

"ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR JOANA D ARC FÉLIX DE SOUSA E APROVADO PELA COMISSÃO JULGADORA."

Campinas, 21 de Fevereiro de 1990


Luzia Koike

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ASPECTOS MOLECULARES DA FRAÇÃO ÁCIDA DO
QUEROSENE DE AVIAÇÃO - SÍNTESE DE PADRÕES
(FENÓLICOS, ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E NEUTROS) PARA
ANÁLISE EM CROMATOGRAFIA GASOSA
ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

JOANA DARC FÉLIX DE SOUSA

Tese de Mestrado

Orientadora: Profa. Dra. Luzia Koike

Campinas - 1990

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais:

· José Félix de Sousa

Conceição V. dos Santos Sousa,
pelo amor, dedicação e apoio em
todas as horas.

E aos meus irmãos ...

À Profa. Dra. Luzia Koike, pela dedicada orientação, constante estímulo e interesse com que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho, o meu profundo agradecimento.

AGRADECIMENTOS

- Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, (UNICAMP), pelas condições fornecidas para a realização deste trabalho;
 - Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro;
 - Ao Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças (USP-São Carlos), que nos permitiu o uso do aparelho CG-EM;
 - Ao Leonardo J. Hayasida (USP-São Carlos), que nos auxiliou no uso do aparelho CG-EM;
 - À Profa. Dra. Anita Jocelyne Marsaioli, pela concessão de padrões ácidos;
 - Ao corpo técnico do Instituto de Química, responsável pela obtenção dos espectros;
 - A todos os professores (em especial à Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars) e a todos os funcionários (em especial: Cida, Claudete e Ilza) do Instituto de Química que, de alguma forma, ajudaram na realização deste trabalho.
 - Ao Adilson, pelo serviço de datilografia.
-

- A todos os amigos e companheiros de laboratório: Profa. Dra. Concetta Kascheres, Profa. Dra. Lúcia Batistella, Prof. Dr. Cláudio Herrera, Adriana, Conceição, Gina, Inês, Luciana, Maurício e Rodnei, pelo apoio e amizade.

- Finalmente, e principalmente, a DEUS TODO PODEROSO, pela vida, fé e saúde concedida.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

AmOH	= Álcool n-Amílico
c.c.d.	= Cromatografia de Camada Delgada
c.c.e.	= Cromatografia de Camada Espessa
CCIT	= Cromatograma da Corrente Iônica Total
CDIC	= Cromatograma da Detecção por Ionização de Chama
CG-EM	= Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
CIT	= Corrente Iônica Total
d	= dublete
dd	= duplo dublete
DIC	= Detector de Ionização de Chama
DMI	= Detecção de Múltiplos íons
EM	= Espectro de Massa
IV	= Espectro de Absorção na Região Infravermelha
m	= Multiplete
M_0^+	= íon Molecular
m/e	= Razão Massa/Carga
MIS	= Monitoramento do íon Seletivo
ppm	= Parte Por Milhão
q	= Quarteto
rH	= Rearranjo de Hidrogênio
rmp	= Ressonância Magnética de Próton

rmn-13C = Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13

s = Singlete

t = Triplete

THF = Tetrahydro-Furano

tr. = Tempo de Retenção

i, α , β = Clivagens Indutiva, Clivagem α e Clivagem β ,
respectivamente

δ = Deslocamento Químico em ppm.

ÍNDICE

Página

RESUMO	i
ABSTRACT	iii

CAPÍTULO I

I - Introdução	1
1 - Petróleos Ácidos	1
2 - Obtenção dos Ácidos Carboxílicos no Petróleo ..	8
3 - Métodos de Análise de Petróleos e Sedimentos ..	15
4 - Objetivos do Trabalho	37

CAPÍTULO II

II - Análise da Fração Ácida do Querosene de Aviação (QAV)	39
II.1 - Obtenção dos Extratos Ácidos	39
II.1.1 - Estudo da Fração de Ácidos Fracos (fração fenólica) - EAFr	40
II.1.1.1 - Análise em Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) da fração EAFr	41
II.1.2 - Estudo da Fração de Ácidos Fortes (fração de ácidos naftênicos)-EAFO ..	58
II.1.2.1 - Análise em Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) da Fração EAFO	62

CAPÍTULO III

III - Síntese de Compostos para a Análise em CG-EM	109
III.1 - Introdução	109
III.2 - Síntese de Compostos Fenólicos para serem usados em CG-EM	111
III.2.1 - Espectroscopia de Ressonância Mag- nética Nuclear de ¹³ C dos Acil- fenóis	121
III.2.2 - Redução de Clemmensen dos Acil- fenóis	123
III.3 - Síntese de Ácidos Carboxílicos Aromáticos para Análise em CG-EM	127
III.4 - Síntese de Compostos Neutros Aromáticos para Análise em CG-EM	134

CAPÍTULO IV

IV - Conclusão do Trabalho Realizado	143
--	-----

CAPÍTULO V

V - Parte Experimental	144
V.1 - Informações Gerais	144
V.2 - Obtenção das Frações Ácidas do Querosene de Aviação (QAV)	145
V.2.1 - Tratamento de EAFr e EAFO	148
V.2.2 - Obtenção do diazometano	149
V.3 - Síntese dos Padrões Fenólicos	150
V.3.1 - Preparação do acetato de fenila <u>101</u> ..	150

V.3.2 - Rearranjo de Fries do acetato de fenila. Obtenção do 4-hidroxi-acetofenona <u>105</u>	151
V.3.3 - Síntese do 4-etilfenol <u>39</u>	152
V.3.4 - Preparação do acetato de orto cresol <u>102</u>	153
V.3.5 - Rearranjo de Fries do acetato de orto cresol. Obtenção do 4-hidroxi-5-metil-acetofenona <u>106</u>	154
V.3.6 - Síntese do 4-etil-fenol-6-metilfenol <u>40</u>	155
V.3.7 - Preparação do acetato de meta cresol <u>103</u>	155
V.3.8 - Rearranjo de Fries do acetato de meta cresol. Obtenção do 2-hidroxi-4-metil-acetofenona <u>107</u> , 2-hidroxi-4-metil-1,5-diacetofenona <u>108</u> , 2-hidroxi-4-metil-1,3-diacetofenona <u>109</u>	156
V.3.9 - Síntese do 2-etil-5-metilfenol <u>41</u> , 2,4-dietil-5-metilfenol <u>42</u> e 2,6-dietil-5-metilfenol <u>43</u>	159
V.3.10- Preparação do acetato de para cresol <u>104</u>	160
V.3.11- Rearranjo de Fries do acetato de para cresol. Obtenção do 2-hidroxi-5-metil-acetofenona <u>110</u> e 2-hidroxi-5-metil-1,3-diacetofenona <u>111</u>	161

V.3.12-	Síntese do 2-etil-4-metilfenol <u>44</u> e do 2,6-dietil-4-metilfenol <u>45</u>	163
V.4	- Síntese dos Padrões de Ácidos Carboxílicos ..	164
V.4.1	- Obtenção do ácido β -p-toluoil-n-pro- panóico <u>114</u>	164
V.4.2	- Síntese do γ -p-tolil-n-butanoato de metila <u>25</u>	165
V.4.3	- Preparação do éster β -p-toluoil-n- propanoato de metila <u>115</u>	166
V.4.4	- Obtenção do ácido γ -p-tolil- γ^{β} -pen- tenóico <u>116</u>	167
V.4.5	- Preparação do ácido δ -metil-p-tolil- n-butanóico <u>117</u>	168
V.4.6	- Obtenção do éster δ -metil-p-tolil-n- butanoato de metila <u>26</u>	168
V.4.7	- Obtenção do ácido δ -p-toluoil-n-bu- tanóico <u>119</u>	169
V.4.8	- Preparação do ácido δ -p-tolil-n-pen- tanóico <u>120</u>	169
V.4.9	- Obtenção do éster δ -p-tolil-n-penta- noato de metila <u>27</u>	170
V.5	- Síntese dos Padrões Neutros	171
V.5.1	- Obtenção do cinamato de etila <u>123</u>	171
V.5.2	- Obtenção do 3-fenil-1-propanol <u>124</u> ...	172
V.5.3	- Obtenção do 3-fenil-1-bromopropano <u>125</u>	173

V.5.4 - Obtenção do 2-metil-5-fenil-2-penta-	
nol <u>126</u>	174
V.5.5 - Síntese da 1,1-dimetiltetralina <u>100</u> ..	175

APÊNDICE 1

Espectros	176
-----------------	-----

CROMATOGRAMAS

Cromatograma 1 - CDIC da mistura de padrões <u>30</u> a <u>49</u>	46
Cromatograma 2 - CCIT da mistura de padrões <u>30</u> a <u>49</u>	47
Cromatograma 3 - CDIC do extrato de ácidos fracos (EAFr)	54
Cromatograma 4 - CCIT do extrato de ácidos fracos (EAFr)	55
Cromatograma 5 - CDIC do extrato EAFoE	63
Cromatograma 6 - CCIT do extrato EAFoE(3)	64
Cromatograma 7 - CCIT do íon de m/e 55	65
Cromatograma 8 - CCIT do íon de m/e 57	71
Cromatograma 9 - CCIT do íon de m/e 74	71
Cromatograma 10 - CCIT do íon de m/e 83	81
Cromatograma 11 - CCIT do íon de m/e 85	83
Cromatograma 12 - CCIT do íon de m/e 123	85
Cromatograma 13 - CCIT do íon molecular M_0^+ 252	89
Cromatograma 14 - CCIT do íon molecular M_0^+ 266	91
Cromatograma 15 - CCIT do íon de m/e 177	92
Cromatograma 16 - CCIT do íon de m/e 191	96
Cromatograma 17 - CCIT do íon molecular M_0^+ 320	97
Cromatograma 18 - CCIT do composto <u>98</u>	99
Cromatograma 19 - CCIT do composto <u>99</u>	100
Cromatograma 20 - CCIT do íon de m/e 105	102
Cromatograma 21 - CCIT do íon de m/e 118	102
Cromatograma 22 - CCIT do íon de m/e 119	103
Cromatograma 23 - CCIT do íon de m/e 133	103
Cromatograma 24 - CCIT do íon de m/e 145	104
Cromatograma 25 - CCIT do íon de m/e 159	104
Cromatograma 26 - CCIC da fração EAFoE(1)	106

Cromatograma 27 - CCIT da fração EAFoE(1)	106
Cromatograma 28 - CCIT da fração EAFoE(2)	107
Cromatograma 29 - CCIC da fração EAFoE(4)	108
Cromatograma 30 - CCIT da fração EAFoE(4)	108

ESPECTROS

E-1 - IV (filme) do extrato de ácidos fracos (EAFr)	41
E-2 - IV (filme) do extrato de ácidos fortes (EAFo)	59
E-3 - IV (filme) do extrato EAFo(E)	59
E-4 - IV (filme) da fração EAFoE(1)	176
E-5 - IV (filme) do fração EAFoE(2)	177
E-6 - IV (filme) do fração EAFoE(3)	178
E-7 - IV (filme) do fração EAFoE(4)	179
E-8 - EM da estrutura <u>77</u>	65
E-9 - EM da estrutura <u>78</u>	66
E-10 - EM da estrutura <u>79</u>	66
E-11 - EM da estrutura <u>80</u>	67
E-12 - EM da estrutura <u>81</u>	67
E-13 - EM da estrutura <u>82</u>	68
E-14 - EM da estrutura <u>83</u>	72
E-15 - EM da estrutura <u>84</u>	72
E-16 - EM da estrutura <u>85</u>	73
E-17 - EM da estrutura <u>86</u>	73
E-18 - EM da estrutura <u>87</u>	74
E-19 - EM da estrutura <u>88</u>	74
E-20 - EM da estrutura <u>89</u>	75
E-21 - EM da estrutura <u>90</u>	75
E-22 - EM da estrutura <u>91</u>	76
E-23 - EM da estrutura <u>92</u>	81
E-24 - EM da estrutura <u>93</u>	83
E-25 - EM da estrutura <u>94</u>	84
E-26 - EM da estrutura <u>95</u>	86

E-27 - EM da estrutura <u>96</u>	86
E-28 - EM da estrutura <u>97</u>	92
E-29 - EM da estrutura <u>a</u>	97
E-30 - EM do composto <u>98</u>	99
E-31 - EM da composto <u>99</u>	101
E-32 - EM (MAT-311A) do composto <u>101</u>	180
E-33 - IV (filme) do composto <u>102</u>	181
E-34 - IV (filme) do composto <u>103</u>	182
E-35 - rmp(CCl ₄ , 60 MHz) do composto <u>103</u>	182
E-36 - rmp(CCl ₄ , 60 MHz) do composto <u>104</u>	183
E-37 - IV (KBr) do composto <u>105</u>	184
E-38 - rmp(CDCl ₃ , 60 MHz) do composto <u>105</u>	184
E-39 - rmn-13C(CHCl ₃) do composto <u>105</u>	185
E-40 - IV (KBr) do composto <u>106</u>	186
E-41 - rmp(CDCl ₃ , 60 MHz) do composto <u>106</u>	186
E-42 - rmn-13C(CHCl ₃) do composto <u>106</u>	187
E-43 - IV (filme) do composto <u>107</u>	188
E-44 - rmp(CCl ₄ , 60 MHz) do composto <u>107</u>	188
E-45 - rmn-13C(CHCl ₃) do composto <u>107</u>	189
E-46 - IV (filme) do composto <u>108</u>	190
E-47 - rmp(CCl ₄ , 60 MHz) do composto <u>108</u>	190
E-48 - rmn-13C(CHCl ₃) do composto <u>108</u>	191
E-49 - IV (KBr) do composto <u>109</u>	192
E-50 - rmp(CDCl ₃ , 60 MHz) do composto <u>109</u>	192
E-51 - rmn-13C(CHCl ₃) do composto <u>109</u>	193
E-52 - IV (KBr) do composto <u>110</u>	194
E-53 - rmp(CCl ₄ , 60 MHz) do composto <u>110</u>	194
E-54 - rmn-13C(CHCl ₃) do composto <u>110</u>	195

E-55 - IV (KBr) do composto <u>111</u>	196
E-56 - rmp(CCl ₄ , 60 MHz) do composto <u>111</u>	196
E-57 - rmn-13C(CHCl ₃) do composto <u>111</u>	197
E-58 - IV (filme) do composto <u>111 a</u>	198
E-59 - rmn-13C(CHCl ₃) do composto <u>111 a</u>	199
E-60 - IV (filme) do composto <u>39</u>	200
E-61 - EM (MAT-311A) do composto <u>39</u>	200
E-62 - IV (filme) do composto <u>40</u>	201
E-63 - rmp(CDCl ₃ , 80 MHz) do composto <u>40</u>	201
E-64 - IV (filme) do composto <u>41</u>	202
E-65 - rmp(CCl ₄ , 60 MHz) do composto <u>41</u>	202
E-66 - IV (filme) do composto <u>42</u>	203
E-67 - rmp(CCl ₄ , 80 MHz) do composto <u>42</u>	203
E-68 - IV (filme) do composto <u>43</u>	204
E-69 - EM do composto <u>43</u>	204
E-70 - IV (filme) do composto <u>44</u>	205
E-71 - rmp(CCl ₄ , 80 MHz) do composto <u>44</u>	205
E-72 - IV (filme) do composto <u>45</u>	206
E-73 - rmp(CCl ₄ , 80 MHz) do composto <u>45</u>	206
E-74 - IV (KBr) do composto <u>114</u>	207
E-75 - EM do composto <u>25</u>	208
E-76 - IV (KBr) do composto <u>115</u>	209
E-77 - rmp(CCl ₄ , 60 MHz) do composto <u>115</u>	209
E-78 - IV (KBr) do composto <u>117</u>	210
E-79 - EM do composto <u>26</u>	211
E-80 - IV (KBr) do composto <u>119</u>	212
E-81 - rmp(CDCl ₃ , 80 MHz) do composto <u>119</u>	212
E-82 - IV (KBr) do composto <u>120</u>	213

E-83 - rmp(CDCl ₃ , 60 MHz) do composto <u>120</u>	213
E-84 - EM (MAT-311A) do composto <u>27</u>	214
E-85 - IV (filme) do composto <u>123</u>	215
E-86 - rmp(CCl ₄ , 60 MHz) do composto <u>123</u>	216
E-87 - IV (filme) do composto <u>124</u>	216
E-88 - rmp(CCl ₄ , 60 MHz) do composto <u>124</u>	216
E-89 - IV (filme) do composto <u>125</u>	217
E-90 - rmp(CCl ₄ , 60 MHz) do composto <u>125</u>	217
E-91 - IV (filme) do composto <u>126</u>	218
E-92 - rmp(CCl ₄ , 80 MHz) do composto <u>126</u>	218
E-93 - IV (filme) do composto <u>100</u>	219
E-94 - rmp(CCl ₄ , 80 MHz) do composto <u>100</u>	219
E-95 - EM do composto <u>100</u>	220

Autores: Joana D'Arc Félix de Sousa (Orientada)
 Profª. Dra. Luzia Koike (Orientadora)

Endereço: IQ - UNICAMP - CP: 6.154 - CEP: 13081

RESUMO

O petróleo Cabiúnas, proveniente da Bacia de Campos, possui um índice de acidez considerável ($IA = 1,0$), classificando-o como petróleo de acidez média para alta.

Sabemos que as frações do petróleo, Querosene de Aviação (QAV) e Gasolina, são obtidas numa faixa de ebulição ($250-300^{\circ}C$) semelhante à faixa de destilação dos ácidos naftênicos ($200-370^{\circ}C$). Este fato nos motivou a estudar a fração ácida do Querosene de Aviação em uma confirmação de resultados anteriores, deste laboratório.

A fração ácida, obtida do QAV, separada em fração fenólica (EAFr) e em fração de ácidos naftênicos (EAFo), foi estudada e analisada por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa. Na fração EAFr, pudemos identificar os compostos 2,3-dimetilfenol 35; 2,5-dimetilfenol 36; 2,3,5-trimetilfenol 37 e 2-etilfenol 46, como também pudemos sugerir as estruturas de alguns constituintes que mostraram espectros de massa similares aos dos dados do sistema library NBS-Reve.L (38791 MS).

Outra fração importante é a EAFo, e para sua análise usamos a técnica do monitoramento do íon seletivo (MIS). Esta análise nos permitiu sugerir estruturas de ácidos isoprenóides, ácidos

lineares insaturados, ácidos derivados do ciclopentano e ciclohexano, como também ácidos terpênicos bicíclicos e tricíclicos.

Numa segunda parte desta tese, foram sintetizados sete padrões fenólicos (4-etilfenol 39; 4-etil-2-metilfenol 40; 2-etil-5-metilfenol 41; 2,4-dietil-5-metilfenol 42; 2,6-dietil-5-metilfenol 43; 2-etil-4-metilfenol 44 e 2,6-dietil-4-metilfenol 45), três padrões de ácidos carboxílicos (γ -p-tolil-n-butanoato de metila 25; γ -metil-p-tolil-n-butanoato de metila 26 e δ -p-tolil-n-pentanoato de metila 27) e um padrão neutro (1,1-dimetiltetralina 100), os quais foram utilizados na identificação da fração ácida.

Authors: Joana D'Arc Félix de Sousa (Student)
Prof. Dra. Luzia Koike (Advisor)

Address: IQ-UNICAMP - CP 6.154 - CEP: 13081

ABSTRACT

Cabiúnas petroleum from Campos Basin has a relatively high acidic index (AI = 1.0). Thus, this crude oil has been classified as from medium to high in acidic components.

From the literature, we have seen that Aviation Kerosene and Gasoline come from petroleum with a similar distillation range (250-300°C), which also includes naphthenic acids (200-370°C). These facts have motivated us to study the acidic fraction from Aviation Kerosene in a continuation of studies in this laboratory.

The acidic fraction was obtained from kerosene and it was then separated into a phenolic fraction (EAFr) and a carboxylic acid fraction (EAFo). These were studied by Gas Chromatography coupled Mass Spectrometry. In the fraction EAFr we could identify the following compounds: 2,3-dimethylphenol 35; 2,5-dimethylphenol 36; 2,3,5-trimethylphenol 37 and 2-ethylphenol 46, and we could also suggest structures for some other constituents that showed similarity in their mass spectra to those in the data library system NBS-Reve.L (38791 MS).

Another important fraction is EAFo and in its analysis we used the selective ion monitoring (SIM) technique which allowed

us to suggest structures such as those of isoprenoid acids, linear unsaturated acids, and acids with a cyclopentane and cyclohexane rings, also well as bicyclic and tricyclic terpenoidic acids.

In a second part of this thesis seven phenolic compounds (4-ethylphenol 39; 4-ethyl-2-methylphenol 40; 2-ethyl-5-methylphenol 41; 2,4-diethyl-5-methylphenol 42; 2,6-diethyl-5-methylphenol 43; 2-ethyl-4-methylphenol 44 and 2,6-diethyl-4-methylphenol 45), three carboxylic acids (methyl γ -p-tolyl-n-butyrate 25; methyl δ -methyl-p-tolyl-n-butyrate 26 and methyl δ -p-tolyl-n-valerate 27) and a neutral compound (1,1-dimethyltetralin 100) were synthesing. These were used as standards.

CAPÍTULO I

I - INTRODUÇÃO

1 - Petróleos Ácidos

O petróleo é constituído de uma mistura altamente complexa de hidrocarbonetos, com um porcentual de 90 a 95%. Dentre estes, podemos encontrar as mais variadas classes de compostos desde os hidrocarbonetos lineares, isoprenóides e terpanos (monocíclicos e tricíclicos), até os mais complexos como os hopanos, gamaceranos e porfirínicos^{1,2a}.

Os constituintes hidrocarbonetos, de maior proporção, presentes no petróleo, dão a este características especiais classificando-o para o seu consumo. Eles são denominados de petróleos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Os parafínicos são ricos em hidrocarbonetos lineares de cadeia longa, os naftênicos possuem componentes variados, porém com uma grande proporção razoável de hidrocarbonetos saturados cíclicos, e o petróleo aromático possui uma grande proporção de hidrocarbonetos insaturados, aromáticos e poliaromáticos³.

Uma pequena fração do petróleo, aproximadamente 2 a 10% con-

1. R.P. Philp and Jung-Nan Dung; "Biomarkers", Anal. Chem. **60**, 887A (1988).

2. R.P. Philp; "Fossil Fuel Biomarkers - Applications and Spectra", Methods in Geochemistry and Geophysics, Elsevier, Oxford, New York, 1985.
 a) 23 b) 1-5 c) 127 d) 144

3. J.M. La Fuente; "Curso de Craqueamento - Processo de Tratamento", Apostila do curso interno da Petrobrás, CENPES, Rio de Janeiro, 1982.

têm classes de compostos com enxofre, nitrogênio e oxigênio em suas moléculas. As concentrações destas classes de compostos variam de petróleo para petróleo.

O estudo de ácidos carboxílicos, em petróleos e sedimentos, tomou um grande impulso desde 1980⁴ até nossos dias atuais. Estes ácidos são denominados de ácidos naftênicos.

O petróleo naftênico, em geral, possui uma quantidade razoável de compostos oxigenados e dentre eles álcoois, fenóis, cetonas e ácidos carboxílicos³. A presença dos compostos ácidos (fenóis e ácidos carboxílicos), em concentrações razoáveis, (1,2 a 3%) indicam que o petróleo sofreu um processo de alteração biológica, classificando-o como ácido⁴; e em consequência disso eles podem ser nocivos aos equipamentos das refinarias.

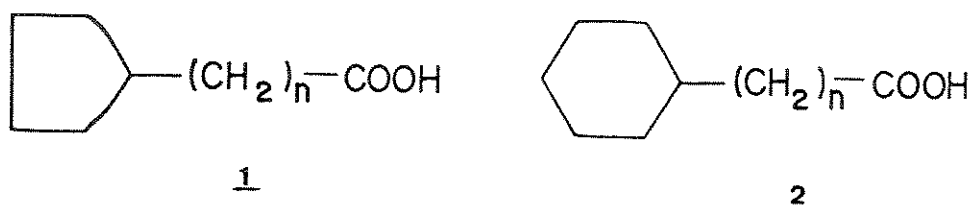
O processamento de uma carga, com elevado teor de ácidos, implica na necessidade de alteração das especificações dos materiais, além de um acompanhamento mais amplo e rigoroso das condições físicas dos equipamentos e das características da carga^{4,5}.

Neste estágio de introdução é necessário esclarecer a definição de fração ácida e ácidos naftênicos do petróleo. Os ácidos naftênicos são compostos orgânicos presentes no petróleo e em outros materiais sedimentares, em maior ou menor quantidade. Estes ácidos foram descobertos por Eichler, a partir da nafta do

4. W.K. Seifert; "Carboxylic Acids in Petroleum and Sediments", Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe, Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, Wien, Springer-Verlag, New York, Vol. 32, 1975, 1-49.

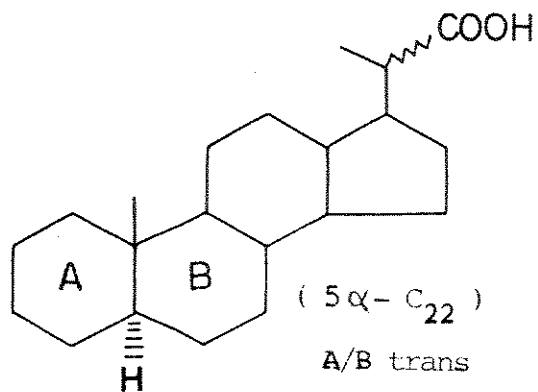
5. P.P.C. Branco e M.A. Ramos, "Corrosão por Ácidos Naftênicos em Unidades de Processamento", Bol. Tec. Petrobrás, 1981, 289-296

Ssurachany (Cáucaso)⁶, advindo o nome naftênico. A princípio pensou tratar-se de substâncias derivadas do ácido ciclopentano carboxílico 1 ou ciclohexano carboxílico 2. No entanto, hoje sabemos

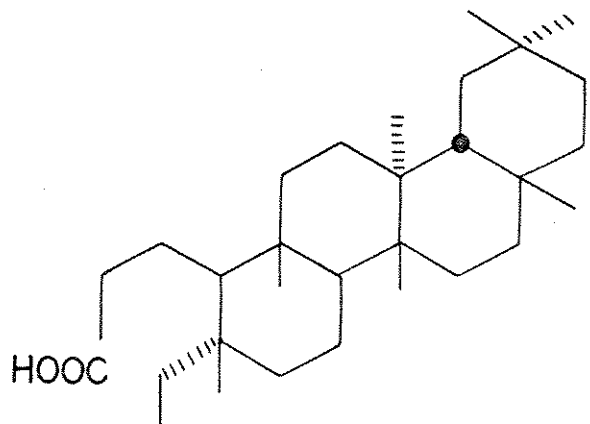


de uma grande variedade de estruturas acíclicas ou cíclicas (um ou mais anéis) portadoras, em média, de um grupo carboxílico⁷ tal como os ácidos 5α -pregnano-20 β -carboxílico⁸ 3 e 17β H-21 β H-hopanóico⁹ 4. Portanto, denomina-se ácidos naftênicos a fração do petróleo e sedimentos que possuem os ácidos carboxílicos, e fração ácida a parte que engloba compostos ácidos em geral (fenóis e ácidos carboxílicos).

-
6. F. Ullmann; Enciclopédia de Química Industrial, Gustavo Gili, Barcelona, Vol. 4, 1931, 194.
 7. J.G. Severson Jr; "Stimulation of [¹⁴C] Glucose Uptake and Metabolism in Bean Root Tips by Naphthenates, Phytochemistry 11, 71 (1972).
 8. W.K. Seifert; "Steroid Acids in Petroleum - Animal Contribution to the Origin of Petroleum", Pure and Appl. Chem 34, 633 (1973).
 9. R. Jaffé, P. Albrecht and J.L. Oudin; "Carboxylic Acids as Indicators of Oil Migration: II. Case of the Mahakam Delta, Indonesia", Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 2599 (1988).
 10. R. Rodrigues e J.M.R.A. Brüning; "Ocorrência e Origem de Petróleos no Brasil", Bol. Tec. Petrobrás, 1984, 3.
-



3



4

No panorama mundial, a presença de petróleos ácidos não constitui um fato novo. São famosas as ocorrências de Boscan (Venezuela) e Baku (Rússia), que são caracterizados como petróleos ácidos¹⁰.

No Brasil, no entanto, o aparecimento de petróleos ácidos é relativamente recente, estando relacionado com a produção dos poços de Cherne e Pampo na Bacia de Campos. Com as novas descobertas da Bacia de Campos e nas partes emersas da Bacia de Potiguar e do Espírito Santo, começaram a avolumar-se os casos de óleos, com elevados índices de acidez. Os óleos ácidos são, via de regra, pesados e biodegradados. Essas duas características diminuem sua cotação comercial, pela maior restrição em seu aproveitamento industrial, pois necessitam de cuidados especiais de refino¹⁰.

Acrescentando algo mais sobre a origem do petróleo ácido, admite-se que alguns ácidos presentes nos óleos, particularmente os de mais baixos pesos moleculares e de cadeias lineares, possam ser formados durante a exploração, produção, armazenamento e processamento do óleo cru. Diversos estudos, no entanto, onde se isolaram e avaliaram os componentes ácidos dos petróleos, demons-

traram que a grande maioria desses constituintes já se encontravam originalmente presentes no próprio óleo. Estes ácidos normalmente possuem ponto de ebulição na faixa de 200 a 370°C e seus pesos moleculares na faixa de 250 a 400⁴. Isto não impede, no entanto, que sejam observados constituintes em destilados de petróleo denominados de frações leves, ou seja, frações com faixa de menor ponto de ebulição, onde podem estar presentes ácidos com moléculas, cujas estruturas lhe dão propriedades de ponto de ebulição menor. Face a essa evidência, duas possibilidades sugerem como sendo causadoras das presença desses ácidos. Primeiro a oxidação dos hidrocarbonetos, por meio da biodegradação, segundo a formação destes ácidos com o petróleo, provenientes dos ácidos graxos, carboidratos, mono, di e triglicerídeos¹⁰.

Embora, ambos os processos sejam viáveis, a constante relação, nos petróleos brasileiros, da presença de ácidos com a ocorrência de óleos pesados e biodegradados, sugere que a primeira possibilidade seja a predominante em nosso petróleo¹⁰.

Como exemplo, podemos comparar as análises feitas no cromatógrafo a gás de amostras de óleos ácidos (índice de acidez abaixo de 1,0), tais como os dos Campos de Namorado, Garoupa e Enchova, figura 1, e os óleos de elevada acidez como os dos Campos de Cherne e Bicudo, figura 2.

ÓLEOS COM BAIXA ACIDEZ

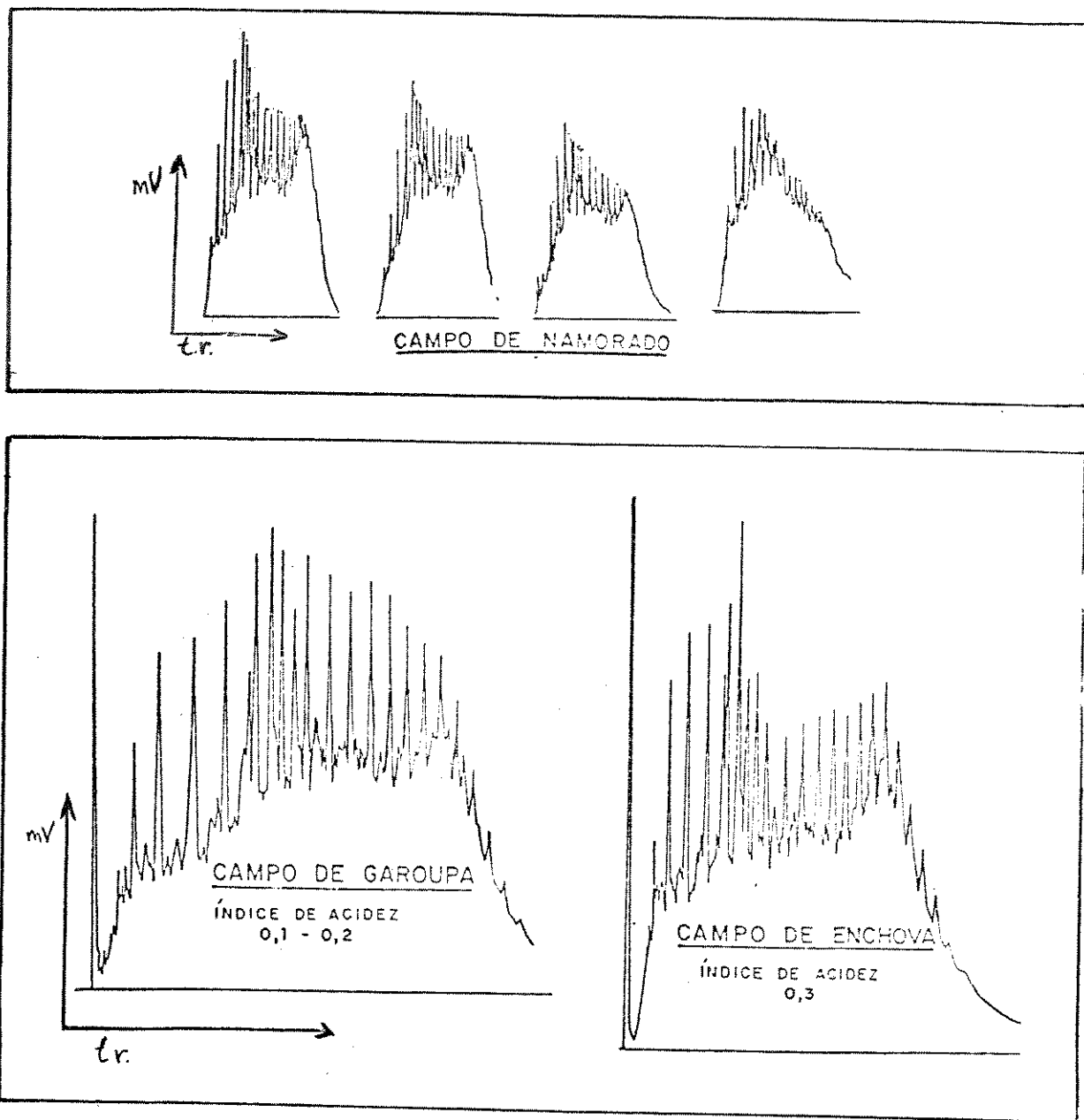


Figura 1 Cromatogramas de amostras de óleos ácidos com baixo índice de acidez.

ÓLEOS COM ELEVADA ACIDEZ

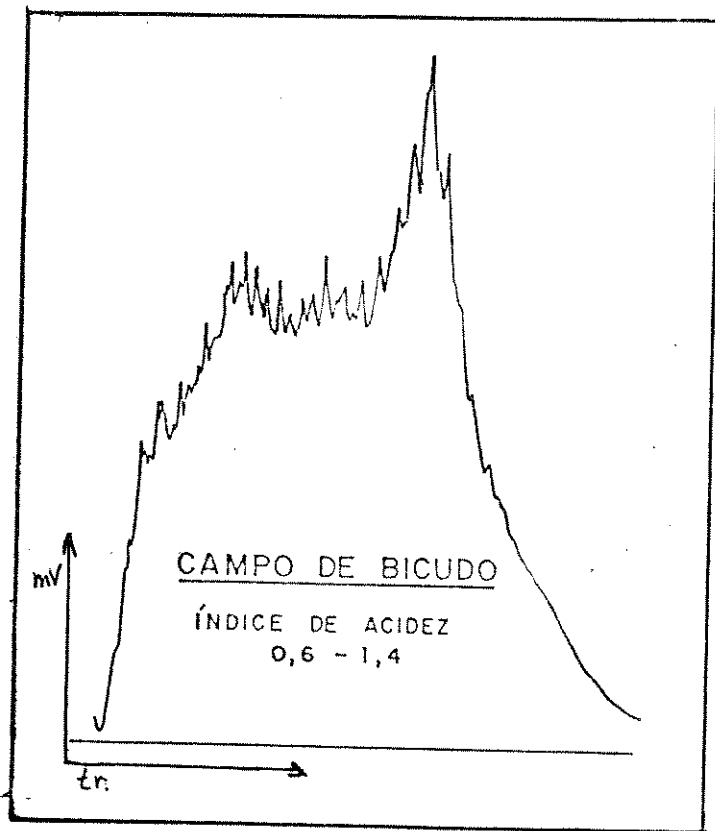
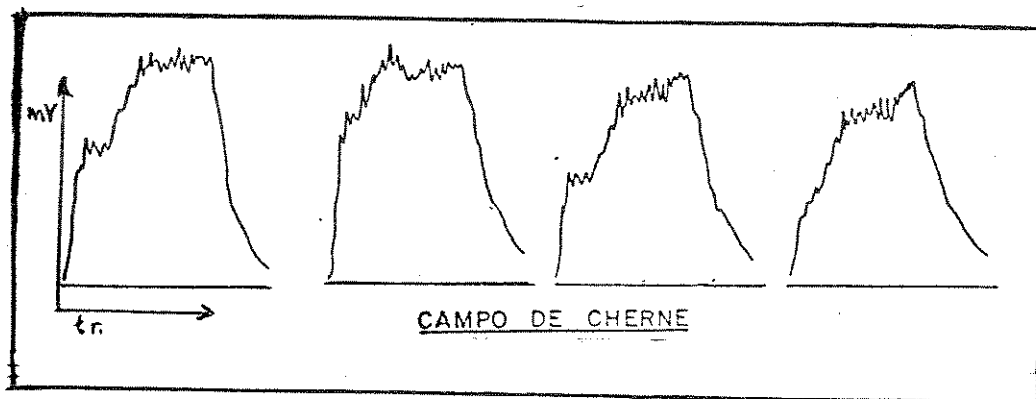


Figura 2 Cromatogramas de amostras de óleos ácidos com elevado índice de acidez.

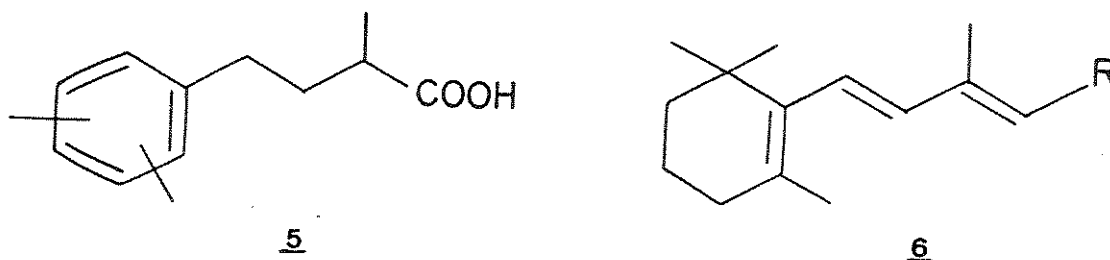
2 - Origem dos Ácidos Carboxílicos no Petróleo

Os ácidos graxos normais foram encontrados numa variedade de petróleos: n-ácidos graxos de C₁-C₉ foram primeiramente encontrados na Califórnia, Cáucaso e Texas; ácidos de C₁₄-C₂₀ no Japão; enquanto o ácido valérico ocorre na gasolina e o ácido esteárico aparece na fração gás-óleo do petróleo. Recentemente, Graham encontrou n-ácidos graxos de C₈-C₁₈, com uma ligeira preferência para o mesmo número de carbono, no petróleo da Califórnia⁴.

Os ácidos graxos insaturados representam mais da metade de todos os ácidos graxos da biosfera; enquanto na geosfera sua concentração é comparativamente pequena. Este resultado indica a instabilidade relativa dos ácidos graxos insaturados com relação ao ataque de bactérias e outros ataques, que levam à hidrogenação nos estágios inicial e final de sedimentação⁴.

Os hidrocarbonetos mono e diaromáticos são os tipos mais predominantes entre os aromáticos, no petróleo. Os ácidos carboxílicos mono e diaromáticos predominam sobre os tipos polinucleares. Isso significa que há uma relação genética entre os ácidos e os hidrocarbonetos no petróleo⁴.

