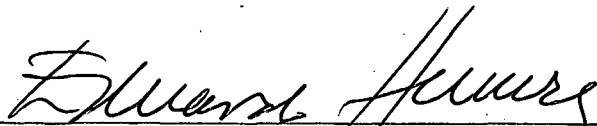


AMINÓLISE DO ETILXANTATO DE ETILA. INFLUÊNCIA  
DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE NAS CONSTANTES DE VELOCIDADE.

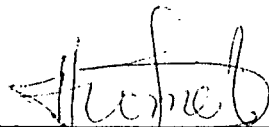
OLIMPIO SCALCO

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



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

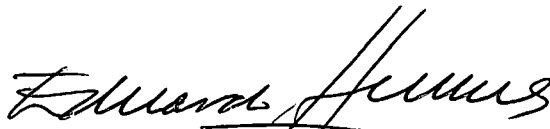
ORIENTADOR



Prof. Farúk J. Nome Aguilera, Ph.D.

COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



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



Prof. Lavinel G. Ionescu, Ph.D.



Prof. Rosendo A. Yunes, Ph.D.

202986

ii

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

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

OLÍMPIO SCALCO

Florianópolis  
Santa Catarina - Brasil  
Abril - 1980

À minha esposa Diva  
e ao Diogo e Gabriel

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor J.J. Eduardo Humeres A. pelo constante apoio e segura orientação durante a elaboração deste trabalho.

Aos colegas do Departamento de Química pelos incentivos e colaboração e ao Curso de Pós-Graduação em Físico Química.

A CAPES, ao CNPq, ao FINEC e à Universidade Federal de Santa Catarina pelo suporte financeiro.

## R E S U M O

Estudou-se a aminólise do etilxantato de etila (EXE) em meio aquoso e força iônica aproximadamente igual a zero ( $\mu = 0$ ). A reação com a etilamina apresentou constantes de segunda ordem em relação à amina livre,  $k_2 = 2,50 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ;  $4,01 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  e  $5,69 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectivamente, para as temperaturas de 25, 30 e 35°C e valores de  $E_a = 15,8$  ( $\Delta H^\ddagger = 13,3$ ) kcal/mol, e  $\Delta S^\ddagger = -16,6$  cal/mol.K. Para a piperidinaminólise e n-butilaminólise do EXE, a 35°C e  $\mu = 0$ , os valores para  $k_2$  foram,  $10,03 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  e  $27,20 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Nas condições estudadas a hidrólise do EXE é desprezível. O plote de  $k_{\text{obs}}$  vs.  $X_N$  foram lineares, mostrando que não existem termos correspondentes à catálise ácida geral na equação cinética.

Quando a força iônica é aumentada para  $\mu = 1$  (1,0 M de KCl), as aminólises apresentaram desvios da linearidades nos plots da  $k_{\text{obs}}$  vs.  $N_T$ , que foram atribuídos à mudança nos coeficientes de atividade das espécies envolvidas. Os coeficientes de partição,  $K_p$ , das aminas estudadas a 35°C, num sistema água-tetracloro de carbono, foram medidos para fase aquosa  $\mu = 0$  e  $\mu = 1$  (1,0 M de KCl), variando a concentração de amina de 1,0 a  $25 \times 10^{-2} \text{ M}$ . Assumindo que o estado de referência é  $\mu = 0$  para a faixa de concentração de aminas estudadas, nota-se que o termo que reúne os coeficientes de atividade das espécies envolvidas, muda paralelamente com os coeficientes de atividade da amina (definidos como foi escrito) quando a concentração da amina é maior do que  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ . As mudanças dos termos de atividade a concen-

trações inferiores de amina podem ser relacionadas com mudanças na estrutura da solução aquosa e as mudanças dos coeficientes de atividade do estado de transição.

A B S T R A C T

The aminolysis of ethyl 0-ethylxanthate (EXE) was studied in water and at an ionic strength approximately zero ( $\mu = 0$ ). For ethylamine the second order rate constants for the reaction with free amine were  $k_2 = 2.50 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $4.01 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $5.69 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at  $25^\circ$ ,  $30^\circ$  and  $35^\circ\text{C}$ , giving a  $E_a = 15.8$  ( $\Delta H^\ddagger = 13.3$ )  $\text{kcal.mol}^{-1}$  and  $\Delta S^\ddagger = -16.6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . For the piperidinaminolysis and n-butylaminolysis, at  $35^\circ\text{C}$  and  $\mu = 0$ , the values of  $k_2$  were  $10.03 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $27.20 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Under these conditions the hydrolysis of EXE is not important. Plots of  $k_{\text{obs}}$  vs.  $X_N$  were linear, showing no catalytic terms corresponding to general acid catalysis in the rate expression.

When the ionic strength is increased to  $\mu = 1$  (1 M KCl) the plots of  $k_{\text{obs}}$  vs. total amine concentration are no longer linear and the deviations were assumed due to a change of the activity coefficients of the reacting species. Partition coefficients,  $K_p$  of the amines studied, at  $35^\circ\text{C}$ , in a water-carbon tetrachloride system, were determined, for  $\mu = 0$  and  $\mu = 1$  (1 M KCl) in the water phase, changing the concentration of amine from 1.0 to  $25 \times 10^{-2} \text{ M}$ . Assuming that the standard state is  $\mu = 0$  for the concentration range of amines, it is apparent that the term that expresses the activity coefficients of the species, changes parallel to activity coefficient of the amines (defined as above) when the concentration of the amines is higher than  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ . The changes of the activity terms at lower amine concentrations can be related to the changes of the aqueous solution structure and to the changes of activity coefficients of the transition state.

INDICE GERAL

	<u>PAG.</u>
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 - Generalidades .....	1
1.2 - Aminólise de ésteres orgânicos .....	2
1.3 - Coeficientes de atividade .....	3
1.4 - Coeficientes de partição .....	4
1.5 - Efeito salino .....	8
1.6 - Métodos de determinação dos coeficientes de atividade .....	12
1.7 - Objetivos .....	16
2. PARTE EXPERIMENTAL .....	17
2.1 - Reagentes e equipamentos .....	17
2.2 - Métodos cinéticos .....	18
2.3 - Constantes de partição de aminas .....	25
3. RESULTADOS .....	30
3.1 - Correção dos pH's a diferentes temperaturas .....	30
3.2 - Etilaminólise do etilxantato de etila a força iônica $\mu = 0$ .....	32
3.3 - Etilaminólise do etilxantato de etila a for ça iônica $\mu = 1$ (1,0 M de KCl) .....	37



3.4 - Piperidinaminólise do etilxantato de etila..	41
3.5 - n-Butilaminólise do etilxantato de etila ...	46
3.6 - Constantes de partição de algumas aminas ...	46
4. DISCUSSÃO .....	57
4.1 - Comparação das reatividades de alguns <u>ésteres</u> res .....	58
4.2 - Termos catalíticos .....	63
4.3 - Coeficientes de atividade .....	64
4.4 - Conclusão .....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77

ÍNDICE DE TABELAS  
=====

	<u>PÁG.</u>
Tabela I - pKa's de algumas aminos a diversas temperaturas a força iônica zero .....	20
Tabela II - Correções do pH de soluções de etilamina a força iônica 1 (1,0 M de KCl) .....	21
Tabela III - Curva de calibração da etilamina, n-butilamina e piperidina com o DNFB em meio alcóolico a 35°C e $\mu = 0$ .....	28
Tabela IV - Correção do pH com a temperatura .....	31
Tabela V - Etilaminólise do EXE a diferentes temperaturas e pH's e $\mu = 0$ .....	33
Tabela VI - Constante de segunda ordem da n-butilaminólise, etilaminólise e piperidinaminólise do EXE .....	35
Tabela VII - Constantes de velocidades observadas para a etilaminólise do EXE a 35°C e $\mu = 1$ (1,0 M de KCl) a diferentes pH's .....	39
Tabela VIII - Constantes de velocidades observadas da piperidinaminólise do EXE a 35°C e pH = 9,68 .....	42
Tabela IX - Constantes de velocidades observadas da piperidinaminólise do EXE a 35°C e pH=10,68	44

Tabela X	-	Constantes de velocidades observadas para a n-butilaminólise do EXE a 35°C a $\mu = 0$ e $\mu = 1$ (1,0 M de KCl) .....	47
Tabela XI	-	Constantes de partição da etilamina no sistema água-tetracloroeto de carbono a 35°C .....	50
Tabela XII	-	Constante de partição da n-butilamina, no sistema água-tetracloroeto de carbono a 35°C .....	53
Tabela XIII	-	Constante de partição da piperidina no sistema água-tetracloroeto de carbono a 35°C .....	55
Tabela XIV	-	Constante de velocidade de hidrólise e n-butilaminólise do etil-p-nitrobenzoato e do etil-p-nitrotiobenzoato na temperatura de 24,7°C .....	60
Tabela XV	-	Comparação dos coeficientes de atividade da etilamina, determinados pelo método de partição e os coeficientes de atividade totais determinados pelo método cinético .....	70
Tabela XVI	-	Comparação dos coeficientes de atividade da piperidina, determinados pelo método de partição e os coeficientes de atividade totais determinados pelo método cinético .....	72

Tabela XVII - Comparação dos coeficientes de atividade da n-butilaminólise determinados pelo método de partição e os coeficientes de atividade totais determinados pelo método cinético .....	74
---	----

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>PÁG.</u>
Figura 1 - Espectros de absorção da anilina, do íon anilium e do EXE em solução .....	24
Figura 2 - Curvas de calibração da etilamina, n-butilamina e piperidina com o DNFB em etanol, a 35°C e $\mu = 0$ .....	29
Figura 3 - Constantes de velocidades observadas da etilaminólise do EXE a diferentes temperaturas e pH's e $\mu = 0$ .....	34
Figura 4 - Constantes de velocidade de segunda ordem vs. fração molar de amina livre para a etilamina, piperidina e n-butilamina a diferentes temperaturas .....	36
Figura 5 - Determinação da energia de ativação ( $E_a$ ) para a etilaminólise do EXE a diferentes temperaturas .....	38
Figura 6 - Constantes de velocidades observadas para a etilaminólise do EXE a 35°C e $\mu = 0$ e $\mu = 1$ .....	40
Figura 7 - Constantes de velocidades observadas da piperidinaminólise do EXE a pH = 9,68 a $\mu = 0$ e $\mu = 1$ .....	43

Figura 8 - Constantes de velocidades observadas da piperidinaminólise do EXE a pH = 10,68, a $\mu = 0$ e $\mu = 1$ .....	45
Figura 9 - Constantes de velocidades observadas para a n-butilaminólise do EXE a 35°C, a $\mu = 0$ e $\mu = 1$ .....	48
Figura 10 - Constantes de partição da etilamina no sistema água-tetracloroeto de carbono a $\mu = 0$ e $\mu = 1$ , para a temperatura de 35°C .....	52
Figura 11 - Constantes de partição da n-butilamina no sistema água-tetracloroeto de carbono a $\mu = 0$ e $\mu = 1$ , para a temperatura de 35°C .....	54
Figura 12 - Constantes de partição da piperidina no sistema água-tetracloroeto de carbono a $\mu = 0$ e $\mu = 1$ , para a temperatura de 35°C .....	56
Figura 13 - Difração de raio X na mistura água-etanol .....	68
Figura 14 - Comparação dos coeficientes de atividade da etilamina determinados a 35°C, pelos métodos de partição e cinético .....	71
Figura 15 - Comparação dos coeficientes de atividade da piperidina determinados a 35°C, pelos métodos de partição e cinético .....	73

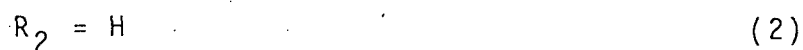
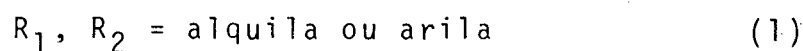
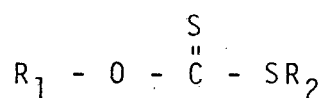
Figura 16 - Comparação dos coeficientes de atividade da n-butilamina determinado a 35°C, pelos métodos de partição e cinético .....

75

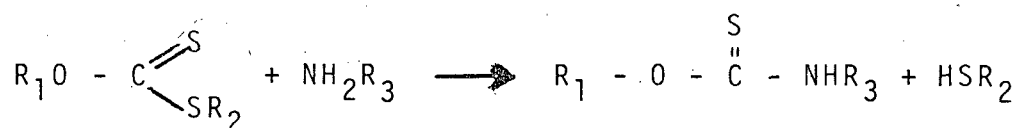
## I. INTRODUÇÃO

### 1.1 - Generalidades

Os ésteres xânticos (1) são derivados de ácidos xânticos (2) de fórmula geral:



A reação de um xantato com aminas origina compostos que recebem o nome genérico de tionocarbamatos, em que o grupo  $-SR_2$  é substituído por um grupo  $-NHR_3$ .



Para  $R_1 = H$ , temos os ácidos tionocarbâmicos.

Uma das aplicações dos xantatos é sua ação como fungicidas e herbicidas. <sup>1</sup>

Tem sido muito desenvolvidos os estudos que empregam coletores sulfurados, tais como xantatos, tionocarbamatos, ditionofosfatos, etc., na separação por flotação de minerais de sulfeto dos minerais de não-sulfetos.

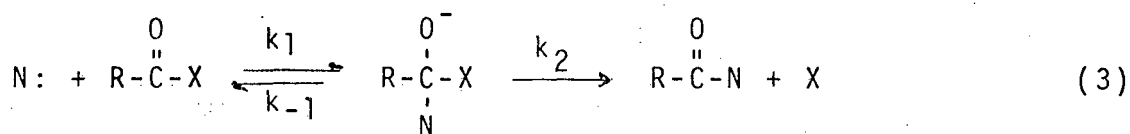
A exigência de compostos altamente seletivos conduziu os pesquisadores a concentrarem esforços na aplicação dos



compostos dialquil-tionocarbamatos (ROCSNHR') na separação de sulfetos minerais, por apresentarem maior seletividade e eficiência em relação aos xantatos. A eficiência e a seletividade dos tionocarbamatos em amostras de minérios de pirita é evidenciada na diminuição do teor de pirita do concentrado, como também uma melhora na extração de outros minérios como cobre e molibdênio. <sup>2</sup>

### 1.2 - Aminólise de Ésteres Orgânicos

O estudo cinético da aminólise de ésteres carboxílicos foram largamente estudados por pesquisadores <sup>3-7</sup> e apresentam características que se aproximam às reações estudadas neste trabalho. São reações que em geral exibem catálise ácida e básica geral, sempre com formação de intermediário tetraédrico. <sup>8</sup> Algumas das possíveis etapas para transferência do grupo acila na aminólise de um éster são mostradas na eq. (3).



X = grupo alcoxi

A aminólise de tiolesteres é semelhante aos ésteres carboxílicos e é interpretada como uma transferência do grupo -SR. Da mesma forma, as aminólises dos ésteres xânticos são reações similares as de tiolesteres ou ésteres carboxílicos.

Em geral estas reações apresentam numa primeira etapa o ataque do nucleófilo sobre o grupo carboxi ou tiocarboxi com a formação de um intermediário tetraédrico e uma etapa posterior

decomposição deste intermediário.

A reação de aminólise de ésteres xânticos também pode analisar-se como uma transferência do grupo tionocarboalquilo-xi ( $R-O-C \equiv S$ ), que em geral exhibe catálise ácida e básica geral.<sup>9</sup>

Neste trabalho foram estudadas as reações de aminólises do etilxantato de etila com a etilamina, n-butilamina e piperidina. Tanto o caráter hidrofóbico como a solubilidade destas amins, decrescem na ordem:  $EtNH_2 > n-BuNH_2 > piperidina$ .

### 1.3 - Coefficientes de Atividade

A concentração efetiva de um soluto de eletrólito ou não-eletrólito polar em solução aquosa chama-se atividade, que é expressa pela concentração corrigida por um fator  $f_i$ , denominado coeficiente de atividade.

$$a_i = c_i f_i$$

Para diluições que tendem ao infinito,  $f_i$  tende a unidade, quando o estado de referência é 1 M hipotético ou soluto, logo;

$$a_i = c_i$$

Quando o coeficiente de atividade de um soluto aumenta com a adição de eletrólito, este efeito é conhecido como "salting out", e quando o coeficiente de atividade diminui, o efeito é denominado "salting in".

Os estudos e cálculos experimentais do "salting out" são feitos comparando uma solução do soluto, como estado de re

ferência, em geral em solvente puro para uma solução idêntica com eletrólito.

Em geral, o coeficiente de atividade molar  $f_i$  de uma solução salina é uma função da concentração de todas espécies presentes na solução.

Para uma dada temperatura assumiu-se que para concentrações baixas,  $c_s$  e  $c_i$  os termos importantes são expressos pela equação (4).

$$\log f_i = k_s c_s + k_i c_i \quad (4)$$

Onde,  $k_s$  representa o parâmetro de "salting out" da interação íon com o não-eletrólito polar;  $c_s$  a concentração molar do eletrólito;  $k_i$  o parâmetro de interação intermolecular do não-eletrólito e  $c_i$  a concentração molar do não-eletrólito. (10)

#### 1.4 - Coeficientes de Partição

Para um sistema bifásico, a função de energia livre  $G$  é função da temperatura, pressão e número de moles das espécies presentes,  $G = G(T, P, n_j)$ . O potencial  $\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{T, P, n_j}$  é a variação do potencial químico do sistema pela unidade de variação do número de moles do componente  $i$ , quando são mantidas constantes a temperatura, a pressão e o número de moles dos outros componentes. Os potenciais químicos medem, por conseguinte, de que modo a energia livre de uma fase depende das mudanças de sua composição.

A equação de Gibbs, onde os potenciais químicos medem a energia livre de uma fase, depende de qualquer variação em sua

composição  $\bar{e}$  expressa pela equação:

$$dG = -Sd\bar{T} + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (5)$$

Considerando T e P constantes,

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (6)$$

Uma equação deste tipo aplica-se a cada fase de um sistema de várias fases e as transferências de massa  $dn_i$  podem ocorrer de uma fase a outra. Considerando a fase como fechada, de modo a não ser permitida uma transferência de massa por suas fronteiras e aplicando as equações de Maxwell, obtêm-se

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (T \text{ e } P \text{ constantes, fase fechada})$$

Considerando agora o sistema constituído de várias fases, todas fechadas, a relação será: <sup>11</sup>

$$\sum_i \mu_i dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\beta + \dots = 0 \quad (P, T \text{ constantes})$$

onde  $\alpha, \beta, \dots$  representam as diversas fases.

Para um sistema que contém diversas fases em equilíbrio, podemos deduzir certas condições termodinâmicas para a existência do equilíbrio.

Para um sistema binário de fases, cumpre-se o equilíbrio térmico a volume e composição constantes, quando não ocorrer transferência de entropia nas fases ou, em outras palavras, existe equilíbrio térmico quando as temperaturas das fases  $\alpha$  e  $\beta$  são iguais não ocorrendo qualquer transferência de calor <sup>(12)</sup> de tal forma que:

$$dS = dS^\alpha + dS^\beta = 0 \quad \text{ou} \quad -\frac{\delta q}{T^\alpha} + \frac{\delta q}{T^\beta} = 0 \quad (7)$$

e portanto,  $T^\alpha = T^\beta$

Para o equilíbrio mecânico é necessário que as pressões das fases sejam iguais. Se esta condição não existir, o volume de uma fase aumentaria às custas da diminuição do volume da outra. Isto pode ser deduzido da própria condição de equilíbrio a volume total e temperatura constante,  $dA = 0$ . Supondo que uma fase se expande na outra de um certo volume  $dV$ , então:

$$dV = p^\alpha dV - p^\beta dV = 0 \quad \text{ou} \quad p^\alpha = p^\beta \quad (8)$$

O equilíbrio químico é alcançado quando  $dG = 0$  a  $T$  e  $P$  constantes. Considerando as fases  $\alpha$  e  $\beta$  de um sistema e  $n_i^\alpha$  e  $n_i^\beta$  as quantidades do componente  $i$  nas duas fases, tem-se:

$$\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta = 0 \quad (9)$$

Qualquer reação ou mudança do estado de agregação constitui um processo de retirada de  $\delta n_i$  moles do componente  $i$  da fase  $\alpha$  e adicionados à fase  $\beta$ , de tal forma que:

$$\delta G = -\mu_i^\alpha \delta n_i + \mu_i^\beta \delta n_i = 0 \quad (10)$$

$$\text{e} \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Isto significa que para qualquer componente  $i$  no sistema, o valor do potencial químico  $\mu_i$  deve ser o mesmo para cada fase em equilíbrio nas condições de  $T$  e  $P$  constantes.

A expressão adequada para descrever um componente real de uma mistura homogênea é:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i f_i \quad (11)$$

onde  $f_i$  e  $\mu_i$  são coeficientes de atividade e concentração molar do soluto, enquanto que  $\mu_i^0$  é definido como:

$$\mu_i^0 = \lim_{C \rightarrow 0} (\mu_i + RT \ln c_i f_i)$$

Tanto para o soluto, como para qualquer um dos solventes,  $\mu_i^0 = \lim_{C \rightarrow 0} \mu_i$

Quando uma quantidade de soluto se dissolve entre dois solventes pouco miscíveis, como aminas no sistema água-tetracloreto de carbono, o equilíbrio será atingido quando o potencial químico for igual nas duas fases.

