

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

" ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR MAURÍCIO HARUO ISHIKAWA E APROVADO PELA COMISSÃO JULGADORA ".

Luzia Koike

9/3/90

Prof. Dra. Luzia Koike - Presidente da Banca

" ESTUDO DA FRAÇÃO ÁCIDA DO QUEROSENE DE
AVIAÇÃO (QAV) E SÍNTESE DE PADRÕES SES-
QUITERPÊNICOS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA
ANÁLISE EM CG-EM ".

Mauricio Haruo Ishikawa

Tese de Mestrado

Orientadora: Profa. Dra. Luzia Koike †

Fevereiro, 1.990

Aos meus pais,
Américo e Selma,
e irmãos,
Celso, Marli e Clair.

À Profa. Dra. Luzia Koike, orientadora e amiga, sou profundamente grato, por todo seu apoio durante a realização deste trabalho e pela confiança em mim depositado.

Agradecimentos

- À direção do Instituto de Química, pelas condições e materiais fornecidos;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa concedida;
- À Profa. Dra. Anita Marsaioli, pelo fornecimento de alguns padrões cromatográficos;
- Ao Prof. Dr. Francisco Reis, pelo fornecimento de alguns reagentes essenciais;
- À Paula Pilli, pelos espectros de r.m.p. ;
- À Helenice de C. Branciforte, pelos espectros de i.v.;
- À Maria Ignês Tonon por todo seu carinho, apoio e compreensão.
- À Ilza, Claudete, Glória, Dna. Eliza, Cida e Dna. Maria, pela amizade e auxílio valioso durante o trabalho experimental e esmero nos serviços prestados;
- Aos colegas de laboratório: Néilson, Carmen, Conceição, Joana, Rodinei, Gina, Rita, Luciana, Regina, Maria do Carmo, Inês, Thelma e Karin, cuja amizade e apoio sempre me incentivaram;

ÍNDICE

	Pág.
- RESUMO	01
- ABSTRACT	03
- CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	05
- CAPÍTULO II - OBJETIVOS DO TRABALHO	14
- CAPÍTULO III - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	18
PARTE I - III.1 - Análise dos Extratos de Qav.	18
III.1.a - Fração de Ácidos Fracos	23
III.1.b - Fração de Ácidos Fortes	57
CONCLUSÃO	80
PARTE II - III.2 - Sínteses de Sesquiterpenos	81
III.2.a - Síntese do 4,7-dimetil-8-isopro-	
pil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno ...	82
III.2.b - Síntese do 2,5-dimetil-1-isopro-	
pil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno ...	92
CONCLUSÃO	100
- CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL	101
IV.1 - Informações Gerais	101
IV.2 - Obtenção dos Extratos de Qav	103
IV.2.a - Extrato de Ácidos Fortes do Qav. Cabiúnas...	104
IV.2.b - Extrato de Ácidos Fracos do Qav. Cabiúnas...	104
IV.2.c - Extrato de Ácidos Fortes do Qav. Basha	105
IV.2.d - Extrato de Ácidos Fracos do Qav. Basha	105
IV.3 - Fracionamento Cromatográfico de Extratos	
Ácidos de Qav	105
IV.4 - Sínteses dos Sesquiterpenos	109
IV.4.a - Preparação da p-metilacetofenona	109

IV.4.b - Preparação da γ -p-toluil- γ -valerolactona....	110
IV.4.c - Preparação do ácido γ -p-toluilvalérico	112
IV.4.d - Preparação do 1-ceto-4,7-dimetil-1,2,3,4- tetraidronaftaleno	114
IV.4.e - Preparação do 4,7 - dimetil - 1 - isopropil - 1,2,3,4 - tetraidronaftaleno	115
IV.4.f - Preparação do ácido β -(5-isopropil-2-metil)- - benzoilpropiónico	117
IV.4.g - Preparação do ácido γ -(5-isopropil-2-metil)- fenilbutírico	119
IV.4.h - Preparação do 1-ceto-8-isopropil-5-metil- 1,2,3,4-tetraidronaftaleno	120
IV.4.i - Preparação do 1-ceto-2,5-dimetil-8-iso - propil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno	121
IV.4.j - Preparação do 2,5-dimetil-8-isopropil- 1,2,3,4-tetraidronaftaleno.....	123
IV.4.l - Reação com diazometano	123
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
- ESPECTROS	129

ÍNDICE DOS COMPOSTOS

- 01 - Esqueleto carbônico de compostos porfirínicos .
- 02 - Esqueleto carbônico de compostos isoprenóides..
- 03 - Esqueleto carbônico de compostos hidrocarbonetos tetracíclicos
- 04 - Esqueleto carbônico de ácidos graxos
- 05 - Esqueleto carbônico de ácidos esteróicos
- 06 - Estrutura dos aminoácidos
- 07 - Estrutura do Espongesterol
- 08 - Oligômero do isopreno
- 09 - Esqueleto carbônico de bisabolanos
- 10 - Esqueleto carbônico de selinanos
- 11 - Esqueleto carbônico de cadinanos
- 12 - Esqueleto carbônico de cuparanos
- 13 - Esqueleto carbônico de lauranos
- 14 - Esqueleto carbônico de monociclofarnesanos
- 15 - Esqueleto carbônico de chamigranos
- 16 - Tridecanoato de metila
- 17 - Pentadecanoato de metila
- 18 - Heptadecanoato de metila
- 19 - Nonadecanoato de metila
- 20 - Heneicosanoato de metila
- 21 - Erucicato de metila
- 22 - Caproato de metila
- 23 - Oleato de metila
- 24 - Palmitoleato de metila

- 25 - 11-eicosenoato de metila
- 26 - Caprilato de metila
- 27 - Laurato de metila
- 28 - Miristato de metila
- 29 - Palmitato de metila
- 30 - Linoleato de metila
- 31 - Linolenato de metila
- 32 - Estearato de metila
- 33 - Araquidonato de metila
- 34 - Behenato de metila
- 35 - Ácido γ -C 5-isopropil-2-metil) fenilbutírico
- 35a - γ -C 5-isopropil-2-metil) fenilbutirato de metila
- 36 - Ácido γ -p-toluilvalérico
- 36a - γ -p-toluilvalerato de metila
- 37 - 2,3 - dimetilfenol
- 38 - 2,5 - dimetilfenol
- 39 - 3,5 - dimetilfenol
- 40 - 2,3,5 - trimetilfenol
- 41 - 2,3,6 - trimetilfenol
- 42 - 2,4,6 - trimetilfenol
- 43 - 4,7-dimetil-1-isopropil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno
- 43a - 4,7-dimetil-1-hidróxi-1-isopropil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno
- 44 - 2,5-dimetil-8-isopropil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno
- 45 - p - n-propilanol
- 45a - o - n-propilanol
- 46 - p - sec.-butilanol
- 47 - 4-metil- 3-n-propilanol

- 47a - 6-metil-3-n-propilanol
- 48 - 2-metil- 4-n-propilanol
- 48a - 3-metil-4-n-propilanol
- 49 - anol
- 50 - o - metilanol
- 51 - m - metilanol
- 52 - p - metilanol
- 53 - p - isopropilanol
- 54 - p - etilanol
- 55 - metil-4-etilanol
- 56 - o - etilanol
- 57 - o - metilfenol (o - cresol)
- 58 - m - metilfenol (m - cresol)
- 59 - p - metilfenol (p - cresol)
- 60 - p - n-propilfenol
- 61 - 3-metil-4-etilfenol
- 62 - 4-metil-3-n-propilfenol
- 63 - 3-metil-4-n-propilfenol
- 64 - 6,10,14-trimetilpentadecanoato de metila
- 65 - p - metilacetofenona
- 66 - γ -p-toluil- γ -valerolactona
- 67 - Ácido 4-p-toluil-3-pentenóico
- 68 - 1 - ceto - 4,7 - dimetil - 1,2,3,4-tetraidronaftaleno
- 69 - 1,6 - dimetil - 4-isopropil - 1,2-diidronaftaleno
- 70 - 4,7-dimetil- 1-(2,2-dimetil-1-vinil)-1,2,3,4-tetraidro-
naftaleno

71 - p - ci meno

72 - Anidrido succínico

73 - Ácido β -(5-isopropil- 2-metil) benzoilpropiónico

74 - Ácido β -(2-isopropil- 5-metil) benzoilpropiónico

75 - 1-cetO-8-isopropil-5-metil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno

76 - 1-cetO-2,5-dimetil-8-isopropil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno

ESQUEMAS

ESQUEMA-01	- Rota sintética do 4,7 - dimetil - 1 - isopropil- 1,2,3,4 - tetraidronaftaleno <u>43</u>	82
ESQUEMA-02	- Rota sintética do 2,5 - dimetil - 8 - isopropil- 1,2,3,4 - tetraidronaftaleno <u>44</u>	92
ESQUEMA-03	- Extração da Fração Ácida de Qav	103

ÍNDICE DAS TABELAS

TABELA-01	— Extração da Fração Ácida dos Qavs Cabiúnas e Basha..	18
TABELA-02	— E.M. dos Componentes da Fração Metilada E1BF05.D	
	Extrato de Ácidos Fracos do Qav Basha	41
TABELA-03	— E.M. dos Componentes da Fração Metilada E1BF06.D	
	do Extrato de Ácidos Fracos do Qav Basha	43
TABELA-04	— E.M. dos Componentes do Extrato de Ácidos Fracos	
	do Qav Cabiúnas	47
TABELA-05	— Padrões de Compostos Fenólicos para CG-EM	52
TABELA-06	— Espectros de Massas dos Padrões Fenólicos	52
TABELA-07	— Padrões de Ácidos Graxos Metilados para CG-EM	61
TABELA-08	— Fracionamento do Extrato de Ácidos Fracos do Qav	
	Cabiúnas	106
TABELA-09	— Fracionamento do Extrato de Ácidos Fracos do Qav	
	Basha	107

ÍNDICE DOS ESPECTROS

ESPECTRO-01	- i.v. dos ácidos fortes do Qav Cabiúnas	20
ESPECTRO-02	- i.v. dos ácidos fortes do Qav Basha.....	20
ESPECTRO-03	- i.v. dos ácidos fracos do Qav Cabiúnas	21
ESPECTRO-04	- i.v. dos ácidos fracos do Qav Basha	21
ESPECTRO-05	- u.v. dos ácidos fracos do Qav Cabiúnas	22
ESPECTRO-06	- u.v. dos ácidos fortes do Qav Cabiúnas	22
ESPECTRO-07	- u.v. dos ácidos fracos do Qav Basha	22
ESPECTRO-08	- u.v. dos ácidos fortes do Qav Basha	22
ESPECTRO-09	- e.m. da fração E1-F03.D (tr=6,681 min.).....	25
ESPECTRO-10	- e.m. da fração E1-F03.D (tr=7,343 min.).....	26
ESPECTRO-11	- e.m. da fração E1-F03.D (tr=7,918 min.).....	27
ESPECTRO-12	- e.m. da fração E1-F03.D (tr=7,538 min.).....	28
ESPECTRO-13	- e.m. da fração E1-F03.D (tr=8,088 min.).....	29
ESPECTRO-14	- e.m. da fração E1-F04.D (tr=5,407 min.).....	32
ESPECTRO-15	- e.m. da fração E1-F04.D (tr=5,553 min.).....	32
ESPECTRO-16	- e.m. da fração E1-F04.D (tr=6,388 min.).....	33
ESPECTRO-17	- e.m. da fração E1-F04.D (tr=6,467 min.).....	33
ESPECTRO-18	- e.m. da fração E1-F04.D (tr=6,994 min.).....	34
ESPECTRO-19	- e.m. da fração E1-F04.D (tr=7,112 min.).....	34
ESPECTRO-20	- e.m. da fração E1-F04.D (tr=7,494 min.).....	35
ESPECTRO-21	- e.m. da fração E1-F04.D (tr=7,742 min.).....	35
ESPECTRO-22	- e.m. da fração E1-F04.D (tr=8,435 min.).....	36
ESPECTRO-23	- e.m. da fração E1-F04.D (tr=8,370 min.).....	36
ESPECTRO-24	- e.m. da fração E1-F04.D (tr=8,855 min.).....	37
ESPECTRO-25	- e.m. do 6,4,10 trimetilpentadecanoato de metila..	68
ESPECTRO-26	- e.m. do pentadecanoato de metila <u>17</u>	68

ESPECTRO-27	- e.m. do palmitato de metila <u>29</u>	69
ESPECTRO-28	- e.m. do oleato de metila <u>23</u>	69
ESPECTRO-29	- e.m. do linoleato de metila <u>30</u>	69
ESPECTRO-30 a 34	- e.m. de Compostos do Extrato de Ácidos Fortes (E2-CARBX.D) do Qav Cabiúnas ...	70-74
ESPECTRO-35	- e.m. do γ -p-toluilvalerato de metila <u>36a</u>	78
ESPECTRO-36	- e.m. do componente de tr=17,544 (E2-CARBX.D).....	79
ESPECTRO-37	- e.m. do γ -(5-isopropil-2-metil) fenilbutirato de metila <u>35a</u>	79
ESPECTRO-38	- i.v. da p-metilacetofenona <u>65</u>	130
ESPECTRO-39	- r.m.p. da p-metilacetofenona <u>65</u>	131
ESPECTRO-40	- i.v. da γ -p-toluil- γ -valerolactona <u>66</u>	132
ESPECTRO-41	- r.m.p. da γ -p-toluil- γ -valerolactona <u>66</u>	133
ESPECTRO-42	- i.v. do ácido γ -p-toluilvalérico <u>36</u>	134
ESPECTRO-43	- r.m.p. do ácido γ -p-toluilvalérico <u>36</u>	135
ESPECTRO-44	- i.v. do 1-ceto-4,7-dimetil-1,2,3,4-tetraidro- naftaleno <u>68</u>	136
ESPECTRO-45	- r.m.p. do 1-ceto-4,7-dimetil-1,2,3,4-tetraidro- naftaleno <u>68</u>	137
ESPECTRO-46	- i.v. do 4,7-dimetil-1-isopropil-1,2,3,4-tetrai- dronaftaleno <u>43</u>	138
ESPECTRO-47	- r.m.p. do 4,7- dimetil-1-isopropil-1,2,3,4-tetrai- dronaftaleno <u>43</u>	139
ESPECTRO-48	- r.m.p. da mistura dos isômeros <u>73</u> e <u>74</u>	140
ESPECTRO-49	- i.v. do ácido β -(5-isopropil-2-metil) benzoil- propiónico <u>73</u>	141
ESPECTRO-50	- r.m.p. do ácido β -(5-isopropil-2-metil) benzoil- propiónico <u>73</u>	142

ESPECTRO-51	- i.v. do ácido γ -(5-isopropil-2-metil) fenil-	
	butírico <u>35</u>	143
ESPECTRO-52	- r.m.p. do ácido γ -(5-isopropil-2-metil) fenil-	
	butírico <u>35</u>	144
ESPECTRO-53	- i.v. do 1-ceto-8-isopropil-5-metil- 1,2,3,4 -	
	tetraidronaftaleno <u>75</u>	145
ESPECTRO-54	- r.m.p. do 1-ceto-8-isopropil-5-metil- 1,2,3,4 -	
	tetraidronaftaleno <u>75</u>	146
ESPECTRO-55	- i.v. do 1-ceto-2,5-dimetil-8-isopropil-1,2,3,4-	
	tetraidronaftaleno <u>76</u>	147
ESPECTRO-56	- r.m.p. do 1-ceto-2,5-dimetil-8-isopropil- 1,2,3,4-	
	tetraidronaftaleno <u>76</u>	148

FIGURAS

Figura-01	— Cromatograma da Fração Metilada E1-F03.D do Extrato de Ácidos Fracos do Qav Cabiúnas	24
Figura-02	— Cromatograma da Fração Metilada E1-F04.D do Extrato de Ácidos Fracos do Qav Cabiúnas	31
Figura-03	— Cromatograma da Fração Metilada E1BF05.D do Extrato de Ácidos Fracos do Qav Basha	40
Figura-04	— Cromatograma da Fração Metilada E1BF06.D do Extrato de Ácidos Fracos do Qav Basha.....	42
Figura-05	— Cromatograma do Extrato Bruto de Ácidos Fracos do Qav Cabiúnas	46
Figura-06	— Cromatograma da Mistura de Padrões Fenólicos.....	53
Figura-07	— Superposição do Cromatograma da Mistura de Padrões <u>57</u> , <u>58</u> e <u>59</u> com o do Extr. Bruto E1-KOHX.D	54
Figura-08	— Comparação dos Cromatogramas dos Extratos Brutos de Ácidos Fracos dos Qavs Cabiúnas e Basha	55
Figura-09	— Cromatograma da Coinjeção da Mistura de Padrões da Figura-06 com o Extrato Bruto de Qav E1-KOHX.D	55
Figura-10	— Superposição dos Cromatog. da Mistura dos Padrões da Figura-06 com o do Extr. Bruto de Qav E1-KOHX.D	56
Figura-11	— Cromatograma do Extrato de Ácidos Fortes do Qav Cabiúnas Metilado - E2-CARBX.D	59
Figura-12	— Cromatograma do Extrato Bruto de Ácidos Fortes do Qav Basha Metilado - E2BCARBX.D	59
Figura-13	— Cromatograma dos Ésteres Metílicos dos Padrões de Ácidos Graxos PAD-III.D.....	62

Figura-14	— Crom. dos Ést. Met. dos Pad. de Ác. Graxos PAD-II.D	62
Figura-15	— Crom. dos Ést. Met. dos Pad. de Ác. Graxos PAD-I.D.	63
Figura-16	— Crom. dos Ést. Met. dos Pad. de Ác. Graxos PAD-IV.D	63
Figura-17	— Crom. dos Ést. Met. dos Pad. de Ác. Graxos PAD-V.D.	64
Figura-18	— Crom. dos Ést. Met. dos Pad. de Ác. Graxos PAD-I.D comparados com Extr.Bruto Metil. E2-CARBX.D.....	64
Figura-19	— Crom. dos Ést. Met. dos Pad. de Ác. Graxos PAD-II e PAD-III comparados com Extr.Bruto Metil. E2-CARBX.D	65
Figura-20	— Crom. dos Ést. Met. dos Pad. de Ác. Graxos PAD-IV e PAD-V comparados com Extr.Bruto Metil.E2-CARBX.D..	66

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Qav	- querosene de aviação
e.m.	- espectro de massas
M^+	- ion molecular
m/z	- razão massa/carga
CG-EM	- cromatografia gasosa - espectrometria de massas
CG-DIC	- cromatografia gasosa - detector por ionização em chama
t_r	- tempo de retenção
r_f	- é o coeficiente da distância percorrida pela amostra pela distância percorrida pela fase móvel. ao fronte do solvente
i.v.	- espectro na região infravermelha
u.v.	- espectro na região ultravioleta
ν	- deformação (axial ou angular) no infravermelho
r.m.p	- ressonância magnética nuclear de prótons
ppm	- parte por milhão
d	- sinal duplo ou dublete
t	- sinal triplo ou triplete
q	- sinal quádruplo ou quadruplete
m	- sinal múltiplo ou multiplete
TMS	- tetrametilsilano, referência interna em r.m.p.
δ	- deslocamento químico em ppm
α, β, γ	- posição relativa ao grupo carboxílico
N	- normalidade da solução (equivalentes/litro)
EtOH	- álcool etílico, etanol.

Autores: Maurício Haruo Ishikawa (Aluno)

Prof. Dra. Luzia Koike (Orientadora)

Endereço: IQ - Unicamp - C.P.: 6.154 - C.E.P.: 13.081

RESUMO

Muito pouca atenção tem sido dada à composição da fração ácida do petróleo brasileiro. Por outro lado, durante o decorrer de nossos estudos sobre acidez naftênica do petróleo Cabiúnas, observamos a ocorrência de uma considerável concentração destes ácidos, classificando o petróleo Cabiúnas como de alta acidez. Estes fatos motivaram nosso grupo de pesquisa a iniciar estudos sobre uma fração de destilação de interesse comercial.

Nesta tese descreveremos os esforços por nós empreendidos na identificação da fração ácida do querosene de aviação provenientes deste petróleo nacional, através de análise por CG/EM. Os constituintes foram identificados por comparação com espectros de massa da biblioteca NBS-Revel 38791 MS e também utilizando alguns padrões.

Foram sugeridas algumas estruturas para aqueles constituintes cujos espectros de massa diferiram do banco de dados e dos padrões sintéticos, baseados nos seus padrões de fragmentação.

Adicionalmente, numa segunda parte deste trabalho sintetizamos o sesquiterpeno, 4,7 - dimetil - 1 - isopropil - 1,2,3,4-tetraidronaftaleno 43 e tentamos sintetizar o 2,5-dimetil-

8-isopropil- 1,2,3,4- tetraidronaftaleno 44 , que poderão ser usados num futuro próximo como padrões para derivados hidrocarbonetos da fração ácida do querosene. Os intermediários ácidos, γ -C 5- isopropil- 2- metil) fenilbutírico 35 e γ - p - toluilvalérico 36, obtidos das rotas sintéticas dos sesquiterpenos acima, foram metilados e coinjetados com a fração de ácidos fortes derivatizada em seus ésteres metílicos. Embora a presença destes ácidos não tenham sido confirmadas nesta fração, suas fragmentações padrão e o ion m/e 119 característico, foram importantes diagnósticos para sugerirmos que os ácidos metilados possuem esqueleto básico semelhantes aos destes ácidos na fração estudada (Qav).

Querosene de Aviação Cabiúnas e Basha (considerado de baixa acidez) foram comparados, revelando que diferem em seus teores ácidos e perfis cromatográficos, consequentemente na sua composição.

Author s: Mauricio Haruo Ishikawa (student)

Prof. Dra. Luzia Koike (advisor)

Adress: Chemistry Institute - Unicamp - C.P.: 6.154 -

C.E.P.: 13.081

ABSTRACT

Little attention has been devoted to the composition of the acidic fractions of the Brazilian petroleum. On the other hand, during the course of our previous studies, we observed the occurrence of a considerable concentration of naphthenic acids in Cabiunas crude oil. The above facts have motivated our group to start a research line on the study of the acidic fractions of distillation products which were of commercial interest.

In this thesis we describe our efforts in identifying acidic fraction from Cabiunas aviation kerosine, using GC/MS analyses. The constituents were identified by comparison of their mass spectra with those in a data system library (NBS-Revel, 38791 MS) and by comparison of retention time and mass spectra with those of pure standards.

Structural suggestions for some constituents that showed different mass spectra from those in the data library system and synthetic specimens were mainly based on their fragmentation patterns.

Additionally, in the second part of this work we have synthesized the sesquiterpene 4,7-dimethyl-8-isopropyl-1,2,3,4-

tetrahydronaphthalene 43 and we have tried to synthesize 2,5-dimethyl-8-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene 44, which will be used in the near future as standards for the hydrocarbon derivatives from the acidic fraction of kerosine from Brazilian petroleum. The acid intermediates γ -(5-isopropyl-2-methyl) phenylbutyric acid 35 and γ -p-tolylvaleric acid 36, obtained in the above synthetic routes were methylated and coinjected with the derivatized acidic fraction. Although their fragmentation patterns were not detected, the ion at m/e 119 was of diagnostic importance to suggest that compounds possessing a similar basic skeleton were present in the studied petroleum fraction (Qav).

Cabiunas and Basha (with less acidic components) Qav were compared, revealing that they differ in their acidic contents and chromatographic profile, consequently possessing different compositions.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Historicamente, petróleo e o xisto betuminoso não eram considerados da mesma família na química dos produtos naturais. Uma das razões para isto era o conceito de que o petróleo era um produto de indústria e não natural. Este conceito foi mudado radicalmente pela descoberta de Treibs [1] em 1.930, de porfirina em petróleo, atribuindo-lhe origem biológica. Isto representou o nascimento da moderna geoquímica orgânica. Centenas de artigos tem, subsequentemente, aparecido documentando a natureza biológica do petróleo[2].

A diagênese (fenômeno de modificação química ou física sofrida pelos sedimentos desde a sua deposição até a sua consolidação) do petróleo é atualmente compreendida como um processo complexo de conversão da fração lipídica original do sistema biológico para hidrocarbonetos e para compostos polares de menor extensão e de variado grau de estabilidade termodinâmica durante a sedimentação e maturação. O produto desta reação é um líquido que, à elevada temperatura e pressão (devido ao aumento da profundidade do depósito), migra da rocha-fonte para a rocha-reservatório. As rochas-reservatório são aquelas que possuem poros capazes de armazenar o petróleo. Estas rochas são envolvidas em estruturas, comumente denominadas de armadilhas, que são compartimentos isolados no subsolo, onde o petróleo se acumula e

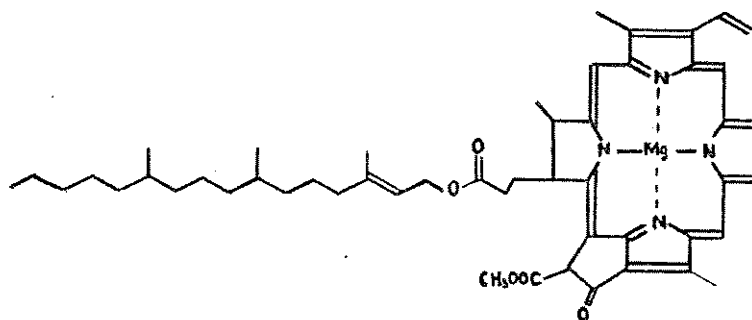
não tem condições de escapar.

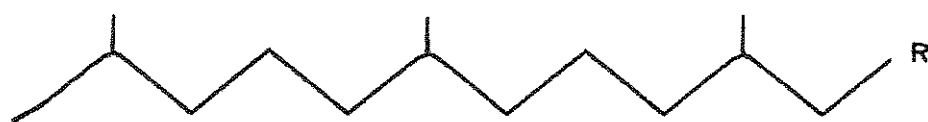
Compostos de estruturas químicas similares são encontrados, tanto no petróleo, como no xisto betuminoso. O xisto betuminoso é uma rocha sedimentar, resultante da deposição de materiais minerais e orgânicas no fundo de grandes lagos ou mares interiores. Por ação de agentes químicos e microorganismos ao longo de milhões de anos, esta matéria orgânica foi transformada em um complexo denominado querogênio.

Portanto, a composição química do petróleo e do xisto betuminoso podem ser tratados conjuntamente do ponto de vista de produtos naturais. Alguns destes compostos, estruturalmente elucidados por geoquímicos orgânicos, apresentam uma intrigante semelhança estrutural com compostos encontrados nos seres vivos [2]. Eles tem sido denominados de marcadores biológicos, biomarcadores ou fósseis moleculares. O termo biomarcador, portanto, tem sido aplicado àqueles compostos orgânicos cujo esqueleto carbônico sugere uma correlação direta com um produto natural conhecido. Dependendo da estrutura do biomarcador, ou seja, da estrutura básica de que é constituída, podemos também correlacionar sua origem a uma ampla gama de microorganismos que atuou no material orgânico depositado. Quando a identificação destes biomarcadores podem ser acompanhadas pela quantificação, então a abundância real ou relativa de um número de biomarcadores se constitui numa verdadeira " impressão digital " molecular, que pode ser importante no estudo sobre o ambiente paleozóico de deposição. Além disso, moléculas biomarcadoras podem suportar

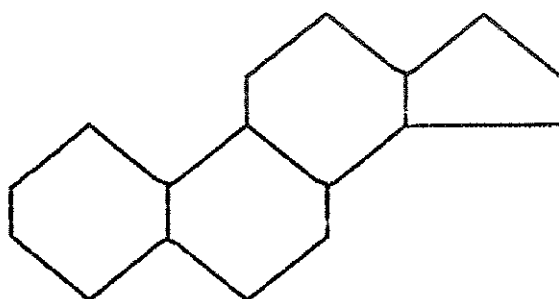
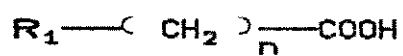
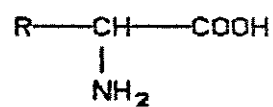
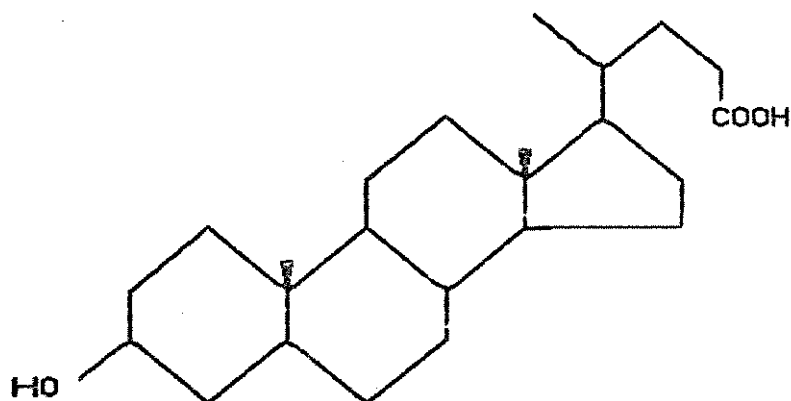
mudanças estruturais induzidas geoquimicamente, durante um longo período de maturação nas profundezas. As indústrias de exploração de óleo usam extensivamente biomarcadores para determinação rotineira do tipo de material orgânico presentes em sedimentos e também para se obter informações sobre as variações térmicas ocorridas durante a sua formação, ambos de grande importância na determinação do potencial de geração de óleo da matéria orgânica na rocha-fonte numa prospecção de óleo[3].

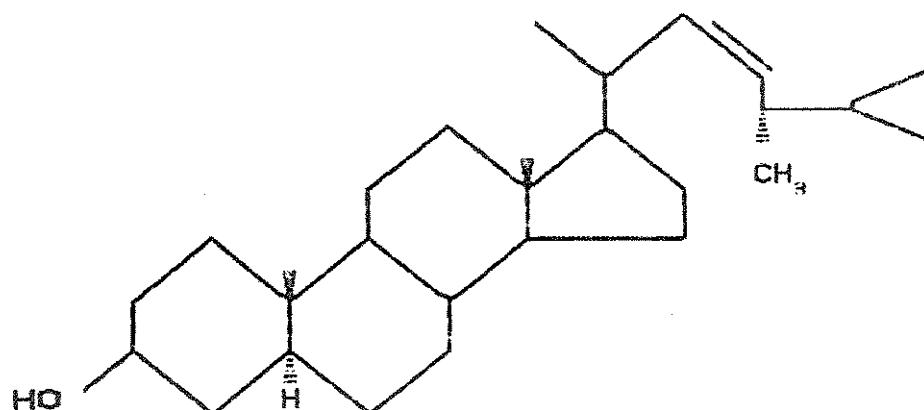
Os biomarcadores incluem classes como: porfirínicos 1 , isoprenóides 2 e hidrocarbonetos tetracíclicos 3 , assim como um conjunto de ácidos carboxílicos de cadeia longa 4 , ácidos esteróicos 5 , aminoácidos 6 e, mais recentemente, alguns esteróis 7 mais complexos [2].





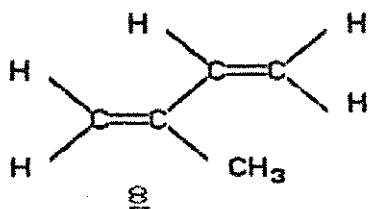
ou

23456



Spongesterol (esterol marinho típico) 7

Os terpenóides são largamente distribuídos na natureza, principalmente no reino vegetal. Eles podem ser considerados como derivados do oligômero de isopreno 8. Os hidrocarbonetos terpênicos são classificados da seguinte maneira [4]:



Monoterpenos, $C_{10}H_{16}$

Sesquiterpenos, $C_{15}H_{24}$

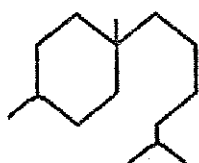
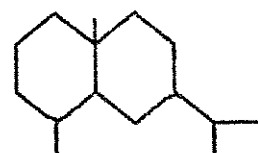
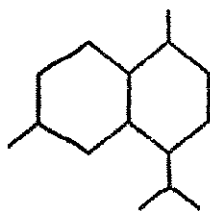
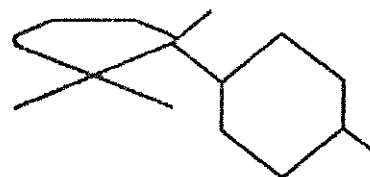
Diterpenos, $C_{20}H_{32}$

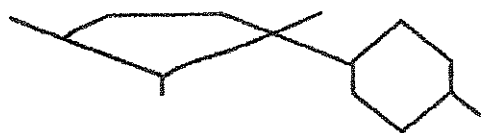
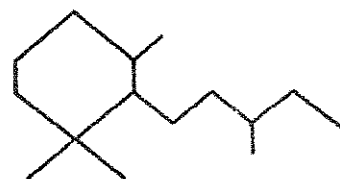
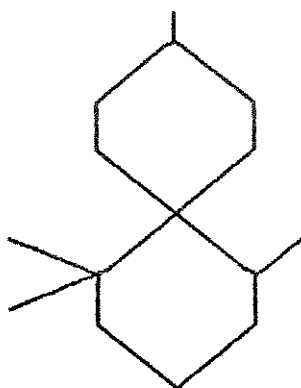
Triterpenos, $C_{30}H_{48}$

Tetraterpenos, $C_{40}H_{64}$

Politerpenos, $(C_5H_8)_n$

Os sesquiterpenos tiveram a sua presença na geosfera primeiramente detectada em petróleo e consistem de 30 tipos de estruturas principais e outras 70 menos comuns. As principais estruturas e a literatura para os sesquiterpenos tem sido apresentados [5], e as referências comuns em produtos naturais orgânicos fornecem extensa lista de plantas fontes para estes compostos [6a,b,c]. Eles estão presentes em resinas e óleos essenciais, mas também são encontrados em organismos marinhos, especialmente algas [7a,b], sendo os esqueletos estruturais mais comuns os dos Bisabolanos 9, Selinanos 10, Cadinanos 11, Cuparanos 12, Laurantos 13, Monociclofarnesanos 14 e Chamigranos 15 [4].

9101112

131415

A quantidade de informações com respeito à origem, maturação, migração e acumulação de petróleo decorrente de cada biomarcador é diretamente proporcional ao seu grau de complexidade molecular. Com o desenvolvimento de um sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas mais acessível, nos últimos cinco a dez anos houve um significativo aumento na quantidade de classes de biomarcadores descobertos, sendo algumas identificadas. Para a identificação das classes não é necessário conhecer precisamente a identidade do biomarcador que será utilizado para a correlação proposta. Se soubermos os fragmentos principais da estrutura padrão, podemos utilizar a técnica de

monitoramento de íons (Single Ion Monitoring - SIM), na qual estes fragmentos serão utilizados como " impressão digital" para fornecer então, a informação desejada. Por exemplo, usando uma combinação dos íons com $m/z = 109$ e 123 , que são característicos de sesquiterpenos, e seus íons moleculares, podemos proporcionar um meio rápido para determinação da distribuição de sesquiterpenos em uma amostra [3].

Existem problemas geoquímicos nos quais se necessitam adquirir o espectro de massas completo do biomarcador. Nestas situações convém comparar o espectro do biomarcador com aquela previamente obtida de amostras de padrões autênticos [3]. Ultimamente, graças ao aperfeiçoamento dos equipamentos de análises, obteve-se um rápido progresso na elucidação de estruturas na fração hidrocarboneto apolar ($C_{15}-C_{40}$) do petróleo. No entanto, a obtenção de informações sobre as estruturas dos ácidos carboxílicos tem sido muito lento devido a enorme complexidade de mistura e a dificuldade de isolamento e separação. Existe uma revisão [8] que ilustra as dificuldades encontradas na análise destes ácidos. As estruturas identificadas foram principalmente dos tipos parafínicos linear ou ramificado do ciclopentano e do cicloexano, e o nome de "Ácidos Naftênicos" foram dados a esta mistura. Foi confirmado, posteriormente, que ácidos bicíclicos ($C_{12}-C_{18}$) estavam presentes [2a].

O isolamento comercial destes "Ácidos Naftênicos" consiste da extração com hidróxido de sódio diluído, não do óleo cru, mas do destilado de petróleo de ponto de ebulição na faixa de

200-370 °C, representando uma faixa de massa molecular de 250-400. Estes " Ácidos Naftênicos " são os principais responsáveis pela corrosão observada nos equipamentos utilizados para o refino de petróleo, principalmente nas torres de destilação. Por outro lado, possui varias aplicações comerciais quando utilizados na forma de sais [9]: sais de zinco, cobre e ferro servem como agentes secantes na indústria de verniz; sais de cálcio e magnésio como agentes dispersantes na indústria de tintas; sais de cobre como fungicidas e inseticidas para preservação de madeira e tecidos; sais de sódio como agentes emulsificantes na produção de óleos penetrantes; sais de sódio, cálcio, zinco ou alumínio são usadas como graxas lubrificantes e sais de cálcio e zinco como dispersantes em óleos de motor, etc [2b].

O interesse demonstrado na geoquímica orgânica pelos Ácidos naftênicos impulsionou a determinação de muitas das estruturas deste tipo de compostos. Os ácidos naftênicos tem sido responsabilizados pela grande diminuição da atividade interfacial observada no pH alcalino na interface água/óleo [10], uma área de interesse, tanto para geoquímicos orgânicos, como para petroquímicos, devido a emulsões preparadas de hidróxido de sódio e crús asfálticos que são utilizados para melhorar o fluxo do fluido nas rochas porosas, como um processo secundário para recuperação de óleo[11], sendo isto de fundamental importância nos dias atuais devido a escassez destas fontes naturais e a diminuição das reservas naturais de energia [2b].

CAPÍTULO II

OBJETIVOS DO TRABALHO

A crise energética que se iniciou em 1.973, quando pela primeira vez os países árabes interromperam o fornecimento de petróleo e que se agravou em 1.979 devido aos conflitos no Oriente Médio, levaram o Brasil a procurar diminuir sua dependência em relação aos petróleos importados.

Além de recorrer a outras fontes de energia, como o álcool, o carvão mineral, o xisto betuminoso, etc., tornou-se necessário aumentar a produção de petróleo nacional. Com a evolução dos métodos de exploração de petróleo, a extração deixou de se restringir às áreas terrestres, explorando-se também a plataforma marítima, em locais anteriormente inacessíveis.

A composição química do petróleo nacional é praticamente desconhecida e é muito variável de região para região. Sabe-se, no entanto, que estes petróleos são muito distintos daqueles importados, tanto no que diz respeito ao seu alto índice de acidez, quanto na maior quantidade de compostos orgânicos aromáticos.

No Brasil, a "corrosão naftênica" não despertou maiores preocupações enquanto os teores de acidez permaneceram baixos. Com o aumento da participação do petróleo nacional, principalmente os da Bacia de Campos, nos equipamentos de processamento, surgiram vários problemas no refino do petróleo, uma vez que toda nossa tecnologia de destilação e refino foi projetada especificamente

para óleos árabes leves, muito menos ácidos. Assim sendo, tornou-se necessário um esforço de pesquisa básica para determinar e caracterizar os componentes ácidos do nosso petróleo.

Das bacias petrolíferas nacionais atualmente em produção, a de Campos é uma das principais. O petróleo proveniente desta bacia, é denominado de "Cabiúnas". Parte desta produção é enviada à Refinaria do Planalto (REPLAN - Paulínia - SP), onde é processada e refinada, obtendo-se por processos físicos (destilação à pressão atmosférica, à vácuo, etc.) alguns produtos como o gás liquefeito de petróleo (GLP), a gasolina, o óleo diesel, etc., ou por processos químicos (isomerização, craqueamento, reforma catalítica, etc.), por exemplo, a gasolina de alta octanagem, conhecida atualmente como "premium".

Dentre estes produtos nobres, encontra-se o Querosene de Aviação (Qav). O Qav proveniente do petróleo Cabiúnas tem apresentado problemas quando estocado, ocorrendo mudança na sua coloração e sedimentação de produtos de polimerização. Como a composição química deste Qav não foi estudado antes, decidimos fazê-lo, começando pela sua fração ácida. O Qav nacional é obtido por destilação a pressão atmosférica entre 250 e 300 °C. Sabendo-se que os denominados ácidos naftênicos são extraídos de destilados na faixa de 200 e 370 °C, poderíamos esperar que o Qav estivesse enriquecido com parte destes compostos.

O método de análise consiste basicamente da extração da fração ácida do Qav, a diferentes pHs. Os ácidos fortes são extraídos a pH 8 e a maioria dos ácidos fracos a pH 14, todos na forma de sais. O extrato de ácidos fortes é esterificado antes da

análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

Por esta técnica de análise, depara-se, às vezes, com amostras extremamente complexas e a identificação das substâncias que as compõem, necessita geralmente de síntese de padrões. Existem poucos grupos atualmente no Brasil trabalhando nesta área e, em se tratando de petróleo nacional, este campo é bastante vasto, pois pouquíssimos trabalhos foram divulgados sobre este assunto na literatura até este momento.

Para se estudar o extrato de ácidos fortes, utilizaremos alguns padrões obtidos comercialmente como os ésteres metílicos dos ácidos tridecanóico 16, pentadecanóico 17, heptadecanóico 18, nonadecanóico 19, heneicosanóico 20, erúcico 21, cáprico 22, oléico 23, palmitoléico 24, 11-eicosenóico 25, caprilico 26, láurico 27, mirístico 28, palmítico 29, linoléico 30, linolénico 31, esteárico 32, araquidônico 33 e behênico 34 e os compostos sintetizados, ésteres metílicos dos ácidos γ -(5-isopropil-2-metil)-fenilbutírico 35a e γ -p-toluilvalérico 36a, cujas estruturas poderão, se não confirmar, pelo menos fornecer subsídios para a elucidação das estruturas de alguns dos componentes do extrato.

Quanto ao extrato de compostos fenólicos, os compostos utilizados como padrões foram: 2,3-, 2,5- e 3,5-dimetilfenol (37, 38 e 39); 2,3,5-, 2,3,6- e 2,4,6-trimetilfenol (40, 41 e 42) e o-, m- e p-cresóis (57, 58 e 59).

Utilizaremos um Qav proveniente de um petróleo considerado não ácido (Basha) a fim de se comparar a sua

composição com a do Qav nacional.

Uma segunda parte deste trabalho visa a síntese de dois biomarcadores sesquiterpênicos, o 4,7-dimetil - 1-isopropil - 1,2,3,4 - tetraidronaftaleno (calamenano) 43 e o 2,5 - dimetil- 8 - isopropil- 1,2,3,4 - tetraidronaftaleno 44 , cujos caminhos sintéticos passam por intermediários ácidos carboxílicos que serão utilizados como padrões para a fração de ácidos fortes do Qav. Os biomarcadores 43 e 44 serão utilizados num futuro próximo pelo nosso grupo de pesquisa na análise da fração neutra do petróleo.

CAPÍTULO III

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

PARTE I

III.1 - Análise dos Extratos de Qav.

O estudo do Qav Cabiúnas iniciou-se com a obtenção dos extratos de ácidos fortes e de fracos. Pela tabela-01 podemos observar que a quantidade de compostos ácidos do Qav Cabiúnas é muito maior que a do Qav Basha, obtido de um petróleo árabe proveniente do Iraque (considerado não ácido).

QAV	Massa Qav	Extraído		Extraído		TOTAL	
	Bruto (g)	c/ KOH (g)	%	c/ NaHCO ₃ (g)	%	(g)	%
Cabiúnas	20.265	8,56	0,042	13,28	0,066	21,84	0,11
Basha	4.864	1,17	0,024	0,27	0,006	1,45	0,03

Tabela - 01 - Extração da Fração Ácida dos Qavs Cabiúnas e Basha.

Utilizaremos os seguintes códigos para designar os cromatogramas dos extratos de ácidos e algumas frações obtidos dos Qavs :

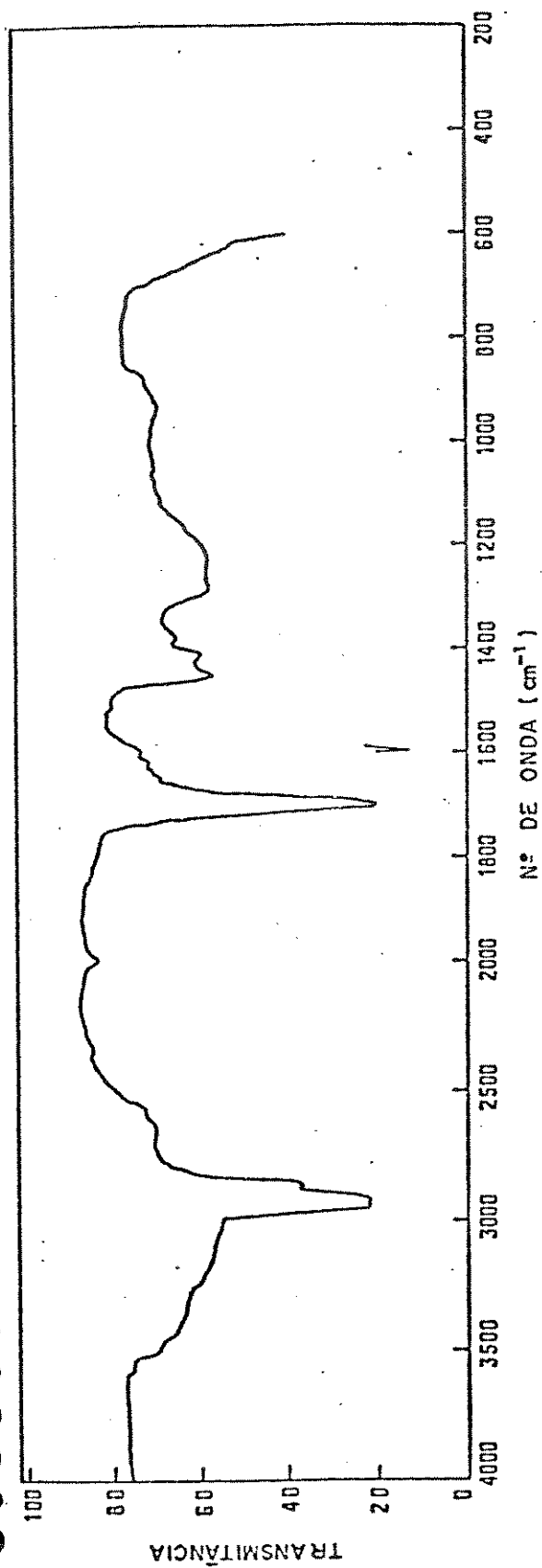
- Extrato Bruto de Ácidos Fracos do Qav Cabiúnas = E1-KOHX.D
- Extrato Bruto de Ácidos Fortes Metilado do Qav Cabiúnas = E2-CARBX.D
- Extrato Bruto de Ácidos Fracos do Qav Basha = E1BKOHX.D
- Extrato Bruto de Ácidos Fortes Metilado do Qav Basha = E2BCARBX.D
- Fração do Extrato Bruto de Ácidos Fracos do Qav Cabiúnas Metilada = E1-F03.D e E1-F04.D
- Fração do Extrato Bruto de Ácidos Fracos do Qav Basha Metilada = E1BF05.D e E1BF06.D

As condições utilizadas para as extrações como: temperatura, tempo de agitação, relação água/etanol, foram otimizadas no laboratório. (Esquema-03, p. 103)

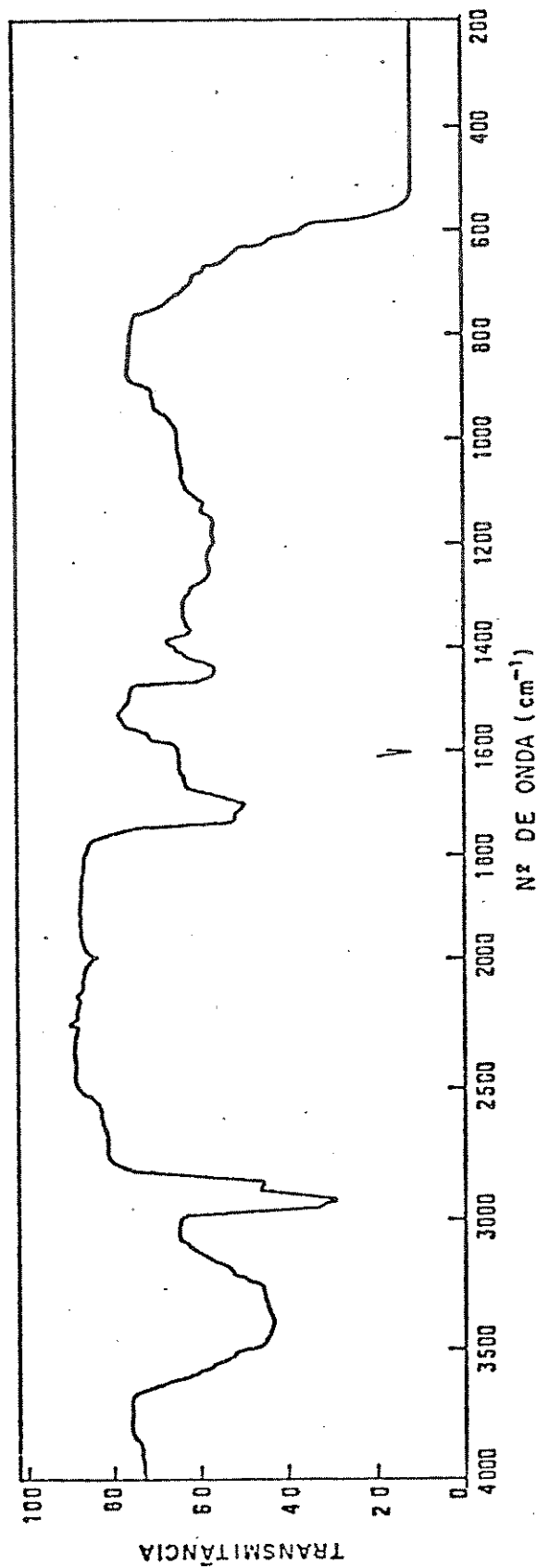
O espectro na região infravermelha do extrato bruto de ácidos fortes (E2-CARBX.D), mostra claramente a deformação axial de carbonila de ácidos carboxílicos em $\nu = \sim 1.700 \text{ cm}^{-1}$, do Qav Cabiúnas (Espectro - 01), bem como do Basha - (E2BCARBX.D - Espectro-02).

