

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

CINÉTICA E MECANISMO DA HIDRÓLISE EM MEIO  
ÁCIDO DO 2-METOXI-2-FENIL-1,3-OXATIOLANO

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

MARIA JOSÉ BRANDÃO MIGUEZ

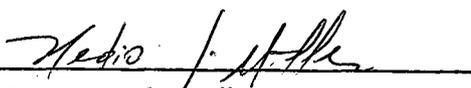
Florianópolis  
Santa Catarina - Brasil  
Agosto - 1987

CINÉTICA E MECANISMO DA HIDRÓLISE EM MEIO  
ÁCIDO DO 2-METOXI-2-FENIL-1,3-OXATIOLANO

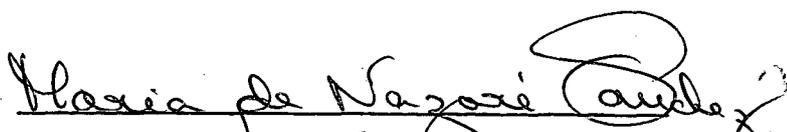
MARIA JOSÉ BRANDÃO Miguez

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

  
Prof. Maria de Nazaré de M. Sanchez, Ph.D.  
Orientadora

  
Prof. Hédio José Müller, Ph.D.  
Coordenador

Banca Examinadora:

  
Prof. Maria de Nazaré de M. Sanchez, Ph.D.

  
Prof. Mauro C. Marghetti Laranjeira, Ph.D.

  
Prof. Valdir Soldi, Ph.D.

Ao meu marido Carlos e aos nossos  
filhos Viviane e Carlos Fernando  
na certeza de que sem eles isto  
seria impossível.

## AGRADEÇO

- Especialmente a Profa. Dra. Maria de Nazaré de Matos Sanchez, pela competente orientação, amizade e apoio permanentemente demonstrados, tornando possível a concretização deste trabalho.

- Ao Prof. Dr. J.J. Eduardo Humeres por possibilitar a utilização de equipamentos de seu laboratório.

- Ao Colégio de Aplicação e à Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade.

- A todos os colegas do Colégio de Aplicação que me incentivaram na realização desse trabalho.

- Aos colegas de Pós-Graduação pela contribuição e amizade recebidas no dia a dia dos trabalhos experimentais.

- Aos meus pais pela constante preocupação.

- Aos meus sogros pelo apoio e incentivo recebido.

- Aos funcionários do Departamento de Química, da Secretaria da Pós-Graduação e às bibliotecárias por toda colaboração.

- Ao CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE GERAL

	Pág.
1. INTRODUÇÃO .....	
1.1. Hidrólise de ortoésteres e compostos relacionados.....	01
1.2. Evidências para a formação do íon oxocarbônio.....	02
1.3. Evidências para a formação do intermediário tetraédri co.....	03
1.4. Hidrólise de ortotioésteres e compostos relacionados.....	16
1.5. Partição C-O e C-S.....	18
1.6. Hidrólise de ortoditioésteres.....	22
1.7. Objetivo da dissertação.....	25
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
2.1. Material.....	
2.1.1. Aparelhagem.....	26
2.1.2. Reagentes.....	26
2.2. Métodos.....	27
2.2.1. Preparo de soluções.....	
2.2.1.1. Soluções tamponadas.....	27
2.2.1.2. Soluções não tamponadas.....	27
2.2.1.3. Solução estoque.....	28
2.2.2. Sínteses.....	
2.2.2.1. Síntese do substrato.....	28
2.2.2.2. Síntese dos produtos da reação.....	29
2.2.3. Cinéticas.....	
2.2.3.1. Cinética na escala de pH.....	33
2.2.3.2. Cinética na escala de Hammett.....	40
2.2.4. Determinação de acidez.....	40

2.3. Caracterização dos produtos da reação.....	42
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
3.1. Controle de aparecimento dos produtos da reação.....	44
3.2. Determinação dos parâmetros de ativação para a hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano.....	52
3.3. Cinética de hidrólise do "substrato".....	52
4. CONCLUSÃO.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
ANEXO I .....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1 - Espectros UV dos compostos: 2-metoxi-2-p-metoxifenil-1,3-dioxalano, p-metoxi benzoato de 2-hidroxi etila, fluorborato de 2-p-metoxifenil-1,3-dioxolênio e desaparecimento da espécie de transição durante a hidrólise do 2-metoxi-2-p-metoxifenil-1,3-dioxolano.....	07
FIGURA 2 - Variação da absorbância versus tempo para o p-metil-benzaldeído dietil acetal.....	10
FIGURA 3 - Perfil da velocidade de hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-dioxolano e do 2-metoxi-2-p-nitrofenil-1,3-dioxolano.....	12
FIGURA 4 - Perfil da velocidade para a decomposição do 2-hidroxidô-2-fenil-1,3-dioxolano gerado do fluorborato de 2-fenil-1,3-dioxolênio.....	14
FIGURA 5 - Fração do p-metoxi benzoato de 2-mercapto etil formado na hidrólise do 2-metoxi-2-(4-metoxifenil-1,3-oxatiolano).....	20
FIGURA 6 - Fração do tiolêster formado na hidrólise de 2-2-dicloro-1-etoxi-1-etil-tioetileno.....	21
FIGURA 7 - Dependência da acidez com as absorbâncias no equilíbrio da reação de hidrólise do 2-metoxi-1,3-ditiolano e 2-metoxi-2-terc-butil-1,3-ditiolano.....	24

FIGURA 8	- Espectro IV do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano....	30
FIGURA 9	- Espectro UV dos produtos finais da síntese do tio benzoato de 2-hidroxi etila e do benzoato de 2-mercapto etil a 25°C.....	31
FIGURA 10	- Espectro IV da mistura reacional da síntese do tio benzoato de 2-hidroxi etila e do benzoato de 2-mercapto etil a 25°C.....	32
FIGURA 11	- Logarítmo natural da variação da absorbância num tempo t' menos absorbância a tempo t versus tempo, para a hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano, pH = 4,49 a 25°C. ....	34
FIGURA 12	- Espectro UV para a hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano, a pH = 3,74 a 25°C.....	35
FIGURA 13	- Extrapolação de $k_{obs}$ a tampão zero para a hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano, pH = 4,49 a 25°C.....	36
FIGURA 14	- Traçado típico de uma reação no aparelho de fluxo detido para a formação do produto.....	38
FIGURA 15	- Série espectral dos produtos da hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano na concentração de $HClO_4 = 7,37M, H_0 = -3,7$ a 25°C. ....	41
FIGURA 16	- Espectro UV dos produtos da hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano na concentração de $HCl = 4 M, H_0 = -1,41$ a 25°C.....	43
FIGURA 17	- Série espectral dos produtos da hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano, a pH= 4,49 a 25°C.....	45

- FIGURA 18 - Série espectral dos produtos da hidrólise do 2-me  
toxi-2-fenil-1,3-oxatiolano, a pH = 3,29 a 25°C.... 46
- FIGURA 19 - Série espectral dos produtos da hidrólise do 2-me  
toxi-2-fenil-1,3-oxatiolano a [HCl]=5 M, H<sub>0</sub>=-1,76  
a 25°C..... 47
- FIGURA 20 - Variação da constante de velocidade em função da  
temperatura para a hidrólise do 2-metoxi-2-fenil  
-1,3-oxatiolano a pH=3,60..... 54
- FIGURA 21 - Variação das constantes de velocidade de pseudo-  
primeira ordem, extrapoladas a tampão zero, em  
função da concentração de ácido na região tampona  
da..... 59
- FIGURA 22 - Perfil de velocidade para a reação de hidrólise  
do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano a 25°C..... 63
- FIGURA 23 - Constante de velocidade observada de primeira or  
dem para a hidrólise do 2-metoxi-2-4-metoxifenil  
-1,3-oxatiolano e 2-metoxi-2-4-metoxifenil-1,3-  
dioxolano..... 66
- FIGURA 24 - Dependência das constantes k<sub>3</sub><sup>i</sup>, calculadas a par  
tir da equação 14, em função da acidez a 25°C..... 69
- FIGURA 25 - Plote das absorbâncias iniciais extrapoladas a  
tempo zero em função do log [HClO<sub>4</sub>], na região de  
H<sub>0</sub> de -1,2 a -2,7, λ=330 nm..... 76

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
TABELA I - Comprimentos de onda máximo dos produtos da hidrólise de ortoésteres e ortotioésteres.....	49
TABELA II - Constantes de velocidade a diferentes temperaturas para a hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano, pH = 3,60.....	53
TABELA III - Constantes de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) a diferentes pH's, T = 25°C, tampão acetato.....	56
TABELA IV - Constantes de velocidade extrapoladas a tampão zero na região de pH de 4,62 a 3,62.....	58
TABELA V - Constantes catalíticas para a hidrólise ácida de ortoésteres e ortotioésteres a 25°C.....	60
TABELA VI - Constantes de velocidade ( $k_o$ ) a diferentes pH's, $\lambda = 233$ nm, T = 25°C.....	64
TABELA VII - Constantes de velocidade ( $k_o$ ) em HClO <sub>4</sub> a diferentes H <sub>o</sub> , $\lambda = 330$ nm, T = 25°C.....	65
TABELA VIII - Valores das constantes $k_3'$ em função da acidez de terminadas através da equação 14.....	70
TABELA IX - Absorbâncias iniciais extrapoladas a tempo zero nas diversas concentrações de ácido perclórico...	75

TABELA X - Constantes catalíticas e de equilíbrio para a hidrólise de ortoésteres e compostos relacionados, T = 25°C.....	77
---	----

## RESUMO

A reação de hidrólise ácida do ortotioéster 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano foi estudada a 25°C. Na região de pH 4,62 a 3,62 as cinéticas foram realizadas utilizando-se tampão e seguindo-se o aparecimento do produto principal, benzoato de 2-mercapto etila, resultante da quebra da ligação C-S do anel, a  $\lambda_{\text{máx}} = 233 \text{ nm}$ .

Nesta região, a etapa determinante é a decomposição do substrato, etapa 1, e o provável mecanismo de hidrólise ácida é a formação desta espécie protonada através de um rápido equilíbrio seguida da lenta decomposição formando o íon 2-fenil-1,3-oxatiodarbônio.

O valor de  $k_1^{\text{H}}$  obtido é de  $3,97 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e não foi observado o termo independente de pH,  $k_1^{\text{O}}$ .

Na faixa de pH entre 3,62 e 1,5 as cinéticas foram realizadas em solução de HCl também seguindo-se o aparecimento do produto. Nesta região houve mudança de mecanismo sendo a etapa 3 a determinante, precedida do equilíbrio íon  $\rightleftharpoons$  intermediário. O valor de  $k_3^{\text{H}}$  foi de  $250 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e a reação ocorre através de um mecanismo concertado.

O termo independente de pH,  $k_3^{\text{O}}$ , é igual a  $0,080 \text{ s}^{-1}$  e a reação também se processa através de um mecanismo concertado em que duas moléculas de água estão envolvidas no estado de transição atuando como ácido e base.

Os parâmetros de ativação foram determinados a pH 3,60 e  $\Delta S^\ddagger = -31,67 \text{ u.e.}$ , o que confirma a existência de um estado de transição altamente estruturado.

Nesta região o equilíbrio encontra-se deslocado na direção do intermediário e este é a espécie que acumula, havendo um rápido desaparecimento do íon.

Os produtos foram formados através das rupturas das ligações C-S e C-O havendo uma predominância da primeira.

Abaixo de pH 1,5 ocorre o deslocamento do equilíbrio na direção do íon e a cinética foi feita seguindo-se o desaparecimento deste a um comprimento de onda de 330 nm, em solução de  $\text{HClO}_4$ . A constante de velocidade observada neste caso é igual à de formação do produto e o valor do  $\text{pK}_R$  é de -0,7. Nesta faixa de pH, observou-se a formação de um platô a um valor de  $80 \text{ s}^{-1}$ .

Para a faixa de  $\text{H}_0$  de -2,6 a -4,2 ocorre o deslocamento do equilíbrio na direção do íon de forma acentuada.

As constantes de velocidade observadas diminuem com a acidez.

Nessa região ocorre a ciclização do mercapto éster e a equação cinética proposta com base na reversibilidade condiz com os dados experimentais. Os valores das constantes são:  $k_{-3}^0 = 14,3 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{-3}^{\text{HO}} = 2,64 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3^{\text{OH}} = 4,28 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e o valor de  $\text{pK}$  obtido nessa região é -0,85.

**ABSTRACT**

The acid catalysed reaction of the orthothioester 2-methoxy-2-phenyl-1,3-oxathiolan was studied at 25°C. In the pH region of 4,62 to 3,62 the kinetics runs were carried out in buffer solutions and following the appearance of the main product, 2-mercaptan ethyl benzoate, resulting from the C-S bond breaking of the ring at  $\lambda_{\max} = 233 \text{ nm}$ .

In this region the rate determining step is the decomposition of the substrate, first step, and a reasonable mechanism of the acid hydrolysis is the formation of this protonated species through a rapid equilibrium followed by a slow decomposition giving rise the ion 2-phenyl-1,3-oxathiocarbonium.

The obtained value of  $k_1^H$  is  $3.97 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and the independent pH term,  $k_1^O$ , wasn't observed.

In the pH region of 3.62 to 1.5 the kinetics runs were carried out in HCl solutions following also the appearance of the product. In this region there was a change of mechanism where the third step is the determining one, preceded by the ion  $\rightleftharpoons$  intermediate equilibrium. The  $k_3^H$  value is  $250 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and the reaction occurs through a concerted mechanism.

The pH independent term,  $k_3^O$ , is  $0.080 \text{ s}^{-1}$  and the reaction also occurs through a concerted mechanism with two molecules of water involved in the transition state working as an acid and base.

The activation parameters were determined at pH 3.60 and  $\Delta S^\ddagger = -31.67 \text{ u.e}$ , which confirms the existence of a highly structured transition state.

In this region the equilibrium is deslocated in the intermediate direction and this is the species which acumulates, occurring a fast breakdown of the ion.

The products were formed from the C-S and C-O bond breaking predominating the first.

Below pH 1.5 there was a deslocation of the equilibrium to the ion direction and the kinetics runs were carried out following the breakdown of the ion at  $\lambda_{\max} = 330$  nm in  $\text{HClO}_4$  solution. The rate observed constant in this case is equal to that of the product formation and the  $\text{pK}_R$  value is -0.7. In this pH region was observed a plateau with a value of  $80 \text{ s}^{-1}$ .

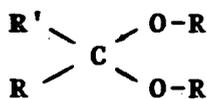
In the  $\text{H}_0$  region of -2.6 to -4.2 the equilibrium is deslocated to the ion direction in a accentuated way.

The observed rate constant decreases with the acidity and for this case was proposed the cyclization of mercaptan ester and the experimental values are obeyed by the proposed kinetics equation on the basis of reversibility. The constants values are:  $k_{-3}^0 = 14.3 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{-3}^{\text{HO}} = 2.64 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{-3}^{\text{OH}} = 4.28 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and the  $\text{pK}$  obtained value for this region is -0.85.

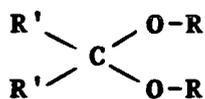
## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Hidrólise de Ortoésteres e Compostos Relacionados

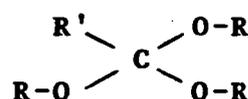
Os estudos feitos da hidrólise, catalisadas por ácidos, de acetais (1), cetais (2) e ortoésteres (3) tem sido objeto de



(1)



(2)



(3)

grande interesse para elucidar os mecanismos propostos para catálise enzimática, visto que os mecanismos sugeridos para as lisozimas envolvem o ácido glutâmico-35 e o ácido aspártico-52 como catalisadores ácido geral<sup>1-3</sup>.

Para as hidrólises de acetais (1) e dos cetais (2) de modo geral, existem evidências de um mecanismo de reação que ocorre em três etapas: a primeira etapa é a formação de um íon oxocarbônio; a segunda a hidratação deste íon e a terceira a decomposição do intermediário tetraédrico para formar os produtos conforme o esquema a seguir<sup>4-15</sup>.



### ESQUEMA 1

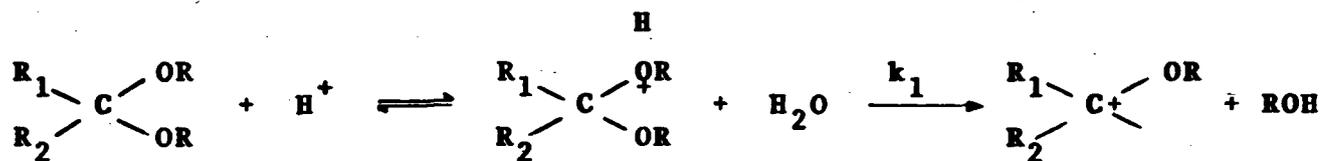
A reação completa requer a ruptura de duas ligações carbono-oxigênio, a adição da molécula de água e a transferência de próton.

Também para os orto ésteres hidrolisados em meio ácido, é inteiramente aceito que as reações ocorram segundo um mecanismo análogo ao descrito no esquema 1 <sup>5-7, 12, 15, 17</sup>.

#### 1.2. Evidências para Formação do Íon Oxocarbônio.

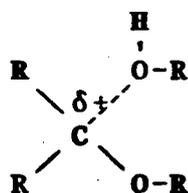
Nas condições em que a formação do íon oxocarbônio é a etapa determinante, tem sido demonstrado que as hidrólises de um grande número dos compostos (1), (2) e (3) são reações catalisadas por ácido envolvendo um rápido pré-equilíbrio na primeira etapa

da reação, conforme mostra o esquema 2, seguida da decomposição



### ESQUEMA 2

do intermediário protonado formando um álcool em um íon carbônio <sup>4,6,18,19</sup>. Isto é, através de evidências cinéticas indiretas, sugere-se que na hidrólise desses compostos ocorre um estado de transição na qual a ligação covalente C-O é rompida conforme <sup>4 6</sup>.



(4)

Na hidrólise catalisada por ácidos de simples ortoésteres, as evidências cinéticas indicam que a formação do íon dialcóxido carbônio é a etapa lenta da reação em alto pH, com a lei da velocidade para essas reações, bem como para reações de cetais e acetais em soluções aquosas diluídas, tendo a forma da equação (1)<sup>7</sup>.

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{H}} [\text{H}^+] + \sum k_{\text{HA}_i} [\text{HA}_i] \quad (1)$$

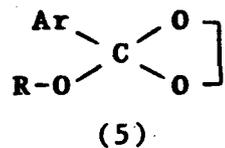
onde  $k_0$  = constante independente de pH.

$k_{\text{H}}$  = constante de catálise ácida específica

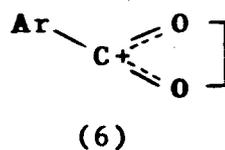
$k_{\text{HA}_i}$  = constante de catálise ácida geral

Com o objetivo de elucidar as demais etapas do esquema 1, McClelland e colaboradores <sup>7,15</sup>, estudaram as hidrólises de uma

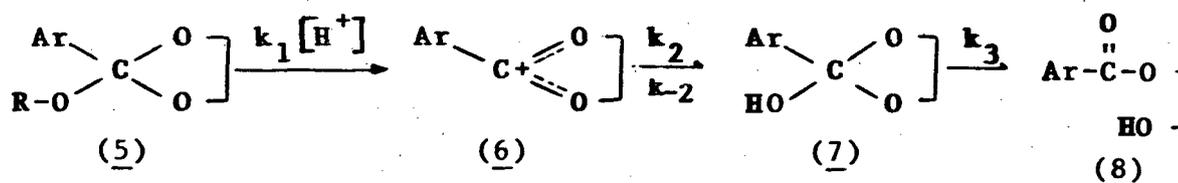
série de ortoésteres cíclicos, tais como o 2-alcóxido-2-aryl-1,3-dioxolano (5), em soluções ácidas.



Para os compostos (5) (pH = 4,5 - 7,5), os autores observaram que ocorre primeiro a quebra da ligação C-O exocíclica para formar o íon dialcóxido carbônio (6), cujo mecanismo proposto está de



acordo com o esquema 3.



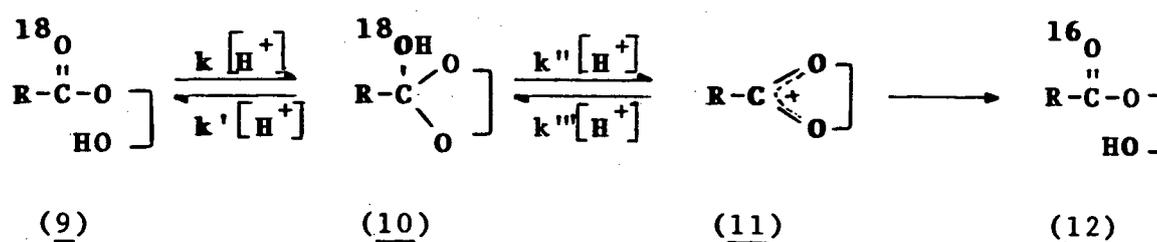
$$k_3 = k_3^{\text{O}} + k_3^{\text{OH}} [\text{OH}^-] + k_3^{\text{H}} [\text{H}^+], \text{ onde}$$

$$k_3^{\text{OH}} = \text{Constante de catálise básica específica.}$$

### ESQUEMA 3

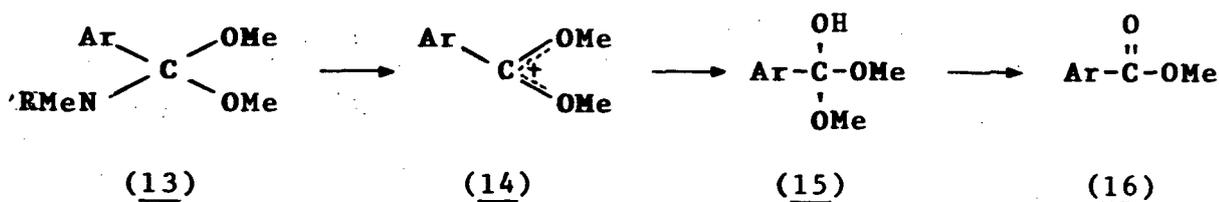
Essas observações foram baseadas no estudo paralelo no qual Mc Clelland <sup>16</sup> partia da espécie (9), esquema 4, que é um éster β-hidroxi com oxigênio marcado semelhante ao produto final (8) do esquema 3. A ciclização dessa espécie (9), produz a formação de um intermediário (10), que em soluções ácidas perde o grupo hidróxido marcado através de um equilíbrio com o cátion (11) antes

de retornar à forma carbonílica (12) que é termodinamicamente mais estável que a espécie (5). Conforme o esquema 4, a troca do  $^{18}\text{O}$  pelo  $^{16}\text{O}$  só foi possível devido ao fato de que ocorre a ruptura da ligação C- $^{18}\text{O}$  da espécie (10). Podemos observar que esta estrutura é equivalente a espécie (7). Desta forma espera-se que a espécie (5) tenha um comportamento similar a espécie (7) uma vez que elas diferem apenas no substituinte  $^{16}\text{O}$ .



#### ESQUEMA 4

O íon oxocarbônio também é formado na hidrólise da acetanilida (13). Mc Clelland <sup>14</sup> observou que em soluções ácidas o grupo anilina não está presente nas etapas posteriores da reação de hidrólise do composto (13), conforme mostra o esquema 5,



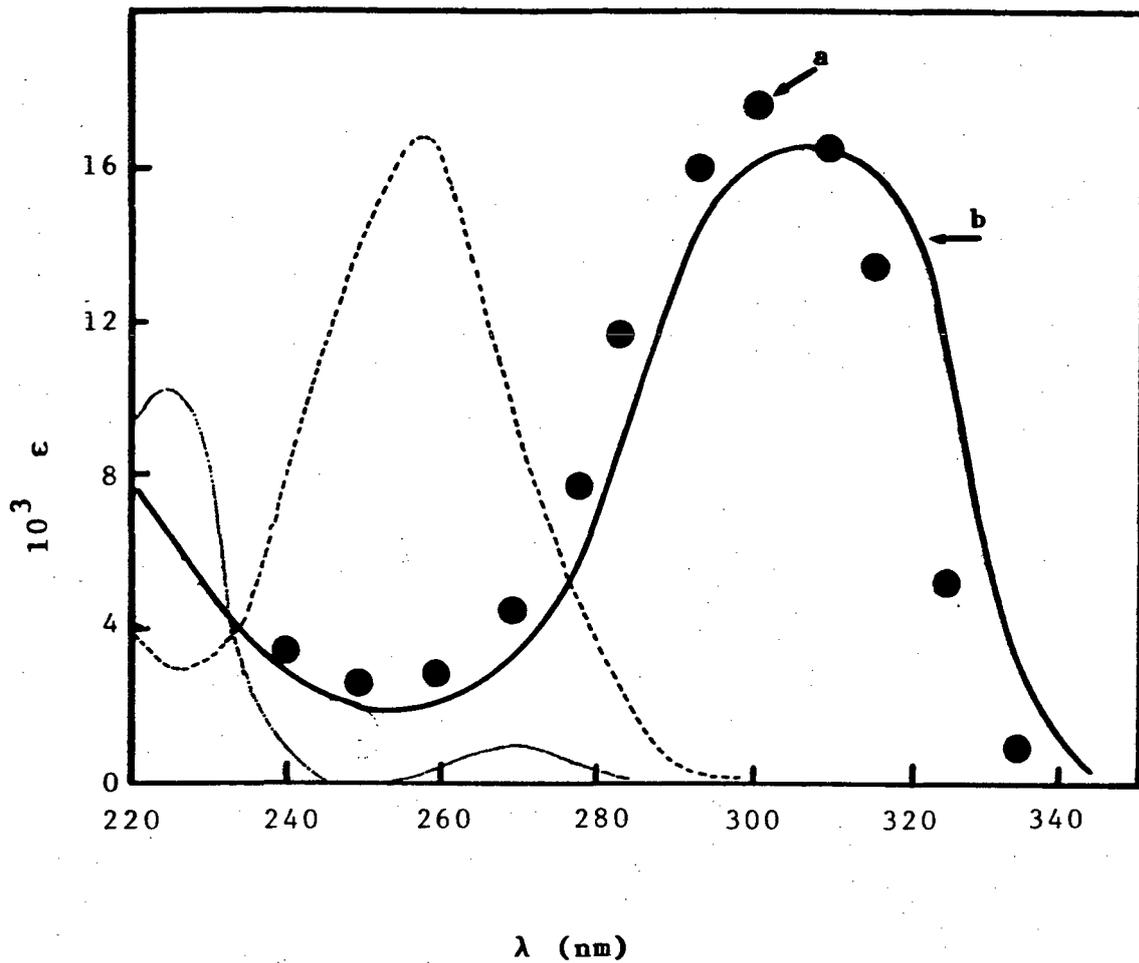
#### ESQUEMA 5

proposto com base nos dados obtidos cineticamente. Estes dados também estão consistentes com um processo de ruptura exocíclica, conforme evidenciado na decomposição de hemioortoésteres cíclicos.

