oxigênio a decomposição produz CS₂, H₂S e etilenotiouréia, no entanto, em presença

de oxigênio, não aparece H_2S .

Análises feitas por cromatografia de papel indicam a presença de quatro compostos, os quais foram identificados como sendo: etilenotiouréia, monossulfeto e dissulfeto de etilenotiurama e ainda foi caracterizado sulfato ¹².

VAPAM tem como principal produto de decomposição, quando aplicado ao solo, o metil isotiocianato, este, por sua vez, pode reagir com sulfidrilas ou com amônio para formar N-metiltiou^uréia. Entretanto, sob condições externas esta última reação não é significativa. Em soluções aquosas diluídas, a pH 9,5, VAPAM se de^ucompõe a metilisotiocianato e enxofre. Sob condições ácidas se for^umam dissulfeto de carbono, sulfeto de hidrogênio, N,N'-dimetildis^usulfeto de tiurama, metilamina e metilisotiocia^unato, e este pode reagir com VAPAM para produzir dissulfeto de di^umetiltiourama e, com metilamina ou sulfeto de hidrogênio para for^umar dimetiltiouréia (Equação 7) ¹³.



ZINEB sofre decomposição, dando origem ao monossul^ufeto de etilenotiurama, etilenotiouréia, dissulfeto de carbono e

sulfeto de zinco. Quando estocado no escuro, foram observados etile notiouréia, dissulfeto e monossulfeto de etilenotiourama e traços de enxofre. Quando expostos à luz o sal de zinco não mostrou degra dação por uma hora e meia. No solo, a degradação do ZINEB ocorreu mas não foi completa após 45 dias.

1.3 - Relação Estrutura-Reatividade

Os objetivos dos estudos de estrutura química e ati vidade biológica são descobrir estruturas ativas básicas e estabe lecer quais os grupos funcionais são essenciais para a atividade ⁴. Embora tal trabalho tenha sido feito de um modo vago no passado, está claro que parâmetros físico-químicos, tais como pKa, coefici ente de partição e intensidade de absorção estão sendo mais inves tigados e são frequentemente correlacionados com atividade biolôgi ca.

Desde a década passada, uma extensa variedade de mo léculas orgânicas tem sido investigadas para atividade sistêmica e, muitos dados interessantes tem sido publicados para um grande nú mero de patogenos ¹⁴.

Já por volta de 1960 tornou-se evidente que um estu do de coeficientes de partição de reguladores de plantas derivados do ácido fenoxiacético poderiam ser melhorados considerando o rela tivo caráter lipofílico dos diferentes membros da série.

Diversos tratamentos matemáticos combinam os efeitos eletrônicos medidos pelas constantes de substituintes (de Hammett ou de Taft) e os coeficientes de partição, P (ou log P) medidos no sis tema octanol/água, para moléculas não ionizadas. Estes parâmetros mostram uma relação linear com respeito a C, a resposta biológica

padrão, segundo a equação 8.

$$\log \frac{1}{C} = k_1 \pi + k_2 \sigma + k_3 \quad (8)$$

onde $\pi = \log P_{RX} - \log P_X$ é a constante de hidrofobicidade do substituinte R no composto de referência. As constantes k_1, k_2, k_3 são otimizadas pelo método dos mínimos quadrados. Embora a equação dê muitos melhores resultados que a simples equação de Hammett ($k_1 = 0$) ou aquela que deve ser chamada equação de Meyer-Overton¹⁵ ($k_2 = 0$), ainda deixa muito a desejar.

Hansch¹⁴ postulou que $\frac{1}{C}$ é parabolicamente dependente de $\log P$, sendo a equação 9:

$$\log \frac{1}{C} = k_1 (\log P)^2 + k_2 (\log P) + k_3 \sigma + k_4 \quad (9)$$

Moléculas que são muito hidrofílicas não penetram barreiras lipofílicas facilmente e então terão pouca probabilidade de atingir os sítios biológicos de ação durante o teste. Moléculas que tenham alto valor de P serão fortemente seguras pela primeira barreira lipofílica que encontrem e assim serão também mais lentas em sua passagem para os sítios de ação.

Sabe-se, de trabalhos farmacológicos, que nem sempre existe uma relação linear entre $\log \frac{1}{C}$ e $\log P$. Entretanto, hipóteses para um tratamento matemático racional não tem sido desenvolvidas. De uma análise exaustiva nesta área Davson e Danielli¹⁶ concluíram que existe uma relação linear entre o logaritmo do coeficiente de partição e o logaritmo da velocidade de penetração.

Infelizmente trabalhos nesta área tem sido fei-

tos usando moléculas com log P baixos (< 1). Um estudo mais recente aponta um número de exemplos onde aquela relação linear não existe ¹⁹. Considerando as dificuldades mencionadas, foi gratificante achar que a equação desenvolvida para reguladores do crescimento de plantas, deu uma das melhores correlações comparando com muitos outros sistemas bioquímicos e farmacológicos ^{14a}.

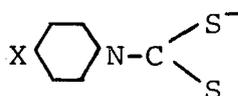
O efeito dos substituintes sobre a resposta biológica de uma molécula pode ser considerado dentro de três categorias: eletrônico, estérico e hidrofóbico. Tem-se procurado encontrar constantes com bases termodinâmicas as quais possam servir como uma medida relativa da forma pela qual substituintes, tais como Cl, NO₂, CH₃, etc, afetam as propriedades eletrônicas, estéricas e hidrofóbicas de uma droga e conseqüentemente suas propriedades bioquímicas ¹⁴.

Estes métodos tem sido aplicados com êxito na otimização da atividade fungitóxica ¹⁴.

1.4 - Decomposição de Ditiocarbamatos

Diversos autores tem estudado o mecanismo de decomposição de ditiocarbamatos usando as mais diversas técnicas tais como polarografia, potenciometria e espectrofotometria, e, embora alguns aspectos tenham sido esclarecidos, existem pontos que não foram completamente elucidados ¹⁷.

Num trabalho feito com ditiocarbamato do tipo 10,



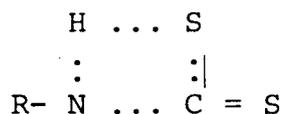
onde $X = \text{CH}_2, \text{O}, \text{S}, \text{H}, \text{NH}$ e CH_3N verificou-se que a velocidade da reação varia moderadamente com a natureza do substituinte. Uma mudança de solvente altera a sequência de reatividade e provoca um aumento na velocidade. Na sequência considerada a mudança das constantes dos substituintes é pequena, logo as constantes de velocidade não mostram diferenças acentuadas e, ainda, a reatividade e a solvatação, que também é importante para o mecanismo, dependem da basicidade de N, e estes efeitos são contrários.

Portanto, é difícil chegar a resultados conclusivos considerando apenas estes dados.

Também foi estudada a decomposição de ditiocarbamatos N-monossustituídos com substituintes alquílicos e arílicos ^{18, 19} objetivando elucidar a etapa determinante da reação. Estes estudos demonstram que existe uma relação linear entre $\log k$ (onde k é constante de decomposição do ácido livre) e o pK_N das aminas ²⁰ correspondentes dada pela equação 11.

$$\log k = -0,37 \text{ pK}_\text{N} + 2,30 \quad (11)$$

Os valores de ΔS^\ddagger próximos de zero sugerem um mecanismo de decomposição unimolecular com um estado de transição de estrutura cíclica 11a.



11a

Uma outra dúvida que paira ainda a respeito do mecanismo de decomposição dos ditiocarbamatos é a respeito da existência ou não de catálise ácida geral. Algumas publicações têm pon

tado ambas, a presença ^{21, 17} e a ausência ²³⁻²⁵ deste tipo de catálise para esta reação, mas não existem ainda evidências definitivas.

Um estudo bastante completo sobre a clivagem de carbamatos feito por Caplow, Johnson e Morrison, ²⁷⁻²⁹ foi examinado o efeito da basicidade da amina sobre a velocidade da reação, demonstrada catálise ácida geral para expulsão de aminas fracamente básicas e, sugerido que a velocidade de protonação do nitrogênio que sai é significativa em algumas reações.

A insuficiência dos dados impede a formulação definitiva de um mecanismo. São necessários mais e melhores informações para ampliar os conhecimentos acerca da decomposição e, deste modo otimizar o uso e controle dos ditiocarbamatos como fungicidas.

1.5 - Finalidade da Tese

Este trabalho tem por finalidade estudar a decomposição ácida de uma série de etilditiocarbamatos β -substituídos, incluindo o etilenobisditiocarbamato e definir os possíveis mecanismos pelos quais estes compostos se decompõem quando muda a basicidade do átomo de nitrogênio.

II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados foram de pureza analítica e, à exceção daqueles sintetizados no laboratório, não foram purificados posteriormente. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

O etilenobisditiocarbamato³⁰ foi recristalizado com acetona, de sua solução aquosa. A secagem foi feita em pistola de vácuo, usando acetona como solvente. O espectro U.V. (Figura 1) em água, apresenta dois máximos de absorção a $\lambda = 257$ nm e 284 nm.

O N-etilditiocarbamato de sódio apresenta um espectro U.V. em solução aquosa³⁰ com dois máximos de absorção a $\lambda = 255$ nm e 283 nm (Figura 2)³¹.

2.2 - Equipamentos

As corridas cinéticas e espectros de absorção foram acompanhados em um espectrofotômetro U.V.-VIS VARIAN 634, acoplado a um registrador VARIAN modelo 9176. Também foi usado um espectrofotômetro U.V.-VIS CARY 219. Para as medidas de absorvância foram utilizadas células de quartzo, com circulação de água termostatizada a 25°C. Para calcular os parâmetros de ativação, algumas corridas cinéticas foram feitas a 35°C e 40°C.

O pH das soluções foi ajustado em um pHmetro modelo EG 03 METROHM HERISAU com microeletrodo combinado de vidro EA 125 METROHM HERISAU.

As determinações de pontos de fusão foram feitas em

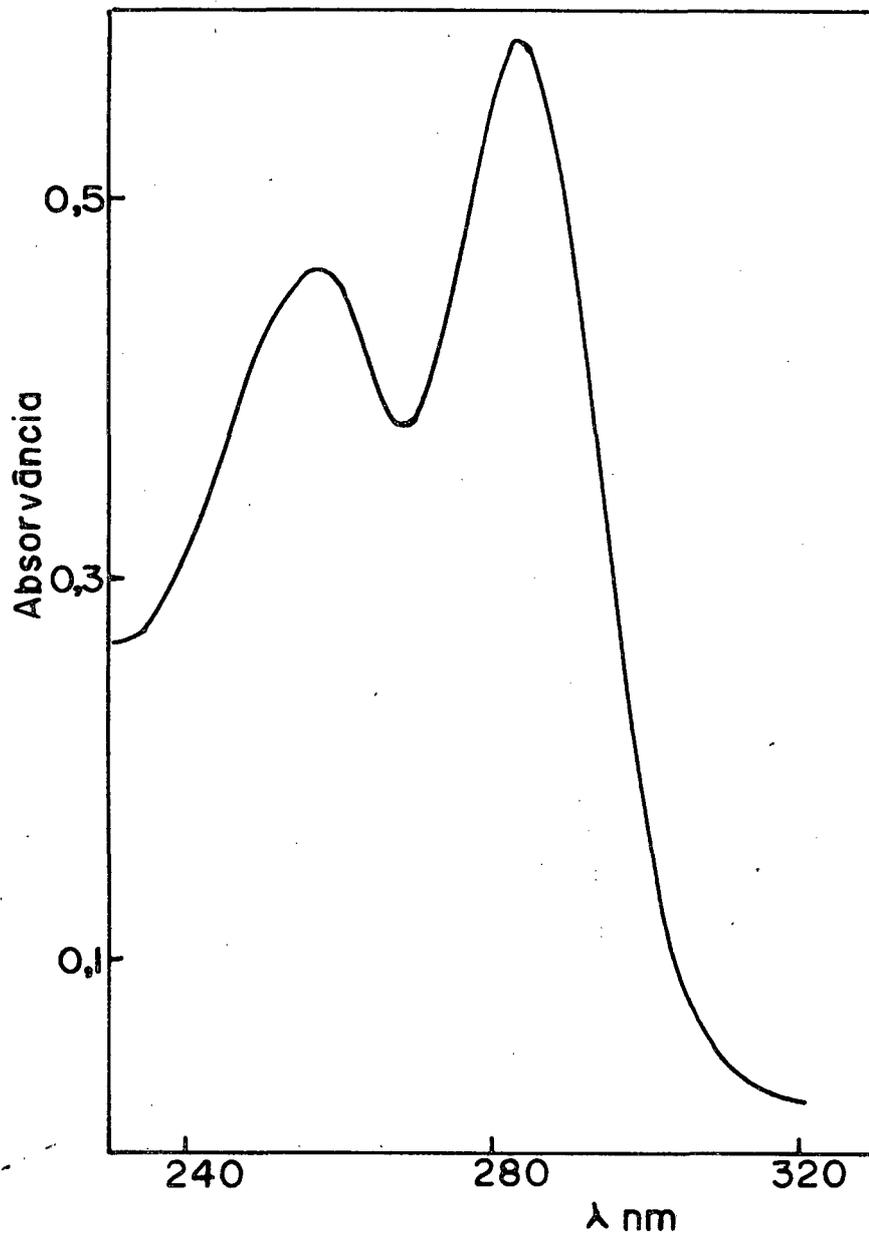


FIGURA 1 - Espectro U.V. do etilenobisditiocarbamato de sódio em água.

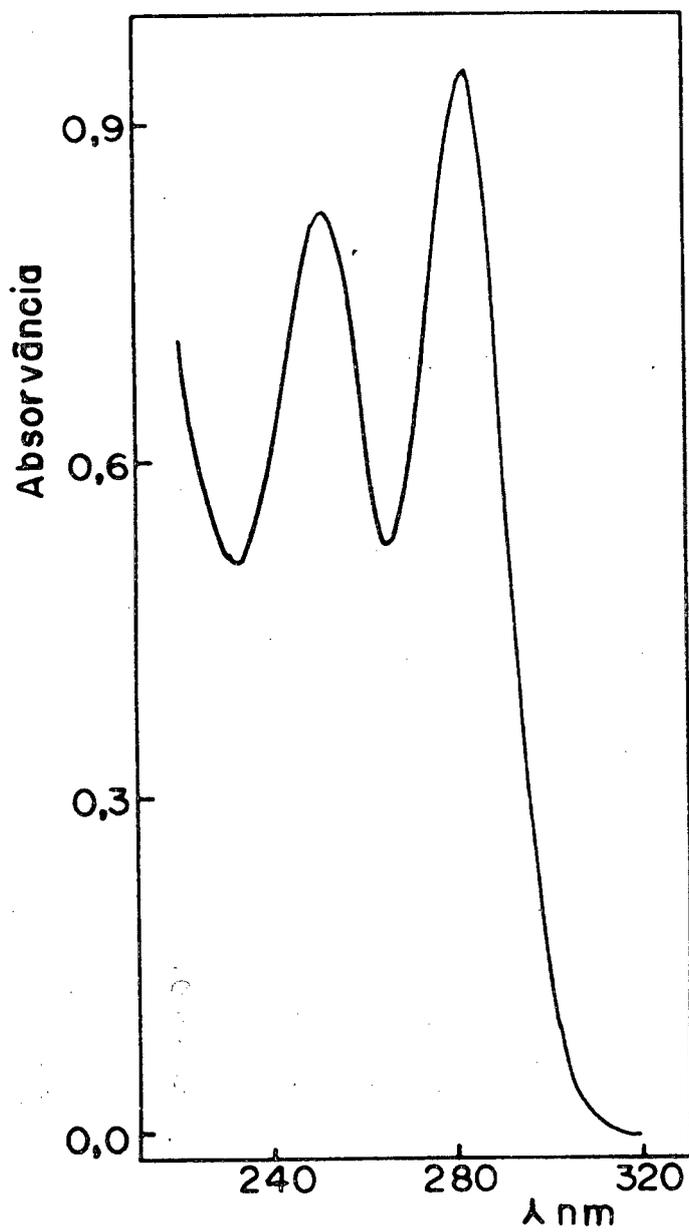


FIGURA 2 - Espectro U.V. do etilditiocarbamato de sódio em água.

forno METLER, modelo FP-52, acoplado a um microscópio ZEISS - JANE modelo NU sem temperatura corrigida.

2.3 - Métodos

2.3.1 - Sínteses

2.3.1.1 - Hexametenobisditiocarbamato de Sódio ^{32, 33}

Adicionou-se lentamente 3,1 de hexametenodiamina dissolvida em dioxano a 2 g de CS₂ e logo agregou-se uma solução de 1,05 g de NaOH dissolvido em 10 ml de água destilada. A mistura foi tratada com acetona, precipitando um produto branco que recris_utalizado em acetona (ponto de fusão 263°C). O espectro U.V. do com_uposto em solução aquosa apresenta dois máximos de absorção a $\lambda = 282 \text{ nm}$ e 253 nm (Figura 3).

2.3.1.2 - 2-Amonioetilenoditiocarbamato de Sódio ^{32, 34}

Em um balão de três bocas com condensador de reflu_uxo colocou-se 3,8 g de dissulfeto de carbono em 15 ml de dioxano.

Adicionou-se lentamente, gota a gota e sob constan_ute agitação uma solução de 3 g de etilenodiamina e 5,3 g de carbo_unato de sódio dissolvido em 50 ml de água destilada tamponada a pH 9,5.

O precipitado foi filtrado e lavado com acetona. Pon_uto de fusão 198°C (Lit.: 198°C) ³⁴. O espectro U.V. de com_uposto em solução aquosa apresenta dois máximos de absorção a $\lambda = 287 \text{ nm}$ e 252 nm (Figura 4).

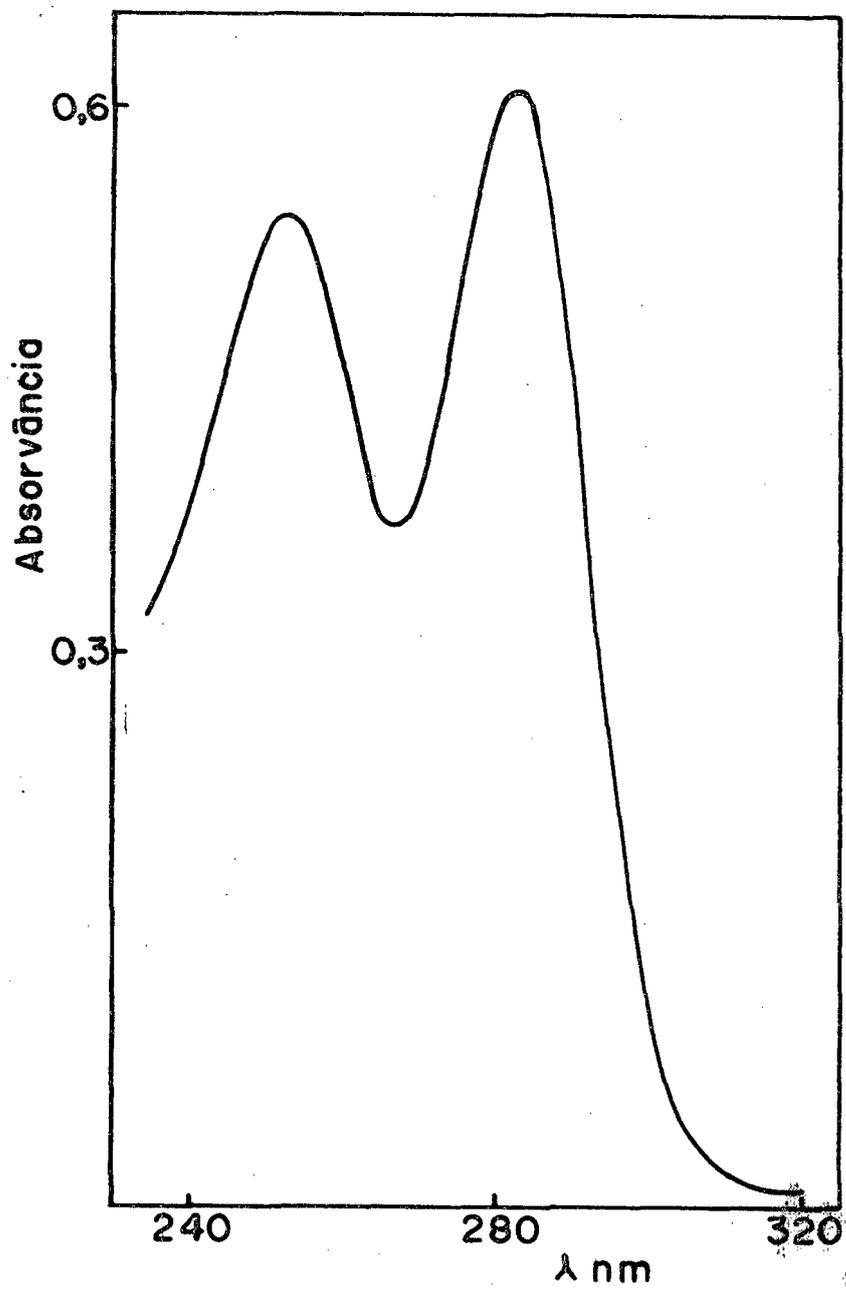


FIGURA 3 - Espectro U.V. do hexametenobisditiocarbamato de sódio em água.

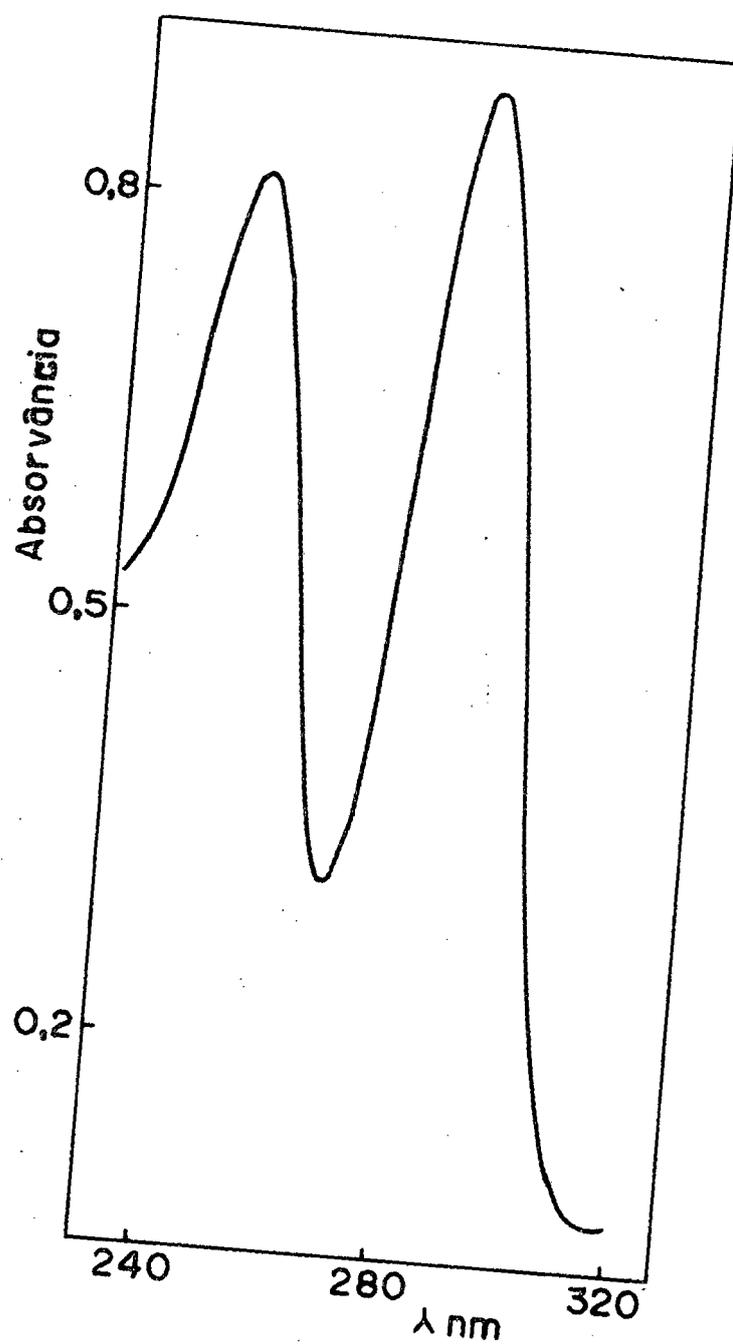


FIGURA 4 - Espectro U.V. do 2-aminoetilenoditiocarbamato de sódio em água.

2.3.1.3 - 6-Amôniohexametilenoditiocarbamato de Sódio ^{32, 35}

Em um balão de 3 bocas com condensador de refluxo colocou-se 1,96 g de CS₂ em 15 ml de dioxano. Adicionou-se lentamente, gota a gota e com agitação, uma mistura de 3 g de hexametileno diamina mais 5,3 g de carbonato de sódio dissolvido em 50 ml de água tamponada a pH 9,5.

Em seguida, evaporou-se e cristalizou-se em acetona, filtrou-se a vácuo lavando com acetona (ponto de fusão 151°C).

O espectro U.V. do composto em solução aquosa apresenta dois máximos de absorção a $\lambda = 284$ nm e 255 nm (Figura 5) ³⁵.

2.3.1.4 - 2-Hidroxietilditiocarbamato ^{32, 36}

Em um balão de três bocas com condensador de refluxo colocou-se 2,5 g de etanolamina em 15 ml de etanol absoluto. Adicionou-se gota a gota e com agitação uma mistura de 3 g de CS₂ em 12 ml de etanol a 30°C. Em seguida, evaporou-se o álcool e foi obtido um produto em forma pastosa não cristalizado. O espectro U.V. em água apresenta dois máximos de absorção a $\lambda = 253$ nm e 285 nm, característicos dos ditiocarbamatos (Figura 6) ³⁶.