Para os extratos de ácidos fracos , os espectros na região infravermelha mostram que a deformação axial decorrente da ligação O-H , é bastante intensa tanto no do Qav nacional (E1-KOHX.D, Espectro-03), quanto no do Qav Basha (E1BKOHX.D , Espectro-04), indicando presença de compostos fenólicos.

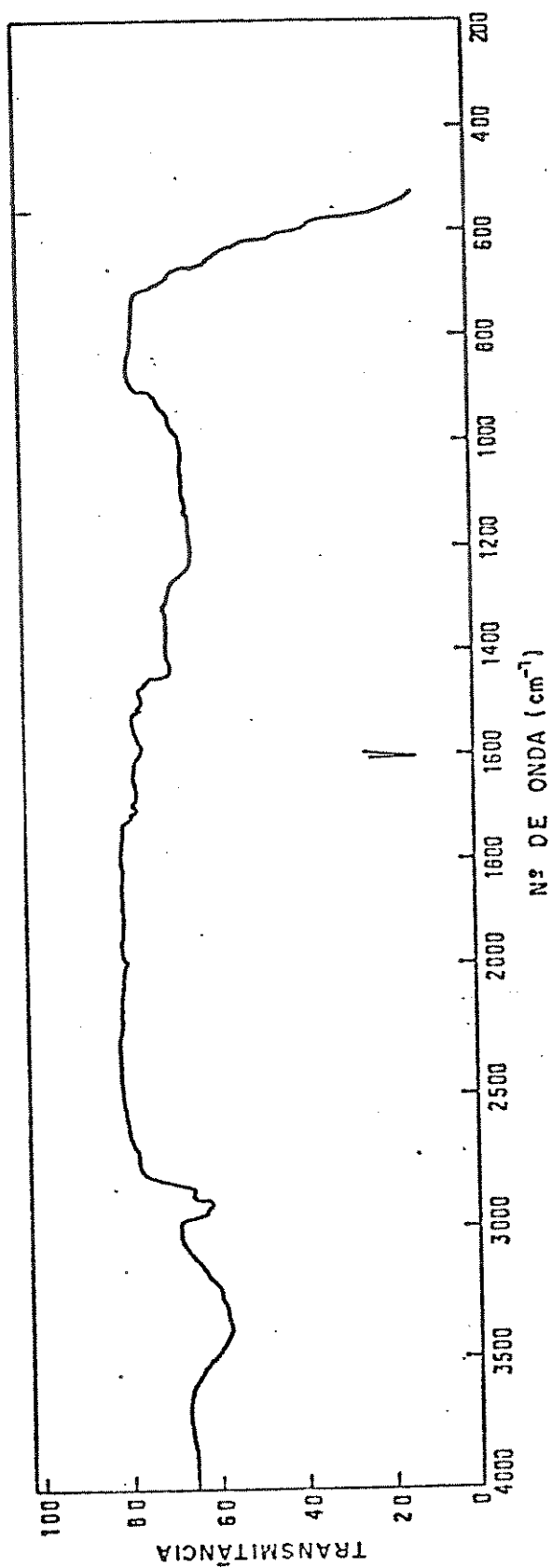
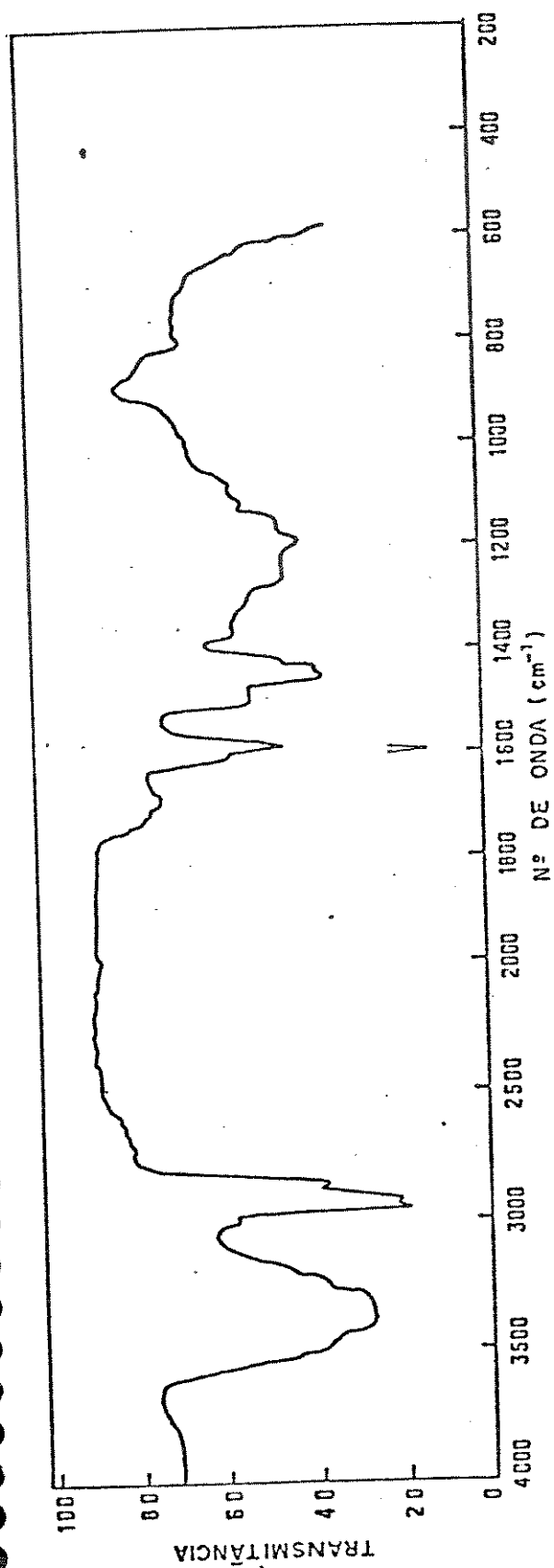
A presença de compostos aromáticos nos extratos de Qav nacional e importado, podem ser sugeridos pela observação dos espectros na região ultravioleta das absorções em $\lambda = \sim 280 \text{ nm}$ (Espectros-05, 06, 07 e 08).

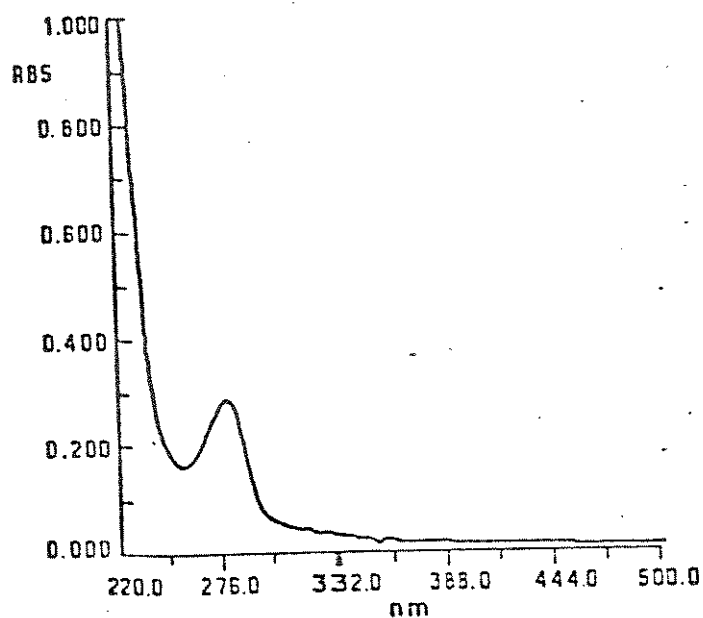


ESPECTRO-01 - i.v. dos ácidos fortes do Qav Cabiúnas

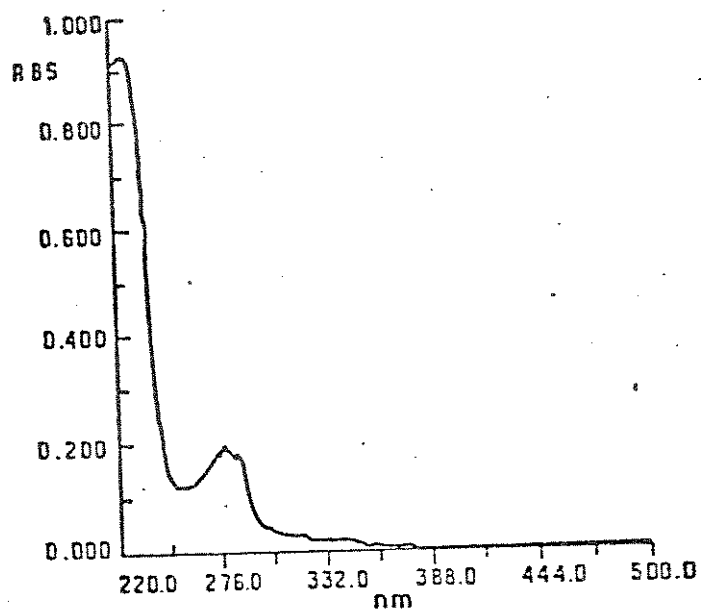


ESPECTRO-02 - i.v. dos ácidos fortes do Qav Basha

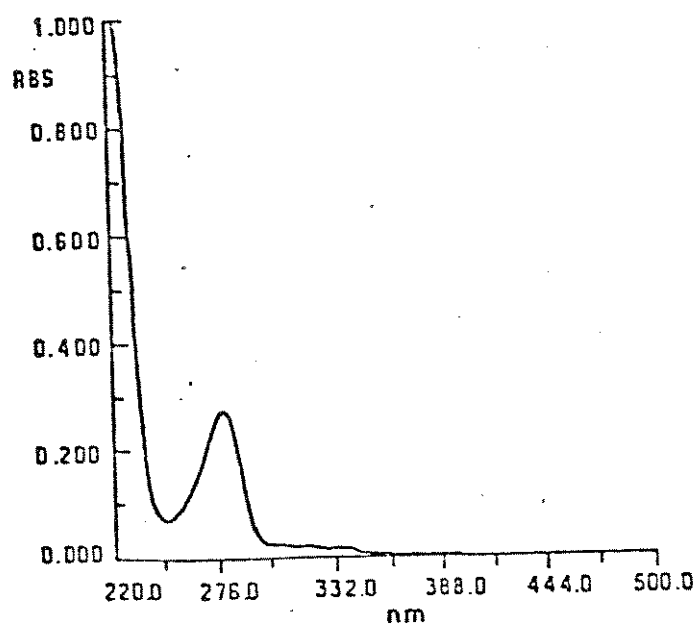




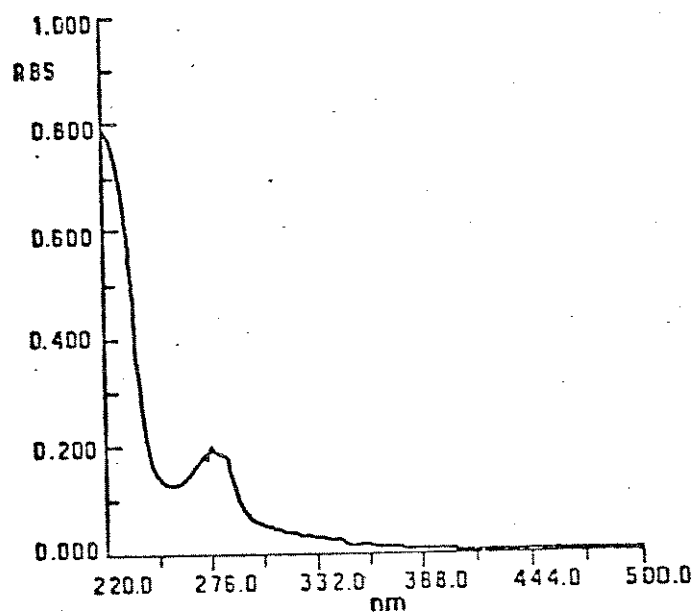
Espectro-05: u. v. do E1-KOHX.D



Espectro-06: u. v. do E2-CARBX.D



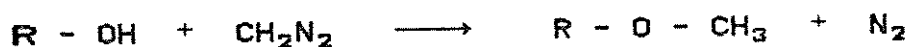
Espectro-07: u. v. do E1BKOHX.D



Espectro-08: u. v. do E2BCARBX.D

I II.1.A - FRAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS. (E1-KOHX.D)

A fração de ácidos fracos obtida seguindo o Esquema - 03 (p. 103) foi submetida a uma cromatografia de coluna (tabela-08, p. 106), sendo coletadas 10 frações. As frações desta coluna foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (c.c.d.). Através de uma análise prévia por cromatografia gasosa/ionização em chama (CG / DIC), utilizando uma coluna " megabore " de sílica fundida (HP-17), observamos que as frações do extrato de ácidos fracos derivatizados nos seus éteres metílicos obtidas nesta coluna diferem entre si na concentração dos constituintes, mas basicamente todas elas possuem a mesma composição. Este extrato foi derivatizado com diazometano (parte experimental - IV.4.1). Uma solução etérea de diazometano, preparado a partir de nitrosometiluréia [51], foi utilizada para a metilação do extrato. A reação genérica pode ser representada da seguinte maneira:



onde R-OH representa os ácidos fracos (fenóis).

Escolhemos duas frações mais representativas que foram submetidas à análise por CG-EM (condições experimentais p.108).

Iniciamos então a discussão pela fração E1-F03.D, cujo cromatograma (Figura-01) apresentamos a seguir.

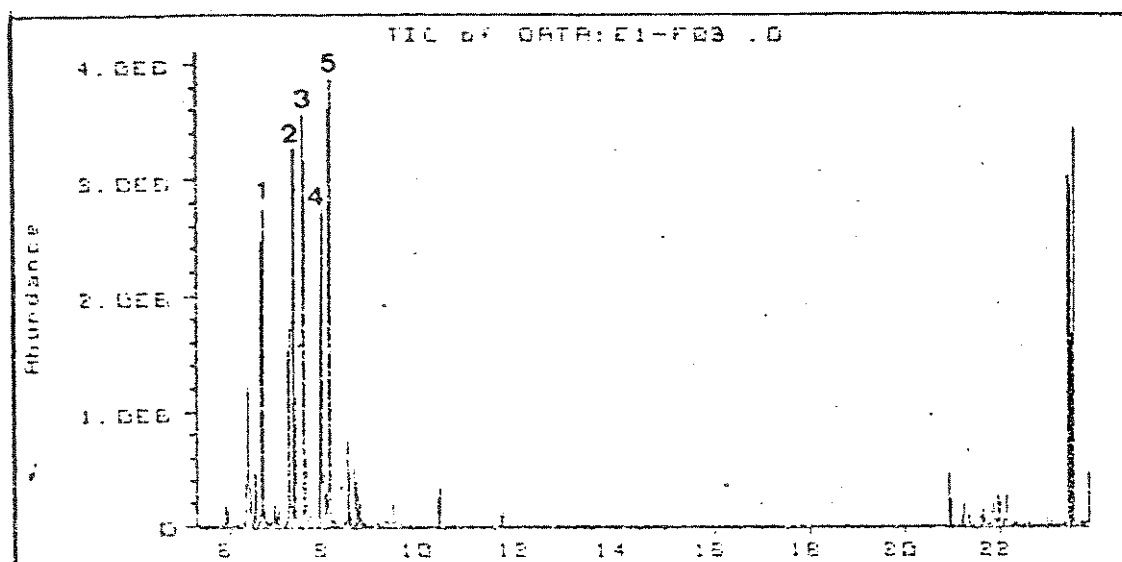
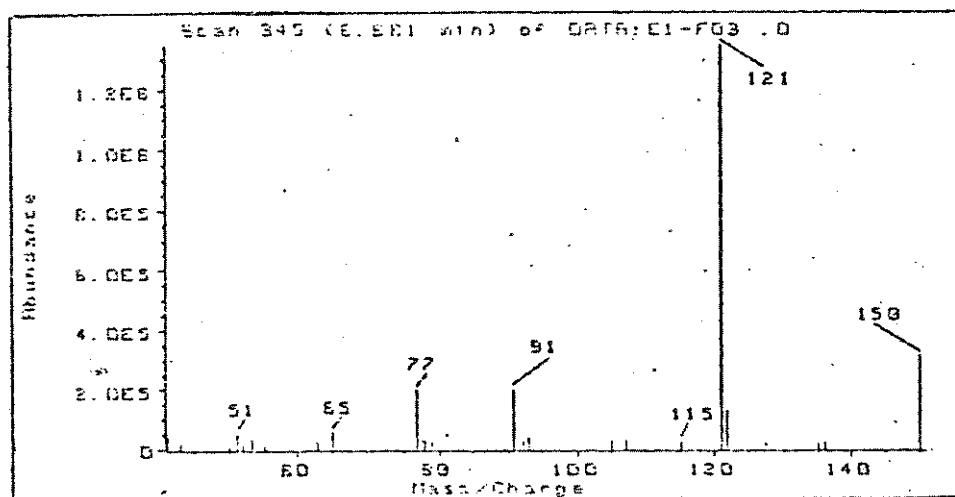
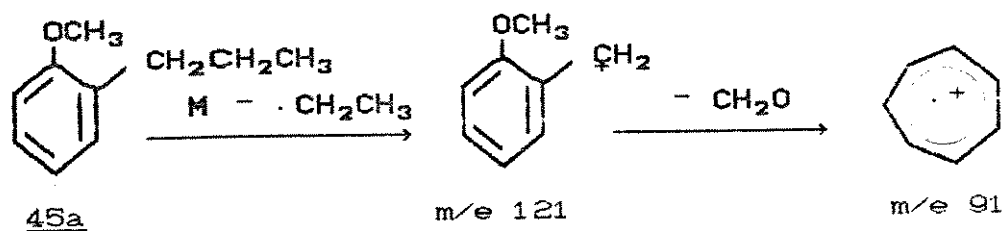
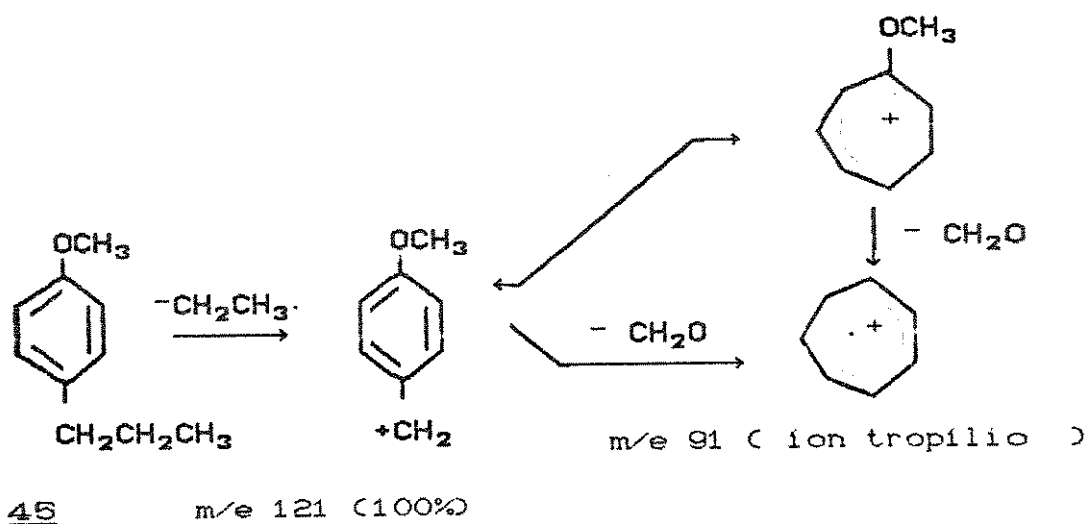


Figura-01 - Cromatograma da Fração Metilada E1-F03.D do Extrato de Ácidos Fracos do Qav Cabiúnas.

A análise dos picos com tempo de retenção maiores que 20 min. mostraram que estes são decorrentes da contaminação pela borracha de vedação do equipamento utilizado na obtenção dos extratos de ácidos do Qav.

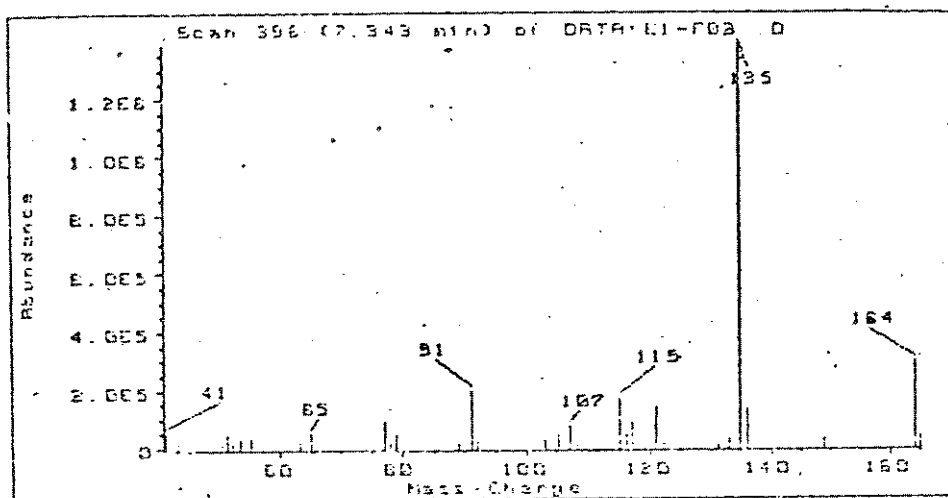
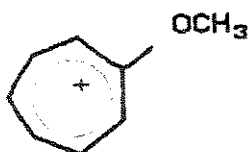
Para o Espectro-09 (pico 1) sugerimos as estruturas 45 e 45a (PM 150). Normalmente anisóis substituídos dão fragmentos M-29, quando o substituinte encontra-se em para ou orto pois geram um derivado do íon tropílio bastante estável [15].



Espectro-09- e.m. da fração E1-F03.D (Pico 1 - tr = 6,681 min)

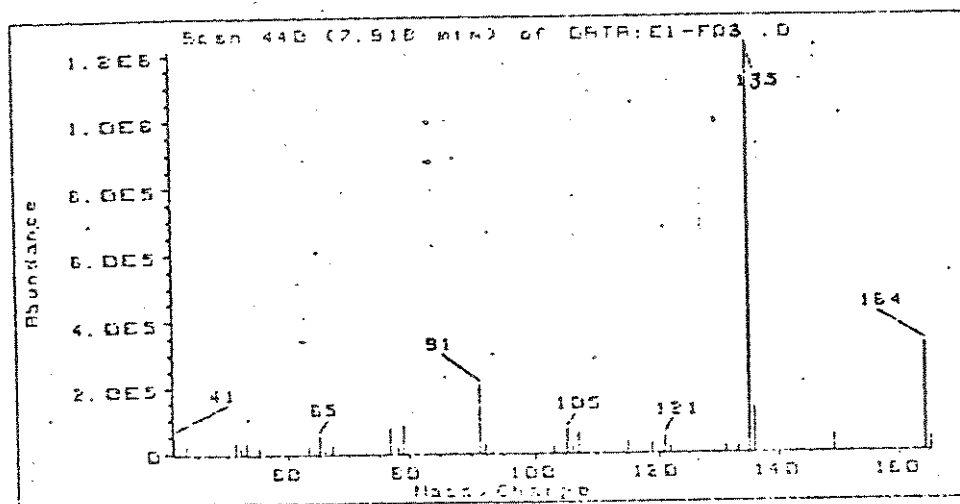
Ácidos Fracos Cabiúnas

A perda do fragmento de massa 29 pode ser devido tanto ao fragmento - CHO como ao - C₂H₅. Mas se perdesse - CHO, seria precedida de M - 15 (- CH₃), que normalmente é o pico base nos derivados de anisóis [15]. O fragmento m/e 121 sugerido pode ser um derivado de íon tropílio mostrado a seguir.



Espectro-10 - e.m. fração E1-F03.D (Pico 2 , tr=7,343 min)

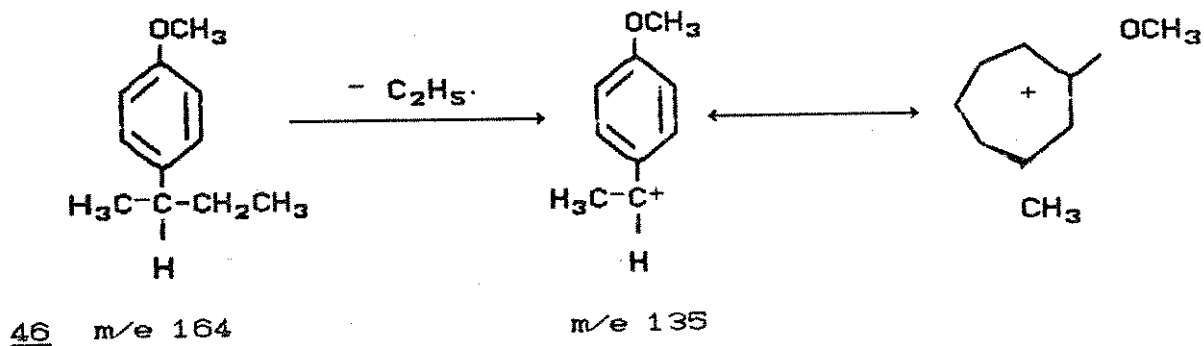
Ácidos Fracos Cabiúnas

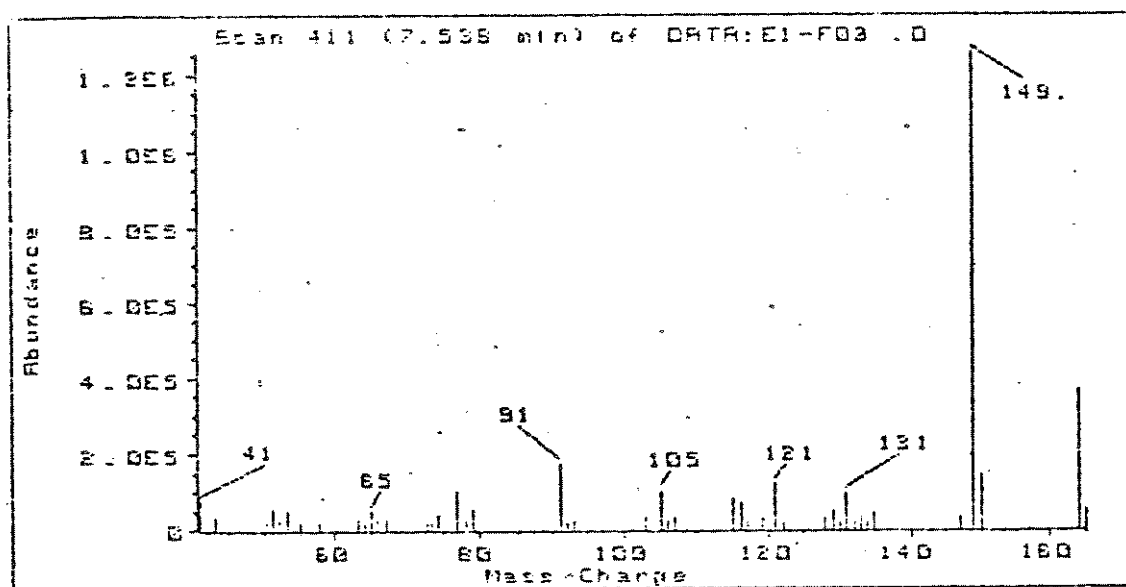
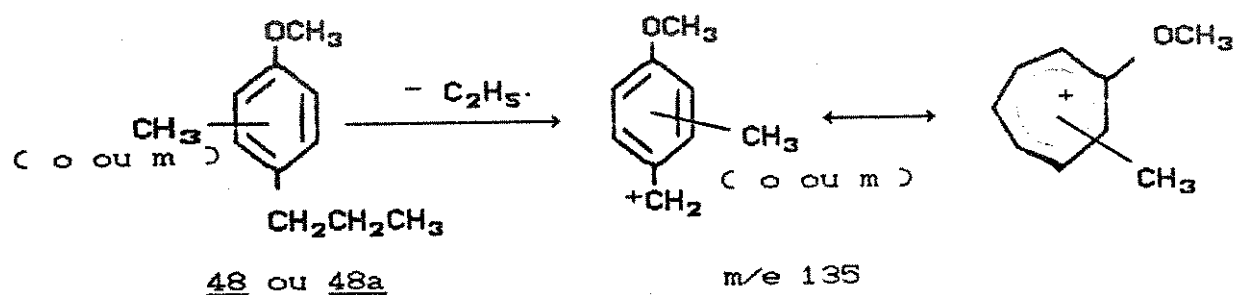
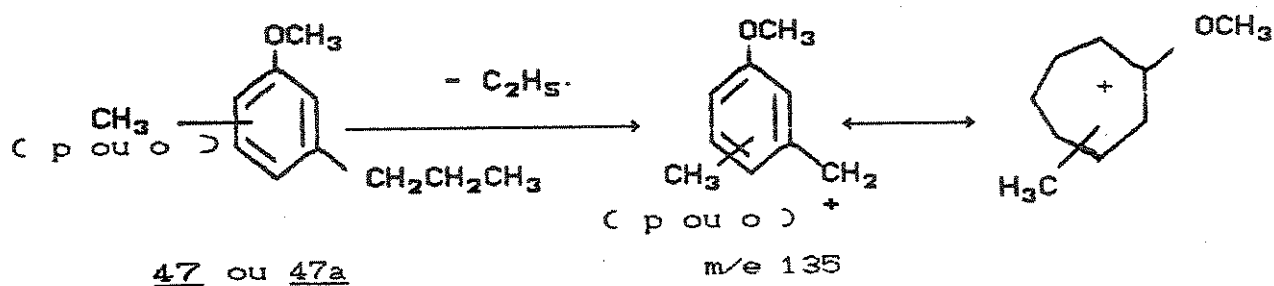


Espectro-11 - e.m. fração E1-F03.D (Pico 4 , $t_r=7,918\text{min}$)

Ácidos Fracos Cabiúnas.

Para os espectros de massa 10 (pico 2) e 11 (pico 4) podemos sugerir várias estruturas que podem ter padrão de fragmentação semelhantes, entre elas estão os dos compostos 46, 47, 47a, 48 e 48a.

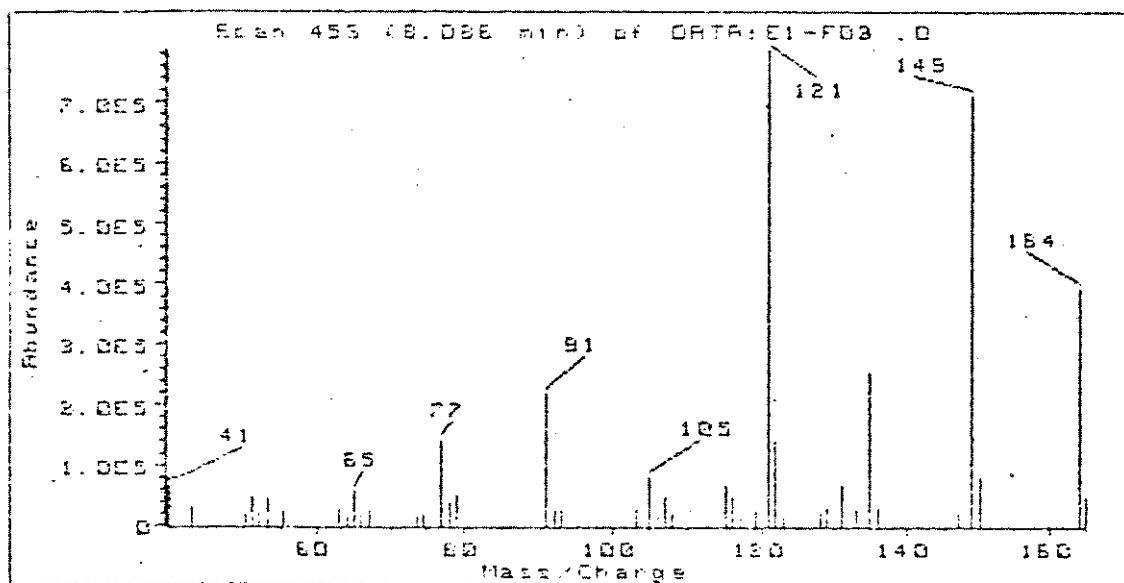
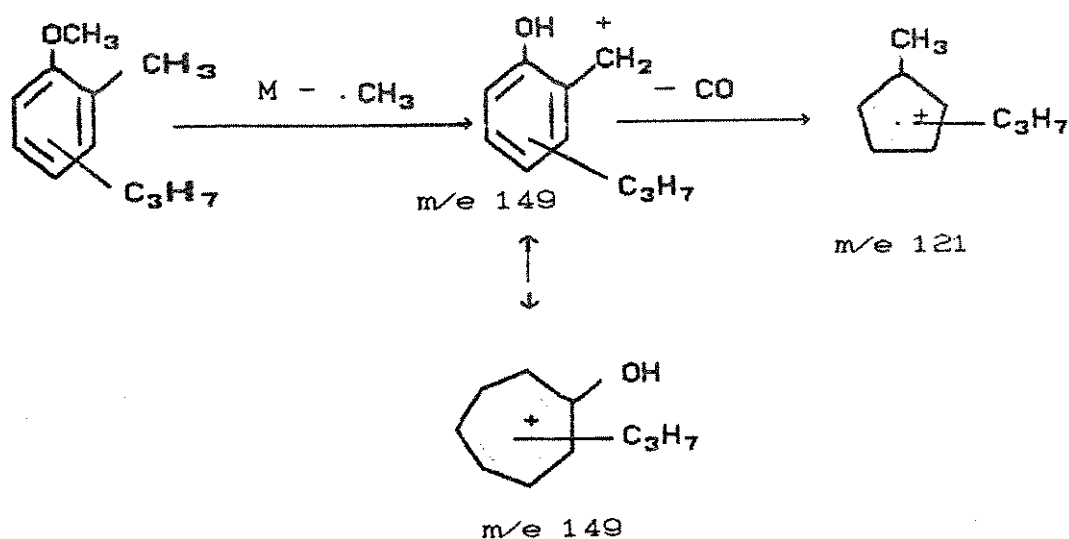




Espectro-12 - e.m. fração E1-F03.D (Pico 3 , tr = 7,538 min)

Ácidos Fracos Catiônicos.

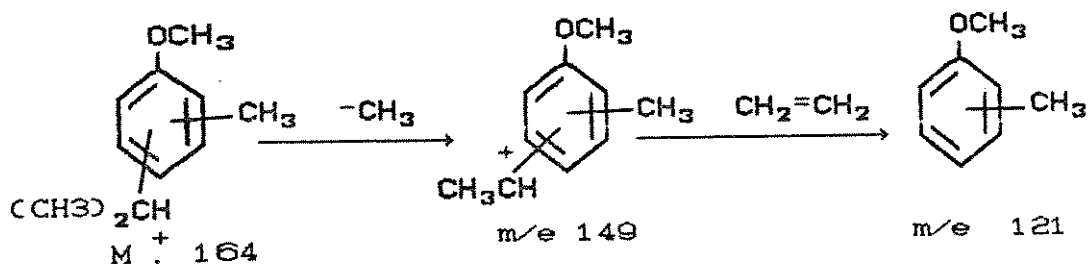
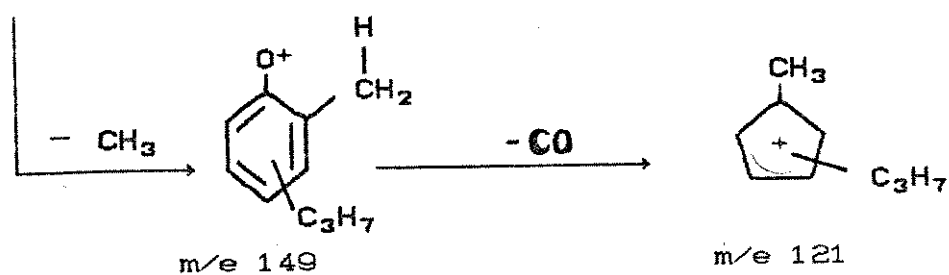
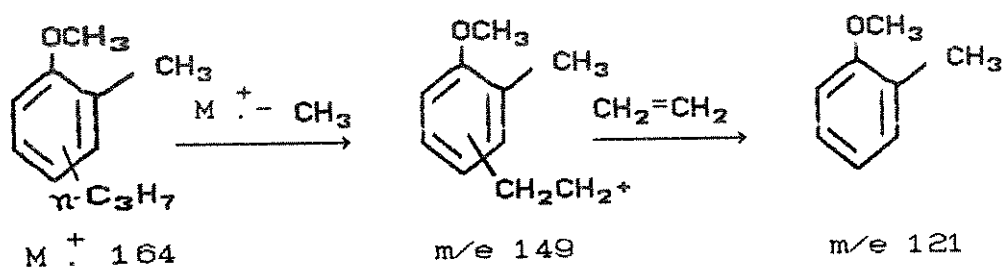
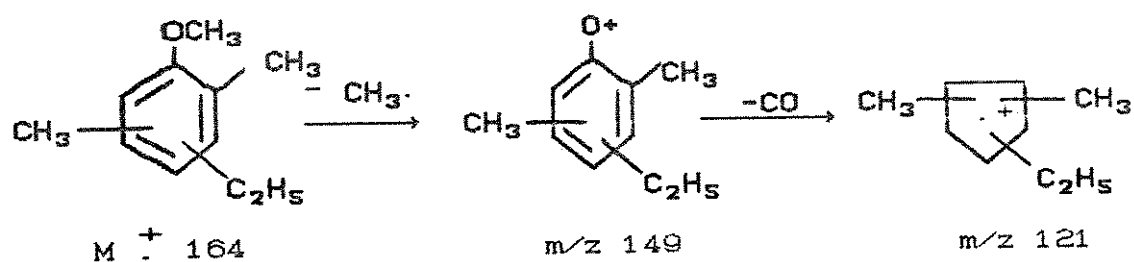
Para o íon m/e 149 (Espectro-12 , pico 3) sugerimos a seguinte fragmentação, pois normalmente a perda de $-CH_3$ do anisol é ajudado pelo grupo orto substituído [15].

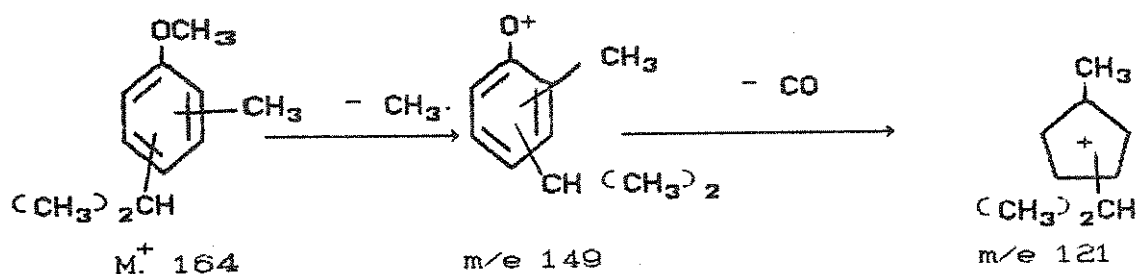


Espectro-13 - e.m. fração E1-F03.D (Pico 5 , $tr = 8,088$ min)

Ácidos Fracos Cabiúnas.

Para o espectro-13 (pico 5), podemos sugerir vários caminhos de fragmentação para formação do íon m/e 149 e m/e 121.





Uma outra fração do extrato de ácidos fracos Cabiúnas, obtida através da coluna cromatográfica foi denominada de E1-F04.D, cujo cromatograma é mostrado na Figura-02 e Espectros 14 a 24, revela grande quantidade de produtos fenólicos metilado

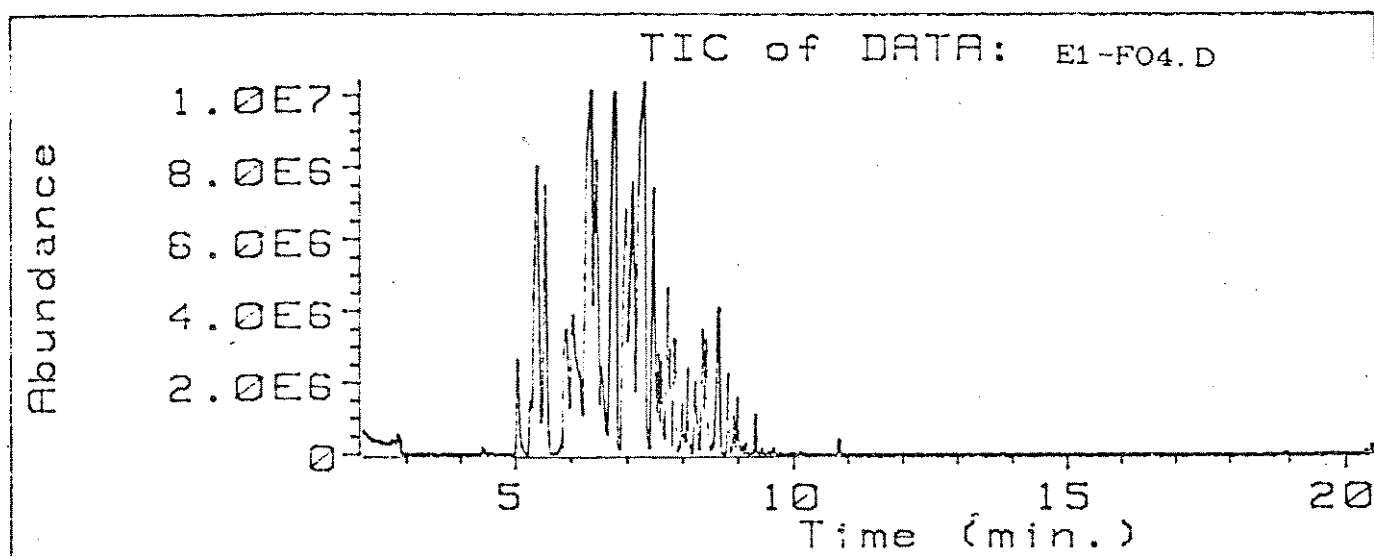
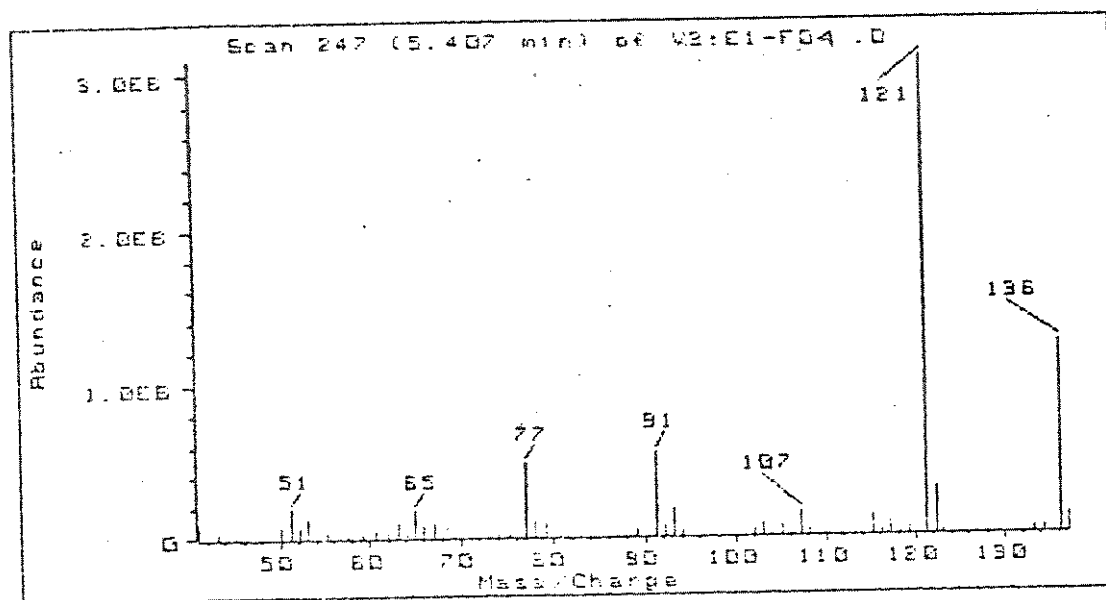
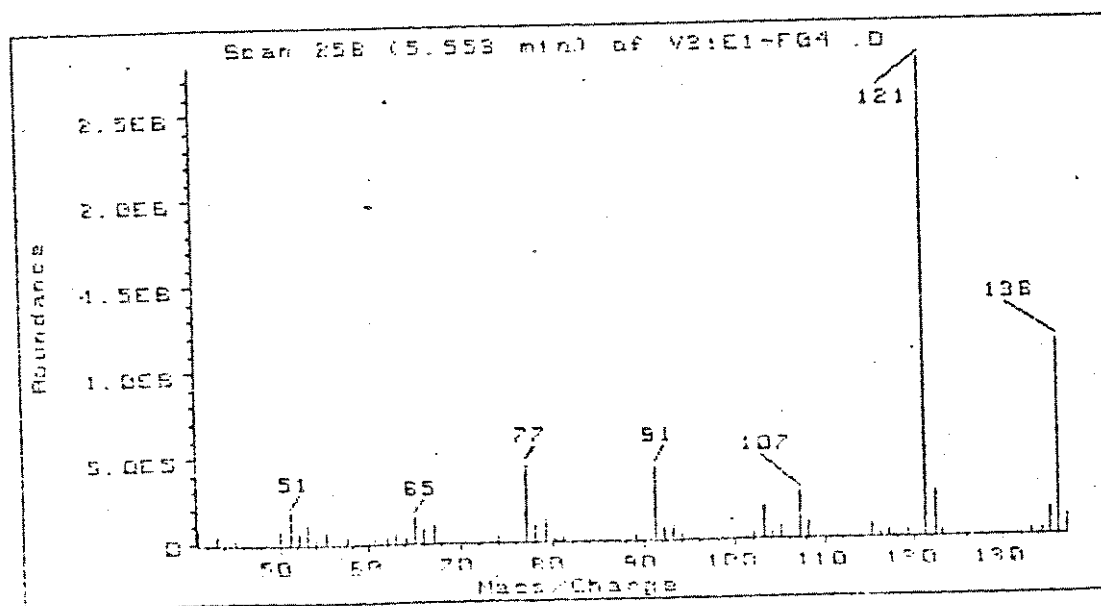


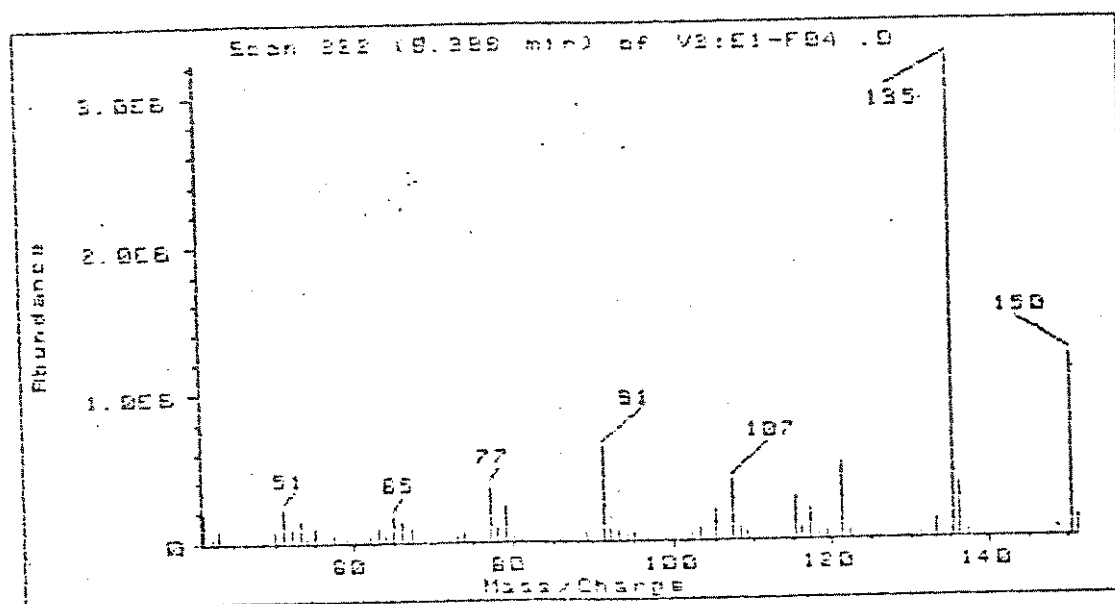
Figura-02 - Cromatograma da Fração Metilada E1-F04.D do Extrato de Ácidos Fracos do Qav Cabiúnas.