Sejam  $\mu_i^\alpha$  e  $\mu_i^{0\alpha}$  os potenciais químicos da substância  $i$  na solução aquosa a  $\mu = 1$  e a  $\mu = 0$ , respectivamente;  $\mu_i^\beta$  e  $\mu_i^{0\beta}$  os potenciais químicos da substância  $i$  na solução tetracloreto de carbono a  $\mu = 1$  e  $\mu = 0$ ; e  $a_i^\alpha$  e  $a_i^\beta$  as respectivas atividades, tem-se as relações:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{0\alpha} + RT \ln a_i^\alpha \quad (12)$$

$$\mu_i^\beta = \mu_i^{0\beta} + RT \ln a_i^\beta \quad (13)$$

No equilíbrio

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

$$\mu_i^{0\alpha} + RT \ln a_i^\alpha = \mu_i^{0\beta} + RT \ln a_i^\beta \quad (14)$$

ou

$$\mu_i^{0\alpha} - \mu_i^{0\beta} = RT \ln \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha}$$

A condição de equilíbrio químico permite escrever:

$$\Delta G_i^{0\alpha-\beta} = -RT \ln \left( \frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} \right) \quad (15)$$

Onde:

$$K = \frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} = \frac{f_i^\alpha \cdot C_i^\alpha}{f_i^\beta \cdot C_i^\beta} \quad (16)$$

É a lei de distribuição de Nernst que expressa as razões das atividades do soluto no equilíbrio.

A adição de sal ao meio reacional modifica a concentração efetiva do soluto, de tal forma que a atividade química é obtida pela concentração multiplicada pelo coeficiente de atividade  $a_i = c_i f_i$  e o potencial químico  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i c_i$ .

### 1.5 - Efeito Salino

O efeito salino sobre a velocidade de reação é melhor tratado em termos termodinâmicos de um equilíbrio hipotético entre reagentes e estado de transição.<sup>13</sup> A velocidade específica de uma reação química depende da diferença de energia livre entre os dois estados.

A equação de Bronsted-Bjerrum apresenta a dependência da velocidade da reação com a força iônica.<sup>14</sup>

$$k = \frac{kT}{k} \cdot K_C^\ddagger \frac{f_A \cdot f_B}{f_{AB}^\ddagger} \quad (17)$$

ou

$$k = k_0 \frac{f_A \cdot f_B}{f_{AB}^\ddagger} \quad (18)$$

onde:  $K_C^\ddagger$  é a constante de equilíbrio entre os reagentes A e B

e o complexo ativado  $AB^\ddagger$ , e  $k_0$  é a constante experimental extrapolada para a concentração zero ou diluição infinita.

Sabe-se que nas soluções eletrolíticas o coeficiente de atividade de um íon depende da força iônica  $I$  da solução definida em termos de concentração  $C_i$  e carga  $Z_i$  de todos os íons da solução:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

De acordo com a teoria de Debye e Hückel, o logaritmo do coeficiente de atividade  $f_i$ , de um íon de carga  $e_i$  num meio de permissibilidade  $D$  e a temperatura  $T$ , é dado pela equação:

$$\ln f_i = - \frac{e_i^2 K}{2DkT} \quad (19)$$

onde:

$$K = \left| \frac{4\pi \sum (n_i e_i^2)}{DkT} \right|^{1/2}$$

onde  $n_i$  expressa a soma de todas as espécies de íons e suas concentrações.

Combinando as equações de Debye-Hückel (19) com a de Bronsted-Bjerrum (18), obtêm-se a dependência das velocidades,  $k/k_0$  com a força iônica  $I$ , para uma reação bimolecular.

$$\log \frac{k}{k_0} = \left( \frac{\sum^2}{2,303 DkT} \right) \cdot \left( \frac{8\pi N_0 \sum^2}{1,000 DkT} \right)^{1/2} Z_A Z_B \sqrt{I} \quad (20)$$

Reações nas quais o estado de transição é mais carregado que o estado inicial, são facilitadas por solventes de altas constantes dielétricas e por altas forças iônicas. Reações



com diminuição de cargas são facilitadas por solventes de baixa constante dielétrica e baixas forças iônicas.<sup>15</sup>

O efeito do sal exercido sobre a concentração efetiva  $\bar{c}_i$ , segundo Long e McDevit, expressa em valores de coeficientes de atividades.<sup>(10)</sup> Estes efeitos podem ser satisfatoriamente interpretados considerando que a água é um líquido altamente estruturado, com fortes forças entre as moléculas e altamente direcionadas. A introdução de uma molécula não polar requer trabalho sobre estas forças.<sup>16</sup> A adição de mais eletrólito faz decrescer o volume e compressibilidade e por conseguinte aumenta o trabalho requerido para introduzir moléculas não polares. Como resultado o potencial químico padrão e o coeficiente de atividade do não-eletrólito são aumentados pela presença do eletrólito.

A teoria de Debye e McAulay relaciona a influência do efeito salino sobre o momento dipolar do solvente.<sup>(10)</sup> A quantidade de trabalho necessário para descarregar os íons num solvente puro de constante dielétrica  $D_0$  e para a sua recarga em uma solução de constante dielétrica  $D$  contendo o não-eletrólito é calculado. Este valor determina a contribuição eletrostática sobre o potencial químico e a expressão para os seus coeficientes de atividade torna-se:

$$\ln f_i = \frac{\delta_i e^2}{2kTD_0} \sum_j C_j Z_j^2 / b_j \quad (21)$$

onde,  $\delta$  é definido por:

$$D = D_0 (1 - \delta_i C_i)$$

$D_0$  e  $D$  são as constantes dielétricas da água pura e da solução da água com não-eletrólito;

$b_j$  é o raio do íon do tipo  $j$ ;

$C_j$  é a concentração molar da espécie iônica  $j$ ;

e  $Z_j$  é a carga da espécie  $j$ .

É de se esperar que a contribuição do efeito salino no "salting out" seja proporcional ao volume do composto polar e um aumento no "salting in" quando o momento dipolar da molécula aumenta.

As contribuições do sal sobre soluções de solutos não polares são variadas e complexas. Assinalaremos algumas consideradas importantes.

#### a) Momento dipolar

A influência do momento dipolar nos coeficientes de atividade são facilmente observados. Por exemplo, as moléculas de dióxido de carbono e dióxido de enxofre são similares quanto a estrutura. O  $CO_2$  tem um momento dipolar praticamente nulo enquanto o  $SO_2$  apresenta 1,7 D. Observa-se um "salting out" acentuado no  $CO_2$ , enquanto  $SO_2$  apresenta um "salting in". Efeitos no "salting out" pelo momento dipolar, podem ser observados na tabela abaixo. (10)

	$k_s$ (a) (KCl)	$\mu$
$O_2$	0,132	0
$H_2$	0,102	0
$N_2O$	0,099	0,1
$H_2S$	0,067	1,0
$NH_3$	0,057	1,4
$HCN$	0,006	2,7
$NH_3NO_3$	-0,070	3,8

- (a) Valores do parâmetro "salting out" ( $k_s$ ) para um sal, cloreto de potássio, considerando os valores do momento dipolar ( $\mu$ ) de compostos inorgânicos.

b) Interações intermoleculares

Os coeficientes de atividade dependem não somente do parâmetro "salting out" ( $k_s$ ), mas também do  $k_i$ , parâmetro de interações moleculares (equação (4)).

As contribuições de solutos polares tornam-se mais importantes quando solúveis em água e em concentrações mais elevadas.

c) Hidrotropismo

Neuberg observou que muitos não-eletrólitos polares apresentam "salting in" com ânions ou cátions volumosos, tais como benzoato, p-toluenosulfonato. Deu-se o nome de hidrotropismo a este fenômeno. A interpretação do efeito nas solubilidades por parte dos íons volumosos, deve-se em parte ao fato que a dissolução de sais em água conduz para uma expansão no volume final ( $V_s - V_s^0$ ) que é proporcional ao volume do ânion ou do cátion.

## 1.6 - Métodos de Determinação dos Coeficientes de Atividade

Uma série de métodos experimentais permitem o cálculo do coeficiente de atividade através da equação (4). Em geral, calculam-se os coeficientes de atividade em função da concentra

ção do sal. Os métodos mais importantes são: solubilidade, distribuição, pressão de vapor, abaixamento do ponto de fusão e F.E.M.

a) Método das solubilidades

Medidas de solubilidade de um não-eletrólito em água pura e em solução de sal, dá diretamente o coeficiente de atividade do não-eletrólito. Partindo que o potencial químico é o mesmo em todas as soluções em equilíbrio com a água pura, a atividade das espécies do não-eletrólito é constante, isto é,

$$f_i S_i = f_i^0 S_i^0$$

onde  $S_i^0$  e  $S_i$  representam as solubilidades de um não-eletrólito em água pura e em água com sal e  $f_i$  e  $f_i^0$  os respectivos coeficientes de atividade.

Substituindo  $f_i$  da equação (4),

$$\log f_i = \log \frac{S_i^0}{S_i} + \log f_i^0 = k_s C_s + k_i C_i \quad (22)$$

Considerando:  $\log f_i^0 = k_i^0 S_i^0$ , temos:

$$\log \frac{f_i}{f_i^0} = \log \frac{S_i^0}{S_i} = k_s C_s + k_i (S_i - S_i^0) \quad (23)$$

Em concentrações baixas o último termo é desprezível e a equação obtida é:

$$\log \frac{f_i}{f_i^0} = \log \frac{S_i^0}{S_i} = k_s C_s \quad (24)$$

A expressão (24) é idêntica a equação de Setschenow.

Porém, quando o último termo é importante, então a equação empírica de Setschenow passa a ser:<sup>17</sup>

$$\log S_i^0 / S_i = K \cdot C_s \quad (25)$$

onde  $K$  é o parâmetro de Setschenow que engloba além do parâmetro "salting out" ( $k_s$ ), o parâmetro de interação intermolecular  $k_i$ .

O método das solubilidades tem vantagens na simplicidade de execução experimental e relativa precisão nos resultados.

#### b) Método da distribuição

A variação da distribuição de um não-eletrólito entre uma solução aquosa e uma fase referência imiscível em água, é um método simples para a determinação de  $f_i$ . Se para dois experimentos realizados em idênticas condições, um envolvendo água pura, outro solução aquosa salina, referidos ambos a um solvente referência, a concentração do não-eletrólito na fase referência é constante e a equação é:

$$f_i^0 C_i^0 = b f_i^R C_i^R = f_i^S C_i^S \quad (26)$$

onde,  $b$  é uma constante;  $f_i^0$  e  $C_i^0$  são os coeficientes de atividade e concentração de  $i$  na solução a  $\mu = 0$ ;  $f_i^S$  e  $C_i^S$  são os valores para  $\mu = 1$  e  $f_i^R$  e  $C_i^R$  os valores em relação a referência.

Para os sistemas  $\mu = 0$  e  $\mu = 1$ , temos as equações (27) e (28), respectivamente:

$$\frac{f_i^0}{f_i^R} = \frac{C_i^R}{C_i^0} \quad (27)$$

$$\frac{f_i^S}{f_{is}^R} = \frac{C_{is}^R}{C_i^S} \quad (28)$$

Dividindo as duas equações, a constante de partição  $K$  referida a um solvente referência, fornece a relação (29):

$$K = \frac{f_i^O}{f_i^S} = \frac{C_i^S}{C_i^O} \quad (29)$$

A equação de partição é idêntica com as equações de solubilidade, desde que se substitua  $S_i^O$  e  $S_i^S$  por  $C_i^O$  e  $C_i^S$ .

Aponta-se como vantagens deste método a facilidade de realização, estabelecimento rápido do equilíbrio, experimentos em baixas concentrações do não-eletrólito com a consequente eliminação do termo que traduz o parâmetro de interação. A principal desvantagem, reside na escolha de dois solventes perfeitamente imiscíveis.

### c) Pressão de vapor

No caso de suas soluções de um eletrólito, uma em água pura e outra em água com sal, a relação entre os coeficientes de atividade e a pressão parcial de vapor é mostrada na equação (30):

$$\frac{f_i C_i}{f_i^O C_i^O} = \frac{p_i}{p_i^O} \quad (30)$$

O método assume como aproximação um tratamento ideal para a fase vapor.

### 1.7 - Objetivos

O estudo da aminólise de ésteres xânticos com a finalidade de obter dados cinéticos que permitam compreender os aspectos principais da reação de obtenção de tionocarbamatos e ampliar o conhecimento de suas propriedades.

Trabalhos anteriores mostraram que efeitos salinos produzem desviações semelhantes as que acontecem quando existem duas etapas de reação, podendo ser uma ou outra a etapa determinante da velocidade.<sup>18</sup> Não foi possível obter os termos da equação que correspondem a este mecanismo em relação aos dados experimentais e este trabalho tenta pesquisar a possibilidade que tais desvios sejam consequência dos efeitos salinos sobre os coeficientes de atividades das espécies envolvidas na reação.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 - Reagentes e Equipamentos

Os produtos químicos utilizados neste trabalho, eram todos de pureza analítica. A etilamina era da Eastman Kodak e foi utilizada sem qualquer purificação adicional. A piperidina era de qualidade analítica da Riedel-De Haen AG, e foi destilada em coluna de retificação na temperatura de 105°C.

A anilina era da Matheson, Coleman and Bell, tendo sido destilada a 1,10 mm de Hg de pressão e recolhida a 41°C. Tanto a anilina como a piperidina foram utilizadas em forma de cloridrato. Cristais brancos de cloridrato foram obtidos pela adição de ácido clorídrico concentrado sobre a anilina e piperidina, respectivamente, lavados com hexana e cristalizados por duas vezes em álcool etílico, e finalmente secados ao vácuo sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A n-butilamina era de pureza Merck e foi destilada em coluna de retificação a 78°C.

O etilxantato de etila, EXE, foi preparado segundo procedimento clássico<sup>19</sup>. O espectro de UV da solução aquosa do EXE a 20% de etanol apresentou um máximo a 283 nm.

Os solventes tetracloreto de carbono, álcool etílico, n-hexana e sulfeto de carbono eram de qualidade analítica Merck. Também o cloreto de potássio e dinitrofluorbenzeno (DNFB), eram produtos analíticos obtidos da Merck.

As medidas cinéticas da etilaminólise de EXE, foram



obtidas num espectrofotômetro ultravioleta Spektromon, modelo 204, ou no Hitachi Perkin-Elmer, modelo 139.

As medidas cinéticas da piperidinaminólise, foram acompanhadas num espectrofotômetro ultravioleta Perkin-Elmer, modelo 139, ou no espectrofotômetro da Varian 634 UV-Vis, equipado com um registrador potenciométrico ECB (Equipamentos Cinéticos do Brasil), modelo RB 101, ou um registrador potenciométrico Hitachi Perkin-Elmer, modelo 139.

Também os dados cinéticos da n-butilaminólise foram obtidos pelo UV-Vis 634 da Varian. Enquanto que as constantes de partição foram determinados com o UV-Vis 634 e no espectrofotômetro Cary 219, ambos da Varian.

Nas medidas cinéticas e leituras de absorbâncias foram utilizadas células de quartzo com circulação de água termotatizada. A temperatura do banho foi controlada com um termotato Haake Instruments e calibrado com um termômetro certificado Schneider, diretamente dentro da célula.

O pH das soluções foi ajustado em um pHmetro Knick, modelo 510, calibrado com soluções padronizadas, ou num pHmetro Metrohm, modelo E-350-B.

Os ensaios por cromatografia gasosa de aminas foram realizados em um cromatógrafo de gases com detector de ionização de chama, Varian, modelo 2440.

## 2.2 - Métodos Cinéticos

As aminólises do etilxantato de etila, foram acompa-

nhadas espectrofotometricamente pela desapareição deste a 283 nm.

A força iônica correspondente era obtida por adição de cloreto de potássio a cada solução cinética.

Em geral as experiências foram realizadas, ora adicionando cloreto de potássio a cada solução cinética até atingir a força iônica um ( $\mu = 1$ ), ou sem agregar cloreto de potássio, de forma que a força iônica da solução resultante seria devida somente à solução de cloreto de alquilamônio correspondente. Como a faixa de concentração das aminas utilizadas nas cinéticas e determinações de coeficientes de partição variaram entre  $10^{-1}$  M a  $10^{-2}$  M e considerando os pKa's da etilamina, piperidina e n-butilamina, a concentração do cloreto de alquilamônio correspondente na faixa de pH's estudados situavam-se na ordem de  $1,1 \times 10^{-1}$  M a  $1,1 \times 10^{-2}$  M. Incluindo estas limitações deve-se entender quando se fala em força iônica zero ( $\mu = 0$ ).

Os pK's das aminas foram corrigidos com respeito a temperatura pela equação de Perrin <sup>20</sup> (Tabela I). A correção pela força iônica foi estimada por dados de literatura. Trabalhos realizados por Jencks e Fox <sup>21</sup> e Cocivera <sup>8</sup>, indicam que o pKa de várias aminas a temperatura de 25°C e  $\mu = 1$  (KCl), aumentava em média 0,2 unidades de pKa.

A diminuição do pK' ocasionado pela variação da temperatura de 25° a 35°C é compensada pelo efeito positivo causado pela força iônica do meio.

O pH das soluções foi ajustado por dois métodos. Medindo-se o pH da solução da etilamina a  $\mu = 1$  e elevando ao pH desejado mediante a diferença  $\Delta$ pH (Tabela II), ou medindo-se

## TABELA I

pKa's de algumas amins a diversas temperaturas a força iônica zero.

A M I N A	T, °C	pKa <sup>b</sup>
Etilamina	25,0	10,64 <sup>a</sup>
Etilamina	30,0	10,49
Etilamina	35,0	10,35
Piperidina	25,0	11,12 <sup>a</sup>
Piperidina	35,0	10,89
n-butil amina	25,0	10,59 <sup>a</sup> ←
n-butil amina	35,0	10,31 ←
Anilina	25,0	4,62 <sup>c</sup>
Anilina	35,0	4,51

a - Valores obtidos da referência (22).

b - Valores determinados pela equação de Perrin,  $dpKa/dT = -(pKa - 0,9)/T$  onde se assume que  $dpKa/dT$  é constante no intervalo de temperatura de 25 a 35°C.

c - Valor obtido da referência (23).

T A B E L A II

Correções do pH de soluções de etilamina  
a força iônica  $\mu = 1$  (1,0 M de KCl).<sup>a</sup>

pH a $\mu = 0$	pH a $\mu = 1$	$\Delta$ pH
11,00	10,13	+ 0,87
10,00	9,39	+ 0,61
9,00	8,94	+ 0,06

a - A concentração de etilamina variava entre  $10^{-1}$  M  
a  $10^{-2}$  M. O pHmetro usado era Knick, modelo 510.

simplesmente o pH a  $\mu = 0$  e dissolvendo-se o sal suficiente para obter a força iônica desejada.

A determinação da etilamina foi feita por titulação potenciométrica. Foi encontrado o ponto de equivalência em pH 5. Para a n-butilamina a concentração era determinada por pesagem direta e diluição. Idêntico método foi utilizado para o cloridrato de piperidina e de anilina, cujas concentrações coincidiam com as calculadas pelo método Mohr, em que se titulou o cloreto com nitrato de prata titrisol Merck.

Todas as cinéticas eram de pseudo-primeira ordem em relação ao etilxantato de etila. A ordem de concentração do EXE foi  $5 \times 10^{-5}$  M, enquanto que a concentração das aminas era pelo menos 30 vezes maior.

As soluções estoques das aminas eram de concentração aproximada de 0,5 M, e preparadas com água destilada, deionizada, decarbonatada e desoxigenada por fervura durante 30 minutos e esfriada em meio saturado de gás nitrogênio. A solução de etilxantato de etila era preparado em 20% de álcool etílico, e no caso da fenilaminólise preparado em 100% de álcool etílico. A concentração de amina utilizada foi da ordem de  $10^{-1}$  M a  $10^{-2}$  M.

Na piperidinaminólise do EXE, as cinéticas a pH 11 e força iônica 0 e 1 (1,0 M de KCl), a  $35^{\circ}\text{C}$  foram realizadas em concentração total  $10^{-2}$  M a  $10^{-3}$  M de piperidina, ao passo que nas mesmas condições, porém a pH 10, as concentrações variavam de  $3 \times 10^{-1}$  M a  $3 \times 10^{-2}$  M.

A fenilaminólise do EXE foi realizada usando a anilina em forma de cloridrato a um pH ajustado a 7 e força iônica 0 e 1 (1,0 M de KCl) a  $35^{\circ}\text{C}$ . Para evitar possível oxidação, a so

lução cinética era hermeticamente vedada em frascos especiais, em atmosfera de nitrogênio purificado. Por outro lado, o acompanhamento do desaparecimento do EXE a 283 nm era dificultado pela banda da anilina com  $\lambda_{\text{max}} = 280$  nm. Sendo reações lentas, tomava-se 3,0 ml da solução cinética em tempos determinados, adicionando-se previamente 50  $\mu\text{l}$  de HCl 4,0 M, de modo que o pH final fosse inferior a 4. Desta forma, toda a anilina era transformada em íon anilinium, cujas bandas de absorção aparecem a 260, 254 e 249 nm, possibilitando a leitura sem interferência do EXE a 283 nm (Figura 1).