2.3.1.5 - Morfolilditiocarbamato de Sódio ¹⁷

Em um balão de três bocas com condensador de refluxo, refrescado em banho de gelo, colocou-se 5,56 ml de solução aquosa de NaOH a 30 %. Sob constante agitação adicionou-se 41,7 ml de solução de éter etílico com 3,6 ml de morfolina, seguida da adição de 2,77 ml de CS₂, gota a gota. O precipitado branco foi fil

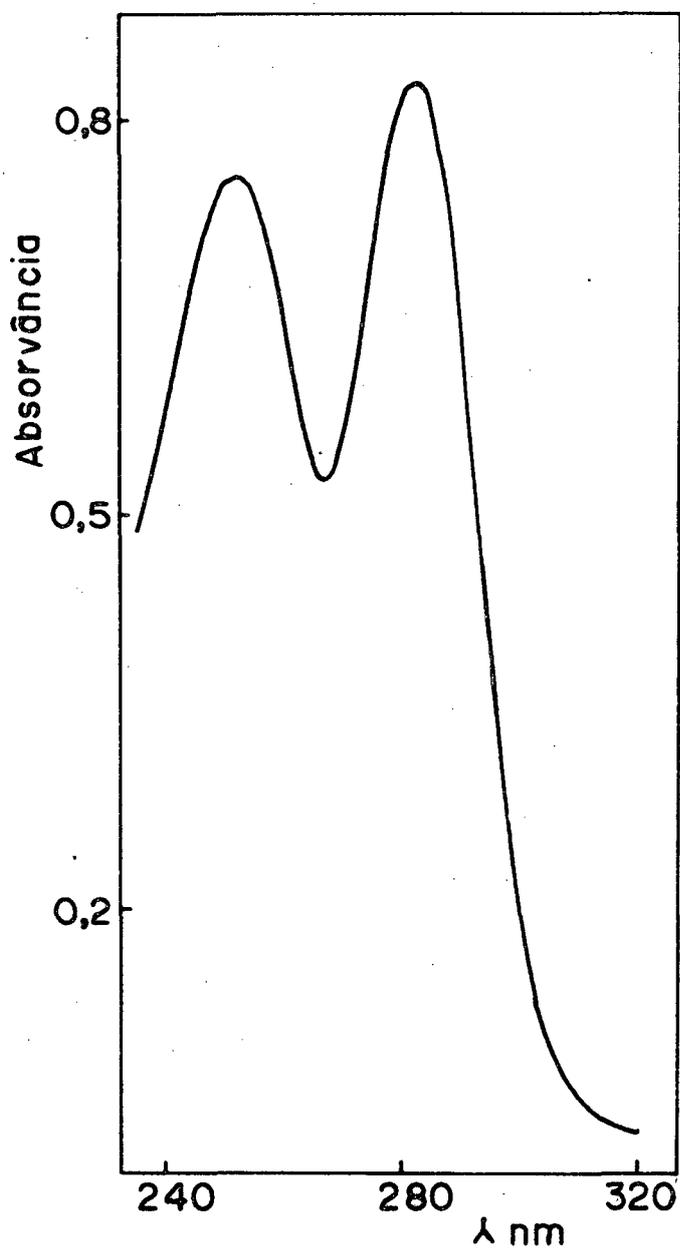


FIGURA 5 - Espectro U.V. do 6-amoniohexametilenoditiocarbamato de sódio em água.

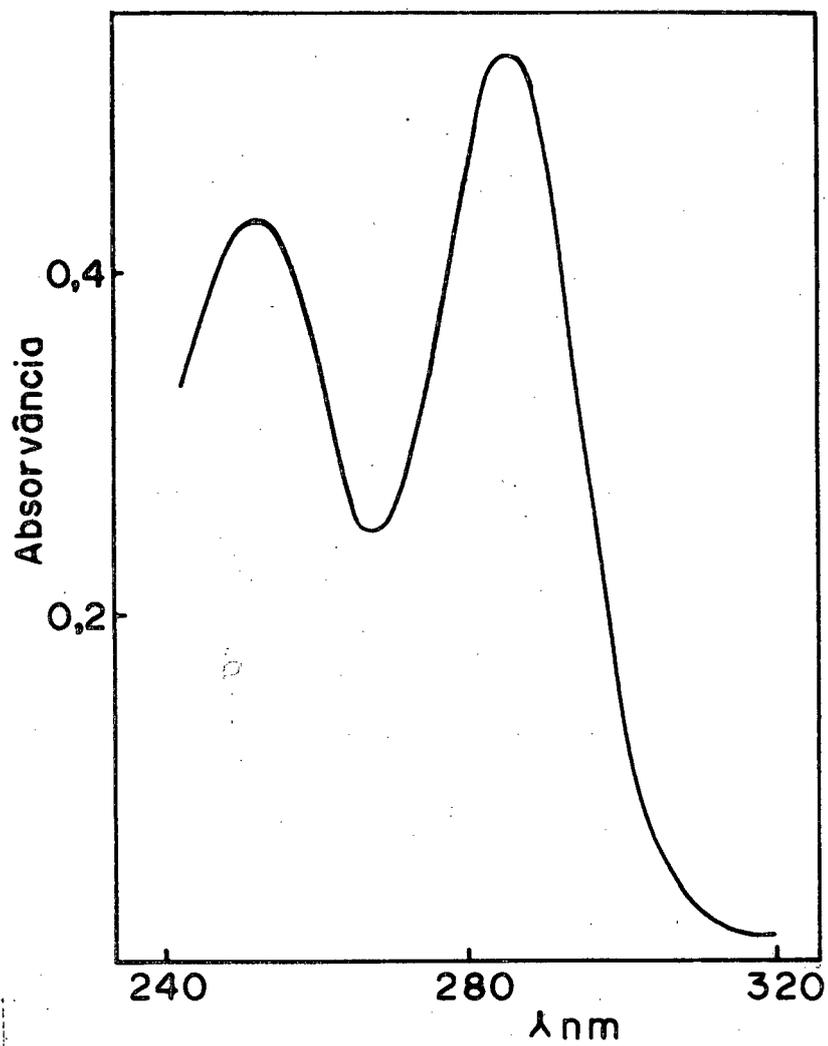


FIGURA 6 - Espectro U.V. do 2-hidroxietilenoditiocarbamato de s \bar{o} dio em \bar{a} gua.

trado a vácuo e recristalizado duas vezes em éter-etílico-acetona-
água. O espectro U.V. do composto em água apresentou dois máximos
de absorção a $\lambda = 282$ nm e 263 nm (Figura 7).

2.3.1.6 - Piperidilditiocarbamato de Sódio¹⁷

Em um balão de três bocas com condensador de reflu
xo, refrescado com banho de gelo, colocou-se 6,06 ml de solução a
quosa de NaOH a 30 % sob constante agitação. Adicionou-se 45,6 ml
de solução de éter etílico com 4,55 ml de piperidina. A seguir
adicionou-se 3,02 ml de CS₂ gota a gota. O precipitado branco foi
filtrado a vácuo e recristalizado duas vezes em éter etílico-aceto
na-água.

O espectro U.V. do compostos em água apresenta dois
máximos de absorção a $\lambda = 262$ nm e 279 nm (Figura 8)³⁷.

2.3.1.7 - Glicilditiocarbamato de Sódio^{32, 38}

Em um balão de três bocas com condensador de reflu
xo e agitação magnética colocou-se 0,25 g de glicina junto com 0,13
g de NaOH mais 7 ml de água. Adicionou-se gota a gota 0,2 ml de CS₂
(0,25 g) em 7 ml de dioxano. Após 2 horas de agitação foi evapora
da uma parte do solvente e adicionou-se álcool etílico, deixou-se
em repouso no congelador durante 48 horas. Foram obtidos cristais
em forma de agulhas. Em seguida, filtrado a vácuo e seco em pisto
la de ABDERHALDEN sobre P₂O₅ à pressão reduzida. O espectro U. V.
do composto em água apresenta dois máximos de absorção a $\lambda = 286$ nm
e 253 nm (Figura 9)³⁸.

2.3.2 - Cinética

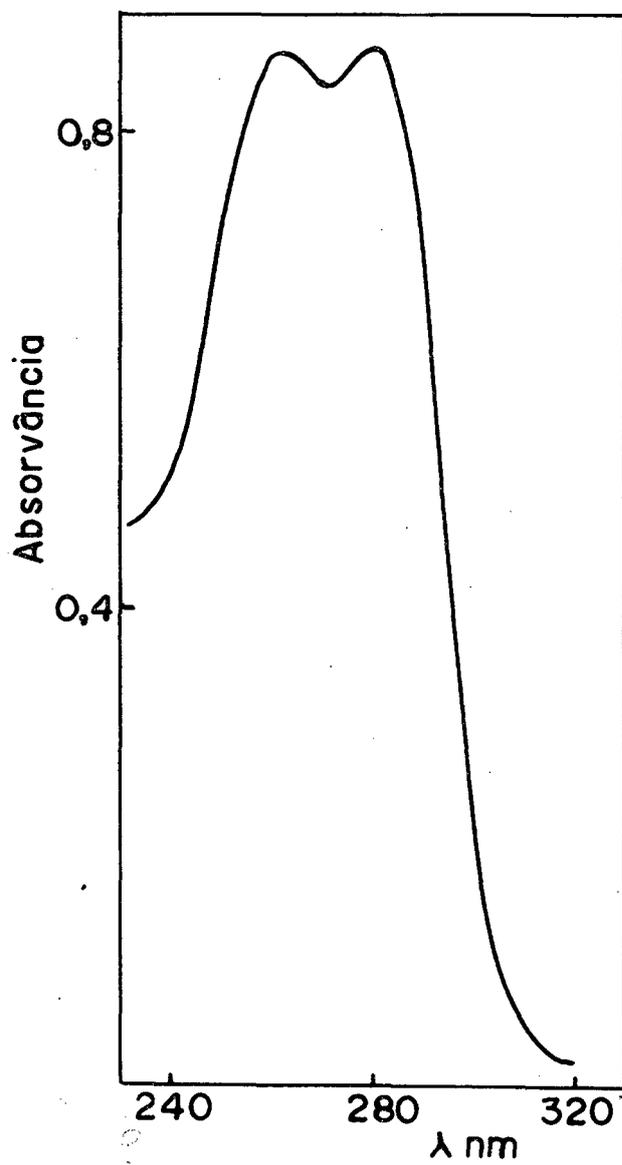


FIGURA 7 - Espectro U.V. do morfolilditiocarbamato de sódio em água.

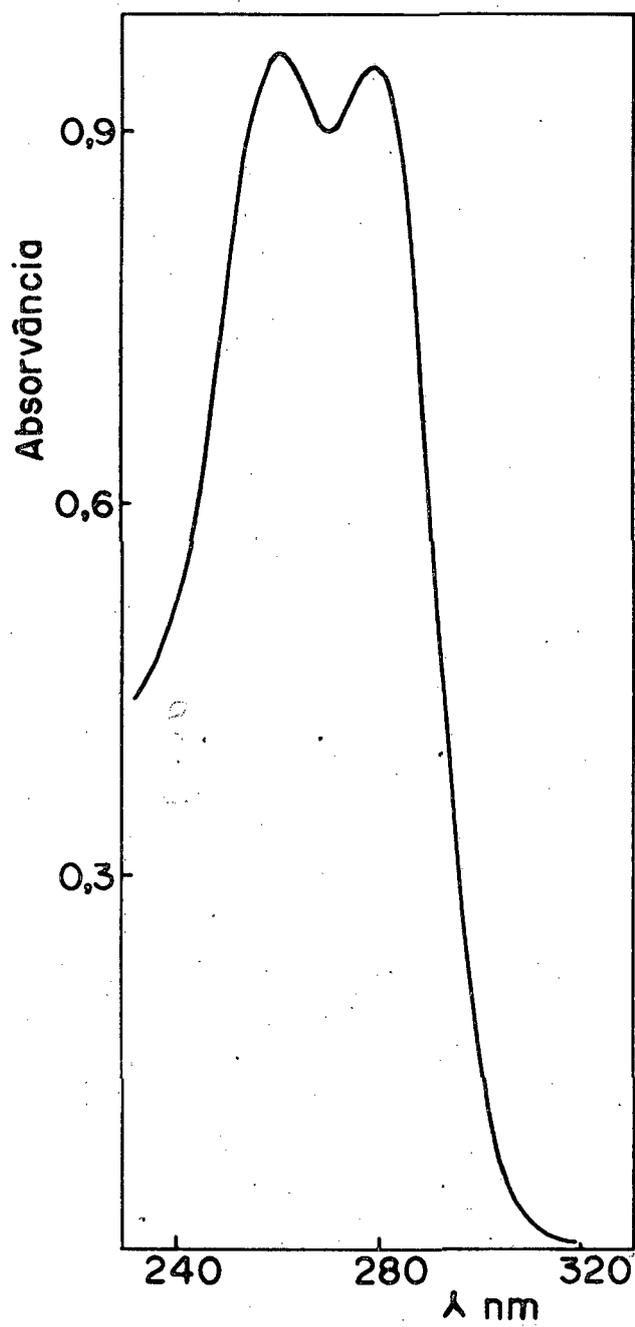


FIGURA 8 - Espectro U.V. do piperidilditiocarbamato de sódio em água.

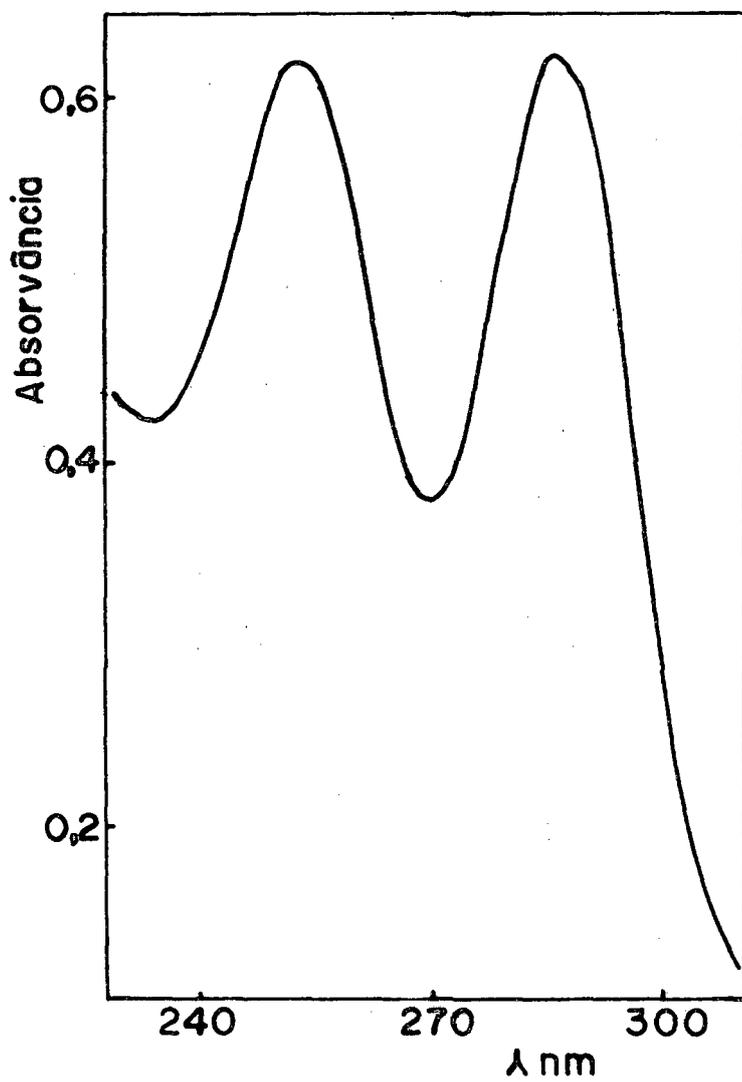


FIGURA 9 - Espectro U.V. do glicilditiocarbamato de sódio em água.

As corridas foram efetuadas a 25°C e acompanhadas espectrofotometricamente, usando como referência solução de composição similar exceto o substrato. Os ditiocarbamatos foram submetidos a decomposição em meio ácido na faixa de pH 5 até 10 M de H₂SO₄ (H₀ -4,92). Para as corridas a pH 2 - 3 utilizou-se tampão piruvato, para as corridas a pH 3 - 4, tampão formiato e para pH 4 - 5, tampão acetato. Cada tampão foi usado em duas concentrações diferentes, não se observando catálise por tampão. Os comprimentos de onda foram aqueles onde havia maior absorção na faixa de pH determinada.

No preparo das misturas reacionais, a concentração do substrato era da ordem de 10⁻⁴ M.

As reações apresentaram cinéticas de 1^a ordem e os plotes de log (A - A_∞) contra tempo forneceram retas até mais de duas vidas médias, cuja inclinação dava os valores de k_{obs} (Figura 10).

No caso de etilenobisditiocarbamato de sódio, entre pH 2 e 4,25 apresenta um comportamento diferente de todos os outros compostos estudados. Os plotes de log (A - A_∞) versus tempo foram duas retas (Figura 10), resultado de duas reações consecutivas. Os valores de k_{obs} da primeira etapa foram calculados através do método de Guggenheim (Figura 10)³⁹. Os valores de k_{obs} da segunda etapa foram calculados, extrapolando a segunda reta até tempo zero e logo determinando o tempo de vida média. Estes valores correspondem exatamente àqueles obtidos para a reação de 2-amônioetilenoditiocarbamato de sódio.

O efeito do solvente foi medido mudando a solução aquosa para 75 e 25 v/v % etanol aquoso. As medidas de pH não foram corrigidas.

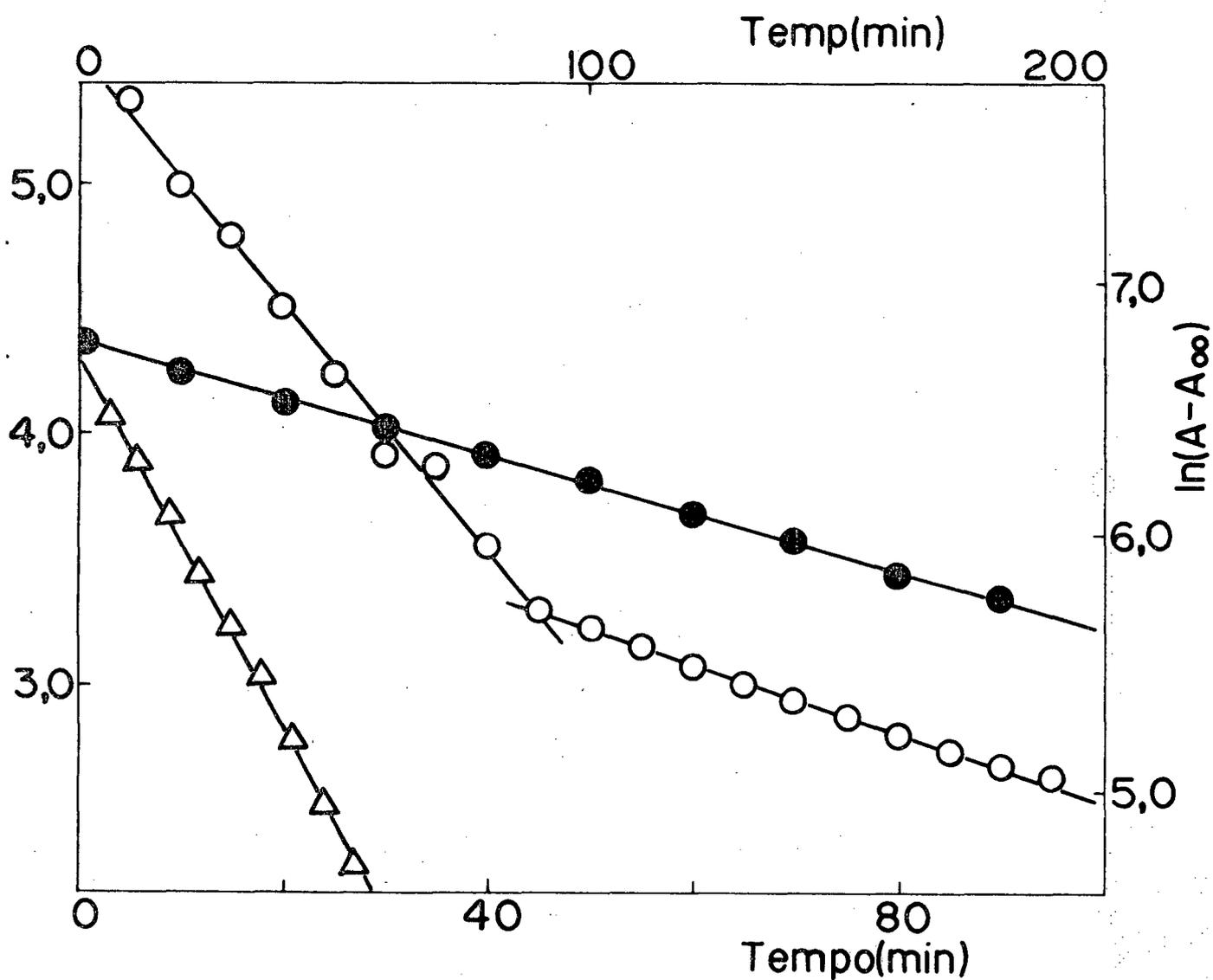
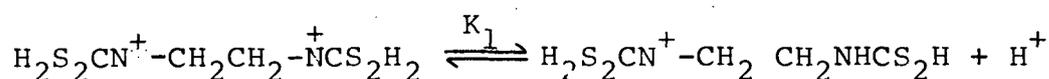


FIGURA 10 - Decomposição do etilenobisditiocarbamato de sódio a diferentes pH's, a 25°C; pH 1,5 (△); pH 3,25 (○); pH 4,5 (●)

2.3.3 - Determinação das Constantes de Dissociação de Etilenobis-ditiocarbamato de Sódio

2.3.3.1 - Determinação da Constantes de Dissociação do Ácido Conjugado Diprotonado (K_1)



Para a determinação de K_1 do etilenobisditiocarbamato de sódio foram feitas uma série de medidas de absorvância iniciais para o composto, extrapoladas ao tempo zero, na faixa de 4 M de H_2SO_4 ($H_0 = 1,84$) até 14 M de H_2SO_4 ($H_0 = 7,32$), a 25°C e comprimento de onda igual a 270 nm, por ser este o comprimento de onda havia maior variação na absorvância (Figura 11).

No preparo das misturas reacionais, a concentração do substrato era na ordem de 10^{-4} M.

Do plote de absorvância versus H_0 , foi calculado graficamente o valor de $\text{p}K_1 = 4,71$ (Tabela 2) (Figura 12).

Também foi calculado, usando a equação 12,⁴⁰ onde d_D

$$\text{p}K_1 = \text{pH} + \log \frac{d - d_D}{d_M - d} \quad (12)$$

representa a absorvância da espécie diprotonada e d_M , da espécie monoprotionada, sendo $d = \epsilon \cdot c$ onde c é a concentração da solução e ϵ o coeficiente de absorvância molar quando a largura da célula é 1 cm. Foram encontrados, deste modo, diversos valores para $\text{p}K$ e, calculado um valor médio de $\text{p}K_1 = -4,71 \pm 0,07$ (Tabela 3).

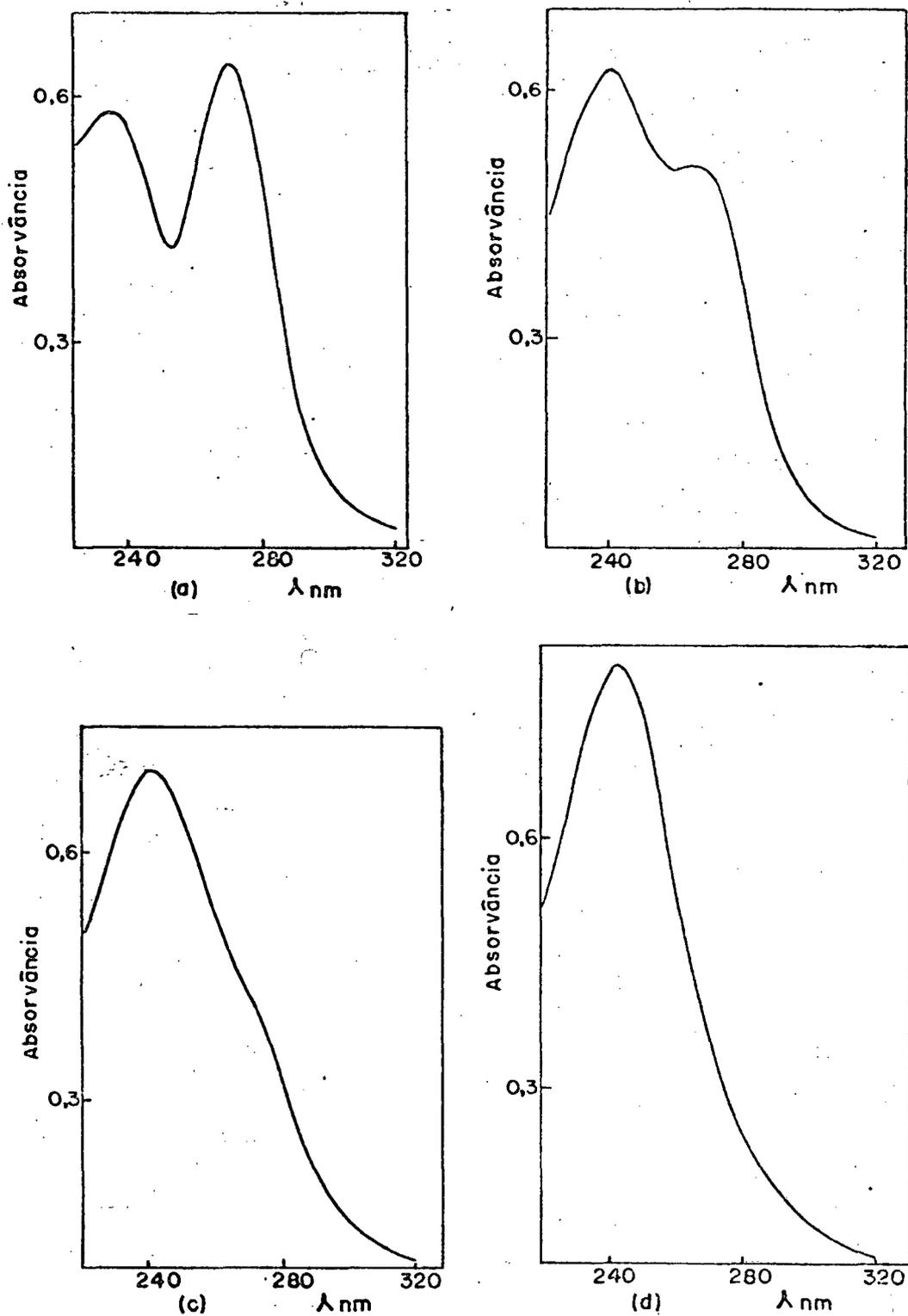


FIGURA 11 - Espectro U.V. do etilenobisditiocarbamato de sódio.

a) em HCl 1 M (pH 0)

b) H_2SO_4 10 M ($\text{H}_0^{-4,92}$)

c) H_2SO_4 11 M ($\text{H}_0^{-5,5}$)

d) H_2SO_4 12 M ($\text{H}_0^{-6,13}$)

TABELA II - Titulação do etilenobisditiocarbamato de sódio na faixa de H_0 (-2) a (-7), a 25°C.