Outra evidência de ruptura exocíclica foi possível pela detecção do íon intermediário dialcóxido carbônio na hidrólise de ortoésteres cíclicos em soluções ácidas mais concentradas. A alto pH isso não foi observado porque o intermediário se decompõe mais rapidamente do que forma, já que nessa condição a primeira etapa do esquema 3 é a etapa determinante.

Em soluções ácidas mais concentradas os íons intermediários dialcóxido carbônio possuem tempo de vida suficiente para serem detectadas através de método UV convencional. Eles podem ser preparados na forma de seus sais estáveis a partir do fluorborato de prata e do éster benzoato de  $\beta$ -bromo etil<sup>15</sup> originando o íon(6), 2-aril-1,3-dioxolênio. Deste modo pode-se comparar os espectros do íon obtido na sua forma estável com aquele gerado na hidrólise do ortoéster em meio altamente ácido, conforme mostra a figura 1.

O conjunto de espectros da figura 1 mostra que o íon intermediário tem  $\lambda_{\text{máx}}$  na região próxima de 300 nm e a absorção é bastante forte. Também podemos observar que dentro do erro experimental o espectro (a) obtido durante a hidrólise do ortoéster 2-metoxi-2-p-metoxi-fenil-1,3-dioxolano em 0,5 M de  $\text{HClO}_4$  e o espectro (b) obtido do íon intermediário a partir do fluorborato 2-p-metoxi-fenil-1,3-dioxolênio apresentam a mesma região de absorção, indicando que o desaparecimento desse íon pode ser facilmente observado.

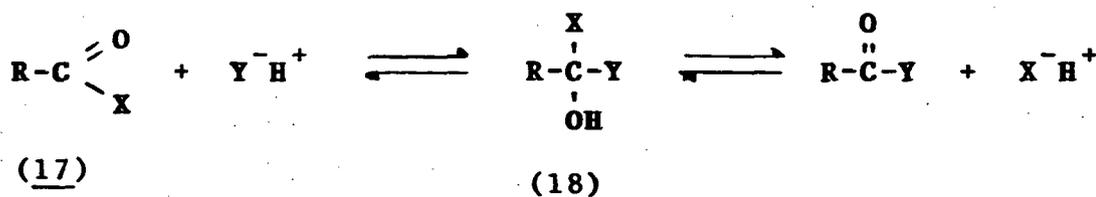


**FIGURA 1** - Espectro UV do 2-metoxi-2-p-metoxifenil-1,3-dioxolano em 0,01 M de NaOH (.....), p-metoxibenzoato de 2-hidroxieta em  $H_2O$  (-----), e do íon intermediário obtido do fluoborato de 2-p-metoxifenil-1,3-dioxolônio em 85%  $H_2SO_4$  (—). Os pontos (●) mostram os coeficientes de extinção da espécie de transição observada durante a hidrólise do 2-metoxi-2-p-metoxifenil-1,3-dioxolano em 0,5 M de  $HClO_4$ .

### 1.3. Evidências para a Formação do Intermediário Tetraédrico.

Muitas reações de derivados de ácidos carboxílicos se processam passando por um intermediário tetraédrico de transição, dos quais poucos tem sido "detectados" diretamente, mas cuja existência é confirmada com base em evidências indiretas <sup>19</sup>. Tais evidências são fundamentadas, por exemplo, em experiências que demonstram a troca do oxigênio do grupo carbonílico com o oxigênio da água quando esta é o solvente, e em experiências que demonstram uma mudança na etapa determinante da velocidade.

Uma das classes de reações mais estudadas são aquelas que passam por um intermediário tetraédrico pela reação de adição a um grupo acila, representada no esquema 6.



#### ESQUEMA 6

O intermediário tetraédrico (18) resulta de um ataque nucleofílico no composto (17) que é um derivado de ácido carboxílico.

Os intermediários tetraédricos são bastante instáveis <sup>19, 20</sup>, contudo são conhecidos muitos compostos estáveis de estrutura geral semelhante ao intermediário (18). Essas espécies estáveis possuem pelo menos um dos 4 fatores relacionados abaixo:

19) Estrutura bicíclica ou policíclica;

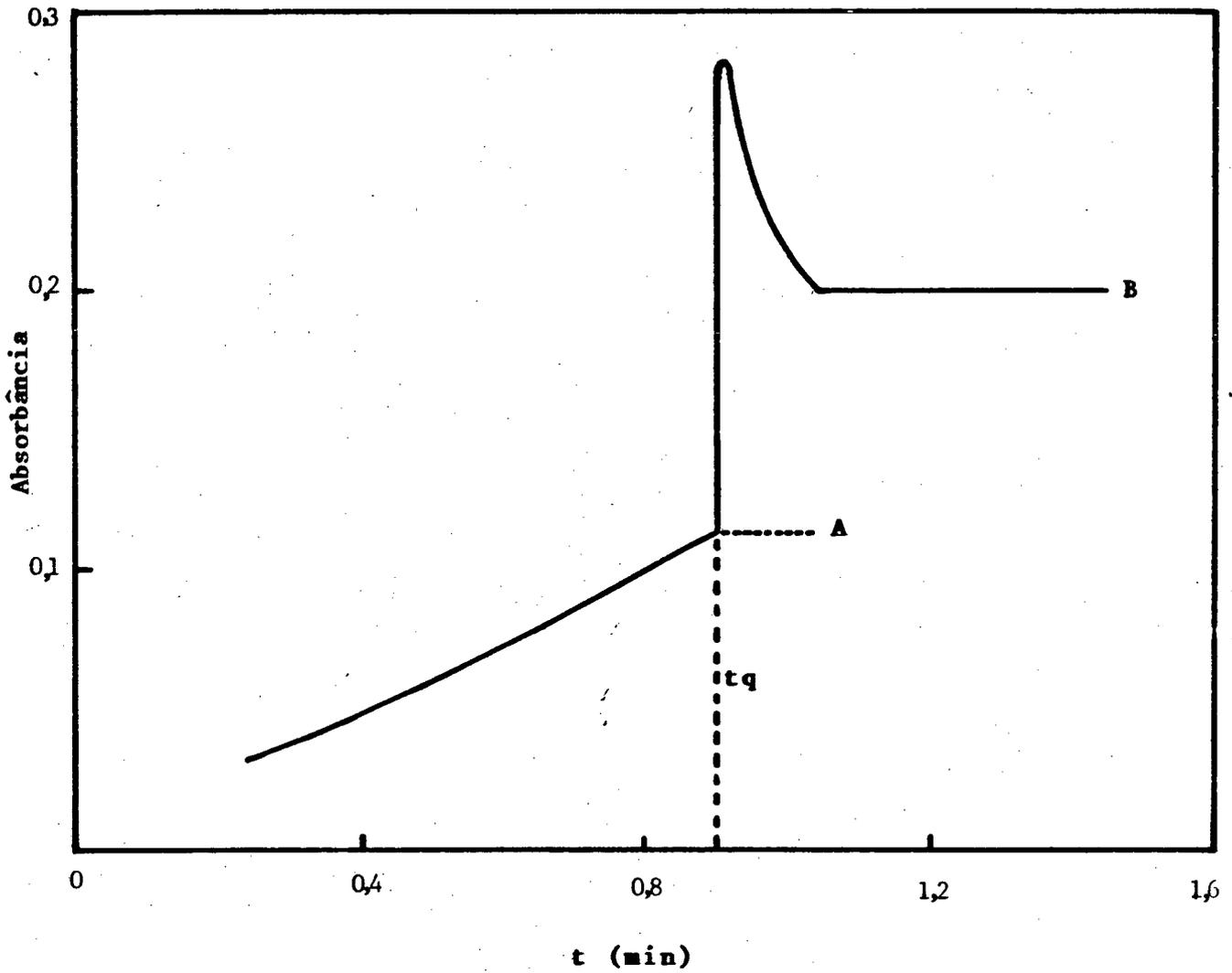
20) Grupos que retiram elétrons, em geral  $\text{CF}_3$  ligados ao

carbono pro-acil;

39) Um grupo X cuja conjugação com o grupo carboníli  
co do composto (17) é reduzido;

49) Os grupos X e Y ligados ao carbono central ser ato  
mo de enxôfre.

Os hemiacetais, também possuem estrutura geral análoga ao intermediário (18). Com poucas exceções são muito instáveis e portanto também não se pode isolá-los <sup>21</sup>, porém Jensen e Lenz <sup>11</sup>, Mc Clelland <sup>13</sup> e colaboradores puderam detectar hemiacetais gerados na hidrólise de acetais. Sob condições em que a primeira etapa do esquema 1 (p.02) deixa de ser a etapa determinante da velocidade e o hemiacetal é formado bem mais rapidamente do que desaparece, ocorre um acúmulo deste, possibilitando a sua detecção espectrofotometricamente, passando a ser a terceira etapa a determinante da reação. Na hidrólise de benzaldeído acetais Jensen e Lenz <sup>11</sup> observaram um período de indução nas curvas cinéticas e uma igualdade nas constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_3$ , onde  $k_1$  é a constante de velocidade da primeira etapa da reação no esquema 1 (p.02) e  $k_3$  a constante de velocidade da terceira etapa do mesmo esquema. Isto fez com que eles suspeitassem da existência do acúmulo de um intermediário. Este fato tornou-se mais evidente quando Jensen e Lenz realizaram uma experiência na qual foi adicionado hidróxido de sódio em excesso a uma solução do acetal que estava parcialmente hidrolisado em solução de um ácido fraco. A decomposição do intermediário (18) estando sujeita à catálise ácida e básica e com este "pH-jump", os autores eliminaram a primeira etapa da reação do esquema 1 na qual a reação é catalisada apenas por íon hidrônio. A figura 2 ilustra bem esse fato, o ponto A indica a absorbância antes da adição da base, o ponto B indica absorbância após a adição da base, significativamente maior que no



**FIGURA 2** - Plote da Absorbância versus tempo para o p-metil benzaldeído dietil acetal em tampão acetato a 25°C.  $t_q$  corresponde ao tempo de injeção de 150 ml de 1 N de KOH.

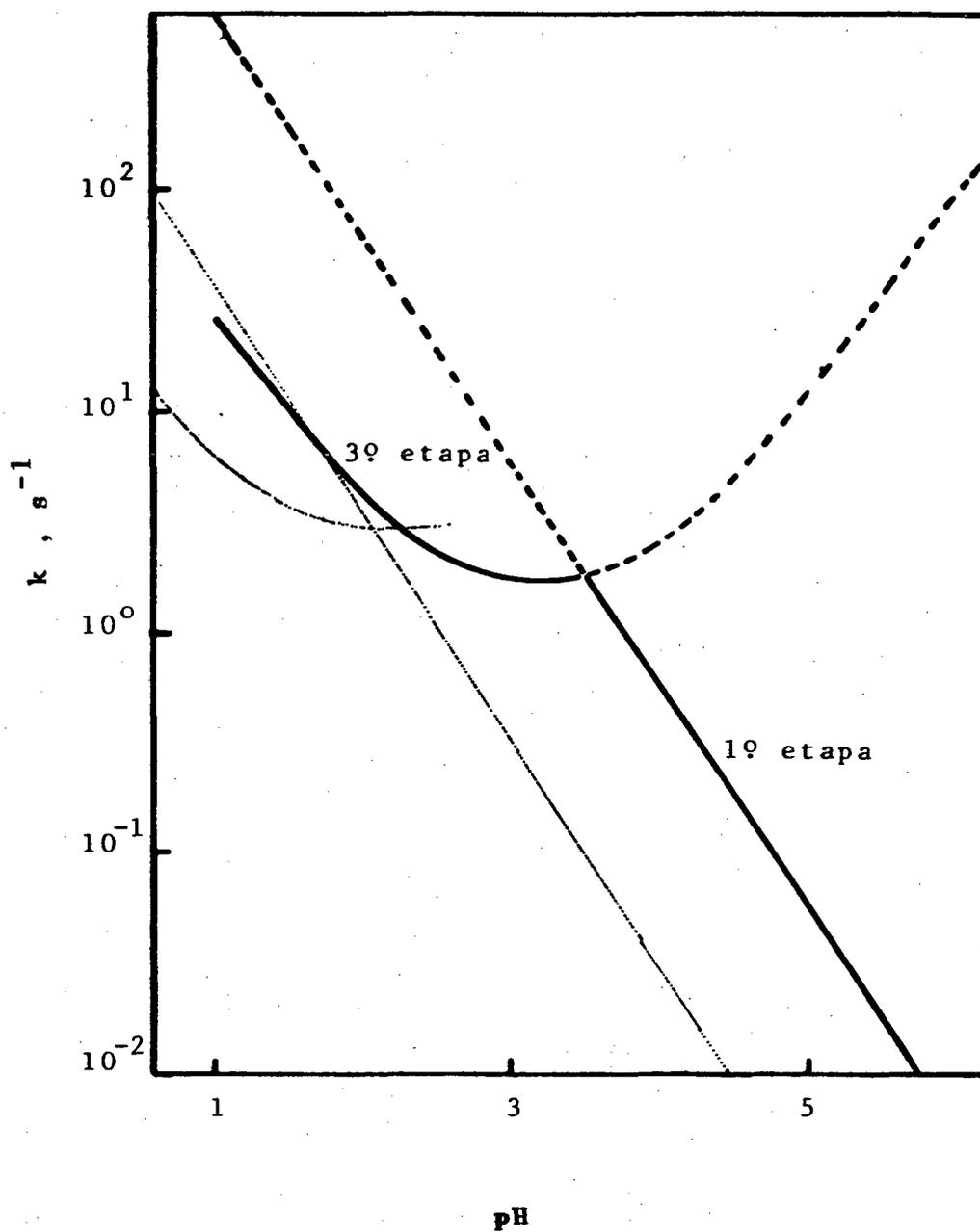
ponto A. A diferença entre a absorbância em A e em B representa a quantidade real do hemiacetal o qual estava acumulado durante a reação.

Mc Clelland <sup>13</sup> e colaboradores detectaram a existência de hemiacetais por um processo análogo ao de Jensen e Lenz, sendo que nesse caso foi possível seguir a cinética da decomposição através de um espectrofotômetro de fluxo detido. Colocaram em uma seringa uma solução do acetal parcialmente hidrolisado em tampão acetato diluído, e em outra seringa carbonato em excesso, de forma que o pH da solução estivesse entre 7 e 9,5. Essa técnica possui a vantagem de possibilitar informações cinéticas para o processo após a adição da base. Puderam obter o perfil de pH baseado em dados cinéticos para a decomposição do hemiacetal catalisado por íon hidróxido e também por base geral.

Na reação de hidrólise de ortoésteres cíclicos Mc Clelland <sup>15</sup> observou também catálise ácida, básica e neutra para a decomposição do intermediário tetraédrico. A baixo pH a decomposição desse intermediário é a etapa determinante, enquanto que a alto pH a formação do íon dioxolênio passa a ser a etapa determinante. A figura 3 mostra o perfil de velocidade versus pH onde a primeira etapa da reação mostrada no esquema 1 (p.02) é catalisada por ácido e a velocidade da reação diminui com a diminuição da acidez e a terceira etapa é a determinante a baixo pH. Na presença de tampão a hidrólise de ortoésteres apresenta catálise ácida e básica conforme a lei da velocidade dada na equação 2. No entanto Mc Clelland não pode observar catálise básica na região de

$$k_{obs} = k_o + k_{HA} [HA] + k_B [B] \quad (2)$$

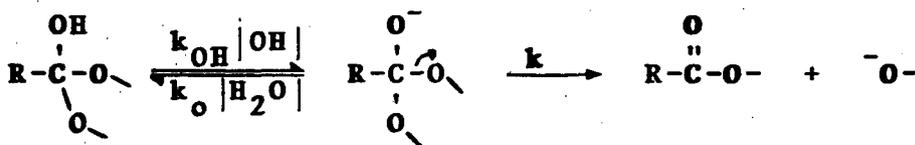
alto pH devido ao fato de que o íon dioxolênio forma mais lentamente do que a decomposição do intermediário tetraédrico. Essa dificuldade



**FIGURA 3** - Perfil da velocidade para a primeira e terceira etapa da reação de hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-dioxolano (—) e 2-metoxi-2-p-nitrofenil-1,3-dioxolano (.....) em solução aquosa a 25°C.

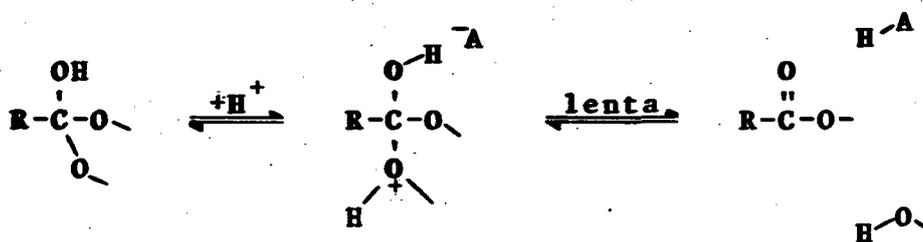
foi contornada através da síntese do sal estável do íon dioxolênio e utilizando-o como substrato, ele pode eliminar a primeira etapa da reação observando catálise básica a alto pH, conforme mostra a figura 4.

O mecanismo proposto para reações de decomposição de hemiorctoéster catalisadas por base envolve a deprotonação do intermediário tetraédrico como mostrado no esquema 7 <sup>16</sup>.



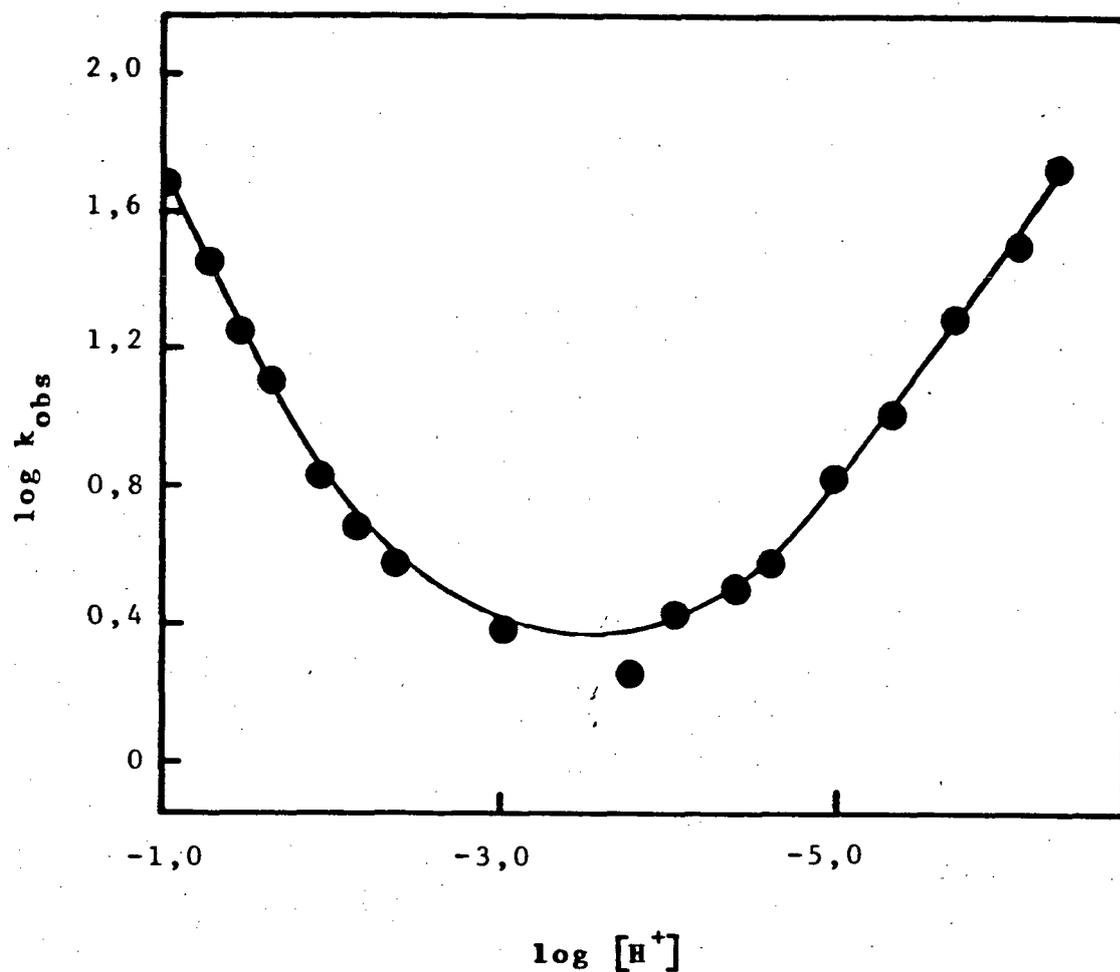
ESQUEMA 7

Para a decomposição do intermediário tetraédrico catalisado por ácido, vários mecanismos têm sido propostos, dentre eles, o representado pelo esquema 8 <sup>29</sup>.



ESQUEMA 8

No entanto, Mc Clelland questiona este mecanismo para hemiorctoésteres baseado no fato de que a constante catalítica de certos catalisadores para a etapa lenta deveriam ser maiores do que aquela controlada por difusão. Embora o mecanismo de catá



**FIGURA 4** - Perfil da velocidade para a decomposição do 2-hidroxido-2-fenil-1,3-dioxolano gerado do fluorborato de 2-fenil-1,3-dioxolênio em 50% de acetonitrila aquosa.

lise ácida não esteja estabelecido, existe uma "tendência" de alguns autores de explicá-lo através de um mecanismo concertado.

Após o estudo de uma série de ortoésteres cíclicos como o 2-aril-2-alcóxido-1,3-dioxolano (5), Mc Clelland <sup>15, 17</sup> e colaboradores afirmam também que a etapa 2 do esquema 3 (p. 04) é reversível.

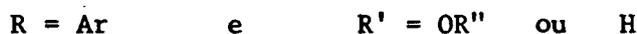
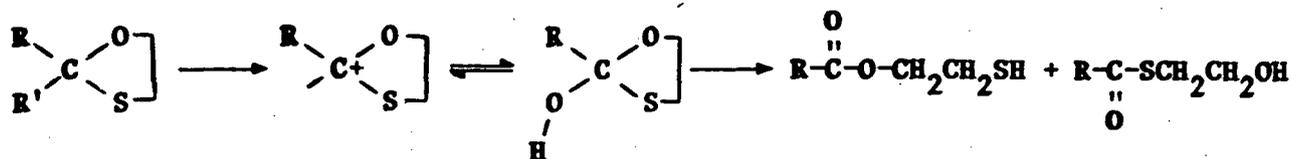
Conforme discutido anteriormente, a formação do íon (6) é a etapa determinante a baixa acidez, e, alguma etapa subsequente torna-se a etapa lenta a alta acidez. Esta nova etapa determinante tem a mesma constante de velocidade específica para todos os membros da série (5), conseqüentemente envolve algum intermediário que é comum na série inteira, tais como o íon (6) ou o intermediário tetraédrico (7). Estas duas espécies (6) e (7) existem na reação em equilíbrio e a etapa determinante é a decomposição do intermediário tetraédrico. Eliminando a primeira etapa da reação (esquema 3) e acompanhando a cinética através do desaparecimento do íon (6) a um  $\lambda_{\text{máx}}$  de 300 nm, no aparelho de fluxo detido, McClelland observou um traçado bifásico, isto é, o decréscimo da absorbância no início era rápido e após um certo tempo era mais lento. A parte do traçado que corresponde a um rápido decréscimo da absorbância equivale as duas espécies em equilíbrio. À medida que aumentava a concentração do ácido esse comportamento bifásico desaparecia sendo o equilíbrio deslocado para a esquerda, no sentido de formação do íon (6), e a curva cinética apresentava um único tipo de traçado. As constantes de velocidade de formação do produto (8) e de desaparecimento do íon (6) obtidas do decréscimo mais lento da absorbância apresentavam o mesmo valor. A constante de equilíbrio pode então ser calculado através da razão entre a variação da absorbância dada na fase lenta pela variação total da absorbância em ambas as fases.

#### 1.4. Hidrólise de Orto Tioésteres e Compostos Relacionados

No estudo de acetais foi mostrado que a hidrólise ácida aparenta envolver um mecanismo do tipo  $A_1$ , onde ocorre primeiro uma protonação do acetal seguida pela decomposição do acetal protonado, através de uma etapa lenta e unimolecular, a um íon carbônio em ressonância; que se hidrolisa a intermediário tetraédrico e que finalmente vai a produto <sup>22, 23, 24, 25</sup>.

Também para os ortoésteres cíclicos, os seguintes pontos foram discutidos: a primeira etapa da reação de hidrólise ácida envolve a quebra da ligação do grupo exocíclico produzindo um íon carbônio. A alto pH essa é a etapa determinante; a baixo pH ocorre a mudança da etapa determinante e a decomposição do intermediário tetraédrico torna-se a etapa lenta. A decomposição do intermediário tetraédrico ocorre catalisado por ácido, base ou catalisada por água. Em meio mais ácido o cátion formado na primeira etapa pode ser detectado como uma espécie de transição em equilíbrio com o intermediário tetraédrico.

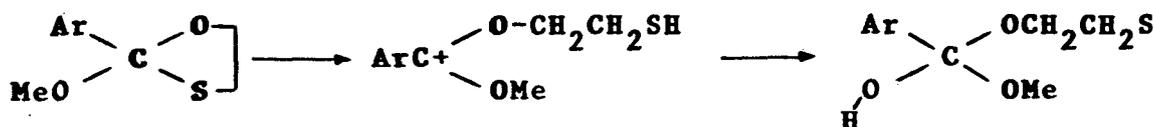
Algumas dessas análises podem ser aplicadas para os oxatiolanos e tioacetais <sup>26</sup>. Ambos ocorrem segundo o mecanismo descrito no esquema 9.



### ESQUEMA 9

Como pode ser notado, o mecanismo descrito acima é bastante similar ao descrito anteriormente, a diferença básica está na terceira etapa da reação onde a ruptura do intermediário tetraédrico na ligação C-S ou C-O depende do pH <sup>26-30</sup>.

Para os orto alcoóxiésteres ocorre primeiramente uma ruptura do grupo OR'' exocíclico para formar o íon oxatiolênio, que em ácidos concentrados pode ser observado, não deixando, portanto dúvidas quanto ao tipo de mecanismo proposto. Para ácidos diluídos poderia se propor um outro mecanismo, esquema 10, já que não se observa o íon oxatiolênio, porém o produto observado a alto pH foi o mercapto éster, o que exclui ruptura endocíclica da ligação C-O ou C-S pois não haveria a formação desse produto sem estar presente o benzoato de metila <sup>26</sup>.



### ESQUEMA 10

Como para as hidrólises dos ortoésteres a velocidade medida a alto pH refere-se a primeira etapa da reação, ocorre uma quebra predominantemente na ligação C-S na decomposição do intermediário tetraédrico para formar rapidamente o produto mercaptoéster, enquanto que a baixo pH a etapa determinante da reação passa a ser a terceira etapa e ocorre a quebra na ligação C-O ou uma mistura C-O e C-S <sup>24-28</sup>.

