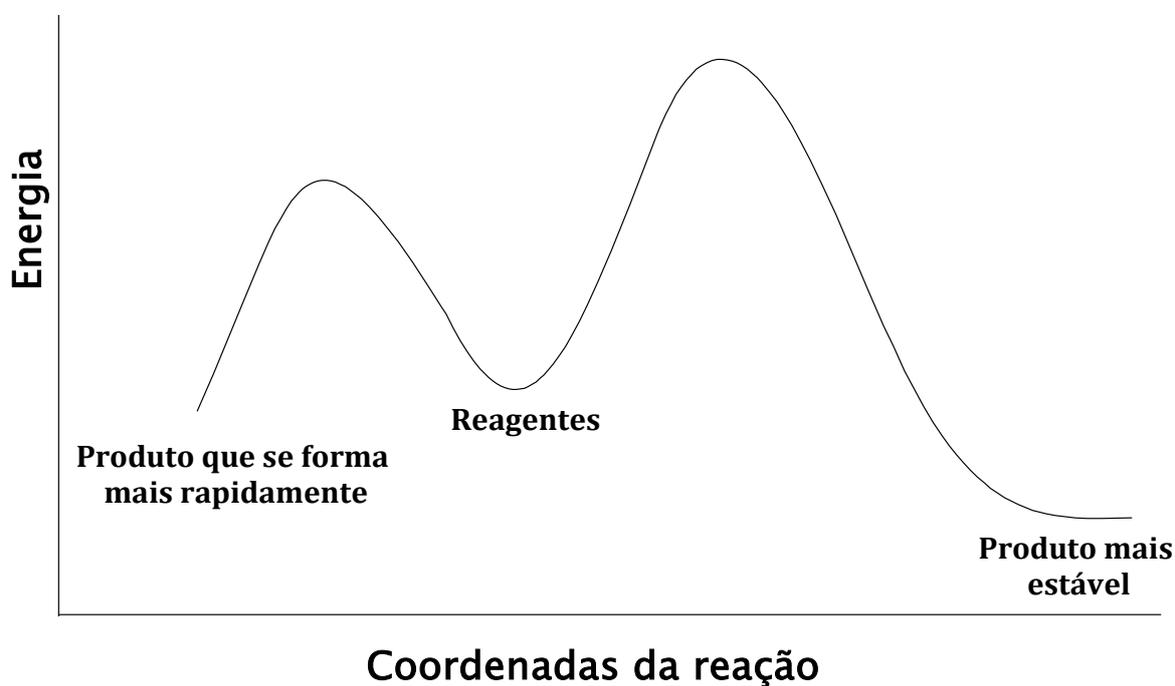


## CONTROLO CINÉTICO *VERSUS* CONTROLO TERMODINÂMICO EM REAÇÕES QUÍMICAS

### INTRODUÇÃO

Quando numa reação química são possíveis dois ou mais produtos e um deles é favorecido simplesmente porque se forma mais depressa, este diz-se ser resultante de um **controlo cinético**. Se um produto é favorecido porque é mais estável, diz-se ser o resultado de um controlo termodinâmico ou de equilíbrio. Os produtos de controlos cinético e termodinâmico são, por vezes, o mesmo composto, mas também poderão ser compostos distintos.

O diagrama de energia abaixo pode ajudar a visualizar os conceitos de controlo termodinâmico e controlo cinético. No caso presente, os produtos dos dois processos são diferentes. A barreira energética para o produto da esquerda é menor e, deste modo, forma-se mais rapidamente (controlo cinético). O produto da direita tem uma menor energia que o da esquerda; a sua maior estabilidade revela que é este o produto do controlo termodinâmico.

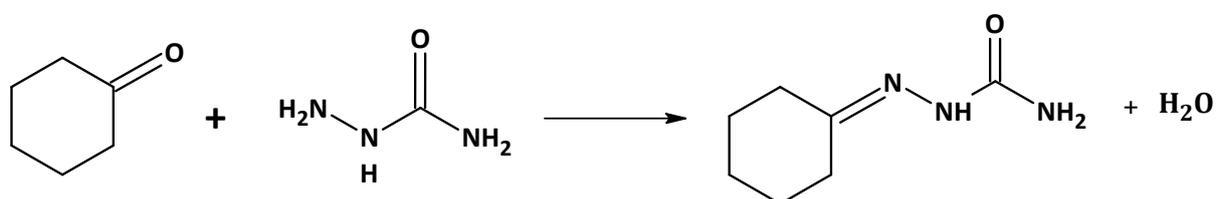


**Figura 1** – Diagrama de energia para uma reação ilustrando os controlos cinéticos e termodinâmicos

Para um processo com o comportamento mostrado na figura anterior, em que vias reativas competidoras levam a produtos diferentes, podemos decidir a composição de uma

