

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

DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA DE DITIOCARBAMATOS

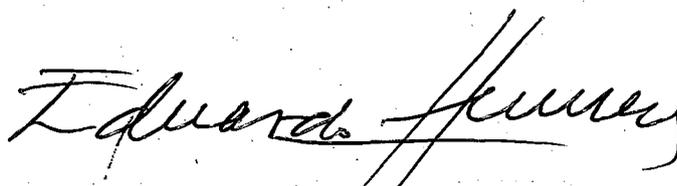
TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA
A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

ALDO SCHÜTZ

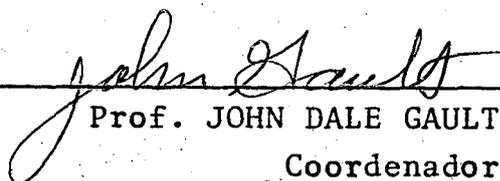
MAIO - 1979

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

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

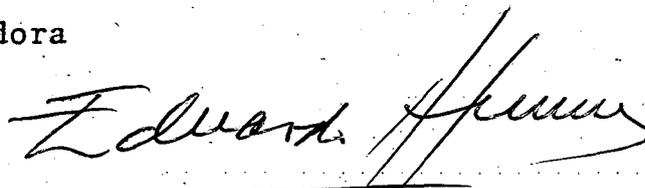


Prof. JUAN JACOB EDUARDO HUMERES ALLENDE, Ph. D.
Orientador

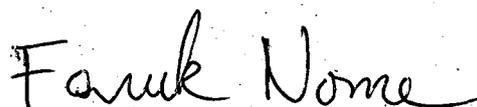


Prof. JOHN DALE GAULT, Ph. D.
Coordenador

Banca Examinadora



Prof. JUAN JACOB EDUARDO HUMERES ALLENDE, Ph. D.



Prof. FARUK JOSÉ NOME AGUILLERA, Ph. D.



Prof. LAVINEL G. IONESCU, Ph. D.

À minha esposa DORACI e aos meus
filhos LUCIANO e FABRÍCIO.

AGRADECIMENTOS

O autor expressa seus agradecimentos ao Prof. Eduardo Humeres Allende pela firme, paciente e contínua orientação deste trabalho.

Agradecimentos também ao Fundo de Incentivo à Pesquisa Técnico-Científica (FIPEC), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), aos Institutos de Química da Universidade de São Paulo e Universidade Federal do Rio de Janeiro, e a todos que direta ou indiretamente prestaram seu apoio no decorrer dos trabalhos.

INDICE GERAL

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO	pag.
1.1. Estrutura e Características Gerais	1
1.2. Poluição Normal e Acidental	2
1.3. Mecanismo de Toxicificação dos Ditiocarbamatos	6
1.4. Propriedades físicas e químicas	15
1.5. Hidrólise em ácidos fortes	17
1.6. Justificativa	19
CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1. Reagentes e equipamentos	20
2.2. Métodos	21
CAPÍTULO III. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
3.1. Decomposição Ácida de Ditiocarbamatos	35
3.2. Decomposição Ácida do N-etilditiocarbamato de sódio	36
3.3. Decomposição Ácida do etilenobisditiocarbamato de sódio	48
3.4. Decomposição Ácida do etilenobisditiocarbamato de zínco	58
BIBLIOGRAFIA.....	64

ÍNDICE DAS FIGURAS

	pag.
Figura 1 - Caminhos que os pesticidas percorrem no meio ambiente	8
Figura 2 - Espectro no ultravioleta do etilenobisditiocarbamato de sódio em solução aquosa	22
Figura 3 - Espectro no infravermelho do etilenobisditiocarbamato de sódio	23
Figura 4 - Espectro de ressonância magnética nuclear do etilenobisditiocarbato de sódio	24
Figura 5 - Espectro no infravermelho do etilenobisditiocarbato de zinco	26
Figura 6 - Espectro no ultravioleta do etilenobisditiocarbato de zinco em solução aquosa	27
Figura 7 - Espectro no ultravioleta do etilenobisditiocarbato de zinco em solução aquosa (HCl~1M)	29
Figura 8 - Espectro no ultravioleta do N-etilditiocarbamato de sódio em solução aquosa	30
Figura 9 - Espectro no infravermelho no N-etilditiocarbamato de sódio	31
Figura 10 - Espectro de ressonância magnética nuclear do N-etilditiocarbamato de sódio	32
Figura 11 - Plotes de percentagem de reação versus tempo para o N-etilditiocarbamato de sódio, etilenobisditiocarbamato de sódio e de zinco	34
Figura 12 - Espectro no ultravioleta do piridinaditiocarbamato de sódio a diferentes pHs	38

Figura 13 - Perfil da velocidade de decomposição do N-metil ditiocarbamato de sódio, em meio ácido (H_2SO_4), a 25° C	40
Figura 14 - Perfil da velocidade de decomposição do N-etildi ditiocarbamato de sódio, em meio ácido (HCl), a 25° C	41
Figura 15 - Perfil da velocidade de decomposição do etileno bisditiocarbamato de sódio, em meio ácido (HCl), a 25° C	52
Figura 16 - Efeito salino sobre a velocidade de decomposição do N-etilditiocarbamato de sódio em HCl 1M	57
Figura 17 - Perfil da velocidade de decomposição do etileno bisditiocarbamato de zinco, em meio ácido (HCl), a 25° C	59

ÍNDICE DAS TABELAS

	pag.
TABELA I - Tolerâncias de resíduos de fungicidas no Bra sil	7
TABELA II - Consumo em toneladas métricas de fungicidas em alguns países em 1962	9
TABELA III - Fungicidas importados pelo Brasil em 1958 e 1969	10
TABELA IV - Atividade fungistática dos bisditiocarbamatos e isotiocianatos	12
TABELA V - Decomposição ácida do N-etilditiocarbamato de sódio a 25°C	42
TABELA VI - Decomposição ácida do etilenobisditiocarbamato de sódio a 25°C	53
TABELA VII - Decomposição ácida do etilenobisditiocarbamato de zinco a 25°C	60

ÍNDICE DOS ESQUEMAS

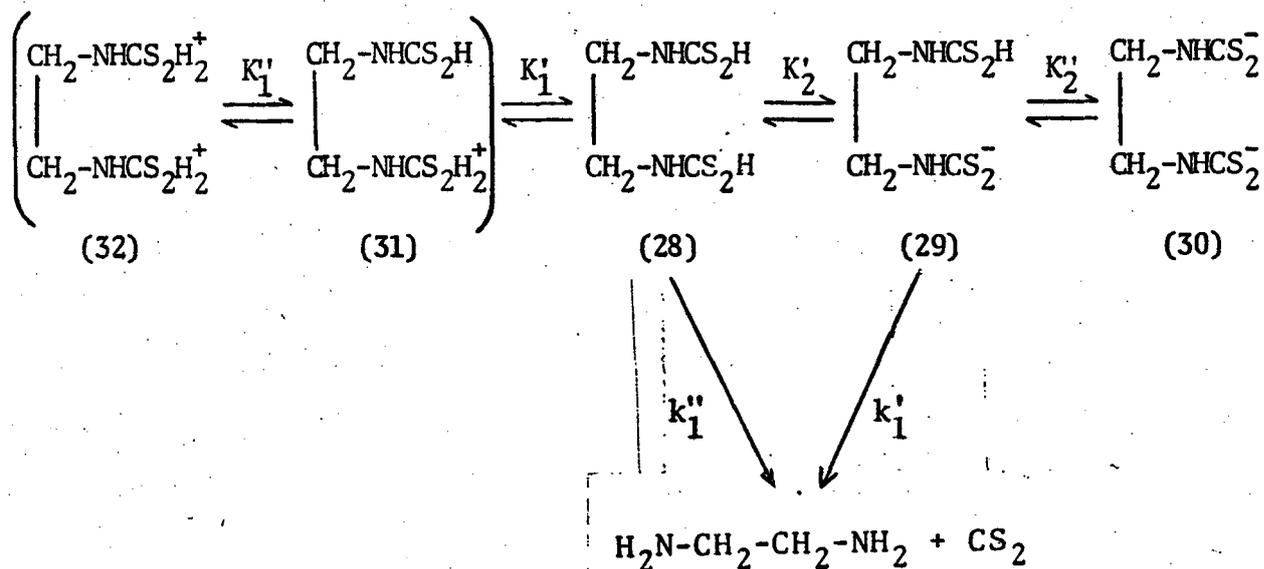
	pag.
ESQUEMA I - Dissociação e decomposição dos ácidos ditio_ carbâmicos N-monossubstituídos	43
ESQUEMA II - Dissociação e decomposição do etilenobisditio_ carbamato de sódio	49
ESQUEMA III - Dissociação e decomposição do etilenobisditio_ carbamato de zinco	58
ESQUEMA IV - Detalhes da dissociação e decomposição do eti_ lenobisditiocarbamato de zinco	63

R E S U M O

A cinética de decomposição a 25°C do N-etilditiocarbamato de sódio (1), etilenobisditiocarbamato de sódio (2) e etilenobisditiocarbamato de zinco (3), foi estudada numa faixa de concentração ácida desde pH4 até a região de função de acidez de Hammett -4. Os três compostos se decompõem com uma cinética de primeira ordem.

O composto (1) decompõe-se de forma similar ao N-metilditiocarbamato análogo, através do seu ácido livre, com uma constante de primeira ordem $k = 4,31 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Os resultados experimentais e teóricos para a cinética de decomposição de (1) estão de acordo com outros descritos na literatura.

O composto (2) apresenta um perfil de pH em que parecem existir duas espécies reativas (28) e (29) em equilíbrio, segundo o Esquema abaixo,

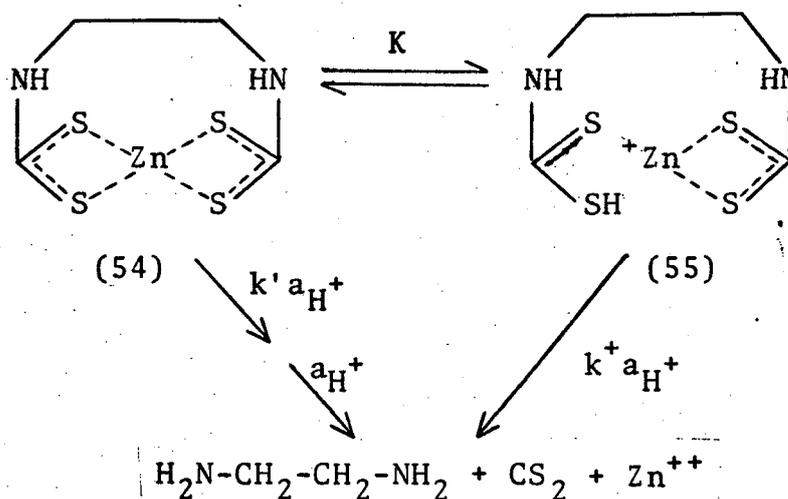


de forma que

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1''}{1 + \frac{K_2'}{a_{\text{H}}} + \frac{K_2'K_2''}{a_{\text{H}}^2}} + \frac{k_1'}{1 + \frac{a_{\text{H}}}{K_2'} + \frac{K_2''}{a_{\text{H}}}} \quad (36)$$

onde $k_1' = 1,21 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_1'' = 1,91 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $K_2' = 0,2 \text{ M}$ e $K_2'' = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

O sal de zinco (3) apresenta um perfil de pH distinto do correspondente sal sódico, com duas espécies reativas (54) e (55), segundo o Esquema a seguir



de forma que $k_{\text{obs}} = \frac{k'Ka_{\text{H}}^+ + k^+a_{\text{H}}^2}{K + a_{\text{H}}^+}$ (50) onde

$k^+ = 1,20 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k' = 0,23 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $K = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

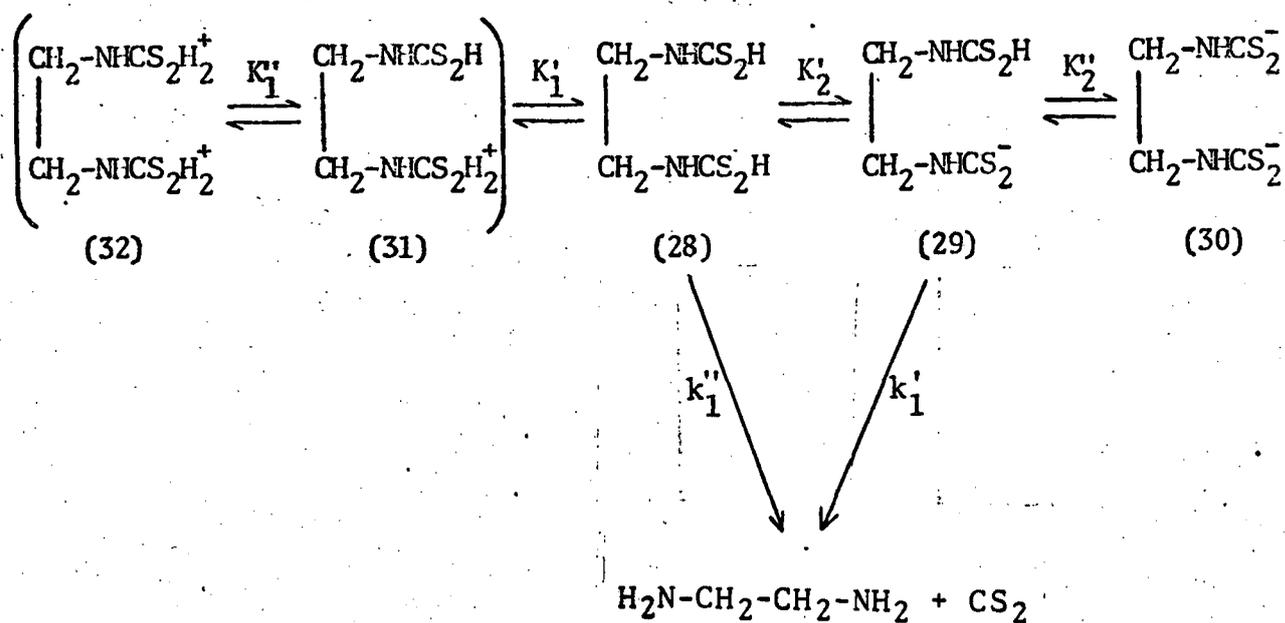
Os resultados experimentais sugerem que o íon Zn^{++} poderia servir como catalisador na decomposição de (3).

A B S T R A C T

The kinetics of the decomposition of sodium N-ethyldithiocarbamate (1), sodium ethylenebisdithiocarbamate (2) and zinc ethylenebisdithiocarbamate (3) was studied at 25°C in an acid concentration range from pH4 to a Hammett acidity function of -4. The three compounds decompose according to first order kinetics.

Compound (1) decomposes in a fashion similar to its N-methyldithiocarbamate analog, by means of a free acid with a first order rate constant $k = 4,31 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. The experimental and theoretical results obtained for the decomposition agree with values previously reported in the literature.

Compound (2) has a pH profile which seems to indicate the existence of two reactive species (28) and (29) in equilibrium according to scheme below.

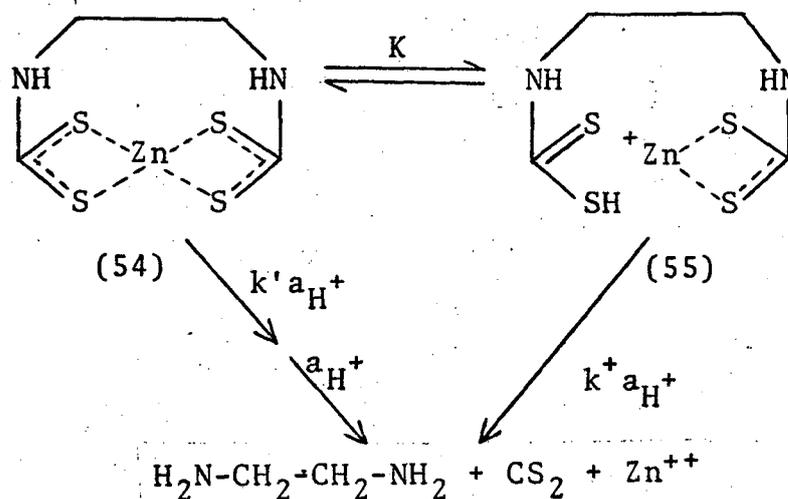


The observed rate constant, k_{obs} , is given by

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1''}{1 + \frac{K_2'}{a_{\text{H}}} + \frac{K_2'K_2''}{a_{\text{H}}^2}} + \frac{k_1'}{1 + \frac{a_{\text{H}}}{K_2'} + \frac{K_2''}{a_{\text{H}}}} \quad (36)$$

where $k_1' = 1,21 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_1'' = 1,91 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $K_2' = 0,2 \text{ M}$ and $K_2'' = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

The zinc salt (3) shows a pH profile different from the corresponding sodium salt, but also suggests the existence of two reactive species (54) and (55) according to the scheme



In this case k_{obs} is given by: $k_{\text{obs}} = \frac{k'Ka_{\text{H}}^+ + k^+a_{\text{H}}^{2+}}{K + a_{\text{H}}^+}$ (50), where

$k^+ = 1,20 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k' = 0,23 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $K = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

The experimental results suggest that the Zn^{++} ion may act as a catalyst in the decomposition of (3).

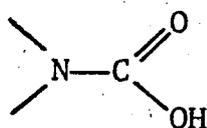
C A P Í T U L O I

DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA DE DITIOCARBAMATOS

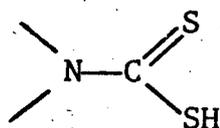
1. - INTRODUÇÃO

1.1. - Estrutura e Características Gerais

Carbamatos são as monoamidas do ácido carbônico (1), e seus compostos sulfurados análogos são os ditiocarbamatos (2).



(1)



(2)

Os ditiocarbamatos foram descobertos muito cedo na história da química. Debus¹, por exemplo, escreveu em "Liebigis Annalen der Chemie" sobre síntese de ácidos ditiocarbâmicos em 1850. Suas importantes propriedades quando ligados a metais foram logo reconhecidas. Estas características são devidas a insolubilidade dos sais metálicos, com exceção dos sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos, e a sua capacidade de formar complexos. Devido a estas propriedades muitos ditiocarbamatos são utilizados para análises no campo da química inorgânica.² Outra aplicação importante é no campo da química da borracha onde os mesmos são usados como aceleradores do processo de vulcanização.² Estes compostos encontraram aplicação também no campo da agricultura e da medicina, uma vez que logo se evidenciou que têm um profun

do efeito sobre os sistemas biológicos. Sua primeira aplicação na medicina foi no controle de dermatófitos, como por exemplo, no combate à escabiose.³ Os ditiocarbamatos se oxidam facilmente a dissulfetos de tiouramas (3), que têm aplicação no tratamento do alcoolismo crônico.⁴



Esses produtos são amplamente empregados como inseticidas, fungicidas e acaricidas⁵, tendo sido patenteados nos EE. UU. já em 1934⁶, todos os compostos com fórmula X(Y)NCS₂Z, (X e Y = hidrogênio, alquila ou arila; Z = metal). Esta patente cobre também os sulfetos de tiouramas e os etilenobisditiocarbamatos. Existe uma extensa literatura a respeito dos ditiocarbamatos em relação a sua atividade como fungicidas, porém seu modo de ação como biocidas não está completamente esclarecido.⁷⁻¹⁰

1.2. - Poluição Normal e Acidental

Quando os historiadores do futuro escreverem sobre nossa era, certamente vão dizer o quanto a nossa capacidade de técnica se empenhou para produzir comodidades técnicas destinadas a contaminar nosso ambiente. Exemplos espetaculares podem ser citados como: o automóvel, que lança poluentes na nossa atmosfera; os detergentes sintéticos, que afetam a pureza das nossas águas. Os detergentes são produtos que são produzidos para uma função específica e após um simples uso são descartados nos mais importantes cursos d'água. Os pesticidas quí

micos ocupam um lugar especial entre os contaminantes do ambiente, uma vez que o seu uso implica justamente numa boa distribuição no ambiente. Causam um grande impacto quando usados por que tem grande significado o seu efeito mortal sobre os organismos vivos. Os pesticidas hoje são encontrados em todo e qualquer ambiente; no ar que respiramos, nas fontes e lagos que fornecem nossas águas para tomar, nos alimentos que comemos, e em todos os nossos corpos. Através do método brutal e indiscriminado de se empregar pesticidas, matam-se não só as pragas que se deseja, mas também, com elas, outros milhares de seres, como insetos úteis, animais, aves, répteis, peixes, mamíferos em geral e o homem em particular.

As indústrias químicas evoluíram e montaram grandes centros de pesquisa e conseguiram dominar gradativamente toda a pesquisa agrônômica. Temos de um lado o homem causando constantes desequilíbrios na natureza e do outro a natureza procurando reequilibrar-se, num verdadeiro duelo.

O homem pode intoxicar-se de forma aguda ou crônica. O mecanismo de intoxicação aguda ocorre quando alguém inadvertidamente ingere doses altas de veneno. Mas, o mais dramático é a intoxicação crônica, em que as pessoas são atingidas durante anos e anos consecutivos, e vêm finalmente morrer de câncer. Vários produtos pesticidas são responsáveis por ações mutagênicas, terotogênicas e carcinogênicas. A medida que mais e mais tipos são descobertos e usados, deve o homem preocupar-se com os perigos e conseqüências do seu uso. As autoridades brasileiras preocupadas com o problema têm elaborado normas específicas para controlar a situação.

