

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

AMINÓLISE DE ETILXANTATOS S-SUBSTITUÍDOS

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

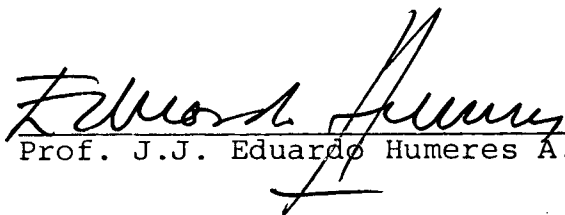
MARILENE KLUG

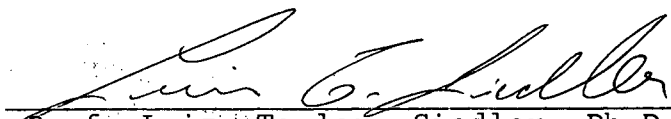
Florianópolis
SANTA CATARINA - BRASIL
MARÇO - 1983

AMINOLISE DE ETILXANTATOS S-SUBSTITUÍDOS

MARILENE KLUG

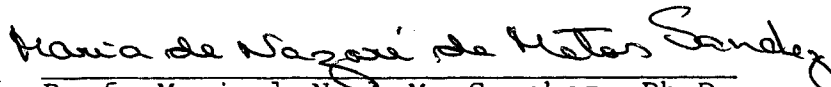
ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTA
DOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.



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


Prof. Luiz Taylor Siedler, Ph.D.

BANCA EXAMINADORA:


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


Profa Maria de N. de M. Sanchez, Ph.D.


Prof. Cesar Zucco, Ph.D.

203021

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

Ao Professor Eduardo Humeres pela orientação na realização deste trabalho.

Aos colegas do Departamento de Química pela colaboração e apoio.

A UFSC, ao FINEP e FINEC pelo suporte financeiro.

S U M Á R I O

	<u>PAG.</u>
I - <u>INTRODUÇÃO</u>	
1.1 - Obtenção de Ésteres Tionocarbâmicos.....	01
1.2 - Algumas Aplicações da Reação.....	03
1.3 - Hidrólise Enzimática.....	04
1.4 - Finalidade da Tese.....	08
II - <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
2.1 - Equipamentos e Reagentes.....	09
2.2 - Métodos Cinéticos.....	14
III- <u>RESULTADOS</u>	
3.1 - Reações de Aminólise dos Ésteres Xânticos.....	18
3.2 - Tratamento dos Dados Cinéticos.....	20
3.2.1 - Plotes lineares de k_{obs} versus N_T	21
3.2.2 - Plotes não lineares de k_{obs} versus N_T	22
IV - <u>DISCUSSÃO</u>	
4.1 - Reação Não Catalisada.....	84
4.2 - Catalise Geral.....	87
V - <u>CONCLUSÕES</u>	92
BIBLIOGRAFIA.....	93

Í N D I C E D A S F I G U R A S

	<u>PAG.</u>
FIGURA 1 - Espectro R.M.N. do etilxantato de benzila.....	01
FIGURA 2 - Espectro R.M.N. do etilxantato de p-nitrobenzila	02
FIGURA 3 - Etilenodiaminólise do etilxantato de etila a 35 ^o C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferen <u>ç</u> tes pH's.....	05
FIGURA 4 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na etilenodiaminólise do etilxantato de etila a 35 ^o C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso.....	26
FIGURA 5 - Morfolinaminólise do etilxantato de etila a 35 ^o C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's.....	28
FIGURA 6 - Etanolaminólise do etilxantato de etila a 35 ^o C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's.....	30
FIGURA 7 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina li- vre para etanolaminólise do etilxantato de etila a 35 ^o C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso.....	31
FIGURA 8 - n-Butilaminólise do etilxantato de etila a 35 ^o C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's.....	33
FIGURA 9 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre para n-butilaminólise do etilxantato de etila a 35 ^o C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso.....	34

FIGURA 10 - Etilenodiaminólise do etilxantato de benzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's.....	36
FIGURA 11 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na etilenodiaminólise a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso.....	37
FIGURA 12 - Morfolinaminólise do etilxantato de benzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's.....	39
FIGURA 13 - Morfolinaminólise do etilxantato de benzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's.....	40
FIGURA 14 - Etanolaminólise do etilxantato de benzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's.....	42
FIGURA 15 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na etanolaminólise do etilxantato de benzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso.	43
FIGURA 16 - n-Butilaminólise do etilxantato de benzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's.....	45
FIGURA 17 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na n-butilaminólise do etilxantato de benzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso.....	46
FIGURA 18 - n-Butilaminólise do metilglicose-6-xantato de benzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH a-	

quoso, a diferentes pH's.....	48
FIGURA 19 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na n-butilaminólise do metilglicose-6-xantato de benzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso.....	49
FIGURA 20 - Etilenodiaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's.....	51
FIGURA 21 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na etilenodiaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso.....	52
FIGURA 22 - Morfolinaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's.....	54
FIGURA 23 - Morfolinaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's.....	55
FIGURA 24 - Etanolaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's.....	57
FIGURA 25 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na etanolaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila a 35°C.....	58
FIGURA 26 - n-Butilaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's.....	60

- FIGURA 27 - Diagrama de k_2 versus concentração de amina livre na n-butilaminólise do etilxantato de p-nitrozenila a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso..... 61
- FIGURA 28 - n-Butilaminólise do metilglicose-6-xantato de p-nitrobenzila a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's..... 63
- FIGURA 29 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre n-butilaminólise do metilglicose-6-xantato de p-nitrobenzila a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso..... 64
- FIGURA 30 - Etilenodiaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's..... 66
- FIGURA 31 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na etilenodiaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso..... 67
- FIGURA 32 - Morfolinaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's..... 69
- FIGURA 33 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na morfolinaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso..... 70
- FIGURA 34 - Etanolaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso, a diferentes pH's..... 72

- FIGURA 35 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina li
vre na etanolaminólise do etilxantato de 2,4-di
nitrofenila a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH
aquoso..... 73
- FIGURA 36 - n-Butilaminólise do etilxantato de 2,4-dinitro
fenila a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquo
so, a diferentes pH's..... 75
- FIGURA 37 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina li
vre na n-butilaminólise do etilxantato de 2,4-
dinitrofenila a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 %
MeOH aquoso..... 76
- FIGURA 38 - Diagrama de Bronsted para o termo da catálise
pela amina protonada sobre a aminólise e/ou hi
drólise de etilxantatos S-substituídos..... 78
- FIGURA 39 - Diagrama de Bronsted para o ataque nucleofíli
co de aminas sobre etilxantatos S-substituídos
a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso..... 80
- FIGURA 40 - Diagrama de Bronsted para a aminólise de etil
xantatos S-substituídos com diferentes nucleófi
los..... 81
- FIGURA 41 - Diagrama de Bronsted para o ataque nucleofílico
sobre etilxantatos S-substituídos a 35°C , $\mu =$
 $0,1$ (NaCl) em 20 % MeOH aquoso..... 83

Í N D I C E D A S T A B E L A S

	<u>PAG.</u>
TABELA I - Comprimento de onda para acompanhamento cinético dos ésteres estudados.....	15
TABELA II - Tabela de pKa de algumas amins a diferentes temperaturas.....	16
TABELA III - Etilenodiaminólise do etilxantato de etila....	24
TABELA IV - Morfolinaminólise do etilxantato de etila.....	27
TABELA V - Etanolaminólise do etilxantato de etila.....	29
TABELA VI - n-Butilaminólise do etilxantato de etila.....	32
TABELA VII - Etilenodiaminólise do etilxantato de benzila..	35
TABELA VIII- Morfolinaminólise do etilxantato de benzila...	38
TABELA IX - Etanolaminólise do etilxantato de benzila.....	41
TABELA X - n-Butilaminólise do etilxantato de benzila....	44
TABELA XI - n-Butilaminólise do metilglicose 6-xantato de benzila.....	47
TABELA XII - Etilenodiaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila.....	50
TABELA XIII- Morfolinaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila.....	53
TABELA XIV - Etanolaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila.....	56
TABELA XV - n-Butilaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila.....	59

	<u>PAG.</u>
TABELA XVI - n-Butilaminólise do metilglicose-6-xantato de p-nitrobenzila.....	62
TABELA XVII - Etilenodiaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila.....	65
TABELA XVIII- Morfolinaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila.....	68
TABELA XIX - Etanolaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila.....	71
TABELA XX - n-Butilaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila.....	74
TABELA XXI - Constantes de segunda ordem, k_{NH} da aminólise de ésteres xânticos.....	77
TABELA XXII - Constantes de catálise ácida e básica geral na aminólise de etilxantatos-S-substituídos..	79
TABELA XXIII- Parâmetros de Bronsted na aminólise de etilxantatos-S-substituídos.....	85
TABELA XXIV - Constantes de segunda e terceira ordem na aminólise de ésteres xânticos.....	87

A B S T R A C T

The aminolysis of S-substituted ethylxanthate was studied at 35°C; $\mu = 0,1$ M (NaCl) in 20 % aqueous methanol. The pK_N of the amines was in the range of 7 - 10 and the pK_{lg} of the leaving group change from 10 to 1. Under these conditions β_{nuc} changes from 0,44 to 0,25 while β_{lg} is practically constant (0,15-0,12). These results show that the transition state can be represented properly as the formation of the tetrahedral intermediate T^+ for the noncatalyzed reaction. The analysis of the catalytic terms leads to the conclusion that the formation of the tetrahedral intermediate occurs with specific and general acid catalysis and general basic catalysis. Specific basic catalysis was not observed. Acid catalysis would lead to the T^+ intermediate and the basic catalysis to T^- .

Comparing the results of the non catalyzed aminolyses with the spontaneous and specific basic hydrolysis, the Bronsted plots of the benzyl and p-nitrobenzil ethylxanthate show that the spontaneous hydrolysis occurs with mechanism similar to the aminolysis, but that the basic hydrolysis by the hydrosyl is diffusion controlled and, therefore, the rate determining step is the breaking of the tetrahedral intermediate. For the ethyl ethylxanthate it looks as the rate determining step is still the nucleophilic attack, and for the 2,4-dinitrophenyl ethylxanthate this again is true, because the leaving of the 2,4-dinitrophenyl group becomes diffusion controlled.

R E S U M O

A aminólise de etilxantatos-S-substituídos foi estudada a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl) em 20 % metanol aquoso. O pK_N das aminas variou entre 7 - 10 e o pK_{1g} do grupo de saída entre 10 e 1. Nestas condições o β_{nuc} varia entre 0,44 a 0,25, enquanto que β_{1g} é praticamente constante (0,15 - 0,12). Estes resultados mostram que o estado de transição pode ser apropriadamente representado como a formação do intermediário tetraédrico T^\ddagger , para a reação não catalisada.

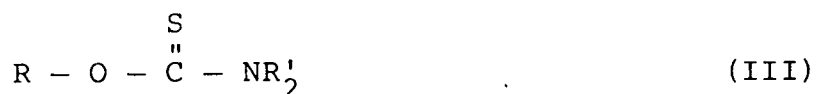
A análise dos termos catalíticos leva a conclusão de que a catálise ácida geral e específica e catálise básica acontece com a formação do intermediário tetraédrico. Catálise básica específica não foi observada. A catálise ácida conduziria ao intermediário T^+ , e a catálise básica ao T^- .

Comparando os resultados da reação de aminólise não catalisada com a hidrólise espontânea e básica específica, os diagramas de Bronsted do etilxantato de benzila e p-nitrobenzila mostram que a hidrólise espontânea segue um mecanismo similar à aminólise, mas que a hidrólise básica pela hidroxila é controlada por difusão e portanto, a etapa determinante é a ruptura do intermediário tetraédrico. Para o etilxantato de etila parece que a etapa determinante ainda é o ataque nucleofílico, e para o etilxantato de 2,4-dinitrofenila isto novamente acontece, já que a saída do grupo 2,4-dinitrofenolato chega a ser controlada por difusão.

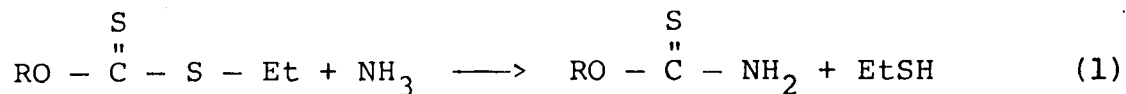
I - I N T R O D U Ç Ã O

1.1 - Obtenção de Ésteres Tionocarbâmicos

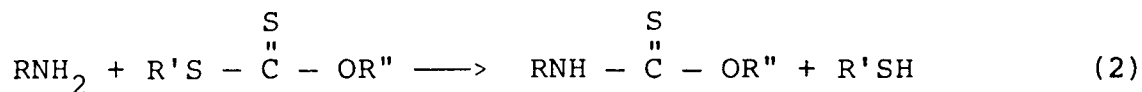
Os ésteres tionocarbâmicos podem ser de três tipos de acordo com a substituição no nitrogênio (I - III).

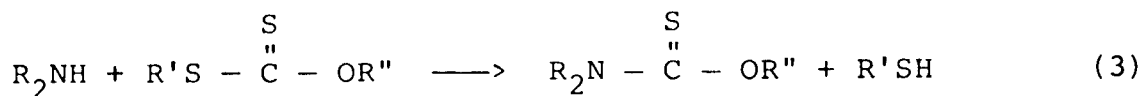


São chamados também de tiouretanos ou mais exatamente tionouretanos, porém são comumente conhecidos como xantogenamidas visto que são preparados pela ação de amônia ou de uma amina sobre ésteres xânticos.¹



As aminas são mais eficiente que amônia para deslocar o mercaptano.



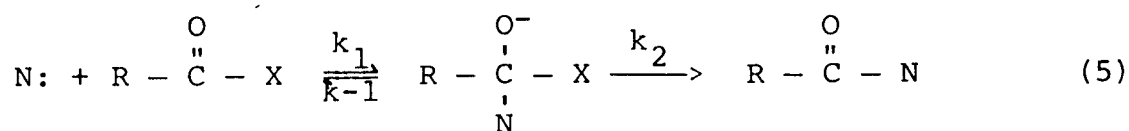


Os ésteres tionocarbâmicos podem ser obtidos a partir de isotiocianatos.²



O estudo cinético e mecanístico da aminólise de ésteres carboxílicos tem sido muito pesquisado.³⁻⁵

A reação é similar à aminólise dos ésteres tionocarbâmicos. Estas reações em geral exibem catálise ácida e básica geral e acontecem sempre com formação de intermediários tetraédricos. Algumas das possíveis etapas para transferência não-catalisada do grupo acila na aminólise de um éster são mostrados na equação 5, onde X = grupo alcoxi.

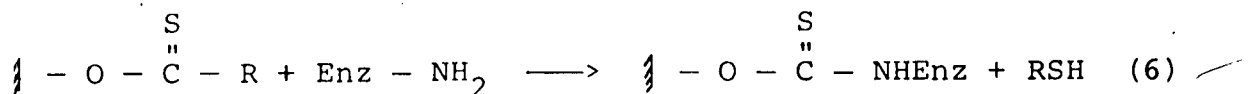


As aminólises dos ésteres xânticos são reações similares às dos ésteres carboxílicos e tiolcarboxílicos. Geralmente estas reações apresentam numa primeira etapa o ataque do nucleófilo sobre o grupo carboxi ou tiocarboxi com a formação de um intermediário tetraédrico e numa etapa posterior a decomposição deste intermediário.⁶ A reação de aminólise de ésteres xânticos pode ser analisada como sendo uma transferência S a N do grupo tionocarboalquiloxi ($R - O - \overset{\overset{S}{\parallel}}{C}$).

1.2 - Algumas Aplicações da Reação

1.2.1 - Imobilização de enzimas

A formação dos tionocarbamatos é usada no processo de fixação de enzimas a uma matriz sólida insolúvel em água, em que os tionocarbamatos são obtidos pela reação entre um xantato de celulose e o grupo amino de um polipeptídeo ⁷ originando assim a fixação do polipeptídeo à matriz polimérica (Equação 6).



As enzimas imobilizadas apresentam várias vantagens comparadas às enzimas em solução. Pode-se citar como exemplo a possibilidade de alterações estruturais com modificações de propriedades físicas e químicas, maiores vantagens operacionais, como reutilização da enzima e maior controle na formação do produto, já que as reações podem ser facilmente interrompidas. ⁸

1.2.2 - Coletores na flotação de minérios

Os coletores sulfurados (xantatos, ditiofosfatos, ditionocarbamatos) caracterizam-se pela alta atividade e seletividade na separação de minerais de sulfetos dos minerais e não-sulfurados.

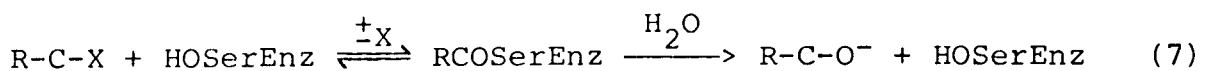
Um estudo comparativo da atividade e seletividade de xantatos e tionocarbamatos foi realizado por Glemobtskú ⁹ em flotação de sulfetos. A flotação de sulfetos com isopropilxantato e

N-metiltionocarbamato de 0-isopropilo (ITK) em função do pH, indica que o tionocarbamato é mais seletivo que o xantato, tendo em vista que somente o ITK separa os dois minerais. A explicação é que o xantato é retido firmemente na superfície da pirita enquanto que o tionocarbamato é adsorvido muito fracamente e reversivelmente. Na calcopirita os dois coletores são firmemente retidos na superfície, sendo que somente pequenas porções são lavadas. Este estudo permite avaliar que neste processo de flotação a maior atividade e seletividade é inerente ao tionocarbamato.¹⁰

1.3 - Hidrólise Enzimática

Em reações enzimáticas que envolvem transferência de próton para ou do oxigênio, nitrogênio ou enxofre, a ocorrência de catálise ácido-básica geral ou nucleofílica é mais difícil de se provar.

Atualmente, o caso mais evidente para esta ocorrência numa reação enzimática é o da quimotripsina.¹¹ A hidrólise por esta enzima de substratos que contêm um grupo acil ativado procede por catálise covalente, com a formação de intermediário éster acil serina (Equação 7). Contudo há forte evidência que o



grupo imidazol do resíduo da histidina, no sítio ativo, é requerido para atividade catalítica. A dependência de pH na velocidade¹² máxima das duas etapas, acilação e desacilação, indica que a atividade é proporcional à fração na forma básica de um grupo

de pK_a ao redor de 7, no intervalo esperado para um grupo imidazol. Isto só não prova que um grupo imidazol é envolvido no sítio; este valor aparente de pK_a pode representar: 1) ionização de outro grupo; 2) um grupo imidazol que, sob protonação, leva a proteína a uma conformação cataliticamente inativa, ou; 3) mudança na etapa determinante de velocidade, mais rápido que a ionização de outro grupo. O envolvimento de um grupo imidazol é ilustrado pelo fato de que a enzima é irreversivelmente inativada sob alquilação de um grupo imidazol por um substrato análogo tal como a cloroacetona. Esta molécula assemelha-se a um substrato normal, chegando até o sítio ativo e então reagindo lentamente, especificamente com o grupo imidazol.¹²

Como não há evidência de que este grupo imidazol atua como catalisador nucleofílico, tem sido sugerido muitas vezes que ele atua como catalisador geral básico para a transferência de próton. Sabe-se que o imidazol atua dessa maneira na catálise da hidrólise não enzimática de ésteres.¹⁴

Existem dois tipos de evidência que dão suporte para este papel do imidazol. Primeiro, o efeito isotópico de solvente, k_{H_2O}/k_{D_2O} , para a hidrólise do intermediário acil-enzima cinamoil-quimotripsina e benzoil-quimotripsina estão no intervalo 2-4, que é similar ao efeito isotópico encontrado para catálise geral básica da correspondente reação não enzimática. Segundo tipo de evidência provém da consideração de correlação estrutura-reatividade.

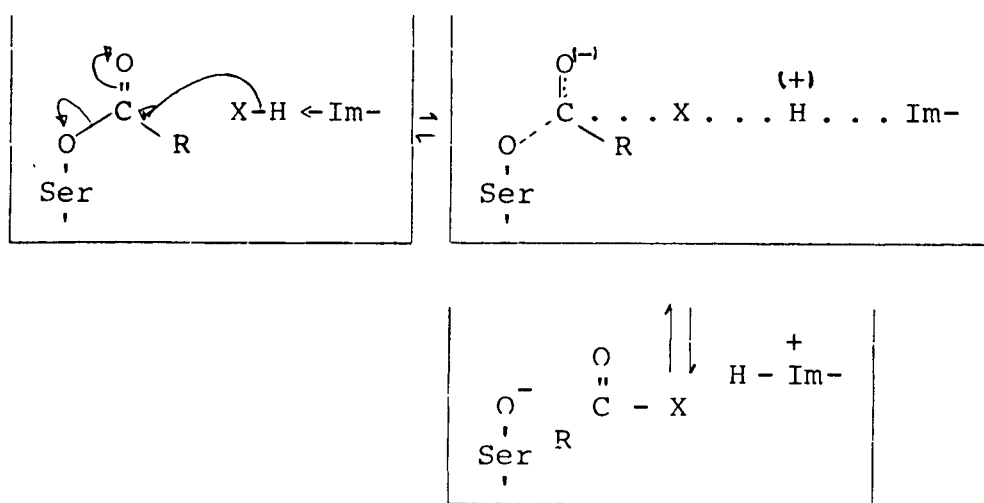
Nas reações de aminas com ésteres não-catalisadas ou catalisadas pela água, a velocidade da reação geralmente exhibe grande sensibilidade para a basicidade da amina, assim que um plote de $\log k$ contra pK_a tem inclinação 0,8. Isto é verificado para

aminas terciárias, secundárias e primárias, o que significa que a remoção do próton do reagente nucleofílico não é muito importante no estado de transição e que o efeito de um grupo substituinte que retira elétrons decresce a reatividade nucleofílica pelo decréscimo da densidade eletrônica no centro de reação.

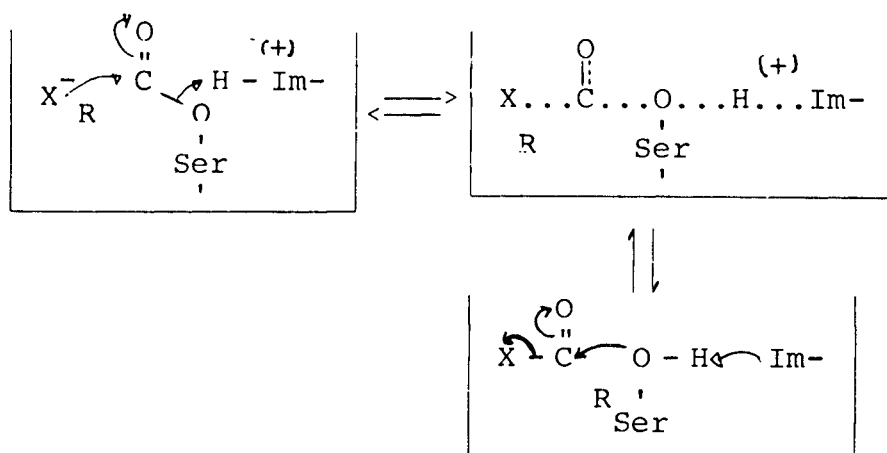
Um argumento baseado na relação estrutura-reatividade tem sido usado para visualizar a difícil questão de determinar o sítio no qual o catalisador atua na reação enzimática.

O problema é essencialmente a resolução da ambiguidade cinética de dois simples mecanismos que são consistentes com a observação experimental, que a velocidade é proporcional à fração do grupo imidazol na forma de base livre. A reação de desacilação pode ocorrer pelo mecanismo do esquema 9 no qual o imidazol atua como base geral para facilitar a remoção do próton do nucleófilo atacante ou pelo mecanismo do esquema 10, no qual o ácido conjugado do imidazol atua como ácido geral para ajudar a separação (saída) do átomo de oxigênio da serina e é a base conjugada do nucleófilo X^- que ataca o éster.¹⁵

A razão pela qual o mecanismo do esquema 10 dá a mesma dependência de velocidade sobre pH que o esquema 9 é que o efeito do decréscimo da concentração do cátion imidazolium e o aumento da concentração da base conjugada do nucleófilo com aumento do pH cancelam um ao outro a altos pH's, enquanto que a baixo pH valores da concentração do íon imidazolium é constante e a concentração da base conjugada do nucleófilo aumenta para dar o aumento do pH. O inverso do mecanismo do esquema 9 envolve o ataque do íon alcóxido serina sobre o substrato, auxiliado por catálise ácida geral pelo cátion imidazolium sobre o grupo de saída X^- . Este deve ser o mecanismo para a etapa de acilação de acordo com o esquema



Esquema 9



Esquema 10

9 em concordância com o princípio de reversibilidade microscópica. Se o imidazol atua como catalisador para remoção do próton numa direção, ele deverá atuar como doador de próton na direção inversa. O mecanismo do esquema 10 requer que na direção inversa o imidazol atue como catalisador base geral para remover o próton do grupo hidroxil serina que ataca o substrato.¹⁶

A principal distinção entre estes dois mecanismos é que o esquema 9 envolve transferência de próton de e para X na sua saída e ataque, enquanto o esquema 10 envolve transferência de próton para e do grupo hidroxil serina na sua saída e ataque.¹⁷

Os ésteres xânticos são substratos potenciais quimotripsina e o conhecimento dos seus mecanismos de hidrólise e aminólise pode fornecer dados importantes para estudos posteriores da hidrólise enzimática de ésteres xânticos.

1.4 - Finalidade da Tese

Esta tese tem como objetivo caracterizar o estado de transição da aminólise de uma série de etilxantatos-S-substituídos, quando as características nucleofílicas das amins e a aptidão de saída do grupo S-substituído mudam.

Estes resultados podem ser comparados com o mecanismo da hidrólise proposta para ésteres xânticos similares.

Finalmente queria-se caracterizar o tipo de catalise que acompanha a reação de aminólise, comparando-a com os resultados obtidos para ésteres carboxílicos.

II - P A R T E E X P E R I M E N T A L

2.1. Equipamentos e Reagentes

As medidas cinéticas e espectros de absorção foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS Varian, modelo 634 acoplado a um registrador RB-101 e outro espectrofotômetro UV-VIS CARY 219 da Varian. A temperatura foi mantida com auxílio de um termostato Haake-FI modelo 4391 fazendo circular água à temperatura constante. Para os espectros e medidas cinéticas foram usadas células de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

O pH foi medido usando-se pHmetros Metrohm Herisau E-603 e E.350 B, equipados com eletrodos combinados de vidro, modelo EA-125 (semi-micro) da Micronal e da Imbracrios, calibrados com soluções padrões a 25°C.

Os reagentes utilizados na preparação de soluções e nas reações, eram da Merck e em sua maioria analíticos, foram usados sem purificação prévia, salvo no caso das aminas.

Para purificação das aminas procedeu-se sua destilação, n-butilamina (lit. ponto de ebulição 78°C a 760 mmHg), etanolamina (lit. 170°C a 760 mmHg), etilenodiamina (lit. 116,5°C a 760 mmHg), morfolina (lit. 128°C a 760 mmHg).

A força iônica foi mantida constante $\mu = 0,1$ (NaCl).

Para cada concentração e para cada pH) calculou-se a concentração de amina protonada em função do pKa da amina.

Calculou-se a concentração de amina livre da seguin

te maneira:

$$[\text{NH}] = \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} [\text{N}_T]$$

$$[\text{N}_L] = \frac{[\text{N}_T]}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}}$$

onde, N_L = concentração de amina livre

N_T = concentração da amina total

E a fração molar de amina livre (X_{N_L})

$$X_{N_L} = \frac{[\text{N}_L]}{[\text{N}_T]}$$

onde, N_L = amina livre X_{N_L}

Como $X_{N_L} + X_{\text{NH}^+} = 1$, calculou-se por diferença a fração molar de amina protonada.

Conhecendo a concentração de amina protonada, e consequentemente a contribuição desta para a força iônica total da solução, adicionou-se solução de NaCl 1 M suficiente para atingir $\mu = 0,1$ M.

Os ésteres xânticos utilizados, etilxantato de etila (EXE)¹⁸, etilxantato de benzila (EXB)¹⁹, etilxantato de para-nitrobenzila (EXNB)²⁰ e etilxantato de 2,4-dinitrofenila (EXDNF)²¹ foram sintetizados por métodos já descritos.