Para hidrólises de tioacetais cíclicos e de ortoésteres cíclicos além das diferenças citadas existem diferenças na velocidade da reação. Fife e Jao <sup>24</sup> observaram que a substituição de um oxigênio do 1,3-dioxolano pelo enxofre produz uma grande diminuição da velocidade, por exemplo, em água a 30°C, o composto 2-p-metoxifenil 1,3-dioxolano hidrolisa 1330 vezes mais rápido que o 2-(p-metoxifenil)-1,3-oxatiolano e o p-metoxibenzaldeído dietil acetal hidrolisa 10<sup>5</sup> vezes mais rápido. Mc Clelland <sup>26</sup> observou também que o composto 2-metoxi-2-4-metoxifenil-1,3-oxatiolano hidrolisa bem mais lentamente que o composto 2-metoxi-2-4-metoxifenil-1,3-dioxolano, cerca de 100 vezes mais lenta.

### 1.5. Partição C-O e C-S

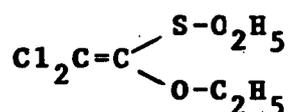
Mc Clelland <sup>26</sup> determinou a fração resultante do composto proveniente da ruptura C-S para o ortotioéster 2-metoxi-2-4-metoxifenil-1,3-oxatiolano chamado de mercapto O éster (com absorção em 254 nm) e a fração do composto resultante da ruptura C-O chamado de hidroxitiol S éster com absorção em 290 nm.

Em soluções ácidas diluídas e neutras observou a produção somente do mercapto O éster e presumivelmente metanol, com menos de 3% de outros produtos e em soluções ácidas concentradas observou uma mistura do mercapto O éster e hidroxitiol S éster cuja

proporção foi determinada conforme figura 5.

A proporção dos dois produtos formados na hidrólise do ortotioéster em questão foi determinada por NMR e UV convencional. O ortotioéster foi adicionado em solução de  $\text{HClO}_4$  1 M e extraído com clorofórmio. Após a evaporação do solvente foi tirado o espectro NMR que por integração foi determinado a quantidade desses produtos e a partir da absorbância em 290 nm, na mesma concentração de ácido, foi calculado o coeficiente de extinção do tiol éster e usado para determinar a fração do tiol éster em outras concentrações de ácidos. A curva da figura 5 foi portanto obtida da absorbância em 290 nm como função da acidez.

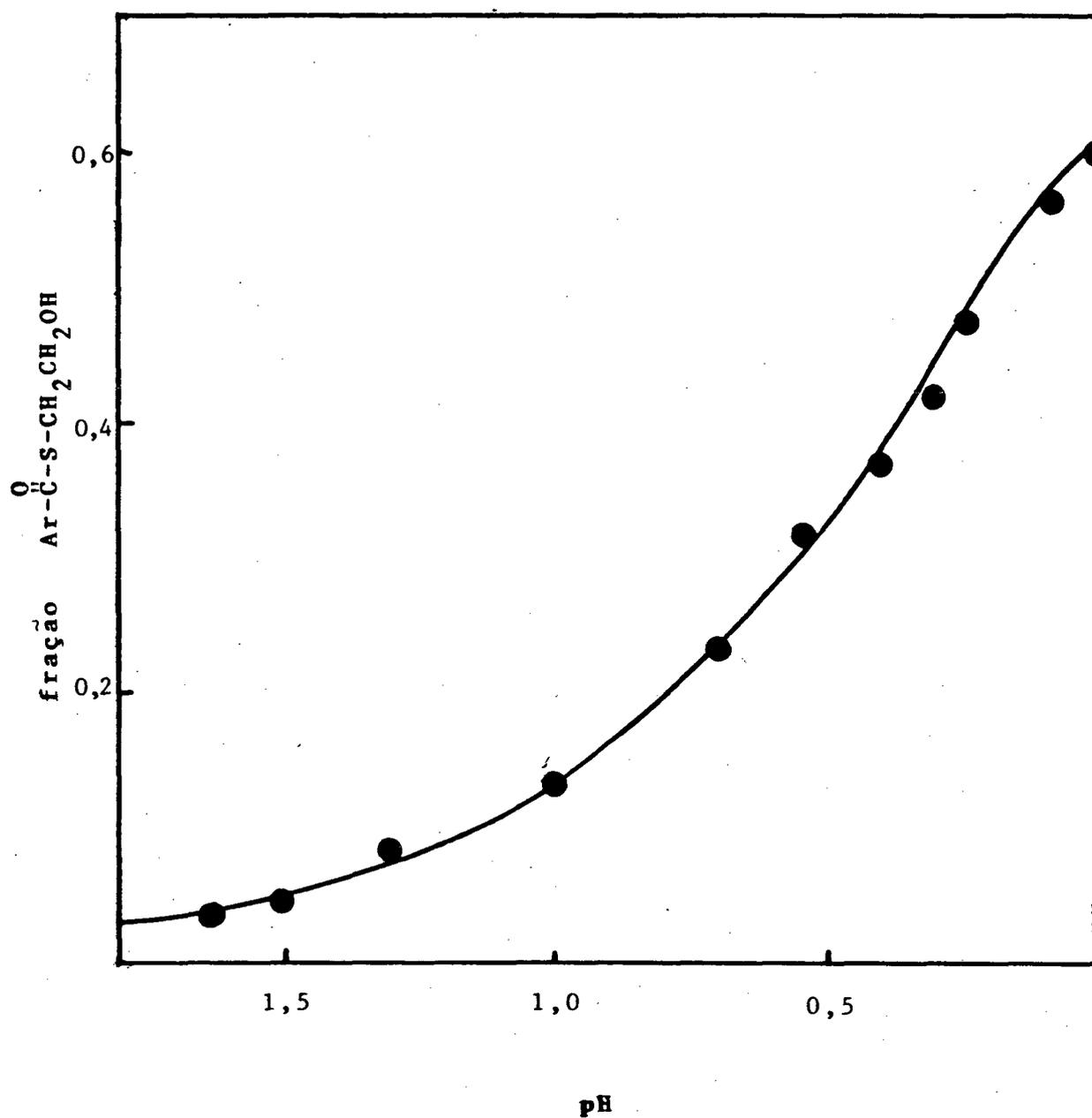
Schmir e colaboradores <sup>28</sup> também determinaram a proporção dos produtos formados na hidrólise do 2,2-dicloro-1-etóxi-1-etil-tioetileno, composto (19), representado na figura 6.



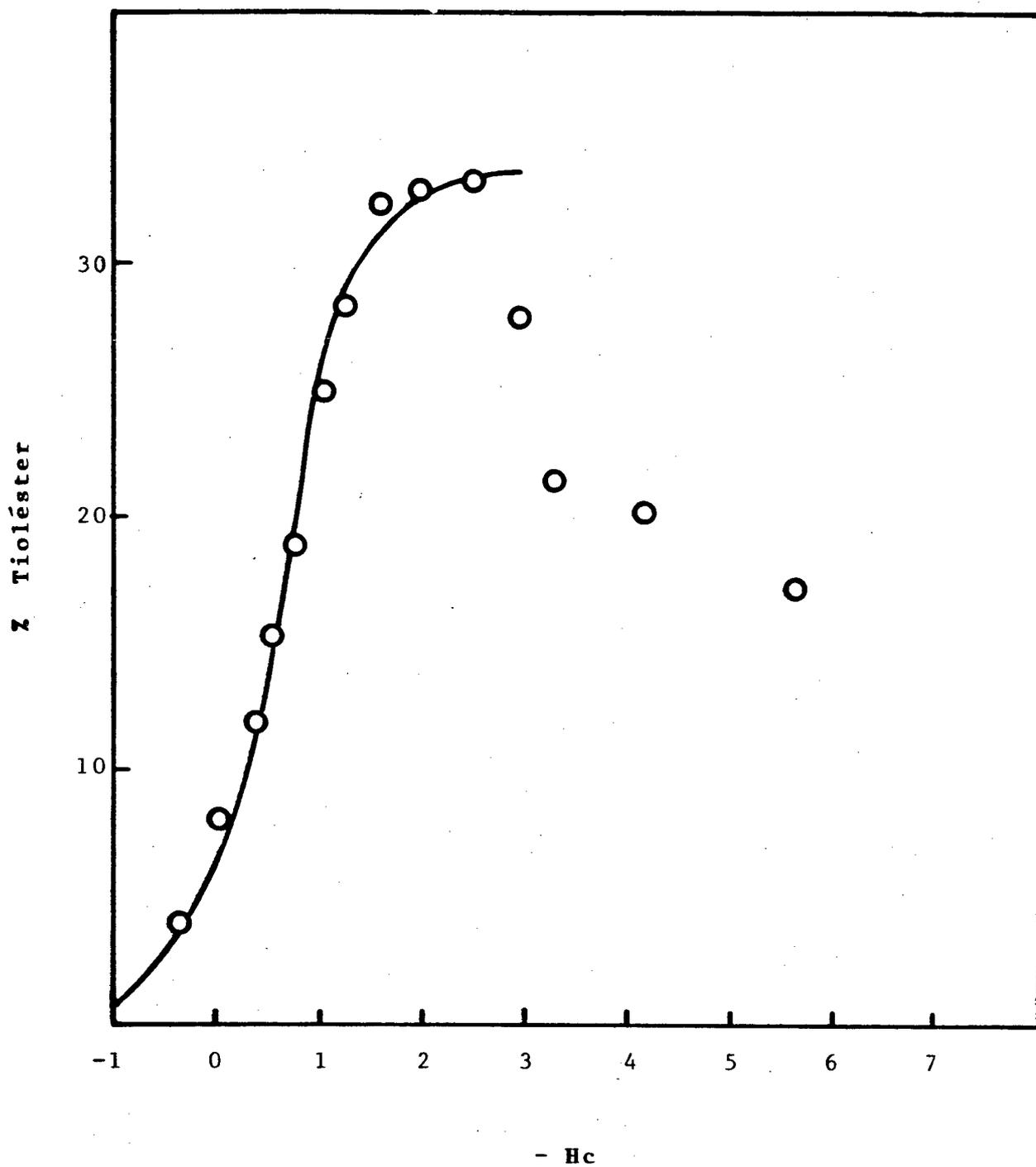
(19)

As percentagens do tiol éster formado foram baseadas nas medidas da absorbância em 250 nm após seis ou mais tempo de meias vida da reação. Neste  $\lambda$ , o  $\epsilon_{\text{max}}$  para o tiol éster é 4500 e nenhum outro produto tem significativa absorbância.

Como Mc Clelland, Schmir <sup>28</sup> observa também um aumento da percentagem de tiol éster à medida que aumenta a acidez até  $|\text{HClO}_4| = 3 \text{ M}$ . Em meios mais ácidos Schmir observa um decréscimo na percentagem do tiol éster. Este comportamento foi explicado não devido a um efeito da força iônica, mas como provavelmente resultante da variação das basicidades relativas de éteres e sulfetos em



**FIGURA 5** - Fração do p-metoxibenzoato de 2-mercapto etil formado na hidrólise do 2-metoxi-2-(4-metoxifenil)-1,3-oxatolano a 25°C.



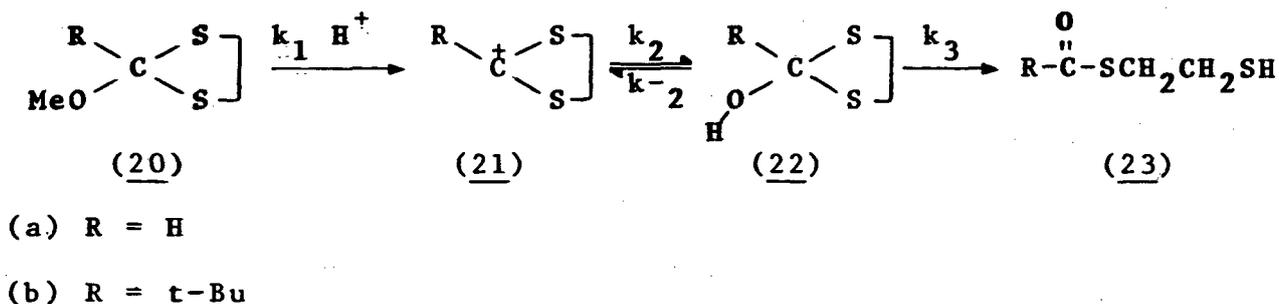
**FIGURA 6** - Fração do tioletéster formado na hidrólise de 2,2-dicloro-1-etoxi-1-etiltioetileno.

ácidos concentrados.

Embora Mc Clelland não tenha utilizado concentrações ácidas suficientemente elevadas para observar o mesmo comportamento, nota-se uma tendência de estabilidade a pH zero conforme mostra a figura 5.

### 1.6. Hidrólise de Orto Dítio Ésteres

O comportamento cinético da hidrólise de ditioésteres e compostos relacionados apresentam um processo de reação em três etapas que é bastante semelhante as hidrólises de ortoésteres e derivados <sup>31-34</sup>. O esquema 11 representa a hidrólise ácida do 2-metoxi-1,3-ditiolano e 2-terc-butil-2-metoxi-1,3-ditiolano <sup>31</sup>.



#### ESQUEMA 11

Conforme esse esquema, podemos observar também que as hidrólises em meio ácido desses compostos ocorrem através de dois intermediários, um carbocâtion e um ortoditioéster hidrogenado para formar o produto. A alto pH a primeira etapa é a determinante da reação onde a velocidade aumenta à medida que diminuimos o pH, até que ocorre uma mudança de etapa determinante apresentada por uma quebra do perfil de pH.

A baixo pH a terceira etapa da reação passa a ser mais lenta que as duas primeiras <sup>31-34</sup>, e o desaparecimento do composto (22) é catalisado por ácido e por base <sup>31</sup>.

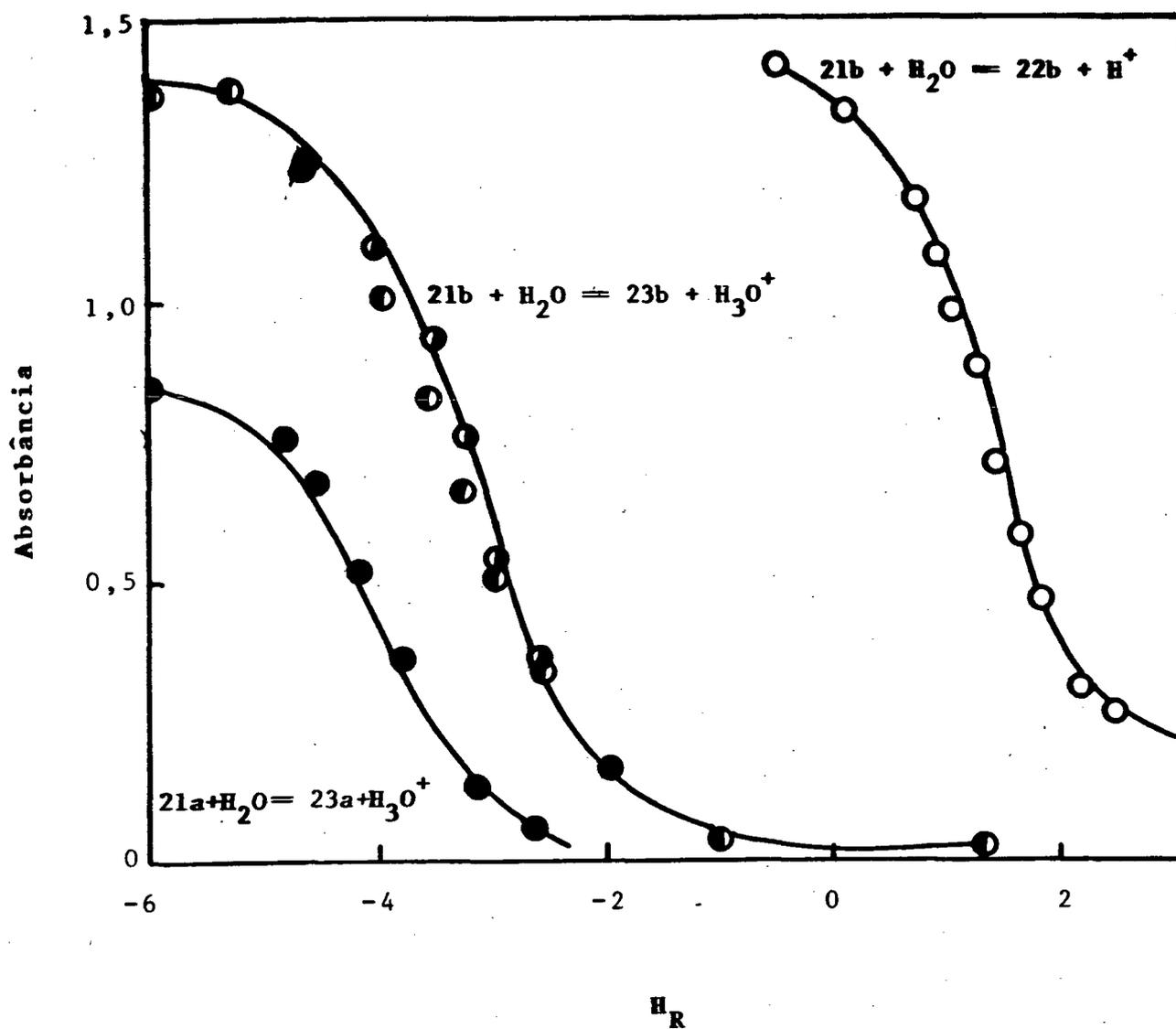
Assim como Mc Clelland, Okuyama<sup>15</sup>, para um composto oxigenado análogo, isolou o sal do íon (21) e pode estudar a decomposição do intermediário tetraédrico com maiores detalhes. Observou por exemplo, que em meio bastante ácido a velocidade de desaparecimento da espécie (21) seguida a um comprimento de onda em 330 nm, é idêntica à velocidade de formação do tioléster seguida a 233 nm. A absorvância desse intermediário, composto (21), pode ser observada em  $\lambda = 330$  nm também durante a hidrólise do composto (20). Através do método UV convencional, Okuyama obteve as absorvâncias iniciais em ácidos fortes, por extrapolação a tempo zero e o plote dessas absorvâncias versus pH ( $H_r$ ) em altas acidez mostra uma curva sigmóide conforme a figura 7.

Os mesmos resultados foram obtidos começando com o sal isolado de (21). Essas absorvâncias correspondem a concentração em que o íon (21b) está em equilíbrio com o íon (22b) e o ponto médio da curva refere-se ao  $pK_2$  desse equilíbrio <sup>31</sup>.

A constante de velocidade observada pode ser descrita pela equação três, que é a mesma equação utilizada por Mc Clelland e outros na determinação das constantes de velocidade nas hidrólises de compostos oxigenados análogos, em alta acidez onde  $h_r = 10^{-H_R}$  e  $H_R$  é uma função acidez <sup>40</sup>. O valor de  $K_2$

$$k_{obs} = \frac{K_2 \cdot k_3}{K_2 + h_r} \quad (3)$$

obtido conforme descrito acima para a hidrólise do composto (21b) foi usado na equação três e os valores de  $k_3$  foram então calculados <sup>31</sup>.



**FIGURA 7** - Dependência da acidez com as absorvâncias no equilíbrio:

- (●) absorvância inicial em 333 nm começando com 21a ;
- (○) absorvância inicial em 330 nm começando com 21b e
- (○, ●) absorvância final em 330 nm começando com 21b e 23b respectivamente.

As constantes de velocidade para as hidrólises de 2-substituídos-2-metóxi-1,3-ditiolano apresentam-se menores que as constantes de hidrólises de 2-substituídos-2-metoxi-1,3-dioxolanos <sup>15, 31</sup>.

### 1.7. Objetivo da Dissertação

O presente trabalho tem como finalidade estudar a cinética da hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano em meio ácido e propor um mecanismo a partir da obtenção do perfil de pH. Tem com objetivo também detectar o intermediário tetraédrico a exemplo do que ocorre na literatura.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Material

#### 2.1.1. Aparelhagem

Os espectros UV-visível e as determinações cinéticas foram obtidas utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-190, equipado com registrador RB-101 da E.C.B (Equipamentos Científicos do Brasil), em células de quartzo com caminho ótico de um centímetro. A temperatura foi mantida constante usando-se um termostato Haake F.J. e um criostato Ética (Equipamentos Científicos). Para algumas corridas cinéticas, cujo tempo de meia vida de formação do produto foram inferiores a dois segundos utilizou-se um aparelho de fluxo detido, Photophysics, modelo 1705 equipado com amplificador e osciloscópio Tektronik, e com banho termoregulado a 25°C.

O pH-metro utilizado foi pH-metro Micronal modelo B-374. As pesagens foram realizadas em uma balança analítica Metler, modelo AE-100. Os espectros de infra vermelho foram tirados num espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 781.

#### 2.1.2. Reagentes

Clorofórmio, piridina, cloreto de benzoíla, éter etílico e metanol foram previamente destilados após a utilização de um agente secante. Os demais reagentes eram de pureza analítica e foram usados sem qualquer purificação.

As soluções aquosas foram preparadas com água bidestilada, deionizada por intercâmbio iônico e desoxigenada por ebulição resfriando-se em atmosfera de nitrogênio.

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Preparo de Soluções

#### 2.2.1.1. Soluções Tamponadas

Na região de pH de 4,62 a 3,62 foram usadas soluções tampão preparadas com um ácido fraco, ácido acético e um dos seus sais de base forte, acetato de sódio. Os diversos pH's foram calculados teoricamente através da equação de Henderson, equação (4), mantendo-se sempre constante a concentração de sal em 0,1 molar e variando a concentração do ácido.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \quad (4)$$

A determinação final do potencial hidrogeniônico foi realizada através da leitura direta num pH-metro. A partir da solução tampão, denominada 100:0, foram feitas quatro diluições nas seguintes proporções: 80:20, isto é 80% da solução tampão e 20% da solução de KCl 0,1 M; 60:40; 40:60 e 20:80. Após cada diluição o pH foi confirmado pela leitura direta num pH-metro (Tabela III, p.56).

#### 2.2.1.2. Soluções não Tamponadas

Como a capacidade amortecedora da solução tampão do ácido acético com acetato de sódio varia no intervalo de 5,76 a 3,76 a 25°C, um certo número de diferentes ácidos e seus respectivos sais são necessários para cobrir um intervalo maior de pH. Devido ao fato da não disponibilidade desses ácidos com seus respectivos sais, optou-se por soluções de ácidos fortes, isto é soluções não tampo-

nadas.

Na faixa de pH de 3,51 a 1,3 foram preparadas soluções de ácido clorídrico a partir da diluição do tritisol 1,0 molar. Para a região trabalhada no UV-visível (pH entre 3,51 a 2,59) a força iônica foi mantida constante com a adição de KCl e na região trabalhada com o aparelho de fluxo detido (pH entre 2,24 a 1,3) a força iônica foi mantida constante com adição de NaCl.

Na escala de acidez de Hammett todas as soluções foram preparadas a partir da diluição do ácido forte sem adicionar nenhum sal (para manter a força iônica constante) já que os ácidos utilizados (ácido clorídrico e perclórico) estavam bastante concentrados.

#### 2.2.1.3. Soluções Estoque

As soluções do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano foram preparadas adicionando-se 10  $\mu$ l do substrato em 2,0 ml de acetonitrila imediatamente antes do uso para prevenir uma possível decomposição do mesmo.

#### 2.2.2. Sínteses

##### 2.2.2.1. Síntese do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano

A um balão de fundo redondo foram adicionados 10 g (0,055 mol) de trimetil ortobenzoato e 4,3 g (0,055 mol) do mercapto etanol na presença de ácido acético como catalisador. O balão foi acoplado a uma cabeça de destilação de escoamento variável afim de que o metanol fosse retirado à medida que estava sendo formado. Após cessar a coleta de metanol, adicionou-se bicarbonato de potássio a

nidro à mistura reacional para neutralizar o ácido. Depois foi realizada uma filtração, e por fim o produto foi destilado a alto vácuo utilizando-se coluna "vigreux". O substrato destilou a 82°C (c.a. 2mm Hg) bastante próximo do seu ponto de ebulição dado na literatura que é de 78°C (0,07 mm Hg)<sup>41</sup>. A figura 8 mostra o espectro infra vermelho desse composto, apresentando bandas características na região de 1010 a 1050 cm<sup>-1</sup> correspondente à deformação do grupo ortotioéster (O-C-S) na região de 1420 a 1450 cm<sup>-1</sup> correspondente à deformação axial do grupo CH<sub>2</sub> e bandas na região de 3050 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao grupo fenil.

#### 2.2.2.2. Síntese do Tiobenzoato de 2-hidroxietila e Benzoato de 2-mercapto Etil.

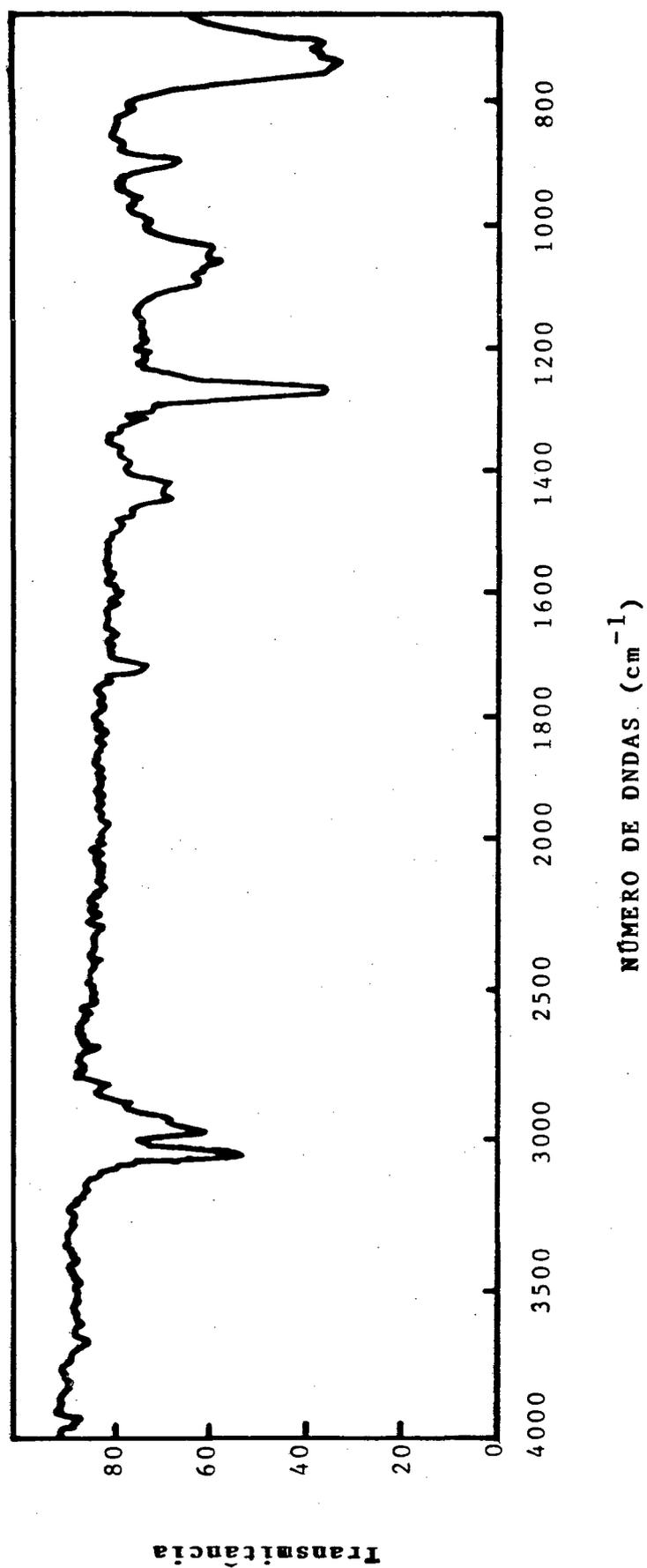
Os produtos finais da hidrólise do ortotioéster foram preparados pelo método utilizado por Rylander<sup>35</sup> conforme descrito a seguir:

A um balão de fundo redondo foram adicionados: 44 g (0,55 mol) de piridina seca dissolvida em 200 ml de clorofórmio anidro e a solução resfriada em banho de gelo; 43 g (0,55 mol) de cloreto de benzoila gota a gota com resfriamento e agitação constante e 40,1 g de mercapto etanol (0,5 mol) também gota a gota durante várias horas. A mistura reacional foi então deixada em repouso por uma noite.