Muitos compostos orgânicos são utilizados como pesticidas porque apresentam uma ótima combinação entre suas propriedades físicas, químicas e biológicas. As propriedades físicas e químicas determinam como estes materiais se comportam em termos de volatibilidade, solubilidade, persistência dos mesmos em termos de hidrólise, oxidação, remoção e adsorção.

As propriedades biológicas, determinam não somente a finalidade a que se destinam como também a seu grau de periculosidade para os seres vivos. A Organização para a Agricultura e Alimentação das Nações Unidas - FAO - e a própria Organização Mundial da Saúde - OMS - definem pesticida como "a substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir ou destruir direta ou indiretamente insetos, ácaros, roedores, fungos, nematóides, ervas daninhas, bactérias, e outras formas de vida animal ou vegetal prejudiciais à lavoura, à pecuária, seus produtos e outras matérias-primas alimentares. Incluem-se neste ítem os desfolhantes, os desseccantes e as substâncias reguladoras vegetais".

O estudo do efeito das pesticidas no ambiente é um tema relativamente novo, mas são bastante conhecidos os perigos que os mesmos representam para o homem, para os animais e para o próprio equilíbrio biológico. Os pesquisadores deveriam procurar soluções biológicas e ecológicas para o problema. Entretanto, o agricultor moderno, vítima da propaganda inextrupulosa, tem um enfoque simplório e tecnocrático das coisas. Não procura ver mais a beleza da natureza, mas apenas como algo a ser explorado e sugado; vê na praga um agente patogênico, um inimigo a ser combatido, quando deveria ser um indicador biológico.

Além da poluição normal pode também o nosso ambiente sofrer as agressões acidentais do sistema. Foi o que aconteceu na

região da Grande-Florianópolis em 21 de março de 1977, quando um caminhão que transportava treze (13) toneladas do fungicida denominado comercialmente de ANTRACOL, (propilen-bisditiocarbamato de zinco) projetou-se no mar, nas proximidades de São Miguel, Biguaçu, SC. O produto tinha como destino a Companhia de Cigarros Souza Cruz, de Tubarão, em cuja região o mesmo é consumido em larga escala, principalmente nas plantações de fumo e amendoim. Esta quantidade de veneno foi derramada na nossa baía norte e aí atua como um poderoso poluente da flora e fauna marinha.

O destino e a persistência dos pesticidas constituem um problema complexo. Tem-se que considerar os efeitos biológicos e ambientais que eles causam, como se movem nos rios e mares, e como são transladados de um meio para outro.

Pode-se reduzir a introdução de pesticidas no ar e na água? Caso negativo, pode-se remover efetivamente estes venenos dos nossos produtos de consumo?

Algum progresso tem havido a fim de delimitar o problema e desenvolver estudos específicos, e um aspecto da presente dissertação é uma tentativa de contribuir para esta problemática.

É, pois, indispensável que cada pesticida seja cuidadosamente avaliado para que seus aspectos toxicológicos sejam perfeitamente conhecidos, tentando-se determinar o que se denomina de dose diária aceitável ou ingestão diária aceitável (IDA) para o homem e que se define como "a quantidade máxima de um produto que, ingerida diariamente durante toda a vida, parece não oferecer risco apreciável à saúde, à luz dos conhecimentos atuais."¹¹

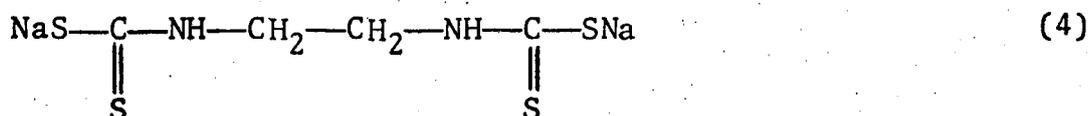
A ingestão máxima diária aceitável de cada pesticida e as tolerâncias de seus resíduos em alimentos, calculadas e estabelecidas pela FAO e OMS, aceitas e adotadas no Brasil, estão resumidas na Tabela I, apenas os que dizem respeito aos ditiocarbamatos.

Os pesticidas e seus produtos metabólicos se movem através das plantas, solo, água e ar, por interrelacionamento de certos fatores como chuva, vento e luz solar. Um exemplo deste interrelacionamento de fatores climáticos e o modo de movimento de transferência, transformação, volatilização e eventual degradação no nosso ambiente está ilustrado na Figura 1.³²

É difícil a avaliação do consumo de pesticidas em todo o mundo, devido a falta de dados. Apenas para ilustrar citaremos a Tabela II, que mostra o consumo de fungicidas em alguns países em 1962¹², e a Tabela III, que foi publicada em 1969, mostrando os grupos de fungicidas que foram importados pelo Brasil.¹³

1.3. - Mecanismo de Toxificação dos Ditiocarbamatos

Tem-se estudado as relações entre a constituição química dos componentes do grupo dos ditiocarbamatos e a correspondente atividade fungistática.¹³ Já em 1943, Dimond, Heuberger e Horsfall¹⁴ relataram a elevada ação antifungo do etilenobis-ditiocarbamato de sódio.



T A B E L A ITolerâncias de resíduos de fungicidas em frutas no Brasil¹¹

Fungicidas (a)	Frutos	Tol. (ppm) (b)	I.S.(dias) (c)
ferbam Dimetilditiocarbamato fêrrico	Frutas em geral	7	30
mancozeb (Dithane M-45, Manzate -200) Etilenobisditiocarbamato de manganês e zinco	Frutas em geral	2	21
propineb (Antracol) Propilenobisditiocarbamato de zinco	Frutas em geral* melancia e melão	2 0,05	7 7
zineb (Dithane Z-78, Lanacol, Par- zate) Etilenobisditiocarbamato de zinco	Frutas em geral	7	7

*Exceto melancia e melão.

- (a) Nomes técnicos comuns com iniciais minúsculas, algumas marcas comerciais, com inicial maiúscula e entre parênteses, e nomes científicos com inicial maiúscula.
- (b) Tol. = tolerâncias, expressas em ppm, ou mg de pesticida por kg de alimento.
- (c) I.S. = intervalo de segurança, entre a última aplicação e a colheita.

Nota: todas as tolerâncias referem-se às partes comestíveis da fruta.

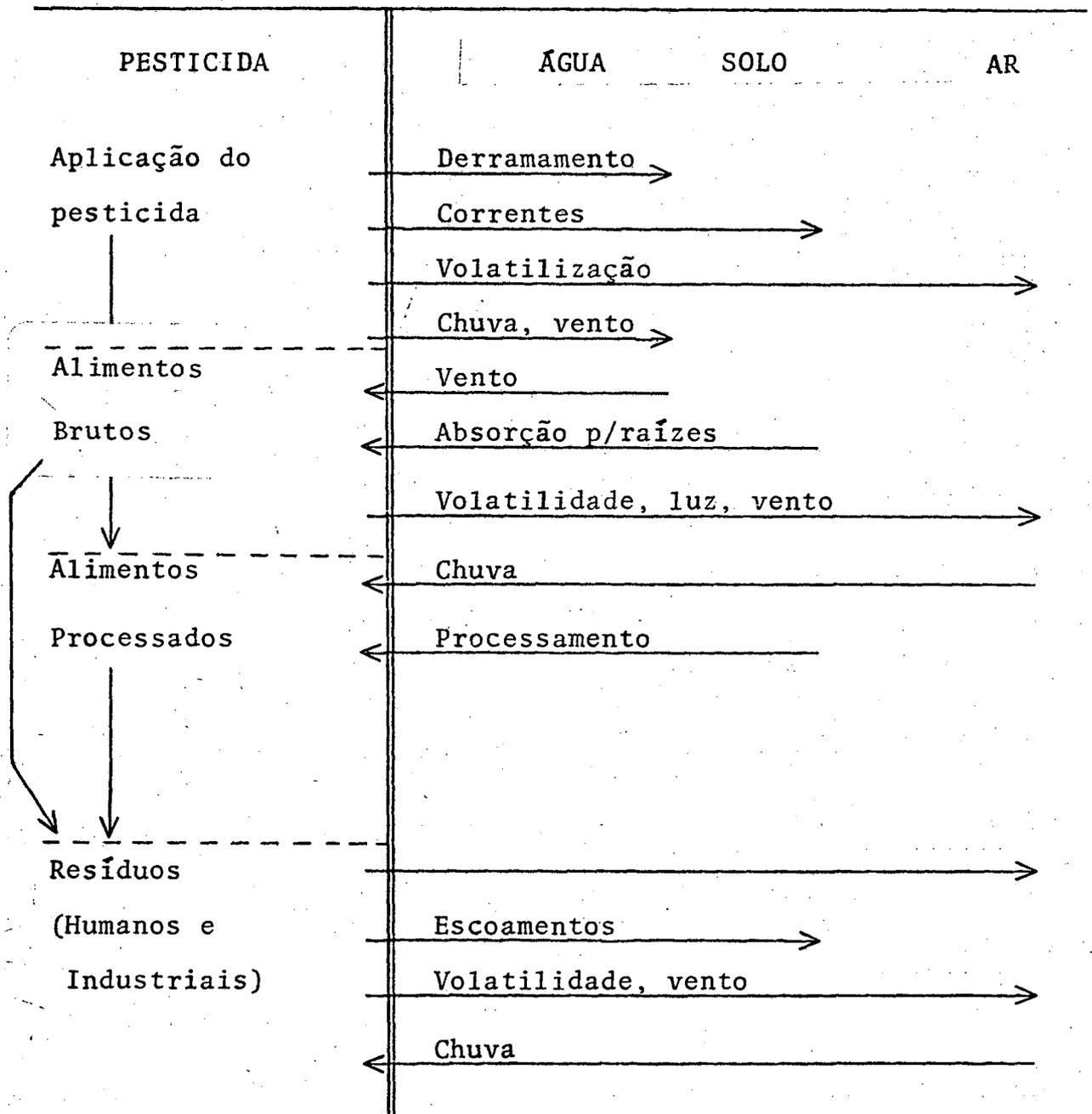


FIGURA 1 - Caminhos que os pesticidas percorrem no meio ambien-

te. 10

TABELA I I

Consumo em toneladas métricas de fungicidas em alguns países em
1962.^a

Países	Compostos cúpricos expres. em Sulfato de Cobre (25% de Cobre)	Enxôfre	Ditiocar bamatos	Mercúrio
Algéria	2.257	23.242	-	-
Alemanha Ocid.	8.020	1.236	-	1.603
Argentina	1.915	-	-	-
Austria	1.568	867	363	185
Canadá	700	15.648	481	8
Corea	174	336	-	4.025
Checoslovaquia	224	51	-	417
Chile	-	1.220	-	-
Equador	143	17	63	-
Espanha	10.953	24.904	-	436
Estados Unidos	16.130	78.280	3.226	777
França	10.615	-	-	-
Hungria	10.654	372	-	408
Itália	63.798	83.948	16.444	17
Japão	7.350	1.138	1.006	50.929
Paraguai	3	-	-	-
Perú	20	3.034	-	5
Portugal	63.509	11.421	-	-
Rússia	-	-	-	6.636
Suécia	1.540	1.120	-	-
Suiça	84	1.579	-	625

a - Referência 12.

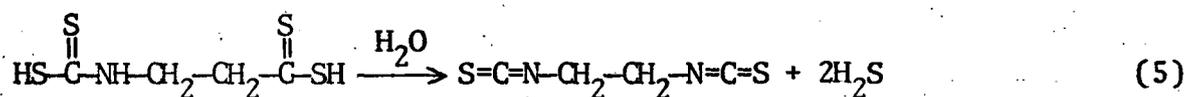
TABELA IIIFungicidas importados pelo Brasil em 1958 e 1969^a.

FUNGICIDAS	A N O S	
	1958	1969
Maneb	956.657	9.383.428
Zineb	400.899	782.901
Ziram	53.751	107.005
Ferbam	38.652	826.576
Thiram	-	46.863
Metiram	-	595.625
Oxido de cobre	191.613	1.272.446
Oxicloreto de cobre	258.753	5.766.227
Enxôfre	-	3.100.442
Mercuriais	259.926	1.767.416
PCNB	-	152.075
Attinac	-	271.100
Asomate	-	2.250
Captan	-	40.669
Daconil	-	16.837
Dexon	-	4.000
Dichlone	-	19.654
Dinocap	-	92.371
Folcid	-	44.009
Dodine	-	291.126
Kasumin	-	70.000
Kitazin	-	26.100
Estâmicos	-	271.000
Karathane	-	92.371

a - Referência 12. A fonte não cita a unidade.

Foi demonstrado que a metilação dos átomos de nitrogênio secundários reduz seriamente a atividade como também a especificidade.¹⁵⁻¹⁷

A substituição dos íons sódicos por íons como Zn^{++} , Sr^{++} , Cd^{++} , reduz a toxicidade por um fator de 2, sugerindo que os ditiocarbamatos podem atuar precipitando metais pesados que são essenciais para o funcionamento de certos sistemas enzimáticos nos esporos dos fungos, ou que a maior toxicidade deva ser atribuída à liberação de H_2S durante a decomposição de composto em presença de água (5):



A atividade fungistática foi controlada¹⁸ aplicando os pesticidas sobre culturas especiais de fungos (Tabela IV).

Analisando estes dados vemos que a atividade dos compostos decresce com o aumento da cadeia carbônica alifática, sendo por exemplo, o decametilenobisditiocarbamato de sódio cem (100) vezes menos ativo do que o etilenobisditiocarbamato de sódio.

A metilação do grupo amínico secundário reduz seriamente a toxicidade. (12, 13, Tabela IV). A substituição dos íons sódicos 1 por zinco 2 não afeta seriamente a atividade. Caso marcante é a baixa toxicidade do N,N'-dimetiletilenobisditiocarbamato de sódio, pois o composto análogo, o N,N-dimetilditiocarbamato de sódio é altamente tóxico.¹⁷ O produto de oxidação do etilenobisditiocarbamato de sódio, o dissulfeto de polietilenotiourama,

TABELA IV

Atividade fungistática dos bisditiocarbamatos e isotiocianatos¹⁸

COMPOSTO	Concentração mínima que causa inibição completa do crescimento			
	(ppm)		(mg/l)	
	<u>Botrytis cinerea</u>	<u>Penicillium italicum</u>	<u>Aspergillus niger</u>	<u>Rhizopus nigricans</u>
1 $(-\text{Zn}-\text{S}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{S}-)$	0,5	0,2	0,5	5
2 $\text{Na}-\text{S}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{S}-\text{Na}$	0,1	0,1	0,5	20
3 $\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	0,05	0,02	0,05	10
4 $\text{NaS}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{SNa}$	1	1	5	50
5 $\text{S}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	0,05	0,05	0,5	50
6 $\text{NaS}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{SNa}$	2	2	5	100
7 $\text{S}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	0,05	0,05	1	>5000
8 $\text{NaS}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{SNa}$	5	2	10	500
9 $\text{S}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_8-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	1	0,5	1	>1000
10 $\text{NaS}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{SNa}$	10	10	100	1000
11 $\text{S}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	>200	>200	>200	>200
12 $\text{NaS}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{SNa}$	50	50	1000	1000
13 $\text{NaS}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{CH}_3)-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{SNa}$	1000	1000	1000	1000
14 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{S}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-)_n$	0,2	0,2	1	50

14, é um pouco menos ativo do que o sal dissódico. Os monoisotiocianatos não são somente menos ativos mas também menos específicos em comparação com os diisotiocianatos alifáticos, porém, o etilenodiisotiocianato é um dos mais ativos de todos os compostos fungicidas descritos na literatura. O decréscimo em efetividade pelo alongamento da cadeia carbônica alifática é praticamente a mesma observada para os bisditiocarbamatos. Como já foi mencionado anteriormente, o etilenobisditiocarbamato de sódio pode atuar precipitando metais pesados essenciais a certos sistemas enzimáticos dos fungos. Esta hipótese tem sido levantada frequentemente na literatura,^{7,8,9} e, como regra, é aplicada a qualquer composto orgânico que é capaz de formar quelatos ou sais insolúveis com metais pesados, e estes uma vez formados, possuem pouca ou nenhuma atividade fungistática. Entretanto, como se pode notar na Tabela IV, o sal de zinco tem quase igual atividade que o sal sódico. Portanto, esta hipótese não explica satisfatoriamente as diferenças em atividade entre os bisditiocarbamatos homólogos. Foi também postulado que a toxicidade deve ser atribuída à liberação de H_2S durante a decomposição.¹⁰ Entretanto, a toxicidade do H_2S é bastante pequena comparada com a destes compostos. Como a liberação de H_2S dos bisditiocarbamatos implica na formação dos correspondentes diisotiocianatos, é possível que estes compostos possam ser os responsáveis pela toxicidade dos bisditiocarbamatos.

Na Tabela IV, podemos comparar as atividades dos bisditiocarbamatos com os correspondentes diisotiocianatos. Há fortes argumentos que favorecem esta hipótese. De um lado a forma do espectro antifungo dos bisditiocarbamatos é muito similar ao dos isotiocianatos correspondentes (Tabela IV). Isto indica que os

mecanismos de ação destes dois grupos de compostos são similares. Os bisditiocarbamatos N-metilados não podem formar diisotiocianatos, e por isso pode-se dizer que a atividade fungistática dos bisditiocarbamatos é primariamente atribuída à formação dos correspondentes isotiocianatos in situ.

Os ditiocarbamatos têm sido usados como fungicidas devido a sua alta fungitoxicidade. Os bons resultados de sua ação biocida refletem seu fácil transporte através das membranas celulares e seu modo de agir. O seu relacionamento com sistemas enzimáticos constitui outra área de pesquisa fundamental¹⁹. Sua ação bactericida e fungicida tem sido atribuída à sua capacidade de formar complexos metálicos. Por exemplo, o dimetilditiocarbamato de sódio atua como inibidor do crescimento de culturas de *Staphylococci* e *Escherichia coli*¹⁹. Certas enzimas, como as hidrolases, oxidases e desidrogenases foram inibidas por dietilditiocarbamato de sódio. A maioria das enzimas que são inibidas pertencem a classe das hidrogênio-transferases. Há evidências de que a inibição resulta da formação de complexos com as enzimas que contêm metais ou por interferência no deslocamento eletrônico entre o grupo sulfidril da enzima e substrato.

Sobre os mamíferos, os ditiocarbamatos atuam no metabolismo do álcool, inibindo as enzimas responsáveis pela oxidação do acetaldeído, fazendo aumentar a taxa sanguínea de aldeído, provocando náuseas e enjoos nas pessoas que ingerem bebidas alcoólicas e às vezes confusão mental. As aplicações em clínica médica encontraram suporte na alta atividade antifungo e antibacteriana dos ditiocarbamatos, sendo por isso utilizados como antissépticos e antimicóticos¹⁹. O dimetilditiocarbamato revelou-se bom inibidor

contra Mycobacterium tuberculosis, Trichophyton gypsum, Torulopsis minor e Staphylococcus aureus. Este mesmo composto é efetivo ainda contra Candida albicans e outros ditiocarbamatos demonstraram considerável ação biocida contra um grande número de protozoários, como Paramecium candatum e Trichomonas. Ovos de Áscaris são destruídos por metilditiocarbamato de sódio e potássio¹⁹.

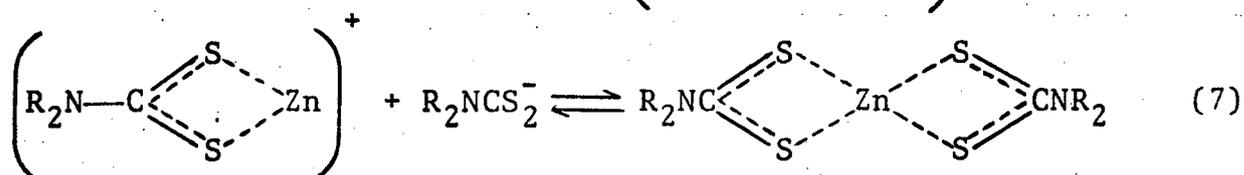
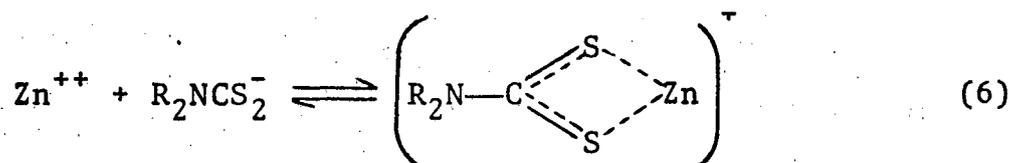
Sais de zinco são usados como adstringentes, corrosivos e antissépticos. Estes antissépticos são usados na forma de pó ou gelatina e servem para proteger superfícies epiteliais e úlceras. Seu provável modo de ação está na capacidade de precipitar proteínas, porém outros mecanismos podem estar envolvidos na bactéria^{20,21}.

1.4 - Propriedades físicas e químicas

A forte ligação metálica dos ditiocarbamatos foi reconhecida muito cedo. Delépine²² foi um dos pioneiros neste campo de trabalho. Sabe-se que esta característica é devida a insolubilidade dos sais metálicos, com exceção de todos os sais sódicos e outros alcalinos e alcalino-terrosos, e ainda, à capacidade das moléculas de formar complexos tipo quelatos. Malatesta²³ determinou que as solubilidades dos sais de metais pesados dos ácidos ditiocarbâmicos estão na seguinte ordem de solubilidade decrescente:

Tl^I, As^{III}, Zn^{II}, Fe^{III}, Ni^{II}, Cd^{II}, Pb^{II}, Co^{III}, Cu^{II}, Ag^I,
Hg^{II}.