As cinéticas realizadas com a n-butilamina e EXE, foram a pH 11 e 10, a força iônica 0 e 1 (1,0 M de KCl) a 35°C.

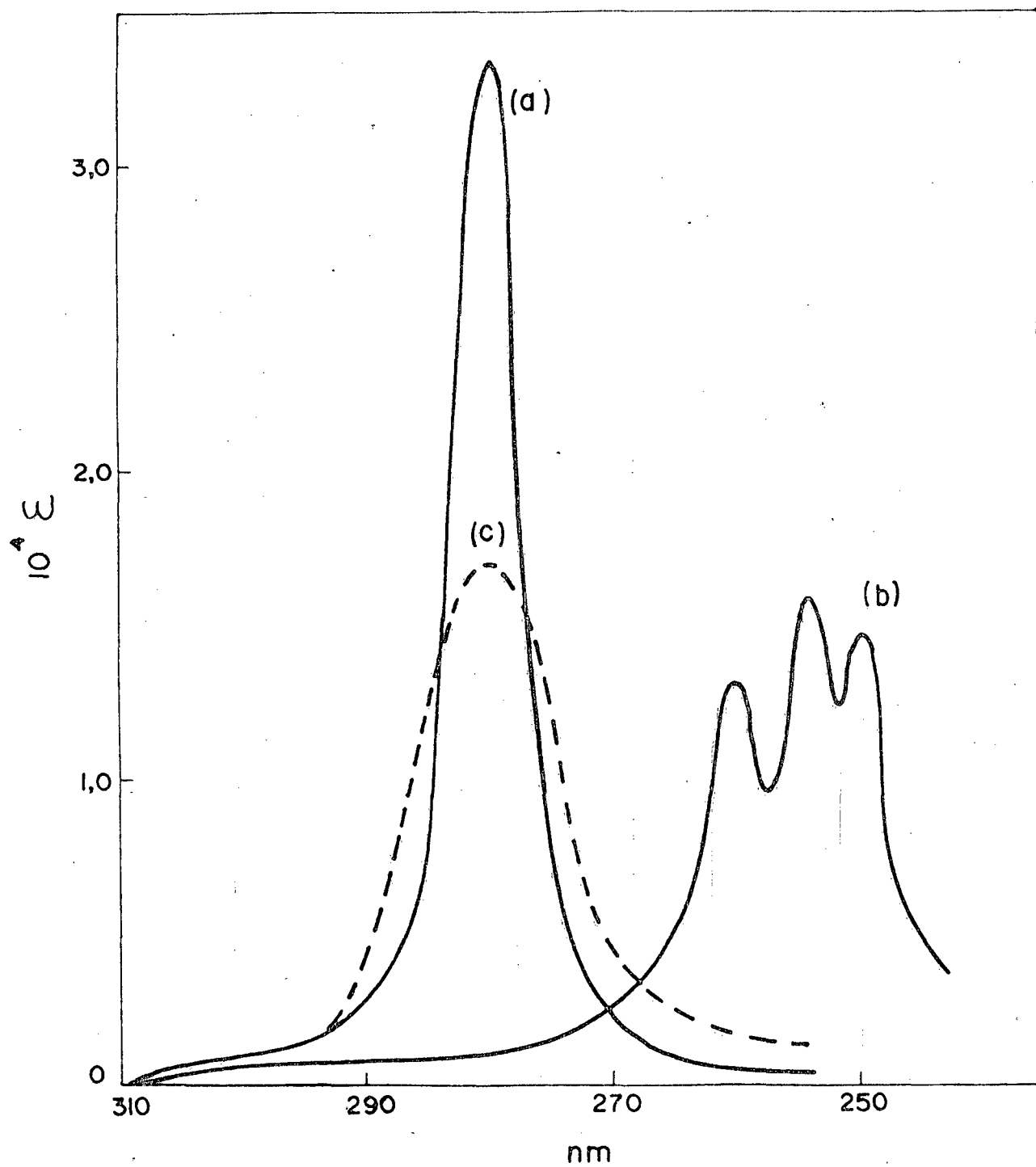


FIGURA 1 - Espectros de absorção da anilina (a), do íon anilinium (b) e do EXE (c) em solução.

### 2.3 - Constantes de Partição

Foram calculadas as constantes de partição da etilamina, piperidina e n-butilamina em água e tetracloreto de carbono, determinando-se as concentrações de amina em cada fase para força iônica zero e um, na fase aquosa. As distribuições foram determinadas simultaneamente para forças iônicas zero e um em dois funis de decantação cilíndricos, de parede dupla para circulação de água termostaticada, de 25 ml de volume, vedados com torneira teflon e tampa plástica. Foram adicionados quantidades variáveis de tetracloreto e solução aquosa de amina, aproximadamente na proporção de 2,5 : 1 até completar o volume final de 14,0 ml. A concentração total das aminas na fase aquosa era da mesma grandeza dos ensaios cinéticos.

A temperatura era mantida fazendo-se circular água termostaticada pelas camisas dos funis a 35°C, controlando-se a temperatura do sistema de circulação com dois termômetros localizados, um na entrada do primeiro funil de decantação, e o outro na saída do segundo funil. Após agitação manual, as soluções eram mantidas por 3 horas em repouso, tempo suficiente para estabelecer o equilíbrio do soluto nas fases. Os mesmos valores foram obtidos ampliando este tempo para 4, 5 e 6 horas.

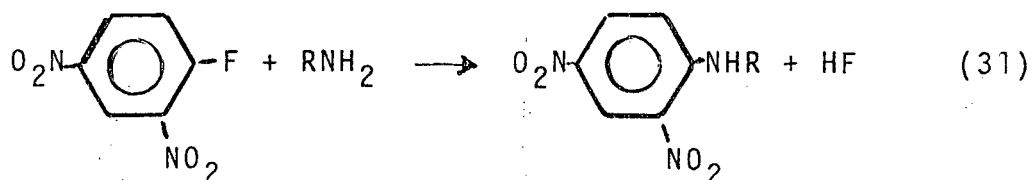
Em seguida eram determinadas as concentrações de aminas em cada fase. Foram tentadas primeiro estas determinações por cromatografia gasosa com uma coluna Chromossorb 103, apropriada na resolução de compostos que contêm átomos com elétrons não compartilhados, como é o caso das aminas. Foram realizados ensaios com a etilamina, anilina, piperidina e piridina, sem



entretanto se obter resultados satisfatórios, devido a adsorção da amina na fase sólida produzindo uma cauda quer seja com a coluna Chromossorb 103, como com uma coluna de peneiras moleculares. Foram testados diversos compostos de qualidade analítica para padrão interno e purificados a fim de se determinar com precisão a sua concentração. Desta forma foram experimentados o nitrofenol, pirogalol, imidazol, glicol, naftaleno, acetonitrilo uvasol e outros. Enquanto uns padrões testados apresentavam mã resolução cromatográfica, outros, como o pirogalol e imidazol, eram poucos solúveis na fase tetracloreto de carbono no sistema.

Estudos recentes mostram que as maiores dificuldades de analisar aminas por cromatografia gasosa residem na preparação da coluna e escolha adequada do suporte e fase líquida.<sup>24</sup>

Um dos métodos indiretos de largo uso na determinação de grupos amínicos é o método desenvolvido por Sanger.<sup>25</sup> Neste método é importante o ajuste correto do pH da solução a valores acima do correspondente pKa da amina, pois o dinitrofluorbenzeno (DNFB), reage quantitativamente com a amina livre para formar o produto 2,4-dinitrofenilalquil amina, segundo a equação (31):



Pelo menos duas alíquotas de 10 a 50  $\mu\text{l}$  das fases aquosas e 10 a 500  $\mu\text{l}$  das fases de tetracloreto, eram transferiri

das a balões volumétricos de 10,0 ml. Adicionava-se 0,1 ml de dinitrofluorbenzeno 0,2 M, completava-se o volume com álcool etílico de qualidade analítica e os balões eram imergidos em um banho termostatizado a 35°C por um período de 8 horas para as reações com a etilamina, 6 e 5 horas para as reações da piperidina e n-butilamina, medindo-se a absorbância a 347 nm para a etilamina e piperidina, e 349 nm para a n-butilamina. As curvas de calibração da absorbância versus concentração da amina total apresentavam uma resposta linear (Tabela III e Figura 2).

Também foram realizadas determinações da concentração da etilamina pela reação com o sulfeto de carbono. O aparecimento do ditiocarbamato correspondente foi acompanhado a 288 nm<sup>26</sup> estimando-se que a vida média da reação de pseudo-primeira ordem com respeito a amina era de 3,0 minutos, sendo a concentração do sulfeto de carbono de  $3 \times 10^{-3}$  M. Para análise, eram transferidas alíquotas de 10 a 50  $\mu$ l das fases aquosas e 50 a 500  $\mu$ l das fases de tetracloreto de carbono em balões volumétricos de 10,0 ml. Adicionava-se 6,0 ml de uma solução de sulfeto de carbono  $5,2 \times 10^{-3}$  M, e completava-se o volume com dióxana, deixando reagir por 30 minutos. A curva de calibração apresentou linearidade na faixa de concentração 1 a  $20 \times 10^{-5}$  M de etilamina. A absorptividade molar encontrada foi  $4,12 \times 10^3$  M a 288 nm (Figura 2).

## T A B E L A III

Curva de calibração da etilamina, n-butilamina e piperidina com o DNFB em meio alcoólico a 35°C e  $\mu = 0$ .<sup>a</sup>

$10^5$ [EtNH <sub>2</sub> ] <sub>tot</sub>	A <sup>b</sup>	$10^5$ [Pip] <sub>tot</sub>	A <sup>c</sup>	$10^5$ [n-BuNH <sub>2</sub> ] <sub>tot</sub>	A <sup>d</sup>
1,00	0,082	0,5	0,082	1,16	0,108
2,08	0,201	1,0	0,165	3,54	0,357
2,60	0,242	2,0	0,325	4,37	0,520
4,16	0,330	3,0	0,503	4,60	0,471
5,20	0,420	4,0	0,670	7,28	0,770
7,28	0,560	5,0	0,812	7,58	0,843
8,30	0,620	6,0	0,986	8,90	0,862
10,40	0,796			10,11	1,040
				12,32	1,254

a - A ordem de magnitude da concentração do DNFB era  $6 \times 10^{-3}$  M.

b -  $\lambda = 347$   $\mu\text{m}$ , 8 horas de reação.

c -  $\lambda = 347$   $\mu\text{m}$ , 6 horas de reação.

d -  $\lambda = 349$   $\mu\text{m}$ , 5 horas de reação.

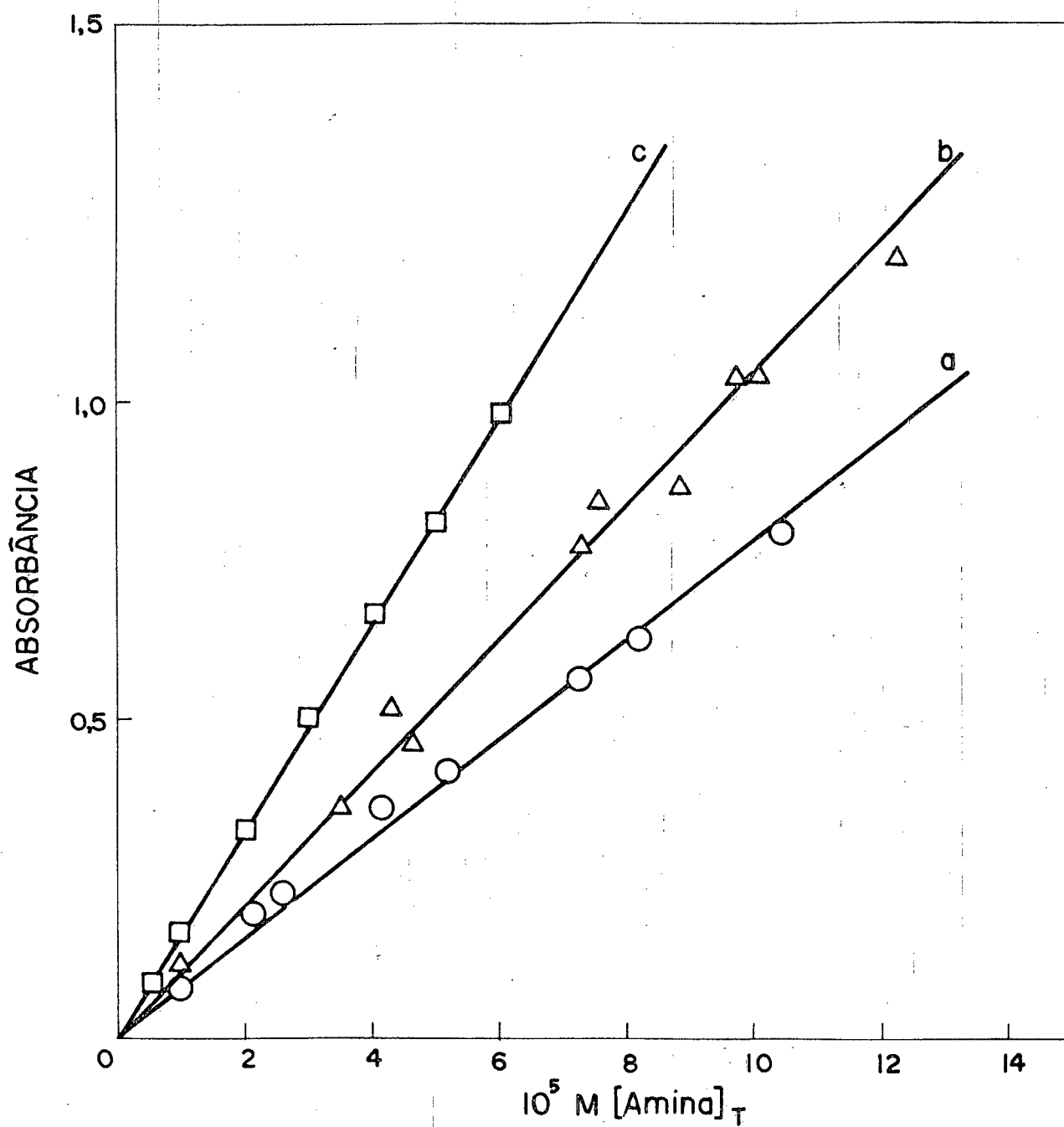


FIGURA 2 - Curvas de calibração; a) etilamina, b) n-butilamina, c) piperidina, com o DNFB em etanol a  $35^\circ\text{C}$  e  $\mu = 0$ .

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 - Correção dos pH's a diferentes temperaturas

Os pH's medidos a 25°C foram corrigidos para as temperaturas de 30 e 35°C, pela equação:<sup>27</sup>

$$\text{pH}' = -\log (x + 10^{-\text{pH}}) \quad (32)$$

onde

$$x = \frac{1}{2} \left[ -p + \sqrt{p^2 - 4(K_W - K_W')} \right] \quad (33)$$

e

$$p = 10^{-\text{pH}} + 10^{-(\text{p}K_W - \text{pH})} \quad (34)$$

onde pH' é o pH corrigido de acordo com a constante de autoprotólise da água ( $K_W'$ ) para cada temperatura, enquanto que o valor do pH medido corresponde a uma constante  $K_W$ . Os valores dos pH's corrigidos estão na Tabela IV. Estes valores corrigidos foram considerados no cálculo da amina livre. Desta forma pode-se afirmar dentro do erro experimental, que as constantes de segunda ordem em relação a amina livre, assumem valores a cada temperatura, independentes do pH.

Todas as cinéticas foram acompanhadas por duas a três vidas médias e tomada a absorbância no tempo infinito após 10 vidas médias. As concentrações das aminas para as reações eram da ordem  $10^{-1}$  M a  $10^{-2}$  M, enquanto que a concentração do EXE era aproximadamente  $5 \times 10^{-5}$  M. Nesta faixa de concentração as

T A B E L A IV

Correção do pH com a temperatura. (a)

$t, ^\circ\text{C}$	$\text{p}K_{\text{W}}^{\text{b}}$	$\text{pH}_{\text{corr.}}$	
25	13,9965	10,00	11,00
30	13,8330	9,84	10,84
35	13,6801	9,68	10,68

a. Segundo equação (32).

b. Obtidos da referência (22).

reações eram todas de pseudo-primeira ordem em relação a amina total.

### 3.2 - Etilaminólise do Etilxantato de Etila a força iônica $\mu = 0$

A reação da etilamina com o EXE quando a força iônica é praticamente igual a zero, apresenta uma cinética de segunda ordem. As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem a diferentes temperaturas e pH's, são encontrados na Tabela V e a representação gráfica na Figura 3. Foram tomados espectros que evidenciam o desaparecimento do EXE e o aparecimento do ETE, com  $\lambda_{\max}$  em 283 e 242 nm. A existência do ponto isosbético a 263 nm é uma indicação que não intervêm outro tipo de reação<sup>18</sup>. Observa-se que o coeficiente angular das retas cresce com a temperatura e pH. As constantes de segunda ordem ( $k_2'$ ) com respeito a amina total, estão na Tabela VI, e o plote destas constantes contra a fração molar de etilamina livre encontra-se na Figura 4. Os valores das constantes de segunda ordem ( $k_2$ ), calculados no intercepto  $X = 1$ , foram  $2,5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $4,01 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $5,69 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para as respectivas temperaturas de 25, 30 e 35°C. Observa-se que as constantes de segunda ordem dependem apenas da concentração de amina livre ( $k_2' = k_2 |N|$ ), não aparecendo termos catalíticos com respeito ao ácido conjugado ( $\text{NH}^+$ ).

## T A B E L A V

Constantes observadas para a etilaminólise do etilxantato de etila (EXE) a diferentes temperaturas, pH's e  $\mu = 0$ .

t, °C	pH <sub>cor.</sub>	$10^2 \text{ M}(\text{EtNH}_2)_{\text{tot}}$	$10^2 \text{ M}(\text{EtNH}_2)_{\text{tot}}^a$	$10^3 k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$
25	11,0	2,5	1,74	0,48
25	11,0	5,5	3,83	1,04
25	11,0	7,0	4,87	1,34
25	11,0	8,5	5,91	1,54
25	10,0	2,0	0,37	0,07
25	10,0	3,5	0,65	0,15
25	10,0	6,0	1,12	0,25
25	10,0	9,0	1,68	0,39
30	10,84	2,5	1,72	0,70
30	10,84	5,5	3,80	1,68
30	10,84	7,0	4,83	2,16
30	10,84	8,5	5,87	2,53
30	9,84	2,0	0,36	0,08
30	9,84	3,8	0,70	0,21
30	9,84	6,0	1,10	0,33
30	9,84	8,5	1,55	0,48
35	10,68	0,5	0,34	0,26
35	10,68	1,0	0,69	0,51
35	10,68	2,0	1,37	0,76
35	10,68	4,0	2,74	1,61
35	10,68	6,0	4,08	2,50
35	10,68	8,0	5,44	4,22
35	9,68	1,0	0,17	0,13
35	9,68	2,0	0,36	0,18
35	9,68	4,0	0,72	0,35
35	9,68	6,0	1,07	0,56
35	9,68	8,5	1,43	0,79

a - A etilamina livre foi calculada pela equação  $N = N_t / 1 + 10(\text{pKa} - \text{pH})$ , considerando os valores dos pKa's e pH's corrigidos.