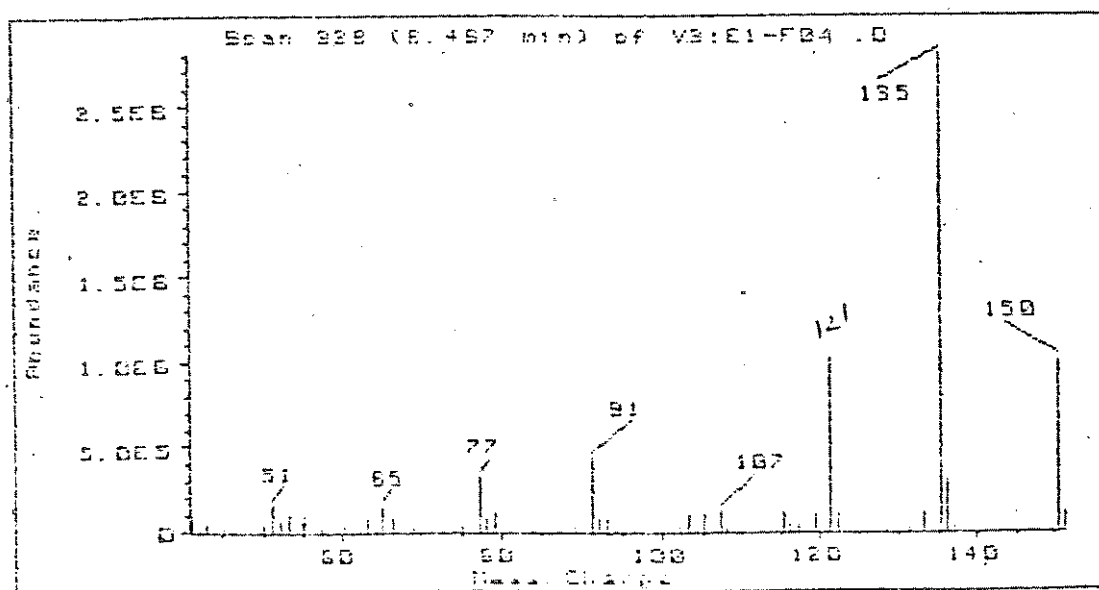
Espectro-14: e.m. do pico 1 (tr = 5.407 min) fração E1-F04.D



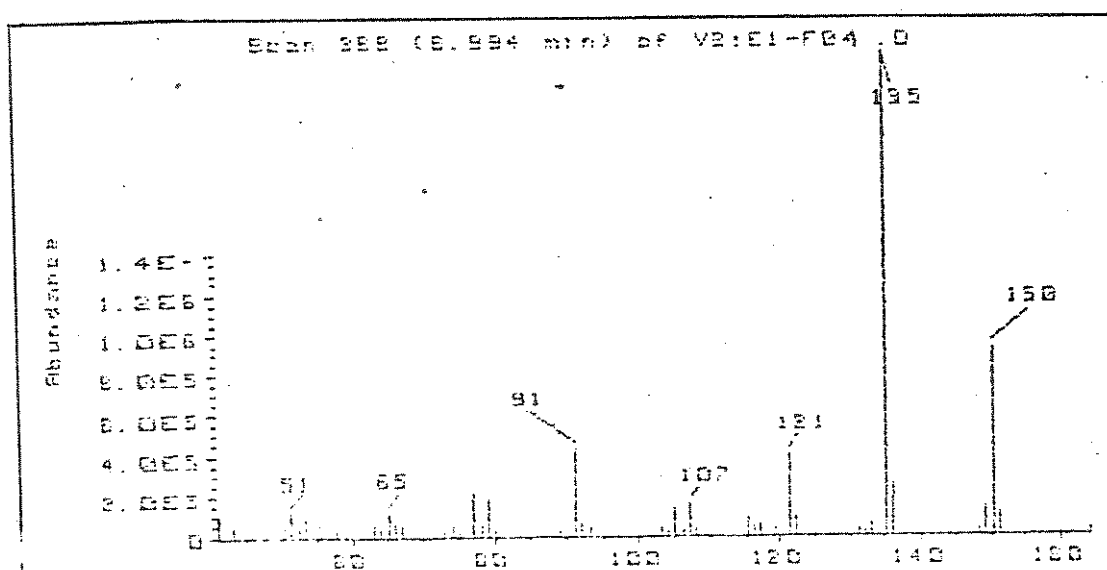
Espectro-15: e.m. do pico 2 (tr = 5.553 min) fração E1-F04.D



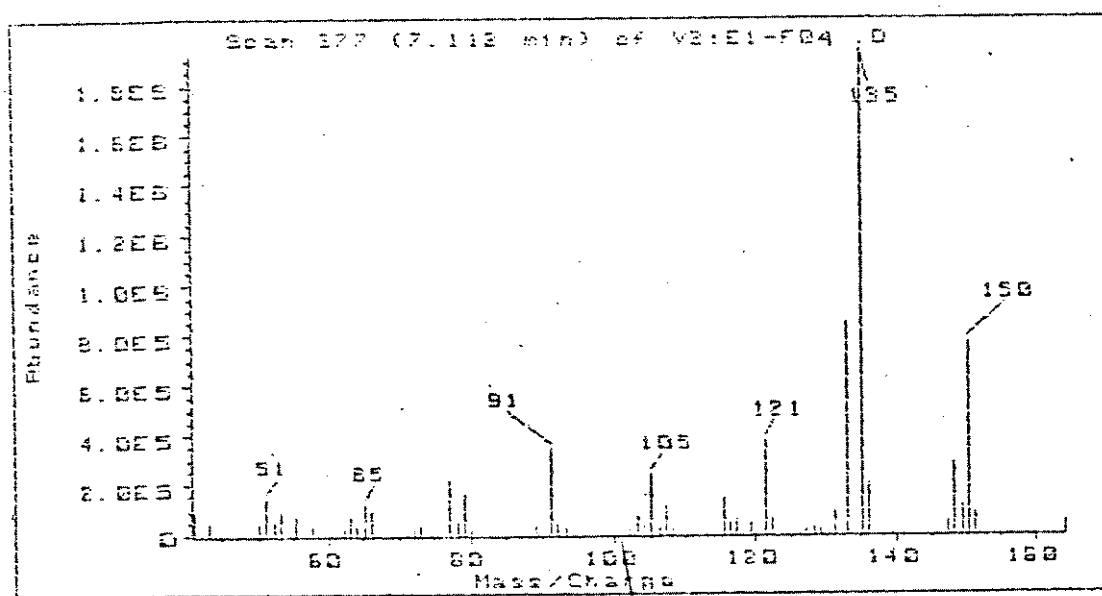
Espectro-16: e.m. do pico 3 (tr = 6.388 min) fração E1-F04.D



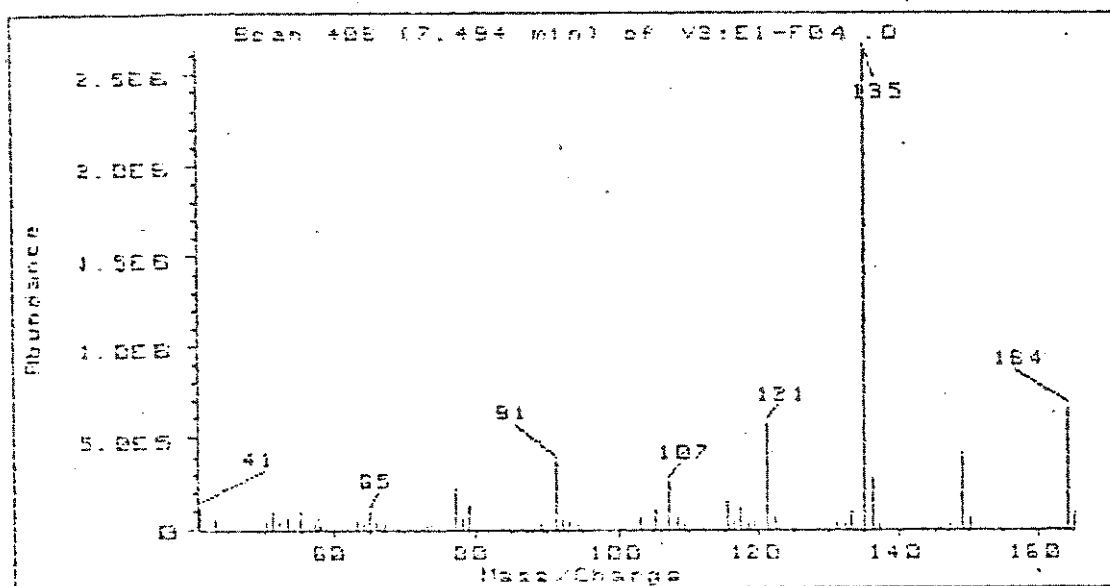
Espectro-17: e.m. do pico 4 (tr = 6.467 min) fração E1-F04.D



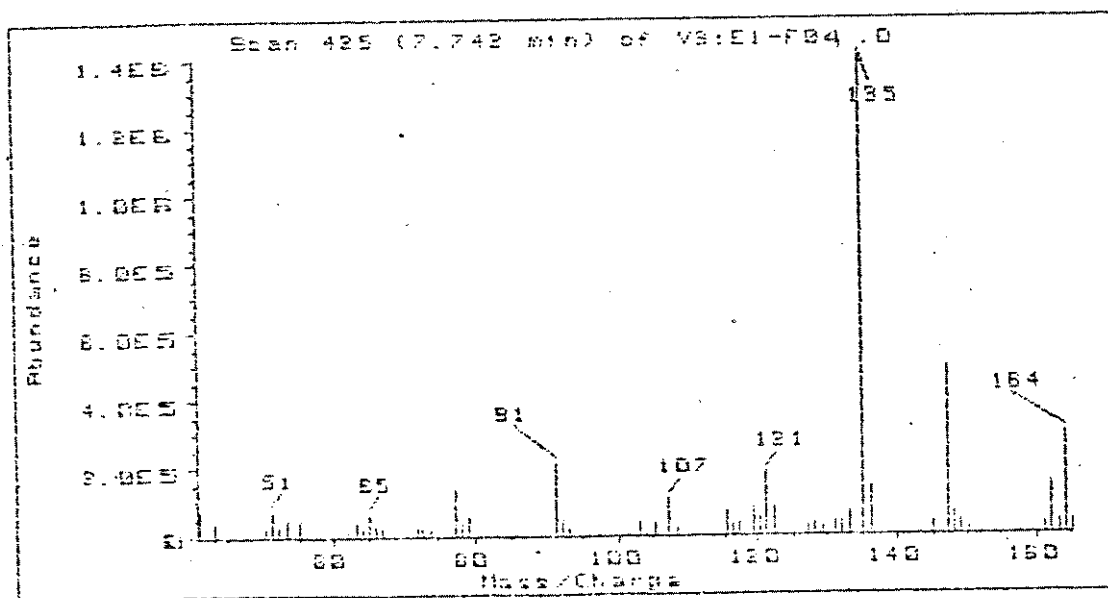
Espectro-18: e.m. do pico 5 (tr = 6.994 min) fração E1-F04.D



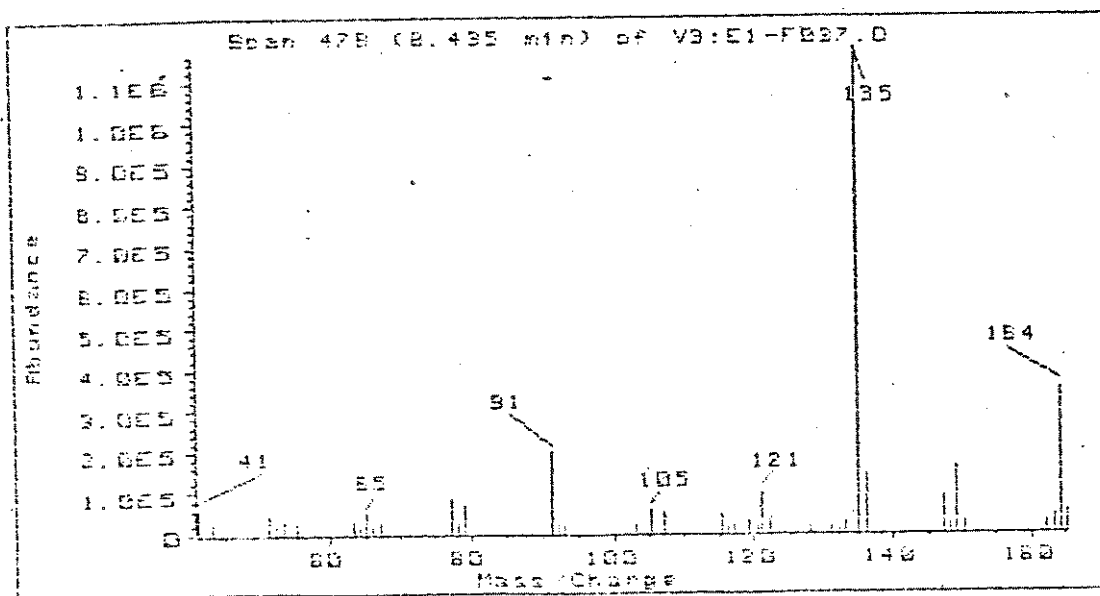
Espectro-19: e.m. do pico 6 (tr = 7.112 min) fração E1-F04.D



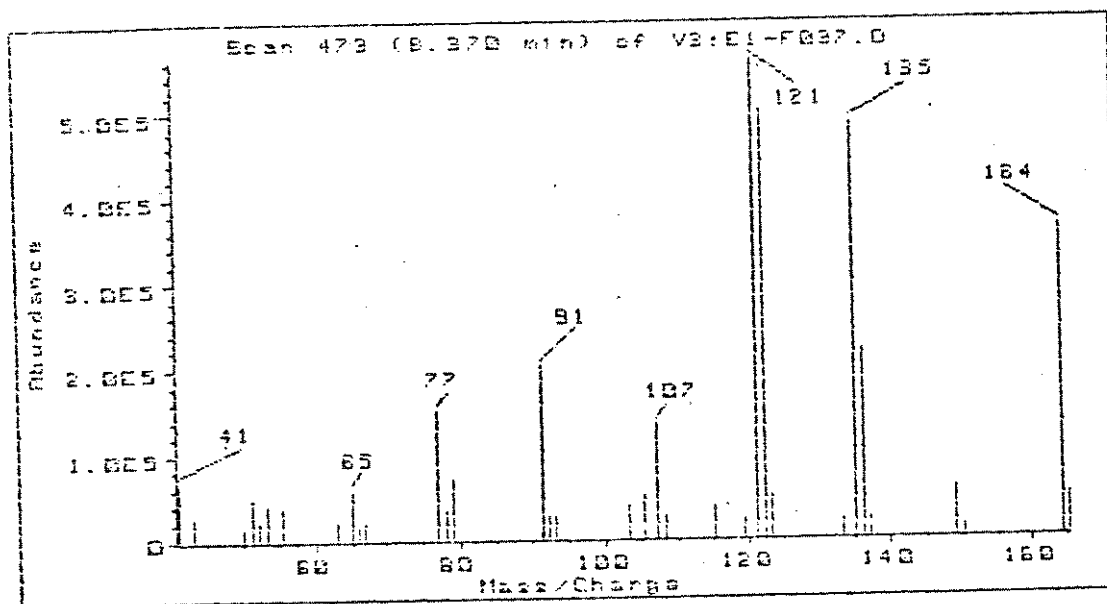
Espectro-20: e.m. do pico 7 (tr = 7.494 min) fração E1-F04.D



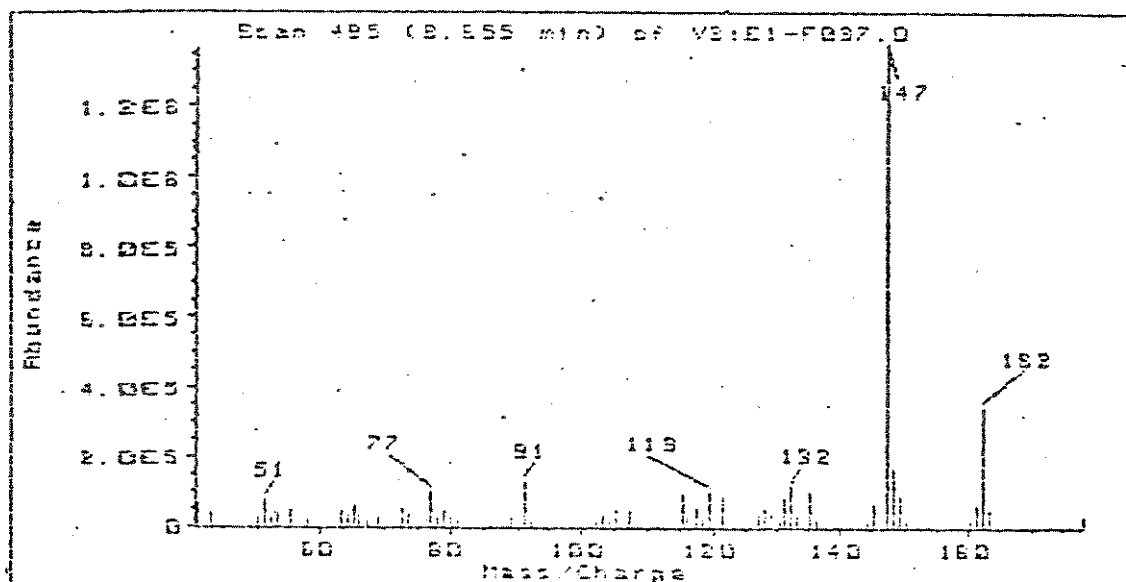
Espectro-21: e.m. do pico 8 (tr = 7.742 min) fração E1-F04.D



Espectro-22: e.m. do pico 10 (tr = 8.435 min) fração E1-F04.D



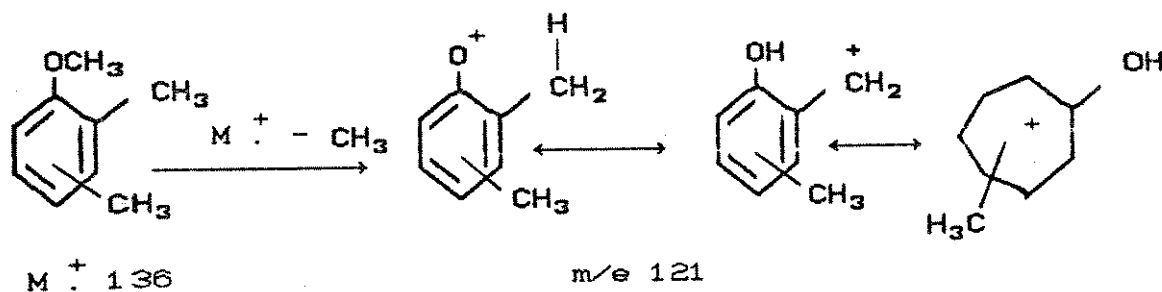
Espectro-23: e.m. do pico 9 (tr = 8.370 min) fração E1-F04.D

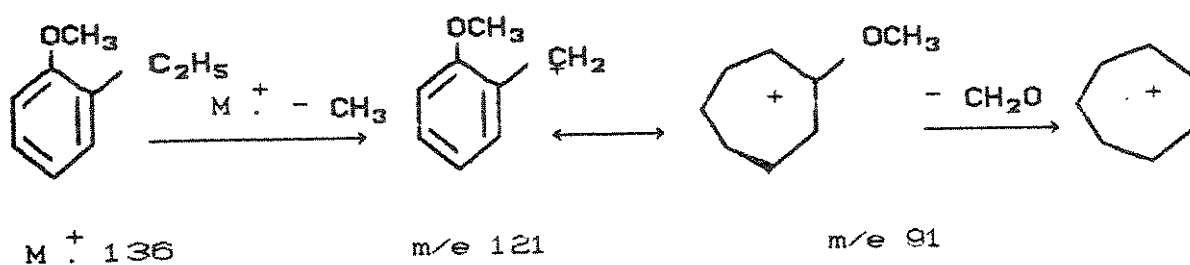


Espectro-24: e.m. do pico 11 (tr = 8.855 min) fração E1-F04.D

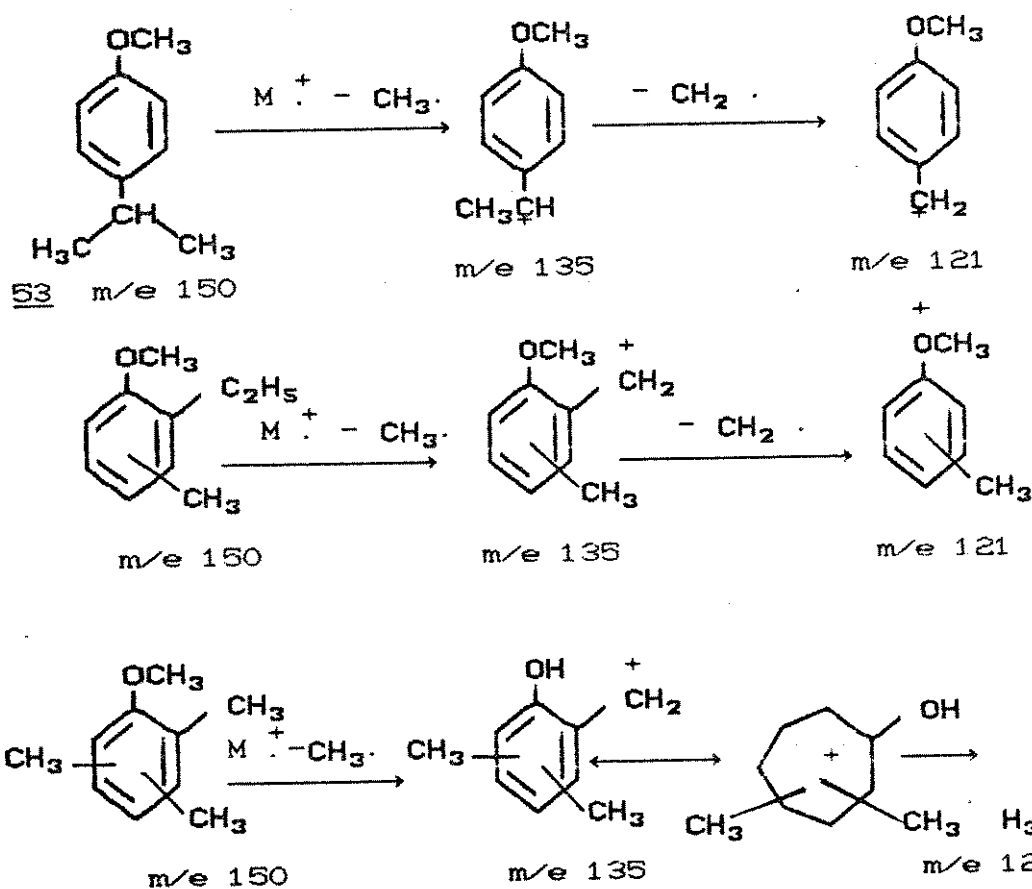
A seguir apresentamos nossas sugestões para estes compostos e possíveis fragmentos.

Aos picos de tempo de retenção 5,407 min.(Pico 1 - Espectro-14) e 5,530 min.(Pico 2 - Espectro-15), propomos:

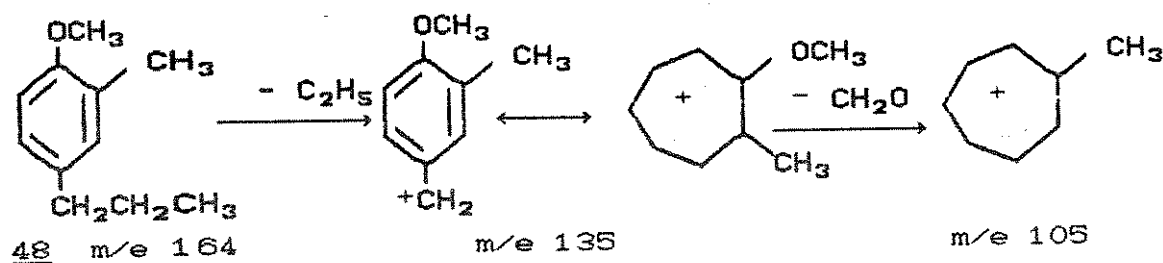




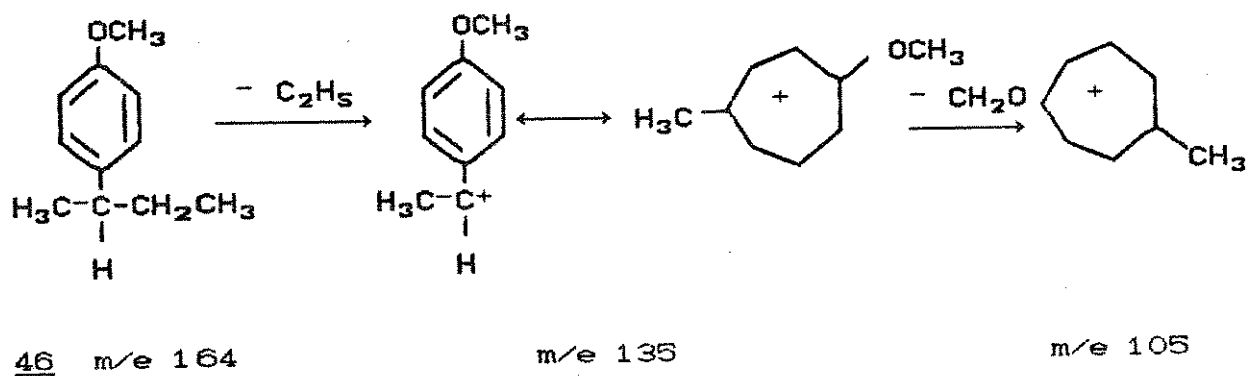
Para os picos de tempo de retenção 6,388 (Pico 3 - Espectro-16); 6,467 (Pico 4 - Espectro-17); 6,994 (Pico 5 - Espectro-18); 7,112 (Pico 6 - Espectro-19); podem ser sugeridas as seguintes estruturas e fragmentos.



Aos picos de tempo de retenção 7,494 (Pico 7 - Espectro-20) ; 7,742 (Pico 8 - Espectro-21) ; 8,435 min. (Pico 10 - Espectro-22), podemos sugerir a estrutura 48 .



Para o pico cujo tempo de retenção foi de 8,370 min. (Pico 9 - Espectro-23), podemos sugerir o composto 46, cuja fragmentação é mostrado a seguir.



O extrato de ácidos fracos do Qav Basha também foi submetida a uma cromatografia de coluna com sílica-gel. As duas frações, E1BF05.D e E1BF06.D, obtidas desta coluna (tabela-09, p.107), após derivatização diazometano, mostraram ser as mais significativas, isto é, além de englobar os componentes das outras frações, foram as que apresentaram a melhor resolução.

Apresentamos a seguir o cromatograma da fração E1BF05.D (Figura-03). Os principais fragmentos e sugestão para alguns dos seus constituintes encontram-se na tabela-02.

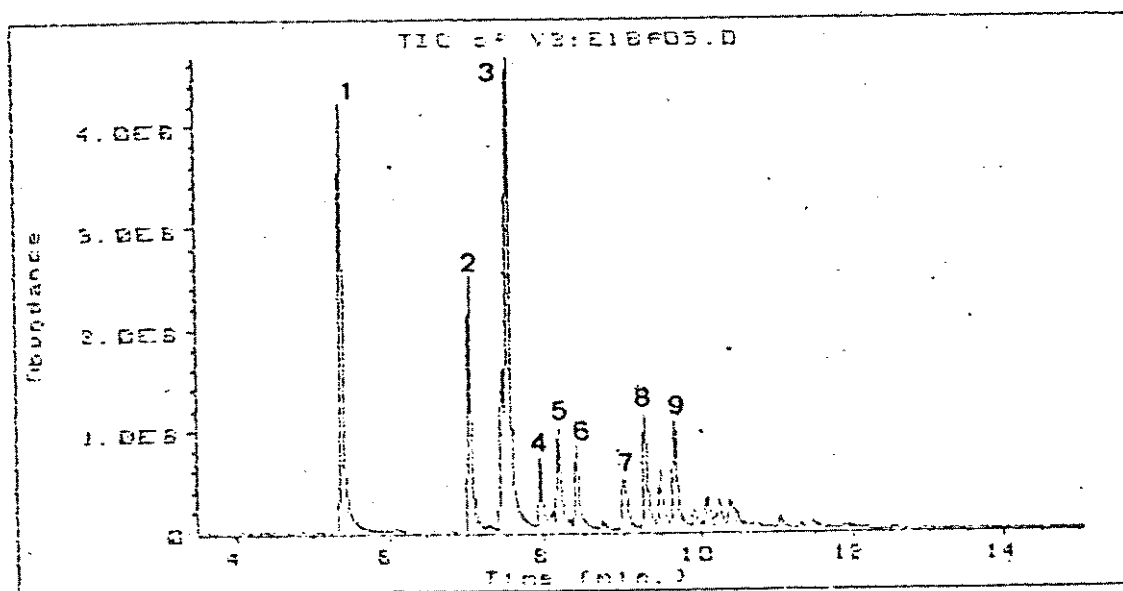


Figura-03 - Cromatograma da Fração Metilada E1BF05.D do Extrato de Ácidos Fracos do Qav Basha.

No	tr	m/e
01.....	5,383.....	122(91)...107(100).....91(26)....77(40)
02.....	7,051.....	136(34)...121(100).....91(28)....77(25)
03.....	7,558.....	136(78)...121(100).....91(28)....77(18)
04.....	7,934.....	136(25)...121(007)...107(100)....91(09)...77(26)
05.....	8,184.....	136(57)...121(100).....91(33)....77(25)
06.....	8,408.....	150(64)...135(100).....91(67)....77(34)
07.....	9,291.....	150(35)....135(48)...121(100)....91(30)...77(31)
08.....	9,489.....	150(31)...135(100).....91(28)....77(05)
09.....	9,662.....	150(24)...135(100).....91(18)....77(03)

Tabela-02 - Espectros de Massas dos Componentes da Fração Metilada E1BF05.D do Extrato de Ácidos Fracos do Qav Basha.

Sugestões de compostos para os picos da tabela-02.

Pico	Pico
01- cresol (orto, meta ou para)	04 - p - etilanol <u>54</u>
02, 03, 05 e 06 - dimetilanol	07 - metil-4-etilanol <u>55</u>
08 e 09 - trimetilanol ou metil-etilanol	

Uma outra fração escolhida desta coluna foi a E1BF06.D, cujo cromatograma é mostrado na Figura-04. Os principais componentes e as sugestões para suas estruturas estão na Tabela-03.

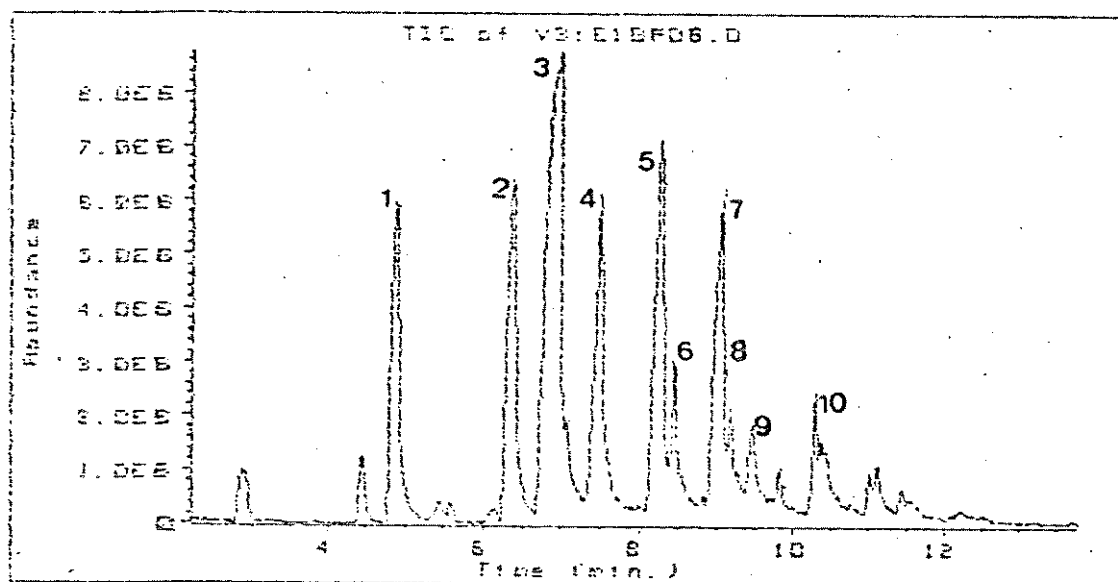


Figura-04: Cromatograma da Fração Metilada E1BF06.D do Extrato de Ácidos Fracos do Qav Basha

No	tr	m/e
01....	4,875.....	108(093)...107(100)...90(10)...77(35)
02....	6,370.....	122(087)...107(100)...97(22)...77(34)
03....	6,986.....	122(075)...107(100)...91(16)...77(33)
04....	7,503....	150(08)...122(065)...107(100)...91(17)...77(28)
05....	8,276....	136(29)...121(100)...107(007)...91(20)...77(23)
06....	8,441....	136(26)...121(100)...107(008)...91(15)...77(18)
07....	9,052....	136(53)...121(100)...107(050)...91(22)...77(30)
08....	9,259....	136(57)...121(100)...107(065)...91(29)...77(33)
09....	9,475....	136(41)...121(100)...107(036)...91(23)...77(27)
10....	10,296....	150(16)...121(100).....91(17)...77(22)

Tabela-03 - Espectro de Massas dos Componentes da Fração Metilada

E1BF06.D do Extrato de Ácidos Fracos do Qav Basha.

Sugestão de compostos para os picos da Tabela-03.

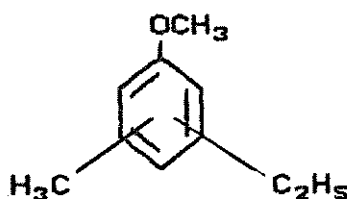
Pico

01 - anisol 49

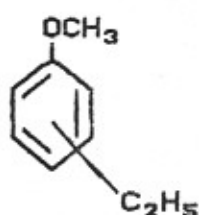
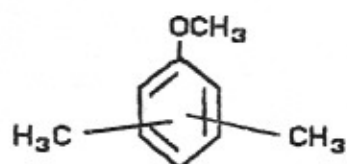
02 - o-metilanisol 50

03 - m-metilanisol 51 e p-metilanisol 52

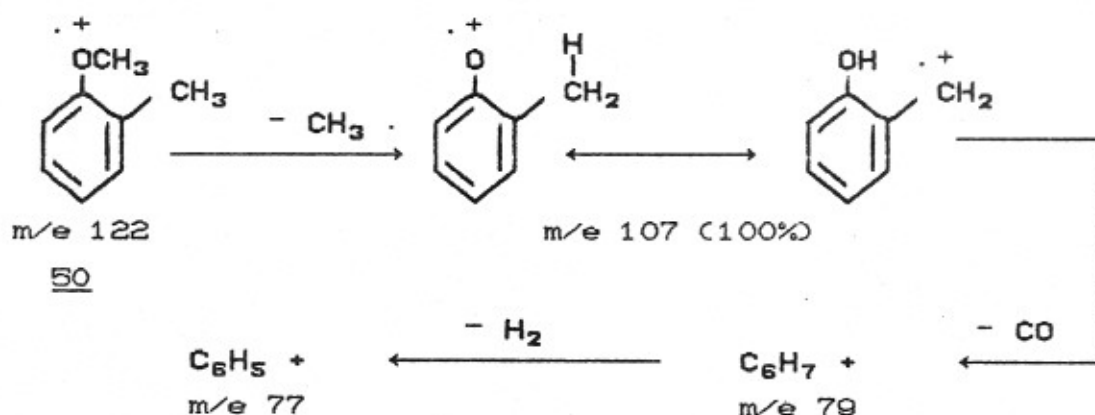
04 e 10 -



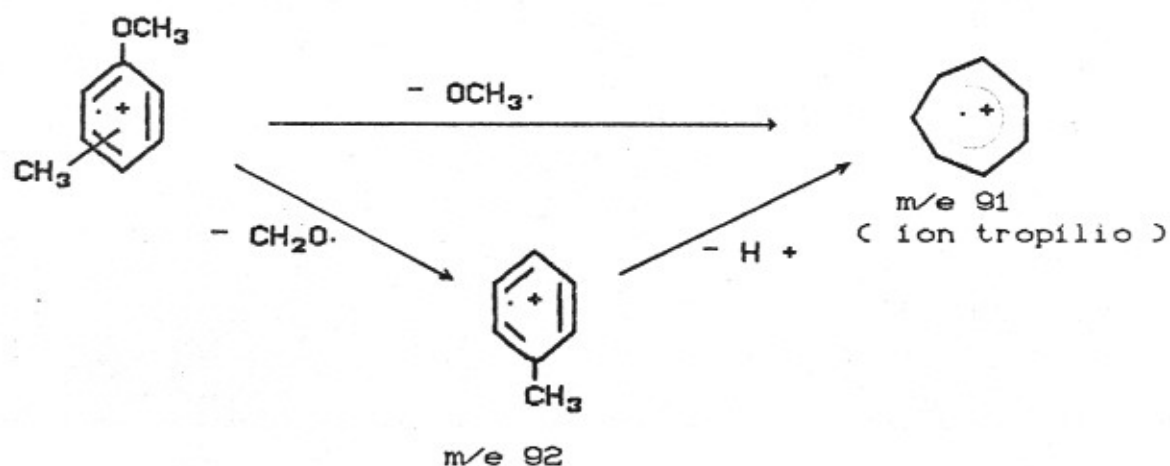
OS a 09 -

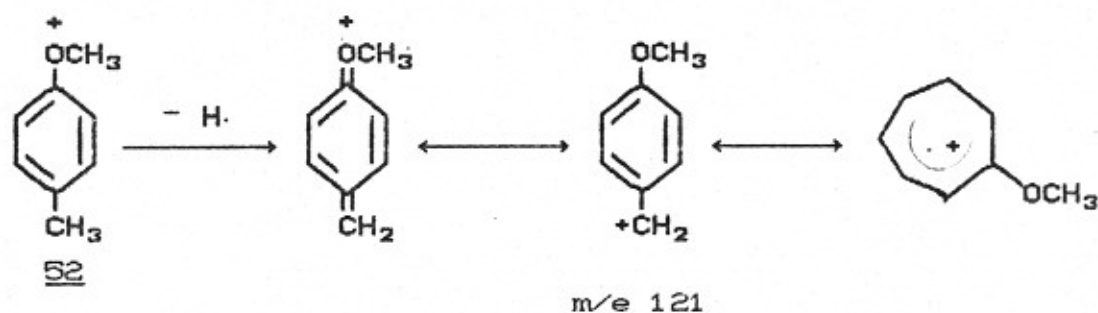


Portanto, anisóis substituídos podem sofrer em geral a seguinte fragmentação, como mostrado para o composto 50, originando íons intensos mais estáveis [15].

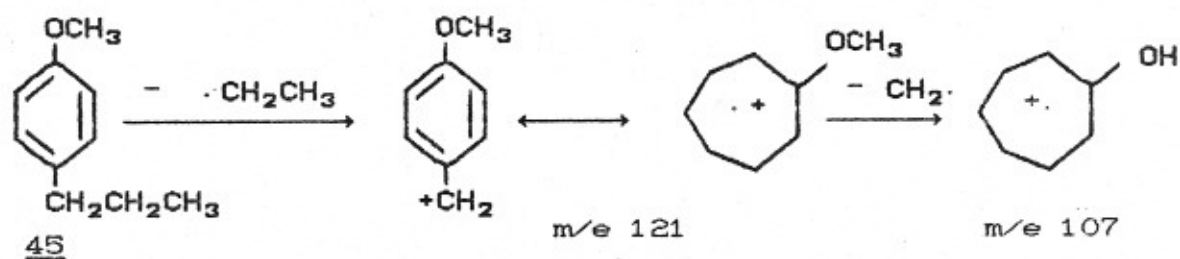


Para substituição em outras posições:

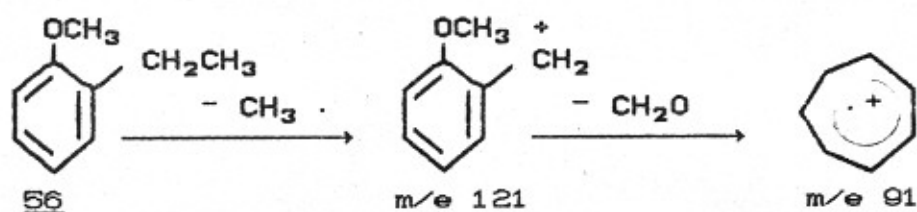




No isômero para n-propil é característico a perda de 29 unidades de massa, por exemplo para o composto 45, porque o fragmento resultante m/e 121 pode rearranjar-se para um derivado do ion tropílio que bastante estável [15].



No caso de o-etilanisóis é frequente a seguinte fragmentação, como mostrada para o composto 56 :



Notamos que o Qav Cabiúnas contém fenóis de pesos moleculares altos e no Qav Basha pesos moleculares baixos. Não devemos nos esquecer que as primeiras frações do Qav sofreram volatilização. Portanto, a fração bruta de ácidos fracos do Qav foi também analisada por CG-EM com o mínimo de manipulação, ou seja, sem derivatização e sem separação em coluna cromatográfica, apenas passada em coluna filtrante de sílica-gel. O cromatograma mostrado na Figura-05, mostra que os compostos de peso moleculares 108 (Tabela-04) encontram-se em pequenas quantidades.

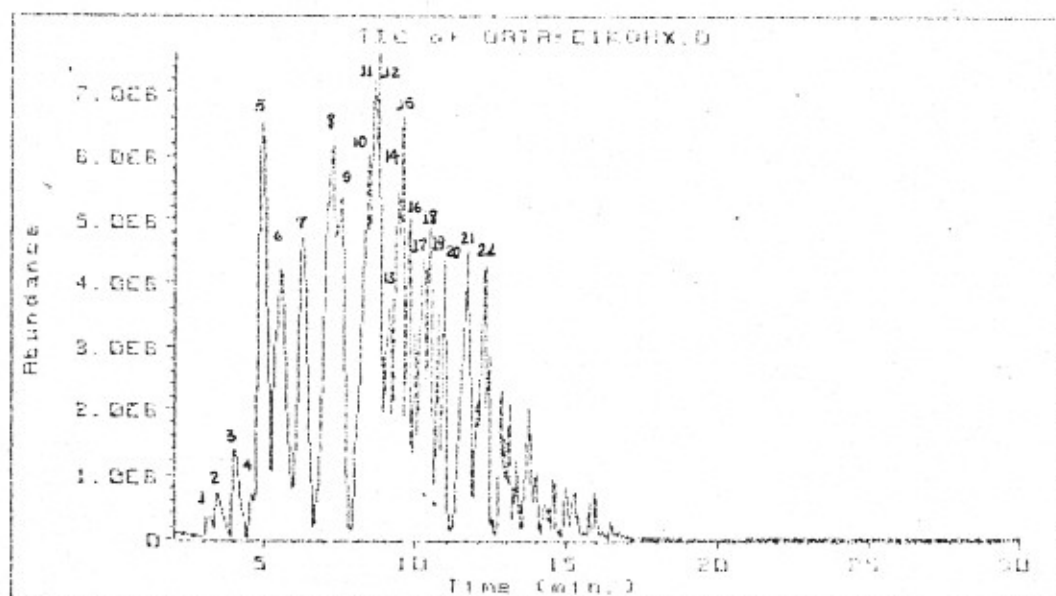


Figura-05 - Cromatograma do Extrato Bruto de Ácidos Fracos
do Qav Cabiúnas (E1-KOX.D)

No	tr (min)	m/e
01...	3,150 ...	108(100), 107(86), 90(24), 79(40), 77(38)
02...	3,265 ...	108(85), 107(100), 90(10), 79(26), 77(33)
03...	4,058 ...	108(100), 107(96), 91(20), 80(29), 79(72), 77(73)
04...	4,846 ...	122(77), 107(100), 103(19), 91(49), 79(52), 77(79)
05...	5,363 ...	122(65), 107(100), 91(31), 77(52)
06...	5,561 ...	122(44), 107(100), 91(25), 79(24), 77(52)
07...	6,270 ...	136(37), 121(100), 107(7), 91(43), 77(39)
08...	7,181 ...	136(29), 121(100), 107(87), 103(12), 91(44), 77(41)
09...	7,520 ...	150(04), 121(100), 107(11), 91(39), 77(39)
10...	8,471 ...	136(28), 121(100), 107(15), 91(44), 77(45)
11...	8,619 ...	136(40), 121(100), 107(91), 91(61), 77(81)
12...	8,841 ...	136(45), 121(100), 107(24), 91(50), 77(45)
13...	9,233 ...	136(37), 121(100), 105(7), 91(50), 77(33)
14...	9,500 ...	150(21), 136(48), 121(100), 91(52), 77(33)
15...	9,729 ...	150(13), 121(100), 107(21), 103(25), 91(45), 77(52)
16...	9,988 ...	150(23), 135(100), 115(28), 107(29), 91(61), 77(38)
17...	10,102 ...	150(18), 135(100), 115(27), 107(26), 91(58), 77(37)
18...	10,309 ...	150(2), 135(100), 115(13), 107(23), 91(46), 77(33)
19...	10,611 ...	150(22), 135(100), 121(27), 107(28), 91(58), 77(39)
20...	10,853 ...	150(13), 121(100), 91(46), 77(44)
21...	11,007 ...	150(35), 135(82), 121(99), 107(69), 91(96), 77(100)
22...	11,999 ...	150(11), 121(100), 107(20), 91(36), 77(43)

Tabela-04 - e.m. dos Componentes do Extrato de Ácidos Fracos do
Qav Cabiúnas (E1-KOHX.D).

Convém salientar que os padrões de fragmentações agora são daqueles sofridos por compostos fenólicos e não mais anisóis como tínhamos anteriormente nas frações E1-F03.D e E1-F04.D.

As principais fragmentações que os compostos fenólicos e seus derivados alquilados podem sofrer são [13]:

[M - 1] - Derivado de clivagem β . Esta fragmentação é menos frequente à medida que aumenta o peso molecular.

[M - 15] - Este fragmento é praticamente ausente no fenol e nos cresóis, mas são mais abundantes em alguns dimetil fenóis.

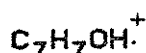
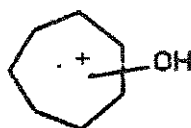
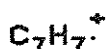
[M - OH] - Este fragmento não é muito abundante mas existe uma ligeira preferência quando o grupo metila está posicionado em orto ao grupo funcional.

[M - H₂O] - Este fragmento é derivado de clivagem simultânea α e β . Este fragmento é menos frequente em fenóis, e aparece raramente em fenóis orto metil substituídos.

[M - 28] - Fragmento importante e característico no fenol, mas não em seus homólogos.