Dos compostos pertencentes à classe dos ácidos carboxílicos benzóico, naftóico, indanóico e tetrahidronaftóico, substituídos, encontrou-se um ácido fenil alcanóico, o qual fora identificado como ácido 2-metil-4-dimetilfenil-butanóico 5. Se ambas metilas, do anel, fossem atacadas na posição orto, uma circunstância ainda não estabilizada, o ácido 5 poderia ser considerado como derivado do caroteno 6⁴.



Os ácidos carboxílicos naftênicos policíclicos saturados, figura 3, e os ácidos naftenoaromáticos simples prevalecem sobre os ácidos aromáticos polinucleares. Este predomínio é indicativo do processo de aromatização dos esteróides e terpenóides funcionalizados, os quais são acompanhados pela preservação do grupo carboxila, originalmente presente.

É pouco provável o conceito de que a fração hidrocarbônica do petróleo seja formada pela descarboxilação dos ácidos naftênicos polinucleares, aromáticos e heterocíclicos. Por outro lado, o processo de oxidação reversa dos hidrocarbonetos aos ácidos é de difícil visualização, porque nenhuma oxidação, química ou bacteriana, pode explicar a distribuição quantitativa da classe dos compostos, observadas nos ácidos carboxílicos e nos hidrocarbonetos. Isso mostra que a relação genética entre os ácidos e os hidrocarbonetos não implica necessariamente que um resulte no outro, mas que ambos possuam precursores comuns tal como os esteróides e os terpenóides funcionalizados⁴.

A porção hidrofóbica dos ácidos, do petróleo, sofre transformações tal como clivagem do anel e aromatização, total ou parcial, durante sua maturação, semelhante à sofrida pela fração neutra. Isso é suficiente para explicar as semelhanças estrutu-

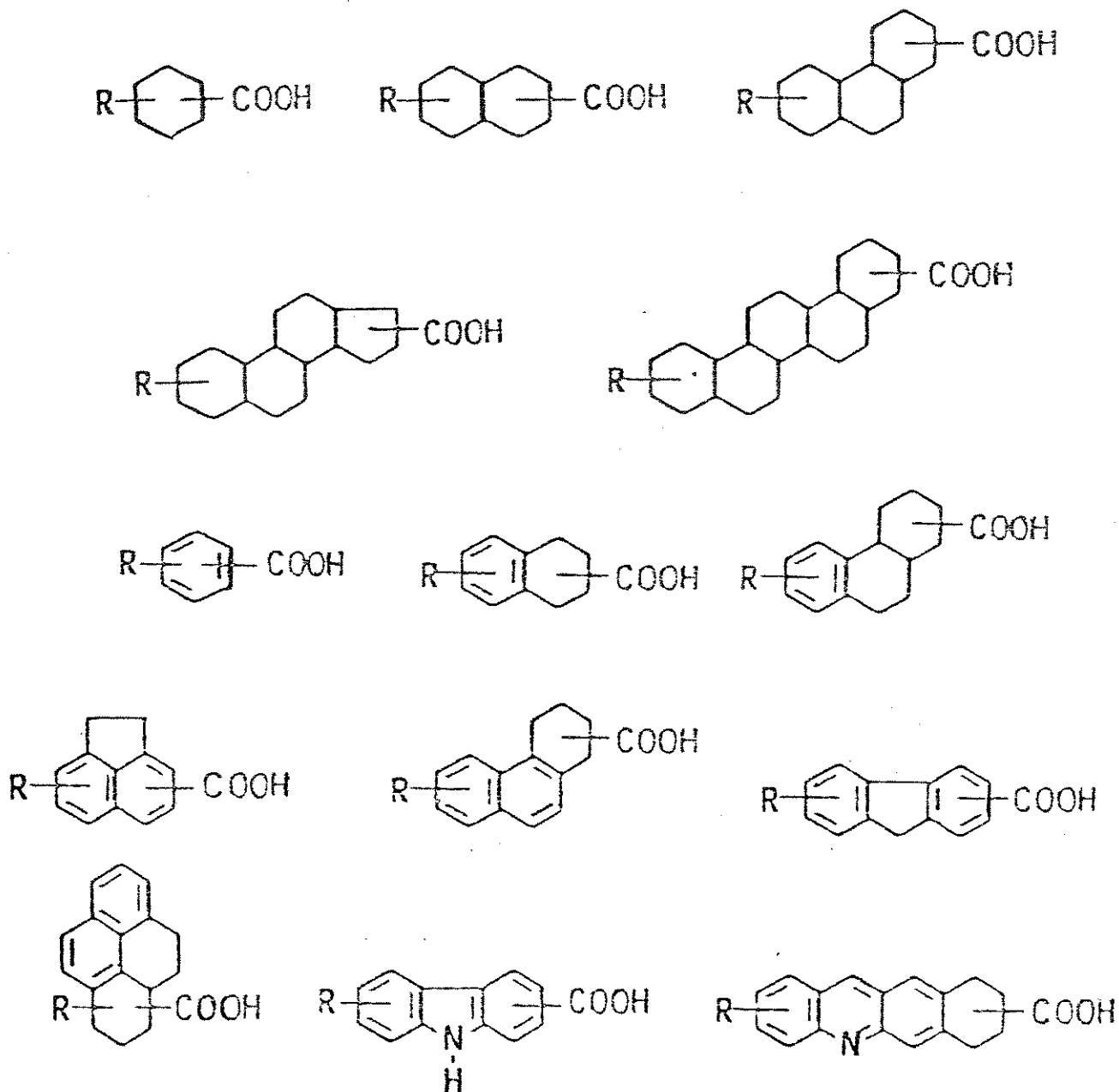


Figura 3 Ácidos carboxílicos (C₁₆ - C₃₁) mais abundantes no petróleo da Califórnia.

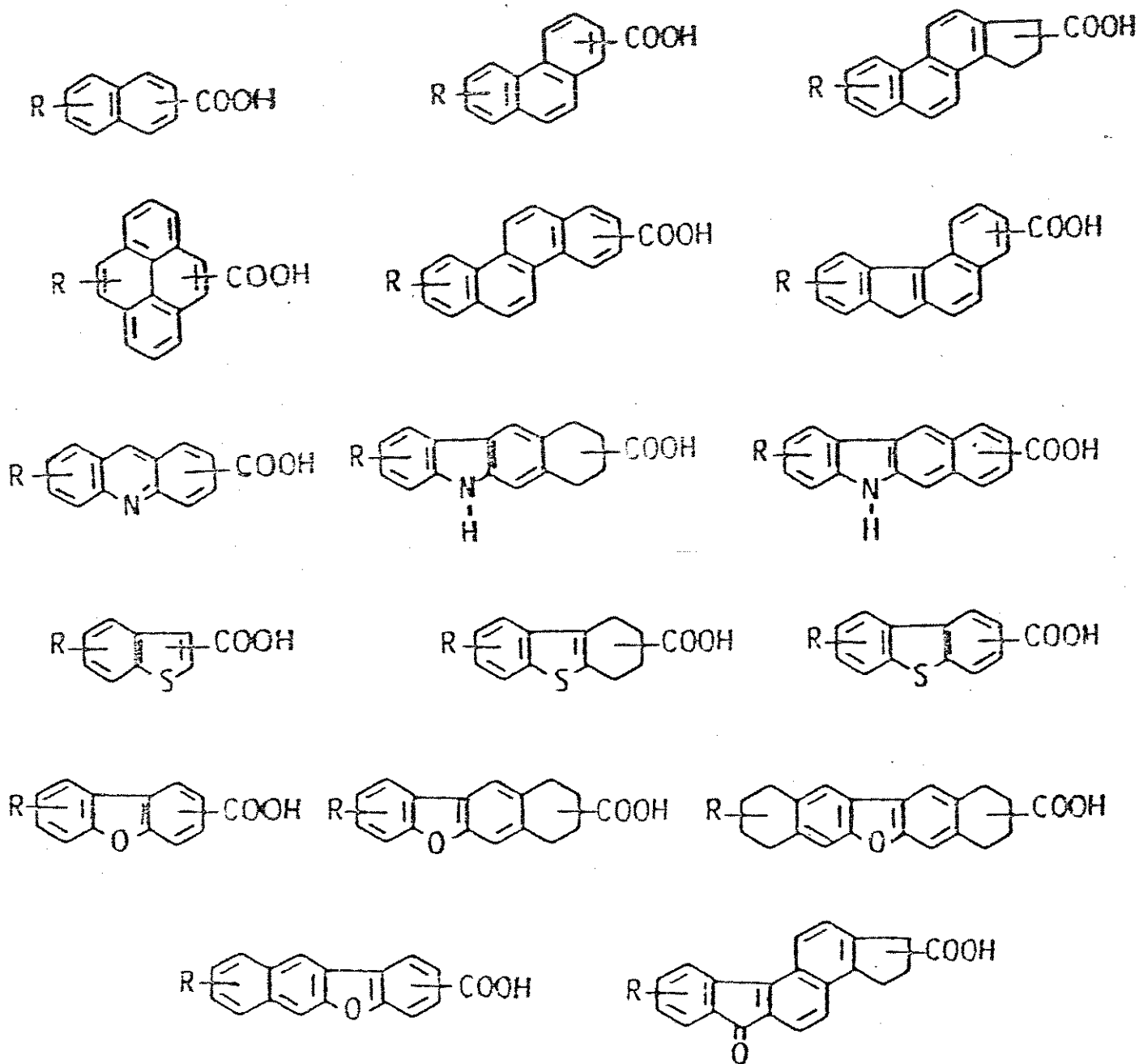


Figura 4 Ácidos carboxílicos aromáticos e heterocíclicos
(C₁₆ - C₃₁) presentes entre 10-100 ppm no petróleo
da Califórnia.

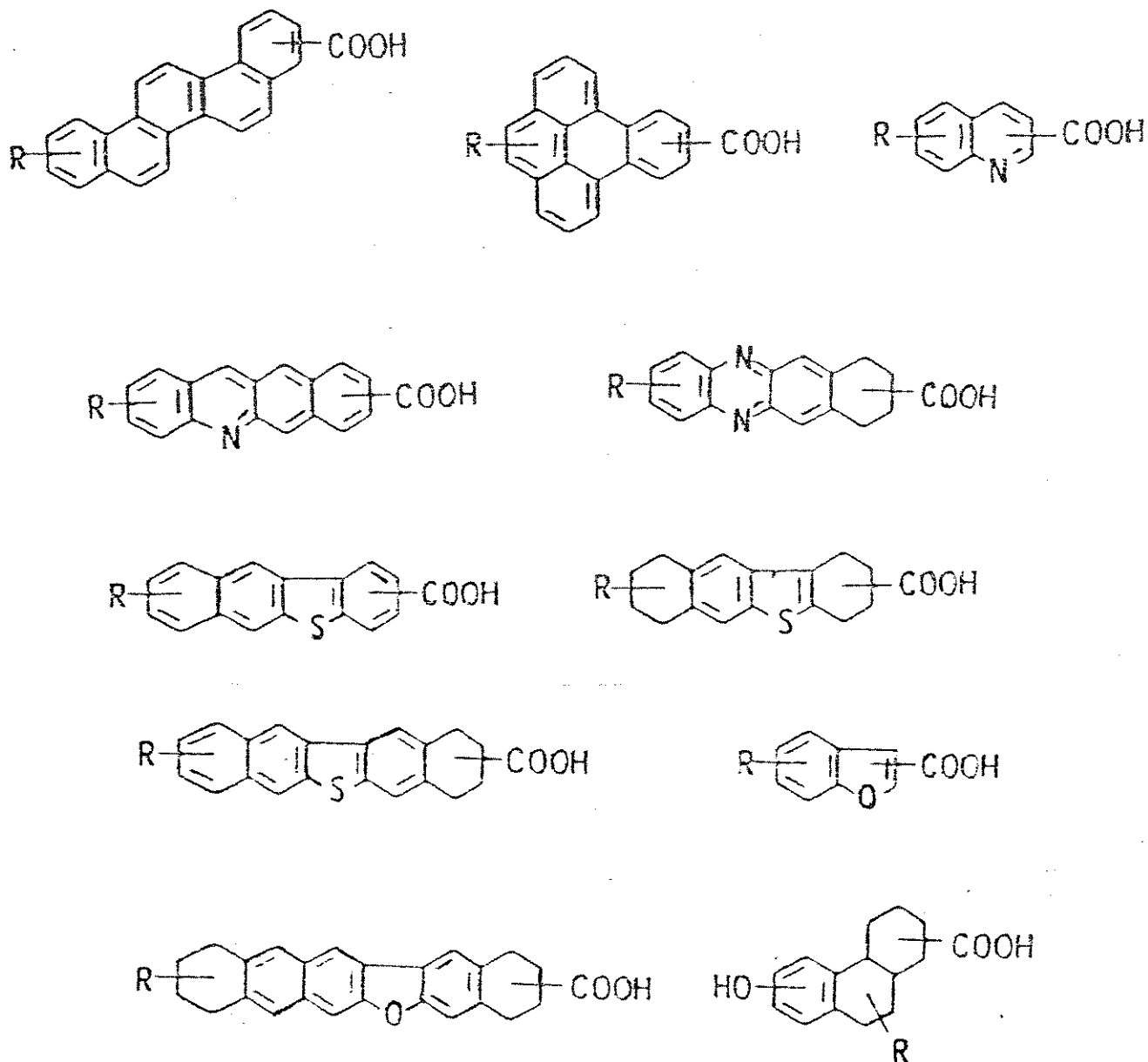
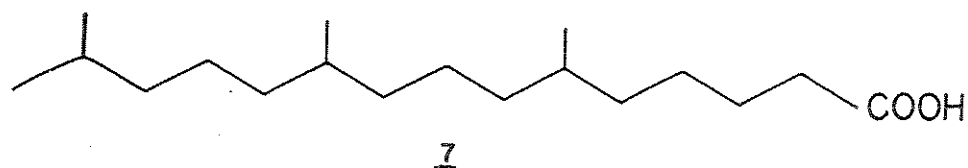


Figura 5 Ácidos carboxílicos aromáticos e heterocíclicos
(C₁₆ - C₃₁) presentes em pequena quantidade (< 10 ppm)
no petróleo da Califórnia.

rais entre estas duas frações, figuras 3, 4 e 5, bem como suas distribuições no petróleo⁴.

A porção de ácidos graxos normais (saturados e insaturados), encontrados no petróleo, são de resíduos biológicos. Alguns ácidos saturados de cadeia ramificada, como por exemplo o ácido "pseudo" isoprenóide Z faz parte da mesma categoria. O ácido Z



possui três grupos metilas, como substituintes, numa sequência semelhante aos isoprenos da figura 6. Embora não seja um ácido isoprenóide verdadeiro, ele pode ser formado por dois caminhos: (a) oxidação na posição indicada, em asterisco, do esqualeno 12;

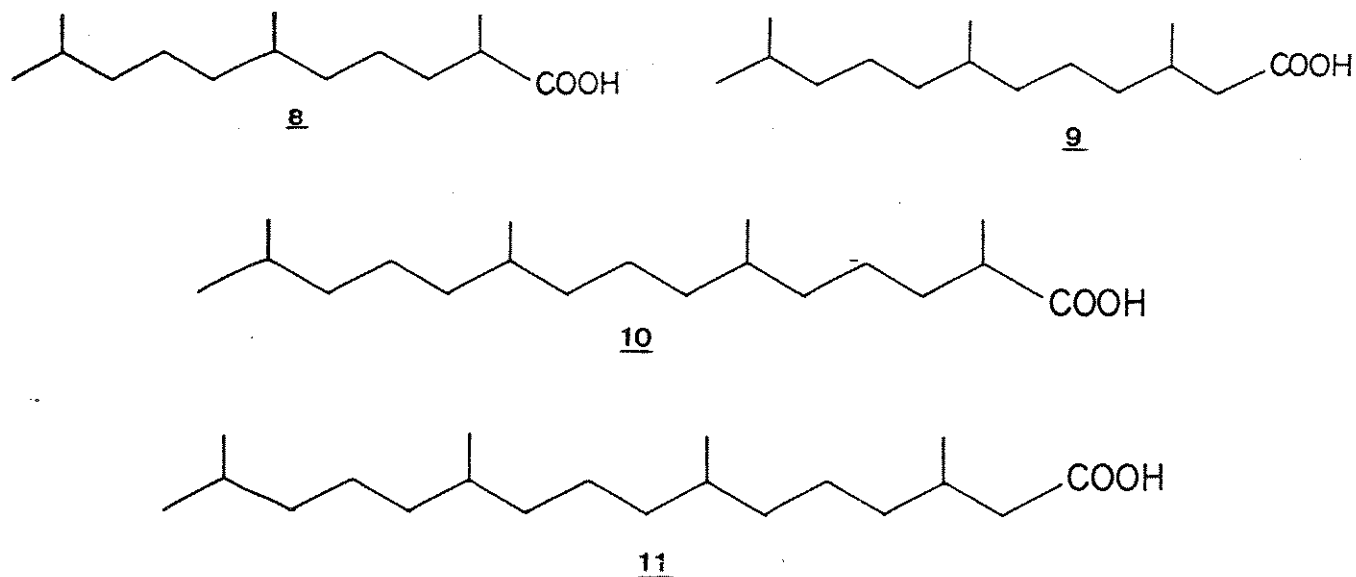
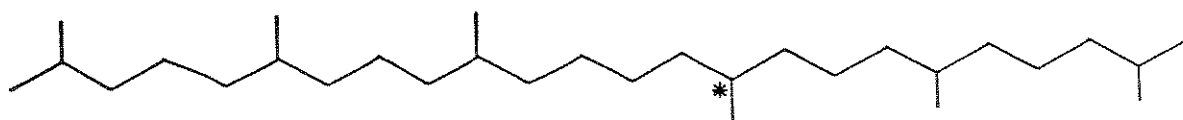
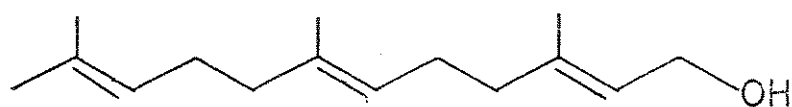
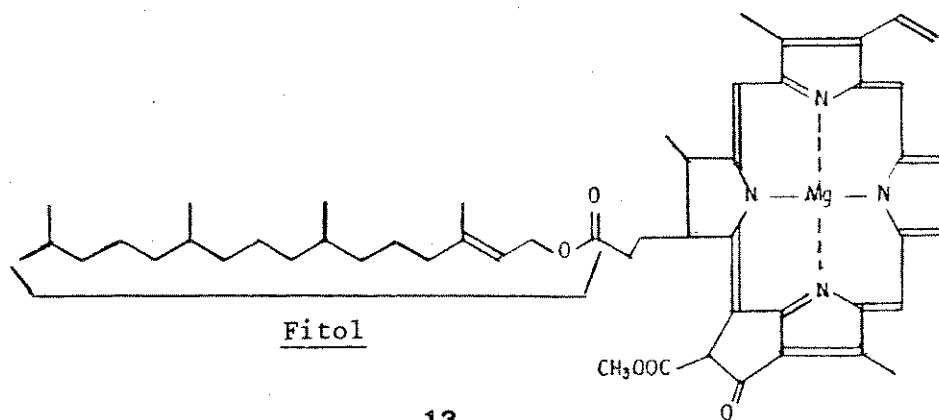


Figura 6 Ácidos naftênicos presentes numa mistura complexa de compostos polares do petróleo.

12 (*oxidação)12.a

(b) β -oxidação do ácido pristânico 10 no grupo metila α à carboxila, o qual sofrerá uma descarboxilação para dar o "pseudo" ácido isoprenóide Z^4 . Os ácidos 8 e 9 são provenientes de processos de oxidação e desidratação do farnesol 12.a.

Os isoprenóides da figura 6 são de grande interesse na geoquímica orgânica pois, de um lado, os ácidos pristânico 10 e fittânico 11 ocorrem nos lípides dos mamíferos; por outro lado, como a clorofila é abundante em sedimentos recentes, o lado fitol da cadeia de clorofila 13 poderia ser a origem dos ácidos isoprenóides⁴.

13

Os ácidos naftênicos aromáticos e policíclicos originam-se dos esteróides e triterpenóides funcionalizados⁴.

Tanto os ácidos carboxílicos, como os hidrocarbonetos são provenientes de precursores semelhantes, tais como esteróides e terpenóides funcionalizados. Podemos então correlacionar suas análises, transformando os ácidos carboxílicos em hidrocarbonetos.

3 - Métodos de Análise de Petróleos e Sedimentos

Os extratos orgânicos do petróleo e outros sedimentos constituem, como já foi dito anteriormente, em uma inacreditável mistura de várias classes de compostos. Além de hidrocarbonetos, estão presentes nestes extratos muitas classes de compostos heterocíclicos de diferentes polaridades. O estudo destes tem ocupado um grande espaço na ciência, nos últimos vinte e cinco anos, o qual é denominado de geoquímica orgânica. Segundo Blumer¹¹, o método de análise mais potente, para estas amostras complexas, é a cromatografia de gases de alta resolução (colunas capilares).

Com o desenvolvimento da tecnologia, combinando-se um cromatógrafo a gás (CG) e um analisador quadrupolar do tipo espectrômetro de massas (CG-EM), obtivemos um potente método de análise, ampliando bastante as classes de compostos que poderiam ser identificados nestes extratos. Por exemplo, podemos ver na figura

11. M. Blumer; "Organic Compounds in Nature. Limits of our Knowledge", Angew. Chem. 14 (8), 507-514 (1975).

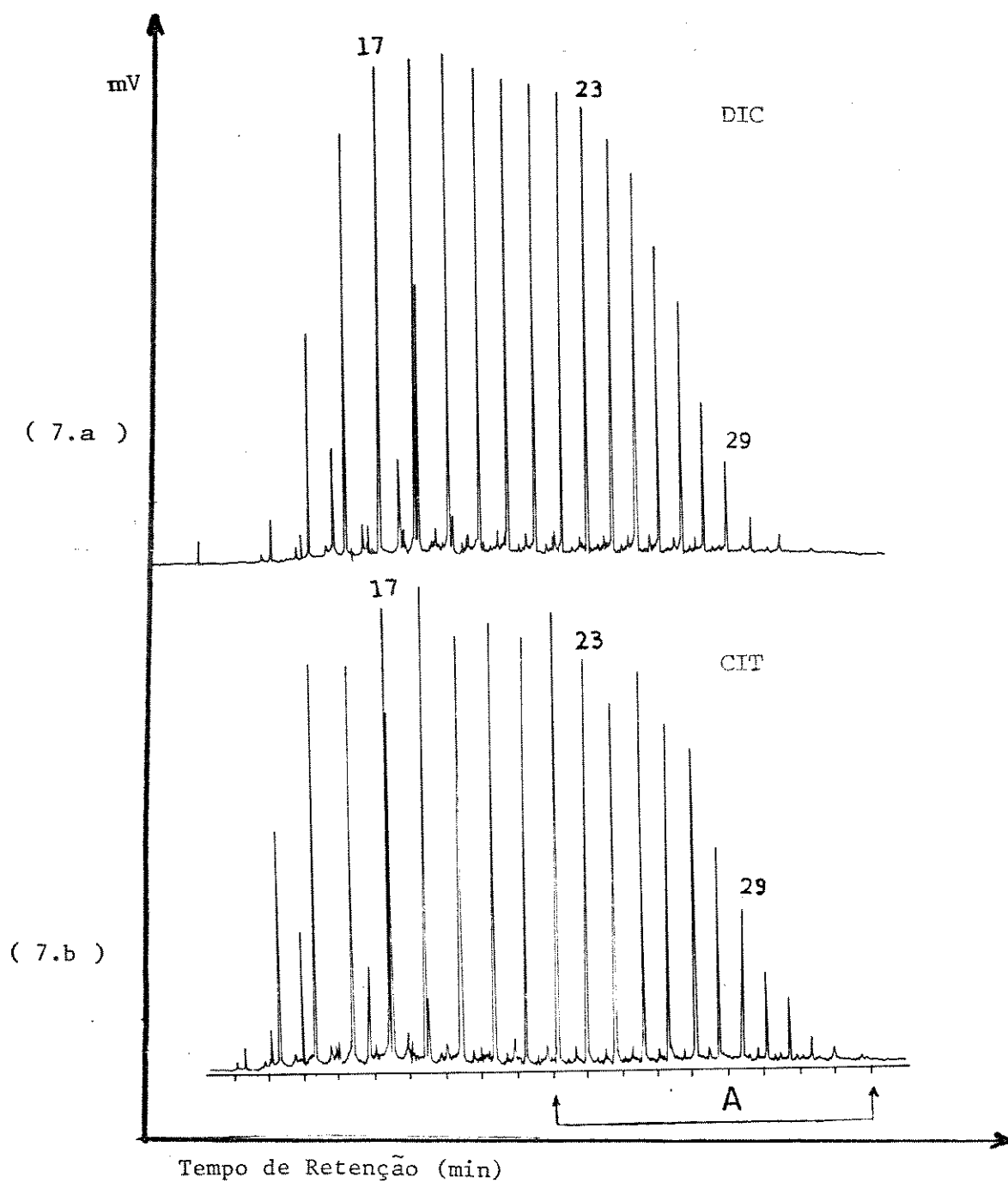


Figura 7 (7.a) - Cromatograma obtido pela análise em CG de uma fração hidrocarbônica de um óleo cru.

(7.b) - Reconstrução do cromatograma da corrente iônica total, obtido pela análise em CG-EM da mesma amostra.

7^{2b}, que uma dada fração do petróleo analisada por CG (7.a, DIC - Detector de Ionização de Chama), e comparada com a análise feita em CG-EM (7.b, TIC - Total Ion Current Chromatogram, ou cromatograma de corrente iônica total - CIT). Notamos nesta figura que os perfis cromatográficos, realmente em ambos os casos, possuem resoluções semelhantes. Portanto, a análise por CG-EM nos dá, sem dúvida, muitas informações estruturais dos componentes da complexa mistura que é o petróleo.

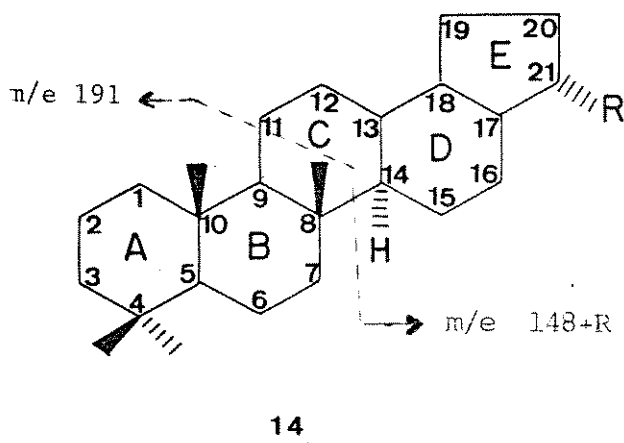
A espectrometria de massas tem sido usada nas indústrias de petróleo, nas três últimas décadas. No início, ela foi utilizada, principalmente, para monitoramento de produtos de refinarias, ou para determinar a composição dos óleos. No entanto, pouca ênfase tem sido dada à sua utilização na resolução de problemas de exploração. Nos últimos dez anos, esta situação inverteu-se e como resultado vários instrumentos foram desenvolvidos para se obter maiores informações e melhor compreensão da matéria orgânica, durante sua maturação. Esta técnica também tem sido usada para determinar a distribuição de determinadas classes de compostos, no estudo estrutural correlativo estratigráfico entre carvão e óleo.

Atualmente observamos duas utilizações principais do método de análise por CG-EM: primeiro é o estudo de fósseis, em análise de rotina, para a identificação de compostos em óleos e extratos; segundo, é a capacidade de detectar biomarcadores que estão presentes, em baixas concentrações, em uma amostra, utilizando-se a técnica do SIM (Select Ion Monitoring, ou monitoramento de um íon selecionado - MIS). Através desta técnica podemos, em uma amostra em análise, monitorar classes de compostos que possuem íons específicos. Estes íons apresentar-se-ão como sinais acentuados e

os demais com intensidades menores.

Outra técnica utilizada é a MID (Multiple Ion Detect, ou detecção de múltiplos íons - DMI), onde podemos monitorar mais de um íon específico de uma dada classe de compostos.

É importante salientar que biomarcadores são compostos naturais (animal ou vegetal), os quais são identificados em misturas de extratos orgânicos de sedimentos ou no petróleo. Em CG-EM, é de imprescindível necessidade possuir o biomarcador puro, pois trata-se de um padrão e seu espectro de massa como também seu tempo de retenção podem ser comparados nas amostras em análise. Um importante exemplo de biomarcador são os compostos que possuem a estrutura básica do hopano 14¹².



12. G. Durisson, P. Albrecht and M. Rhomer; "The Hopanoids. Palaeochemistry and Biochemistry of a Group of Natural Products", Pure and Appl. Chem. 51, 709 (1979).

O tamanho desta molécula varia de acordo com o substituinte R, no carbono 21, o qual fora identificado ser desde um hidrogênio até uma cadeia com treze carbonos.

Os hopanos fragmentam-se no espectro de massas para produzirem dois íons principais. O primeiro é o fragmento de m/e 191 proveniente dos anéis A e B, o segundo fragmento de m/e $148+R$ proveniente dos anéis D e E e neste a massa variará de acordo com o substituinte R^{2b} .

Por monitoramento dos íons, notamos uma diferença na sensibilidade do cromatograma obtido pela técnica do MIS. Podemos notar esta diferença comparando-se as figuras 7^{2b} e 8^{2b}. Na figura 8, observamos a expansão da região denominada de A, da figura 7, ou seja, é uma região onde os hopanos 14 normalmente aparecem no cromatograma. Os cromatogramas da figura 8 foram obtidos através do MIS dos dados coletados em CIT dos íons fragmentos de m/e 149, 163, 177, 191, 205 e 219^{2b}. Vimos que o cromatograma resultante do monitoramento do íon de m/e 191 (pico base na maioria dos hopanos), foi o que apresentou um maior número de compostos. Monitorando-se o peso molecular, ou seja os íons fragmentos moleculares correspondentes aos hopanos C₂₇-C₃₁ de m/e 370 (pico 2); 384 (pico 1); 398 (pico 5); 412 (pico 10); 426 (picos 12 e 13) e 440 (picos 14 e 15), encontrou-se oito hopanos, que possuem íon fragmento de m/e 191^{2b}. Estes cromatogramas foram obtidos em condições idênticas e a região mostrada é a de 1000 a 2500 scans^{2b}. Esta técnica de MIS pode ser utilizada para todas as classes de biomarcadores pela escolha do fragmento iônico, que geralmente é o pico base.

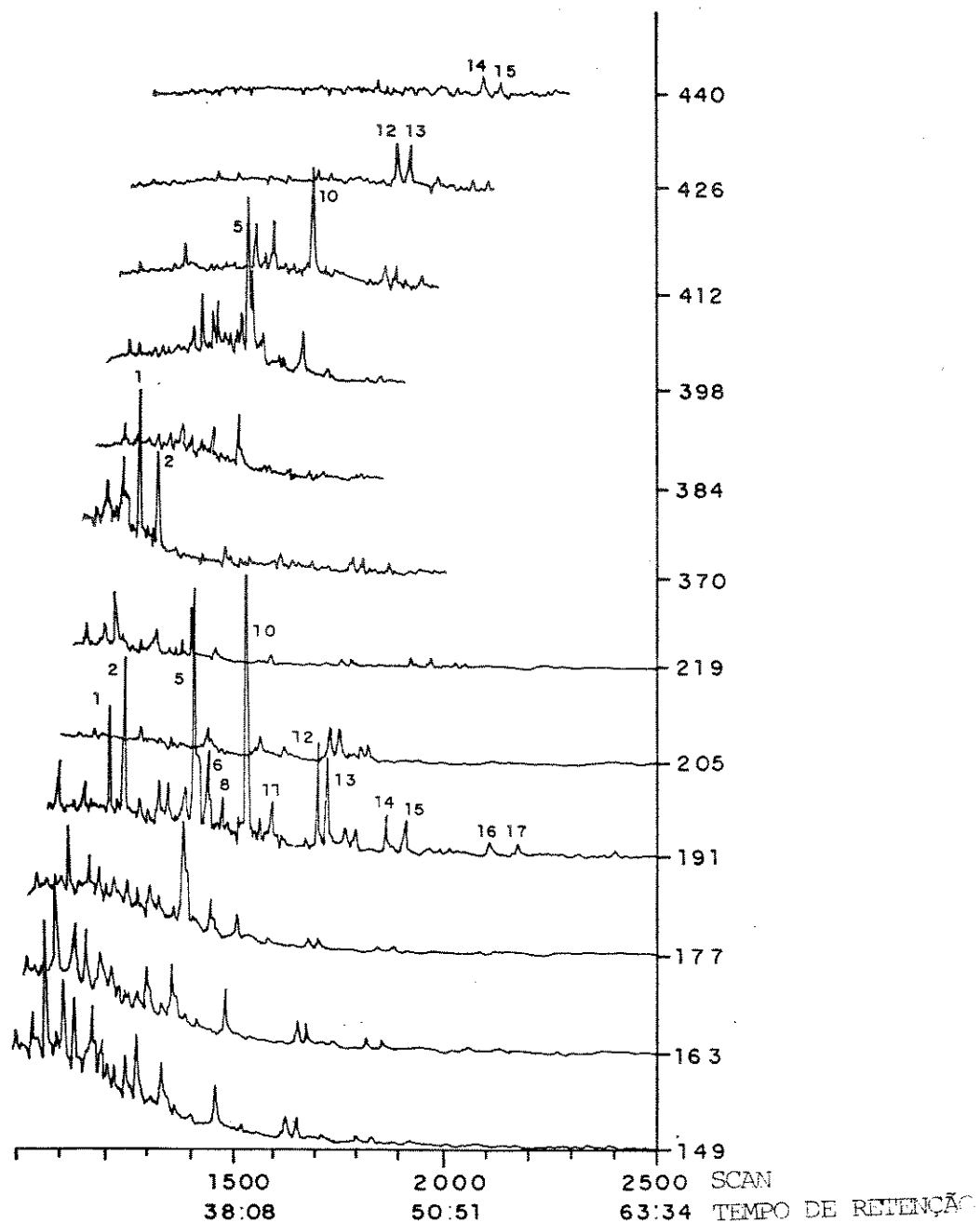


Figura 8 O uso do método de detecção de múltiplos íons (DMI), permite determinar a distribuição de hopanos do tipo triterpenos, como mostrado neste diagrama. Os íons de m/e 149-219 são íons fragmentos e os de m/e 370-440 são íons moleculares dos triterpenos C_{27} - C_{31} .

Portanto, como estamos interessados na fração ácida do petróleo e em seus produtos de destilação, apresentaremos a seguir alguns exemplos de perfis de espectros de massas de componentes de diversas classes de ácidos derivatizados em seus ésteres metílicos, os quais foram encontrados em petróleos e sedimentos.

Por exemplo, os ésteres metílicos dos ácidos lineares tal como o decanoato de metila 15¹³, figura 9, apresenta como princi-

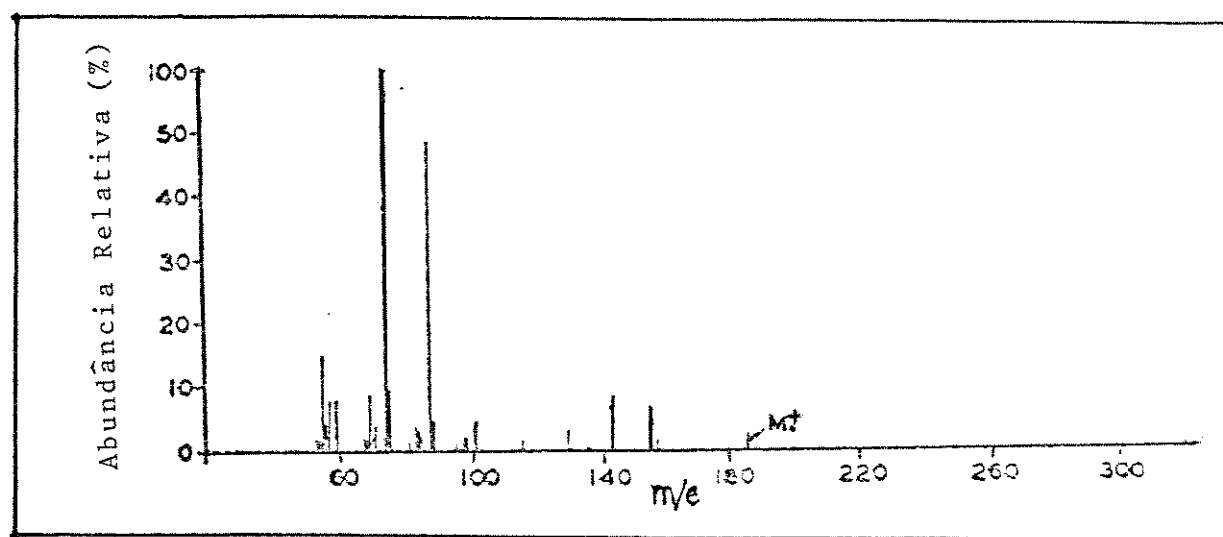
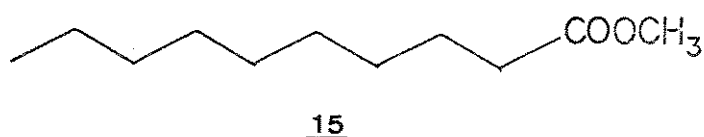
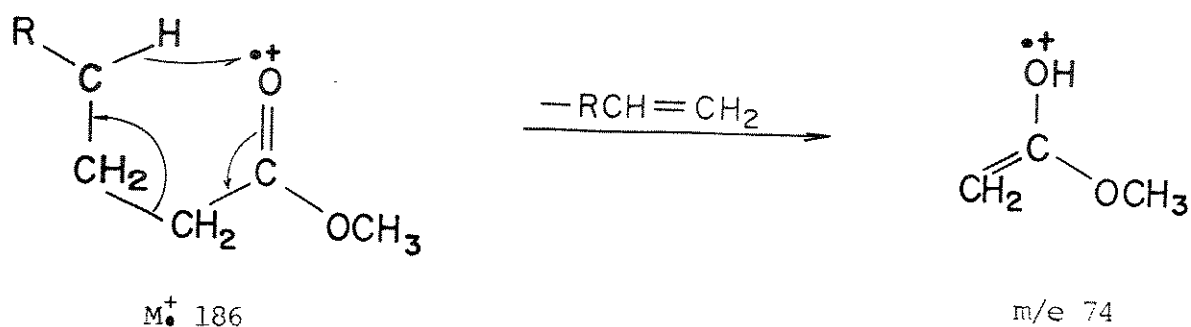


Figura 9 Espectro de massa do decanoato de metila 15.