Os etilxantato S-substituídos foram obtidos a partir de etilxantato de potássio pela reação com o correspondente haleto. Assim foram obtidos o etilxantato de etila (EXE)¹⁸; etilxanta

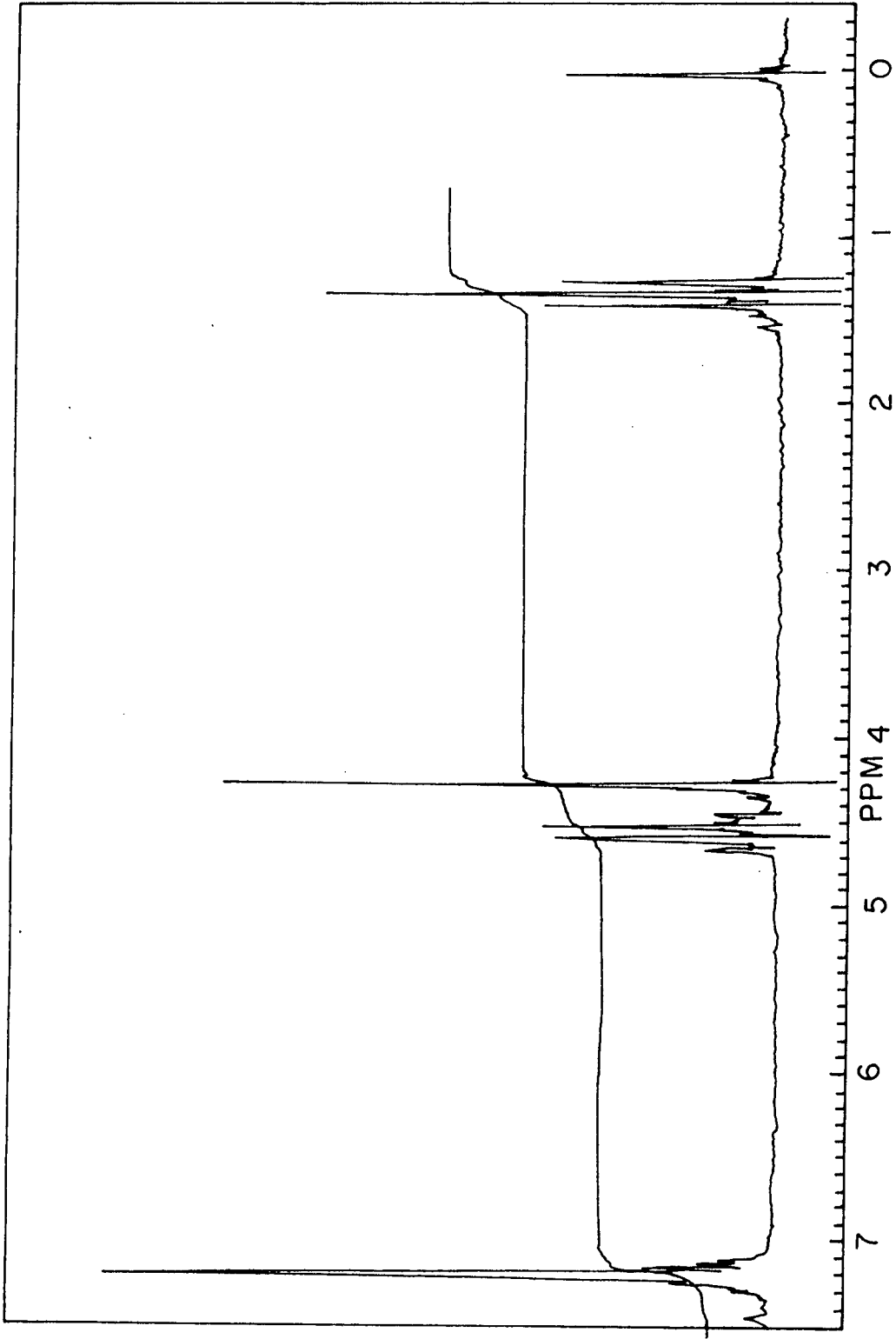


FIGURA 1 - Espectro R.M.N. do etilxantato de benzila.

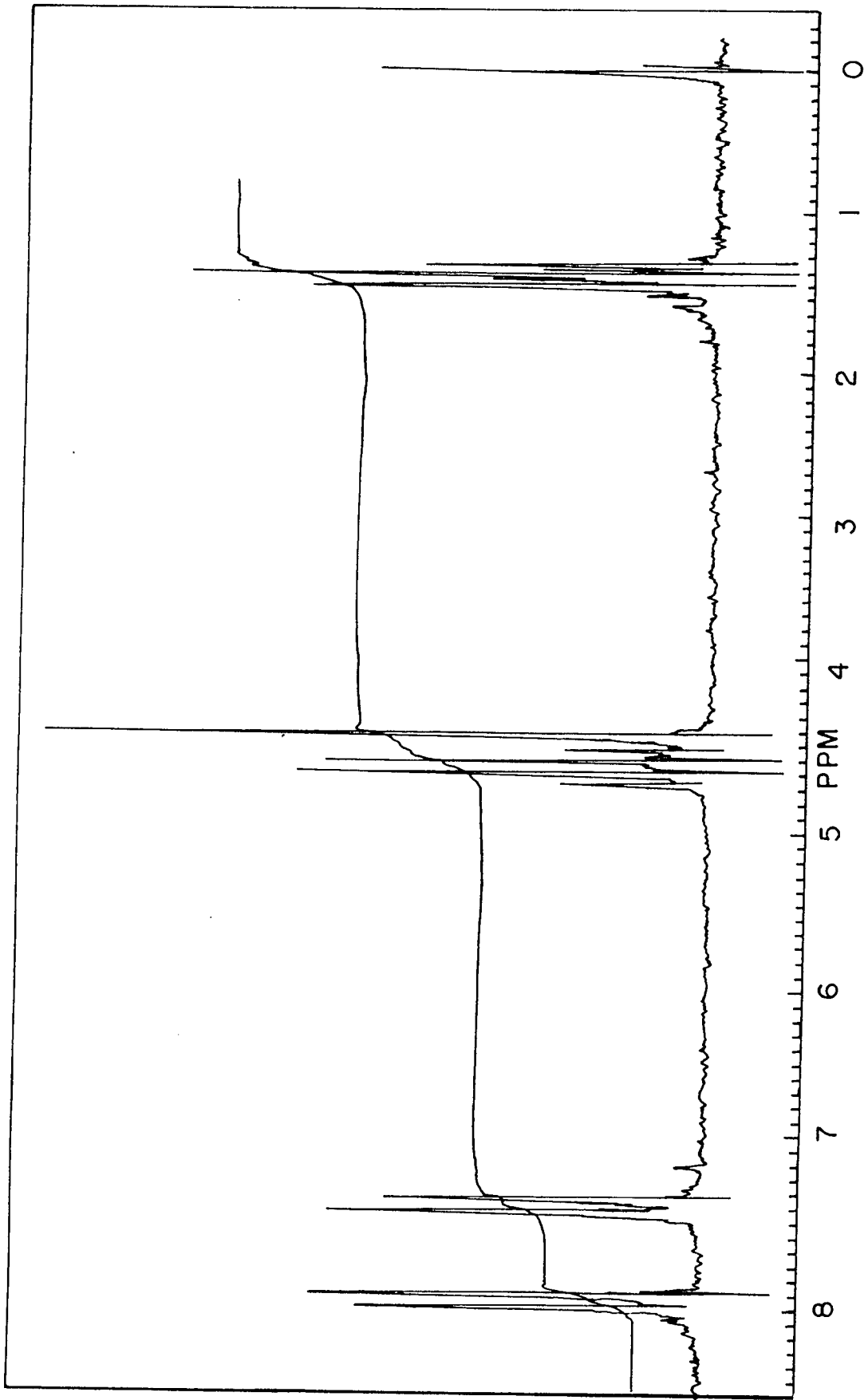


FIGURA 2 - Espectro R.M.N. do etilxantato de p-nitrobenzila.

to de benzila (EXB)¹⁹; etilxantato de p-nitrobenzila (EXNB)²⁰ e etilxantato de 2,4-dinitrofenila (EXDNF)²¹.

O espectro r.m.n. em CDCl_3 do etilxantato de benzila aparece na figura 1: δ 1,35 (3 H, t); 4,30 (2 H, s); δ 4,55 (2 H, q); σ 7,20 (5 H, m).

Na figura 2 aparece o espectro r.m.n. do etilxantato de p-nitrobenzila, em CDCl_3 : δ 1,40 (3 H, t); δ 4,30 (2 H, s); δ 4,60 (2 H, q); δ 7,40 (2 H, d); δ 8,10 (2 H, d).

Síntese do α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de benzila²²

Dissolveu-se 22,9 g (0,118 moles) de α -metil-glucopiranosido em 23,6 ml de água destilada e adicionou-se 3,45 (0,058 moles) de CS_2 , com agitação magnética e logo adicionou-se lentamente 6 ml de NaOH 20 M, deixou-se sob agitação durante cinco horas. A solução foi neutralizada com ácido acético 1 M, controlando pH (7,2) e esfriando a 10°C. A seguir agregou-se 7,08 ml de brometo de benzila ($5,95 \times 10^{-5}$ moles) sob agitação durante duas horas. O produto foi extraído com clorofórmio e secado sobre Na_2SO_4 anidro ($\lambda_{\text{max}} = 286 \text{ nm CHCl}_3$).

O solvente foi evaporado a vácuo deixando 52,23 g de produto bruto. O produto foi cromatografado em coluna de alumina utilizando-se um sistema de solvente hexano- CCl_4 -EtOH sendo acompanhado espectrofotometricamente por uma célula de fluxo a 310 nm. As frações principais separadas foram caracterizadas:

- a) por seus espectros UV-VIS no correspondente sistema de solvente da fração.
- b) por cromatografia em camada fina utilizando-se um sistema hexano- CCl_4 3:5.

c) por rotação ótica específica em clorofórmio.

Obteve-se assim um produto com $\lambda_{\max} = 286 \text{ nm}$; $R_f = 0,66$ e concentração solvente $[\alpha]_D = +80,35^\circ$ (lit. $79,8^\circ$) que foi identificado com α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de benzila.

Síntese do α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de nitrobenzila (MGXNB) ²³

Dissolveu-se 22,9 g (0,12 moles) de α -metil-D-glucopiranosido em 23,6 ml de água destilada e adicionou-se 7,9 ml (0,12 moles) de CS_2 com agitação mecânica e logo lentamente 6 ml de NaOH 20 M, deixou-se sob agitação durante cinco horas.

A solução foi neutralizada com ácido acético 1 M controlando pH (7,2) e esfriando a 10°C .

Adicionou-se 26 g (0,12 moles) de brometo de para-nitrobenzila dissolvido em cloreto de metileno sob agitação durante 24 horas. O espectro U.V. nesta etapa da reação mostrou um máximo a 304 nm. Com a adição de etanol como co-solvente e após mais dez horas de agitação o λ_{\max} em 304 nm desapareceu surgindo um pico entre 280 - 285 nm. Separou-se então a fase aquosa em cloreto de metileno, evaporou-se o solvente cloreto de metileno e o produto foi cristalizado em 20 % etanol aquoso. Secou-se o produto na pistola a vácuo. A rotação ótica específica foi $[\alpha]_D = +77,45^\circ$.

2.2. Métodos Cinéticos

A aminólise dos diversos compostos foram acompanhadas espectrofotometricamente pelo desaparecimento destes a compri

mentos de onda específicos (Tabela I); exceto nas aminólise do EXDNF acompanhou-se o aparecimento dos produtos a 400 nm.

Para cada composto realizou-se reações a três pH's diferentes e concentrações de amina que variaram de 0,02 M até 0,15 M. O pH foi ajustado pela adição de NaOH ou HCl até o pH desejado.

Os pH's foram corrigidos para 35°C²⁴, utilizando-se os valores de p_{kw} (25°C) = 13,9965 e p_{kw} (35°C) = 13,6801²⁵ e as equações:

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

$$x = \frac{1}{2} \left| -p + \sqrt{p^2 - 4 (kw - kw')} \right| \quad (10b)$$

sendo que o parâmetro p foi calculado pela equação 10c:

$$p = 10^{-pH} + 10^{-(p_{kw} - pH)} \quad (10c)$$

onde, pH' = pH corrigido para 35°C

pH = pH a 25°C

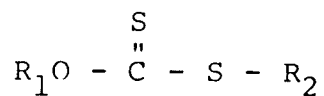
p_{kw} = a 25°C

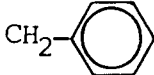


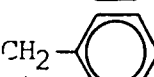
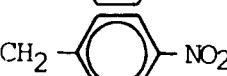
p_{kw}' = a 35°C

Todas as aminólises foram realizadas em 20 % (v/v) metanol aquoso.

As constantes de pseudo primeira ordem foram calculadas dos gráficos $\ln (A_t - A_\infty)$ versus tempo A_t e A_∞ são as absorvâncias no tempo t e infinito respectivamente, de modo que o coeficiente angular é igual a $-k$. Todos os gráficos de $\ln(A_t - A_\infty)$ versus tempo forneceram linhas retas.

TABELA I - Comprimentos de onda para acompanhamento cinético dos ésteres xânticos estudados.



R_1	R_2	Abreviação	λ_{max} , nm
Etila	Etila	EXE	283
Et		EXB	280
Et		EXNB	283
Et		EXDNF ^a	400
Glicose metil		MGXB	286
Glicose metil		MGXNB	286

a. acompanhou-se o aparecimento dos produtos.

Todas as cinéticas foram acompanhadas durante 2-3 vidas médias. O pKa das aminas foi corrigido de 25°C para 35°C pela equação de Perrin ²⁶ (10 d), assumindo que dpKa/dT é consu

$$dpKa/dT = \frac{(pKa - 0,9)}{\Delta T} \quad (10d)$$

tante no intervalo de temperatura de 25°C a 35°C. Estes resultaudos são mostrados na Tabela II. A concentração de MeOH (20 % v/v) não muda o pKa da amina .

TABELA II - Constantes de dissociação de algumas aminas a difeurentes temperaturas.

AMINA	pKa (25°C)	pKa (35°C) ^a
n-Butilamina	10,59	10,31
Etanolamina	9,50	9,22
Morfina	8,36	8,12
Etilenodiamina	7,52	7,30

a. pKa's calculados a partir da equação (10d), não considerando o efeito da força iônica.

III - R E S U L T A D O S

3.1. Reações de Aminólises dos Ésteres Xânticos

As reações de aminólise dos ésteres xânticos etilxantato de etila (EXE), etilxantato de benzila (EXB), α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de benzila (MGXB), etilxantato de p-nitrobenzila (EXNB), α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de p-nitrobenzila (MGXNB) e etilxantato de p-nitrofenila (EXDNF) foram realizadas a 35°C, força iônica $\mu = 0,1$ (NaCl) e em solução de 20 % metanol aquoso.

A força iônica foi mantida constante igual a 0,1 M porque em solução de força iônica mais elevada as aminólises apresentam desvios da linearidade nos plotes de k_{obs} versus N_T , devidos às mudanças nos coeficientes de atividade das espécies envolvidas ²⁷.

Para cada éster foi efetuada a aminólise com etilenediamina, morfolina, etanolamina e n-butilamina. Para cada éster e cada amina foram efetuadas reações a três pH's diferentes, sendo que o pH variava desde uma unidade acima do pKa da amina até aproximadamente uma unidade abaixo do pKa da amina corrigido para 35°C. Cada reação foi acompanhada pelo menos por 3 vidas médias. A concentração média dos ésteres era da ordem de 10^{-4} M. A concentração das aminas variou desde 0,03 até 0,1 M.

Os gráficos de $\ln(A_\infty - A)$ versus tempo forneceram retas com todos os compostos estudados. Porém para alguns dos ésteres, os gráficos de k_{obs} de pseudo primeira ordem contra concen

tração de amina total não foram lineares.

Nas reações do etilxantato de etila com etilenodiamina e morfolina, os gráficos de k_{obs} versus a concentração de amina total $[N]_T$ apresentaram curvatura, mas os diagramas de $k_{obs}/[N]_T$ versus $[N]_T$ forneceram retas cujos coeficientes angulares, k_3 , aumentam com o pH (Tabela III e IV, Figura 3 e 4, p.24 e 25). Por outro lado a etanol e n-butilaminólise de etilxantato de etila deram plotes lineares de k_{obs} versus $[N]_T$, de onde as constantes de velocidade k_2 puderam ser calculadas (Tabelas V e VI, Figura 6 e 9, p. 29-33).

O etilxantato de benzila apresenta um quadro similar do etilxantato de etila, com diagramas não lineares para k_{obs} versus $[N]_T$ no caso da etilenodiamina e morfolina e lineares para a etanolamina e n-butilamina (Tabelas VII a X, Figuras 10-17, p. 35-45).

A n-butilaminólise do metilglicose-6-xantato de benzila foi estudada para compará-la com o etilxantato de benzila (Tabela XI, Fig. 18 e 19, p. 47 e 48). O valor da constante de segunda ordem da n-butilaminólise, k_N , é ao redor de uma ordem de grandeza maior que a do etilxantato de benzila. Um resultado similar foi obtido na hidrólise destes ésteres sugerido que a maior reatividade pode ser consequência da micelização do éster da metilglicose.

Para o etilxantato de p-nitrobenzila todas as aminas, exceto a morfolina, forneceram plotes lineares de k_{obs} versus $[N]_T$ (Tabelas XII a XV, Fig. 20-26, p. 50-60).

No caso da morfina, os diagramas foram linearizados quando $k_{obs}/[N]_T$ foi plotada com respeito a $[N]_T$. Pode-se ob

servar que a pH 9,18 parece existir uma tendência a uma curvatura côncava na curva obtida.

No caso da n-butilaminólise do metilglicose-6-xantato de p-nitrobenzila os valores das constantes de segunda ordem k_2 e de k_N , são similares aos obtidos para o etilxantato de p-nitrobenzila (Tabela XVI, Fig. 29 e 29, p. 62 e 63). Finalmente para o etilxantato de 2,4-dinitrofenila todos os diagramas de k_{obs} com respeito a $[N]_T$, foram lineares (Tabelas XVII a XX, Fig. 30-37, p. 64-73).

3.2. Tratamento dos Dados Cinéticos

Da dependência de k_{obs} com respeito à concentração de amina total os resultados podem ser classificados em duas categorias: lineares e não-lineares. A equação cinética pode ser interpretada como a soma dos termos de hidrólise, mais os termos correspondentes ao ataque nucleofílico não catalizado da amina nas formas protonada e não protonada e os termos correspondentes à aminólise acompanhada por catálise ácida ou básica específica e geral pela própria amina.

A equação pode ser expressa segundo (11). A constante de velocidade de pseudo primeira ordem k_1 , corresponde ao in

$$k_{obs} = k_1 + k_2 [N]_T + k_3 [N]_T^2 \quad (11)$$

tercepto do diagrama entre k_{obs} e a concentração total de amina, extrapolando à concentração zero de amina total. Este valor é o

termo correspondente à hidrólise do éster. A equação de k_1 que identificaremos então como k_h de agora em diante, é dada por (12). Na tabela pode-se comparar os termos obtidos neste trabalho e

$$k_h = k_o + k_H [H^+] + k_{OH} [OH^-] \quad (12)$$

os obtidos no estudo de hidrólise destes ésteres. O valor de k_h é importante considerar somente quando o termo dependente de $[N]_T^2$ é significativo.

3.2.1. Plotes Lineares de k_{obs} versus $[N]_T$

Os termos de primeira ordem com respeito à amina podem todos ser expressos com respeito à amina livre porque são cineticamente equivalentes; como se pode observar nos exemplos abaixo:

$$k_{BH} [OH] [NH] = k_{H_2O} [H_2O] [N] \quad (13.a)$$

$$k_{NH} [NH] = k'_{H_3O} [H^+] [N] \quad (13.b)$$

Desta forma a expressão (11) de k_{obs} pode ser reduzida à equação (14), quando o plote for linear. Os termos de segunda ordem com respeito à amina não existem ou são desprezíveis. A cons

$$k_{obs} = k_h + k_2 [N]_T \quad (14)$$

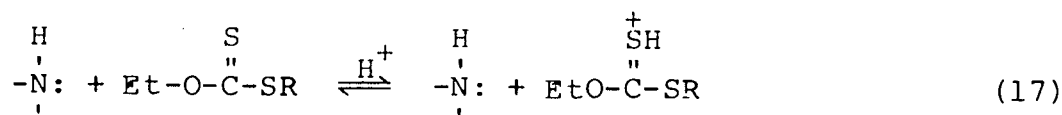
tante k_h engloba todos os termos da hidrólise (não catalizada pela amina) e k_2 pode conter as constantes que dependem da concentração de amina livre ou protonada. Da relação entre k_2 e a fração

molar de amina livre se determina a existência (ou não) de termos dependentes de NH (amina protonada). Todos estes plots foram retos e portanto não existem termos do tipo $k_{BH}[OH][NH]$ ou $k_{OH}[OH][N]$, ou são muito pequenos. Obviamente k_N sempre pode ser calculada e em alguns casos o termo $k_{NH}[NH]$ pode ser demonstrado de acordo com a equação (15).

$$k_2 [N]_T = k_{NH}[NH] + k_N [N] \quad (15)$$

A hidrólise dos mesmos ésteres xânticos estudados não apresenta catálise geral, ²⁸ portanto, os termos da equação (15) que contêm a concentração de amina protonada (NH) podem representar seu equivalente cinético com respeito à amina livre (13.a e 13.b), e o k_{NH} determinado é equivalente a (16), mostrando que pode existir nestes casos catálise ácida específica na aminólise, pela protonação do éster xânticos (17).

$$k_{NH}[NH] = \frac{k_{NH}}{k_N} [H^+] [N] = k'_{H_3O} [H^+] [N] \quad (16)$$



3.2.2 - Plotes não Lineares de k_{obs} versus $|N|_T$

Corrigindo em (11) a constante de velocidade observada com respeito à hidrólise, temos:

$$k_{obs} - k_h = k_2 [N]_T + k_3 [N]_T^2 \quad (18)$$

Então

$$\frac{k_{\text{obs}} - k_h}{[N]_T} = k_2 + k_3 [N]_T \quad (19)$$

e quando o plote de $\frac{k_{\text{obs}} - k_h}{[N]_T}$ versus $[N]_T$, for reto, podemos calcular k_2 do intercepto e k_3 da inclinação, e como $X_N + X_{NH} = 1$, obtemos (20).

$$k_2 = (k'_{OH} [OH] + k_N) X_N + k_{NH} (1 - X_N) \quad (20)$$

Sendo os plotes de k_2 versus X_N lineares significa que $k'_{OH} [OH]$ é desprezível e:

$$k_2 = (k_N - k_{NH}) X_N + k_{NH} \quad (21)$$

Do plote de k_2 versus X_N : o intercepto quando $X_N = 1$ nos dá k_N e o intercepto quando $X_N = 0$ nos dá k_{NH} .

Similarmente a equação da pendente k_2 (21) pode ser expressa segundo (22) e (23).

$$k_3 = k_{HA} X_N \cdot X_{NH} + k_B X_N^2 \quad (22)$$

$$\frac{k_3}{X_N} = k_{HA} X_{NH} + k_B X_N \quad (23)$$

Do plote de k_3/X_N versus X_N , quando $X_N = 1$ o intercepto fornece k_B e o intercepto quando $X_N = 0$ fornece k_{HA} (Tabela XXII).

TABELA III- Etilenodiaminólise do etilxantato de etila ^a.

PH	$10^2 [EDA]_T^b$	$10^4 \cdot k_{obs} (s^{-1})$	$10^3 \cdot k_{obs} / [EDA]_T (M^{-1} s^{-1})$	$10^3 \cdot k_2 (M^{-1} s^{-1})$	$10^3 \cdot k_2 (M^{-1} s^{-1})$
6,68	4	0,4	1,0		0,8
6,68	8	0,96	1,2		
6,68	12	1,6	1,34		
6,98	4	0,75	1,88		0,94
6,98	6	1,35	2,25		
6,98	8	2,10	2,63		
6,98	10	3,25	3,25		
7,48	4	1,1	2,75		1,3
7,48	7	2,0	3,3		
7,48	8	2,2	3,12		
7,48	10	4,8	4,8		

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20% metanol aquoso

b. $[EDA]_T$ molaridade da etilenodiamina total

c. Constante de segunda ordem calculada do intercepto quando $[N]_T = 0$; do plote de $k_{obs} [EDA]_T$ versus $[EDA]_T$.

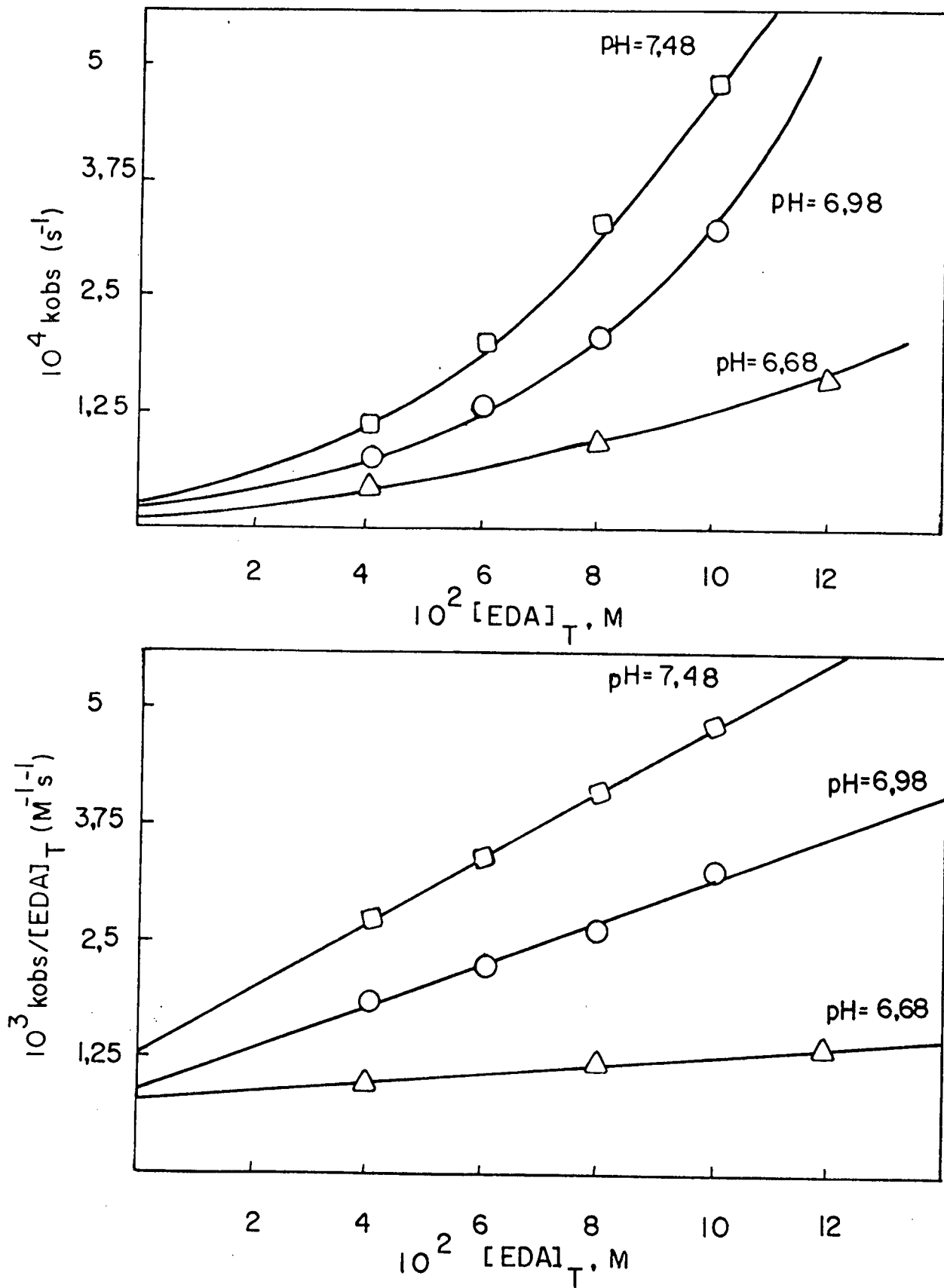


FIGURA 3 - Etilenodiaminólise do etilxantato de etila, a $35^{\circ}C$, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

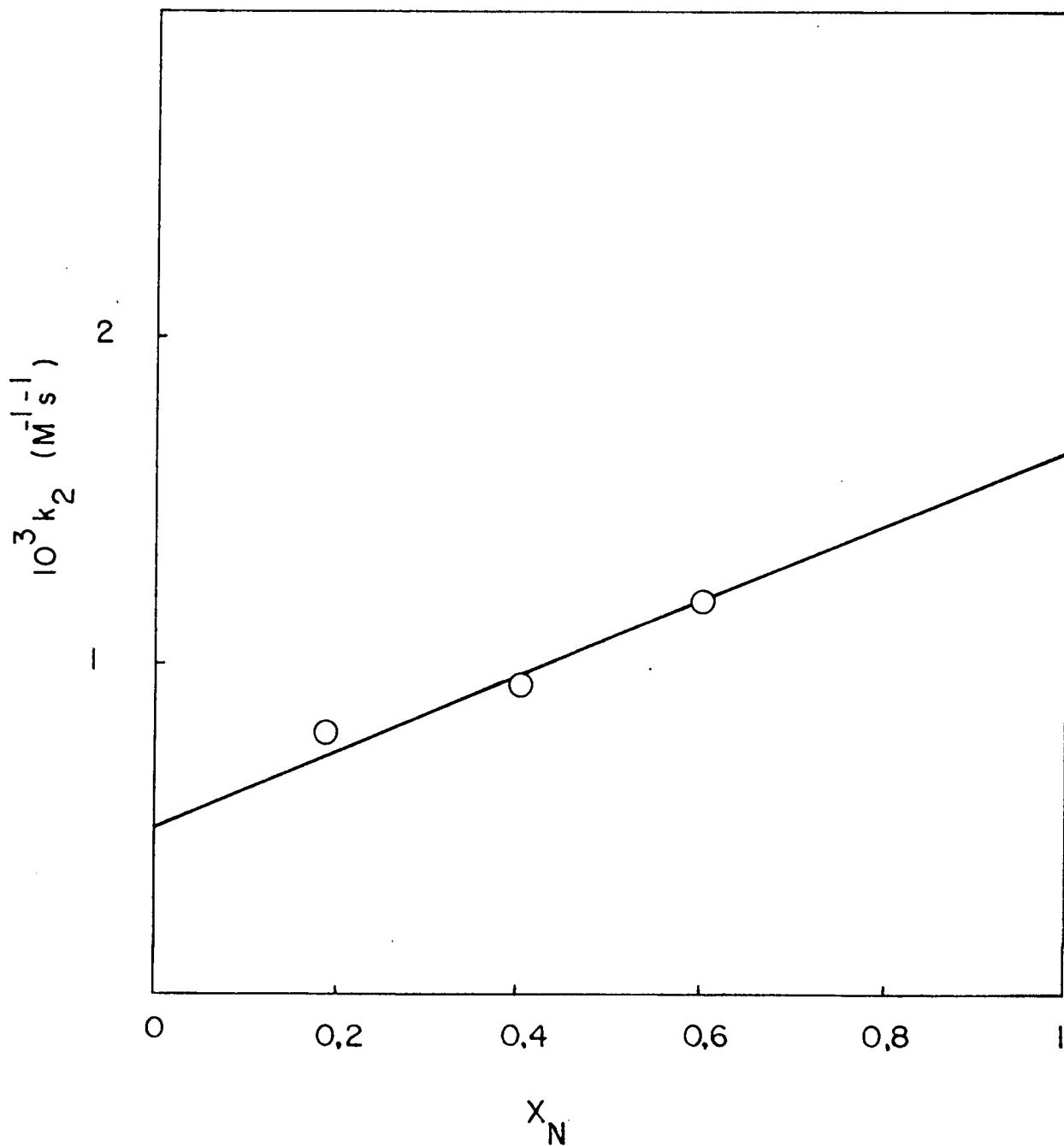


FIGURA 4 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na etilenodiaminólise do etilxantato de etila, a 35°C , $\mu = 0,1(\text{NaCl})$, 20 % metanol aquoso.