[M - 29] - É mais abundante que o M - 28 e normalmente decorre da perda de CH₃CH₂ - de um substituinte propil na posição

para ou orto formando o ion tropilio (C_7H_7)⁺ ou seu derivado (C_7H_7OH)⁺.



Este ion é frequente em fenóis mais substituídos que os dimetilfenóis.

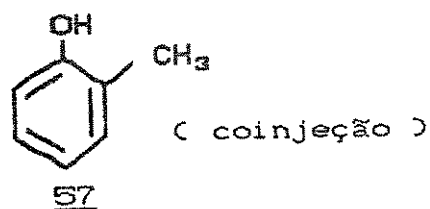
Estes fragmentos típicos foram utilizados para a análise da fração de ácidos fracos do Qav Cabiúnas. Utilizamos também coinjeção de padrões para atribuições dos espectros de massas desta fração.

Mostraremos a seguir nossas sugestões para os componentes do extrato de ácidos fracos do Qav Cabiúnas, cujo cromatograma é mostrado na Figura-05 e os fragmentos dos espectros de massas correspondentes encontram-se listados na Tabela-04.

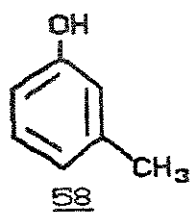
Pico

Estrutura Proposta

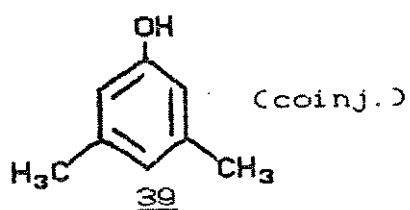
01



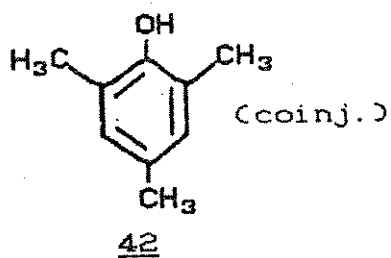
03



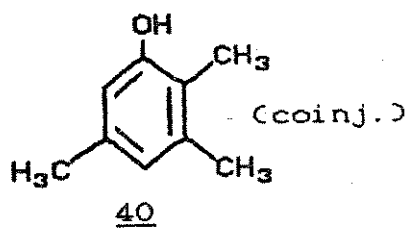
05



07



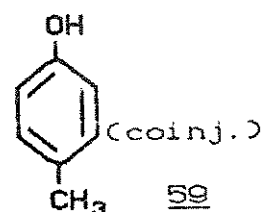
10



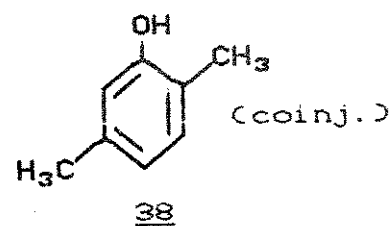
Pico

Estrutura Proposta

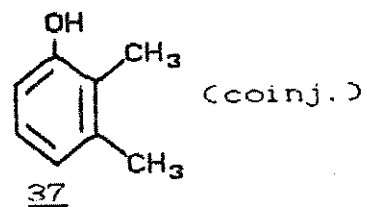
02



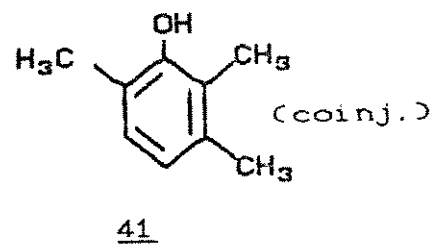
04



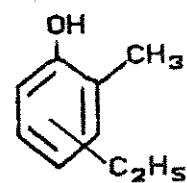
06

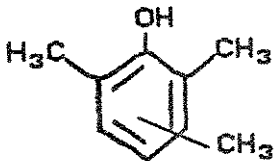
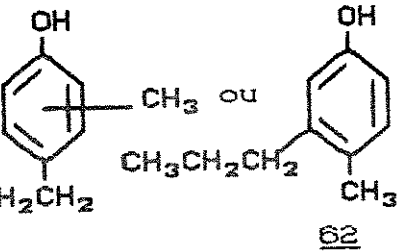
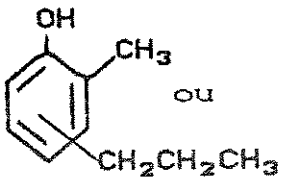
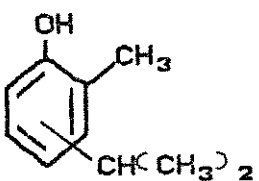
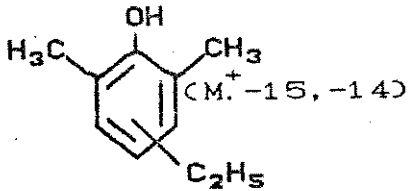
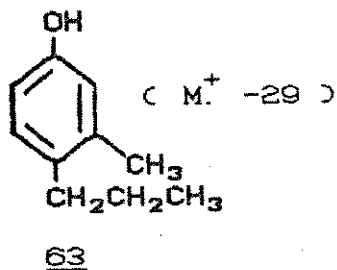


08



11



Pico	Estrutura Proposta	Pico	Estrutura Proposta
12		13	Mesma sugestão que 11
15		16	
17		19	
22			

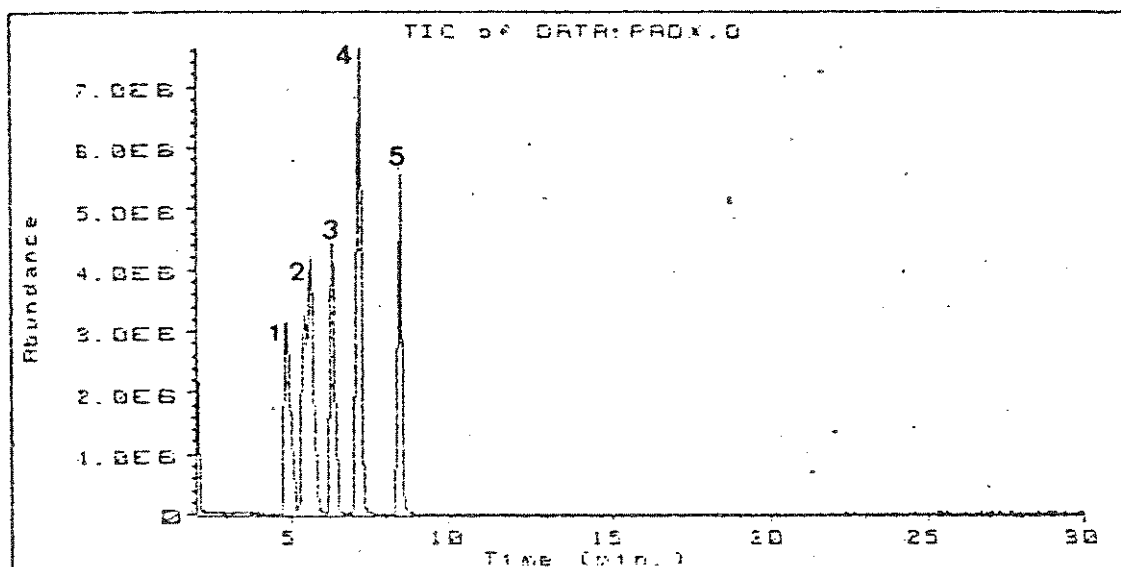
Na Tabela-05 temos os padrões utilizados e na Tabela-06 os principais fragmentos dos seus espectros de massas. Podemos observar pelo cromatograma (Figura-06), a mistura de dois fenóis padrões: 37 e 39 no pico 2.

No	tr (min)	Nome	Estrutura
01.....	5,567 ...	2,3 - dimetilfenol	<u>37</u>
02.....	4,852 ...	2,5 - dimetilfenol	<u>38</u>
03.....	5,376 ...	3,5 - dimetilfenol	<u>39</u>
04.....	8,477 ...	2,3,5 - trimetilfenol	<u>40</u>
05.....	7,190 ...	2,3,6 - trimetilfenol	<u>41</u>
06.....	6,273 ...	2,4,6 - trimetilfenol	<u>42</u>
07.....	3,162 ...	o - cresol	<u>57</u>
08.....	4,069 ...	m - cresol	<u>58</u>
09.....	3,278 ...	p - cresol	<u>59</u>

Tabela-05 - Padrões de Compostos Fenólicos Para CG-EM
(Aldrich Chemical Company Inc.)

No	tr (min)	m/e
01 ...	5,567 . . .	122(55), 107(100), 91(31), 77(49)
02 ...	4,852 . . .	122(84), 107(100), 91(17), 77(33)
03 ...	5,376 . . .	122(87), 107(100), 91(20), 79(19), 77(33)
04 ...	8,477 . . .	136(67), 121(100), 91(27), 77(15)
05 ...	7,190 . . .	136(78), 121(100), 91(27), 77(15)
06 ...	6,273 . . .	136(65), 121(100), 91(31), 77(17)
07 ...	3,162 . . .	108(100), 107(87), 90(24), 79(40), 77(38)
08 ...	4,069 . . .	108(100), 107(95), 90(12), 79(44), 77(41)
09 ...	3,278 . . .	108(84), 107(100), 90(9), 79(23), 77(30)

Tabela-06 - e.m. dos padrões fenólicos



- 1- PAD 02 (38) 2- PAD 03 + 01 (37 + 39) 3- PAD 06 (42)
 4- PAD 05 (41) 5- PAD 04 (40)

Figura-06 - Cromatograma da Mistura dos Padrões de Fenóis.

A Figura-07 mostra que os cresóis 57, 58 e 59 estão presentes em pequena quantidade no extrato bruto de ácidos fracos do Qav Cabiúnas. Podemos observar pela Figura-06 que os extratos de ácidos fracos de Qav Cabiúnas e Basha possuem basicamente os mesmos componentes, variando apenas a composição, isto é, as quantidades relativas dos seus constituintes. O cromatograma mostrado na Figura-09 é do extrato de ácidos fracos do Qav Cabiúnas (E1-KOHX.D) com os padrões da Figura-08 coinjetados. Na Figura-10, mostramos através de sobreposição dos dois cromatogramas que os picos 2, 4 e 5, podem conter mais de um fenol.

Embora a composição da amostra seja complexa é importante que a analisemos sem muita manipulação, evitando perdas dos componentes mais voláteis. Para uma análise mais completa desta fração necessitaríamos adquirir uma quantidade maior de padrões.

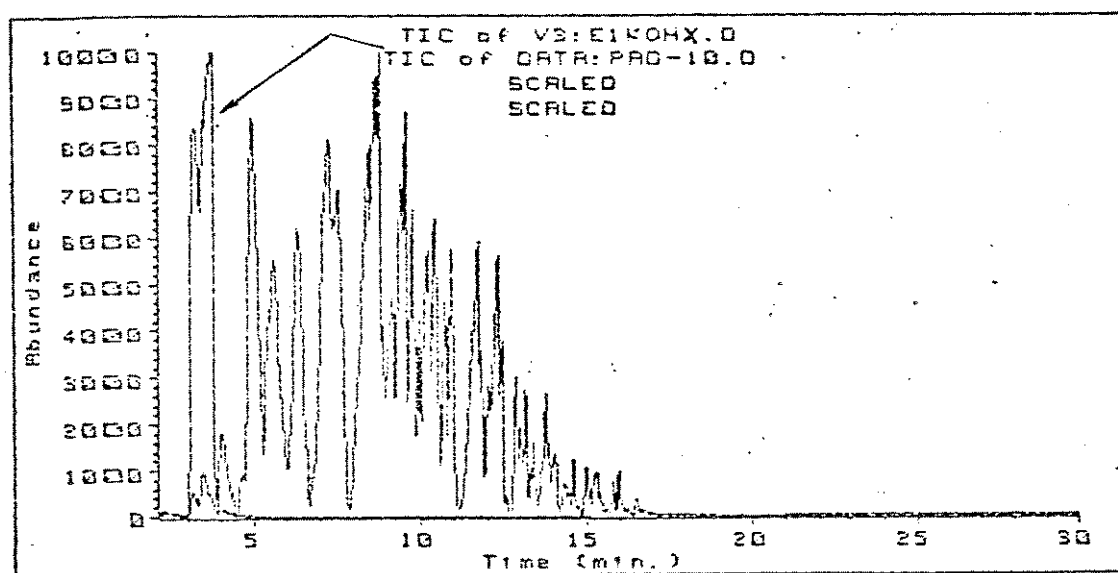


Figura-07 - Superposição do Cromatograma da Mistura dos Padrões 57, 58 e 59 com o do Extrato Bruto E1-KOHX.D .

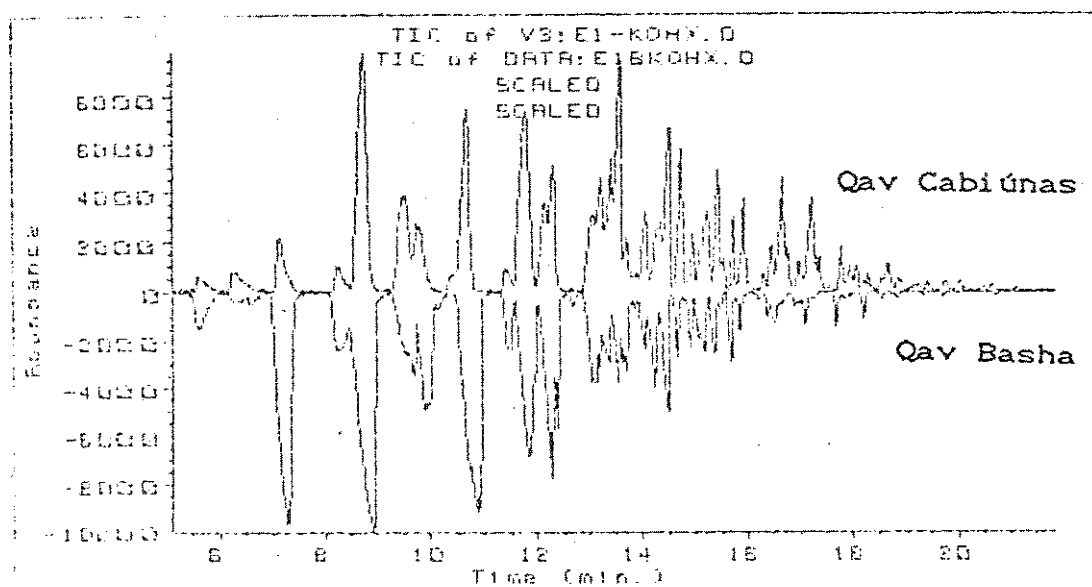


Figura-08 - Comparação dos Cromatogramas dos Extratos de Ácidos Fracos dos Qavs Cabiúnas e Basha.

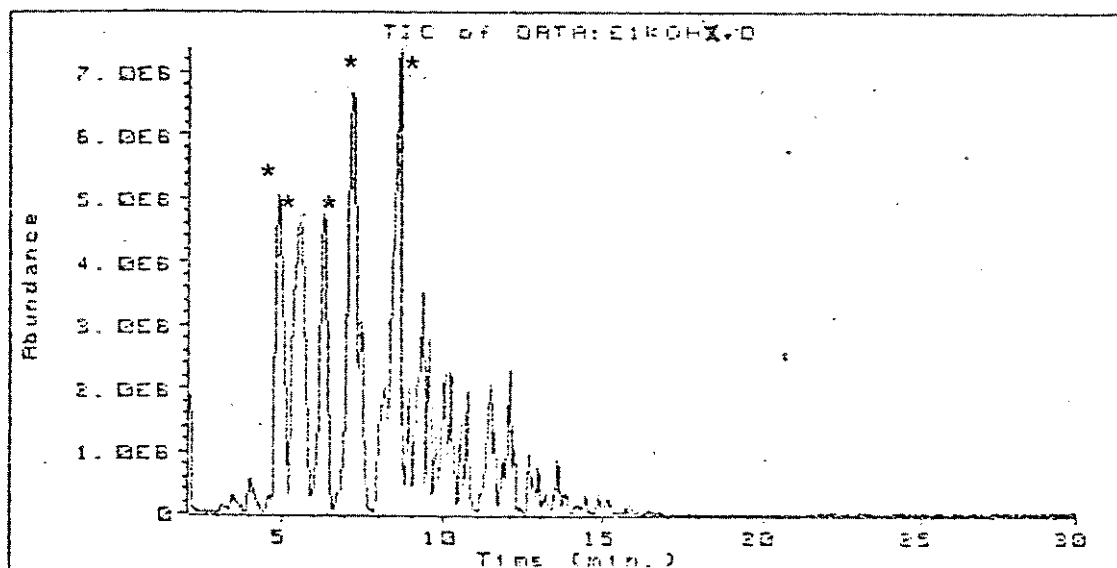


Figura-09 - Cromatog. da Coinjeção da Mistura de Padrões da Figura-06 com o Extrato Bruto de Qav Cabiúnas E1-KOHX.D
(Os padrões estão marcados com *)

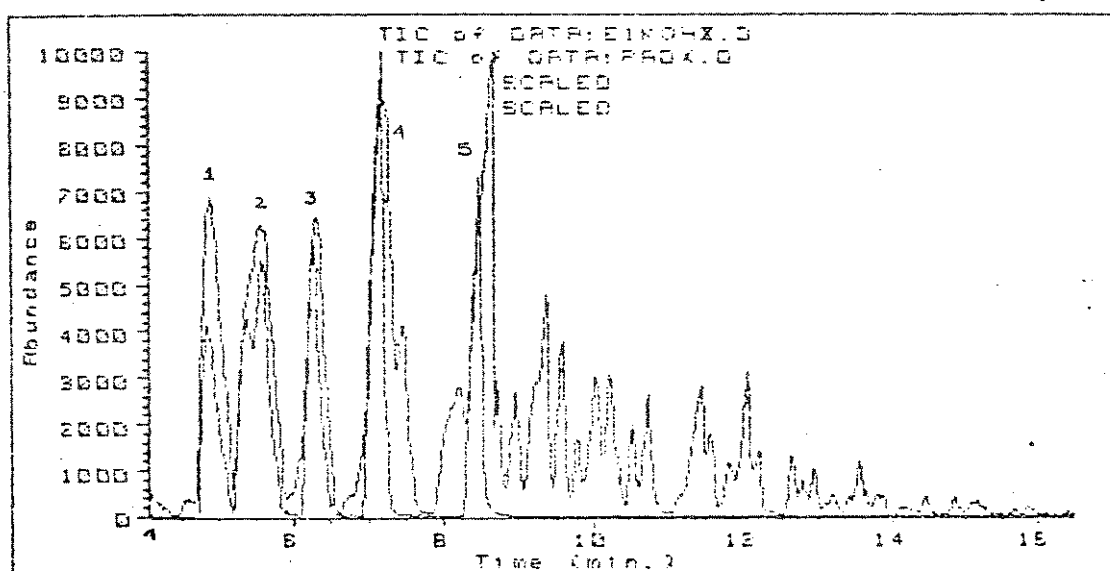


Figura-10 - Superposição dos Cromatogramas da Mistura de Padrões da Figura-06 com o do Extrato Bruto de Qav Cabiúnas.

III.1.B - FRAÇÃO DE ÁCIDOS FORTES (E2-CARBX.D)

A fração de ácidos fortes do Qav Cabiúnas (E2-CARBX.D) obtida através da extração com solução de bicarbonato de sódio (Esquema-O3, p.103) foi derivatizada com diazometano e, em seguida, filtrada em coluna com sílica-gel 60, usando como eluente clorofórmio (parte experimental - IV.4.1). A reação de derivatização (ou metilação, neste caso), pode ser representada pela seguinte reação genérica:



onde R-COOH representa os ácidos fortes (ácidos carboxílicos).

Esta fração foi submetida à análise por CG-EM e as melhores condições encontradas, para a coluna cromatográfica utilizada (HP-05), foram:

Temperatura inicial = 80°C, tempo inicial = 3 min, velocidade de aquecimento = 3 °C/min, temperatura final = 270 °C e tempo final = 10 min .

O cromatograma do extrato de ácidos fortes do Qav Cabiúnas (E2-CARBX.D) mostrado na Figura-11 e seus respectivos espectros de massas (Espectros 30 a 34 , p. 70 a 74), pode ser comparado com o cromatograma correspondente ao do extrato de ácidos fortes do Qav Basha (E2BCARBX1.D - Figura-12). Notamos que o extrato obtido do Qav Cabiúnas é mais rico em constituintes e sua composição mais complexa, como podemos observar pelos seus perfis cromatográficos (Figuras 11 e 12). É necessário salientar alguns aspectos que nos chamaram a atenção, tais como a complexidade do cromatograma mostrado na Figura-11, indicando a possibilidade da existência de mais de um componente em cada pico, e também a presença de compostos fenólicos (ácidos fracos) contaminando o extrato [16].

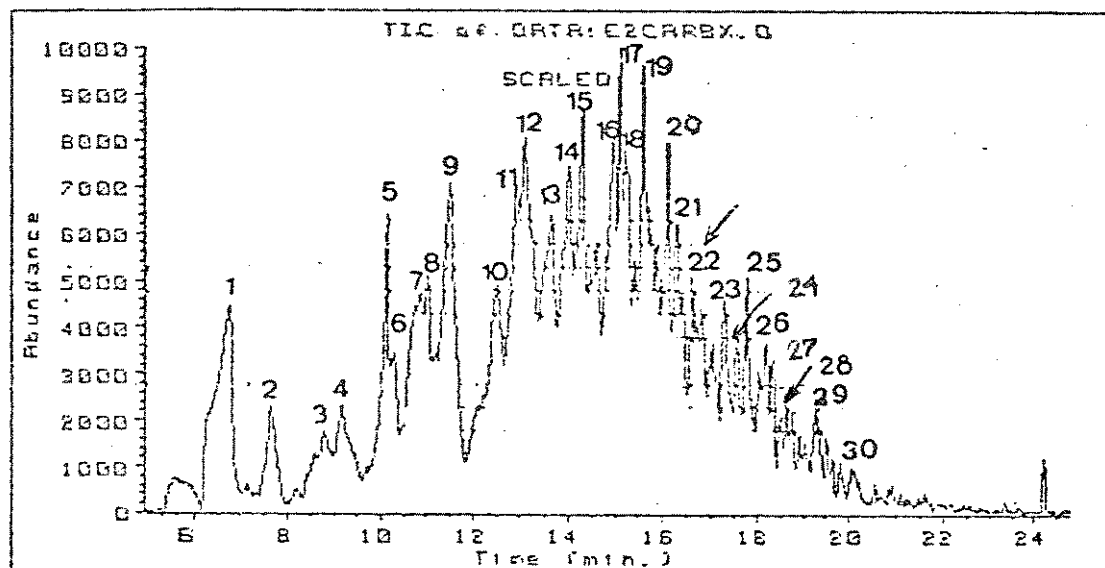


Figura-11 - Cromatograma do Extrato Bruto de Ácidos Fortes Qav
Cabiúnas Metilado - E2-CARBX.D.

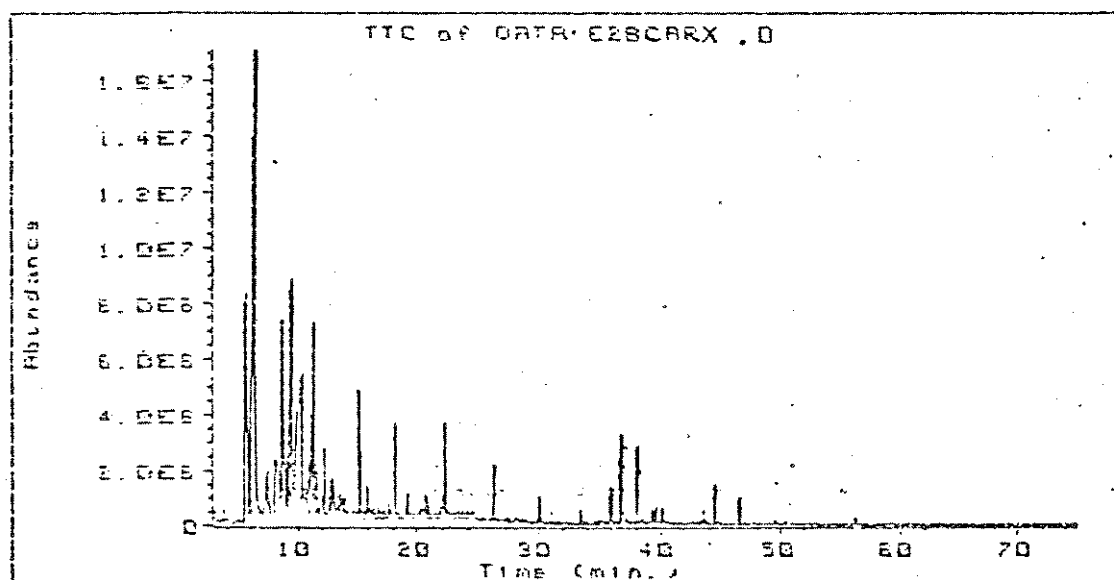


Figura-12 - Cromatograma do Extrato Bruto de Ácidos Fortes Qav
Basha Metilado - E2BCARBX.D

Utilizamos inicialmente, como padrões de ácidos fortes, algumas misturas de padrões de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos obtidas comercialmente (Tabela-07) e que foram denominados de: PAD-III.D (ésteres metílicos dos ácidos caprílico 26, cáprico 22, láurico 27, mirístico 28 e palmítico 29 - Figura-13), PAD-II.D (ésteres metílicos dos ácidos palmitoléico 24, oléico 23, 11-eicosenóico 25 e erúcico 21 - Figura-14), PAD-I.D (ésteres metílicos dos ácidos tridecanóico 16, pentadecanóico 17, heptadecanóico 18, nonadecanóico 19 e heneicosanóico 20 - Figura-15), PAD-IV.D (ésteres metílicos dos ácidos palmítico 29, esteárico 32, oléico 23, araquidônico 33 e behênico 34 - Figura-16) e PAD-V.D (ésteres metílicos dos ácidos palmítico 29, esteárico 32, araquidônico 33 e behênico 34 - Figura-17). Pelos cromatogramas destes padrões injetados todos nas mesmas condições e sobrepostos (Figuras 18 a 20) ao obtido do extrato de ácidos fortes do Qav Cabiúnas metilado, podemos afirmar que neste extrato encontra-se presente apenas o caprilato de metila ($t_r = 7,5$ minutos). Como identificamos somente um dos padrões de ácidos carboxílico de cadeia longa ($C_{8:0}$), observamos que os ácidos presentes em nossa amostra não devem ter ácidos lineares com mais de 10 carbonos.

No	Ésteres Metílicos dos Ácidos	tr (min)	Fórmula Molecular
<u>26</u>	Caprílico (8:0)	7,5	$C_8H_{16}O_2$
<u>22</u>	Cáprico (10:0)	15,3	$C_{10}H_{20}O_2$
<u>27</u>	Láurico (12:0)	23,5	$C_{12}H_{24}O_2$
<u>16</u>	Tridecanóico (13:0)	27,4	$C_{13}H_{26}O_2$
<u>28</u>	Mirístico (14:0)	31,2	$C_{14}H_{28}O_2$
<u>17</u>	Pentadecanóico (15:0)	34,7	$C_{15}H_{30}O_2$
<u>24</u>	Palmitoléico (16:1)	37,5	$C_{16}H_{30}O_2$
<u>29</u>	Palmitico (16:0)	38,7	$C_{16}H_{32}O_2$
<u>18</u>	Heptadecanóico (17:0)	41,5	$C_{17}H_{34}O_2$
<u>23</u>	Oléico (18:1)	43,8	$C_{18}H_{34}O_2$
<u>32</u>	Esteárico (18:0)	44,7	$C_{18}H_{36}O_2$
<u>19</u>	Nonadecanóico (19:0)	47,6	$C_{19}H_{38}O_2$
<u>25</u>	11-Eicosenóico (20:1)	49,8	$C_{20}H_{38}O_2$
<u>33</u>	Araquidônico (20:0)	50,8	$C_{20}H_{40}O_2$
<u>20</u>	Heneicosanóico (21:0)	53,3	$C_{21}H_{42}O_2$
<u>21</u>	Erúico (22:1)	55,4	$C_{22}H_{42}O_2$
<u>34</u>	Behênico (22:0)	56,0	$C_{22}H_{44}O_2$

Tabela-07 - Padrões de Ácidos Graxos Metilados (Sigma)

Observação : Os números que encontram-se entre parênteses significam o número de carbono da cadeia e o número de insaturações, respectivamente. Por exemplo, (8:0) indica que o ácido graxo possui 8 carbonos na cadeia e nenhuma insaturação.

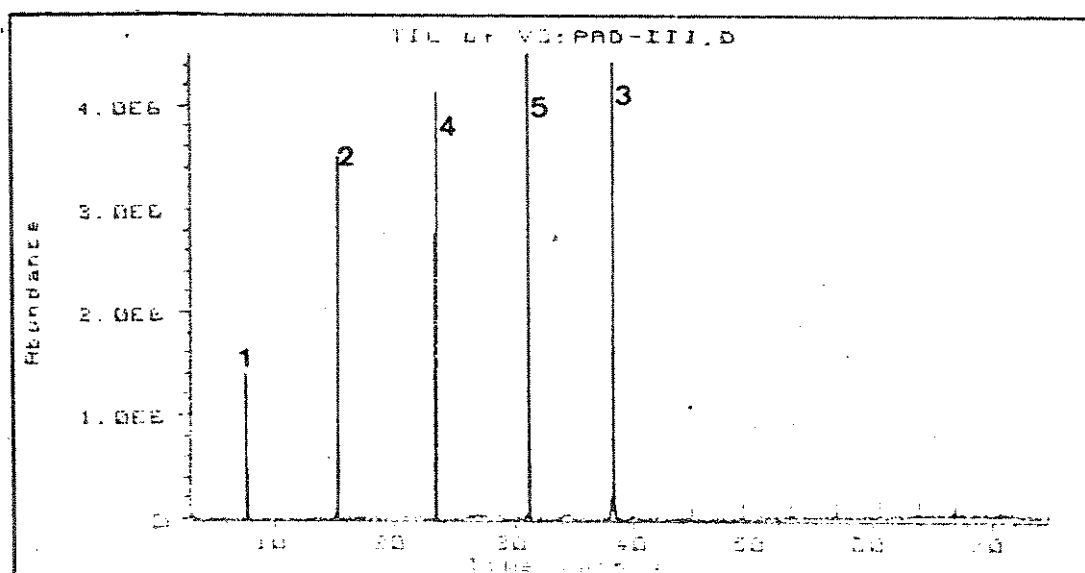


Figura-13 - PAD-III.D

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1-Caprilato de metila <u>26</u> | 4-Laurato de metila <u>27</u> |
| 2-Caprato de metila <u>22</u> | 5-Miristato de metila <u>28</u> |
| 3-Palmitato de metila <u>29</u> | |

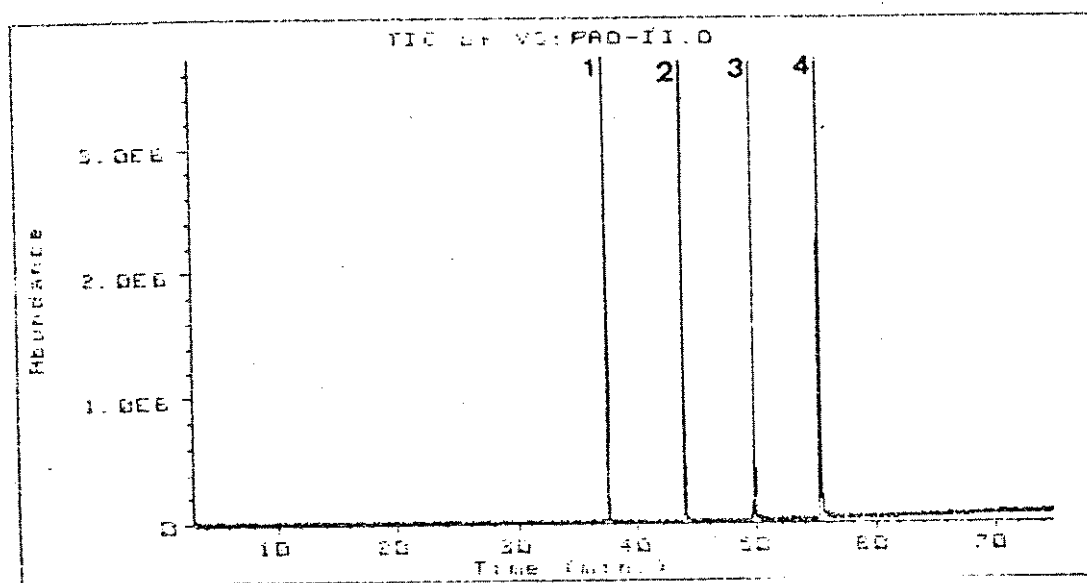


Figura-14 - PAD-II.D

- | | |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| 1-Palmitoleato de metila <u>24</u> | 3-11-eicosanoato de metila <u>25</u> |
| 2-Oleato de metila <u>23</u> | 4-Erucicato de metila <u>21</u> |

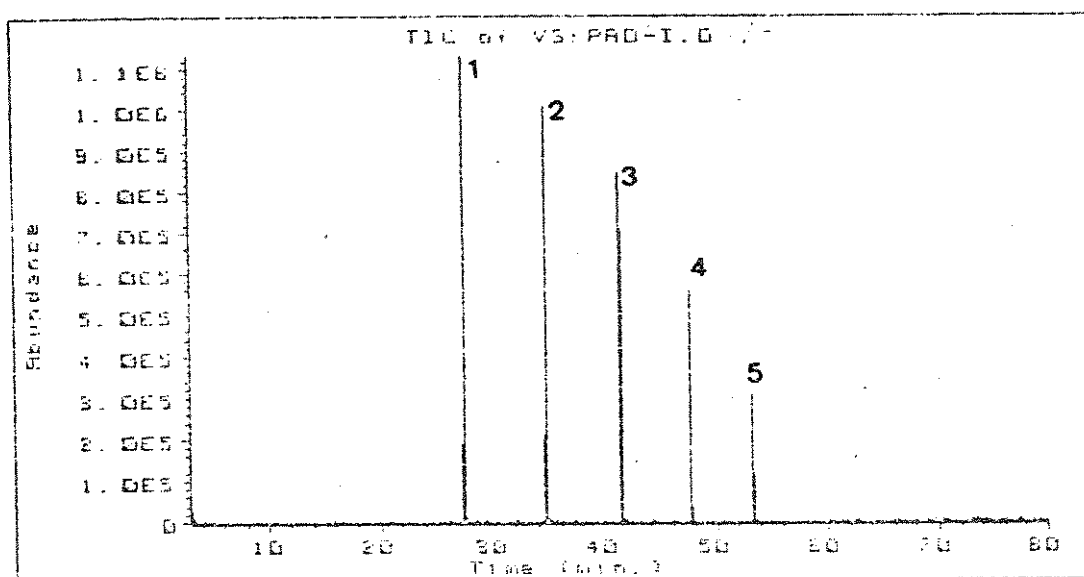


Figura-15 - PAD.I.D

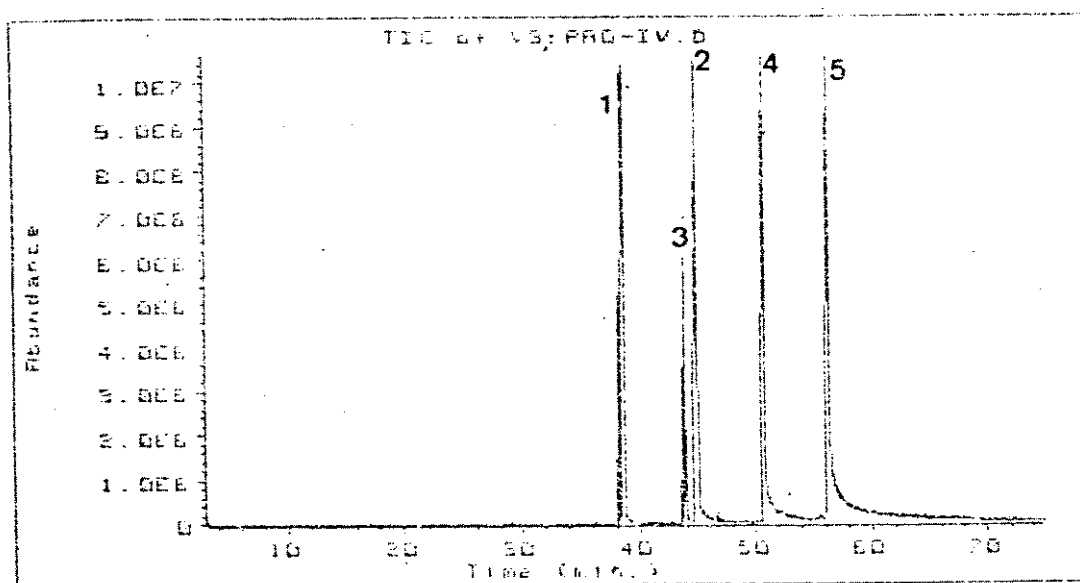
1-Tridecanoato de metila 164-Nonadecanoato de metila 192-Pentadecanoato de metila 175-Heneicosanoato de metila 203-Heptadecanoato de metila 18

Figura-16 - PAD-IV.D

3-Oleato de metila 231-Palmitato de metila 294-Araquidonato de metila 332-Estearato de metila 325-Behenato de metila 34

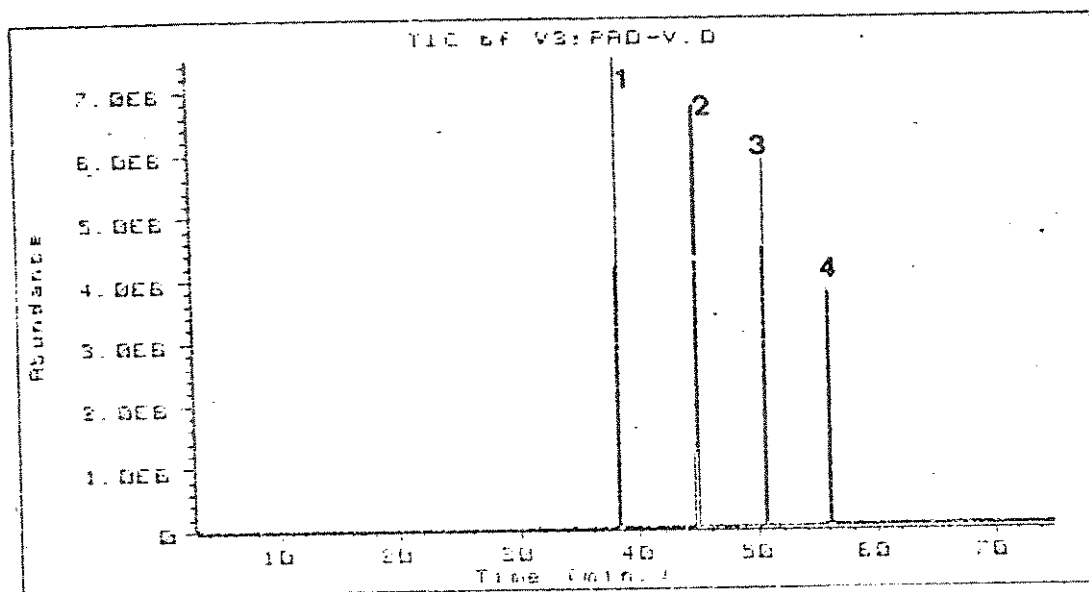


Figura-17 - PAD-V.D

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 1 - Palmitato de metila <u>29</u> | 3 - Araquidonato de metila <u>33</u> |
| 2 - Estearato de metila <u>32</u> | 4 - Behenato de metila <u>34</u> |

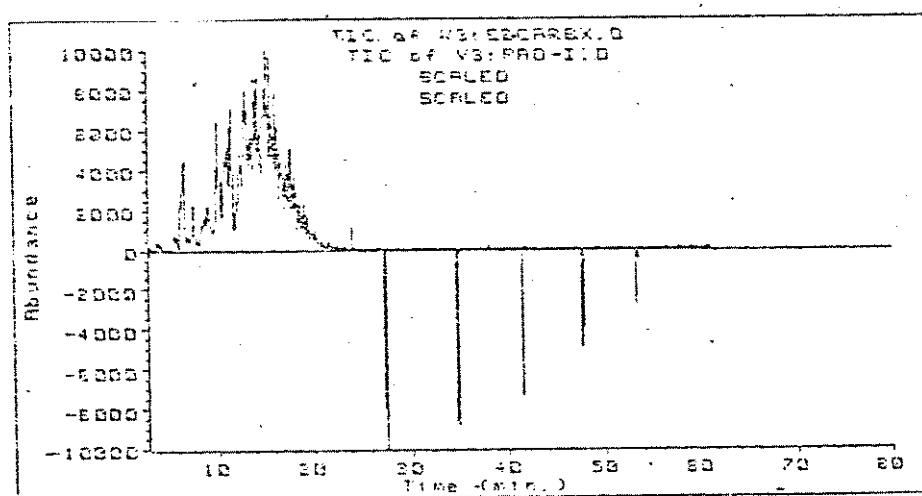


Figura-18 - Cromatog. dos Ésteres Metílicos dos Padrões de Ácidos Graxos PAD-I.D comparados com Extrato Bruto Metilado E2-CARBX.D.

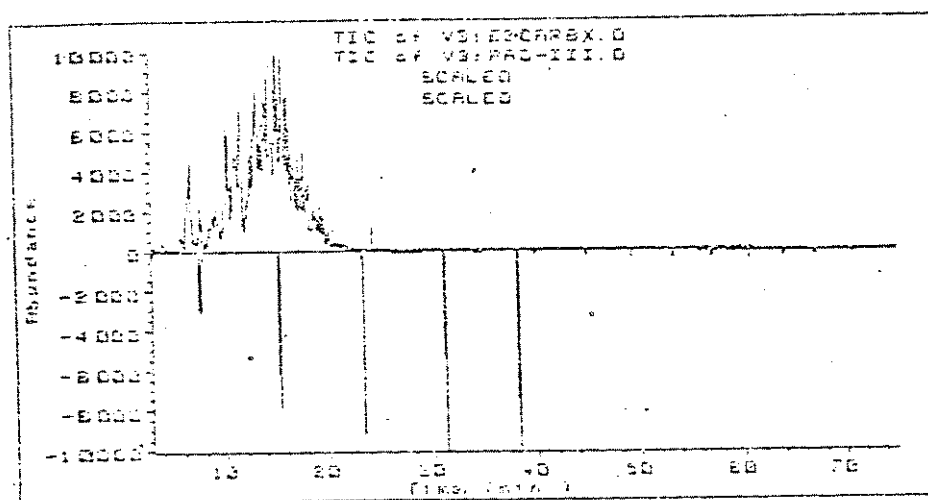
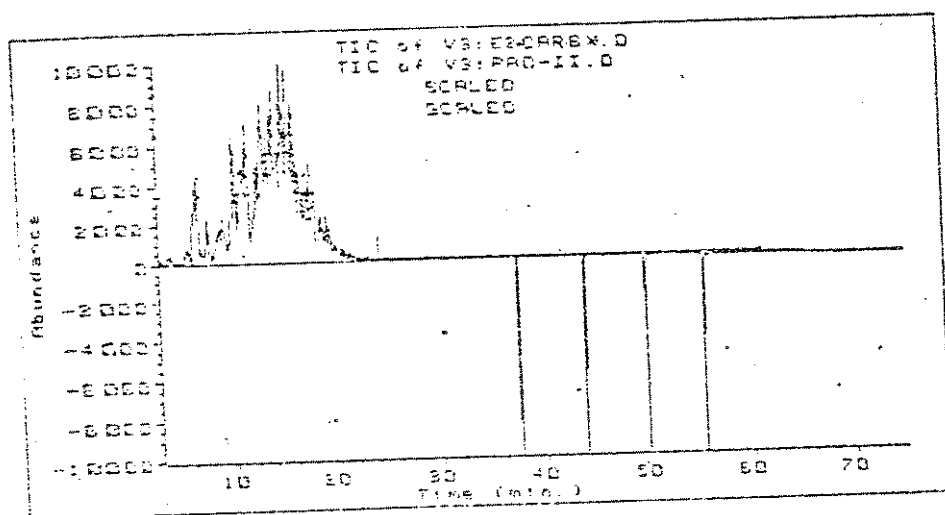


Figura-19- Cromatog. dos Ésteres Metil. dos Padrões de Ác. Graxos PAD-II.D E PAD-III.D Comparados com o Extrato Metil. E2-CARBX.D.