$[H_2SO_4]$	H_0	$10^3 A_{270}^a$
14,0 M	-7,32	280
13,0 M	-6,74	290
12,6 M	-6,50	270
12,0 M	-6,13	300
11,0 M	-5,51	350
10,0 M	-4,92	500
9,5 M	-4,69	510
9,0 M	-4,38	615
8,5 M	-4,11	690
8,0 M	-3,86	710
7,5 M	-3,61	715
7,25 M	-3,50	780
6,5 M	-3,02	790
6,0 M	-2,75	780
5,0 M	-2,28	780
4,5 M	-2,07	780
4,0 M	-1,84	785

a) Medidas de absorvância extrapoladas a tempo zero ($\lambda = 270$ nm).

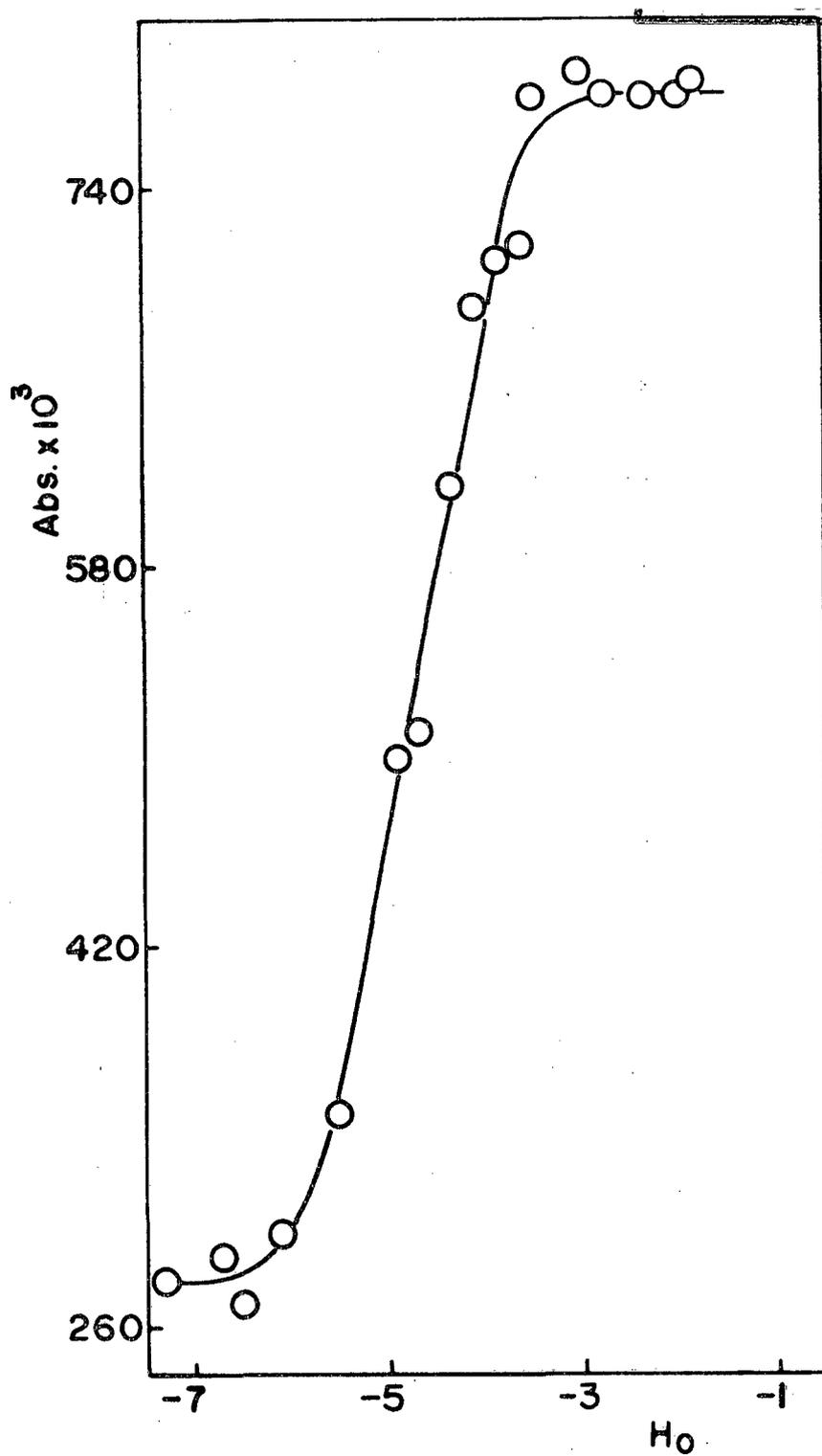


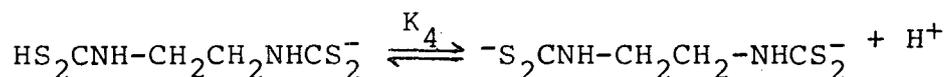
FIGURA 12 - Curva de titulação do etilenobisditicarbamato de sódio na faixa de H₀ = (-2) a (-7), a 25°C. $\lambda = 270$ nm.

TABELA III - Constante de dissociação de ácido conjugado diprotonado do etilenobisditiocarbamato de sódio, a 25°C.

H_0	$10^3 d$	$10^3 (d_M - d)$	$10^3 (d - d_D)$	$\log \frac{d - d_D}{d_M - d}$	pKa
-3,86	710	70	430	0,788	-4,65
-4,11	690	90	410	0,658	-4,76
-4,38	615	165	335	0,307	-4,68
-4,69	510	270	230	-0,069	-4,62
-4,92	500	280	220	-0,104	-4,81
-5,51	350	430	70	-0,788	-4,72
-6,13	300	480	20	-1,380	-4,74
Média -4,71 ± 0,07					

a) d , d_M , d_D : absorvância observada e das espécies mono e diprotonada respectivamente, a 270 nm.

2.3.3.2 - Determinação da Constante de Dissociação do Monoânion do Etilenobisditiocarbamato de Sódio



Para determinação de K_4 para etilenobisditiocarbamato de sódio o procedimento foi o mesmo que para K_1 ⁴⁰.

A faixa de pH estudada foi de pH 1 até pH 5, sendo que para pH 1-2, foi usado HCl como tampão, para pH 2-3 foi usado do piruvato, para pH 3-4, formiato e para pH 4-5, acetato.

O comprimento de onda analítica escolhido foi $\lambda=284$ nm por ser este o comprimento de onda no qual havia maior variação de absorção nesta faixa de pH (Tabela 4, Figura 13).

A equação usada foi a 13, onde d_D e d_M são as absor

$$\text{p}K_4 = \frac{d_D - d}{d - d_M} + \text{pH} \quad (13)$$

vâncias das espécies diânion e monoânion, respectivamente (Tabela 5).

2.3.4 - Determinação dos Parâmetros de Ativação

Para determinação dos parâmetros de ativação foram feitas medidas cinéticas a 25°C, 35°C e 40°C a pH 0 e a pH 3,75.

Do plote de log de k_{obs} versus $1/T$, o valor de $-E_a/2,3 R$ foi calculado do coeficiente angular segundo a equação 14.

TABELA IV - Titulação do etilenobisditiocarbamato de sódio na faixa de pH 1 - 5, a 25°C.

TAMPÃO		pH	$10^3 A_{270}^a$
HCl	10^{-1} M	1,00	480
HCl	$7,5 \times 10^{-2}$ M	1,25	480
HCl	5×10^{-2} M	1,50	480
HCl	$2,5 \times 10^{-2}$ M	1,75	505
HCl	10^{-2} M	2,0	550
Pirúvico	5×10^{-3} M	2,26	550
Pirúvico	5×10^{-3} M	2,40	570
Pirúvico	5×10^{-3} M	2,62	620
Pirúvico	5×10^{-3} M	2,86	680
Pirúvico	5×10^{-3} M	3,06	720
Fórmico	5×10^{-3} M	3,30	800
Fórmico	5×10^{-3} M	3,50	840
Fórmico	5×10^{-3} M	3,70	890
Fórmico	5×10^{-3} M	3,80	910
Fórmico	5×10^{-3} M	4,0	940
Acético	10^{-2} N	4,20	970
Acético	10^{-2} M	4,50	1020
Acético	10^{-2} M	4,80	1020
Acético	10^{-2} M	5,00	1020

a) Absorvância extrapolada a tempo zero ($\lambda = 284$ nm).

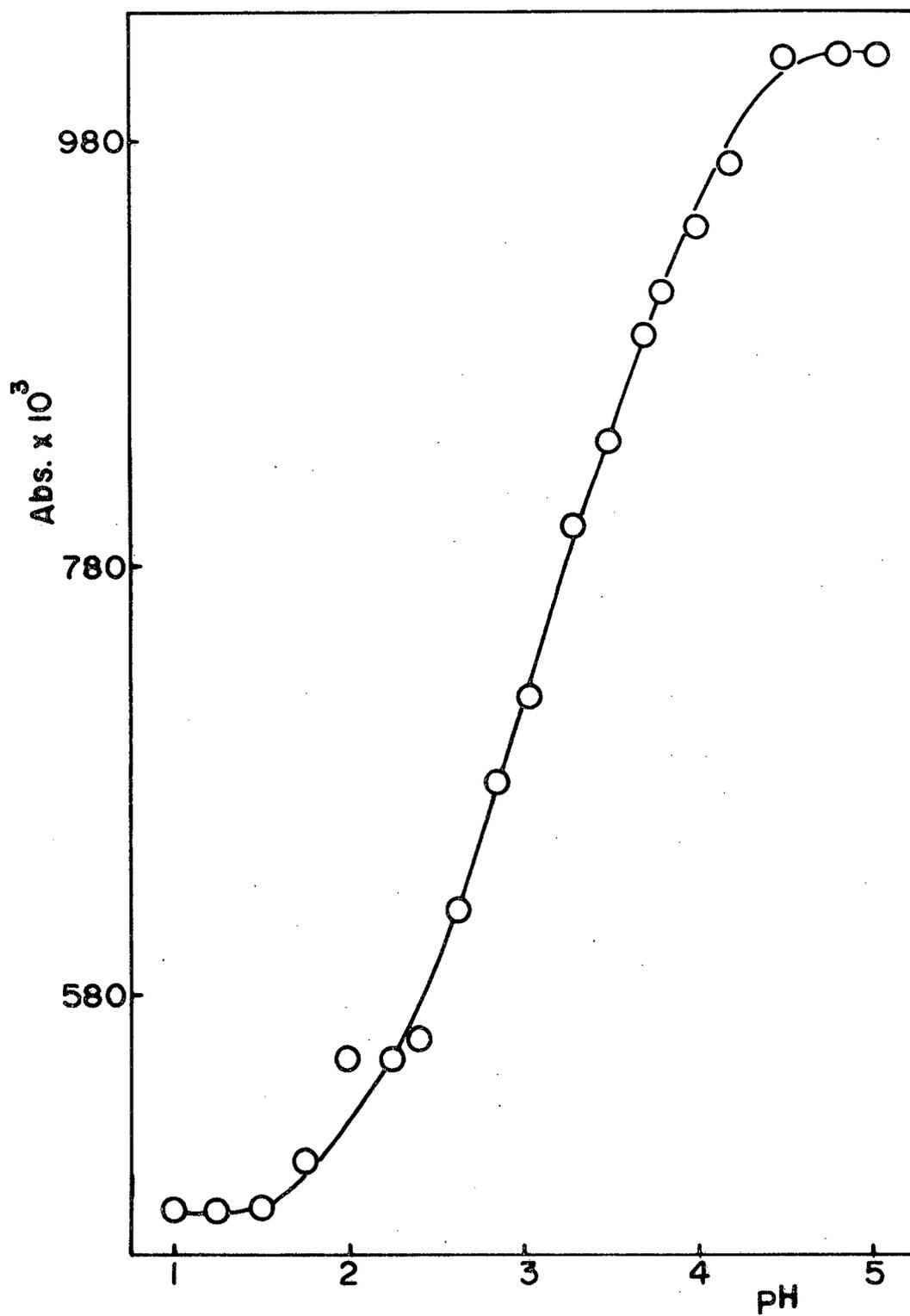


FIGURA 13 - Curva de titulação para etilenobisditiocarbamato de s_odio na faixa de pH 1 - 5, a 25°C. $\lambda = 284$ nm.

TABELA V - Constante de dissociação em água do monoânion do etileno bisditiocarbamato de sódio, a 25°C.

pH	$10^3 d$	$10^3 (d_D - d)$	$10^3 (d - d_M)$	$\log \frac{d_D - d}{d - d_M}$	pKa
1,75	505	515	25	1,310	3,06
2,26	550	470	70	0,827	3,08
2,62	620	400	140	0,455	3,07
2,86	680	340	200	0,230	3,09
3,06	720	300	240	0,096	3,15
3,30	800	220	320	-0,162	3,13
3,50	840	180	360	-0,301	3,19
3,70	890	130	410	-0,498	3,20
3,80	910	110	430	-0,592	3,20
4,00	940	89	460	-0,759	3,24
4,20	970	50	490	-0,991	3,20
Média 3,15 ± 0,05					

a) d , d_D , d_M : absorvância observada e das espécies diânion e monoânion, respectivamente ($\lambda = 284$ nm).

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,3 RT} \quad (14)$$

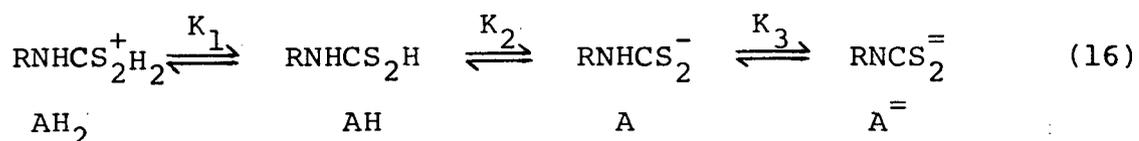
A entropia de ativação foi calculada segundo a equação 15.

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{4,576} = \log k_{298} - 10,753 - \log T + \frac{E_a}{4,576 T} \quad (15)$$

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Espectro U.V. dos Ditiocarbamatos

Dependendo da concentração de prótons, os ditiocarbamatos N-monossustituídos existem em solução aquosa com diferentes espécies (16). O ácido livre AH pode ainda protonar-se para



produzir AH₂ ou ionizar-se para A e, em condições fortemente básicas produzir A⁼. As constantes de dissociação destas espécies tem sido determinadas, sendo para o etilditiocarbamato¹⁸:

$$\text{pK}_1 = 4,1 \quad \text{pK}_2 = 3,05 \quad \text{pK}_3 = 17,6 \quad (17)$$

A fração molar de cada espécie, sem considerar A⁼, vem dada pelas equações 18, 19 e 20, onde X_{AH₂}, X_{AH} e X_A represen

$$X_{\text{AH}_2} = \frac{H^2}{H^2 + K_1H + K_1K_2} \quad (18)$$

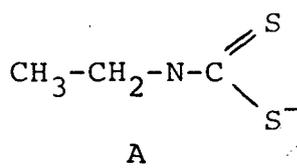
$$X_{\text{AH}} = \frac{K_1H}{H^2 + K_1H + K_1K_2} \quad (19)$$

$$X_{\text{A}} = \frac{K_1K_2}{H^2 + K_1H + K_1K_2} \quad (20)$$

tam as frações molares das espécies monoprotonadas, ácido livre e monoânion, respectivamente.

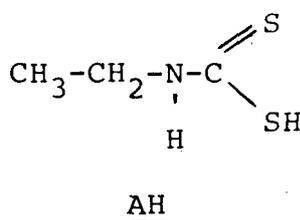
Como se pode ver na figura 14 a fração molar de cada espécie muda em função da acidez. Isto significa que o espectro observado para estes ditiocarbamatos representam uma espécie ou uma mistura de espécies dependendo da acidez ou basicidade da solução observada.

Nas figuras 15 e 16 pode-se observar a mudança dos espectros do etilditiocarbamato de sódio (EDNa) conforme a acidez da solução. A pH 5 o espectro do EDNa corresponde essencialmente ao monoânion A, com duas bandas ($\lambda_{\max} = 252$ e 283 nm). A banda a comprimento de onda inferior, que nos ditiocarbamatos fica na faixa de $240 - 260$ nm é atribuída a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo $^-S-C=S$ ³³. A outra banda fica em geral na faixa de $275 - 296$ nm e é atribuída a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo $N-C=S$ ³³. Ambas as bandas são de intensidade média. O espectro da figura 15 representa,



então o monoânio A.

A pH 0, o espectro do EDNa representa essencialmente a espécie ácido livre (AH) (Figura 16) com $\lambda_{\max} = 266$ nm. Este movimento para um comprimento de onda menor, pode indicar uma redução em ressonância⁴⁴ devido a protonação do S tiólico. A estrutura



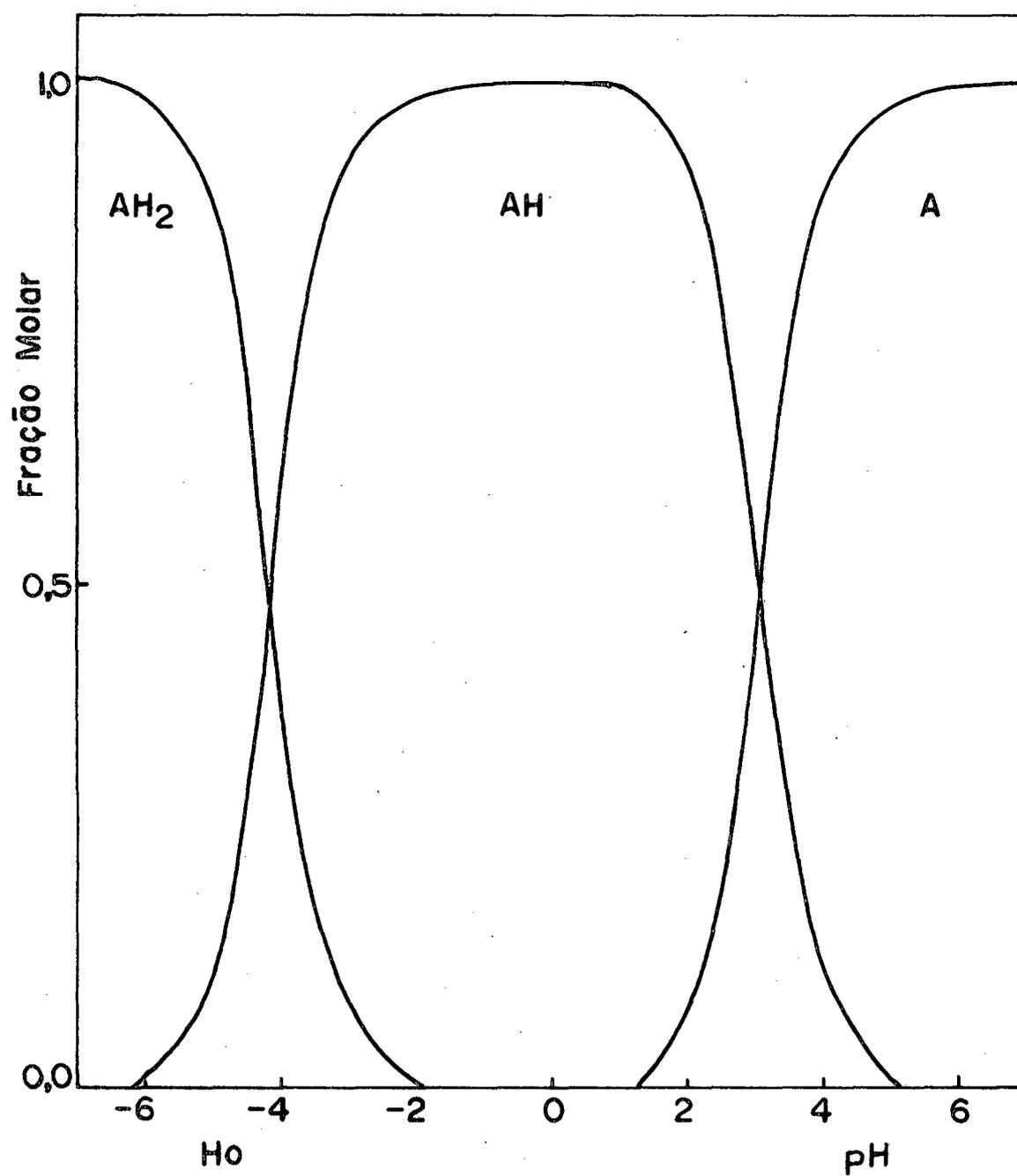


FIGURA 14 - Fração molar das diferentes espécies do etilditiocarbamato de sódio em função da acidez.

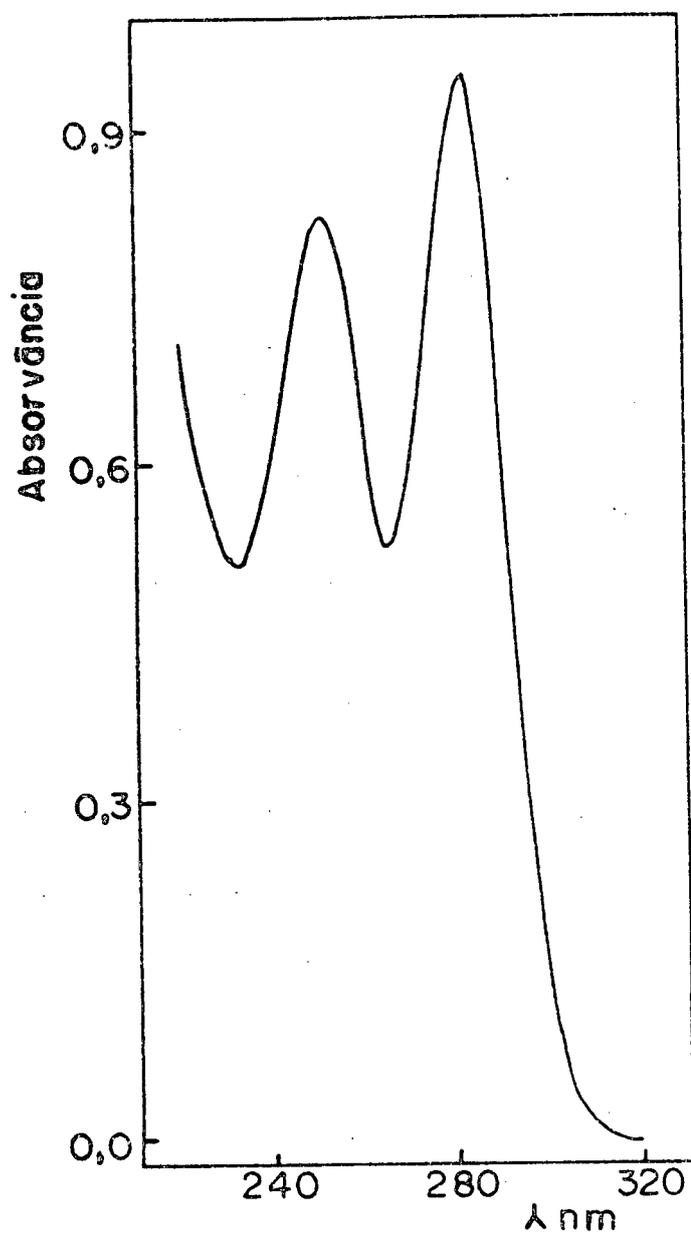


FIGURA 15 - Espectro U.V. do etilditocarbamato de sódio a pH 5.