TABELA IV - Morfolinaminólise do etilxantato de etila ^a.

PH	$10^2 [\text{Morfolina}]_T^b$	$10^4 \cdot k_{\text{Obs}} (\text{s}^{-1})$	$10^3 \cdot k_{\text{Obs}} / [\text{Morfolina}]_T (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
7,68	3	0,14	0,47
7,68	6	0,44	0,73
7,68	10	0,93	0,93
8,18	3	0,22	0,73
8,18	6	0,7	1,16
8,18	10	2,1	2,1
9,18	3	1,2	4,0
9,18	6	3,4	5,0
9,18	10	8,0	8,0

a. A 35°C, $\psi = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[\text{Morfolina}]_T$ molaridade da morfolina total

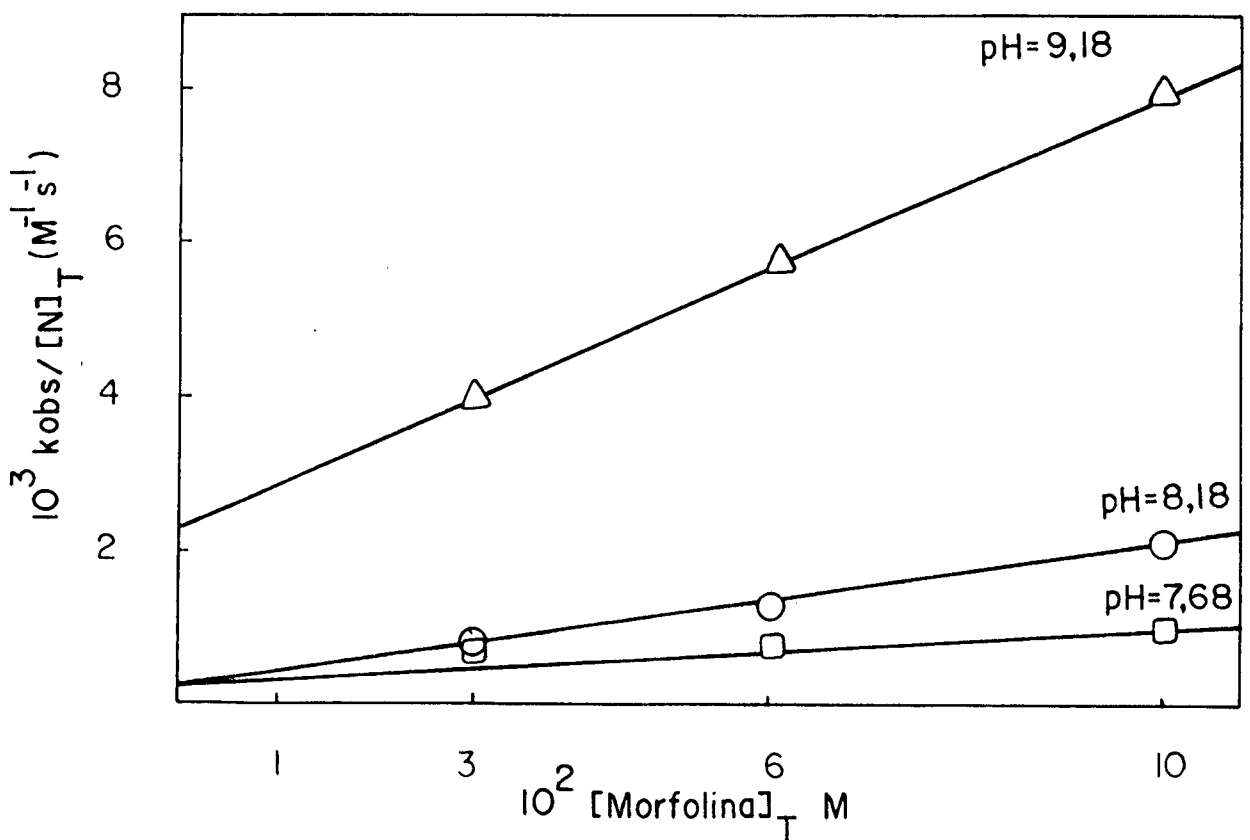
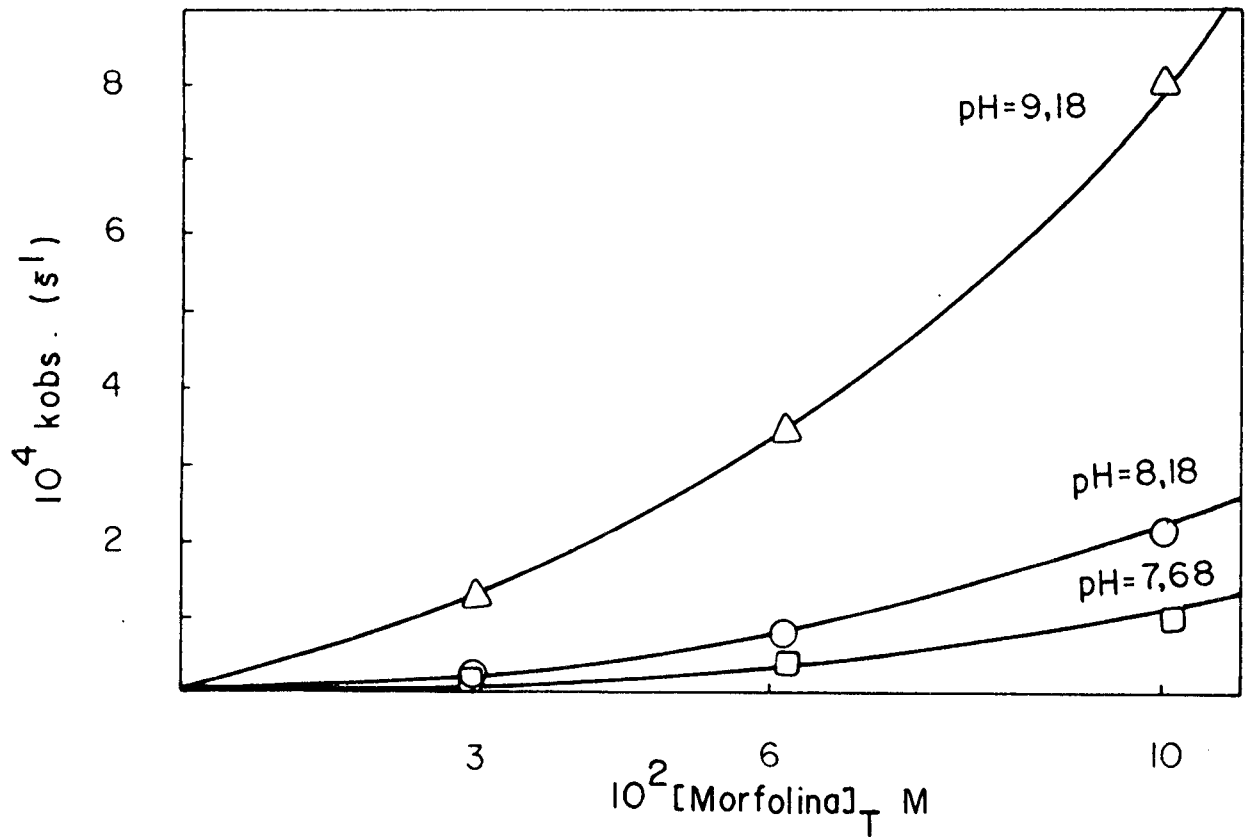


FIGURA 5 - Morfolinaminólise do etilxantato de etila, a $35^{\circ}C$, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

TABELA v - Etanolaminólise do etilxantato de etila ^a.

pH	$10^2 [EA]_T$ ^b	$10^3 \cdot k_{obs} (s^{-1})$	$10^2 \cdot k_2 (M^{-1} s^{-1})$ ^c
9,18	4	0,64	1,59
9,18	6	1,00	
9,18	8	1,30	
9,18	10	1,60	
9,68	4	1,03	2,12
9,68	6	1,54	
9,68	8	1,95	
9,68	10	2,40	
10,68	4	1,28	2,45
10,68	6	1,84	
10,68	8	2,42	
10,68	10	2,92	

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[EA]_T$ molaridade total de etanolamina

c. Constante de segunda ordem calculada da pendente do plote de k_{obs} versus concentração da amina total, para cada pH.

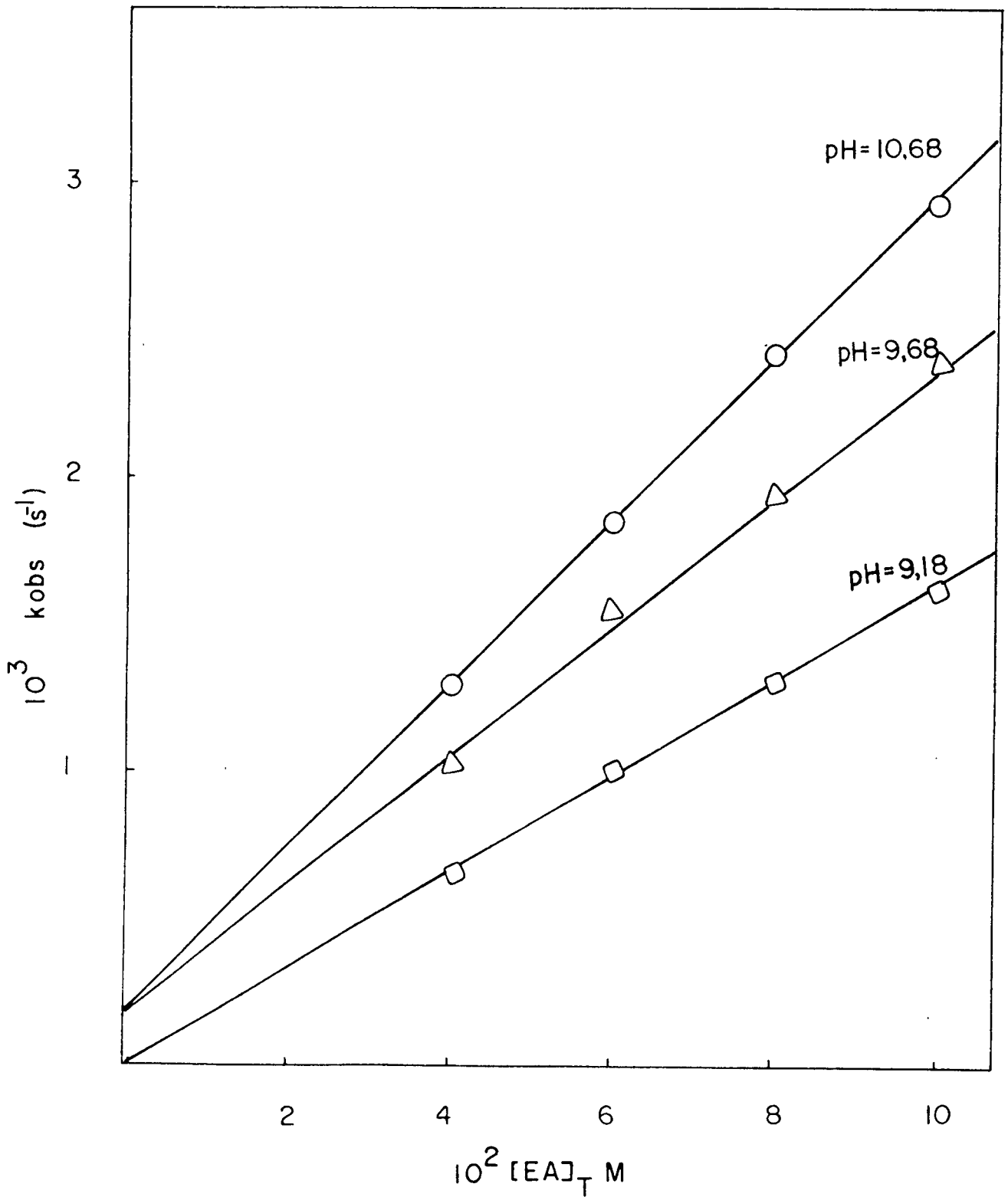


FIGURA 6 - Etanolaminólise do etilxantato de etila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

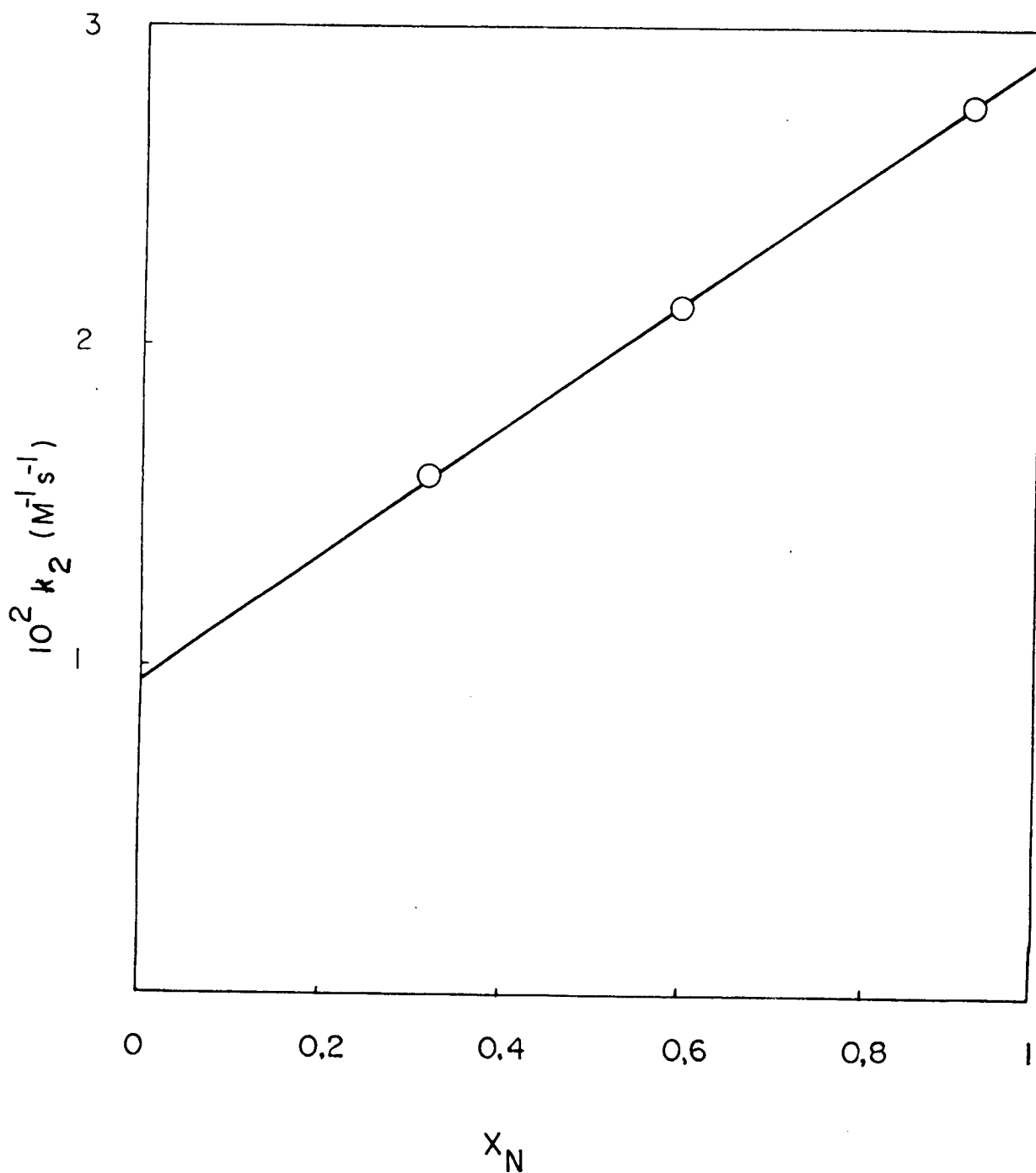


FIGURA 7 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre para etanolaminólise do etilxantato de etila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

TABELA VI - n-Butilaminólise do etilxantato de etila ^a.

pH	$10^2 [nBuA]_T$ ^b	$10^3 \cdot k_{obs} (s^{-1})$	$10^2 \cdot k_2 (M^{-1}s^{-1})$ ^c
9,38	4	0,20	0,54
9,38	6	0,33	
9,38	8	0,42	
9,38	10	0,53	
9,98	4	1,0	2,0
9,98	6	1,50	
9,98	8	2,15	
9,98	10	2,45	
10,68	2	1,40	4,45
10,68	4	2,50	
10,68	6	3,20	
10,68	8	4,20	
10,68	10	5,00	

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[nBuA]_T$ molaridade total de n-butilamina

c. Constante de segunda ordem calculada da pendente do plote de k_{obs} versus concentração da amina total, para cada pH.

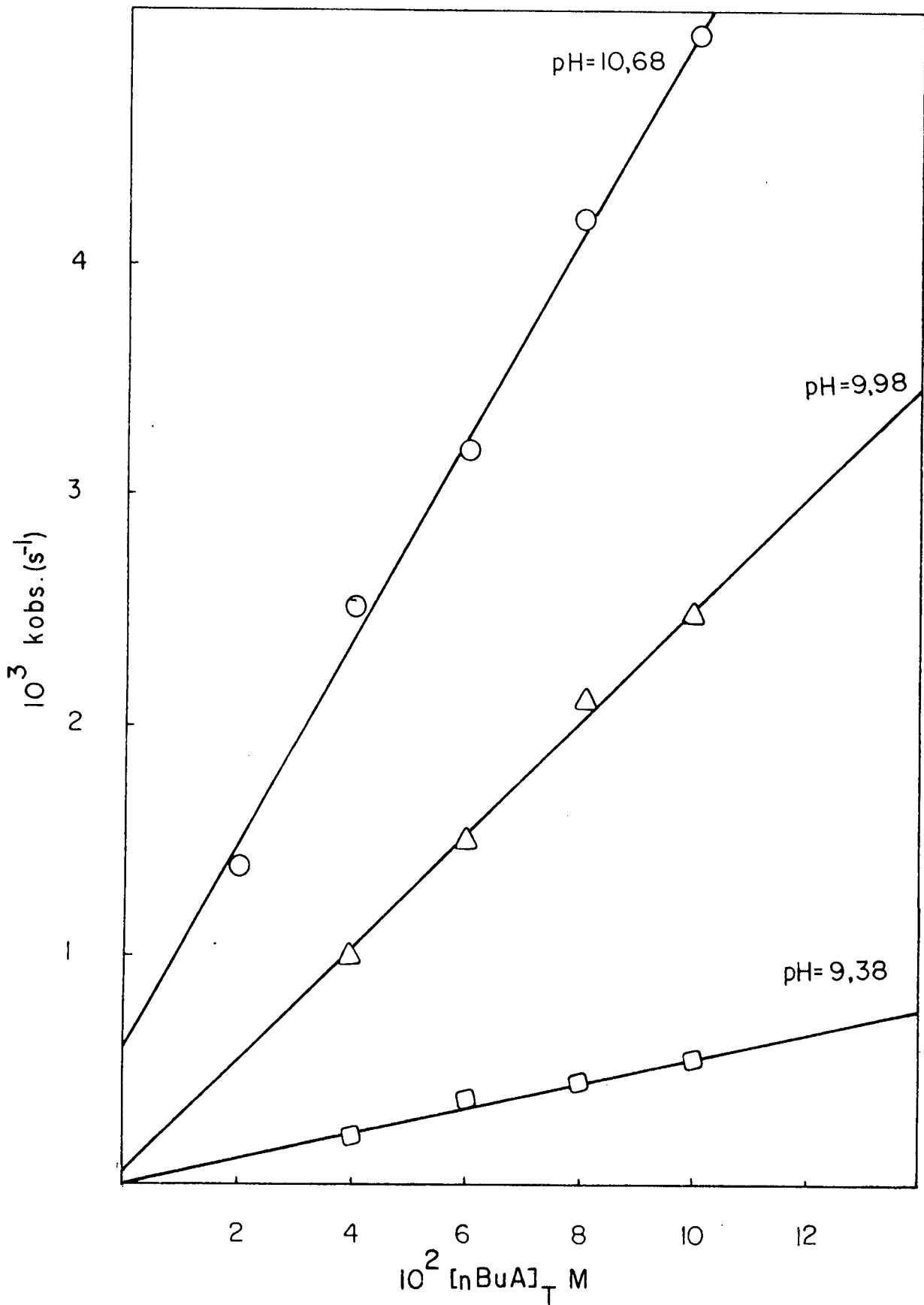


FIGURA 8 - n-Butilaminólise do etilxantato de etila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

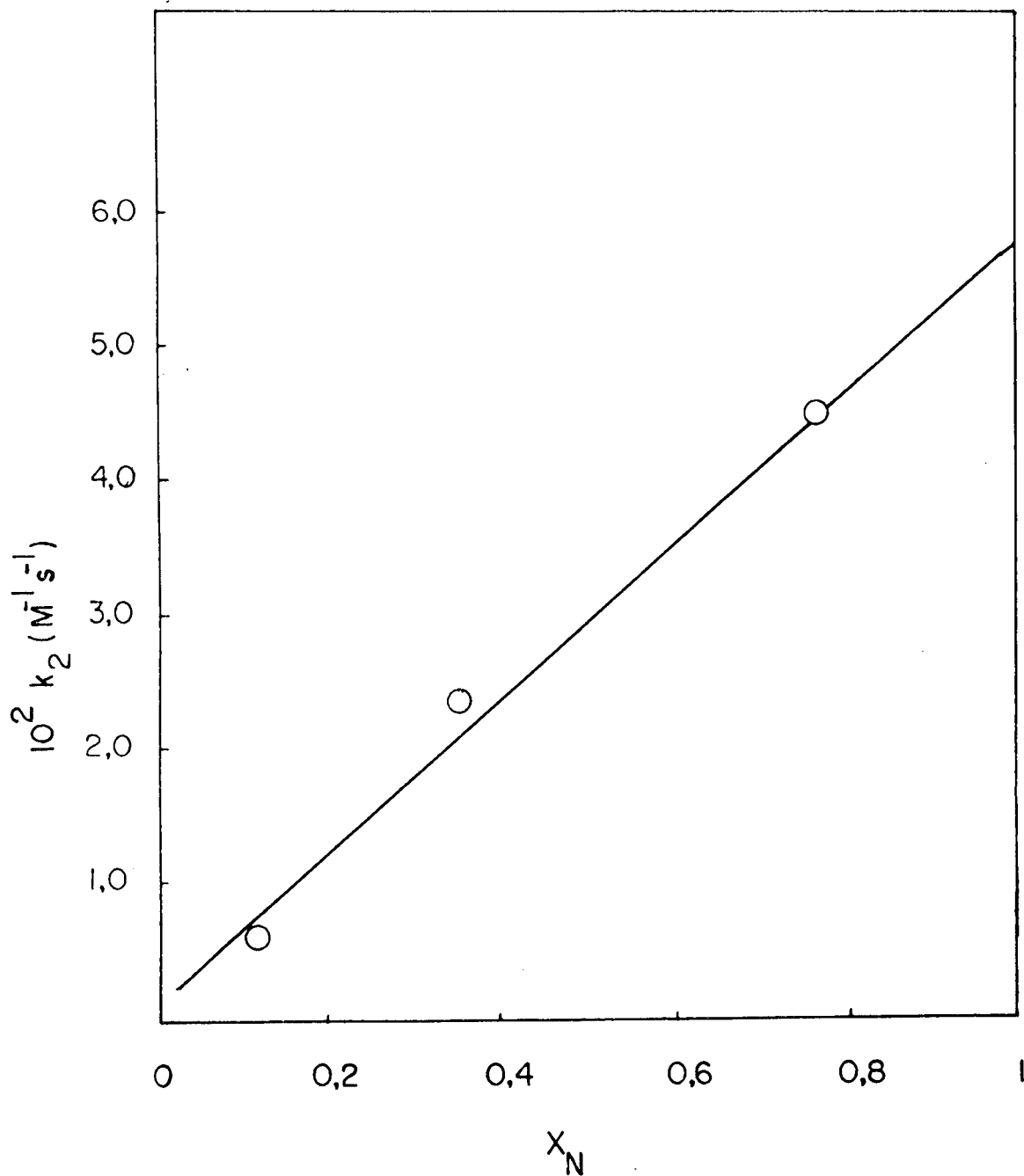


FIGURA 9 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre para n-butilaminólise do etilxantato de etila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

TABELA VII - Etilenodiaminólise do etilxantato de benzila ^a.

pH	$10^2 [\text{EDA}]_{\text{T}}$ ^b	$10^4 \cdot k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	$10^3 \cdot k_{\text{obs}} / [\text{EDA}]_{\text{T}}$	$k_2 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ ^c
6,68	4	0,6	1,50	1,1
6,68	8	1,5	1,87	
6,68	12	2,94	2,45	
7,13	4	1,3	3,25	2,4
7,13	8	3,0	3,75	
7,13	15	7,2	4,80	
7,48	4	2,3	5,75	3,7
7,48	8	6,8	8,5	
7,48	15	16,9	11,27	

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[\text{EDA}]_{\text{T}}$ molaridade total de etilenodiamino

c. k_2 foi calculada do intercepto quando $[\text{N}]_{\text{T}} = 0$; do plote de $k_{\text{obs}} / [\text{EDA}]_{\text{T}}$ versus $[\text{EDA}]_{\text{T}}$.