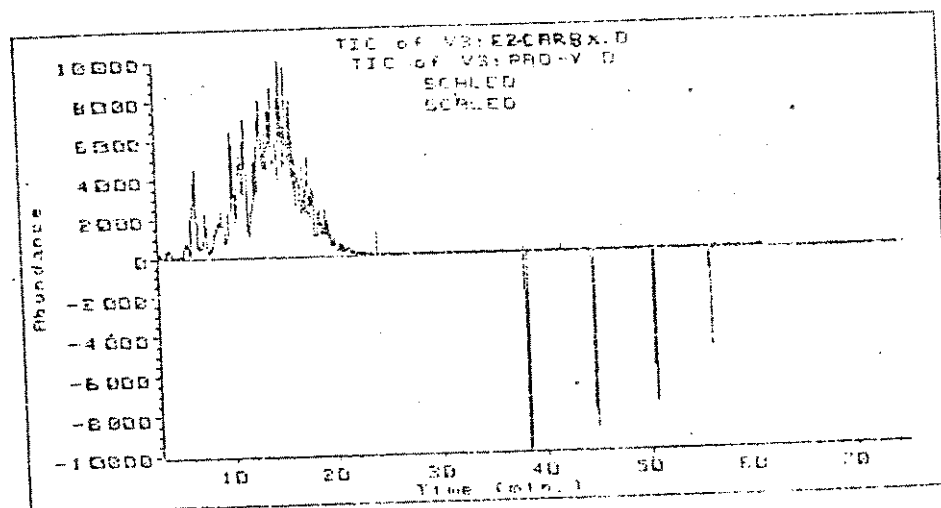
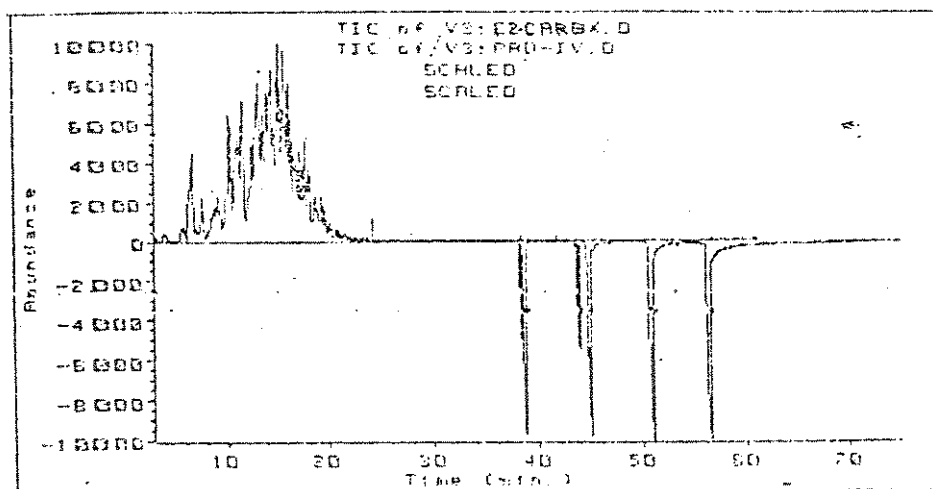
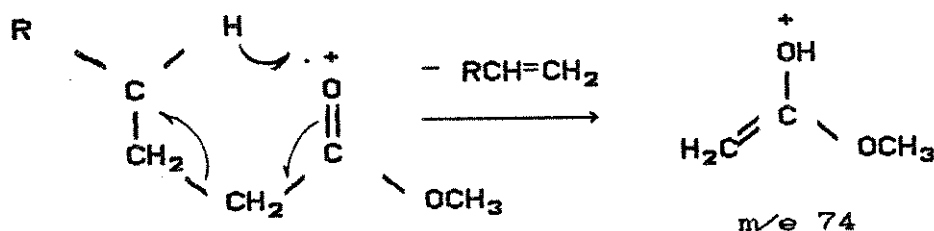
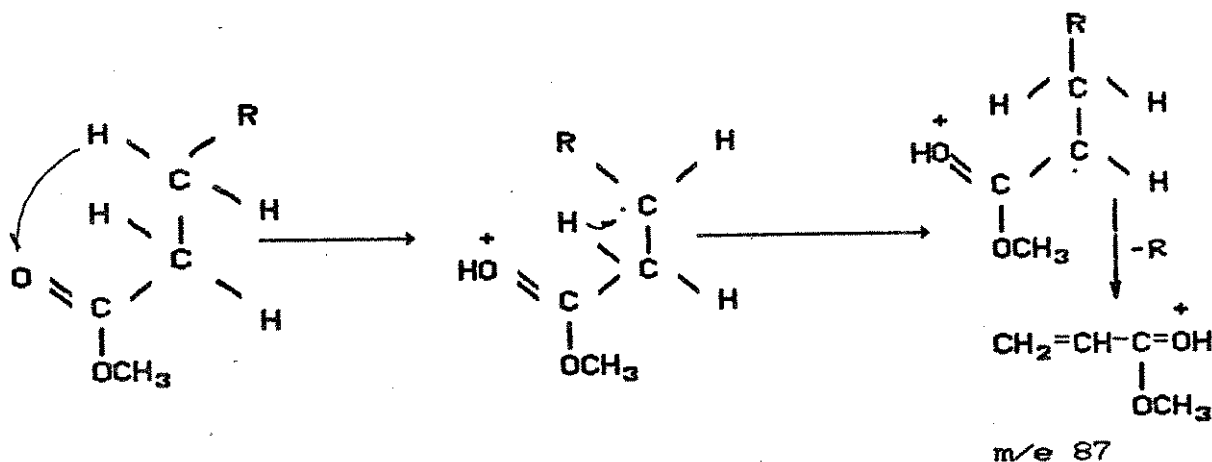


Figura-20-Cromatog. dos Ésteres Metílicos do Padrões de Ác. Graxos PAD-IV e PAD-V.D Comparados com o Extrato Bruto Metil. E2-CARBX.D

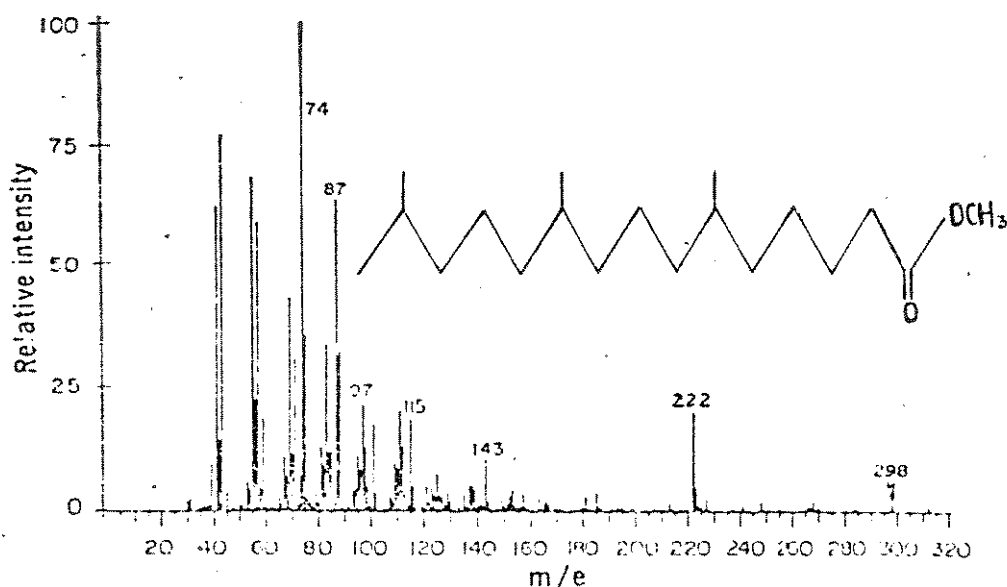
Voltando nossa atenção para uma outra classe de compostos, os ésteres metílicos de ácidos isoprenóicos trissubstituídos, observamos um perfil de fragmentação como no espectro de massas (Espectro-25) do composto 64. Eles apresentam padrões de fragmentação semelhante aos dos ácidos graxos de cadeia longa, ou seja, apresentam fragmentos de m/e 74 e 87 originados de uma clivagem β . Normalmente devido à ramificação existe um pico de aproximadamente 30 a 50% de intensidade do fragmento iônico que neste exemplo é o m/e 222. Este íon é que diferencia um ácido isoprenóico de um de cadeia linear [14] .



E m/e 87, 143, 199, etc. são decorrentes da clivagem mostradas a seguir.

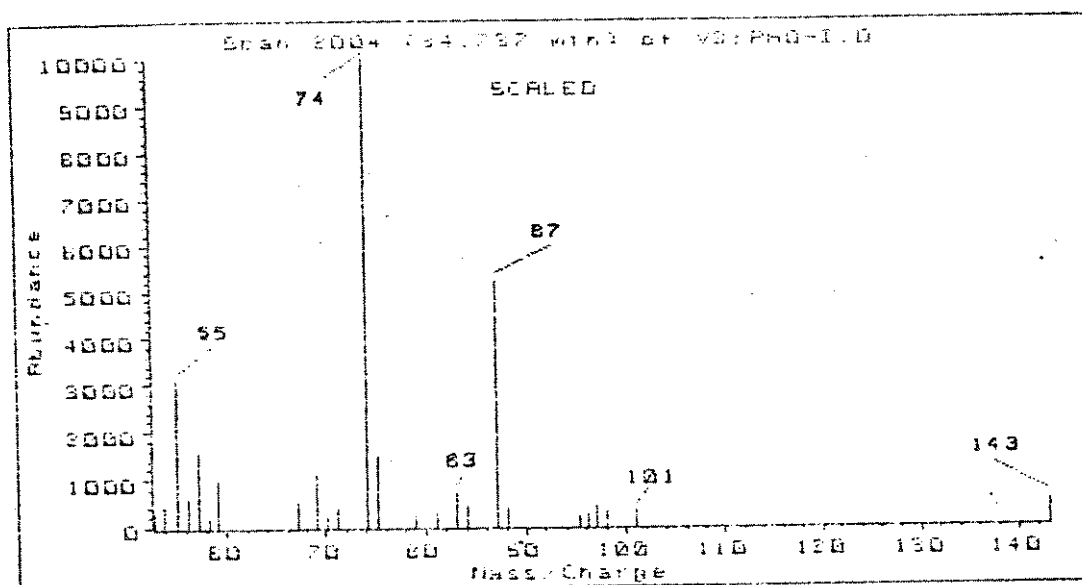


Este fragmento é comum e independente da cadeia ter número par ou ímpar de carbonos, de ser saturada ou insaturada.
(Ver Espectros 26,27,28 e 29)

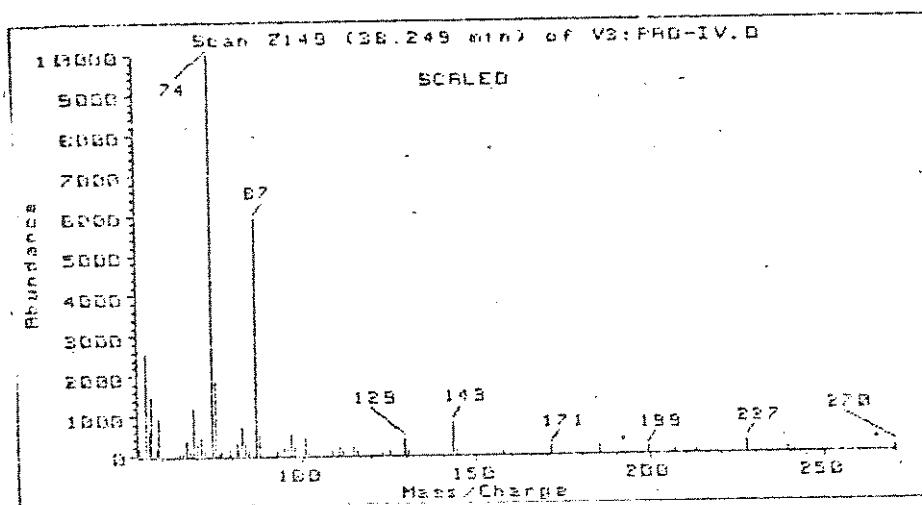


Espectro-25 - e.m. do éster metílico do ácido 6,10,14 trimetilpentadecanóico 64.

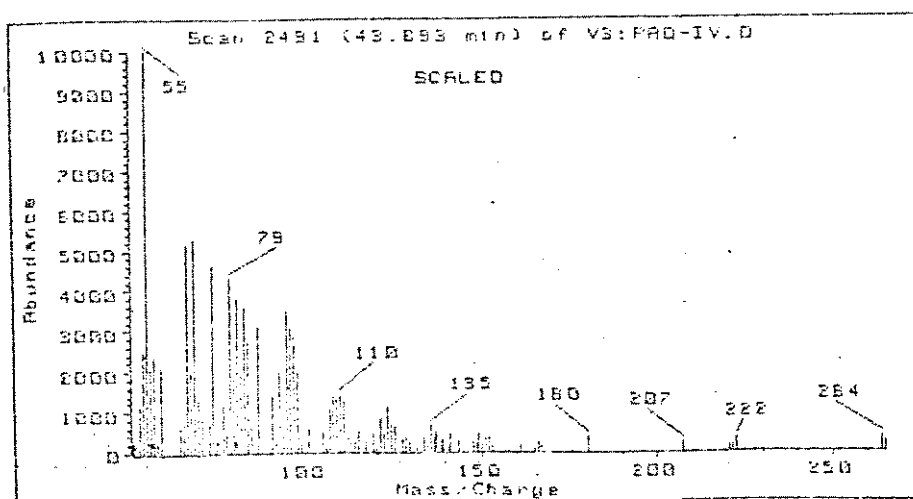
Portanto, é possível diferenciar um ácido isoprenóico de um de linear.



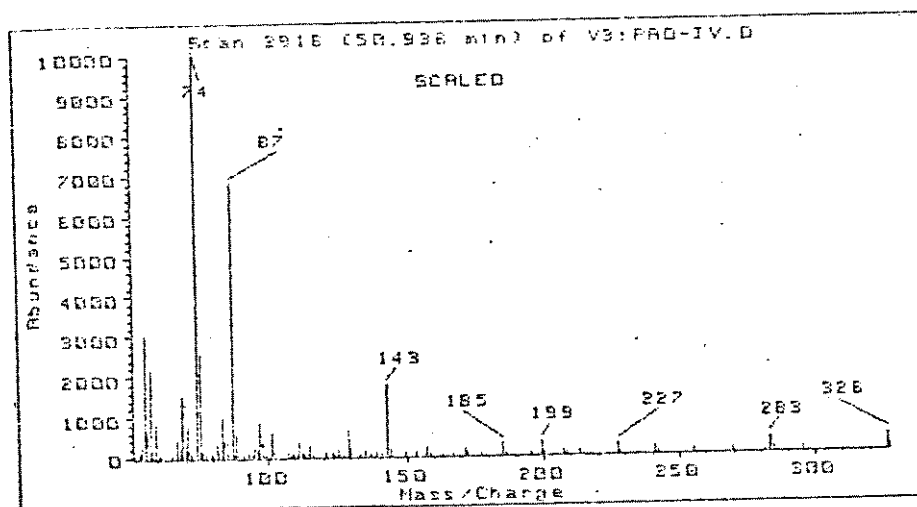
Espectro-26 - e.m. do pentadecanoato de metila 17



Espectro-27 - e.m. do palmitato de metila 29

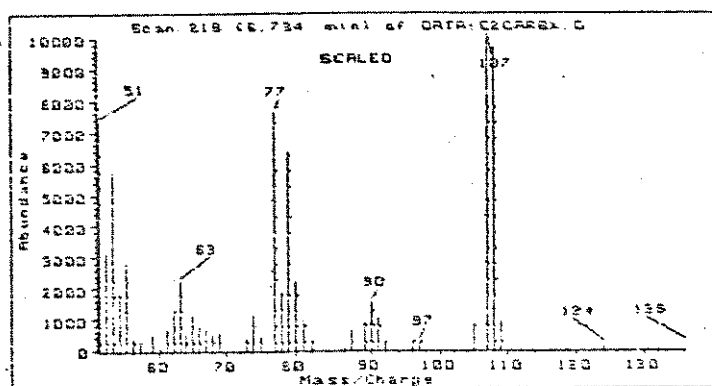


Espectro-28 - e.m. do oleato de metila 23

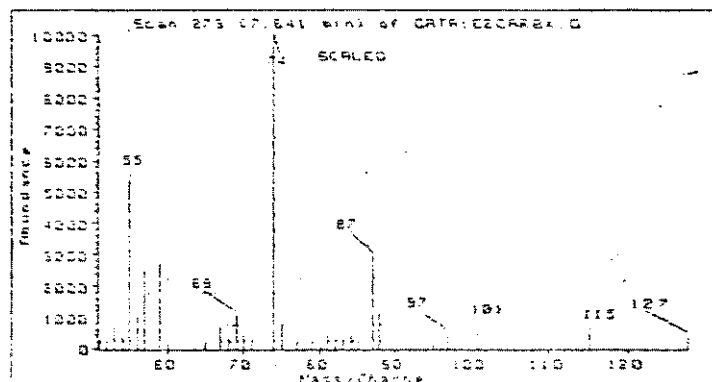


Espectro-29 - e.m. do linoleato de metila 30

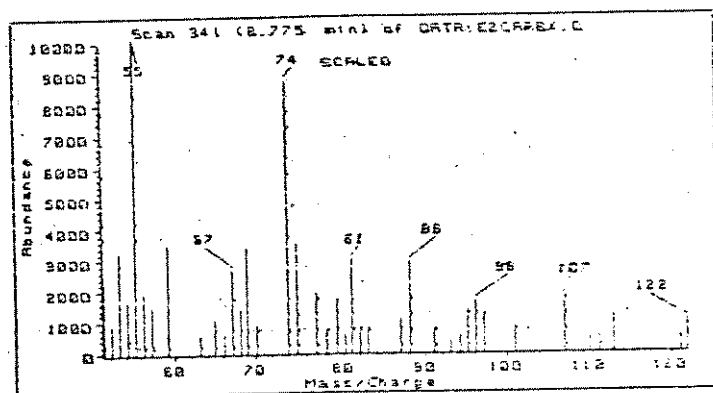
Dando continuidade à análise dos espectros de massas obtidos do cromatograma do extrato de ácidos fortes do Qav Cabiúnas metilado (E2-CARBX.D), podemos sugerir:



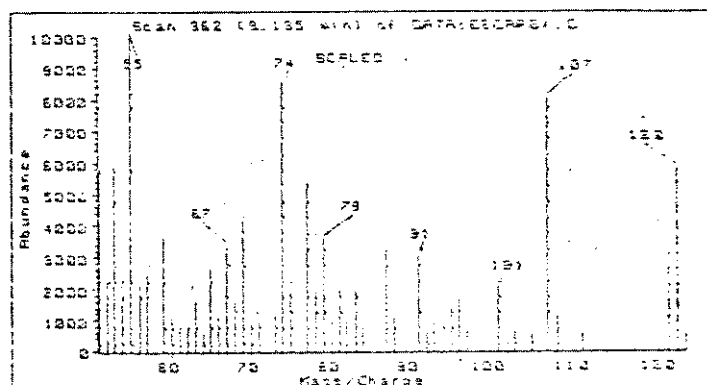
Pico 1 - tr= 6.734 min



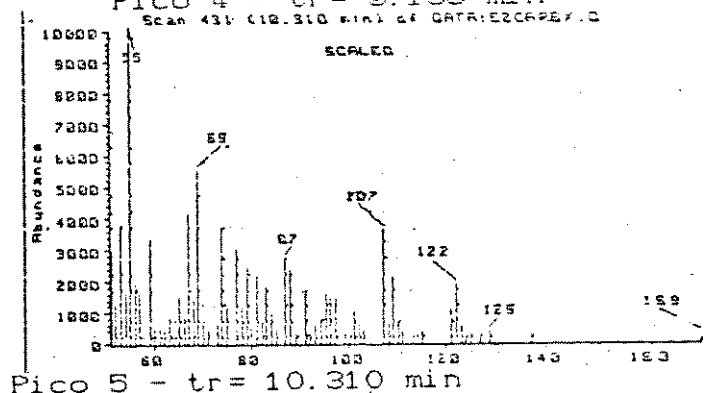
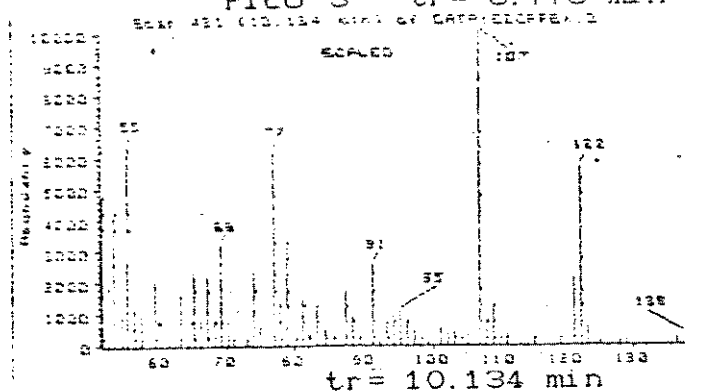
Pico 2 - tr= 7.641 min



Pico 3 - tr= 8.775 min

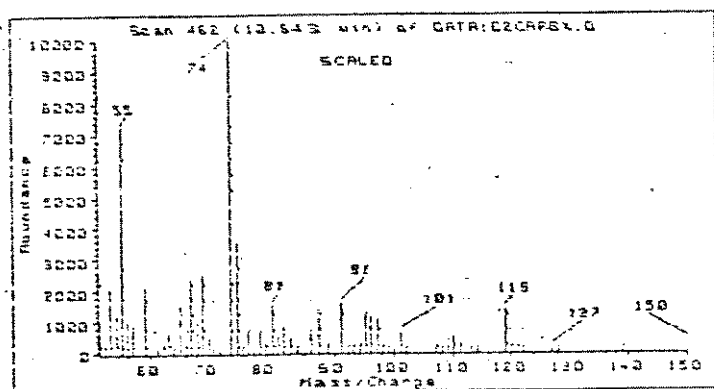


Pico 4 - tr= 9.136 min

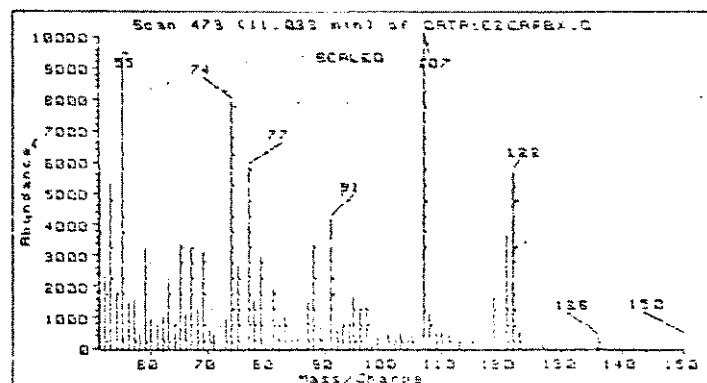


Pico 5 - tr= 10.310 min

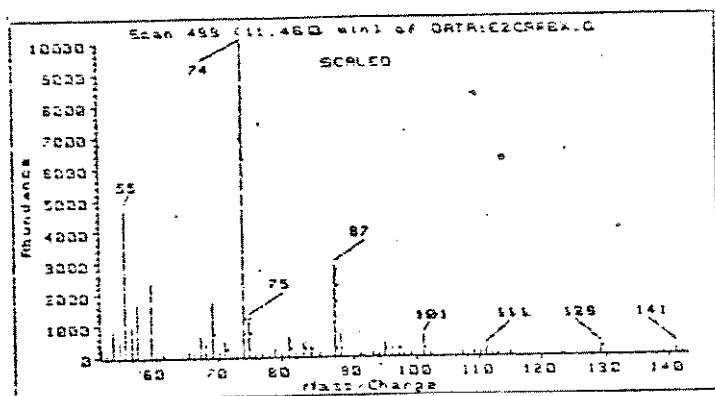
Espectro-30 - e.m. dos Componentes do Extrato de Ácidos Fortes
Cabiúnas (E2-CARBX.D)



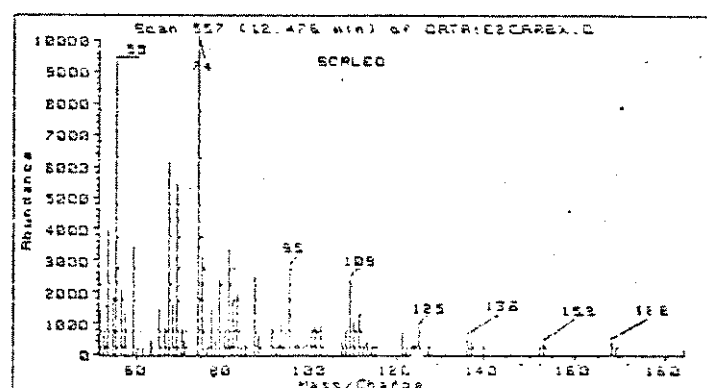
Pico 6 - tr= 10.643 min



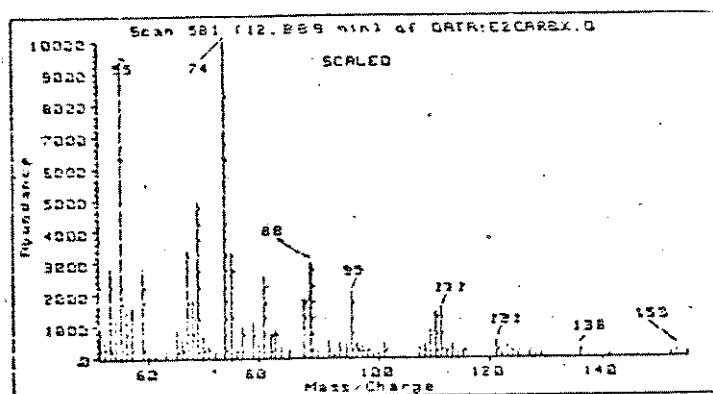
Pico 7 - tr= 11.033 min



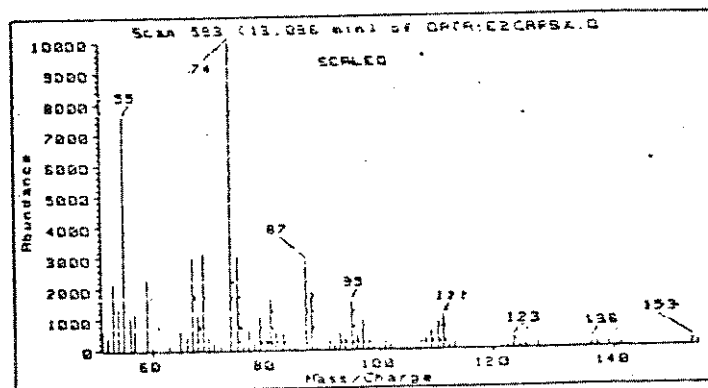
Pico 8 - tr= 11.460 min



Pico 9 - tr= 12.476 min

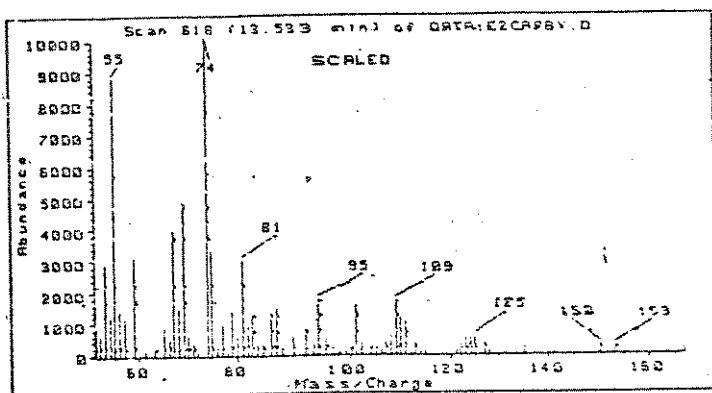


Pico 10 - tr= 12.889 min

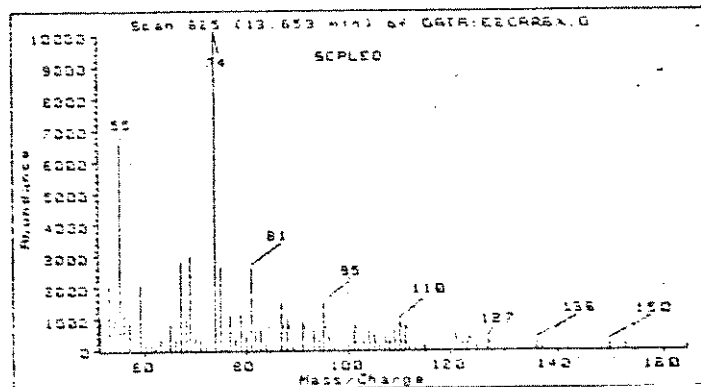


Pico 11 - tr= 13.096 min

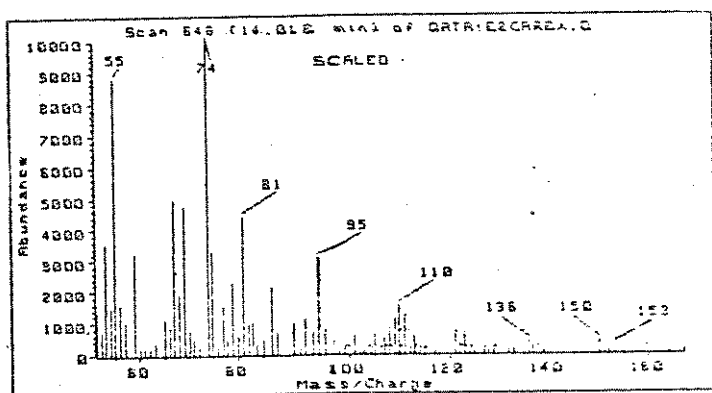
Espectro-31 - e.m. dos Componentes do Extrato de Ácidos Fortes
Cabiúnas (E2-CARBX.D)



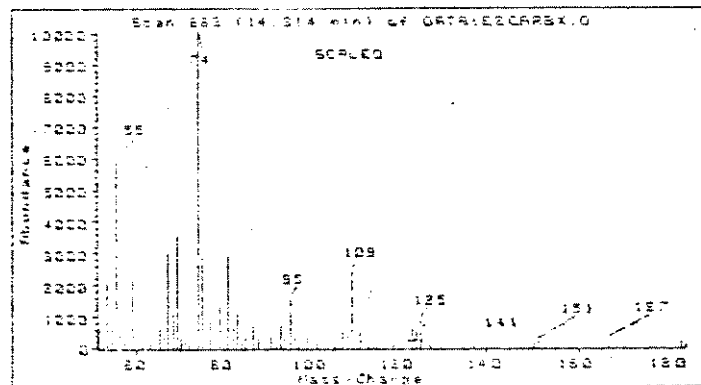
Pico 12 - tr= 13.553 min



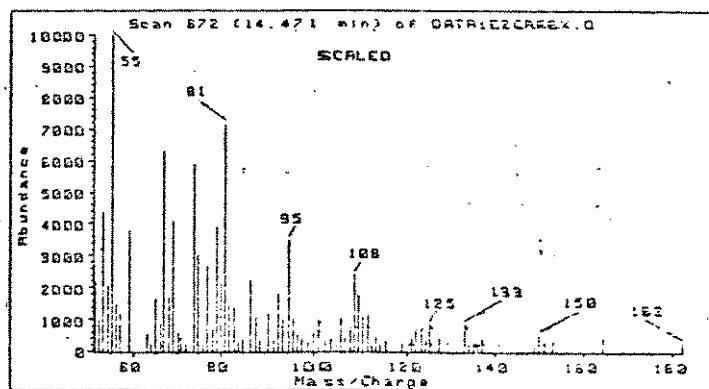
Pico 13 - tr= 13.653 min



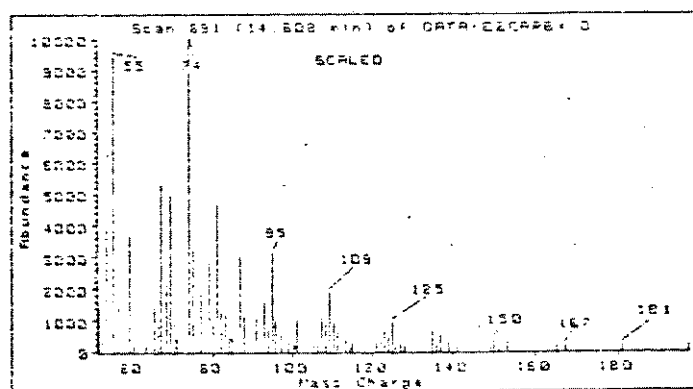
Pico 14 - tr= 14.018 min



Pico 15 - tr= 14.314 min

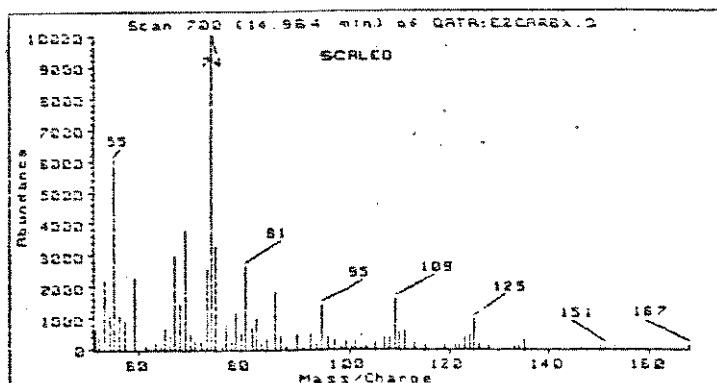


Pico 16 - tr= 14.471 min

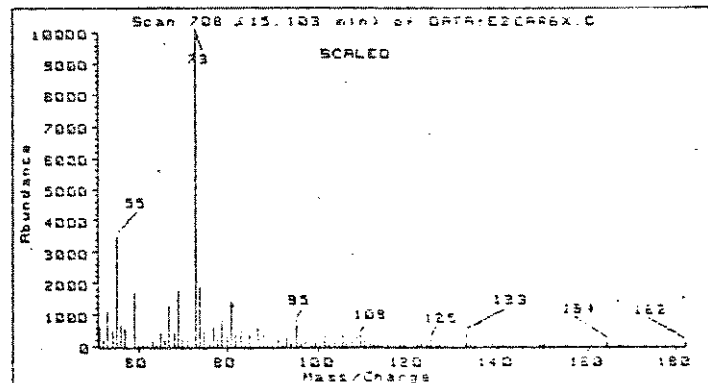


Pico 17 - tr= 14.608 min

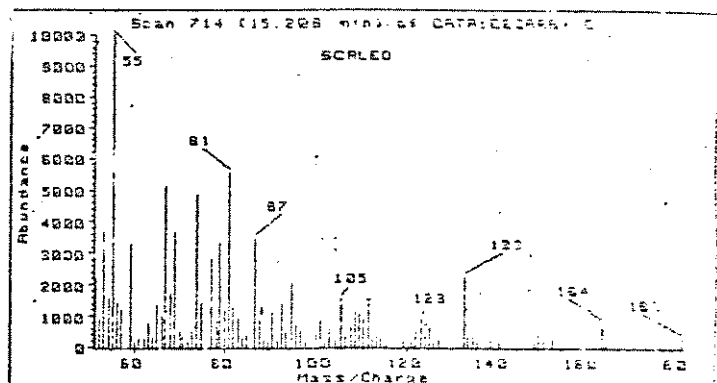
Espectro-32 - e.m. dos Componentes do Extrato de Ácidos Fortes
Cabiúnas (E2-CARBX.D)



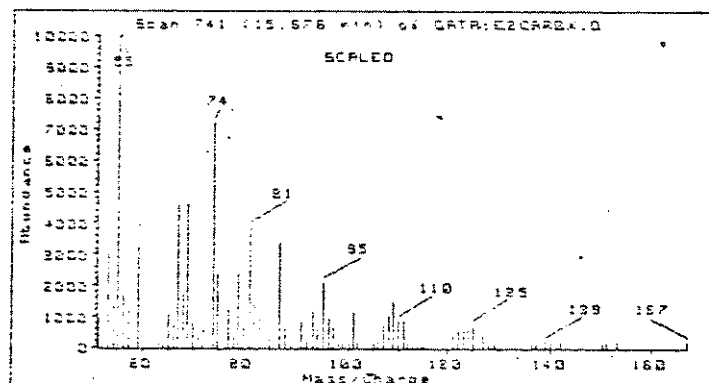
Pico 18 - tr= 14.964 min



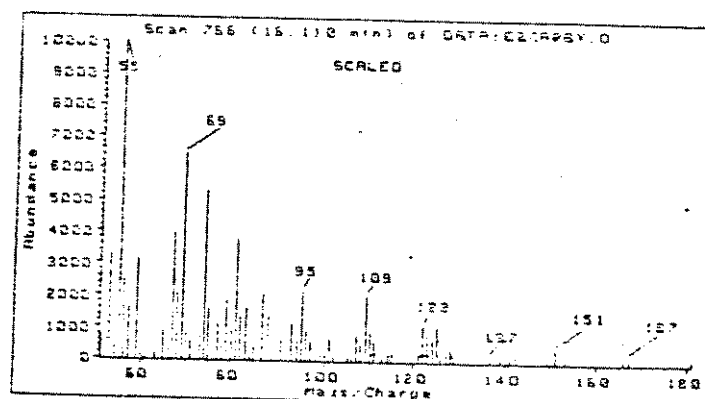
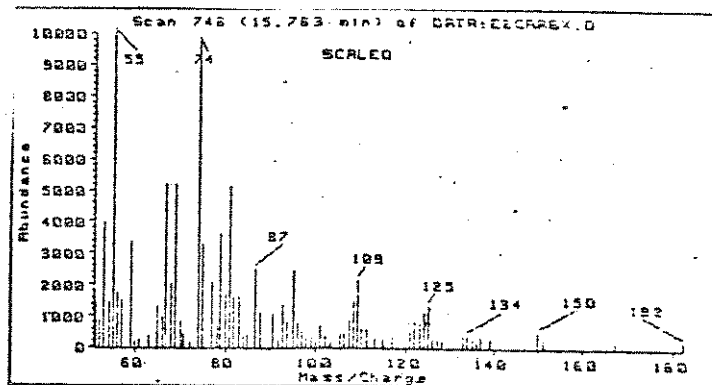
Pico 19 - tr= 15.103 min



Pico 20 - tr= 15.208 min

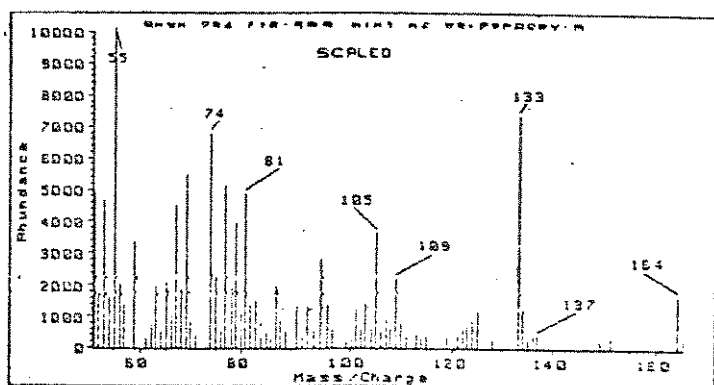


Pico 21 - tr= 15.676 min

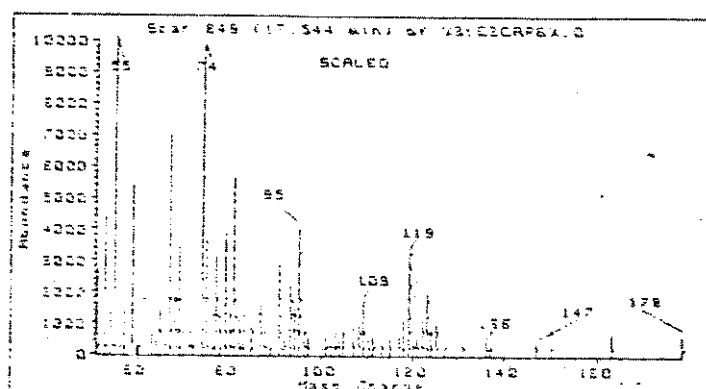


Pico 22 - tr= 16.110 min

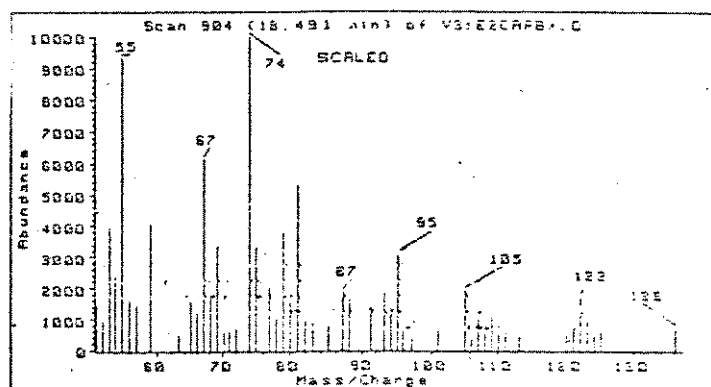
Espectro-33 - e.m. dos Componentes do Extrato de Ácidos Fortes
Cabiúnas (E2-CARBX.D)



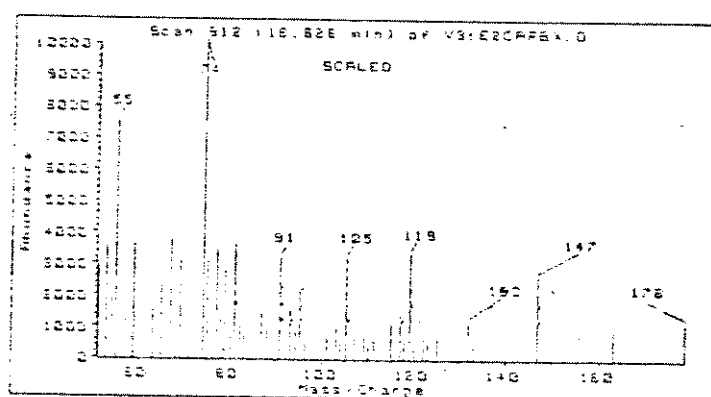
Pico 23 - tr= 16.559 min



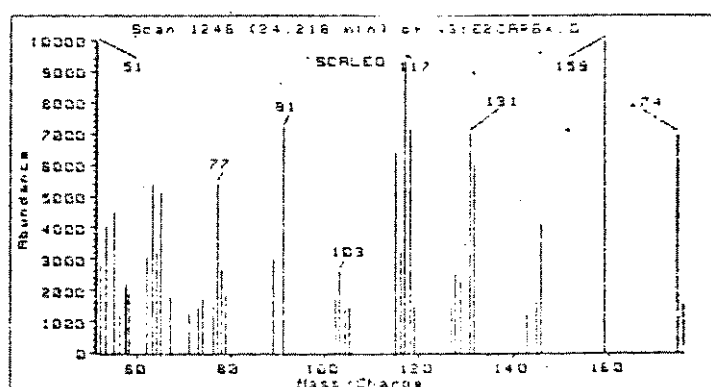
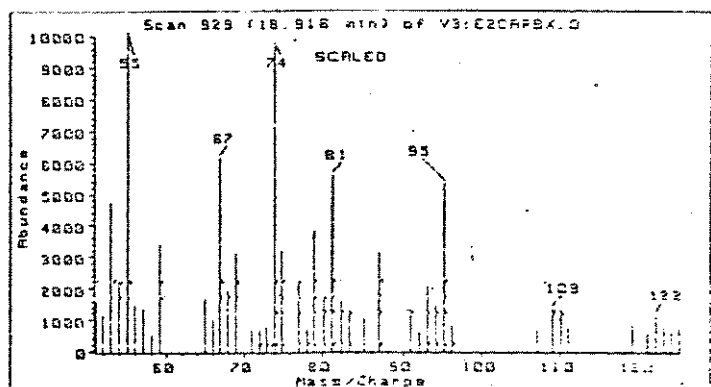
Pico 24 - tr= 17.544 min



Pico 25 - tr= 18.491 min



tr= 18.626 min



Pico 26 - tr= 24.218 min

Espectro-34 - e.m. dos Componentes do Extrato de Ácidos Fortes
Cabiúnas (E2-CARBX.D)

Pico	tr (min.)	Sugestões
01-	6,734	mistura anisol + dimetilfenol
02-	7,641	éster metílico do ácido caprílico
03-	8,775	éster metíl. de cadeia linear + metilanol
04-	9,135	éster metíl. de cadeia linear + dimetil ou etilanol
05-	10,310	éster metíl. de cadeia linear
06-	10,643	éster metíl. de cadeia linear
07-	11,033	éster metíl. de cadeia linear + fenol PM = 150
08-	11,480	éster metíl. C ₈ a C ₁₀
09-	12,476	(pode ser: linear , ramificado, insaturado, etc.
10-	12,889	ou também cíclico com cadeia lateral ou hidro-
11-	13,096	xilado)
12-	13,533	
13-	13,653	éster metílico cuja estrutura pode ser:
14-	14,018	saturada, insaturada, ramificada,
15-	14,314	hidroxilada, etc.
16-	14,471	
17-	14,808	
18-	14,964	
19-	15,103	
20-	15,208	pode ser um éster metílico de ácido isoprenóico devido ao fragmento m/e 133.

Pico tr (min.)

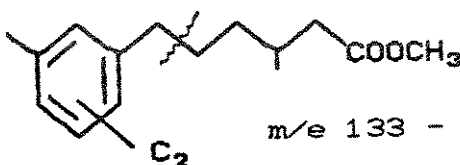
Sugestões

21- 15,676

22- 16,110 éster metílico de ácido graxo (saturado)

23- 16,599 temos cadeia linear m/e 74, 87.

fragmento m/e 133 pode ser pico base de um composto do tipo:

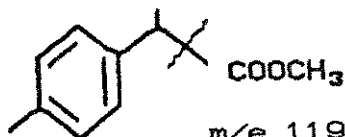


m/e 133 - (pico base)

24- 17,544

m/e 74, 87, cadeia lateral

m/e 91, 119

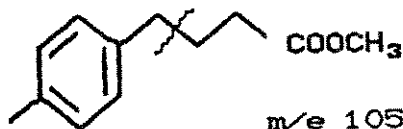


m/e 119 - (pico base)

25- 18,491

m/e 74, 87, éster cadeia lateral

m/e 91



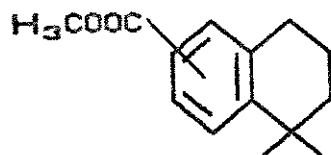
m/e 105 - (pico base)

Pico tr (min.)

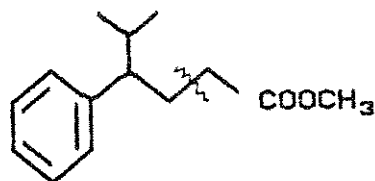
Sugestões

26- 24,218

m/e 159

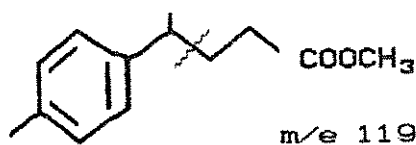


m/e 159 - (pico base)

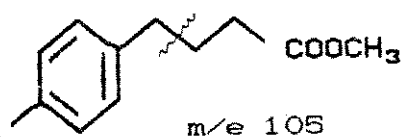


m/e 147 - (pico base)

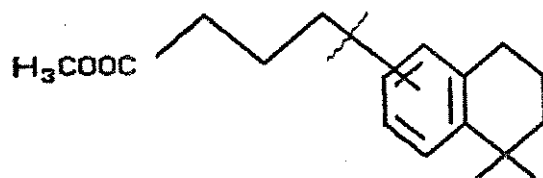
Notamos no decorrer desta análise que existem fragmentos com m/e 105, 119 e 159, que podem sugerir a presença de compostos com as seguintes estruturas básicas [15]:



m/e 119



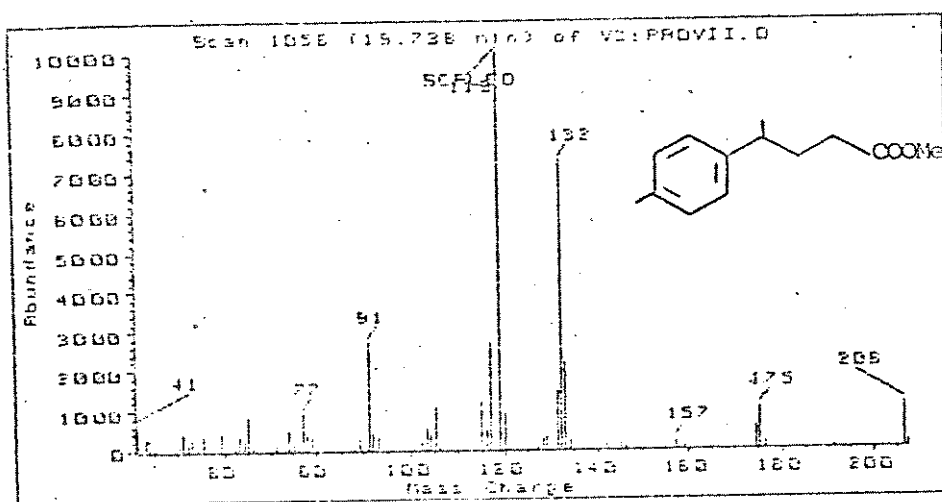
m/e 105



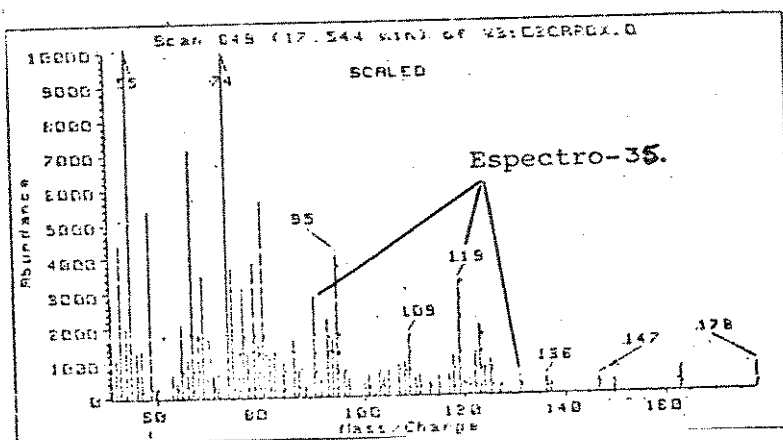
m/e 159

Este fato nos induziu a sintetizar padrões de ácidos carboxílicos que possuam esta estrutura básica como padrões na análise deste extrato de ésteres metílicos de ácidos fortes, como veremos mais adiante.

O padrão por nós sintetizado 36a (espectro 35), foi analisado após metilação por CG-EM nas mesmas condições que o extrato de Qav Bruto (E2-CARBX.D) e notamos que o tempo de retenção do componente que elui na região onde esperávamos encontrá-lo (Espectro-36 - tr = 17,544 min.) é diferente do tempo de retenção do padrão (19,738 min.) embora os seus fragmentos principais estejam presentes em alguns espectros (m/e 132, 119 e 91). Isto sugere que provavelmente sintetizamos um composto que tem o mesmo padrão de fragmentação com um número de átomos de carbono da cadeia lateral um pouco maior (1 carbono).

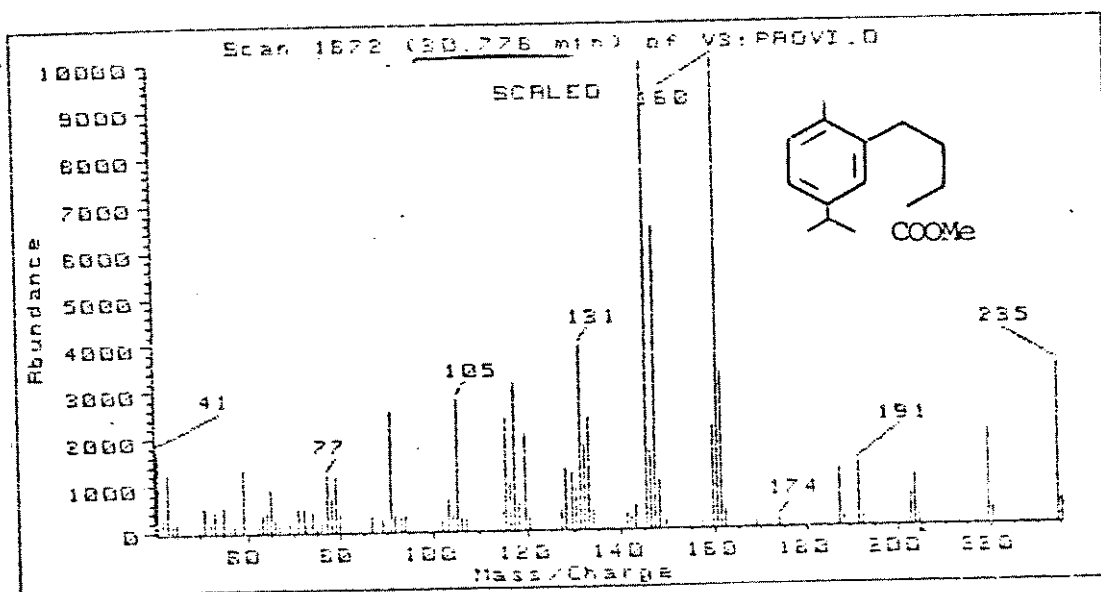


Espectro-35 - e.m. do γ -p-toluilvalerato de metila 36a



Espectro 36 - e.m. do componente de $t_r = 17,544$ min.