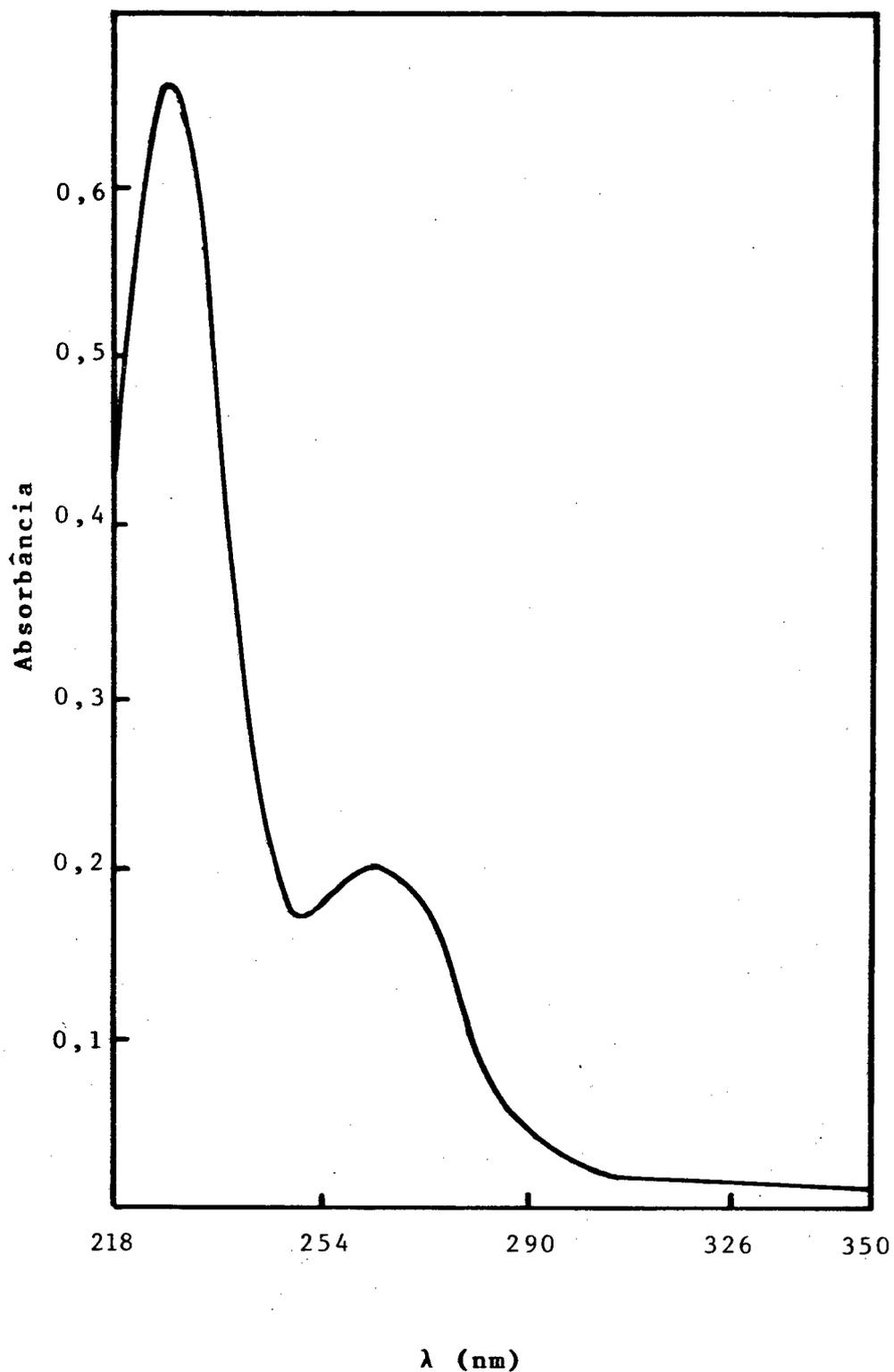
Adicionou-se água e as camadas foram separadas. A camada orgânica foi lavada primeiramente com água, depois com ácido sulfúrico a 10%, saturada com bicarbonato de sódio e novamente lavada com água. Após, foi feita a secagem com carbonato de potássio anidro.

O clorofórmio foi extraído por destilação simples e a mistura reacional destilada a vácuo. Após duas tentativas não foi possível a separação dos dois produtos.

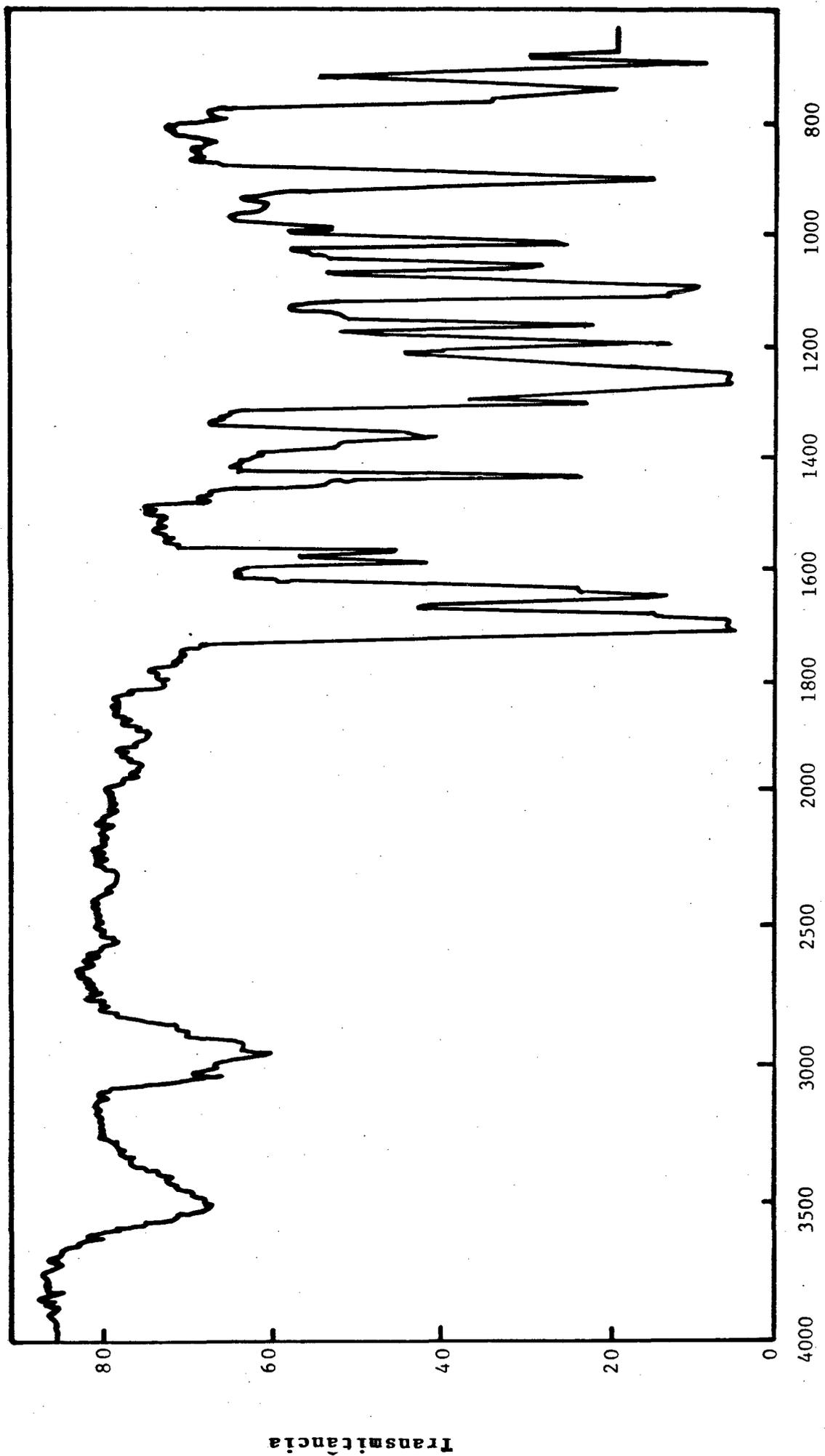
Os espectros UV e IV (figura 9 e 10 respectivamente), da mistura confirmam no entanto a presença dos compostos. O espectro IV apresenta bandas em 1270 cm<sup>-1</sup> que pode ser atribuída à deformação axial do grupo carboxílico, (O=C-O).



**FIGURA 8** - Espectro Infra Vermelho do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano em cela de NaCl.



**FIGURA 9** - Espectro de absorção do tiobenzoato de 2-hidroxi etil e do benzoato de 2-mercapto etil a 25°C.



NÚMERO DE ONDAS (cm<sup>-1</sup>)

FIGURA 10 - Espectro IV da mistura reacional da síntese do tiobenzoato de 2-hidroxi-etila e benzoato de 2-mercapto etil.

### 2.2.3. Cinéticas

#### 2.2.3.1. Cinéticas na Escala de pH

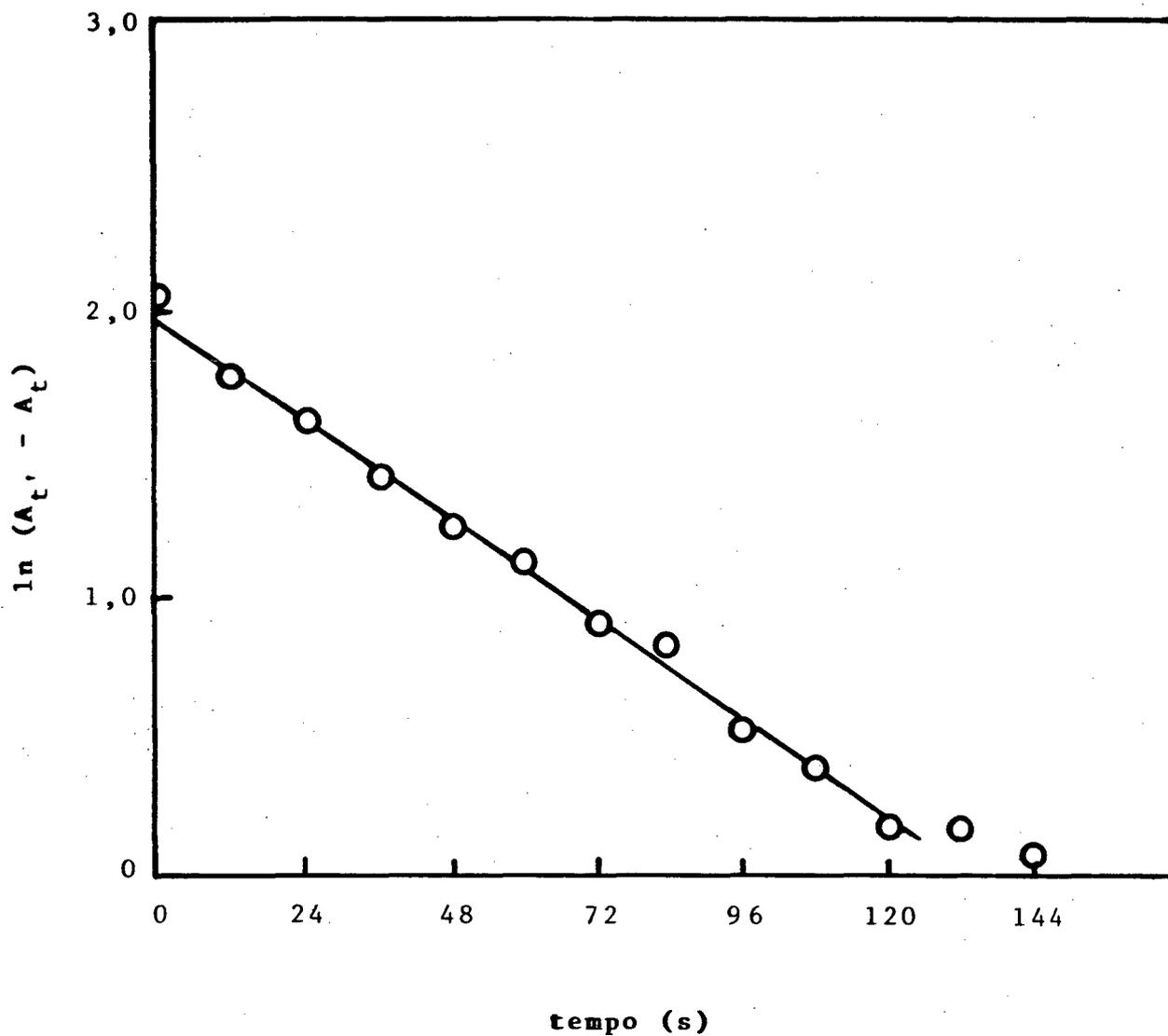
As constantes de velocidade para a hidrólise do substrato na região trabalhada com soluções tamponadas (pH 4,60 - 3,62) foram determinadas acompanhando-se a formação do produto principal em comprimento de onda de 233 nm, a uma temperatura de 25°C.

Colocava-se 2,5 ml da solução tampão na célula de reação e adicionava-se 7,0 µl da solução estoque.

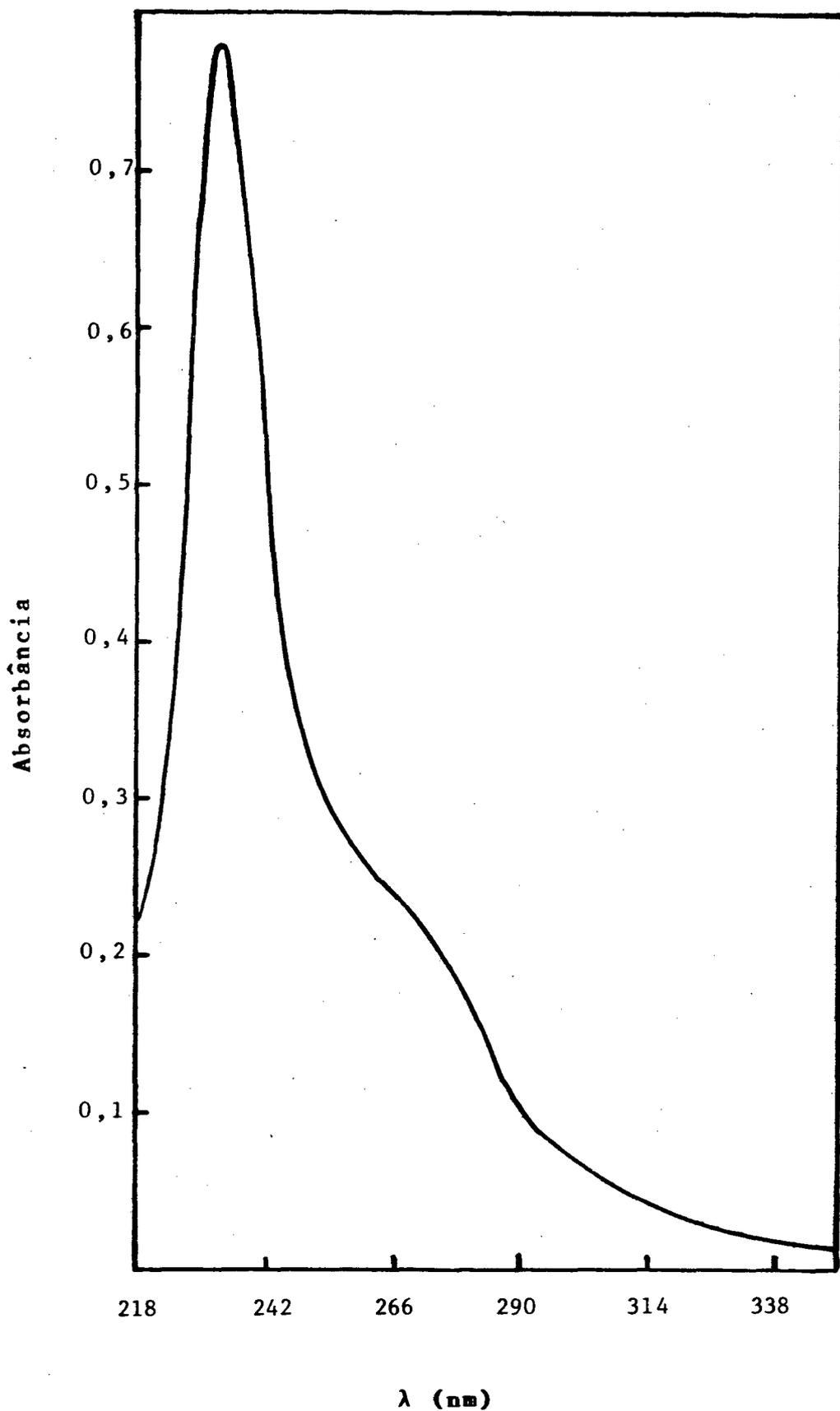
As constantes de velocidade foram obtidas pelo método de Guggenheim a partir da inclinação obtida do plotê de  $\ln(A_t' - A_t)$  versus tempo(s). A figura 11 ilustra um resultado típico para a cinética da hidrólise do substrato. Esse método foi utilizado devido ao fato de não observarmos uma cinética "limpa" de pseudo primeira ordem, pois após um certo tempo de reação um segundo produto começa a formar-se. Isso foi possível ser controlado através de uma série de espectros feitos com cada solução que foram realizadas as corridas cinéticas. A figura 12 mostra um espectro na presença de tampão na razão 1:6; pH = 3,74. As reações foram acompanhadas pelo menos até 75% da reação total onde demonstraram um comportamento linear, figura 11.

Nessa faixa de pH foram feitas três corridas cinéticas para cada uma das cinco diluições a um mesmo pH. A média dos três valores experimentais foram plotados versus a concentração do ácido. As retas foram traçadas pelo método dos mínimos quadrados, e extrapoladas a tampão zero conforme ilustra a figura 13.

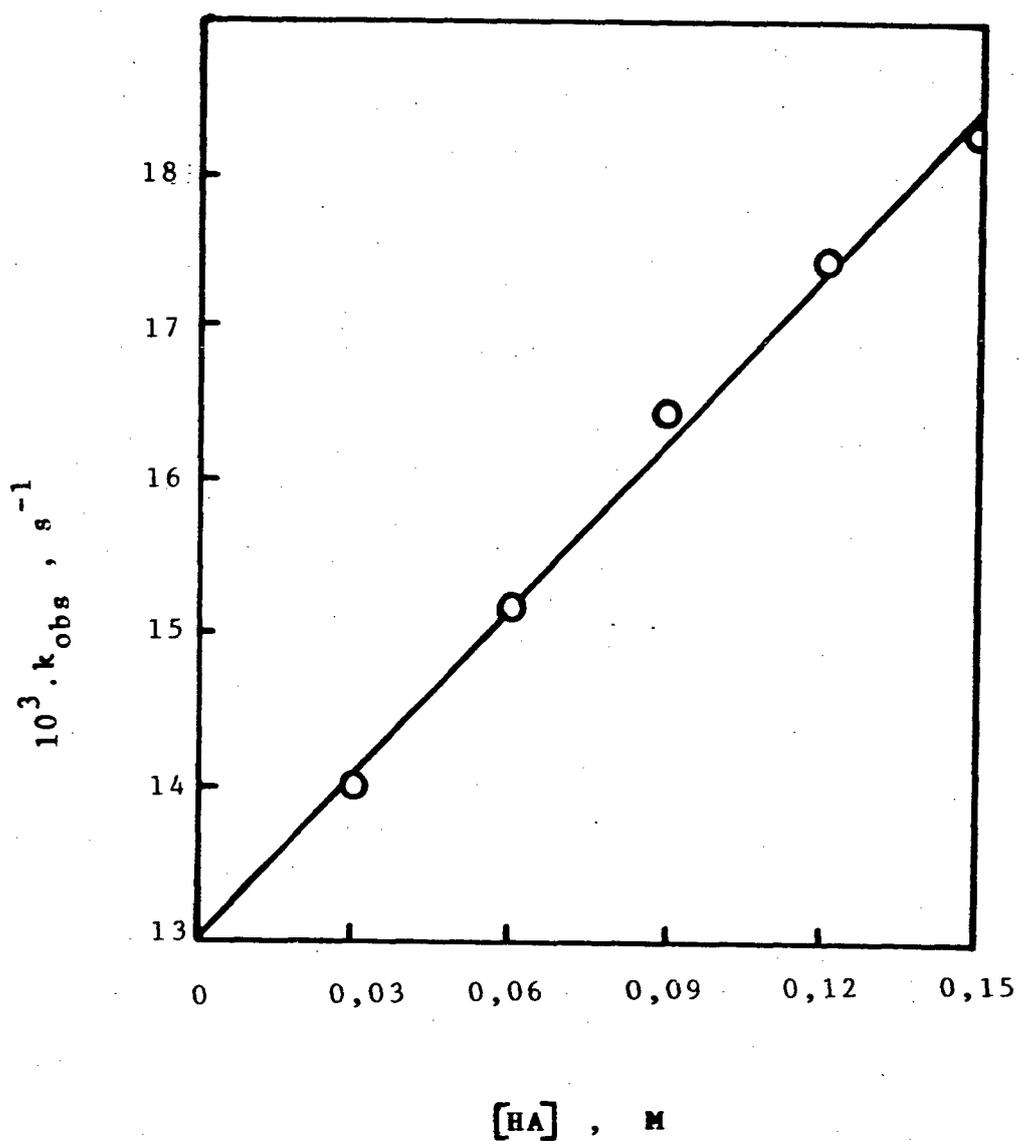
Todas as corridas cinéticas realizadas na região de pH entre 3,51 a 2,59 foram acompanhadas também através da formação do produto principal num comprimento de onda de 233 nm, à temperatura de 25°C.



**FIGURA 11** - Logarítmo natural da variação da absorvância num tempo  $t'$  menos a absorvância a tempo  $t$ , em função do tempo, para a hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiano, na presença de tampão acetato, razão tampão - 1:1,5, pH = 4,49 a 25°C.



**FIGURA 12** - Espectro de absorção na região do UV para a hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano na presença de tampão acetato, razão tampão 1:6, pH = 3,74 a 25°C.



**FIGURA 13** - Extrapolação de  $k_{\text{obs}}$  a tampão zero para a hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano, razão tampão - 1:1,5,  $\text{pH} = 4,49$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Os parâmetros de ativação foram calculados em uma solução a pH = 3,6 a partir das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $k_{obs}$ ) determinadas a 13°C, 17°C, 20°C e 25°C, através da equação de Eyring (equação 5),

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp \frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \quad (5)$$

como  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$  e

substituindo  $\Delta G^\ddagger$  na equação (5) obtêm-se a equação (6).

$$\ln \frac{k}{T} = 23,76 - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (6)$$

onde  $k_B$  = constante de Boltzmann

$h$  = constante de Planck

$k$  = constante de velocidade

$T$  = temperatura absoluta

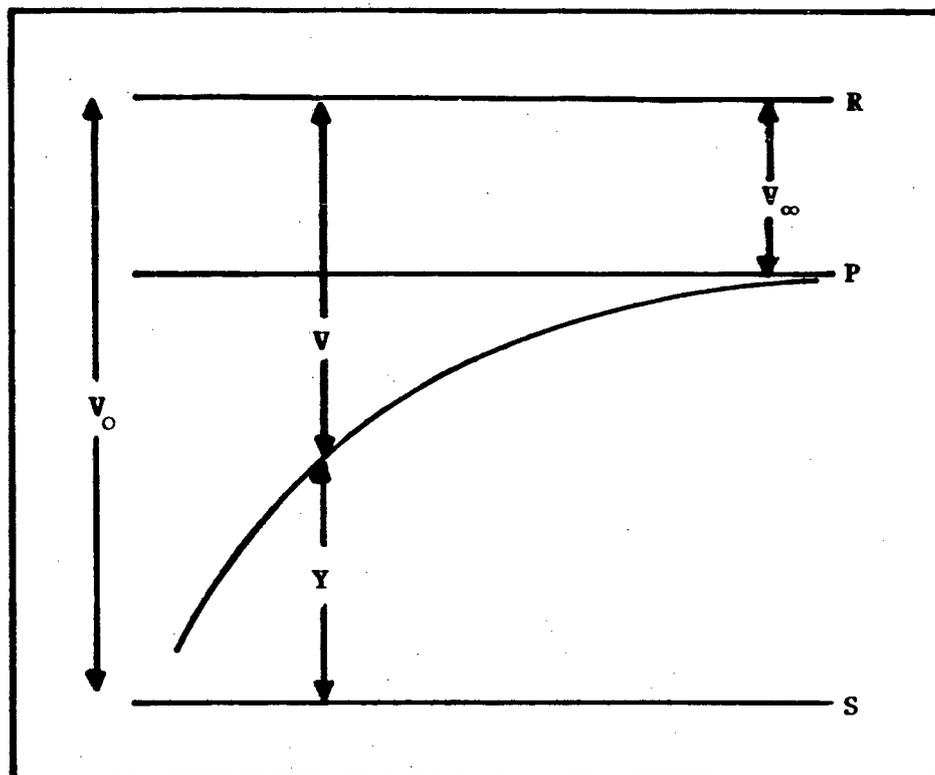
$R$  = constante dos gases

$\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  = energia livre, entalpia e entropia de ativação respectivamente.

Para as reações realizadas no aparelho de fluxo detido (pH entre 2,24 e 1,3) foi utilizado uma solução de  $2,5 \cdot 10^{-4}$  molar do substrato em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , a 25°C e acompanhadas num comprimento de onda de 233 nm e de 330 nm.