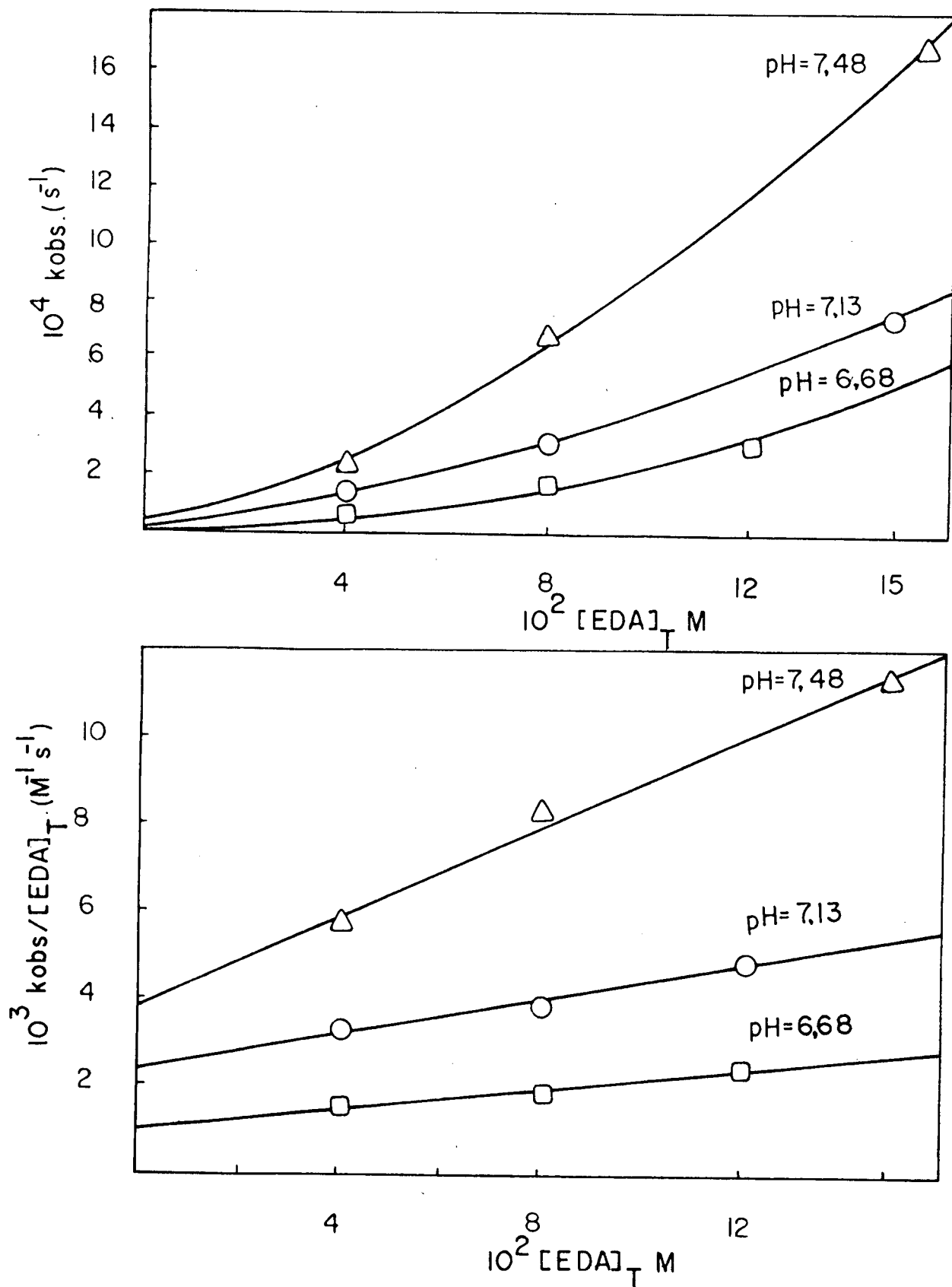


FIGURA (10) - Etilenodiaminólise do etilxantato de benzila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

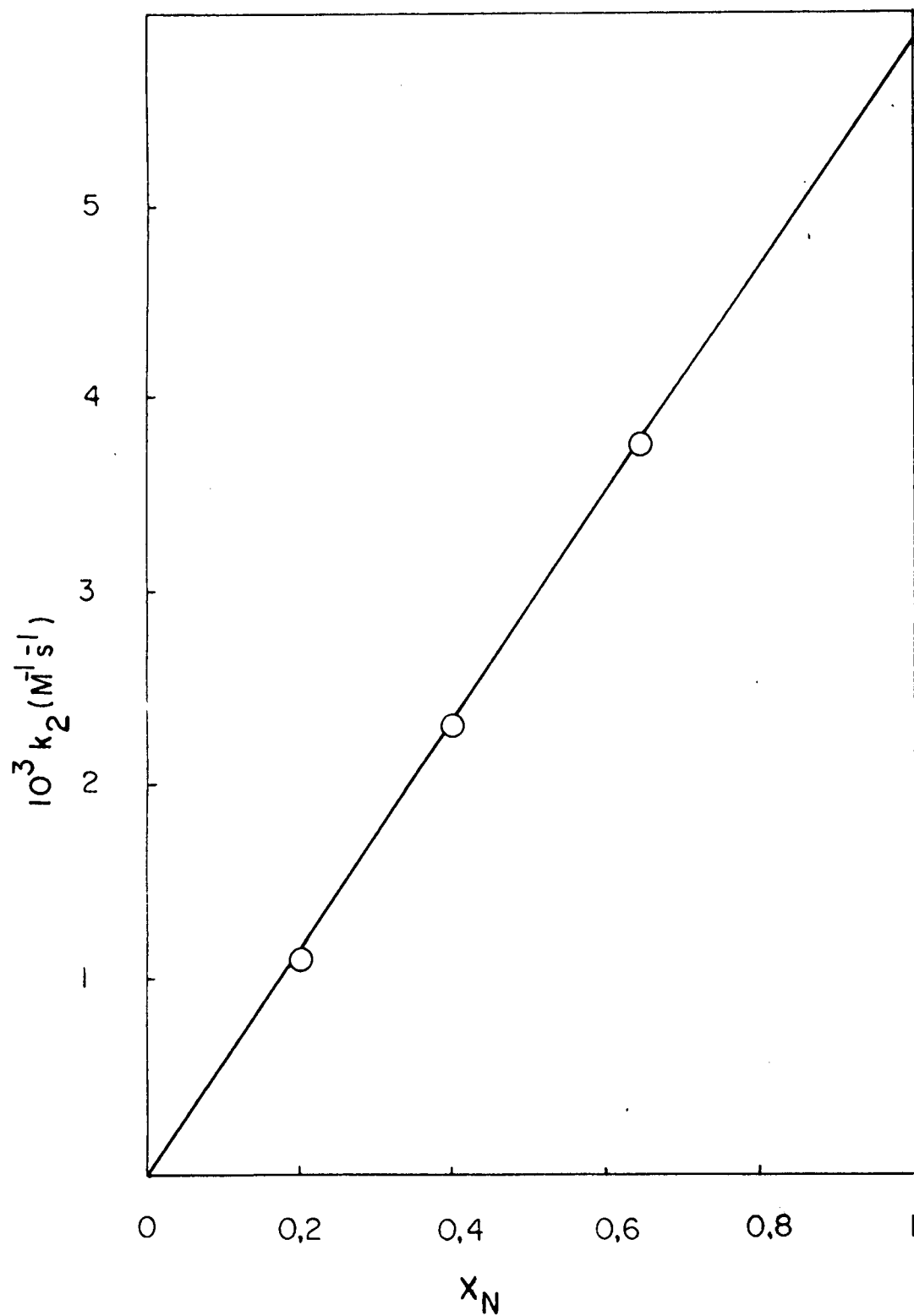


FIGURA 11 - Diagrama de k_2 versus fração molar da amina livre na etilenodiaminólise do etilxantato de benzila, a 35°C , $\mu=0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

TABELA VIII - Morfolinaminólise do etilxantato de benzila ^a.

pH	$10^2 [\text{Morfolina}]_T^b$	$10^4 \cdot k_{\text{Obs}} (\text{s}^{-1})$	$10^3 \cdot k_{\text{Obs}} / [\text{Morfolina}]_T (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
7,68	3	0,2	0,7
7,68	6	0,76	1,26
7,68	10	2,0	2,0
8,18	3	1,4	4,67
8,18	8	4,5	6,8
8,18	10	8,0	8,0
9,18	3	1,85	6,15
9,18	6	8,3	13,8
9,18	10	22,5	22,5

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[\text{Morfolina}]_T$ molaridade total de morfolina

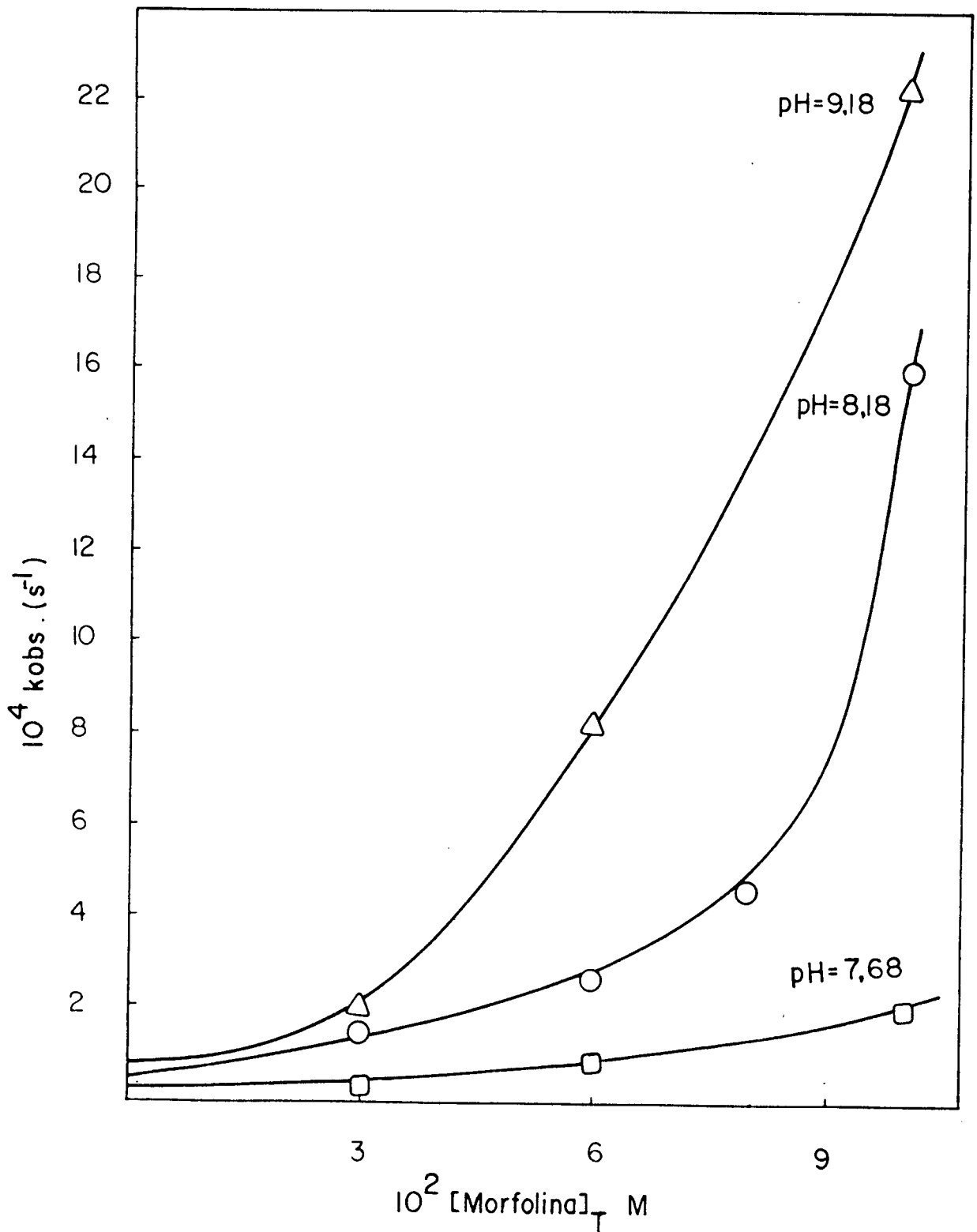


FIGURA 12 - Morfolinaminólise do etilxantato de benzila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a pH's diferentes.

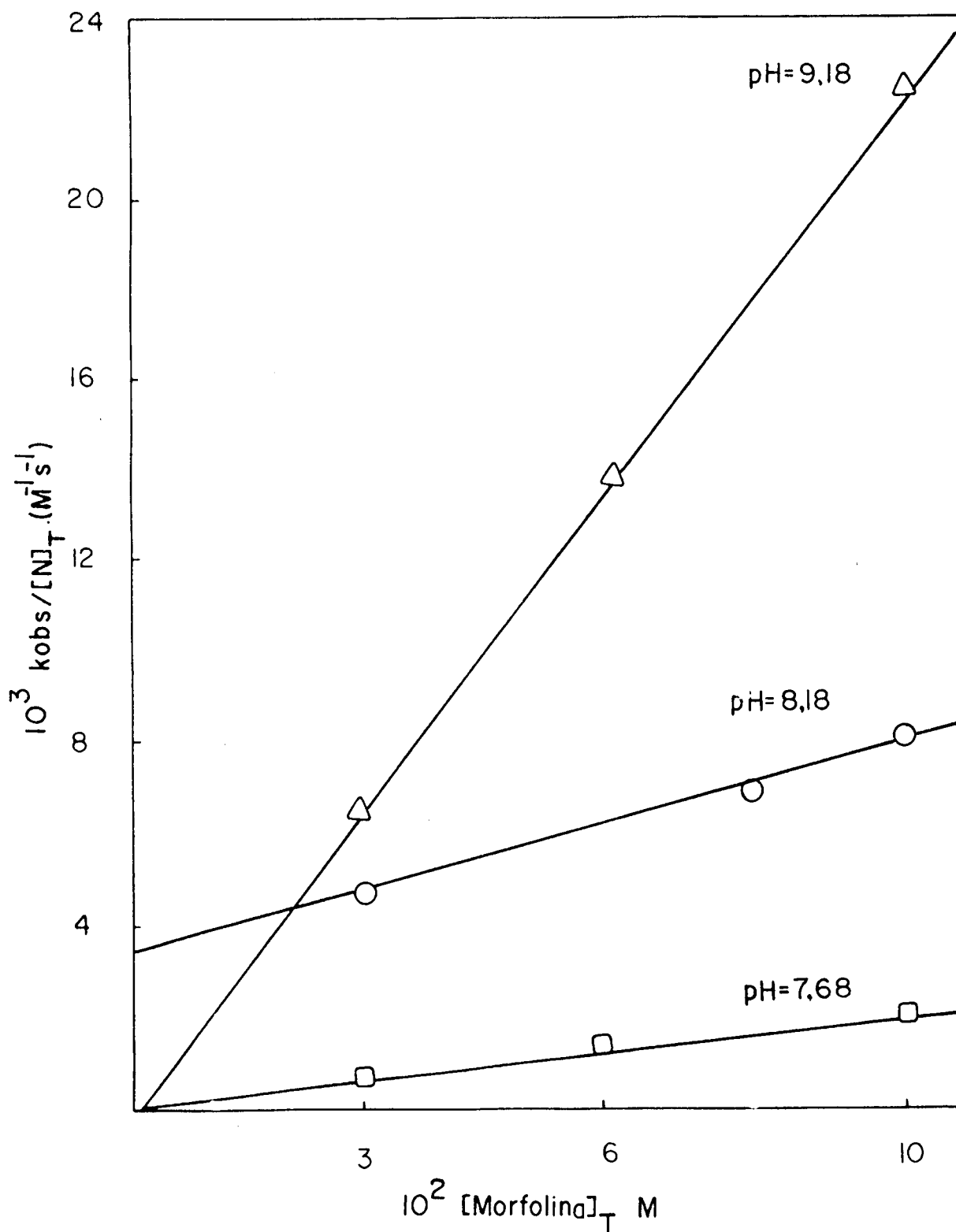


FIGURA 13 - Morfolinaminólise de etilxantato de benzila, a $35^{\circ}C$, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a pH's diferentes.

TABELA IX - Etanolaminólise do etilxantato de benzila ^a.

pH	$10^2 [EA]_T^b$	$10^3 \cdot k_{obs} (s^{-1})$	$10^2 \cdot k_2 (M^{-1}s^{-1})^c$
8,68	4	0,68	
8,68	6	1,16	
8,68	8	1,42	1,93
8,68	10	1,88	
9,28	4	1,66	
9,28	6	2,44	
9,28	8	3,10	4,25
9,28	10	4,0	
9,28	15	6,3	
10,18	4	2,95	
10,18	6	4,01	
10,18	8	5,47	7,35
10,18	10	6,58	
10,18	15	10,0	

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl, 20 % metanol aquoso)

b. $[EA]_T$ molaridade total de etanolamina

c. Constante de segunda ordem calculada da pendente do plote de k_{obs} versus concentração da amina total, para cada pH.

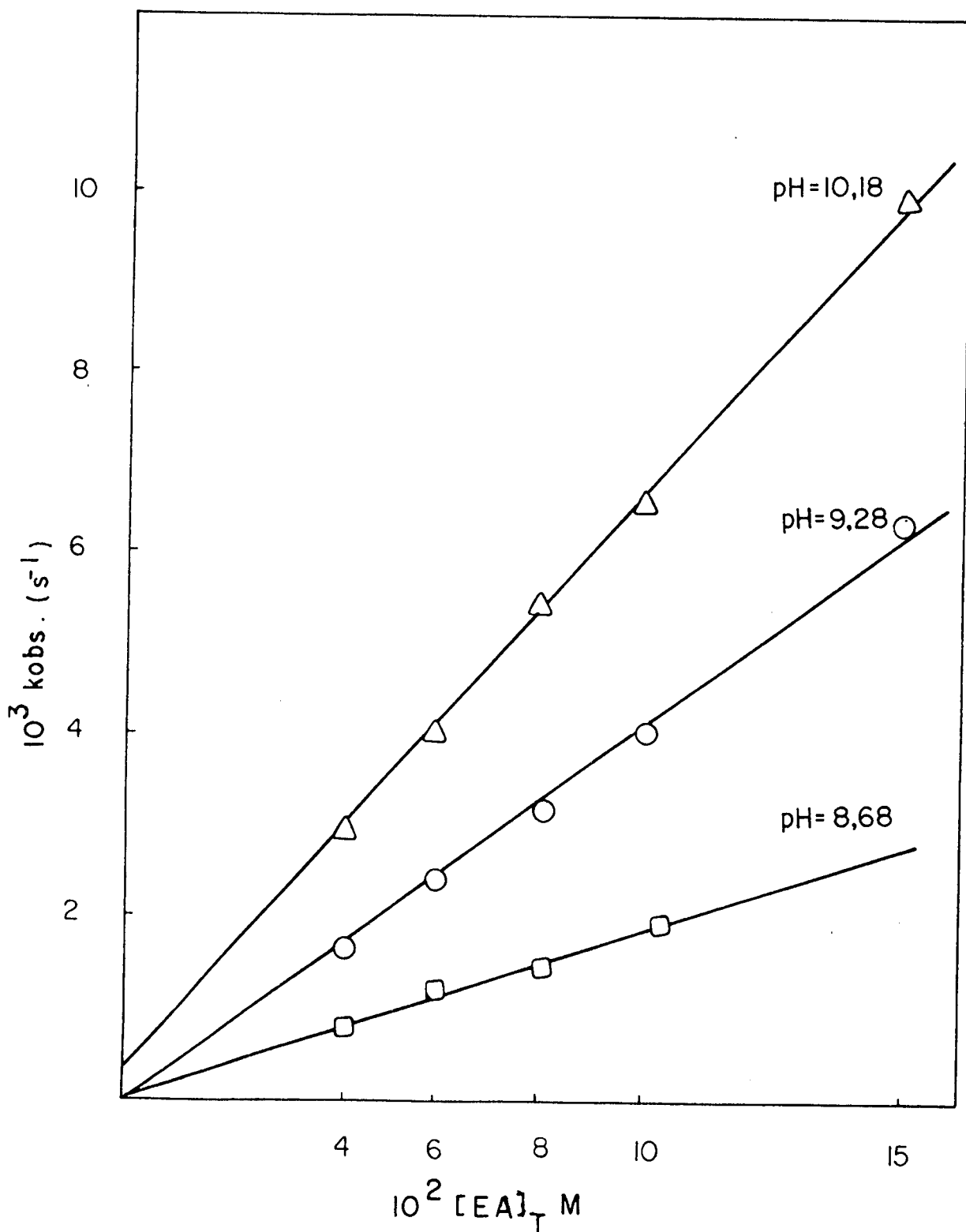


FIGURA 14 - Etanolaminólise do etilxantato de benzila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

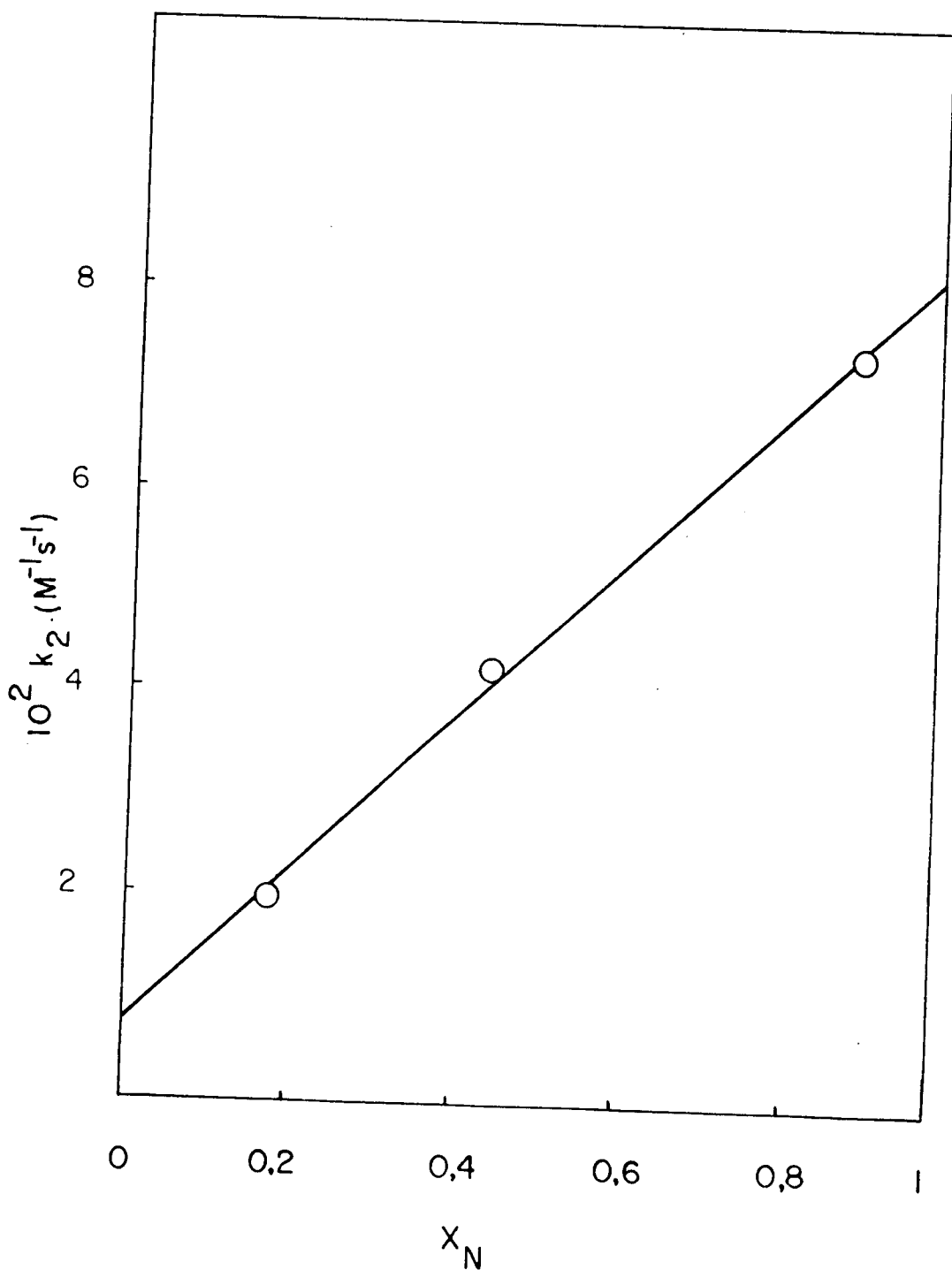


FIGURA 15 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na etanolaminólise do etilxantato de benzila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

TABELA X - n-Butilaminólise do etilxantato de benzila ^a.

pH	$10^2 [\text{nBuA}]_T$ ^b	$10^3 \cdot k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	$10^2 \cdot k_2 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ ^c
9,68	6	2,5	5,2
9,68	8	3,6	
9,68	10	4,2	
9,68	15	6,5	
10,18	4	3,0	9,0
10,18	6	4,8	
10,18	8	6,6	
10,18	10	8,3	
10,18	15	12,4	
10,68	4	5,0	11,0
10,68	6	7,0	
10,68	8	9,8	
10,68	10	11,6	
10,68	15	17,2	

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[\text{nBuA}]_T$ molaridade total de n-butilamina

c. Constante de segunda ordem calculada da pendente do plote de k_{obs} versus concentração da amina total, para cada pH.

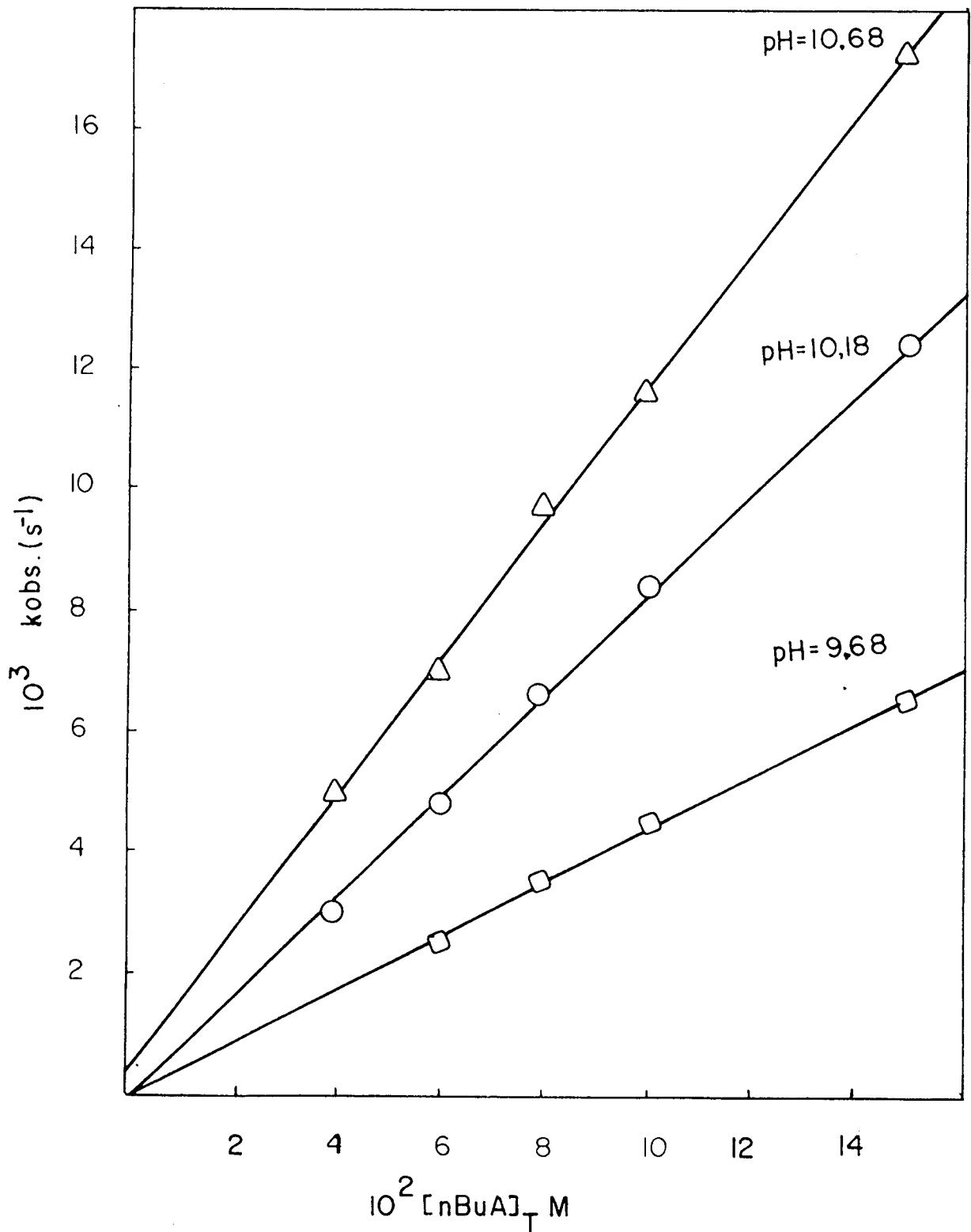


FIGURA 16 - n-Butilaminólise do etilxantato de benzila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

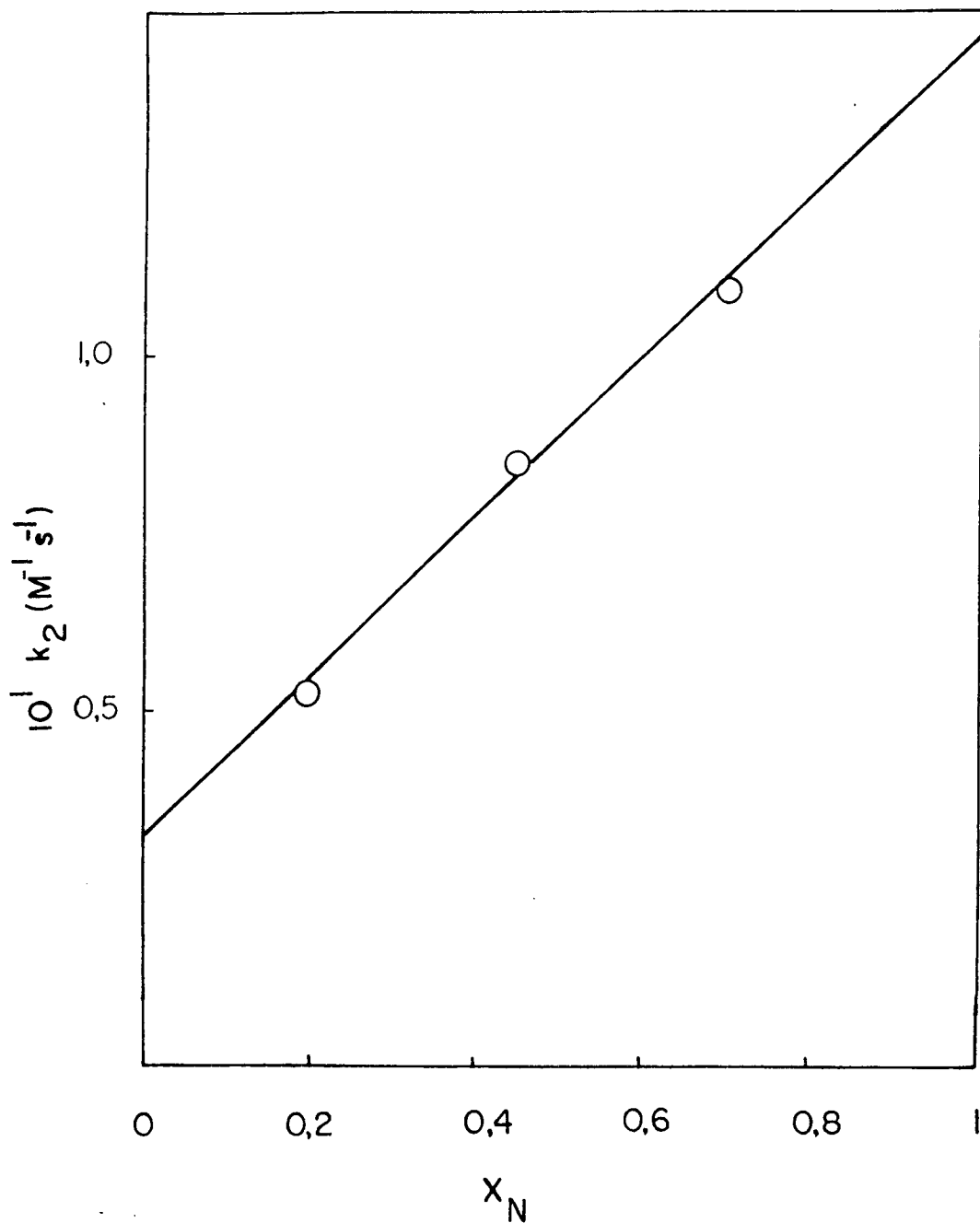


FIGURA 17 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre n-butilaminólise do etilxantato de benzila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

TABELA XI - n-Butilaminólise do α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de benzila ^a.

pH	$10^2 [nBuA]_T$ ^b	$10^3 \cdot k_{obs}$ (s ⁻¹)	$10^2 \cdot k_2$ (M ⁻¹ s ⁻¹) ^c
9,68	1,9	1,92	
9,68	2,9	2,68	
9,68	3,86	3,87	9,10
9,68	4,83	4,44	
10,18	1,9	4,6	
10,18	2,9	7,04	
10,18	3,86	9,11	26,3
10,18	4,83	11,05	
10,68	1,9	12,6	
10,68	2,9	18,0	
10,68	3,86	21,5	53,7
10,68	4,83	25,8	

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[nBuA]_T$ molaridade total de n-butilamina

c. Constante de segunda ordem calculada da pendente do plote de k_{obs} versus concentração da amina total, para cada pH.