O éster metílico padrão 35a (Espectro-37) apresentou um tempo de retenção de 30,776 min., que se encontra fora dos limites observados para os componentes do extrato.

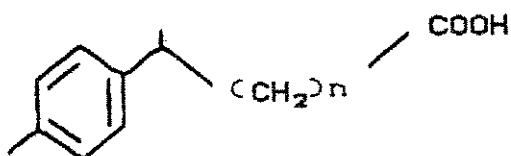


Espectro-37 - e.m. do γ -(5-isopropil,2-metil) fenilbutirato de metila 35a

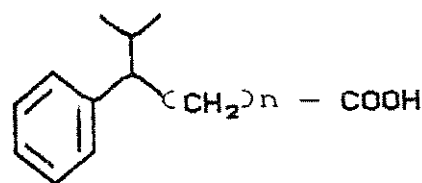
III.1.C - Conclusão:

Da análise da fração de ácidos fracos identificamos através de coinjeção de padrões e de CG-EM, alguns fenóis e sugerimos estruturas para outros, no entanto é necessário maior quantidade de padrões para identificarmos a posição de alguns dos substituintes nestes fenóis.

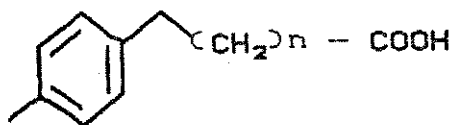
Da análise da fração de ácidos fortes notamos, através de coinjeção de padrão que os ácidos carboxílicos presentes não devem ter cadeia com mais de 10 carbonos (C_{10}). Possivelmente temos uma série de ácidos carboxílicos, onde varia o número de carbonos da cadeia, ácidos carboxílicos aromáticos, cíclicos saturados mononuclear e dinuclear, como os sugeridos abaixo.



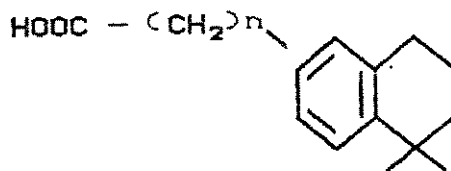
pico base m/e 119



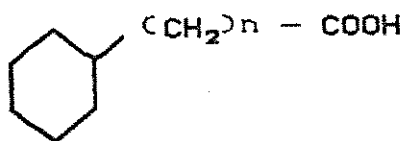
pico base m/e 117



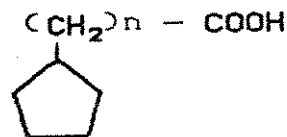
pico base m/e 105



pico base m/e 119



pico base m/e 83

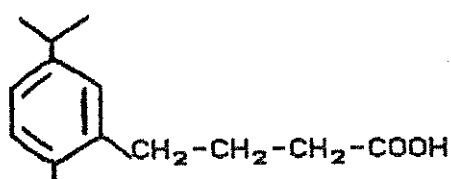
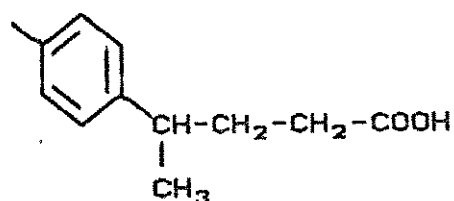
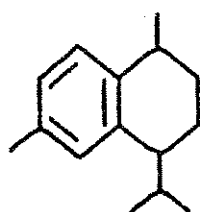
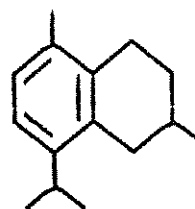


pico base m/e 97

PARTE II

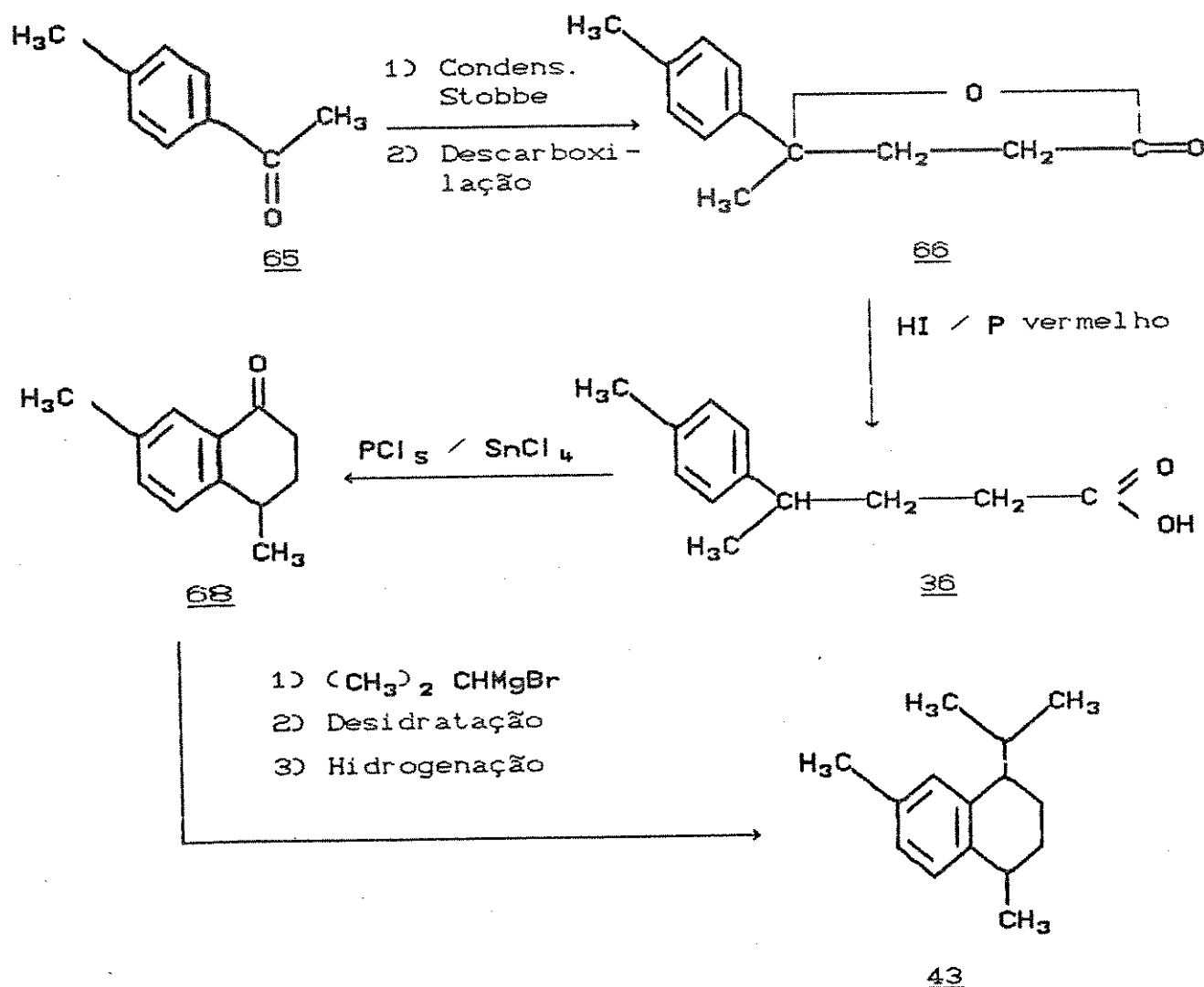
III.2 - SÍNTESES DOS SESQUITERPENOS .

As sínteses dos dois sesquiterpenos (43 e 44) foram escolhidas, devido aos dois ácidos carboxílicos (35 e 36) intermediários das sínteses, poderem ser utilizados como padrões para a fração de ácidos fortes e estes sesquiterpenos, além de servirem de padrões para a fração neutra do Qav, poderão também ser utilizados como biomarcadores no estudo da fração neutra do petróleo.

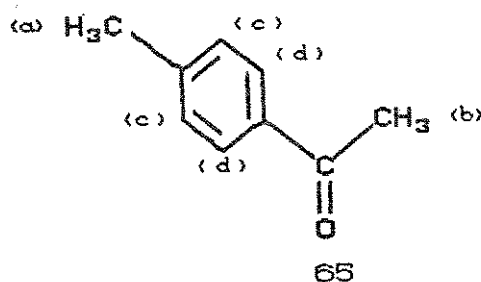
35364344

III.2.A - SÍNTESE DO 4,7 - DIMETIL-1 - ISOPROPIL -
1,2,3,4 - TETRAIDRONAFTALENO 43

A rota de síntese utilizada para a síntese de 43 é mostrada no Esquema-01.



Esquema-01 - Rota de síntese do sesquiterpeno 43

P- METILACETOFENONA 65

A síntese do composto 43 (Equema-01), foi iniciada com a obtenção da p-metilacetofenona 65.

A p-metilacetofenona foi obtida através de uma acetilação de Friedel-Crafts no tolueno com anidrido acético, usando cloreto de alumínio anidro como catalisador [17].

A razão Q (número de moles de AlCl_3 para o número de moles do componente acila) foi de 2,2. Esta razão foi determinada como sendo a ótima quando se utiliza anidrido acético para a reação [18].

A sublimação do AlCl_3 e as condições anidras, tanto dos reagentes como da vidraria, foram requeridas para obtenção de um rendimento de 91% (80% [19] e 86% [20]).

O produto da reação foi caracterizado por r.m.p e i.v. e comparado com os dados da literatura [21 e 22].

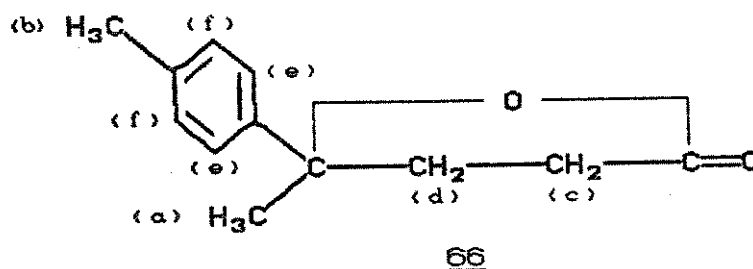
O espectro na região do infravermelho (Espectro - 38) mostra que a frequência de absorção da carbonila na p-metilacetofenona é menor do que a observada para cetonas alifáticas ($\nu = 1.715 \text{ cm}^{-1}$). Isto se deve à deslocalização dos elétrons π do

oxigênio pelo anel benzênico, que reduz o caráter de dupla ligação da carbonila, enfraquecendo-a.

No espectro de ressonância magnética protônica (Espectro-39)podemos observar a absorção em campo mais baixo dos prótons H_b (2,4 ppm) em relação aos de H_a (2,3 ppm) devido ao efeito anisotrópico da carbonila conjugada ao anel.

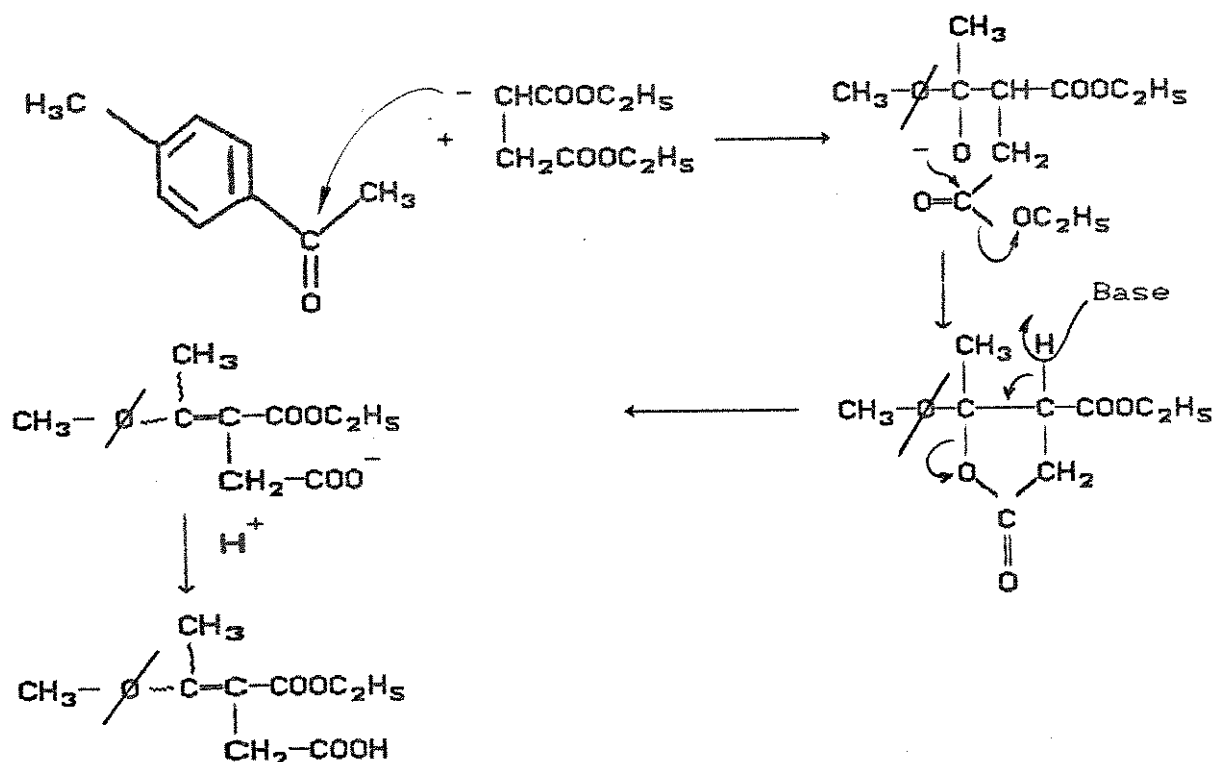
Os prótons do anel do tipo H_d (7,7 ppm) absorvem em campo mais baixo, devido ao efeito induzido orto causado pela deslocização dos elétrons da carbonila. Os prótons H_c ressonam a 7,1 ppm. Ambos os picos estão desdobrados em dubletes com integração 2 e constante de acoplamento de 9 Hz.

γ -p - TOLUIL-γ-VALEROLACTONA 66



Este composto foi obtido através de uma condensação de Stobbe da p- metilacetofenona com succinato de dietila usando t-butóxido de potássio como base forte e t-butanol como solvente, em condições anidras [23].

Esta reação provavelmente se inicia com uma condensação aldólica seguida de formação de uma lactonização intramolecular que, após eliminação catalisada por base, fornece o produto [29].



O produto da reação foi obtido como uma mistura de isômeros, cujas estruturas são mostradas abaixo, com rendimento de 90% [90-94%, ref 30].



Pelo espectro de i.v. observamos uma banda forte e larga na região de 1.720 cm^{-1} , provavelmente devido às carbonilas do ácido e do éster.

Uma das principais utilidades da condensação de Stobbe provém do fato de que o produto desta condensação pode ser descarboxilado [26].

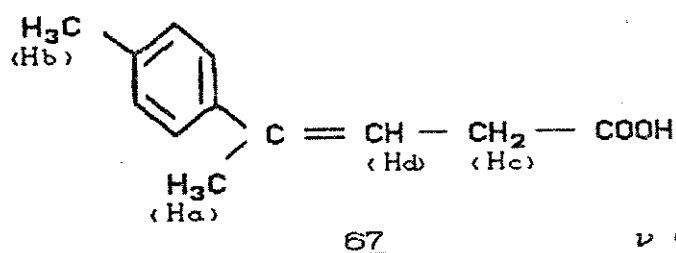
A descarboxilação foi realizada com ácido bromídrico e

ácido acético [23].

O rendimento total, condensação e descarboxilação, foi de 43,7 % . Uma das possíveis causas deste baixo rendimento pode ter sido a formação, além da lactona, do ácido 4 - p- toluil - 3 - pentenóico 67 , parcialmente eliminado com a lavagem com solução alcalina de carbonato de potássio 5 % [27] .

Na análise do espectro na região do infravermelho, (Espectro - 40) observamos duas bandas importantes para caracterização do composto 66. A banda a $\nu = 1.780 \text{ cm}^{-1}$ (deformação axial de $\text{C}=\text{O}$), ocorre a frequências mais altas que em cetonas alifáticas ($\nu = 1.715 \text{ cm}^{-1}$), devido ao aumento da constante de força da ligação carbonila, pela tensão do anel. A outra banda importante é observada em $\nu = 1.200 \text{ cm}^{-1}$ que é razoavelmente intensa na lactona e fraca na p-metilacetofenona.

No Espectro-41 os prótons da metila (H_a - 2,5 ppm) na posição γ em relação ao grupo ácido , encontra-se mais desblindado que os prótons da metila (H_b - 2,3 ppm) ligada ao anel. Os prótons H_e e H_f ressonam em 7,2 ppm e 7,8 ppm e os prótons H_d e H_c ressonam a 3,5 e 2,9 ppm, respectivamente. A análise dos espectros 40 e 41 nos mostrou que o composto 67 não foi totalmente eliminado pelos dados sugeridos a seguir:



$\text{H}_a = 2,2 \text{ ppm}$

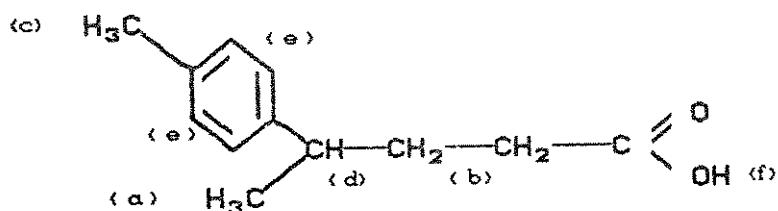
$\text{H}_b = 2,3 \text{ ppm}$

$\text{H}_c = 2,0 \text{ ppm}$

$\text{H}_d = 6,6 \text{ ppm}$

$\nu (\text{O}-\text{C}-\text{O}) = 1.680 \text{ cm}^{-1}$

ÁCIDO γ - p - TOLUILVALÉRICO 36



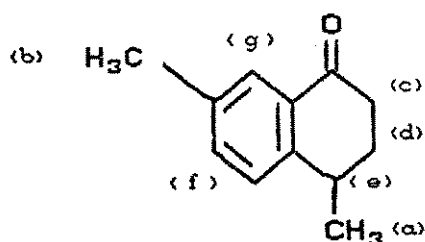
36

A abertura da γ - p - toluil - γ - valerolactona , foi realizada com ácido iodídrico e fósforo vermelho [28]. Por um outro método [23], baseado na preparação do ácido (2-naftil) valérico [29], utilizou-se óxido de cobre-crômio como catalisador, uma pressão de 170 atmosferas de hidrogênio por 2 horas a 200 °C, onde se obteve 90 % de rendimento. Este rendimento de 90 % foi maior do que o obtido por nós (84,4 %), mas seguimos nosso procedimento pelo fato de não se utilizar um catalisador de difícil obtenção e condições como a pressão de 170 atm e a temperatura de 200 °C.

O espectro na região do infravermelho do composto (Espectro-42) isolado apresentou bandas a $\nu = 3300 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ (deformação axial de O-H), $\nu = 1.705 \text{ cm}^{-1}$ (deformação axial de C=O) e em $\nu = 1.415 \text{ cm}^{-1}$ (deformação angular no plano C-O-H), características de ácidos carboxílicos. Pode-se observar a ausência das bandas em $\nu = 1.780 \text{ cm}^{-1}$ e 1.200 cm^{-1} , características da lactona.

A ressonância magnética protônica (Espectro - 43) apresentou um dublete a $\delta = 1,2$ ppm (3 H_a), que absorve em campo mais alto que os prótons em $\delta = 2,3$ ppm (3 H_c), da metila ligada diretamente no anel benzênico. Os prótons aromáticos absorvem na mesma região ($\delta = 7,0$ ppm - H_e), apresentando-se como um singlete. O próton ácido (H_f) se encontra na forma de um pico largo em $\delta = 10,2$ ppm. Os prótons H_b e H_d absorvem na região de 1,8 a 2,3 ppm.

1-CETO - 4,7-DIMETIL - 1,2,3,4 - TETRAIDRONAFTALENO 68



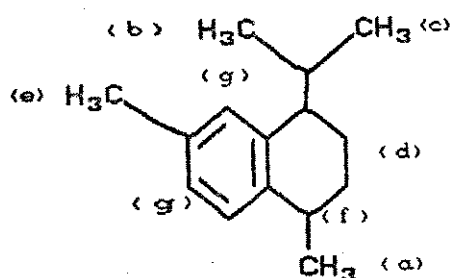
68

Existem vários métodos para se ciclizar o ácido γ -p-toluilvalérico [30]. Na Ref. 23 , o ácido foi ciclizado agitando-o com um excesso de ácido fluorídrico anidro em cadinho de platina. Como o ácido fluorídrico anidro e o cadinho de platina foram muito difíceis de serem obtidos, optamos pelo método do pentacloreto de fósforo com cloreto de estanho IV como catalisador [30] , que além de mais acessíveis no momento, forneceram um melhor rendimento (97 %).

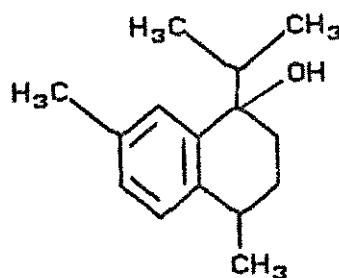
Pelo espectro na região do infravermelho (Espectro-44), podemos observar a presença de uma banda a $\nu = 1.685 \text{ cm}^{-1}$ (deformação axial C=O) de uma cetona conjugada e a ausência da banda a $\nu = 1.700 \text{ cm}^{-1}$ (deformação axial C=O) e a banda a $\nu = 3.300 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ característica do ácido carboxílico.

O indício de que a ciclização realmente ocorreu, pode ser observado no espectro de ressonância magnética protônica (Espectro-45). Os prótons aromáticos absorvem em diferentes regiões, $\delta = 7,1 \text{ ppm}$ ($2\text{H}_f, s$) e $\delta = 7,6 \text{ ppm}$ ($1\text{H}_g, s$). O próton H_g absorve em campo mais baixo por influência da carbonila que se encontra em ressonância com o anel benzênico.

4,7 - DIMETIL - 1 - ISOPROPIL - 1,2,3,4 - TETRAIDRONAFTALENO. 43



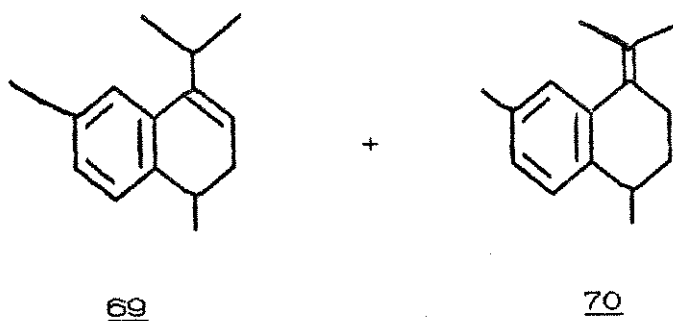
43



43a

A cetona cíclica, através de uma reação de Grignard com brometo de isopropil magnésio, forneceu o 4,7-dimetil-1-hidróxi - 1- isopropil - 1,2,3,4 - tetraidronaftaleno 43 , após 62 horas de reação [32,49]. Este álcool não foi isolado devido a sua

instabilidade em contato com sílica, que impossibilitou-nos de utilizar cromatografia de placas preparativas. No entanto, o espectro na região do infravermelho do produto bruto apresentou uma banda a $\nu = 3.450 \text{ cm}^{-1}$ (deformação axial O-H), característica de álcool. Adição de um cristal de iodo, seguido da ebulição do álcool, promoveu uma desidratação, fornecendo como produto uma mistura de isômeros 69 e 70. Estes isômeros também não foram caracterizados devido a dificuldade na separação dos mesmos por c.c.d.



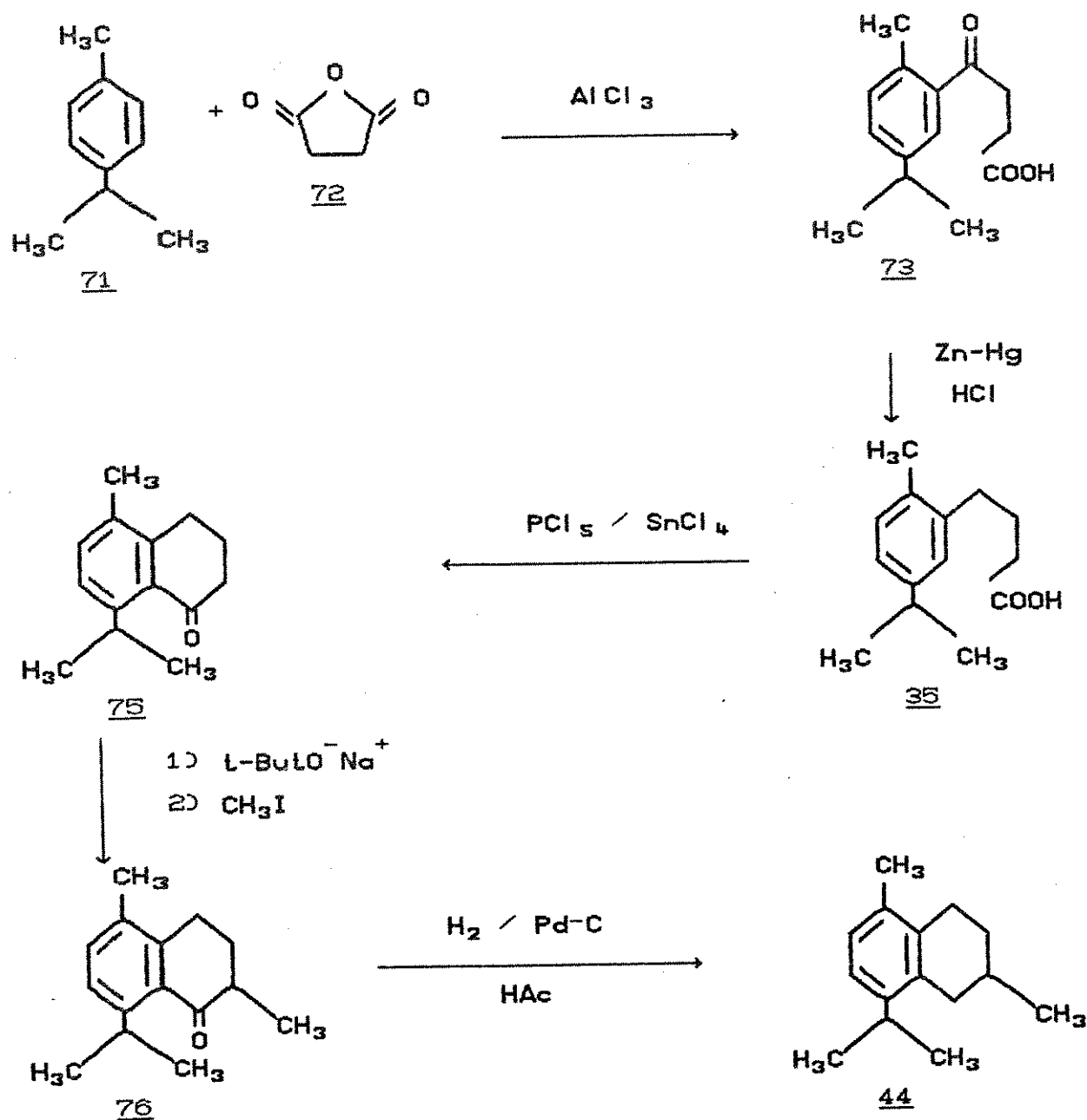
A mistura de isômeros foi separada da cetona que não reagiu por placas preparativas de sílica-gel e, em seguida, reduzida com hidrogênio sob pressão utilizando-se paládio sobre carvão como catalisador.

O espectro na região do infravermelho (Espectro-46), mostra que a síntese do composto 43 se processou pois notamos o desaparecimento da banda do estiramento da carbonila a $\nu = 1.695 \text{ cm}^{-1}$ [34, 35].

O espectro de r.m.p. (Espectro-47)do produto apresentou deslocamentos diferentes para as metilas do grupo isopropila, indicando que estas não se encontram em mesmo ambiente, ou seja, não são equivalentes. A confirmação da estrutura por r.m.p. foi obtida pela análise comparativa com espectro encontrado na literatura [34], deste modo atribuímos para Ha 0,79 ppm ; Hb 1,06 ppm ; Hc 1,25 ppm ; Hd 1,68 ppm ; He 2,28 ppm ; Hf na região de 2,31 - 2,97 ppm e Hg 6,83 ppm. Da mesma maneira confirmamos a obtenção do produto através da espectrometria na região do infravermelho ([34] e [35]). Podemos salientar aqui que a ciclização não foi estereoespecífica. Embora essa molécula possua dois centros assimétricos, temos uma mistura enantiomérica. Na literatura encontramos síntese do composto opticamente ativo [35].

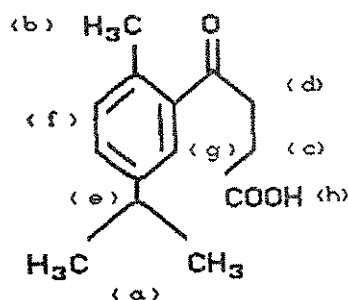
III.2.B - SÍNTESE DO 2,5-DIMETIL-8-ISOPROPIL-1,2,3,4-TETRAIDRONAFTALENO 44.

A rota de síntese utilizada para a obtenção de 44, seguiu o Esquema-02.



Esquema-02 - Rota de síntese do sesquiterpeno 44

ÁCIDO β -C 5-ISOPROPIL-2-METIL) BENZOILPROPIÔNICO 73

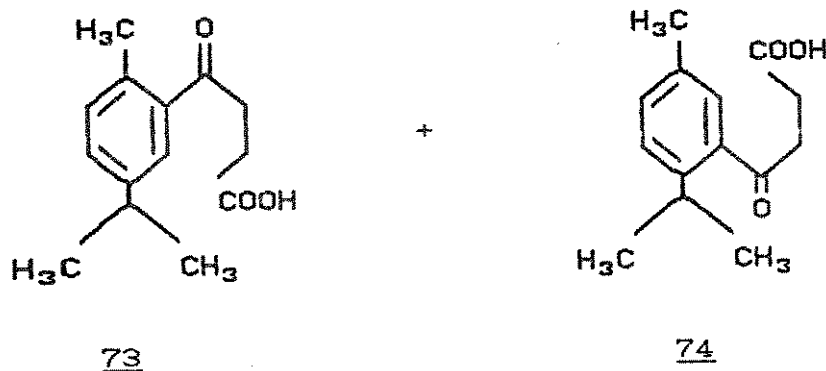


73

Esta síntese iniciou com a reação de Friedel-Crafts entre p-cimeno 71 e anidrido succínico 72 com cloreto de alumínio anidro como catalisador [50], forneceu sempre uma mistura de isômeros (73 e 74) nos diferentes solventes testados (1,1,2,2 tetracloroetano, dissulfeto de carbono, nitroetano e nitrometano), como observamos através de r.m.p. (Espectro - 48) . Na literatura [50] encontramos que a posição do anel aromático em que ocorre a substituição eletrofílica é determinada pelos grupos presentes no anel, podemos predizer através de regras que governam as substituições em sistemas aromáticos. No entanto, outro fator relevante a ser considerado é do impedimento estérico, devido ao anidrido succínico ser relativamente volumoso. No caso da reação com o p-cimeno o rendimento encontrado foi de 70 % [50]. Calculando a proporção dos isômeros que obtivemos experimentalmente, através da análise do Espectro-48 (utilizamos o grupo metila ligado ao anel benzênico), verificamos a proporção de 66 (73) : 34 (74).

Pelo espectro de r.m.p. podemos observar a absorção em campo mais baixo da metila no isômero 73 devido ao substituinte em orto com carbonila conjugada ao anel benzênico.

A obtenção do isômero desejado 73 desta mistura foi conseguida pela cristalização com a mistura de solventes éter etílico / éter de petróleo (5 : 95).

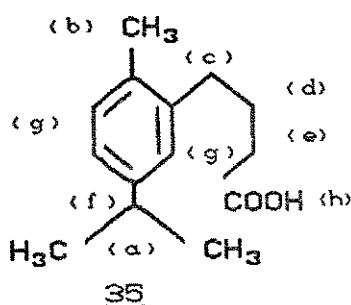


No espectro na região do infravermelho (Espectro-49) podemos observar as bandas de absorção em $\nu = 3.300-2.500 \text{ cm}^{-1}$ (deformação axial, O-H), $\nu = 1.715 \text{ cm}^{-1}$, características de ácidos carboxílicos e em $\nu = 1.700 \text{ cm}^{-1}$ (deformação axial, C=O), resultante da carbonila conjugada com o anel benzênico.

A caracterização por ressonância magnética protônica (Espectro-50) indica a presença de 6 prótons em $\delta = 1,2 \text{ ppm}$ como dublete (H_a), devido as metilas do grupo isopropila, 3 prótons em $\delta = 2,5 \text{ ppm}$ como singlete da metila (H_b), 5 prótons na região de $\delta = 2,6-3,4 \text{ ppm}$ como multiplete dos 4 prótons da cadeia alifática mais o próton terciário do grupo isopropila (H_c , H_d e H_e). O próton aromático, adjacente a posição acilada (H_g),

encontra-se em campo mais baixo ($\delta = 7,6$, s) que os outros dois (H_r, $\delta = 7,2$, d) devido ao efeito anisotrópico mais acentuado da carbonila.

ÁCIDO γ - (5-ISOPROPIL - 2-METIL) FENILBUTÍRICO 35



A redução da carbonila conjugada do ceto-ácido foi obtida através de uma redução de Clemmensen com amálgama de zinco, ácido clorídrico e tolueno [37].

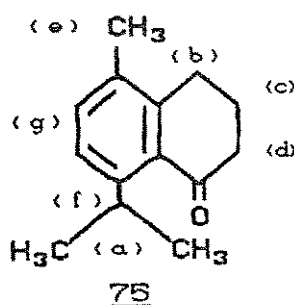
O mecanismo desta reação não é totalmente conhecido, porém algumas tentativas de elucidação foram realizadas [38]. Nakabayashi [39] o propôs baseando-se numa rota sugerida por Brewster [40].

No espectro na região do infravermelho (Espectro-51) observamos a presença das bandas de absorção em $\nu = 3.300-2.500$ cm^{-1} , $\nu = 1.715$ cm^{-1} , características de ácido carboxílico. A redução pode ser confirmada pela ausência da banda de absorção em $\nu = 1.700$ cm^{-1} da carbonila conjugada.

O espectro de ressonância magnética protônica (Espectro- 52) mostra mesma frequência de absorção para os três

prótons aromáticos (H_g), na forma de um singlete e a integração na região de $\delta = 1.8 - 3.0$ ppm (H_d e H_e) acusa um aumento de dois prótons (H_c), passando de 4 para 6 prótons, indicando a substituição do oxigênio da carbonila conjugada por dois hidrogênios, confirmando a redução.

1-CETO - 8-ISOPROPIL - 5-METIL - 1,2,3,4-TETRAIDRONAFTALENO 75



Devido a simplicidade do método, a disponibilidade dos reagentes e ao alto rendimento da ciclização do ácido γ -p-toluilvalérico, na síntese anterior, com pentacloreto de fósforo e tetracloreto de estanho (IV.4.d ,p. 114), optamos por este método para ciclização do ácido γ -(5 - isopropil - 2 - metil) fenilbutírico 35 .

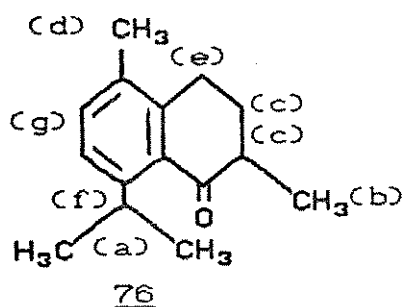
O rendimento bruto de 62,4 % obtido foi muito menor que na ciclização do γ -p-toluilvalérico (97 %). Uma das causas pode ser a presença do grupo isopropila com suas metilas em livre rotação, que dificultaria o fechamento do anel. O cloreto de estanho IV é um agente catalisador mais brando e mais susceptível

a fatores estéricos [41].

Pelo espectro na região do infravermelho (Espectro-53) podemos observar o desaparecimento das bandas de absorção em $\nu = 3.300 - 2.500 \text{ cm}^{-1}$ (deformação axial, O-H) e $\nu = 1.710 \text{ cm}^{-1}$ (deformação axial, C=O), características do ácido carboxílico e surgimento de uma banda em $\nu = 1.680 \text{ cm}^{-1}$ (deformação axial, C=O), devido a carbonila cíclica α, β insaturada [42] .

A ciclização pode ser comprovada pela análise do espectro de ressonância magnética protônica (Espectro-54), que mostra a diminuição de um próton aromático em $\delta = 7,1 \text{ ppm}$.

1-CETO- 2,5-DIMETIL- 8-ISOPROPIL- 1,2,3,4-TETRAIDRONAFTALENO 76



A metilação na posição α à carbonila foi realizada várias vezes com t-butóxido de sódio como base forte em t-butanol como solvente e iodeto de metila, baseado na alquilação de tetralonas [43].

O rendimento da reação foi de apenas 3 %, mas a otimização das condições para se tentar aumentar o rendimento da reação não foi realizada devido a pequena quantidade de cetona pura.

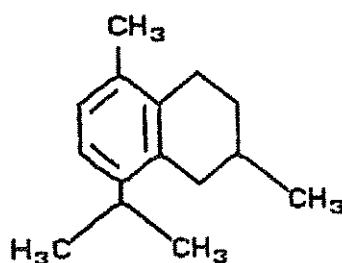
Por cromatografia de camada delgada não foi detectada a presença de nenhum subproduto desta reação.

O espectro na região do infravermelho (Espectro-55), mostra absorção de C-H aromático e alifático, além da absorção devido à carbonila.

Pelo espectro de ressonância magnética protônica (Espectro-56) podemos observar a ocorrência da metilação pelo surgimento de um singlete na região de $\delta = 1,3$ ppm, correspondendo a três prótons (H_b).

O composto teve a sua estrutura confirmada pela comparação dos seus espectros com os da literatura [44,45].

2-5-DIMETIL- 8- ISOPROPIL- 1,2,3,4- TETRAIDRONAFTALENO 44



44

A redução de Clemmensen é um método muito utilizado para redução da carbonila de γ -oxo ácidos [46] e se mostrou muito superior ao método de Wolff-Kishner [47] . Entretanto a hidrogenólise a baixa pressão, usando como catalisador paládio sobre carvão e ácido acético glacial como solvente, é muito melhor

para redução de γ -oxo ácidos do tipo benzoil [47,48]. Foi realizada uma hidrogenólise no produto bruto da reação anterior mas não pudemos detectar o produto pela mínima quantidade obtida e pelo alto grau de impurezas, talvez pelo fato do produto ter sido arrastado na forma de azeótropo com o solvente (ácido acético). A obtenção de uma quantidade maior de produto necessitaria recomeçar a síntese desde o princípio, não havendo tempo hábil para tanto.

CONCLUSÃO:

Através da via sintética de sesquiterpenos obtivemos o biomarcador 4,7- dimetil-1-isopropil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno 43 e não concluímos a síntese do 2,5-dimetil-8-isopropil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno 44 . Acreditamos, no entanto, que o composto 44 possa ser sintetizado metilando o ácido 35 na posição α a carbonila, antes da ciclização. Os compostos 43 e 44 são biomarcadores de suma importância na análise da fração neutra do petróleo, bem como em suas frações leves de destilação.

Os ácidos carboxílicos 35 e 36 , obtidos na síntese dos sesquiterpenos 44 e 43, respectivamente, foram utilizados como padrões da fração de ácidos fortes do Qav. Notamos que o composto 36 pode estar presente e constituir uma série de compostos cujo pico base é m/e 119.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 - INFORMAÇÕES GERAIS

Para as separações cromatográficas realizadas em coluna foi utilizada sílica-gel (60, Merck), nas quantidades adequadas. Os solventes utilizados nas separações cromatográficas foram produtos analiticamente puros. Nas cromatografias de camada delgada, foram utilizadas suspensões de gel de sílica 60 HF_{254 + 366} (Merck) em água destilada, distribuídas numa espessura de 0,25 mm, sobre placas de vidro de 20 x 5 cm , reveladas com lâmpadas ultravioletas (254 e 366 nm) e, posteriormente, com revelador de terpenos à base de anisaldeído ou pirólise com solução de ácido sulfúrico-metanol 1:1. Nas cromatografias preparativas foram utilizadas suspensões de gel de sílica 60 PF_{254 + 366} , distribuídas numa espessura de 1 mm, sobre placas de vidro de 20 x 20 cm e reveladas com lâmpadas ultravioletas (254 e 366 nm).

As reduções catalíticas e hidrogenólises foram realizadas em instrumento da Parr Instrument Company, modelo 3910.

Os espectros de absorvância na região do infravermelho foram registrados em instrumento Perkin-Elmer, modelo 1430, sendo utilizado como referência a banda em 1.601 cm^{-1} de um filme de poliestireno.

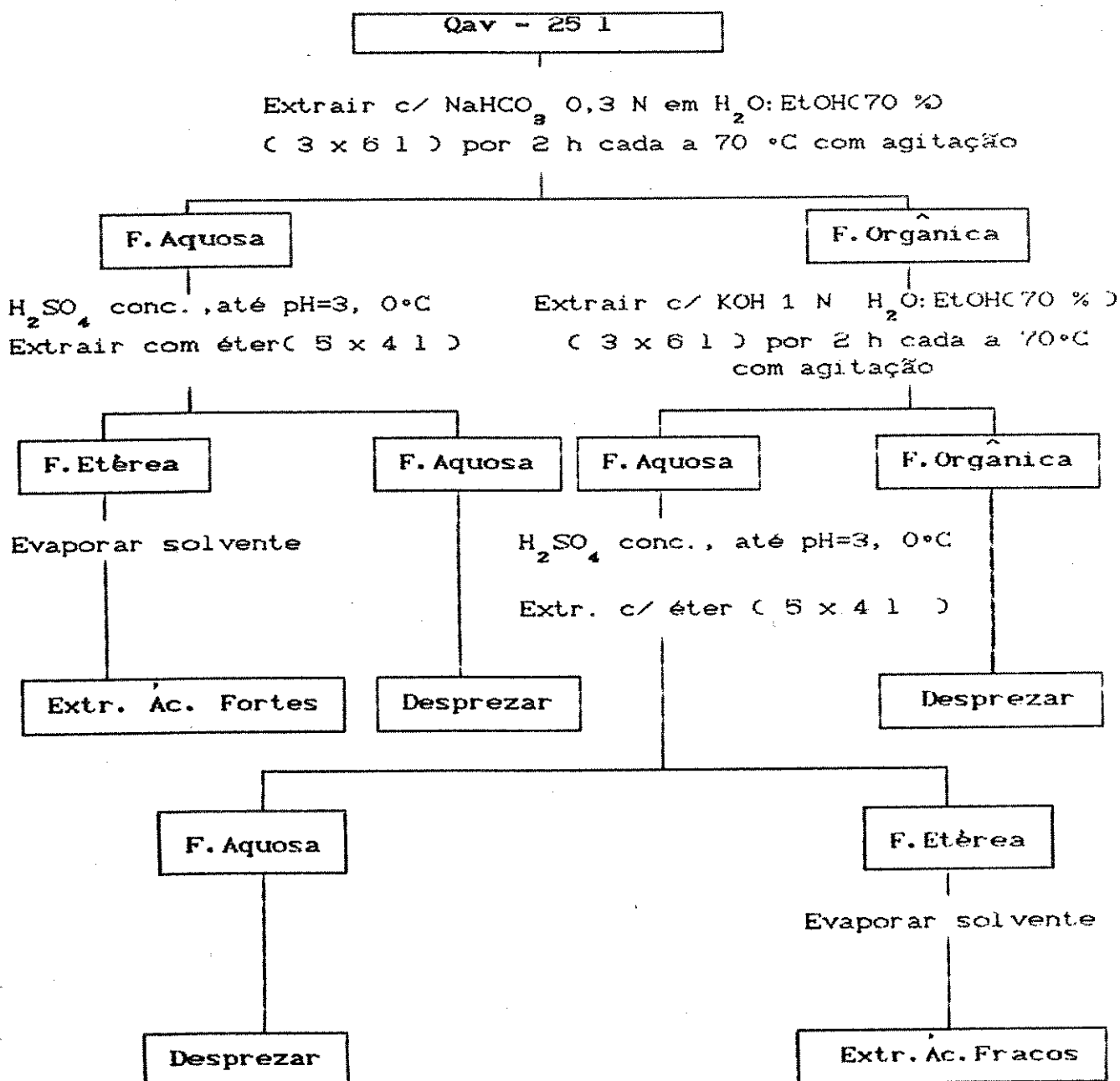
Os espectros de r.m.p. foram obtidos em um espectrômetro Varian, modelo T-60 (60 MHz), ou Brucker, modelo AW-80 (80 MHz), sendo utilizado o tetrametilsilano como referência interna.

Os cromatógrafos a gás utilizados foram ambos da Hewlett-Packard, modelo HP-5890. O cromatógrafo utilizado para se analisar a distribuição dos componentes nas frações obtidas dos extratos ácidos de Qav submetidos à cromatografia em coluna contendo sílica-gel e que foram metiladas, possuía um detector por ionização em chama. A coluna usada foi a HP-17, capilar de sílica fundida ("dega ore "), com 10 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 2,0 μ m de espessura de filme. Esta fase estacionária era constituída de silicone com 50 % de fenil e 50 % de metil com substituintes. Os gases de alimentação do detector foram o hidrogênio e ar sintético, com vazões de 30 e 300 ml/min, respectivamente. A vazão do gás de arraste (hidrogênio) foi de 1,0 ml/min e o "split", ou a proporção de amostra que entrou na coluna em relação ao purgado, foi de 1:10. A injeção das amostras foi da ordem de 0,2 μ l de solução etérea.

Para a análise dos extratos de Qav por CG-EM, utilizou-se acoplado ao cromatógrafo, um detector de massas, modelo HP-5970, com potencial de ionização de 70 eV. A coluna usada foi a HP-5, capilar de sílica fundida com 25 m de comprimento, 0,2 mm de diâmetro interno e 0,33 μ m de espessura de filme, contendo aproximadamente 4.000 pratos teóricos por metro. A fase estacionária era um filme de fase ligada com 5 % de substituintes fenis em metilsilicone. O hidrogênio de alta pureza foi utilizado como gás de arraste, com vazão de 1 ml/min na coluna, sendo a divisão da amostra - " split - ratio " - de 1:100 (coluna:purgado). O arquivo de dados incorporado ao aparelho era da National Bureau Standards Library Revision.

IV.2 - OBTENÇÃO DOS EXTRATOS ÁCIDOS DE QAV.

Os extratos de ácidos fortes e de ácidos fracos do Qav Cabiúnas foram obtidos seguindo o esquema abaixo:



IV.2.a - EXTRATO DE ÁCIDOS FORTES DO QAV CABIÚNAS (E2-CARBX.D)

Colocou-se 25,0 l (20.266 g) de Qav Cabiúnas e 6,0 l de uma solução etanólica de bicarbonato de sódio 0,3 N (70 % de água destilada : 30 % de etanol) num extrator, consistindo basicamente de um reator com aquecimento elétrico e agitação mecânica, com capacidade para 50 litros, aquecendo até 70 °C e deixando em contato por duas horas sob agitação. Após separação das fases, reservou-se a fase aquosa. Repetiu-se mais duas vezes este procedimento, juntando-se as fases aquosas. Esta fase aquosa foi resfriada em banho de gelo, acidificada com ácido sulfúrico concentrado até pH = 3 e extraída com 5 porções de 4,0 l de éter etílico. O solvente orgânico foi removido fornecendo 13,28 g (0,066 %) de extrato.