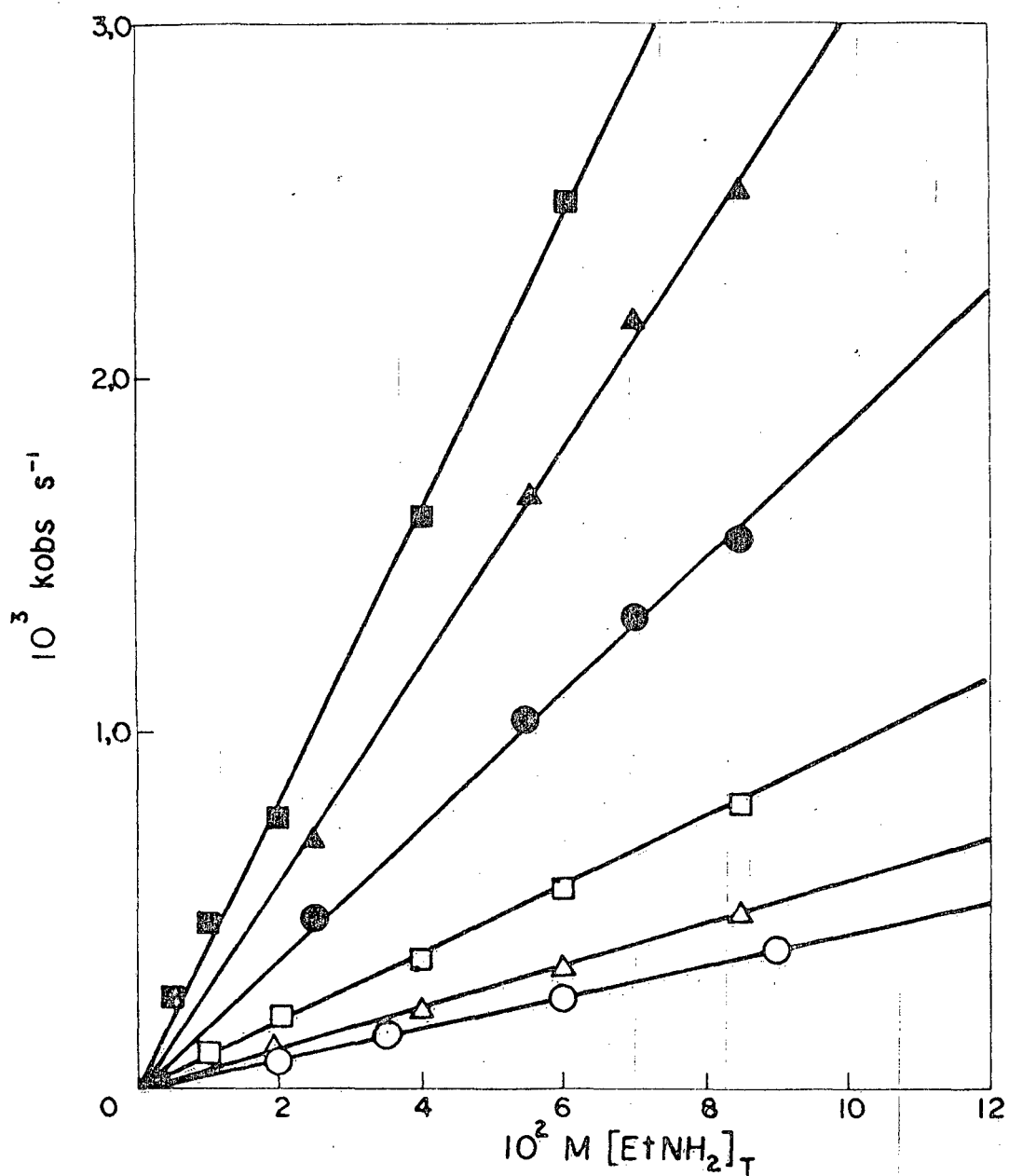


FIGURA 3 - Constantes de velocidades observadas para a etilaminólise do etilxantato de etila, a diferentes temperaturas e pH's, a  $\mu = 0$ .

○ pH = 10,0 e 25°C, △ pH = 9,84 e 30°C, □ pH = 9,68 e 35°C  
 ● pH = 11,0 e 25°C, ▲ pH = 10,84 e 30°C, ■ pH = 10,68 e 35°C

## T A B E L A VI

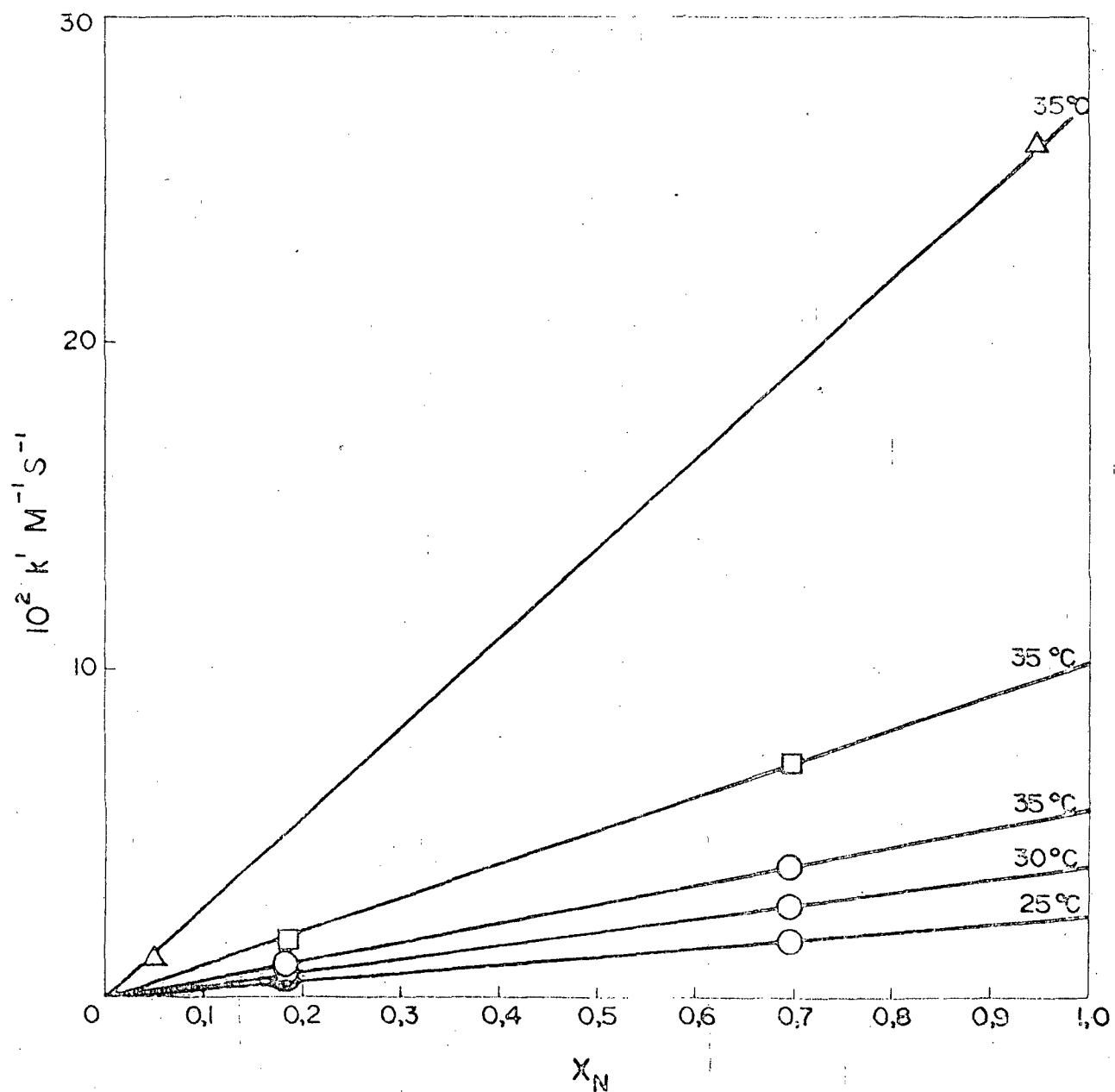
Constantes de velocidade de segunda ordem da etilaminólise, n-butilaminólise e piperidinaminólise do EXE.

Amina	t, °C	pH corr.	10 <sup>2</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>		X <sub>N</sub> <sup>c</sup>
			k <sub>2</sub> <sup>a</sup>	k <sub>2</sub> <sup>b</sup>	
EtNH <sub>2</sub>	25	10,00	0,44	2,50	0,18
EtNH <sub>2</sub>	25	11,00	1,70		0,69
EtNH <sub>2</sub>	30	9,84	0,59	4,01	0,18
EtNH <sub>2</sub>	30	10,84	2,92		0,69
EtNH <sub>2</sub>	35	9,68	0,96	5,69	0,18
EtNH <sub>2</sub>	35	10,68	3,99		0,69
n-BuNH <sub>2</sub>	35	9,68	1,00	27,20	0,06
n-BuNH <sub>2</sub>	35	10,68	26,00		0,94
Pip	35	9,68	1,83	10,03	0,19
Pip	35	10,68	7,00		0,70

a - Constantes de segunda ordem (k<sub>2</sub><sup>a</sup>) obtidos em relação a concentração total de amina.

b - Constantes de segunda ordem (k<sub>2</sub><sup>b</sup>) em relação a unidade de fração molar de amina.

c - Fração molar de amina livre.



**FIGURA 4** - Constantes de velocidade de segunda ordem vs. fração molar de amina livre para a etilamina (O), piperidina ( $\square$ ) e n-butilamina ( $\Delta$ ), a diferentes temperaturas.

Com as constantes de velocidade para as diversas temperaturas, determinou-se a energia de ativação a partir da equação de Arrhenius (Figura 5). A energia de ativação de Arrhenius,  $E_a = 15,8 \text{ kcal.M}^{-1}$  pode ser usada para estimar os parâmetros energéticos de entropia, entalpia e energia livre padrão de ativação de acordo com as equações termodinâmicas:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{2,303 R} = \log k - 10,753 - \log T + \frac{E_a}{2,303 RT}$$

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

Os valores obtidos foram  $\Delta H^\ddagger = 13,3 \text{ kcal.M}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -16,6 \text{ cal.M}^{-1}.\text{K}^{-1}$  e  $\Delta G^\ddagger = 10,3 \text{ kcal.M}^{-1}$ .

### 3.3 - Etilaminólise do Etilxantato de Etila a Força Iônica $\mu = 1,0$ (1,0 M de KCl)

A reação da etilamina com o EXE também foi estudada a  $35^\circ\text{C}$  e força iônica  $\mu = 1$  (1,0 M de KCl) nos pH's 9,68; 10,18 e 10,68. Os resultados obtidos estão relacionados na Tabela VII e o gráfico das constantes de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) contra amina total, nos diferentes pH's, encontra-se na Figura 6. Observa-se que a representação gráfica dos pontos cinéticos não apresenta linearidade em nenhum dos pH's estudados e que a magnitude do

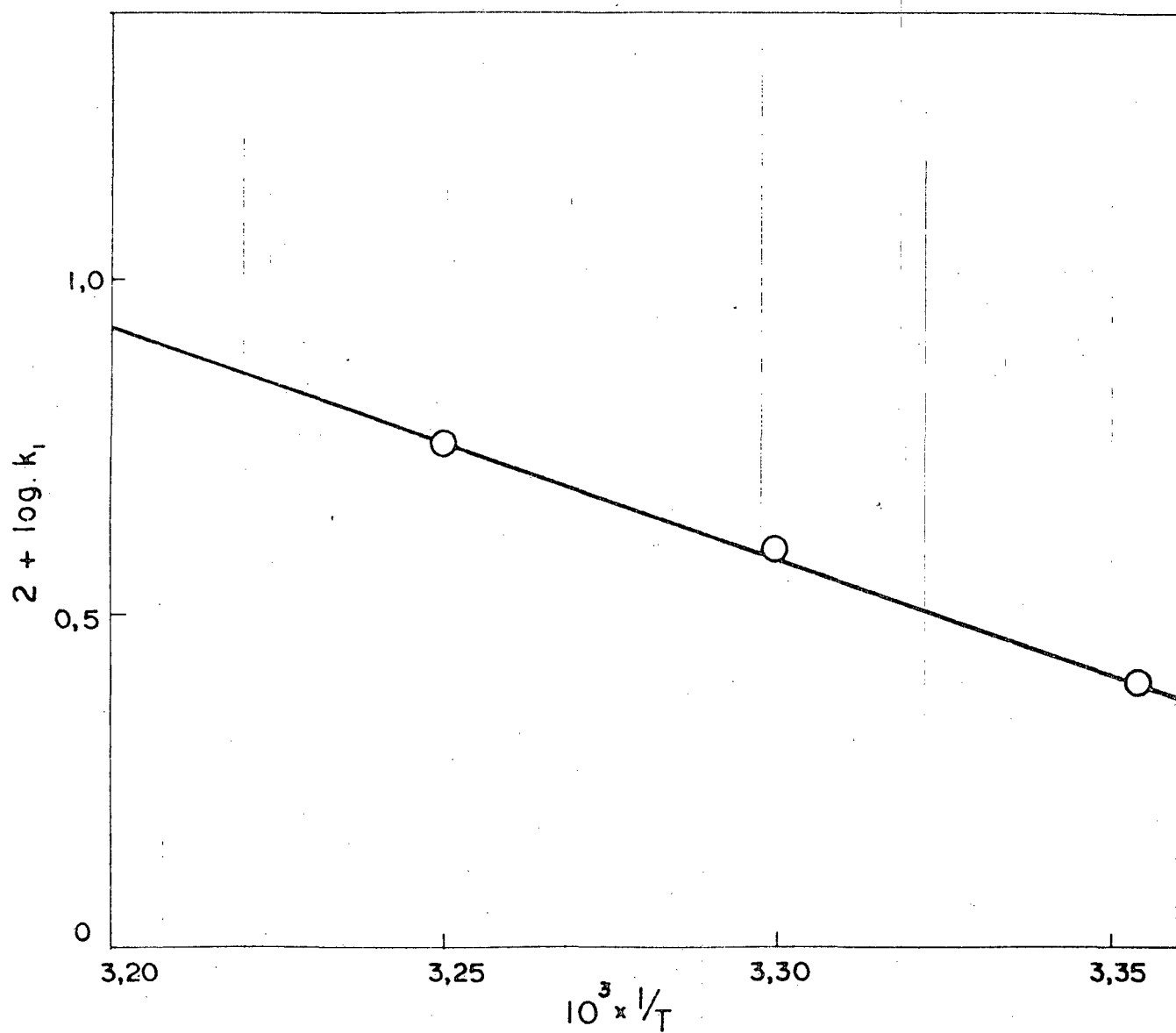


FIGURA 5 - Determinação da energia de ativação ( $E_a$ ) para a etilaminólise do EXE a diferentes temperaturas.

## T A B E L A VII

Constantes de velocidades observadas para a etilamino-  
nólise do etilxantato de etila a 35°C e  $\mu = 1$  (1,0 M  
de KCl) a diferentes pH's. <sup>a</sup>

$10^2 M (EtNH_2)_{tot}$	$10^3 k_{obs} s^{-1}$			
	n <sup>b</sup>	pH - 10,68	pH - 10,18	pH - 9,68
0,5	2	$0,54 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,01^c$	
1,0	2	$0,89 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,00^c$
2,0	4	$1,42 \pm 0,30$	$0,58 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,00$
3,0	2	$1,69 \pm 0,05$		
4,0	6	$2,07 \pm 0,24$	$0,95 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,01$
5,0	3	$3,07 \pm 0,27$		
6,0	5	$3,92 \pm 0,65$	$1,90 \pm 0,17$	$0,45 \pm 0,02$
8,0	4	$5,91 \pm 0,51$	$2,62 \pm 0,10$	$0,54 \pm 0,02$
9,0	4	$6,30 \pm 0,70$	$2,80 \pm 0,04$	

a - Acompanhada pela desaparecimento do EXE a 283 nm.

b - Número de corridas cinéticas.

c - Desvio médio de duas corridas cinéticas.

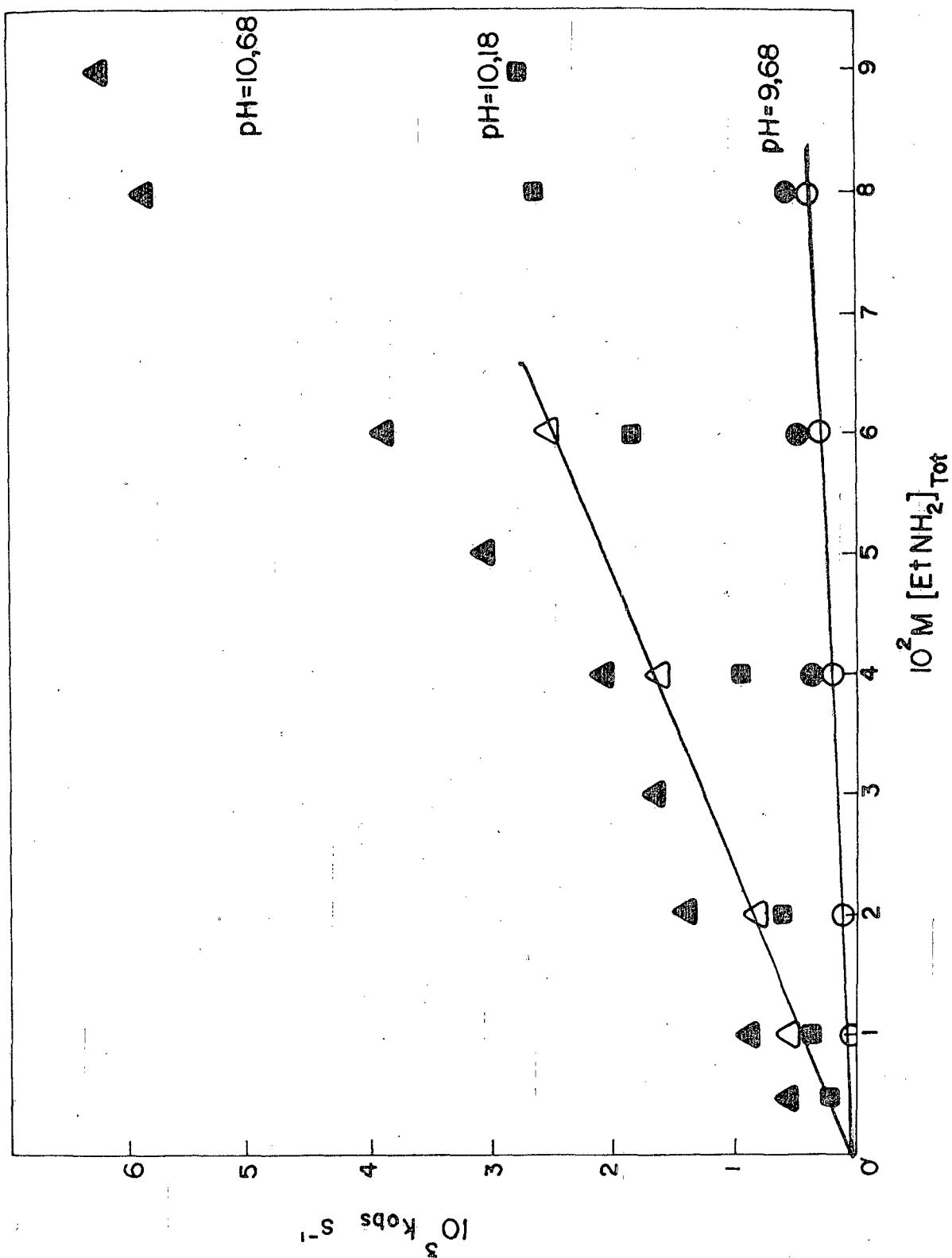


FIGURA 6 - Constantes de velocidades observadas para a etilaminólise do EXE a  $35^\circ\text{C}$  e  $\mu = 0$  ( $\circ, \triangle$ ) e  $\mu = 1$  ( $\bullet, \blacksquare, \blacktriangle$ ).

desvio cresce com o aumento do pH. Estes desvios são mais evidentes em faixas de concentrações intermediárias e baixas de etilamina, tendendo a um comportamento de pseudo-primeira ordem em concentrações mais altas.

### 3.4 - Piperidinaminólise do Etilxantato de Etila

A reação do etilxantato de etila com a piperidina foi estudada a 35°C e nos pH's 9,68 e 10,68 e força iônica  $\mu = 0$  e  $\mu = 1$  (1,0 M de KCl). Os valores obtidos estão nas Tabelas VIII e IX, e a representação gráfica das constantes observadas contra piperidina total, encontram-se nas Figuras 7 e 8. Desvios semelhantes aos observados na etilamina, são encontrados nas reações da piperidina a  $\mu = 1$ , porém menos intensos, em concentrações baixas e intermediárias de piperidina, tendendo a um comportamento de pseudo-primeira ordem em concentrações altas.

Para as reações realizadas nas mesmas condições, porém a  $\mu = 0$  apresentam linearidade em toda a faixa de concentração de piperidina. As constantes de segunda ordem (em função da piperidina total) foram  $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para pH 9,68 e  $0,26 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para pH 10,68. A constante de segunda ordem em relação a piperidina livre foi  $10,03 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para a temperatura de 35°C (Tabela VI e Figura 4).

O desaparecimento do etilxantato de etila e aparecimento do tionocarbamato foi acompanhado simultaneamente a 283 e 242 nm, respectivamente. A existência do ponto isobestico, indica que não há formação de outros produtos.<sup>18</sup>



T A B E L A VIII

Constantes de velocidades observadas da pipe-  
ridinaminólise do etilxantato de etila a  
35°C e pH 9,68. <sup>a</sup>

$10^2 \text{ M } [\text{Pip}]_{\text{tot}}$	$10^3 k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$	
	$\mu = 0$	$\mu = 1$
3,19		0,41
3,56	0,25	0,31
5,30	0,50	0,65 <sup>b</sup>
6,00	0,67	0,94 <sup>b</sup>
6,64	0,65	
7,12	0,65	0,94
8,90	0,92	1,54 <sup>b</sup>
9,97		1,77 <sup>b</sup>
10,30	1,06	1,50
13,15	1,16	
14,00		2,48
14,24	1,44	
17,80	1,73	2,94
20,76	2,06	3,10

a - A força iônica  $\mu = 0$  e  $\mu = 1$  (1,0 M de KCl), pelo acompanhamento do desaparecimento do EXE a 283 nm.

b - Valores médios de duas corridas cinéticas.