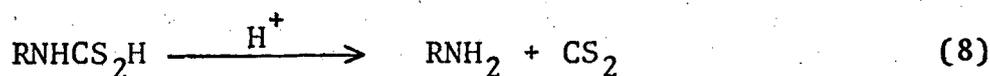
Goksøyr²⁴ sugeriu que íons multivalentes tais como Zinco ou Cobre e os íons ditiocarbamatos estabelecem equilíbrio de acordo com as equações (6) e (7)



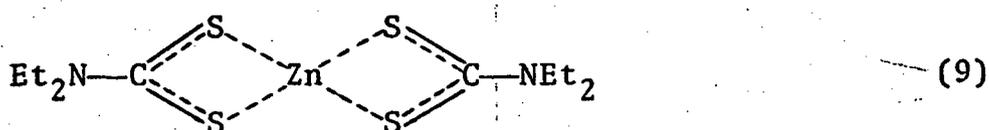
Complexo 1:1

Complexo 1:2

Embora se saiba que os ditiocarbamatos se decompõem em soluções ácidas (8), só



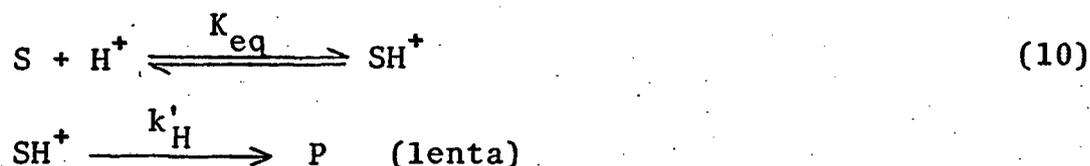
recentemente se tem feito algo para investigar sua instabilidade. A quebra dos ácidos ditiocarbâmicos em aminas e CS_2 em presença de ácidos tem sido usado como base para determinação quantitativa de ditiocarbamatos²⁵. Os ditiocarbamatos e seus derivados apresentam uma banda de absorção intensa na região ultravioleta. Os sais de metais alcalinos e de amônia, solúveis em água apresentam duas bandas, uma menor em torno de 250 nm e outra mais intensa em torno de 290 nm. Janssen^{26,27} com base na absorção de muitos derivados de ácido ditiocarbâmico atribuiu a absorção mais intensa à transição do $\begin{array}{l} \text{---C} \text{---} \\ \text{---S} \end{array}$ e a menos intensa à transição do grupo $\begin{array}{l} \text{---C} \text{---} \\ \text{---S} \end{array}$. No dietilditiocarbamato de zinco a absorção a 290 nm não ocorre, mas sim uma intensa banda a 260 nm e também a 254 e 282 nm. Estas características são consideradas compatíveis com a estrutura híbrida²⁸ (9):



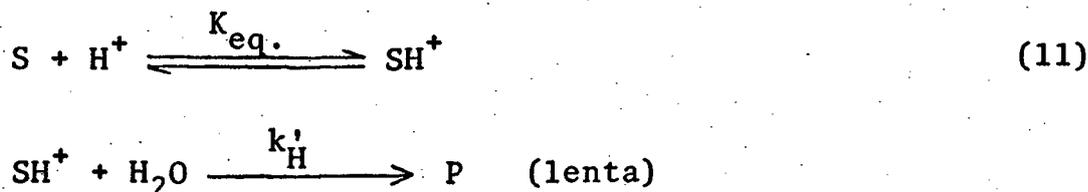
Os espectros infravermelhos dos ditiocarbamatos apresentam as absorções características das ligações C=S e C-N. Este assunto foi estudado por Svechnikova et al²⁹. As bandas $\nu_{C=S}$ podem estar numa faixa muito larga que vai de 1150 a 1400 cm^{-1} , e no caso de tioureídos esta faixa é consideravelmente deslocada para frequências mais elevadas, cobrindo a região de 1470 - 1631 cm^{-1} . A posição de $\nu_{C=S}$ depende muito da vizinhança do átomo de carbono. A banda correspondente ao ν_{C-N} é muito intensa e situa-se numa faixa de 1250-1320 cm^{-1} . As vezes isto é desdobrado em duas bandas, dependendo também da vizinhança do carbono.

1.5. - Hidrólise em ácidos fortes

Tipicamente, os mecanismos decorrentes da hidrólise ácida podem ser classificados em A1 e A2³⁰. O mecanismo A1 caracteriza-se pelo fato da etapa determinante da reação ser unimolecular (10)



sendo SH^+ o ácido conjugado do substrato e k'_H a constante de velocidade da etapa de formação de produtos, e K_{eq} é a constante termodinâmica do equilíbrio. Para o mecanismo A₂, o complexo ativado conterá, além de um próton, uma ou várias moléculas de água (11)



Existem vários métodos para tratar de identificar os mecanismos de hidrólise ácida. Na hipótese de Zucker-Hammett³¹ um gráfico de $\log k_{obs}$ contra $-H'_0$ que der uma reta com inclinação 1 indica um mecanismo de catálise ácida específica unimolecular, A1 (12)

$$\log k_{obs} = -H'_0 + \log k_H \cdot K_{eq} \quad (12)$$

Segundo o mesmo tratamento, para as reações que seguem o mecanismo A2, tem-se a equação (13), onde a velocidade da reação aparece como uma função linear de $[H^+]$, onde f_{H^+} , f_S e f^\ddagger são os correspondentes coeficientes de atividade sendo

$$vel = k' \cdot K_{eq} \frac{f_{H^+} \cdot f_S}{f^\ddagger} a_{H_2O} [H^+] [S] \quad (13)$$

Para isso é necessário que a razão $\frac{f_{H^+} \cdot f_S}{f^\ddagger}$ e a atividade da água sejam constantes³². Assim sendo, considera-se que reações seguindo o mecanismo A2 apresentam uma dependência linear com respeito a concentração de íons hidrogênio, C_{H^+} , com inclinação 1,0.

Bunnett³³ encontrou que plotando $\log k_{obs} + H'_0$ contra $\log a_{H_2O}$, obtêm-se uma reta cujo valor de inclinação, W (14) depende do mecanismo seguido pela reação.

$$\log k_{obs} + H'_0 = W \log a_{H_2O} \quad (14)$$

Desta forma tem-se encontrado que para as reações que seguem o mecanismo A1, o valor de W encontra-se entre - 2,5 e zero, enquanto que nas que seguem o mecanismo A2, o valor de W encontra-se entre zero e 3,3.

O tratamento de Bunnett-Olsen³⁴ consiste num estudo estatístico a respeito da dependência da velocidade e do equilíbrio de reações catalisadas por ácidos minerais fortes. Plotando

$\log k_{obs} + H'_0$ contra $\log [H^+] + H'_0$, obtêm-se uma reta cuja inclinação é o parâmetro ϕ . (15).

$$\log k_{obs} + H'_0 = \phi (\log [H^+] + H'_0) \quad (15)$$

Quando ϕ assume valores negativos, significa que a velocidade da reação aumenta com o aumento da concentração ácida mais rapidamente do que a função $-H'_0$, e para valores positivos de ϕ , a velocidade aumenta menos rapidamente. Assim, para um mecanismo A1 o plote de $\log k_{obs} + H'_0$ contra $\log [H^+] + H'_0$ deve apresentar uma inclinação negativa, e para o mecanismo A2 a inclinação deve ser positiva.

1.6. - Justificativa

Muitos tipos de pesticidas estão sendo utilizados em larga escala nos dias atuais. Sua presença é marcante em todos os ambientes e meios, constituindo um tipo perigoso de poluente. Entre eles estão os ditiocarbamatos. É importante para o homem o conhecimento da reatividade e conseqüente estabilidade destes compostos para se descobrir possíveis métodos de eliminar os mesmos, ou pelo menos, de minimizar os males que eles podem causar. No presente trabalho de dissertação fez-se um estudo comparativo da decomposição ácida dos alquilditiocarbamatos de sódio e os sais de sódio e de zinco dos alquilenobisditiocarbamatos. O conhecimento dos mecanismos que operam em diferentes condições possibilita o planejamento de métodos para a pronta eliminação do pesticida da biosfera logo depois de ter atuado sobre seu alvo. Também os estudos das rotas mecanísticas ajudam a compreender os mecanismos de ação destes compostos.

C. A P Í T U L O I I

2. - PARTE EXPERIMENTAL

2.1. - Reagentes e Equipamentos

Os reagentes utilizados foram de pureza analítica e foram utilizados sem purificação posterior. Todas as soluções aquosas utilizadas foram preparadas com água destilada, deionizada, desoxigenada em ambiente de nitrogênio. As corridas cinéticas foram acompanhadas pelo decréscimo da absorção do substrato em um espectrofotômetro UV/VIS HITACHI PERKIN-ELMER 139; posteriormente foi usado um espectrofotômetro UV/VIS VARIAN 634. Para as medidas de absorbância foram utilizadas células de quartzo de paredes duplas, com circulação de água termostaticada a 25°C.

O pH das soluções foi ajustado em um pHmetro METROHM HERISOM E 350B com microeletrodo combinado de vidro EA 125 METROHM HERISOM.

Os espectros infravermelho foram obtidos com o auxílio de um espectrofotômetro PERKIN-ELMER 720.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos num espectrometro VARIAN XL-100.

As determinações de pontos de fusão foram feitas em um Forno METLER, modelo FP-52, acoplado a um microscópio Zeiss-Jena, modelo NU, sem temperatura corrigida.

As medidas de absorção atômica foram feitas num EEL-140 Atomic Absorption Spectrophotometer.

A análise elementar foi feita no Departamento de Química da Universidade de Glasgow, Escócia.

2.2. - Métodos

2.2.1. - Sínteses

2.2.1.1. - Etilenobisditiocarbamato de sódio¹⁸

(EBDCNa) - NABAM

Adicionou-se lentamente 31g (0,69 moles) de etilenodiamina a 61g (0,80 moles) de dissulfeto de carbono, e logo agregou-se uma solução de 32g (0,80 moles) de hidróxido de sódio dissolvido em 150 ml de água. A mistura foi tratada com excesso de acetona, precipitando um produto amarelado, que foi recristalizado quatro vezes em acetona. O ponto de fusão desses cristais secos ao ar foi 73,3 - 79,5°C (Lit.: 76-80°C)¹³. Após secagem em pistola de vácuo, usando cloreto de metileno como solvente, os cristais foram aquecidos até 260°C, quando apresentaram decomposição. O espectro UV (Figura 2) em água apresenta dois máximos de absorção a $\lambda = 257$ e 284 nm^{35} . O espectro IV (Figura 3) apresentou as seguintes bandas características: 1620 cm^{-1} ($\delta_{\text{N-H}}$), 1495 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=S}}$) e 1290 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$)²⁹. O espectro de NMR (Figura 4) apresentou um singlete a 3,80 ppm, que corresponde ao grupo etileno e o singlete da água a 4,8 ppm. Através do espectro de massa, não se observou o pico molecular a 256, devido provavelmente ao fato de que o sal sódico não é volátil. Porém, vê-se claramente o pico 102 que corresponde a etilenotiouréia. Análise elementar: $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_4\text{Na}_2$.

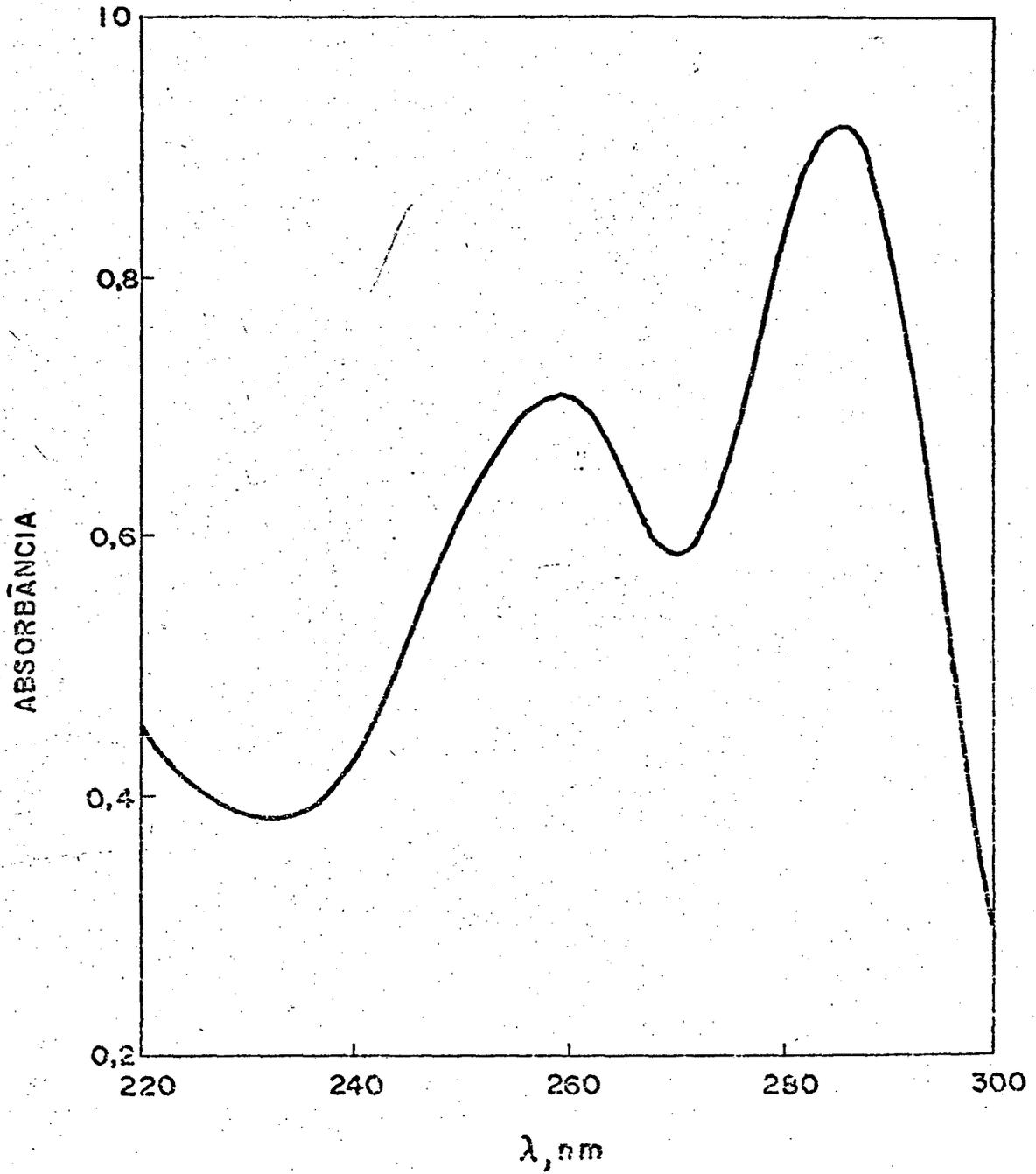


FIGURA 2 - Espectro no ultravioleta do etilenobisditiocarbamato de sódio em solução aquosa

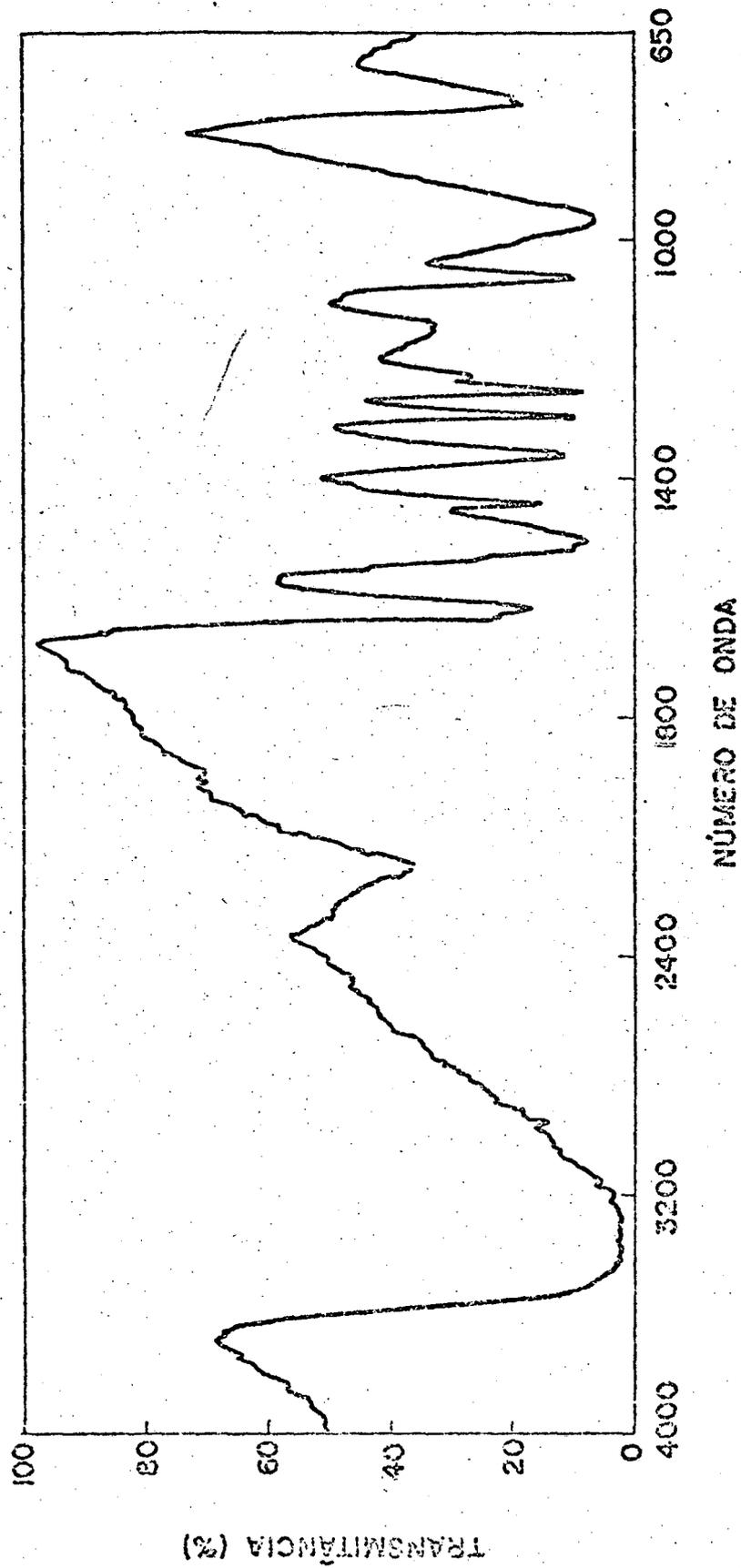


FIGURA 3 - Espectro no infravermelho do etilenobisditiocarbamato de sódio

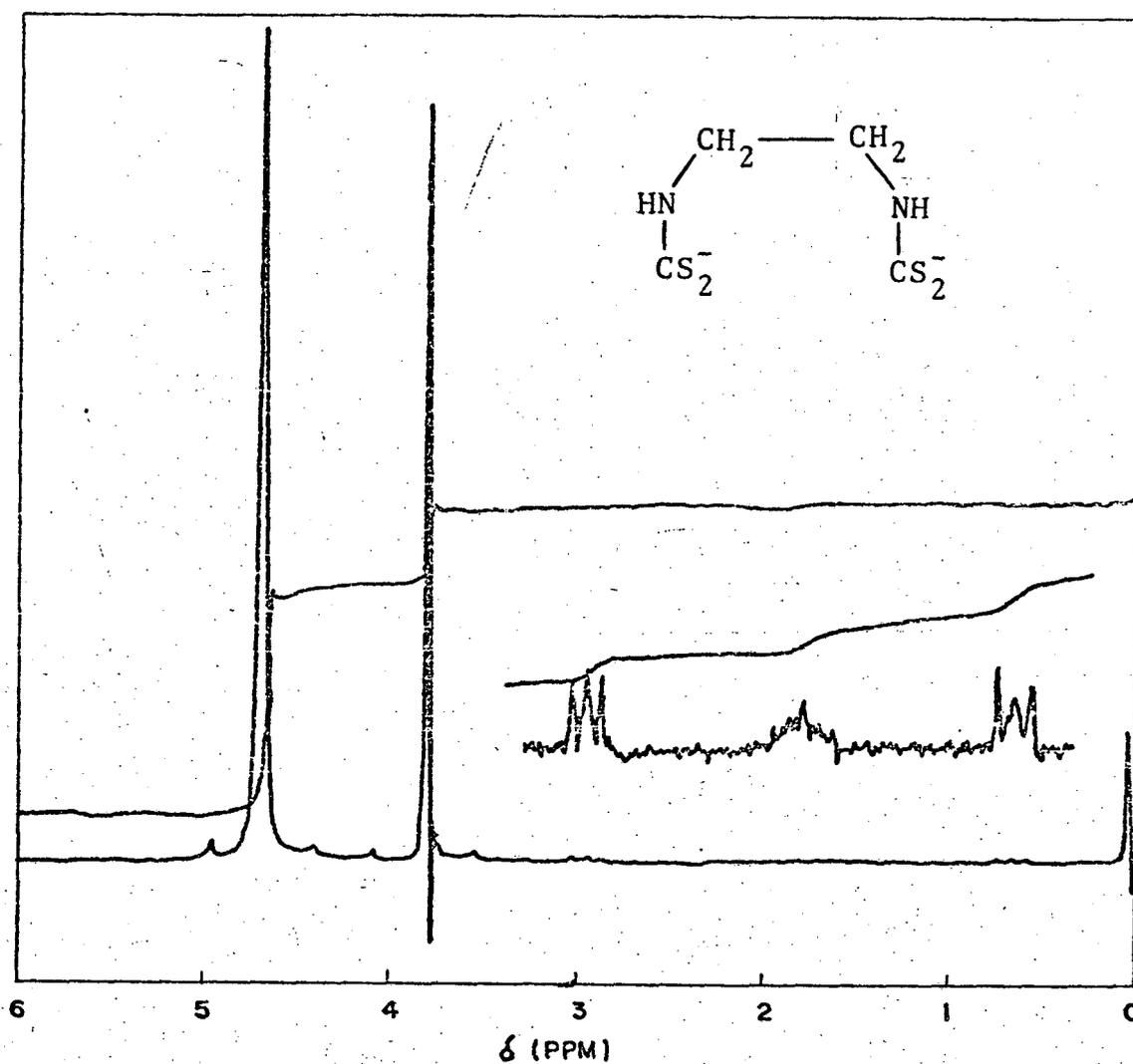


FIGURA 4 - Espectro de ressonância magnética nuclear do etileno bisditiocarbamato de sódio.