IV.2.b - EXTRATO DE ÁCIDOS FRACOS DO QAV CABIÚNAS (E1-KOHX.D)

Ao Qav extraído com solução etanólica de bicarbonato, adicionou-se 6,0 l de uma solução etanólica de hidróxido de potássio 1,0 N (70 % de água destilada : 30 % de etanol), aquecendo-se a 70 °C e deixando-se extrair por duas horas sob agitação mecânica. Após separação das fases, reservou-se a fase aquosa. Repetiu-se mais duas vezes este procedimento. As fases aquosas reunidas foram resfriadas em banho de gelo, acidificada com ácido sulfúrico concentrado até pH = 3 e extraída com 5 porções de 4,0 l de éter etílico. O solvente orgânico foi removido fornecendo 8,56 g (0,042 %) de extrato.

IV.2.c - EXTRATO DE ÁCIDOS FORTES DO QAV BASHA. (E2BCARBX.D)

O procedimento para obtenção do extrato de Qav Basha foi exatamente idêntico àquele utilizado para o Qav Cabiúnas. Apenas a quantidade de Qav extraído foi menor, 4.864 g .Obteve-se 0,27 g (0,006 %) de extrato.(Esquema-03)

IV.2.d - EXTRATO DE ÁCIDOS FRACOS DO QAV BASHA. (E1BKOHX.D)

Seguindo o procedimento idêntico àquele utilizado para o Qav Cabiúnas, a massa do extrato obtida foi de 1,17 g (0,024 %) (Esquema-03).

IV.3 - FRACIONAMENTO CROMATOGRAFICO DE EXTRATOS ÁCIDOS DE QAV

Os extratos de ácidos fracos do Qav Cabiúnas e Basha foram cromatografados em coluna de sílica-gel e as frações obtidas (Tabelas 08 e 09, respectivamente) foram metiladas e a seguir submetidas à análise por CG-EM (HP-5890/HP-5970).

Os extratos brutos de ácidos fracos dos Qavs Cabiúnas e Basha foram também analisados por CG - EM sem derivatização com diazometano.

Todos os extratos foram filtrados em coluna contendo sílica-gel 60, antes de serem analisados.

Extrato de Ácidos Fracos do Qav Cabiúnas (E1-KOHX.D)

Massa do Extrato Bruto: 3,017 g

Solvente: Hexano e Acetato de Etila (gradiente de 2,5 a 10%)

Coluna: ϕ = 1,8 cm, h = 20 cm.

Fase Estacionária: Sílica-Gel 60.

Fração	Massa (g)	Nome
01	0,2004	
02	0,1461	
03	0,1004	E1-F03.D
04	0,1750	E1-F04.D
05	0,1102	
06	0,0565	
07	0,0324	
08	0,0706	
09	0,0364	
10	0,0187	

Tabela-08 - Fracionamento do Extrato de Ácidos Fracos do Qav Cabiúnas.

Extrato de Ácidos Fracos do Qav Basha (E1BKOHX.D)

Massa do Extrato Bruto: 2,2 g

Solvente: hexano e acetato de etila (gradiente de 2,5 a 10%)

Coluna: ϕ = 1,8 cm, L = 20 cm.

Fase Estacionária: Sílica-Gel 60.

Fração	Massa (g)	Nome
01	0,0027	
02	0,0003	
03	0,0001	
04	0,0001	
05	0,7030	E1B-05.D
06	0,2267	E1B-06.D
07	0,0169	
08	0,0213	
09	0,0232	
10	0,0223	
11	0,0062	
12	0,3671	
13	0,0065	
14	0,0013	

Tabela-09 - Fracionamento do Extrato de Ácidos Fracos do Qav Basha

Como pode ser observado, as quantidades de extratos colocados inicialmente para eluição nas colunas cromatográficas não coincidem com o total das frações eluídas. Este fato se deve a grande quantidade de produtos polimerizados contidos nos extratos.

O estudo prévio para determinação das condições a serem utilizadas no aparelho, tais como programação de temperatura, vazão dos gases de arraste, diluição das amostras, etc., foram realizadas no cromatógrafo à gás acoplado a um detector por

ionização em chama (CG-DIC). As análises, propriamente ditas, foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM).

A programação de temperatura que mostrou proporcionar a melhor resolução para análise dos nossos extratos por CG-EM foi a seguinte:

E1 -KOHX.D, E1BKOHX.D e PADRÕES FENÓLICOS.

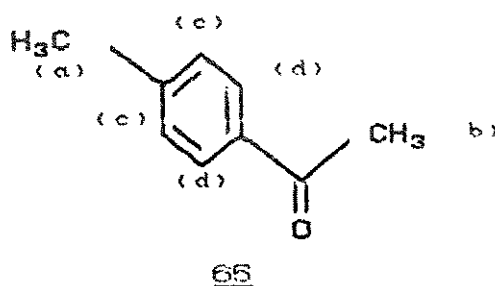
Temperatura Inicial, 100 °C; Tempo Inicial, 2 min.;
Velocidade de Aquecimento, 2 °C/min.; Temperatura Final, 150 °C ;
Tempo Final, 5 min..

E2-CARBX.D, E2BCARBX.D E ÉSTERES PADRÕES

Temperatura Inicial, 80 °C ; Tempo Inicial, 3 min ;
Velocidade Aquecimento, 3 °C / min ; Temperatura Final, 270 °C e
Tempo Final, 10 min .

E1-F03.D, E1-F04.D, E1B-F05.D e E1B-F06.D

Temperatura Inicial, 80 °C; Tempo Inicial, 2 min ;
Velocidade Aquecimento, 15 °C/min ; Temperatura Final, 140 °C ;
Tempo Final, 0 min ; Velocidade Aquecimento, 3 °C/min ;
Temperatura Final, 180°C; ; Tempo Final, 0 min ; Velocidade
Aquecimento, 60 °C/min ; Temperatura Final, 270 °C; Tempo Final,
10 min .

IV.4 - SÍNTESE DOS SESQUITERPENOSIV.4.a - PREPARAÇÃO DA P - METILACETOFENONA (65) [17]

Adaptou-se num balão de 250 ml de duas bocas, um funil de adição e um condensador de refluxo contendo um dispositivo para absorção de gás. Adicionou-se 37,5 g (28,1 mmoles) de cloreto de alumínio anidro e em pó, recém sublimado, 60 g (70 ml, 651,2 mmoles) de tolueno anidro e 13 g (12 ml, 127,3 mmoles) de anidrido acético bidestilado. Adicionou-se lentamente o anidrido, pois a reação foi bastante exotérmica. Após a adição total dos reagentes, deixou-se em banho-maria por 30 min. até cessar a evolução de ácido clorídrico gasoso. O produto resfriado foi vertido num béquer contendo 70 g de gelo e 70 ml de ácido clorídrico concentrado, agitando-se até a dissolução total do sal de alumínio. A mistura foi transferida para um funil de separação contendo 15 ml de éter etílico. Após separação da fase orgânica, a fase aquosa foi extraída com 20 ml (2x) de éter etílico. As fases orgânicas reunidas foram extraídas com 3 porções de uma solução de hidróxido de sódio 10 % e depois com água destilada. A fase orgânica separada foi secada com sulfato de sódio anidro. O

solvente foi evaporado e o produto submetido a uma destilação à pressão reduzida, utilizando-se uma coluna de fracionamento curta, fornecendo 13,63 g (80 %) de p - metilacetofenona a 93-94°C a 7mmHg.

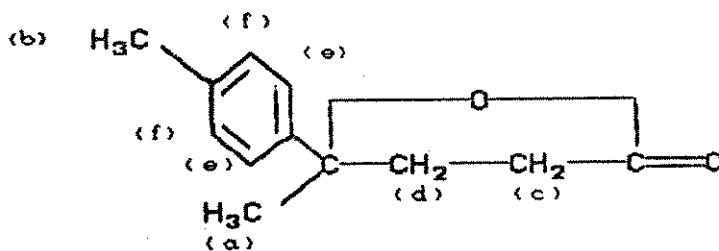
i. ν , $\nu_{\text{máx}}$ ^{filme} (cm^{-1}): (Espectro-38) [22]

ν = 3.340 (harmônica, C=O), ν = 3.060, 3.030 e 3.000 (deformação axial, C-H aromát.), ν = 2.920 (deformação axial, C-H alif.), ν = 1.680 (deformação axial, C=O), ν = 1.605, 1.430 e 1.405 (deformação axial no anel, C=C).

r.m.p. , (ppm): CCl_4/TMS (Espectro-39) [22]

δ = 2,3 (3 H_a , s), δ = 2,4 (3 H_b , s), δ = 7,1 (2 H_c , d), δ = 7,7 (2 H_d , d).

IV.4.b - PREPARAÇÃO DA γ -P-TOLUIL- γ -VALEROLACTONA (66) [23]



A uma solução de 1,6 g (48,4 mmoles) de potássio metálico em 37 ml de t-butanol, foi adicionado 9,7 g (55,7 mmoles) de succinato de dietila 5 g (37,3 mmoles) de p - metil-acetofenona. Uma porção adicional de 10 ml de t-butanol foi usado para auxiliar na transferência. A mistura foi levada a refluxo por 45 minutos sob atmosfera de nitrogênio , a solução alaranjada resultante resfriada à temperatura ambiente e acidificada com ácido clorídrico diluído. Após remoção do álcool, o óleo residual diluído com 25 ml de éter etílico, foi lavado com uma solução de hidróxido de potássio 3 %, seguida de solução saturada de cloreto de sódio e secada com sulfato de sódio anidro. A evaporação do éter forneceu 11,75 g (90 %) de semi-éster bruto como produto.

Uma solução de 10 g (38,2 mmoles) do semi-éster, em 40 ml de ácido acético glacial, 30 ml de ácido bromídrico 48 % e 9 ml de água destilada foi refluxada por 3 horas, quando então a evolução de gás tornou-se bastante lenta. O solvente ácido foi removido por destilação à pressão reduzida e o óleo residual, diluído em 25 ml de éter etílico, foi lavado com uma solução de carbonato de potássio 50%, seguida de uma solução saturada de cloreto de sódio e secada com sulfato de sódio anidro. A evaporação do solvente resultou em 6,04 gramas de um óleo amarelado, que após destilação à pressão reduzida forneceu 5,80 g (82 %) de lactona.

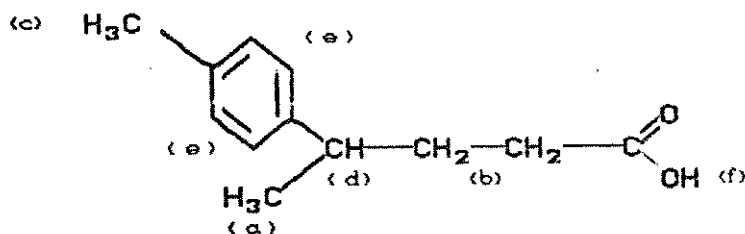
i ν , $\nu_{\text{máx}}^{\text{filme}}$, (cm^{-1}): (Espectro-40)

$\nu = 2.990$ (deformação axial, C-H aromát.), $\nu = 1.780$ (deformação axial, C=O), $\nu = 1.600$ (deformação axial no anel, C $\cdots$ C), $\nu = 1.210$ (deformação angular, C-C(=O)-O), $\nu = 1.200$ (O $\cdots$ C $\cdots$ O).

r.m.p., (ppm): CCl_4/TMS (Espectro-41)

$\delta = 2,5$ (3 H_a , s), $\delta = 2,3$ (3 H_b , s), $\delta = 3,5$ (2 H_c),
 $\delta = 2,9$ (2 H_d), $\delta = 7,2$ (2 H_f , d) e $\delta = 7,8$ (2 H_e , d).

IV.4.c - PREPARAÇÃO DO ÁCIDO γ - P - TOLUILVALÉRICO (36) [28]



36

Uma mistura de 5,5 g (28,9 mmoles) da lactona, 33 ml de ácido iodídrico e 4,4 g de fósforo vermelho purificado foi refluxada por 5 horas e, em seguida, resfriada à temperatura ambiente. Após adição de 20 ml de água destilada, a mistura foi filtrada e o filtrado extraído com 3 porções de éter etílico. A fase etérea foi lavada com água destilada até pH neutro.

Extraíu-se então com solução de hidróxido de potássio 5 % . O extrato foi acidificado com ácido clorídrico diluído e extraído com éter etílico. Após secagem com sulfato de sódio anidro e remoção do solvente, obtivemos 4,65 g (84 %) de produto bruto que, destilado à pressão reduzida (115 °C / 2 mmHg), forneceu 1,75 g (32 %) de ácido γ -p-toluilvalérico.

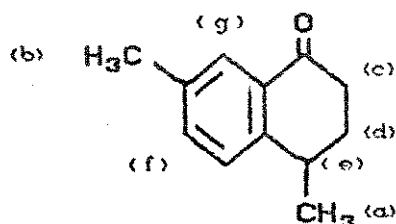
i.v. , $\nu_{\text{máx}}^{\text{filme}}$ (cm^{-1}): (Espectro-42)

ν = 3.300-2.500 (deformação axial, O-H), ν = 2.970, 2.930 e 2.870 (deformação axial, C-H alif.), ν = 1.720 (deformação axial, C=O), ν = 1.415 (deformação axial no plano, O-H), ν = 1.285 (deformação axial de dímero, C-O), ν = 935 (deformação angular fora do plano, O-H).

r.m.p. , (ppm): CCl_4/TMS (Espectro-43)

δ = 1,2 (3 H_a , d), δ = 2,0 (4 H_b , m), δ = 2,3 (3 H_c , s), δ = 2,7 (1 H_d , m), δ = 7,0 (4 H_e , s), δ = 10,2 (1 H_f , pico largo).

IV.4.d - PREPARAÇÃO DO 1-CEIO- 4-7-DIMETIL-1,2,3,4-TETRAIDRO-
NAFTALENO (68) [30]



68

Adicionou-se 1,7 g (8,2 moles) de pentacloreto de fósforo anidro, em pequenas porções, a uma mistura de 1,5 g (7,8 mmoles) de ácido γ -p-toluilvalérico em 10 ml de benzeno anidro, resfriado em banho de gelo e água. O frasco foi protegido da umidade por um tubo com cloreto de cálcio, somente retirado para a adição dos reagentes. Durante a reação houve liberação de ácido clorídrico gasoso e calor. Após 1 hora de reação à temperatura ambiente, a mistura foi aquecida em banho-maria por 5 minutos de modo a completar a reação e depois resfriada em banho de gelo e sal. Neste ponto foi adicionada, de uma só vez, uma solução de 1,8 ml de cloreto de estanho IV em 2 ml de benzeno anidro, sob agitação magnética, deixando-se reagir por 15 minutos. A mistura reacional, resfriada em banho de gelo e sal, foi hidrolizada pela adição de gelo, seguida de 6 ml de ácido clorídrico concentrado. A fase orgânica foi separada e lavada com algumas porções de ácido clorídrico 5 %, água destilada, hidróxido de sódio 5 % e, novamente água. A remoção do solvente, forneceu 1,32 g (97 %) de produto bruto.

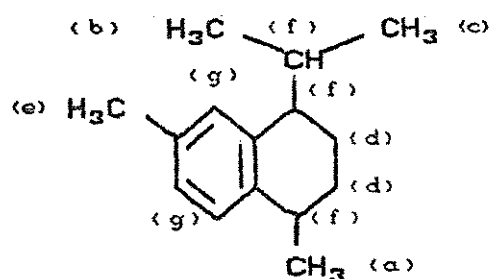
i.v., $\nu_{\text{máx}}^{\text{filme}}$ (cm^{-1}): (Espectro-44)

$\nu = 2.960, 2.930$ e 2.870 (deformação axial, C-H alif.),
 $\nu = 1.685$ (deformação axial, C=O), $\nu = 1.610$ (deformação axial,
 C=C aromático).

r.m.p. , (ppm): CCl_4/TMS (Espectro-45)

$\delta = 1,4$ (3 H_a , d), $\delta = 2,3$ (3 H_b , s), $\delta = 1,6-3,2$
 (2 H_c , 2 H_d , 1 H_e , m), $\delta = 7,1$ (2 H_f , s), $\delta = 7,6$ (1 H_g , s).

IV.4.e - PREPARAÇÃO DO 4,7-DIMETIL-1-ISOPROPIL-1,2,3,4-TE -
TRAIDRONAFTALENO. 43 (CALAMENANO) [32,49]



43

Adicionou-se lentamente através de um funil equalizador,
 1 g (5,7 mmoles) da cetona (preparada na etapa anterior)
 diluída em éter etílico anidro, ao brometo de isopropilmagnésio
 (de 3,74 g de brometo de isopropila com 0,75 g de lascas de

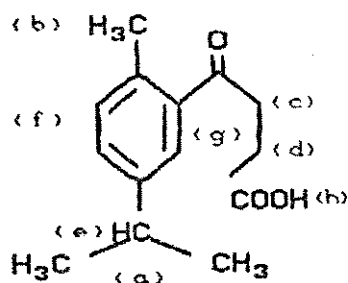
magnésio em 40 ml de éter etílico anidro [32]), resfriado em banho de gelo. A temperatura durante a adição foi mantida a 0 °C . A mistura foi agitada a 0 °C por 14 horas, refluxada por 12 horas e finalmente deixada reagindo à temperatura ambiente sob agitação magnética por 36 horas. A mistura reacional foi resfriada em banho de gelo e tratada com solução saturada de cloreto de amônio. Removeu-se o solvente da fase orgânica secada com sulfato de sódio anidro, obtendo 0,96 g (76,8 %) de um óleo levemente amarelado. O produto de reação apresentou as seguintes bandas de absorção na região do infravermelho (em cm^{-1}): $\nu = 3.450$ (deformação axial, O-H), $\nu = 2.980, 2.930$ e 2.880 (deformação axial, C-H alif.), $\nu = 1.615$ (deformação axial no anel aromát., $\text{C}=\text{C}$).

Adicionou-se um cristal de iodo a 0,80 g (3,6 mmoles) do óleo, aquecendo-se até a ebulição. A mistura, resfriada à temperatura ambiente, foi dissolvida em hexano destilado e adsorvida numa coluna de alumina ativada. O material foi, então, eluído com porções de hexano, hexano-tolueno e tolueno-éter etílico. Dessa maneira foi isolada primeiramente, 0,42 g de um composto incolor, seguida de 0,21 g de cetona que não reagiu. O composto incolor foi purificado por placas preparativas de sílica-gel . Adicionou-se a 0,29 g deste composto purificado e diluído em álcool etílico absoluto, 50 mg de paládio sobre carvão e submeteu-se a uma hidrogenação por 24 horas a 3 atm (45 psi) de pressão de hidrogênio e temperatura ambiente [49]. Após a filtração e remoção do solvente, obteve-se 0,25 g (86 %) de produto.

r.m.p. , (ppm): CCl_4/TMS (Espectro-47)

$\delta = 0,79$ (3 H_a , d), $\delta = 1,06$ (3 H_b , d), $\delta = 1,25$ (3 H_c , d), $\delta = 1,68$ (4 H_d , pico largo), $\delta = 2,28$ (3 H_e , s), $\delta = 2,31-2,97$ (3 H_f , m), $\delta = 6,83$ (3 H_g , s).

IV.4.f - PREPARAÇÃO DO ÁCIDO β - (S-ISOPROPIL- 2-METIL) BEN-
ZOILPROPIÔNICO (73) [50]



73

Uma mistura de 10 g (74,5 mmoles) de p-cimeno, 7,5 g (74,5 mmoles) de anidrido succínico e 50 ml de 1,1,2,2-tetraclo-roetano bidestilado, foi resfriada em banho de gelo e sal, adicionando-se em seguida, muito lentamente, 20 g de cloreto de

alumínio anidro (recém-sublimado). Um tubo secante contendo cloreto de cálcio foi usado para proteger o sistema da umidade. Deixou-se reagir por 2 horas à temperatura ambiente. A mistura reacional foi resfriada em banho de gelo e sal e vertida num béquer contendo 200 g de gelo e 80 ml de ácido clorídrico concentrado, agitando-se até a dissolução do sólido precipitado. Após adição de 300 ml de éter etílico, a fase orgânica foi lavada com água destilada e secada com sulfato de sódio anidro. A remoção do solvente forneceu 15,8 g (86,4 %) de produto. Este produto bruto, que consistia numa mistura de isômeros, foi submetido a uma cristalização em éter de petróleo-éter etílico, separando-se 8,50 gramas (47 %) do isômero desejado.

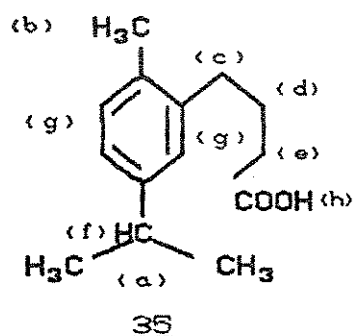
i.v. , $\nu_{\text{máx}}^{\text{filme}}$ (cm^{-1}): nujol (Espectro-49)

$\nu = 3.300-2.500$ (deformação axial, O-H), $\nu = 2.970, 2.930$ e 2.860 (deformação axial, C-H alif.), $\nu = 1.715$ (deformação axial, (HO)C=O), $\nu = 1.700$ (deformação axial, C=O), $\nu = 1.405$ (deformação angular no plano, C-O-H), $\nu = 920$ (deformação angular fora do plano, O-H).

r.m.p. , (ppm): (CDCl_3/TMS) (Espectro-50)

$\delta = 1,3$ (6 H_a , d), $\delta = 2,5$ (3 H_b , s), $\delta = 2,6 - 3,4$ (2 H_c , 2 H_d , 1 H_e , m), $\delta = 7,2$ (2 H_f , d), $\delta = 7,6$ (1 H_g , s).

IV.4.g - PREPARAÇÃO DO ÁCIDO γ -C 5-ISOPROPIL-2-METIL) FENILBUTI-
RICO (35) [37]



Um amálgama de zinco, obtido agitando-se por 5 minutos uma mistura de 20,7 g de zinco em pó, 2,1 g de cloreto de mercúrio, 30 ml de água destilada e 1,2 ml de ácido clorídrico concentrado e descartando o líquido sobrenadante, foi adicionado a uma mistura de 12 ml de água destilada, 30 ml de ácido clorídrico concentrado, 17 ml de tolueno e 8,41 gramas (35,9 mmoles) do ácido preparado na etapa anterior, e levada a refluxo por 24 horas, colocando-se porções de 8,5 ml de ácido clorídrico concentrado, de 6 em 6 horas, durante o período de refluxo. Após resfriamento à temperatura ambiente, a fase orgânica foi separada e a fase aquosa foi extraída com éter etílico. As duas fases orgânicas foram reunidas, lavadas com água destilada e secada com sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido, obtendo-se 7,52 gramas (95,2 %) de produto.

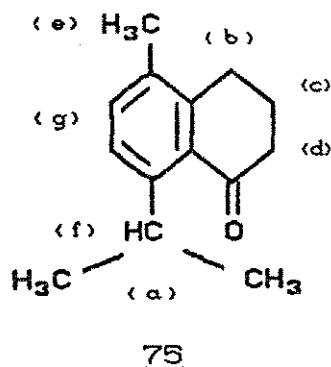
i.v. , $\nu_{\text{máx}}^{\text{filme}}$ (cm^{-1}): (Espectro-51)

ν = 3.300-2.500 (deformação axial, OH), ν = 2.960, 2.940 e 2.880 (deformação axial, C-H alif.), ν = 1.710 (deformação axial, C=O), ν = 1.415 (deformação angular no plano, O-H), ν = 1.280 (deformação axial de dímero, C-O).

r.m.p. , (ppm): CCl_4/TMS (Espectro-52)

δ = 1,2 (6 H_a , d), δ = 2,2 (3 H_b , s), δ = 1,8 - 3,0 (2 H_c , 2 H_d , 2 H_e , 1 H_f , m), δ = 6,8 (3 H_g , s) e δ = 10,7 (1 H_h , pico largo).

IV.4.h - PREPARAÇÃO DO 1-CETO- 8-ISOPROPIL- 5-METIL- 1,2,3,4-TE -
TRAIDRONAFTALENO. (75) [30]



Esta ciclização foi realizada de maneira análoga a obtenção do 1-ceto - 4,7 - dimetil - 1,2,3,4 - tetraidronaftaleno (IV.4.d), utilizando-se 3,30 g (15,6 mmoles) de pentacloreto de fósforo, 3,29 g (15,6 mmoles) de ácido γ -(5-isopropil-

2-metil) fenilbutírico, 20 ml de benzeno anidro, 3,3 ml (31,2 mmoles) de cloreto de estanho IV em 3,5 ml de benzeno anidro e 12 ml de ácido clorídrico. Obtivemos 1,89 g (62,4 %) de produto, que após purificação em coluna de sílica-gel, forneceu 0,92 g de cetona (30 %).

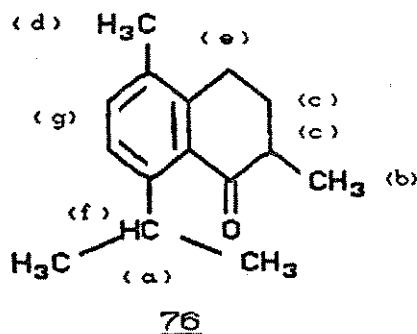
i.v. , $\nu_{\text{filme}}^{\text{máx}}$ (cm^{-1}): (Espectro-53)

$\nu = 3.010$ (deformação axial, C-H aromát.), $\nu = 2.970$, 2.950 e 2.870 (deformação axial, C-H alif.), $\nu = 1.680$ (deformação axial, C=O), $\nu = 1.575$, 1.470 e 1.460 (deformação axial no anel aromát., C=C).

r.m.p. , (ppm): CCl_4/TMS (Espectro-54)

$\delta = 1,2$ (6 H_a , d), $\delta = 1,8-3,0$ (2 H_b , 2 H_c , 2 H_d , m), $\delta = 2,2$ (3 H_e , s), $\delta = 4,0$ (1 H_f , m), $\delta = 7,1$ (2 H_g , s).

IV.4.1 - PREPARAÇÃO DO 1-CETO- 2,5-DIMETIL- 8-ISOPROPIL- 1,2,3,4-TETRAIDRONAFTALENO. (76) [43]



A uma solução de t-butóxido de sódio (de 58 mg de sódio metálico e 5 ml de álcool t-butílico), adicionou-se 300 mg (1,5 mmoles) da cetona preparada na etapa anterior. A mistura foi

levada a refluxo por 1 hora e resfriada à temperatura ambiente em seguida. Adicionou-se então, 142 mg de (1,7 mmoles) de iodeto de metila e deixando em refluxo brando por 4 horas. O t-butanol foi destilado e o resíduo tratado com água e éter etílico, foi secado com sulfato de sódio anidro. Remoção do solvente forneceu 140 mg de produto, que foi purificado por placas preparativas de sílica-gel.

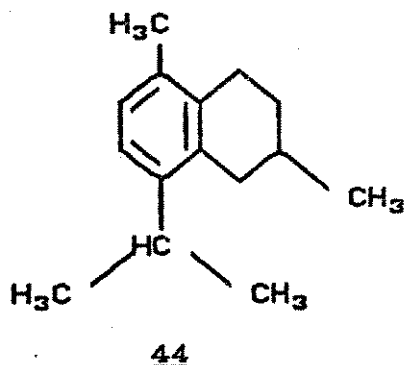
i.v. , ν ^{filme} _{máx} (cm^{-1}): (Espectro-55)

ν = 2.970, 2.930 e 2.870 (deformação axial, C-H alif.),
 ν = 1.670 (deformação axial, C=O), ν = 1.580 e 1.460 (deforma -
 ção axial no anel aromát., C=C).

r.m.p. , (ppm): CCl_4/TMS (Espectro-56)

δ = 1,2 (6 H_a , d), δ = 1,3 (3 H_b , s), δ = 1,5 - 2,7
 (3 H_c , m), δ = 2,2 (3 H_d , s), δ = 2,8 (2 H_e , t), δ = 3,9
 (1 H_f , m), δ = 7,1 (2 H_g , s).

IV.4.j - PREPARAÇÃO DO 2,5- DIMETIL- 8- ISOPROPIL- 1,2,3,4 - TE -
TRAIDRONAFTALENO. (44) [47,48]



Diluiu-se 10 mg (46×10^{-3} mmoles) de 1-ceto, 2,5-dimetil-8 isopropil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno com 10 ml de ácido acético glacial, adicionando 5 mg de paládio sobre carvão 10% como catalisador e deixando reagir por 12 horas sob 3 atm (45 psi) de pressão de hidrogênio e agitação. Após filtração, o solvente foi removido, obtendo-se 8 mg (80 %) de produto bruto impuro.

IV.4.1 - REAÇÃO COM DIAZOMETANO [51]

Dissolveu-se cerca de 1 g de extrato ácidos fortes em éter etílico anidro, resfriando com banho de gelo. Adicionou-se gota a gota a solução etérea de diazometano até cessar o despreendimento de gás e a solução adquirisse uma cor amarelo-pálida. Esta solução foi mantida no banho de gelo durante a noite. A metilação foi confirmada através de c.c.d. . O extrato metilado foi filtrado em coluna com sílica-gel.

Este mesmo procedimento foi seguido para metilação dos extratos de ácidos fracos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - Treibs, A.; Angew.Chem., 49, 682, (1.936).

2 - a) Seifert, W.K. ; " CARBOXYLIC ACIDS IN PETROLEUM AND SEDIMENTS "; FORTSCHRITTE DER CHEMIE ORGANISCHER NATURSTOFFE - PROGRESS IN THE CHEMISTRY OF ORGANIC NATURAL PRODUCTS"; Ed. Springer - Verlag, New York, Vol. 32, p. 2, (1.975).

b) p. 5.

3 - Philp, R.P.; " FOSSIL FUEL BIOMARKERS - APPLICATION AND SPECTRA - METHODS IN GEOCHEMISTRY AND GEOPHYSICS "; Vol. 23, Elsevier Science Publishers, B.V., New York, (1.985).

4 - Johns, R.B.; "METHODS IN GEOCHEMISTRY AN GEOPHYSICS"; Vol. 24 , Elsevier Science Publishers BV - Amsterdam; Cap. 2 ; p.43 , (1.986).

5 - Devon, T.K.and Scott, A.I.; "HANDBOOK OF NATURALLY OCCURRING COMPOUNDS"; TERPENES, Vol. 2, Academic Press, New York, p. 576, (1.972).

6 - a) Simonsen, J.L. and Owen, L.N.; " THE TERPENES- THE DICYCLIC TERPENES AND THEIR DERIVATIVES "; 2nd ed., Cambridge University Press-Cambridge, p. 619, (1.957).

b) Hanson, J.R.; " THE TERPENES - TERPENOIDS AND STEROIDS "; Vol. 7-11, The Chemical Society, London, (1.977-1.982).

c) Simonsen, J.L. and Barton, D.H.R.;" THE TERPENES - THE SESQUITERPENES, DITERPENES AND THEIR DERIVATIVES "; Vol. III, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, p. 579, (1.961).

7 - a) Scheuer, P.J.; " CHEMISTRY OF MARINE NATURAL PRODUCTS "; Academic Press, New York, p. 201, (1.973).

b) Martin, J.D. and Darias, J.;" MARINE NATURAL PRODUCTS, CHEMICAL AND BIOLOGICAL PERSPECTIVES - ALGAL SESQUITERPENOIDS "; Vol. I, Academic Press, New York, p. 125-173, (1.978).

8 - Lochte, H.L. and Littmann, E.R.;"THE PETROLEUM ACIDS AND BASES ",Chemical Publishing Company Inc., New York, (1.955)

9 - Costantinides, G. and Arich, G.; "NONHYDROCARBON COMPOUNDS IN PETROLEUM : FUNDAMENTAL ASPECTS OF PETROLEUM GEOCHEMISTRY "; Elsevier Science Publishers, New York, p. 143-151, (1.957).

10 - Seifert, W.K. and Howells,W.G.; ANAL. CHEM.; 41, 554, (1.969).

11 - McAulam, C.D.; ; J. PETROLEUM TECHNOL.; 729, (June, 1.973)

12 - Dev, S. and Guha, P.C.; J. INDIAN CHEM. SOC.; 25; 13-20, (1.948).

13 - Thomas , A. and Lumpkim, H.E.; ANAL. CHEM.; 32 , 1.819, (1.960).

14 - Murphy, R.C.; Djuricic, M.V.; Markey, S.P. and Biemann, K.; SCIENCE ; 165 , 69, (1.969).

15 - Budzikiewicz, H.; Djerassi, C. and Williams, D.H.; " MASS SPECTROMETRY OF ORGANIC COMPOUNDS "; Holden-Day, Inc.; San Francisco, p. 116 (1.976).

16 - [15], p. 174.

17 - Vogel, A.; " VOGEL'S: TEXTBOOK OF PRACTICAL ORGANIC CHEMISTRY "; 4th ed. ,Longman-London , p. 773,774 e 776; (1.978).

18 - Olah, G.A.; " FRIEDEL-CRAFTS AND RELATED REACTIONS "; Vol. III, part 1, Interscience Publishers, New York, p. 545; (1.964).

19 - Gutsche, C.D. and Johnson, H.E.; J. AM. CHEM. SOC.; 77 , 5.933 , (1.955).

20 - [17], p. 776.

21 - SADTLER RESEARCH LABORATORIES INC., RMN ^{-1}H ; 10.188 M , (1.971).

22 - SADTLER RESEARCH LABORATORIES INC., IV ; 174 K , (1.966).

23 - Johnson, W.S. and Jones, A.R.; J. AM. CHEM. SOC.; 69; 792, (1.947).

24 - Johnson, W.S. and Daub, G.H.; " ORGANIC REACTIONS "; 6 , 1, (1.951).

25 - Johnson, W.S. and Schneider, W.P.; " ORGANIC SYNTHESSES COLL. "; Vol. IV, p. 132, (1.963).

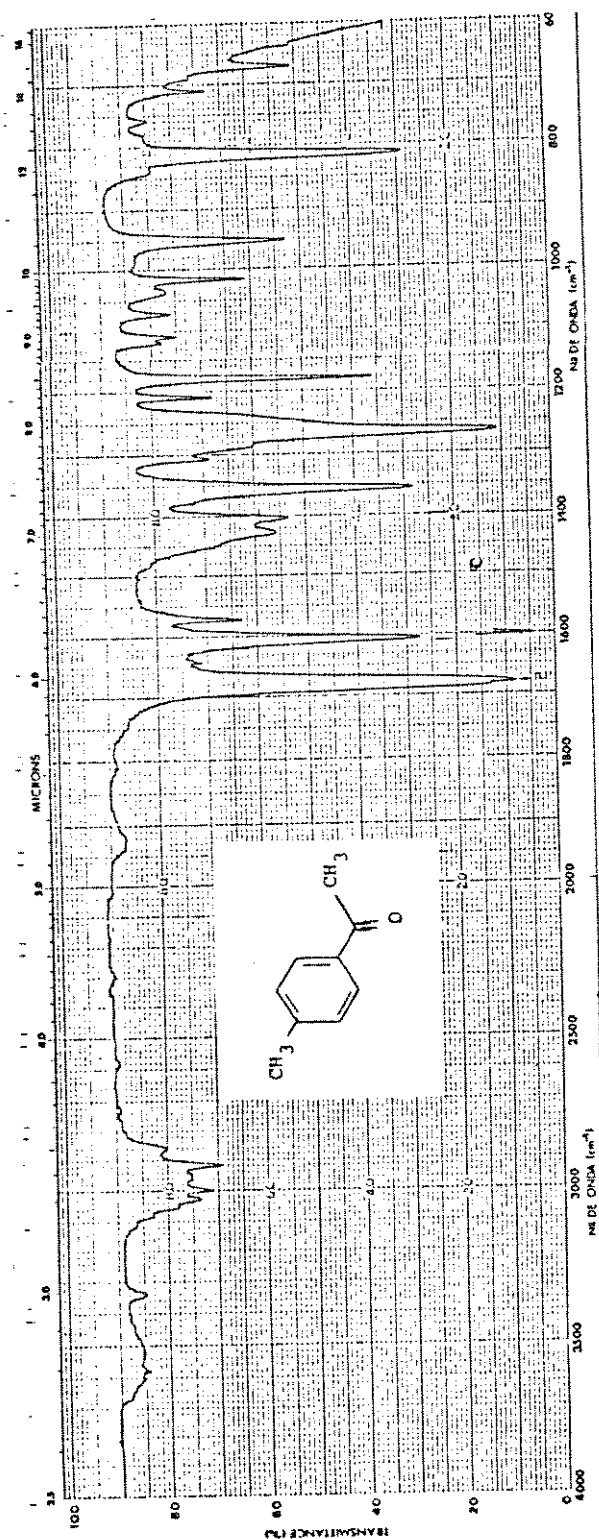
26 - House, H.O.; " MODERN SYNTHETIC REACTIONS "; W.A Benjamin, Inc , 2nd Ed. , Menlo Park, p. 663, (1.972).

27 - Malinovskii, M.S. and Kislova, F.F.; ZH. OBSHCH. KHIM. , 18 , 1.643, (1.948).

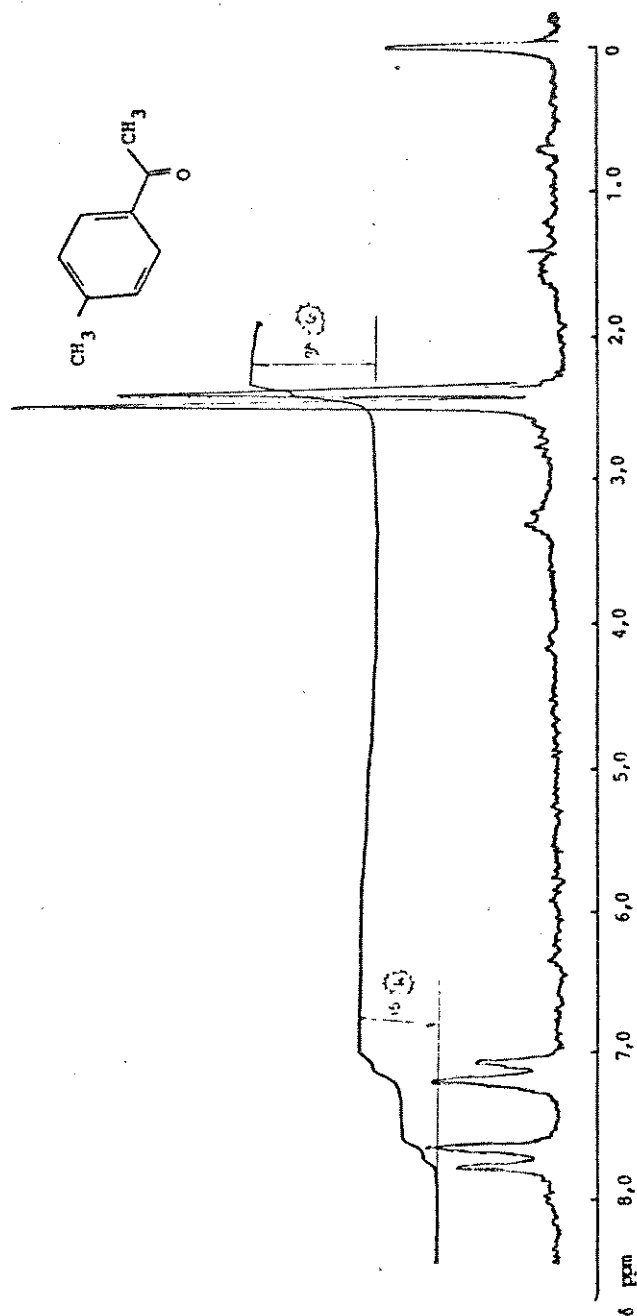
- 28 - Rupe H. and Steinbach, A.; BER., 44, 584, (1.911).
- 29 - Johnson W.S, Goldman and Schneider W.P.; J. AM. CHEM. SOC., 67, 1.357, (1.945).
- 30 - Johnson, W.S., " ORGANIC REACTIONS "; Vol. 11, John Wiley & Sons Inc., New York, p. 115, (1.966).
- 31 - [30], p. 136.
- 32 - [17], p. 366, 369 e 387.
- 33 - [17], p. 21.
- 34 - Mayo, P. and Williams, R.E., TETRAHEDRON; 21, 619, (1.965).
- 35 - Tyagi, B.B.; Ghatge, B.B. and Bhattacharyya, S.C.; TETRAHEDRON; 19, 1.189, (1.963).
- 36 - Eisenbraun, E.J.; Hinman, C.W.; Springer, J.M.; Burhan, J.W.; Chou, T.S.; Flanagan, P.W. and Hamming, M.C.; J. ORG. CHEM.; 36; 17 e 2480, (1.971).
- 37 - Martin, E.L.; " ORGANIC SYNTHESSES COLL. "; Vol. II, p. 499, (1.943).
- 38 - Denney, R.C.; " NAMED ORGANIC REACTIONS "; Butterworths, London, 25, (1.969).
- 39 - Nakabayashi, T.; J. AM. CHEM. SOC.; 82, 3.900-3.909, (1.960).
- 40 - Brewster, J.H.; J. AM. CHEM. SOC.; 76, 6.364, (1.954).
- 41 - [30], p. 136.

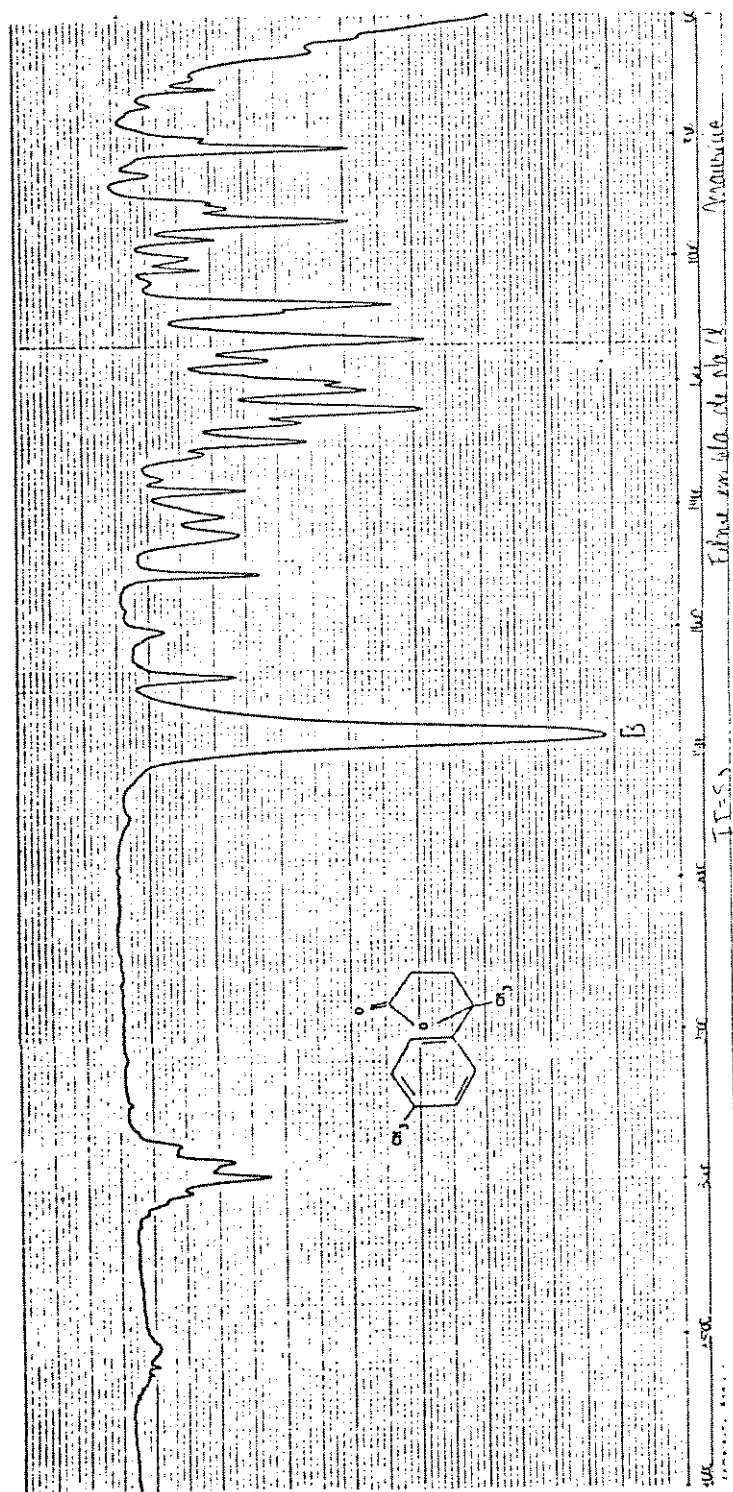
- 42 - Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, T.C.; " IDENTIFICAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS", 3^a ed., Editora Guanabara Dois, p. 85, (1.979).
- 43 - Hattersley, B.J.; Lockhart, I.M. and Wright, M.; J. CHEM. SOC (C); p. 217, (1.969).
- 44 - [21], 12.657 M, (1.972).
- 45 - [22], 22.272 K, (1.970).
- 46 - Martin, E.L.; " ORGANIC REACTIONS "; 1 , 157, (1.942).
- 47 - Burham, J.W. and Eisenbraun, E.J; J. ORG. CHEM. ; 36 , p. 737 , (1.971).
- 48 - Melton, R.G.; Eisenbraun, E.J.; Flanagan, P.W.K. and Hamming, M.C.; ORG. PREP. PROC. , 2 , 37 , (1.970).
- 49 - [23], p. 794.
- 50 - Berliner, E.; " ORGANIC REACTIONS "; 5 ; 229 , (1.949).
- 51 - [17], p. 291.