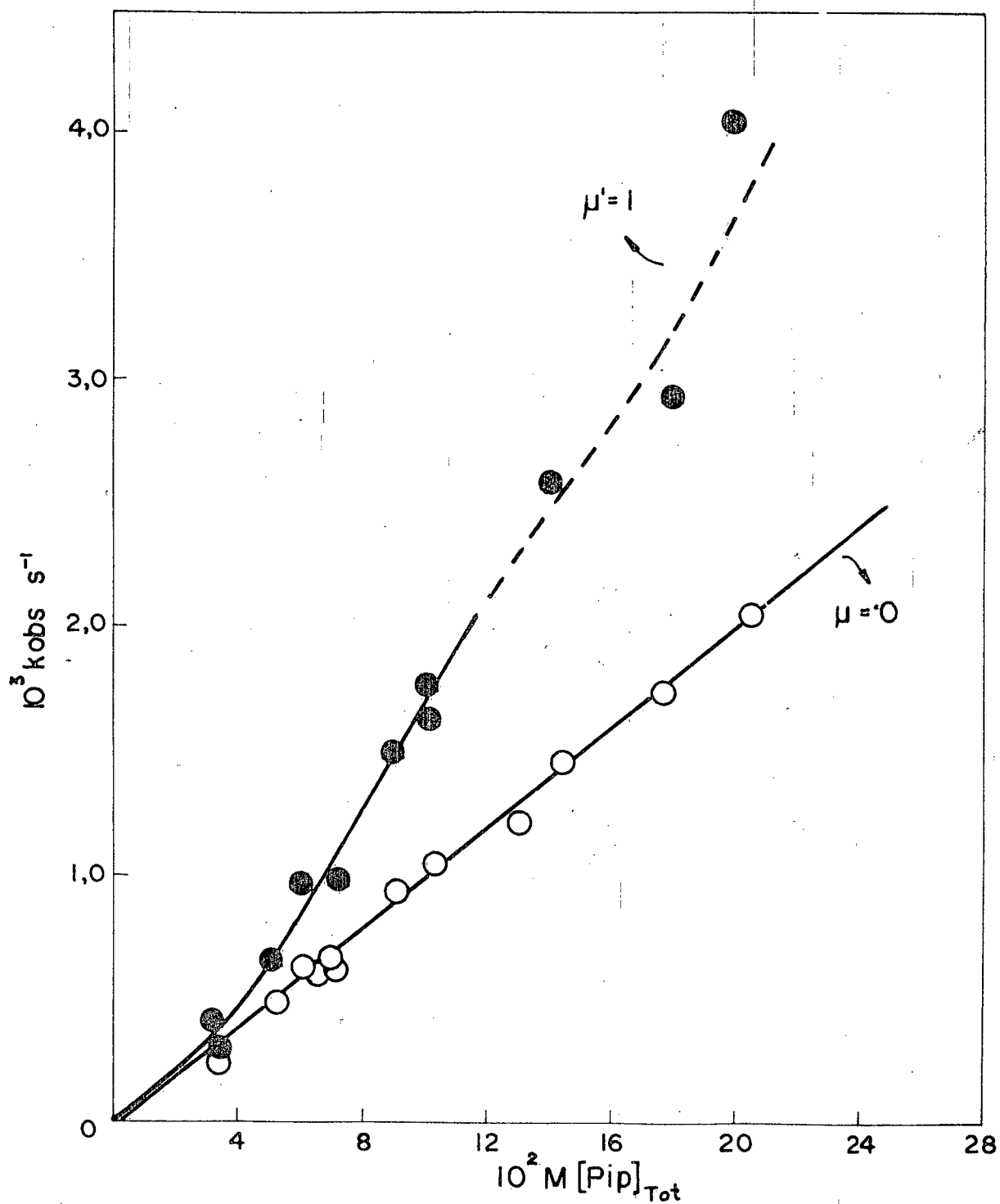


FIGURA 7 - Constantes de velocidades observadas da pipe ridinaminólise do EXE a pH = 9,68 a  $\mu = 0$  (○) e  $\mu = 1$  (●).

## T A B E L A IX

Constantes de velocidade observadas da pipe-  
ridinaminólise do etilxantato de etila a  
35°C e pH 10,68. <sup>a</sup>

$10^3 \text{ M } [Pip]_{tot}$	$10^3 k_{obs} \text{ s}^{-1}$	
	$\mu = 0$	$\mu = 1$
1,25		0,21
1,88	0,44	0,38
2,50	0,63 <sup>b</sup>	0,53 <sup>b</sup>
3,75	0,89 <sup>b</sup>	0,83 <sup>b</sup>
4,39	1,24 <sup>b</sup>	1,47 <sup>b</sup>
4,88		1,58 <sup>b</sup>
6,50	1,85	1,94
8,13	2,09	2,25
10,01	2,51 <sup>b</sup>	2,82
12,51	3,16	3,35

a - A força iônica  $\mu = 0$  e  $\mu = 1$  (1,0 M de KCl), acompanhando o desaparecimento do EXE a 283 nm.

b - Pontos médios de duas corridas cinéticas.

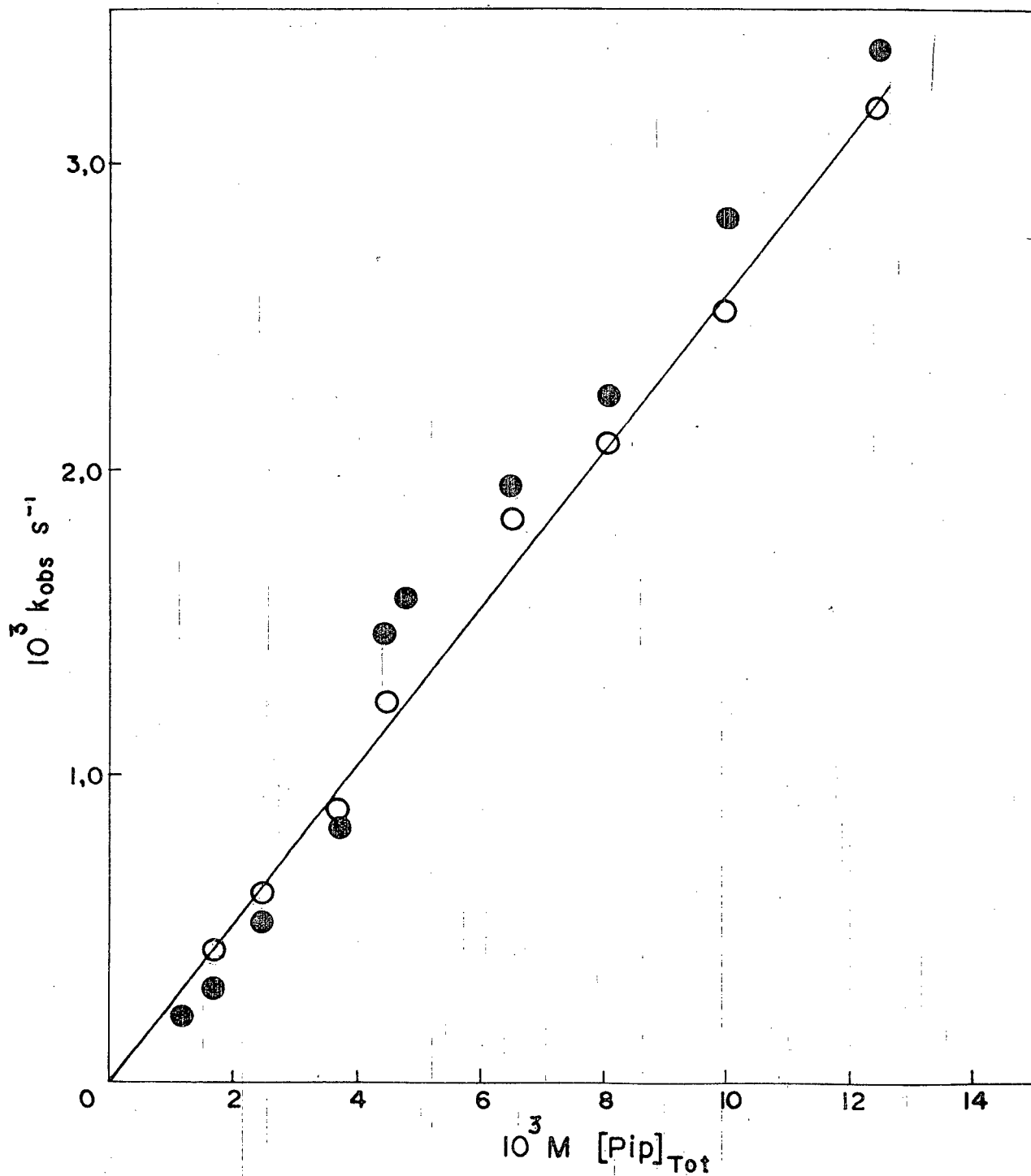


FIGURA 8 - Constantes de velocidades observadas da pipe ridinaminólise do EXE a pH = 10,68 a  $\mu = 0$  (○) e  $\mu = 1$  (●).

### 3.5 - n-Butilaminólise do etilxantato de etila

Nas mesmas condições foram realizadas as cinéticas da n-butilamina a 35°C e força iônica  $\mu = 0$  e  $\mu = 1$  (1,0M de KCl). Os valores obtidos nos pH's 9,68 e 10,68 encontram-se na Tabela X e sua representação na Figura 9. Semelhantes desvios aos da piperidina ocorrem a  $\mu = 1$ , ao passo que a  $\mu = 0$  apresentou linearidade em toda a escala de concentração de amina. As constantes de segunda ordem ( $k_2'$ ) em relação a n-butilamina total e  $\mu=0$  foram  $1,83 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  e  $7,0 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  para os pH's 9,68 e 10,68, enquanto que para a n-butilamina livre e a 35 °C foi de  $27,20 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Tabela VI e Figura 4).

### 3.6 - Constantes de partição de algumas aminas

Determinou-se os coeficientes de atividade de certas aminas pelo método de partição.<sup>28</sup> A variação da concentração do não-eletrólito entre solução aquosa e uma fase referência imiscível dá um método simples na determinação dos coeficientes de atividade. Se para dois experimentos, um envolvendo água pura e referência e outro água com sal, a concentração do não-eletrólito na fase referência é constante, de acordo com a equação (26), analisada anteriormente:

$$f_i^0 C_i^0 = b \cdot f_i^r C_i^r = f_i^s C_i^s$$

onde  $b$  é uma constante, ou

## TABELA X

Constantes de velocidades observadas para a n-butilaminólise do etilxantato de etila a 35°C e força iônica  $\mu = 0$  e  $\mu = 1$  (1,0 M de KCl).<sup>a</sup>

pH	$10^2$ M $[n\text{-BuNH}_2]_{\text{tot}}$	$k_{\text{obs}} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ $\mu = 0$	$k_{\text{obs}} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ $\mu = 1$
9,68	1,30	0,26	0,33
9,68	2,17	0,44	0,50
9,68	2,88	0,56	0,83
9,68	3,76	0,65	0,72
9,68	4,96	1,10	1,22
9,68	5,26	0,98	1,24
9,68	6,31	1,18	1,38
9,68	7,49	1,34	1,54
9,68	9,01	1,91	2,04
9,68	9,23	1,84	2,04
10,68	0,20	0,02	0,02
10,68	0,61	0,47	0,51
10,68	0,81	0,58	0,67
10,68	1,01	0,94	1,10
10,68	1,21	1,15	1,04
10,68	1,62	1,26	1,26
10,68	2,02	1,58	1,58
10,68	2,42	1,71	1,91
10,68	2,82	2,06	2,51
10,68	3,23	2,23	2,92
10,68	4,04	3,00	3,84
10,68	4,04	3,10	3,58
10,68	4,84	3,22	4,41
10,68	6,36	4,38	5,38
10,68	6,36	5,56	6,36
10,68	7,83	5,95	7,10
10,68	9,22		

<sup>a</sup> - Acompanhamento da desapareição do EXE a 283 nm.

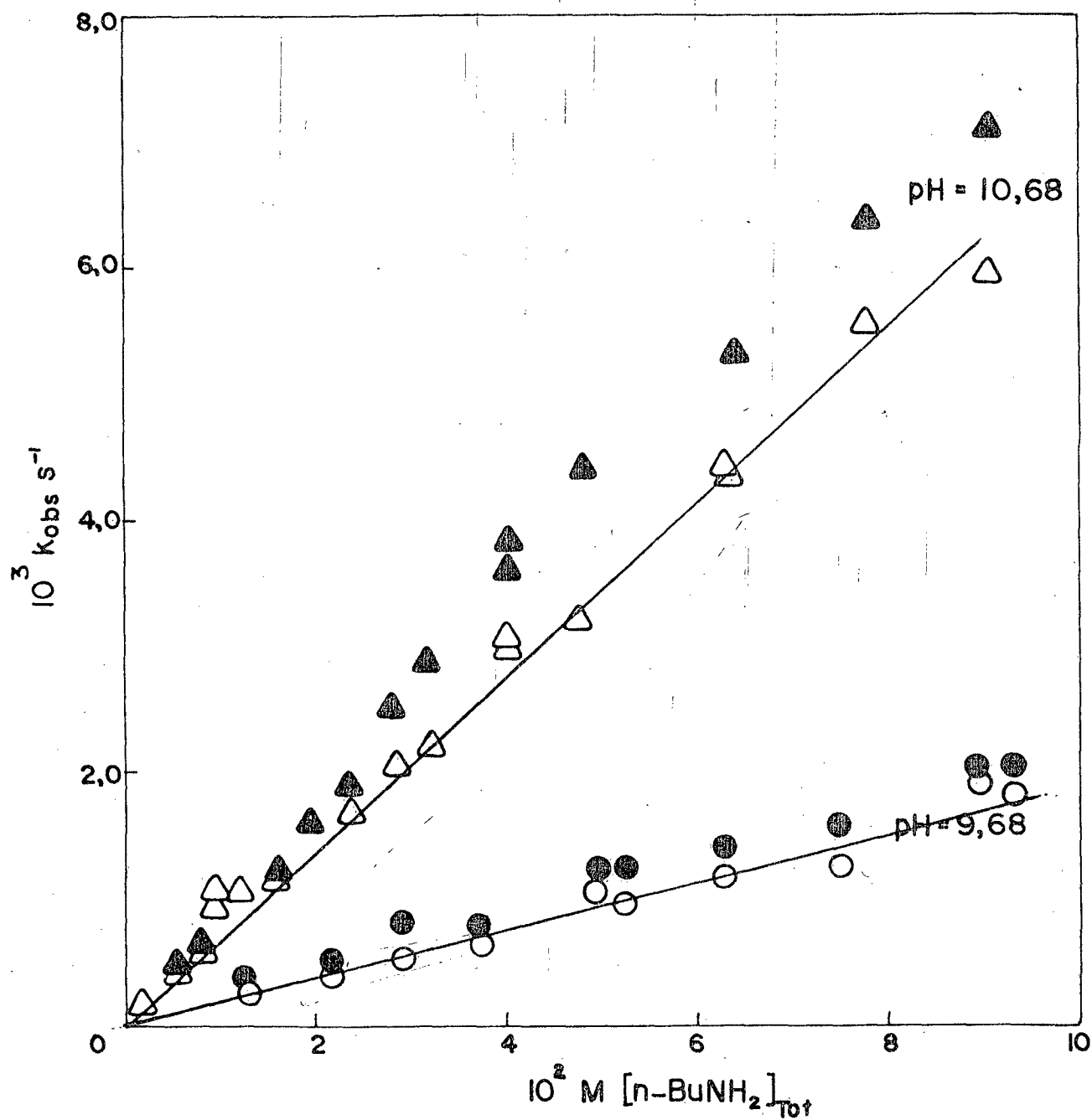


FIGURA 9 - Constantes de velocidades observadas para n-butilaminólise do EXE a  $35^\circ C$  e  $\mu = 0$  ( $\circ$ ,  $\triangle$ ) e  $\mu = 1$  ( $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ).

$$\frac{f_i^0}{f_i^S} = \frac{C_i^S}{C_i^0}$$

Realizou-se simultaneamente a determinação das constantes de partição de certas amins, como a etilamina, n-butilamina e piperidina, nos sistemas bifásicos água-tetracloro de carbono a  $\mu = 0$  e água-tetracloro a  $\mu = 1$ . Os resultados obtidos para a etilamina estão na Tabela XI e a representação gráfica na Figura 10. As concentrações da etilamina foram determinadas pela reação com o 2,4-dinitrofluorbenzeno (DNFB), acompanhando o aparecimento do produto dinitrobenzilalquil etilamina, a 347 nm ou pela reação com o sulfeto de carbono, acompanhando a formação do ditiocarbamato a 288 nm.

Da mesma forma, foram calculadas as constantes de partição para n-butilamina e piperidina, determinando-se as concentrações da amina pela reação com o DNFB, acompanhando o aparecimento do produto em 349 e 347 nm, respectivamente, para a n-butilamina e piperidina. Os resultados obtidos estão nas Tabelas XII e XIII, e a representação nas Figuras 11 e 12.



## TABELA XI

Constantes de partição da etilamina no sistema água-tetracloro de carbono a 35°C.<sup>a</sup>

$10^2 M [EtNH_2]_T$ <sup>b</sup>	n <sup>c</sup>	K <sub>po</sub> <sup>d</sup>	K <sub>ps</sub> <sup>e</sup>
0,50	1		247,00
0,61	1	23,46	
0,64	1		53,33
0,84	3	28,00 ± 3,00	
1,11	1	65,00	
1,26	1		34,94
1,48	1		19,10
1,68	3		14,00 ± 2,50
2,28	1		13,30
2,40	1		18,74
2,43	1	40,70	
2,95	1		23,24 <sup>f</sup>
3,05	1	42,41 <sup>f</sup>	
3,40	1		8,63
3,63	1		13,30 <sup>f</sup>
3,91	1	42,04	
3,94	1		6,96
4,19	3	27,00 ± 4,00	
4,39	1	22,75	
5,68	1	20,28	
6,10	1	23,46	
6,28	3	22,70 ± 2,60 <sup>f</sup>	
6,43	1	20,39	
6,60	2		10,40 ± 0,60
6,72	1	14,40	
6,87	1		11,70 <sup>f</sup>
8,10	1	22,61 <sup>f</sup>	
8,37	3	19,40 ± 1,80	12,20
10,04	3	20,70 ± 1,50	

- s e g u e -

TABELA XII - Continuação

$10^2 \text{ M } [\text{EtNH}_2]_{\text{T}}$ <sup>b</sup>	n <sup>c</sup>	$K_{\text{P}_0}$ <sup>d</sup>	$K_{\text{P}_S}$ <sup>e</sup>
11,20	2		$11,80 \pm 0,50$ <sup>f</sup>
16,40	1		11,71 <sup>f</sup>

a - Constantes calculadas pela relação  $K_p = C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{TC}}$  (razão das concentrações da etilamina nas fases água e tetracloreto de carbono). As concentrações da etilamina em cada fase foram determinadas pela reação do sulfeto de carbono, exceto quando indicado, a 288 nm.

b - Concentração total da etilamina na fase aquosa.

c - Números de ensaio da partição.

d - Constante de partição para solução aquosa de força iônica praticamente nula.

e - Constante de partição para solução aquosa de força iônica  $\mu = 1$  (1,0 M de KCl).

f - Constantes determinadas pela reação da etilamina com o DNFB, acompanhadas a 347 nm.

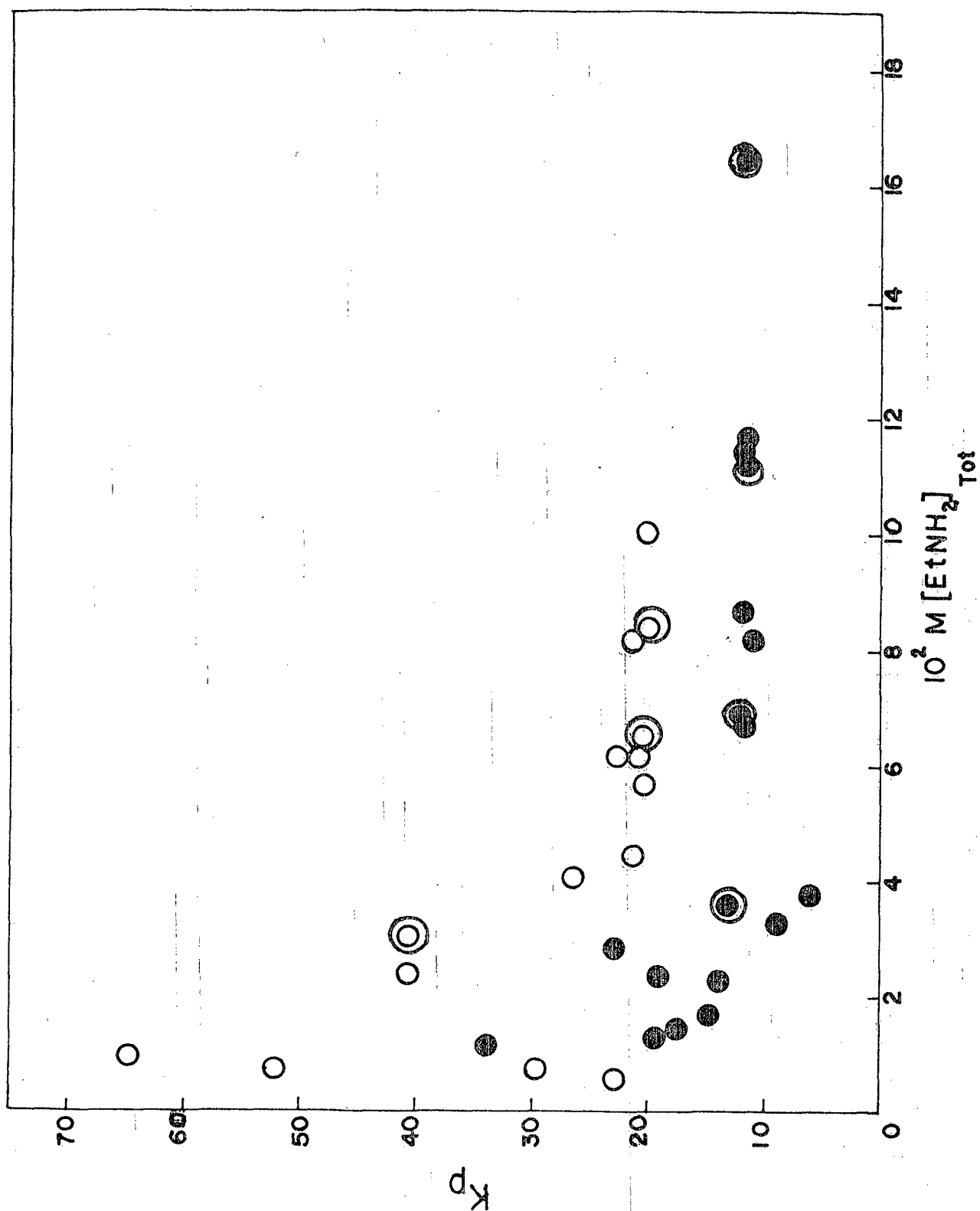


FIGURA 10 - Constantes de partição da etilamina no sistema água-tetracloroeto de carbono a  $\mu = 0$  (○) e  $\mu = 1$  (1,0 M de KCl) (●), para a temperatura de 35°C, obtidos com o DNFB (⊙, ●) e com CS<sub>2</sub> (○, ●).