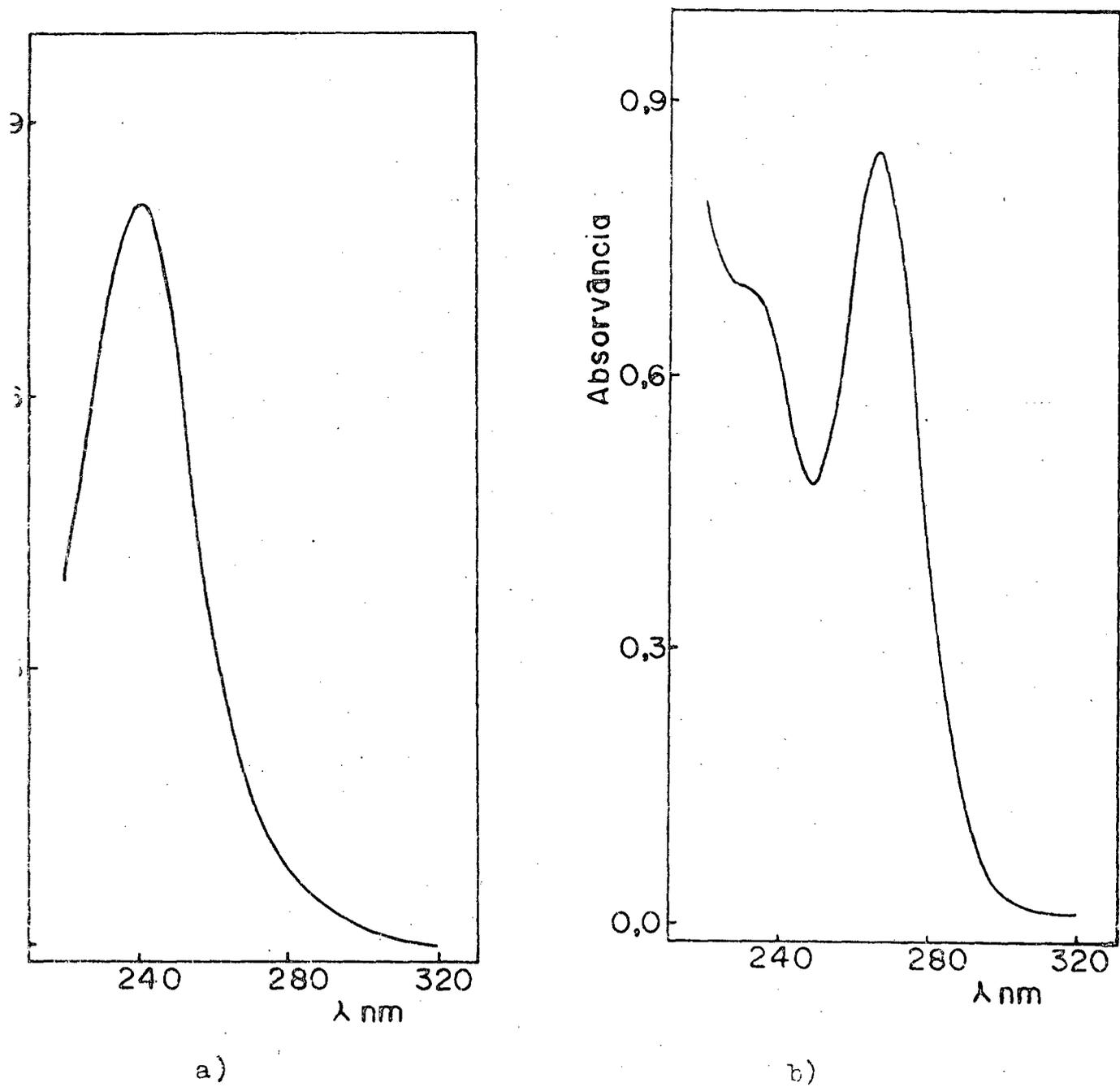
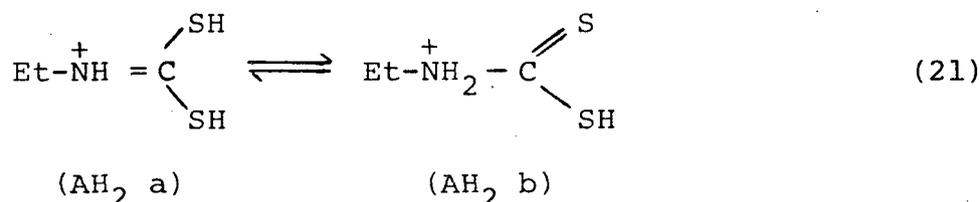


FIGURA 16 - Espectro U.V. do etilditiocarbamato de sódio.

a) $H_o^{-6,13}$ (H_2SO_4 12 M) b) pH 0 (HCl 1 M)

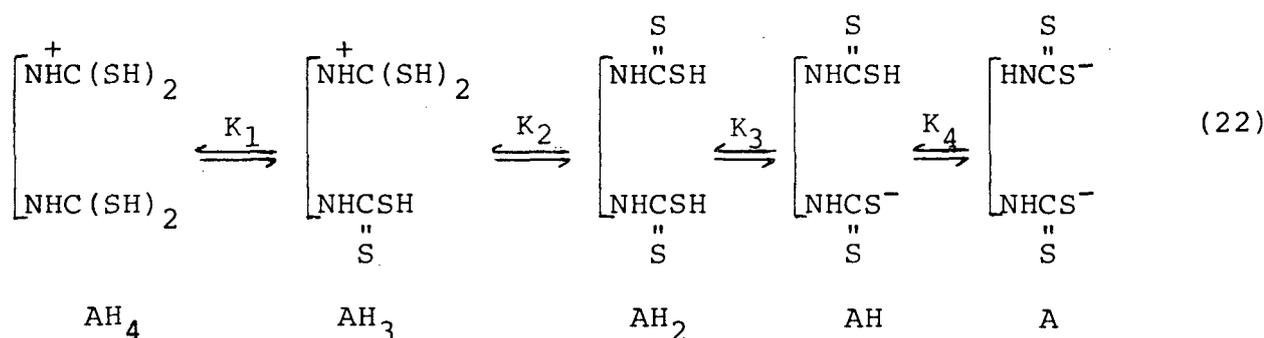
ra AH, sem cargas livres tem menor ressonância que o íon, como se pode ver neste caso.

O espectro do etilditiocarbamato de sódio a $\lambda_{H_0} = 261,13$ representa as espécies (AH₂ a) e (AH₂ b), em equilíbrio tautomérico²¹ (Figura 16). Nestas condições o espectro apresenta



um máximo a 240 nm. Este efeito hipsocrômico para um simples pico indica a presença do cromóforo $\text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$ no ácido conjugado de AH como em A⁻, então o ácido conjugado foi identificado como (AH₂ a).

No caso do etileno bisditiocarbamato, o número de espécies possíveis aumenta segundo os equilíbrios (22):



As frações molares de cada espécie, podem ser calculadas em função da acidez, segundo as equações 23 - 27, onde X_{AH_4} , X_{AH_3} , X_{AH_2} , X_{AH} e X_{A} representam as espécies, diprotonada, monoprotonada, ácido livre, monoânion e diânion, respectivamente. A fração molar de AH₂ representa a soma das duas espécies possíveis AH₂ e AH₂[±] (28), cuja existência será discutida mais adiante.

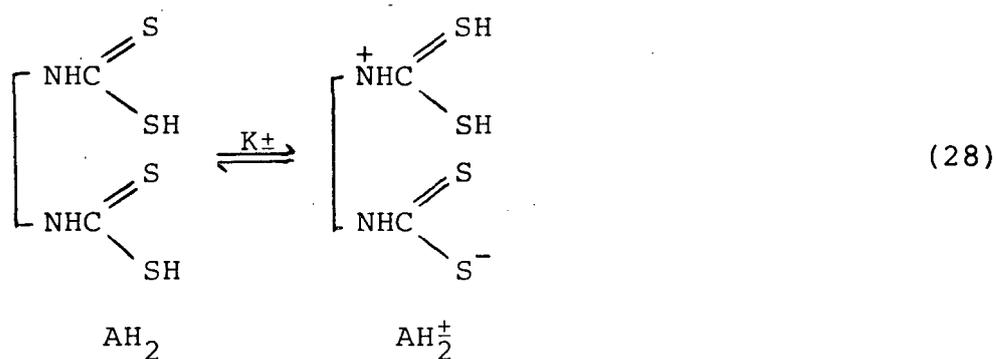
$$X_{AH_4} = \frac{H^4}{H^4 + K_1 H^3 + K_1 K_2 H^2 + K_1 K_2 K_3 H + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (23)$$

$$X_{AH_3} = \frac{K_1 H^3}{H^4 + K_1 H^3 + K_1 K_2 H^2 + K_1 K_2 K_3 H + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (24)$$

$$X_{AH_2} = \frac{K_1 K_2 H^2}{H^4 + K_1 H^3 + K_1 K_2 H^2 + K_1 K_2 K_3 H + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (25)$$

$$X_{AH} = \frac{K_1 K_2 K_3 H}{H^4 + K_1 H^3 + K_1 K_2 H^2 + K_1 K_2 K_3 H + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (26)$$

$$X_A = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{H^4 + K_1 H^3 + K_1 K_2 H^2 + K_1 K_2 K_3 H + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (27)$$



Nas figuras 11 e 17 pode-se observar os espectros do etilenobisditiocarbamato de sódio em diferentes condições de acidez. A pH 5, o espectro do etilenobisditiocarbamato de sódio corresponde ao diânion A, com duas bandas de intensidade média ($\lambda_{\text{max}} = 258$ e 284 nm).

Como se verá mais adiante, a pH 0, o espectro repre

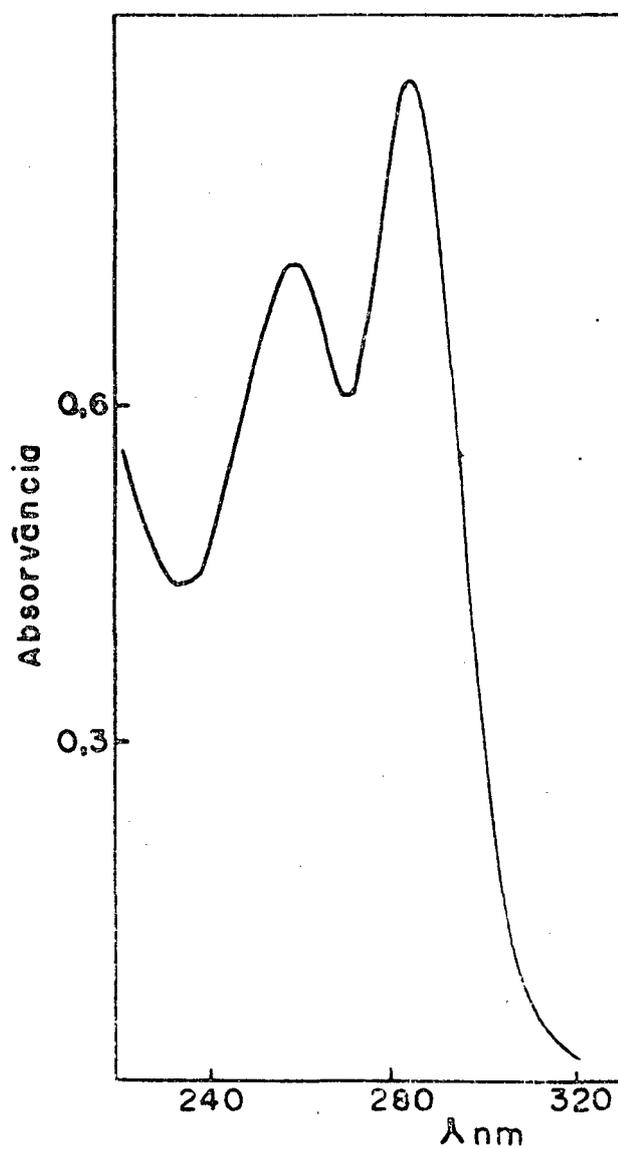


FIGURA 17 - Espectro U.V. do etilenobisditiocarbamato de sódio a pH 5 (Tampão acetato 5×10^{-3} M).

senta a mistura das espécies AH_3 e AH , com uma pequena participação de AH_3 . A participação do grupo ditiocarbâmico ionizado é estatisticamente pequena e, por isso, o espectro mostra um máximo de absorção em $\lambda = 270$ nm. Outra vez a variação na absorção é atribuída ao descréscimo da ressonância devido à protonação na formação da forma ácida. ⁴²

A $H_0^{-6,13}$ a espécie mais significativa é a espécie diprotonada AH_4 . O comprimento de onda onde a absorção é máxima é 244 nm, similar ao observado para o etilditiocarbamato de sódio.

3.2 - Perfis de pH do Etilditiocarbamatos β -Substituídos

As corridas foram efetuadas a $25^\circ C$ e seguidas espectrofotometricamente a 270 nm na faixa de acidez $H_0^{-6,2}$ até pH 5 (Figuras 18 - 23). Em geral, as constantes de velocidade de primeira ordem crescem inicialmente com o aumento da concentração ácida até aproximadamente pH 1, passando por um platô, decrescendo em seguida, ao aumentar a acidez, conforme se pode observar analisando o perfil de pH dos diversos ditiocarbamatos.

Considerando a lei cinética, a decomposição pode ocorrer via forma ácido livre ($RNHC(=S)-SH$) ou via forma aniônica ($RNHC(=S)-S^-$). Este último caminho deve ser assistido por catálise ácida geral ou específica pelo próton.

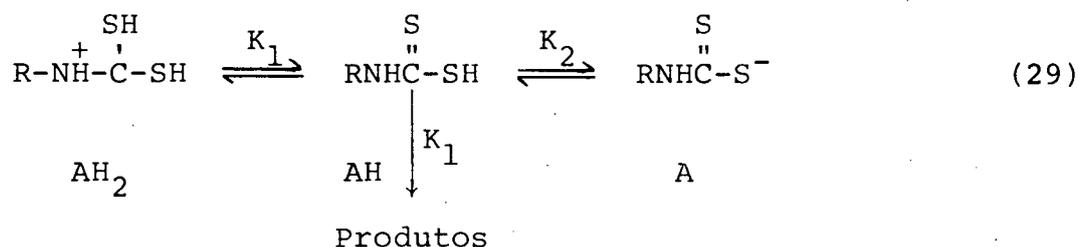


TABELA VI - Decomposição ácida do 2-amonioetilditiocarbamato de sódio em água, a 25°C.

TAMPÃO		pH	H ₀	10 ⁴ k _{obs} , s ⁻¹	5 + log k _{obs}
H ₂ SO ₄	12 M		-6,13	3,20	1,506
H ₂ SO ₄	11 M		-5,51	12,51	2,107
H ₂ SO ₄	7,25 M		-3,50	20,30	2,307
	10 M		-4,92	18,21	2,260
H ₂ SO ₄	6,5 M		-3,02	19,31	2,285
H ₂ SO ₄	5,5 M		-2,50	22,10	2,344
H ₂ SO ₄	3,5 M		-1,61	20,91	2,320
H ₂ SO ₄	2,5 M		-1,12	20,70	2,315
HCl	1 M	0,00		20,00	2,301
	10 ⁻¹ M	1,00		19,00	2,279
	10 ⁻² M	2,00		18,00	2,255
	10 ⁻³ M	3,00		2,80	1,447
Piruvato	5 X 10 ⁻³ M	2,25		8,90	1,949
Piruvato	5 X 10 ⁻³ M	2,50		5,80	1,762
Piruvato	5 X 10 ⁻³ M	3,00		2,30	1,361
Piruvato	5 X 10 ⁻³ M	3,25		0,93	0,968
Piruvato	5 X 10 ⁻³ M	3,75		0,68	0,832
Piruvato	5 X 10 ⁻³ M	4,30		0,17	0,230

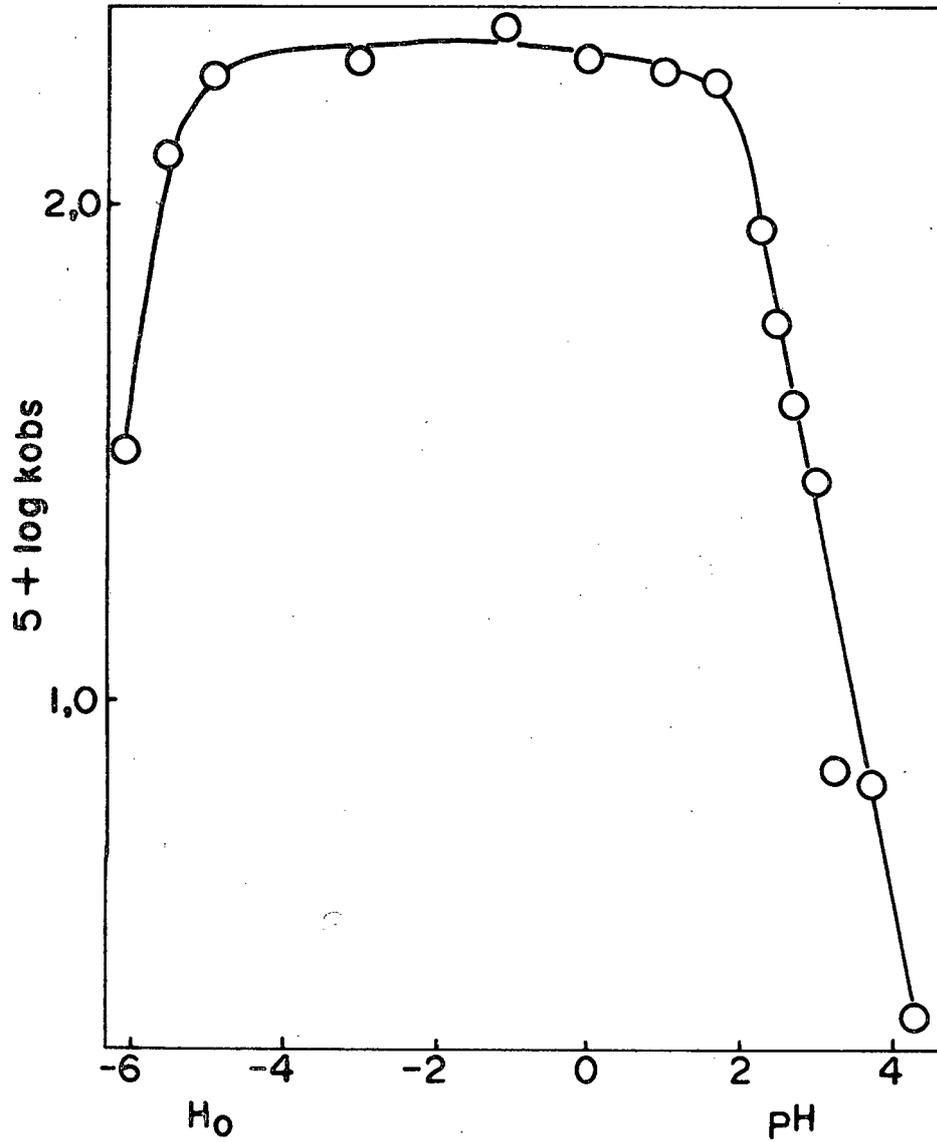


FIGURA 18 - Perfil de pH do 2-aminoetilditiocarbamato de sódio.

TABELA VII - Decomposição ácida do 2-hidroxietilditiocarbamato de sódio em água (T = 25°C).

TAMPÃO		pH	H ₀	10 ⁴ k _{obs} , s ⁻¹	5 + log k _{obs}
H ₂ SO ₄	10 M		-4,92	3,58	1,555
H ₂ SO ₄	8,5 M		-4,11	12,81	2,107
H ₂ SO ₄	6,5 M		-3,02	13,30	2,124
H ₂ SO ₄	2,5 M		-1,12	15,17	2,181
HCl	1 M	0		15,40	2,187
HCl	10 ⁻¹ M	1		19,01	2,278
HCl	10 ⁻² M	2		11,60	2,064
Piruvato	5 X 10 ⁻³ M	2,50		9,30	1,968
Piruvato	5 X 10 ⁻³ M	3,00		4,12	1,615
Acetato	10 ⁻² M	4,00		2,95	1,470

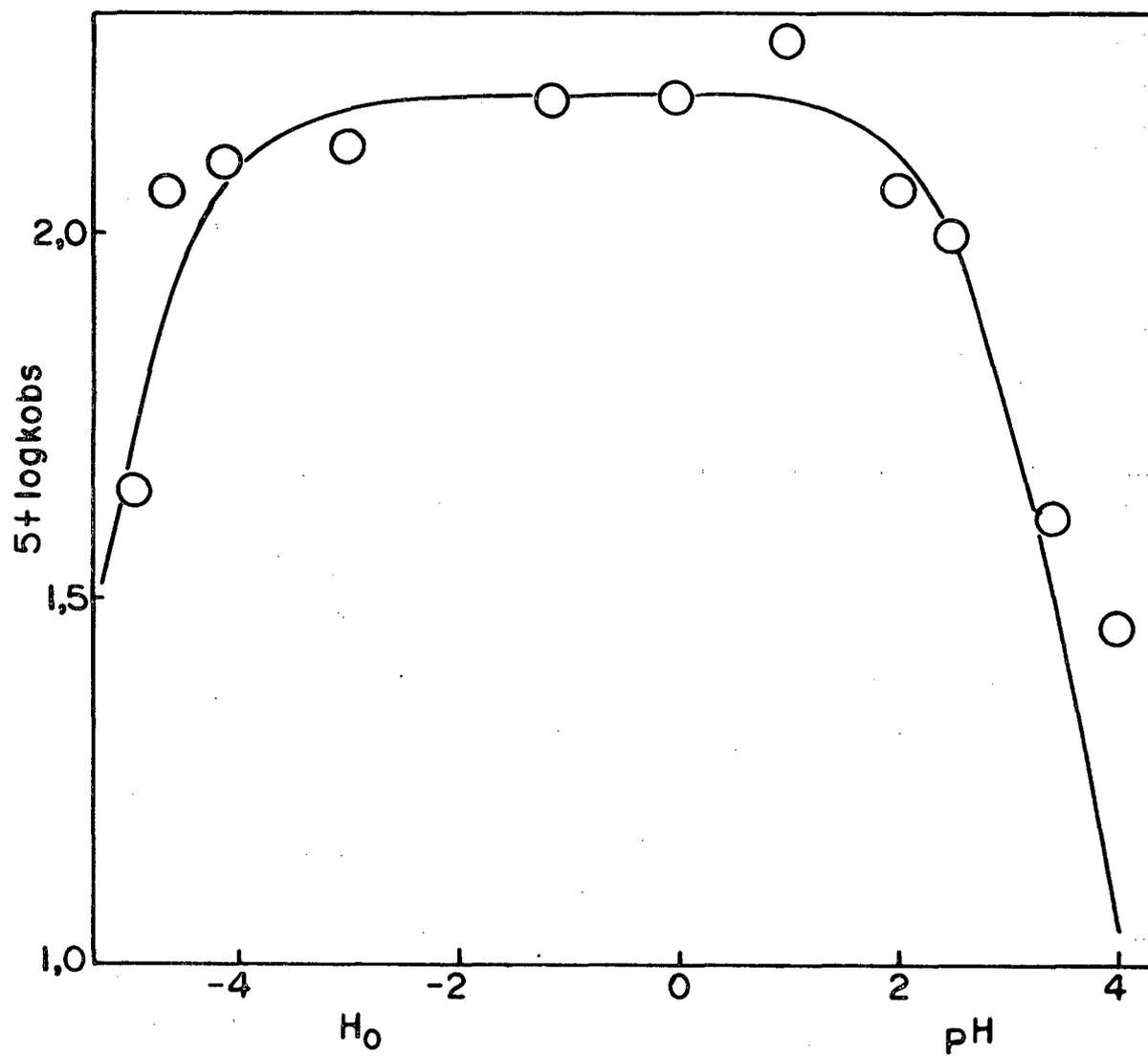


FIGURA 19 - Perfil de pH do 2-hidroxietilditiocarbamato de sódio.

TABELA VIII - Decomposição ácida do metoxietilditiocarbamato de sódio em água, a 25°C.

TAMPÃO	pH	H ₀	10 ⁴ k _{obs} , s ⁻¹	5 + log k _{obs}
H ₂ SO ₄ 10 M		-4,92	3,63	1,56
H ₂ SO ₄ 9 M		-4,38	15,48	2,19
H ₂ SO ₄ 6,5 M		-3,02	21,37	2,33
H ₂ SO ₄ 3,5 M		-1,61	20,89	2,32
HCl 1 M	0,00		19,05	2,28
HCl 10 ⁻¹ M	1,00		15,48	2,19
HCl 10 ⁻² M	2,00		11,48	2,06
Piruvato 5 X 10 ⁻³ M	3,00		7,94	1,90
Formiato 5 X 10 ⁻³ M	3,50		5,01	1,70
Formiato 5 X 10 ⁻³ M	4,00		2,63	1,42

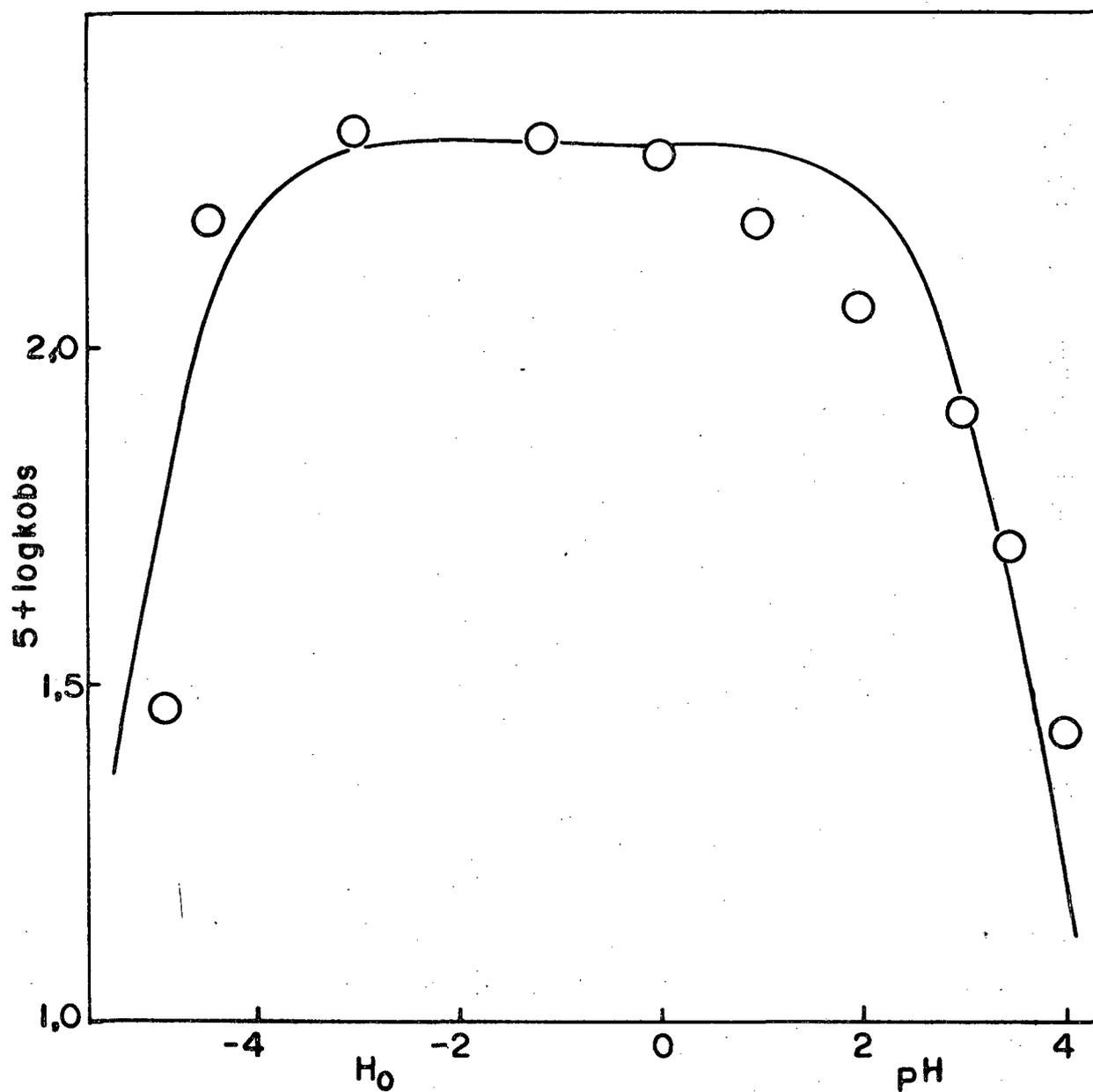


FIGURA 20 - Perfil de pH do 2-metoxietilditiocarbamato de sódio.

TABELA IX - Decomposição ácida de 6-amoniohexametenobisditiocarbato de sódio em água, a 25°C.

