

## ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO 2,5-DIMETILFENOL UTILIZANDO O SISTEMA COBRE(I)/ TETRAMETILETILENODIAMINA

Antonio Eduardo MAURO\*  
Osvaldo de Lázaro CASAGRANDE JUNIOR\*\*

- RESUMO: O acoplamento oxidativo do 2,5-dimetilfenol, catalisado pelo sistema cobre(I)/tetrametiletlenodiamina (tmen), foi estudado em solução de clorobenzeno. A reação catalítica foi monitorada por espectroscopia UV-visível, sendo o produto investigado por rmn <sup>13</sup>C e espectroscopia na região do infravermelho e caracterizado como uma espécie polimérica não-linear, em consequência provável de acoplamentos em posição orto com relação ao grupo fenol.
- UNTERMOS: Acoplamento oxidativo; oxo-complexos de cobre(I); polimerização; fenóis dissubstituídos.

### Introdução

Investigações relativas ao acoplamento oxidativo dos fenóis dissubstituídos, utilizando como catalisador o sistema cobre(I)/amina, estão sendo desenvolvidas desde a década de 1950, destacando-se Hay et al.<sup>7</sup> como os primeiros a realizarem estudos relacionados a este tipo de reação. O acoplamento oxidativo de fenóis, em presença de sais de cobre(I)/amina, pode levar à formação de diferentes produtos<sup>9</sup>, como ilustra a Figura 1.

O grupo fenol é um forte ativador das posições orto e para e, em se tratando de fenóis dissubstituídos nas posições 2 e 6, o acoplamento oxidativo ocorre apenas nas posições para, já que a orto se encontra bloqueada. Foi demonstrado<sup>5</sup> que em fenóis dissubstituídos nestas posições dois tipos de produtos são obtidos, dependendo entre outras condições do volume espacial dos substituintes R ligados ao anel aromático. É fato estabelecido que com grupos R volumosos, como por exemplo t-butil, o acoplamento C-C predomina devido justamente ao impedimento estérico existente, resultando na formação de difenilquinonas tetrassubstituídas (Figura 1a). Entretanto, caso R seja pequeno, como por exemplo metil, o acoplamento C-O prevalece,

\* Departamento de Química Geral e Inorgânica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP.

\*\* Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFRGS - Porto Alegre - RS.



originando como produto um poliéter de alto peso molecular (Figura 1b). Contudo, a competição entre os acoplamentos C-C e C-O não está vinculada unicamente ao volume dos grupos R. Hay<sup>6</sup>, em seus estudos sobre o 2,6-dimetilfenol, observou que os acoplamentos C-C e C-O podem ser reações competitivas e que suas taxas relativas de formação, dentro de um sistema catalítico, são muito sensíveis a certas condições reacionais, como: concentração do catalisador, relação cobre(I)/amina, constante dielétrica do solvente, entre outras.

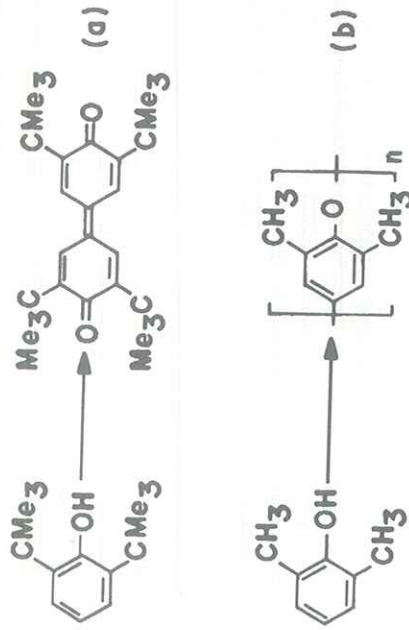
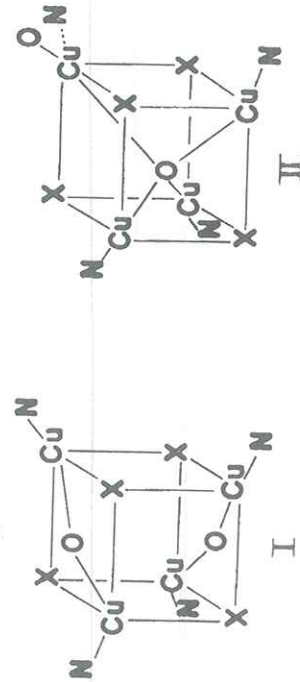


FIGURA 1 - Produtos de oxidação de fenóis utilizando sistema Cu(I)/amina.