As curvas obtidas foram do tipo ilustrada na figura 14.

Como o método utilizado para determinação da constante de velocidade foi o de Guggenheim, os dados cinéticos foram trabalhados da maneira a seguir:



**FIGURA 14** - Traçado típico de uma reação no aparelho de fluxo de tido para a formação do produto.

**S** - 100% transmitância

**R** - 0% transmitância

**P** - voltagem no tempo infinito.

A formulação matemática da Lei de Lambert-Beer, foi tratada conforme descrita abaixo.

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (7)$$

onde  $I_0$  = intensidade da luz 100% transmitida

$I$  = intensidade da luz transmitida num tempo  $t$  qualquer

$A$  = absorvância num tempo  $t$ . Mas,

$$V_0 = a \cdot I_0 \quad e \quad V = a \cdot I \quad (8)$$

onde,  $V_0$  = voltagem com 100% de luz transmitida

$a$  = constante de proporcionalidade

$V$  = voltagem num tempo  $t$  qualquer

Substituindo (8) em (7), temos:

$$A = \log \frac{V_0}{V} \quad (9)$$

Fazendo a diferença das absorvâncias num tempo  $t$  e  $t'$  obtemos:

$$A_{t'} - A_t = \log V_0 - \log V_{t'} - \log V_0 + \log V_t \quad (10)$$

que logaritmando na base natural chegamos a equação (11).

$$\ln (A_{t'} - A_t) = \ln(\log V_t - \log V_{t'}) \quad (11)$$

A constante de velocidade observada foi então calculada do plote de  $\ln(A_{t'} - A_t)$  versus o tempo.

### 2.2.3.2. Cinética na Escala de Hammett

A hidrólise ácida do substrato na faixa de  $H_0^{37}$ , mais precisamente entre -0,21 a -1,2 foi feita acompanhando-se o desaparecimento do íon carbônio a um comprimento de onda de 330 nm no aparelho de fluxo detido. Os dados cinéticos foram tratados matematicamente da mesma forma que na faixa de pH de 2,24 a 1,3, embora a figura 14 represente esquematicamente a formação do produto.

Para valores de  $H_0$  menores que -1,2 as cinéticas também foram seguidas a um comprimento de onda de 330 nm, correspondente ao comprimento de onda máximo do íon carbônio e nessa região as cinéticas foram suficientemente lentas para serem acompanhadas por espectroscopia convencional. Algumas corridas foram seguidas a um comprimento de onda de 233 nm, afim de constatar-se que a velocidade de desaparecimento do íon é igual à de formação do produto.

A existência do íon carbônio foi observada através de algumas séries espectrais realizadas nessa região de acidez, conforme mostra a figura 15.

### 2.2.4. Determinação de Acidez

Um controle rigoroso da acidez foi mantido em todas as soluções ácidas utilizadas, tanto nas corridas cinéticas como nas séries espectrais. Para a escala de pH, as medidas foram feitas através de um pH-metro conforme descrito no ítem 2.2.1.1.

Na escala de Hammett, as determinações foram feitas por titulação com hidróxido de sódio 5 molar previamente padronizado com tritisol, Merck 1,0 molar, utilizando-se fenolftaleína como indicador. Foram realizadas três titulações para cada solução.

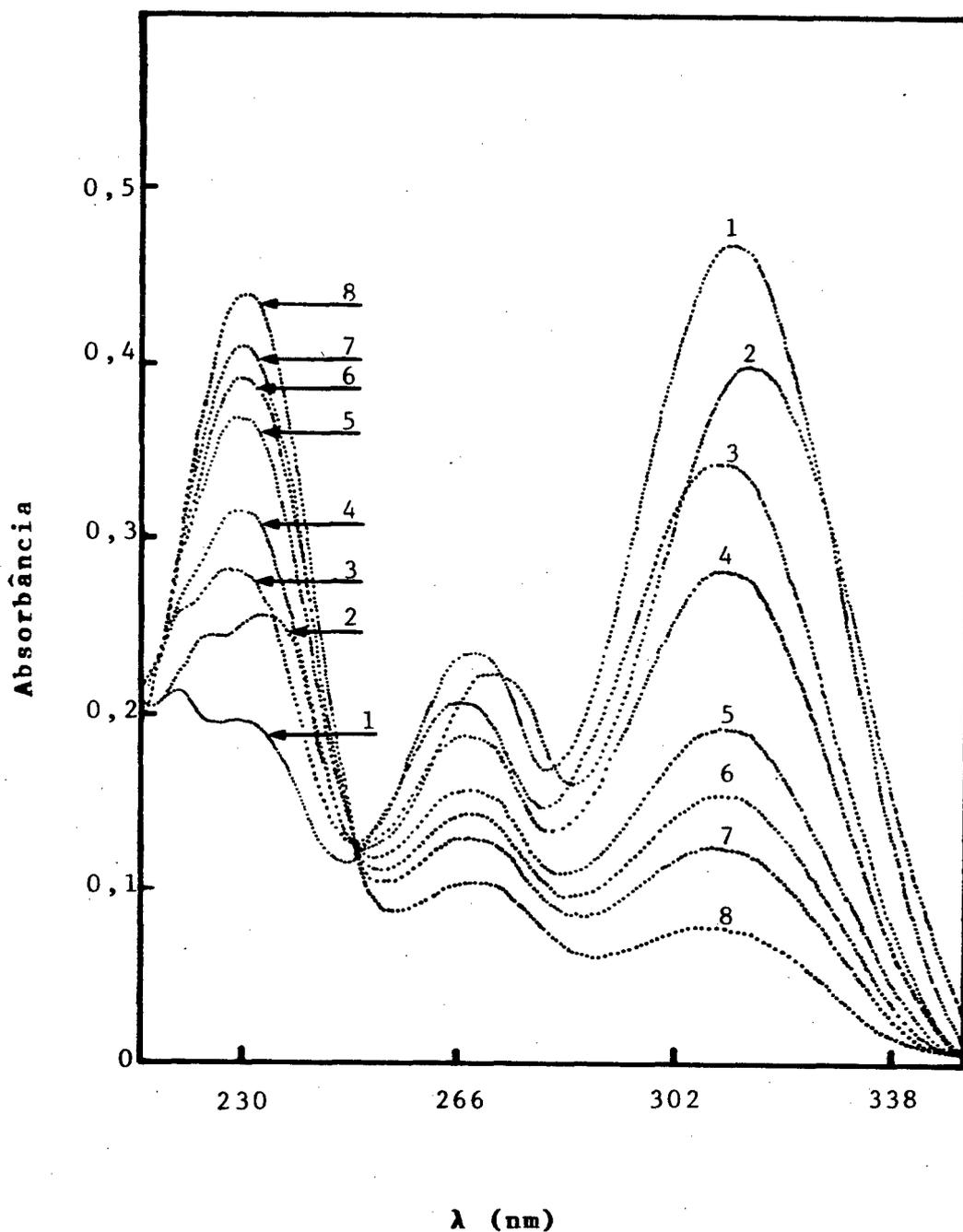
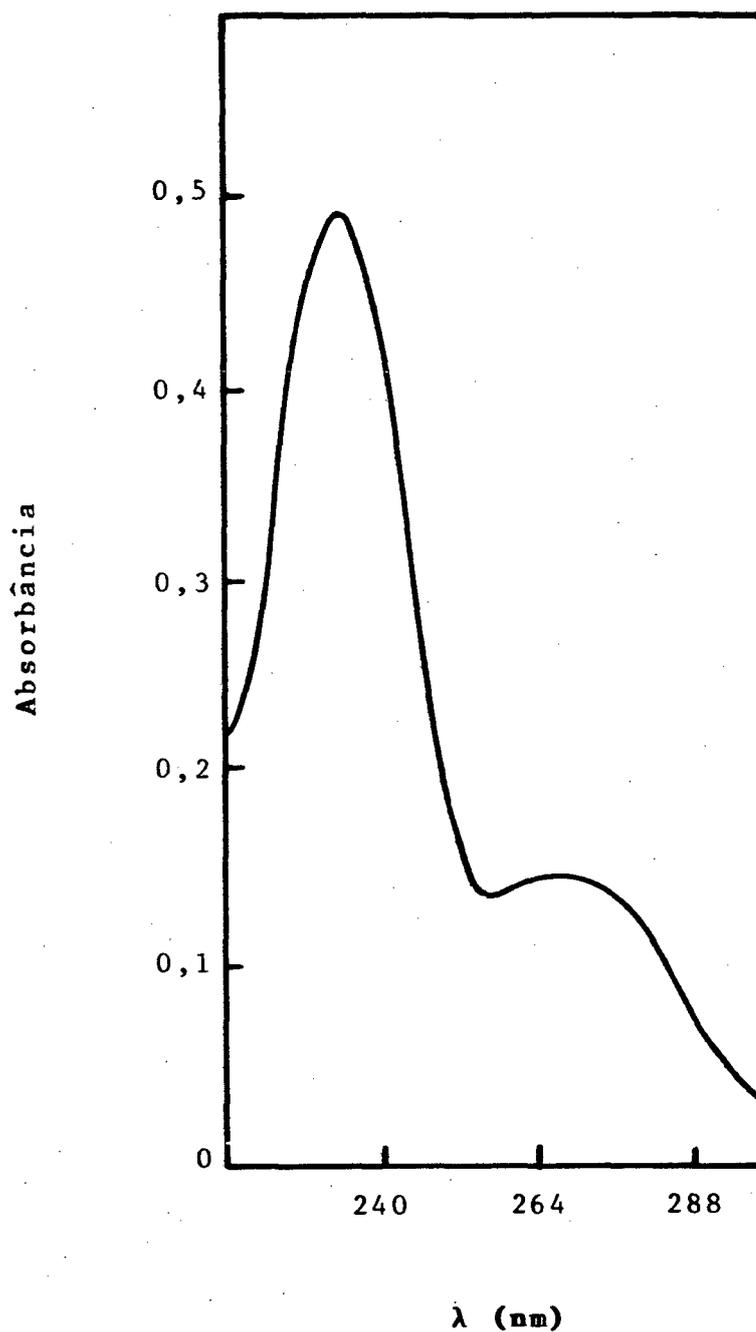


FIGURA 15 - Série espectral dos produtos da hidrólise ácida do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano na concentração de  $\text{HClO}_4 = 7,37 \text{ M}$ ,  $\text{H}_0 = -3,7$  a  $25^\circ\text{C}$ .

1 → $t_0 = 0$	5 → $t_4 = 16'$
2 → $t_1 = 2'$	6 → $t_5 = 23'$
3 → $t_2 = 5'$	7 → $t_6 = 30'$
4 → $t_3 = 8'$	8 → $t_7 = 53'$

### 2.3. Caracterização dos Produtos da Reação

Os produtos da reação foram caracterizados utilizando-se espectros UV a partir da hidrólise ácida do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatolano obtidos a um tempo infinito , figura 16, e comparados com o espectro UV dos produtos finais previamente sintetizados, figura 9, p.31.

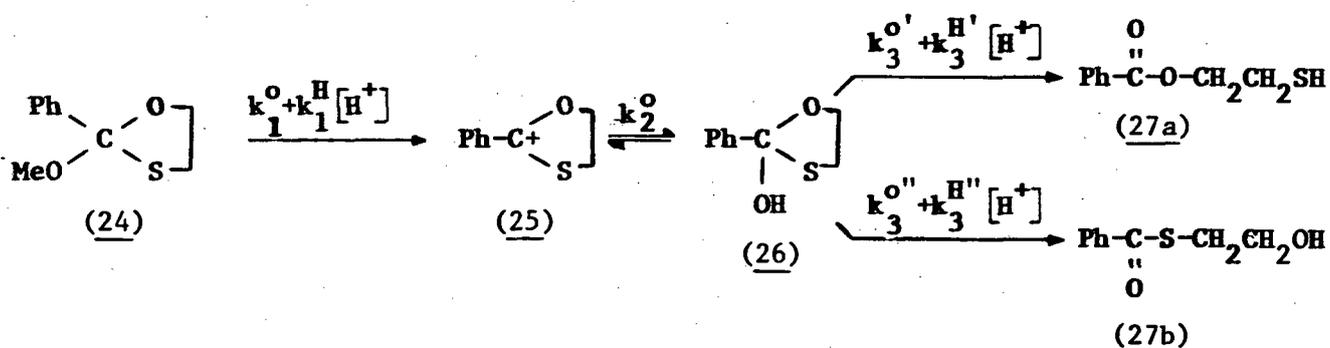


**FIGURA 16** - Espectro de absorção dos produtos da hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano na concentração de HCl = 4 M,  $H_0 = -1,41$  a 25°C.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Controle do Aparecimento dos Produtos da Reação

Espera-se que a hidrólise dos ortotioésteres se apresente com um mecanismo análogo à hidrólise de ortoésteres. No entanto para esses tipos de compostos existe a possibilidade de formação de dois produtos diferentes, que podem ser representados pelo esquema 12.

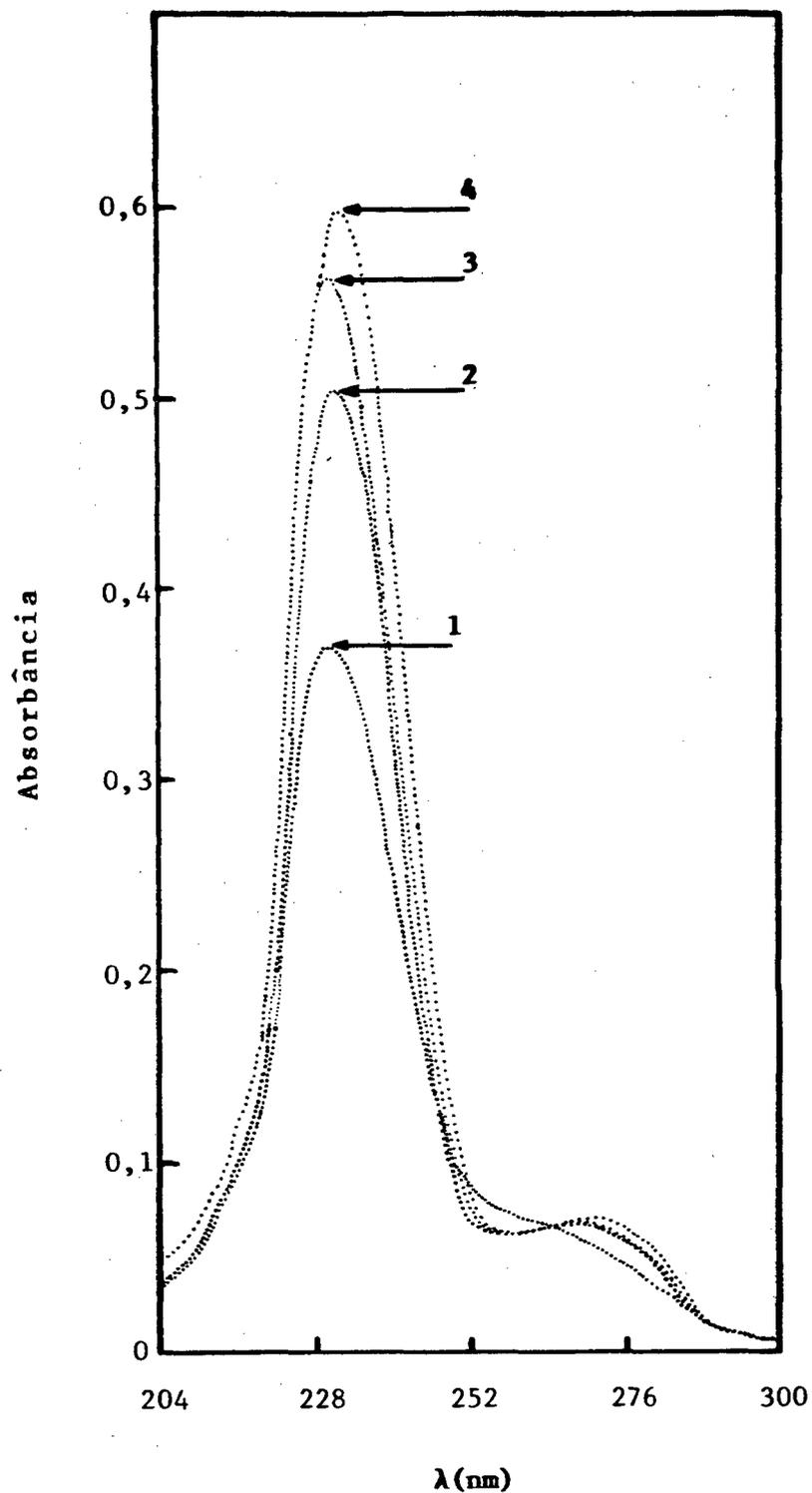


ESQUEMA 12

Tendo em vista que a hidrólise de ortotioésteres ocorre com a formação de dois produtos tornou-se necessário fazer um controle do aparecimento dos mesmos. Esse controle foi feito a cada concentração de ácido utilizado, através de séries espectrais.

As figuras 15, p. (41), 17, 18 e 19 mostram quatro dessas séries, sendo uma em cada região do perfil (p. 63).

A figura 9 obtida da síntese dos produtos benzoato de 2-mercapto etil (27a) e tiobenzoato de 2-hidroxi etila (27b) mostra que o produto (27a) apresenta um comprimento de onda máximo em



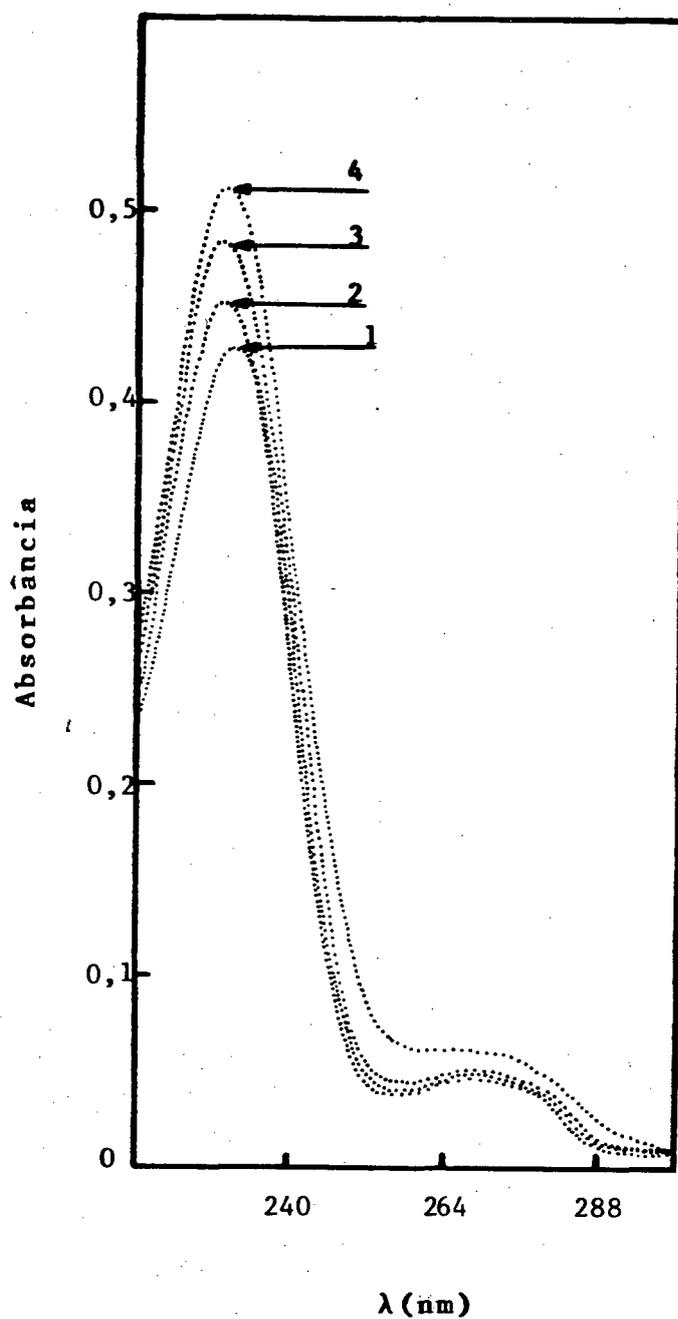
**FIGURA 17** - Série espectral dos produtos da hidrólise ácida do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano na razão tampão 1:1,5, pH = 4,49 a 25°C.

(1) →  $t_0 = 0'$

(3) →  $t_2 = 7'$

(2) →  $t_1 = 5'$

(4) →  $t_3 = 30'$



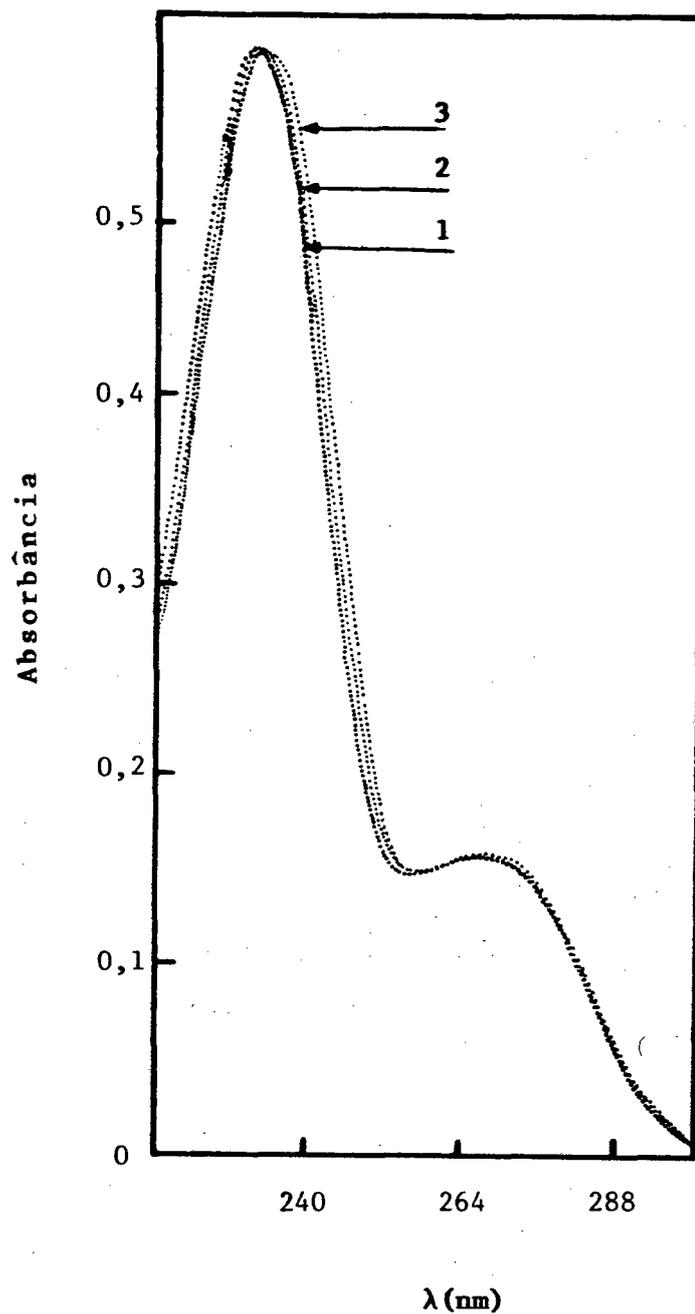
**FIGURA 18** - Série espectral dos produtos da hidrólise ácida do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano, pH = 3,29 a 25°C.

(1) → t<sub>0</sub> = 0'

(2) → t<sub>1</sub> = 5'

(3) → t<sub>2</sub> = 10'

(4) → t<sub>3</sub> = 30'



**FIGURA 19** - Série espectral dos produtos da hidrólise ácida do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano,  $[\text{HCl}] = 5\text{N}$ ,  $\text{H}_0 = -1,76$  a  $25^\circ\text{C}$ .

(1)  $\rightarrow t_0 = 0'$

(2)  $\rightarrow t_1 = 5'$

(3)  $\rightarrow t_2 = 20'$

233 nm e o produto (27b) apresenta um  $\lambda_{\text{m\grave{a}x}}$  em 269 nm. As s\u00e9ries espectrais mostram que os produtos obtidos da hidr\u00f3lise \u00e1cida do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano apresentam um  $\lambda_{\text{m\grave{a}x}}$  nessas mesmas regi\u00f5es. Com base nas informa\u00e7\u00f5es espectrais podemos constatar que o produto (27a) aparece em maior propor\u00e7\u00e3o. Esse resultado condiz com a literatura.<sup>16</sup>

McClelland<sup>15</sup> acompanhou a hidr\u00f3lise \u00e1cida do 2-metoxi-2-fenil-1,3-dioxolano atrav\u00e9s da forma\u00e7\u00e3o do produto benzoato de 2-hidroxi etila num  $\lambda_{\text{m\grave{a}x}} = 232$  nm e a hidr\u00f3lise \u00e1cida do 2-metoxi-2-(4-metoxifenil)-1,3-dioxolano atrav\u00e9s da forma\u00e7\u00e3o do produto p-metoxi benzoato de 2-hidroxi etila num  $\lambda_{\text{m\grave{a}x}} = 254$  nm. Para a hidr\u00f3lise \u00e1cida do 2-metoxi-2-(4-metoxifenil)-1,3-oxatiolano (30) o produto principal p-metoxi benzoato de 2-mercapto etila apresenta um  $\lambda_{\text{m\grave{a}x}}$  em 254 nm, logo, \u00e9 de se esperar que o produto principal da hidr\u00f3lise \u00e1cida do composto em estudo, (24), apresente um  $\lambda_{\text{m\grave{a}x}}$  na regi\u00e3o de 233 nm (Tabela I).

Tendo em vista que o composto (27a) aparece em maior propor\u00e7\u00e3o, as cin\u00e9ticas foram realizadas em grande parte acompanhando-se a forma\u00e7\u00e3o desse produto. Podemos observar atrav\u00e9s das s\u00e9ries espectrais (figura 12 e 17) que num intervalo de tempo de tr\u00eas meias vida n\u00e3o existia substancialmente o composto (27b) e conforme descrito na parte experimental, a coleta dos dados cin\u00e9ticos foi realizada neste intervalo de tempo.

Para a maioria das rea\u00e7\u00f5es de hidr\u00f3lises \u00e1cidas de cetonas O,S-acetais e ortotio\u00e9steres<sup>26,28,29</sup> ocorre predominantemente a quebra da liga\u00e7\u00e3o C-S no intermedi\u00e1rio tetra\u00e9drico em meio pouco \u00e1cido enquanto que \u00e0 alta acidez ocorre ruptura tanto da liga\u00e7\u00e3o C-S como da liga\u00e7\u00e3o C-O.

TABELA I - Comprimentos de onda máximo dos produtos de hidrólise ácida de ortoésteres e ortotioésteres.