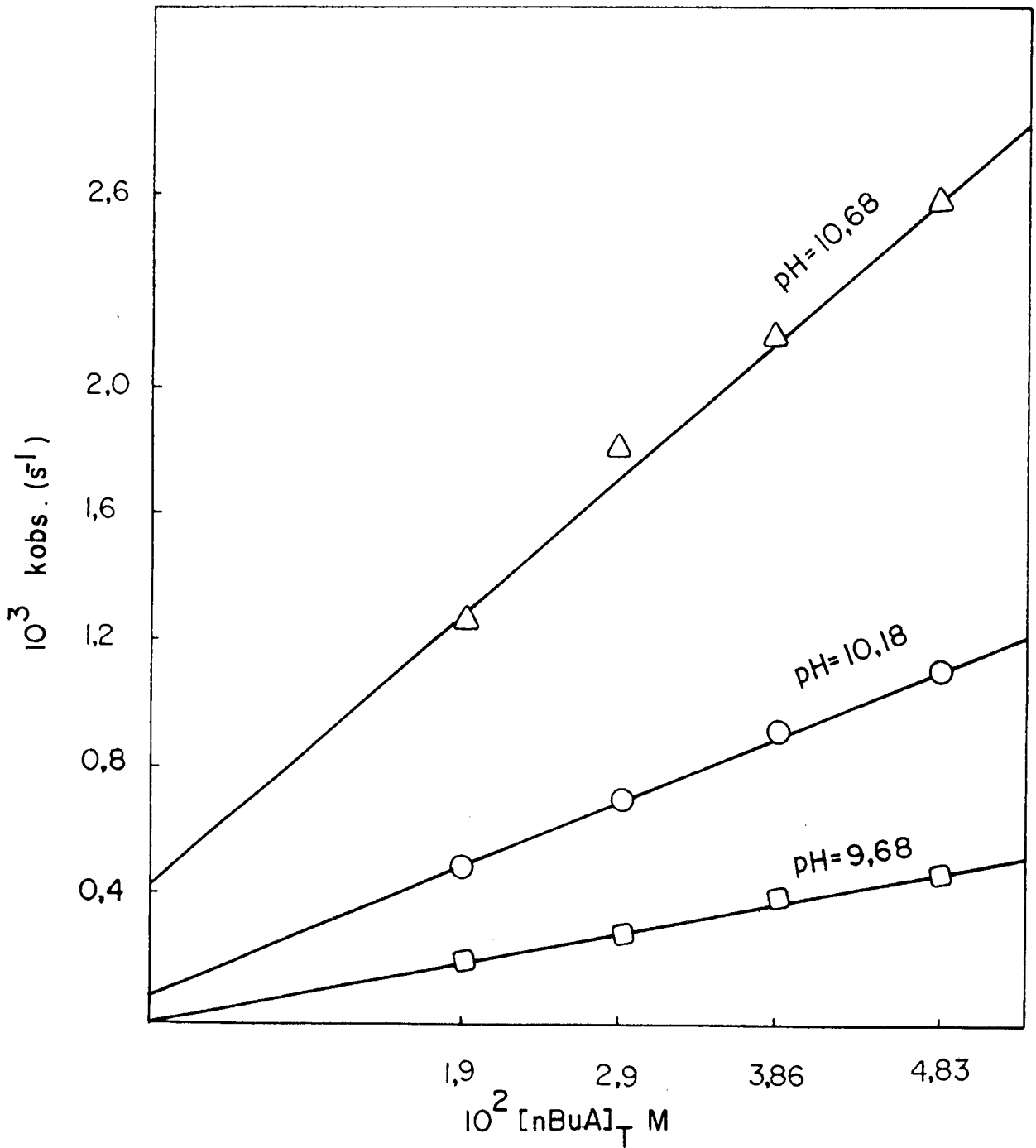


FIGURA 18 - n-Butilaminólise do α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de benzila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

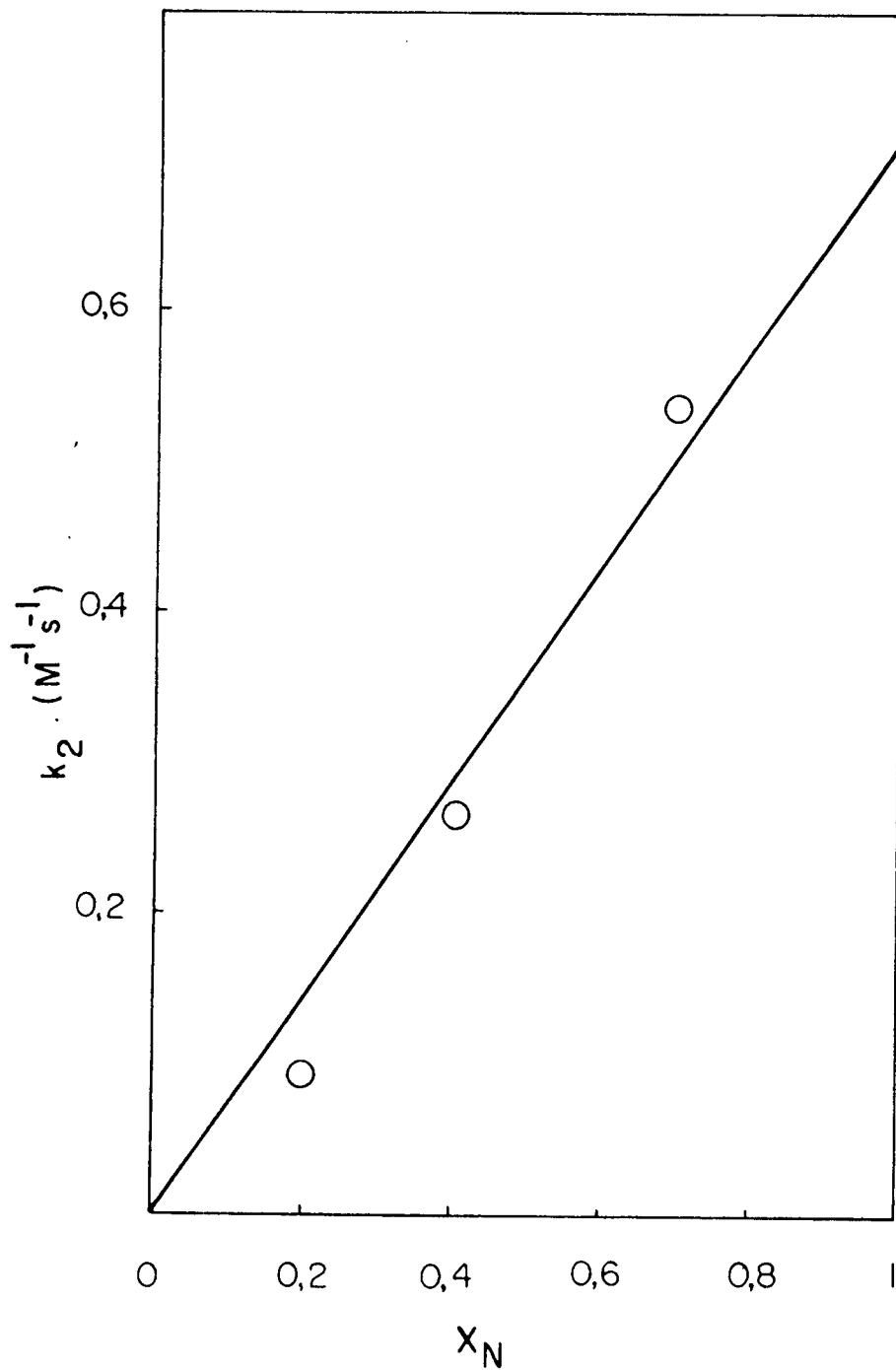


FIGURA 19 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na n-butilaminólise do α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de benzila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

TABELA XII - Etilenodiaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila ^a.

pH	$10^2 [EDA]_T^b$	$10^4 \cdot k_{obs} (s^{-1})$	$10^3 \cdot k_2 (M^{-1} s^{-1})^c$
6,68	6	1,95	
6,68	9	2,60	
6,68	12	3,50	2,90
6,68	15	4,55	
7,13	3	3,00	
7,13	6	4,40	
7,13	9	5,50	
7,13	12	7,00	4,50
7,13	15	8,70	
7,48	6	5,60	
7,48	9	7,60	
7,48	12	9,00	7,10
7,48	15	11,00	

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[EDA]_T$ molaridade total de etilenodiamina

c. Constante de segunda ordem calculada da pendente do plote de k_{obs} versus concentração da amina total, para cada pH.

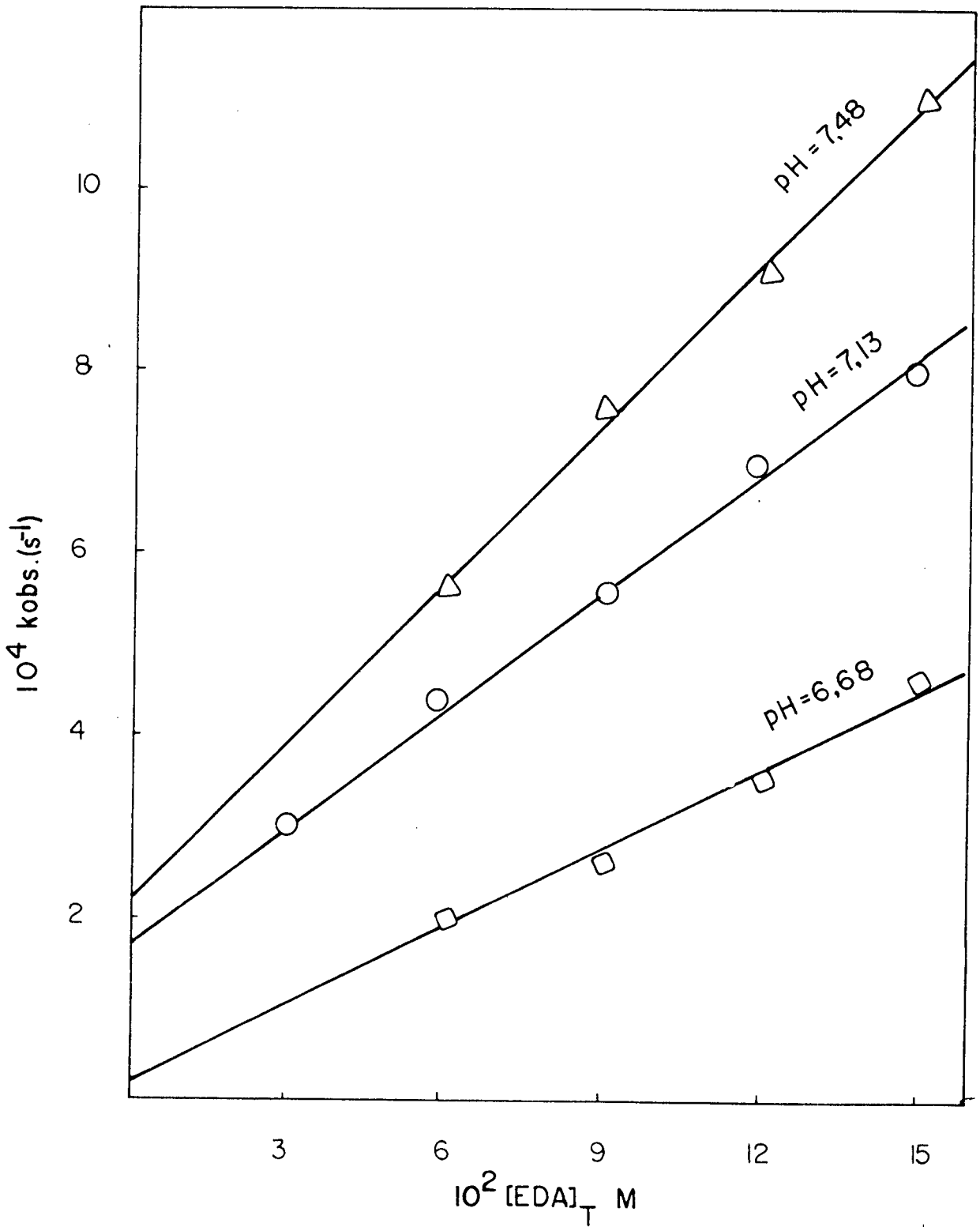


FIGURA 20 - Etilenodiaminólise do etilxantato de p-nitro benzila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

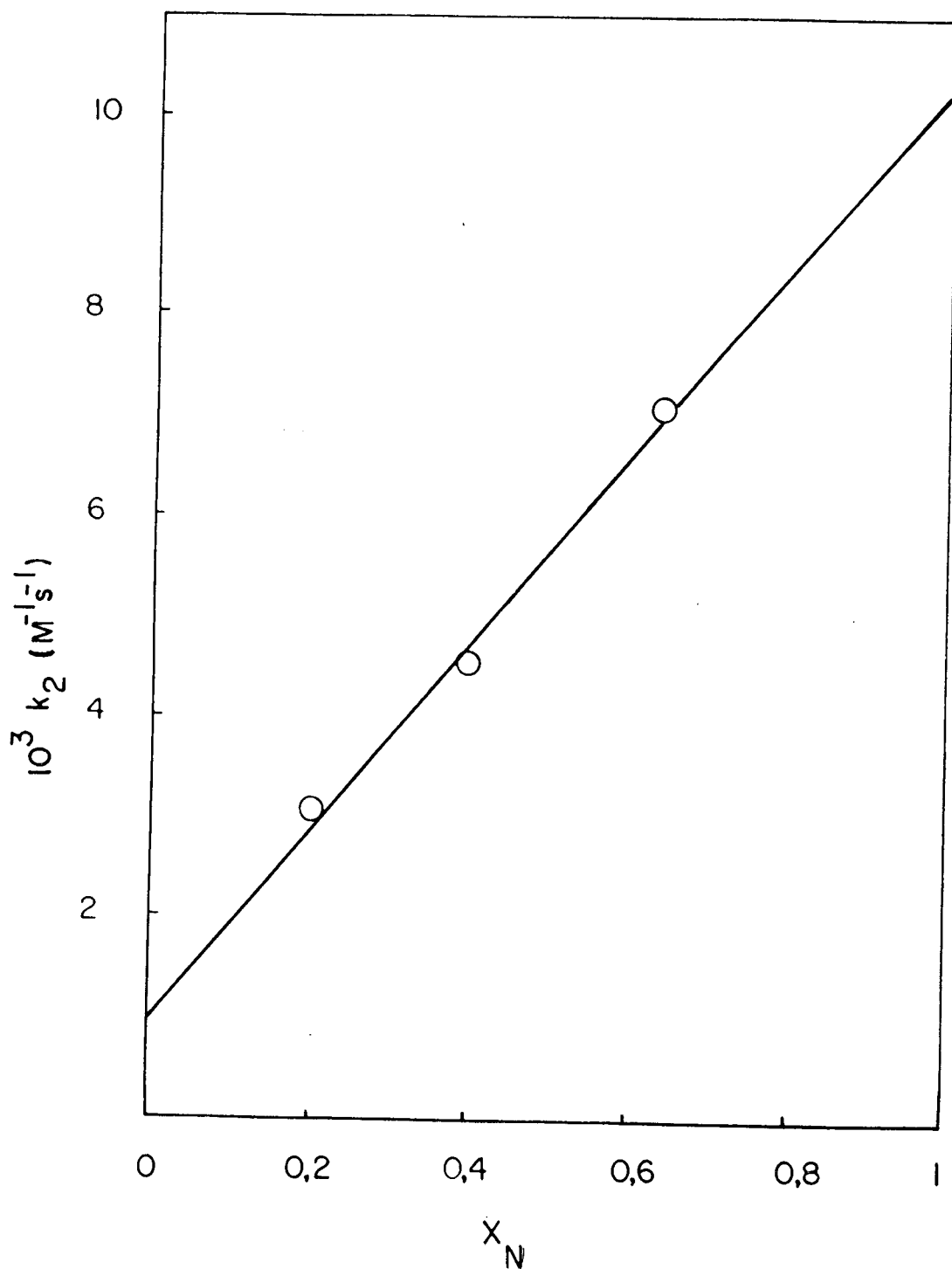


FIGURA 21 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na etilenodiaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

TABELA XIII - Morfolinaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila a.

pH	$10^2 [\text{Morfolina}]_T^b$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	$10^3 \cdot k_{\text{obs}} [\text{Morfolina}]_T (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
7,68	5	0,48	0,96
7,68	7,5	1,14	1,52
7,68	10	1,88	1,88
7,68	12,5	2,8	2,24
8,18	5	1,6	3,2
8,18	7,5	4	5,3
8,18	10	7,3	7,3
8,18	12,5	11,1	8,88
9,18	2,5	1,5	6
9,18	7,5	17	22,6
9,18	10	29,5	29,5
9,18	12,5	38	31
9,18	15	49	32,6

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[\text{Morfolina}]_T$, molaridade total de morfolina

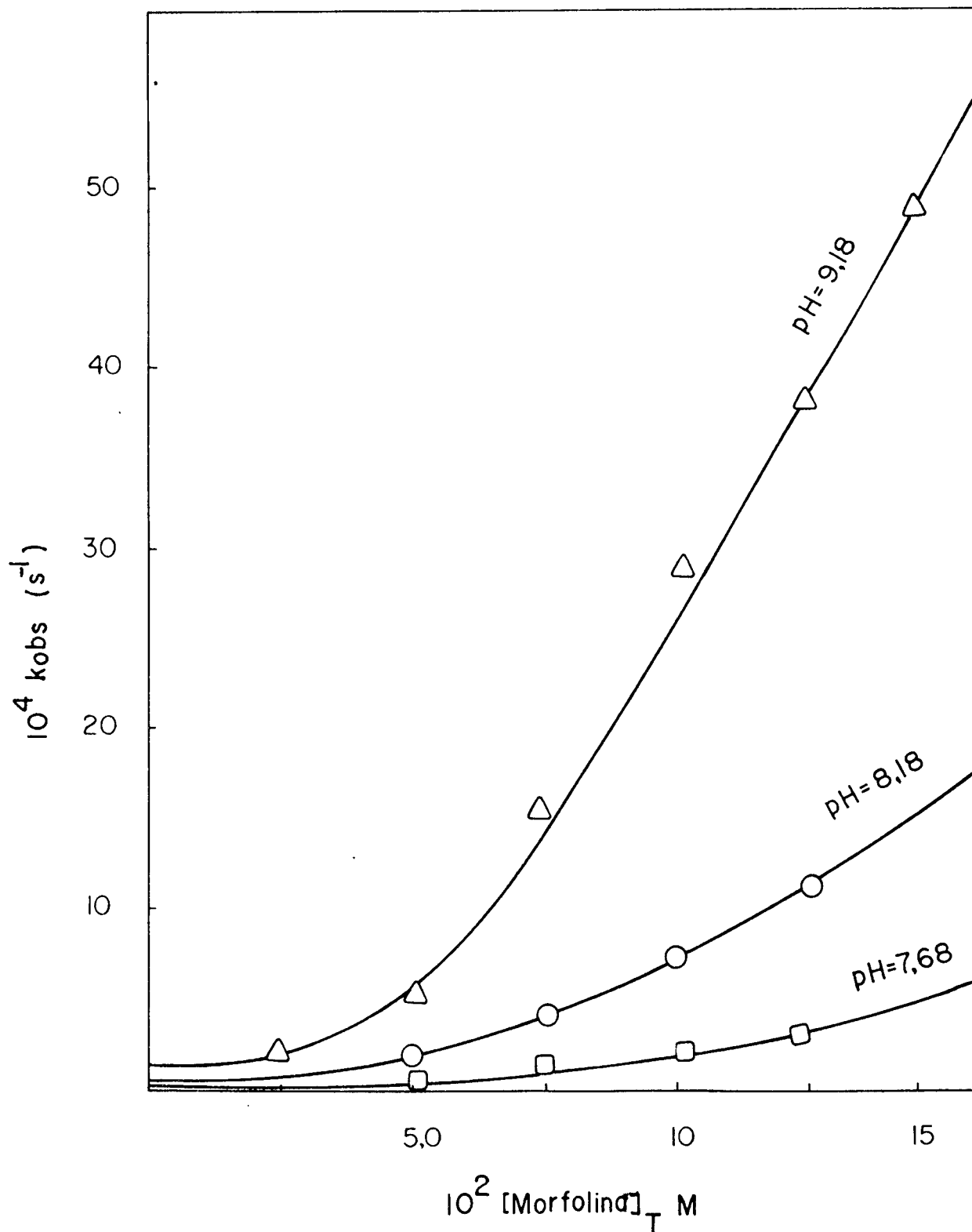


FIGURA 22 - Morfolinaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

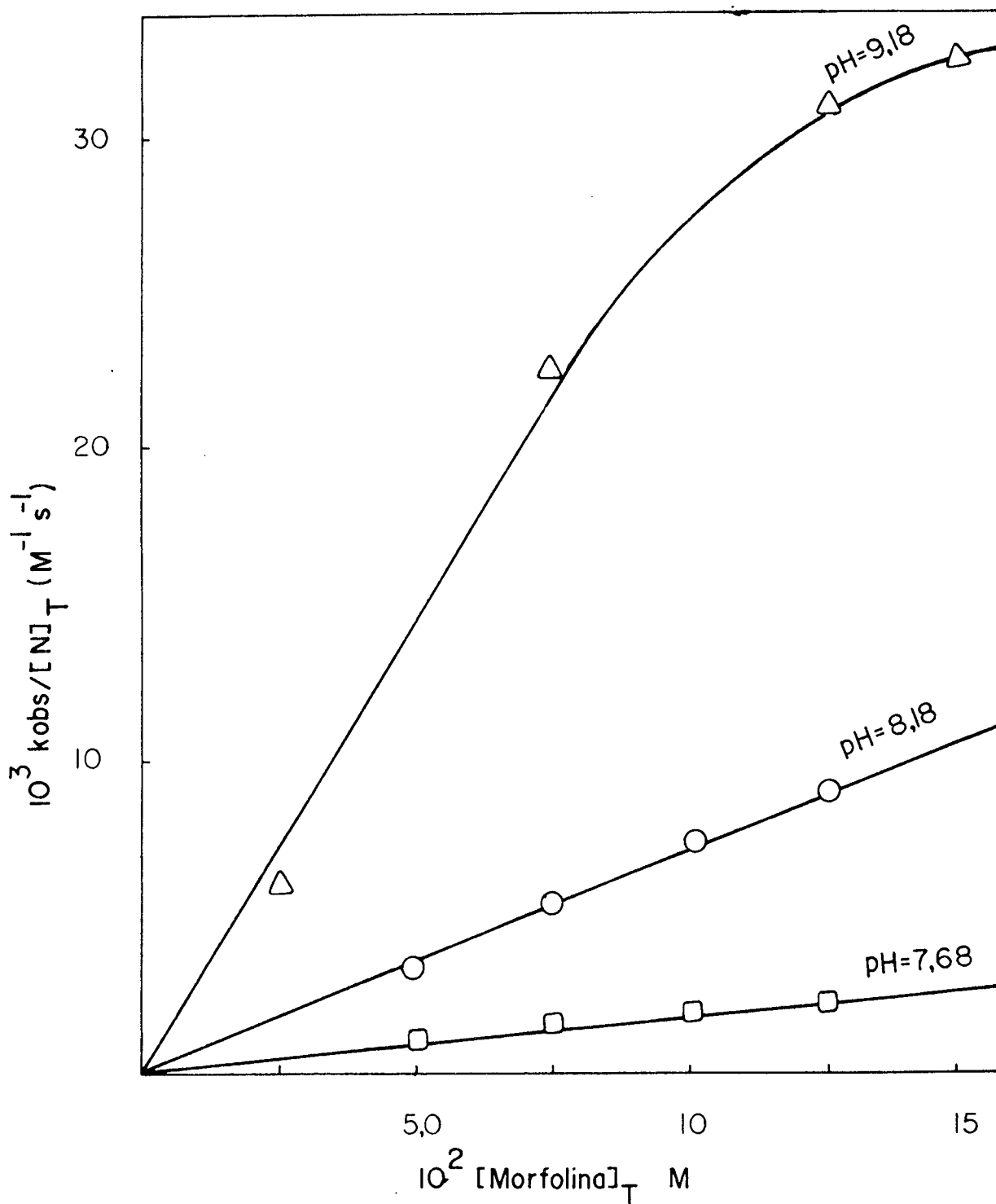


FIGURA 23 - Morfolinaminólise do etilxantato de p-nitro benzila, a $35^\circ C$, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

TABELA XIV - Etanolaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila ^a.

pH	$10^2 [EA]_T$ ^b	$10^3 \cdot k_{obs} (s^{-1})$	$10^2 \cdot k_2 (M^{-1}s^{-1})$ ^c
9,18	1,0	0,28	3,00
9,18	1,5	0,45	
9,18	2,0	0,64	
9,68	0,5	0,23	5,60
9,68	1,0	0,46	
9,68	1,5	0,80	
10,68	1,0	1,12	7,20
10,68	1,5	1,56	
10,68	2,0	1,88	

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[EA]_T$ molaridade total de etanolamina

c. Constante de segunda ordem calculada da pendente do plote de k_{obs} versus concentração de amina total, para cada pH.