Caracterizada como uma reação de dioxigênio, muitos trabalhos<sup>1-3, 8</sup> são voltados para a síntese e caracterização de novos oxo-complexos de cobre, objetivando preparar catalisadores efetivos para este tipo de reação. A maior parte dos oxo-complexos<sup>8</sup> de cobre, formados *in situ*, são do tipo  $L_nCu_xO_2$ , onde L = ligante nitrogenado e X = Cl ou Br. As estruturas I e II evidenciam alguns dos modelos propostos para representar estes complexos, lembrando, porém, que as mesmas dependem do ligante nitrogenado e do ânion empregado.



Com base nestes modelos, pode-se propor como ponto de partida do ciclo catalítico a abstração do próton do fenol por parte do oxo-complexo seguido, no caso de polimerização, da formação de radicais, os quais se interligam dando origem ao polímero, como é mostrado na Figura 2.

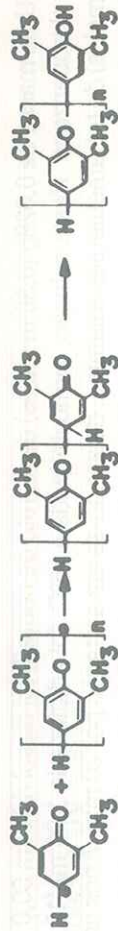


FIGURA 2 - Processo de polimerização do 2,6-dimetilfenol.

Atualmente, muitos processos vêm sendo desenvolvidos, objetivando a heterogeneização destes catalisadores<sup>12</sup>, por imobilização dos mesmos em polímeros orgânicos, como por exemplo a 4-polivinilpiridina<sup>11</sup>, buscando-se sempre uma maior seletividade e rendimento.

O grande interesse no desenvolvimento de catalisadores para este tipo de reação é justificado pela importância tecnológica que os produtos apresentam, principalmente os poliéteres, no parque industrial. Para citar um exemplo, o polioxidofenileno, mais conhecido como PPO, é largamente utilizado na indústria automobilística, pois poliéteres desta natureza são plásticos de alto ponto de fusão, e muito resistentes ao calor e à água.

Este conjunto de fatores apresentados levou-nos a realizar alguns experimentos, objetivando a síntese de novos materiais poliméricos. Foram efetuados alguns testes catalíticos com o 2,5-dimetilfenol, sendo uma das frações obtidas estudada por rmn <sup>13</sup>C e espectroscopia na região do infravermelho.

## Experimental

Os reagentes 2,5-dimetilfenol e tetrametilenediamina são de procedência p. a e o cloreto de cobre(I) foi preparado segundo método descrito na literatura<sup>4</sup>.

Os espectros de rmn <sup>13</sup>C e de seqüência DEPT foram medidos em um espectrômetro BRUKER 200, utilizando-se CDCl<sub>3</sub> como solvente e tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Os espectros de absorção no infravermelho, em solução de diclorometano, foram medidos em um espectrofotômetro Nicolet 720 FT, utilizando-se células de CsI com 1,0 mm de espaçamento.

O monitoramento da reação catalítica foi realizado em um espectrofotômetro UV-visível Hewlett Packard 8552-A Diode Array de varredura rápida, na região de



aberta, obedecendo certas condições previamente estabelecidas, as quais estão descritas, a seguir.