TAMPÃO	pH	H _O	10 ⁴ k _{obs} , s ⁻¹	5 + log k _{obs}
H ₂ SO ₄ 9,9 M		-4,38	1,58	1,200
H ₂ SO ₄ 8,5 M		-4,11	3,01	1,380
H ₂ SO ₄ 8 M		-3,86	3,39	1,530
H ₂ SO ₄ 6,5 M		-3,02	3,61	1,557
H ₂ SO ₄ 3,5 M		-1,61	3,20	1,505
H ₂ SO ₄ 2 M		-0,86	3,30	1,518
HCl 1 M	0		3,40	1,531
HCl 10 ⁻¹ M	1		3,30	1,518
HCl 10 ⁻² M	2		3,60	1,544
Piruvato 5 X 10 ⁻³ M	2,25		2,81	1,447
Piruvato 5 X 10 ⁻³ M	2,50		2,51	1,380
Piruvato 5 X 10 ⁻³ M	2,75		2,06	1,301
Piruvato 5 X 10 ⁻³ M	3,00		1,62	1,204
Formiato 5 X 10 ⁻³ M	3,25		1,24	1,113
Formiato 5 X 10 ⁻³ M	3,75		0,58	0,763

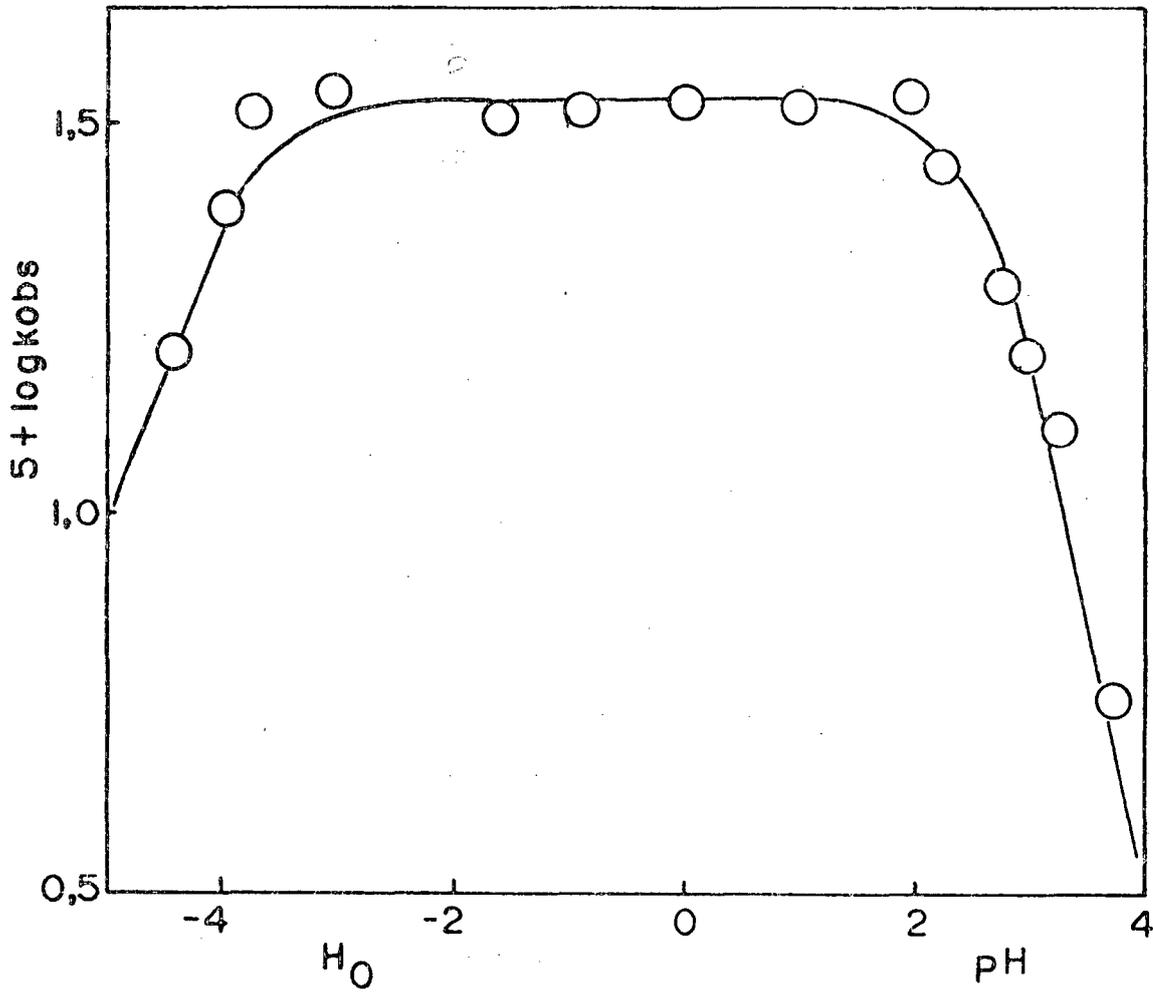


FIGURA 21 - Perfil de pH do 6-amoniohexametenoditiocarbamato de sódio.

TABELA X - Decomposição ácida do hexametileno-bis-ditiocarbamato de sódio em água, a 25°C.

TAMPÃO (M)	pH	H ₀	10 ⁴ k _{obs} , s ⁻¹	5 + log k _{obs}
H ₂ SO ₄		-4,92	1,28	1,110
H ₂ SO ₄		-3,86	3,23	1,510
H ₂ SO ₄ 6,5 M		-3,02	3,61	1,560
H ₂ SO ₄ 2,5 M		-1,12	3,85	1,590
Tricloroacetato 0,2 M	0,65		4,12	1,612
Tricloroacetato 0,4 M	0,65		4,15	1,618
Tricloroacetato 0,6 M	0,65		4,18	1,621
Tricloroacetato 0,8 M	0,65		4,15	1,618
HCl 1 M	0,00		4,01	1,602
HCl 10 ⁻¹ M	1,00		4,00	1,602
HCl 10 ⁻² M	2,00		3,50	1,544
HCl 5 X 10 ⁻² M	2,50		3,10	1,441
HCl 10 ⁻³ M	3,00		1,52	1,176
Formiato 0,2 M	3,11		2,17	1,336
Formiato 0,4 M	3,11		2,15	1,332
Formiato 0,6 M	3,11		2,20	1,342
Formiato 0,8 M	3,11		2,18	1,338
Formiato 5 X 10 ⁻³ M	3,25		1,30	1,113
Formiato 5 X 10 ⁻³ M	3,50		1,20	1,079
Formiato 5 X 10 ⁻³ M	3,75		0,72	0,892
Formiato 5 X 10 ⁻³ M	4,00		0,95	0,977
Acetato 5 X 10 ⁻³ M	4,30		0,59	0,770
Acetato 5 X 10 ⁻³ M	4,75		0,48	0,681

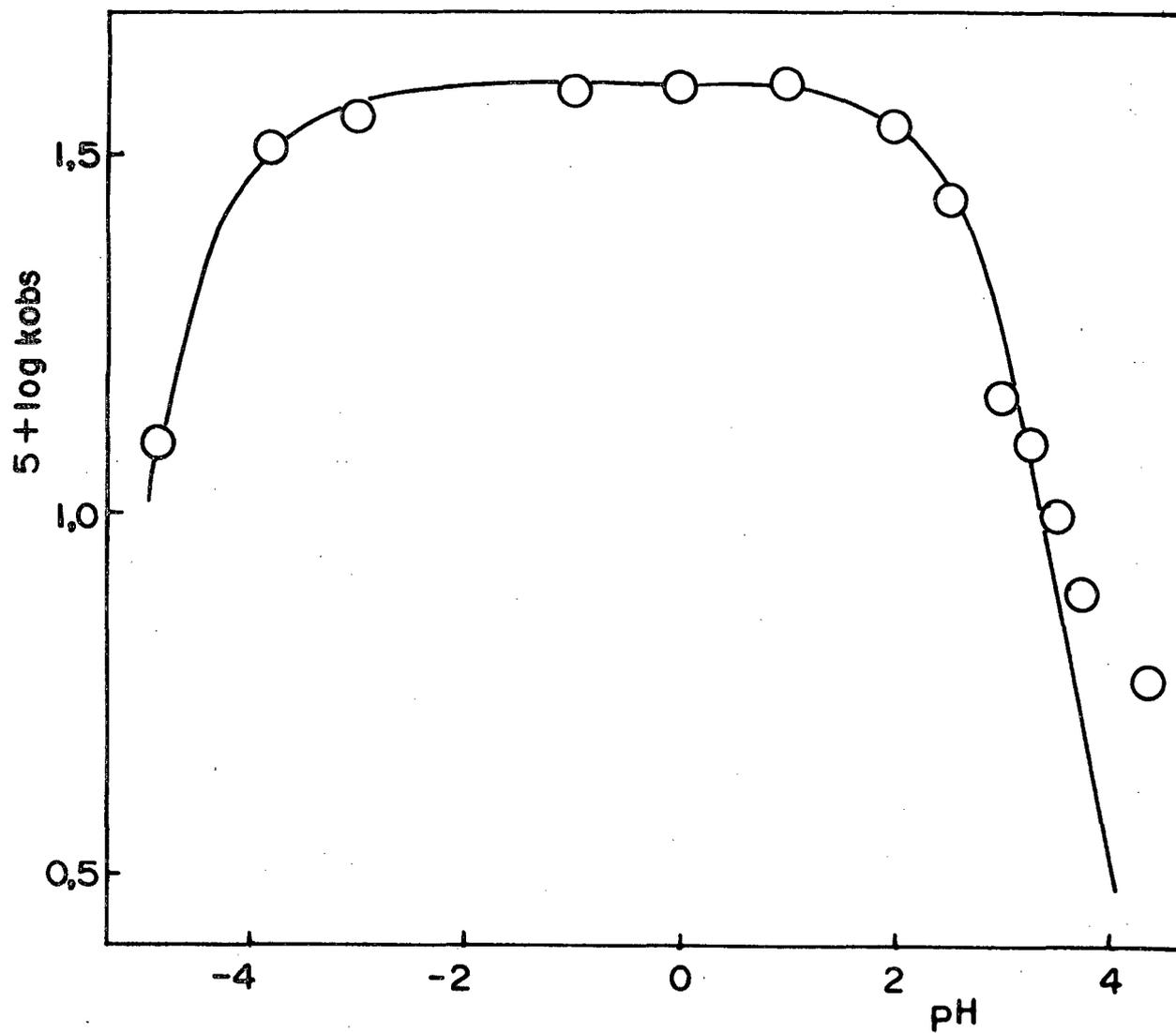


FIGURA 22 - Perfil de pH do hexametileno-bis-ditiocarbamato de sódio.

TABELA XI - Decomposição do glicilditiocarbamato de sódio a diferentes pH's em água, a 25°C.

TAMPÃO		pH	H ₀	10 ⁴ k _{obs} , s ⁻¹
H ₂ SO ₄	12,0 M		-6,13	0,34
H ₂ SO ₄	11,0 M		-5,51	0,46
H ₂ SO ₄	9,5 M		-4,64	77,02
H ₂ SO ₄	8,5 M		-4,11	77,02
H ₂ SO ₄	8,0 M		-3,86	88,00
H ₂ SO ₄	7,7 M		-3,70	88,00
H ₂ SO ₄	7,5 M		-3,61	102,66
H ₂ SO ₄	7,5 M		-3,61	100,46
H ₂ SO ₄	7,0 M		-3,37	94,66
H ₂ SO ₄	6,5 M		-3,02	88,85
H ₂ SO ₄	5,5 M		-2,50	72,20
H ₂ SO ₄	4,5 M		-2,07	55,01
H ₂ SO ₄	3,5 M		-1,61	49,16
H ₂ SO ₄	2,5 M		-1,12	53,30
H ₂ SO ₄	1,5 M		-0,56	52,60
HCl	1 M	0,00		53,30
HCl	0,5 M	0,50		53,30
HCl	10 ⁻¹ M	1,00		53,30
HCl	7,5 X 10 ⁻² M	1,25		51,50
HCl	5 X 10 ⁻² M	1,50		47,90
HCl	2,5 X 10 ⁻² M	1,75		41,60
HCl	10 ⁻² M	2,00		30,70
Formiato	5 X 10 ⁻² M	3,00		7,20
Formiato	5 X 10 ⁻² M	4,00		2,60

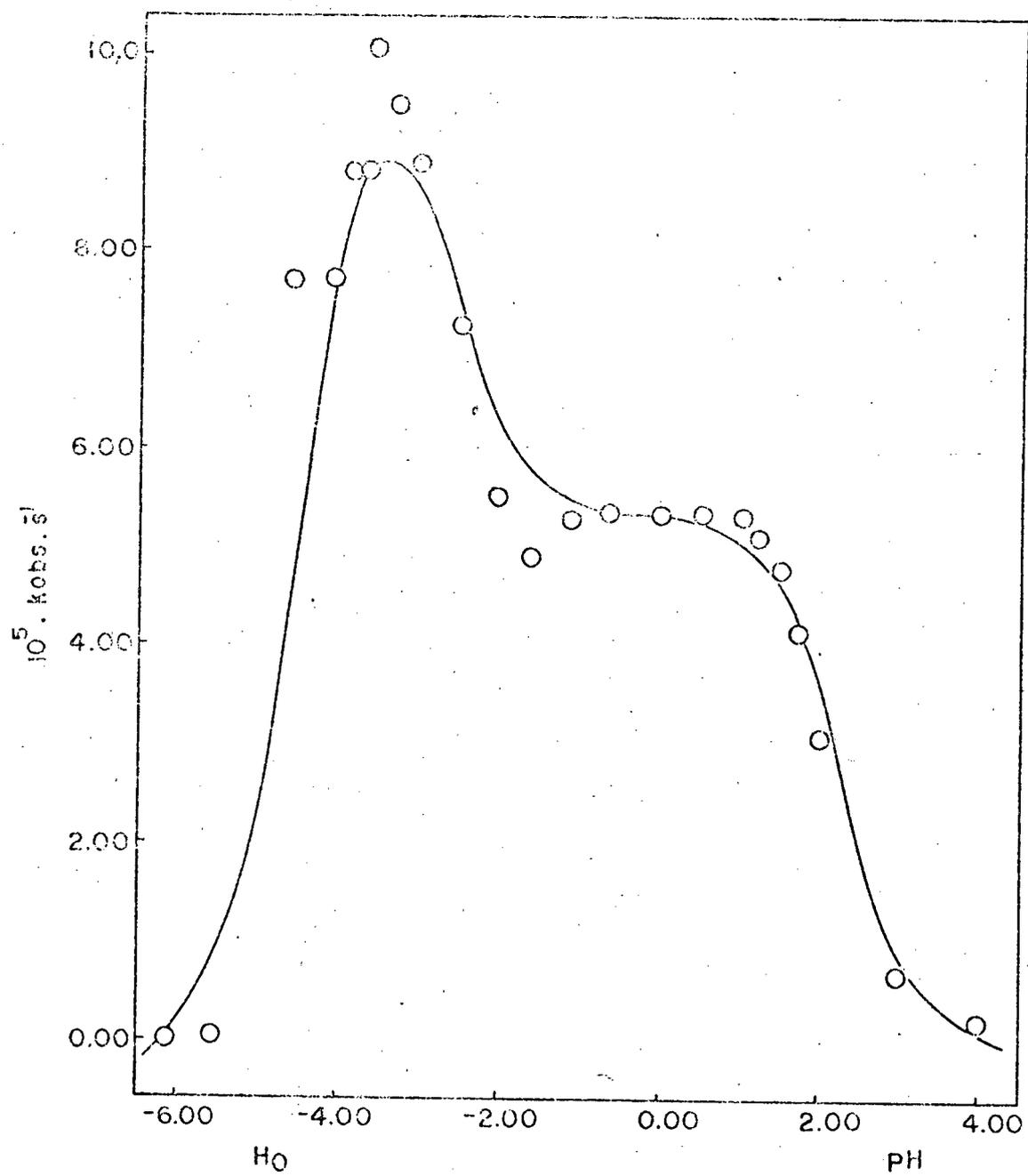


FIGURA 23 - Perfil de pH do glicilditiocarbamato de sódio.

Considerando que dependendo da faixa de acidez estudada existem em solução o ácido conjugado AH_2 , o ácido livre AH ou o ânion A , a concentração total do substrato A_t no tempo t será(30):

$$(A_t) = (AH_2) + (AH) + (A) \quad (30)$$

Se consideramos que a decomposição acontece via ácido livre, o esquema 29 conduz às equações 31 - 33.

$$\frac{dP}{dt} = k_{obs} (A_t) = \frac{d(AH)}{dt} = k_1 (AH) \quad (31)$$

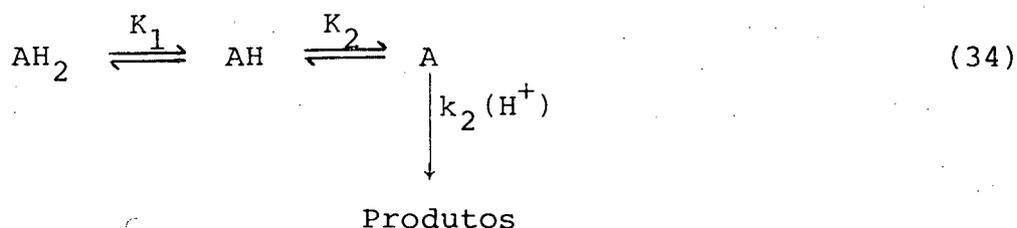
Assim:

$$k_{obs} = \frac{k_1 (AH)}{(A_t)} \quad (32)$$

$$k_{obs} = \frac{k_1}{(H^+)/K_1 + 1 + K_2/(H^+)} \quad (33)$$

Podemos determinar k_{obs} e, conhecendo os valores de pK_1 e pK_2 e, ainda, considerando o valor médio no platô igual a k_1 , podemos calcular o perfil de pH da velocidade de decomposição em meio ácido dos ditiocarbamatos estudados.

Um outro caminho para a decomposição de ditiocarbamatos e que leva ao mesmo tipo de curva, considera a espécie aniônica como sendo a principal espécie reativa. Neste caso o esquema cinético levaria a equação 34, no caso de decomposição assistida por catálise ácida específica pelo próton⁴³ (esta alternativa será discutida mais adiante).



Assim,

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{d(\text{At})}{dt} = k_2 (\text{A}) (\text{H}^+) \quad (35)$$

e,

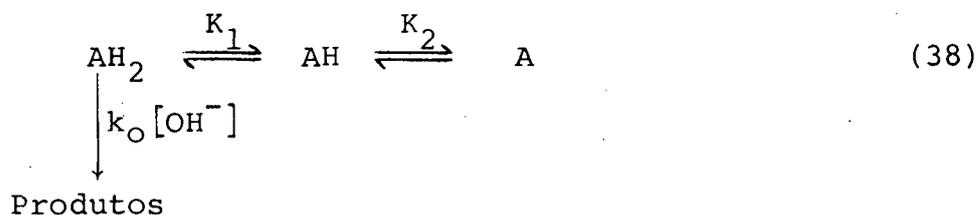
$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2 (\text{A}) (\text{H}^+)}{\text{At}} \quad (36)$$

logo,

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2 K_2}{(\text{H}^+)/K_1 + 1 + K_2/(\text{H}^+)} \quad (37)$$

Quando $(\text{H}^+)/K_1 < 1 > K_2/(\text{H}^+)$ ($\text{pH} \approx 0$) a principal espécie presente é o ácido livre AH. A altas concentrações de prótons, quando aumenta a formação do ácido conjugado AH_2 , $(\text{H}^+)/K_1$ passa a ser o termo importante e, a $\text{pH} > 1$ onde k_{obs} decresce, o termo $K_2/(\text{H}^+)$ é dominante, o que está de acordo com os dados experimentais.

Uma terceira alternativa cineticamente equivalente, considera ainda, a decomposição via forma ácida conjugada assistida por catálise básica específica, onde a equação correspondente seria:



Neste caso,

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{d(AT)}{dt} = k_O(AH_2)(OH^-) = k_{obs}(At) \quad (39)$$

Assim,

$$k_{obs} = \frac{k_O(OH^-)}{1 + K_1/(H^+) + K_2K_1/(H^+)} \quad (40)$$

Multiplicando (40) por (H^+) e dividindo por K_1 , teremos:

$$k_{obs} = \frac{k_O K_w/K_1}{(H^+)/K_1 + 1 + K_2/(H^+)} \quad (41)$$

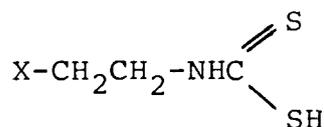
Comparando esta equação com os dados experimentais verificamos que K_1 é da ordem de 10^4 , K_w é 10^{-14} e $K_w/K_1 = 10^{-18}$. Assim, para que k_{obs} seja da ordem de 10^{-4} , como foi observado, k_O deveria ser 10^{14} , valor este que está muito acima daquele valor máximo esperado para um processo bimolecular em solução.

Os valores de k_1 , calculados da equação 33 aparecem na Tabela 12 para a série de alquilditiocarbamatos β -substituídos. Foram também incluídos o glicil e fenilditiocarbamatos.

3.3 - Constantes de Dissociação Ácida do Etilenobisditiocarbamato de Sódio

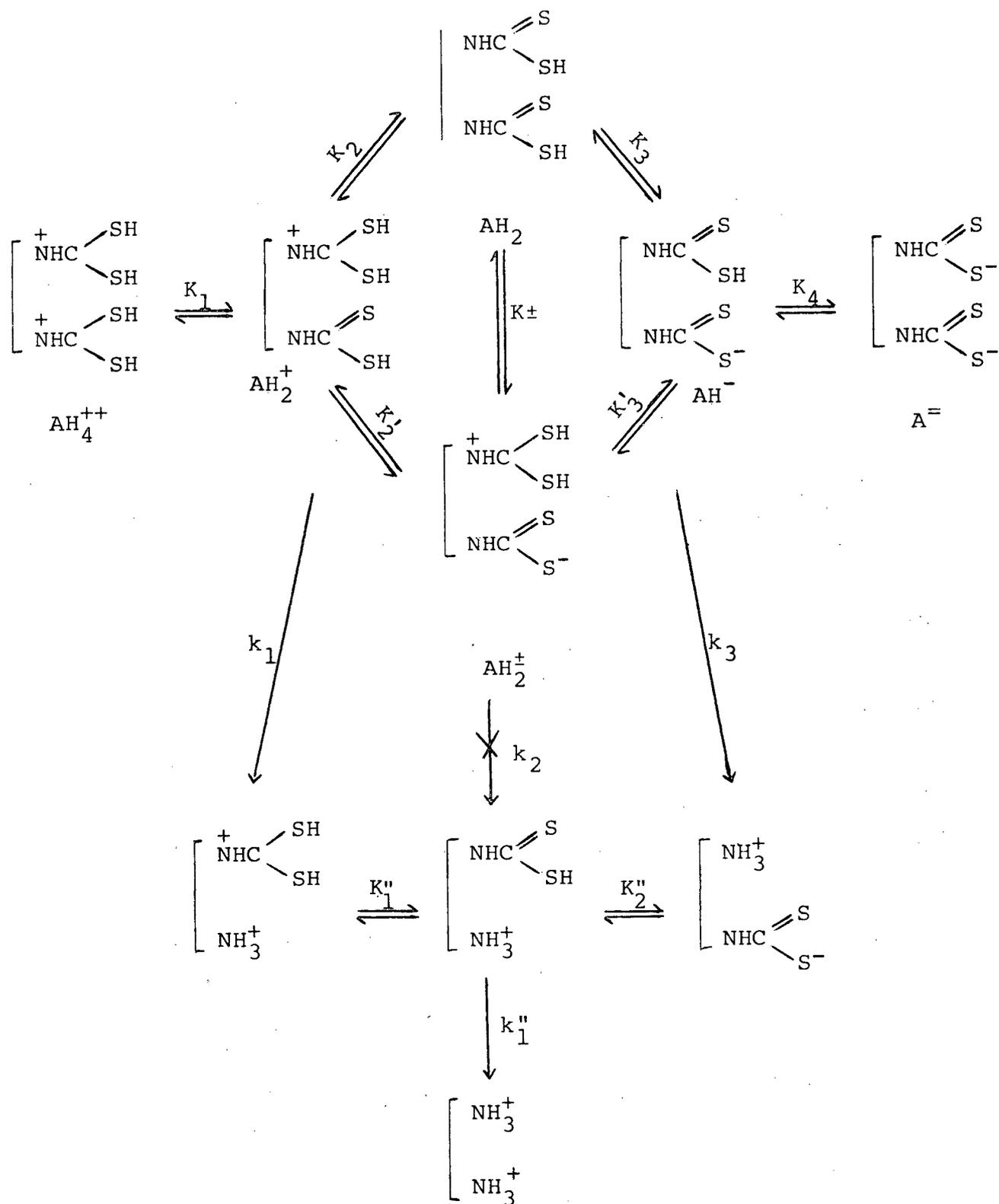
Consideraremos agora com maior detalhes as possíveis espécies em equilíbrio do etilenobisditiocarbamato de sódio em diferentes condições de acidez. Os equilíbrios (22) podem ser completados como se observa no esquema 1. A diferença consiste em considerar uma dissociação alternativa para AH_3^+ .