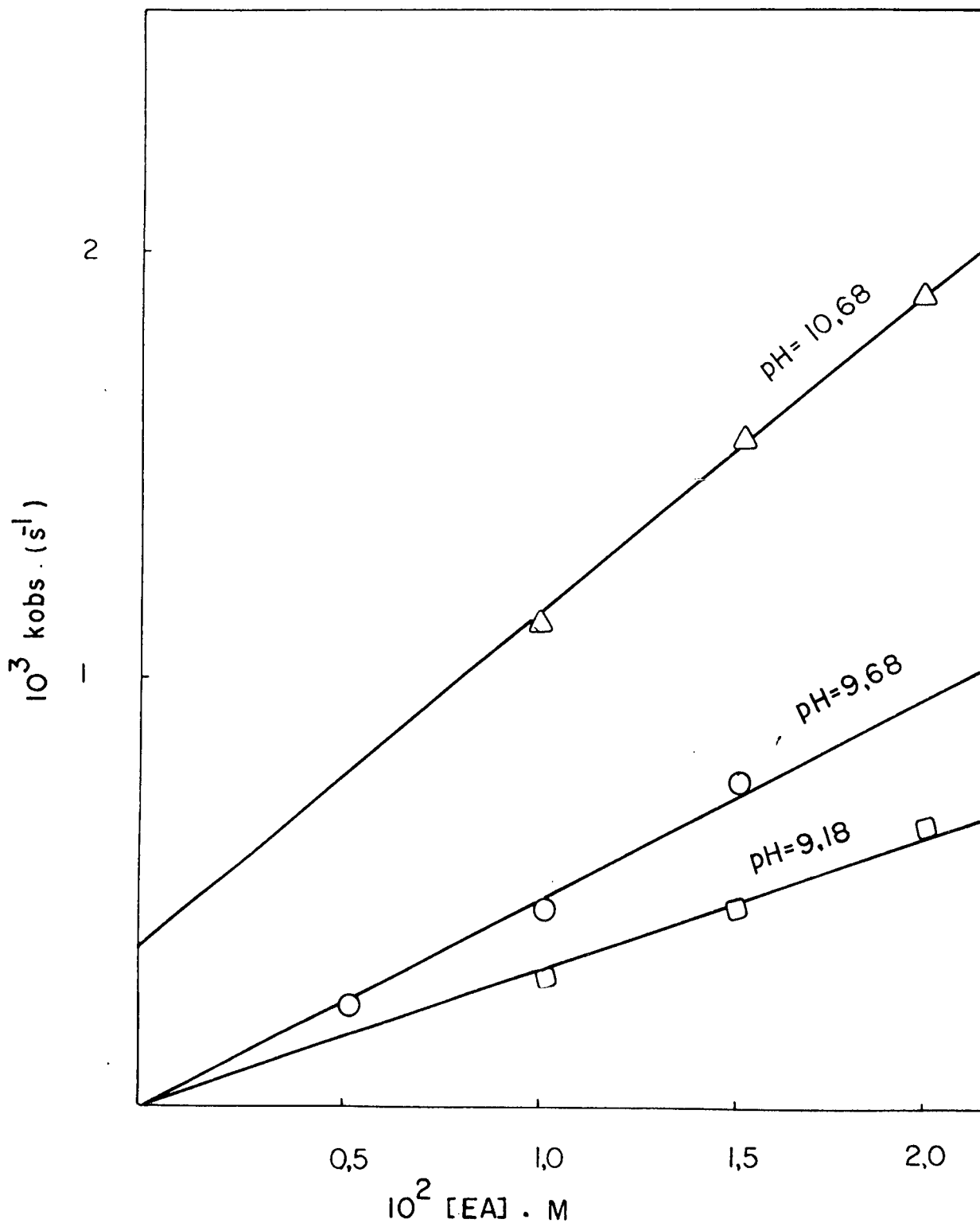


FIGURA 24 - Etanolaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

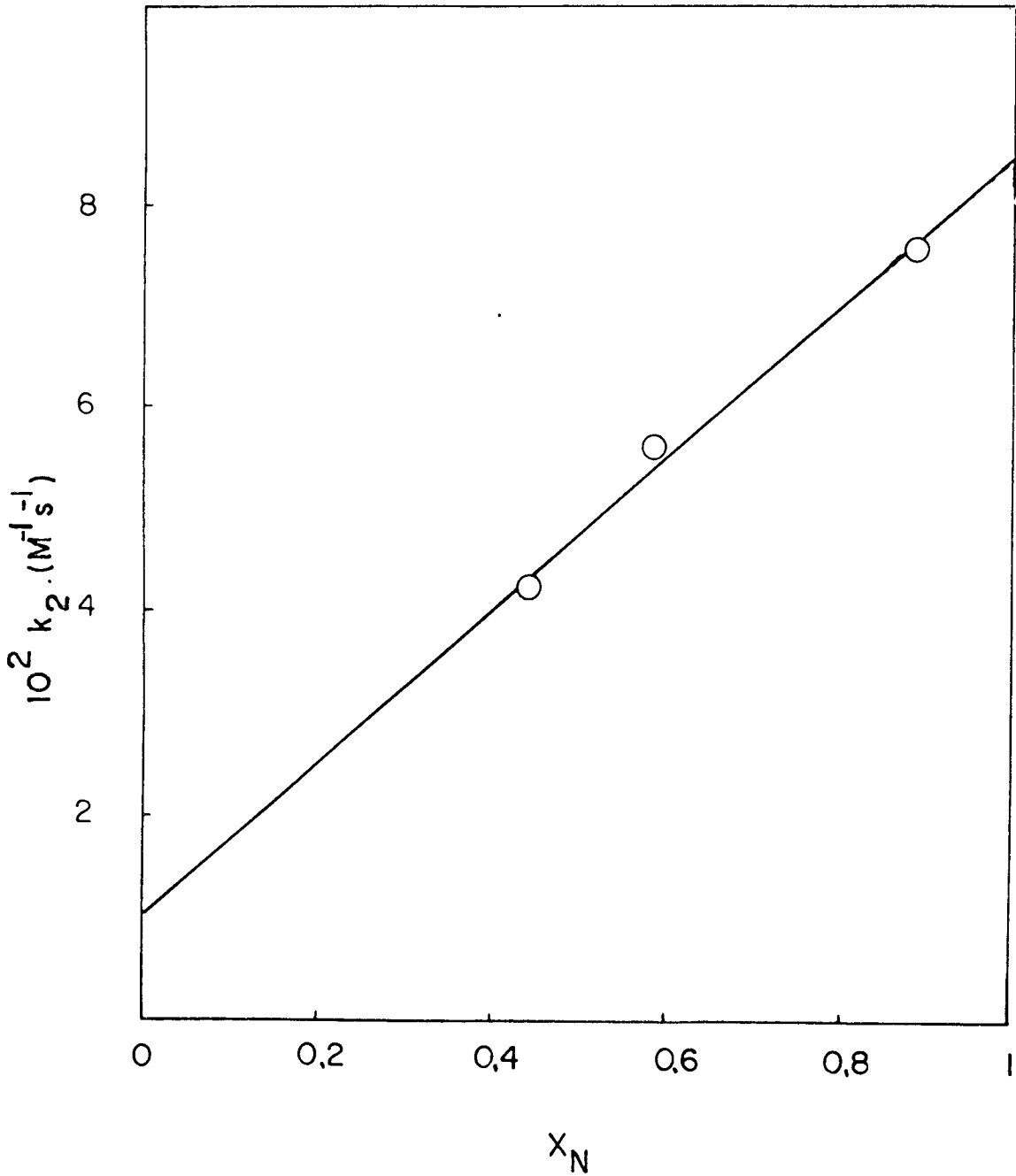


FIGURA 25 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na etanolaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila, a 35°C , $\mu=0,1(\text{NaCl})$, 20 % metanol aquoso.

TABELA XV - n-Butilaminólise do etilxantato de p-nitrobenzila ^a.

pH	$10^2 [nBuA]_T$ ^b	$10^3 \cdot k_{obs} (s^{-1})$	$10^2 \cdot k_2 (M^{-1}s^{-1})$ ^c
9,98	0,5	0,14	
9,98	1,0	0,28	
9,98	1,5	0,35	3
9,98	2,0	0,52	
10,68	0,5	0,43	
10,68	1,0	0,92	8,3
10,68	1,5	1,4	
10,68	2,0	1,96	
11,18	0,5	0,96	
11,18	1,0	1,6	10,2
11,18	1,5	2,0	
11,18	2,0	2,6	

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[nBuA]_T$ molaridade total de n-butilamina

c. Constante de segunda ordem calculada da pendente do plote de k_{obs} versus concentração da amina total, para cada pH.

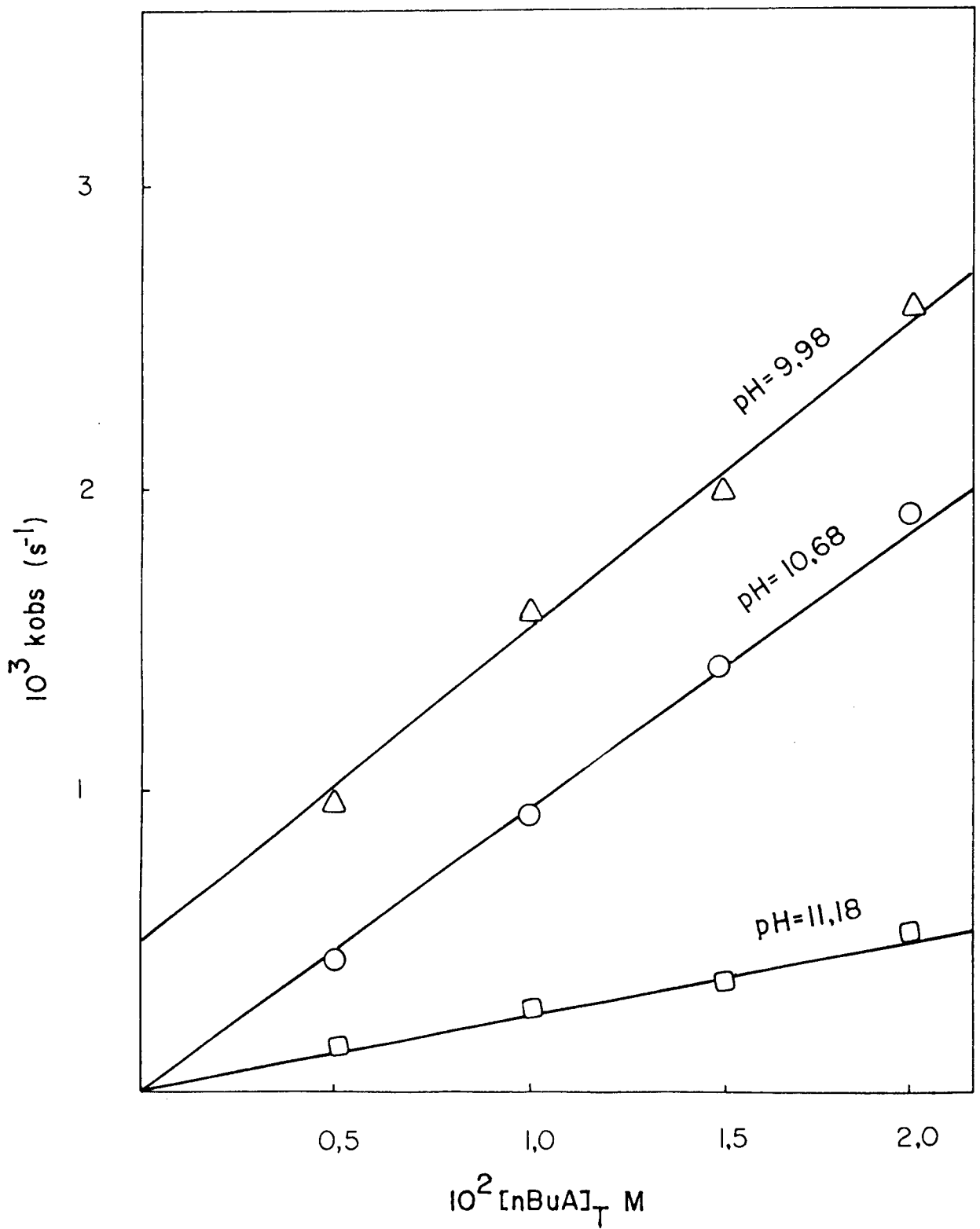


FIGURA 26 - n-Butilaminólise do etilxantato de p-nitro benzila, a 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

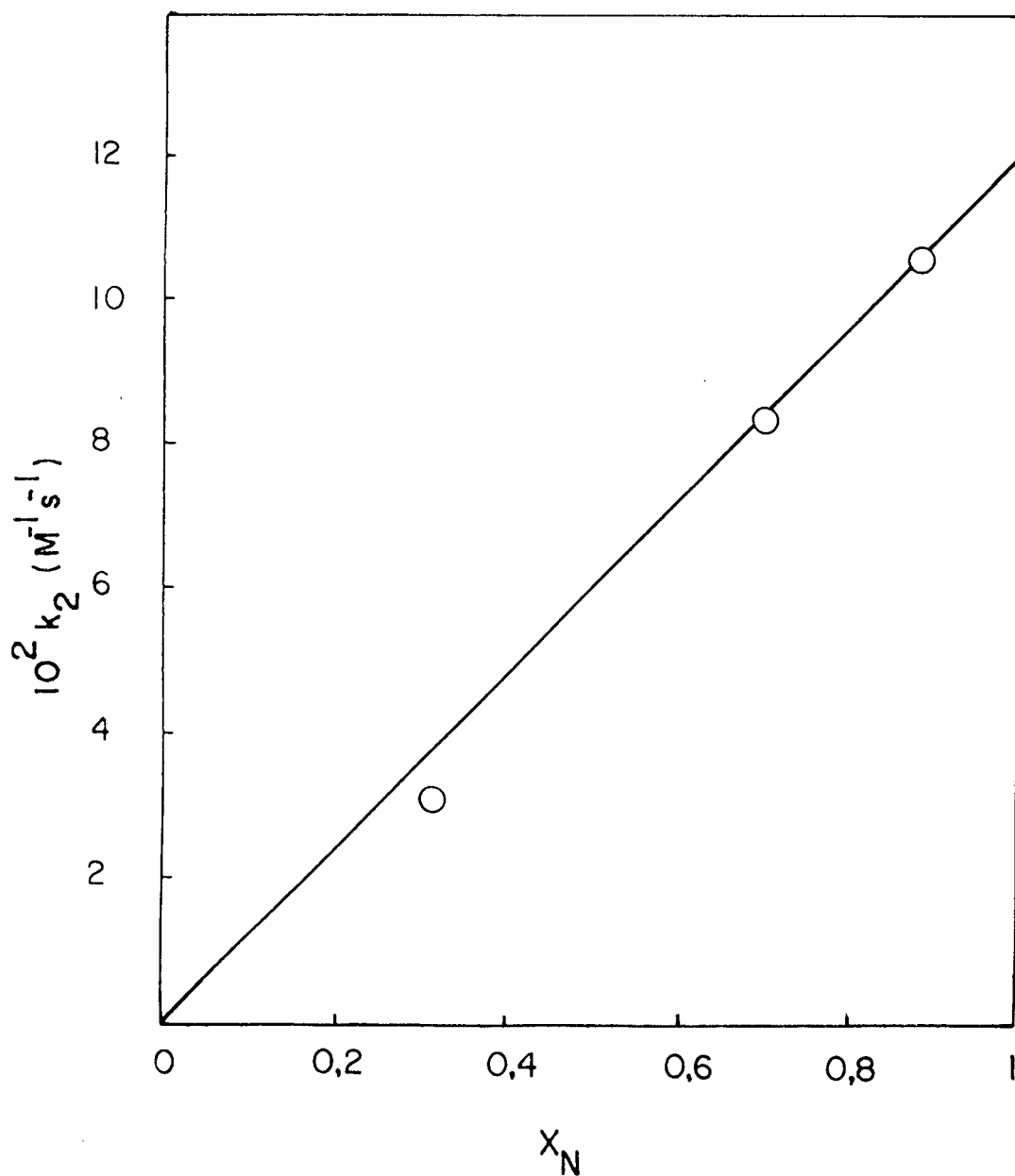


FIGURA 27 - Diagrama de k_2 versus concentração de amina livre, na n-butilaminólise do e tilxantato de p-nitrobenzila, a $35^\circ C$, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

TABELA XVI - n-Butilaminólise do α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de para nitrobenzila ^a.

pH	$10^3 [\text{nBuA}]_{\text{T}}$ ^b	$10^3 \cdot k_{\text{Obs}}$ (s^{-1})	$10^2 \cdot k_2$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) ^c
9,98	4	0,44	6,83
9,98	6	0,64	
9,98	8	0,74	
9,98	10	0,84	
9,98	12	1,04	
10,68	4	1,85	11,25
10,68	6	2,10	
10,68	8	2,30	

a. A 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[\text{nBuA}]_{\text{T}}$ molaridade total de n-butilamina

c. Constante de segunda ordem calculada da pendente do plote de k_{Obs} versus concentração da amina total, para cada pH.

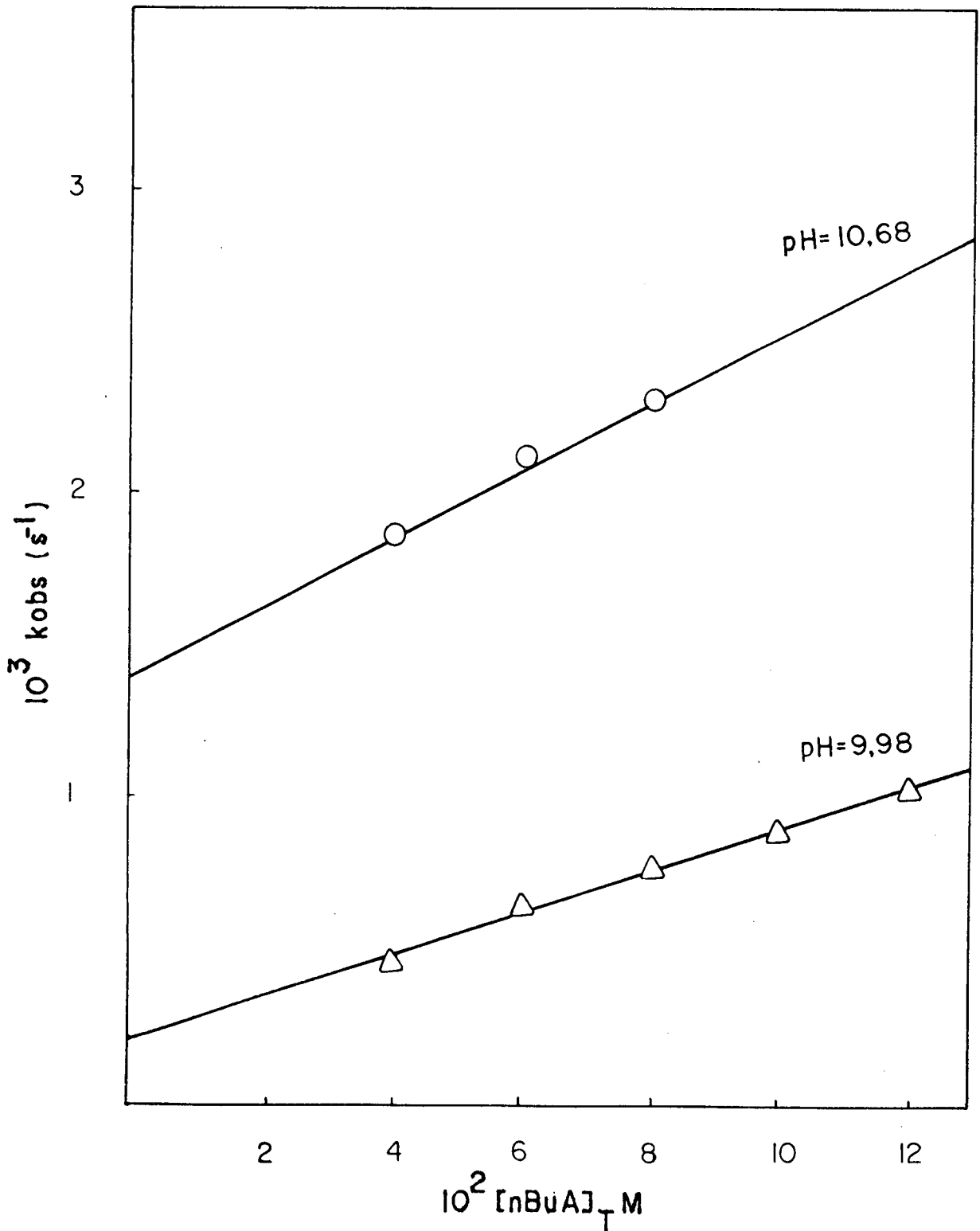


FIGURA 28 - n-Butilaminólise do α -metil-D-glucopiranosido-6-xantato de p-nitrobenzila, a 35°C , $\mu=0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

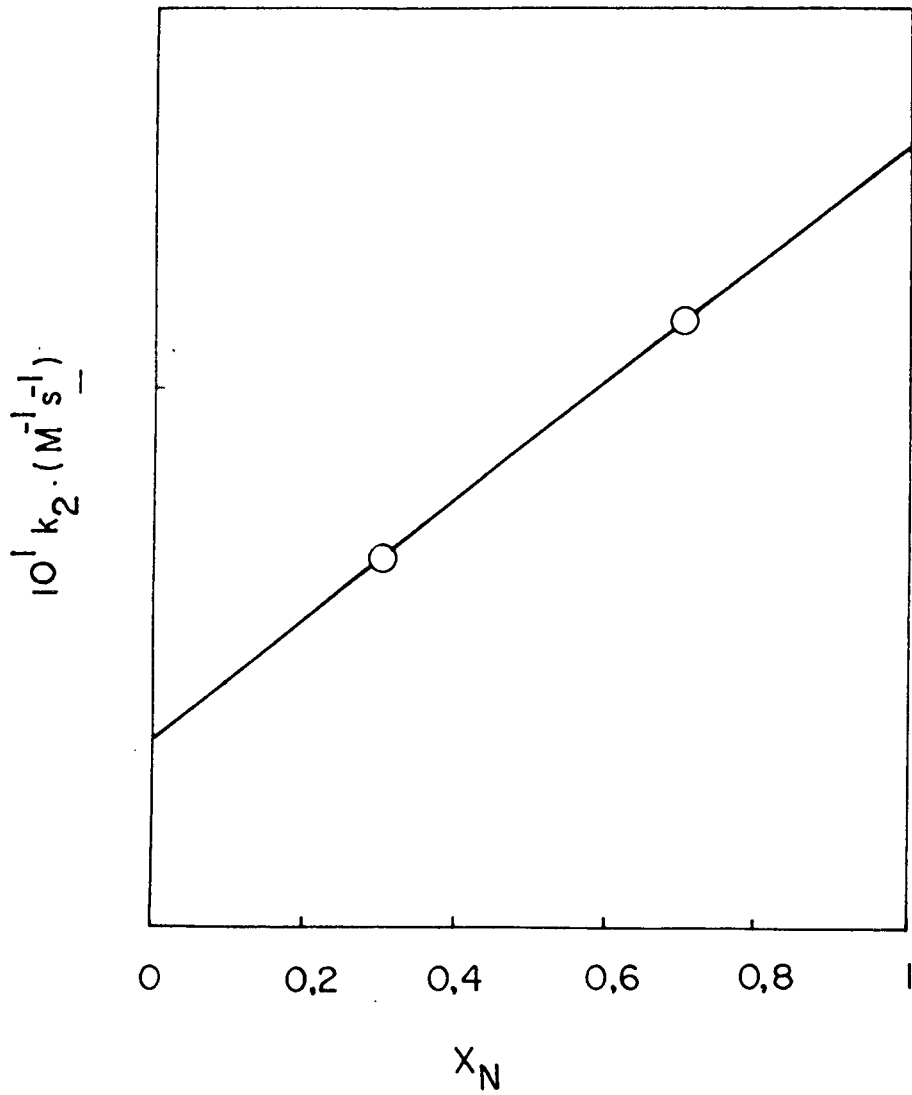


FIGURA 29 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na n-butilamino- α -metil-D-gluco-piranosido-6-xantato de p-nitrobenzila a 35°C , $\mu=0,1(\text{NaCl})$, 20 % metanol aquoso.

TABELA XVII - Etilenodiaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila ^a.

pH	$10^2 [\text{EDA}]_T$ ^b	$10^2 \cdot k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	$10^2 \cdot k_2 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ ^c
6,68	4	1,7	3,3
6,68	8	3,1	
6,68	12	4,4	
7,13	4	2,4	5,2
7,13	8	4,6	
7,13	15	8,0	
7,48	4	3,2	7,0
7,48	8	4,6	
7,48	10	6,5	
7,48	15	10,0	

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[\text{EDA}]_T$ molaridade total de etilenodiamina

c. Constante de segunda ordem calculada de pendente do plote de k_{obs} versus concentração da amina total, para cada pH.

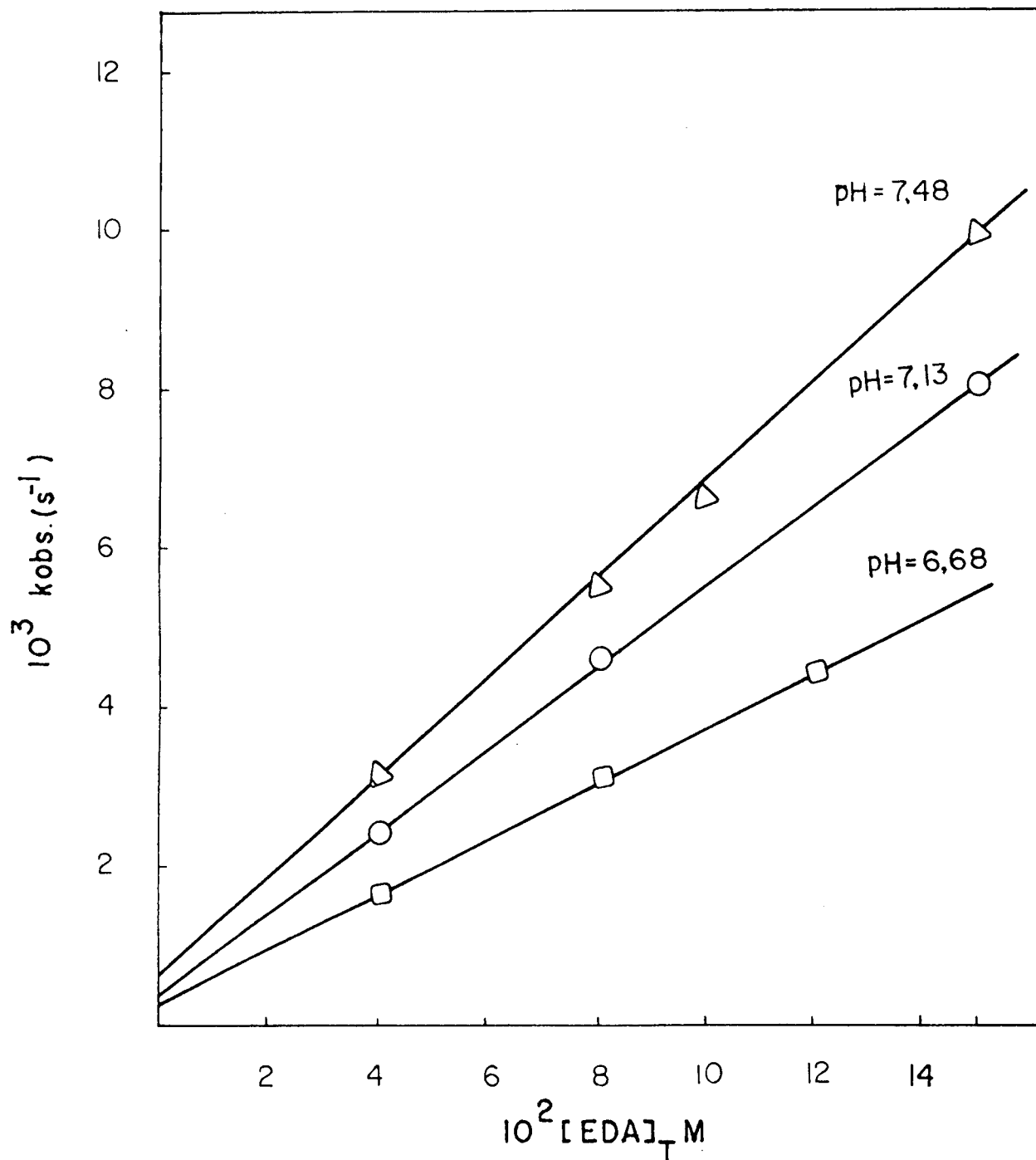


FIGURA 30 - Etilenodiaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila, a $35^{\circ}C$, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

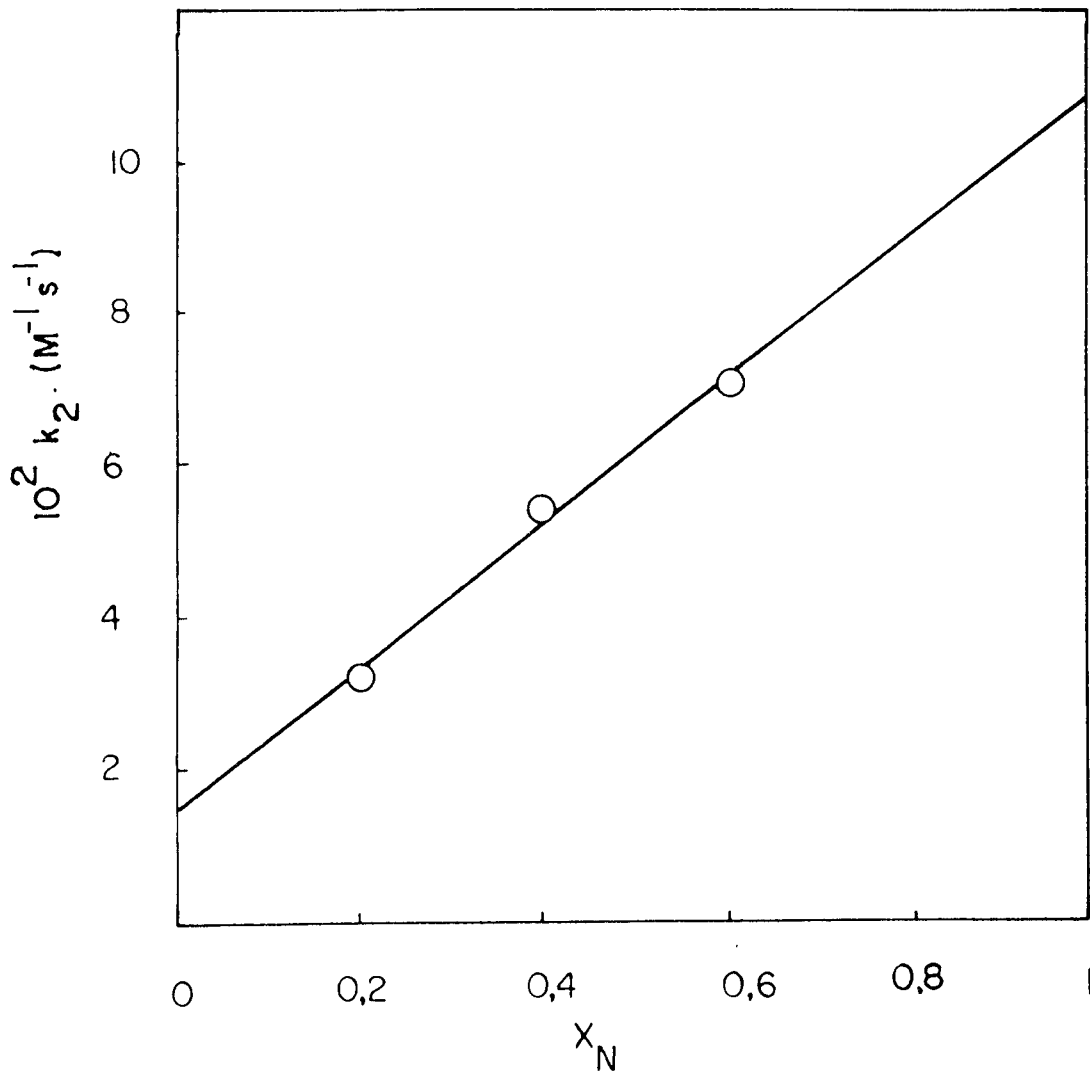


FIGURA 31 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na etanolaminólise do etil xantato de 2,4-dinitrofenila, a $35^\circ C$, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

TABELA XVIII - Morfolinaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofeni
la ^a.

pH	$10^2 [\text{Morfolina}]_T$ ^b	$10^2 \cdot k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	$k_2 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ ^c
7,68	3	1,9	0,62
7,68	6	3,6	
7,68	10	6,2	
8,18	3	3,2	0,92
8,18	6	6,4	
8,18	10	10,0	
9,18	3	5,2	1,90
9,18	6	11,0	
9,18	10	18,8	

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[\text{Morfolina}]_T$ molaridade total de morfolina

c. Constante de segunda ordem calculada da pendente do plote de k_{obs} versus concentração da amina total, para cada pH.