T A B E L A XII

Constantes de partição da n-butilamina no sistema água-tetracloro de carbono a 35°C. <sup>a</sup>

$10^2$ M $[n\text{-BuNH}_2]_{\text{tot}}$ <sup>b</sup>	$Kp_0$ <sup>c</sup>	$10^2$ M $[n\text{-BuNH}_2]_{\text{tot}}$ <sup>b</sup>	$Kp_s$ <sup>d</sup>
0,57	1,14	0,51	0,92
0,81	3,72	0,82	2,07
1,14	2,59	0,91	1,92
2,32	1,15	1,55	0,86
2,41	1,30	1,84	0,63
3,00	0,94	1,94	0,54
3,03	0,87	2,56	0,51
4,97	1,08	4,39	0,36
6,07	0,75	5,15	0,40
7,71	0,70	5,79	0,47
8,41	0,77	8,98	0,35
9,84	0,59	12,17	0,47
13,07	0,61	13,32	0,41
17,60	0,70		

<sup>a</sup> - Valores determinados pela razão das concentrações da n-butilamina nas duas fases, calculadas pela reação com o DNFB, acompanhando o aparecimento do dinitrobenzil-álquil amina a 349 nm.

<sup>b</sup> - Concentração total da n-butilamina na fase aquosa.

<sup>c</sup> - Constante de partição para solução aquosa de força iônica nula.

<sup>d</sup> - Constante de partição para solução aquosa  $\mu = 1$  (1,0M de KCl).

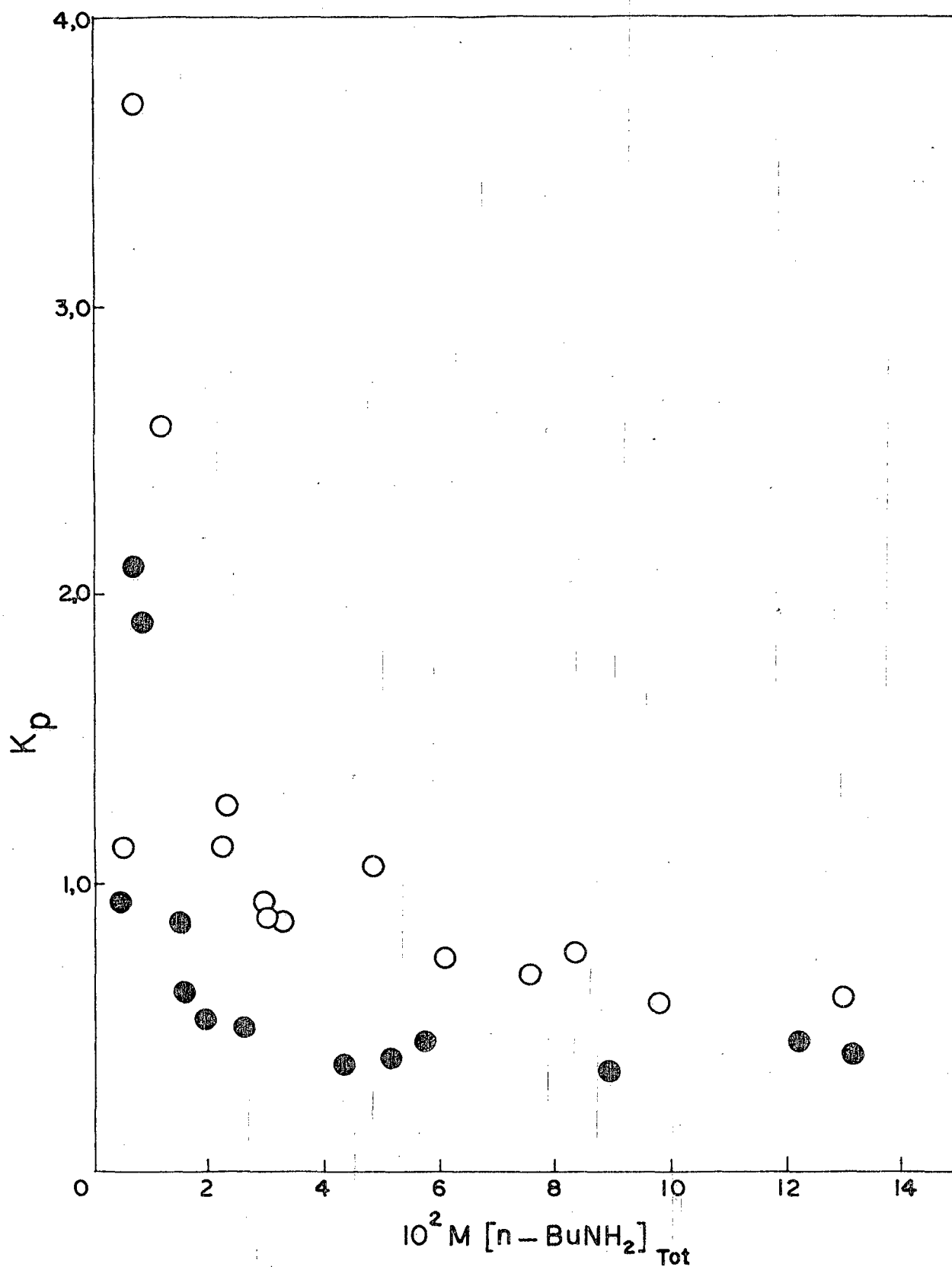


FIGURA 11 - Constantes de partição da n-butilamina no sistema água-tetracloroeto de carbono, para  $\mu = 0$  (○) e  $\mu = 1$  (●), para a temperatura de 35°C.

## T A B E L A XIII

Constantes de partição da piperidina no sistema água-tetracloroeto de carbono a 35°C. <sup>a</sup>

$10^2$ M [Pip] <sub>tot</sub> <sup>b</sup>	K <sub>P0</sub> <sup>c</sup>	$10^2$ M [Pip] <sub>tot</sub> <sup>b</sup>	K <sub>Ps</sub> <sup>d</sup>
0,31	1,32	0,20	0,83
0,51	1,14	0,21	1,10
0,71	1,90	0,47	1,12
0,98	1,63	0,56	0,89
1,87	0,89	1,64	0,76
2,50	1,03	1,87	0,70
3,55	0,67	2,54	0,47
4,69	0,86	2,65	0,59
5,65	0,88	2,75	0,41
6,40	0,84	2,98	0,42
6,47	0,96	5,85	0,67
7,85	0,84	6,18	0,75
12,00	0,64	7,60	0,58
14,82	0,58	10,00	0,49
18,80	0,57	10,68	0,42
20,20	0,63	13,52	0,42
25,08	0,68	19,60	0,58
		20,00	0,55

- a - Constantes calculadas pela razão das concentrações da piperidina no meio água-tetracloroeto de carbono, calculadas pela reação com o DNFB, a 347 nm.
- b - Concentração total da piperidina na fase aquosa.
- c - Constante de partição da piperidina para solução aquosa  $\mu = 0$ .
- d - Constante de partição para solução aquosa a  $\mu = 1$  (1,0 M de KCl).

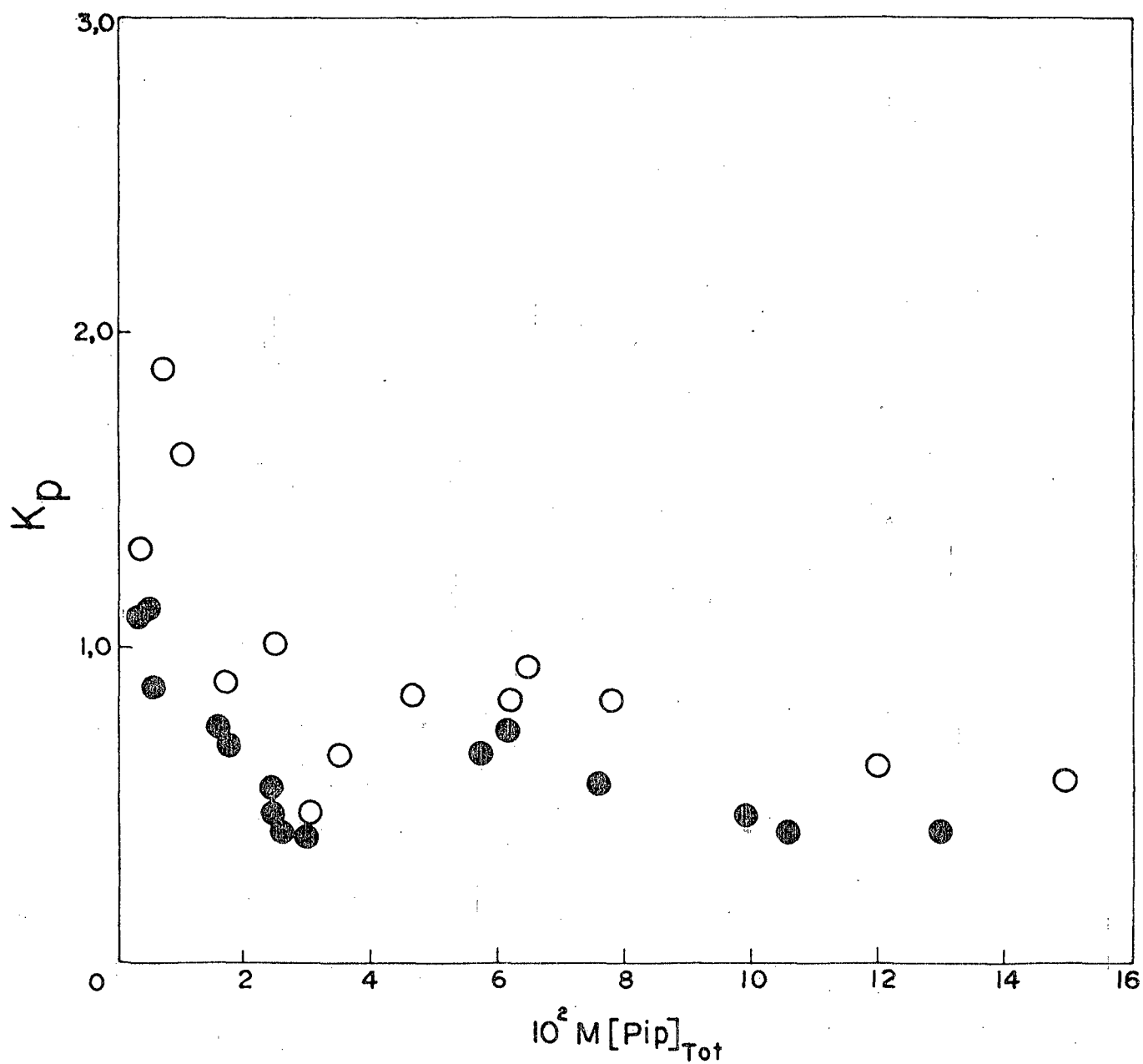
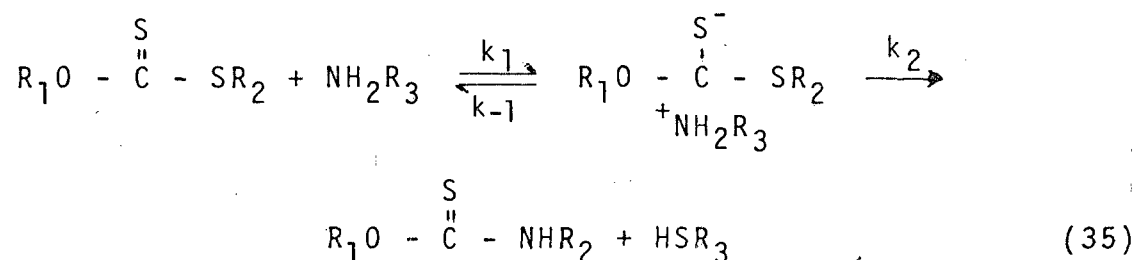


FIGURA 12 - Constantes de partição da piperidina no sistema água-tetracloreto de carbono a  $\mu = 0$  (○) e  $\mu = 1$  (●), para a temperatura de 35°C.

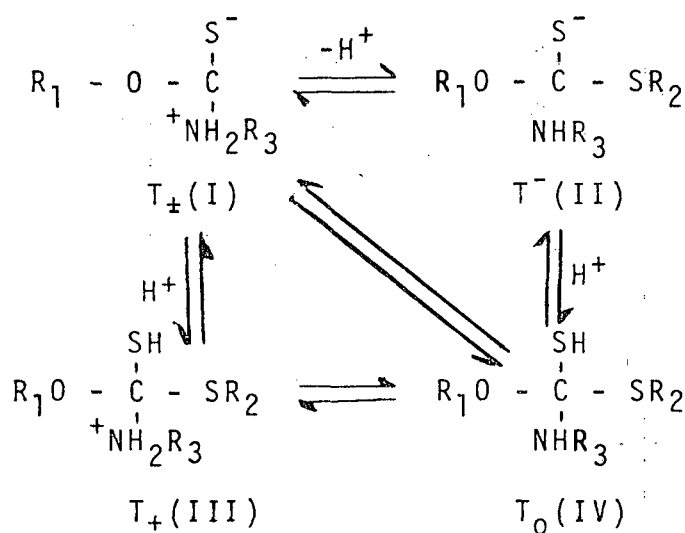
## 4. DISCUSSÃO

A aminólise de ésteres xânticos parece ser mecanisticamente similar aos ésteres carboxílicos, isto é, ataque da amina sobre o grupo tiocarbonilo com a formação de um intermediário tetraédrico, e subsequente expulsão do tiolato correspondente (equação 35).



Cada uma das etapas pode ser a que determina a velocidade de reação, podendo ainda ser complicada por termos catalíticos. O elevado valor do pKa do grupo  $\text{R}_1\text{O}^-$  comparado com o do tiolato ( $\text{R}_2\text{S}^-$ ) faz com que este último saia mais facilmente, com a formação do correspondente tionocarbamato.

A evidência de catálise ácida e/ou básica nas aminólises sugere que  $k_2 > k_1$  e que existem intermediários tetraédricos em várias formas ressonantes metaestáveis em equilíbrio entre si. 9, 26

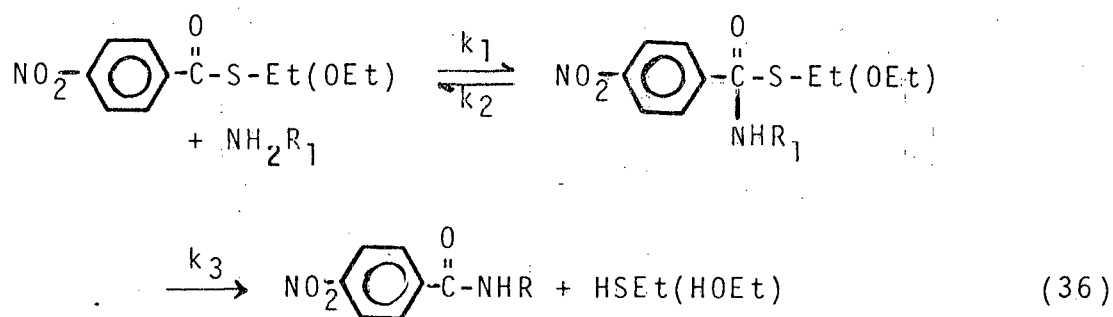




#### 4.1 - Comparaçãõ das reatividades de alguns ésteres

O átomo de enxofre atribui aos tiolesteres um elevado grau de acidez, resultando num decréscimo da eletronegatividade deste em relação aos ésteres. E para um determinado pKa de um "leaving group", os tiolésteres são mais estáveis do que os correspondentes ésteres oxigenados. Comparações de energias de ativação de hidrólise feitas por Tarbell e colaboradores para a hidrólise do tiolato de etila ( $E_a = 13,10$  kcal/mol, em relação à hidrólise do acetato de etila ( $E_a = 12,2$  kcal/mol), sugere que a formação do intermediário tetraédrico é mais fácil no éster carboxílico do que no tiolester. <sup>29</sup>

O tioléster apresenta uma maior capacidade pelo ataque nucleófilo de aminas em relação aos ésteres carboxílicos. Enquanto o p-nitrotiobenzoato exhibe aminólise segundo a equação (36), nas mesmas condições o éster oxigenado correspondente (etil-p-nitrobenzoato) não apresenta n-butilaminólise, porém é susceptível a hidrólise catalizada pelo íon oxidrila. <sup>29</sup>



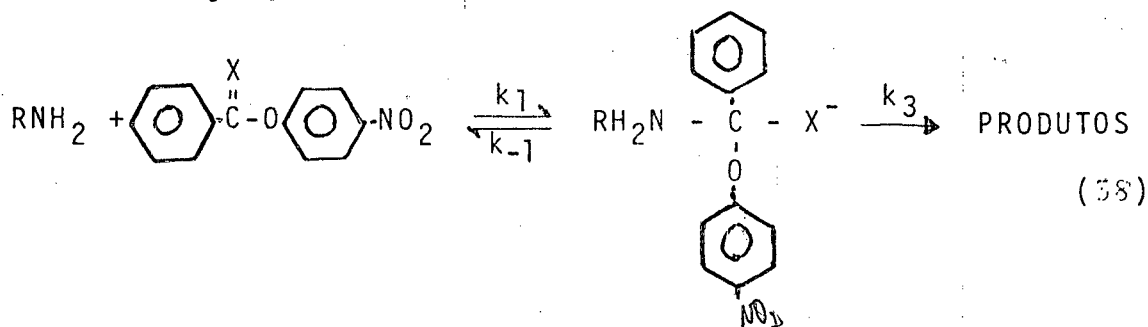
A constante de velocidade da n-butilaminólise do tiolester é dada pela equação (37).

$$v = \frac{k_1}{k_2/k_3 + 1} \cdot (n\text{-BuNH}_2) (\text{tioléster}) \quad (37)$$

A maior tendência de aminólises de tiolesteres sobre ésteres carboxílicos é interpretado por Bender em termos de particionamento do respectivo intermediário tetraédrico <sup>30</sup>, expresso na relação do seu desaparecimento ( $k_2/k_3$ ). Valores comparativos da hidrólise alcalina e aminólise para a reação (36) estão relacionados na Tabela XV.

Por outro lado, foi constatado que a aminólise dos ésteres tem uma velocidade de reação 25 vezes menor que a dos tiolesteres. Neste caso, a primeira etapa da reação é rápida, isto é, o ataque da amina sobre o carbotio ou carboxi dá-se rapidamente. Porém o grupo  $-NHR$  é um grupo saínte melhor que o grupo  $-OR$ , como também o grupo  $-SR$  sofre cissão mais facilmente que o grupo  $-OR$ . Este raciocínio está de acordo com a relação de Bender,  $k_2/k_3 = 25$  para o éster e 0,1 para o tiolester, onde a velocidade da aminólise depende da ruptura do intermediário, sendo mais rápida no tiolester.

Também foram feitos estudos comparativos de aminólise de tionoesteres em relação a ésteres carboxílicos, indicando que as reações de aminólises de tionoesteres são umas 200 vezes mais rápidas que de ésteres carboxílicos correspondentes. Campbell e Lapinskas reagiram uma série de aminas com o p-nitrofeniltionobenzoato (equação 38,  $X = S$ ), e com o para-nitrofenilbenzoato (equação 38,  $X = O$ ) em solução de 20% de acetonitrilo e 80% de água, a  $0^\circ C$ . <sup>31</sup>



T A B E L A   X I V

Constante de velocidade de hidrólise e n-butilaminólise do etil-p-nitrobenzoato e do etil-p-nitrotiobenzoato na temperatura de 24,7°C.