Calculado: C 22,9, H 2,9, N 13,3, S 61.

Achado: C 21,8, H 6,6, N 12,1, S 59,4.

A análise elementar foi feita, sem considerar o sódio. O valor alto de hidrogênio na amostra é provavelmente devido a presença de três moléculas de água de cristalização, que explica a diferença do ponto de fusão quando o composto é secado a maior temperatura e vácuo.

2.2.1.2. - Etilenobisditiocarbamato de zinco¹⁸

(EBDCZn) - ZINEB

A uma solução de 5,5g (0,04 moles) de cloreto de zinco em 50 ml de água, adicionando-se, gota a gota e com agitação, uma solução de 5,12g (0,02 moles) de etilenobisditiocarbamato de sódio. O precipitado branco que se formou foi filtrado por sucção, lavado com acetona e secado a vácuo. O espectro IV (Figura 5) deu a banda característica do grupo tiocarbonila (1.500 cm^{-1})²⁹. O espectro UV (Figura 6) em meio aquoso neutro apresenta dois máximos de absorção a $\lambda = 285$ e 230 nm . Em solução aquosa (1 M HCl), (Figura 7) apresenta dois máximos de absorção a $\lambda = 235$ e 270 nm ou dois mínimos a $\lambda = 225$ e 253 nm . O produto é pouco solúvel em água e em acetona.

2.2.1.3. - N-etilditiocarbamato de sódio

(NEDCNa)

Num balão de três bocas de 500 ml com termômetro, condensador de refluxo e balão de separação, foram colocados 10,63 g (0,14 moles) de sulfeto de carbono em 20 ml de dioxano, adi-

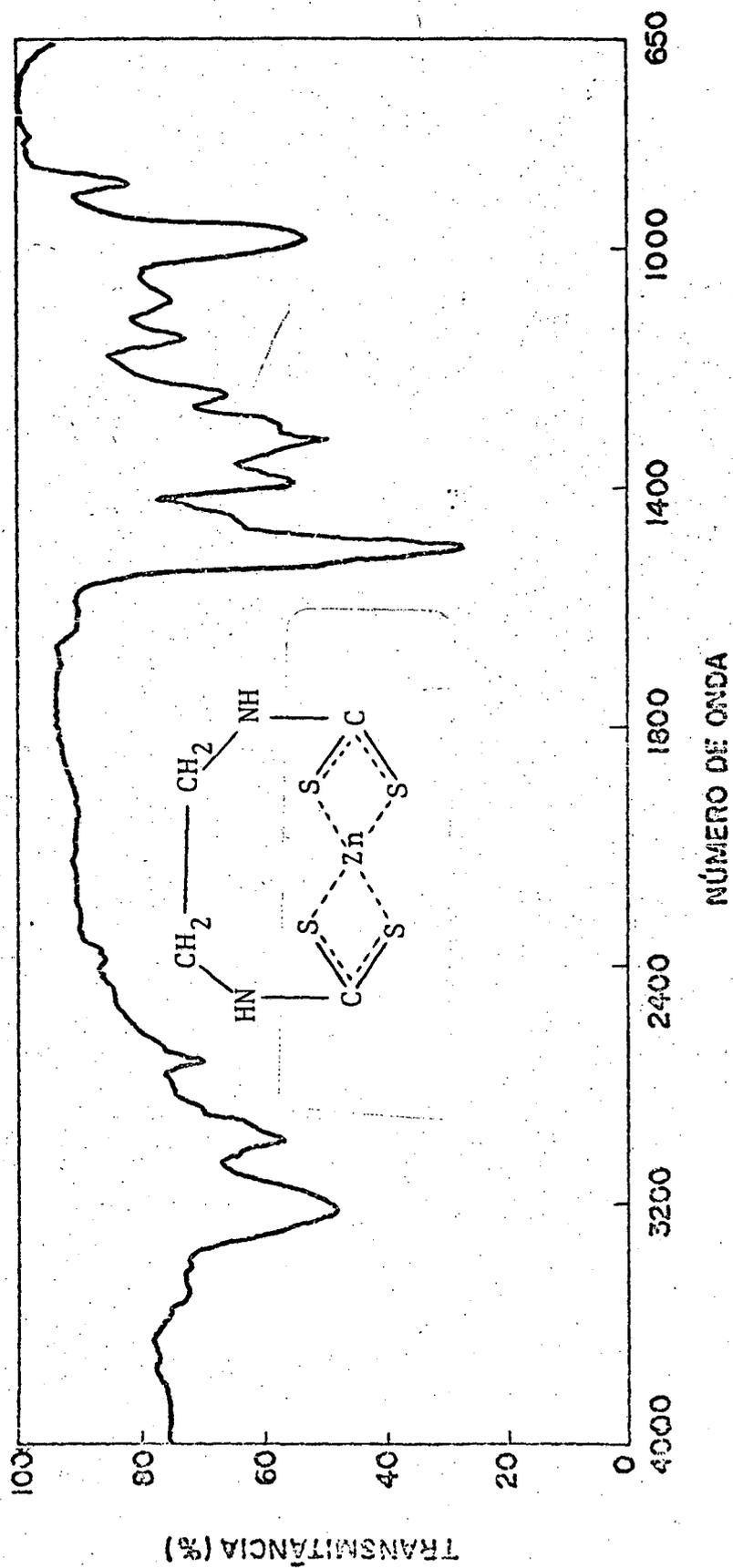


FIGURA 5 - Espectro no infravermelho do etilenobisditiocarbamato de zinco

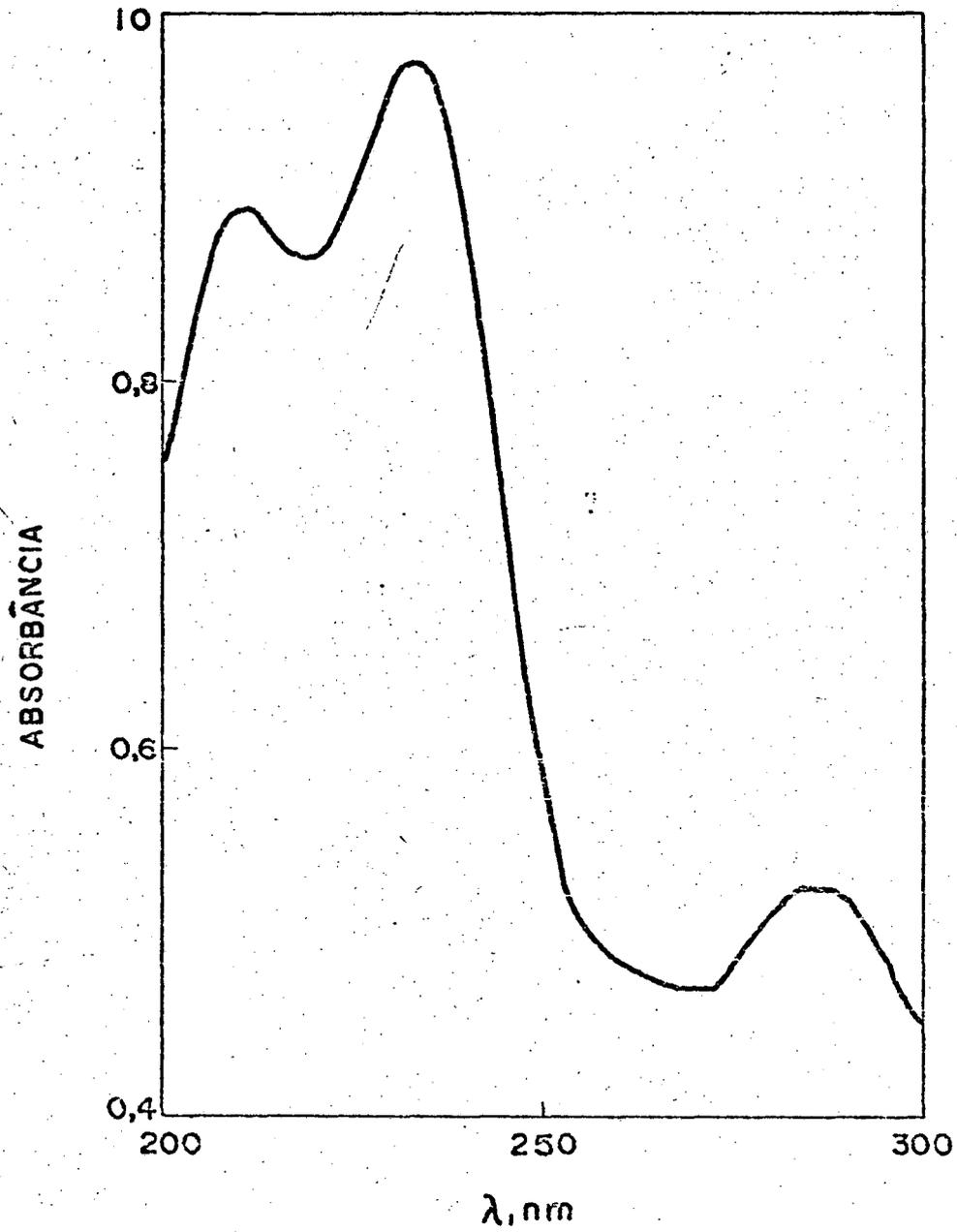


FIGURA 6 - Espectro no ultravioleta do etilenobisditiocarbamato de zinco em solução aquosa

cionando-se gota a gota, uma solução de 6,92g (0,14 moles) de etilamina (70% p/v), 11,2g (0,14 moles) de hidróxido de sódio divididos em 60 ml de água. A temperatura subiu a 60°C, adquirindo a mistura uma coloração amarelo laranja e formando-se um precipitado branco, a medida que resfriava. Filtrou-se por sucção, lavando-se os cristais com acetona gelada. Os cristais brancos obtidos foram secados num dessecador a vácuo, a temperatura ambiente, apresentando ponto de fusão 97-99°C, (Lit.: 98°C)² enquanto que o produto seco em pistola Abderhalden, refluxando cloreto de metileno, apresentou p.f. 176°C com decomposição. O espectro UV (Figura 8) do composto em solução aquosa apresenta dois máximos de absorção a $\lambda = 255$ e 283 nm^{35} . O espectro IV (Figura 9) apresentou a banda característica do grupo tiocarbonila (1.500 cm^{-1}). O espectro de NMR (Figura 10) mostra um triplete ($-\text{CH}_3$) a 0,90 ppm e um quadruplete ($-\text{CH}_2-$) a 3,2 ppm, sendo a banda a 4,4 ppm devido a água.

2.2.2. - Cinética

As corridas foram efetuadas a 25°C e foram acompanhadas espectrofotometricamente a 270 nm, usando água como referência. Estes produtos foram submetidos a hidrólise em meio de ácido clorídrico na faixa de pH = 4 até 8M HCl ($H_0 = -3$). Para as corridas a pH 4 utilizou-se tampão acetato e para as em pH 3 o tampão formiato a duas concentrações diferentes, não observando-se catálise por tampão.

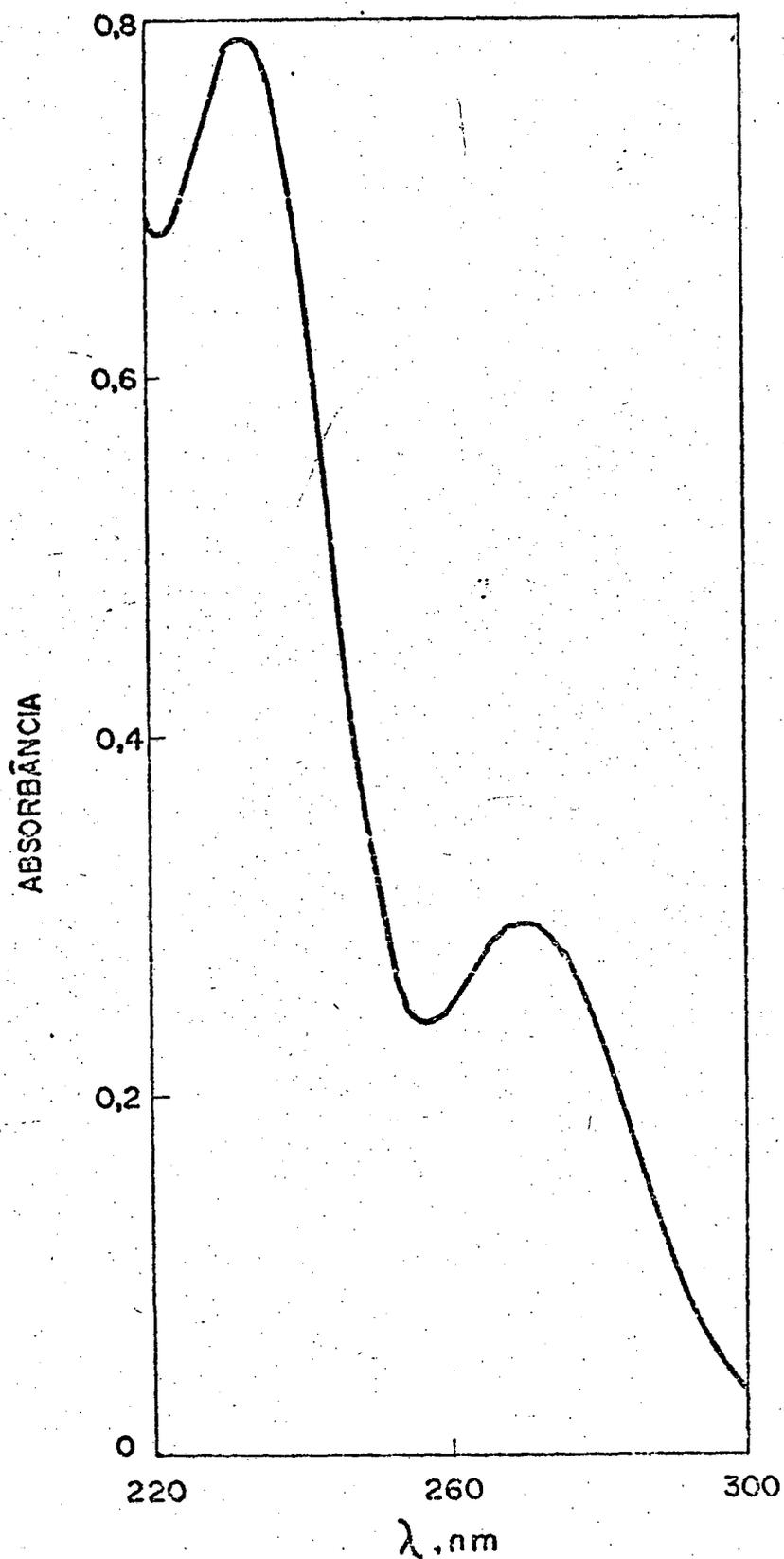


FIGURA 7 - Espectro no ultravioleta do etilenobisditiocarbamato de zinco em solução aquosa (HCl ~ 1M)

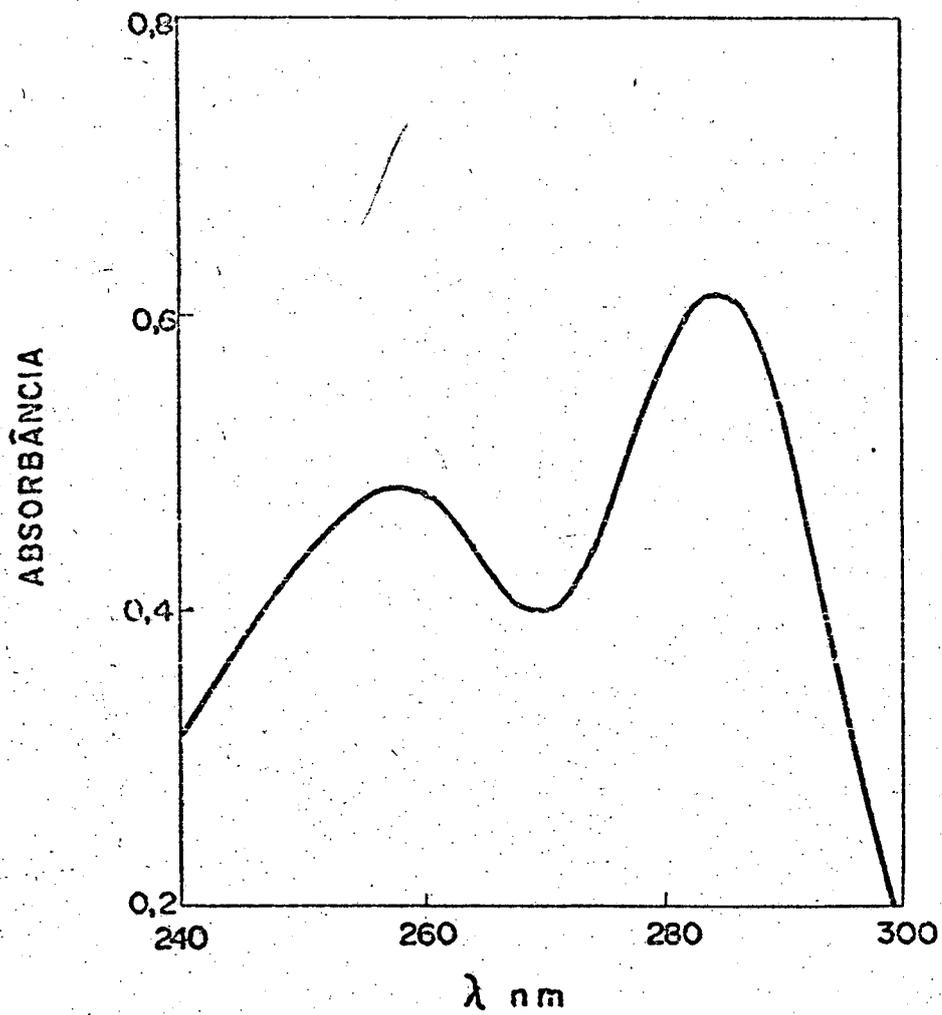


FIGURA 8 - Espectro no ultravioleta do N-etilditiocarbamato de sódio em solução aquosa

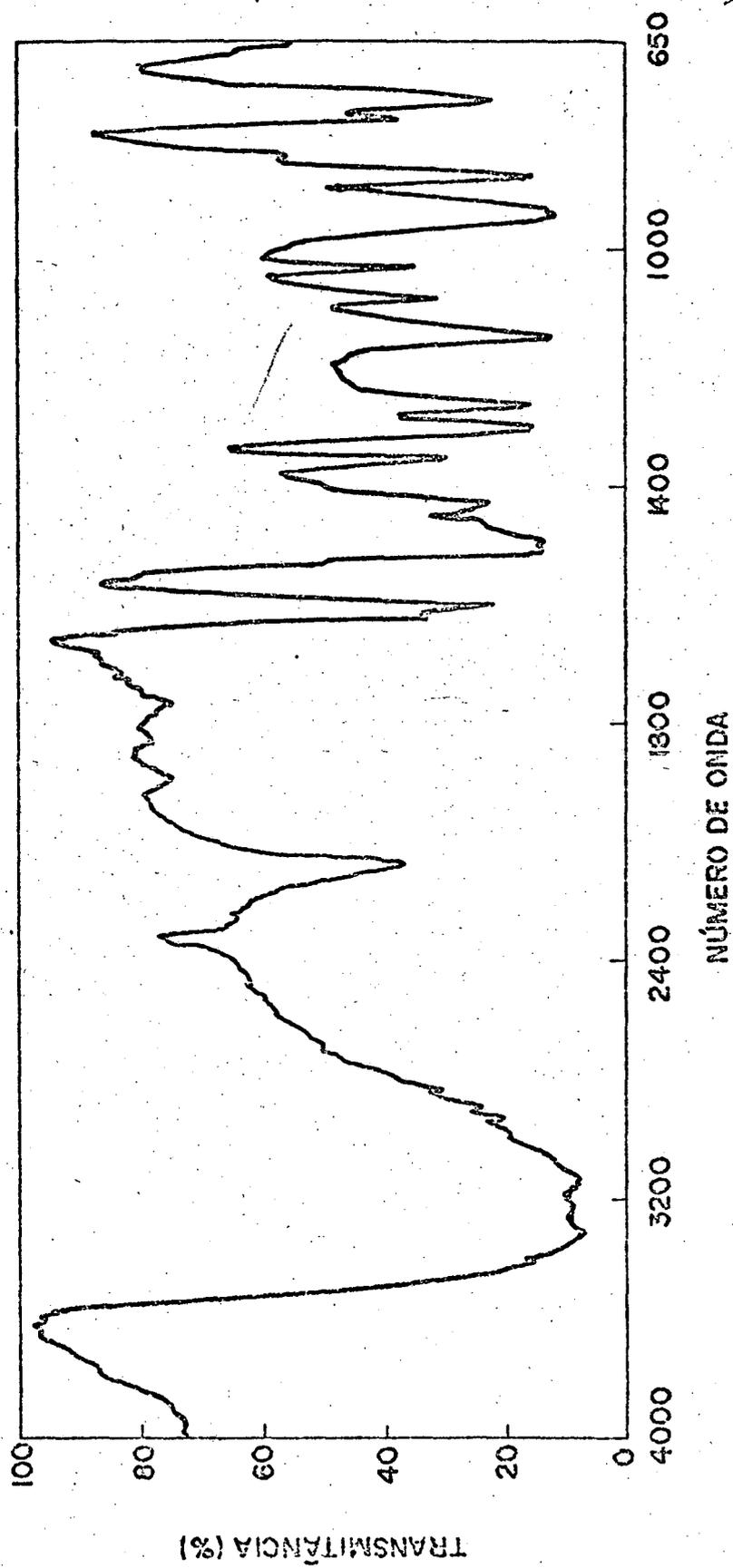


FIGURA 9 - Espectro no infravermelho do N-etilditiocarbamato de sódio.