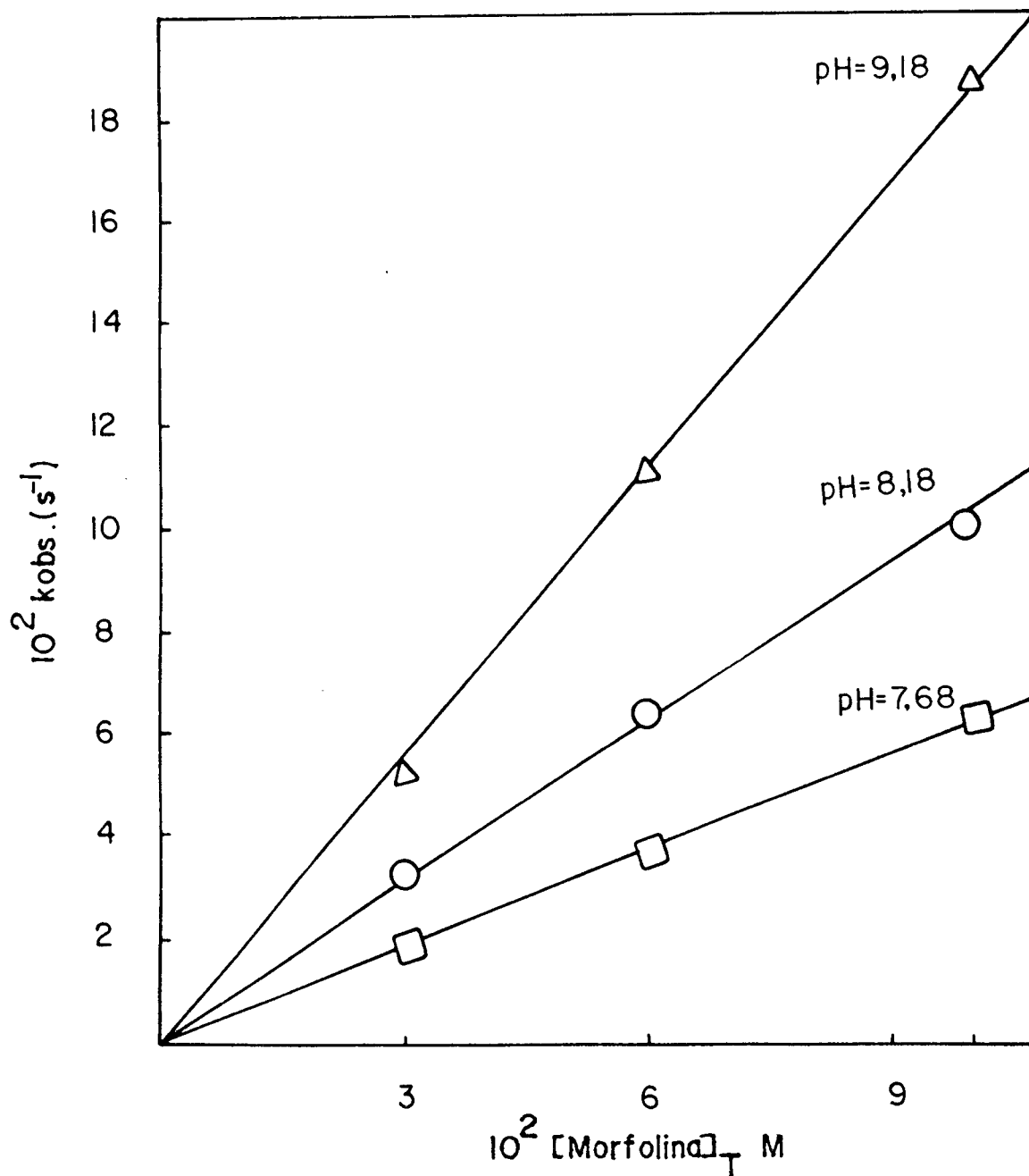


FIGURA 32 - Morfolinaminólise do etilxantato de 2,4-di-nitrofenila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

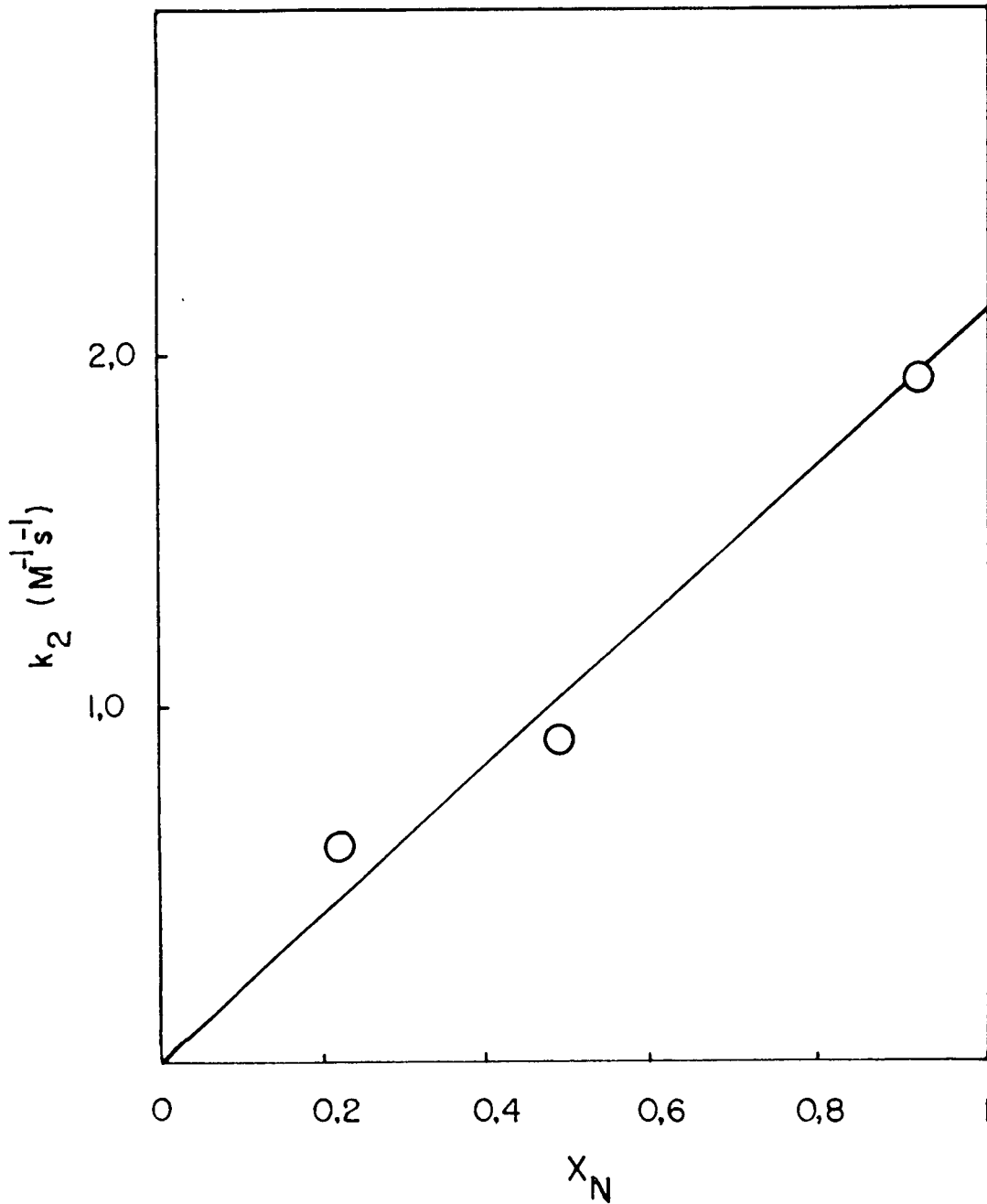


FIGURA 33 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na morfolinaminólise do e tilxantato de 2,4-dinitrofenila, a $35^{\circ}C$, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

TABELA XIX - Etanolaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila ^a.

pH	$10^2 [EA]_T$ ^b	$10^2 \cdot k_{obs} (s^{-1})$	$k_2 (M^{-1} s^{-1})$ ^c
8,68	3	0,52	
8,68	6	0,9	
8,68	10	1,5	0,14
9,28	4	1,4	
9,28	8	2,35	
9,28	15	4,2	0,25
10,18	3	2,2	
10,18	8	3,6	
10,18	15	6,0	0,35

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[EA]_T$ molaridade total de etanolamina

c. Constante de segunda ordem calculada da pendente do plote de k_{obs} versus concentração da amina total, para cada pH.

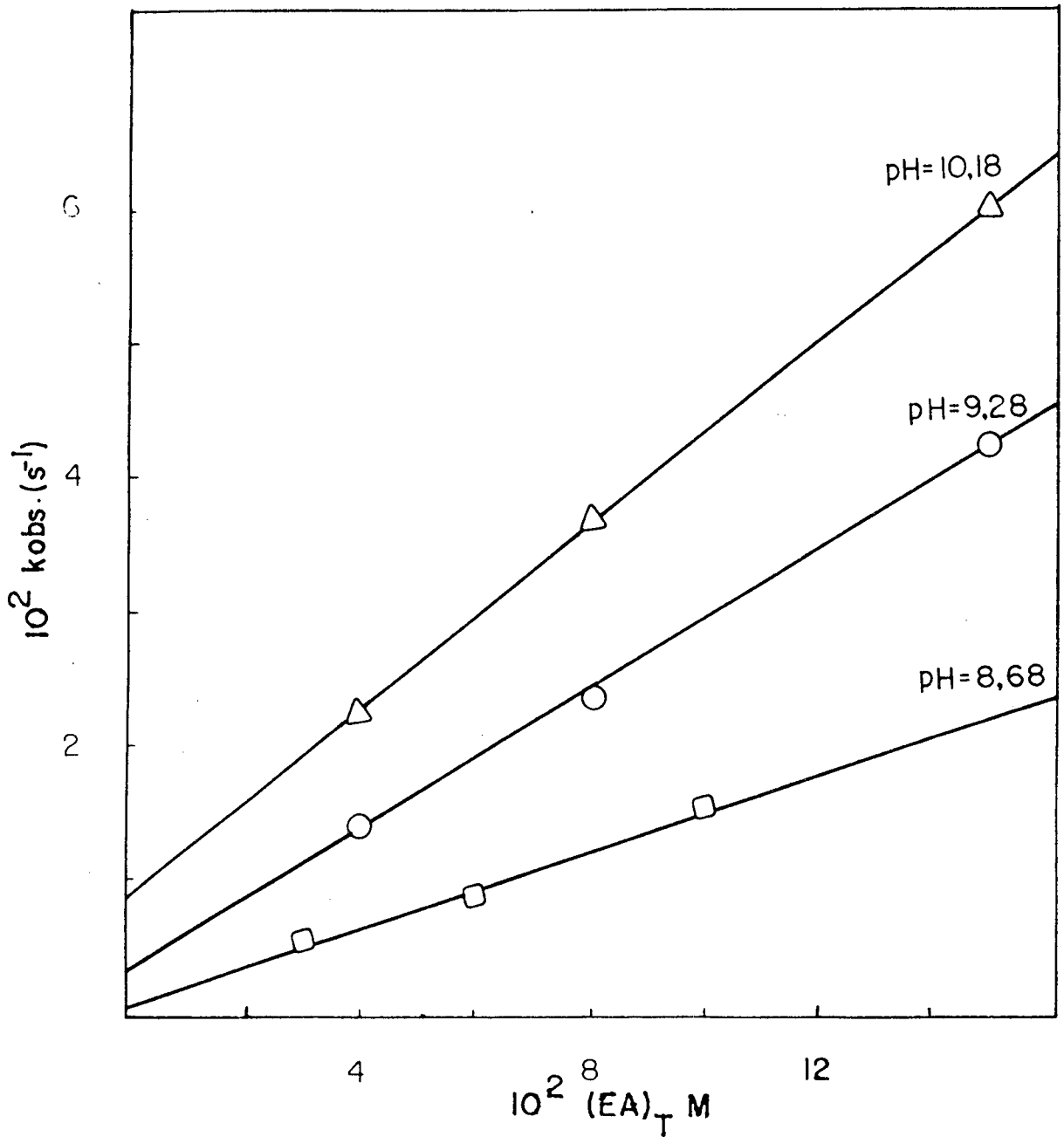


FIGURA 34 - Etanolaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila, a $35^{\circ}C$, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso a diferentes pH's.

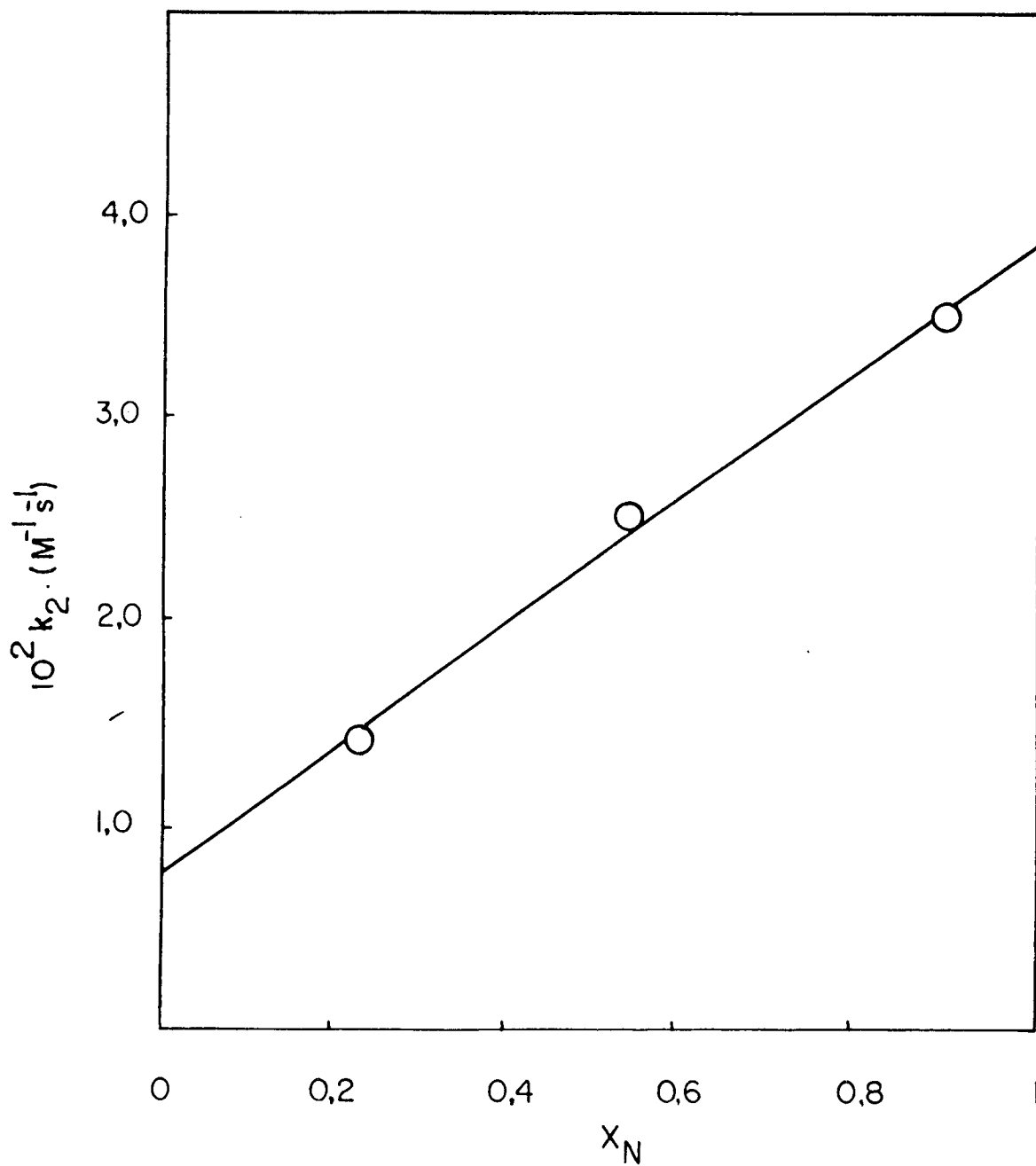


FIGURA 35 - Diagrama de k_2 versus fração molar de ami na livre na etanolaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

TABELA XX - n-Butilaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila ^a.

pH	$10^2 [nBuA]_T$ ^b	$10^2 \cdot k_{obs} (s^{-1})$	$k_2 (M^{-1} s^{-1})$ ^c
9,68	3	1,0	
9,68	6	2,1	0,31
9,68	10	3,2	
10,18	3	2,4	
10,18	6	3,7	0,68
10,18	10	6,0	
10,68	3	4,4	
10,68	6	7,4	
10,68	10	11,6	1,02

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

b. $[nBuA]_T$ molaridade de n-butilamina total

c. Constante de segunda ordem calculada da pendente do plote de k_{obs} versus concentração da amina total, para cada pH.

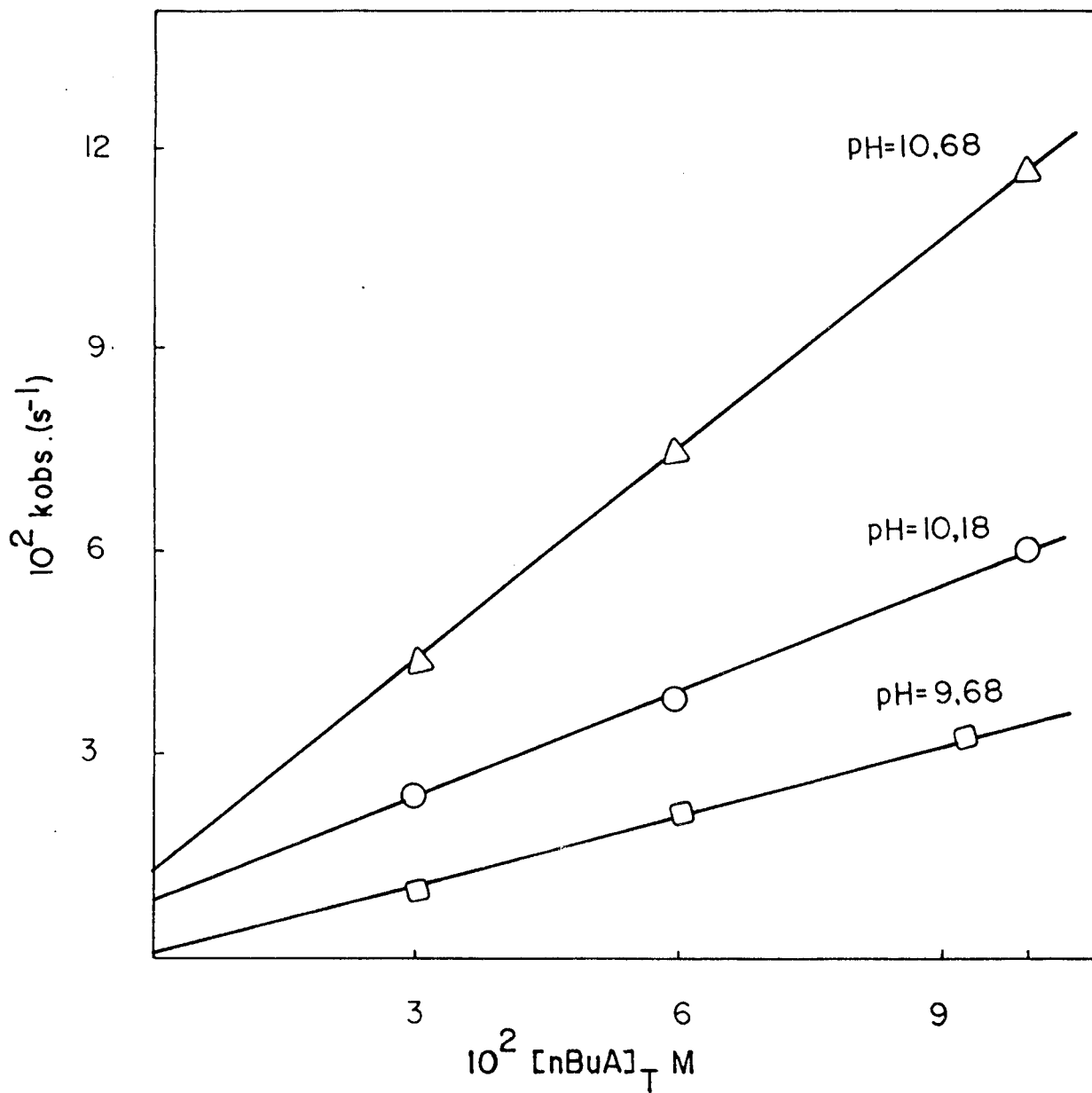


FIGURA 36 - n-Butilaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

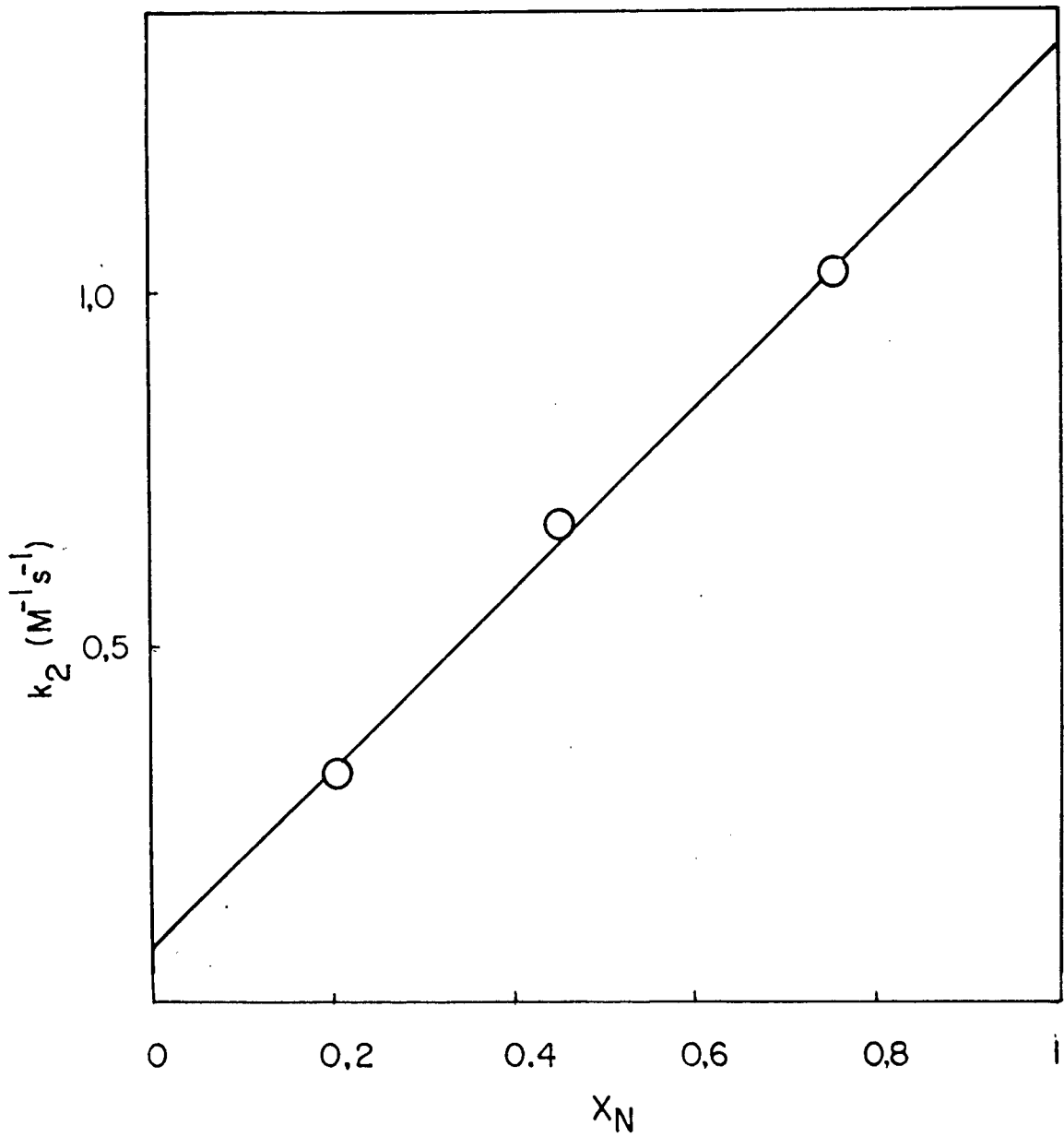


FIGURA 37 - Diagrama de k_2 versus fração molar de amina livre na n-butilaminólise do etilxantato de 2,4-dinitrofenila, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

TABELA XXI - Constante de segunda ordem, k_{NH} da aminólise de ésteres xânticos ^a.

AMINA	EXE	EXB	EXNB	EXDNF
		$10^3 k_{NH} (M^{-1}s^{-1})$		
EDA	0,50	0	0,93	15
EA	9,4	7,3	10,0	76
nbuA	1,0	32,0	-	70

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso

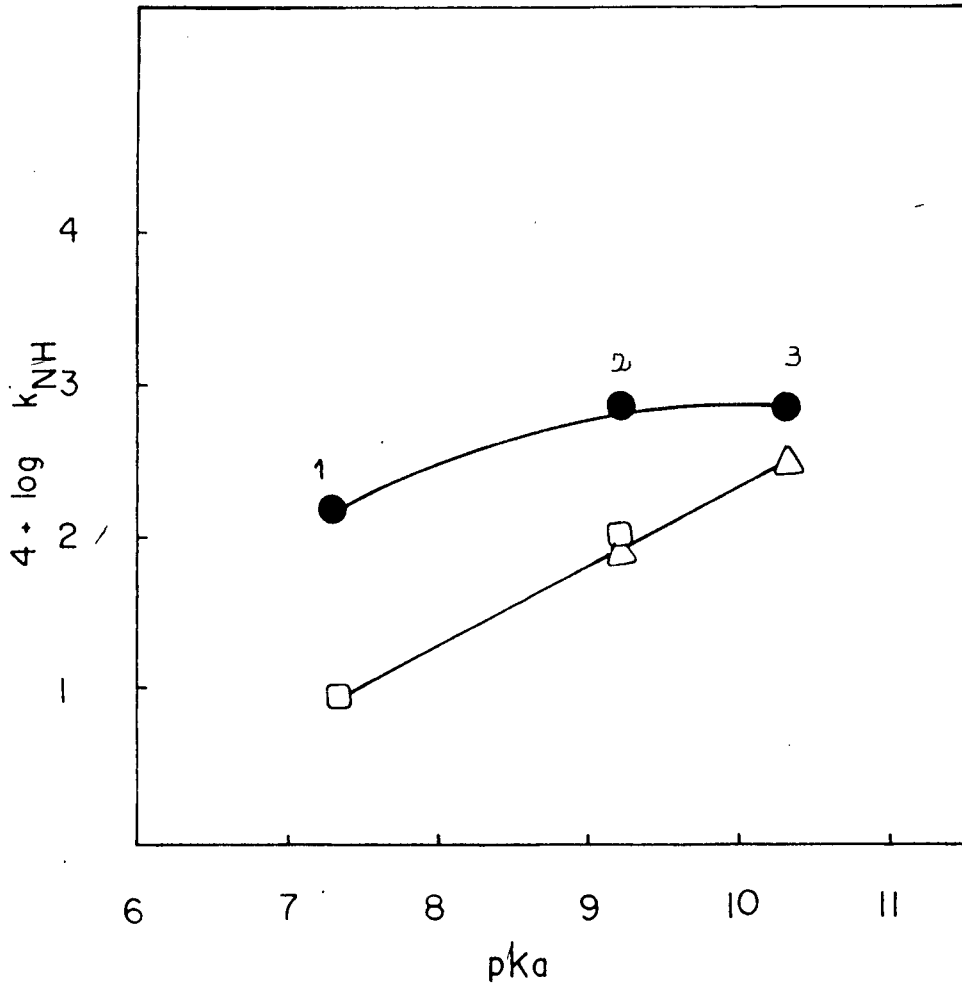


FIGURA 38 - Diagrama de Bronsted para o termo da catálise pela amina protonada sobre a aminólise e(ou) hidrólise de etilxantatos S-substituídos: benzila; p-nitrobenzila; 2,4-nitrobenzila.
 Aminas: 1) EDA; 2) EtOHA; 3) n-BuA.

TABELA XXII - Constantes de catálise ácida e básica geral na aminólise de etilxantatos S-substituídos ^a.