### Reação Catalítica

Uma massa de 0,028g (0,30 m moles) de cloreto de cobre(I) foi dissolvida em 60,0 ml de clorobenzeno. Nesta solução, termostata a 56°C, foi adicionado 1,90 ml (12,60 m moles) de tetrametilenediamina, deixando-se em agitação por 20 min. Após este intervalo, adicionou-se, na mesma, 1,40 g (11,48 mmoles) de 2,5-dimetilfenol, havendo o escurecimento da solução. A reação processou-se por 2 horas, sendo então concentrada em um rotavapor a um volume de 5,0 ml. Posteriormente, adicionaram-se 100,0 ml de uma solução MeOH/HCl numa proporção 10:1(v/v), havendo a formação de  $\text{CHCl}_3$ . Esta solução foi percolada através de uma coluna de  $\text{SiO}_2$  (60-80 mesh), usando como eluente o clorofórmio, resultando uma solução de coloração vermelha, a qual, após evaporada, forneceu 0,60 g de um sólido vermelho, ou seja, 44 % da massa total do fenol empregado no sistema catalítico. Utilizando-se o acetato de etila como segundo eluente obteve-se, como segunda fração, uma mistura do fenol empregado e provavelmente uma quinona.

Considerando os aspectos já mencionados anteriormente, o trabalho foi então canalizado na caracterização da primeira fração, sendo os resultados apresentados no item subsequente.

### Resultados e discussão

O sólido obtido da primeira fração, de coloração vermelha, é solúvel em solventes de polaridade média, tais como clorofórmio, diclorometano, acetona e insolúvel em solventes polares e apolares como etanol e hexano, respectivamente. O peso molecular médio, obtido por método viscosimétrico utilizando o viscosímetro de Ostwald, é inferior a 10.000; tratando-se, portanto, de um polímero de baixo peso molecular.

### Espectro IV

O espectro na região do infravermelho, obtido em solução de diclorometano, mostra primeiramente a ausência de bandas correspondentes aos estiramentos OH, indicando assim a inexistência de grupos OH no polímero, ao contrário do fenol utilizado na reação catalítica que apresenta duas bandas nesta região. Em adição a este dado, são observadas também no espectro IV do polímero duas bandas intensas respectivamente em 1.189 e 1.174  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento C-O-C.

Algumas mudanças significativas também ocorreram na região de estiramento C-H aromático, ocorrendo uma diminuição no número de bandas no espectro do polímero, comparado ao espectro do fenol, o que pode estar relacionado ao decréscimo do número de modos vibracionais CH do anel ocasionado por abstração de átomos de hidrogênio, em consequência do ataque nucleofílico sobre o anel como mostrado na Figura 2.

### Espectro UV-visível

O monitoramento da reação catalítica, através da espectroscopia eletrônica, teve como principal objetivo determinar o tempo aproximado no qual o substrato é convertido em produto catalítico. Considerando que o produto catalítico apresenta apenas uma banda de absorção em 292 nm, correspondente a uma transição intramolecular, observa-se durante o processo catalítico um aumento gradativo desta banda até atingir um máximo, sendo que neste ponto pode-se considerar o final da reação. A variação da absorbância durante a reação catalítica versus tempo de reação, mostrada na Figura 3, indica que 90% do produto se forma em 30 min.