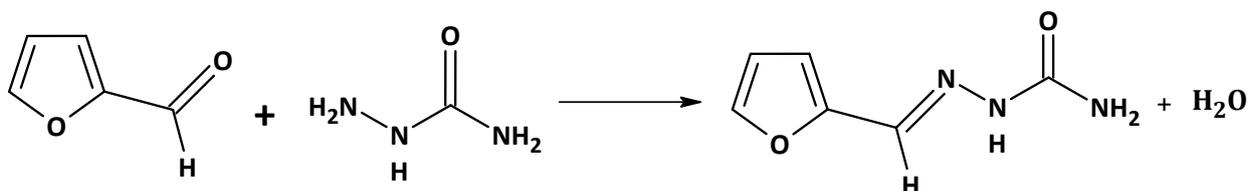
mistura de produtos manipulando as condições reacionais que influenciam a reatividade. Condições como a temperatura, o pH, a pressão, o solvente, podem influenciar qual a via reacional que será favorecida: a cinética ou a termodinamicamente controlada. Claro que isto só será verdade se as energias de ativação ( $E_{act}$ ) para as duas vias diferirem, com uma via tendo uma  $E_{act}$  superior à outra. Reações que ocorrem a temperaturas mais baixas, frequentemente favorecem os produtos cineticamente controlados; contudo, quando existe energia suficiente para ultrapassar todas as barreiras de estados de transição o resultado é determinado pela energia relativa dos produtos, isto é, a posição de equilíbrio. Nesta aula experimental verificar-se-á qual a semicarbazona que se forma a partir de uma mistura de ciclo-hexanona e 2-furaldeído quando são utilizadas temperaturas diferentes.

### Semicarbazonas de Ciclo-hexanona e 2-Furaldeído



Ciclo-hexanona

Semicarbazida

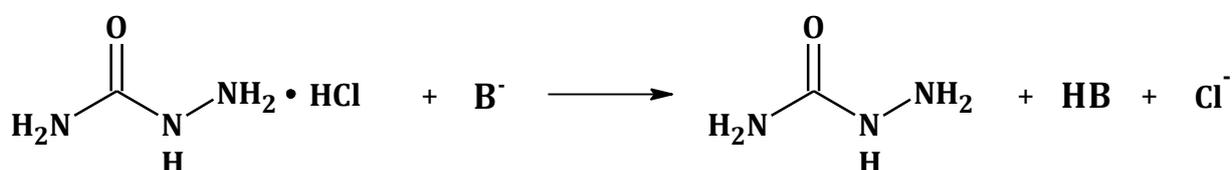
Semicarbazona de  
ciclo-hexanona

2-Furaldeído

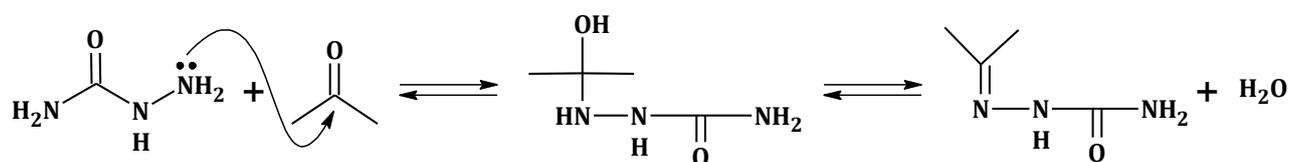
Semicarbazona de  
2-furaldeído

Vão-se preparar as semicarbazonas de ciclo-hexanona e 2-furaldeído por tratamento destes compostos carbonílicos com cloridrato de semicarbazida na presença de um tampão. Estudaremos as condições em que estas semicarbazonas se formam, e sofrem interconversão, com o objetivo de determinar que semicarbazona é o produto de controlo cinético e qual a semicarbazona que é o produto de controlo termodinâmico.

A transformação de aldeídos ou cetonas em semicarbazonas é levada a cabo por tratamento do cloridrato de semicarbazida em solução tamponada básica para libertar o nucleófilo da semicarbazida:



A semicarbazida livre é suficientemente nucleofílica para atacar o carbono carbonílico de aldeídos e cetonas, induzindo uma reação de adição-eliminação, que tem como resultado final uma semicarbazona:



O efeito do pH é difícil de prever. Enquanto podemos esperar que um pH mais elevado aumente a reatividade por se formar uma maior concentração do nucleófilo reagente, um menor pH também aumenta a reatividade porque a protonação do grupo carbonilo deve aumentar a sua reatividade para com o nucleófilo semicarbazida e, também, catalisar o passo de desidratação. O resultado final depende de quais os passos que são determinantes da velocidade da reação, face às condições utilizadas.

Porque todos os passos no processo de formação da semicarbazona são reversíveis, podem ser encontradas condições onde uma semicarbazona se converte noutra.

Ao levar a cabo as experiências, é necessário observar com muita atenção as condições em que uma específica semicarbazona se forma. É necessário verificar que tipo de condições reacionais estão associadas com o controlo cinético ou com o controlo termodinâmico. Só assim se podem tirar conclusões experimentais consistentes com a compreensão dos mecanismos para a formação de cada uma das semicarbazonas.

