

# Oxidação de Mono-Fenóis a 1,4-Benzoquinonas Alquil Substituídas

Marciana P. Uliana (PG), Maria C. Donatoni (PG), Ygor W. Vieira (PG), Timothy J. Brocksom (PQ) \*.

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos – SP, Brasil.

\*e-mail: brocksom@terra.com.br

Palavras Chave: Oxidação, Fenol, 1,4-Benzoquinonas.

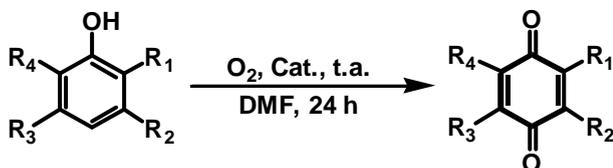
## Introdução

Muitos produtos naturais contêm a unidade 1,4-benzoquinona em sua estrutura, e apresentam importantes propriedades biológicas. Tais quinonas são consideradas importantes na indústria de química fina,<sup>1</sup> principalmente pelo seu uso como oxidante e também como dienófilo em reações de Diels-Alder.

Neste trabalho, nosso objetivo foi aperfeiçoar o nosso método de oxidação<sup>2</sup> de mono-fenóis utilizando  $[Co^{II}(\text{salen})]$ , variando-se o metal e o ligante.

## Resultados e Discussão

Os resultados da oxidação de vários mono-fenóis alquil substituídos a 1,4-benzoquinonas (Esquema 1) com catálise por complexos de cobalto estão resumidos na Tabela 1.



Esquema 1.

As reações foram realizadas em DMF sob atmosfera de  $O_2$  por 24 horas, sendo todas elas catalisadas pelos complexos de cobalto  $[Co^{II}(\text{Salen})]$  **C1**,  $[Co^{II}(\text{dmSalen})]$  **C2**,  $[Co^{II}(\text{Salpn})]$  **C3** e  $[Co^{II}(\text{dmSalpn})]$  **C4**.

Com o intuito de verificar a influência do metal nas oxidações, testou-se os complexos  $[Cu^{II}(\text{Salen})]$ ,  $[Ni^{II}(\text{Salen})]$  e  $[VO(\text{Salen})]$ , os quais se mostraram não reativos perante as mesmas condições empregadas.

Observamos que os fenóis dissustituídos oxidam com maior facilidade que os monossustituídos e os não substituídos, nas mesmas condições. Isto demonstra que o efeito dos substituintes do fenol influencia na reação de oxidação. Quanto mais substituído na posição *orto*, maior é sua reatividade frente à oxidação.

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R% C1	R% C2	R% C3	R% C4
t-but	H	H	t-but	97	94	89	22
i-Pr	H	Me	H	93	32	16	<5
Me	H	H	Me	95	25	7	-
Me	H	Me	H	90	23	<5	-
H	Me	Me	H	23	9	5	-
i-Pr	H	H	H	40	15	<5	-
Me	H	H	H	54	10	<5	-
H	Me	H	H	34	11	<5	-
H	H	H	H	30	<5	-	-
(-CH-) <sub>4</sub>		H	H	88	32	30	<5

A oxidação dos fenóis com catalisadores de cobalto forma seletivamente as 1,4-benzoquinonas, não se observando a formação de 1,2-benzoquinonas.

## Conclusões

Concluimos que a oxidação de fenóis catalisada por complexos de cobalto é uma eficaz metodologia para obtenção de 1,4-benzoquinonas. Através deste estudo observou-se que tanto os substituintes dos fenóis, quanto o ligante e o metal do complexo influenciam na eficiência da oxidação.

## Agradecimentos

FAPESP, CAPES e CNPq.

<sup>1</sup> Saladino, R.; Neri, V.; Mincione E.; Filippone, P. *Tetrahedron*. **2002**, *58*, 8493.

<sup>2</sup> Dockal, E. R.; Cass, Q. B.; Brocksom, T. J.; Brocksom, U.; Correa, A. G. *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 1033.

Tabela 1. Oxidação de fenóis a 1,4-benzoquinonas.