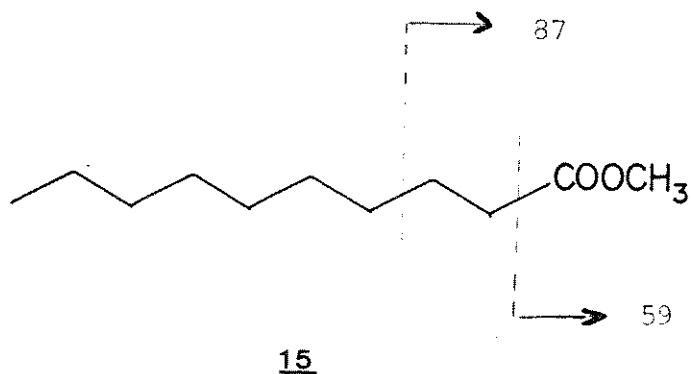
pais fragmentos os picos de m/e 74 e 87¹³. O fragmento 74 é sugerido vir do rearranjo de McLafferty¹³, esquema 1

13. R.M. Teeter; "Fluoroalcohol Esters as Derivates for Mass Spectrometry", Anal. Chem. **39**, 1742 (1967).

Esquema 1



e o fragmento 87 pode vir da seguinte quebra:



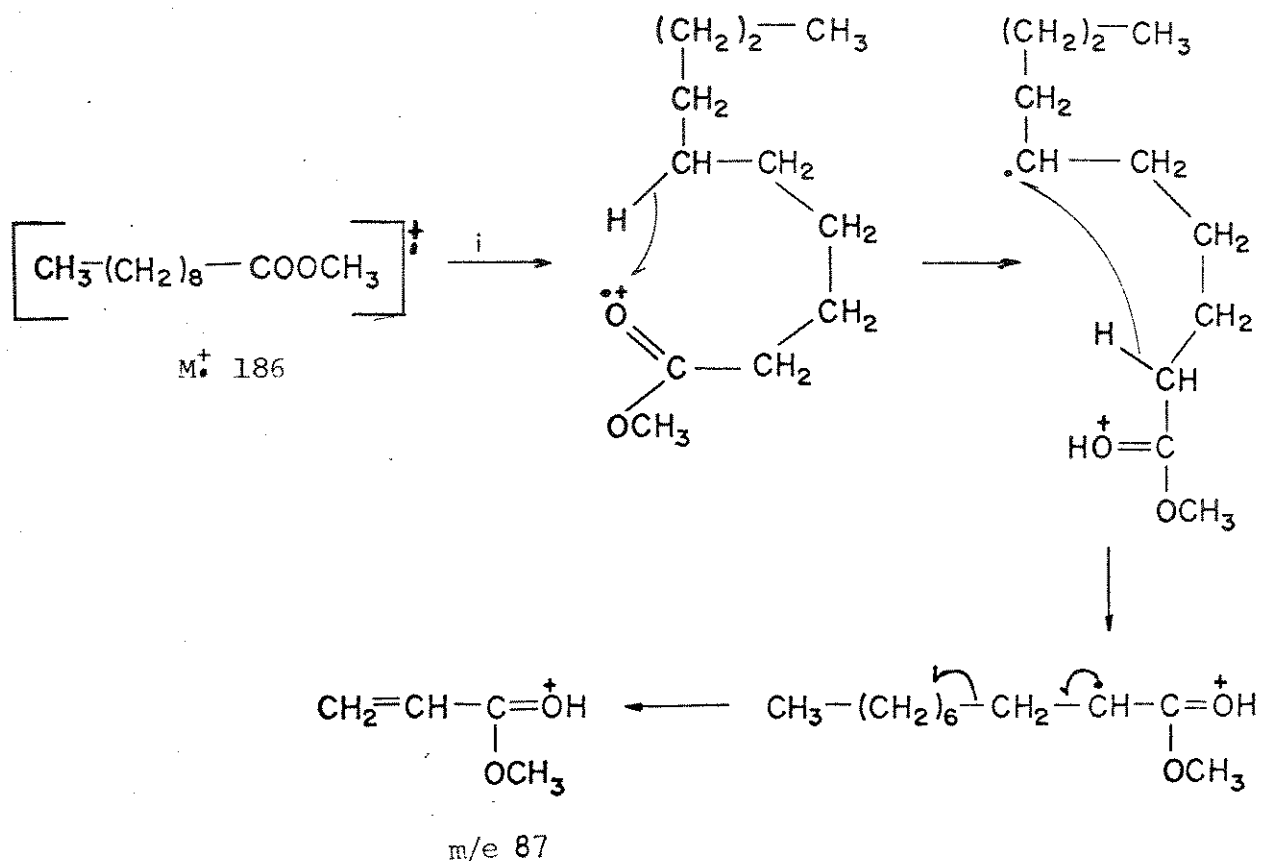
ou através da fragmentação cujo estado de transição envolve um anel de seis membros¹⁴, esquema 2

14. C. Djerassi, H. Budzikiewicz and D.H. Williams; "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day, San Francisco, 1967.

a) 174-183

b) 76-77, 87-88, 115-118

Esquema 2

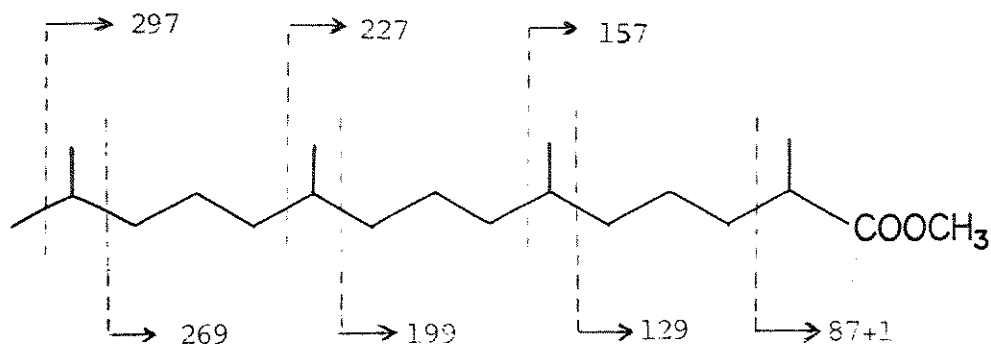


Portanto, para identificarmos os ésteres metílicos dos ácidos graxos lineares, podemos monitorar o pico m/e 74 e m/e 87.

Os espectros de massas dos ácidos carboxílicos de cadeia longa, ramificados com grupos metilas, apresentam uma pequena diferença quando comparados com os não ramificados. Um exemplo é o éster do ácido 2,6,10,14-tetrametilpentadecanóico 16¹⁵. Seus fragmentos são decorrentes da quebra das ligações nos carbonos que possuem a substituição¹⁵. Portanto, a presença de um substi-

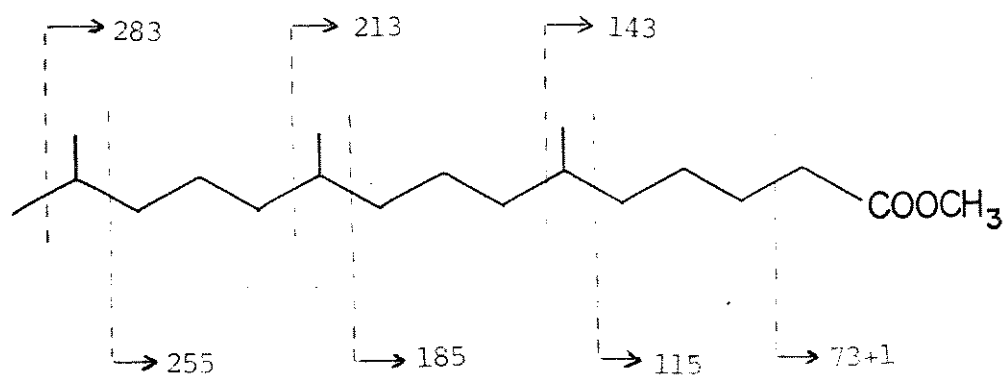
15. A.G. Douglas, M. Blumer, G. Egliton and K. Douraghi-Zadeh; "Gas Chromatographic - Mass Spectrometric Characterization of Naturally-Occurring Acyclic Isoprenoid Carboxylic Acids", Tetrahedron **27**, 1071 (1971).

tuínte metila pode dirigir a quebra da molécula.



16

Um outro exemplo é o éster metílico do ácido 6,10,14-trimetilpentadecanóico 17¹⁶, figura 10.



17

16. R.C. Murphy, M.V. Djuricic, S.P. Markey and K. Biemann; "Acidic Components of Green River Shale Identified by a Gas Chromatography-Mass Spectrometry-Computer System", Science 165, 695 (1969).

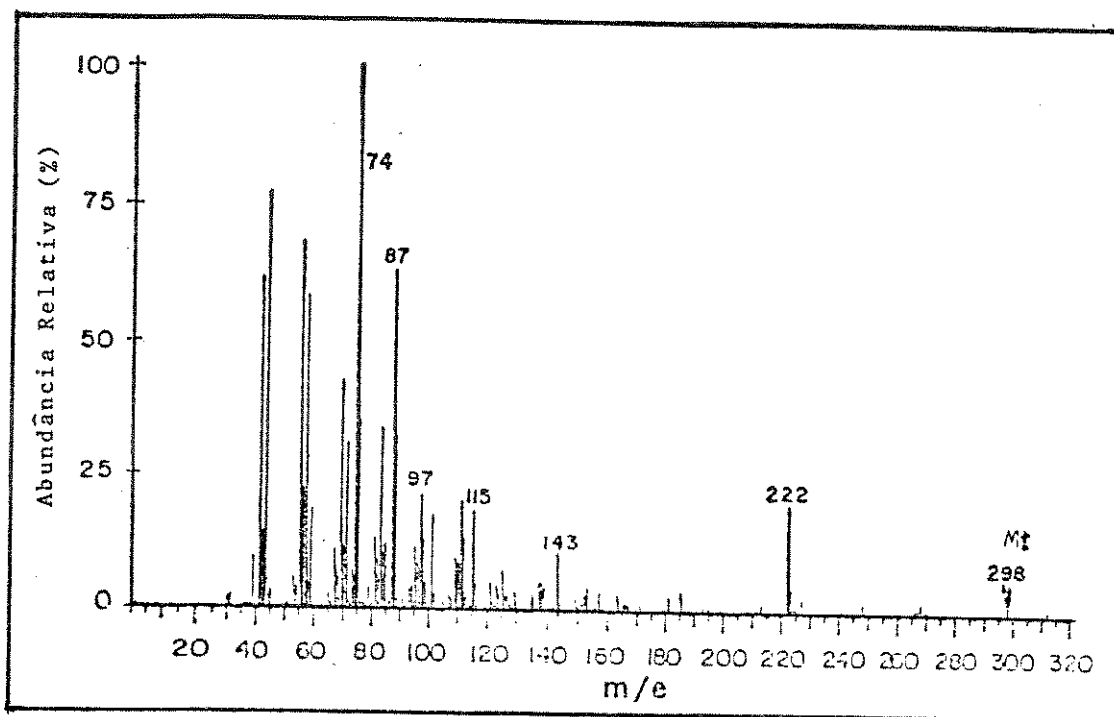
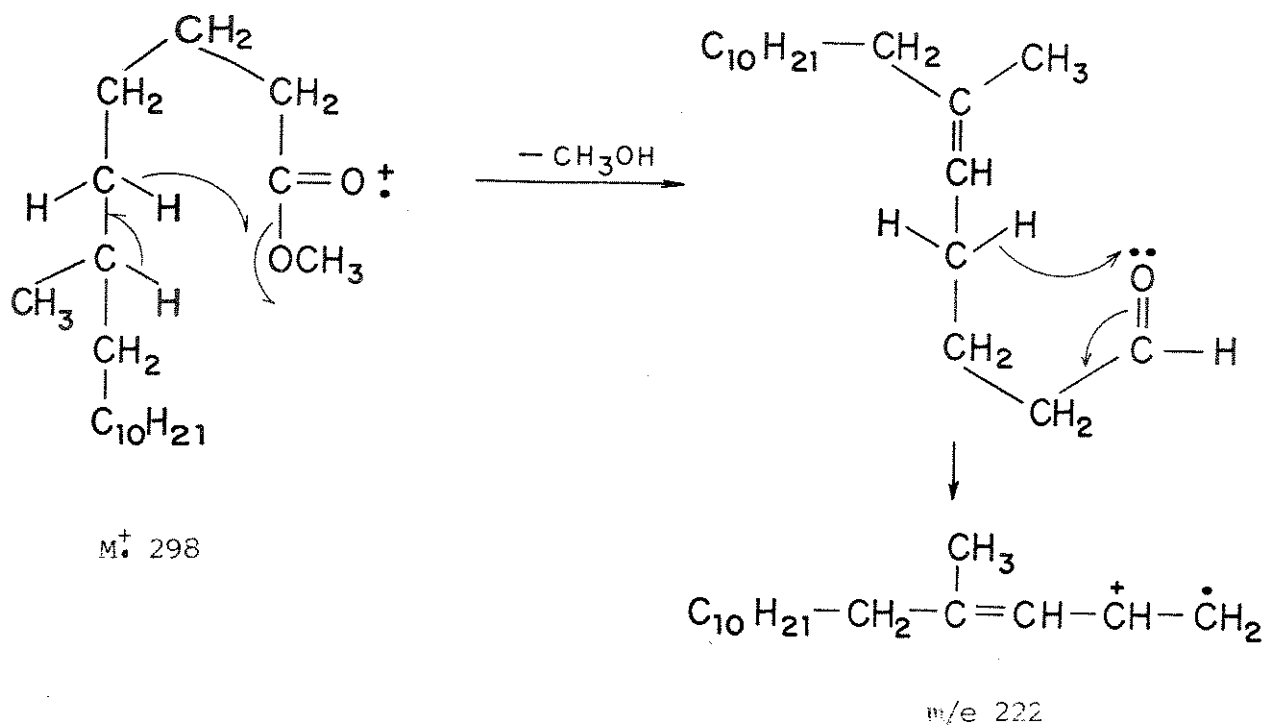


Figura 10 Espectro de massa do 6,10,14-trimetilpentadecanoato de metila 17.

Notamos aqui que os íons 74 e 87 são provenientes das quebras sistemáticas dos ésteres lineares não ramificados. O seu espectro de massa, figura 10, apresenta o pico m/e 222 proveniente da perda de $M-76^{16}$, cuja sugestão de fragmentação é a seguinte¹⁶, esquema 3.

Os ácidos isoprenóides e pseudo isoprenóides, não cíclicos, podem ser monitorados pelos picos m/e 74 e m/e 87 e a seguir confirmados pela presença de fragmentos devido à quebra das ligações carbono-carbono, ligados aos grupos metilas, como por exemplo o íon m/e 222, no composto 17. Notamos que aumentando-se o número

Esquema 3



de substituintes (grupos metilas), a porcentagem deste fragmento diminui^{2c,4}.

Os ácidos naftênicos do tipo ciclopropanóicos 18 e ciclopentanóicos 1 podem ser monitorados através dos íons fragmentos de m/e 55 e m/e 74, respectivamente. Como exemplo mostramos os espectros de massas dos ésteres dos ácidos ciclopropanotetradeca

nóico 19¹⁷ e ciclopentanotridecanóico 20¹⁸, figuras 11 e 12, respectivamente.

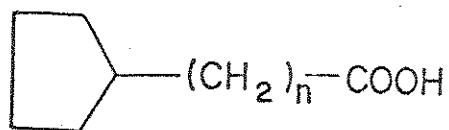
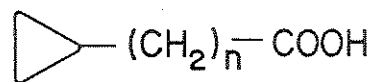
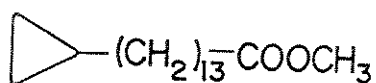
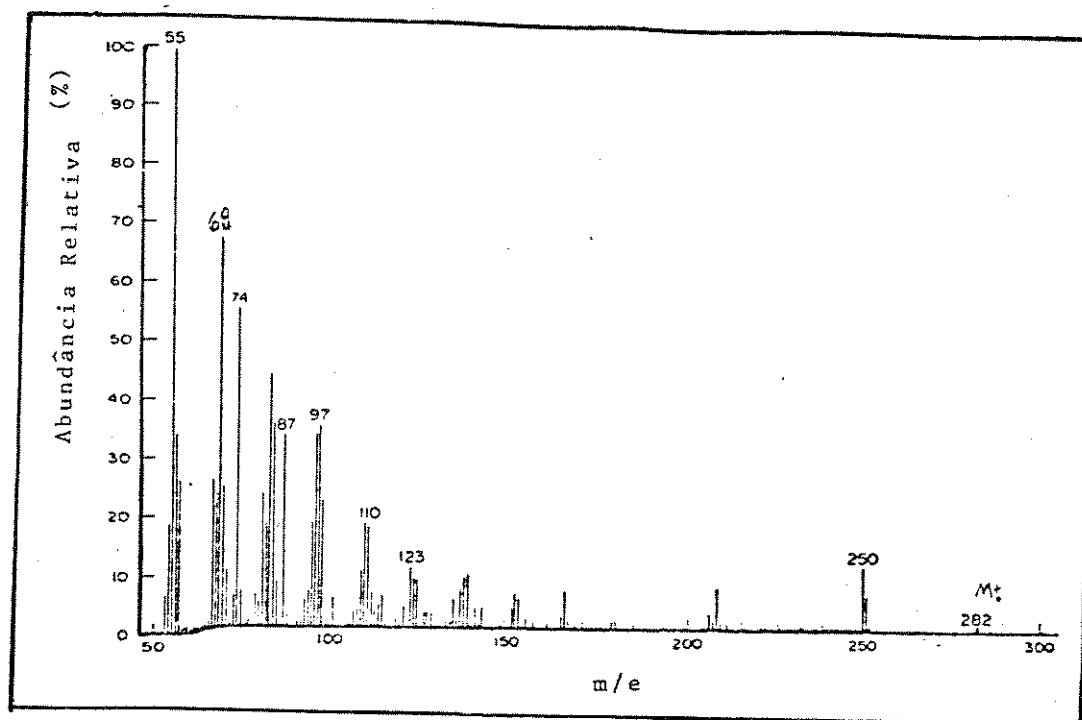
11819

Figura 11 Espectro de massa do ciclopropanotetradecanoato de metila 19.

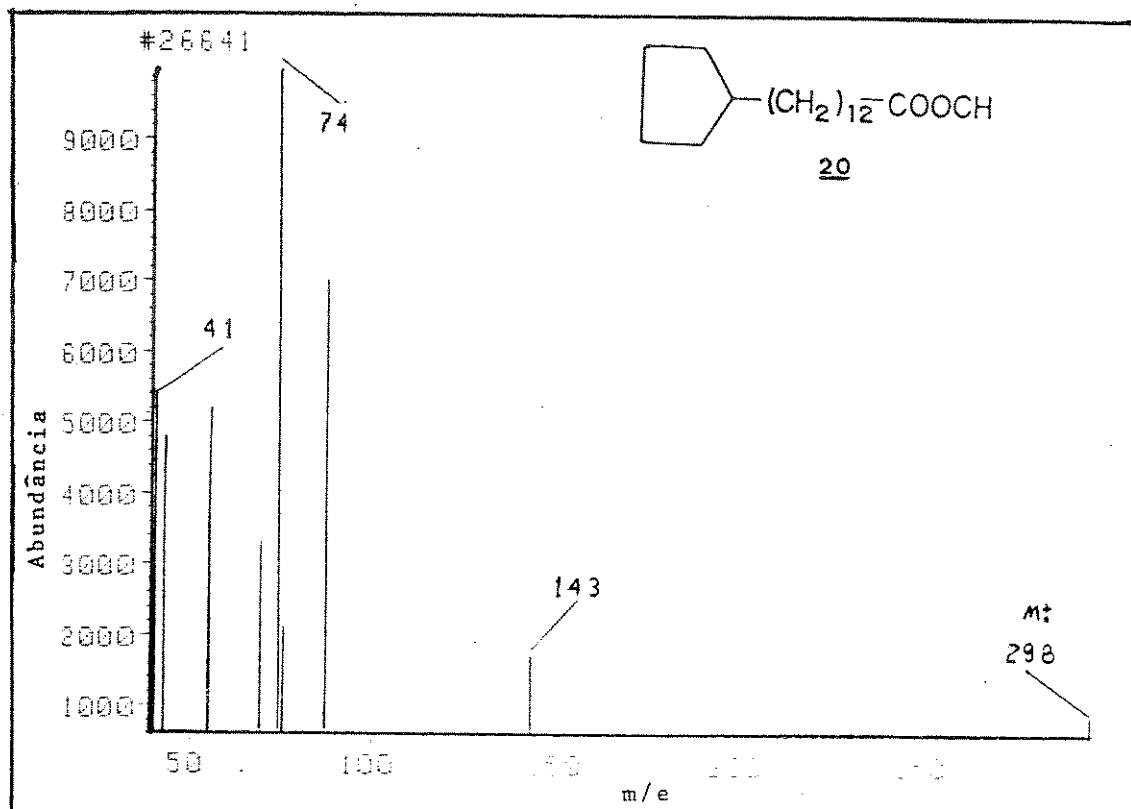
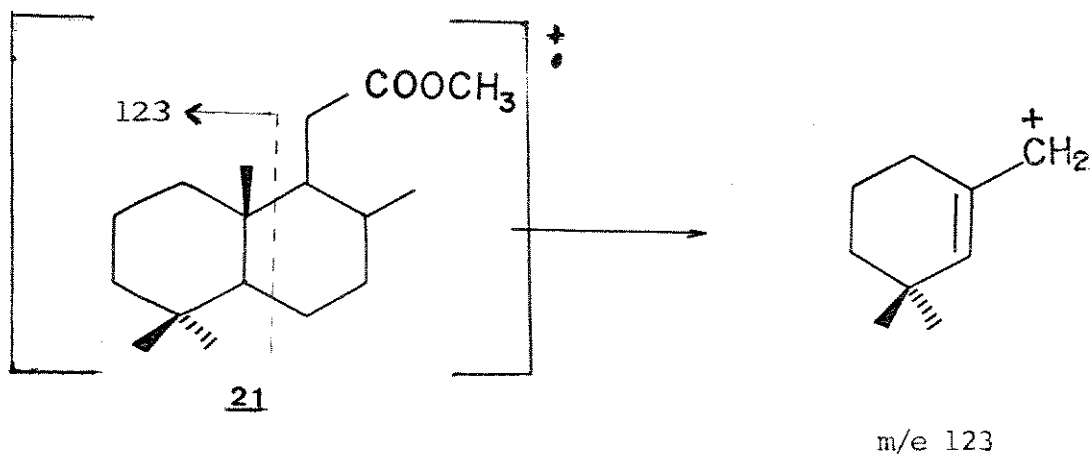


Figura 12 Espectro de massa de ciclopentanotridecanoato de metila 20.

17. T.D. Cyr and D.P. Strausz; "Bound Carboxylic Acids in the Alberta Oils Sands"; Org. Geochem. Z (2), 127-140 (1984).

18. NBS-Reve.L (38791 MS)-Library; Banco de dados do CG/EM HP 5890

Os ésteres metílicos dos ácidos bicíclicos do tipo 21¹⁷, figura 13, podem ser monitorados pelo íon de m/e 123^{17,19,21} (pico base na maioria deles):



-
19. R. Alexander, R.I. Kagi, R. Noble and J.K. Volkman; "Identification of Some Bicyclic Alkanes in Petroleum", Org. Geochem. 6, 63-70 (1984).
20. J.S. Richardson and D.E. Millier; "Identification of Dicyclic and Tricyclic Hydrocarbons in the Saturate Fraction of a Crude Oil by Gas Chromatography/Mass Spectrometry", Anal. Chem. 54, 765-768 (1982).
21. V.L. Howell, J. Connan and A.K. Albridge; "Tentative Identification of Demethylated Tricyclic Terpanes in Nonbiodegraded and Slightly Biodegraded Crude Oils from the Los Llanos Basin, Colombia", Org. Geochem. 6, 83-92 (1984).
22. J.S. Shannon; "Studies in Mass Spectrometry", Aust. J. Chem. 16, 683-9 (1963).

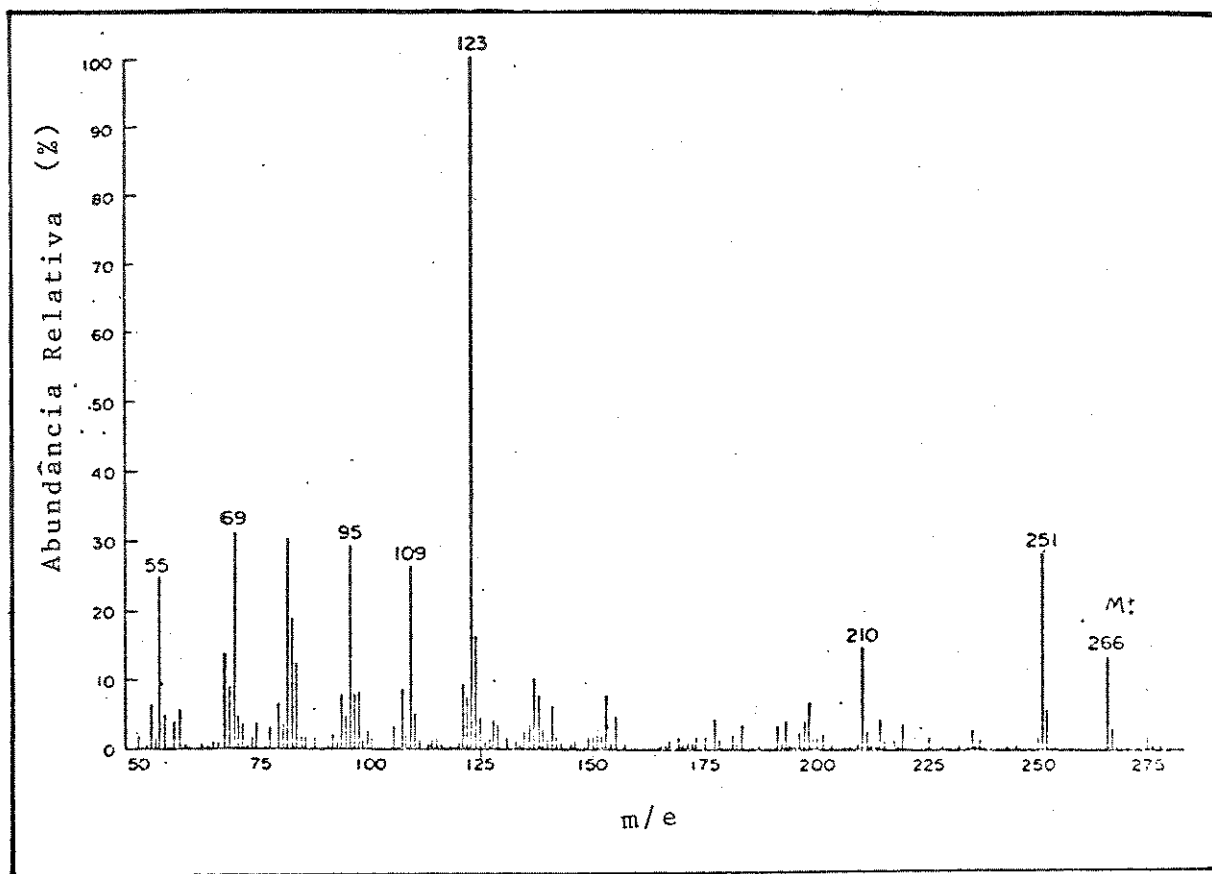
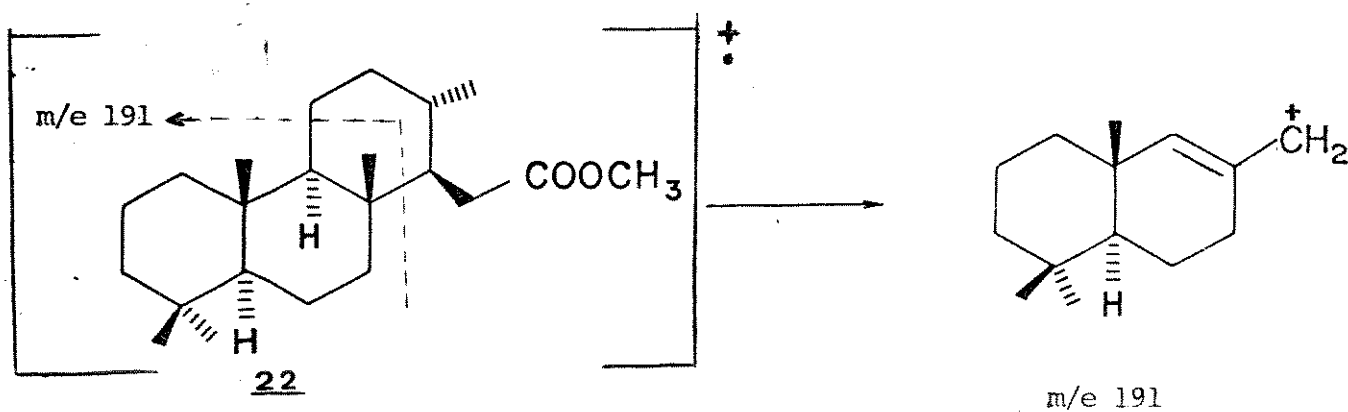


Figura 13 Espectro de massa do éster metil bicyclico C₁₆ 21.

Os ésteres metílicos dos ácidos tricíclicos do tipo 22¹⁷, figura 14, podem ser monitorados pelo íon de m/e 191^{17,20,21,22}.



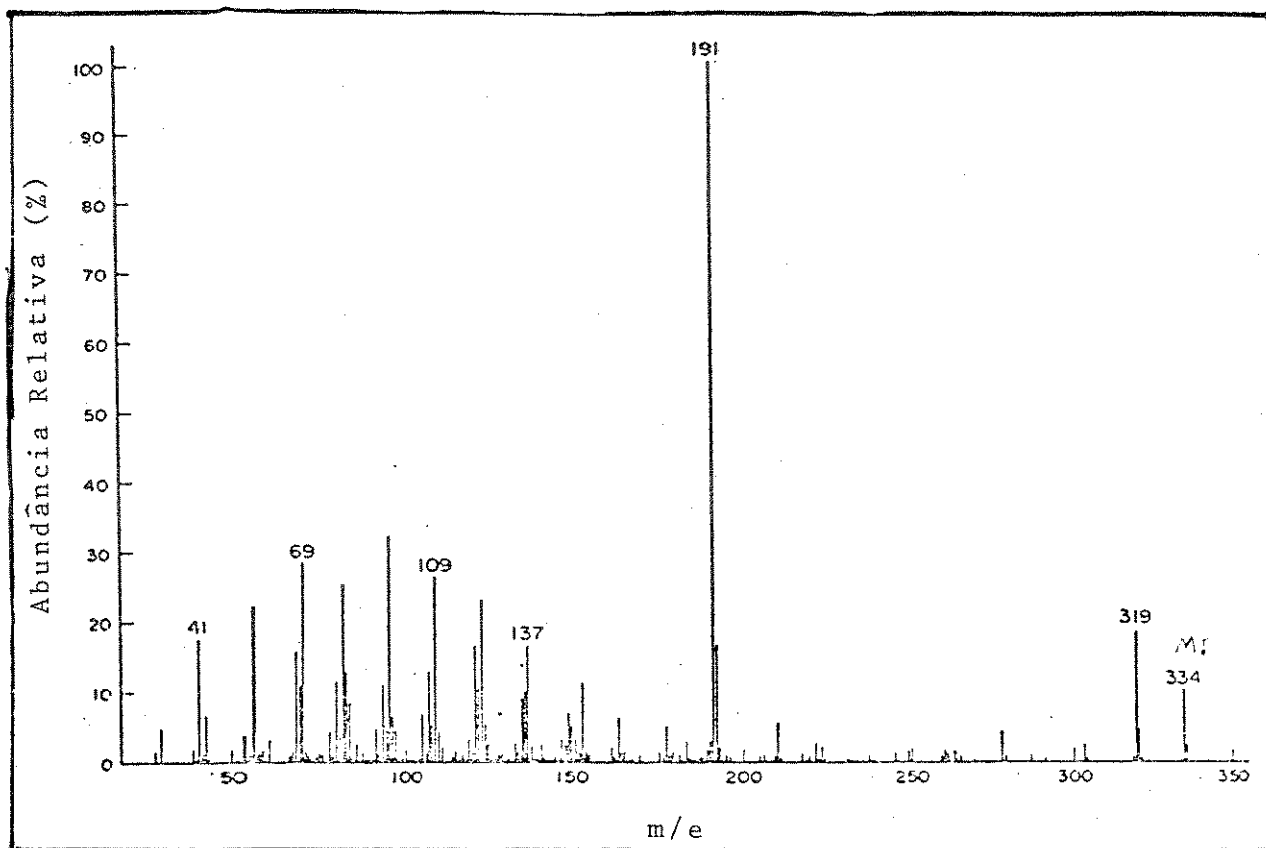
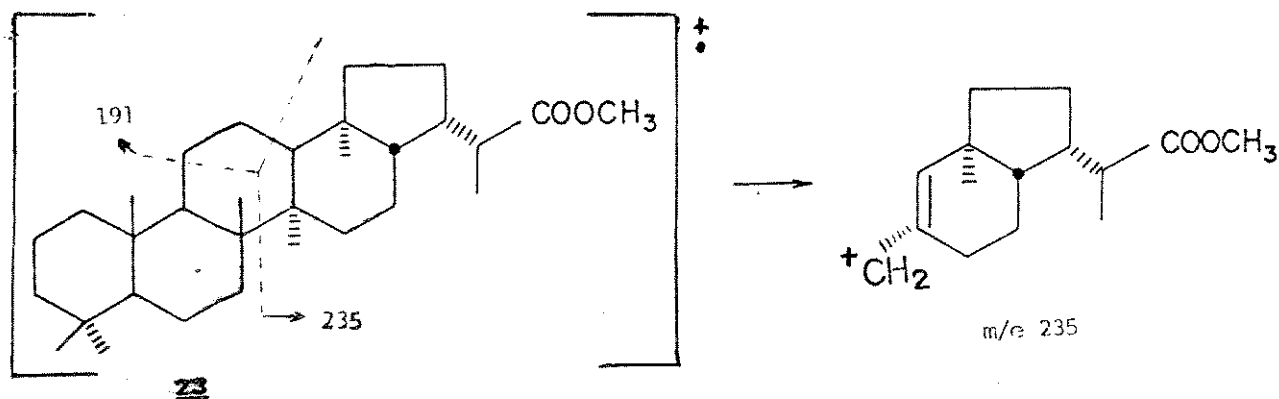


Figura 14 Espectro de massa do éster metil tricíclico C_{21} 22.

Este fragmento é característico na maioria dos ésteres metílicos dos ácidos tricíclicos, com esta estrutura básica e este padrão de substituição, sendo às vezes acentuado nos ésteres metílicos dos ácidos hopanóicos do tipo 23²³, figura 15.



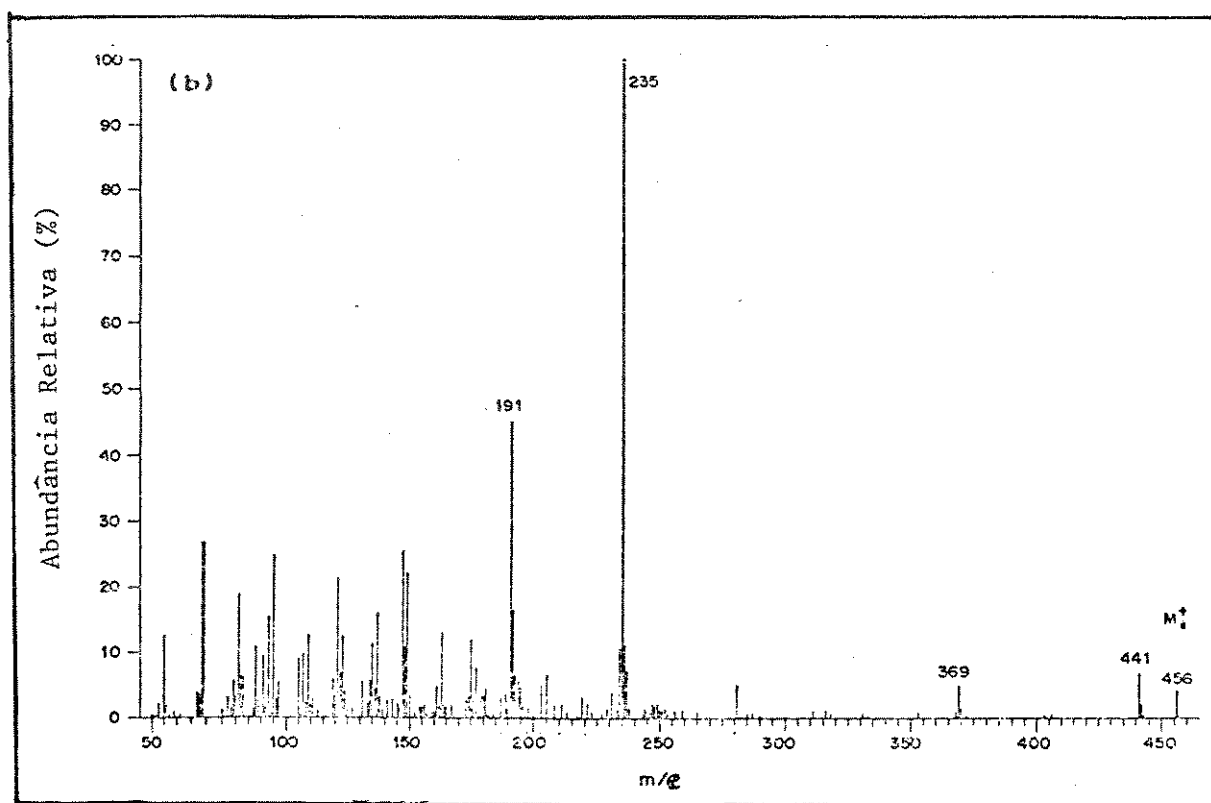
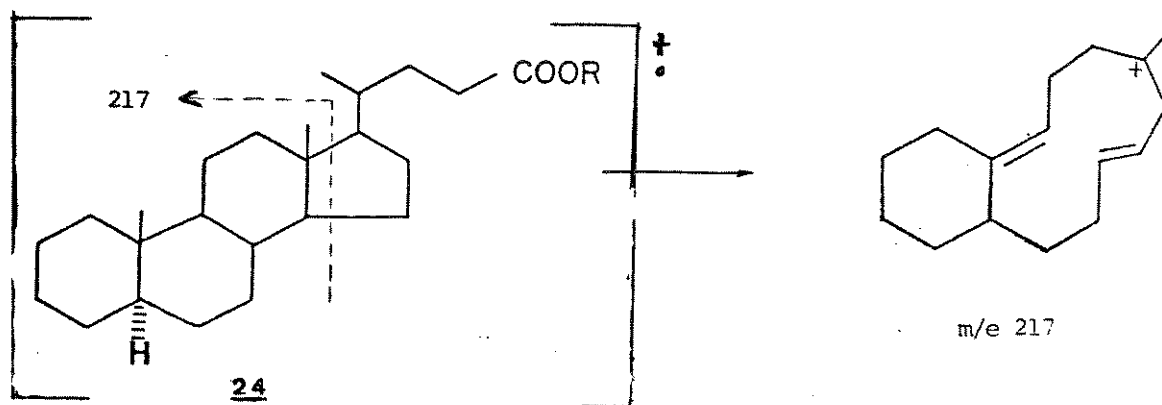


Figura 15 Espectro de massa do éster do ácido 17 β H,21 β H-C₃₀-hopanóico 23.

23. R. Jaffé, P. Albrecht and J.L. Oudin; "Carboxylic Acids as Indicators of Oil Migration - I. Occurrence and Geochemical Significance of C-22 Diastereoisomers of the (17 H, 21 H)C₃₀ Hopanoic Acid in Geological Samples", Adv. Org. Geochem. 13 (1-3), 483-88 (1988).

Os ésteres metílicos dos ácidos do tipo 23 são melhores monitorados pelo íon de m/e 235, que é o pico base²³. Normalmente para segurança dos dados é necessário também monitorar o seu íon molecular e confrontar os dados dos tempos de retenção ou dos números de scans, dos espectros obtidos.

Seguindo nosso esquema de apresentação de perfis característicos dos componentes ácidos de petróleos e sedimentos, podemos notar que os ácidos tetracíclicos podem ser monitorados pelo íon fragmento de m/e 217; como por exemplo os ésteres metílicos dos ácidos 5-colênico 24^{24,25}.