TABELA XII - Constantes de velocidade de primeira ordem da decomposição ácida do etilditiocarbamato β -substituídos em a gua, a 25°C. ^a



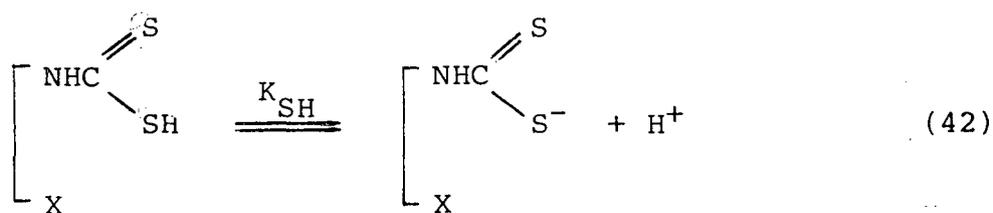
X	pK _{SH} ^b	pK _N ^c	10 ⁴ k ₁ , s ⁻¹	4 + log k ₁
NH ₃ ⁺	2,00	7,52	21,00	1,32
+ NHC $\begin{array}{l} \text{// SH} \\ \backslash \text{SH} \end{array}$	2,49	8,66	19,24	1,28
OH	2,82	9,50	15,20	1,19
OMe	2,85	9,20	20,23	1,18
NHC $\begin{array}{l} \text{// S} \\ \backslash \text{SH} \end{array}$	2,87	9,74		
(CH ₂) ₄ NHC $\begin{array}{l} \text{// S} \\ \backslash \text{SH} \end{array}$	2,90	9,84	4,00	0,60
(CH ₂) ₄ NH ₃ ⁺	2,95	9,94	3,40	0,53
H	3,05 ^d	10,58	4,16	0,62
NHC $\begin{array}{l} \text{// S} \\ \backslash \text{S}^- \end{array}$	3,15 ^e	10,50	14,2	1,15
Fenil	3,49 ^d	4,63 ^e	5100	3,71

a) Foi também agregado o fenilditiocarbamato; b) Constantes calculadas segundo Tabela 13 e Figura 24, exceto quando se indica; c) Constantes calculadas segundo Tabela 16 e Figura 27, exceto quando se indica; d) Referência 20; e) Valor experimental



ESQUEMA 1

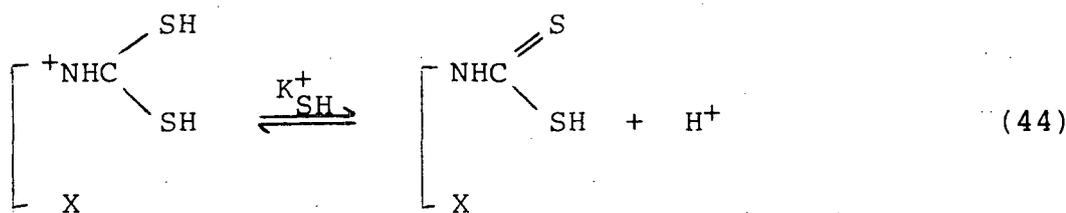
As constantes de K_1 e K_4 foram medidas espectrofotometricamente sendo $pK_1 = -4,71$ e $pK_4 = 3,15$. A ionização de AH_4^{++} deve ser corrigida estatisticamente devido à presença de dois grupos idênticos que se ionizam, sendo então o valor da constante microscópica $pK_1 = -5,0$. Na tabela 13 aparecem os valores de pK_{SH} para uma série de ácidos ditiocarbâmicos ($X = H, OH, OMe, NH_3^+$) (Figura 24, Tabela 13). A dissociação da equação 42 segue a relação (43).



$$pK_{SH} = -1,81 \sigma_I + 3,18 \quad (43)$$

($r = 0,96$)

Dos valores de pK_{SH} calculados cineticamente foram obtidas as constantes de substituição σ_I para os grupos $\text{NHC} \begin{array}{l} \text{=} \text{S} \\ \text{---} \text{S}^- \end{array}$ (CH_2)₄NH₃⁺ e (CH_2)₄NHCS₂H. Estes valores correlacionam linearmente com as constantes de dissociação ácida dos respectivos ácidos conjugados dos ditiocarbamatos (44). A correlação é dada pela equação 45 (Tabela 14, Figura 25).



$$pK_{SH}^+ = -2,52 \sigma_I - 4,03 \quad (45)$$

($r = 0,98$)

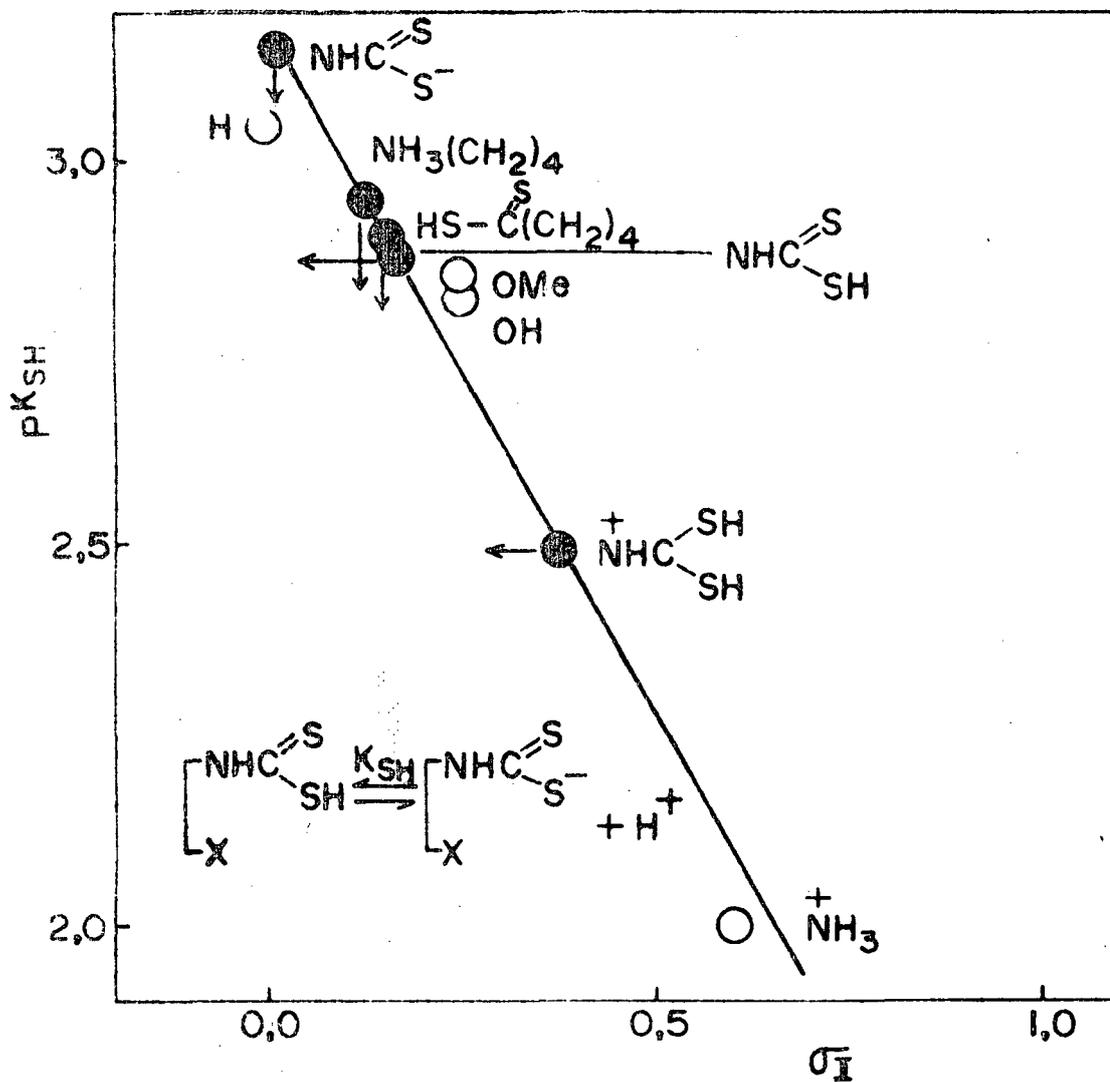
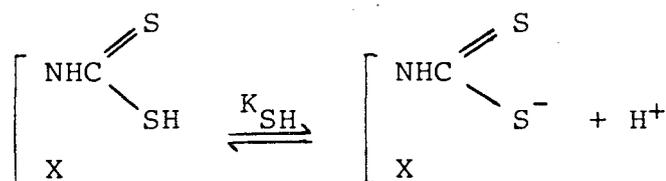


FIGURA 24 - Relação linear de energia livre da dissociação de ácidos etilditiocarbâmicos β -substituídos (0). Os círculos cheios indicam valores extrapolados da linha de regressão, assinalados pelas setas.

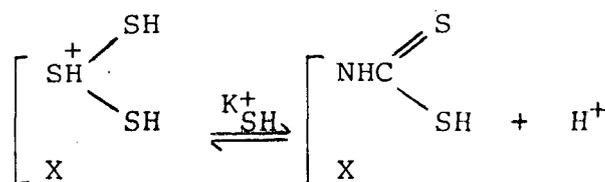
TABELA XIII - Relação linear de energia livre para a dissociação de ácidos etilditiocarbâmicos β -substituídos em água, a 25°C.



X	$\text{pK}_{\text{SH}}^{\text{a}}$	$\sigma_{\text{I}}^{\text{b}}$
NH_3^+	2,00	0,60
+ $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{NHC} \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{array}$	2,49 ^d	0,38 ^c
OH	2,82	0,25
MeO	2,85	0,25
$\begin{array}{c} \text{NHC}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{SH}^- \end{array}$	2,87 ^g	0,17 ^g
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{HSCNH}(\text{CH}_2)_4 \end{array}$	2,90	0,15 ^d
+ $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4$	2,95	0,13 ^h
H	3,05 ^e	0
$\begin{array}{c} \text{NHC}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{S}^- \end{array}$	3,15 ^f	0,02 ^d

a) Calculados dos perfis de pH neste trabalho, exceto quando se indica; b) Calculados para a série SCH_2COOH (M. Charton, J.Org. Chem, 29, 1222 (1964)), exceto quando se indica; c) Calculados do plote de pK_{SH}^+ versus σ_{I} , neste trabalho; d) Calculados do plote de pK_{SH} versus σ_{I} , neste trabalho; e) Ver referência 20; f) Calculados por titulação, neste trabalho; g) Para o cálculo destes valores ver texto; h) Extrapolado da relação pK_{N} versus σ_{I} , neste trabalho.

TABELA XIV - Relação linear de energia livre para a dissociação do ácido conjugado de ácidos etilditiocarbâmicos β -substituídos em água, a 25°C.



X	pK_{SH}^+ ^a	σ_{I} ^b
NH_3^+	-5,60	0,60
$\begin{array}{c} \text{SH} \\ / \\ \text{NHC}^+ \\ \backslash \\ \text{SH} \end{array}$	-5,00 ^f	0,38
OH	-4,65	0,25
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{HSCNH}(\text{CH}_2)_4 \end{array}$	-4,51	0,15 ^d
MeO	-4,50	0,25
$\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_4$	-4,30	0,13 ^h
H	-4,10 ^e	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{NHC} \\ \backslash \\ \text{SH} \end{array}$	-4,46 ^g	0,17 ^g
$\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{NHC} \\ \backslash \\ \text{S}^- \end{array}$	-4,08 ^c	0,02 ^d

a) Calculados dos perfis de pH neste trabalho, exceto quando se indica; b) Calculados para a série X-CH₂COOH (M. Charton, J.Org.Chem., 29, 1222 (1964)), exceto quando se indica; c) Calculado do plote de pK_{SH}^+ versus σ_{I} neste trabalho; d) Calculado do plote pK_{SH} versus σ_{I} neste trabalho; e) Ver referência 20; f) Calculado por titulação neste trabalho; g) Para o cálculo destes valores ver texto; h) extrapolado da relação pK_{N} versus σ_{I} neste trabalho.

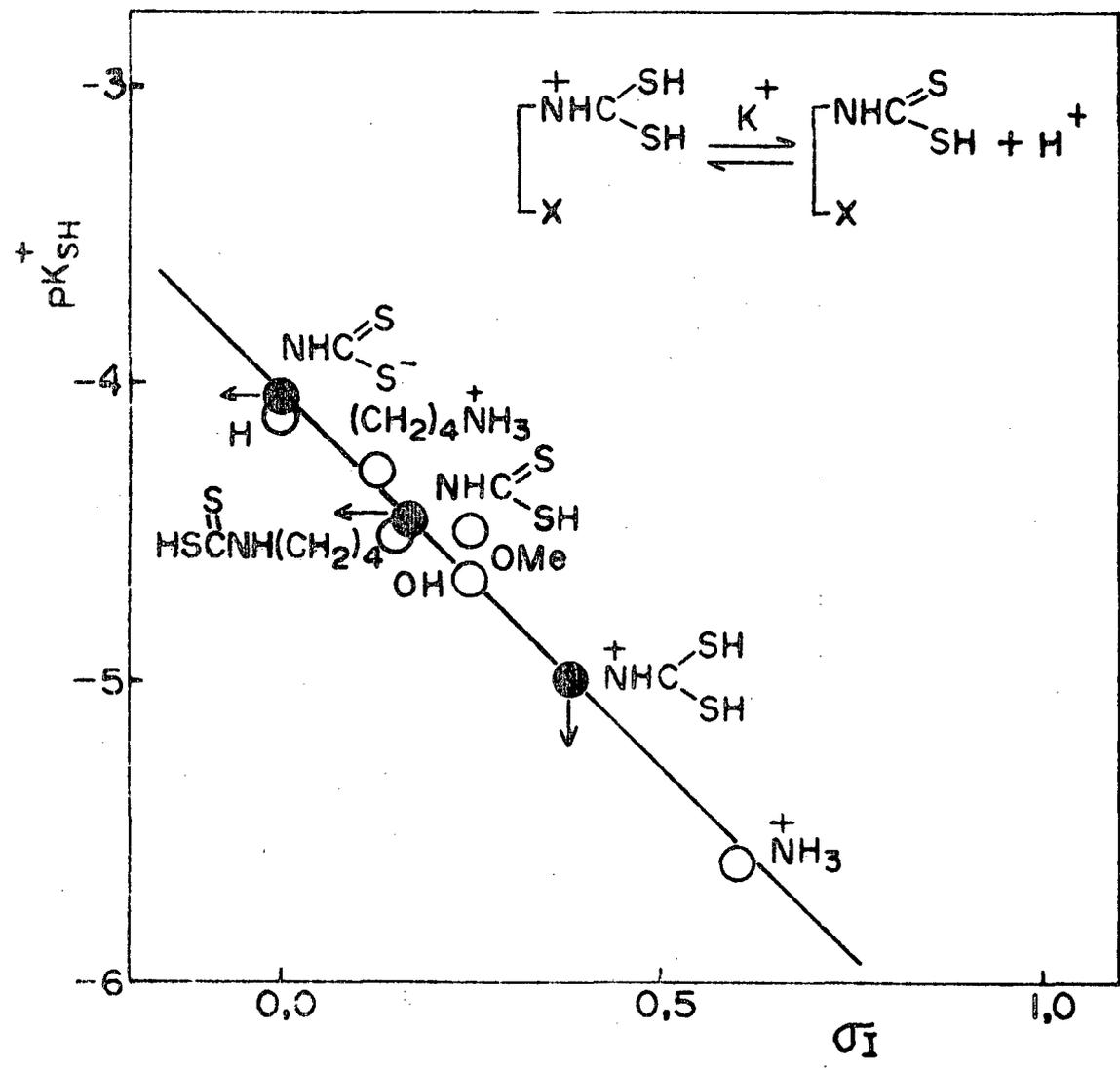
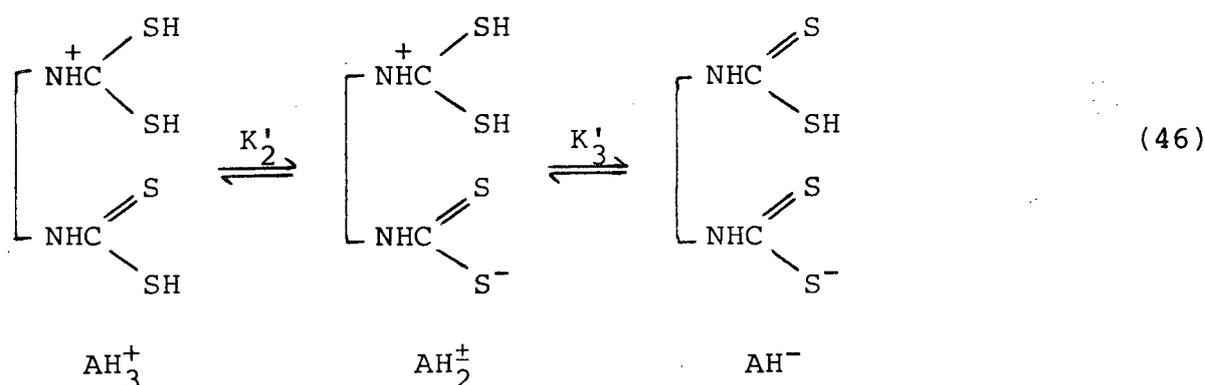


FIGURA 25 - Relação linear de energia livre da dissociação dos ácidos conjugados de ácidos etilditiocarbâmicos β-substituídos (0). Os círculos cheios indicam valores extrapolados da linha de regressão, assinalados pelas setas.

Destas relações puderam ser estimados os pK 's para as espécies AH_3^+ e AH_2^+ segundo os equilíbrios (46),



sendo,

$$pK'_2 = 2,49 \quad \text{e} \quad pK'_3 = -4,08 \quad (47)$$

O cálculo das constantes K_2 e K_3 pode ser feito através das seguintes considerações. Do esquema 1 é facilmente demonstrável que:

$$\frac{K'_2}{K_2} = K^\pm \quad ; \quad \frac{K_3}{K'_3} = K^\pm \quad (48)$$

de onde:

$$pK'_2 + pK'_3 = pK_2 + pK_3 \quad (49)$$

como a soma do primeiro membro já foi calculada ($2,49 - 4,08 = -1,59$) e a soma do segundo membro é igual a soma de (43) e (45).

$$pK_2 + pK_3 = -4,33 \sigma_I - 0,85 \quad (50)$$

podemos calcular $\sigma_I = 0,17$ para o grupo $\text{NHC} \begin{array}{l} \text{S} \\ || \\ \text{SH} \end{array}$ e das correlações

(48) e (49), $pK_2 = -4,46$ e $pK_3 = 2,87$. Este último é o valor da micro-constante correspondente à dissociação de um grupo $\text{NHC} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SH} \end{array}$.

Finalmente das relações (48) podemos calcular $pK_{\pm} = 6,95$ porque

$$pK_2' - pK_2 = pK_3 - pK_3' \quad (51)$$

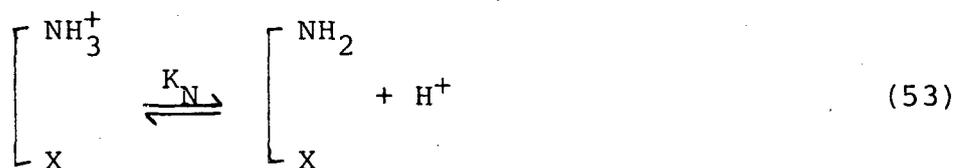
Na figura 26 aparecem as diferenças de energia livre em unidades de pK para as diferentes espécies, segundo os cálculos acima expostos.

As constantes de dissociação de etilamônio β -substituídos (pK_N), seguem uma relação linear de energia livre conforme a equação 52. Relação esta, que foi encontrada usando para σ_I

$$pK_N = -5,11 \sigma_I + 10,61 \quad (52)$$

$(r = 0,995)$

os valores correspondentes aos substituintes OH, OMe, H e NH_3^+ (Tabela 15, Figura 27). Com estes dados foi possível extrapolar os valores de pK_N para as aminas primárias com diferentes grupos ditio carbâmicos em posição β , usando para isto, os valores de σ_I destes substituintes encontrados anteriormente. O valor da pendente $\rho_I = -5,11$ para a série (53) pode ser comparado com o valor de $\rho_I = -8,6$ para trifluorometilamônios e cianometilamônios substituídos ⁴⁴. E



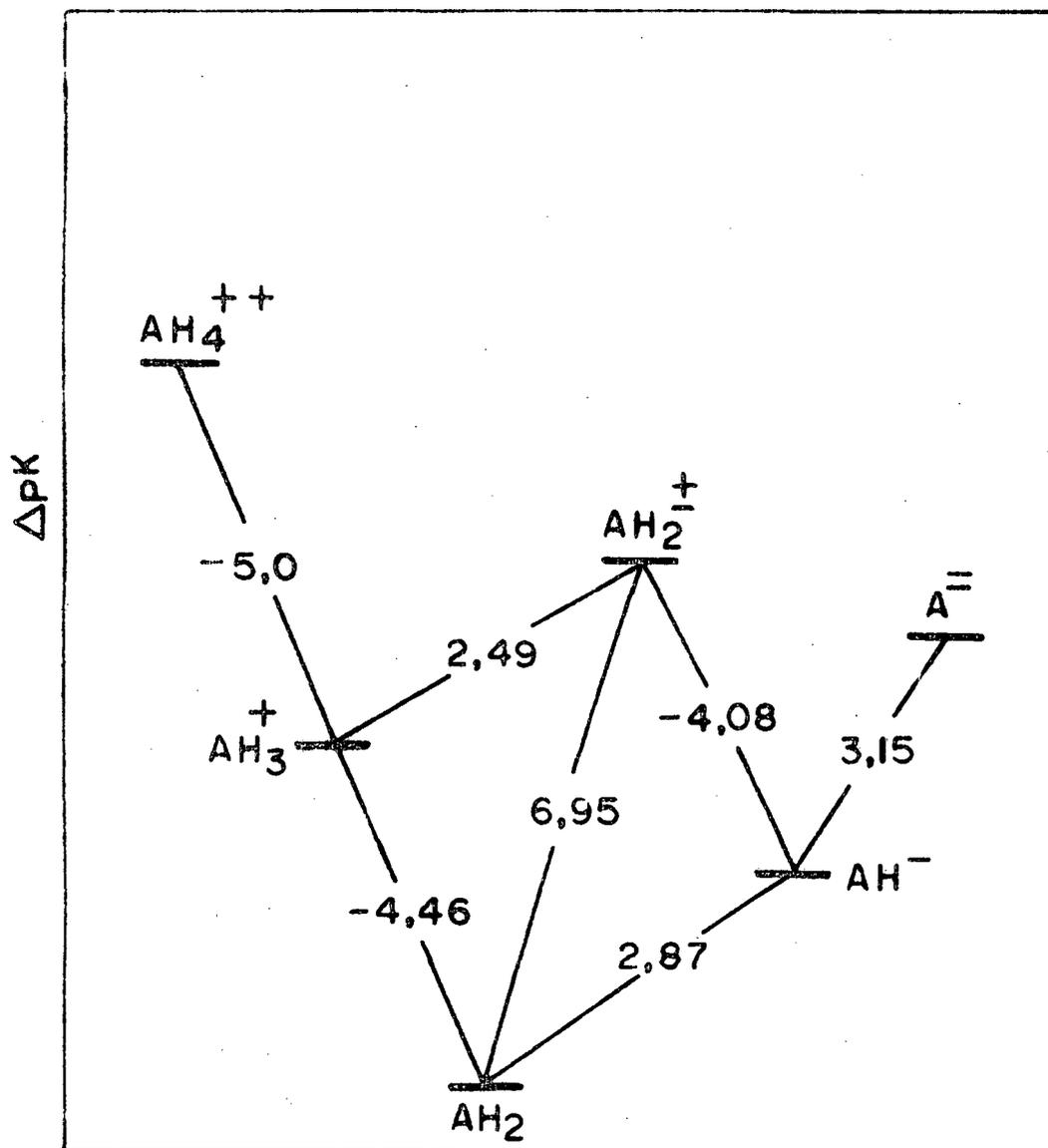


FIGURA 26 - Variação de energia livre em unidades de ΔpK das diferentes espécies geradas na dissociação do etileno-bis-ditiocarbamato em função da acidez (ver esquema I).

TABELA XV - Relação linear de energia livre para a dissociação de e tilamônios β -substituídos em água, a 25°C.

X	pK_N	σ_I
NH_3^+	7,52 ^a	0,60 ^b
$\begin{array}{l} + \\ NHC \begin{array}{l} / SH \\ \backslash SH \end{array} \end{array}$	8,66 ^f	0,38 ^c
OH	9,50 ^a	0,25 ^b
OMe	9,20 ^a	0,25 ^b
$\begin{array}{l} NHC \begin{array}{l} = S \\ \backslash SH \end{array} \end{array}$	9,74 ^f	0,17 ^g
$\begin{array}{c} S \\ \\ HSCNH(CH_2)_4 \end{array}$	9,84 ^f	0,15 ^d
$NH_3^+(CH_2)_4$	9,94 ^e	0,13 ^f
$\begin{array}{l} NHC \begin{array}{l} = S \\ \backslash S^- \end{array} \end{array}$	10,50 ^f	0,02 ^d
H	10,58 ^a	0 ^b

a) Ver referência 46; b) Calculados para a série X-CH₂COOH (M. Charton, J. Org. Chem., 29, 1222 (1964)); c) Calculado do plote de pK_{SH^+} versus σ_I neste trabalho; d) Calculado do plote de pK_{SH} versus σ_I neste trabalho; e) Extrapolado do plote de $pK_{NH_3^+(CH_2)_nNH_3^+}$ versus n (Figura 28); f) Extrapolado da relação pK_N versus σ_I neste trabalho; g) Para o cálculo deste valor ver texto.

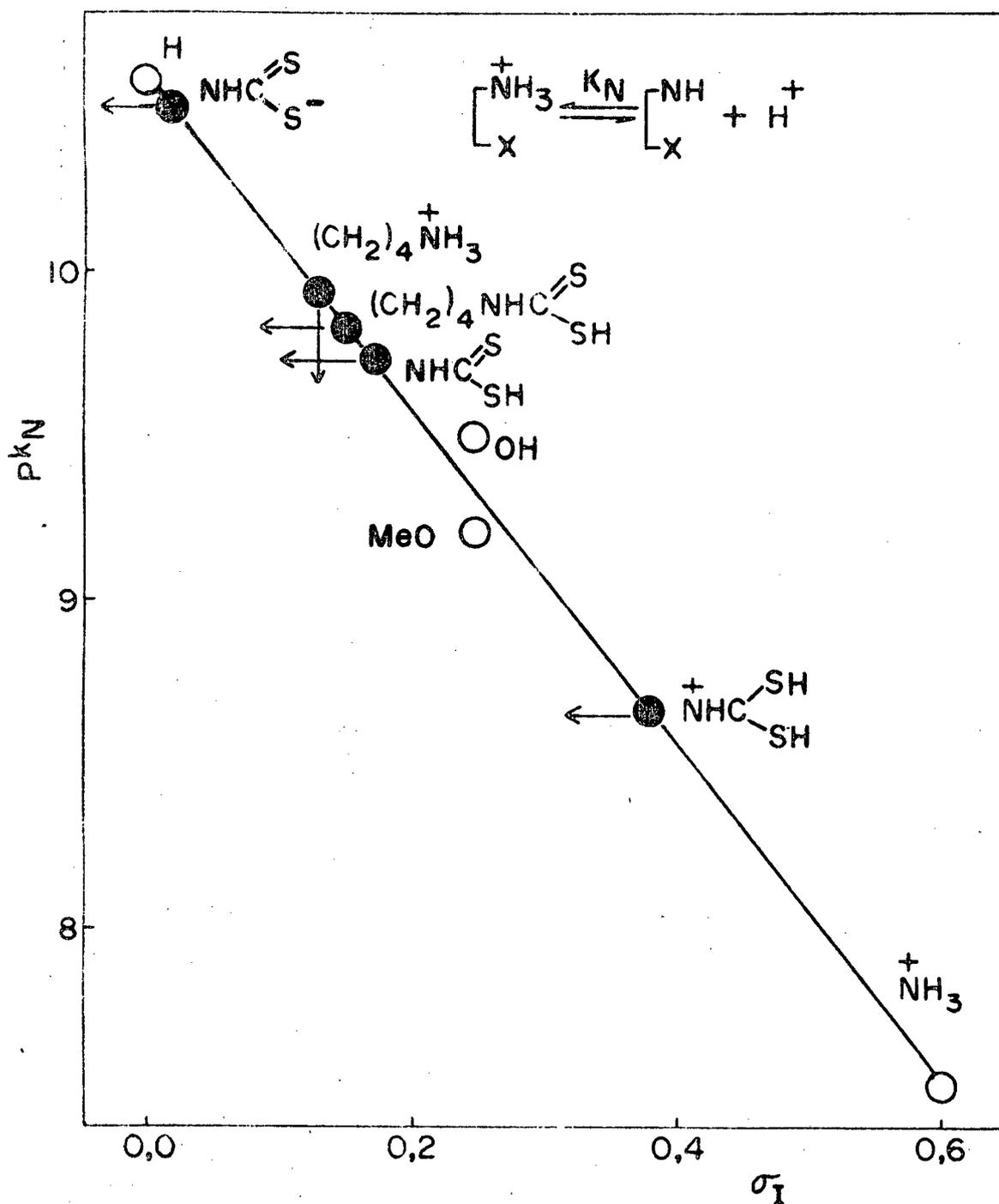


FIGURA 27 - Relação linear de energia livre da dissociação de etilamônios β -substituídos (0). Os círculos cheios indicam valores extrapolados da linha de regressão, assinalados pelas setas.