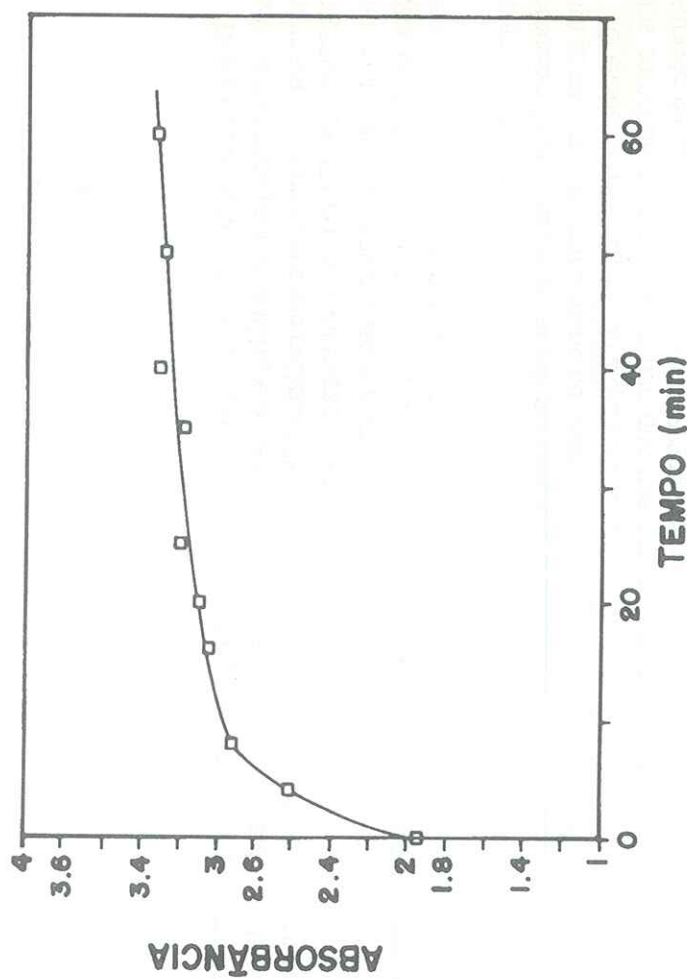


FIGURA 3 - Variação da absorbância (292 nm) em função do tempo durante o processo catalítico.



A espectroscopia de ressonância nuclear magnética tem-se mostrado de fundamental importância na caracterização e elucidação estrutural de moléculas orgânicas. O surgimento de novas técnicas, tais como NOE, COSY, INDEPT e DEPT, colocam a espectroscopia de ressonância magnética nuclear como uma das mais informativas com relação ao seqüenciamento de monômeros, ao longo de cadeias poliméricas orgânicas. Baseado nestes aspectos, utilizou-se a espectroscopia  $\text{nmn } ^{13}\text{C}$  e a técnica DEPT, objetivando obter alguma informação relativa ao polímero obtido a partir do 2,5-dimetilfenol. Antes de discutir propriamente os resultados, uma breve introdução, pertinente à seqüência DEPT,<sup>10</sup> faz-se necessária.

A seqüência DEPT<sup>10</sup> oferece um método muito eficiente na determinação do número de prótons que estão ligados a um dado átomo de carbono. O experimento envolve uma seqüência de pulsos, podendo o último destes estar direcionado segundo ângulos de 45°, 90° ou 135°. A escolha do ângulo deste último pulso dependerá exclusivamente das informações que se deseja obter, estando as mesmas colocadas de forma resumida, como mostrado a seguir.

ângulo de pulso (°)	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
45	+	+	+
90	+	0	0
135	+	-	+

Desta forma, aplicando-se, por exemplo, como último pulso um de ângulo igual a 135, os carbonos primários (CH<sub>3</sub>) e os terciários (CH) aparecem na forma de singletos normais(+) e os carbonos secundários (CH<sub>2</sub>) aparecem invertidos(-). Assim, a partir do DEPT90 e DEPT135 e pela subtração do espectro de  $^{13}\text{C}$ , pode-se facilmente determinar quais carbonos estão ligados a um, dois ou três prótons. Cabe salientar que, no caso de carbonos quaternários, qualquer que seja o ângulo deste último pulso, estes sempre estarão ausentes no espectro.

Considerando a aplicabilidade desta técnica DEPT, efetuou-se experimentos objetivando verificar alguns aspectos relacionados ao ataque nucleofílico ocorrido no processo de polimerização, como, por exemplo, o surgimento de um quarto ou até de um quinto carbono quaternário no grupo fenil, como será discutido adiante.

O espectro  $\text{nmn } ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do 2,5-dimetilfenol apresenta oito picos correspondentes aos carbonos da molécula, sendo que três associados aos carbonos quaternários. Através da aplicação da técnica DEPT135 foi possível, pela subtração do espectro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , localizar cada um destes três picos, sendo que o carbono ligado ao grupo OH apresenta um deslocamento químico de 153.47 ppm, e, aqueles dois ligados aos grupos CH<sub>3</sub>, um deslocamento de 137.00 e 120.44 ppm.