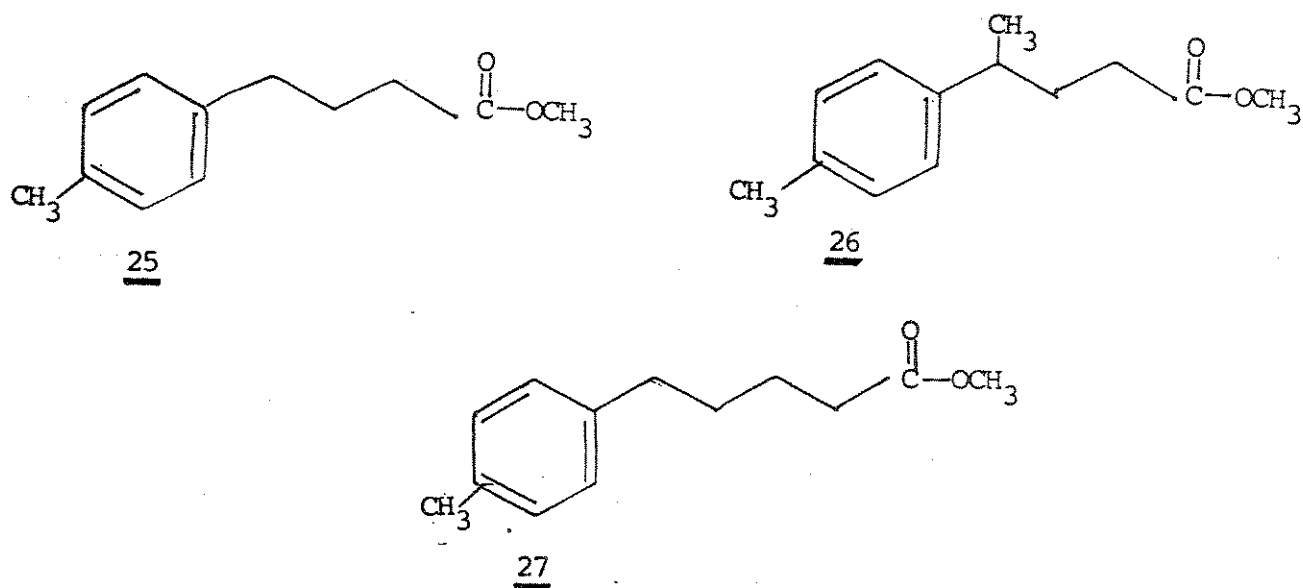


m/e	149	151	217	218	232	373	374	564	659	674
%	42	8	100	51	37	3	3	10	34	54

24. W.K. Seifert, E.J. Gallegos and R.M. Teeter; "Proof of Structure of Steroid Carboxylic Acids in a California Petroleum by Deuterium Labeling, Synthesis, and Mass Spectrometry", *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5880 (1972).

25. F.W. McLafferty; "Mass Spectra of Common Compounds Classes", Interpretation of Mass Spectra, Ithaca, New York, third edition, 1980, 177-206.

Os ácidos aromáticos do tipo 25, 26 e 27, podem ser monitorados pelos seus picos base, figuras 16 e 17 dos compostos 26 e 27, respectivamente.



É importante salientar que os íons fragmentos que são chamados de pico base, como por exemplo os íons de m/e 191 e de m/e 123 podem ser pico base de outras classes de compostos. Como por exemplo, o íon de m/e 191 é pico base nos ésteres de ácidos tricíclicos e nos ésteres dos ácidos pentacíclicos 22 e 23, respectivamente.

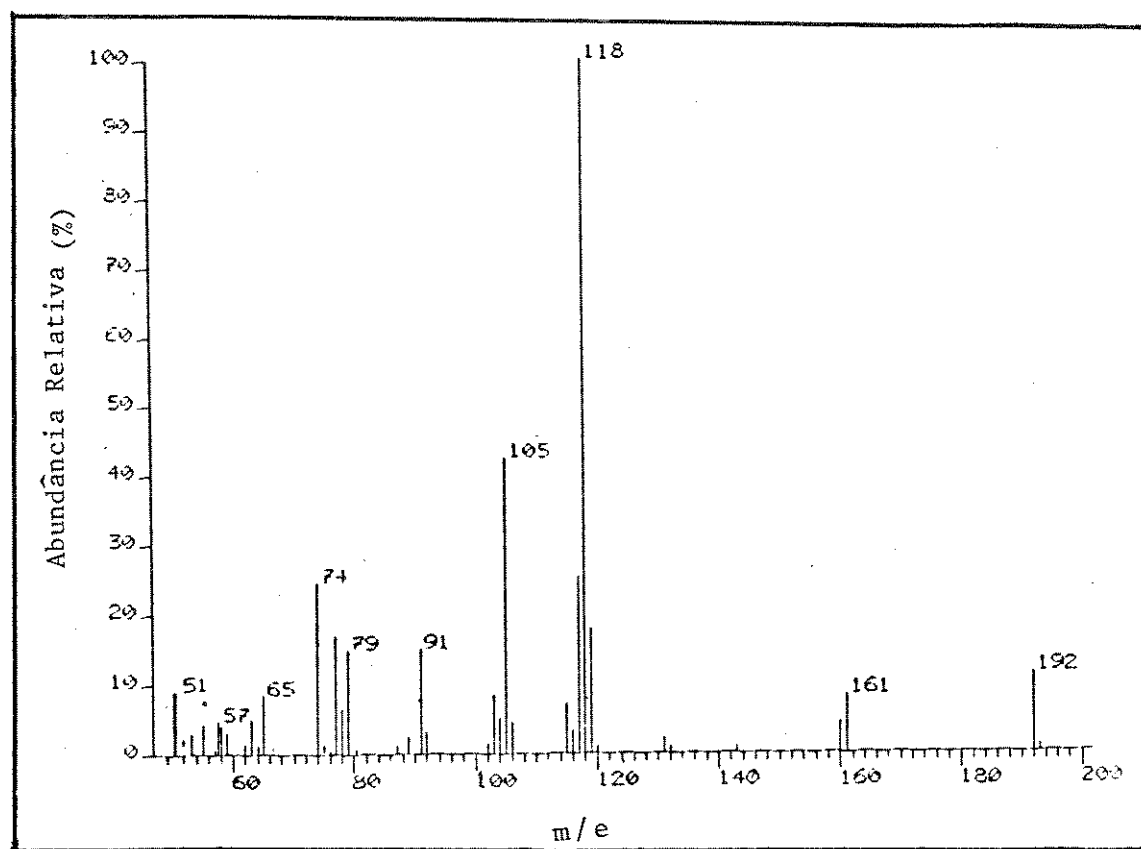
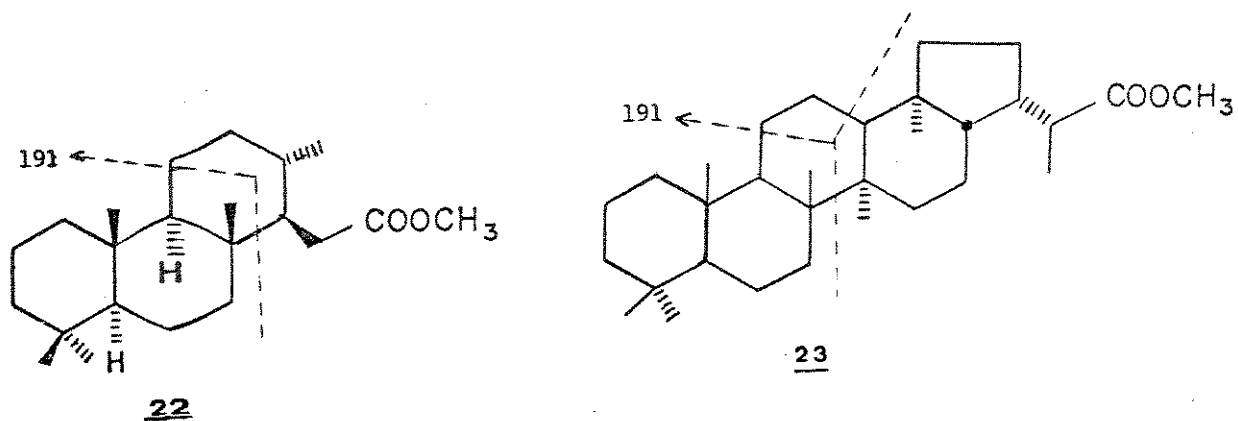


Figura 16 Espectro de massa do γ -p-tolil-n-butanoato de metila **26**

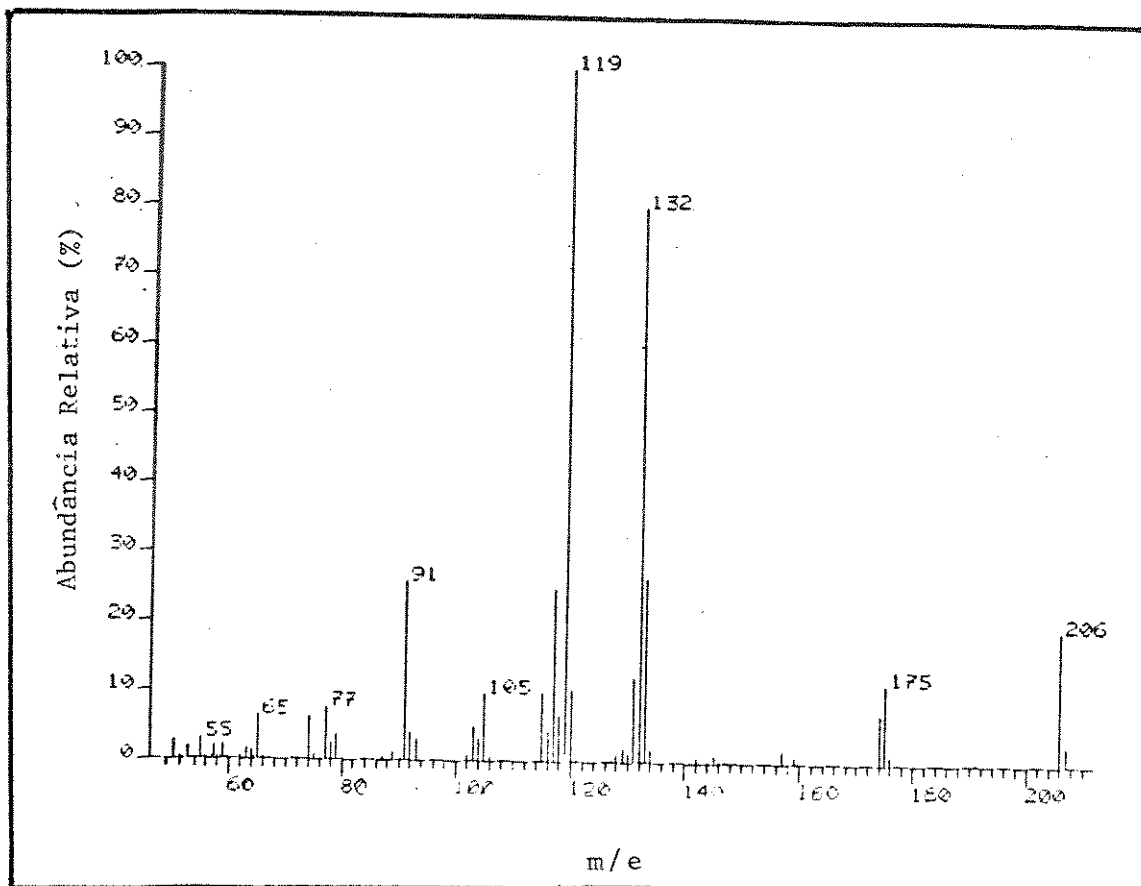
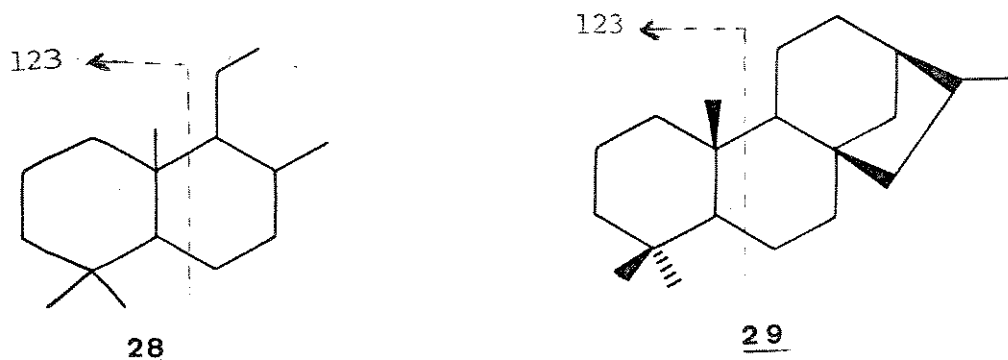


Figura 17 Espectro de massa do γ -metil-p-tolil-n-butanoato de metila 27

O íon de m/e 123 é fragmento nas classes de compostos bicíclicos sesquiterpenóides 28^{2c} e tricíclico diterpenóide 29^{2d}.

Como vimos, apresentamos alguns exemplos de classes de ácidos carboxílicos encontrados em petróleos e sedimentos, bem como os fragmentos principais (picos base) que apresentam seus espectros de massa. Baseados nestes íons fragmentos podemos utilizar da técnica MIS em CG-EM para análise de uma classe de compostos, bem como do seu homólogo em relação ao grupo carboxila. Para uma

análise completa é necessário, no entanto, co-injeção de padrões



(biomarcadores) puros no qual podemos, em alguns casos, definir a estereoquímica²² do composto de um determinado pico do cromatograma.

4 - Objetivos de Trabalho

O petróleo brasileiro, proveniente da Bacia de Campos, produz como fração de destilação um produto nobre que é o Querosene de Aviação (QAV). Este produto apresenta problemas quando estocado, ou seja, não mantém as especificações da ASTM, apresentando produtos de precipitação e polimerização, mudando inclusive sua coloração.

Sabemos de estudos anteriores, feitos pelo nosso grupo de pesquisa, que o petróleo de onde provém o QAV é consideravelmente ácido.

A literatura nos mostra que os compostos ácidos dos petróleos são essencialmente os fenóis e os ácidos carboxílicos, sendo este último denominado de ácidos naftênicos. Sabe-se que a faixa de ebulição dos ácidos naftênicos comercial é de 200 a 370°C, bem como que o QAV também possui esta faixa de ebulição. O QAV e a gasolina são as frações de destilação que podem conter estes ácidos naftênicos⁴. Resolvemos então estudar a composição química do QAV, pois nada sabe-se sobre o mesmo.

Este trabalho é uma conclusão iniciada pelo nosso grupo de pesquisa, baseado no estudo da fração ácida do Querosene de Aviação, proveniente do petróleo brasileiro. Esta fração está dividida em dois grupos de substâncias denominadas ácidas, que são fenóis e ácidos carboxílicos propriamente ditos.

O trabalho também consistirá de sínteses de padrões fenólicos, de difícil aquisição no mercado, bem como a síntese de padrões de ácidos aromáticos para co-injeção e análise em CG-EM.

A análise em CG-EM basear-se-á na utilização da técnica MIS (Monitoramento do íon Seletivo) para os principais fragmentos dos ácidos carboxílicos lineares, isoprenóides, cíclicos e aromáticos.

CAPÍTULO II

II - ANÁLISE DA FRAÇÃO ÁCIDA DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO (QAV)

II.1 - Obtenção dos Extratos Ácidos

O Querosene de Aviação (QAV) proveniente da destilação do petróleo Cabiúnas (Bacia de Campos), foi obtido na faixa de destilação entre 200 a 370°C, na Refinaria Replan (Refinaria do Planalto). Deste QAV foi extraído os componentes ácidos seguindo o esquema 27 (parte experimental, pg.147). Após obtenção dos extratos, que foram denominados por EAFr - (extrato de ácidos fracos ou fenólicos) e EAFO - (extrato de ácidos fortes ou ácidos naftênicos), suas análises foram feitas separadamente como veremos mais adiante. Os dados da tabela 1 nos mostra que os teores de ambas as frações ácidas, no QAV, são semelhantes, ou seja, perto de 0,07%.

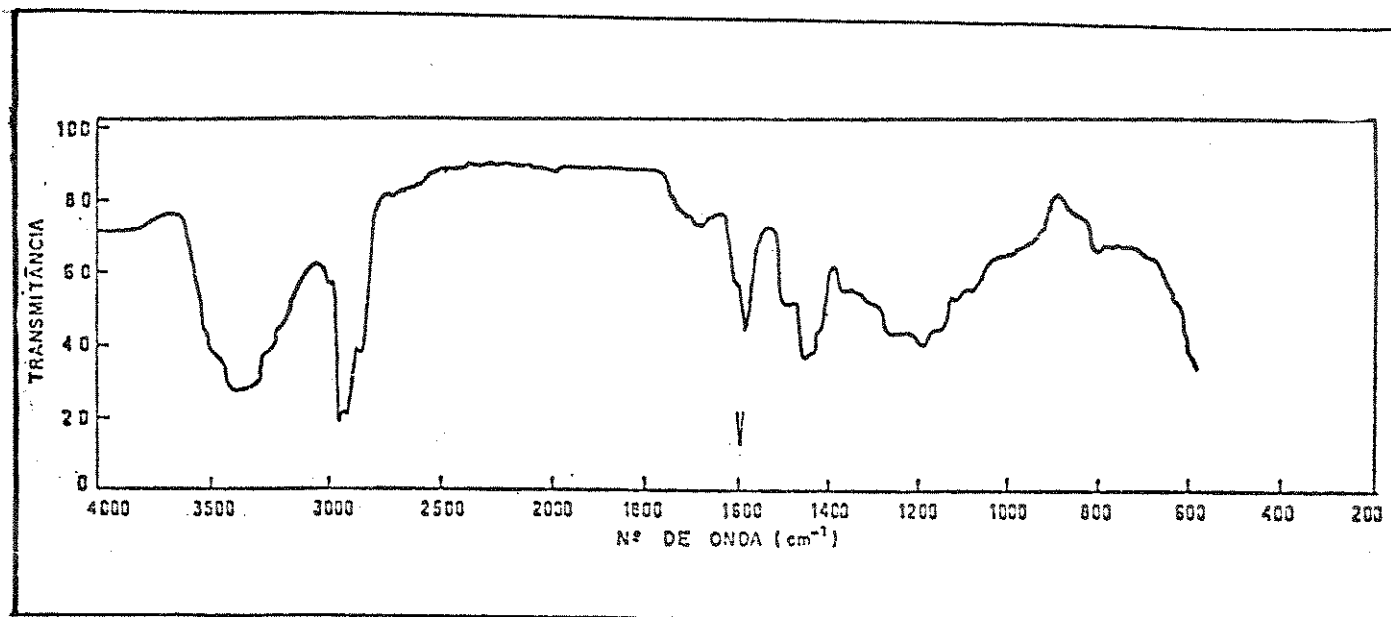
Tabela 1 - Teores dos ácidos obtidos do QAV

QAV	Quantidade (g)	EAFO (g)	%	EAFr (g)	%
Cabiúnas	2067	1,4	0,07	1,3	0,06

II.1.1 - Estudo da Fração de Ácidos Fracos

(fração fenólica) - EAFr

A fração EAFr, após tratamento em coluna cromatográfica de sílica gel (Merck 7734) modificada com KOH (ver parte experimental), foi analisada pelo espectro na região do infravermelho (E-1), o qual mostrou a presença de compostos fenólicos em 3450, 1600, 1540 e 1430 cm^{-1} , e pequeníssima quantidade de ácidos em 1700 cm^{-1} .



E-1: IV (filme) do Extrato de ácidos fracos (EAFr).

II.1.1.1 - Análise em Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) da Fração EAFr

A análise da fração de ácidos fracos, tal como foi obtida no esquema 27 (parte experimental, pg.147), tinha sido feita pelo nosso grupo de pesquisa. O que se tinha concluído era que a amostra apresentava-se muito complexa. Deste modo pudemos somente sugerir as estruturas dos fenóis, bem como co-injetarmos alguns padrões como²⁶ 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37 e 38, cujas estruturas estão apresentadas na figura

26. M.H. Ishikawa; Tese de Mestrado "Estudo da Fração Ácida do Querosene de Aviação - Síntese de Padrões Sesquiterpênicos e Ácidos Carboxílicos para Análise em CG-EM, Unicamp (1990).

18, mas pouca identificação foi feita. A purificação posterior da fração de ácidos fracos (obtida no esquema 27, parte experimental, pg.147), resultou numa amostra cujo cromatograma da corrente iônica total se apresentou melhor resolvido, possibilitando a análise da fração EAFr sem derivatização. Como tínhamos

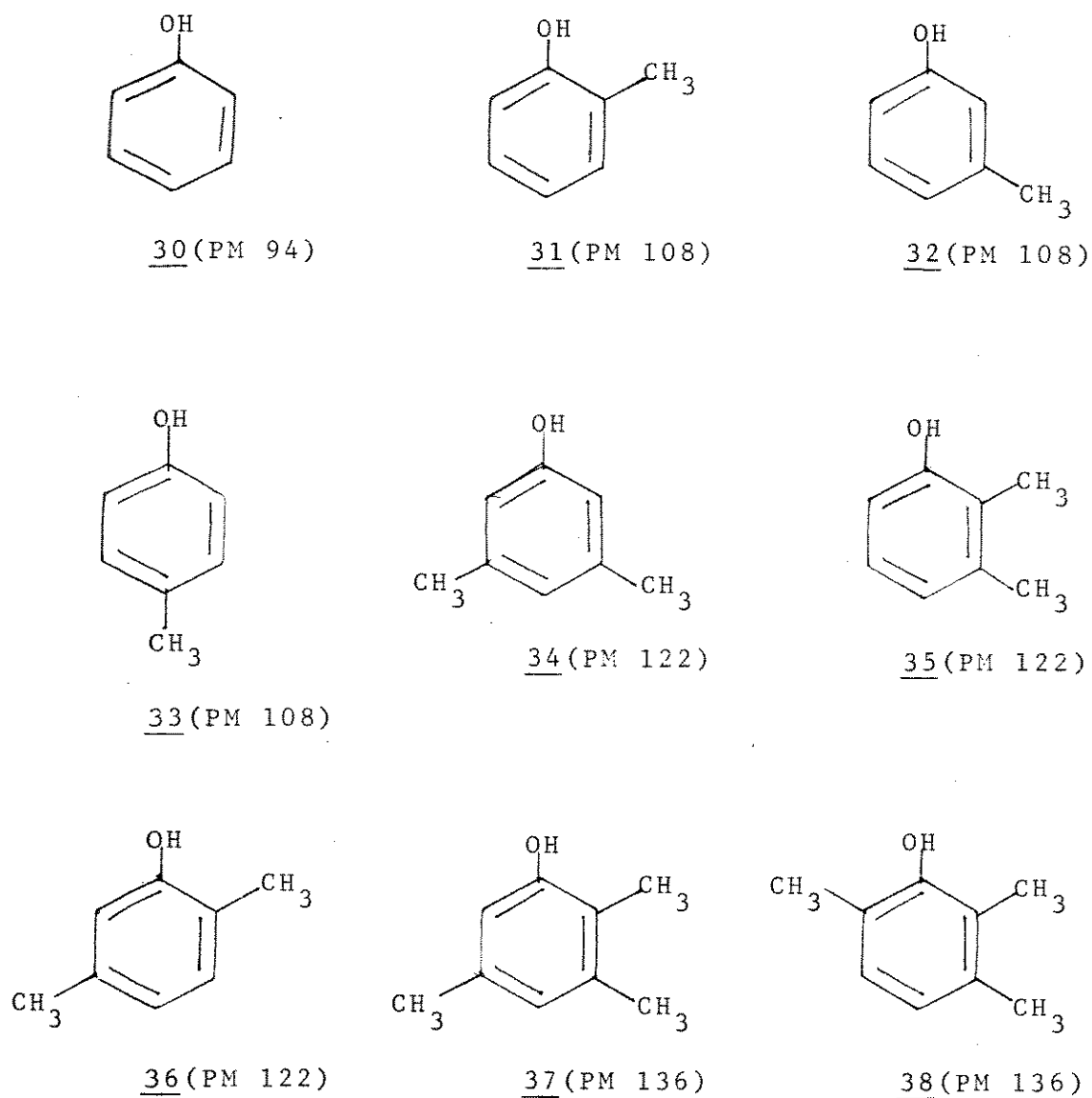
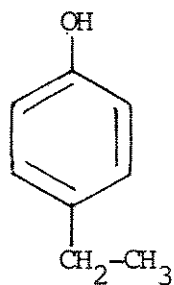
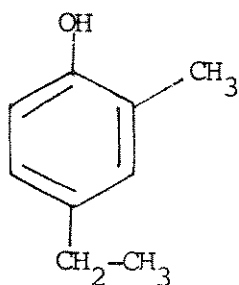


Figura 18 Estrutura dos padrões já co-injetados²⁶.

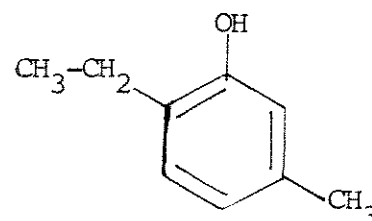
indicação, da análise de nossos trabalhos anteriores por CG-EM, que a fração EAFr continha constituintes isoméricos de fenóis cu-



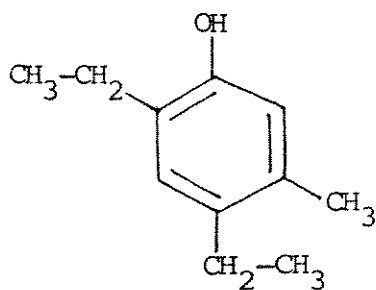
39 (PM 122)



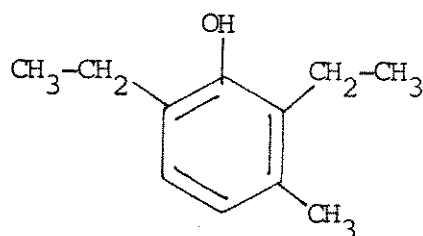
40 (PM 136)



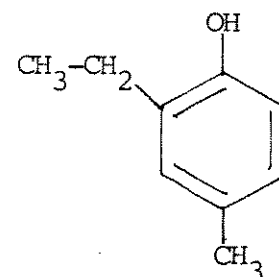
41 (PM 136)



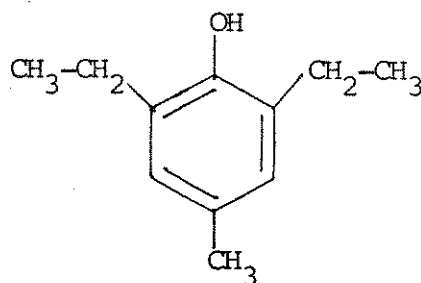
42 (PM 164)



43 (PM 164)



44 (PM 136)



45 (PM 164)

Figura 19 Estrutura dos fenóis obtidos pelas sínteses

jos pesos moleculares variavam na faixa de 122 a 164, resolvemos sintetizar os fenóis 39, 40, 41, 42, 43, 44 e 45, figura 19, cujos pesos moleculares encontram-se nesta faixa de peso molecular.

Após o teste de algumas colunas cromatográficas, no cromatógrafo HP-5890 (detector de ionização de chama), para a fração EAFr, a coluna mais adequada foi a de alta resolução HP-5 (5% de fenil silicone).

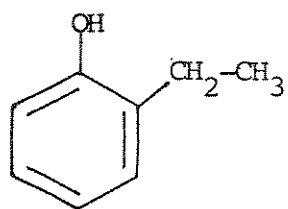
Fizemos a análise no CG-EM, utilizando-se de um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de massas (HP-5985A) com uma coluna capilar superox com 25 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,025 mm de espessura do filme da fase estacionária.

Utilizamos H₂ como gás de arraste, partição da amostra 1:30 e o programa de temperatura foi:

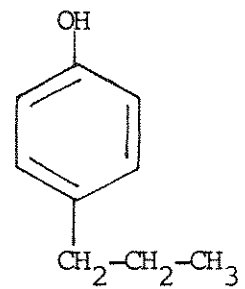
Temperatura inicial: 60°C	Tempo inicial: zero
Temperatura final: 265°C	Tempo final: 40 min
Velocidade de aquecimento: 3°C/min	

Inicialmente os padrões de 30 a 45 juntamente com outros fenóis obtidos comercialmente, figura 20, foram injetados separadamente. A seguir injetamos uma mistura deles e individualizamos cada um, na mistura, como também notamos a coeluição dos componentes 31, 32 e 33; 36 e 46; 34, 44 e 39; 40 e 41, cromatograma 1 (tabela 2).

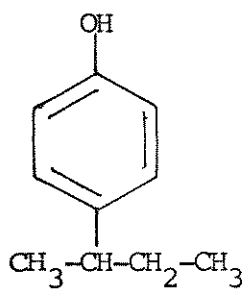
A mistura de padrões foi submetida a uma análise no CG-EM, de onde obtivemos o cromatograma da corrente iônica total, cromatograma 2. A individualização dos picos está representada na tabela 3, e confirmadas através de pesquisa feita no banco de dados da biblioteca NBS-Reve.L do CG-EM.



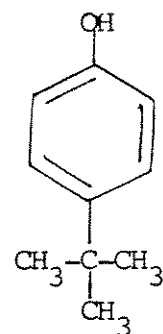
46 (PM 122)



47 (PM 136)

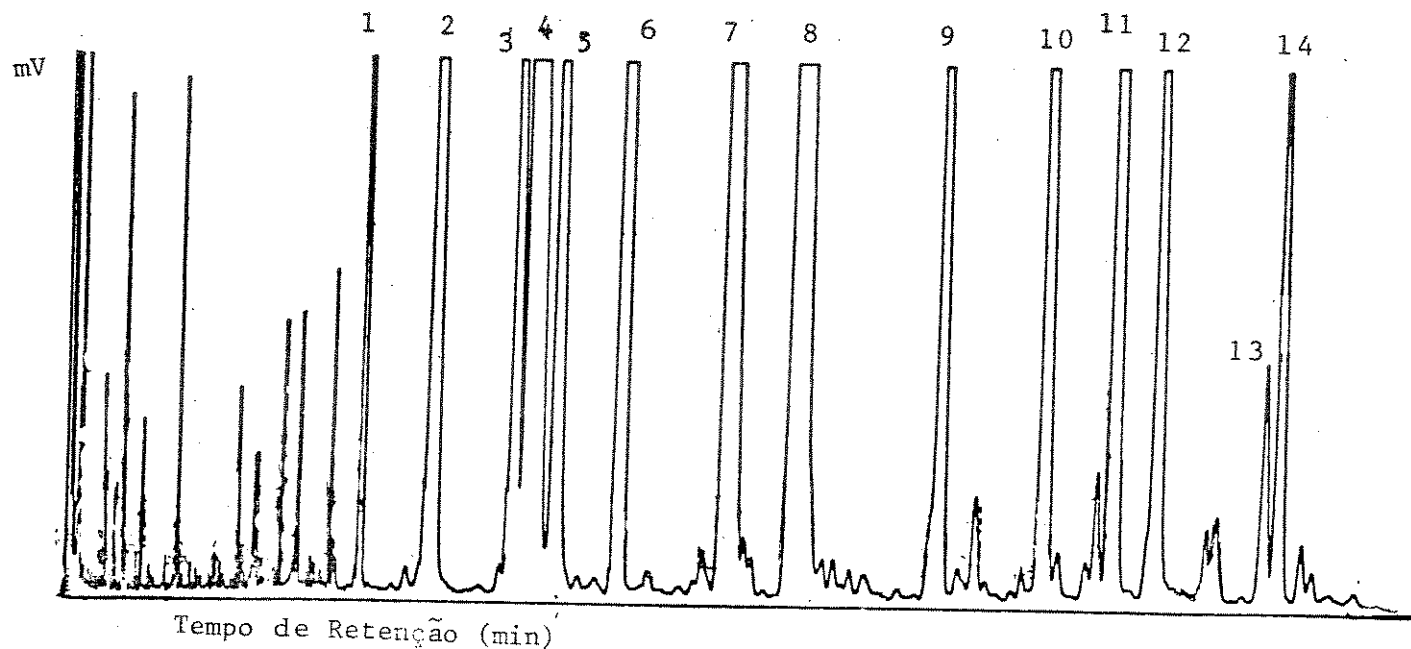


48 (PM 150)



49 (PM 150)

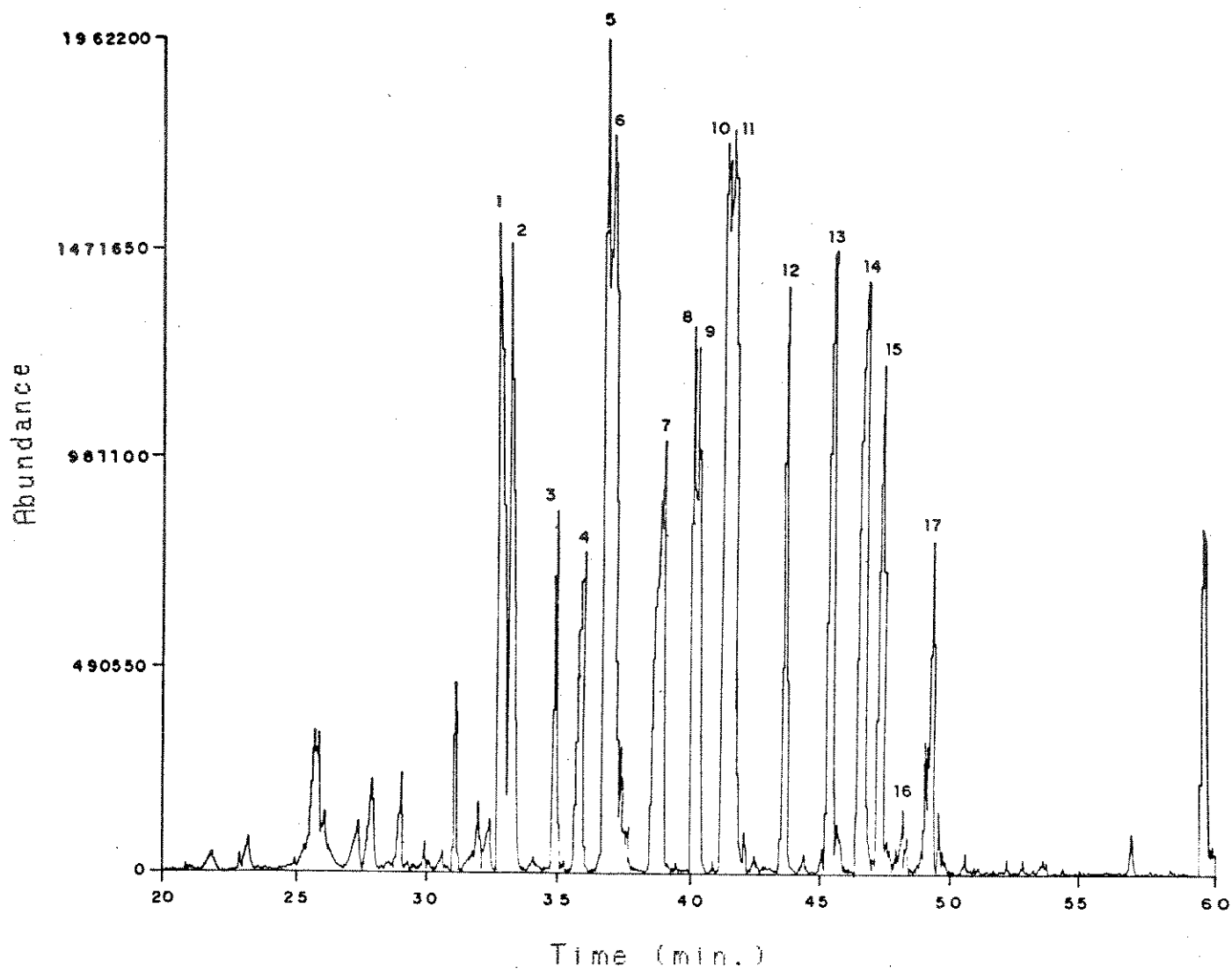
Figura 20 Outros fenóis obtidos comercialmente



Cromatograma 1 - CDIC da mistura de padrões 30 a 49
(figuras 18, 19 e 20).

Tabela 2 - Cromatograma da mistura de padrões 30 a 49
(figuras 18, 19 e 20)

Pico	Composto	Tempo de retenção	Pico	Composto	tempo de retenção
1	<u>30</u>	20,06	8	<u>40,41</u>	27,48
2	<u>31,32,33</u>	21,70	9	<u>37</u>	29,65
3	<u>38</u>	23,03	10	<u>47</u>	31,37
4	<u>36,46</u>	23,38	11	<u>49</u>	32,50
5	<u>35</u>	23,71	12	<u>48</u>	33,19
6	<u>42</u>	24,74	13	<u>43</u>	34,91
7	<u>34,39,44</u>	26,27	14	<u>45</u>	35,13



Cromatograma 2 - CCIT da mistura de padrões 30 a 49

(figuras 18, 19 e 20).

Para os padrões 30 a 49 sugerimos vários esquemas de fragmentação, agrupando os fenóis de mesmo peso molecular e estruturas similares 14b, 25, 27.

27. T. Aczel and H.E. Lumpkin; "Correlation of Mass Spectra with Structure in Aromatic Oxygenated Compound; Anal. Chem. 32 (13), 1819-1822 (1960).

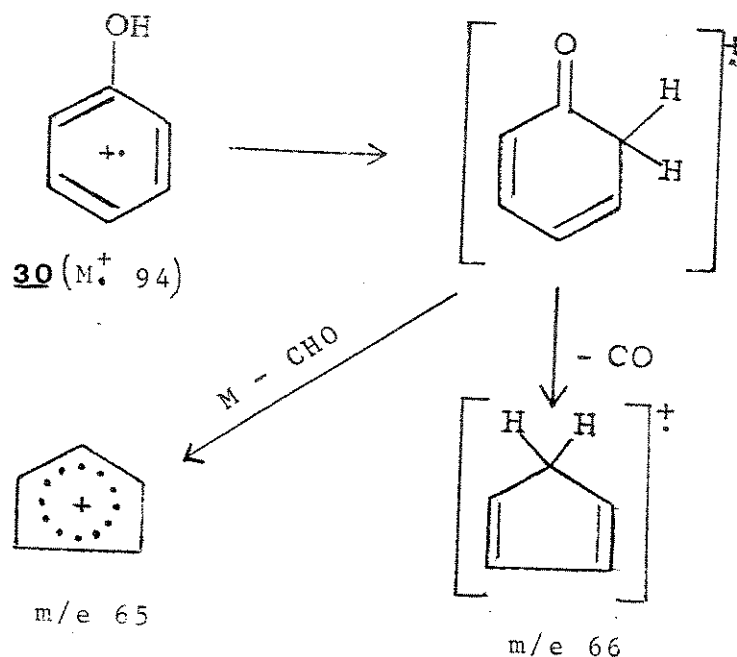
Tabela 3 - CG-EM da mistura dos padrões 30 a 49
(figuras 18, 19 e 20)

pico	composto	m/e %
1	<u>30</u>	94(M ₀ ⁺ , 100), 66(54), 65(39), 55(13), 39(48)
2	<u>31, 32, 33</u>	108(M ₀ ⁺ , 100), 107(91), 90(28), 79(54), 51(41)
3	<u>38</u>	136(M ₀ ⁺ , 61), 121(100), 91(39)
4	—	Espectro de massa não definido
5	<u>36, 46</u>	122(M ₀ ⁺ , 20), 107(100), 77(39)
6	<u>35</u>	122(M ₀ ⁺ , 28), 107(100), 77(61)
7	<u>42</u>	164(M ₀ ⁺ , 28), 149(100), 135(22)
8	<u>34, 39</u>	122(M ₀ ⁺ , 63), 107(100), 77(41)
9	<u>44</u>	136(M ₀ ⁺ , 37), 121(100), 91(33)
10	<u>41</u>	136(M ₀ ⁺ , 19), 121(100), 107(57), 77(35)
11	<u>40</u>	136(M ₀ ⁺ , 26), 121(100), 91(20), 77(22)
12	<u>37</u>	136(M ₀ ⁺ , 61), 121(100), 91(37), 77(35)
13	<u>47</u>	136(M ₀ ⁺ , 20), 107(100), 77(22)
14	<u>49</u>	150(M ₀ ⁺ , 20), 135(100), 107(61), 121(2)
15	<u>48</u>	150(M ₀ ⁺ , 15), 135(4), 121(100), 107(17)
16	<u>43</u>	164(M ₀ ⁺ , 24), 149(100), 135(19)
17	<u>45</u>	164(M ₀ ⁺ , 32), 149(100), 135(24)

O fenol apresenta pico base no seu íon molecular, sendo que a fragmentação mais importante é a M-28, esquema 4.