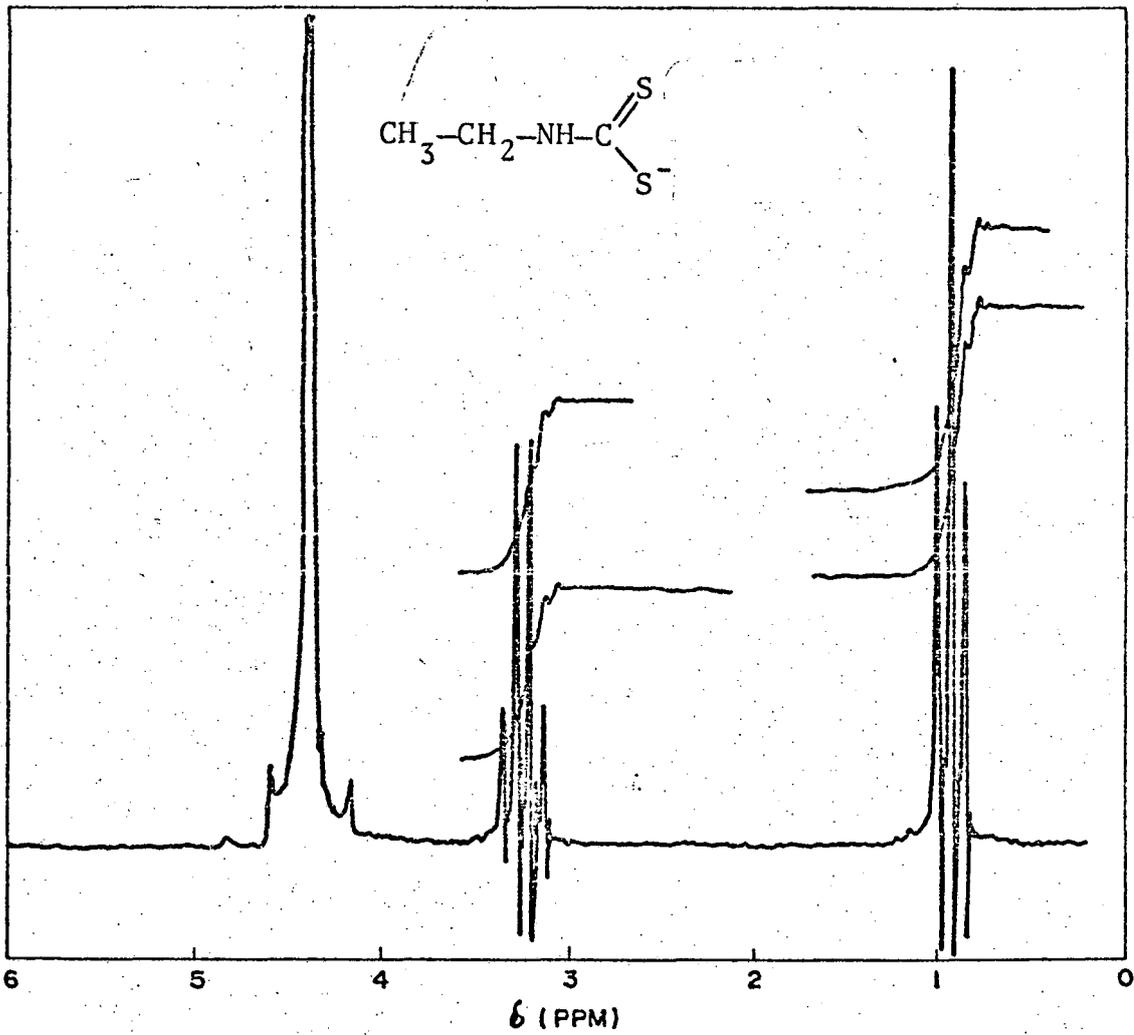


FIGURA 10 - Espectro de ressonância magnética nuclear do N-etil ditiocarbamato de sódio.

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

Verificou-se também o efeito da força iônica do meio utilizando-se soluções de NaCl de 1 a 4M.

As hidrólises apresentaram cinéticas de 1^a ordem, e os plotes de $\log (A-A_{\infty})$ contra tempo forneceram retas até mais de duas vidas médias, cuja inclinação nos dava os valores de k_{obs} (Figura 11).

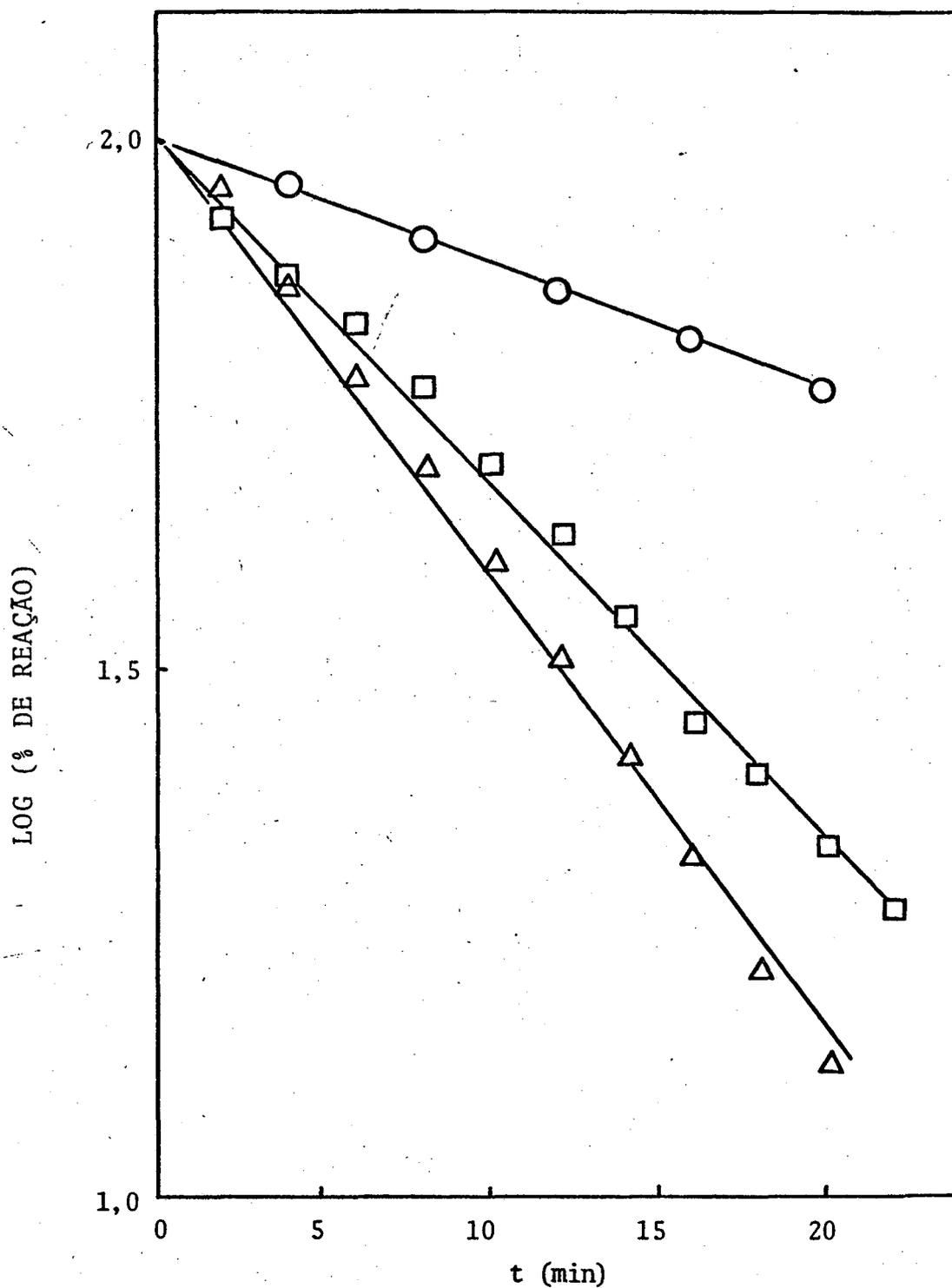


FIGURA 11 - Plotes de log da percentagem de reação versus tempo para a decomposição a 25°C de:

- N-etilditiocarbamato de sódio (HCl 1,0 M)
- △ Etilenobisditiocarbamato de sódio (HCl 1,1 M)
- Etilenobisditiocarbamato de zinco (HCl 0,92 M)

C A P Í T U L O I I I

RESULTADOS E DISCUSSÃO3.1 - Decomposição Ácida de Ditiocarbamatos

Inicialmente tentou-se estudar a hidrólise do propilen bisditiocarbamato de zinco, chamado também PROPINEB ou ANTRACOL (Bayer). Porém, as tentativas de purificação do produto comercial por cristalização foram negativas uma vez que não foi possível achar um solvente adequado. O composto é praticamente insolúvel em solventes apolares (hexano), polares (clorofórmio), próticos (água, álcool) e apróticos dipolares (dimetilsulfóxido). Análise de zinco por absorção atômica deram taxa maior que o conteúdo percentual esperado do produto puro, indicando que pelo menos parte das impurezas do produto comercial são sais de zinco.

A decomposição do produto comercial em meio alcalino (1M NaOH, 100°C), acontece com a formação de abundante precipitado branco, similarmente ao observado com tionocarbamatos.³⁴ A decomposição de ditiocarbamatos em meio básico é complexa, dependendo a constante de velocidade também da concentração inicial de substrato.^{37, 39} A vista dos resultados anteriores passou-se a sintetizar e estudar a decomposição em meio ácido do N-etilditiocarbamato de sódio, etilenobisditiocarbamato de sódio e etilenobisditiocarbamato de zinco ou ZINEB.

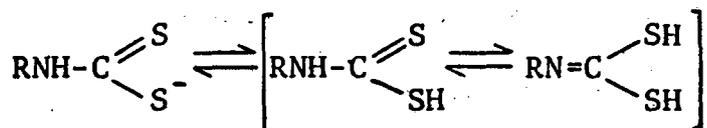
Pode-se considerar a zona de catálise ácida dividida em duas regiões. Uma moderadamente ácida que vai de pH zero a

quatro, e a outra altamente ácida que corresponde a $[H^+] > 1M$. Neste trabalho operou-se na faixa de pH 4 a 8M de HCl. As corridas foram efetuadas a 25,0°C, em meio de HCl e seguidas espectrofotometricamente a 270 nm, e constatou-se que as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem variam com a concentração de prótons.

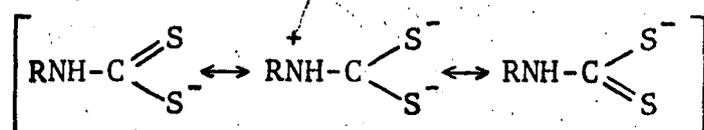
3.2 - Decomposição Ácida do N-etilditiocarbamato de Sódio

O N-etilditiocarbamato de sódio que se utilizou no presente trabalho foi sintetizado segundo os métodos convencionais descritos na literatura,^{1,8} tendo apresentado ponto de fusão 97-99°C que coincide com o descrito por Reid,² enquanto que o produto após secagem a vácuo em pistola refluxando cloreto de metileno apresentou ponto de fusão 176°C com decomposição. Este aumento do ponto de fusão deve-se provavelmente a perda de água de cristalização. Este composto apresenta no ultravioleta dois máximos de absorção, em meio aquoso neutro, a 255 e 283 nm. Os ditiocarbamatos em geral apresentam duas absorções máximas na região UV do espectro: uma banda de intensidade média com um máximo de absorção entre 275 e 296 nm, que é atribuída a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ no grupo N-C=S,^{3,5} e outra também de intensidade média com um máximo de absorção entre 240 e 260 nm que é atribuída a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ no grupo S-C=S.^{3,5} Foram estudados os efeitos dos meios ácido e básico sobre os espectros UV dos ditiocarbamatos.^{3,5,3,6} Com relação aos estudos feitos para o hexametilenditiocarbamato de sódio, piperidinaditiocarbamato de sódio e pirrolidinaditiocarbamato de sódio,^{3,5} constatou-se que não ocorre deslocamento do espectro a pH > 5. Entretanto, entre pH 2,1 e 5 foi observada uma importante variação, o que es

tá ilustrado na Figura 12. A variação da absorção máxima do espectro a pH 2,1, foi atribuído ao decréscimo da ressonância na molécula devido a protonação⁴² e formação da forma ácida:

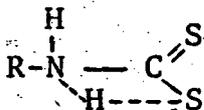


As propriedades ácidas anômalas dos ditiocarbamatos são devidas ao alto grau de ressonância do ânion ditiocarbamato³⁸



e que o átomo de enxofre do ditiocarbamato monobásico protona em torno do pH 3. A conjugação que se estende no sistema

$\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=S} \\ \text{S} \end{array}$ do ditiocarbamato é reduzido essencialmente ao grupo $\text{C}=\text{S}$ na forma ácida, pela formação de uma ponte de hidrogênio intramolecular entre os átomos de enxofre e nitrogênio após a protonação^{38,39}



Os mecanismos da decomposição alcalina e ácida de ditiocarbamatos sob condições variadas têm sido objeto de investigação atualmente.³⁷⁻⁴¹ A cinética da decomposição de ácidos ditiocarbâmicos N-monossustituídos às correspondentes aminas e CS_2 foram investigadas em várias regiões de concentrações ácidas (pH 5 a H_0-5) e seguidas espectrofotometricamente em meio de HCl a $\lambda=270$ nm. As constantes de velocidades experimentais crescem inicialmente com o aumento da concentração ácida até aproximadamente pH 1, passando por um máximo, decrescendo em seguida, conforme se pode observar ao analisar o perfil da decomposição ácida do N-metilditiocarbamato de sódio a distintas concentra

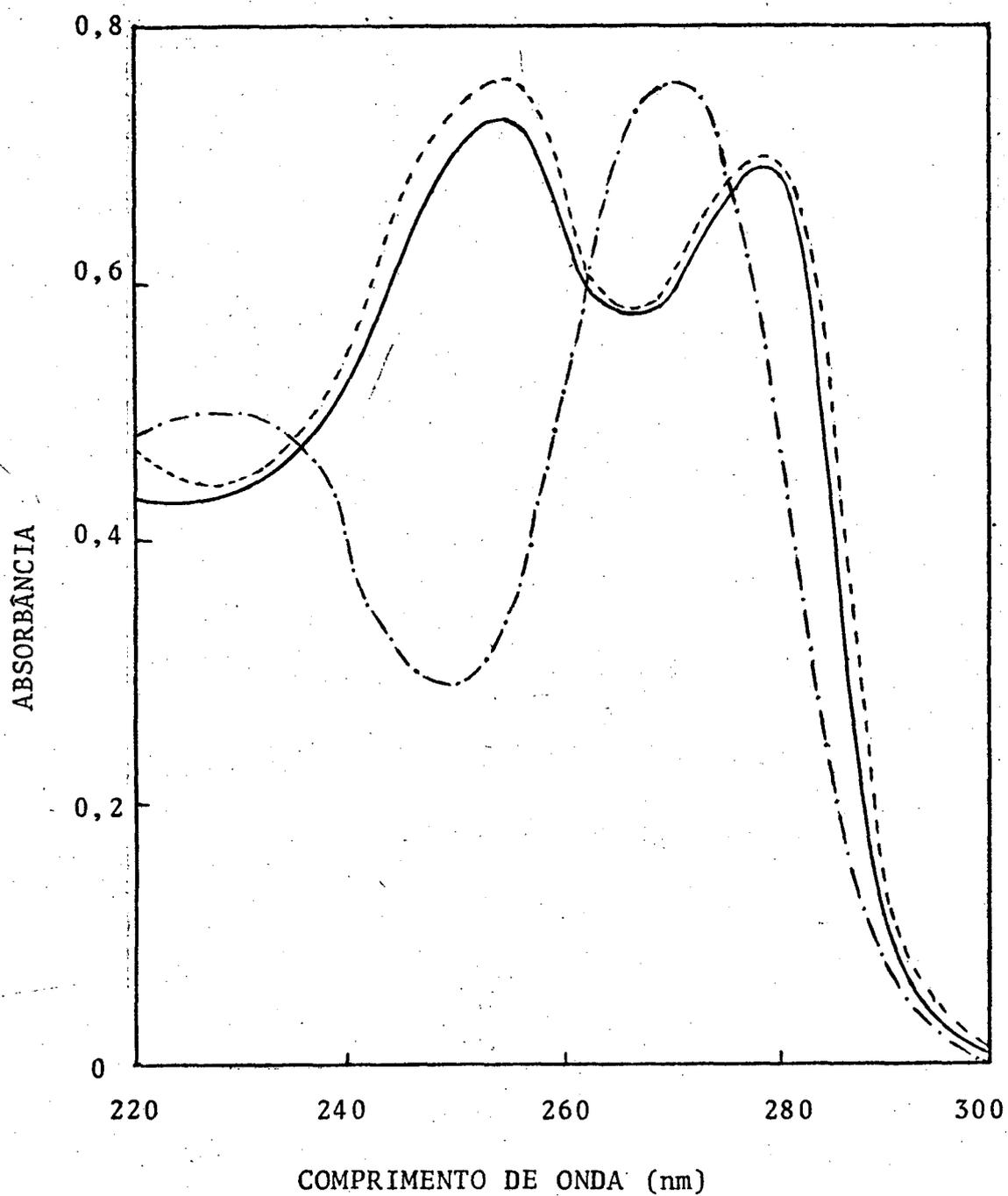
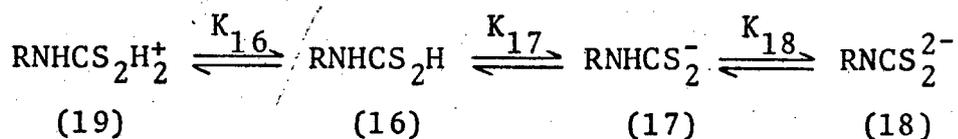


FIGURA 12: Espectro no ultravioleta do piridinaditio-carbamato de sódio a diferentes pHs.

$t = 25^{\circ}\text{C}$. - - - - pH = 5,80; ——— pH = 4,22; -.-.-.- pH = 2,10.

ções de prótons, a 25°C (Figura 13).⁴⁰ Neste trabalho, em condições similares procedeu-se a hidrólise do N-etilditiocarbamato de sódio, e plotou-se $\log k_{obs}$ versus H_0 , pH e obteve-se um gráfico semelhante (Figura 14).

As diferentes espécies de ditiocarbamatos N-monossubstituídos que existem em solução, dependendo da concentração de prótons, são as seguintes:



Os valores das constantes de dissociação ácida expressas como $pK_{(16)}$, $pK_{(17)}$ e $pK_{(18)}$ para o N-etilditiocarbamato de sódio, a 25°C, são respectivamente:³⁶ -4,1, 3,05 e 17,6.

Os produtos que vão se formar na decomposição de ácidos ditiocarbâmicos dependem do equilíbrio entre suas possíveis formas. A presença das espécies (16) e (17) foi verificada a partir de estudos espectroscópicos e cinéticos.³⁷⁻³⁹ A forma ácida do ditiocarbamato (16) pode ser ainda protonada uma vez que tem os dois sítios potenciais para protonação, que são os átomos de enxofre e nitrogênio, semelhante às amidas e tioamidas. Outro equilíbrio pode existir entre a forma aniônica (17) e sua base conjugada (18).