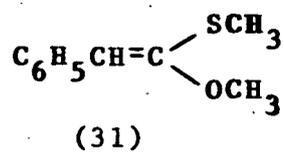
Nº do Composto	Substrato	Produto de hidrólise	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
(28)	$\text{Ph}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\   \\ \diagdown \text{O} \\   \\ \text{OMe} \end{array} \Bigg]$	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	232
(29)	$p\text{-MeO-Ph}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\   \\ \diagdown \text{O} \\   \\ \text{OMe} \end{array} \Bigg]$	$p\text{-MeO-Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	254
(30)	$p\text{-MeO-Ph}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\   \\ \diagdown \text{S} \\   \\ \text{OMe} \end{array} \Bigg]$	$p\text{-MeO-Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	290
		$p\text{-MeO-Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	254
(24)	$\text{Ph}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\   \\ \diagdown \text{S} \\   \\ \text{OMe} \end{array} \Bigg]$	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	269
		$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	233

McClelland<sup>26</sup> observou que para a hidrólise do composto (30) em meio fortemente ácido ocorre uma mistura do mercapto éster e hidroxitioléster. Na figura 5 (p.20) observa-se uma tendência de estabilização da quantidade de hidroxitioléster formado à concentrações maiores do que 1 molar de ácido, em cerca de 60%. Isso pode ser interpretado baseado na existência de intermediário tetraédrico e esse intermediário se decompõe através de um caminho independente de pH ( $k^0$ ) e um termo catalisado por ácido ( $k_3^H$ ). O primeiro é responsável pela ruptura C-S e o segundo pela ruptura C-O.

Através da equação 12, McClelland determinou que para o composto (30) a partição do intermediário a produtos catalisada por ácido,  $P^+$ , é igual a 1,004. Logo, não existe ruptura C-S "catalisada por ácido", então os 40% existentes do mercapto éster (figura 5) provêm do termo independente do pH,  $P^0$ , que é a fração não catalisada da ruptura C-S na reação.

$$\frac{[\text{ArCOSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]}{[\text{ArCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}] + [\text{ArCOSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]} = \frac{P^+ [\text{H}^+]}{\frac{k_3^0}{k_3^H} + [\text{H}^+]} \quad (12)$$

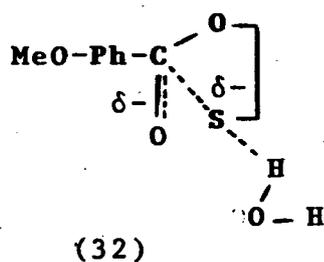
Schmir<sup>28</sup> também observou essa tendência na hidrólise ácida do 2-2-dicloro-1-etoxi-1-etiltio etileno (19), figura 6 (p.21), só que o autor trabalhou numa região mais ácida e pode constatar a diminuição da percentagem de tioléster formado a concentrações de  $\text{HClO}_4$  maiores do que 3 molar. Para a cetena O,S-acetal (31) Schmir<sup>29</sup> determinou o parâmetro  $P^+$  como sendo igual a 0,78, indicando que



existe ruptura C-S e C-O catalisadas por ácido.

Neste trabalho, observamos uma ruptura preferencial em C-S a alto pH. Tal fato foi comprovado através das séries espectrais, figuras 17 e 18, mostram que à medida que se aumenta a acidez ocorre um aumento da ruptura da ligação C-O. Esse tipo de comportamento não foi observado na região de alta acidez (escala de Hammett) (figura 19). O aumento da formação do produto (27b) não foi tão significativo quanto diz a literatura e a uma concentração de  $\text{HClO}_4 = 7,3$  molar, figura 15 p.41 podemos notar que não existe a formação desse produto. Quando se observa a decomposição do Íon oxatiocarbônio (25) vê-se apenas a formação do composto (27a) proveniente da ruptura C-S.

McClelland <sup>26</sup>, para o composto (30), justifica a formação do mercapto éster através de um estado de transição (32) próximo ao produto final da reação, isto é, ocorre um maior caráter de



rompimento C-S comparado com a transferência de um próton proveniente de uma molécula de água que atuaria como ácido. No estado de transição com essas características, o enxofre estaria partindo como um anion e nessas condições é um bom grupo de saída. Uma outra justificativa é que o caráter éster do estado de transição favorece a maior estabilidade do produto final uma vez que conforme a literatura ocorre maior ressonância do grupo carbonílico com o oxigênio do que com o enxôfre.

Na reação catalisada por ácido, a ruptura C-O é explicada pelo fato de que sendo o oxigênio mais básico que o enxôfre e o grupo hidrôxido um melhor grupo de saída do que o grupo mercapto, favorece a protonação no oxigênio do anel e portanto a formação do produto hidroxitioléster.

É importante ressaltar que em reações catalisadas por ácidos, substituintes doadores de elétrons no anel benzênico aumenta a quantidade de ruptura C-O.

Para o composto em estudo, (24), é portanto esperado que seja formado uma menor quantidade do produto hidroxitioléster do que na hidrólise de (30), pois não existe no composto (24) o substituinte MeO<sup>-</sup> no anel benzênico.

### 3.2. Determinação dos Parâmetros de Ativação para a Hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano.

Os parâmetros de ativação,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ , foram obtidos a um pH = 3,60 a partir das constantes de velocidade ( $k_0$ ) determinadas a várias temperaturas na faixa de 13°C a 25°C. A Tabela II e o gráfico de  $\ln(k/T)$  versus  $1/T$ , figura 20, mostra uma dependência linear, em concordância com a equação de Eyring (equação 5, p.37)

Os valores dos parâmetros de ativação estão incluídos na Tabela II.

### 3.3. Cinética de Hidrólise do Substrato

Os dados cinéticos obtidos na hidrólise ácida, a alto pH, do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano estão sumarizados nas tabelas III

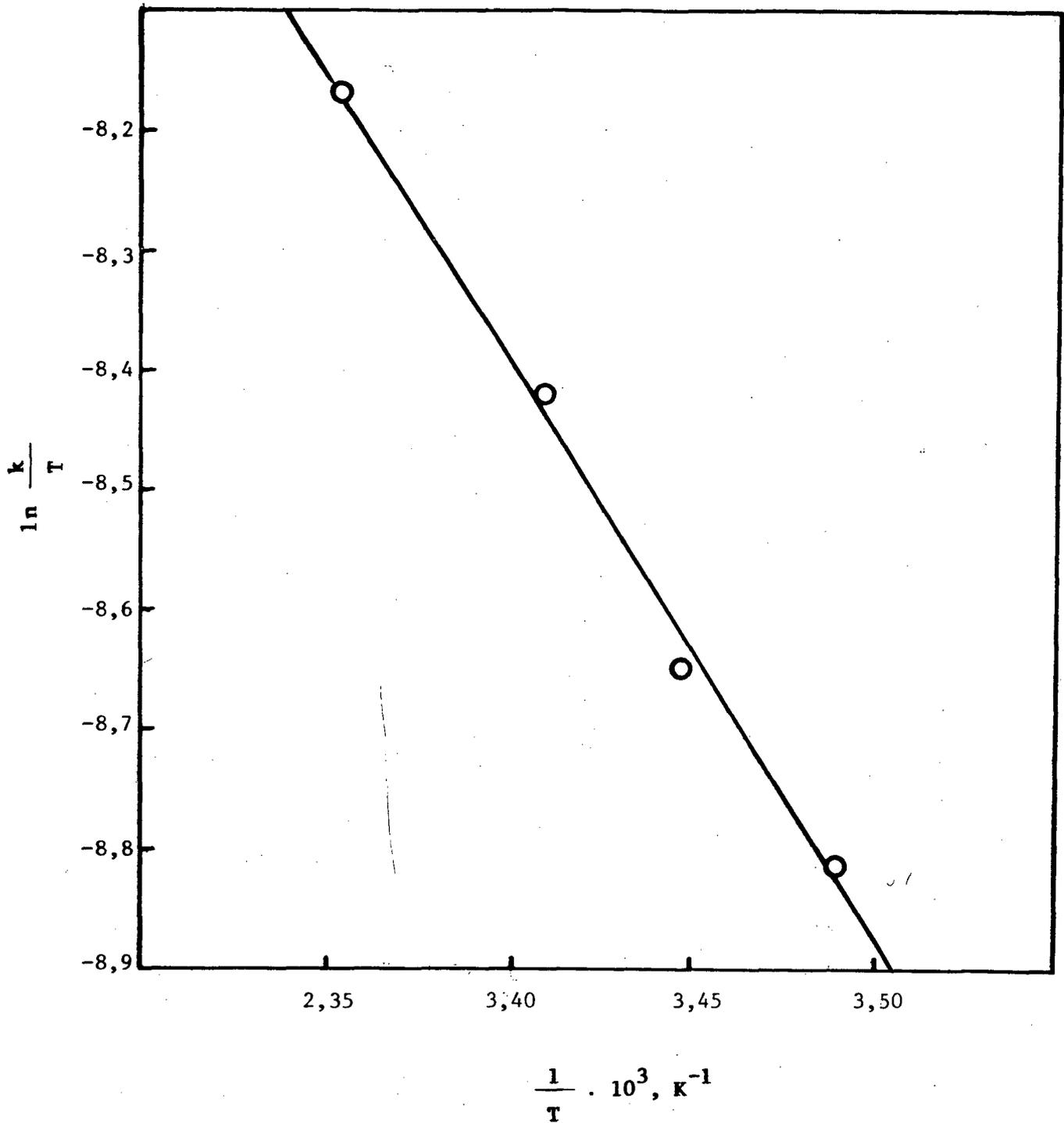
TABELA II - Constante de velocidade a diferentes temperaturas para a hidrólise ácida do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano , a pH = 3,60.

$T^{\circ}\text{C}$	$k_o \cdot 10^3, \text{ s}^{-1}$
13	42,57
17	50,57
20	64,65
25	84,85

$$\Delta H^{\ddagger} = 9,42 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -31,67 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = 18,9 \text{ kcal mol}^{-1}$$



**FIGURA 20** - Variação da constante de velocidade em função da temperatura para a hidrólise ácida do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano, pH = 3,60, correlação 0.99.

e IV. A tabelã III relaciona as constantes de velocidade observada na regiãõ tamponada e a tabela IV os valores das constantes de velocidade extrapoladas ã tampãõ zero na regiãõ de pH de 4,62 a 3,62. Nessa faixa de pH a etapa determinante ẽ a primeira etapa do esquema 12 e a lei da velocidade para essa reaçaõ tem a forma geral da equaçãõ (13).

$$k_{\text{obs}} = k_1^{\text{O}} + k_1^{\text{H}}[\text{H}^+] \quad (13)$$

De fato, McClelland <sup>12,15,17</sup>, Okuyama <sup>31,32</sup>, Schmir <sup>28,29</sup> e outros determinaram que a primeira etapa da reaçaõ de hidrõlise ẽ susceptível ã catãlise ácida e "neutra" e que a formaçaõ do iõn ẽ a etapa determinante na regiãõ de alto pH. Para a hidrõlise do composto (24), nãõ observamos o termo independente do pH,  $k_1^{\text{O}}$ , e  $k_1^{\text{H}}$  foi obtido do grãfico de  $k_0$  versus  $[\text{H}^+]$ , conforme mostra a figura 21. A reta foi traçada utilizando-se o mètodo dos mìnimos quadrados e o valor de  $k_1^{\text{H}}$  ẽ igual a  $3,97 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Para o cãlculo de  $k_1^{\text{H}}$  nãõ foi computado o ùltimo valor experimental, pH 3,62, embora este valor esteja representado no grãfico. Observa-se que a este pH, a constante de velocidade começa a nivelar, significando o inĩcio da mudança de etapa determinante. McClelland <sup>26</sup> observou para o composto (30) um comportamento de pseudo primeira ordem obedecendo essa mesma relaçaõ, sem o termo independente de pH,  $k_1^{\text{O}}$ , e com o valor de  $k_1^{\text{H}} = 2,4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A tabela V relaciona os diversos compostos anãlogos com seus respectivos valores de constantes de segunda ordem. Fazendo-se a comparaçaõ dos compostos (28) com (29) e (33) com (34) observa-se que o grupo  $\text{MeO}^-$  na posiçaõ para do anel benzênico aumenta o valor da constante catalítica. Fife e Jao <sup>24</sup> confirmam este comportamento para outros substituintes doadores de elẽtrons. Desta forma espera-se que o 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano possua uma menor constante de hidrõlise que o 2-metoxi-2-4-metoxi-fenil-1,3-oxa

TABELA III - Constante de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) a diferentes pH's. T = 25°C, tampão acetato, força iônica 0,1 M, para a hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano.

pH	$[A^-] / [HA]$	$[HA], M$	$[A^-], M$	$[KCl], M$	$k_{obs}^a \cdot 10^3, s^{-1}$
4,62	1:1	0,10	0,10	-	9,86
4,60	1:1	0,08	0,08	0,02	9,56
4,60	1:1	0,06	0,06	0,04	8,70
4,59	1:1	0,04	0,04	0,06	8,03
4,61	1:1	0,02	0,02	0,08	8,10
4,49	1:1,5	0,15	0,10	-	18,30
4,46	1:1,5	0,12	0,08	0,02	17,50
4,48	1:1,5	0,09	0,06	0,04	16,50
4,46	1:1,5	0,06	0,04	0,06	15,18
4,46	1:1,5	0,03	0,02	0,08	14,03
4,35	1:2	0,20	0,10	-	19,74
4,32	1:2	0,16	0,08	0,02	21,15
4,34	1:2	0,12	0,06	0,04	16,42
4,30	1:2	0,08	0,04	0,06	18,27
4,32	1:2	0,04	0,02	0,08	17,58
4,18	1:3	0,30	0,10	-	30,34
4,19	1:3	0,24	0,08	0,02	29,76
4,18	1:3	0,18	0,06	0,04	28,54
4,20	1:3	0,12	0,04	0,06	27,58
4,20	1:3	0,06	0,02	0,08	26,62

(continua)

pH	$[A^-] / [HA]$	$[HA], M$	$[A^-], M$	$[KCl], M$	$k_{obs}^a \cdot 10^3, s^{-1}$
4,04	1:4	0,40	0,10	-	43,90
3,96	1:4	0,32	0,08	0,02	45,40
3,93	1:4	0,24	0,06	0,04	43,60
4,00	1:4	0,16	0,04	0,06	42,40
3,90	1:4	0,08	0,02	0,08	40,92
3,87	1:6	0,60	0,10	-	75,68
3,86	1:6	0,48	0,08	0,02	71,40
3,83	1:6	0,36	0,06	0,04	67,92
3,86	1:6	0,24	0,04	0,06	62,15
3,86	1:6	0,12	0,02	0,08	57,64
3,74	1:8	0,80	0,10	-	82,96
3,70	1:8	0,64	0,08	0,02	81,93
3,73	1:8	0,48	0,06	0,04	79,35
3,72	1:8	0,32	0,04	0,06	77,47
3,73	1:8	0,16	0,02	0,08	75,89
3,62	1:10	1,00	0,10	-	100,34
3,62	1:10	0,80	0,08	0,02	98,40
3,60	1:10	0,60	0,06	0,04	94,80
3,61	1:10	0,40	0,04	0,06	94,30
3,60	1:10	0,20	0,02	0,08	88,90

a - Valor médio de três corridas

TABELA IV - Constante de velocidade extrapoladas a tampão zero na região de pH de 4,62 a 3,62.

pH	$[H^+] \cdot 10^4, M$	$k_o^a \cdot 10^2, s^{-1}$
4,62	0,24	0,68
4,49	0,32	1,30
4,35	0,45	1,64
4,18	0,66	2,56
4,04	0,91	3,94
3,87	1,35	5,33
3,74	1,82	7,36
3,62	2,40	8,72

a - Valor extrapolado a partir de cinco diluições.

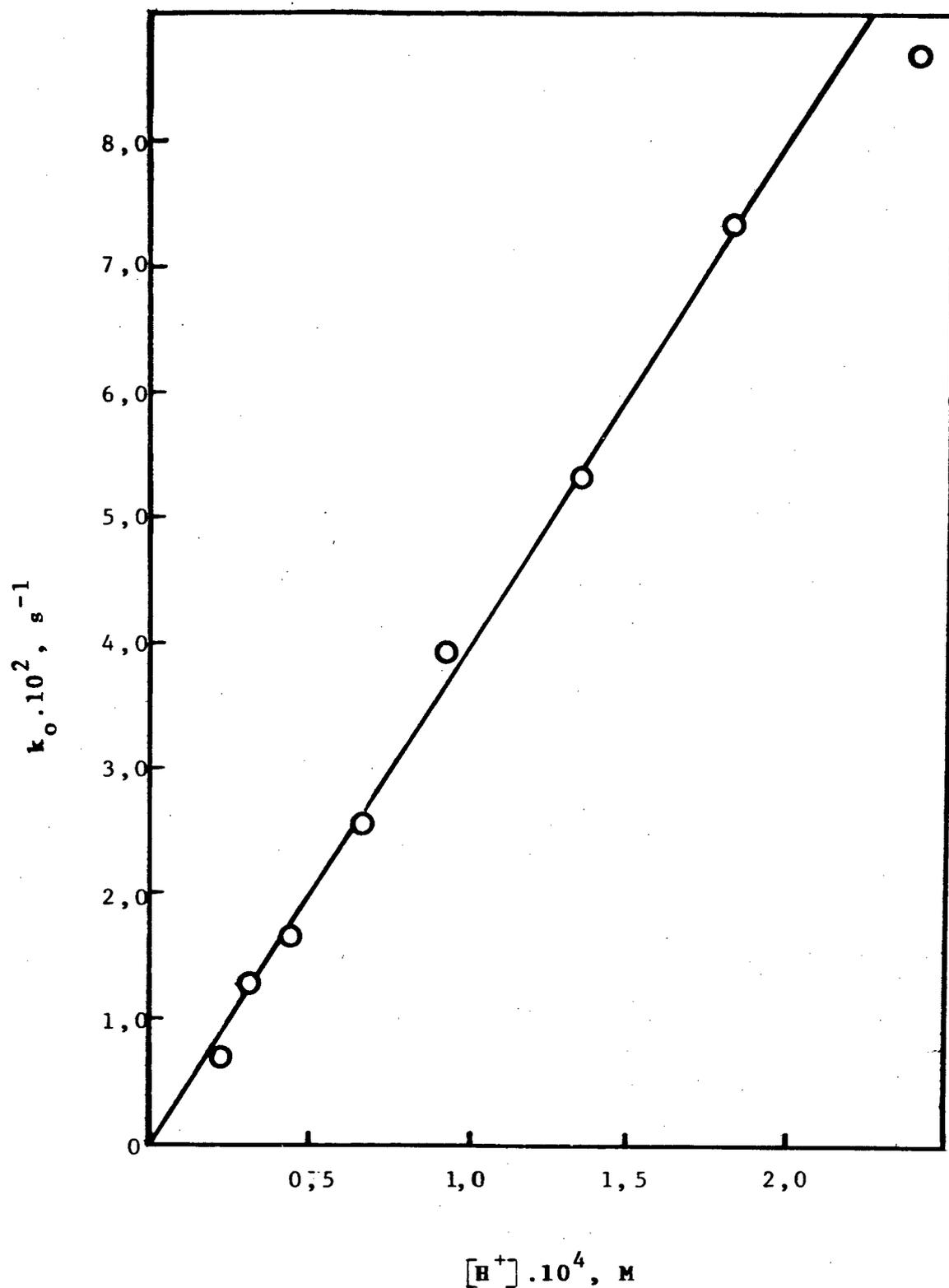
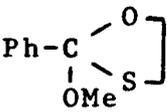
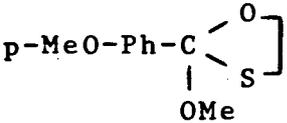
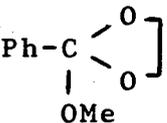
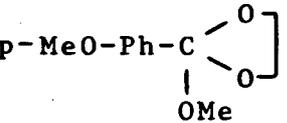
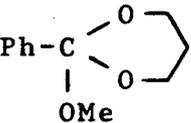
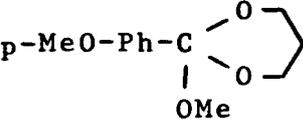


FIGURA 21 - Variação das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, extrapoladas à tampão zero, em função da concentração de ácido na região tamponada a 25°C, I = 0,1 M.

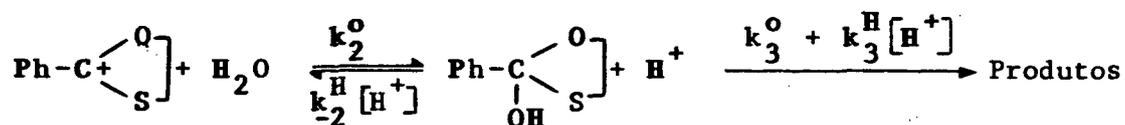
**TABELA V** - Constante catalítica para a hidrólise ácida de ortoésteres e ortotioésteres, a 25°C, força iônica = 0,1 M.

Nº do Composto	Substrato	$k_1^H$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
(24)		$3,97 \cdot 10^2$
(30)		$2,40 \cdot 10^3$
(28)		$5,4 \cdot 10^3$
(29)		$1,9 \cdot 10^4$
(33)		$3,0 \cdot 10^4$
(34)		$1,2 \cdot 10^5$

tiolano. Comparando os compostos (30) com (29) observamos que a substituição do oxigênio pelo enxôfre também produz uma diminuição na constante de hidrólise. Tal comportamento também foi observado na hidrólise de acetais <sup>24</sup>.

À medida em que se aumenta a acidez, isto é, para pH's a baixo de 3,62, observa-se uma mudança de mecanismo. Isso ficou de alguma forma explicitado uma vez que os pontos experimentais não mais se encontravam alinhados na reta que representa a etapa 1, es quema 12.

Conforme o esquema cinético proposto, esquema 12, existem duas etapas subsequentes à primeira, que poderiam se tornar determinantes, são elas: a decomposição do íon oxatiocarbônio e a decomposição do intermediário tetraédrico. A decomposição do íon tem sido excluído na literatura <sup>26</sup> e nós também podemos abandoná-la com base no fato de que para formar o intermediário tetraédrico, a etapa cinética requer apenas a adição de uma molécula de água ao íon, conforme representado no esquema 13, que por outro lado, é independente do pH.



ESQUEMA 13

Se este fosse o caso, o perfil de pH mostraria esse comportamento. Embora não seja regrageral, existem casos em que esta etapa é a determinante, como por exemplo na hidrólise da tropona dietil cetal <sup>7</sup>.

Assim sendo, a etapa em potencial para ser a determinante é a decomposição do intermediário tetraédrico. Esta etapa é sus

ceptível à catálise por ácido, base e também pode apresentar um termo independente de pH. A catálise básica não pode ser observada porque na região de pH em que ela ocorre existe uma etapa mais lenta que é a primeira e conseqüentemente a observada.

A catálise ácida e o termo independente de pH constituem assim os parâmetros determinantes da curva de dependência de velocidade com o pH, conforme mostra a figura 22, cujo valores das constantes de velocidade estão sumarizadas nas tabelas VI e VII.

A forma complexa do perfil pode ser atribuída às diferentes magnitudes das constantes catalíticas envolvidas. Num processo catalítico "normal" a velocidade aumentaria com a concentração do ácido e tenderia a apresentar um "levelling off", representado na figura 23, significando um deslocamento do equilíbrio na direção do íon (esquema 12).

Na hidrólise do composto (24) em meio mais fortemente ácido, escala de acidez de Hammett, a velocidade observada diminui com a concentração de ácido, como se tivesse ocorrendo uma "inibição" pelo mesmo. Este decréscimo da velocidade, também observado por McClelland <sup>26</sup>, é explicado pelo fato do termo independente de pH,  $k_3^0$ , assumir uma significância maior em relação à constante catalítica ácida,  $k_3^H$ . Entretanto, como para esta reação ocorre a formação de dois produtos, (27a) e (27b), e ambos são catalisados por ácidos, existe a possibilidade de "conjugação" das quatro constantes, isto é, podemos representar o desaparecimento do intermediário (26) como função de duas constantes,  $k_3^0$  e  $k_3^H$ , sendo que  $k_3^0$  englobaria as constantes  $k_3^{0'}$  e  $k_3^{0''}$ , constantes independentes de pH para a formação dos produtos (27a) e (27b) respectivamente. A constante catalítica ácida para a decomposição de (26) englobaria as constantes  $k_3^{H'}$  e  $k_3^{H''}$ , constantes para a formação dos produtos (27a) e (27b) respectivamente, esquema 13.

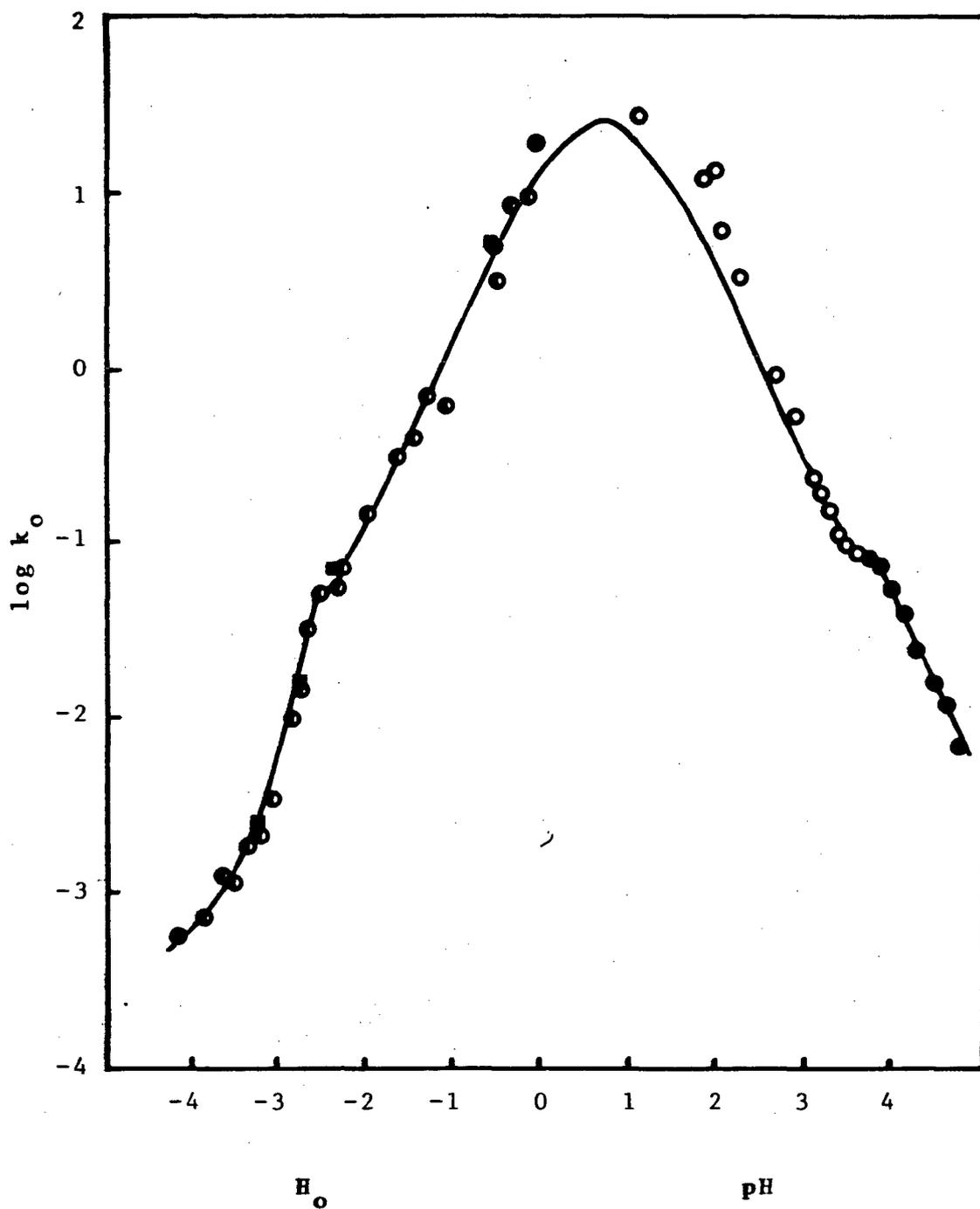


FIGURA 22 - Perfil de velocidade para a reação de hidrólise do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatiolano a 25°C.