E S P E C T R O S

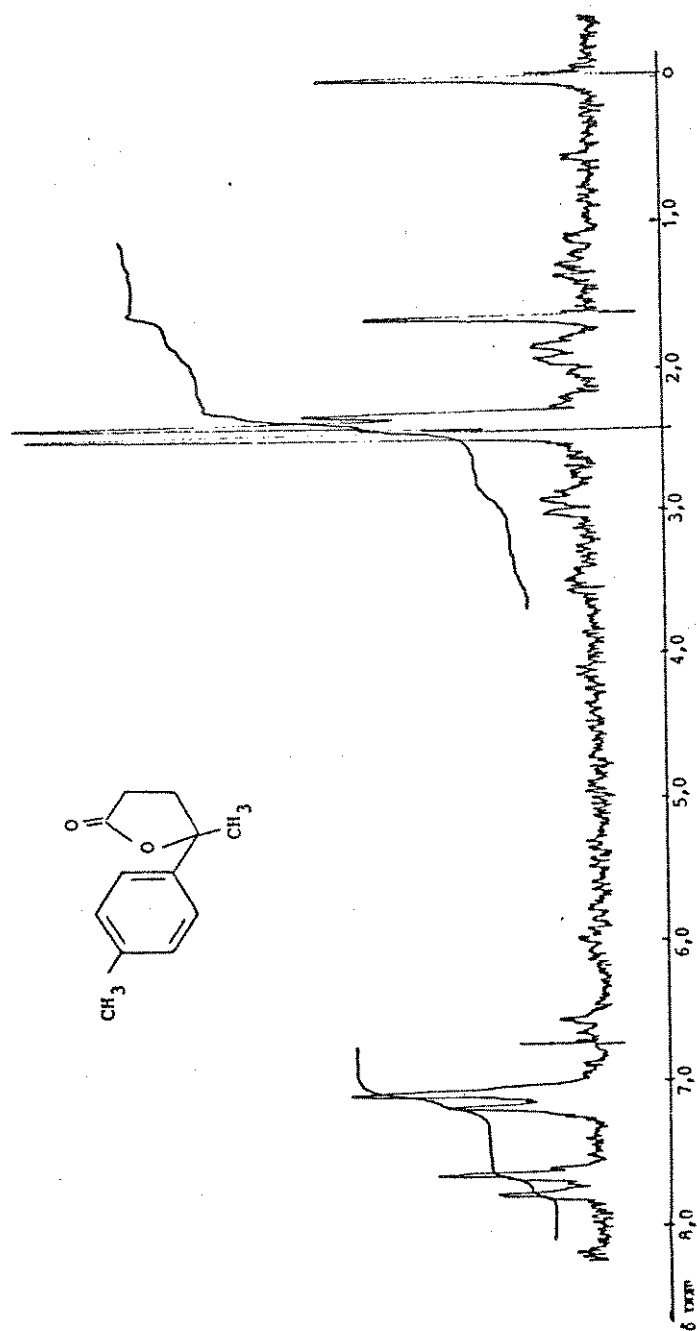


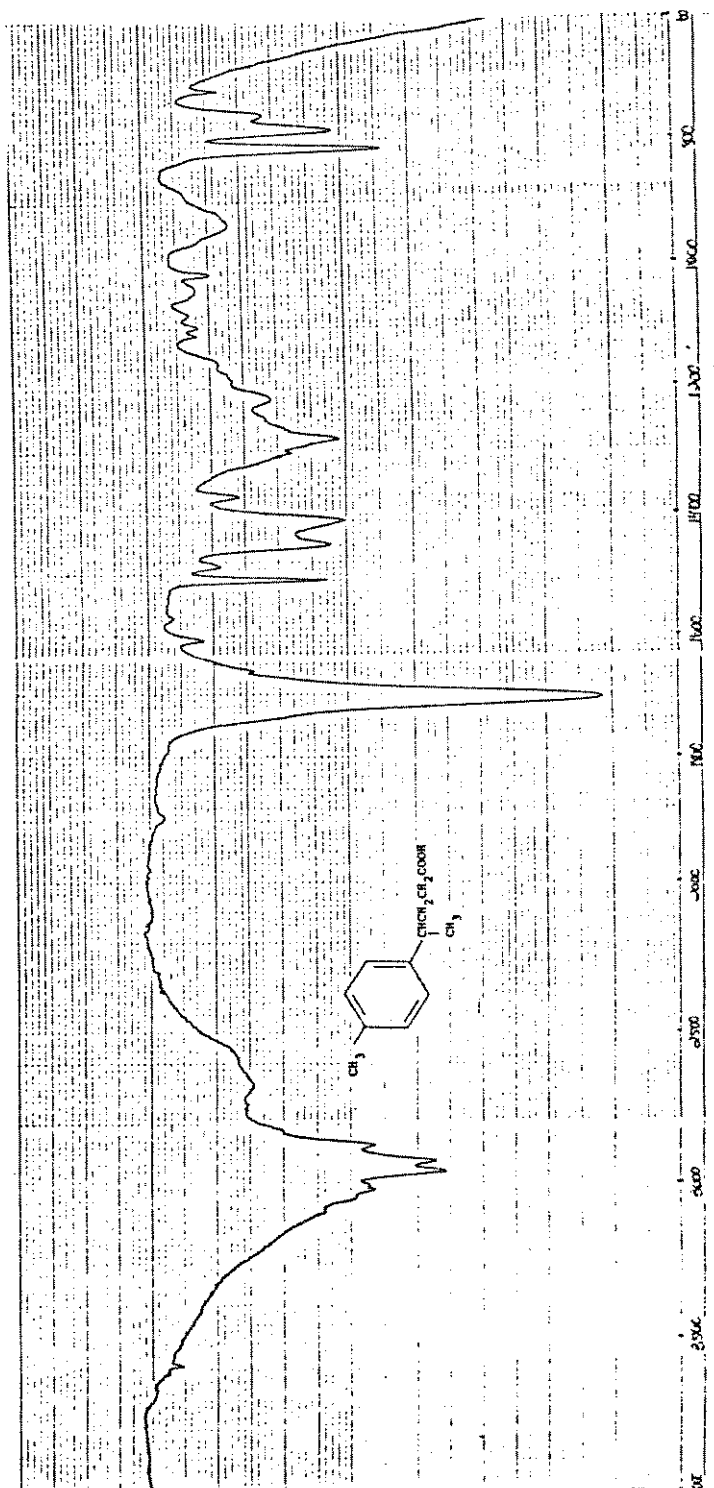
ESPECTRO-38 - i.v. da p - metilacetofenona 65

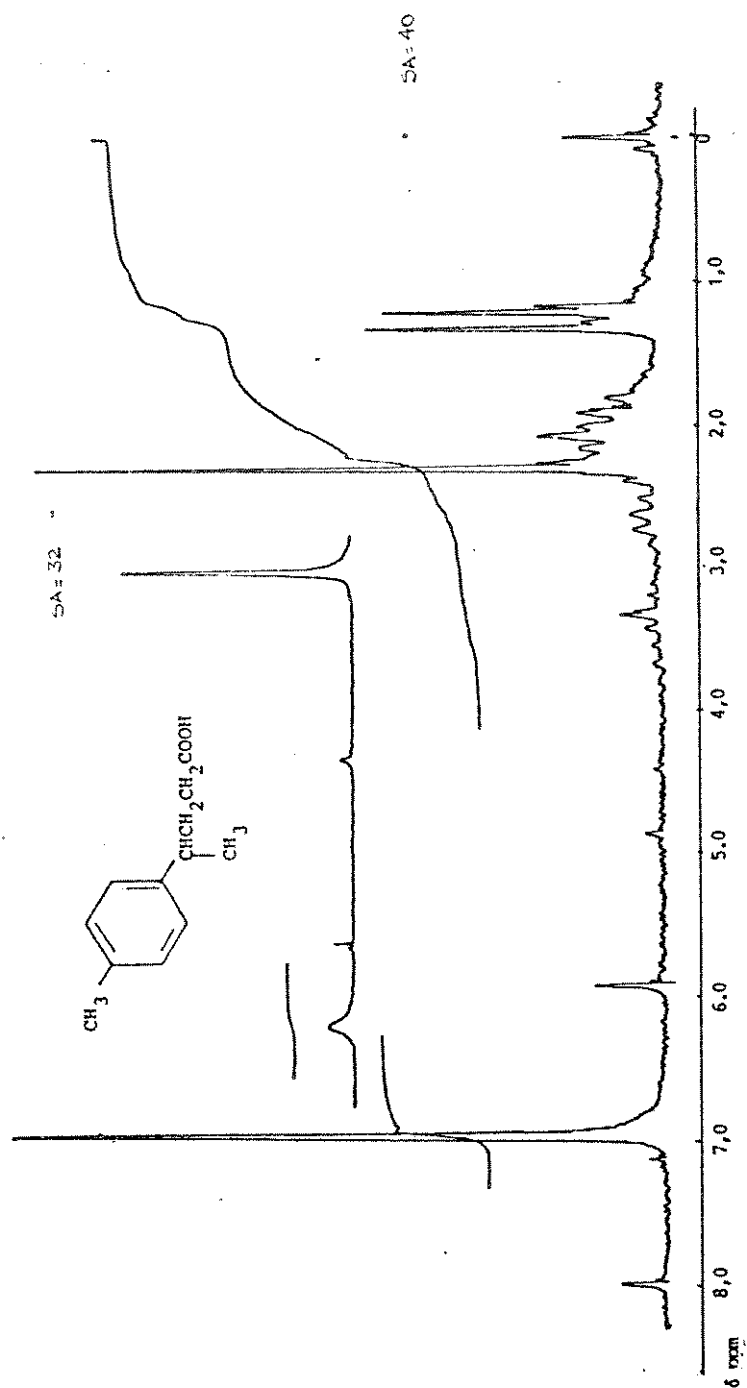


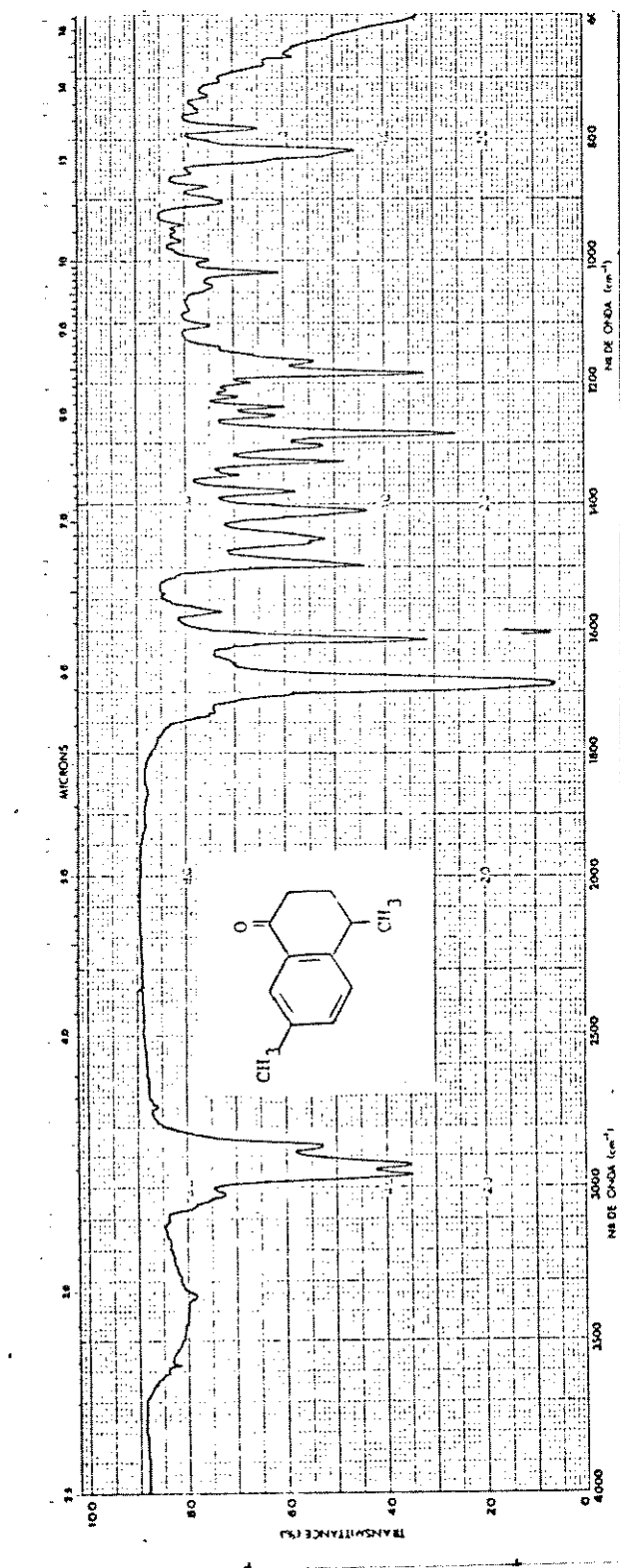


ESPECTRO-40 - i.v. da γ - p - tolui - γ - valerolactona 66

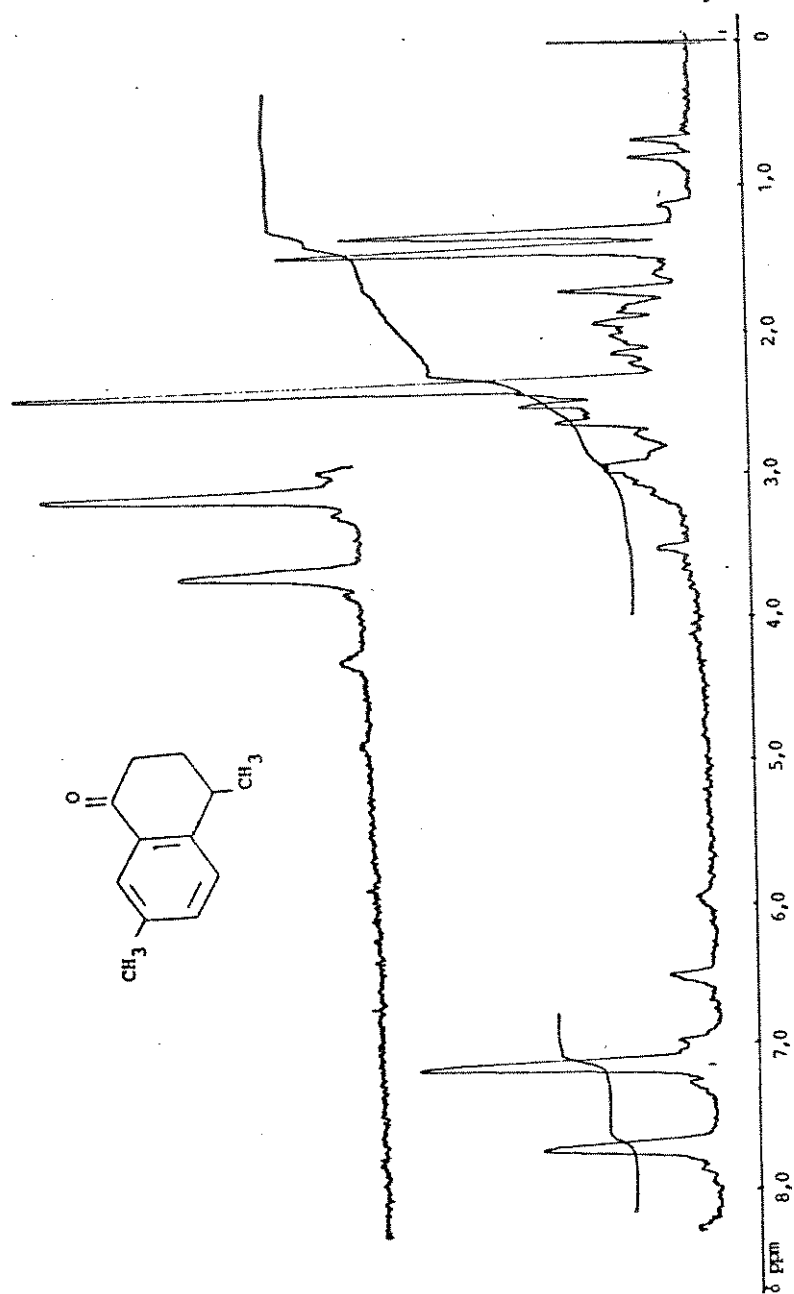


ESPECTRO- 42 - i.v. do ácido γ - p - toluilvalérico 36

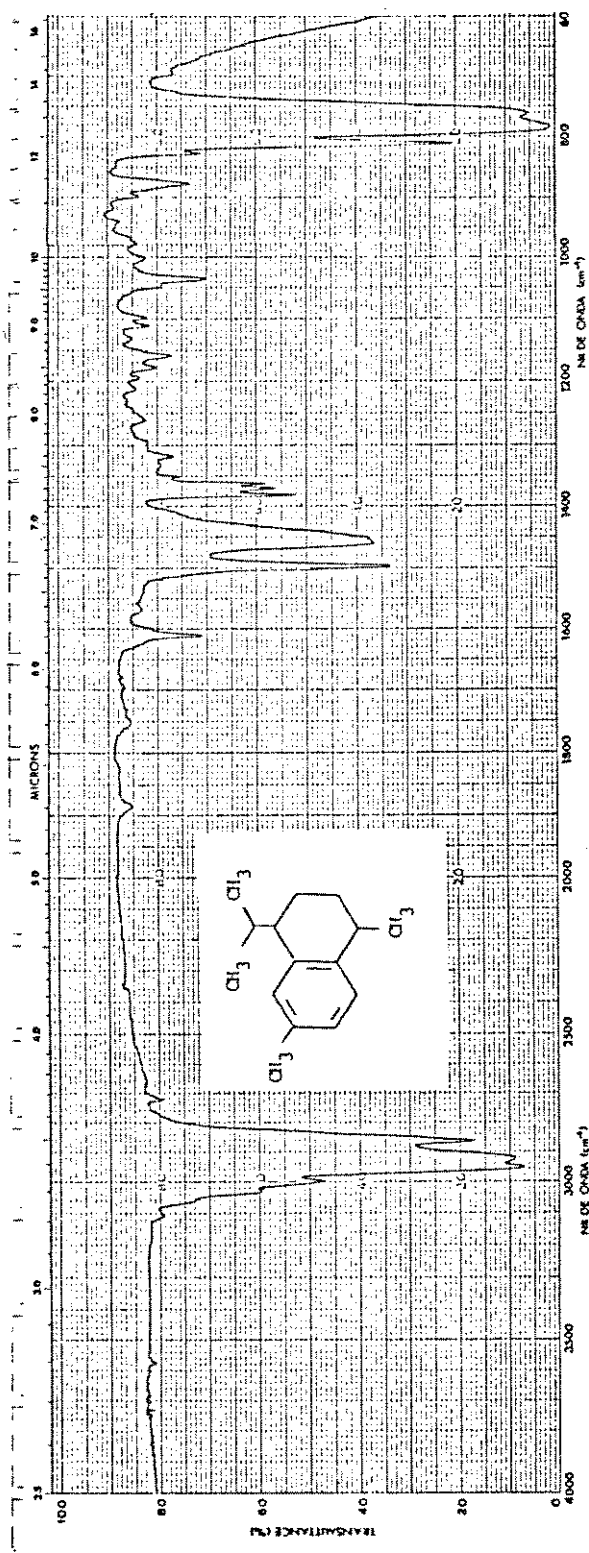




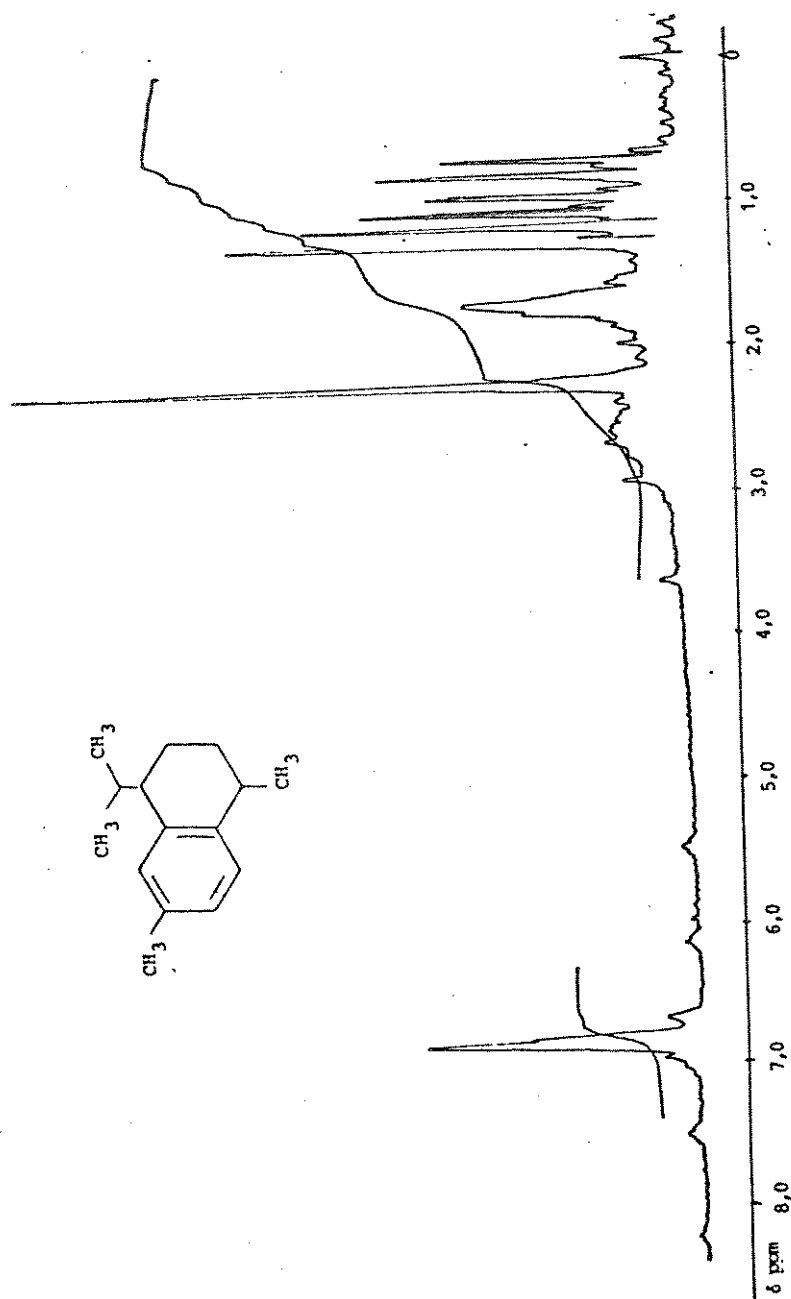
ESPECTRO-44 - i.v. do 1 - ceto - 4,7 - dimetil - 1,2,3,4 -
tetraidronaftaleno 68



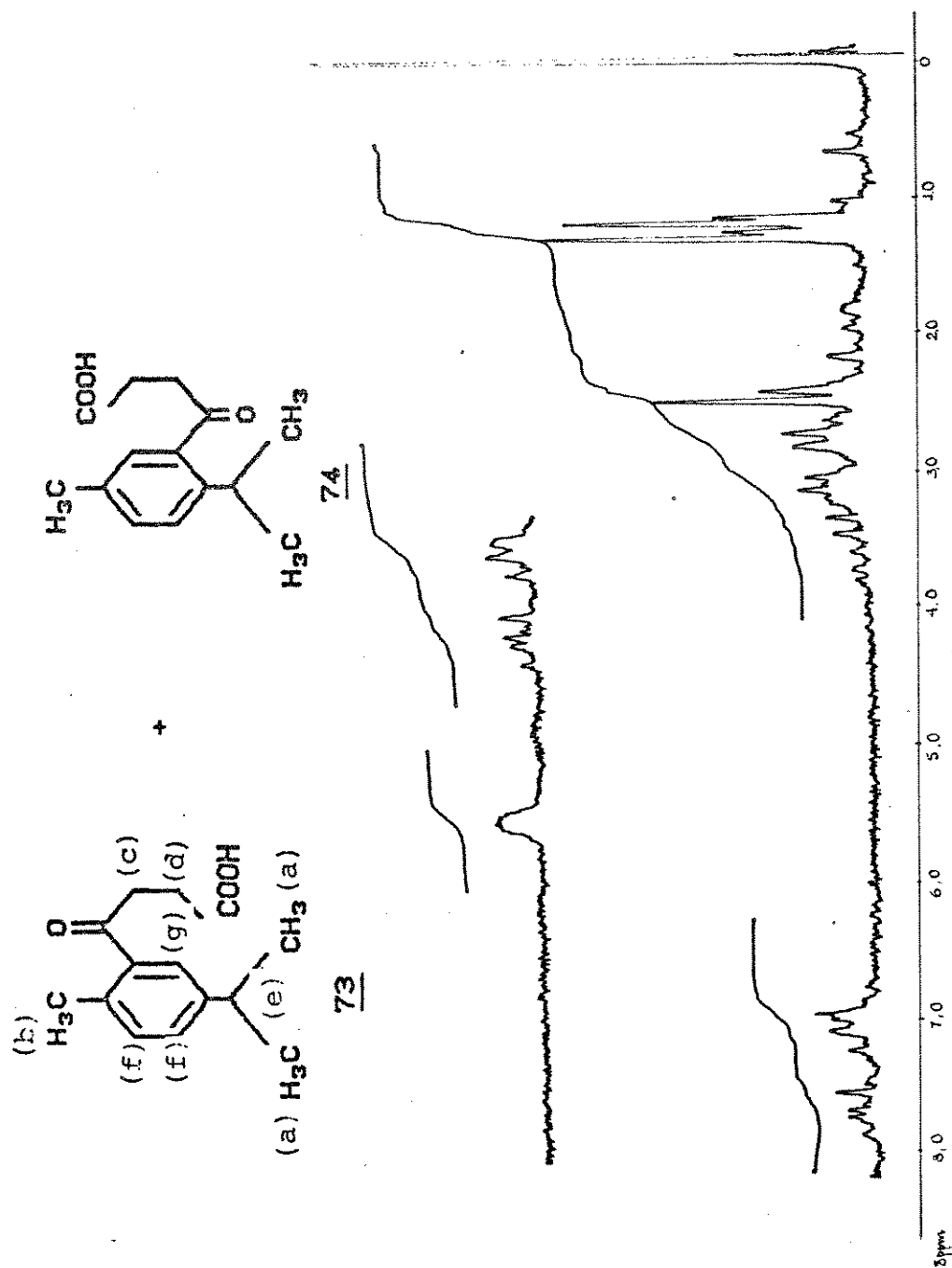
ESPECTRO-45 - r.m.p. do 1 - ceto - 4,7 - dimetil - 1,2,3,4 -
tetraidronaftaleno 68

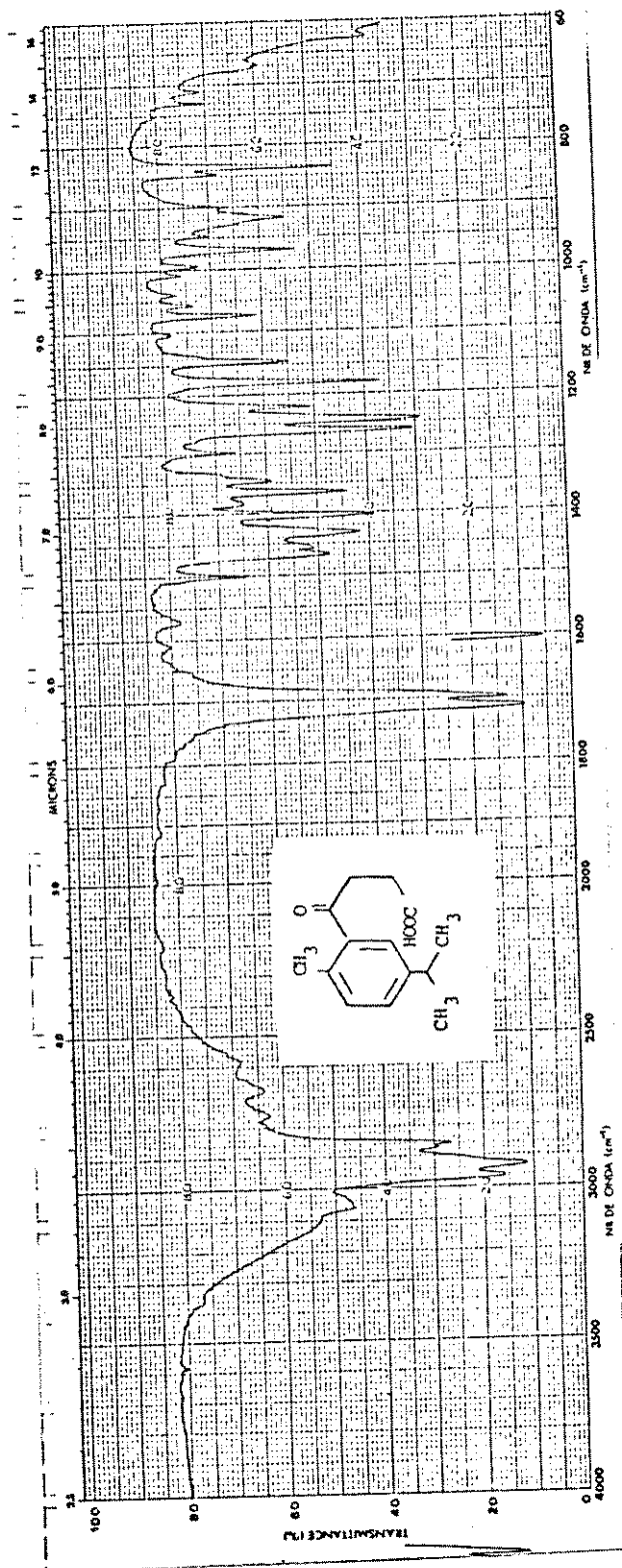


ESPECTRO-46 - i.v. do 4,7 - dimetil - 1 - isopropil - 1,2,3,4 -
tetraidronaftaleno 43

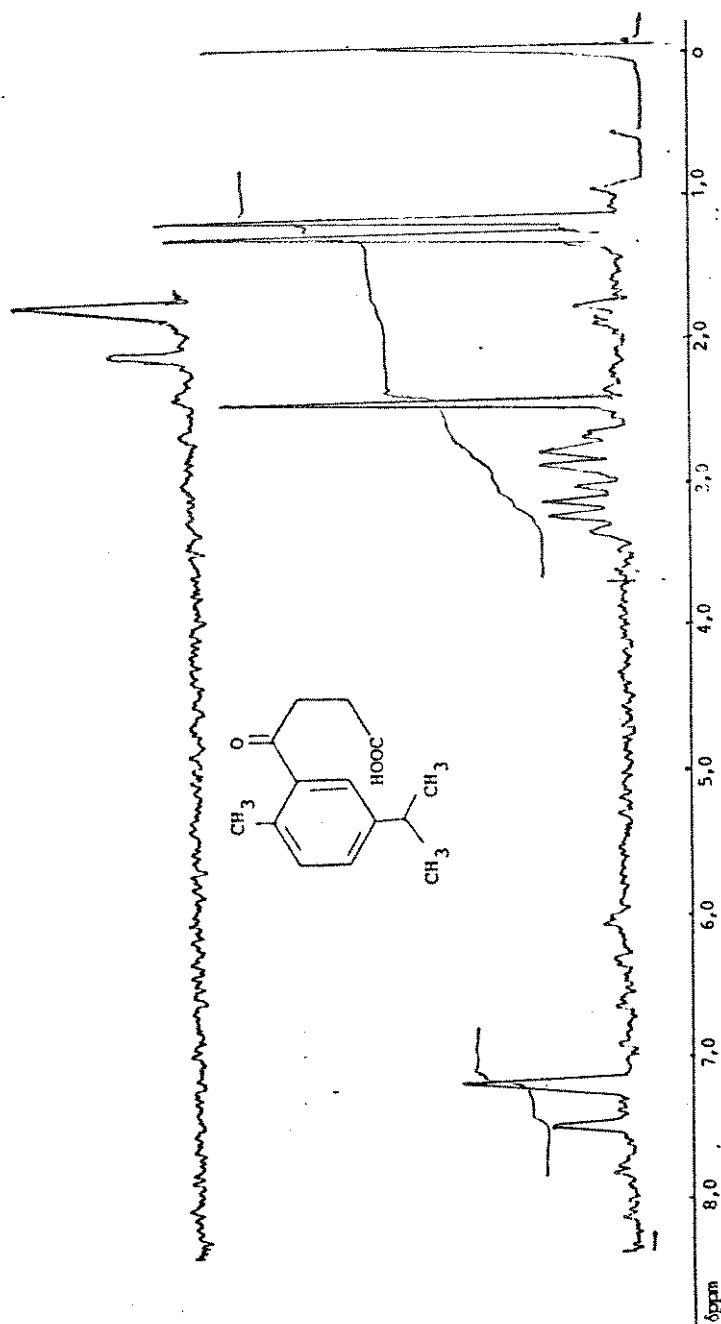


ESPECTRO-47 - r.m.p. do 4,7 - dimetil - 1 - isopropil - 1,2,3,4 -
tetraidronaftaleno 43

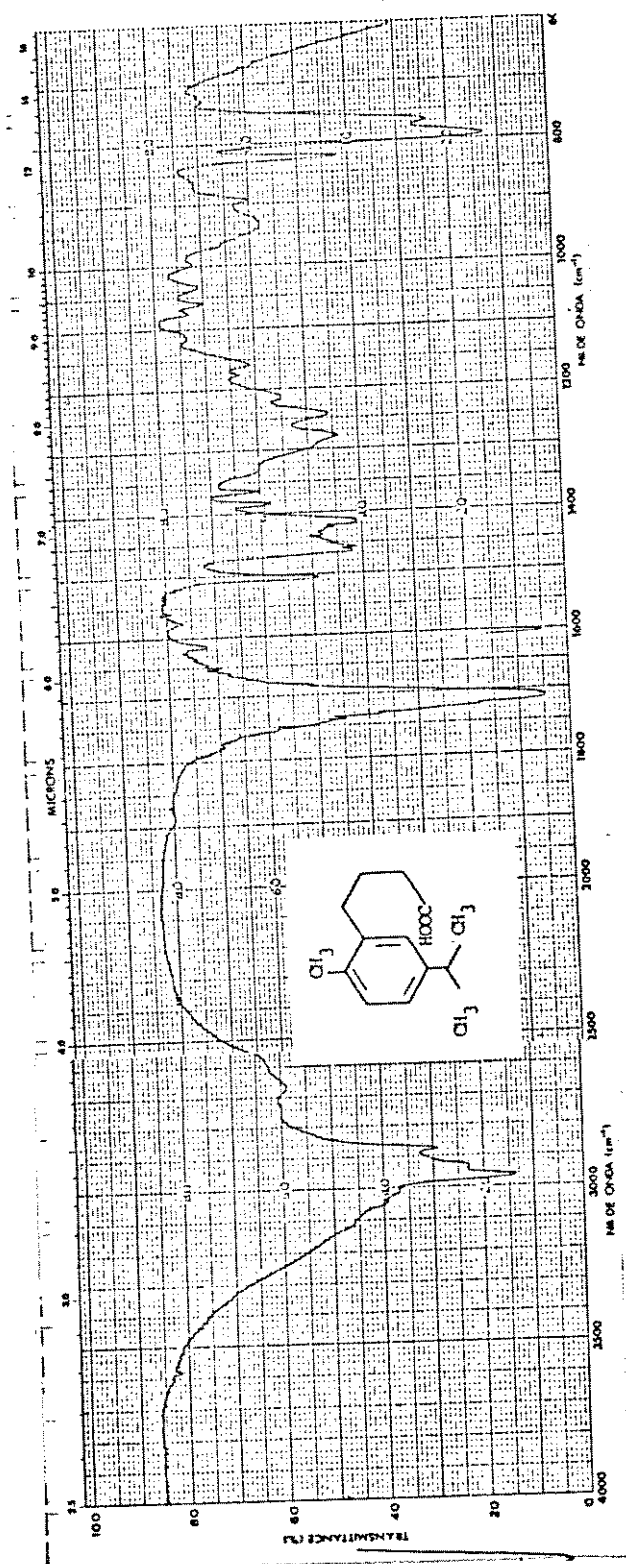
ESPECTRO-48 - r.m.p. da mistura dos isômeros **73** e **74**



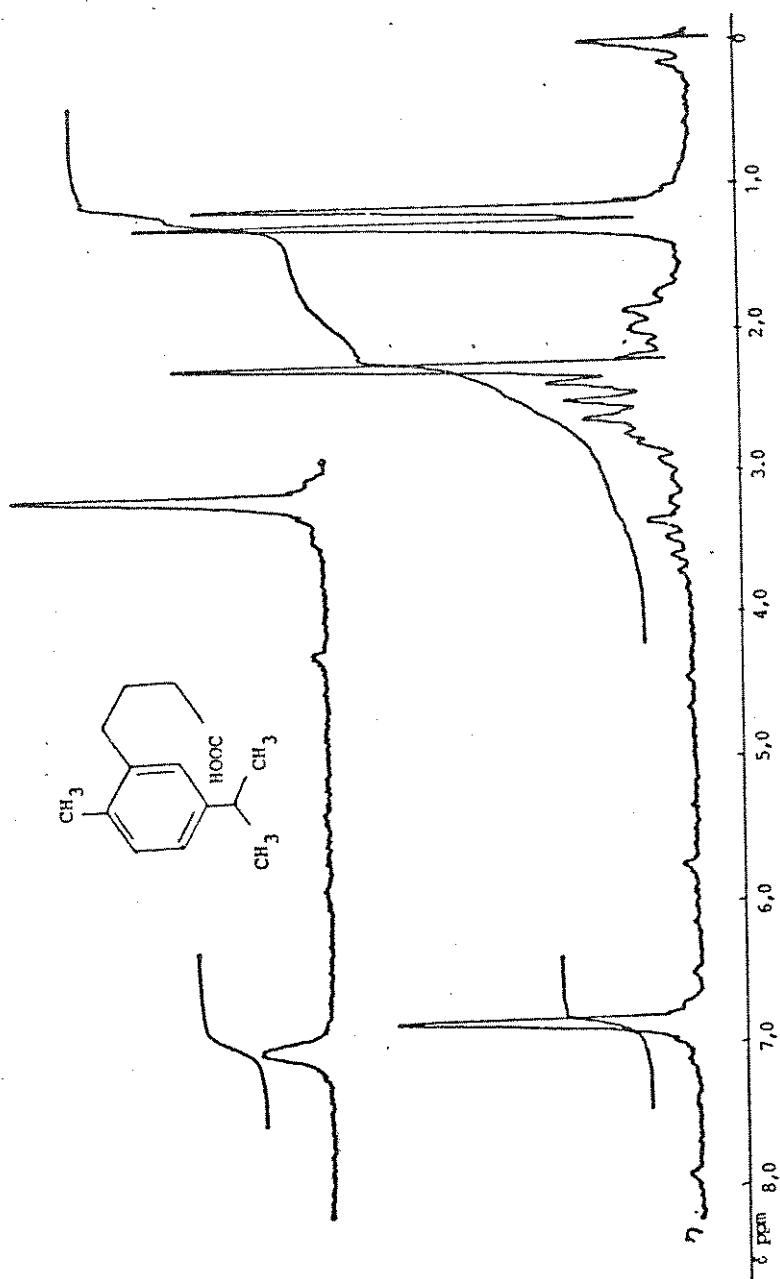
ESPECTRO-49 - i.v. do ácido β - (5 - isopropil - 2 - metil)
benzoilpropiónico 73



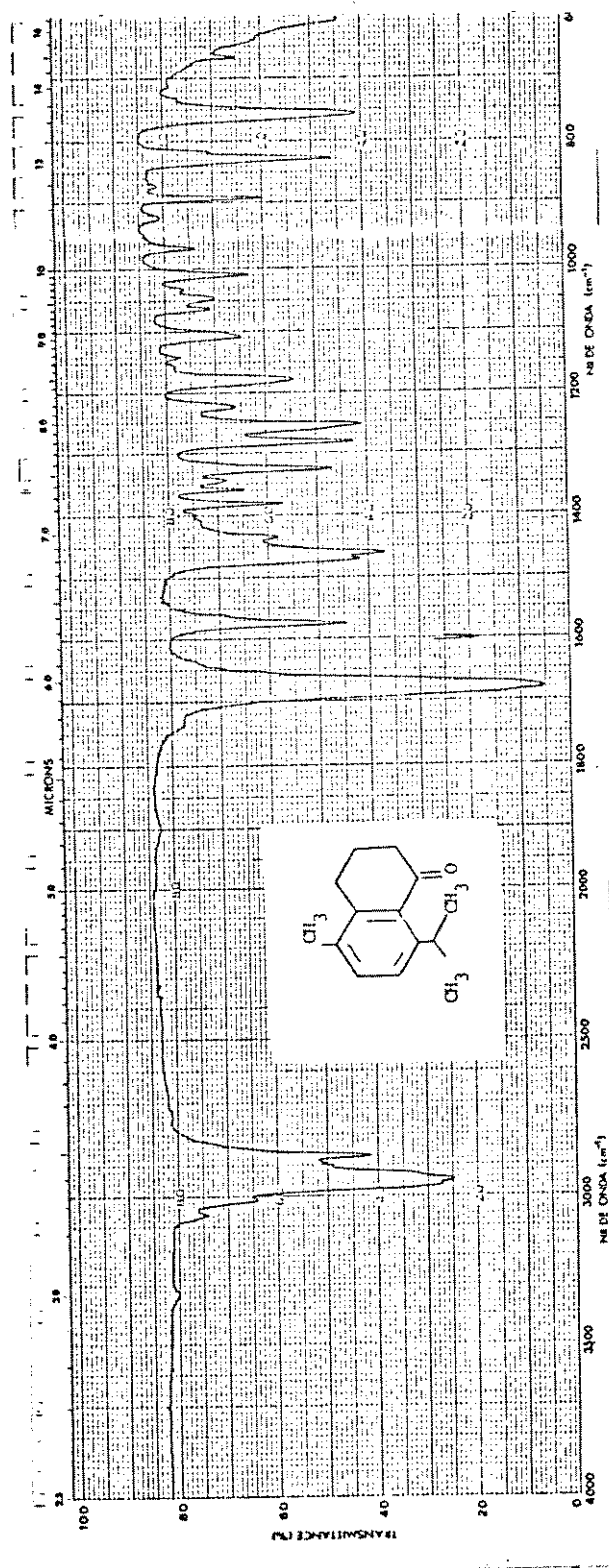
ESPECTRO-50 - r.m.p. do ácido β - (5 - isopropil - 2 - metil)
benzoilpropiônico 73



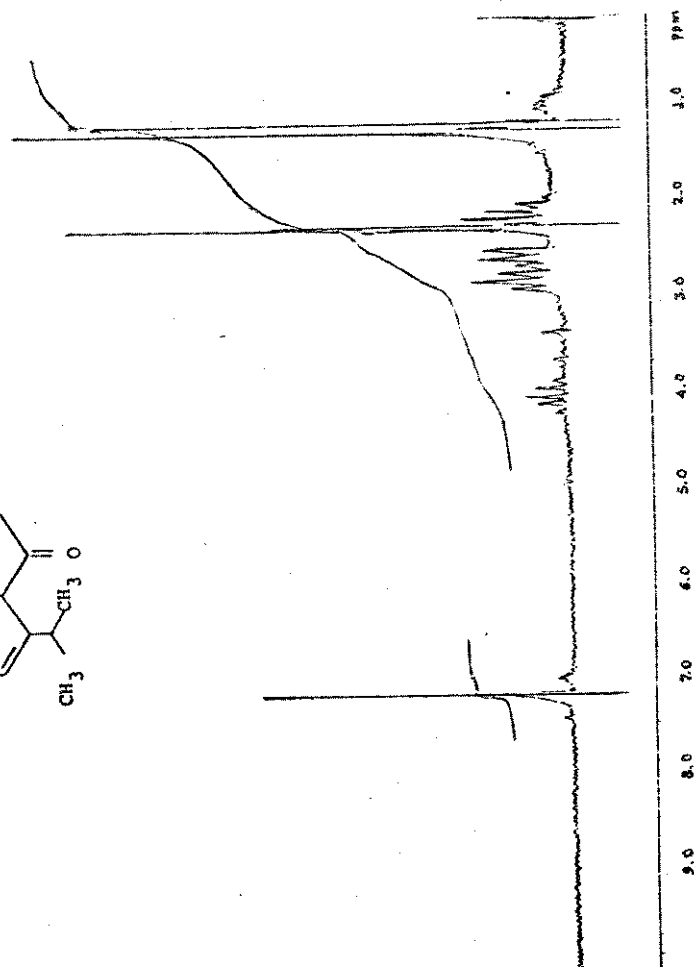
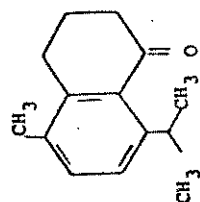
ESPECTRO-51 - i.v. do ácido γ - (5 - isopropil - 2 - metil)
fenilbutírico 35



ESPECTRO-52 - r.m.p. do ácido γ - (5 - isopropil - 2 - metil)
fenilbutírico 35

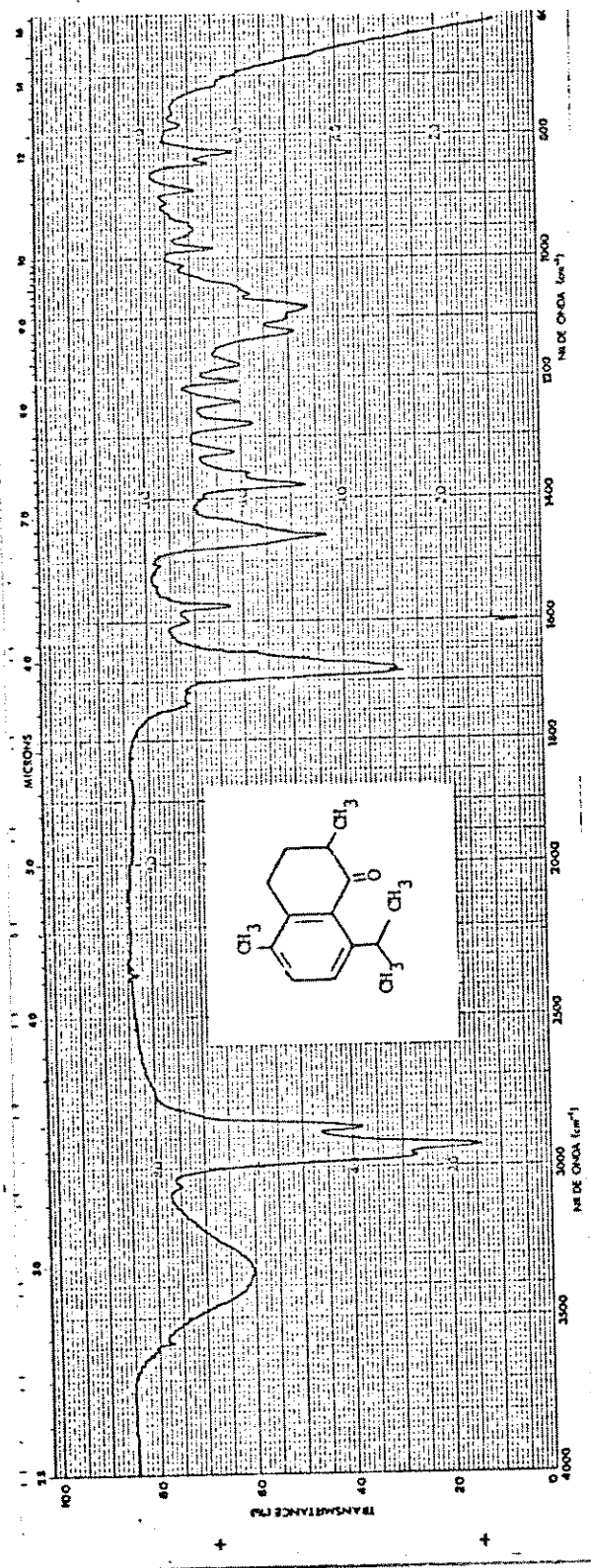


ESPECTRO-53 - i.v. do 1 - ceto - 8 - isopropil - 5 - metil -
1,2,3,4 - tetraidronaftaleno 75

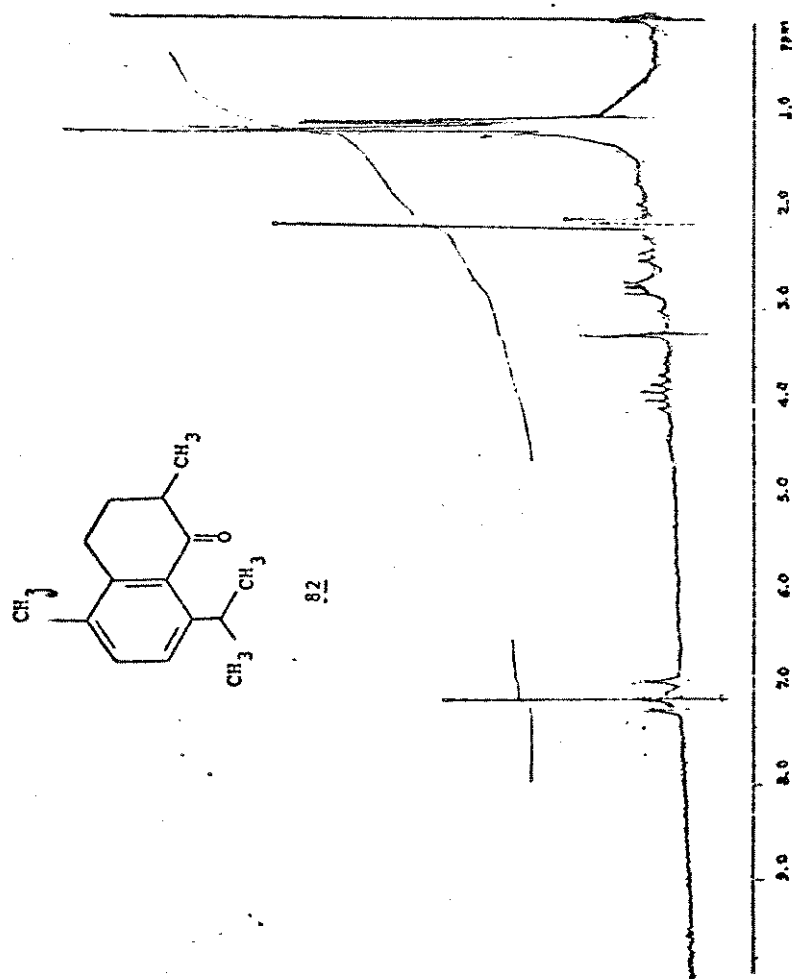


Chemical Shift (ppm)	Integration	Assignment
0.9	3H	CH ₃ (aromatic)
1.5-2.5	6H	CH(CH ₃) ₂ (aliphatic)
6.5-8.5	8H	Aromatic protons

ESPECTRO-54 - r.m.p. do 1 - ceto - 8 - isopropil - 5 - metil -
1,2,3,4 - tetraidronaftaleno 75



ESPECTRO-55 - i.v. do 1 - ceto - 2,5 - dimetil - 8 - isopropil -
1,2,3,4 - tetraidronaftaleno 76



ESPECTRO-56 - r.m.p. do 1 - ceto - 2,5 - dimetil - 8 - isopropil -
1,2,3,4 - tetraidronaftaleno 76