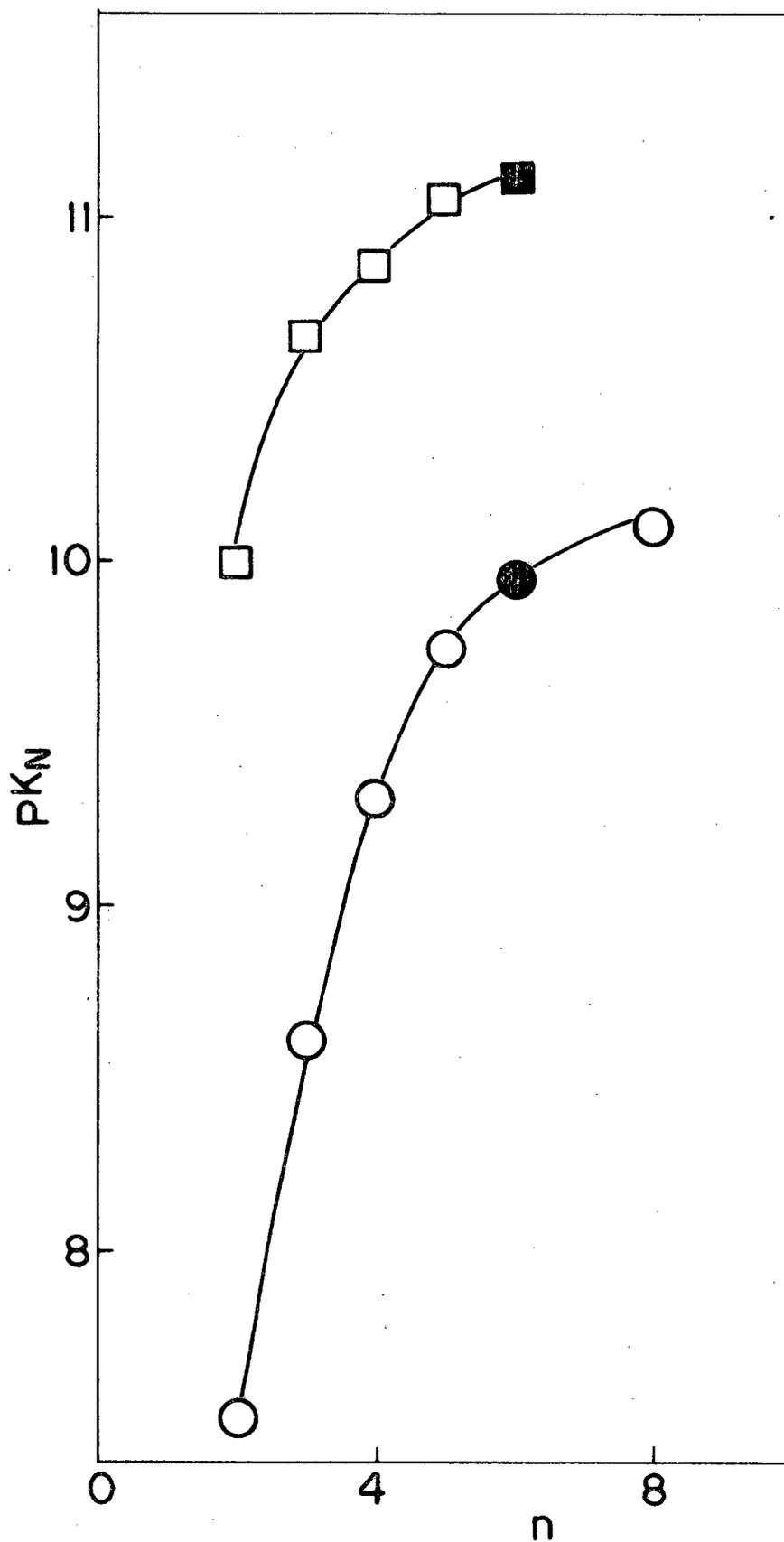


FIGURA 28 - Plote de $pK_{NH_3^+} (CH_2)_n NH_3^+$ versus n.
 Símbolos cheios: valores extrapolados
 $NH_2-(CH_2)_n NH_3^+$ (□)
 $NH_3^+-(CH_2)_n -NH_3^+$ (○)

xiste uma relação similar para aminas terciárias onde $\rho_I = -9,3$. Isto supõe um fator de atenuação ao redor de 0,57. Valores de 0,45⁴⁵ tem sido calculados para atenuação por pontes mitilênicas.

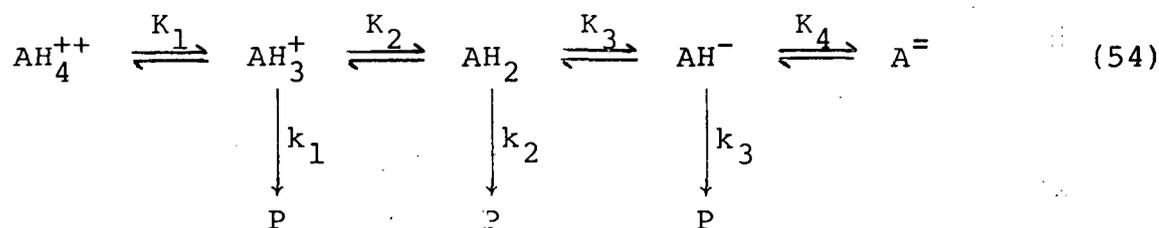
3.4 - Perfil de pH do Etilenobisditiocarbamato de Sódio

O etilenobisditiocarbamato de sódio apresenta um perfil de pH particularmente interessante, como consequência da presença de dois grupos ditiocarbâmicos (Tabela 16, Figura 29).

Baseado no estudo da decomposição dos ditiocarbamatos monossustituídos, pode-se propor um esquema cinético para a decomposição do etilenobisditiocarbamato de sódio (Esquema 1).

As possíveis espécies em equilíbrio, dependem da concentração de prótons.

Assumindo que, neste esquema, as espécies reativas são três: monoprotionada, ácido livre e monoânion e, chamando cada uma destas espécies de AH_4^{++} , AH_3^+ e AH_2 e AH^- , respectivamente, o esquema cinético nos levaria à equação 54, onde AH_2 pode representar quaisquer



das espécies AH_2 ou AH_3^+ e K_2 e K_3 podem ser substituídos por K_2' ou K_3' no esquema 1. Assim, as concentrações total no tempo t, será:

$$(At) = (AH_4^{++}) + (AH_3^+) + (AH_2) + (AH^-) + (A^-) \quad (55)$$

TABELA XVI - Decomposição do etilenobisditiocarbamato de sódio em água, a 25°C.

TAMPÃO	H ₂ O	pH	10 ⁴ k _{obs} , s ⁻¹	5 + log k _{obs}
H ₂ SO ₄	10 M	-4,92	11,40	2,056
H ₂ SO ₄	9 M	-4,38	16,38	2,214
H ₂ SO ₄	8,5 M	-4,11	17,49	2,243
H ₂ SO ₄	8 M	-3,86	19,24	2,284
H ₂ SO ₄	6,5 M	-3,02	19,24	2,284
H ₂ SO ₄	4,5 M	-2,07	19,24	2,284
H ₂ SO ₄	3,5 M	-1,61	19,24	2,284
HCl	4,5 M	-1,59	19,63	2,270
H ₂ SO ₄	2,5 M	-1,12	16,26	2,211
H ₂ SO ₄	2 M	-0,85	16,49	2,217
HCl	2 M	-0,67	16,74	2,223
H ₂ SO ₄	1 M	-0,25	16,04	2,205
HCl	1 M	0	15,00	2,176
HCl	0,75 M	0,25	13,40	2,127
HCl	0,5 M	0,50	13,30	2,123
Tricloroacetato	0,2 M	0,65	17,70	2,247
Tricloroacetato	0,4 M	0,65	18,00	2,255
Tricloroacetato	0,6 M	0,65	17,90	2,252
Tricloroacetato	0,8 M	0,65	18,10	2,257
HCl	0,1 M	1,00	14,20	2,152
HCl	0,1 M	1,00	14,25	2,153
HCl	0,075 M	1,25	12,10	2,082
HCl	0,05 M	1,50	13,74	2,137
HCl	0,05 M	1,50	13,72	2,137
HCl	0,025 M	1,75	12,83	2,108
Piruvato	5 X 10 ⁻³ M	2,25	13,71 (6,40) ^a	2,137 (1,806) ^b
Piruvato	5 X 10 ⁻³ M	2,50	13,00 (6,30)	2,117 (1,799)
Piruvato	5 X 10 ⁻³ M	2,75	10,70 (3,03)	2,029 (1,481)
Piruvato	5 X 10 ⁻³ M	3,00	9,40 (2,20) ^a	1,973 (1,342) ^b
Formiato	0,2 M	3,11	4,62	1,664
Formiato	0,4 M	3,11	4,60	1,662
Formiato	0,6 M	3,11	4,65	1,667

(Continuação da TABELA XVI)

TAMPÃO		H ₀	pH	10 ⁴ k _{obs} , s ⁻¹	5 + log k _{obs}
Formiato	0,8 M		3,11	4,64	1,666
Formiato	5 X 10 ⁻³ M		3,25	8,70 (1,90)	1,930 (1,278)
Formiato	5 X 10 ⁻³ M		3,50	6,11 (1,35)	1,786 (1,130)
Formiato	5 X 10 ⁻³ M		3,75	3,87 (1,35)	1,587 (1,130)
Acetato	10 ⁻² M		4,00	3,41 (0,62)	1,532 (0,792)
Acetato	10 ⁻² M		4,25	1,89 (0,59)	1,276 (0,770)
Acetato	10 ⁻² M		4,31	0,68	0,832
Acetato	10 ⁻² M		4,50	0,92	0,963
Acetato	10 ⁻² M		4,75	0,32	0,505

a) Plotes bifásicos, k₁ (k₂)b) Plotes bifásicos, 5 + log k₁ (5 + log k₂)

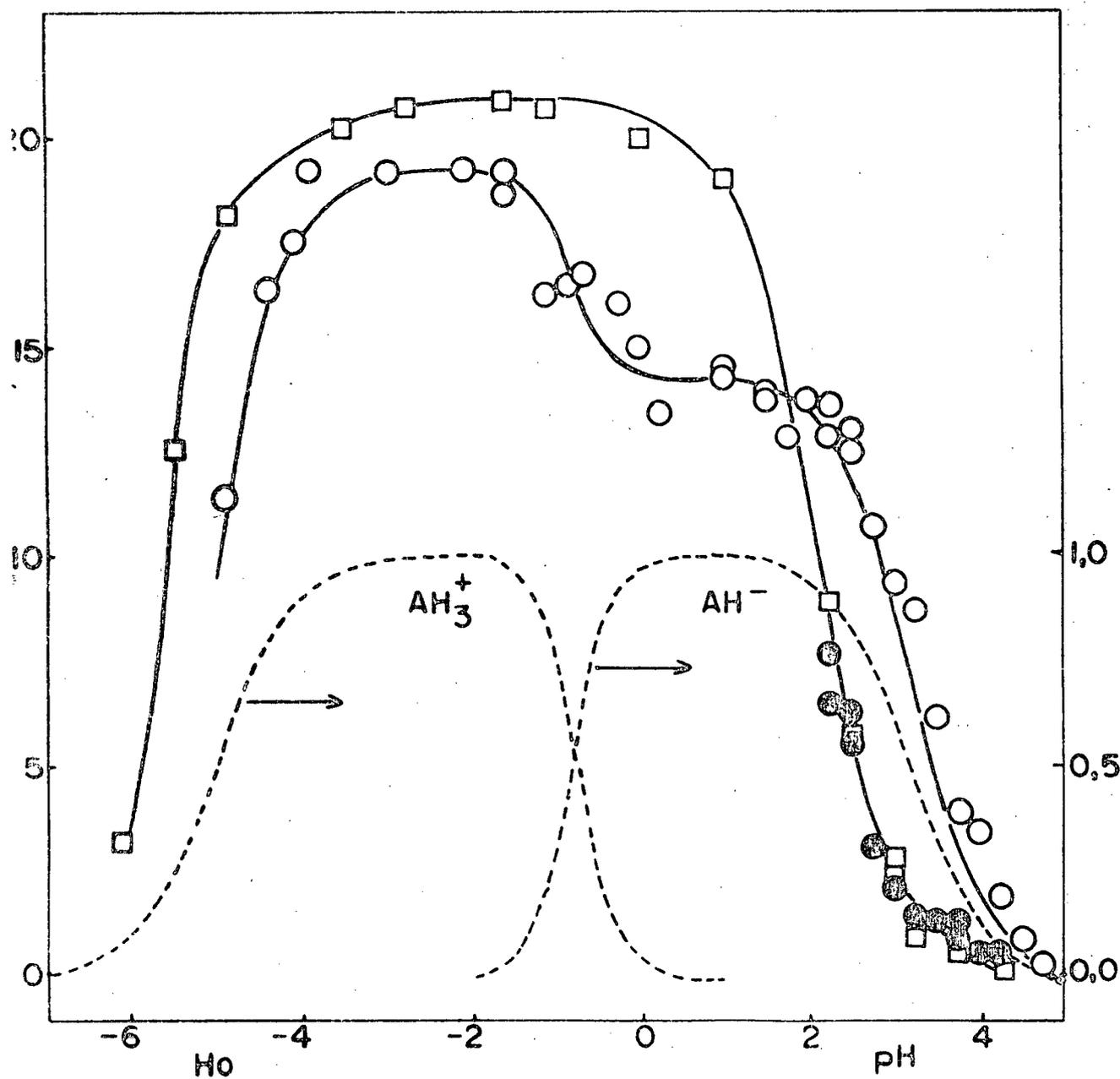


FIGURA 29 - Decomposição ácida do 2-amônio-(□) e etilenobisditiocarbamato (○, ●), a 25°C. As linhas pontilhadas correspondem às espécies ácido conjugado monoprotonado (AH_3^+) e monoânion (AH^-) do etilenobisditiocarbamato, calculadas com os valores de $pK_1 = -5,0$, $pK_2' = 2,49$, $pK_3' = -4,08$, $pK_4 = 3,15$.

A velocidade de decomposição pode ser expressa como:

$$-\frac{d(AT)}{dt} = \frac{dP}{dt} = k_{\text{obs}} (At) \quad (56)$$

ou também,

$$-\frac{d(AT)}{dt} = k_1(AH_3) + k_2(AH_2) + k_3(AH) = k_{\text{obs}} (AT) \quad (57)$$

de onde

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1(AH_3)}{(At)} + \frac{k_2(AH_2)}{(At)} + \frac{k_3(AH)}{(At)} \quad (58)$$

e substituindo as frações molares das equações 24 - 26,

$$k_{\text{obs}} = k_1 \left(\frac{K_1 H^3}{H^4 + K_1 H^3 + K_1 K_2 H^2 + K_1 K_2 K_3 H + K_1 K_2 K_3 K_4} \right) +$$

$$k_2 \left(\frac{K_1 K_2 H^2}{H^4 + K_1 H^3 + K_1 K_2 H^2 + K_1 K_2 K_3 H + K_1 K_2 K_3 K_4} \right) +$$

$$k_3 \left(\frac{K_1 K_2 K_3 H}{H^4 + K_1 H^3 + K_1 K_2 H^2 + K_1 K_2 K_3 H + K_1 K_2 K_3 K_4} \right) \quad (59)$$

É interessante notar que no perfil de pH do etileno bisditiocarbamato de sódio, a valores de pH maiores que 2, a cinética de decomposição apresenta um plote bifásico (Figura 10) indicando que a saída do segundo grupo ditiocarbâmico acontece mais lentamente do que a do primeiro. Comparando estes valores com aqueles correspondentes para o amonioetilditiocarbamato de sódio, que é o produto inicial após a saída do primeiro grupo ditiocarbâmico, verificamos que nesta faixa de acidez as velocidades de saída do 2º

grupo do EBCNa e da decomposição do amonioetilditiocarbamato são iguais (Figura 29).

Estes resultados indicam que na decomposição pK'_2 e pK'_3 do etilenobisditiocarbamato de sódio a saída do 2º grupo acaba-se tornando mais rápida relativamente ao 1º grupo a $pH > 2$.

Os valores de k_1 e k_3 foram estimados dos valores experimentais de k_{obs} a $pH \approx 2$ onde as espécies AH e AH_3^+ existem predominantemente (Figura 28) e considerando somente pK'_2 e pK'_3 . Os valores alternativos de pK_2 e pK_3 conduzem a frações molares incompatíveis com o perfil encontrado (Figura 30).

O perfil de pH é resultante das contribuições cinéticas das espécies AH_3^+ e AH^- . A reatividade destas espécies varia em tanto como consequência do efeito indutivo do segundo grupo ditiocarbâmico, dependendo de sua carga. As constantes de dissociação e os valores das constantes de primeira ordem calculadas para cada espécie aparecem na Tabela 17. A linha contínua teórica do perfil da figura 29 foi calculada usando estes valores.

3.5 - Mecanismos de Decomposição de Alquilditiocarbamatos β -Substituídos

Três rotas mecanísticas parecem ser as mais razoáveis na decomposição dos ditiocarbamatos (Esquema 2). Na primeira o ânion A^- é protonado numa primeira etapa no nitrogênio para formar um zwitterion, que se decompõe a produtos. A transferência lenta do próton não é considerada porque catálise ácida geral não foi detectada nestes compostos. A expressão da velocidade pode ser expressa então segundo (60), onde K'_N é a constante de dissociação ácida do nitrogênio amônio no zwitterion A^\pm . É de esperar que a sensibilidade (ρ_N)

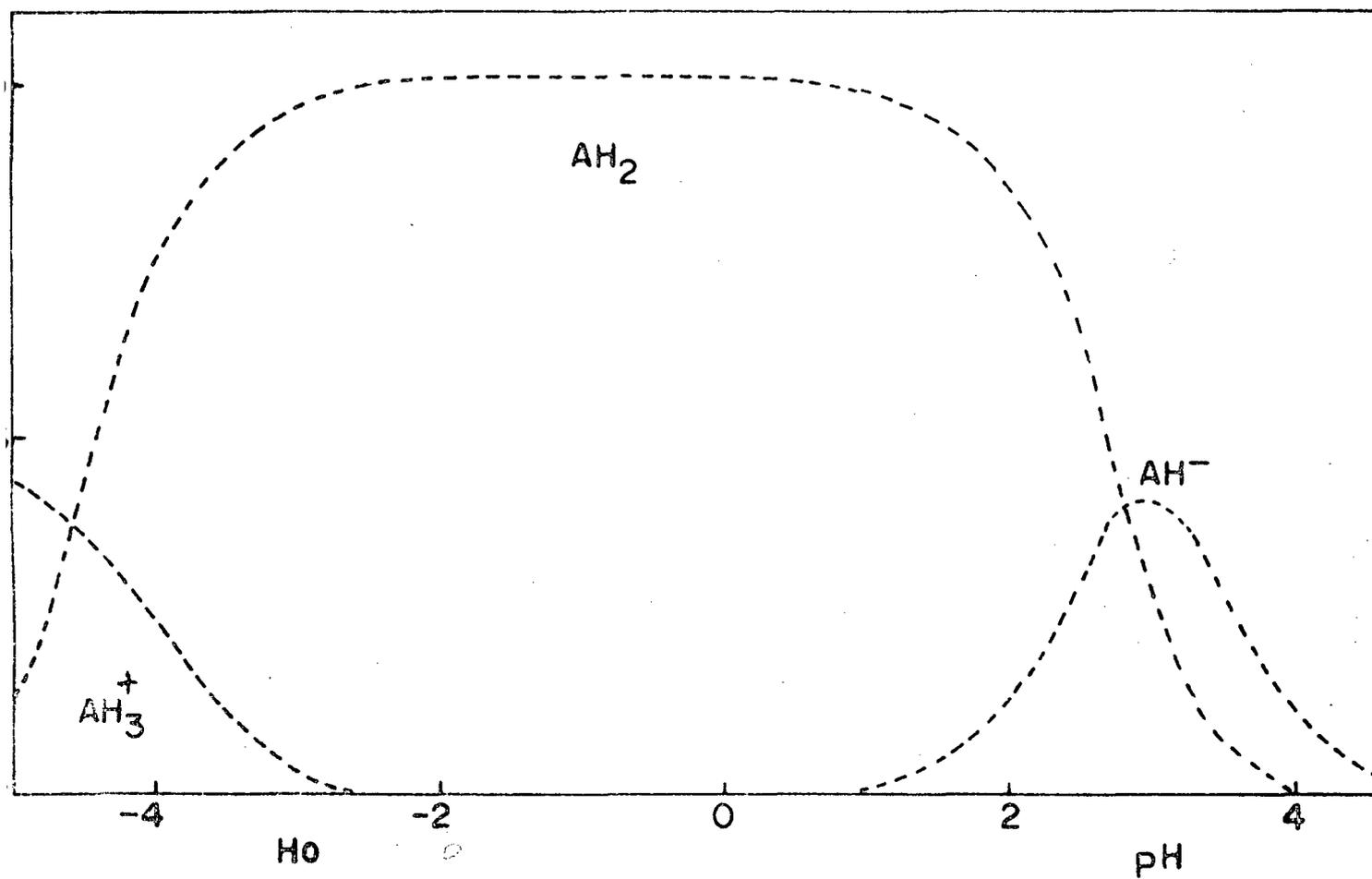


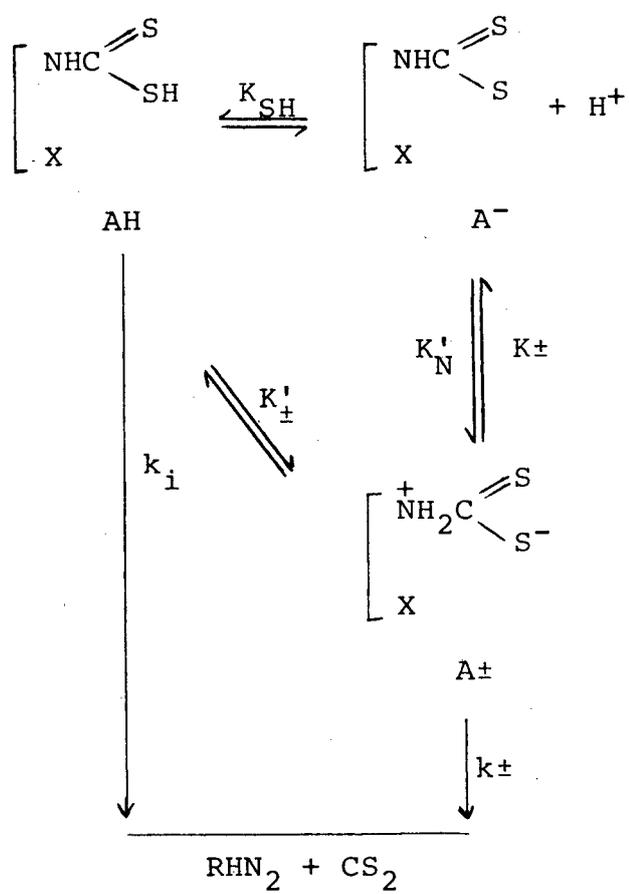
FIGURA 30 - Fração molar das espécies AH_3^+ , AH_2 e AH^- do etilbisdiurea calculada com $pK_2 = -4,46$ e $pK_3 = 2,87$.

TABELA XVII - Constantes de dissociação e de velocidade de primeira ordem da decomposição ácida do etilenobisditiocarbamato de sódio em água, a 25°C. ^a

pK_1	pK'_2	pK'_3	pK_4
-4,71	2,49	-4,08	3,15

$10^4 k_1, s^{-1}$	k_2	$10^4 k_3, s^{-1}$
19,24	-	14,20

a) Ver esquema 1



ESQUEMA 2

de pK'_N com os substituintes X's seja similar à equação 52, exceto o termo livre.

$$vel = k_{\pm}(AH_{\pm}) = k_{\pm}(K_{SH}/K'_N)(AH) \quad (60)$$

O log da constante de primeira ordem, k_1 , determinada dos perfis de pH (equação 33) seria igual, então a (61). Por outro lado a dependência de $\log k_{\pm}$ com pK'_N ($-\delta \log k_{\pm}/\delta pK'_N = \beta_{lg}$) con-

$$\log k_1 = \log k_{\pm} + pK'_N - pK_{SH} \quad (61)$$

duz à expressão 62, onde $\log G$ é uma constante.

$$\log k_1 = \log G + (1 - \beta_{lg})pK'_N - pK_{SH} \quad (62)$$

Substituindo pK'_N e pK_{SH} segundo (43) e (52) obtemos a equação 63 em função de pK_{SH} . A reta que esta equação representa

$$\log k_1 = |(1 - \beta_{lg}) \rho_N / \rho_{SH} - 1| pK_{SH} + \text{constantes} \quad (63)$$

tem uma pendente igual a:

$$|(1 - \beta_{lg}) \rho_N / \rho_{SH} - 1|$$

Considerando os valores de $\rho_N = -5,11$, $\rho_{SH} = -1,81$ e o valor experimental da pendente igual a $-0,17$, $\beta_{nuc} = 1 - \beta_{lg} = 0,29$, sendo que o valor experimental é de $0,20$ em razoável acordo com o mecanismo discutido (Figura 30). A pendente negativa também

mostra o esperado efeito Hammond quando diminui o pK_N da amina protonada que sai.