Nos cresóis o pico M-1(H) deriva de uma clivagem β do hidrogênio do grupo alquil. Ele é o pico base no para cresol, enquanto

Esquema 4

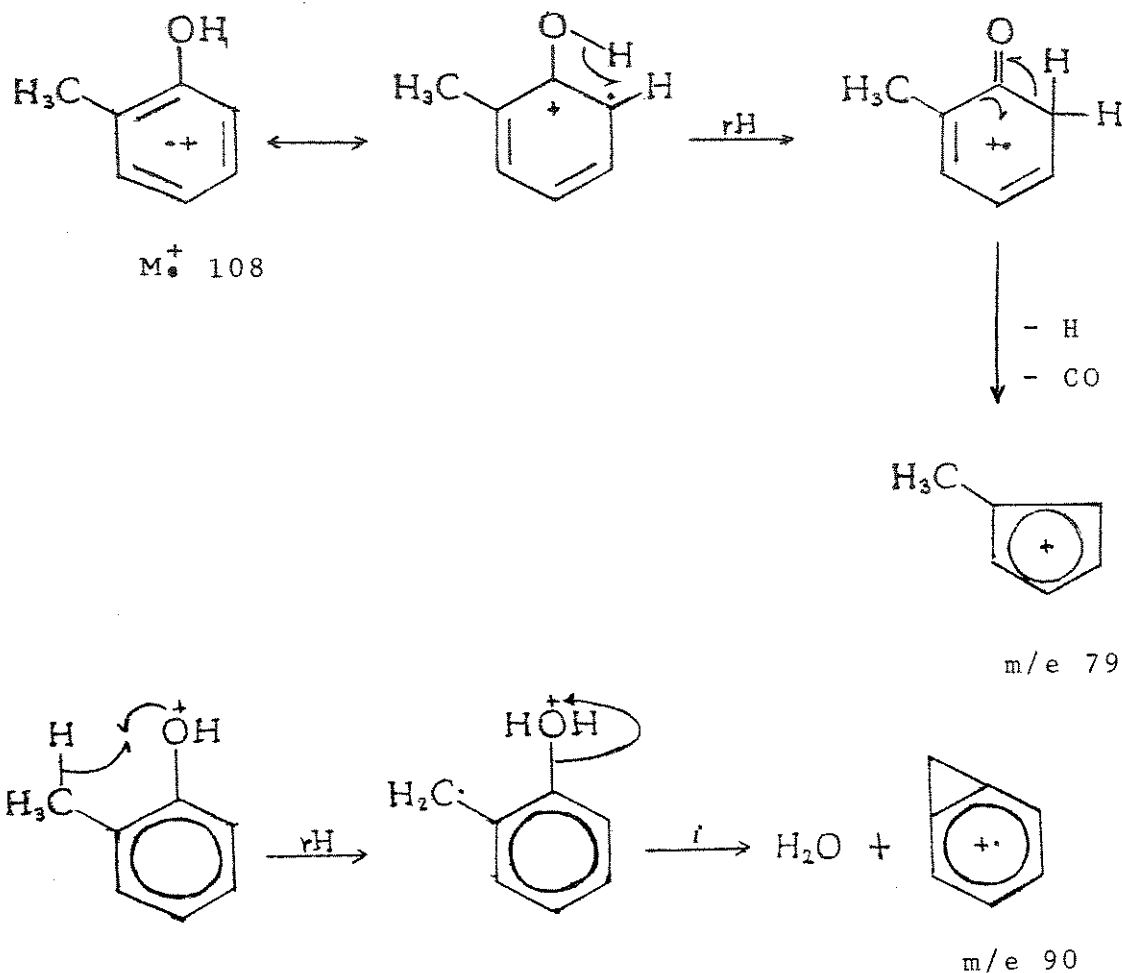


que no orto e meta cresol o pico base é o próprio íon molecular, esquema 5. O pico M-1 diminui rapidamente com o aumento do peso molecular²⁷.

O pico M-18 (HOH) é derivado de uma clivagem α e β , simultânea. Devido à resistência da clivagem α (do grupo OH), o pico é menos importante nos fenóis que em outros compostos oxigenados. Contudo, essa intensidade é uma função notável da proximidade entre o substituinte metila e o grupo funcional²⁷.

O pico M-15 (CH_3) é praticamente ausente no fenol e cresóis, mas cresce em abundância em compostos homólogos maiores. Ele é o pico base na maioria dos outros fenóis analisados.

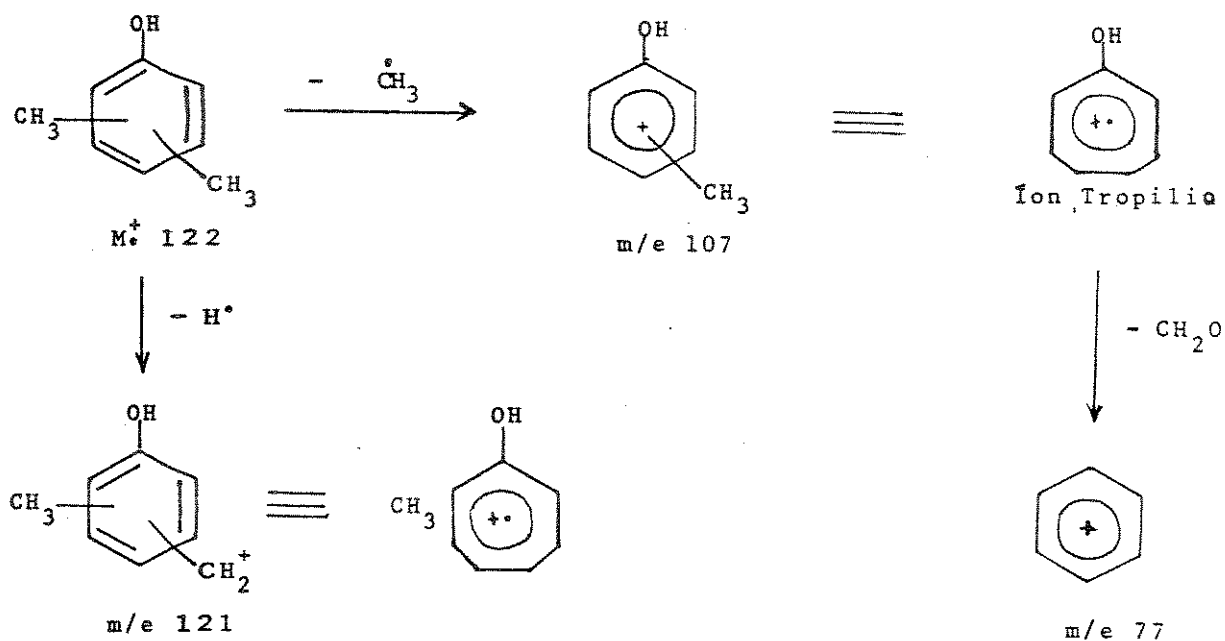
Esquema 5



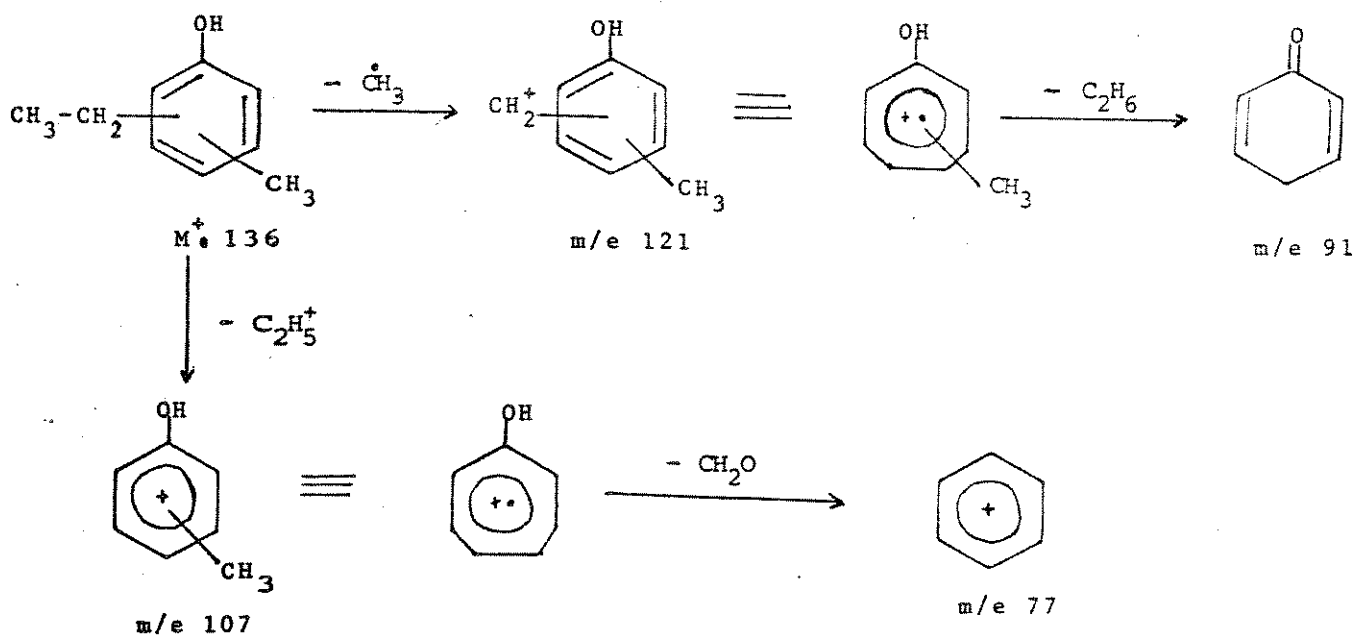
Os dimetilfenóis como os etilfenóis possuem pico base em m/e 107 ($M-15$) (CH_3). A ausência deste pico nos cresóis é explicada pela formação do íon tropílio $\text{C}_7\text{H}_7^{+14b}$, esquema 6.

Os trimetilfenóis bem como os etil-metilfenóis, apresentam pico base em m/e 121 ($M-15$), esquema 7, com exceção do 4-n-propilfenol 4Z que apresenta pico base em m/e 107 ($M-29$).

Esquema 6

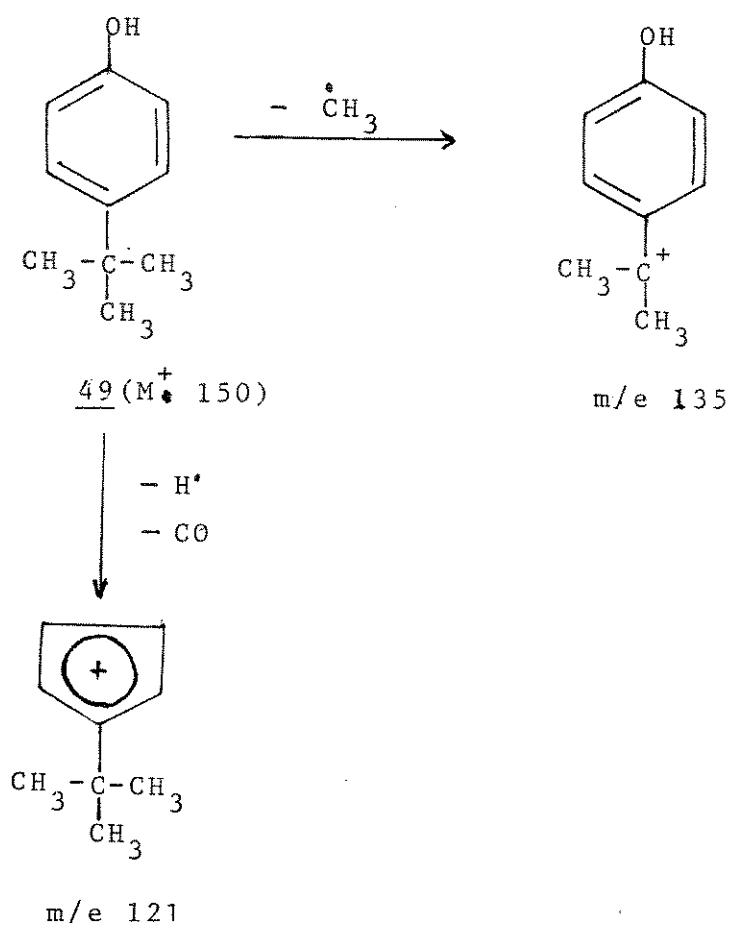


Esquema 7

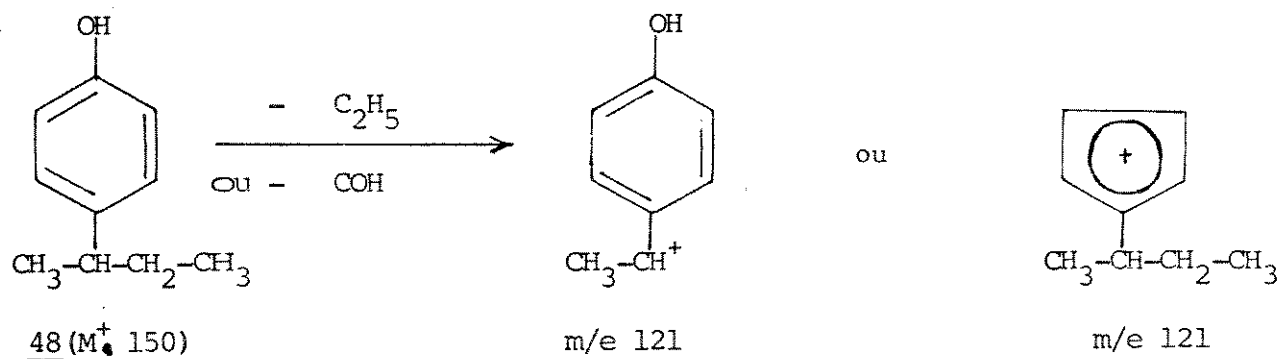


Os compostos com pesos moleculares 150, 4-terc-butilfenol 49 e 4-sec-butil 48, apresentam pico base distintos: m/e 135 (M-15), esquema 8, e m/e 121 (M-29), esquema 9, respectivamente.

Esquema 8

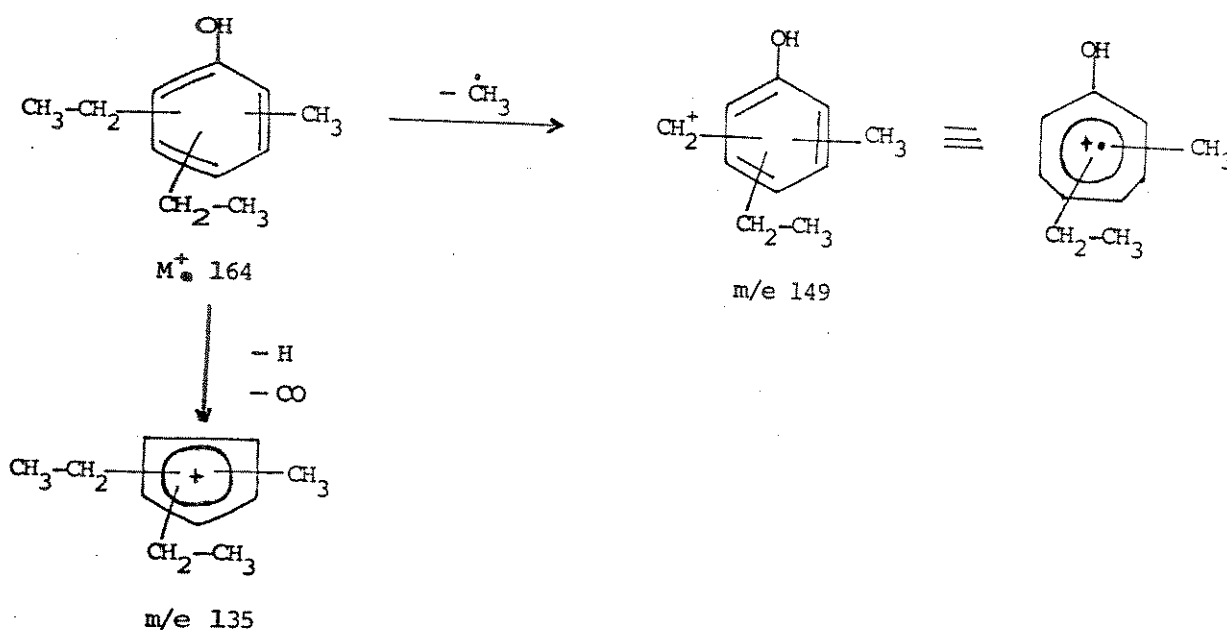


Esquema 9



Os compostos com pesos moleculares 164, 42, 43 e 45, possuem pico base em m/e 149 (M-15), com a sugestão de fragmentação mostrada no esquema 10.

Esquema 10



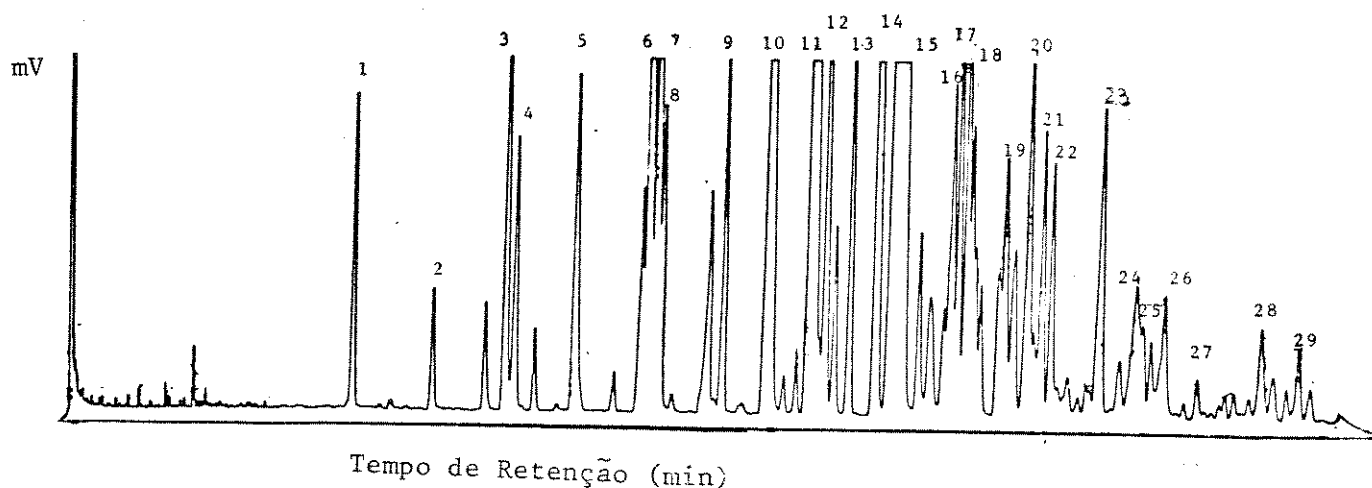
Os picos M-1 e M-15 resultaram na formação da maioria dos picos base (m/e 107, m/e 121, m/e 135 e m/e 149) dos compostos analisados.

Não observamos picos resultantes da perda do fragmento OH, apesar deste não ser muito abundante em fenóis. A perda deste fragmento ocorre devido à interação dos elétrons do oxigênio com os do anel aromático. A intensidade deste pico diminui com o aumento do peso molecular. Há uma ligeira preferênica para a formação deste fragmento quando um grupo metila está na posição orto ao grupo funcional.

O pico M-28 (CO) é muito importante e característico no fenol, mas não em seus homólogos.

A perda do fragmento COH (M-29), é similar ao processo de formação do íon M-28. Acredita-se que ambos os íons podem estar presentes numa estrutura de anel com cinco membros. O pico M-29 é mais abundante que M-28, em fenóis substituídos, enquanto que o contrário ocorre para o fenol 30. O íon M-29 também pode derivar-se da perda de um fragmento alquil ($C_2H_5^+$)²⁷.

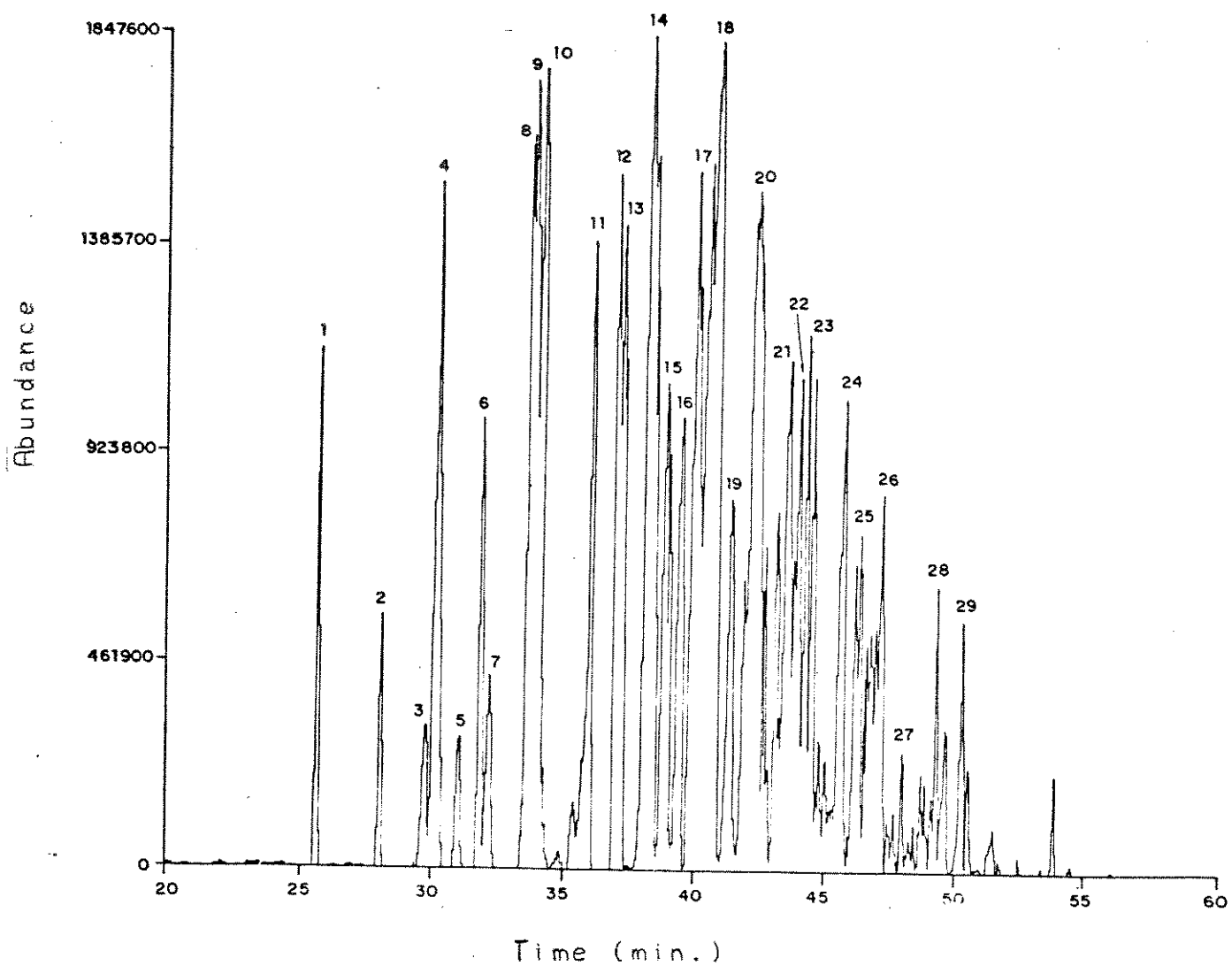
A fração EAFr foi submetida à análise no cromatógrafo a gás (detector de ionização de chama), nas mesmas condições dos padrões. O cromatograma obtido, cromatograma 3, mostra a resolução



Cromatograma 3 - CDIC do extrato de ácidos fracos (EAFr)
(A numeração de cada pico corresponde à numeração do Cromatograma 4.)

dos picos da amostra, onde identificamos alguns padrões que foram

analisados no cromatograma 1. A fração EAFr foi analisada no CG-EM, de onde obtivemos o cromatograma da corrente iônica total, cromatograma 4. A atribuição de cada pico, às estruturas, está apresentada na tabela 4. Estas atribuições foram definidas, utilizando-se do banco de dados de 46.000 compostos presentes na biblioteca NBS-Reve.L, do aparelho CG-EM.



Cromatograma 4 - CCIT do extrato de ácidos fracos (EAFr)

Tabela 4 - CG-EM da fração EAFr

pico	estrutura proposta	m/e (%)
1	<u>50</u>	122(M ₀ ⁺ ,78), 107(100), 77(48)
2	<u>51</u>	136(M ₀ ⁺ ,33), 121(100), 91(20)
3	<u>52</u>	150(M ₀ ⁺ ,33), 135(100), 77(26)
4	<u>53</u>	136(M ₀ ⁺ ,70), 121(100), 107(57)
5	<u>54</u>	150(M ₀ ⁺ ,20), 121(100), 91(26)
6	<u>55</u>	136(M ₀ ⁺ ,57), 121(100), 91(39)
7	<u>56</u>	150(M ₀ ⁺ ,26), 135(100), 91(30)
8	<u>57</u>	164(M ₀ ⁺ ,3), 107(100), 77(41)
9	<u>58</u>	122(M ₀ ⁺ ,74), 107(100), 77(48)
10	<u>59</u>	122(M ₀ ⁺ ,80), 107(100), 77(41)
11	<u>35</u> ou <u>36</u> e <u>46</u>	122(M ₀ ⁺ ,62), 107(100), 77(41)
12	<u>60</u>	136(M ₀ ⁺ ,46), 121(100), 107(80)
13	<u>61</u>	136(M ₀ ⁺ ,28), 121(100), 91(30)
14	<u>62</u>	122(M ₀ ⁺ ,62), 107(100), 77(51)
15	<u>63</u>	150(M ₀ ⁺ ,27), 135(100), 91(30)
16	<u>64</u>	150(M ₀ ⁺ ,26), 135(100), 91(28)
17	<u>65</u>	136(M ₀ ⁺ ,51), 121(100), 91(38)
18	<u>66</u>	136(M ₀ ⁺ ,33), 121(100), 91(48)
19	<u>67</u>	150(M ₀ ⁺ ,15), 135(100), 91(30)
20	<u>68</u>	136(M ₀ ⁺ ,20), 107(100), 77(26)
21	<u>37</u>	136(M ₀ ⁺ ,35), 121(100), 91(28), 77(37)
22	<u>69</u>	150(M ₀ ⁺ ,22), 135(100), 107(26)
23	<u>70</u>	150(M ₀ ⁺ ,37), 135(100), 121(50)

Tabela 4 (continuação) - CG-EM da fração EAFr

pico	estrutura proposta	m/e (%)
24	<u>Z1</u>	136(M ₀ ⁺ ,26), 121(100), 91(35)
25	<u>Z2</u>	150(M ₀ ⁺ ,7), 121(100), 91(35)
26	<u>Z3</u>	150(M ₀ ⁺ ,43), 121(100), 77(59)
27	<u>Z4</u>	164(M ₀ ⁺ ,30), 135(100), 91(35)
28	<u>Z5</u>	148(M ₀ ⁺ ,2), 133(100), 105(26)
29	<u>Z6</u>	148(M ₀ ⁺ ,62), 133(100), 105(20)

Estruturas propostas:

<u>50</u> 2,6-dimetilfenol	<u>63</u> dietilfenol
<u>51</u> 2-(1-metiletil)-fenol	<u>64</u> 2,3,5,6-tetrametilfenol
<u>52</u> 2-metil-5-(1-metiletil)-fenol	<u>65</u> 2,4,5-trimetilfenol
<u>53</u> 3-etil-5-metilfenol	<u>66</u> 3-(1-metiletil)-fenol
<u>54</u> 2-(1-metilpropil)-fenol	<u>67</u> dietilfenol
<u>55</u> 2,4,6-trimetilfenol	<u>68</u> 2-propilfenol
<u>56</u> 5-metil-2-(metiletil)-fenol	<u>69</u> 3-(1,1-dimetiletil)-fenol
<u>57</u> 4-(1,1-dimetiletil)-2-metilfenol	<u>70</u> 3,5-dietilfenol
<u>58</u> 2,4-dimetilfenol	<u>71</u> 4-(1-metiletil)-fenol
<u>59</u> 3-etilfenol	<u>72</u> dietilfenol
<u>60</u> 4-(1-metiletil)-fenol	<u>73</u> dietilfenol
<u>61</u> 3-etil-5-metilfenol	<u>74</u> dietilmetilfenol
<u>62</u> 3,4-dimetilfenol	<u>75</u> metilalilfenol
	<u>76</u> metilalilfenol

Se compararmos as tabelas 3 e 4, notamos que a fração EAFr não contém os fenóis de baixos pesos moleculares tais como o fe-

no1 e os orto, meta e para cresóis. A fração EAFr contém outros componentes fenólicos, na maioria, e apenas alguns fenóis padrões que foram analisados na tabela 3. Destes, apesar do espectro apresentar-se com uma mistura de componentes, conseguimos identificar os compostos 35 ou 36 e 46 (pico 11), e o composto 37 (pico 21).

Observando a tabela 4, também notamos que a maioria dos fenóis sugeridos tem como fragmento principal o pico M-15, o qual é proveniente da perda de um grupo metila, como mostra os esquemas 6, 7, 8 e 10, para compostos de pesos moleculares 122, 136, 150 e 164, respectivamente.

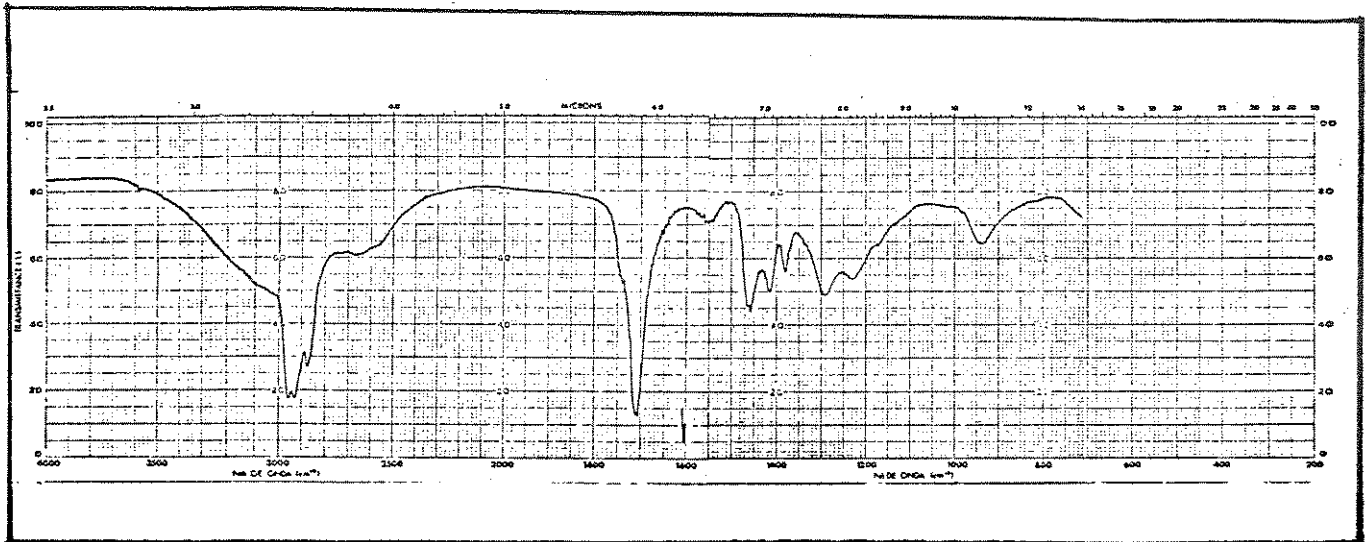
II.1.2 - Estudo da Fração de Ácidos Fortes

(fração de ácidos naftênicos) - EAFo

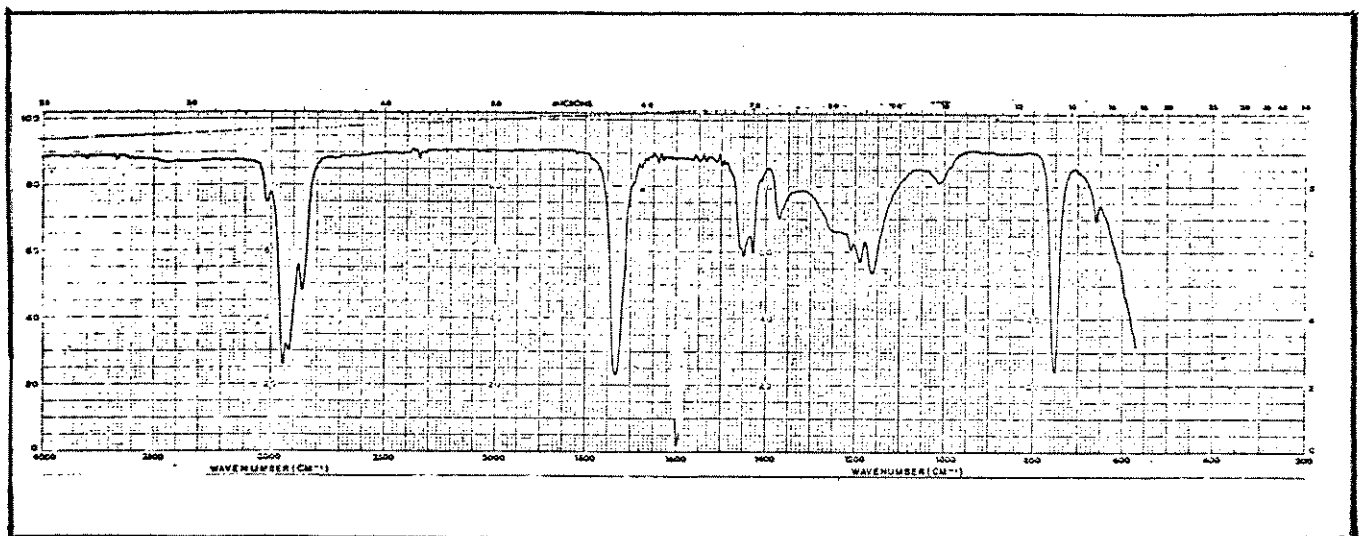
A fração EAFo, obtida do esquema 27 (parte experimental, pg.147), foi inicialmente analisada obtendo-se seu espectro vibracional na região do infravermelho (filme), E-2. Este apresentou bandas entre $3500-2500\text{ cm}^{-1}$, característica da deformação axial do grupo carboxilas, e vibração em 1710 cm^{-1} característica da carbonila ácida.

Após a esterificação da fração EAFo, em diazometano, o espectro de infravermelho (filme), E-3, mostrou o deslocamento da carbonila ácida para 1740 cm^{-1} , indicando a transformação desta fração ácida em ésteres.

A cromatografia de camada delgada (c.c.d.), em silicagel HF, da fração de ésteres (EAFoE), com eluição em n-hexano:acetato de



E-2 - IV (filme) do extrato de ácidos fortes (EAFo).



E-3 - IV (filme) do extrato EAFoE.

etila (9,25:0,75), mostrou que era possível simplificar esta fração através da cromatografia de camada espessa (c.c.e) nas mesmas condições. Assim, 260 mg de EAFoE foram separadas em c.c.e., figura 21, de onde obtivemos quatro frações cujos dados estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Cromatografia de camada espessa dos ésteres metilados da fração EAFo

Fração	EAFoE(1)	EAFoE(2)	EAFoE(3)	EAFoE(4)
Massa (mg)	14	7	152	11
Rendimento (%)	5,4	3,0	58,5	4,2

O rendimento total foi em torno de 71% devido às perdas que possivelmente são produtos poliméricos que permaneceram no ponto de aplicação.

Os dados dos espectros na região do infravermelho das frações EAFoE(1), EAFoE(2), EAFoE(3) e EAFoE(4), tabela 6, nos indicou que as frações EAFoE(1) e EAFoE(4) contém compostos de cadeia linear longa pela frequência em 735 cm^{-1} .

Tabela 6 - Frequências observadas das frações de EAFoE separadas por c.c.e.

IV (cm^{-1})	Fração	EAFoE(1)	EAFoE(2)	EAFoE(3)	EAFoE(4)
	Número do Espectro	E-4 (pg 176)	E-5 (pg 177)	E-6 (pg 178)	E-7 (pg 179)
C=O (éster)	1735	1735	1740	1735	
C=C (aromático)	1605	1600	—	—	

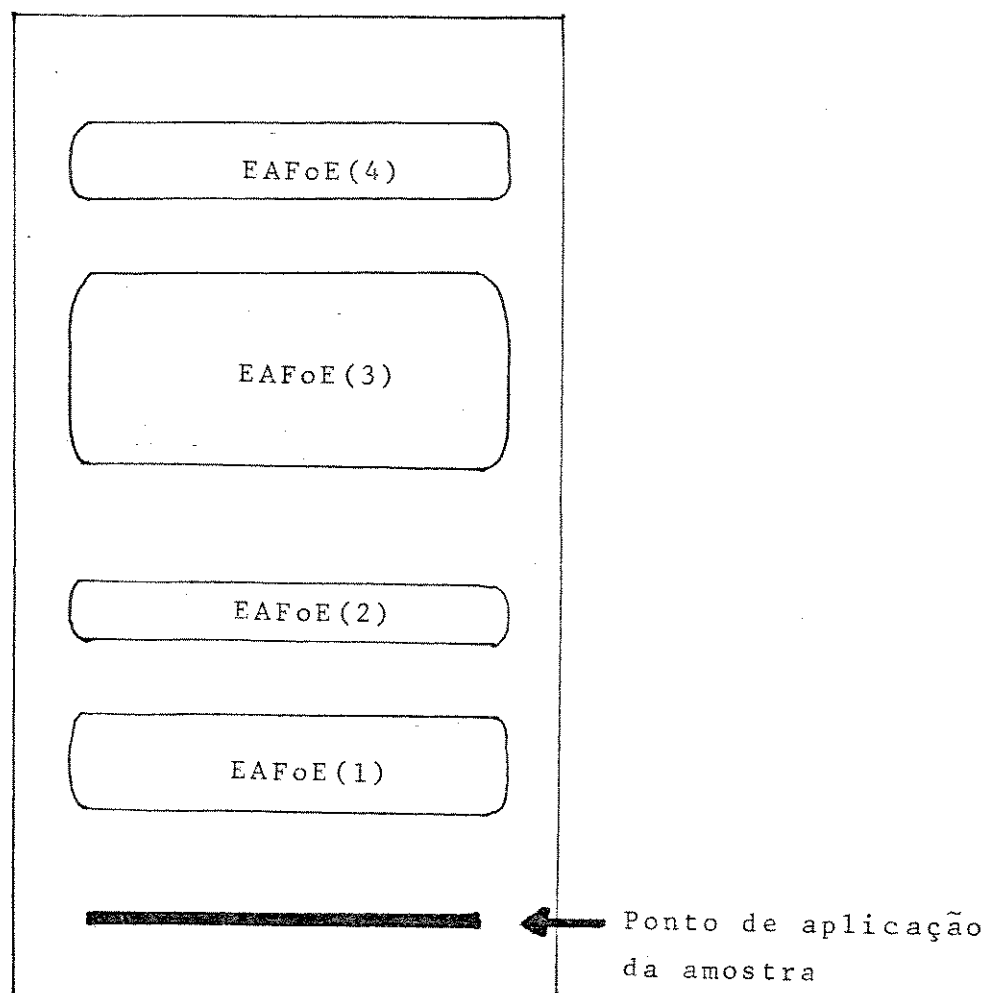


Figura 21 Cromatografia de camada espessa dos ésteres metilados da fração EAFo.