- (●) - cinéticas realizadas com tampão acetato
- (○) - cinéticas realizadas em HCl a  $\lambda = 233$  nm
- (◐) - cinéticas realizadas em HClO<sub>4</sub> a  $\lambda = 330$  nm
- (■) - cinéticas realizadas em HClO<sub>4</sub> a  $\lambda = 233$  nm

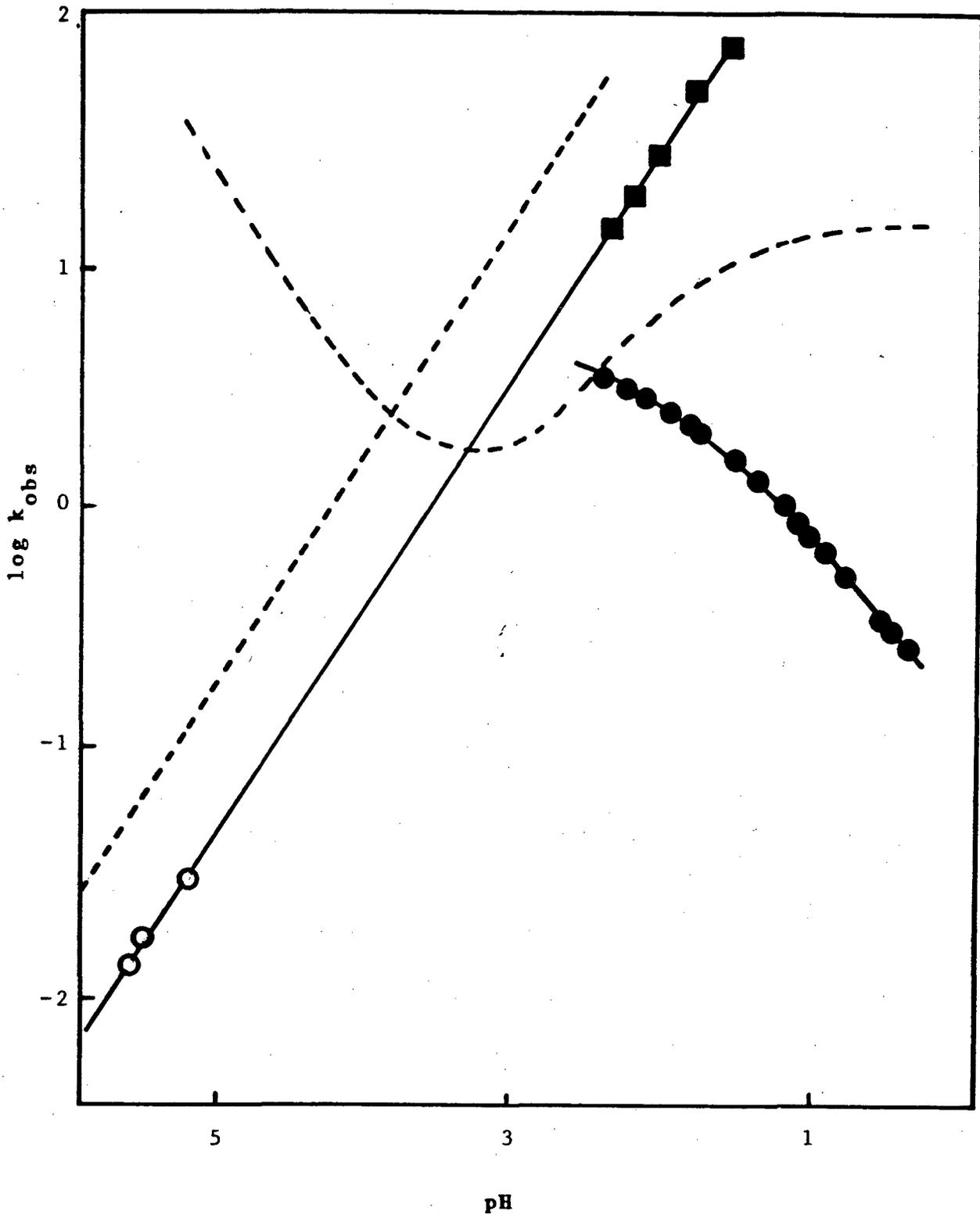
TABELA VI - Constantes de velocidade ( $k_0$ ) a diferentes pH's,  $\lambda=233$  nm, T = 25°C.

TAMPÃO/HA	[HA], M	pH	$k_0 \cdot 10^3, s^{-1}$	$\log k_0$
acetato	0,10	4,62	6,86	-2,16
acetato	0,15	4,49	13,04	-1,88
acetato	0,20	4,35	16,46	-1,79
acetato	0,30	4,18	25,68	-1,59
acetato	0,40	4,04	39,42	-1,40
acetato	0,60	3,87	53,36	-1,27
acetato	0,80	3,74	73,66	-1,13
acetato	1,00	3,62	87,25	-1,06
HCl	$3,09 \cdot 10^{-4}$	3,51	87,00	-1,06
HCl	$3,89 \cdot 10^{-4}$	3,41	97,95	-1,00
HCl	$5,12 \cdot 10^{-4}$	3,29	113,34	-0,94
HCl	$6,45 \cdot 10^{-4}$	3,19	156,42	-0,80
HCl	$7,94 \cdot 10^{-4}$	3,10	198,69	-0,70
HCl	$1,02 \cdot 10^{-3}$	2,99	253,98	-0,59
HCl	$1,66 \cdot 10^{-3}$	2,78	536,75	-0,27
HCl	$2,57 \cdot 10^{-3}$	2,59	949,26	-0,02
HCl	$6,92 \cdot 10^{-3}$	2,16	3.510,00	0,54
HCl	$1,14 \cdot 10^{-2}$	1,94	6.420,00	0,80
HCl	$1,44 \cdot 10^{-2}$	1,84	14.080,00	1,15
HCl	$1,81 \cdot 10^{-2}$	1,74	12.740,00	1,10
HCl	$1,00 \cdot 10^{-1}$	1,00	28.520,00	1,45

TABELA VII - Constantes de velocidade ( $k_o$ ) em  $\text{HClO}_4$  a diferentes  $\text{H}_o$   
 $\lambda=330 \text{ nm}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ .

$[\text{HA}]$ , M	$\text{H}_o$	$k_o \cdot 10^3$ , $\text{s}^{-1}$	$\log k_o$
0,75	-0,21	21.320,00	1,32
0,95	-0,32	9.360,00	0,97
1,25	-0,45	9.106,00	0,95
1,50	-0,57	3.130,00	0,49
1,70 <sup>a</sup>	-0,65	5.440,00	0,73
1,70	-0,65	4.900,00	0,70
2,82	-1,20	634,56	-0,19
3,10	-1,37	697,66	-0,15
3,56	-1,56	398,68	-0,40
3,80	-1,70	319,24	-0,49
4,50	-2,04	143,61	-0,84
5,00	-2,33	70,59	-1,15
5,20 <sup>a</sup>	-2,43	70,36	-1,15
5,20	-2,43	59,19	-1,22
5,50	-2,61	53,52	-1,27
5,71	-2,70	31,68	-1,50
5,96 <sup>a</sup>	-2,82	15,23	-1,80
5,96	-2,82	14,09	-1,85
6,10	-2,90	9,38	-2,02
6,42	-3,10	3,36	-2,47
6,66 <sup>a</sup>	-3,27	2,55	-2,59
6,66	-3,27	2,13	-2,67
6,90	-3,40	1,85	-2,73
7,14	-3,55	1,07	-2,97
7,40	-3,70	1,28	-2,89
7,71	-3,90	0,71	-3,14
8,00	-4,23	0,61	-3,21

a - Velocidades medidas a 233 nm.



**FIGURA 23** - Constante de velocidade observada de primeira-ordem para a hidrólise do 2-metoxi-2-4-metoxifenil-1,3-oxatiolano (—) e 2-metoxi-2-4-metoxifenil-1,3-dioxolano (-----). A reta refere-se a primeira etapa da reação, que é a formação do cátion. As curvas representam a terceira etapa das reações, como determinantes.

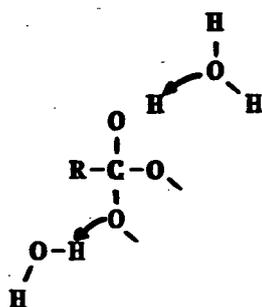
Devemos lembrar ainda, que o pré-equilíbrio<sup>15</sup> do esquema proposto, também é função da acidez, então seria de se esperar que à medida em que se aumenta substancialmente a acidez ocorra um deslocamento do equilíbrio na direção do íon (25).

Na análise do perfil de pH, as observações experimentais, de fato, evidenciam esse tipo de interpretação.

Na região de pH de 3,62 à aproximadamente 1,5 observa-se um aumento da velocidade em que a constante significativa deve ser  $k_3^H$  cujo valor obtido através das equações 14 e 21, que serão descritas posteriormente foi de  $250 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Pelo gráfico do perfil, observa-se que o termo independente de pH,  $k_3^O$ , é  $0,080 \text{ s}^{-1}$ .

A entropia de ativação determinada a um pH de 3,60 é igual a  $-31,67$  u.e. Este valor muito negativo sugere que o parâmetro de ativação está dentro dos limites da etapa 3.

Esta interpretação é baseada no fato de que os valores de entropia de ativação normalmente obtidos para a etapa 1 são negativos mas não são valores desta magnitude. Isto significa que  $\Delta S^\ddagger$  foi calculado na região de predominância do termo  $k_3^O$ , o que explica um estado de transição altamente estruturado, sugerindo a participação da molécula de água atuando como ácido e base no estado de transição, conforme proposto por McClelland e Capon<sup>16</sup>, estrutura (35).



(35)

Nesta faixa de acidez não foi observada a decomposição do íon, significando que haveria o rápido desaparecimento deste. Em contra partida, a velocidade de formação do produto era bem mais lenta; logo, algum outro intermediário estaria se acumulando e este só poderia ser o intermediário tetraédrico. Assim sendo, o equilíbrio deve estar deslocado para a direita, uma vez que também não foi "detectado" nenhum sinal a  $\lambda = 330$  nm.

À medida em que se aproxima do  $\text{pH} = 1,5$  a velocidade da reação tende a um "levelling off", significando um deslocamento do equilíbrio para a esquerda, isto é, na direção do íon<sup>38</sup>. Tal fato foi observado experimentalmente, pois, abaixo de  $\text{pH} 1,5$  e na região de acidez de Hammett, o íon pode ser facilmente detectado; inclusive, passamos a seguir cineticamente o seu desaparecimento. O "levelling off" acima mencionado, embora não tão explícito no gráfico do perfil, figura 22, torna-se mais evidente na figura 24, que representa o plote dos valores de  $k'_3$  versus  $\text{pH}(\text{H}_0)$ , onde os valores de  $k'_3$ , Tabela VIII, foram obtidos da equação 14, a seguir:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k'_3}{\frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1} \quad (14)$$

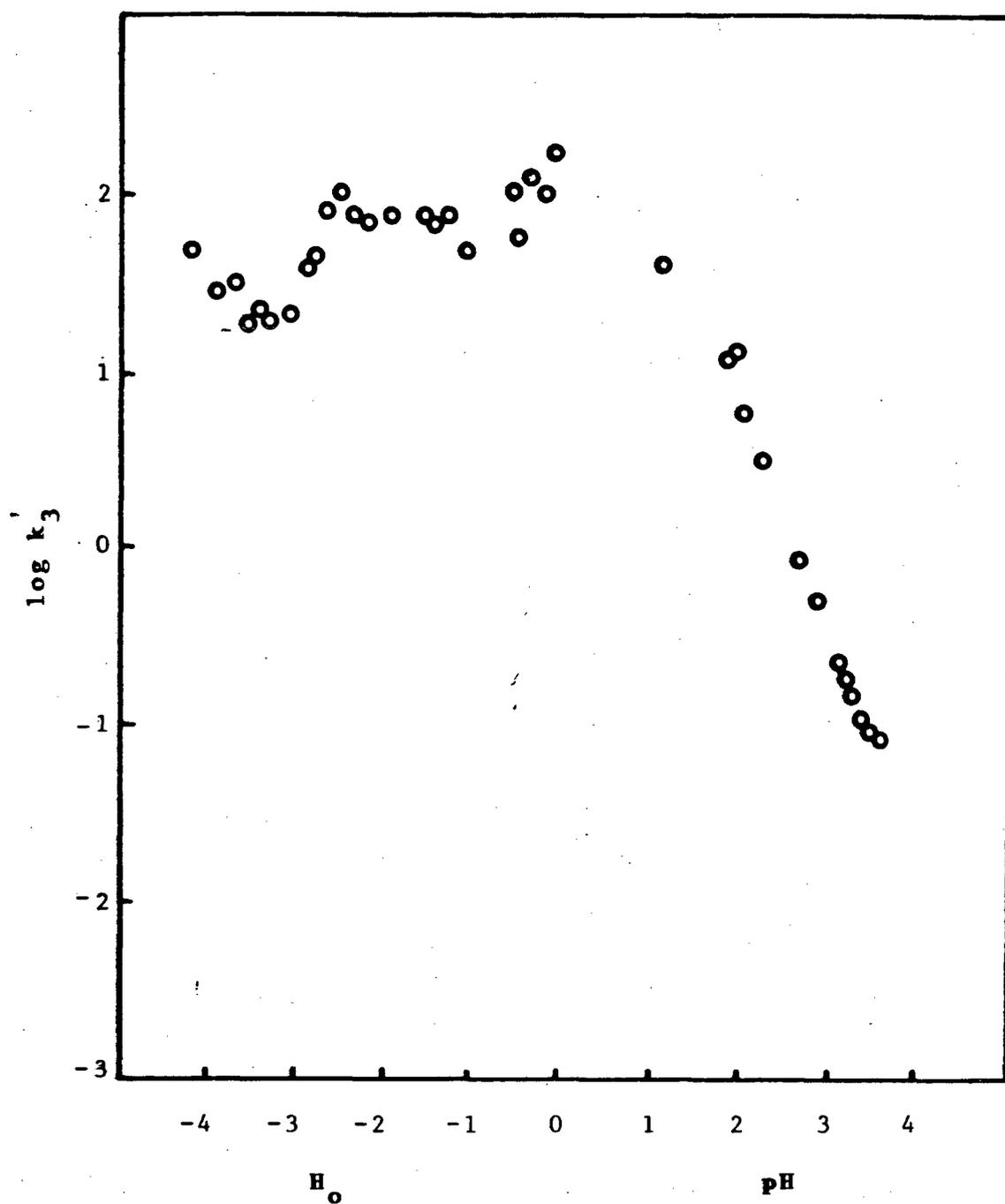


FIGURA 24 - Dependência das constantes  $k_3$ , calculadas a partir da equação 14, em função da acidez a  $25^\circ\text{C}$ .

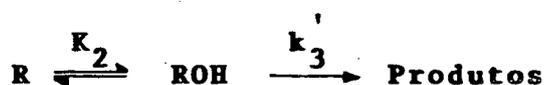
TABELA VIII - Valores das constantes  $k_3'$  em função da acidez, determinadas através da equação 14.

pH/H <sub>o</sub>	[H <sup>+</sup> ]/h <sub>o</sub>	$k_{obs} \cdot 10^3, s^{-1}$	$k_3' \cdot 10^3$	log $k_3'$
3,51	$3,09 \cdot 10^{-4}$	87,00	87,13	-1,06
3,41	$3,89 \cdot 10^{-4}$	97,95	98,14	-1,01
3,29	$5,12 \cdot 10^{-4}$	113,34	113,63	-0,94
3,19	$6,45 \cdot 10^{-4}$	156,42	156,92	-0,80
3,10	$7,94 \cdot 10^{-4}$	198,69	199,48	-0,70
2,99	$1,02 \cdot 10^{-3}$	253,98	255,27	-0,59
2,78	$1,66 \cdot 10^{-3}$	536,75	541,20	-0,26
2,59	$2,57 \cdot 10^{-3}$	949,26	961,45	-0,017
2,16	$6,92 \cdot 10^{-3}$	3.510,00	3.631,44	0,56
1,94	$1,14 \cdot 10^{-2}$	6.420,00	6.785,94	0,83
1,84	$1,44 \cdot 10^{-2}$	14.080,00	15.185,57	1,18
1,74	$1,81 \cdot 10^{-2}$	12.740,00	13.892,97	1,14
1,00	$1,00 \cdot 10^{-1}$	28.520,00	42.780,00	1,63
-0,21	$0,16 \cdot 10^1$	21.320,00	194.012,00	2,28
-0,32	$0,21 \cdot 10^1$	9.360,00	107.172,00	2,03
-0,45	$0,28 \cdot 10^1$	9.106,00	137.500,00	2,14
-0,57	$0,37 \cdot 10^1$	3.130,00	61.191,50	1,78
-0,65	$0,45 \cdot 10^1$	4.900,00	114.415,00	2,06
-1,20	$1,58 \cdot 10^1$	634,56	50.923,00	1,71
-1,37	$2,34 \cdot 10^1$	697,66	82.463,41	1,91
-1,56	$3,63 \cdot 10^1$	398,68	71.116,60	1,85
-1,70	$5,01 \cdot 10^1$	319,24	80.304,82	1,90
-2,04	$1,09 \cdot 10^2$	143,61	78.870,61	1,89
-2,33	$2,13 \cdot 10^2$	70,59	75.527,77	1,88
-2,43	$2,69 \cdot 10^2$	59,19	79.714,13	1,90

(Continua)

$\text{pH}/\text{H}_0$	$[\text{H}^+]/\text{h}_0$	$k_{\text{obs}} \cdot 10^3, \text{ s}^{-1}$	$k_3' \cdot 10^3$	$\log k_3'$
-2,61	$4,07 \cdot 10^2$	53,52	109,068	2,03
-2,70	$5,01 \cdot 10^2$	31,68	79,42	1,90
-2,82	$6,60 \cdot 10^2$	14,09	46,56	1,66
-2,90	$7,94 \cdot 10^2$	9,38	37,26	1,57
-3,10	$1,26 \cdot 10^3$	3,36	21,15	1,32
-3,27	$1,86 \cdot 10^3$	2,13	19,83	1,29
-3,40	$2,51 \cdot 10^3$	1,85	23,24	1,36
-3,55	$3,55 \cdot 10^3$	1,07	18,98	1,27
-3,70	$5,01 \cdot 10^3$	1,28	32,07	1,50
-3,90	$7,94 \cdot 10^3$	0,71	28,20	1,45
-4,23	$1,69 \cdot 10^4$	0,61	51,79	1,71

Essa equação foi obtida do esquema 12 proposto, onde  $K_2$  representa a constante de equilíbrio  $\text{Íon} \rightleftharpoons \text{intermediário}$  e  $k_3'$  representa as constantes catalíticas para a decomposição do intermediário<sup>39</sup>. Tanto o esquema 12 como o esquema 13 podem ser representados na forma simplificada abaixo:



#### ESQUEMA 14

do qual a equação da velocidade de formação dos produtos poderá ser deduzida:

$$v = \frac{d(\text{Prod})}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{R}]_{\text{T}} \quad (15)$$

A constante de equilíbrio pode ser representada por:

$$K_2 = \frac{[\text{ROH}][\text{H}^+]}{[\text{R}]} \quad (16)$$

Partindo da equação do balanço de massas:

$$[\text{R}]_{\text{T}} = [\text{R}] + [\text{ROH}] \quad (17)$$

Substituindo o valor de  $[\text{R}]$  da equação 16 na equação 17, teremos:

$$[\text{R}]_{\text{T}} = \left[ \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 \right] [\text{ROH}] \quad (18)$$

Colocando a expressão de  $[R]_T$  na equação (15), obtemos a equação (19).

$$v = k_{\text{obs}} \left[ \frac{[H^+]}{K_2} + 1 \right] [ROH] \quad (19)$$

Por outro lado, como a etapa determinante é  $k_3'$ , podemos também escrever a equação de velocidade conforme a equação (20)

$$v = - \frac{d[ROH]}{dt} = k_3' [ROH] \quad (20)$$

Igualando as expressões (19) e (20) obtemos a equação (14).

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_3'}{\frac{[H^+]}{K_2} + 1} \quad (14)$$

Através da equação 14, na região de acidez de Hammett, e aplicando-se o método iterativo, anexo I, obteve-se o valor de  $K_2$  igual a 0,2 e  $k_3'$  constante e igual a  $80 \text{ s}^{-1}$ . A equação (14) foi utilizada substituindo-se  $k_3'$  pela equação (21) e obtivemos que  $k_3' = k_3^A$ , isto é, nesta região não existe o termo  $k_3^H$ .

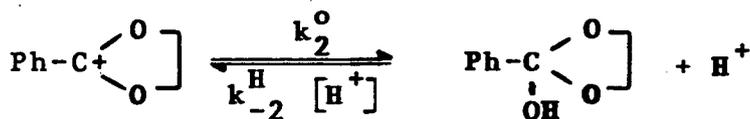
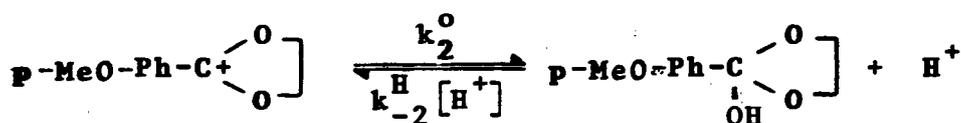
$$k_3' = k_3^A + k_3^H [H^+] \quad (21)$$

Esta informação foi confirmada através da figura 24 em que ocorre a formação do "plateau" a um valor constante também de  $80 \text{ s}^{-1}$ . Este comportamento pode ser explicado pelo fato que nessa região, como ocorre o deslocamento do equilíbrio na direção do íon, a etapa  $k_2^H$  que é catalisada por ácido, passa a atuar. No entanto, a decomposição do intermediário a produtos também é catalisada por ácido, ocasionando assim uma compensação dos termos,

o que nos leva a observar o "levelling off" na figura 24.

Utilizando-se o método de Okuyama <sup>31</sup> para a determinação da constante de equilíbrio, o qual consiste na extrapolação à tempo zero dos traçados cinéticos da decomposição do íon oxatiocarbônio, tabela IX, e plotando versus  $\log[\text{HClO}_4]$  obteve-se uma curva, figura 25, com o "aspecto" de curva de titulação, cuja inflexão corresponde a um valor de 5,0 que é exatamente igual ao inverso do valor de K obtido pelo método iterativo.

Observa-se, com base na tabela X, que a presença do grupo  $\text{MeO}^-$  na posição para do anel benzênico, estruturas (29) e (34) ocasiona uma diminuição dos valores de  $k_3^{\text{H}}$  e  $\text{pK}_R$  em relação aos compostos sem o substituinte, estruturas (28) e (33). Como o grupo  $\text{MeO}^-$  é um doador de elétrons a constante de equilíbrio íon  $\rightleftharpoons$  intermediário seria diminuída, tendo em vista a redução da carga positiva do íon, dificultando assim a adição do grupo OH proveniente da água, esquema 15.



ESQUEMA 15

TABELA IX - Absorbâncias iniciais extrapoladas a tempo zero nas diversas concentrações de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ )

$H_o$	$[\text{HClO}_4]$	$\text{Abst}_o^a \cdot 10^1$	$\log \text{HClO}_4$
-1,20	2,82	2,20	0,45
-1,37	3,10	2,05	0,49
-1,56	3,56	2,35	0,55
-1,70	3,80	2,75	0,58
-2,04	4,50	2,87	0,65
-2,33	5,00	3,15	0,69
-2,42	5,20	4,45	0,71
-2,61	5,50	4,75	0,74
-2,70	5,71	4,80	0,75
-2,82	5,96	3,95	0,77
-2,90	6,10	4,30	0,78
-3,10	6,42	4,30	0,80
-3,27	6,66	4,50	0,82
-3,40	6,90	4,60	0,83
-3,55	7,14	5,10	0,85
-3,70	7,40	6,15	0,87
-3,90	7,71	6,10	0,88
-4,23	8,00	5,70	0,90

a - Média de 3 valores, correspondentes a 3 corridas cinéticas realizadas.