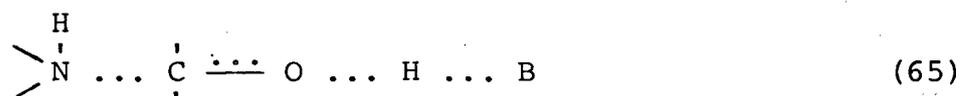
Na segunda rota do esquema 2 o zwitterion é formado por transferência intramolecular com uma constante de equilíbrio $K_{\pm}' = K_{\pm}/K_{SH}$, de modo que k_1 , estaria expresso pela equação 64 similar à equação 61, exceto pelo sinal de pK_{SH} . Esta rota deve ser

$$\log k_1 = \log k_{\pm} + pK_N' + pK_{SH} \quad (64)$$

descartada porque para satisfazer os resultados experimentais é necessário que β_{1g} seja igual a 1,42.

A menores valores de pK_{SH} (ou pK_N) é de se esperar que o mecanismo através de zwitterion seja a rota mais viável. Para grupos eletroatrantes, tais como trifluorometil e p-nitrofenilditiocarbamatos, catálise ácida geral não foi observada sendo proposto um mecanismo similar ⁴⁷.

A terceira rota no esquema 2 é um processo sincrônico de transferência de próton e ruptura da ligação N - C. Tal processo não difere fundamentalmente de outros em que a catálise é intermolecular (65) ⁴⁸.



Neste caso um próton é transferido entre o oxigênio carbonílico e uma base geral no momento em que a ligação N - C se rompe. Se a base geral for o próprio nitrogênio, o processo fica reduzido a (66), que representaria um hipotético mecanismo de de

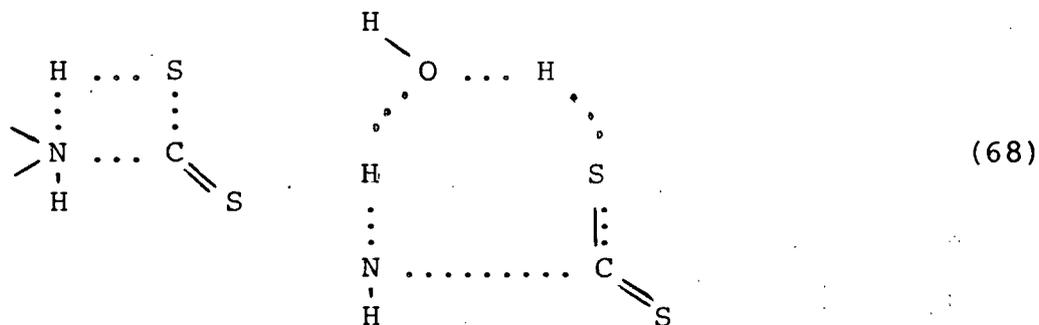
composição de um carbamato ou de um tiolcarbamato quando o oxigênio é substituído por enxôfre. Tal mecanismo não tem sido observado nestes composto. A adição que tal mecanismo exige é expressa pe



la equação de Cordes-Jenks (67)⁴⁸. Esta é uma condição de orientação do parabolóide hiperbólico que define a coordenada de reação do estado de transição⁵² na hiper-superfície, que em forma simplificada pode ser representada pelo diagrama de More O'Ferrall³³.

$$\frac{\sigma_i}{\alpha_i - \alpha_o} = \frac{pK_2 - pK_1}{\rho_1 - \rho_2} = C \quad (67)$$

O estado de transição do tipo 66 pode ser representado no caso dos ditiocarbamatos pelas estruturas 68, onde num caso é considerada uma molécula de água que possibilita mais facilmente a transferência do próton. Mas esta consideração não muda a



equação 67 somente requer que ΔS^\ddagger tenha um valor razoavelmente negativo⁵⁴.

A restrição que o sistema 68 impõe à equação 67, é que a a

cidez do catalizador seja dependente de σ_i . Neste caso eles não podem mudar independentemente. Portanto, podemos expressar σ_i segundo a equação 43 e σ_i da equação 69 é substituindo em (67), obtemos (70), que mostra que $\log k_i$ varia parabolicamente com pK_{SH} .

$$\log k_i = \log G_i - \sigma_i pK_{SH} \quad (69)$$

$$\log k_i = a(pK_{SH})^2 + b(pK_{SH}) + n \quad (70)$$

onde $a = -1/\rho_{SH} C$; $b = pK_{SH}/\rho_{SH} C - \alpha$; $n = \log G_i$. Notamos que $k_i \equiv k_1$.

Na figura 31 observamos que $(pK_{SH})_{\min} = 2,98$ e da condição da equação 70, $b = -2a(pK_{SH})_{\min}$. Introduzindo esta relação na equação 70, e considerando um outro ponto experimental tal como $X = NHC(S)S^-$, foram obtidos os valores para a , b e n e a parábola indicada na linha contínua na figura 30 foi traçada. O valor calculado para $C = 0,0251$. Esta constante é positiva e grande quando α é insensível à mudanças de σ ⁴⁸, o qual não ocorre em nosso sistema.

Ambos mecanismos, através do zwitterion ou por transferência intramolecular, não são totalmente independente. No primeiro a catálise ácida específica acontece com uma transferência total do próton antes do estado de transição, e a molécula de água envolvida na transferência fica mais "solta" quando começa a ruptura de N-C (71) e portanto a estrutura do estado de transição é menos rígida que na estrutura 68 que contém uma molécula de água.

Uma importante consequência da equação 70 é que pos

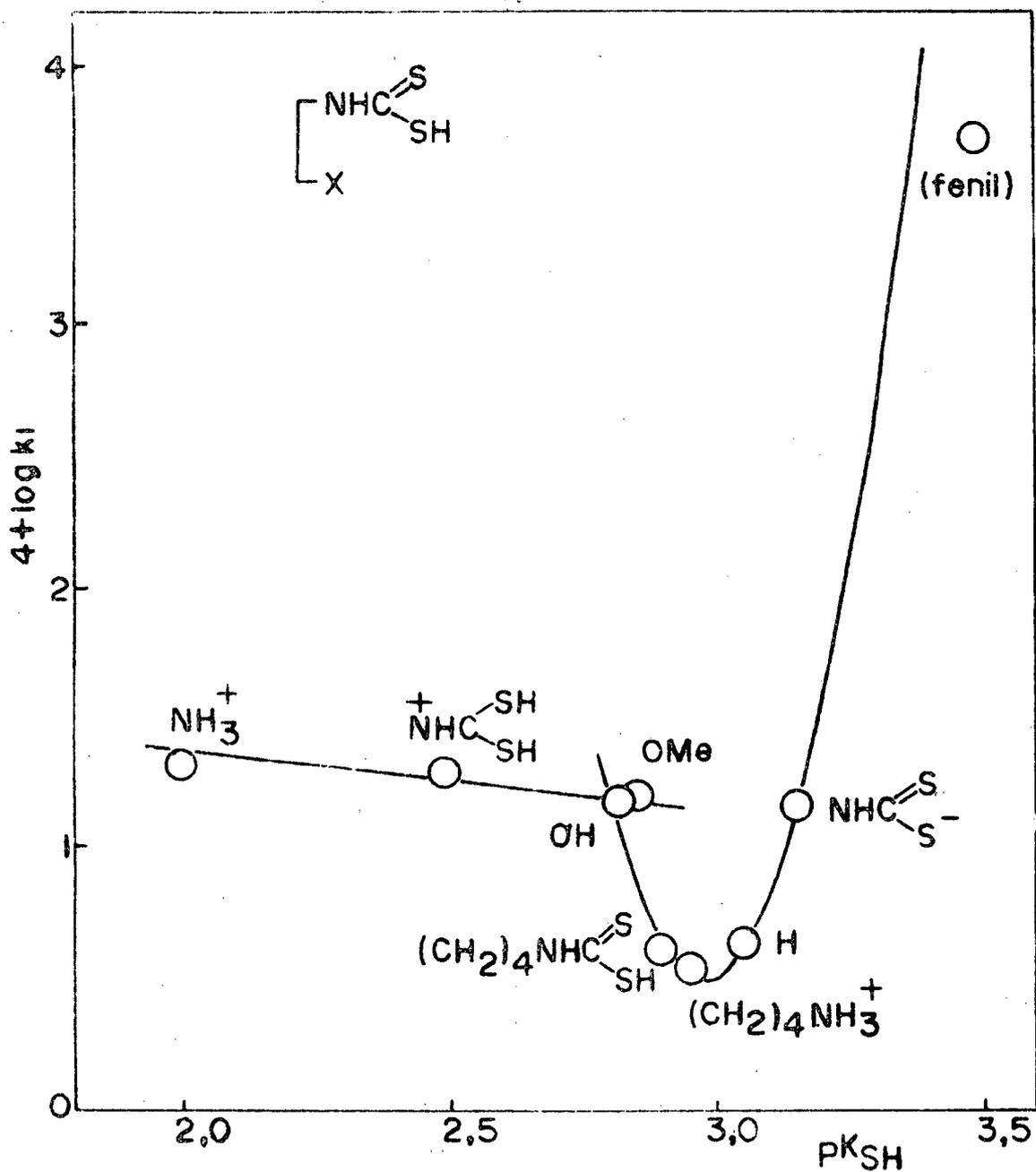
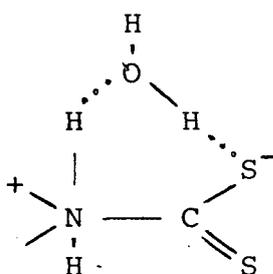


FIGURA 31 - Diagrama de $\log k_1$ versus pK_{SH} para uma s\u00e9rie de etil ditiocarbamatos β -substituidos. C\u00edrculos vazios: valores experimentais. Curvas calculadas segundo equa\u00e7\u00f5es (63) e (70).

sibilita a interpretação do efeito anti-Hammond observado a partir do mínimo de $pK_{SH} = 2,98$: um aumento da basicidade do nitrogênio, aumenta a velocidade de decomposição. Existe uma compensação entre este aumento de basicidade, a acidez do grupo SH e a ruptura da ligação N-C. A basicidade de N aumenta mais rapidamente que o decréscimo de acidez de SH ($\rho_N = -5,11$, $\rho_{SH} = -1,81$). A ruptura de N-C aumenta a basicidade de N e a acidez de SH. Isto pode fa

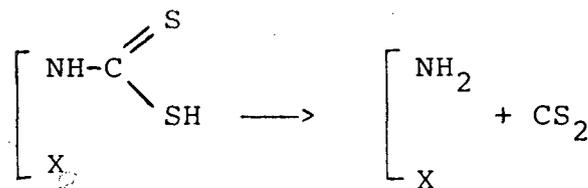


(71)

zer que o estado de transição reaja em forma antropomórfica à transferência do próton do enxofre para o nitrogênio que cria uma carga negativa e positiva respectivamente, rompendo parcialmente a ligação N-C que tende a diminuir tais cargas e portanto estabilizam toda a estrutura. Este mecanismo é operativo desde o momento em que a basicidade do nitrogênio é suficientemente e a rota através do zwitterion passa a ser mais difícil pela estabilidade deste intermediário e a maior dificuldade da amina para sair devido o aumento de pK_N .

Não é possível explicar a forma parabólica do diagrama de $\log k_1$ versus pK_{SH} (ou pK_N) pela simples mudança de basicidade da amina. O mecanismo de transferência sincrônica intramolecular de próton proposto, fornece, pela equação de Cordes-Jencks, uma equação consistente com os resultados. O efeito do solvente (Tabela 18) mostra dois conjuntos de valores que refletem a dife

TABELA XVIII - Efeito do solvente na decomposição de etilditiocarbamatos β -substituídos. ^a



X	$k_{\text{Etaq}} / k_{\text{H}_2\text{O}}$	σ_I
NH_3^+	1,58	0,60
$(\text{CH}_2)_4\text{NHC}=\text{S}$ \backslash SH	2,40	0,15
$\text{NHC}=\text{S}$ \backslash S ⁻	2,89	0,02
H	2,59	0

a) Em 1 M HCl a 25°C; k_{Etaq} , $k_{\text{H}_2\text{O}}$, constantes de velocidade em 75 % v/v etanol aquoso e em água, respectivamente.

rença de polaridade entre o estado inicial e o estado de transição. Para o 2-amônioetiliditiocarbamato $k_{\text{Etaq}}/k_{\text{H}_2\text{O}} = 1,58$, o estado de transição é mais polar que os outros compostos considerados, que se decomporiam pelo mecanismo sincrônico. Estes apresentam um efeito solvente levemente maior que sugere uma diminuição da polaridade do estado de transição. Tal polaridade pode ser decorrente da extensão da transferência do próton comparada com a ruptura da ligação N - C. Portanto o aumento da basicidade do nitrogênio diminui a polaridade do estado de transição.

A relação estrutura-reatividade do estado de transição poderia ser visualizada num diagrama de More O'Ferrall (Figura 32). A transferência do próton S à N é expressa na ordenada, definida pelo valor de α , e a extensão da ruptura da ligação C - N é indicada pelo eixo horizontal. A carga desenvolvida no nitrogênio, resultante destes dois processos é medida por β_{1g} nas diagonais. A molécula de água que pode transferir o próton, não é mostrada. A medida da polaridade do estado de transição está relacionada com a carga positiva ou negativa que tenha o átomo de nitrogênio. Assim, o pequeno aumento do efeito do solvente quando pK_{SH} aumenta, sugere um movimento de um lado ao outro do diagrama, onde $\beta_{1g} = 0$.

Se consideramos o estado de transição num ponto tal como 1 na figura 31, com sua coordenada de reação paralela à diagonal onde $\beta_{1g} = 0$, quando a basicidade do átomo de nitrogênio aumenta com substituintes doadores de elétrons, o canto superior esquerdo diminui em energia fazendo com que o estado de transição suba para a esquerda, perpendicular à coordenada de reação (efeito anti-Hammond) e que suba para a direita (efeito Hammond) pelo aumento de energia do canto superior direito. Dependendo do ângulo da coordenada de reação de 1 com respeito à diagonal, um ou outro efeito prevalece.

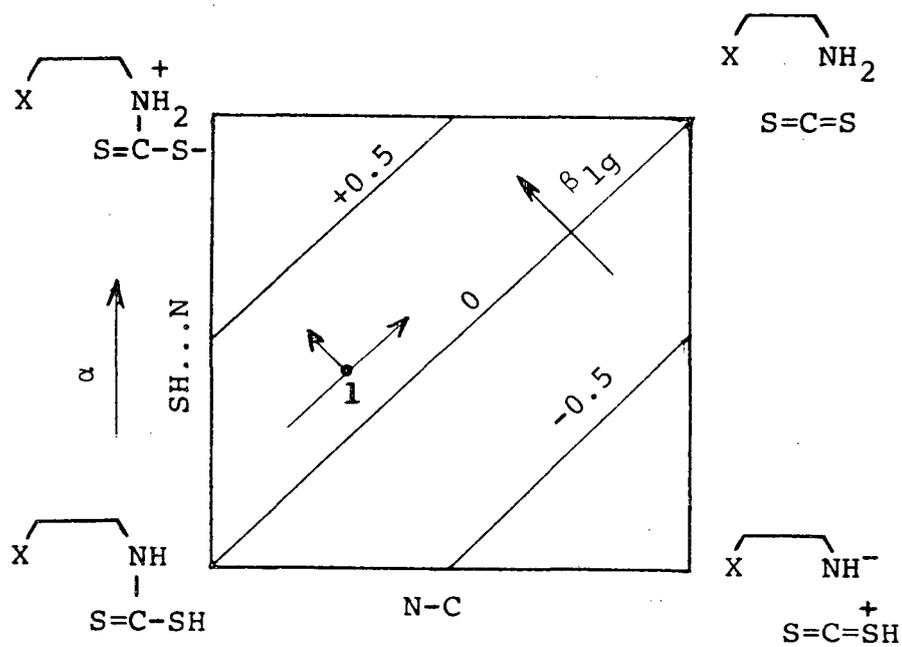


FIGURA 32 - Diagrama de More O'Ferrall para representação do mecanismo sincrônico intramolecular de decomposição de alquilditiocarbamatos.

O efeito anti-Hammond fará com que os grupos doadores de elétrons (aumento de pK_{SH}) aumentem a extensão da transferência do próton $S \rightarrow N$ (α aumenta) e um decréscimo da extensão da ruptura da ligação N-C. O estado de transição chega a ser mais zwitteriônico. O efeito Hammond, aumentara α , mas também a extensão da ligação N-C de forma que a polaridade do estado de transição permaneceria aproximadamente constante. A mudança de sinal de β_{1g} e α depois do mínimo de $\log k_1$, indica uma predominância do efeito anti-Hammond e sugere uma mudança do ângulo da coordenada de reação com respeito à diagonal de forma que este ângulo diminui.

C O N C L U S Õ E S

A decomposição ácida de etilditiocarbamatos β -substituídos acontece por duas rotas.

Para compostos onde o átomo de nitrogênio é pouco básico ($pK_N < 9$), a decomposição acontece por catálise ácida específica sobre o ânion ditiocarbamato e saída da amina do ânion N-protonado na etapa determinante da velocidade.

Quando a basicidade do nitrogênio aumenta, a reação acontece através do ácido ditiocarbâmico livre, por transferência intramolecular do próton de S à N, sincrônica com a ruptura da ligação N - C.

B I B L I O G R A F I A

- (1) - CREMLYN, R. J. The mode of biochemical action of well-known fungicides. In: MCFARLANE, N. R., Ed. Herbicides and fungicides. London, Chemical Society, 1976, p. 22 - 34.
- (2) - BARNESLEY, G. E. The future of: problemas and oportunities . In: MCFARLANE, N. R., Ed. Herbicides and fungicides. London, Chemical Society, 1976, p. 1 - 6.
- (3) - COBERTT, J. R. The biochemical mode of action of pesticides. London, Academic Press, 1974.
- (4) - VAIN, R. L. & CARTER, G. A. Nomenclature and definitions. In: MARSH, R. W., Sistemic fungicides. London , Longman Group LTD, 1972, p. 1-5.
- (5) - CREMLYN, R. J. "PESTICIDES - Preparation and Mode of Action". John Wiley & Sons, Ltd, New York, 1978.
- (6) - TISDALE, W. & WILLIAMS, J. Desinfectant and fungicide. USP 1, 972, 961. 1934. Apud MCFARLANE, N. R., Ed. Herbicides and fungicides. London, Chemical Society, 1976.
- (7) - BARNES, G. Common fungicides in practice. In: MCFARLANE, N. R., Ed. Herbicides and Fungicides. London, Chemical Society, 1976, p. 35-41.

- (8) - CALVIN, M. M. Metabolismo of pesticides. Spec.Scient.Rep. Wildl., nº 127, Washington, 1969, p. 185.
- (9) - BARRAT, R. W. & HORSFALL, J. G. Fungicidal action of metallic alkyl bisdithiocarbamates. Connect. Agric. Exper. Stat., Bull., (508) Jun, 1947.
- (10) - COX, C. E. et alii. Identity of gaseous toxicants from organic sulfur fungicides. Science, 114:643 - 45, 1951.
- (11) - MOJI, W. et alii. Carbonyl sulphide A. Volatile fungitoxicant from nabam in soil. Nature, 202:831 - 32, 1964.
- (12) - ENGST, R. & SCHNAAK, W. Metabolism of the fungicidal ethylenebis (dithiocarbamates) maneb and zineb I. Identification and fungitoxic activity in a model experiment of synthesised metabolites. Z. Lebensm. - Untersuch.- Forsch., 134:216 - 21, 1967.
- (13) - TURNER, N. W. & CORDEN, M. E. Decomposition of sodium N-methyldithiocarbamate in soil. Phytopathology, 13:1388 - 94, 1963.
- (14) - HANSCH, C. A quantitative approach to biochemical structure. Activity relationships. Accoun. Chem. Res., 2 : 232, 1969.
- (15) - MEYER, K. H. & HEMMI, H. Biochem. Z., 39:277, 1935.
- (16) - DAVSON, H. & DANIELLI, J. F. The permeability of natural

membranes. 2.ed. Cambridge University Press, 1952.

- (17) - FILLIPO, D. D. et alli. Inductive effect in dithiocarbamate decomposition mechanism. J. Org. Chem., 38(3):560, 1973.
- (18) - TAKAMI, F. et alli. Decomposition of dithiocarbamates V. The dissociation of n-monosubstituted dithiocarbamic acids in strongly acidic and alkaline solutions. Chem. Pharm. Bull., 21:329, 1973.
- (19) - TAKAMI, F. et alli. Decomposition of dithiocarbamates VII. The dissociation of n-monosubstituted dithiocarbamic acids in alkaline solutions. Chem. Pharm. Bull., 21:1311, 1973.
- (20) - TAKAMI, F. et alli. Decomposition of dithiocarbamates VI. The decomposition of n-monosubstituted dithiocarbamic acids in acidic solutions. Chem. Pharm. Bull., 21:594, 1973.
- (21) - ZAHRADNIK, R. Collect. Czech. Chem. Commun., 21, 1956.
- (22) - FILLIPO, D. D. et alli. Inductive effect in dithiocarbamate decomposition mechanism. J. Org. Chem., 38(3):560, 1973.
- (23) - ZAHRADNIK, R. & ZUMAN, P. Collect. Czech. Chem. Commun., 24:1132-45, 1959.

- (24) - HALLAWAY, M. Biochim. Biophys. Acta, 35 : 538, 1959.
- (25) - ZAHRADNIK, R. Collect. Czech. Chem. Commun., 23 : 1435 ,
1958.
- (26) - EWING, S. P. et alli. Mechanism of cheavage of carbamate
anions. J. Amer. Chem. Soc., 102(9) : 3072, 1980.
- (27) - CAPLOW, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown.
J. Amer. Chem. Soc., 90 : 6795, 1968.
- (28) - JOHNSON, S. L. & MORRISON, L. D. J. Amer. Chem. Soc.,
94 : 1323, 1972.
- (29) - CAPLOW, M. & YAGER, M. J. Amer. Chem. Soc., 89 . 4513 ,
1967.
- (30) - SCHUTZ, A. Decomposição ácida do ditiocarbamatos. 69 f. Te
se (M. Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC,
Florianópolis, 1979, p. 21-2 .
- (31) - VANDEBEEK, R. R. et alli. Can. J. Chem., 48 : 2201, 1970.
- (32) - DEBACHER, N. A. Trabalhos não publicados. UFSC, 1980.
- (33) - KLOPPING, A. L. & VAN DER KERK, G. J. M. Organic fungi-
cides V. Chemical constitution and fungistatic activity
of aliphatic bisdithiocarbamates and isothiocyanates .
Rec. Trav. Chim., 70 : 949, 1951.

- (34) - HOFMANN, A. W. On ethylendiamine. Ber. 5 : 241, 1872.
- (35) - MOKUDAI, R. X. O. et alli. Bull. Inst. Phys. Chem. Res.
(Tokyo), 19 : 1466, 1940.
- (36) - KLOPPING, A. L. & VAN DER KERK, G. J. M. Organic fungicides IV. Chemical constitution and fungistatic activity of dithiocarbamates thiuran sulfides and structurally related compounds. Rec. Trav. Chim., 70 : 917, 1951.
- (37) - FILLIPO, D. D. et alli. Inductive effect in dithiocarbamate decomposition mechanism. J. Org. Chem., 38(3) : 560, 1973.
- (38) - YUNES, R. A. & DEBACHER, N. A. Trabalhos não publicados. UFSC, 1980.
- (39) - GUGGENHEIM, E. A. Phil. Mag., 2 : 538, 1926.
- (40) - SERGEANT, E. P. & ALBERT, A. Determination of ionization constants by spectrometry. In: _____. The determination of ionization constants. London, Chapman & Hall, 1971. Cap. 4, p. 44.
- (41) - TAKAMI, F. et alli. Decomposition of dithiocarbamates IV. Decomposition of n-monosubstituted dithiocarbamic acids in strongly acidic and alkaline solutions. Chem. Pharm. Bull., 21 : 329, 1973.

- (42) - MILLER, D. M. & DATIMER, R. A. The kinetics of the decomposition and synthesis of some dithiocarbamates. Can. J. Chem., 40 : 270, 1962.
- (43) - COX RABIN, A. Mechanistic studies in strong acids I. General considerations. Catalysis by individual acid species, in sulfuric acid. J. Amer. Chem. Soc., 96 : 1059, 1974.
- (44) - JENCKS, W. P. & REGENSTEIN, J. Handbook of biochemistry. 2.ed. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1970, p. 187.
- (45) - LEFFLER, J. E. & GRUNWALD, E. Rates and equilibria of organic reactions. New York, J. Wiley & Sons, 1963.
- (46) - SCALCO, O. Trabalhos não publicados, UFSC, 1981.
- (47) - JENCKS, W. P. et alli. Mechanism of cleavage of carbamate anions. J. Amer. Chem. Soc., 102 : 3072, 1980.
- (48) - CORDES, E. H. & JENCKS, W. P. General acid cat. of semicarbazone formation. J. Amer. Chem. Soc., 84 : 4319, 1962.
- (49) - CAPLOW, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. J. Amer. Chem. Soc., 90 : 6795, 1968.
- (50) - JOHNSON, S. L. & MORRISON, D. L. Kinetics and mechanism of decarboxilation of N-arylcabamates. Evidence for kinetically important zwitterionic carbamic acid species of

short lifetime. J. Amer. Chem. Soc., 94 : 1323, 1972.

- (51) - CAPLOW, M. & JAGER, M. Studies on the mechanism of biotin catalysis. J. Amer. Chem. Soc., 89 : 4513, 1967.
- (52) - JENCKS, D. A. & JENCKS, W. P. On the characterization of transition states by structures-reactivity coefficients. J. Amer. Chem. Soc., 99 : 7948, 1977.
- (53) - O'FERRALL, R. A. M. Relationship between E_2 and E_{1c} β mechanisms of β -elimination. J. Chem. Soc. B., 247, 1980.
- (54) - SCHALEGER, L. L. & LONG, F. A. Entropies of activation and mechanisms of reactions in solution. Adv. Phys. Org. Chem., 1 : 1 - 33, 1963.