	$k_1^a$	$k_2/k_3^b$	$k_{obs}$
<u>HIDRÓLISE</u>			
Ester	$k_1^0^c$	0,250	$0,8 k_1^0$
Tiolester	$k_1^S$	0,001	$k_1^S$
<u>AMINÓLISE</u>			
Ester	$k_1^0$	25	$0,038 k_1^0$
Tiolester	$k_1^S$	0,1	$0,910 k_1^S$

- a - Velocidade de formação do intermediário tetraédrico.
- b - Razão de particionamento do estado intermediário, i.ê., relação das velocidades de decomposição do intermediário via reagentes para via produtos.
- c -  $k_1^0$  e  $k_1^S$  constantes de velocidades hipotéticas do ester e tiolester.

onde:

$$X \cong S$$

$$X = 0$$

O mecanismo de aminólise é representado pela equação (38). Este mecanismo é simples, envolvendo apenas um único intermediário tetraédrico, tal como ocorre com os ésteres fenílicos<sup>6</sup>. A velocidade da reação de aminólise para tio no e carboxi esters depende da estabilidade do intermediário, e da capacidade do grupo S<sup>-</sup> expelir o grupo de saída.

Uma vez que a formação do intermediário na aminólise do ester e do tionoester não apresentam diferenças apreciáveis na energia livre, pode-se afirmar que os elétrons não emparelhados do enxofre provocam um "driving force" maior para a expulsão do p-nitrofenóxido que o oxigênio.

A etilaminólise do etilxantato de etila a 35°C e  $\mu=0$  acontece com uma constante de segunda ordem,  $k_2 = 5,69 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para  $X_N = 1$  (Tabela VI). Comparando  $k_2$  com a constante de catálise básica específica,  $k_{\text{OH}^-} = 1,49 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>32</sup> resulta que  $k_2/k_{\text{OH}^-} \cong 4$ , o que indica a efetividade da amina como nucleófilo comparada com o íon oxidrila.<sup>33</sup> Esta relação não é exata, pois enquanto  $k_2$  foi determinada a  $\mu = 0$ ,  $k_{\text{OH}^-}$  o foi a  $\mu = 1$ , mas  $k_{\text{OH}^-}$  não é sensível a força iônica.

Os plotes de  $k_{\text{obs}}$  vs. amina total são lineares e passam pela origem, mostrando que os termos devido a hidrólise são pequenos. Introduzindo os termos da hidrólise na expressão geral da velocidade da aminólise, temos a equação (39).

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_2 \frac{K_a}{K_a + a_{\text{H}^+}} (N)_T \quad (39)$$

onde  $k_0$  representa a constante de hidrólise espontânea, e  $k_{OH^-}$  a constante de catálise básica específica.

Portanto, a importância relativa da hidrólise depende do pH e da concentração da amina.

Por exemplo, a 35°C e diversos pH's, teríamos os seguintes valores para as constantes de hidrólise,  $k_h$ :

pH	$10^6 \times k_h \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-2}$
9,68	3,8
10,18	16
10,68	38

E a constante de velocidade de aminólise para  $N_T = 0,1 \text{ M}$  é:  $k_2(N)_T = 2,88 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , de tal forma que a reação total do EXE transcorre com uma percentagem de 0,4 a 1,3% de hidrólise e valores superiores a 99% de aminólise na faixa de pH 9,68 a 10,68. Isto justifica que não há necessidade de correção dos valores de  $k_{obs}$  com respeito a hidrólise.

#### 4.2 - Termos Catalíticos

Outros termos catalíticos nas aminólises estudadas parecem não contribuir de forma significativa, porque o plote de  $k_2$  a diferentes pH's vs. a fração molar de amina livre dá uma reta e passa na origem (Figura 4). Desta forma foram obtidos os valores de  $k_2$  a 35°C para as três aminas estudadas, referidas a unidade de fração molar de amina livre (Tabela VI).

Estas aminas não apresentam diferenças apreciáveis nos pKa's (Tabela I), e as pequenas diferenças que existem não acompanham a ordem das variações dos  $k_2$  com a basicidade da amina. Estes valores são muito próximos e estão na razão etilamina : piperidina : n-butilamina; 1 : 1,8 : 4,8. Esta ordem pode ser atribuída a diferentes efeitos de solvatação da amina e do estado de transição. Podem ocorrer dois casos:

- a) se a etapa determinante é a formação do intermediário tetraédrico, sua definição é dada pela equação de Bronsted-Bjerrum,  $k_{obs} = k_i^0 \frac{f_N f_X}{f_i}$  (40)

em que  $k_i^0$  é a constante de velocidade intrínseca.

$f_N$ ,  $f_X$  e  $f_i$  são os coeficientes de atividade dos reagentes N e X e do intermediário, respectivamente.

- b) quando a etapa determinante é a ruptura do intermediário tetraédrico, o  $k_{obs}$  assume a seguinte expressão:

$$k_{obs} = \frac{k_1}{k_2} \cdot k_3 = \frac{k_1^0}{k_2^0} \cdot k_3^0 \frac{f_N \cdot f_X}{f_T f_1} \cdot \frac{f_T}{f_2} \quad (41)$$

$$k_{obs} = \frac{k_1^0}{k_2^0} \cdot k_3^0 \frac{f_N \cdot f_X}{f_2}$$

Em ambos os casos os valores das constantes de velocidades observadas dependem da contribuição dos coeficientes de atividade de cada espécie. É de se esperar que a maior influência no valor de  $k_{obs}$  é devido ao fator  $f_N$ , resultante da elevada concentração de amina ( $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  M) em relação ao etilxantato de etila (c.a.,  $10^{-4}$  M).

#### 4.3 - Coeficientes de Atividade

Em geral os estudos existentes sobre coeficientes de atividade estão relacionados ao efeito da concentração do sal nos coeficientes de atividade do soluto em concentrações baixas. Os efeitos dos sais sobre os coeficientes de atividade de não-eletrólitos, seguem a equação empírica de Setschenow.

$$\log f_i = k_s C_s$$

onde:

$k_s$  - é a constante de "salting out".

$C_s$  - é a concentração molar do sal considerando a concentração do não-eletrólito constante e pequena.

Os coeficientes de atividade do estado de transição são importantes. Estudos recentes de Yates e Modro<sup>34</sup> sobre hidrólise ácida de ésteres carboxílicos, propõem um tratamento baseado na teoria do estado de transição usando as atividades do íons hidrônio, constante de velocidade observada ( $k_\psi$ ) e coeficientes de atividade do substrato ( $f_s$ ). Este tratamento não inclui nenhum tratamento concernente a função acidez do substrato, nem envolve as atividades do meio.

$$\log f^{\ddagger} - \log k_o = \log a_H - \log k_\psi + \log f_s - \log k_{SH^+} \quad (42)$$

O logarítmo do coeficiente de atividade do estado de transição é expresso como uma soma de valores logarítmicos, da atividade do próton, da constante de velocidade observada, do coeficiente de atividade do substrato e do pKa do ácido conjugado do substrato. Determina-se a relação  $\log f^*/k_0$  como uma função da composição (acidez) do meio da reação, cujas variações podem ser determinadas experimentalmente. O valor de  $k_0$  pode ser obtido graficamente pelo plote de  $\log f^*/k_0$  vs. acidez.

Os coeficientes de atividade da etilamina, piperidina e n-butilamina foram determinados pelo método de partição<sup>28</sup> com a finalidade de observar a relação da mudança dos f's com o desvio da linearidade nos plotes de  $k_{obs}$  vs. amina total(N)<sub>T</sub>.

Em geral, as aminólises de ésteres carboxílicos tem sido estudadas a força iônica constante, calculando as constantes de segunda ordem, com o aumento da concentração da amina (4, 6, 9, 35, 36). As influências sobre a catálise geral ou a complexidade dos dados cinéticos foram efetuados definindo tacitamente que para o efeito salino, os coeficientes de atividade da amina não mudavam nessas condições, i.é., ou se assumia um estado referência 1 M hipotético em relação a  $\mu = 0$ , ou se define como estado de referência em relação a  $\mu = 0$ , independente da concentração da amina, sendo esta alternativa a mais implícita.

No método usado neste trabalho, o estado de referência 1,0 M hipotético, foi estabelecido pela solução de amina em água pura, para uma solução idêntica, porém com força iônica  $\mu = 1$  (1,0 M de KCl).



As medidas das constantes de partição para as três aminas estudadas apresentam características similares em relação ao efeito da força iônica e concentração de amina. Os valores aumentavam rapidamente até aproximadamente  $10^{-2}$  M de amina, para logo descer a valores mais ou menos constantes, quando a amina total na fase aquosa apresentava concentrações maiores que 0,1 M.

Em iguais concentrações de amina, os coeficientes de partição a  $\mu = 0$  são maiores que a  $\mu = 1$ , como é de se esperar devido ao efeito "salting out"; por outro lado, este efeito é crescente na ordem: etilamina, piperidina e n-butilamina.

A  $\mu = 0$  pelo menos a etilamina e n-butilamina apresentam solubilidade inversa em relação as suas constantes de segunda ordem sugerindo que se considerarmos o estado de referência diluído ao infinito (1,0 Molar hipotético), o  $f$  da etilamina seria menor que o da n-butilamina.

$$\frac{f_i^0}{f_i^r} = \frac{C_i^{r,0}}{C_i^0} = \frac{1}{Kp_0} \quad (43)$$

onde:

$$f_i^r \equiv 1$$

As grandes mudanças que ocorrem nas constantes de partição para concentrações aproximadas de  $10^{-2}$  M de amina total tem sido atribuído a ruptura da estrutura da água. Este comportamento foi observado por F. Franks, quando pequenas concentrações de soluto eram misturadas com água<sup>37</sup>. Um dos exemplos analisados pelo método de baixo ângulo de difração de raios X está indicado na Figura 13.

Não há um tratamento geral exato da natureza desta "relaxação molecular", que ocasiona elevação nos valores experimentais. O importante é observar uma acentuada microheterogeneidade em concentrações diluídas, desaparecendo a concentrações mais elevadas.

Se considerarmos agora o estado de referência  $\mu = 0$  a qualquer concentração de amina, podemos calcular os valores dos coeficientes de atividades baseado nas constantes de partição a  $\mu = 0$  e  $\mu = 1$ , de acordo com a equação (44).

$$f_i^S = \frac{C_{H_2O}^O}{C_{TC}^O} / \frac{C_{H_2O}^S}{C_{TC}^S} \quad (44)$$

ou

$$f_i^S = \frac{K_p^O}{K_p^S}$$

onde

$$K_{p_0} = \frac{C_{H_2O}^O}{C_{TC}^O} \quad \text{e} \quad K_{p_1} = \frac{C_{H_2O}^S}{C_{TC}^S}$$

$C_{H_2O}^O$  e  $C_{H_2O}^S$  exprimem as concentrações da amina na fase aquosa a  $\mu = 0$  e  $\mu = 1$ .  $C_{TC}^O$  e  $C_{TC}^S$  são as concentrações da amina na fase tetracloreto de carbono quando estão equilibrados em água a  $\mu = 0$  e  $\mu = 1$ .

Os valores dos coeficientes de atividade para a etilamina, piperidina e n-butilamina foram calculados a partir dos valores dos coeficientes de partição,  $K_{p_0}$  e  $K_{p_1}$ , i.é., dos coeficientes de partição no sistema  $H_2O_{\mu=0}/TC$  e  $H_2O_{\mu=1}/TC$ . Os resultados encontram-se nas Tabelas XV, XVI e XVII, e sua representação gráfica nas Figuras 14, 15 e 16.

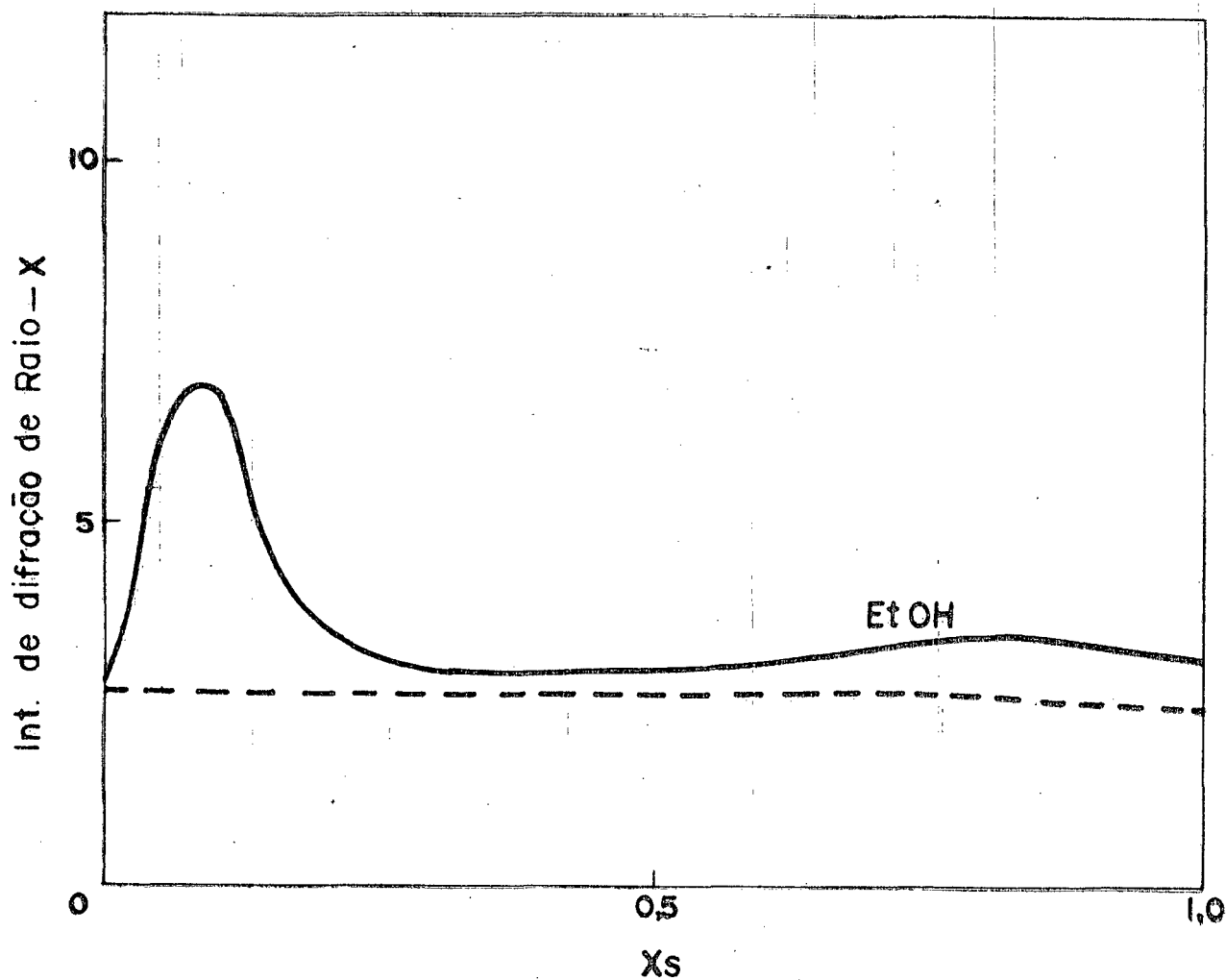


Figura 13: Intensidade de difração de Raio X, observados na mistura água-etanol. As linhas pontilhadas representam a intensidade da mistura com comportamento ideal.

As fontes de erros nos valores do  $K_p$ 's e por conseguinte nos valores dos coeficientes de atividade calculados por este método podem ser apontados:

- a) Saturação da fase aquosa pelo tetracloreto de carbono.
- b) Determinação da amina livre na fase aquosa.
- c) Variação do  $K_a$  da amina em presença do sal e do tetracloreto de carbono.

Porém, existe um evidente paralelismo entre os coeficientes de atividade das aminas e os coeficientes de atividade das espécies cinéticas, definidas pela equação  $k_{obs} = k_0 f$ , onde  $f$  será referido como coeficiente de atividade cinética considerando  $k_0$  a constante de velocidade determinada a  $\mu = 0$ , nas mesmas condições de temperatura concentração de amina total e pH em que foi medido o  $k_{obs}$  exceptuando a força iônica. Os fatores que deslocam estes valores, precisam de maior pesquisa em relação às fontes de erros analisados.

O paralelismo na faixa de concentrações mais elevadas desaparece na região de concentração onde acontecem as mudanças na estrutura da solução.

Uma observação cuidadosa de alguns dados da literatura, nas aminólises de ésteres carboxílicos 38 a 41, revela desvios similares aos observados.

T A B E L A XV

Coeficientes de atividade da etilamina,  
determinados pelos métodos cinéticos e  
de partição.<sup>a</sup>

$10^2 M [EtNH_2]_{tot}$	$K_{p0}$	$K_{pS}$	$f^b$	$10^2 M [EtNH_2]_{tot}$	$10^3 k_{obs} s^{-1}$		$f^c$
					$\mu = 1$	$\mu = 0$	
1,00	65,0	32,0	2,01				
1,50	63,0	21,0	3,00	0,50	0,51	0,26	2,11
2,00	60,0	17,0	3,50	1,00	0,90	0,41	2,14
2,50	50,0	13,5	3,70	2,00	1,42	0,80	1,78
3,00	36,5	12,0	3,04	3,00	1,70	1,20	1,42
3,50	27,0	9,5	2,84	4,00	2,07	1,61	1,64
4,00	25,0	10,5	2,38	5,00	3,07	1,95	1,58
4,19	27,0	10,5	2,57	6,00	3,94	2,55	1,54
5,00	21,5	10,8	2,04	7,00	-	3,22	-
6,00	21,0	11,0	1,90	8,00	5,25	3,16	1,66
6,28	27,7	11,2	2,02				
7,00	20,0	11,3	1,76				
8,00	20,0	11,5	1,73				
8,40	19,4	11,5	1,68				

a - Na temperatura de 35°C, pH = 11,0.

b - Obtidos pelo método de partição ( $f = K_{p0}/K_{pS}$ )

c - Obtidos cineticamente. ( $k_{obs_{\mu=1}} = k_{obs_{\mu=0}} \cdot f$ )

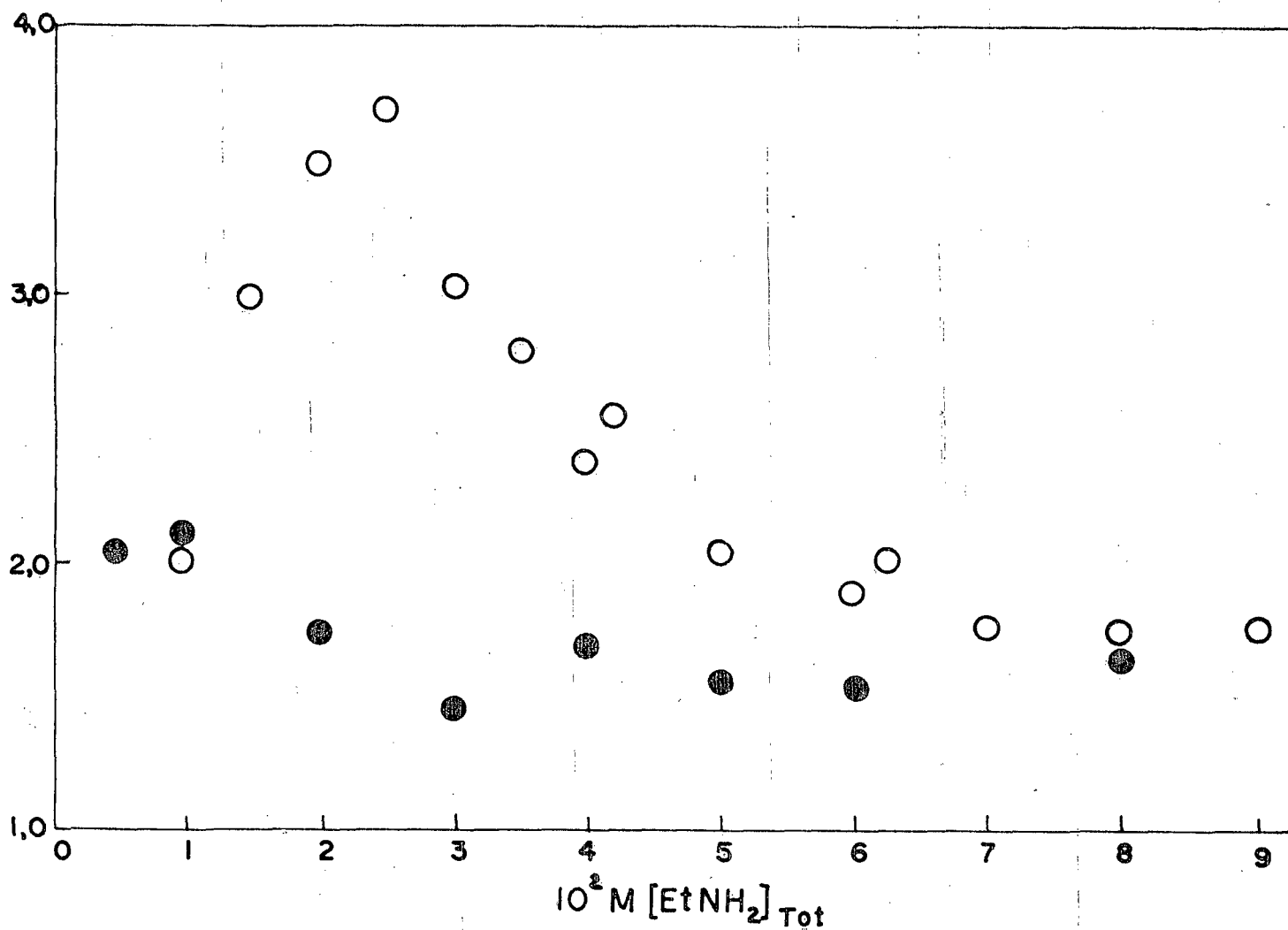


FIGURA 14 - Comparação dos coeficientes de atividade da etilamina determinados pelo método de partição (O), e os coeficientes de atividade determinados pelo método cinético (●) a 35°C.