Assim podemos traçar um esquema geral de dissociação e reação dos ácidos ditiocarbâmicos N-monossubstituídos.^{36, 40} (Esquema I).

Sabe-se, através do estudo da decomposição de ditiocarbamatos em soluções de ácidos e bases fortes,³⁶ que os ácidos ditiocarbâmicos N-monossubstituídos se decompõem de três modos diferentes (Esquema I, Reações 16, 17 e 18).

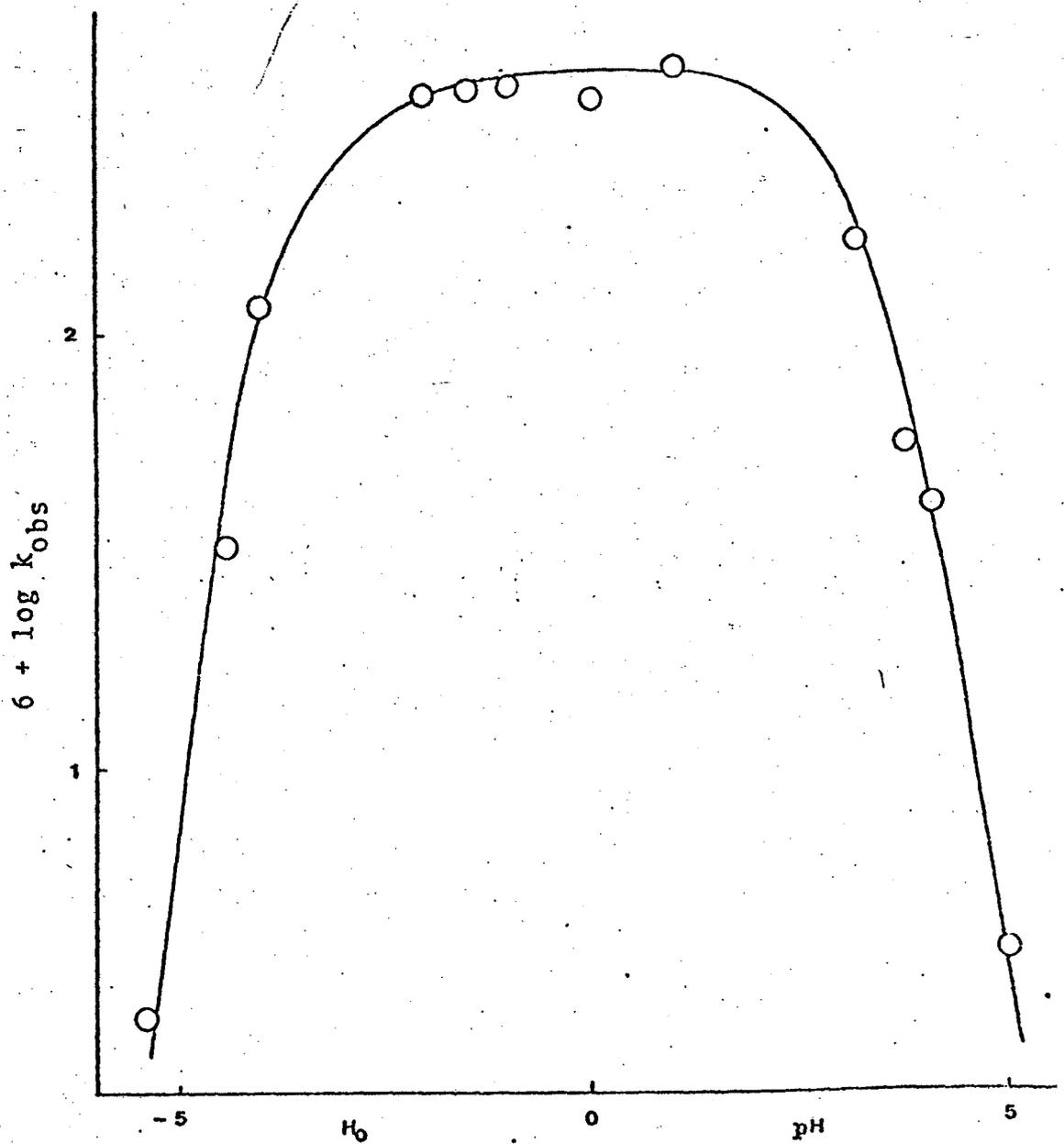


FIGURA 13 - Perfil da velocidade de decomposição do N-metildi-diocarbamato de sódio, em meio ácido (H_2SO_4), a $25^\circ C$

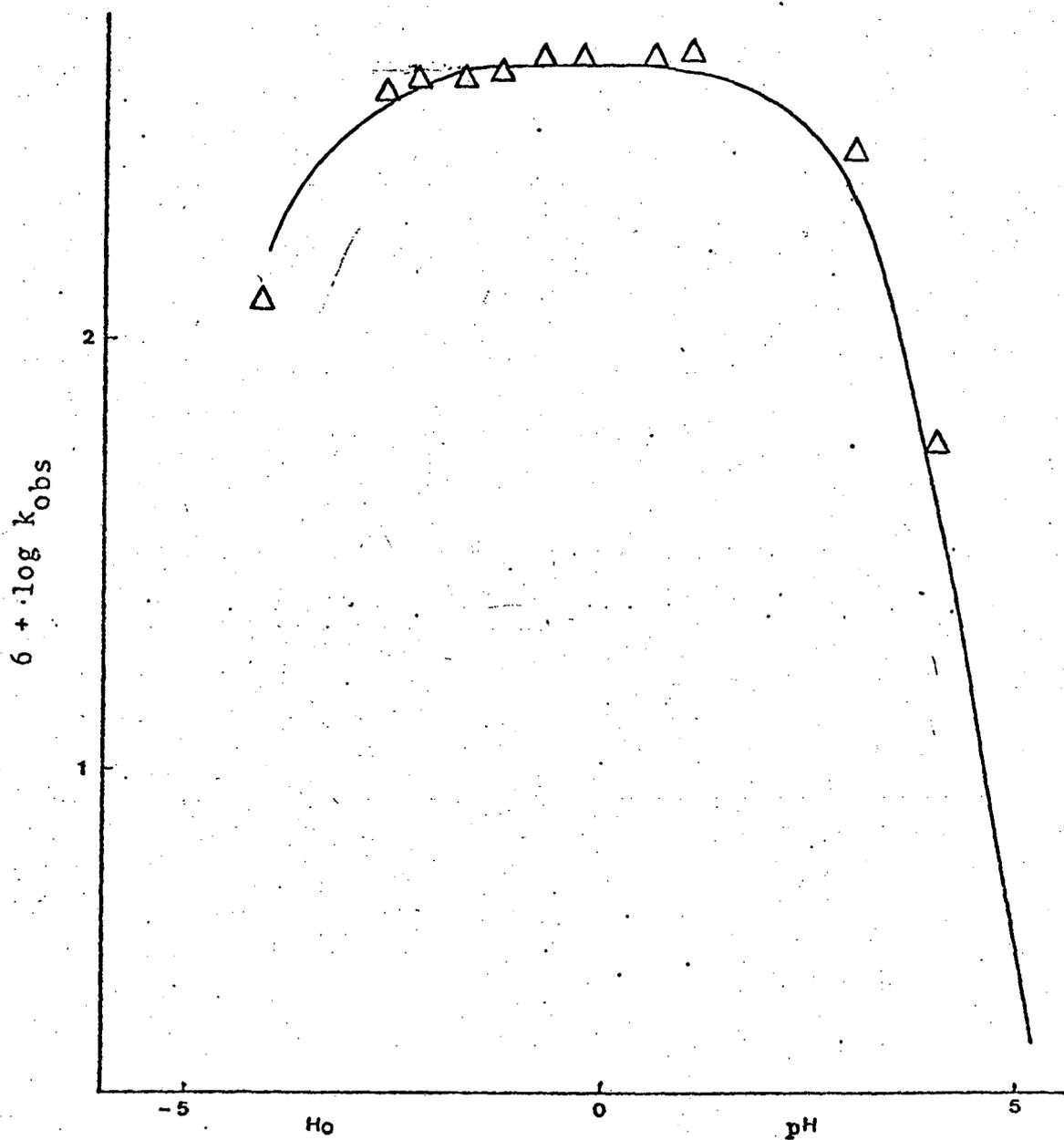


FIGURA 14 - Perfil da velocidade de decomposição do N-etil ditiocarbamato de sódio, em meio ácido (HCl), a 25° C. A linha cheia representa a curva calculada. Δ Pontos experimentais.

T A B E L A V

Decomposição ácida do N-etilditiocarbamato de sódio a 25°C.

HCl ^a , M	pH	H _o	10 ⁴ k _{obs} , s ⁻¹	6 + log k _{obs}
10 ⁻⁴	4 ^b		0,56	1,74
10 ⁻⁴	4 ^c		0,59	1,77
10 ⁻³	3 ^d		2,44	2,39
10 ⁻³	3 ^e		2,93	2,46
10 ⁻²	2		4,08	2,61
10 ⁻¹	1		4,79	2,68
0,23	0,64		4,51	2,65
0,51	0,29		4,70	2,67
1,15		-0,28	4,60	2,66
2,17		-0,74	4,61	2,66
3,60		-1,26	4,22	2,62
5,00		-1,76	4,12	2,61
5,60		-1,98	4,22	2,62
6,40		-2,26	4,03	2,61
7,40		-2,62	7,40	2,58
12,00		-4,24	1,21	2,10

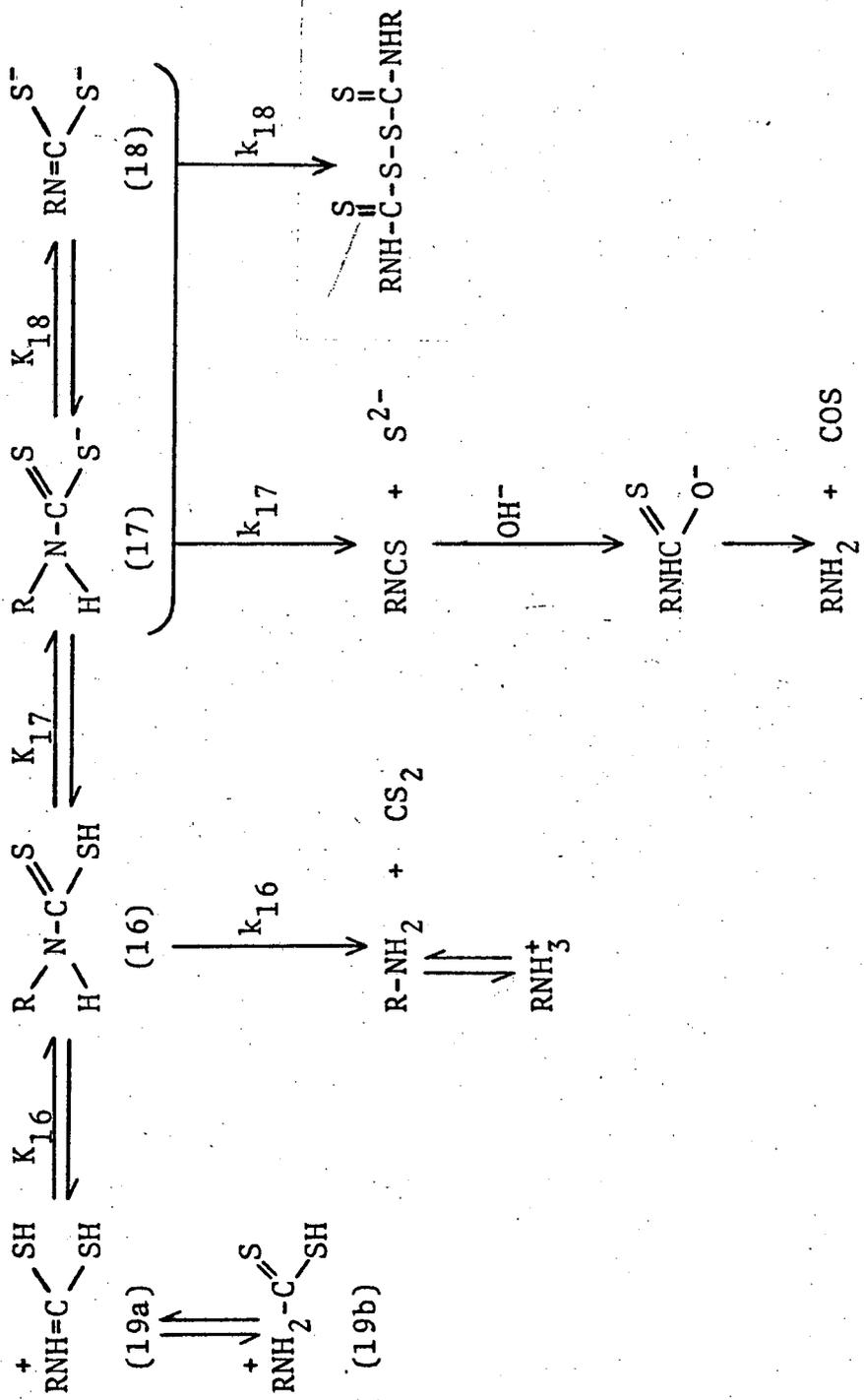
a. A concentração de HCl inferior a 10⁻³ foi obtida potenciometricamente e as concentrações maiores foram calculadas por titulação.

b. Tampão acetato 5 x 10⁻² M.

c. Tampão acetato 1 x 10⁻¹ M.

d. Tampão formiato 5 x 10⁻² M.

e. Tampão formiato 1 x 10⁻¹ M.



ESQUEMA I: Dissociação e decomposição dos ácidos ditiocarbâmicos N-monossustituídos.

A reação (16) é a decomposição a correspondente amina e dissulfeto de carbono,^{3,7-3,9, 3,5, 4,2} em soluções ácidas via forma ácida do ditiocarbamato, seguida por uma subsequente protonação da amina formando seu ácido conjugado. As reações (17) e (18) ocorrem em soluções alcalinas. A reação (17) implica na formação de um intermediário isotiocianato^{4,1} que é muito reativo e neste meio transforma-se em amina e sulfeto de carbonila (COS). Esta reação é muito importante, e é utilizada na detecção de aminas primárias (teste de Hofmann). Do ponto de vista mecanístico esta reação fornece importantes métodos de preparação de muitos compostos, inclusive tiouréias.^{1,9}

Quando a reação se processa a pH 10-14 a constante de velocidade se desvia da cinética de 1.^a ordem a medida que a reação prossegue,^{4,1} e a velocidade decresce com o crescimento da concentração inicial de substrato ($>5 \times 10^{-5}$ M). Isto deve ser causado pela reação reversa do isotiocianato com o íon bissulfeto produzido no decurso da reação. A adição de íon bissulfeto (SH⁻) no meio reacional também retarda a velocidade de decomposição de (17).^{4,1}

A reação (18) conduz a formação de dissulfetos de tiouramas.^{3,7, 4,1} A velocidade desta reação é dependente do conteúdo de oxigênio da solução.^{3,7} Conclui-se disto que a reação em meio básico é primariamente um processo de oxidação.

Os estudos sobre decomposição de ditiocarbamatos, apesar do progresso de ultimamente, são insatisfatórios, uma vez que não se tem efetuado estudos sobre catálise geral, nem sobre análise dos produtos que se formam durante a decomposição. A verificação de um possível efeito isotópico também não foi ainda feito, o que seria de grande valia para melhor elucidar a estrutura do estado de transição.

Foram determinados os valores de pK_{16} para os ditiocarbamatos N-monossustituídos com substituintes alquílicos e arílicos;^{3,6} tendo-se constatado que os mesmos decrescem com o decréscimo do caráter doador de elétrons dos N-substituintes. O valor do pK_{16} para o N-fenilditiocarbamato de sódio não foi possível determinar devido a sua rápida decomposição em meio ácido. Isto denota a menor estabilidade dos N-aril derivados em relação aos N-alquil. Estudos realizados^{4,0} com o intuito de elucidar a etapa determinante da reação de decomposição demonstram que existe uma relação entre $\log k$, pK e pK_N das aminas correspondentes. A relação entre k e pK_N é dada^{4,0} por:

$$\log k = -0,37 pK_N + 2,30$$

Portanto, quanto maior o pK_N menor será $\log k$ e mais lenta a reação. Donde se conclui que quanto mais básica a amina, mais lenta a velocidade da reação. Comparando os pK_N da etilamina ($pK_N = 10,7$) e fenilamina ($pK_N = 4,6$) podemos entender porque a velocidade de decomposição do ditiocarbamato com substituinte fenil é mais rápida. Estas relações indicam que o estado de transição é atingido mais cedo nas coordenadas de reação quanto menos básica é a amina,^{4,3} e de acordo com o postulado de Hammond^{4,4} a reação será mais rápida.

Um assunto importante é saber se no estado de transição ocorre a transferência de próton do grupo -SH para o átomo N, e se simultaneamente (ou não) ocorre a fissão da ligação N-C.

No caso da decomposição em meio ácido, o ponto importante é a clivagem da ligação N-C. Na reação inversa, a formação

do ácido ditiocarbâmico deve iniciar-se pelo ataque do par eletrônico livre do átomo de nitrogênio da amina sobre o átomo de carbono do CS_2 , atuando como um ácido de Lewis para formar a ligação N-C, juntamente com a transferência do próton do nitrogênio para o enxofre.⁴⁰ O princípio da reversibilidade microscópica prescreve que na reação inversa o próton do ácido ditiocarbâmico deve ser transferido do enxofre ao nitrogênio com consequente ruptura da ligação N-C. A transferência do próton será favorecida pelo aumento da basicidade do átomo de nitrogênio a medida em que a ligação N-C vai se alongando atingindo a distância crítica no estado de transição (20).



Comparemos primeiramente o comportamento cinético do N-etilditiocarbamato de sódio com respeito a outros ditiocarbamatos monossustituídos quando foi submetido a decomposição em meio de HCl, a 25°C. (Figura 13). Considerando que na faixa de acidez usada existem em solução as espécies 19, 16 e 17 (Esquema I), que chamaremos de AH_2 , AH e A , respectivamente, a concentração total de substrato A_T , no tempo t , será

$$(\text{AH}_2) + (\text{AH}) + (\text{A}) = (\text{A}_T) \quad (21)$$

O esquema cinético conduz à equação (22).

$$- \frac{d(\text{AH})}{dt} = k(\text{AH}) \quad (22)$$

Introduzindo as constantes de equilíbrio K_{16} e K_{17} em (21) chega-se a (23).

$$\frac{a_H + K_{16}}{K_{16}} (AH) + \frac{K_{17}}{a_H} (AH) = (A_T) \quad (23)$$

$$\left(\frac{a_H + K_{16}}{K_{16}} + \frac{K_{17}}{a_H} \right) (AH) = (A_T)$$

$$\left(1 + \frac{a_H}{K_{16}} + \frac{K_{17}}{a_H} \right) (AH) = (A_T)$$

$$1 + \frac{a_H}{K_{16}} + \frac{K_{17}}{a_H} = f$$

$$f(AH) = (A_T) \quad (24)$$

$$f \frac{d(AH)}{dt} = \frac{d(A_T)}{dt} \quad (25)$$

Aplicando o balanço material tem-se que:

$$(AH_2) + (AH) + (A) + (RNH_2) = (A_0)$$

$$(A_T) + (RNH_2) = (A_0) \quad (26)$$

$$\frac{d(RNH_2)}{dt} = - \frac{d(A_T)}{dt} = -f \frac{d(AH)}{dt} = f k(AH)$$

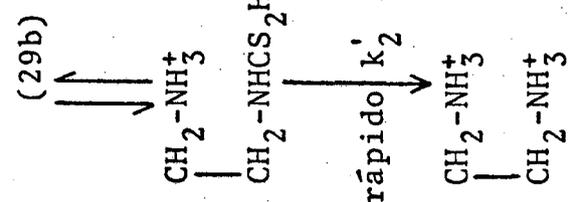
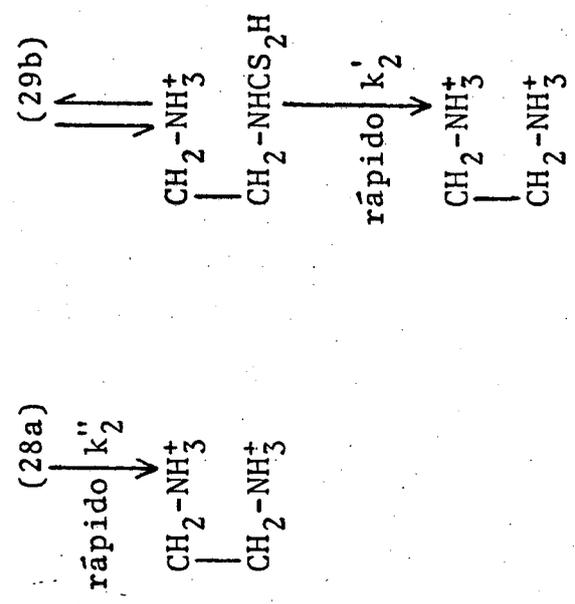
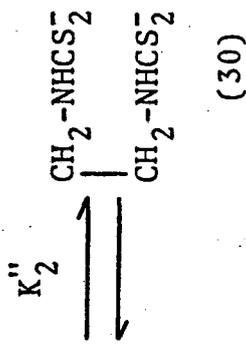
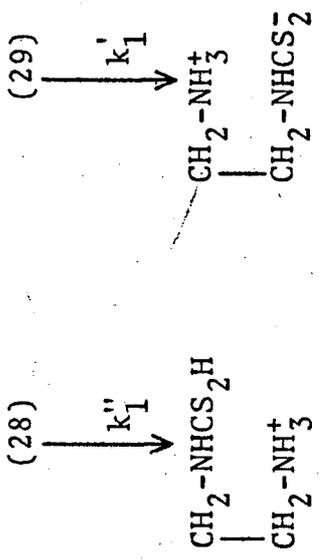
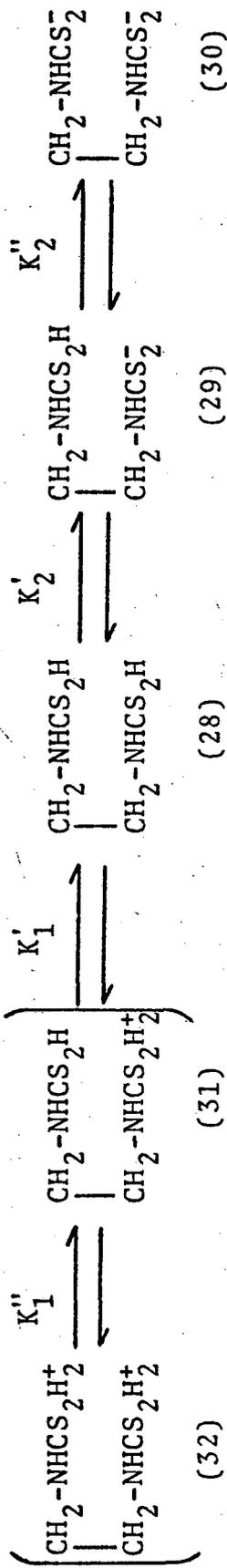
Desta forma podemos expressar k_{obs} em função de k , das constantes de dissociação K_{16} e K_{17} e da concentração de prótons(27).

$$k_{\text{obs}} = \frac{k}{1 + \frac{a_{\text{H}}}{K_{16}} + \frac{K_{17}}{a_{\text{H}}}} \quad (27)$$

Como k_{obs} nós temos determinada e conhecemos³⁶ os valores de pK_{16} (-4,1) e de pK_{17} (3,05), e k é igual ao valor médio no platô ($k = 4,31 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), a partir destes dados podemos calcular um perfil de pH da velocidade de decomposição em meio ácido para o N-etilditiocarbamato de sódio (Figura 14), o qual está perfeitamente de acordo com o esquema de decomposição proposto (Esquema I). A $\text{pH} < 1$ não têm grande significado os termos a_{H}/K_{16} e K_{17}/a_{H} . A altas concentrações de ácido ($\text{H}_0 < -3$) quando inicia-se a formação de espécies não reativas (19), a_{H}/K_{16} passa a ser o termo importante, e a $\text{pH} > 1$, onde k_{obs} decresce rapidamente, o termo K_{17}/a_{H} é dominante. Comparativamente com o N-metilditiocarbamato de sódio⁴², a 25°C, $k = 4,16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ é muito similar, como era de se esperar, ao valor obtido para seu homólogo N-etilditiocarbamato.