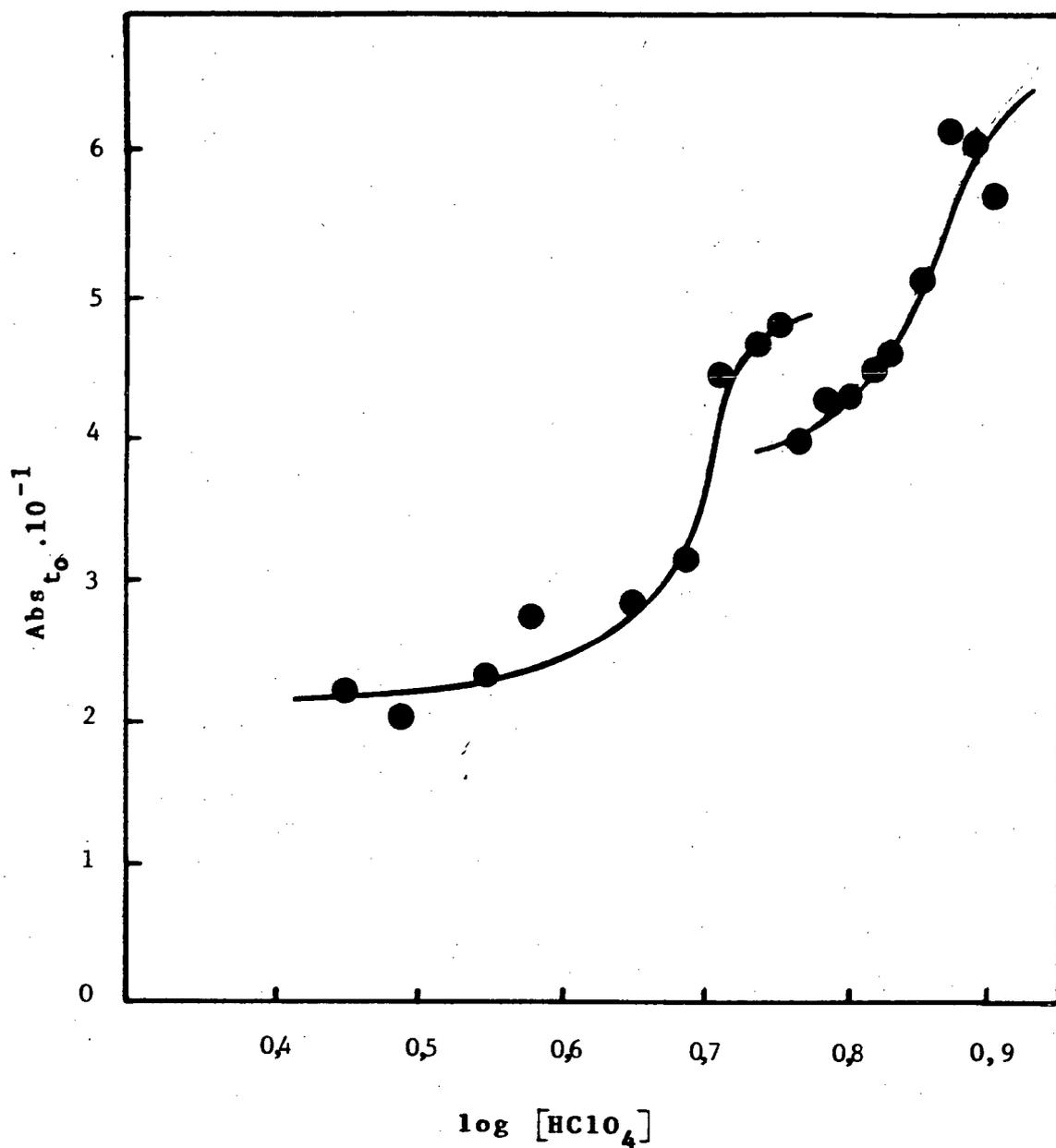


FIGURA 25 - Plote das absorbâncias iniciais extrapoladas a tempo zero em função de  $\log [HClO_4]$ , na região de  $H_0$  de -1,2 a -4,23,  $\lambda$  330 nm.

**TABELA X** - Constantes catalíticas e de equilíbrio para a hidrólise de ortoésteres e compostos relacionados, T = 25°C.

Nº do Composto	Substrato	pK <sub>R</sub>	k <sub>3</sub> <sup>H</sup> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	k <sub>3</sub> <sup>O</sup> (s <sup>-1</sup> )
(29)		1,1	7,5.10 <sup>2</sup>	1,4
(28)		-0,6	3,0.10 <sup>2</sup>	1,5
(34)		1,8	7,6.10 <sup>3</sup>	1,0
(33)		0,3	3,0.10 <sup>3</sup>	1,0
(30)		1,8	9,3.10 <sup>0</sup>	6,2
(24)		-0,7	2,5.10 <sup>2</sup>	0,08

Comparando-se as mesmas estruturas anteriores, observamos que os valores de  $k_3^H$  também refletem a influência do substituinte. Neste caso, o intermediário não apresenta carga positiva, como no íon. Assim sendo, o efeito de um substituinte doador de elétrons facilitaria a protonação do oxigênio do anel, resultando num maior valor de  $k_3^H$ .

Quanto a hidrólise independente de pH, como corresponde ao efeito da água no mecanismo da reação, observa-se que a presença do grupo  $\text{MeO}^-$  não influencia de forma significativa, resultando em valores de  $k_3^O$  da mesma magnitude para os dois tipos de estruturas.

A análise comparativa das estruturas (30) e (24) demonstram, uma tendência ligeiramente diferente. Neste caso, a presença de um átomo de enxofre no anel influencia de forma diferente, tendo em vista as duas possibilidades de rupturas de ligações, isto é, ruptura C-S e C-O.

No tocante aos valores de  $\text{pK}_R$ , observa-se que a tendência de diminuição se mantém em relação às estruturas anteriores uma vez que o efeito do substituinte torna-se importante antes de haver ruptura das ligações do anel.

No entanto, o valor de  $k_3^H$  é substancialmente maior para a estrutura (24). Esta inversão de magnitude pode ser atribuída ao fato de que o grupo  $\text{MeO}^-$  facilita a ruptura C-O catalisada por ácido. Tal comportamento foi comprovado por McClelland<sup>26</sup> quando da obtenção do parâmetro  $P^+$  igual a 1,004. Desta forma, a estrutura (24) apresentaria rupturas C-S e C-O catalisadas por ácido, isto é, os termos  $k_3^{H'}$  e  $k_3^{H''}$ , resultando num valor global de  $k_3^H$  superior em relação ao da estrutura (30).

Quanto a diferença nas magnitudes de  $k_3^O$ , podemos também atribuir às diferentes formas de ruptura. Para a estrutura (30)

McClelland <sup>26</sup> observou que toda a formação do produto resultante da ruptura C-S ocorre apenas através do termo  $k_3^0$ ; ao passo que, a estrutura (24) apresenta um caminho alternativo para a formação do produto resultante da ruptura C-S.

Na faixa de acidez de Hammett, para valores de  $H_0$  menores do que -2,60, observa-se uma outra quebra no perfil de pH. Nesta região o desaparecimento do íon torna-se mais lento com o aumento da acidez.

Algumas corridas cinéticas foram realizadas seguindo-se o aparecimento do produto e constatou-se que os valores das constantes de velocidade eram idênticas àqueles para o desaparecimento do íon.

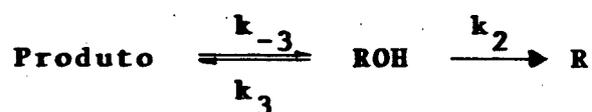
Também para esta faixa de acidez e com base na equação (14) foram calculados os valores de  $k_3'$  que estão sumarizados na tabela VIII. A partir do gráfico de  $\log k_3'$  versus  $H_0$ , figura 24, observa-se uma curva com a forma de uma parábola sugerindo a existência de alguma etapa que apresente catálise ácida, básica e um termo independente de pH.

Da análise do esquema 12 constatou-se que a etapa com estas características é a decomposição do intermediário, que por outro lado apresenta significância na região de pH 3,62 a 1,5 como já discutido anteriormente. Logo, deve ocorrer uma nova etapa que não está representada no esquema 12 e que pelas características deve ser o reverso da etapa 3; significa dizer que está ocorrendo ciclização do produto. Tal comportamento já foi observado por Okuyama <sup>32</sup> no estudo do 2-metileno-1,3-ditiolano.

Para  $H_0$  entre -2,6 e -4,2, também foi traçada uma curva tipo "titulação" obtida da extrapolação da absorvância à tempo zero versus  $\log [HClO_4]$ , tabela IX e figura 25, e o valor de pK é igual a -0,85, diferente do valor de pK = -0,7 obtido para a outra

região de acidez, sugerindo a existência de um novo equilíbrio, que corresponde à etapa de ciclização.

Com base nesta interpretação e fazendo-se a representação do processo inverso, teremos o esquema 16:



ESQUEMA 16

onde  $v = k_2 [\text{ROH}]$  (22)

Aplicando-se o princípio do estado estacionário para (ROH) e substituindo na equação (22), obtemos,

$$v = \frac{k_2 \cdot k_{-3}}{k_3 + k_2} \cdot (\text{Prod.}) \quad (23)$$

Em analogia ao tratamento cinético apresentado para a equação (14) e com base na equação da constante de equilíbrio em que:

$$K = \frac{(\text{ROH}) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{Prod.})} \quad (24)$$

e aplicando-se a lei das massas temos que:

$$[\text{Prod.}]_T = [\text{Prod.}] + [\text{ROH}] \quad (25)$$

Substituindo as equações (24) e (22) na equação (23), te  
remos:

$$\left[ 1 + \frac{[H^+]}{K} \right] \cdot \left[ \frac{-d(\text{Prod.})}{dt} \right] = \frac{k_2 \cdot k_{-3}}{k_3 + k_2} (\text{Prod.}) \quad (26)$$

Na condição em que  $k_3 < k_2$ , a equação (26), é simplificada e a constante de velocidade observada é descrita pela equação (27).

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{-3}}{\frac{h_o}{K} + 1} \quad (27)$$

$$\text{onde } H_o = -\log h_o \quad (28)$$

$$e \quad k_{-3} = k_{-3}^o + k_{-3}^{ho} h_o + k_{-3}^{OH} \cdot \frac{1}{h_o} \quad (29)$$

Os valores experimentais obedecem as equações (27) e (29) com os valores das constantes:  $k_{-3}^o = 14,3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-3}^{ho} = 2,64 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{-3}^{OH} = 4,28 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Experimentalmente não foi observado a reversibilidade da etapa 3, quando partia-se dos produtos sintetizados. Isto pode ser atribuído a problemas de diluição, uma vez que o produto encontrava-se em solução bastante diluída. Desta forma, as evidências para este tipo de interpretação são baseadas nos seguintes fatos: experimentalmente o equilíbrio encontra-se bastante deslocado na direção do íon; deve haver a existência de uma etapa catalisada por ácido

e base, que não seja a decomposição do intermediário, isto é,  $k_3$  ; a reversibilidade explica a existência de um novo equilíbrio, justificando o outro valor de pK obtido e esse valor de pK, juntamente com a equação proposta para a ciclização se "enquadram" nos valores experimentais de constantes observadas.

#### 4. CONCLUSÕES

A reação de hidrólise ácida do 2-metoxi-2-fenil-1,3-oxatolano se processa através de um mecanismo de três etapas.

O perfil de pH é complexo apresentando-se na forma de um sino invertido.

A primeira etapa, a decomposição do ortotioéster, é a determinante na região de pH entre 4,62 a 3,62. O mecanismo de hidrólise deve ocorrer com a formação do íon oxatiocarbônio através de um pré-equilíbrio e o produto principal de hidrólise é o benzoato de 2-mercapto etila.

O valor de  $k_1^H$  é igual a  $3,97 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e o termo independente de pH,  $k_1^0$ , não foi observado.

Abaixo de pH 3,62, ocorre uma mudança de mecanismo, passando a ser a decomposição do intermediário tetraédrico a etapa determinante. Esta etapa é precedida pelo equilíbrio ion  $\rightleftharpoons$  intermediário. A valores de pH entre 3,62 e 1,5 o equilíbrio encontra-se deslocado na direção do intermediário e foram obtidos os valores de  $k_3^H$  igual a  $250 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3^0$  igual a  $0,080 \text{ s}^{-1}$ .

A hidrólise catalisada por ácido, deve ocorrer através de um mecanismo concertado em que o estado de transição possui um maior caráter de ruptura da ligação C-S.

A reação de hidrólise independente de pH se processa por um mecanismo no qual o estado de transição deve envolver duas moléculas de água atuando como ácido e base de forma concertada. O parâmetro de ativação obtido, em que  $\Delta S^\ddagger$  é igual a  $-31,67 \text{ u.e.}$  evidencia este tipo de mecanismo.

Nesta região de acidez embora ocorra predominantemente a formação do produto final resultante da ruptura da ligação C-S, também ocorre ruptura da ligação C-O.

A pH entre 1,5 e  $H_0 = -2,43$  ocorre a formação de um platô cuja constante corresponde a um valor de  $80 \text{ s}^{-1}$  e o valor de  $pK_R$  igual a -0,7, observa-se um deslocamento do equilíbrio na direção do íon. Este fato foi comprovado pela observação do mesmo a um comprimento de onda de 330 nm.

Na faixa de  $H_0$  de -2,6 a -4,2 ocorre a ciclização do mercapto éster e os valores das constantes são:  $k_{-3}^0 = 14,3 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{-3}^{ho} = 2,64 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-3}^{OH} = 4,28 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e o novo valor de  $pK$  obtido nessa região é -0,85.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. FIFE, T.H. & ANDERSON, E. General acid catalysis of acetal hydrolysis. The hidrolisis of substituted benzaldehyde di-tert-butyl acetals. J. Amer Chem. Soc., 93:1701, 1971.
02. FIFE, T.H. & DE N.C. Acylal hydrolysis. The hydrolysis of 3-(p-nitrophenoxy) phthalide,  $\alpha$ -acetoxybenzyl p-nitrophenyl ether, and 3-(para-substitued tiophenyl) phthalides. J.Amer. Chem. Soc. 96(19):6158, 1974.
03. FIFE, T.H. Physical organic model systems. Enzymatic catalysis. Adv. Phys. Org. Chem. 11:1, 1975.
04. YOUNG, P.R. & JENCKS, W.P. Trapping of the oxocarbonium ion intermediate in the hydrolysis of acetophenone. Dimethyl ketals. J. Amer. Chem. Soc. 99(25):8238, 1977.
05. CORDES, E.H. & BULL, H.G. Mechanism and catalysis for hydrolysis of acetals, ketals and orthoesters. Chemical Reviews, 74 (5):581, 1974.
06. CORDES, E.H. Mechanism and catalysis for the hydrolysis of acetal, ketals, and orthoesters. Prog. Phys. Org. Chem. 4:1, 1967.
07. Mc CLELLAND, R.A. & AHMAD, M. The reactivity of oxocarbonium ions. 1 Detection as transient intermediates in the hydrolysis of ketal and orthoesters. J. Amer. Chem. Soc. 100(22):7027, 1978.

08. KRESGE, A.J. & WEEKS, D.P. Hydrolysis of acetaldehyde diethyl acetal and ethyl vinyl ether. Secondary kinetic isotope effects in water and aqueous dioxane and the stability of the ethoxyethyl cation. J. Amer. Chem. Soc. 106:7140, 1984.
09. FIFE, T.H. & PRZYSTAS, T.J. Transition-state effects in the divalent metal ion catalysis of acetal hydrolysis. J. Amer. Chem. Soc., 102(13):4391, 1980.
10. McCLELLAND, R.A. & SOMANI, R. Anilide acetal hydrolysis. The tetrahedral intermediate of an alcohol interchange reaction. J. C. S. Chem. Comm., 407, 1979.
11. JENSEN, J.L. & LENZ, P.A. Hemiacetal buildup during acetal hydrolysis. J. Amer. Chem. Soc., 100(4):1291, 1978.
12. McCLELLAND, R.A. & AHMAD, M. Amide acetal hydrolysis, 2-aryl-2-(N,N-dimethylamino)-1,3-dioxolanes. Rapid and reversible ring opening in neutral and basic solutions. Rate-determining decomposition of hydrogen orthoesters in acidic solution. J. Org. Chem., 44(11):1855, 1979.
13. McCLELLAND, R.A.; FINCLEY, R.L. & KUBLER, D.G. Stopped-flow trapping of the hemiacetal intermediates of the hydrolysis of acetals. J. Org. Chem., 45:644, 1980.
14. McCLELLAND, R.A. & PATEL, G. Kinetics and mechanism of the hydrolysis of anilide acetals. J. Amer. Chem. Soc., 103:6908, 1981.

15. AHMAD, M.; BERGSTROM, R.G.; CASHEN, M.J.; CHIANG, Y.; KRESGE, A. J.; McCLELLAND, R.A. & POWELL, M.F. Orthoester hydrolysis . Direct evidence for a three-stage reaction mechanism. J. Amer. Chem. Soc., 101:2669, 1979.
16. McCLELLAND, R.A. & SANTRY, L.J. Reactivity of tetrahedral inter mediates. Acc. Chem. Res., 16:394, 1983.
17. AHMAD, M.; BERGSTROM, R.G.; CASHEN, M.J.; KRESGE, A.J.; McCLELLAND, R.A. & POWELL, M.F. Orthoester hydrolysis. The comple te reaction mechanism. J. Amer. Chem. Soc., 99(14):4827, 1977. (Communications to the Editor).
18. HARRON, J.; McCLELLAND, R.A.; THANKACHAN, C. & TIDWELL, T. Ki netic study of the reversible formation of ciclic hemiace tals from 2-(hydroxymethyl) benzaldehyde and 2-( $\beta$ -hydroxye thyl) benzaldehyde. J. Org. Chem., 46:903, 1981.
19. CAPON, B.; GHOSH, A.K. & GRIEVE, D. McL. A. Direct observation of simple tetrahedral intermediates. Acc. Chem. Res., 14:306 , 1981.
20. SANCHEZ, M.N.M. Studies of the intermediates in the hydrolysis of acetals and orthoesters. Tese (Ph.D.). Curso de pōs gra duação Quīmica. Universidade de Glasgow, Glasgow, 1982.
21. MORRISON, R. & BOYD, R. Quīmica Orgānica. 6. ed. Lisboa, Funda ção Calouste Gulbenkian, 1978.

22. McCLELLAND, R.A.; SEAMAN, N.E. & CRAMM, D. Observation of a stable hemioorthoester anion. Acidity constant for a tetrahedral intermediate. J. Amer. Chem. Soc., 106(16):4511, 1984.
23. McCLELLAND, R.A. Rate-limiting deprotonation in tetrahedral intermediate breakdown. J. Amer. Chem. Soc., 106:7579, 1984.
24. FIFE, T.H. & JAO, L.K. The acid-catalyzed hydrolysis of 2-(substituted phenyl)-1,3-oxathiolanes. J. Amer. Chem. Soc., 91(15):4217, 1969.
25. JENSEN, J.L. & JENCKS, W.P. Hydrolysis of benzaldehyde O,S-acetals. J. Amer. Chem. Soc., 101(6):1476, 1979.
26. SANTRY, L.J. & McCLELLAND, R.A. Kinetics of breakdown of the tetrahedral intermediate of an O,S-acyl transfer reaction. J. Amer. Chem. Soc., 105:3167, 1983.
27. FIFE, T.H. & PRYZSTAS, T.J. Intramolecular electrostatic and general acid catalysis in the hydrolysis of O,S-thioacetals. J. Amer. Chem. Soc., 102(1):292, 1980.
28. HERSHFIELD, R.; YEAGER, M.J. & SCHMIR, G.L. Mechanism of hydrolysis of an unsymmetrical ketene O,O-acetal and of ketene O,S-acetals. J. Org. Chem., 40(20):2940, 1975.
29. HERSHFIELD, R. & SCHMIR, G.L. The mechanism of the acid-catalyzed hydrolysis of methyl thioformate. J. Amer. Chem. Soc., 94:1269, 1972.

30. PENN, D. & SATCHELL, D.P.N. The kinetics and mechanisms of the hydrolysis of 1-3-oxathiolanes and 1,3-dithiolanes promoted by mercury (II) and by thallium (III) ions, including the effects of pH and added anions. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 933, 1984.
31. OKUYAMA, T. & FUENO, T. Mechanism of hydrolysis of 2-tert-butyl-2-methoxy-1,3-dithiolane. Rate-determining deprotonation in the breakdown of tetrahedral intermediate. J. Amer. Chem. Soc., 107:4224, 1985.
32. OKUYAMA, T. Acid-catalyzed hydrolysis of 2-methylene-1,3-dithiolane. Complete analysis of a three-stage reaction mechanism. J. Amer. Chem. Soc., 106:7134, 1984.
33. OKUYAMA, T.; KAWAO, S.; FUJIWARA, W. & FUENO, T. Reversibility of the protonation in the hydrolysis of 2-methylene-1,3-dithiane and its derivatives. J. Org. Chem., 49:89, 1984.
34. OKUYAMA, T.; KAWAO, S. & FUENO, T. Acid-catalyzed hydrolysis of ketene dithioacetals and the thioorthoacetates effects of  $\beta$ -methyl substitution. J. Org. Chem., 49:85, 1984.
35. RYLANDER, R. P. & TARBELL, D.S. Cleavage of the carbon-sulfur bond. Rates of hydrolysis of some alkyl acetates and the corresponding thioacetates in aqueous acetone. J. Amer. Chem. Soc., 72:3021, 1950.

36. McCLELLAND, R.A.; GEDGE, S. & BOHONEK, J. Nature of the slow step in the hydrolysis of cyclic and bicyclic orthoesters containing 1,3-dioxane rings. J. Org. Chem., 46:886-91, 1981.
37. COETZEE, J.F. Solute-solvent interactions. New York, Dekker, 1976 v.1.
38. McCLELLAND, R.A.; AHMAD, M.; BOHONEK, K. & GEDGE, S. Carbonyl oxygen exchange of glycolmonoesters. Rate and equilibrium constants for the formation of a tetrahedral intermediate. Can. J. Chem., 57:1531, 1979.
39. FROST, A.A. & PEARSON, R.G. Kinetics and mechanism. 2. ed. New York, By John Wiley & Sons, INC, 1961.
40. KRESGE, A.J; CHEN, H.J. et al. Extrapolation from concentrated to dilute aqueous acids. Can.J.Chem., 61: 249-256, 1983.
41. CAPON, B & GRIEVE, D. Mcl. A. Tetrahedral Intermediates. Part 1. The generation and characterisation of some hemioorthoesters. J. Chem.Soc. Perkin., 300 - 305, 1980.

## da equação 14.

```
10 HOME
15 PRINT "VARIAVEIS": PRINT "K1": PRINT "K2": PRINT "K3"
18 DIM TRI(25)
19 DIM KO(25),KCAL(25),V(25)
20 INPUT "ESCOLHA VARIAVEL A MODIFICAR=>";OP$
30 IF OP$ = "K1" THEN 100
40 IF OP$ = "K2" THEN 300
50 IF OP$ = "K3" THEN 500

60 GOTO 20

100 HOME : PRINT "VARIA K1"
110 INPUT "ENTRE VALOR INICIAL=>";INIC
115 INPUT "ENTRE VALOR FINAL=>";FIN
120 INPUT "ENTRE PERIODICIDADE=>";PERI
125 INPUT "ENTRE VALOR K2=>";K2
130 INPUT "ENTRE VALOR K3=>";K3
135 FOR I = INIC TO FIN STEP PERI
140 NV = NV + 1
144 NEXT I
145 K1 = INIC
146 K1 = K1 - PERI
147 GOSUB 3010
150 FOR S = 1 TO NV
155 K1 = K1 + PERI
160 VARI(S) = K1
165 GOSUB 700
170 NEXT S
175 GOTO 2000

300 HOME : PRINT "VARIA K2"
310 INPUT "ENTRE VALOR INICIAL=>";INIC
320 INPUT "ENTRE VALOR FINAL=>";FIN
330 INPUT "ENTRE C/ PERIODICIDADE=>";PERI
340 INPUT "ENTRE C/ VALOR DE K1=>";K1
350 INPUT "ENTRE C/ VALOR DE K3=>";K3
360 FOR I = INIC TO FIN STEP PERI
370 NV = NV + 1: NEXT I
375 GOSUB 3010
377 K2 = INIC
380 K2 = K2 - PERI
390 FOR S = 1 TO NV:K2 = K2 + PERI
400 VARI(S) = K2: GOSUB 700
410 NEXT S: GOTO 2000

500 HOME : PRINT "VARIA K3"
510 INPUT "ENTRE VALOR INICIAL=>";INIC
520 INPUT "ENTRE VALOR FINAL=>";FIN
530 INPUT "ENTRE PERIODICIDADE=>";PERI
540 INPUT "ENTRE VALOR DE K1 =>";K1
550 INPUT "ENTRE VALOR DE K2 =>";K2
560 FOR I = INIC TO FIN STEP PERI
570 NV = NV + 1: NEXT I
575 GOSUB 3010
577 K3 = INIC
580 K3 = K3 - PERI
590 FOR S = 1 TO NV
600 K3 = K3 + PERI
610 VARI(S) = K3
620 GOSUB 700
630 NEXT S
640 GOTO 2000

700 REM FORMULAS
750 FOR I = 1 TO 15
```

```

760 V(1) = 1.62:V(2) = 1.62:V(3) = 2.82:V(4) = 2.82:V(5) = 2.09:V(6) = 4
    .46:V(7) = 3.71:V(8) = 23.44:V(9) = 15.85:V(10) = 36.31:V(11) = 50.
    12:V(12) = 109.65:V(13) = 213.79
761 V(14) = 269.15:V(15) = 407.38:V(16) = 501.19:V(17) = 660.69:V(18) =
    794.33:V(19) = 1258.92:V(20) = 1862.09:V(21) = 2511.88:V(22) = 3548
    .13:V(23) = 5011.87:V(24) = 7943.28:V(25) = 16982.44
770 KO = (K2 + K3 * V(I)) / (V(I) / K1 + 1)
780 KCAL(I) = KO
790 NEXT I
900 KO(1) = 24.57:KO(2) = 21.32:KO(3) = 13.65:KO(4) = 9.11:KO(5) = 5.36:
    KO(6) = 4.9:KO(7) = 3.13:KO(8) = .697:KO(9) = .634:KO(10) = .398:KO
    (11) = .319:KO(12) = .143:KO(13) = .07:KO(14) = .059
901 KO(15) = .053:KO(16) = .031:KO(17) = .014:KO(18) = .0093:KO(19) = .0
    033:KO(20) = .0021:KO(21) = .0018:KO(22) = .001:KO(23) = .0013:KO(2
    4) = .00071:KO(25) = .00061
910 FOR I = 1 TO 15
920 TRI(I) = KCAL(I) - KO(I)
925 TRI(I) = TRI(I) ^ 2
930 SOM(S) = SOM(S) + ABS (TRI(I))
940 NEXT I
950 IF S > 1 THEN 990
960 IF S = 1 THEN TERM = SOM(S)
970 COM = TERM
980 GOTO 1020
990 IF COM < SOM(S) THEN TERM = COM
1000 IF COM > SOM(S) THEN TERM = SOM(S)
1010 COM = TERM
1020 RETURN
2000 REM SAIDA DE DADOS
2010 HOME : VTAB 2: PRINT "*****": VTAB
    22: PRINT "*****"
2020 FOR S = 1 TO NV
2030 IF TERM = SOM(S) THEN IDEM = VARI(S)
2040 NEXT S
2050 VTAB 9: PRINT "-----"
2060 PRINT "RESIDUO MINIMO=>";TERM
2070 PRINT "-----"
2080 PRINT "VALOR QUE OBTVEVE=>";IDEM
2090 PRINT "-----"
2100 INPUT "DESEJA IMPRIMIR (S/N)=>";ES$
2110 IF ES$ = "S" THEN 2200
2120 IF ES$ = "N" THEN END
2130 GOTO 2100
2200 PR# 1
2205 D$ = CHR$(4)
2210 PRINT CHR$(27) CHR$(69): PRINT "VARIANDO => ";OP$: PRINT CHR$(
    27) CHR$(70)
2220 PRINT : PRINT "VALOR INICIAL =>";INIC
2230 PRINT : PRINT "VALOR FINAL =>";FIN
2240 PRINT : PRINT "PERIODICIDADE =>";PERI
2250 PRINT : PRINT "NUM. DE VARIACOES =>";NV
2260 PRINT : PRINT "RES. MINIMO => ";TERM; TAB(40);OP$="";IDEM
2265 PRINT : PRINT "VALORES PARA CONFERENCIA "; " K1=";K1;" K2=";K2;"
    K3=";K3
2270 PR# 0
3000 END
3010 DIM SOM(NV + 1),VAR(NV + 1): RETURN

```