

Controle da regioseletividade da bromação do ác. 3,5-diidroxibenzoico: Um experimento para o ensino de química orgânica.

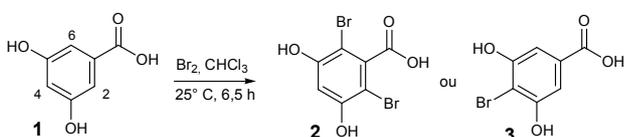
Camila Bernardes Nascimento^{1*} (IC), Fernando Macedo Jr¹ (PQ). camilabnascimento@gmail.com

1. Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina.

Palavras Chave: Regioseletividade em S_EAr , bromação, terreinol.

Introdução

Recentemente, iniciamos a investigação de uma rota de síntese para o terreinol¹, um produto natural isolado de culturas de *A. terreus*. A primeira etapa da nossa abordagem sintética consiste na bromação regioseletiva do ácido 3,5-diidroxibenzoico para a obtenção do composto **2** conforme descrito por Borchardt e colaboradores². (Esquema 1).



Esquema 1. Bromação do ácido 3,5-diidroxibenzoico.

Entretanto, durante os nossos estudos de otimização desta transformação, observamos uma variação na regioseletividade da bromação levando à obtenção tanto de **2** como de **3** dependendo da concentração de HBr presente no meio reacional (condições cinéticas ou termodinâmicas). Sugerimos neste trabalho, a adaptação destes experimentos para sua utilização em aulas práticas de química orgânica, destacando a atuação de controle cinético versus termodinâmico do curso regioquímico da bromação em função das condições experimentais correspondentes.

Resultados e Discussão

A reação de bromação é realizada pela adição lenta de uma solução de bromo em clorofórmio à uma solução do material de partida **1**, conforme esquematizado na Figura 1. A torneira lateral do sistema controla a taxa de saída do vapor de HBr formado durante a reação. Baixas concentrações de HBr no meio são garantidas mantendo-se esta torneira aberta, permitindo a saída do vapor de HBr formado que é então borbulhado em uma solução de NaHCO_3 (aq.). Com a torneira parcialmente fechada, a pressão dentro do sistema aumenta o suficiente para saturar a solução reacional com HBr durante o todo o processo.

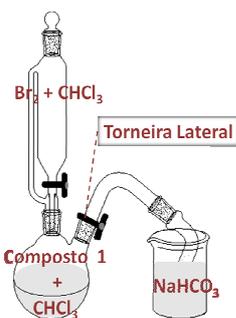
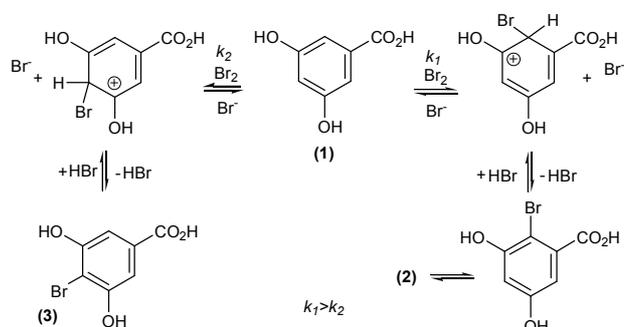


Figura 1. Sistema reacional

O ataque do bromo às posições 2/6 (cineticamente favorecido) resultando no composto **2**, foi verificado exclusivamente quando baixas concentrações de HBr foram mantidas (Esquema 2). Por outro lado, a bromação na posição 4 (produto **3**), ocorreu exclusivamente quando a concentração de HBr dissolvido no meio permaneceu alta (condições termodinâmicas).



Esquema 2. Mecanismo da bromação do composto 1.

A caracterização dos produtos pode ser realizada tanto por técnicas espectroscópicas (RMN de ¹H e no infravermelho) como pela análise de ponto de fusão e cromatografia em camada delgada.

Conclusões

Neste trabalho demonstramos que a bromação do ácido 3,5-diidroxibenzoico pode ser explorada como um experimento para aulas práticas no ensino de química em nível de graduação. A metodologia apresentada possibilita o perfeito controle da regioseletividade da substituição eletrofílica aromática em função do emprego de condições cinéticas ou termodinâmicas, permitindo o tratamento de conceitos teóricos chave em química e particularmente em química orgânica. Além disso, o procedimento é simples e os reagentes envolvidos de baixo custo e fácil acesso. O uso dos EPI's de rotina e capela são suficientes para garantir a condução do experimento com segurança.

Agradecimentos

Ao Prof. Silvio Cunha (IQ-UFBA).

¹Macedo Jr, F. C.; Marsaioli, A. J.; Porto, A. L.M.; *Tetrahedron Letters*. **2004**, 45, 53.

²Borchardt, R. T.; Sinhababu, A. K. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5021.