Os espectros de infravermelho das frações EAFoE(1) e EAFoE(2) apresentaram uma banda larga, mas de pequena intensidade, entre $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ que pode ser resultante de uma absorção de deformação axial característica de hidroxila de álcool em ligação hidrogênio. Isto é uma evidência de que nessas duas frações incluem compostos bifuncionais, ou seja, os ésteres alcoois. Os espectros de infravermelho das frações EAFoE(3) e EAFoE(4) foram obtidos nas mesmas condições das frações EAFoE(1) e EAFoE(2) e

não apresentaram a banda de hidroxila.

II.1.2.1 - Análise em Cromatografia Gasosa acoplada
à Espectrometria de Massas (CG-EM) da Fração EAFo

As quatro frações EAFoE(1), EAFoE(2), EAFoE(3) e EAFoE(4), foram inicialmente submetidas às análises no cromatógrafo a gás HP-5890 com um detector de ionização de chama. A coluna utilizada foi 5% fenil silicone HP-5 com 25 m de comprimento, 0,2 mm de diâmetro interno e 0,05 mm de espessura do filme da fase estacionária.

A análise no CG-EM (HP-5985A) foi feita em uma coluna carbo-vax superox com 25 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,025 mm de espessura do filme da fase estacionária. As condições para a obtenção do cromatograma da corrente iônica total foram:

Vazão do gás de: 1ml/min (partição da amostra 1:40)

Velocidade linear do gás de arraste: 40 cm/seg

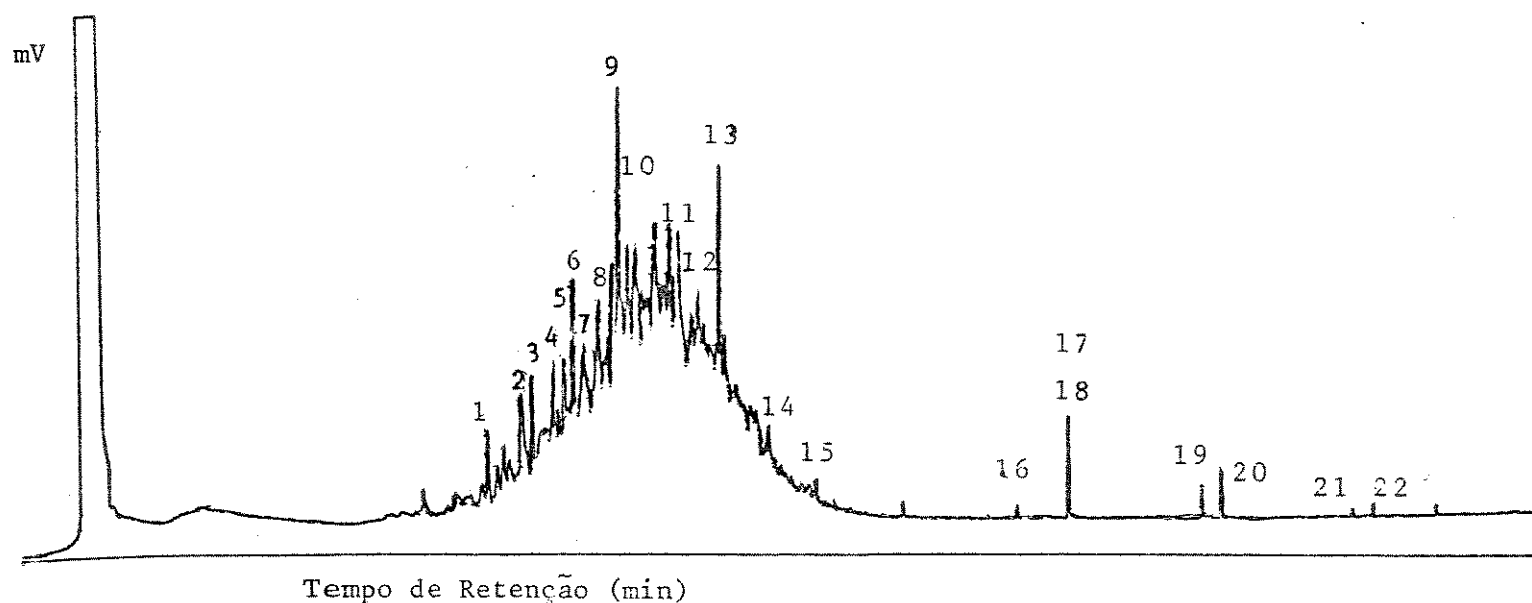
O programa de temperatura foi:

Temperatura inicial: 60oC Tempo inicial: zero

Temperatura final: 270oC Tempo final: 20 min

Velocidade de aquecimento: 30C/min

Iniciamos a análise pela fração EAFoE(3), pois esta era a de maior quantidade. O cromatograma obtido, cromatograma 5, mostrou que esta era uma mistura altamente complexa.



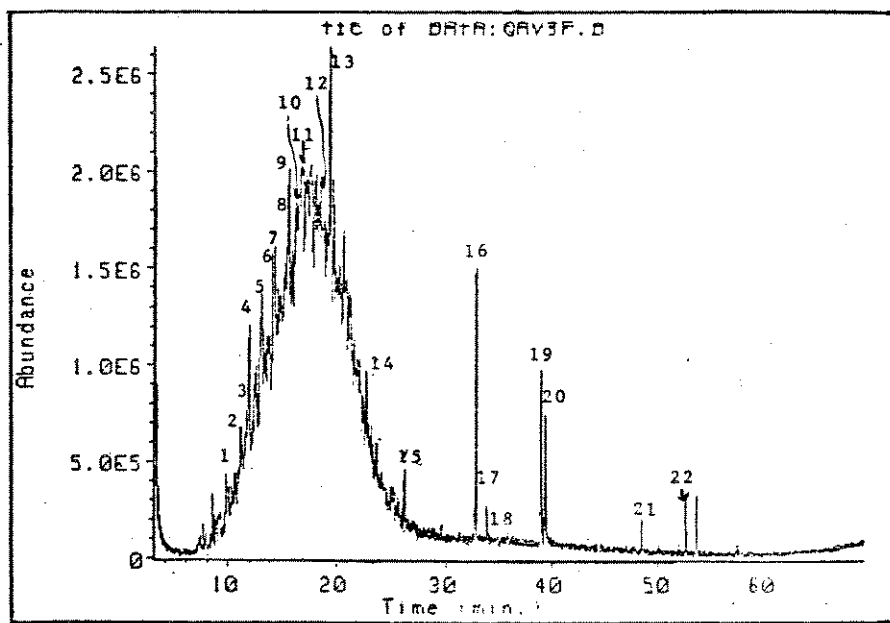
Cromatograma 5 - CDIC da fração EAFoE(3)

A análise em CG-EM foi feita através do cromatograma obtido da corrente iônica total, cromatograma 6. Estes dados foram estocados na unidade do terminal do computador (HP-5985A), e a partir destes utilizamos o programa de monitoramento de um íon selecionado (MIS) fazendo as análises que estão apresentadas na tabela 7

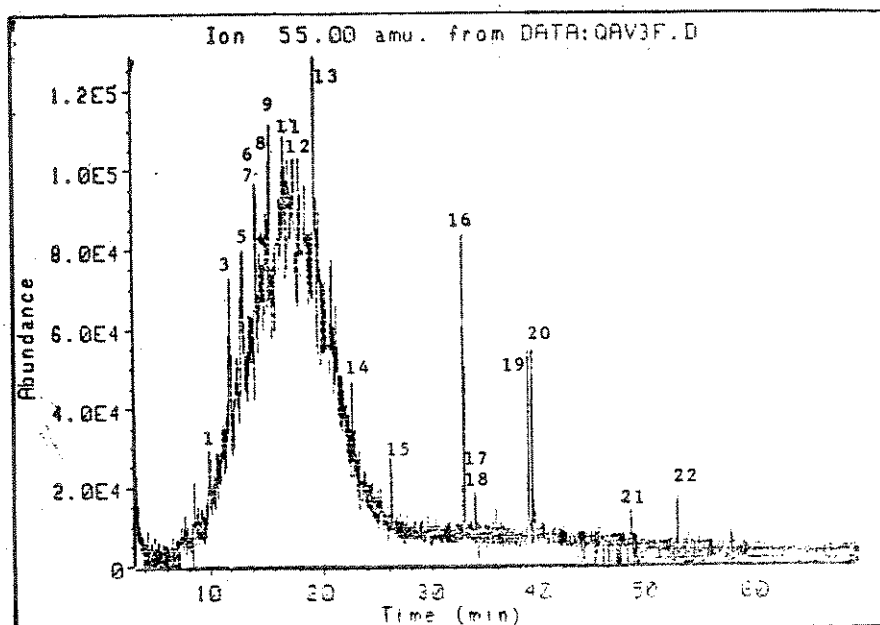
O monitoramento do íon de m/e 55 resultou no cromatograma 7, de onde analisamos os espectros de massas correspondentes aos picos que possuíam pico base em m/e 55, espectros E-8 a E-13.

Tabela 7 - Monitoramento dos íons da fração EAFoE(3)

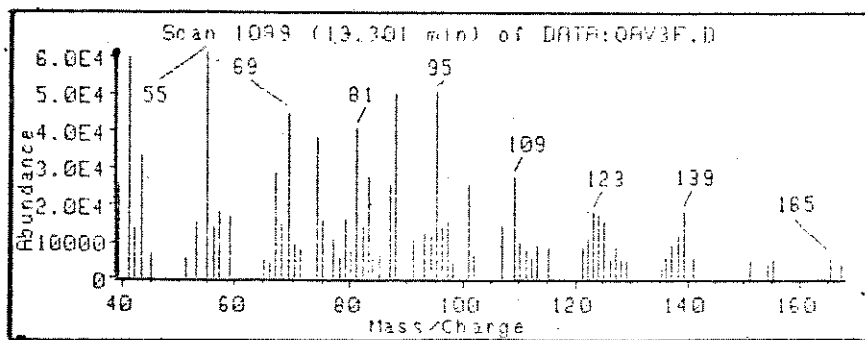
Pico base m/e	Ésteres metílicos
55	Ciclopropanos, Insaturados
57	Saturados
74	Ciclopentanos, Saturados
83	Cicloexano
85	Saturados
105, 118, 119, 133, 145, 159	Aromáticos
123, 177, 191	Terpenóides



Cromatograma 6 - CCIT da fração EAFoE(3).

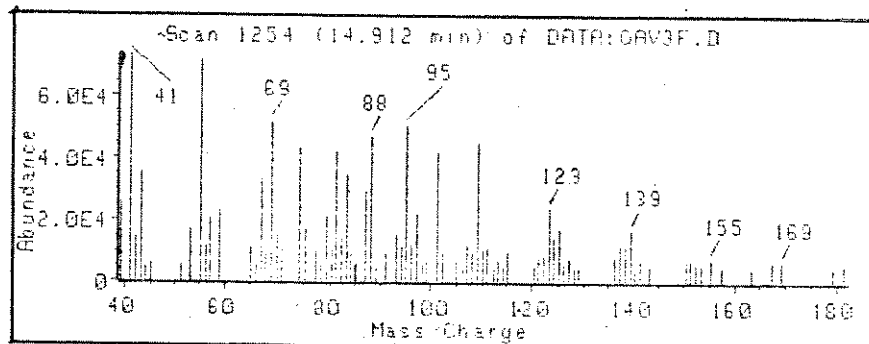


Cromatograma 7 - CCIT do íon de m/e 55



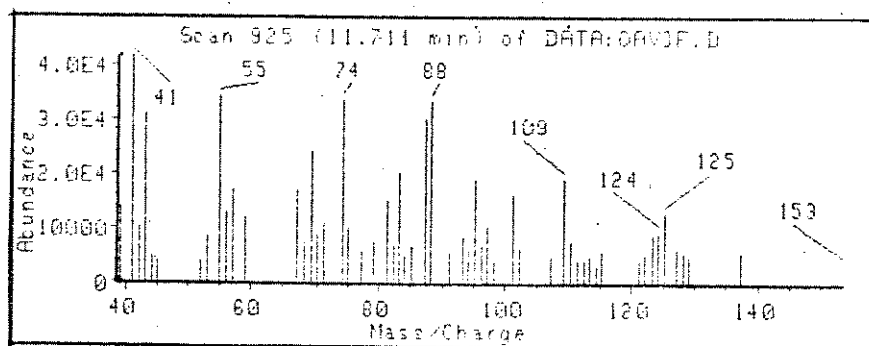
E-8 - Espectro de massa da estrutura ZZ (pico 5)

m/e	41,10	55,10	69,20	74,20	87,20	97,20	138,35
abundância	59800	61112	44616	38320	25360	15494	11733



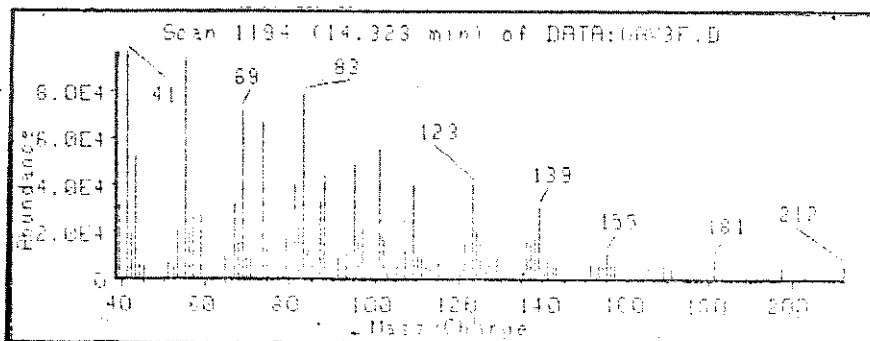
E-9 - Espectro de massa da estrutura Z8 (pico 8)

m/e	41,20	55,20	69,20	74,20	87,20	97,20	152,20
abundância	59800	61112	44612	38310	25353	15500	6265



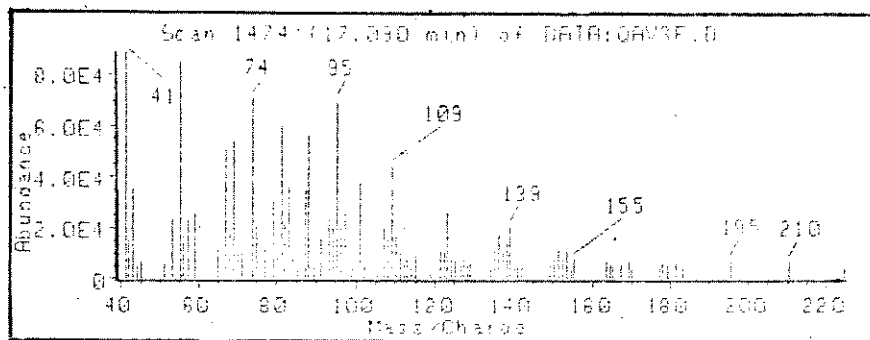
E-10 - Espectro de massa da estrutura Z9 (pico 3)

m/e	41,10	55,10	69,10	88,20	101,10	124,20
abundância	59800	50680	38320	49860	25568	14476



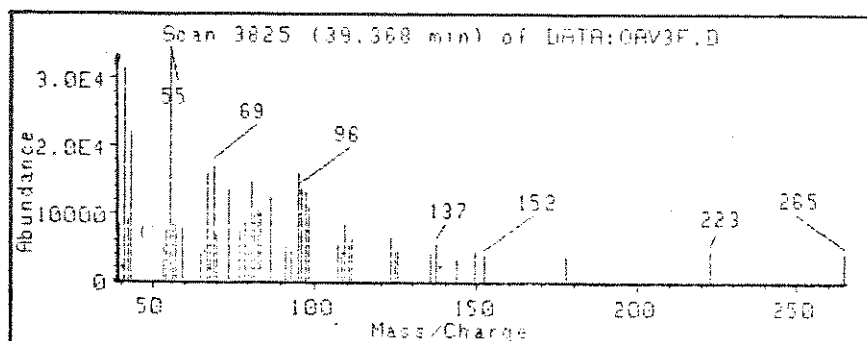
E-11 - Espectro de massa da estrutura 80 (pico 6)

m/e	41,20	55,20	69,20	88,10	101,10	151,35
abundância	96376	93800	71720	41688	55432	5849



E-12 - Espectro de massa da estrutura 81 (pico 11)

m/e	41,10	55,20	69,20	88,10	101,20	138,35
abundância	84888	85080	53800	56952	37400	14164

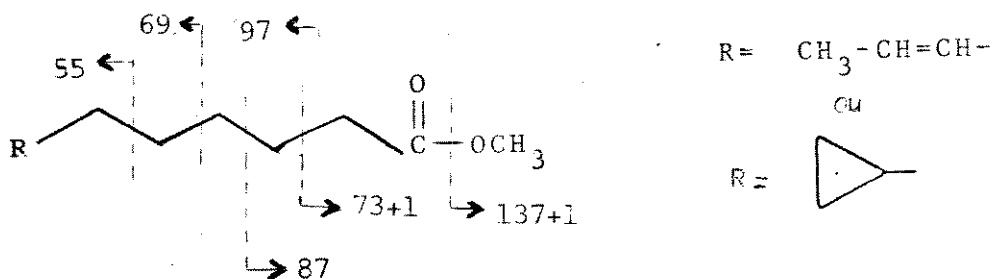


E-13 - Espectro de massa da estrutura 82 (pico 20)

m/e	41,10	55,20	109,25	177,35
abundância	31344	33456	8336	3624

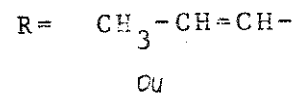
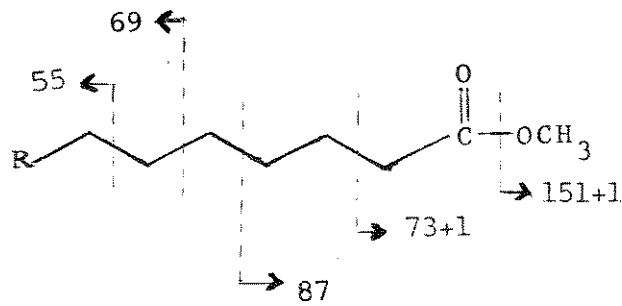
Os espectros de massas E-8 a E-13 apresentam misturas de vários compostos, pois apresentam mais de um pico base. Após análise destes, sugerimos as possíveis estruturas com as seguintes fragmentações^{15,17}:

Pico 5 (E-8):



ZZ (M^+ 170) - 7-nonenoato de metila ou cicloexanoato de metila¹⁷

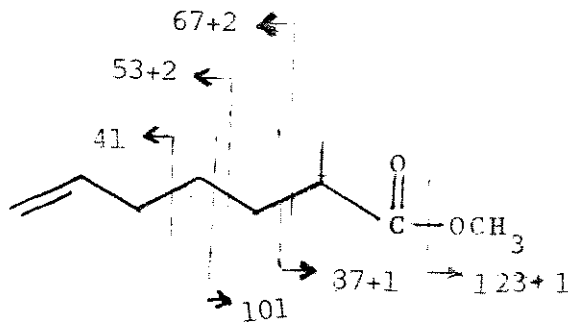
Pico 8 (E-9):



Z8 (M_0^+ 184) - 8-decenoato de metila ou ciclopropil-heptanoato de metila¹⁷.

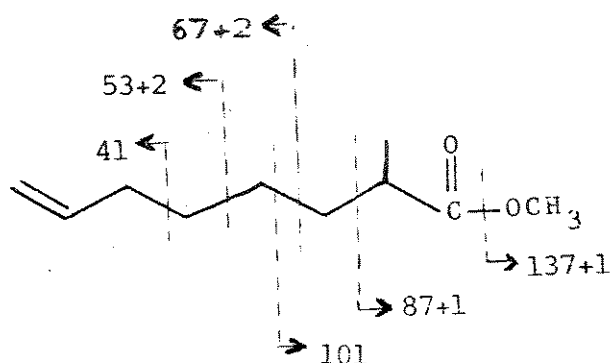
Sugerimos outros ésteres insaturados, nesta fração, e as estruturas e fragmentações são apresentadas a seguir^{15,17}:

Pico 3 (E-10):



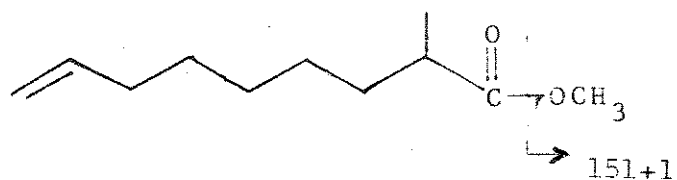
Z9 (M_0^+ 156) - 2-metil-heptenoato de metila.

Pico 6 (E-11):



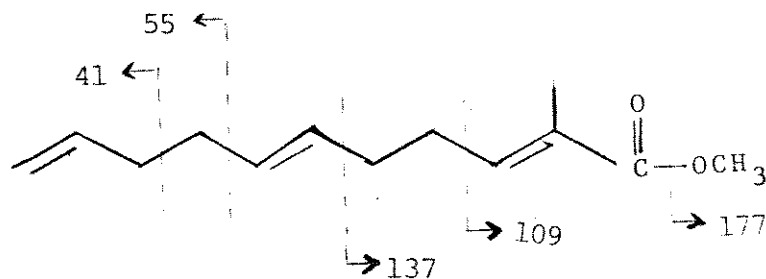
80 (M^+ 170)
2-metil-7-octenoato de metila

Pico 11 (E-12):



81 (M^+ 184)
2-metil-8-nonenoato de metila

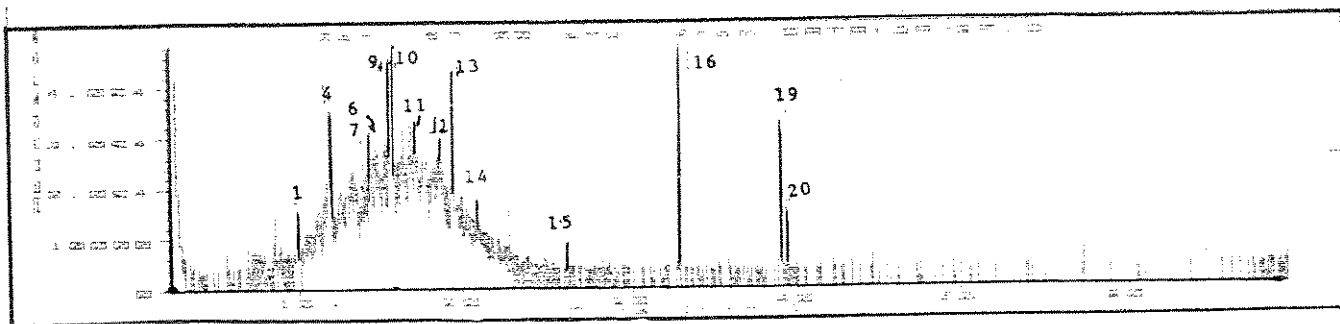
Pico 20 (E-13):



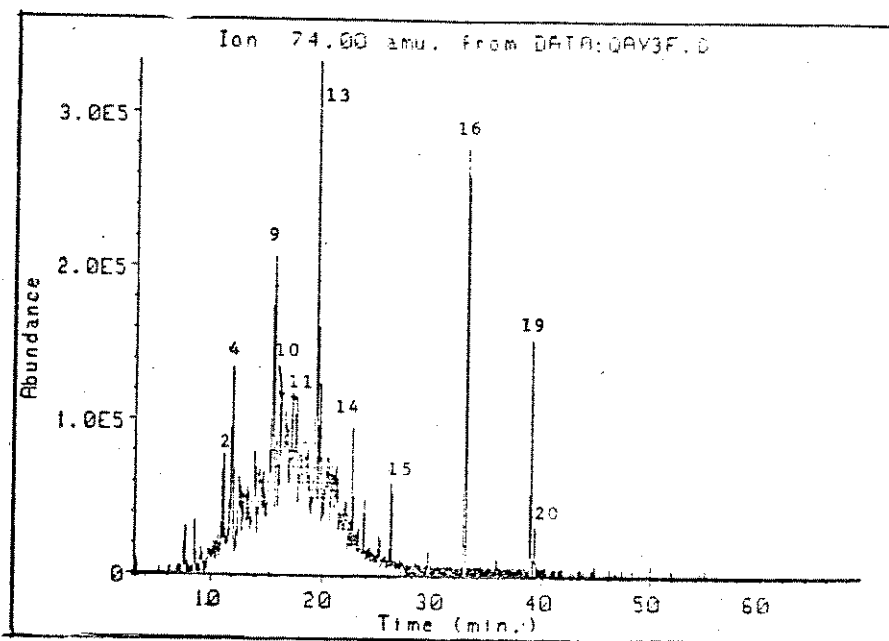
82 (M^+ 208) - 2-metil-2,6,10-undecenoato de metila

Os ésteres metílicos com um grupo metila α à carbonila indicam, no espectro de massa, a presença de íons de m/e 88 e m/e 101, com ausência dos íons de m/e 74 e m/e 87¹⁷. Isso aconteceria se os espectros de massa estivessem puros.

No monitoramento do íon de m/e 57, cromatograma 8, não notamos a presença de espectros de massa com pico base em m/e 57.

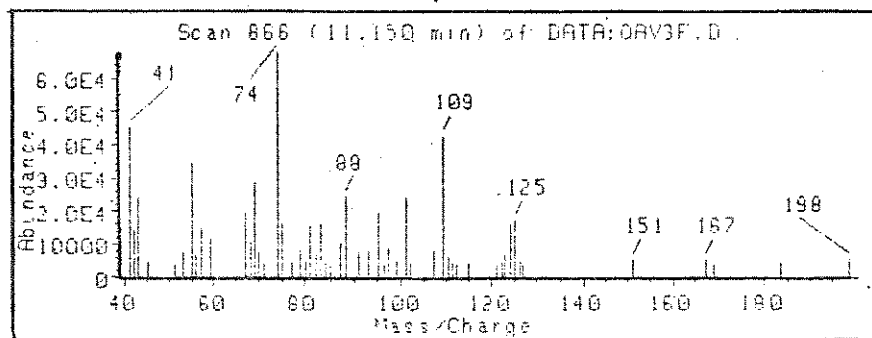


Cromatograma 8 - CCIT do íon de m/e 57.



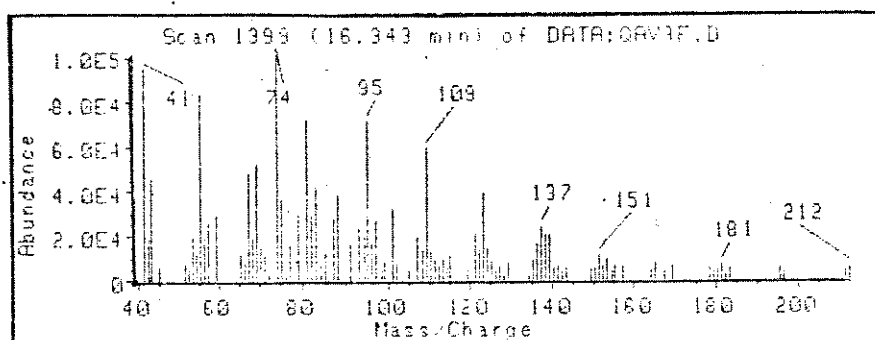
Cromatograma 9 - CCIT do íon de m/e 74.

No cromatograma do íon de m/e 74, cromatograma 9, os picos analisados apresentaram espectros de massa (E-14 a E-22) que sugeriram ésteres ciclopentílicos¹⁷ e ésteres isoprenóides acíclicos¹⁵.



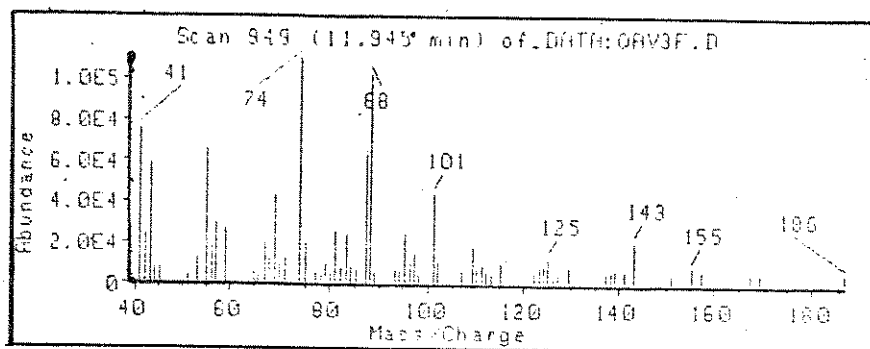
E-14 - Espectro de massa da estrutura 83 (pico 2)

m/e	69,20	74,10	88,20	198,40
abundância	18816	67936	24408	5238



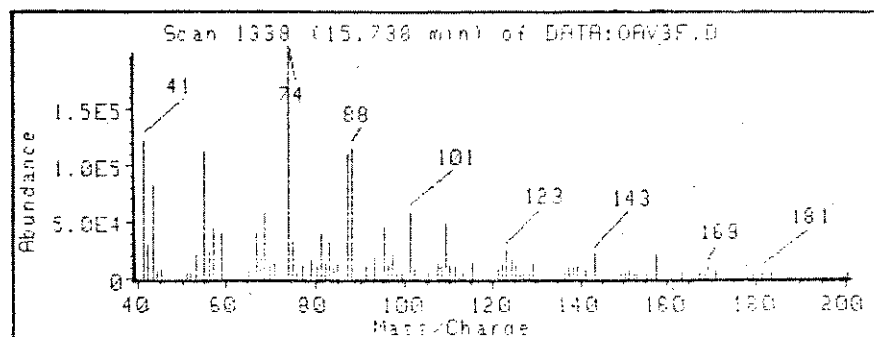
E-15 - Espectro de massa da estrutura 84 (pico 10)

m/e	69,20	74,20	88,20	143,10	212,20
abundância	34376	67838	24144	4152	4095



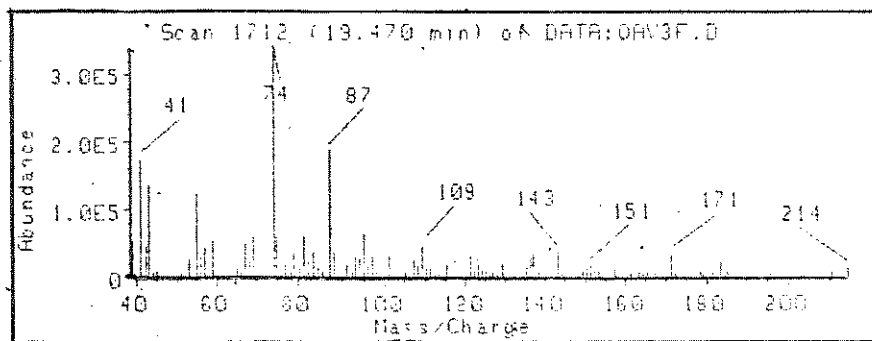
E-16 - Espectro de massa da estrutura 85 (pico 4)

m/e	74,20	87,10	115,20	143,20	186,20
abundância	189720	108158	38151	29859	10236

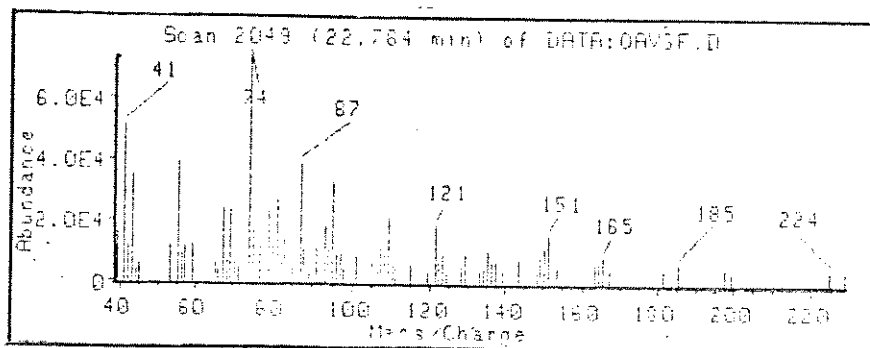


E-17 - Espectro de massa da estrutura 86 (pico 9)

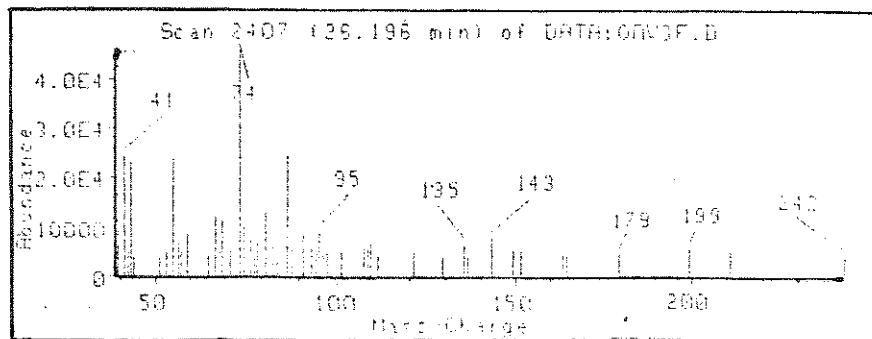
m/e	74,10	87,20	101,10	129,25	157,35	200,40
abundância	199744	109168	59480	13267	21304	5282

E-18 - Espectro de massa da estrutura 87 (pico 13)

m/e	74,20	87,10	101,20	129,25	171,35	214,40
abundância	334208	188672	33184	19960	33008	12358

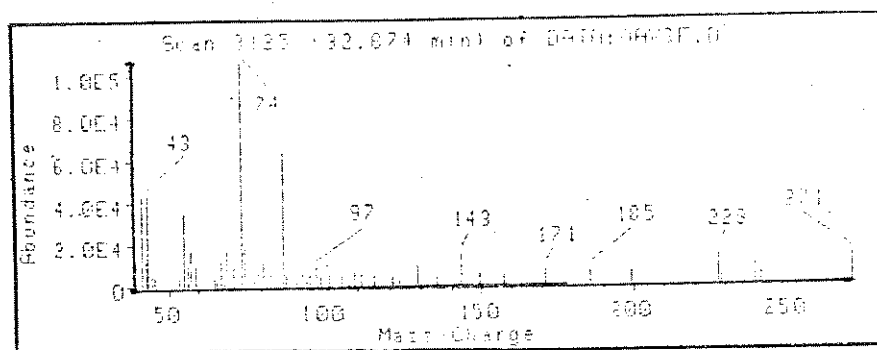
E-19 - Espectro de massa da estrutura 88 (pico 14)

m/e	74,10	87,20	101,10	129,25	199,40	228,40
abundância	73488	39056	8781	9403	4084	4293



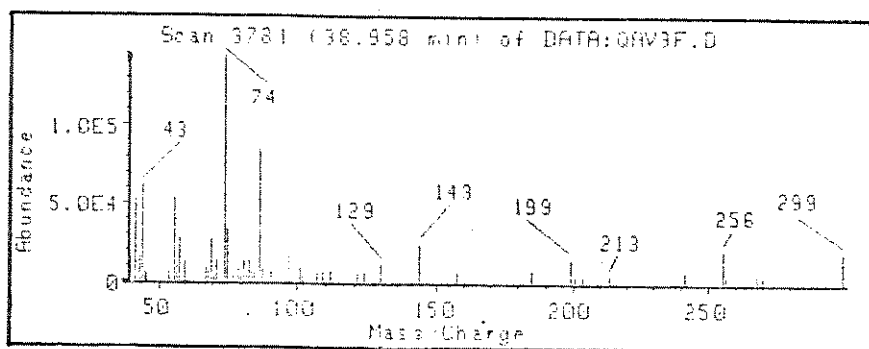
E-20 - Espectro de massa da estrutura 89 (pico 15)

m/e	74,10	87,20	101,10	129,15	199,40	242,50
abundância	45592	24216	5138	3747	5311	4281



E-21 - Espectro de massa da estrutura 90 (pico 16)

m/e	74,10	87,20	101,20	129,35	171,25	199,40	227,50	270,65
abundância	106832	63304	9099	10810	7826	6283	14398	13486

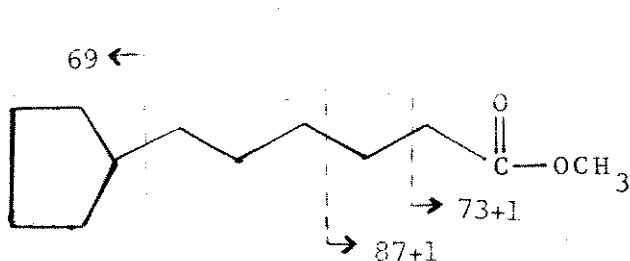


E-22 - Espectro de massa da estrutura 91 (pico 19)

m/e	74,10	87,20	101,20	129,25	199,40	241,40	269,65	198,65
abundância	143872	83928	9664	11449	14516	5721	4269	18848

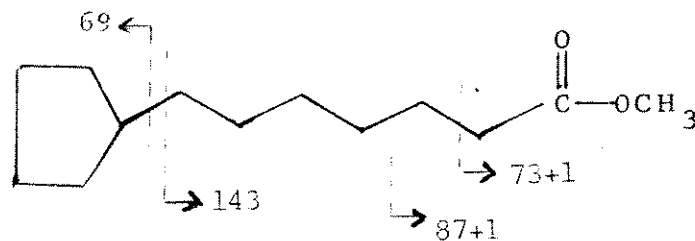
Após análise dos espectros apresentados (E-14 a E-22), sugerimos a presença de dois ésteres ciclopentílicos¹⁸, figura 12, com as seguintes fragmentações:

Pico 2 (E-14):



83 (M^+ 198,40)
ciclopentil-hexanoato
de metila

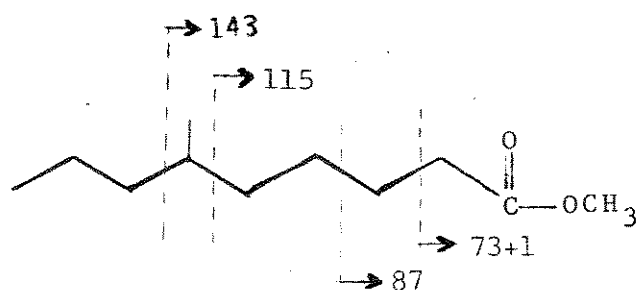
Pico 10 (E-15):



84 (M^+ 212,20)
ciclopentil-heptanoato
de metila.

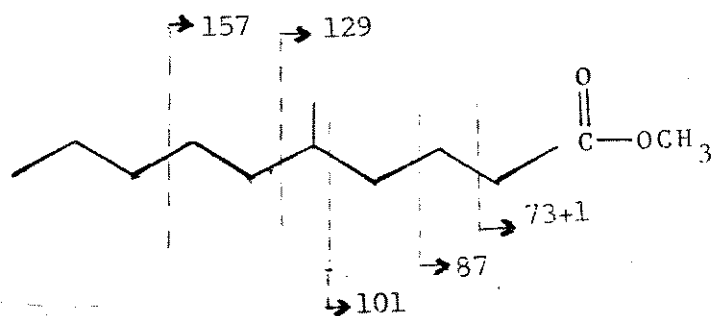
As sugestões para os picos 4 e 9 são as seguintes¹⁵:

Pico 4 (E-16):



85 (M^+ 186,20) - 6-metil-nonanoato de metila

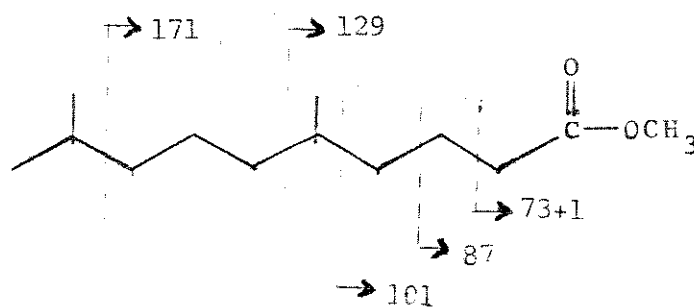
Pico 9 (E-17):



86 (M^+ 200,40) - 5-metil-decanoato de metila

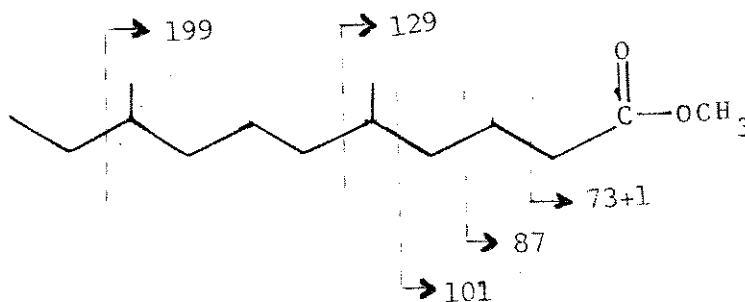
Os picos 13, 14 e 15 (estruturas 87, 88 e 89) constituíram uma série homóloga.