ÉSTER	EDA		MORFOLINA	
	$10^2 k_{HA}$	$10^2 k_B$	$10^2 k_{HA}$	$10^2 k_B$
EXE	1,63	9,38	1,62	6,32
EXB	4,23	9,61	3,02	16,43
EXNB	-	-	-	24,25

a. A 35°C, $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso, k_{HA} , k_B em $M^{-1}s^{-1}$

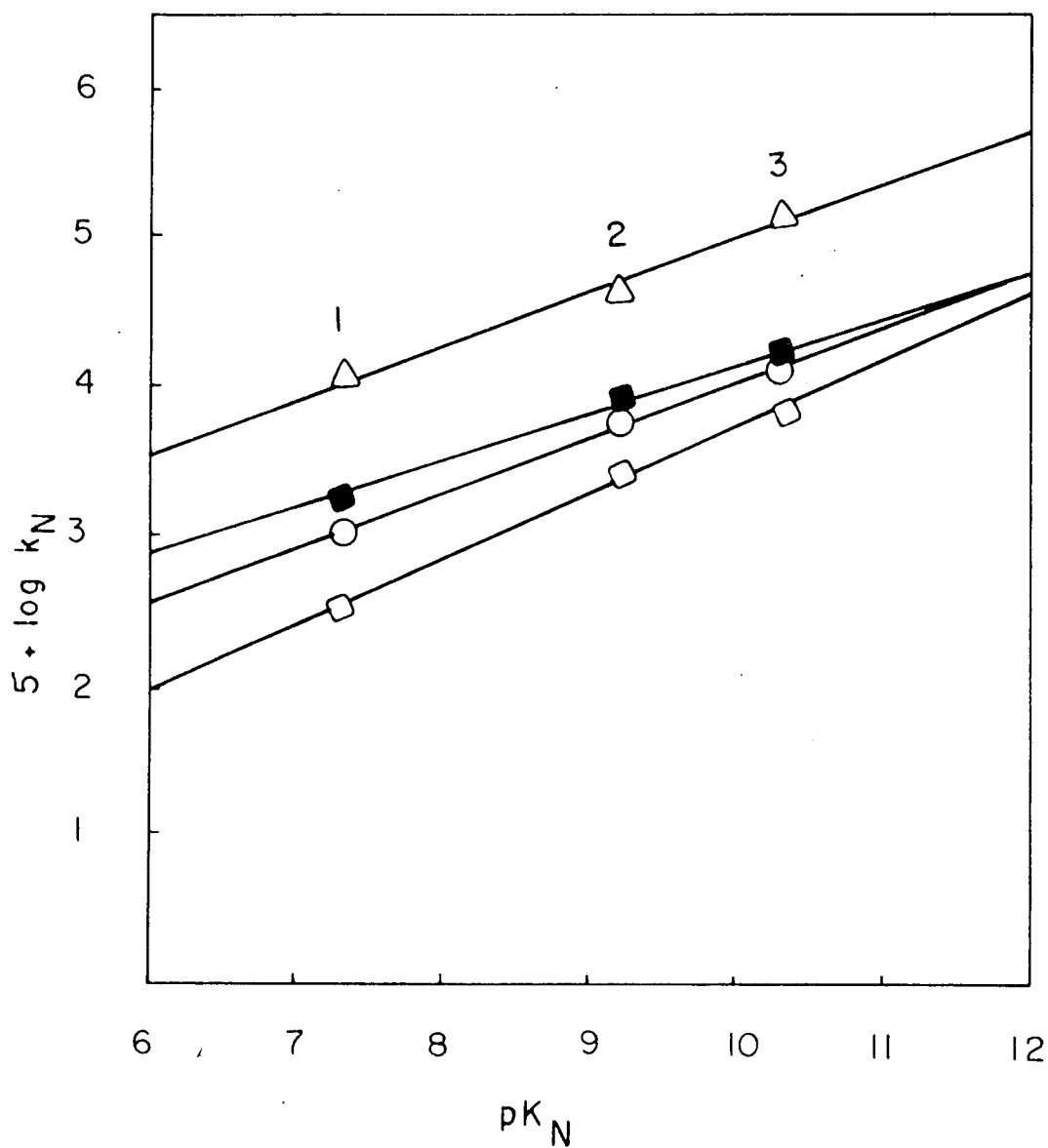


FIGURA 39 - Diagrama de Bronsted para o termo nucleófilo de aminas sobre etilxantatos S-substituídos, a 35°C , $\mu=0,1(\text{NaCl})$.
 Ésteres xânticos: △ EXDNF; ■ EXB; ○ EXNB; □ EXE.
 Aminas: 1) EDA; 2) EtOHA; 3) n-BuA.

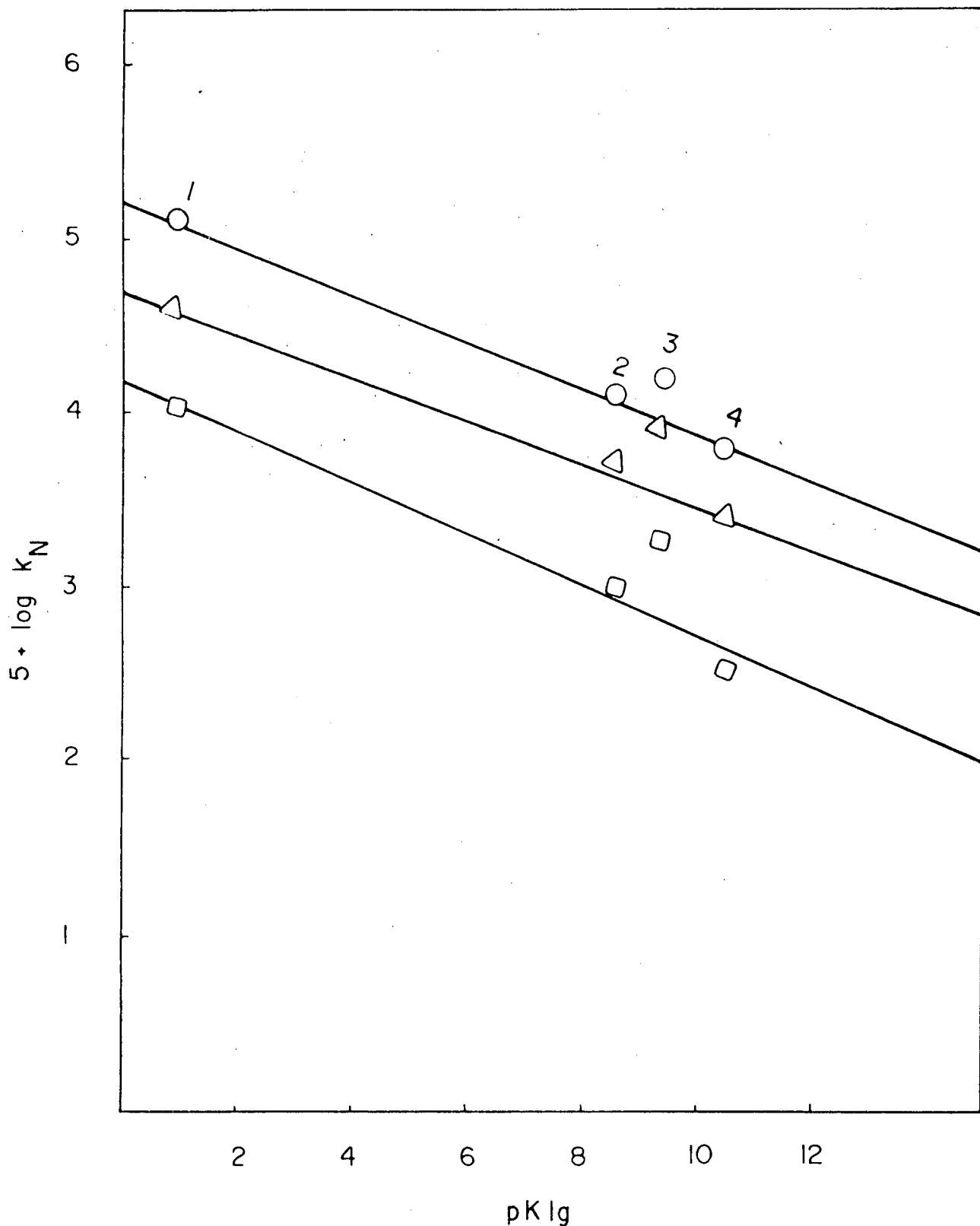


FIGURA 40 - Diagramas de Bronsted para a aminólise de etilxantatos S-substituídos com diferentes nucleófilos: Δ EtA₂; \square EDA; \circ n-BuA. Grupos de saída: 1) 2,4-dinitrofenila; 2) p-nitrofenila; 3) benzila; 4) etila.

Figura 41

Diagramas de Bronsted para o ataque nucleofílico sobre etilxantato S-substituídos, a 35°C, $\mu = 0,1$, em 20 % MeOH aquoso. Ésteres xânticos: ● etila; ○ etila em meio aquoso; Δ benzila; \square p-nitro benzila; ■ 2,4-dinitrofenila. Nucleófilos: 1) H₂O; 2) EDA ; 3) EtOHA; 4) n-BuA; 5) OH.

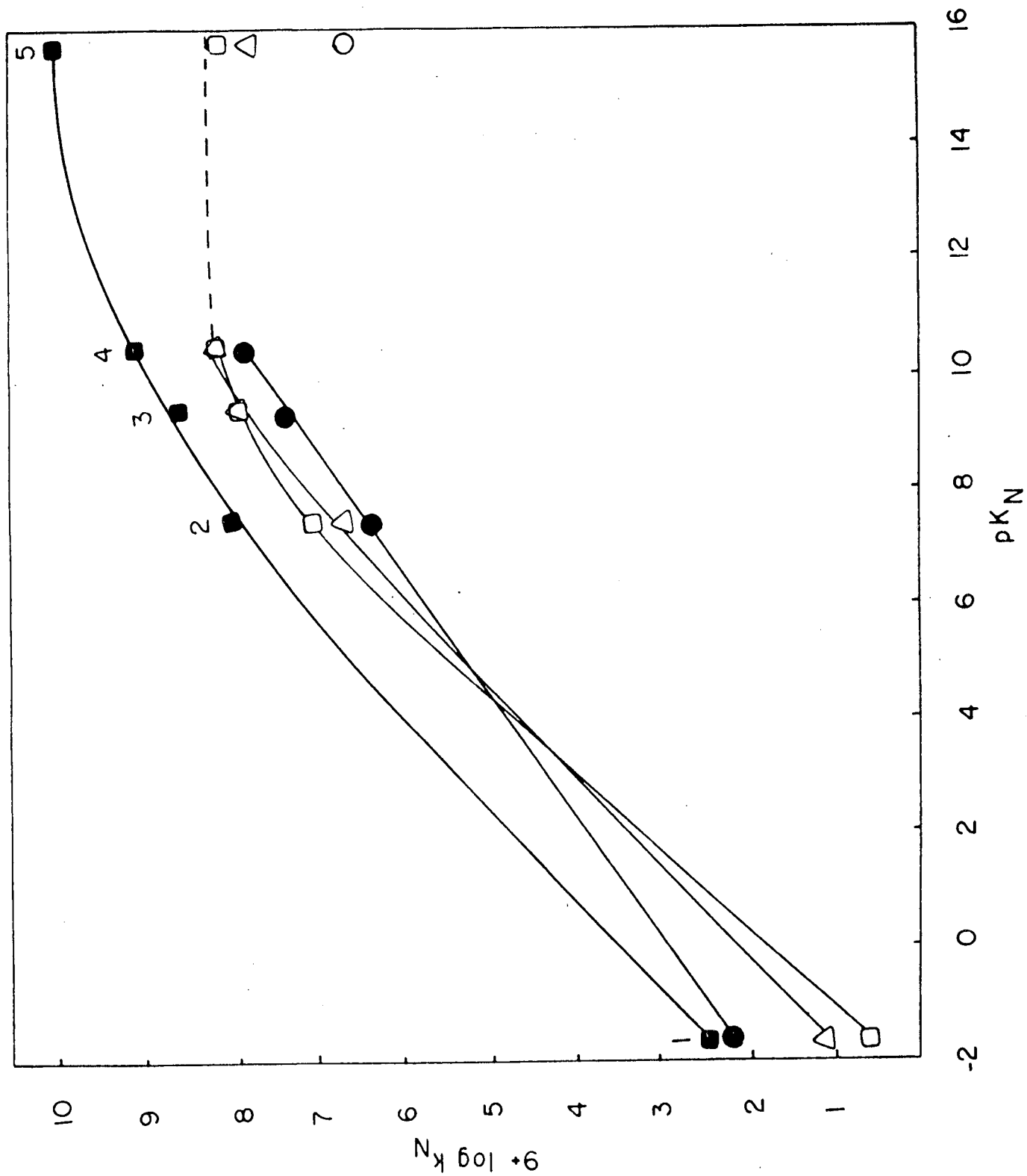
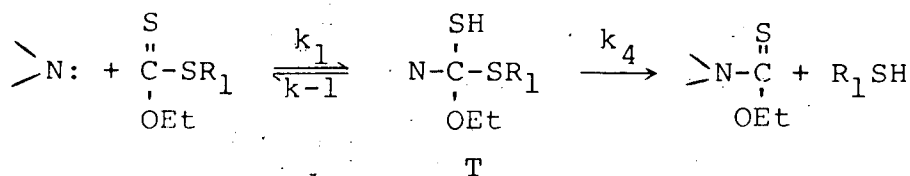


FIGURA 41 - Diagramas de Bronsted para o ataque nucleófilo sobre etilxantatos S-substituídos, a 35°C , $\mu = 0,1$ (NaCl), 20 % metanol aquoso.

IV - D I S C U S S Ã O4.1 - Reação não Catalizada

A reação de aminólise de ésteres xânticos pode ser adequadamente descrita pelo esquema I onde T indica qualquer um dos intermediários tetraédricos possíveis.

A natureza do estado de transição da etapa determinante determinará a estrutura de T, portanto este simbolismo evita que o esquema I aparentemente contrarie o princípio de reversibilidade microscópica. A velocidade instantânea da reação será dada pela equação (24), assumindo o estado estacionário para T. Cada uma



Esquema I

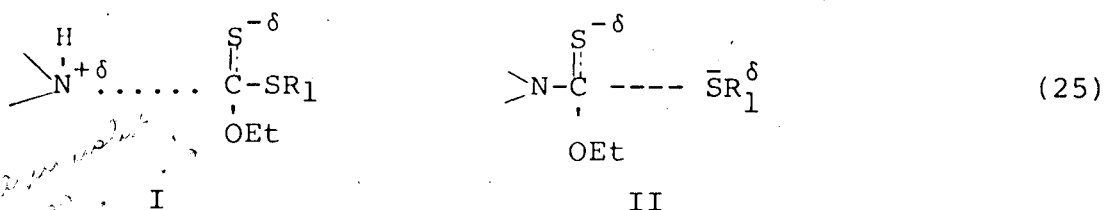
destas constantes, k_1 , k_{-1} , k_4 podem conter termos catalíticos.

Segundo o tratamento de dados anteriormente desenvolvidos, $k_1 \equiv k_N$, para a etapa não catalizada, ou seja, a constante de segunda ordem do ataque da amina sobre o éster xântico. Porém se

$$\frac{\text{vel}}{[\text{N}] [\text{éster}]} = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_4}} \quad (24)$$

a etapa determinante da reação for k_4 , onde $k_{-1} \gg k_4$, esse aparen

te k_N representaria a decomposição do intermediário T, desta etapa não catalizada ($k_N \equiv k_4$). Estes dois estados de transição podem ser descritos segundo (25).



Assumindo a estrutura I para o primeiro caso onde se estaria formando um intermediário, mas é possível que o ataque da amina aconteça com catálise básica geral ou específica, como será discutido mais adiante. Por outro lado, o estado de transição II é assumido que aconteça a partir do intermediário T-, o qual tem sido encontrado para a aminólise de ésteres carboxílicos. Para ésteres fenílicos o ataque da amina é rápido e reversível e a expulsão do fenóxido é determinante da reação. ³⁰⁻³²

O importante nos estados de transição I e II é definir a extensão da formação (ou ruptura) das ligações N-C e C-S.

A informação a este respeito pode ser obtida dos diagramas de Bronsted pela dependência de $\log k_N$ em relação a pK_N e pK_{1g} (Figura 39) (Tabela XXIII). Observamos que β_{nuc} varia de 0,44 até 0,25 quando o efeito eletroatraente aumenta no grupo de saída, indicando que o estado de transição tende a ser atingido mais cedo nas coordenadas de reação, a ordem de ligação N-C portanto decresce.

Esta sensibilidade não é observada com respeito à ligação C-S, sendo β_{1g} praticamente constante (0,15 - 0,12) (Tabela XXIII). Isto significa que a ligação C-S praticamente permanece inaltera

TABELA XXIII - Parâmetros de Bronsted na aminólise de etilxantatos S-substituídos a 35°C ($\mu = 0,1$), em 20 % MeOH/aquoso.

		EXE	EXB	EXNB	EXDNF	
	pK_{lg}	10,50	9,43	8,60	0,92	
	pK_N		$10^2 k_N, s^{-1} M^{-1}$			β_{lg}
EDA	7,30	0,17	0,59	1,03	10,8	0,15
EA	9,22	2,9	8,15	8,4	38,7	0,12
n-buA	10,31	6,25	14,7	12	138,7	0,13
β_{nuc}		0,44	0,32	0,37	0,25	

TABELA XXIV - Constantes de segunda e terceira ordem na aminólise de ésteres xânticos.

ÉSTER	AMINA	pH	$10^2 k_2 (M^{-1} s^{-1})^a$	$10^2 \times k_3 (M^{-a} s^{-1})^b$
EXE	EDA	6,5	81,25	0,48
		7,45	90,62	2,04
		7,8	131,25	3,18
EXB		7,0	0,1	1,12
		7,45	0,24	2,21
		7,8	0,37	4,92
EXE	Morfolina	8,0	0,01	0,89
		8,5	0,02	1,89
		9,5	0,23	5,55
EXB		8,0	nihil	2,08
		8,5	0,34	4,44
		9,5	nihil	222,2
EXNB		8,0	nihil	1,71
		8,5	nihil	7,14
		9,5	nihil	23,65

a. calculada do intercepto do gráfico $k_{obs}/[N]_T$, quando $[N]_T = 0$.

b. calculada da inclinação da reta do gráfico de $k_{obs}/[N]_T$ versus $[N]_T$.

da no estado de transição, com a mudança de diferentes amins. Podemos concluir então que na aminólise não catalizada dos ésteres xânticos estudados o estado de transição é similar á estrutura I (Figura 41).

Comparativamente, para ésteres carboxílicos $\beta_{\text{nuc}} = 0,9$,³³⁻³⁴ onde estes dados são consistentes com um mecanismo em que a etapa determinante é a ruptura de T[±]. Quando o oxigênio carboxílico muda para enxofre os tionoésteres apresentam $\beta_{\text{nuc}} = 0,17$,³⁵ significando que a ligação N-C está menos formada no estado de transição. O enxofre é capaz de expelir o grupo que sai com maior facilidade que o oxigênio, e portanto a tendência dos xantatos é que a etapa determinante da reação seja a formação da ligação C-N. A existência de um intermediário tetraédrico é mostrado pela curvatura dos diagramas de Bronsted quando é considerado um nucleófilo forte como hidroxila (Figura) porque tal etapa passa a ser controlada por difusão. Sendo a constante observada da ordem de $10^{-3} - 1$, deve existir um intermediário cuja ruptura determina esta ordem de magnitude.

4.2 - Catálise Geral

Catálise geral na aminólise de ésteres tem sido geralmente observada.²⁹ Quando a etapa determinante da reação não está bem caracterizada, o problema reside em primeiro lugar em analisar os diferentes tipos de catálise e definir o mecanismo pelo qual acontece. Em nosso caso, em que a etapa determinante é a formação do intermediário tetraédrico, a catálise observável só pode corresponder a esta etapa. Dos dados anteriormente analisados foram encontrados dois tipos de catálise: ácida específica e catálise áci

da geral e básica geral. Isto significa que k_1 realmente não é igual a k_N , mas deve apresentar uma equação do tipo (26).

$$k_1 = k_N + k'_{H_3O} [H^+] + k_{HA} [NH] + k_B [N] \quad (26)$$

Catálise básica específica não foi observada. Da mesma maneira, segundo o princípio da reversibilidade microscópica a constante de velocidade da reação inversa, k_{-1} deve apresentar uma dependência de acordo com (27).

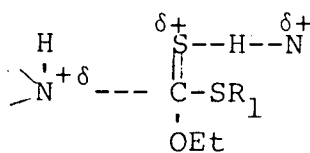
$$k_{-1} = k_{-N} [H^+] + k_{H_2O} [H_2] + k_{-HA} [N] + k_{-B} [NH] \quad (27)$$

Com a etapa determinante da reação é k_1 ($k_{-1}/k_4 \ll 1$), a equação 24 é simplificada para 28.

$$\frac{\text{vel}}{[N] [\text{éster}]} = k_N + k'_{H_2O} [H^+] + k_{HA} [NH] + k_B [N] \quad (28)$$

Estes resultados indicam que a aminólise de ésteres xânicos é diferente de ésteres carboxílicos onde, nesta etapa somente tem sido detectada catálise básica específica e geral.

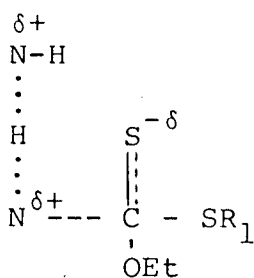
A catálise ácida geral pela segunda molécula de amina pode ser imaginada que aconteça por um mecanismo como III que conduziria a um intermediário T+.



III

A catálise ácida específica só se diferenciaria em que a transferência do próton é completada antes da formação da ligação N-C.

A catálise básica geral pela amina livre, deve favorecer a transferência do próton desde a molécula de amina que atua como nucleófilo segundo (IV) formando o intermediário T-.



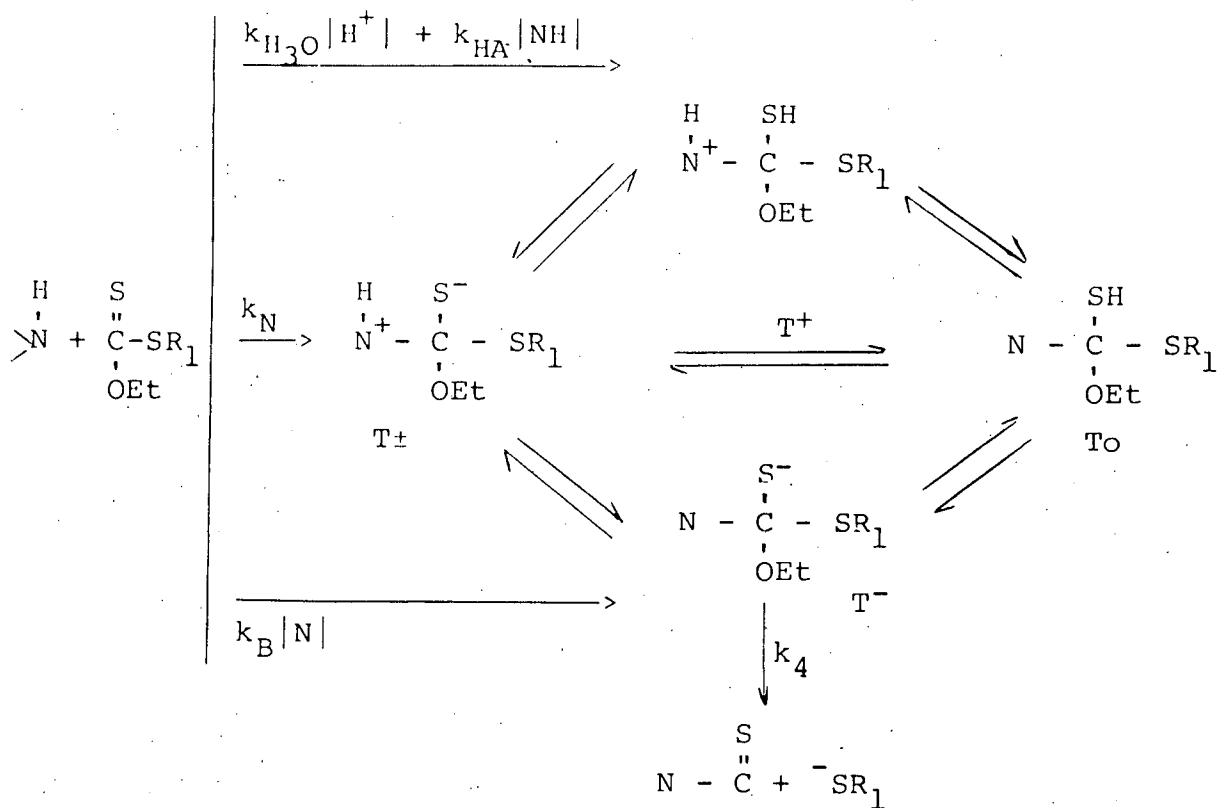
IV

Finalmente estas considerações levam ao esquema II, que representa uma interpretação mais detalhada do mecanismo.

A figura 41 onde foram incluídos os nucleofílicos água e hidroxila, mostra que para a hidrólise espontânea catalizada pela água, a etapa determinante da reação deve ser também a formação do intermediário tetraédrico, mas para a hidrólise básica dos ésteres xânticos estudados, exceto o etilxantato de etila (onde as condições de hidrólise foram diferentes e portanto, não é possível comparar), a etapa de formação do intermediário tetraédrico é controlada por difusão e a velocidade de ruptura deste intermediário deve ser quem controla a velocidade.

Este resultado concorda com as conclusões do estudo da hidrólise básica destes ésteres. No caso do etilxantato de 2,4-dinitrofenila novamente a etapa determinante passa a ser a formação do intermediário, porque a saída do grupo 2,4-dinitrotio

fenila é muito rápido.



Esquema II

V - C O N C L U S Õ E S

A etapa determinante da aminólise de etilxantato-S-substituídos é a formação do intermediário tetraédrico.

A reação apresenta catálise ácida específica e geral e catálise básica geral.

Os diagramas de Bronsted, incluindo outros nucleofílicos tais como água e hidroxila, mostram que para a hidrólise básica dos etilxantatos de benzila, p-nitrobenzila e 2,4-dinitrofenila, a etapa determinante é a ruptura do intermediário tetraédrico formado.

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

1. REID, E. E. Organic chemistry of bivalent sulfur. New York , Chem. Publ., 1962. v. 4, p.202.
2. ZUCCO, César. Hidrólise básica de N-ariltionocarbonatos de etila e compostos relacionados. 124f. Tese (M.Sci.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1979.
3. JENCKS, W. P. Carbonyl and acyl group reactions. In :Catalysis in chemistry and enzymology. New York, McGraw Hill, 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. & SATTERTHWAITT, A. C. The mechanism of the aminolysis of acetate esters. J. Amer. Chem. Soc., 96(22):7018-31, 1974.
6. BRUICE, T. C. & FEDOR, L. R. Nucleophilic displacement reactions at the thiolester bond II. Hidrazinolysis and morpholinalysis in aqueous solutions. J. Amer. Chem. Soc., 86: 4117-23, 1964.
7. HUMERES; J. J. A. Imobilização de enzimas. Novo método baseado na aminólise de ésteres de celulose-xantato. 19 Seminário de Catálise - Instituto Brasileiro de Petróleo. Trabalhos técnicos, p. 26.
8. ZABORSKY, O. R. Immobilized enzymes. Cleveland, Chemical Rubber, 1973. p. 175.
9. GLEMOBTSKU, A. V. et alli. Selectivity of dialkylthionocarbamate

- action during sulfide flotation. Tsvet Metal., 41(7):11-14, 1968.
10. GLEMOBTSKU, A. V. et alli. Selectivity of dialkylthionocarbamate action during sulfide flotation. UDK 622, 765.
 11. JENCKS, W. P. & CARRIOULO, J. J. Biol. Chem., 234: 1272-1280, 1959.
 12. CUNNINGHAM, L. W. Science, 125: 1145, 1957.
 13. JENCKS, W. P. & CURRIOULO, J. W. J. Amer. Chem. Soc., 83: 1743, 1961.
 14. INWARD, R. W. & JENCKS, W. P. J. Biol. Chem., 240: 1986, 1965.
 15. ORG. E. B. et alli. An active center histidine peptide of -Chymotrypsin. J. Amer. Chem. Soc., 86: 1271, 1964.
 16. ANDERSON. B. M. et alli. Reactivity and catalysis in reactions of the serine hydroxyl group and of O-acyl serines. J. Biol. Chem., 236: 455, 1961.
 17. CARRIOULO, J. & JENCKS, W. P. General base catalysis of ester hydrolysis. J. Amer. Chem. Soc., 83: 1743, 1961.
 18. VOGEL, A. I. Química orgânica: análise quantitativa. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1971. v. 2, p. 533.
 19. LOBATO, J. R. B. Hidrólise de ésteres xânticos. 69f. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1979, p. 21.
 20. PIRES, A. T. N. Trabalhos não publicados, Universidade Federal de Santa Catarina.
 21. TRIMNELL, D. et alli. Migration of thiolthiocarbonyl groups of methyl α -D-glucopyranoside xanthates. Carbohyd. Res., 5: 166-75, 1967.

22. WILLARD, J. J. & PACSU, E. New method of removing xanthate groups from carbohydrates chemical structure of methyl α -D-glucopyranoside monoxanthate. J. Amer. Chem. Soc., 82: 4347-50, 1960.
23. KLUG, M. Trabalhos não publicados. Universidade Federal de Santa Catarina.
24. HUMERES, J. J. A. Projeto "Química e aplicações de compostos derivados do sulfeto de carbono". (Relatório final), UFSC, Florianópolis, 1980. v. 1, p. 4-34.
25. LANGE'S "Handbook of Chemistry", 11^a ed. New York, McGraw-Hill, 1973.
26. 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: 15718c.
27. SCALCO, O. Aminólise do etilxantato de etila; influência dos coeficientes de atividades nas constantes de velocidade. 81f. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1980.
28. SOLDI, Valdir. Mecanismos de hidrólise de ésteres xânticos. 95f. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1982.
29. BLACKBURN, G. M. & JENCKS, W. P. The mechanism of the aminolysis of methyl formate. J. Amer. Chem. Soc., 90(10): 2639-45, 1968.
30. JENCKS, W. P. & FERSHT, A. R. Reactions of nucleophilic reagents with acylating agents of extreme reactivity and unreactivity. Correlation of values for attacking and leaving group variation

31. SAURYER, C. B. & KIRSCH, J. F. Kinetic isotope effects for reactions of methyl formate methoxyl. J. Amer. Chem. Soc., 95(22): 7375-81, 1973.
32. SMITH, V. F. & SCHMIR, G. L. Hydrolysis of n-n disubstituted imide esters. J. Amer. Chem. Soc., 97: 3171-77, 1975.
33. JENCKS, W. P. & GILCHRIST, M. Nonlinear structure - reactivity correlation. The reactivity of nucleophilic reagents toward esters. J. Amer. Chem. Soc., 90: 2622, 1968.
34. SAHERTHNVAIT, A. C. & JENCKS, W. P. The mechanism of the aminolysis of acetate esters. J. Amer. Chem. Soc., 96: 7018, 1974.
35. CAMPBELL, P. & LAPINSKAS, B. A. Aminolysis of thionesters. J. Amer. Chem. Soc., 99: 5378, 1977.