3.3 - Decomposição Ácida do Etilenobisditiocarbamato de Sódio.

Analisaremos a seguir a decomposição ácida do etilenobisditiocarbamato de sódio. Baseados no estudo da decomposição dos ditiocarbamatos N-monossustituídos, pode-se propor um esquema para a decomposição do etilenobisditiocarbamato de sódio (Esquema II). Neste esquema aparecem as possíveis espécies que devem existir em equilíbrio quando se aumenta a concentração de prótons, a partir da forma do diânion (30) do bisditiocarbamato.



ESQUEMA II - Dissociação e decomposição do etilenobisditiocarbamato de sódio.

O ânion dos ditiocarbamatos monossustituídos é decomposto a velocidades muito menores que seu ácido conjugado⁴¹, segundo vimos anteriormente quando se estudou a decomposição do N-etilditiocarbamato de sódio. Por este motivo para o caso do estudo da reação entre pH 4 a 8,7 M de HCl, assumiremos que o diânion (30) não é reativo. Por outro lado o ácido conjugado do ácido livre dos ditiocarbamatos monossustituídos (19) não é também reativo como se tem demonstrado⁴⁰. Qualquer que seja a estrutura deste ácido (19a ou 19b) significa que a força diretriz da reação de decomposição nasce do processo de protonação do nitrogênio e do desaparecimento da carga negativa sobre um dos enxofres (tiólico) e o aparecimento da dupla ligação carbono-enxofre. O outro acontecimento necessário para obter os produtos, é a ruptura do enlace carbono-nitrogênio. Estes processos podem ou não ser sincrônicos. Tratou-se de verificar se há catálise ácida geral, utilizando-se tampões a pH 4 e pH 3 (Tabela VI) e observamos a ausência da mesma. Pode-se dizer, então, que o processo catalítico é intramolecular e o processo de transferência de próton do enxofre para o nitrogênio deve ocorrer sincronicamente com a ruptura da ligação C - N. Considerando as reatividades relativas das espécies (19) e (16) do Esquema I, a espécie (31) deve ser menos reativa que (28). Como na faixa estudada foi atingido um máximo, sem aparecer ainda um decréscimo, assumiremos que os equilíbrios envolvidos neste estudo incluem as espécies (28), (29) e (30), as quais chamaremos de AH_2 , AH^- e A^- , respectivamente, e que somente (28) e (30) são reativas nas condições que assumimos, e que conduzem a produtos P. Derivando teremos:

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{d(AH_2)}{dt} - \frac{d(AH^-)}{dt} = k_1''(AH_2) + k_1'(AH^-) \quad (33)$$

Aplicando o balanço material e introduzindo

$$(AH_2) + (AH^-) + (A^-) + (P) = (A_0) \quad (34)$$

$$(AH_2) + (AH^-) + (A^-) = (A_T) \quad (35)$$

as constantes de equilíbrio K_2' e K_2'' podemos expressar k_{obs} como função dessas constantes, de k' e k'' e da concentração de prótons (36).

$$k_{obs} = \frac{k_1''}{1 + \frac{K_2'}{a_H} + \frac{K_2'K_2''}{a_H^2}} + \frac{k_1'}{1 + \frac{a_H}{K_2'} + \frac{K_2''}{a_H}} \quad (36)$$

As k_{obs} poderiam ser conseqüência de uma só espécie reativa, por exemplo, (29), mas a equação obtida neste caso teria a forma (37)

$$k_{obs} = \frac{k_{max}}{1 + \frac{K_2}{a_H}} \quad (37)$$

O pK_2 do equilíbrio que gera a espécie reativa deveria ser igual ao valor de pH no ponto em que $k_{obs} = \frac{1}{2} k_{max}$ (Curva ④ da Figura 14). Pode-se observar que esta equação não correlaciona os valores de k_{obs} e a_H adequadamente. Por isso, postulamos que existem pelo menos duas espécies reativas (28) e (29), o que corresponde a equação (36). A estimativa das constantes foi feita assumindo que na região de alta acidez o segundo termo de (36) é aproximadamente zero e $\frac{K_2'K_2''}{a_H^2} \ll \frac{K_2'}{a_H}$ adquirindo a equação a forma (38) onde

$$k_1'' = 1,91 \cdot 10^{-3} s^{-1} \text{ e } K_2' = 0,2 \text{ M.}$$

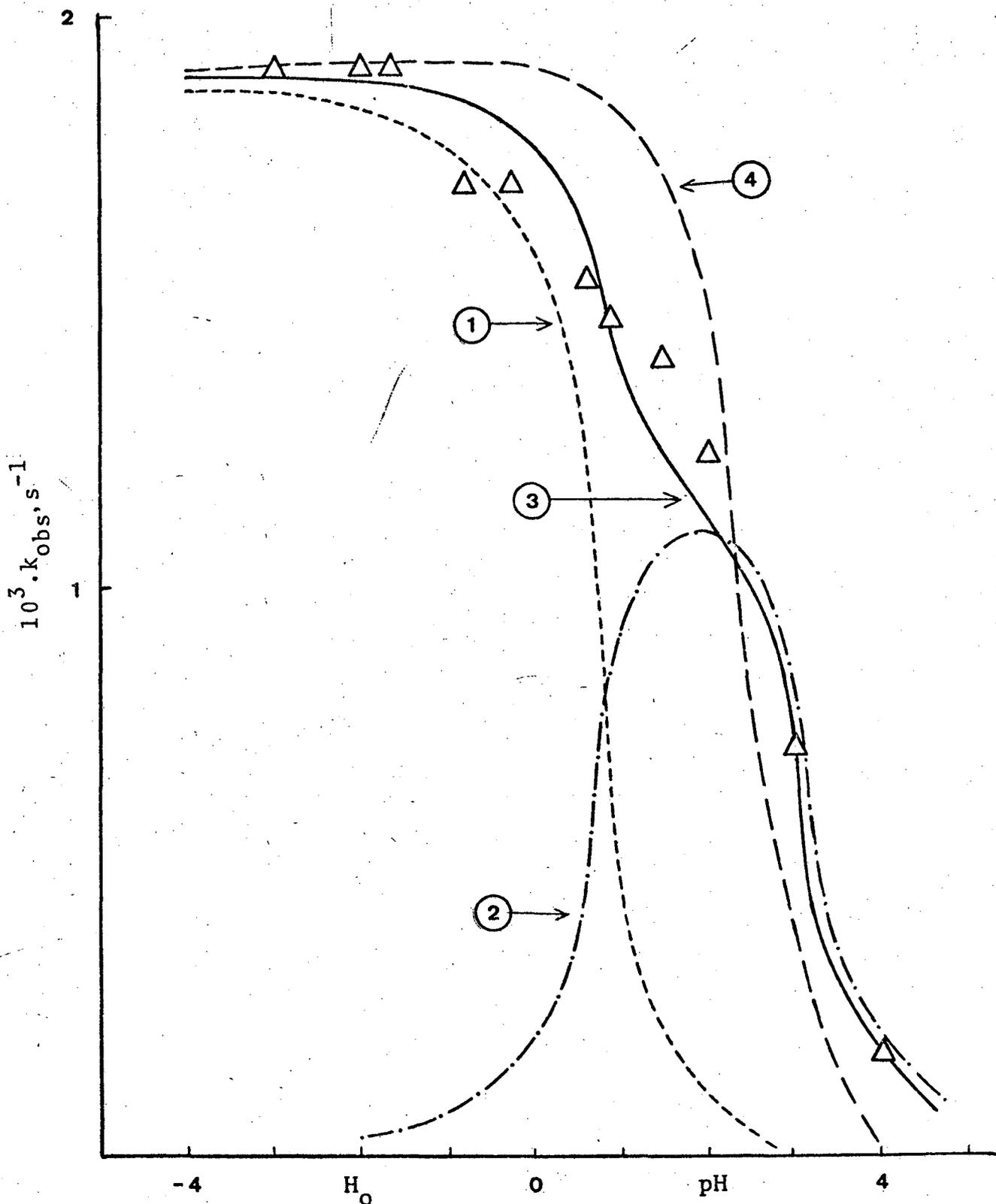


FIGURA 15 - Perfil da velocidade de decomposição do etileno bisditiocarbamato de sódio em meio ácido (HCl), a 25° C. As diferentes curvas foram calculadas como segue: Curva (1), eq. 38; Curva (2), eq. 39; Curva (3), eq. 36; Curva (4), eq. 37. Δ Pontos experimentais.

T A B E L A V I

Decomposição ácida do etilenobisditiocarbamato de sódio, a 25°C.

HCl, ^a M	pH	H _o	10 ³ k _{obs}
10 ⁻⁴	4 ^b		0,18
10 ⁻⁴	4 ^c		0,18
10 ⁻³	3 ^d		0,62
10 ⁻³	3 ^e		0,72
10 ⁻²	2		1,23
0,035	1,46		1,40
0,14	0,85		1,47
0,26	0,58		1,53
0,6		0,10	1,57
1,10		-0,26	1,70
2,30		-0,78	1,70
4,80		-1,69	1,91
5,60		-1,98	1,91
8,70		-3,08	1,91

- a. A concentração de HCl inferior a 10⁻³ foi obtida potenciometricamente e as concentrações maiores foram calculadas por titulação.
- b. Tampão acetato 5 x 10⁻² M.
- c. Tampão acetato 1 x 10⁻¹ M.
- d. Tampão formiato 5 x 10⁻² M.
- e. Tampão formiato 1 x 10⁻¹ M.

$$k_{\text{obs}} = k_1'' \left(\frac{1}{1 + \frac{K_2'}{a_H}} \right) \quad (38)$$

A curva calculada para esta situação é a curva (1) da Figura 14. A curva diferença (2) para a região de menor acidez da mesma Figura passa por um máximo. Considerando a equação (36), e assumindo que para esta região o primeiro termo é muito pequeno, a equação tomará a forma (39).

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1'}{1 + \frac{a_H}{K_2'} + \frac{K_2''}{a_H}} \quad (39)$$

A partir de (39) podemos estimar os valores de K_2'' e k_1' , uma vez que:

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_1'} + \frac{1}{K_2' k_1'} a_H + \frac{K_2''}{k_1' a_H} \quad (40)$$

e

$$\frac{d(1/k_{\text{obs}})_{\text{min}}}{da_H} = \frac{1}{K_2' k_1'} - \frac{K_2''}{k_1' a_H^2} = 0 \quad (41)$$

$$\text{Portanto, } K_2'' = \frac{a_{H\text{max}}^2}{K_2'} \quad (42)$$

$$K_2'' = 5 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (43)$$

Levando K_2'' em (39) teremos

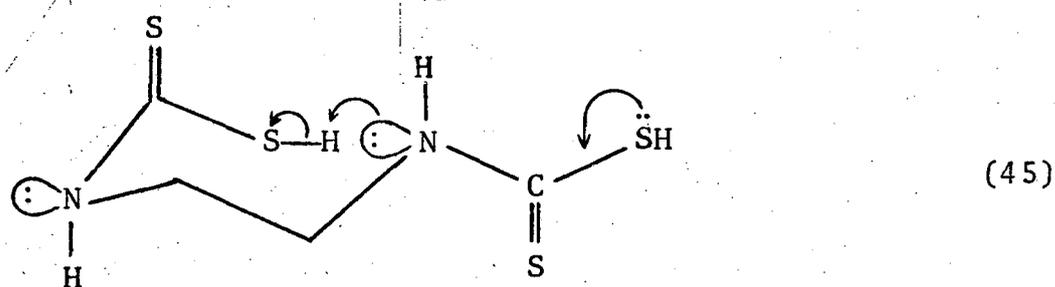
$$k_1' = 1,21 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (44)$$

Com estes valores foi traçada a curva completa (3) na Figura 14.

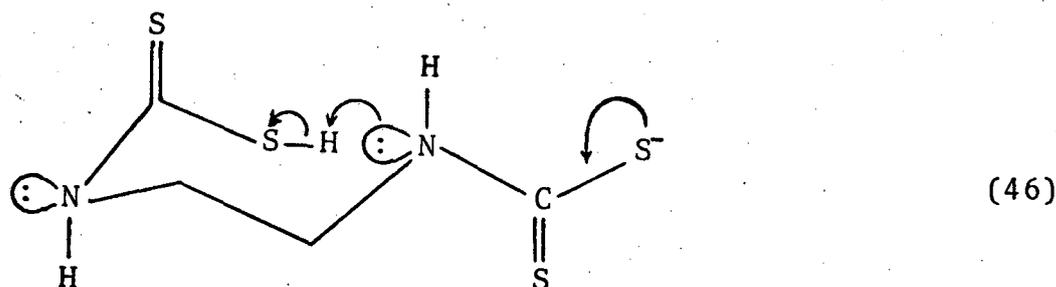
A decomposição dos bisditiocarbamatos deve acontecer através de dois processos consecutivos. O fato da cinética acontecer como de primeira ordem (Figura 11) indica que a saída do segundo grupo (28a) é mais rápida do que a saída do primeiro, provavelmente pela catálise do grupo amônio. A cinética foi acompanhada pelo desaparecimento do ditiocarbamato e não temos evidências de que a velocidade de aparecimento de sulfeto de carbono seja de igual valor. Os espectros do N-etilditiocarbamato e do etilenobisditiocarbamato de sódio são similares (Figuras 2 e 8) sendo que as absorptividades do homólogo dissubstituído são maiores, e portanto, as medidas cinéticas efetuadas não poderiam distinguir entre as espécies (28) e (28a) ou (24) e (24a) se os espectros dos grupos ditiocarbamatos foram aleatórios, mas não apresentariam uma cinética de primeira ordem, conforme foi observada. Assim o Esquema II é válido e os valores das constantes de decomposição calculados indicam uma pequena catálise intramolecular.

Os valores calculados para $pK'_2 = 3,3$ da espécie (29) e $pK'_2 = 0,70$ para a espécie (28) são razoáveis considerando que para o N-etilditiocarbamato de sódio a espécie homóloga (16) (Esquema I) apresenta um $pK_a = 3,05$.³⁶ A correção estatística para o ácido bis-derivado (28) prediz um pK_a menor. Como comparação, a dissociação do ácido oxálico acontece com $pK_1 = 1,27$ e $pK_2 = 4,26$ enquanto que o ácido fórmico tem um $pK_a = 3,75$.⁵ Como consequência do mecanismo proposto, pode-se observar que, quando se compara as velocidades de decomposição de um alquilenobisditiocarbamato, temos que considerar as constantes independentes do pH para cada um.

No N-etilditiocarbamato de sódio a decomposição acontece através da forma ácida (16) com uma constante de primeira ordem igual a $4,31 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. O etilenobisditiocarbamato de sódio, segundo temos proposto, decompõe-se por uma espécie ácida similar (28) com uma constante de velocidade de $19,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, ou seja, umas cinco vezes mais rápido. Ainda considerando a existência de dois grupos ditiocarbamatos, este fator sugere que existe uma pequena catálise intramolecular que poderia ser causada pela transferência de um próton de um grupo ditiocarbâmico para o nitrogênio do outro grupo (45)



Este processo seria um pouco mais efetivo no caso do monoânion (29), onde a carga efetiva do enxofre atuaria como uma força diretriz mais eficiente (46), sendo que desta vez somente um grupo pode catalisar a saída.



O efeito salino no N-etilditiocarbamato de sódio é praticamente nulo (Figura 15), o que coincide com mecanismo de transferência intramolecular do próton tiólico para o nitrogênio, sem

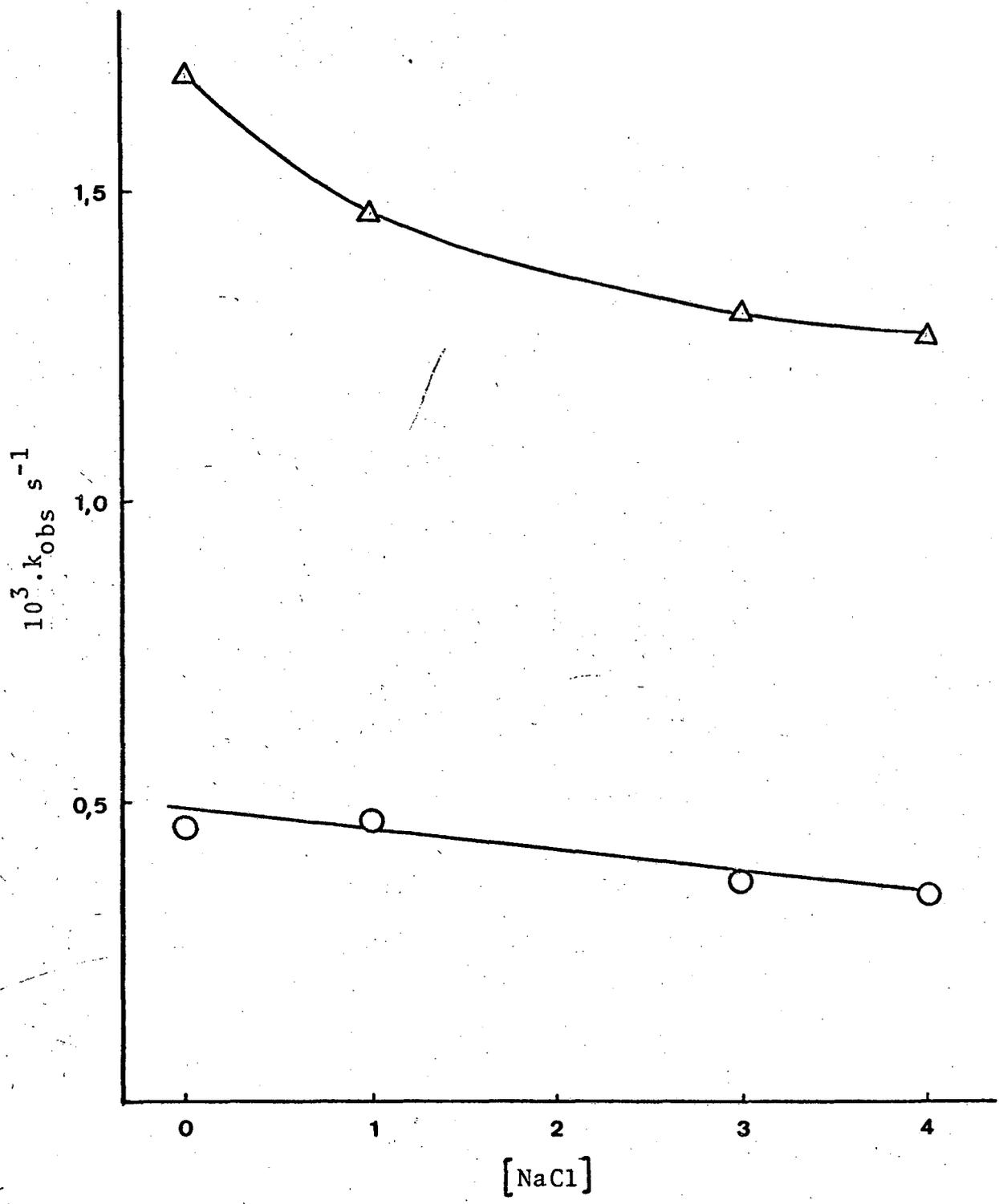


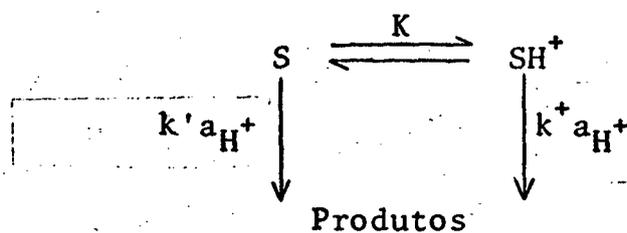
FIGURA 16 - Efeito salino sobre a velocidade de decomposição do N-etilditiocarbamato de sódio (O) e etilenobis-ditiocarbamato de sódio (Δ) em HCl 1 M.

um desenvolvimento de cargas no estado de transição. Porém, o efeito do decréscimo detectado para k_{obs} a 1M HCl para o etilenobisditiocarbamato é conseqüente com a participação de uma forma ionizada, como é o monoânion (29) em relação a um estado de transição com dispersão de carga (46)³⁰.