Pico 13 (E-18):



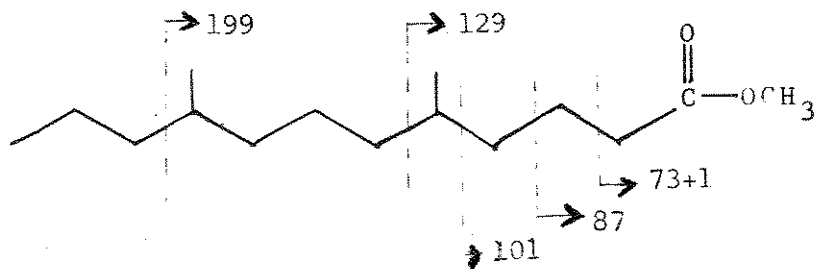
87 (M^+ 214,40) - 5,9-dimetil-decanoato de metila

Pico 14 (E-19):



88 (M^+ 228,40) - 5,9-dimetil-undecanoato de metila.

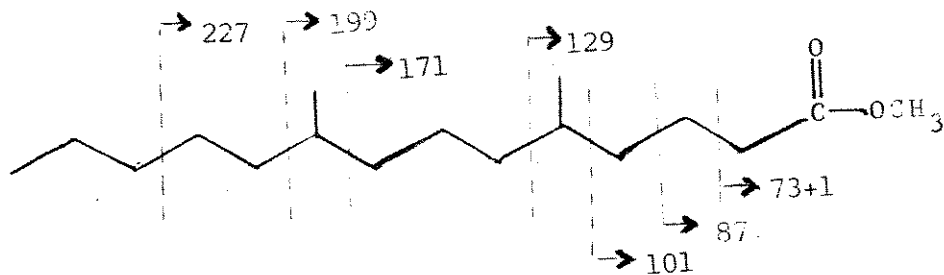
Pico 15 (E-20):



89 (M^+ 242,50) - 5,9-dimetil-dodecanoato de metila.

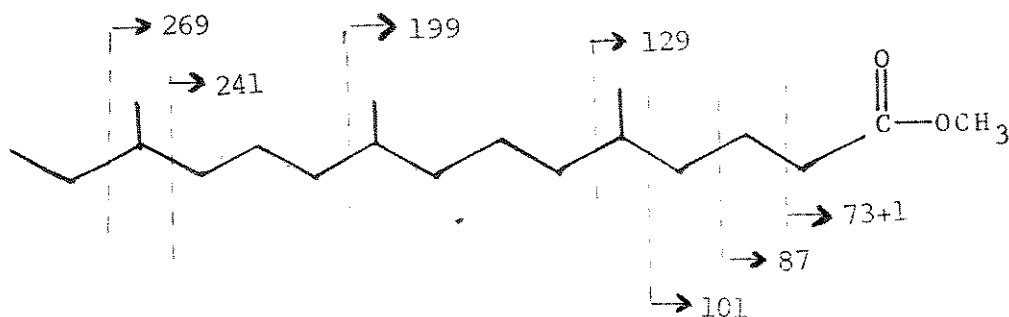
Para os picos 16 e 19 sugerimos as estruturas 90 e 91, respectivamente.

Pico 16 (E-21):



90 (M^+ 270,65) - 5,9-dimetil-tetradecanoato de metila

Pico 19 (E-22):

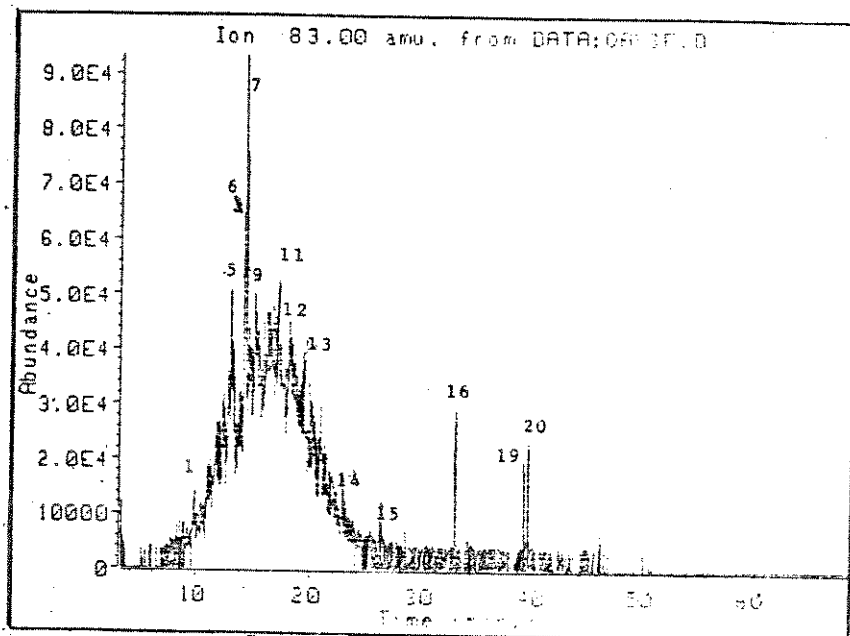


91 (M^+ 298,65) - 5,9,13-trimetil-pentadecanoato de metila.

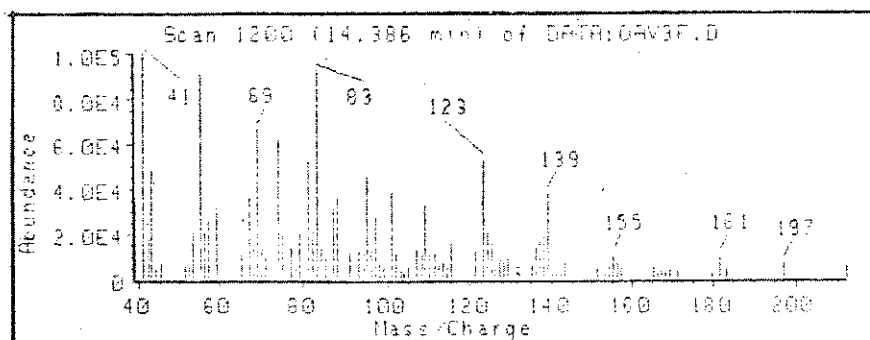
O pico base de m/e 74 é devido ao rearranjo de McLafferty, esquema 1, resultando no íon $[CH_3-O-C(OH)=CH_2]^+$.

A série homóloga de isoprenóides acíclicos (picos 13, 14 e 15 e estruturas 87, 88 e 89 respectivamente), apresentaram uma diferença constante nos valores dos tempos de retenção.

No monitoramento do íon de m/e 83, cromatograma 10, encontramos um único componente cujo espectro de massa contém este íon como pico base, E-23.



Cromatograma 10 - CCIT do íon de m/e 83

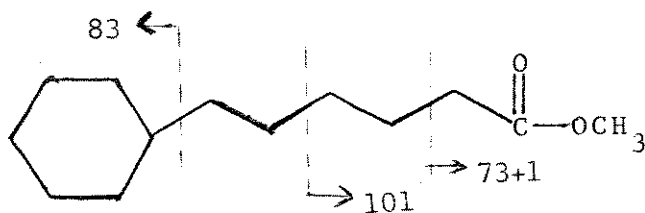


E-23 - Espectro de massa da estrutura 92 (pico 7)

m/e	74,10	83,20	101,20	212,40
abundância	61616	92784	38424	5643

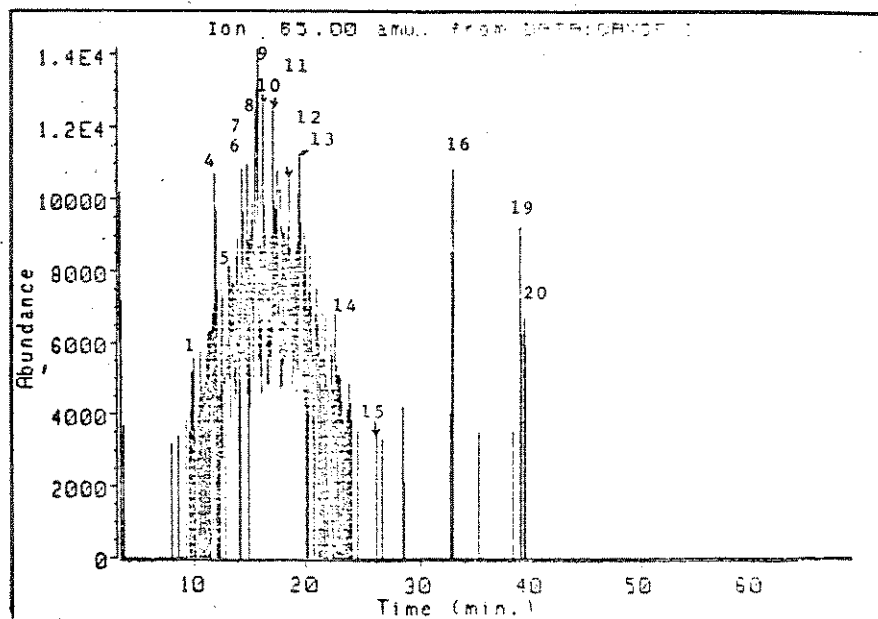
A estrutura sugerida é a seguinte:

Pico 7 (E-23):

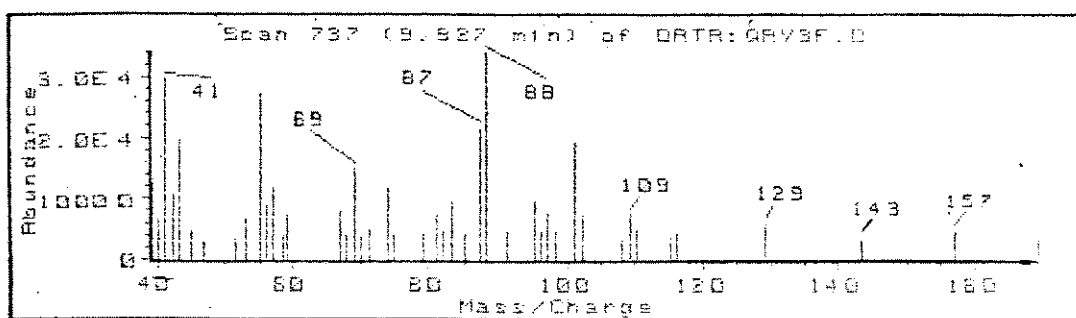


92 (M^+ 212,40) - cicloexil-hexanoato de metila

No monitoramento do íon de m/e 85, cromatograma 11, nenhum pico apresentou espectro de massa contendo este íon como pico base, mas encontramos dois componentes com pico base de m/e 88, E-24 e E-25, onde sugerimos as estruturas 93 e 94.

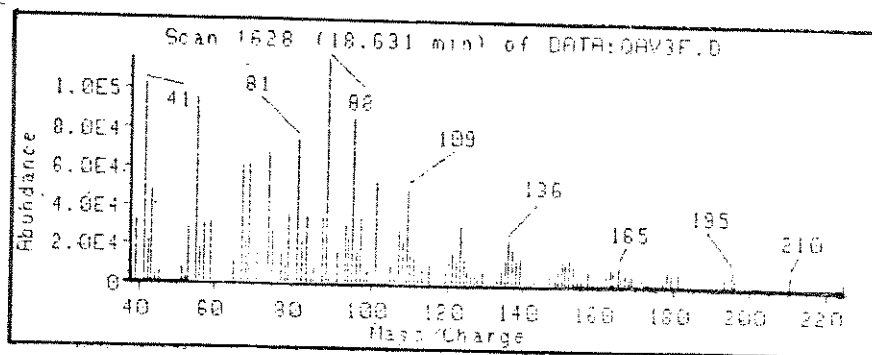


Cromatograma 11 - CCIT do íon de m/e 85



E-24 - Espectro de massa da estrutura 93 (pico 1)

m/e	88,10	129,15	157,15
abundância	34008	5963	4716

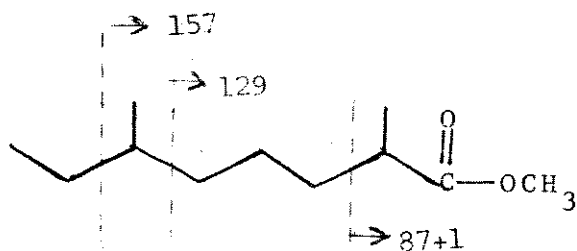


E-25 - Espectro de massa da estrutura 94 (pico 1)

m/e	88,20	129,25	157,25
abundância	114944	6062	7511

Estruturas sugeridas:

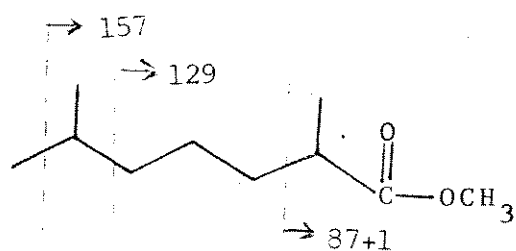
Pico 1 (E-24):



93 (M^+ 172)

2,6-dimetil-heptanoato
de metila

Pico 12 (E-25):



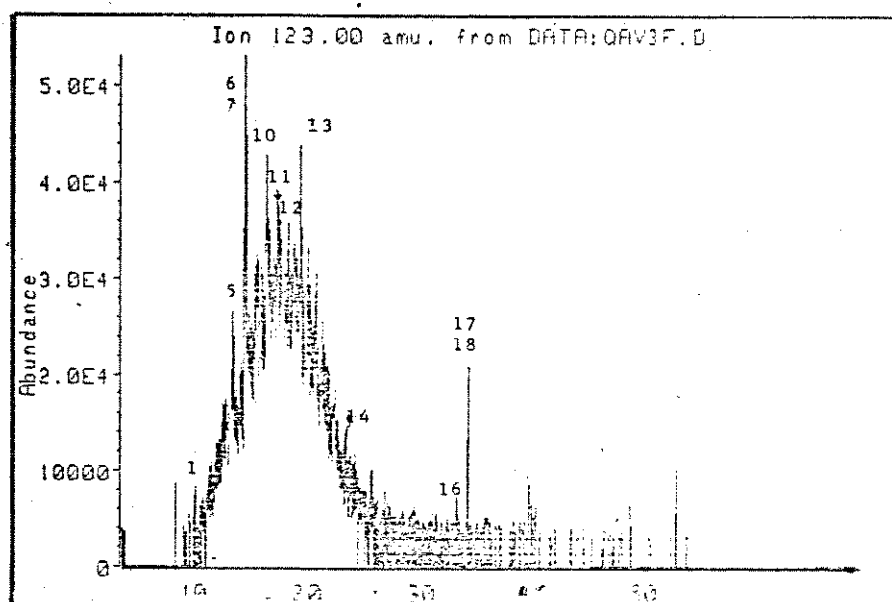
94 (M^+ 186)

2,6-dimetil-octanoato
de metila

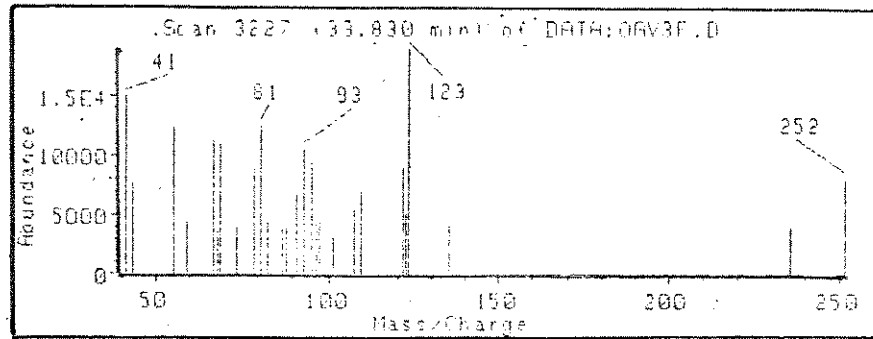
Nestas duas estruturas, o rearranjo de McLafferty contém o grupo metila ligado α à carbonila $[\text{CH}_3\text{-O-C(OH)=CH-CH}_3]^+$, resultando no pico base de m/e 88¹⁵.

Os terpenóides cíclicos foram monitorados pelos íons de m/e 123, m/e 177 e m/e 191.

No monitoramento do íon de m/e 123, cromatograma 12, encontramos dois picos: 17 e 18, cujos espectros de massa possuíam pico base em m/e 123, E-26 e E-27 respectivamente.

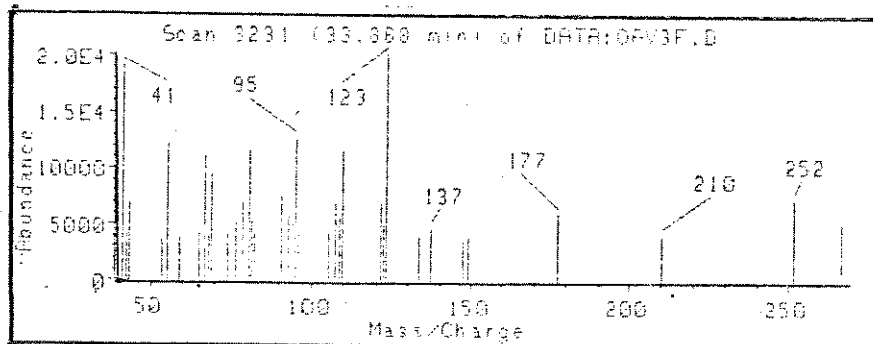


Cromatograma 12 - CCIT do íon de m/e 123



E-26 - Espectro de massa da estrutura 95 (pico 17)

m/e	123,25	135,25	235,50	251,55
abundância	19056	4061	4016	8088

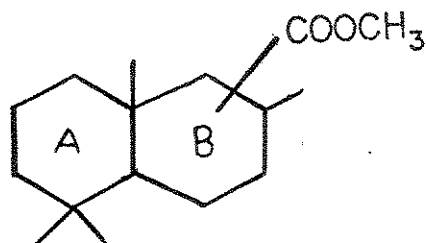


E-27 - Espectro de massa da estrutura 96 (pico 18)

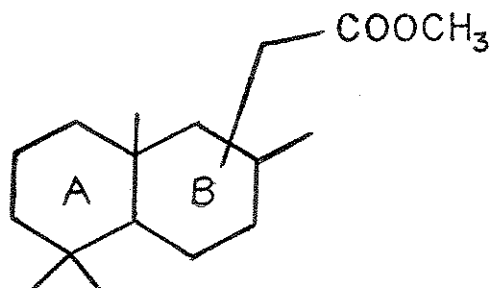
m/e	109,35	123,25	137,25	177,35	210,50	251,55	266,65
abundância	11543	20120	4588	5946	4016	7248	5082

Após análise dos espectros de massa sugerimos as seguintes estruturas:

Pico 17 (E-26):

95 (M⁺ 252)

Pico 18 (E-27):

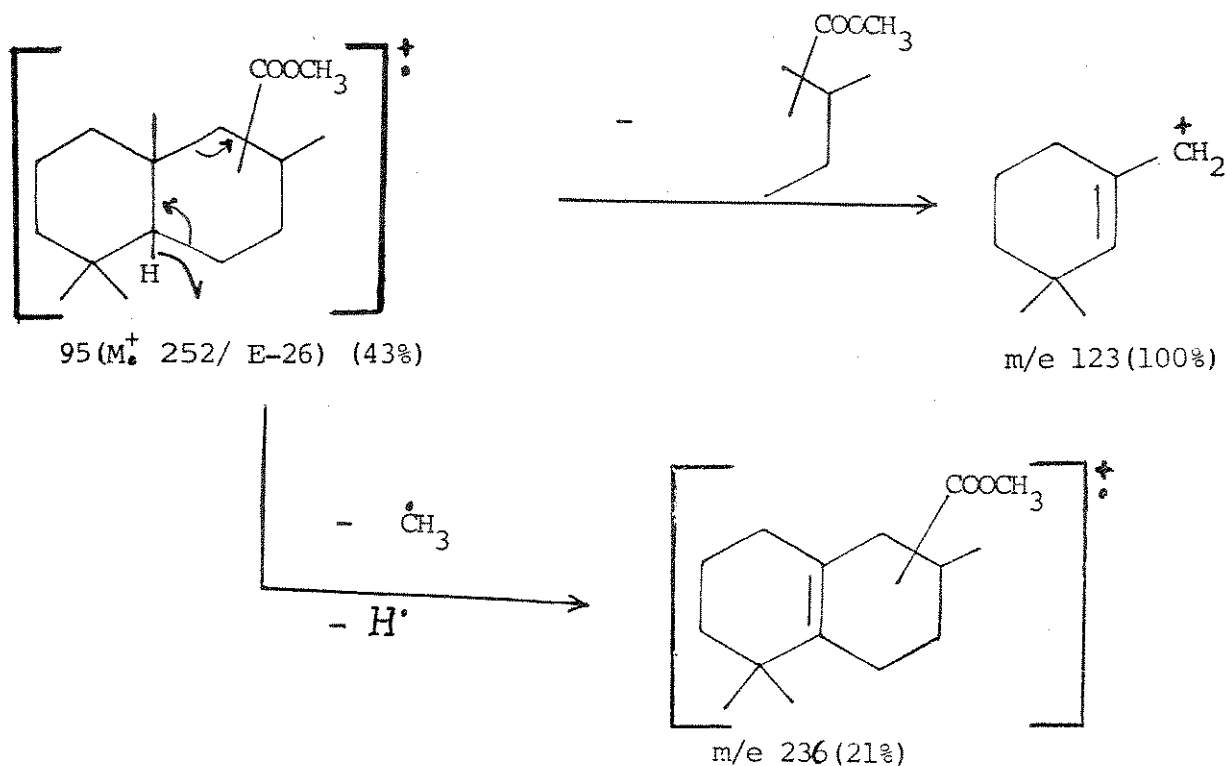
96 (M⁺ 266)

Embora haja coeluição dos mesmos, o monitoramento deste íon (m/e 123), nos permitiu sugerir as estruturas dos compostos bicyclicos 95 e 96, os quais já foram encontrados em outros sedimentos ou petróleos^{17,19,20}. O espectro de massa do pico 17 (E-26), estrutura sugerida 95, possui um padrão de fragmentação (M-15) semelhante aos ácidos tricíclicos que possuem o grupo carboxila α ao grupo metila, no anel C, ou seja, o grupo carboxila está ligado diretamente no anel C²⁸. Como tínhamos em mãos este padrão²⁹, obtivemos os dados no CG-EM (cromatogramas 18 e 19, espectros de massa E-30 e E-31 respectivamente). Os demais fragmentos do espectro de massa E-26 da estrutura 95, estão sugeridos no esquema 11, onde consideramos a fragmentação dos dermanos¹⁹.

28. P.M. Imamura and E.A. Rúveda; "The C-13 Configuration of the Bromine-Containing Diterpene Isoaplysin - 20. Synthesis of Debromoisoaplysin-20 and Its C-13 Epimer", J. Org. Chem **45**, 510,515 (1980).

29. Amostra fornecida pela Profa. Dra. Anita Jocelyne Marsaioli.

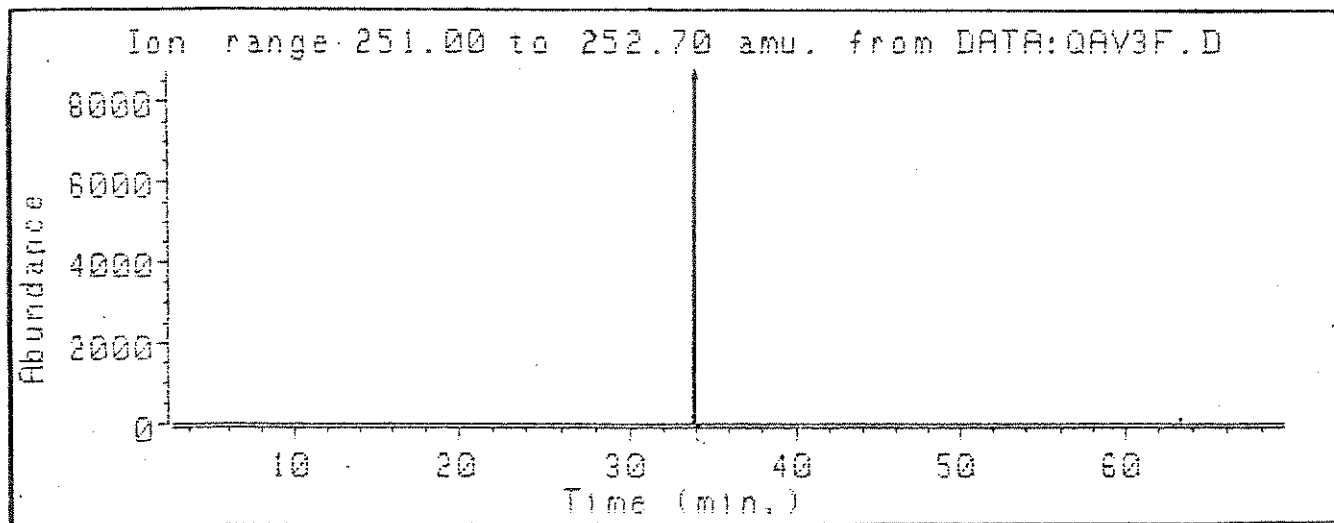
Esquema 11



O composto 95, sugerido, tem peso molecular M_e^+ 252; para confirmar a presença deste composto, monitoramos o íon de m/e 252, cromatograma 13, e notamos a presença de um único componente com o mesmo tempo de retenção (33,830 min) do espectro E-26.

O pico 18 (cromatograma 12), apresentou espectro de massa (E-27), característico de um composto bicíclico¹⁷ cuja sugestão de fragmentação está apresentada no esquema 12^{22,30}, onde notamos que a formação do pico base (m/e 123) é devido a uma fragmentação de retro-Diels-Alder³⁰.

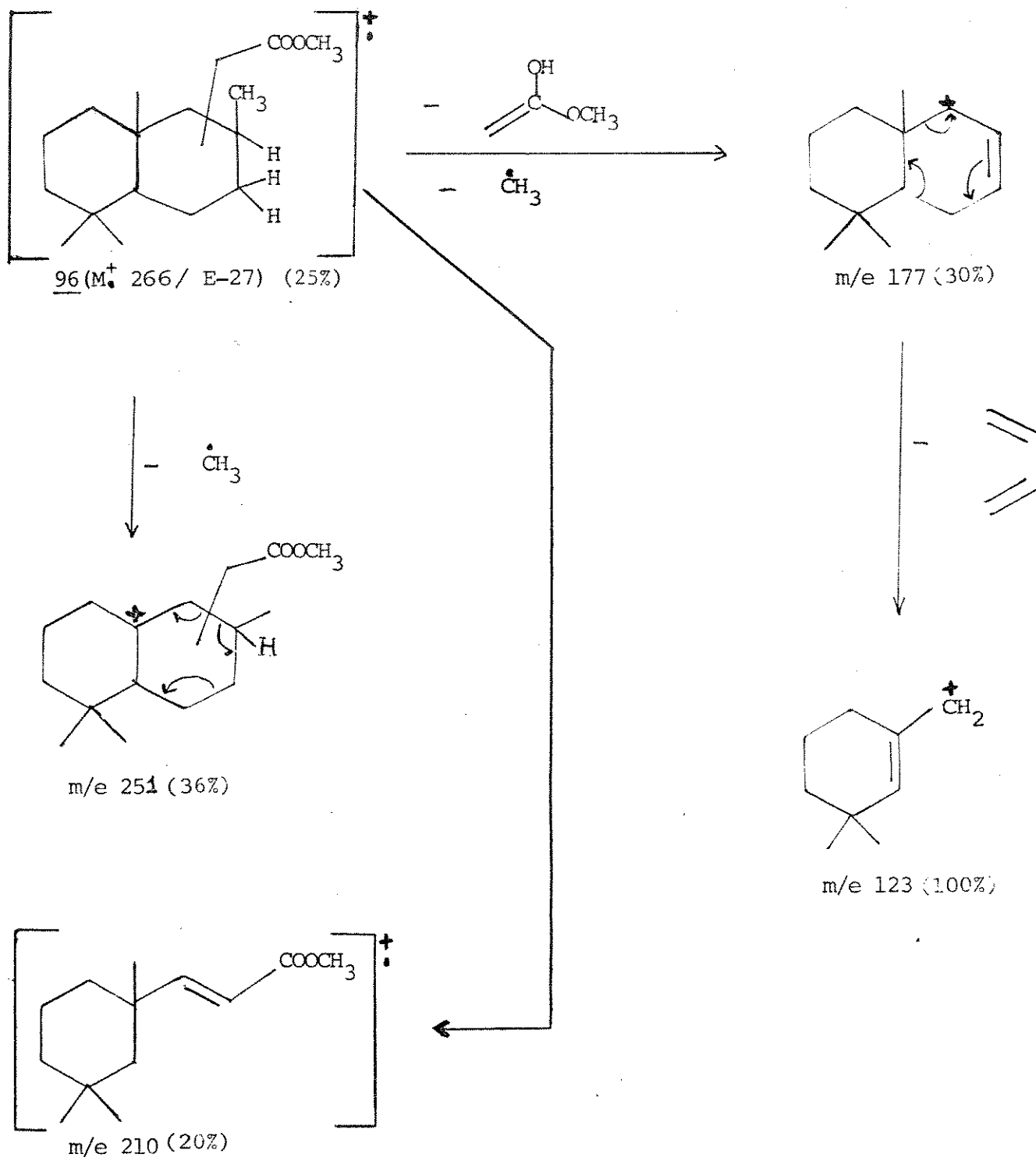
30. Budzikiewicz, Djerassi and Williams; "Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry", Holden-Day, San Francisco, vol.2, 1967, 161.

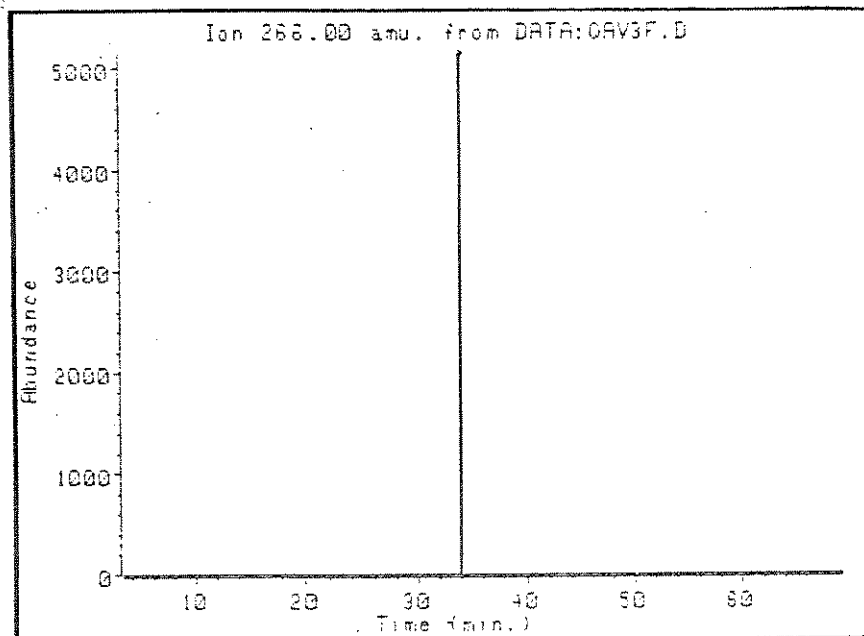


Cromatograma 13 - CCIT do íon molecular M^+ 252.

Este espectro (E-27), apresenta todas as fragmentações semelhantes ao espectro de massa do composto 21, figura 13¹⁷. A confirmação do peso molecular deste íon foi feita através do monitoramento do seu íon molecular (M^+ 266), cromatograma 14, o qual apresentou apenas um pico com o mesmo tempo de retenção (33,868 min) do espectro E-27.

Esquema 12

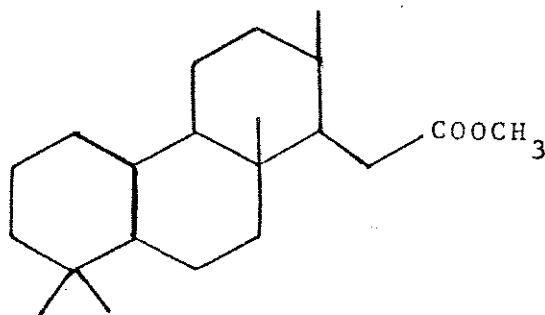




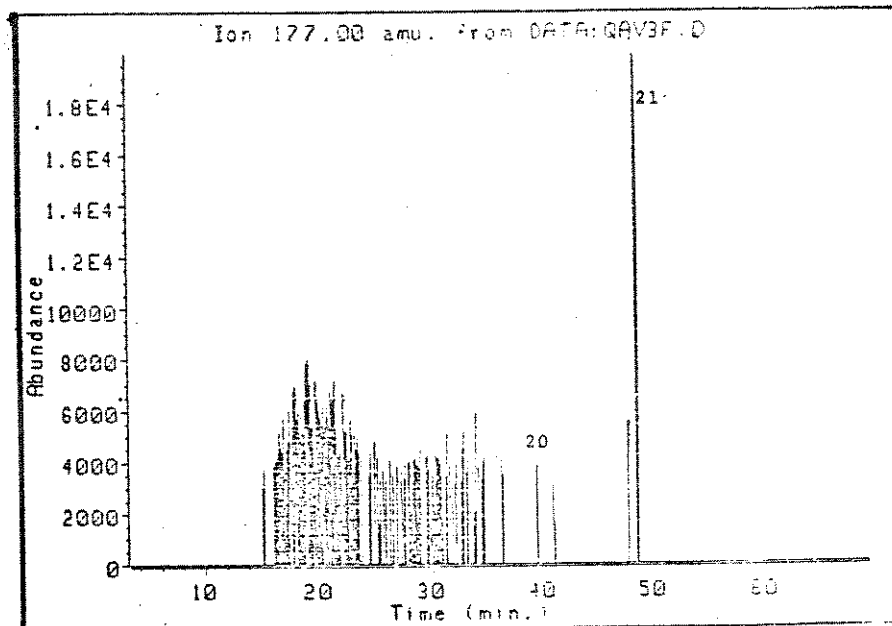
Cromatograma 14 - CCIT do íon molecular M^+ 266.

No monitoramento do íon de m/e 177, cromatograma 15, encontramos somente o pico 21, cujo espectro de massa, E-28, possui pico base em m/e 177, estrutura 97.

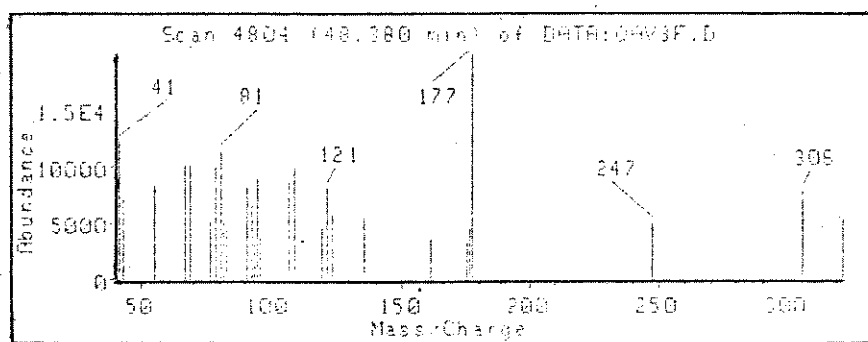
Consultando a literatura²¹, vimos a presença de compostos tricíclicos, hidrocarbonetos, correspondentes com pico base em m/e 177, figura 22.



97 (M^+ 320)



Cromatograma 15 - CCIT do íon de m/e 177.



E-28 - Espectro de massa da estrutura 97 (pico 21)

m/e	109,25	123,25	177,35	247,40	305,65	320,75
abundância	9797	5706	19960	4971	7699	5296

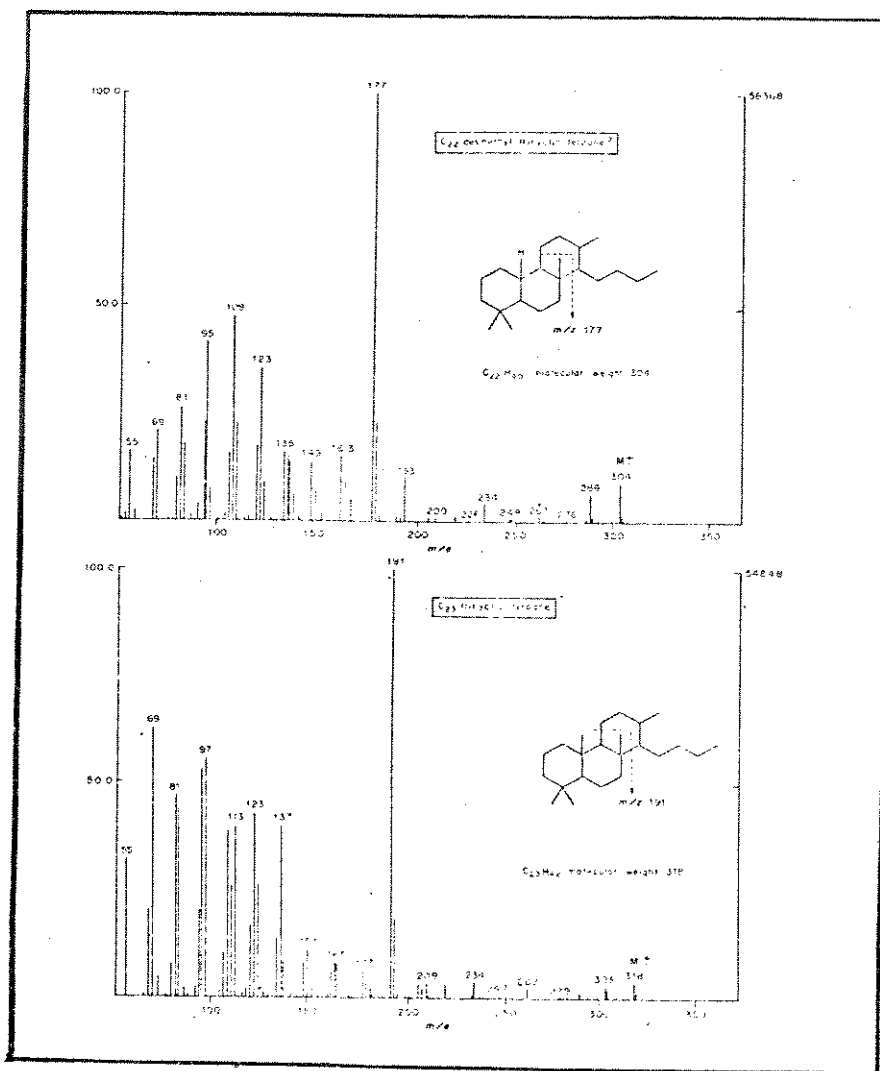
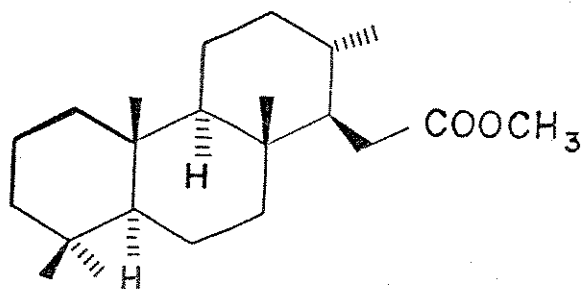


Figura 22 Espectros de massa de estruturas sugeridas para os terpanos tricíclicos desmetilados C₂₂ (pico base em m/e 177) e terpanos tricíclicos C₂₃ (pico base em m/e 191), de um óleo cru ligeiramente biodegradado de Los Llanos Basin, Colômbia.