Os produtos podem ser identificados através do ponto de fusão, RMN ou outra técnica adequada. Nesta aula laboratorial, a identificação será levada a cabo através da espectrofotometria de UV-Vis.

## PROCEDIMENTOS

### A. PREPARAÇÃO DAS SEMICARBAZONAS DE 2-FURALDEÍDO E CICLO-HEXANONA

**Solução A – Solução aquosa de semicarbazida/tampão fosfato:** solução contendo Cloridrato de Semicarbazida, água e  $K_2HPO_4$

**Solução B – Solução etanólica de ciclo-hexanona/2-furaldeído:** solução contendo ciclo-hexanona e 2-furaldeído em etanol a 95%

- 1 – Prepare a **semicarbazona do 2-furaldeído** colocando 5 mL de solução A num Erlenmeyer. Adicione 0,90 mL de etanol a 95% e 0,17 mL de **2-furaldeído**.
- 2 – Agite a solução até que se formem cristais. De seguida arrefeça o matraz em banho de gelo por cerca de 5 min.
- 3 – Recolha o produto sólido recorrendo a filtração por vácuo. Rejeite o filtrado.
- 4 – Lave o filtrado com 4 porções de, aproximadamente, 1 mL de água gelada.
- 5 – Seque os cristais assim obtidos em placa de Petri e numa estufa a 50 °C durante cerca de 20 min.
- 6 – Prepare a **semicarbazona de ciclo-hexanona** de acordo com o procedimento anterior, substituindo o 2-furaldeído por 0,21 mL de **ciclo-hexanona**.
- 7 – Traçar o espectro de UV-Vis, entre 200 e 400 nm, do 2-furaldeído e da ciclo-hexanona, fazendo as necessárias diluições em etanol.
- 8 – Dilua alguns dos cristais de cada uma das semicarbazonas formadas em 5 mL de etanol. Trace o espectro nas condições anteriores.

**B. REVERSIBILIDADE DA FORMAÇÃO DA SEMICARBAZONA****B1 - Teste 1**

**9** – Coloque num Erlenmeyer, 0,05 g de **semicarbazona de 2-furaldeído**, 1,8 mL de água, 0,35 mL de etanol e 0,05 mL de **ciclo-hexanona**. Aqueça a mistura num banho de água a 80 °C durante 5 min, agitando o matraz até o sólido estar dissolvido. Deixe o matraz arrefecer à temperatura ambiente e coloque-o num banho de gelo.

**10** – Recupere os cristais e seque-os como anteriormente.

**11** – Trace o espectro de UV-Vis, procedendo como descrito em 7.

**B2 - Teste 2**

**12** – Coloque num matraz, 0,048 g de **semicarbazona de ciclo-hexanona**, 1,8 mL de água, 0,35 mL de etanol e 0,10 mL de 2-furaldeído. Aqueça a mistura num banho de água a 80 °C durante 5 min, agitando o matraz até que o sólido se dissolva. Deixe o matraz arrefecer à temperatura ambiente e então coloque-o num banho de gelo. Repita todo o restante procedimento como descrito para o teste **B1**.

**C. COMPETITIVIDADE NA FORMAÇÃO DA SEMICARBAZONA, NUMA SOLUÇÃO TAMPÃO DE  $K_2HPO_4$ , EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.****C1 - Teste 3 – Reação a 0 °C****Procedimento:**

**13** – Prepare um sistema de vácuo com um funil antes de iniciar a reação. Coloque 3,6 mL de solução A num matraz, 1,0 mL de solução E em tubo de ensaio e coloque tudo num banho de gelo.

**14** – Adicione a solução E ao matraz contendo a solução A e agite durante 20 segundos. Retirar os cristais como descrito anteriormente.

**15** – Trace o espectro de UV-Vis, procedendo como anteriormente.

**C2 - Teste 4 – Reação à Temperatura Ambiente****Procedimento:**

- 16** – Coloque 3,6 mL de solução A e 1,0 mL de solução E num matraz. Agite a mistura e deixe que ela permaneça à temperatura ambiente durante 5 min.
- 17** – Arrefeça o matraz em banho de gelo durante 5 min e retire os cristais como anteriormente. Trace o espectro de UV-Vis.

**C3 - Teste 5 – Reação a 80 °C****Procedimento:**

- 18** – Coloque 3,6 mL de solução A num matraz, 1,0 mL de solução E em tubo de ensaio e aqueça as soluções reagentes em banho-maria a 80 °C. Coloque a solução E no matraz contendo a solução A.
- 19** – Agite a mistura e aqueça o matraz a 80 °C durante 15 min. Deixe a solução arrefecer à temperatura ambiente e, de seguida, num banho de gelo por vários minutos.
- 20** – Recolha e seque os cristais como anteriormente. Trace o espectro de UV-Vis.