O espectro  $\text{nmn } ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  do polímero apresenta um conjunto complexo de picos, o que impossibilitou uma atribuição detalhada com respeito aos vários tipos de carbonos presentes na macromolécula. Considerando esta dificuldade, utilizou-se a seqüência DEPT135 com a finalidade de identificar os carbonos quaternários, pois estes podem fornecer algum tipo de informação sobre o processo de polimerização do 2,5-dimetilfenol.

Pela subtração dos espectros ( $^{13}\text{C}$ , DEPT135), notou-se o desaparecimento de 4 picos localizados em 153.6, 150.6, 136.7 e 130.6 ppm, indicando a presença de 4 carbonos quaternários no polímero, ou seja, um a mais que no monômero 2,5-dimetilfenol. Este fato indica que o processo de polimerização ocorre em apenas uma das posições, das duas susceptíveis ao ataque, que estão presentes no grupo fenil do monômero.

Os dois picos localizados em 153.6 e 150.6 sugerem a presença no polímero de dois carbonos quaternários ligados a átomos de oxigênio. Outro fato que deve ser ressaltado é que esta orientação é obedecida em toda a extensão polimérica, ou seja, não há fragmentos poliméricos ora formados por ataque em posição orto e ora formados por ataque em posição para. A complexidade do espectro de  $\text{nmn } ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  sugere que o processo de polimerização se desenvolve através da posição orto, isto é, a disposição do polímero não é linear como observado no processo de polimerização do 2,6-dimetilfenol, sendo a linearidade neste caso consequência única e exclusiva do bloqueio das posições orto realizado pelo grupo metil.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRONAC, CNPq e à FAPESP, pelos auxílios concedidos.

MAURO A. E., CASAGRANDE JUNIOR, O. de L. Oxidative coupling of 2,5-dimethylphenol using the copper(I) - tetramethylethylenediamine system. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 18, p. 93-100, 1993.

■ **ABSTRACT:** The oxidative coupling of the 2,5-dimethylphenol has been studied using the system copper(I)/tetramethylethylenediamine in chlorobenzene. The catalytic reaction was monitored by UV-visible spectroscopy and one of the products was characterized by  $\text{nmr } ^{13}\text{C}$  and infrared spectroscopies. The material is probably a non linear polymer, due to the coupling in ortho position to phenol group.

■ **KEYWORDS:** Oxidative coupling; oxo-complexes of copper (I); polymerization; phenols.

## Referências bibliográficas

1. BODEK, I., GEOFFREY, D. *Inorg. Chem.*, v. 17, p. 1 814, 1978.
2. CHURCHILL, M. R., DAVIES, G., EL-SAYED, M. A., EL-SHAZLY, M. F., HUTCHINSON, J. P., RUPICH, M. W. *Inorg. Chem.*, v. 19, p. 201, 1980.
3. DAVIES, G., EL-SHAZLY, M. F., RUPICH, M. W. *Inorg. Chem.*, v. 20, p. 3 757, 1981.
4. FERNELIUS, W. C. *Inorganic Synthesis*, New York: McGraw-Hill, 1946. v. II cap. I.
5. HAY, A. S. *J. Polymer Sci.*, v. 58, p. 581, 1962.
6. ———. *J. Org. Chem.*, v. 28, p. 1 300, 1963.
7. HAY, A. S., BLANCHARD, H. S., ENDRES, G. F., EUSTANCE, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 81, p. 6 335, 1959.
8. MELVYN, R. C., DAVIES, G., EL-SAYED, M. A., FOURNIER, J. A., HUTCHINSON, J. P., ZUBIETA, J. A. *Inorg. Chem.*, v. 23, p. 783, 1984.
9. PARSHALL, G. W. *Homogeneous Catalysis*, New York: Wiley- Interscience, 1980.
10. SANDERS, J. K. M., HUNTER, B. K. *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford: Oxford University Press, 1987.
11. TSURUYA, S., KUWAHARA, A., MASAI, M. *J. Catal.*, v. 108, p. 369, 1987.
12. VERLAAN, J. P. J. *J. Mol. Cat.*, v. 14, p. 211, 1984.

Recebido em 20.11.1992.

Aceito em 14.1.1993.