TABELA XVI

Coeficientes de atividade da piperidina, determinados pelos métodos cinéticos e de partição.<sup>a</sup>

$10^2 \text{ M [Pip]}_{\text{tot}}$	$K_{p_0}$	$K_{p_s}$	$f^a$	$10^2 \text{ M [Pip]}_{\text{tot}}$	$10^3 k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$		$f^b$
					$\mu = 0$	$\mu = 1$	
0,50	1,60	1,12	1,43				
1,00	1,85	1,14	1,62	3,19	0,28	0,37	1,32
1,80	1,38	0,74	1,86	3,56	0,30	0,43	1,43
2,50	0,88	0,47	1,87	5,30	0,50	0,68	1,35
3,00	0,82	0,44	1,86	6,00	0,60	0,91	1,52
3,50	0,78	0,44	1,77	7,12	0,70	1,09	1,56
4,00	0,77	0,47	1,64	8,90	0,92	1,54	1,67
5,00	0,85	0,60	1,42	10,30	1,03	1,76	1,71
6,00	0,92	0,69	1,33	13,15	1,33	2,20	1,69
6,50	0,90	0,68	1,32	14,24	1,44	2,48	1,72
7,80	0,83	0,58	1,43	17,80	1,78	3,13	1,75
10,00	0,69	0,48	1,44	20,76	2,06	3,60	1,74
10,65	0,67	0,45	1,44				
13,00	0,61	0,42	1,45				
15,00	0,62	0,42	1,46				
16,00	0,62	0,43	1,47				

a - Valores obtidos pelas constantes de partição ( $f = \frac{K_{p_0}}{K_{p_s}}$ )

b - Valores obtidos cineticamente ( $k_{\text{obs } \mu = 1} = k_{\text{obs } \mu = 0} \cdot f$ )

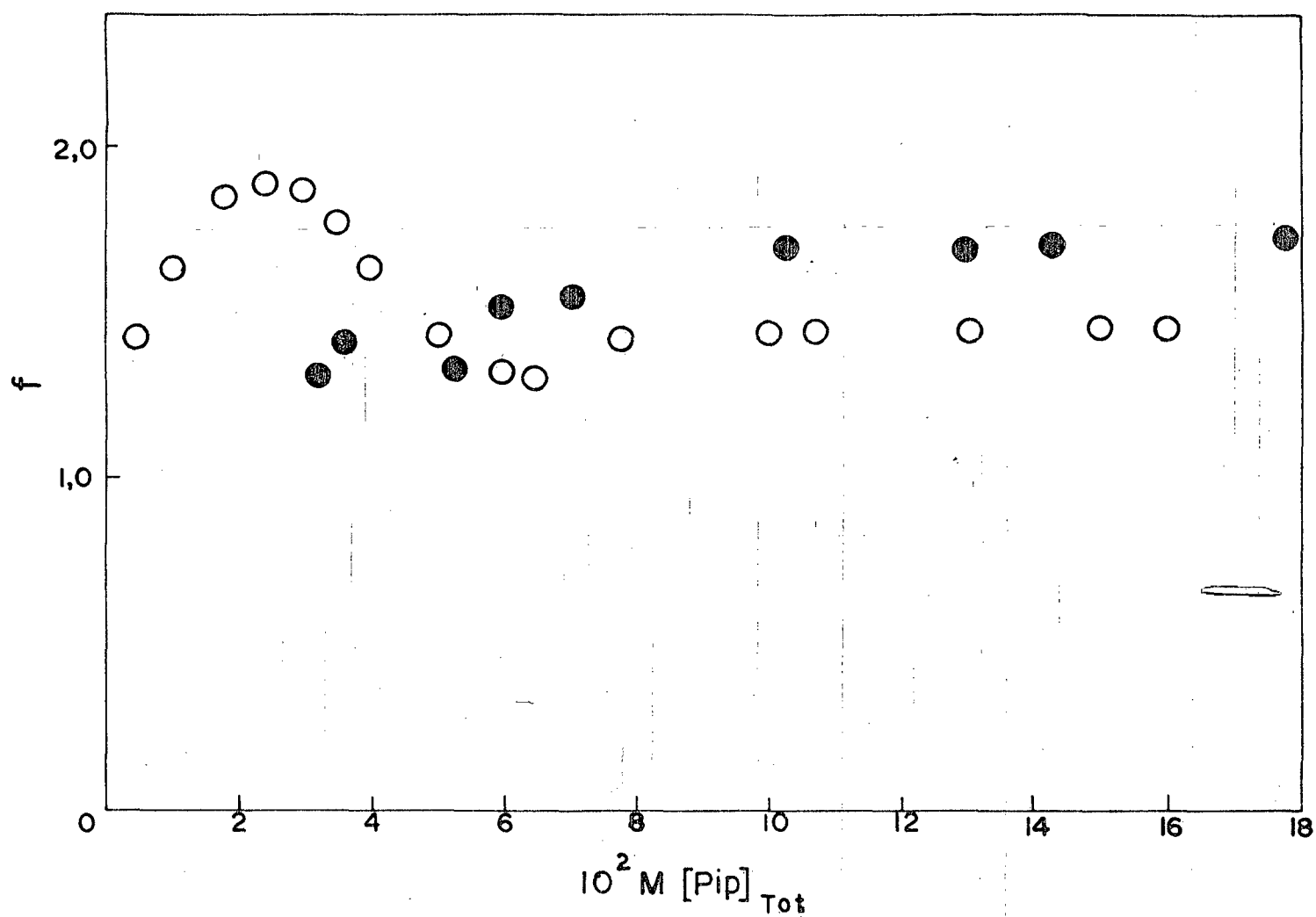


FIGURA 15 - Comparação dos coeficientes de atividade da piperidina determinados pelo método de partição ( $\bullet$ ), e os coeficientes de atividade determinados pelo método cinético ( $\circ$ ) a  $35^\circ\text{C}$ .



T A B E L A XVII

Coeficientes de atividade da n-butilamina, determinados pelos métodos cinéticos e de partição.<sup>a</sup>

$10^2 M[n\text{-BuNH}_2]_{\text{tot}}$	$K_{p_0}$	$K_{p_s}$	$f^a$	$10^2 M[n\text{-BuNH}_2]_{\text{tot}}$	$10^3 k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$		$f^b$
					$\mu = 0$	$\mu = 1$	
1,0	3,50	1,60	2,18				
1,5	2,20	0,93	2,36	0,20	0,02	0,02	1,00
2,0	1,28	0,53	2,41	0,61	0,47	0,51	1,08
2,5	1,12	0,48	2,33	0,81	0,59	0,63	1,07
3,0	0,95	0,42	2,28	1,01	0,75	0,81	1,08
3,5	0,88	0,38	2,31	1,62	1,26	1,26	1,00
4,0	0,84	0,38	2,21	2,02	1,58	1,58	1,00
4,5	0,80	0,37	2,16	2,42	1,71	1,91	1,11
5,0	0,78	0,38	2,05	3,00	2,12	2,80	1,32
6,0	0,75	0,40	1,87	3,50	2,47	3,65	1,47
7,0	0,71	0,40	1,78	4,00	2,80	3,85	1,35
8,0	0,69	0,40	1,73	5,00	3,50	4,50	1,28
9,0	0,67	0,40	1,67	6,00	4,25	5,15	1,21
10,0	0,65	0,40	1,62	7,00	4,95	5,85	1,18
				8,00	5,60	6,40	1,14

<sup>a</sup> - Valores obtidos pelas constantes de partição ( $f = \frac{K_{p_0}}{K_{p_s}}$ )

<sup>b</sup> - Obtidos cineticamente pela expressão ( $k_{\text{obs}, \mu=1} = k_{\text{obs}, \mu=0} \cdot f$ )

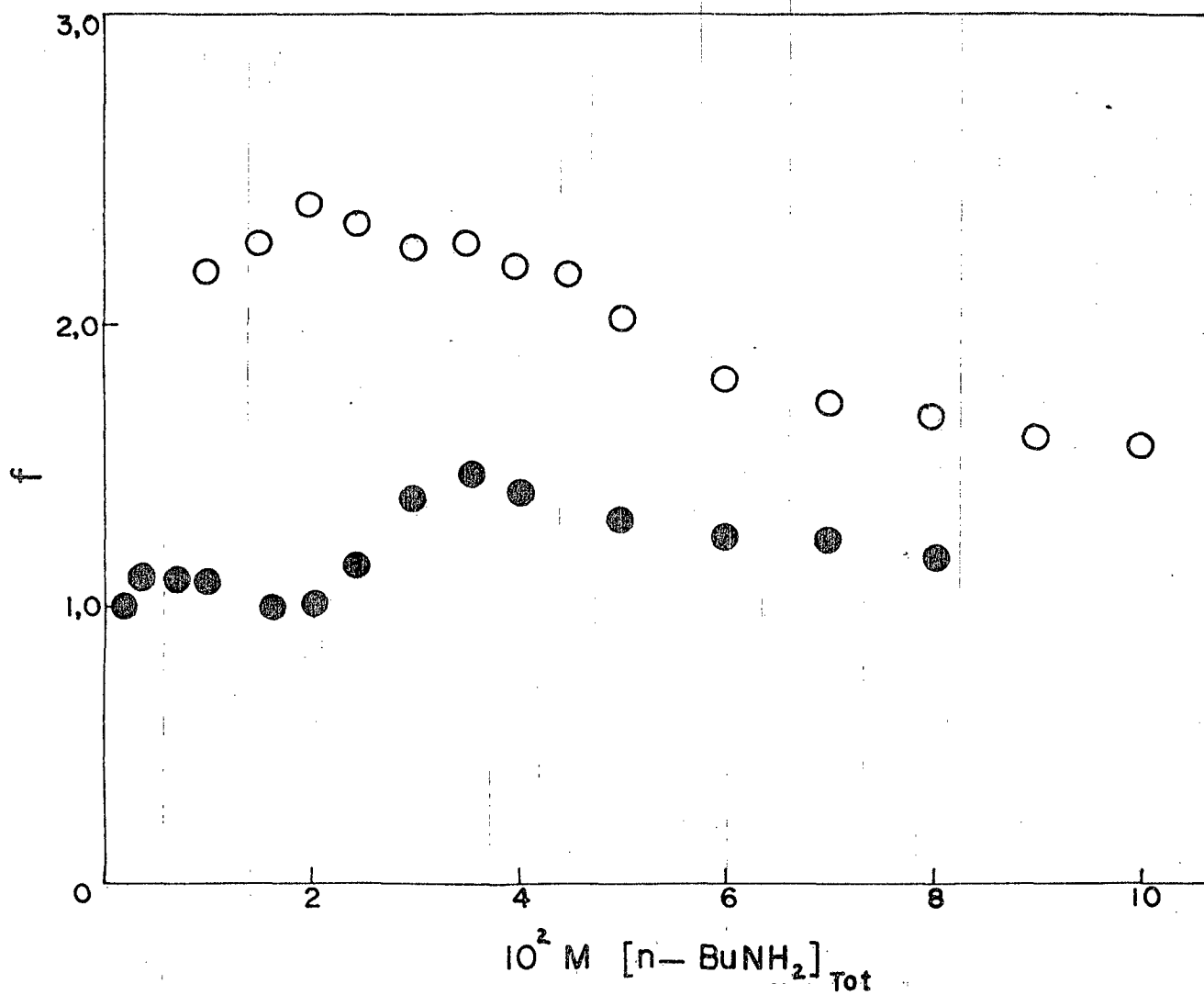


FIGURA 16 - Comparação dos coeficientes de atividade da n-butilamina determinados pelo método de partição (○), e os coeficientes de atividade determinados pelo método cinético (●) a 35°C.

#### 4.4 - Conclusão

- 1) A aminólise do etilxantato de etila a 35°C e força iônica  $\mu = 0$ , parece acontecer através de um mecanismo de adição eliminação, onde a etapa determinante seria a formação de um intermediário tetraédrico seguida da rápida saída do tiolato, formando-se o correspondente tionocarbamato.
- 2) A força iônica  $\mu = 1$  não existe, mais a relação linear entre  $k_{obs}$  e a concentração de amina total, no caso de algumas alquilaminas, e comparativamente estes desvios podem ser atribuídos principalmente à mudança dos coeficientes de atividade das aminas.

REFERENCES

- (1) MARTIN, D. Synthetic Source of Mustard with Bactericidal, Fungicidal, Nutritive and Antiviral Effects. Sitsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, 7, 1962, 56 p.
- (2) GLEMOBTSKII, A.V. et al. Selectivity of Diolkylthionocarbamate Action During Sulfide Flotation. Tsvet. Metal., 41(7): 11-4, 1968.
- (3) JENCKS, W.P. 10 Carbonyl- and Acyl- Group Reactions. In: Catalysis in Chemistry and Enzymology. New York, McGraw-Hill Books, 1969, 644 p., p. 463-553.
- (4) BUNNET, J.F. & DAVIS, G.T. The Mechanism of Aminolysis of Ester. J. Amer. Chem. Soc., 82: 665-74, 1969.
- (5) JENCKS, W.P. & BLACKBURN, G.M. The Mechanism of the Aminolysis of Methyl Formate. J. Amer. Chem. Soc., 90 : 2638-45, 1968.
- (6) JENCKS, W.P. & SATTERTHWAITT, A.C. The Mechanism of the Aminolysis of Acetate Esters. J. Amer. Chem. Soc. , 96 (22): 7018-31, 1974.
- (7) BRUICE, F.Y. & BRUICE, T.C. Lack of Concentratedness in the Catalysis of the Enolization of Oxaloacetic Acid by General Acids and Bases. Formation of a Carbinolamine Intermediate in the Tertiary Amine Catalyzed Enolization Reaction. J. Amer. Chem. Soc., 100 (15) : 4793-4801, 1978.
- (8) COCIVERA, M. et. al. Flow Nuclear Magnetic Resonances Study Dehydration of the Tetrahedral Intermediate Resulting from the Addition of Hydroxylamine to Acetaldehyde. J. Amer. Chem. Soc., 98: 1573-8, 1976.

- (9) BRUICE, T.C. & FEDOR, L.R. Nucleophilic Displacement Reactions at the Thioloester Bond II. Hydrazinolysis and Morpholinolysis in Aqueous Solutions. J. Amer. Chem. Soc., 86: 4117-23, 1964.
- (10) McDEWIT, W.F. & LONG, F.A. Activity Coefficients of Nonelectrolyte Solutes in Aqueous Salt Solutions. Chem. Rev., 51: 199-69, 1952.
- (11) KLOTZ, I.M. & ROSENBERG, R.M. Termodinâmica Química: Teoria y Métodos Básicos. Madrid, Editorial AC, c1977, 485 p., p. 175-90.
- (12) PARKER, J.A. Protic-Dipolar, Aprotic Solvents Effects on Rates of Bimolecular Reactions. Chem. Rev., 69 (1): 123-57, 1969.
- (13) DACK, M.R.J. The Influence of Solvent on Chemical Reactivity. In: \_\_\_\_\_. Technic of Organic Chemistry: Solutions and Solubilities. New York, Interscience, V.3, pt. 2, p. 95-123.
- (14) HUGHES, E.A.M. The Chemical Statics and Kinetics of Solutions. London, Academic Press, c1971, 530 p., p. 159-62.
- (15) HAMMETT, L.P. Salt Effects. In: \_\_\_\_\_. Physical Organic Chemistry; Reaction Rates, Equilibria and Mechanisms. 2. ed., New York, McGraw-Hill Book, c1970, 420 p., p. 187-221.
- (16) KOSOWER, E.M. Medium Effects. In: \_\_\_\_\_. An Introduction to Physical Organic Chemistry. New York, J. Wiley, c1968. 503 p., p. 258-387.
- (17) SETSCHENOW, Y. Z. Physik Chem. (Leipzig), 4: 117, 1889.
- (18) REZENDE, M.C. Aminólise de Etilxantato de Etila em Meio Aquoso. Tese de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 1976.

- (19) VOGEL, J. Practical Organic Chemistry. Londres, Spotts wode, Ballantyne, 1956. p. 499.
- (20) PERRIN, D.D. The Effect of Temperature on pK Values of Organic Bases. Australian J. Chem., 17 (4): 484-8, 1964. Apud C.A., 60: 15718e.
- (21) FOX, J.P. & JENCKS, W.P. General Acid and General Base Catalysis of the Methoxyaminolysis of 1-Acetyl-1,2,4-Triazole. J. Amer. Chem. Soc., 96: 1436-49, 1974.
- (22) LANGE'S Handbook of Chemistry. 11<sup>th</sup> ed. New York, McGraw Hill Book, c1973.
- (23) DEAL, V.Z. & WYLD, G.E. Anal. Chem., 27: 47, 1955.
- (24) MEYERS, C.H. Absortion Spectrometric and Gas Chromatographic Studies of Analytical Methodology for the Determination of Certains Amines. Wayne State University, Ph.D. These, 1976.
- (25) SANGER, F. Some Chemical Investigations on the Structure of Insulin. Cold Spring Harbor Symposium Quant. Biol., Long Island, N.Y., 14: 153-60, 1949.
- (26) VANDERBEEK, R.R. et. al. Decomposition of Some Cyclic Dithiocarbamates. Can. J. Chem., 48: 2204-09, 1970.
- (27) HUMERES, J.J. Eduardo. Trabalho não publicado. Universidade Federal de Santa Catarina.
- (28) ROBINSON, D.R. & NANDI, P.E. The Effects of Salts on the Free Energy of the Peptide Group. J. Amer. Chem. Soc., 94 (4): 1299-308, 1972.
- (29) RYLANDER, P. & TARBELL, D.S. Cleavage of the Carbon-Sulfur Bond. Rates of Some Alkyl Acetates and the Corresponding Thiolacetates in Aqueous Acetone. J. Amer. Chem. Soc., 72: 3021-5, 1950.

- (30) BRUICE, T.C. & BENKOVIC, S.J. Thiolesters. In: \_\_\_\_\_. Biorganic Mechanism. New York, W.A. Benjamin, 1966. V. 1, p. 259-97.
- (31) CAMPBELL, P. & LAPINSKAS, B.A. Aminolysis of Thionesters. J. Amer. Chem. Soc., 99: 5378-83, 1977.
- (32) LOBATO, J.R.B. Hidrólise de Ésteres Xânticos. Tese de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 1979.
- (33) SOLDI, V. Trabalhos não publicados. Universidade Federal de Santa Catarina.
- (34) YATES, K. & MODRO, T.A. Transition State Activity Coefficients - A New Mechanistic Tool in the Investigation of Acid-Catalyzed Reactions. A.C.S. Accocent of Chem. Res., 11: 190-6, 1978.
- (35) BRUICE, T.C. & FEDOR, L.R. Nucleophilic Displacement Reactions at the Thiolester Bond. J. Amer. Chem. Soc., 86: 4886-97, 1964.
- (36) JENCKS, W.P. & CARRIUOLO, J. General Base Catalysis of the Aminolysis of Phenyl Acetate. J. Amer. Chem. Soc., 82: 675-81, 1960.
- (37) FRANKS, F. Water - A Comprehensive Treatise. London, Plenum Press, 1973. V. 1.
- (38) ROBINSON, D.R. & JENCKS, W.P. The Effect of Compounds of the Urea-Guanedina Class on the Activity Coefficient of Acety Tetraglicine Ethyl Ester and Related Compounds. J. Amer. Chem. Soc., 87 (11): 2462-70, 1965.
- (39) JENCKS, W.P. & GILCHRIST, M. The Reaction of Hydroxylamine with Amides. Kinetic Evidence for the Existence of a Tetrahedral Addition Intermediate. J. Am. Chem. Soc., 86 (24): 5616-20, 1964.

- (40) BRUICE, P.Y. & BRUICE, T.C. The Lack of Concertedness in the General Acid-Base Catalysis of the Enolization of Oxalacetic Acid a Case for Stepwise Nucleophilic-General Base Catalysis. J. Amer. Chem. Soc., 98 : 844-5, 1976.
- (41) BRUICE, P.Y. & BRUICE, T.C. Diethyl Oxaloacetate. Non-Concerted General Catalysis of Enolization, Tertiary Amine Catalyzed Enolization Via an Addition-Elimination Mechanism, and General Acid-Catalyzed Dehydration and Cleavage. J. Amer. Chem. Soc., 100 (5) : 4802-08, 1978.