3.4 - Decomposição ácida do etilenobisditiocarbamato de zinco.

Os valores das constantes de velocidades obtidas para o etilenobisditiocarbamato de zinco (ZINEB) são da ordem de magnitude que do correspondente sal sódico, porém, o perfil de pH na mesma faixa é bastante diferente (Figura 16). Pode-se observar que existem duas regiões perfeitamente distinguíveis: uma entre pH 2-4 e a outra que se prolonga na faixa de alta acidez. Assim, a hipótese mais simples deve assumir duas espécies reativas em equilíbrio. Uma delas deve desaparecer quase completamente em torno do pH 2 e ao mesmo tempo ambas apresentam catálise ácida específica.

O esquema cinético (Esquema III) conduz à equação (47), onde



ESQUEMA III

$$\frac{dP}{dt} = k' a_{H^+} (S) + k^+ a_{H^+} (SH^+) \quad (47)$$

introduzindo as constantes de equilíbrio K, pode-se chegar a (48).

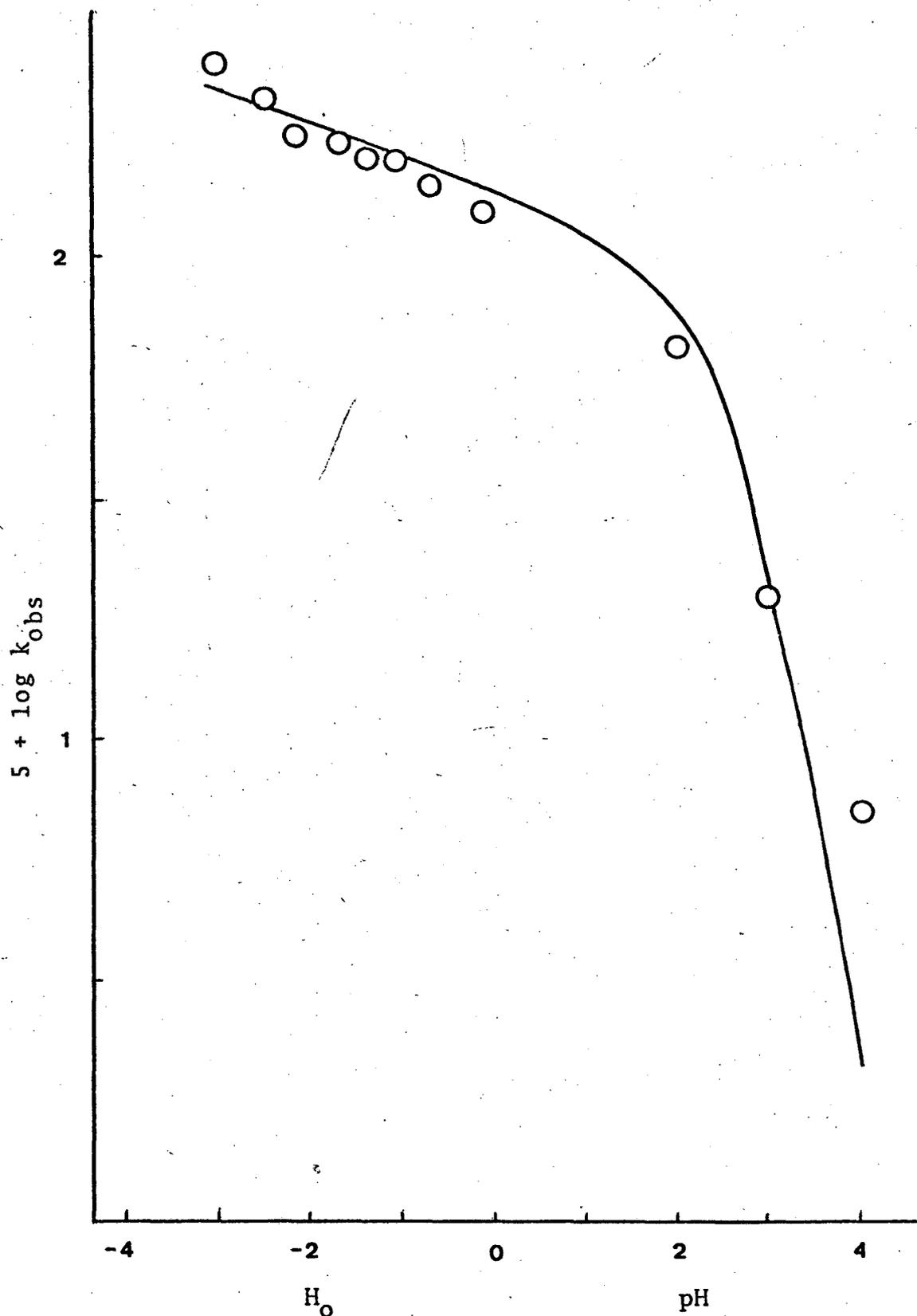


FIGURA 17 - Perfil da velocidade de decomposição do etile nobisditiocarbamato de zinco, em meio ácido (HCl), a 25° C. ○ Pontos experimentais.

T A B E L A V I I

Decomposição ácida do etilenobisditiocarbamato de zinco a 25°C.

HCl ^a , M	pH	H ₀	10 ³ k _{obs} , s ⁻¹	5 + log k _{obs}
10 ⁻⁴	4		0,07	0,85
10 ⁻³	3		0,20	1,30
10 ⁻²	2		0,66	1,82
0,92		-0,15	1,22	2,09
2,03		-0,68	1,40	2,15
3,10		-1,08	1,57	2,20
4,05		-1,42	1,62	2,21
4,90		-1,72	1,75	2,24
5,20		-1,84	1,77	2,25
7,10		-2,50	2,12	2,33
8,60		-3,04	2,53	2,40

a. A concentração de HCl inferior a 10⁻³ foi obtida potencio-
metricamente e as concentrações maiores foram calculadas
por titulação.

$$\frac{dP}{dt} = k' a_{H^+} \cdot \left(\frac{K}{K + a_{H^+}} \right) (S_T) + k^+ a_{H^+} \cdot \left(\frac{a_{H^+}}{K + a_{H^+}} \right) (S_T) \quad (48)$$

onde S_T é a concentração total substrato ou no tempo t . Considerando a concentração total inicial como S_0 temos que

$$(S_0) = (S) + (SH^+) + P$$

$$(S_0) - (S_T) = P \quad (49)$$

$$-\frac{d(S_T)}{dt} = \frac{dP}{dt}$$

Portanto, podemos expressar k_{obs} em função das constantes k' e k^+ , das constantes de dissociação K e da concentração de prótons (50).

$$k_{obs} = \frac{k'K a_{H^+} + k^+ a_{H^+}^2}{K + a_{H^+}} \quad (50)$$

As constantes foram estimadas de acordo com as seguintes considerações. Quando $a_{H^+} \gg K$, o plote de k_{obs} versus a_{H^+}

$$k_{obs} = k'K + k^+ a_{H^+} \quad (51)$$

permitiu calcular $k'K = 1,15 \times 10^{-3}$ e $k^+ = 1,20 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Na faixa de pH 2-4, $K \gg a_{H^+}$ e k_{obs} é dada pelas equações (52) e (53).

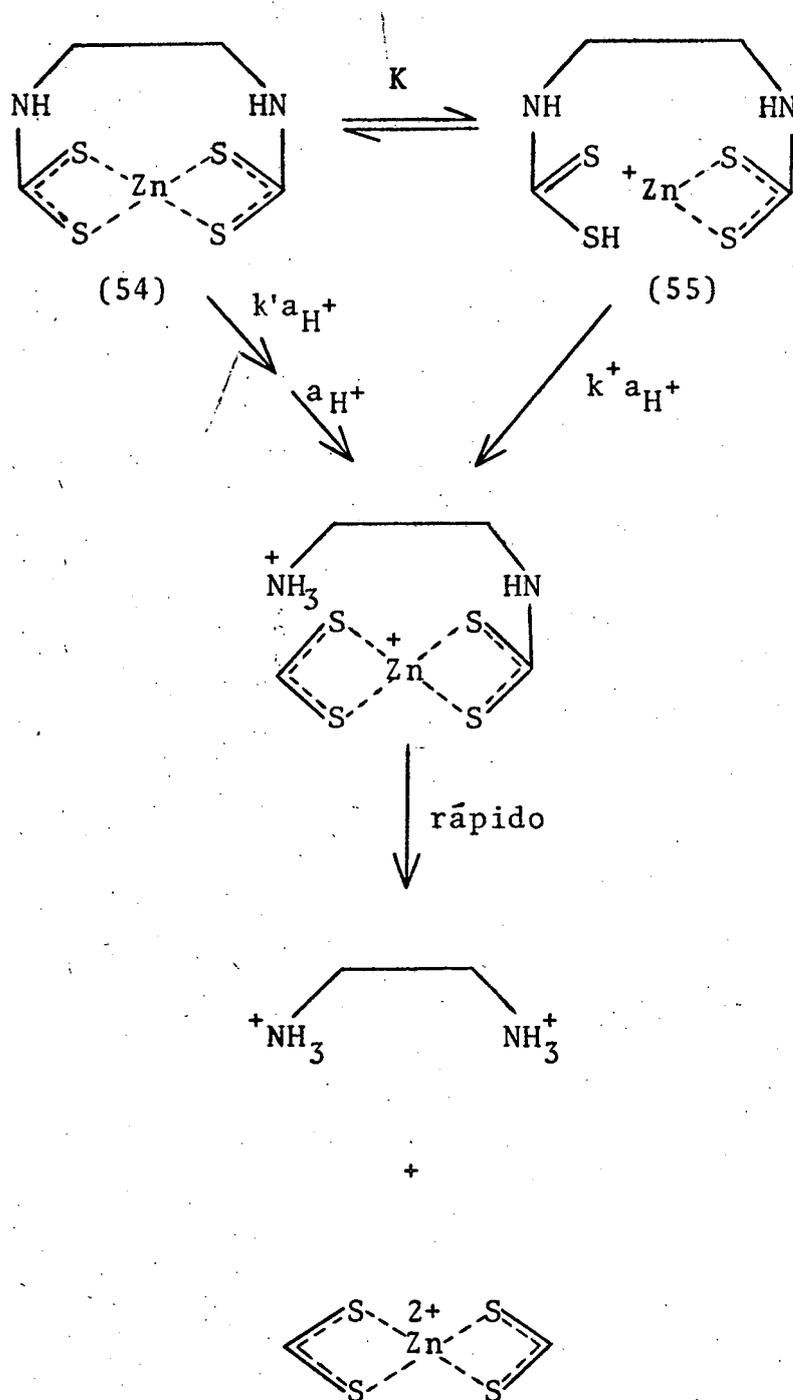
$$k_{obs} = k' a_{H^+} + k^+ a_{H^+}^2 / K \quad (52)$$

$$\log k_{obs} = \log \left(k' + \frac{k^+ a_{H^+}}{K} \right) - \text{pH} \quad (53)$$

Isto significa que nessa área o perfil de pH ($\log k_{obs}$ versus pH) deve apresentar coeficiente angular igual a -1. A priori pode-se prever que

$$\log \left(k' + \frac{k^+ a_{H^+}}{K} \right) \text{ é praticamente constante desde que}$$

$k^+ = 1,20 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $a_{\text{H}^+} = 10^{-2} - 10^{-4}$ e $K \approx 10^{-2}$. Logo, como se aprecia no gráfico, k' sendo uma ou várias ordens de grandeza maior que k^+ , então, $k' \gg k^+ a_{\text{H}^+} / K$. Por aproximação sucessiva determinou-se $K = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $k' = 0,23 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. A linha contínua na Figura 16 foi obtida com este conjunto de valores. O Esquema III poderia ser detalhado segundo o Esquema IV, onde a espécie S seria o complexo (54) e SH^+ tomaria a forma (55). A estrutura de complexos deste tipo tem sido estudada por Goksøyr^{2,4}. Complexos de íons zinco com etilxantato de etila tem sido observados pela variação do espectro^{4,6}, e a formação de complexos com sulfeto de carbono seguramente acontece. O Esquema IV é apenas uma tentativa de racionalizar os resultados obtidos, mas maiores informações sobre as constantes de estabilidade e de dissociação ácida devem ser obtidos para definir as espécies em equilíbrio e ter uma visão mais exata das etapas catalíticas envolvidas. Embora nossos esforços para obter sais de outros metais, tais como Cu^+ e Cu^{2+} não tenham tido êxito, é evidente que a mudança do íon metálico é um importante parâmetro a ser estudado para elucidar os mecanismos de decomposição ácida dos alquilenobisditiocarbamatos metálicos.



ESQUEMA IV - Detalhes da dissociação e decomposição do etilenobisditiocarbamato de zinco.

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

1. DEBUS, H. Uber die verbindungen der sulfocarbaminsaure. Ann. Chem., Liebigs, 73:26, 1850.
2. REID, E.E. Organic chemistry of bivalent sulfur. Chemical Publ. Co., New York, 1962. Vol.IV.
3. GORDON, R.M. Observations on the treatment of scabies. Brit. Med. J.,:685, 1942.
4. HALD, J. & JACOBSEN, E. A drug sensitizing the organism to ethyl alcohol. Lancet, 255:1001, 1948.
5. TISDALE, W.H. & FLENNER, A.L. Derivatives of dithiocarbamic acid as pesticides. Ind. Eng. Chem., 34:501, 1942.
6. ----- & WILLIAMS, I. Desinfectant and fungicide. U.S.P. 1, 972, 961, Sept. 11, 1934.
7. VAN DER KERK, G.J.M. The fungicidal action of dithiocarbamates and bisdithiocarbametes. Chem. Weckblad., 49:329, 1953.
8. LUDWIG, R.A. & THORN, G.D. Chemistry and mode of action of the dithiocarbamate fungicides. Adv. Pest. Control Res., Inter-Science Publishers. New York, 1960. Vol. III.

9. RICH, S. & HORSFALL, J.G. Fungitoxicity of carbamic and thiocarbamic esters. Conn. Agr. Exptl. Sta. Bull.,: 639, 1961.
10. ROSEN, A.A. & KRAYBILL, H.F. Organic pesticides in the environment. Washington, American Chemical Society, 1966.
11. BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução 1971 a 1975 - Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Rio de Janeiro, 1977. 102 p.
12. CAMPACCI, C.A. Generalidades sobre resíduos de fungicidas. In: Anais do I encontro de toxicologia e formulação de defensivos agrícolas. Pelotas, R.S., maio, 1971. p. 71.
13. SIJPESTEIJN, A.K. & VAN DER KERK, G.J.M. Investigations on organic fungicides VIII. The biochemical mode of action of bisdithiocarbamates and diisothiocyanates. Biochim. & Biophys. Acta, 13:545-52, 1954.
14. DIMOND, A.E.; HEUBERGER, J.W. & HORSFALL, J.G. Phytopathology, 33:1095, 1943.
15. HEUBERGER, J.W. & MANNS, T.F. Delaware Agri. Exptl. Sta. "pamhlet" nº 10, 1944.
16. BARRAT, R.W. & HORSFALL, J.G. Fungicidal action of metabolic alkyl bisdithiocarbamates. Connecticut Agri. Exptl. Sta. Bull., 508:1, 1947.

17. BARRAT, R.W., RAYMOND, W. & HORSFALL, J.G. Phytopathology, 37:2, 1947.
18. KLOPPING, H.L. & VAN DER KERK. Organic fungicides V. Chemical constitution and fungistatic activity of aliphatic bisdithiocarbamates and isothiocyanates. Rec. Trav. Chim., 70:949, 1951.
19. THORN, G.D. & LUDWIG, R.A., "The dithiocarbamates and related compounds". Elsevier, New York, 1962.
20. GOODMAN, L.S. & GILMAN, A. The pharmacological basis of therapeutics. The Macmillan Company, New York, Third edition, 1965.
21. MEYERS, F.H., JAWETZ, E. & GOLDFIEN, A. Review of Medical Pharmacology. Lange Medical Publications. California, 1970, 663 p.
22. DELEPINE, M. Metallic salts of dithiocarbamic acids; preparation of aliphatic isothiocyanates. Compt. Rend., 114:1125, 1907.
23. MALATESTA, L. The relation between the solubilities of sulfides and xanthates, or thiocarbamates of the heavy metals. Chim. & Ind. Milan, 23:319, 1941.
24. GOKSØYR, J. The effect of some dithiocarbamyl compounds on the metabolism of fungi. Physiol. Plantarum, 8:719, 1955.

25. WILSON, I.B., HATCH, M.A. & GINSBURG, S. J. Biol. Chem., 235:2312, 1960.
26. JANSSEN, M.J. The electronic structure of organic thion compounds. Thesis. Utrech. 1959
27. ----- . Physical properties of organic thiones. Rec. Trav. Chim., 79:454-64, 1960.
28. KOCH, H.P. Absorption spectra of organic sulfur compounds. J. Chem. Soc., :401, 1949.
29. SVECHNIKOVA, M.A. et al. Characteristic absorption of the C=O, C=S and C-N bonds of various derivatives of carbamic and thiocarbamic acids. Z.Prikladnoi Spektroskopii, 8,(2): 290-5, 1968.
30. INGOLD, C.K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
31. ZUCKER, L. & HAMMETT, L.P. J. Amer. Chem. Soc., 61:2785, 1939.
32. FROST, A.A. & PEARSON, R.G. Kinetics and mechanism. New York, J. Wiley, 1961. p.332.
33. BUNNETT, J.F. & OLSEN, F.P. Linear free energy relationship concerning equilibria in moderately concentrated mineral acids. Can. J. Chem., 44:1899-1916, 1966.

34. SANCHEZ, M.N.M. Estudo Cinético da Hidrólise do Etilmonotio-
carbamato de Etilo. Florianópolis, 1977, 80 fls. datilogra-
fadas. Bibliografia, p.77-80 (Mestrado em Ciências), Uni-
versidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Quí-
mica.
35. VANDEBEEK, R.R., JORIS, S.J., ASPILA, K.I. & CHAKRABARTI, C.
L., Can J. Chem. 48:2201, 1970.
36. TAKAMI, F. et al. Chem. Pharm. Bull., 21:329-34, 1973.
37. JORIS, J., ASPILA, K.I. & CHAKRABARTI, C.L. Decomposition of mo-
noalkyl dithiocarbamates. Anal. Chem., 42:647, 1970.
38. -----, J., ASPILA, K.I. & CHAKRABARTI, C.L. Decomposition of mo-
noalkyl dithiocarbamates. Anal. Chem., 41:1441, 1969.
39. -----, J., ASPILA, K.I. & CHAKRABARTI, C.L. Decomposition of mo-
noalkyl dithiocarbamates. J. Phys. Chem., 74:860, 1970.
40. TAKAMI, F. et al. Chem. Pharm. Bull., 21:594-9, 1973. ✓
41. -----, F. et al. Chem. Pharm. Bull., 21:1311-17, 1973.
42. MILLER, R.M. & LATIMER, R.A. Can. J. Chem., 40:246, 1962.
43. SWAIN, G.C. & THORNTON, E.R., Effect of Structural Changes
in Reactans on the Structure of Transition States. J. Am.
Chem. Soc., 84:817, 1962.

44. HAMMOND, G.S. A Correlation of Reaction Rates. J. Am. Chem. Soc., 77:334, 1955.
45. ALBERT, A & SERJENT, E.P. The determination of ionization constants. Chapman and Hall Ltd. 1971.
46. PIRES, A.T.N. Estudo comparativo do mecanismo de hidrólise da fosfatase alcalina. Florianópolis, 1977. 83 fls. datilografadas. Bibliografia, p.64-67. (Mestrado em Ciências), Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química.