É comum, na literatura¹⁷, a presença de ácidos tricíclicos semelhantes ao composto 22. A presença dos correspondentes terpenóides desmetilados tricíclicos e pentacíclicos se explica devido a uma possível alteração bacteriana em óleos^{21,31}.



22

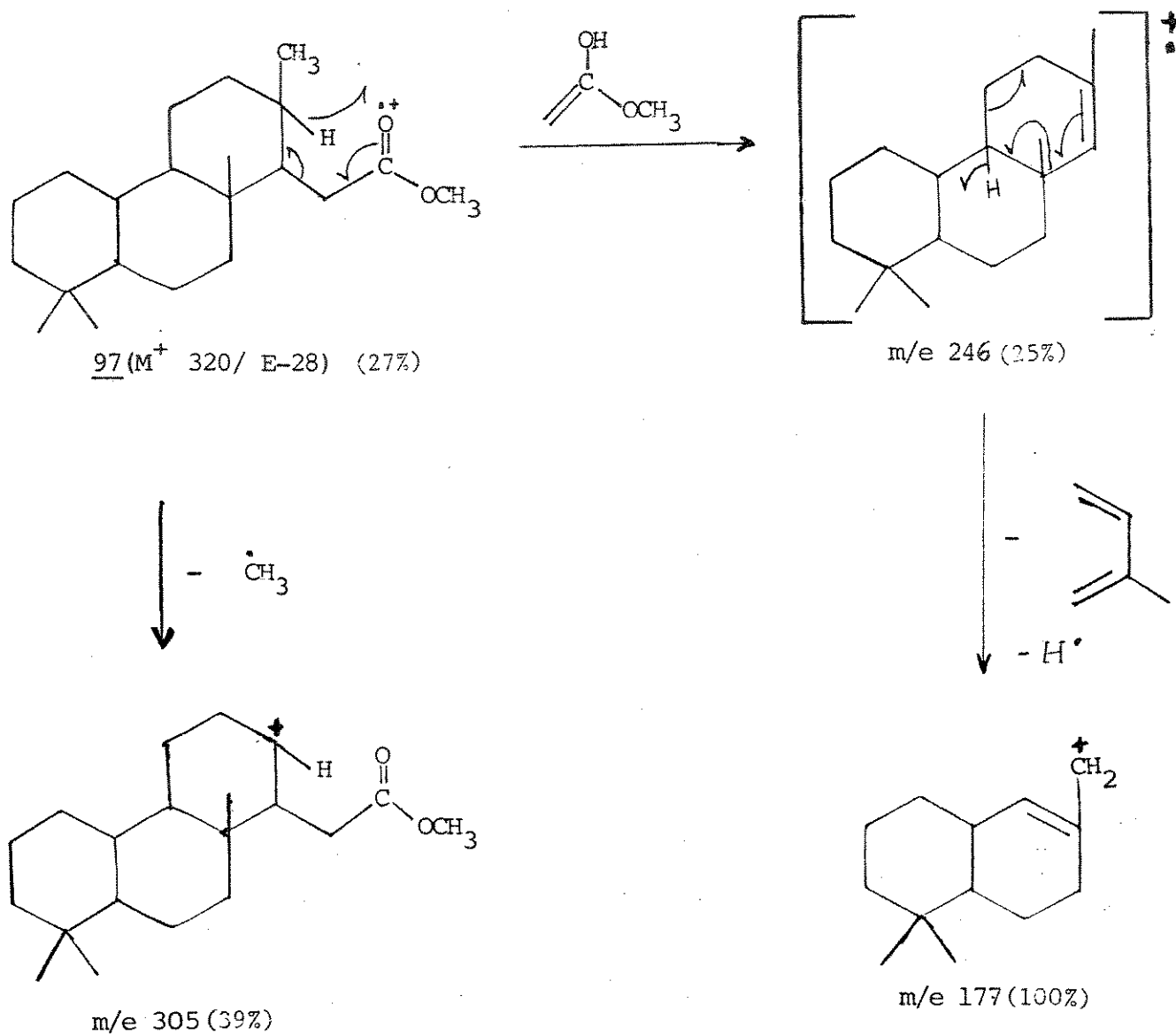
Então sugerimos a estrutura 97, como também sua fragmentação^{22,30}, esquema 13, onde também o pico base (m/e 177) é formado após uma fragmentação de retro-Diels-Alder³⁰.

O monitoramento do íon molecular deste composto M^+ 320, cromatograma 17, apresentou um único sinal em 48,380 min, o qual é o mesmo tempo de retenção no espectro E-28.

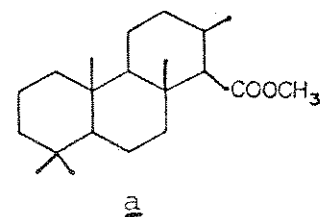
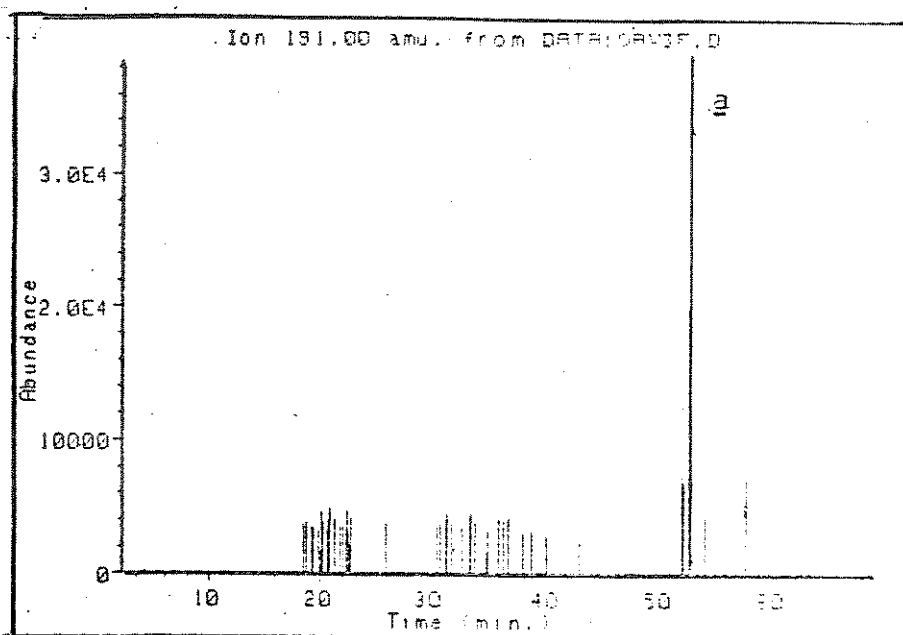
No monitoramento do íon de m/e 191, cromatograma 16, encontramos o pico 22 cujo espectro de massa, E-29, possui pico base

31. J. Rullkötter and D. Wendisch; "Microbial Alteration of 17 (H)-Hopans in Madagascar Asphalts: Removal of C-10 Methyl Groups and Ring Opening", Geochimica et Cosmochimica Acta **46**, 1545-1553 (1982).

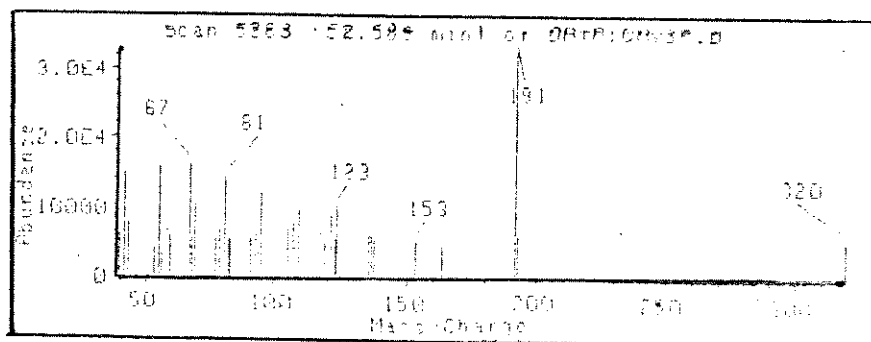
Esquema 13



em $m/e \ 191$. Este pico base é característico de compostos terpenóides tricíclicos¹⁷ ou pentacíclicos¹².



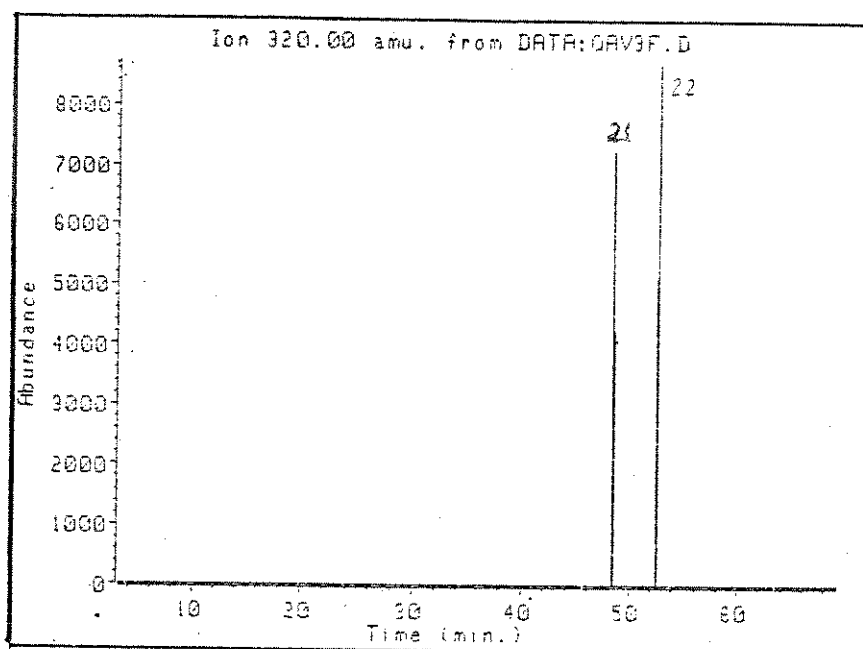
Cromatograma 16 - CCIT do íon de m/e 191.



E-29 - Espectro de massa do pico 22 (estrutura a)

m/e	abundância	m/e	abundância
81,20	14126	123,25	10151
82,30	5110	135,35	5385
95,20	12025	191,40	32736
107,20	7532	192,50	6062
109,25	9559	319,65	5612

O íon molecular observado foi M^+ 320 nos dando a indicação de ser um componente tricíclico. O monitoramento deste íon, cromatograma 17, mostrou apenas um pico com o mesmo tempo de retenção (52,589 min) do espectro E-29.



Cromatograma 17 - CCIT do íon molecular M^+ 320

A literatura²⁸ nos mostrou que o éster 98²⁹ mostrou no espectro de massa, as fragmentações apresentadas na tabela 8. Este espectro foi obtido num espectrômetro Varian MAT Bremen Model MAT- 311A.

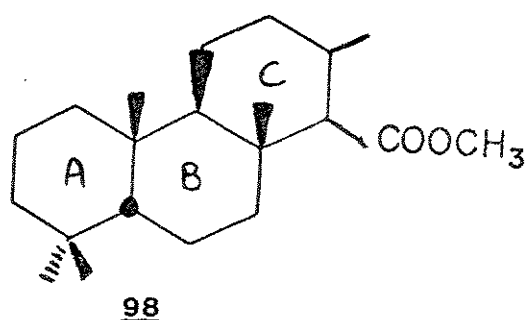
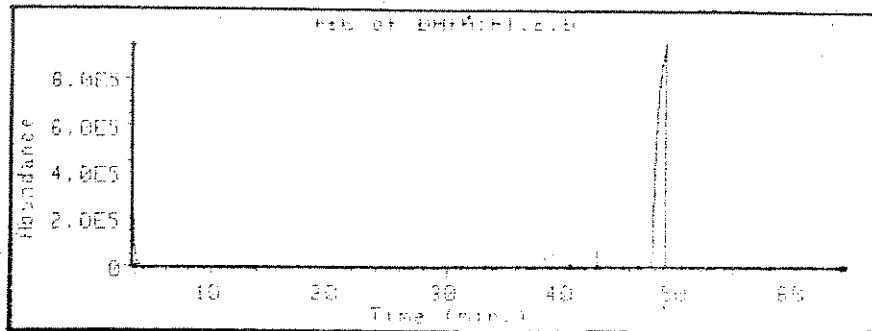
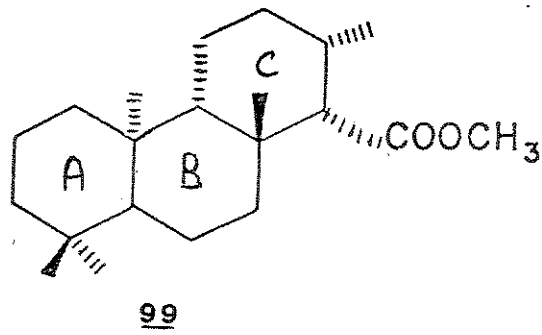


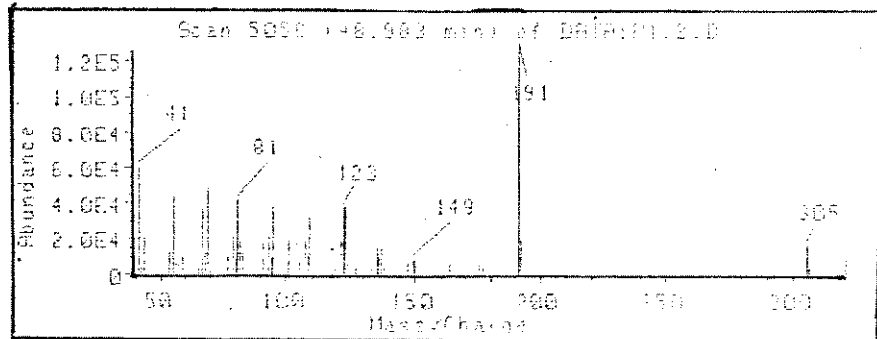
Tabela 8 - Dados do espectro de massa do composto 98²⁸

m/e	%	m/e	%
81	69	123	93
82	49	137	47
95	75	191	100
101	46	192	70
107	32	305	42
109	77	320(M ⁺)	51

Obtivemos também o composto 99²⁹ que é isômero do composto 98, e ambos foram analisado no CG-EM para serem comparados ao componente do pico 22 (estrutura a). Nos cromatogramas e nos respectivos espectros de massa (cromatograma 18, E-30 e cromatograma 19, E-31), notamos duas importantes observações. Primeiro, os tempos de retenção (uma vez que estes dois compostos foram injetados nas mesmas condições que a fração EAFoE(3)), foram muito diferentes ao do componente do pico 22 (estrutura a). Segundo, o íon molecular dos padrões 98 e 99 perdem 15 unidades (CH₃) de



E-30 - Espectro de massa do composto **98**

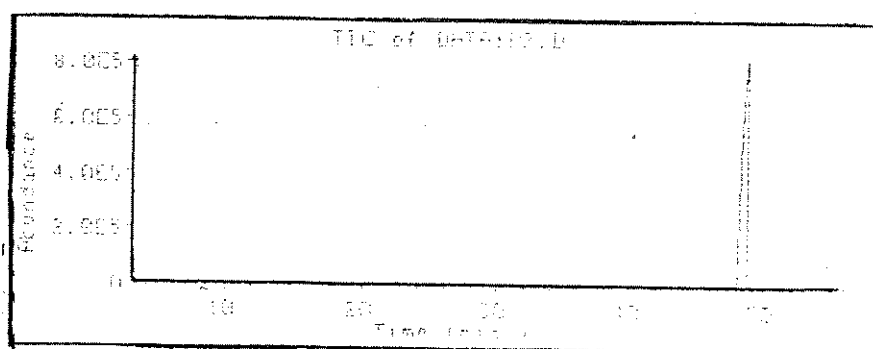


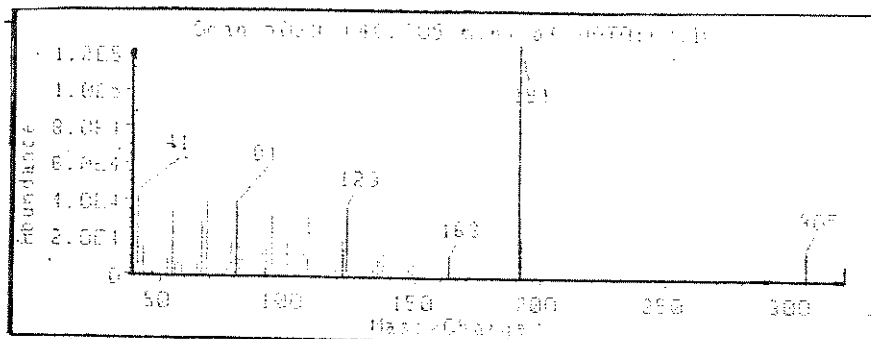
Cromatograma 18 - CCIT do composto **98**

E-30 - Espectro de massa do composto 98 (continuação)

m/e	abundância	m/e	abundância
81,10	40792	123,20	38216
82,10	19582	137,20	15081
95,10	38320	191,25	126376
101,10	19904	192,25	19848
107,10	19640	305,40	16365
109,10	34568	320,40	8951

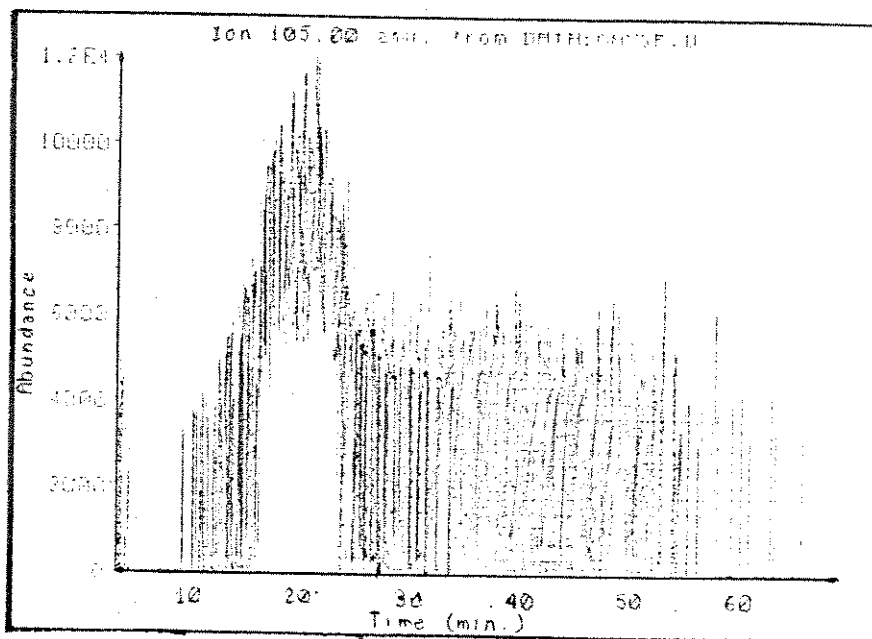
massa, o que está ausente no espectro E-29. Devemos também salientar que estes dois padrões são puros, enquanto o componente do pico 22 (estrutura a), cromatograma 16, encontra-se numa mistura de compostos.

Cromatograma 19 - CCIT do composto 99

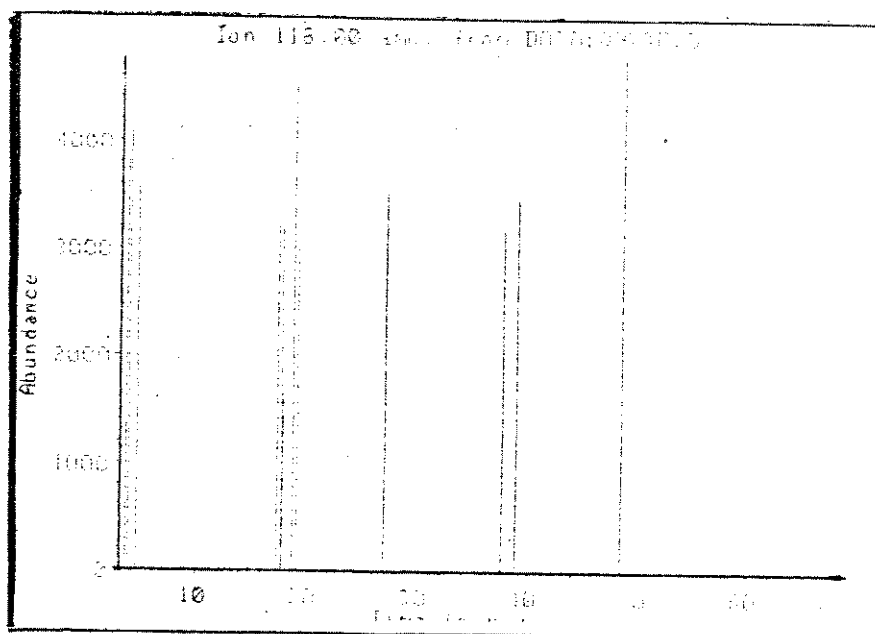
E-31 - Espectro de massa do composto 99

m/e	abundância	m/e	abundância
81,10	36000	123,20	34096
82,10	15753	137,20	14359
95,10	31688	191,25	122000
101,10	17656	192,25	19112
107,20	17464	305,40	13339
109,10	31432	320,40	9743

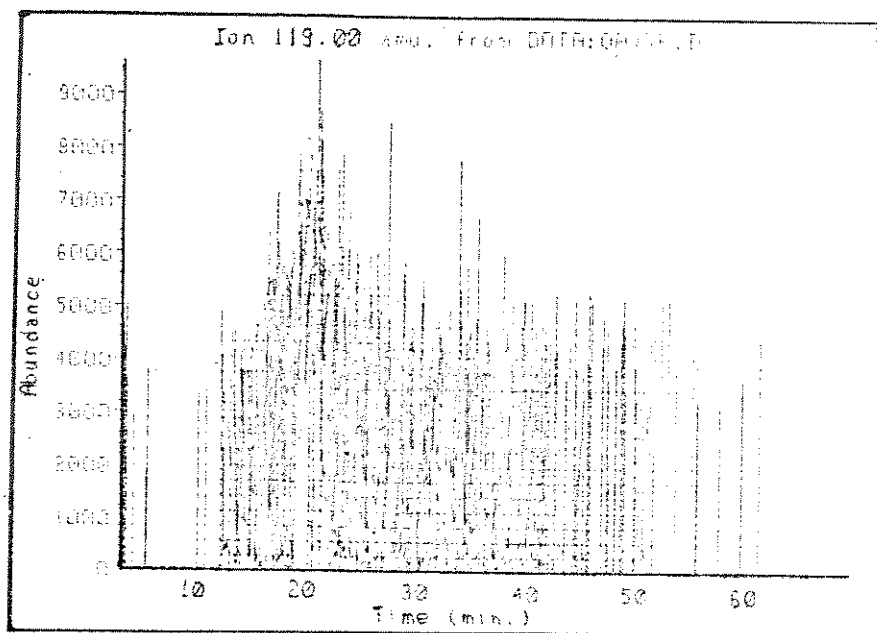
Com o intuito de encontrar os ésteres aromáticos, inclusive os ésteres 25, 26 e 27, fizemos o monitoramento dos íons de m/e 105, m/e 118, m/e 119, m/e 133, m/e 145 e m/e 159, cromatogramas 20, 21, 22, 23, 24 e 25 respectivamente.



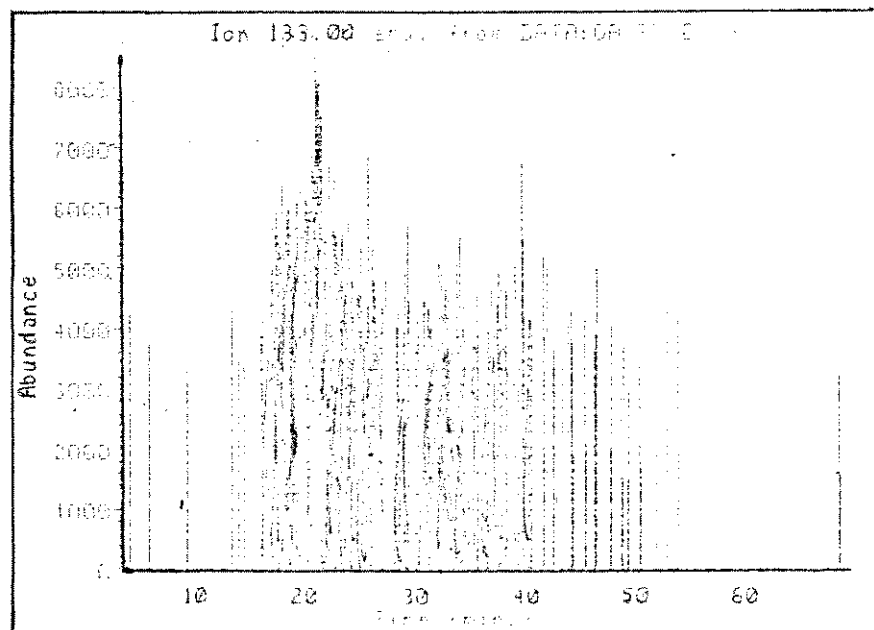
Cromatograma 20 - CCIT do íon de m/e 105



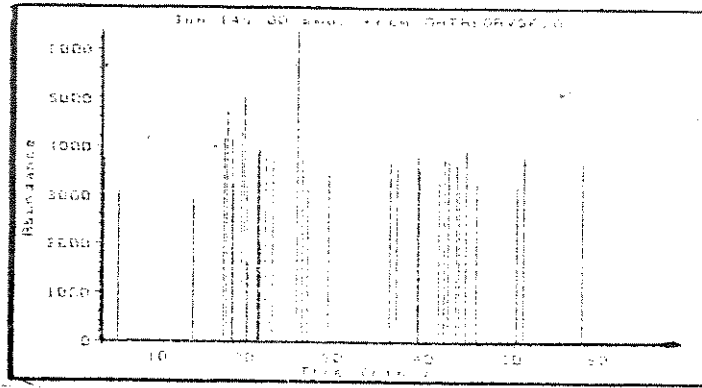
Cromatograma 21 - CCIT do íon de m/e 118



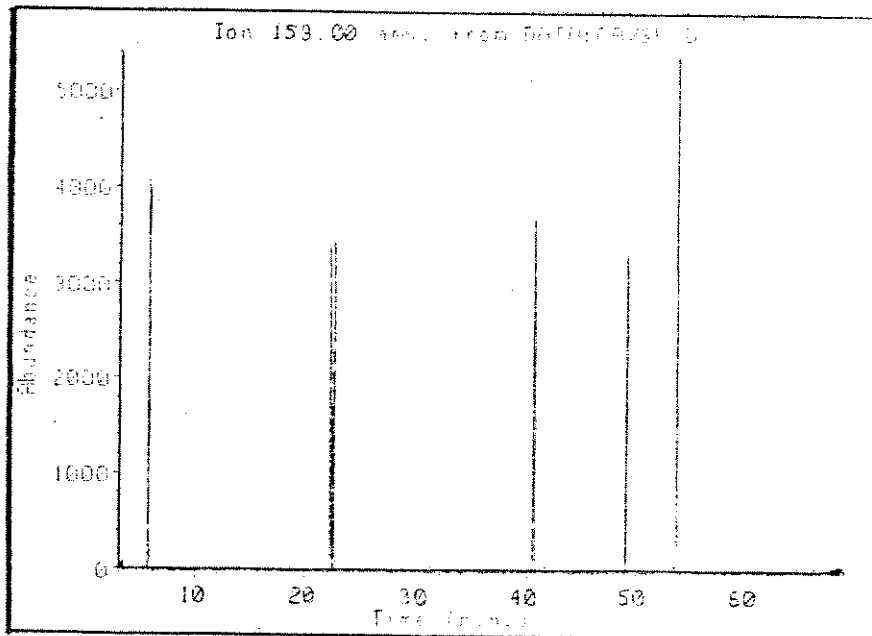
Cromatograma 22 - CCIT do íon de m/e 119



Cromatograma 23 - CCIT do íon de m/e 133



Cromatograma 24 - CCIT do íon de m/e 145



Cromatograma 25 - CCIT do íon de m/e 159

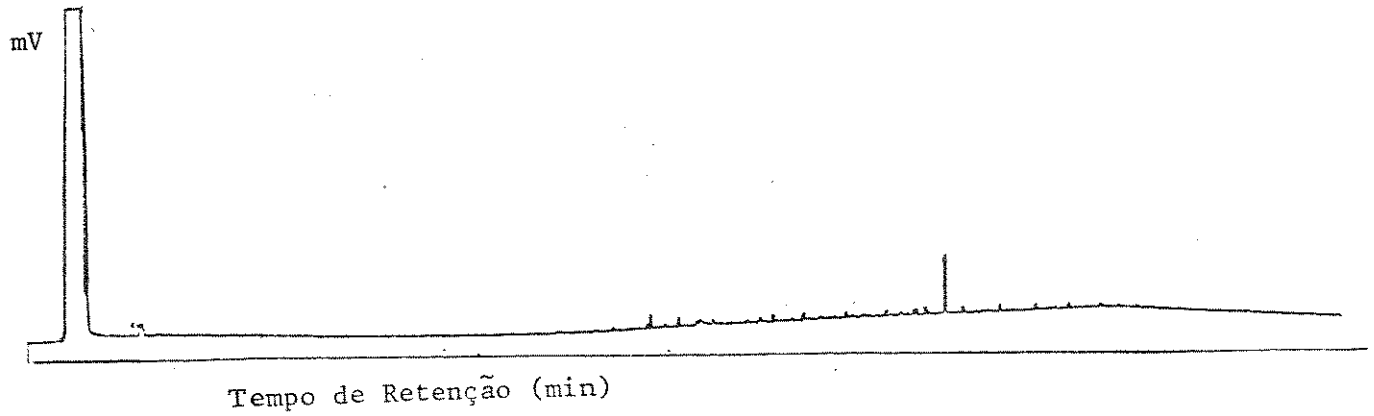
Notamos que no monitoramento dos íons de m/e 105, m/e 118, m/e 119, m/e 133, m/e 145 e m/e 159, seus cromatogramas, 20, 21, 22, 23, 24 e 25 respectivamente, não apresentaram espectros de massa que representassem os compostos esperados. Isto nos leva a pensar que os componentes aromáticos estejam presentes em outras frações, obtidas pela separação em c.c.e. da fração EAFoE.

As análises das frações EAFoE(1), EAFoE(2) e EAFoE(4), não deram resultados satisfatórios.

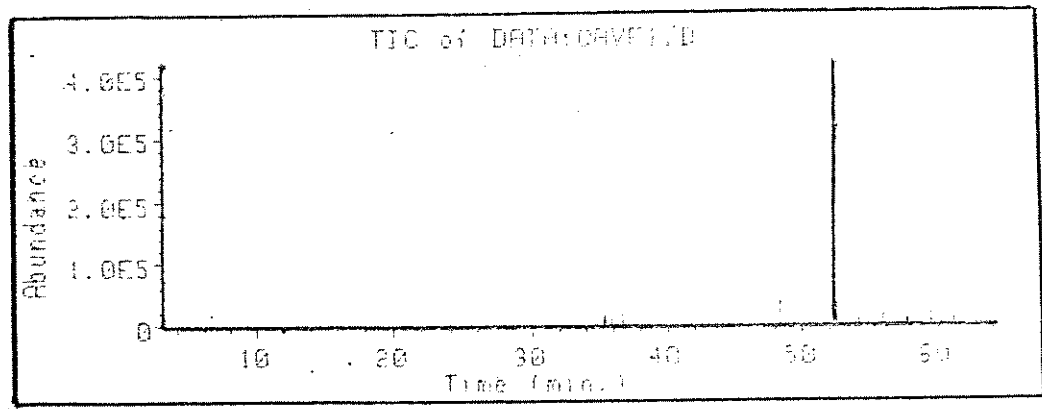
Os cromatogramas obtidos: um no detector de ionização de chama, cromatograma 26, e o outro da corrente iônica total, cromatograma 27, da fração EAFoE(1), mostraram que os picos estão com baixa intensidade. O cromatograma 27 mostra um pico em 52,40 min, o qual foi identificado ser proveniente de contaminação. Devido à pequena quantidade de ésteres e à grande quantidade de impurezas, nesta fração, não conseguimos identificar os ésteres presentes (E-4)(pg 176).

As contaminações são provenientes de borrachas, uma vez que esta foi utilizada durante a obtenção da fração EAFo, além de outras impurezas do solvente.

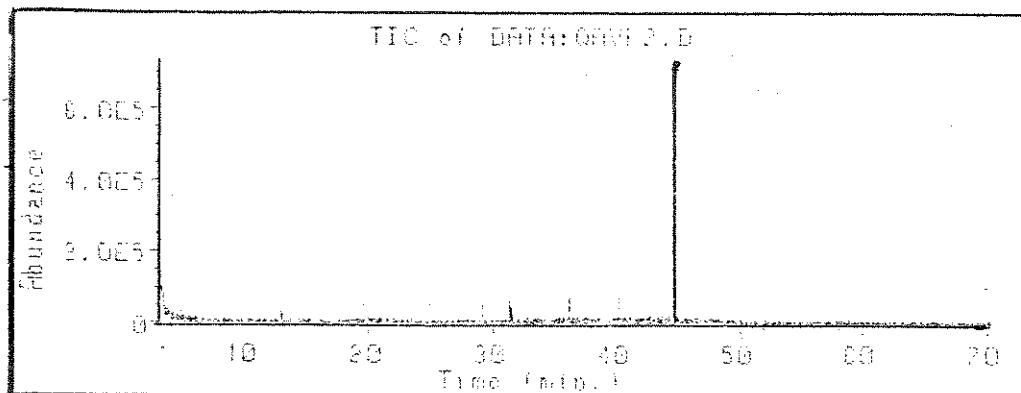
Na fração EAFoE(2), devido ao mesmo problema anterior, obtivemos apenas o cromatograma 28



Cromatograma 26 - CDIC da fração EAFoE(1).

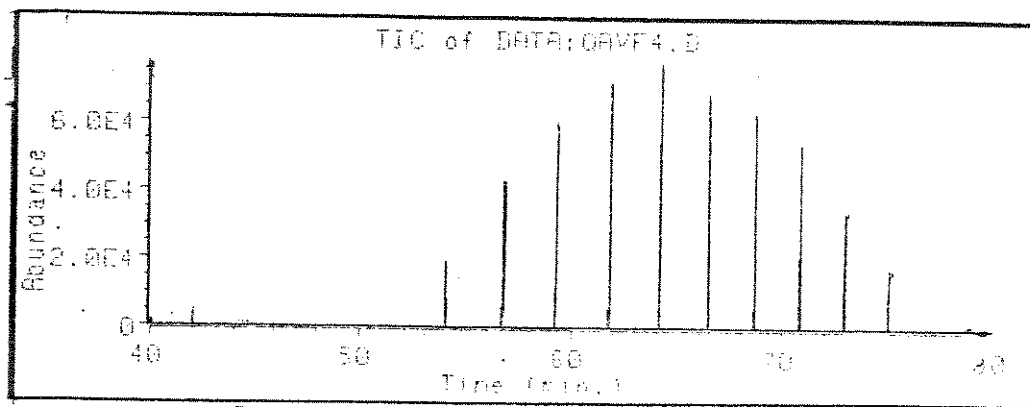


Cromatograma 27 - CCIT da fração EAFoE(1)

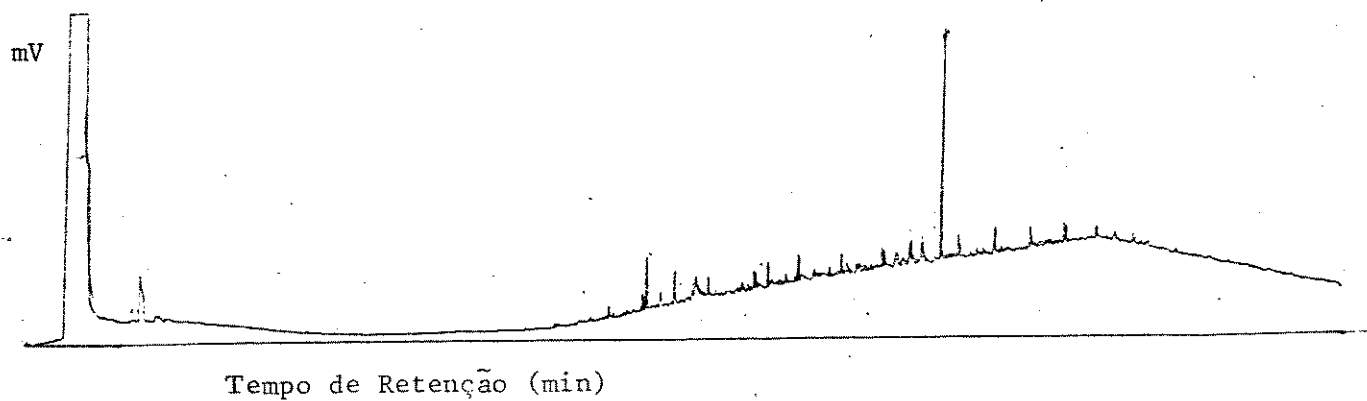


Cromatograma 28 - CCIT da fração EAFoE(2).

A fração EAFoE(4) apresentou outro tipo de contaminação. Nos cromatogramas 29 e 30, observamos a presença de uma série homogênea de compostos de hidrocarbonetos, possivelmente provenientes de contaminação do solvente, apesar do espectro de infravermelho (E-7)(pg. 179), apresentar bandas de ésteres.



Cromatograma 29 - CDIC da fração EAFoE(4)



Cromatograma 30 - CCIT da fração EAFoE(4)

CAPÍTULO III

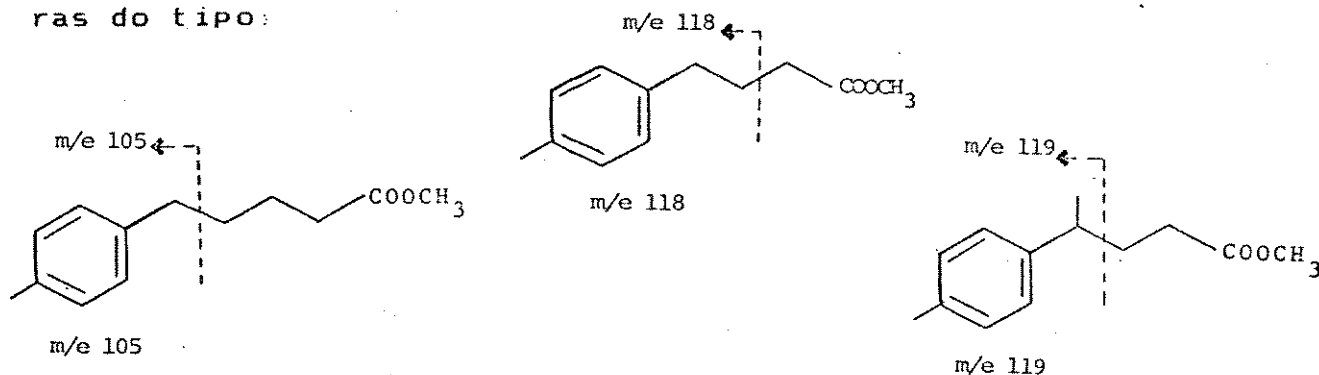
III - SÍNTESE DE COMPOSTOS PARA ANÁLISE EM CG-EM

III.I - Introdução

No capítulo II, mostramos as análises em CG-EM dos ácidos do QAV, separado em extratos fenólicos (EAFr) e em extratos de ácidos naftênicos. Estas nos incentivaram a preparar compostos fenólicos, ácidos carboxílicos e neutros para serem utilizados como padrões.

A síntese dos fenóis foi motivada pela presença de grande quantidade de compostos fenólicos, no extrato EAFr, cujos pesos moleculares variavam de 122 a 164²⁶. Deste modo preparamos os compostos 39, 40, 41, 42, 43, 44 e 45 para serem utilizados em CG-EM.

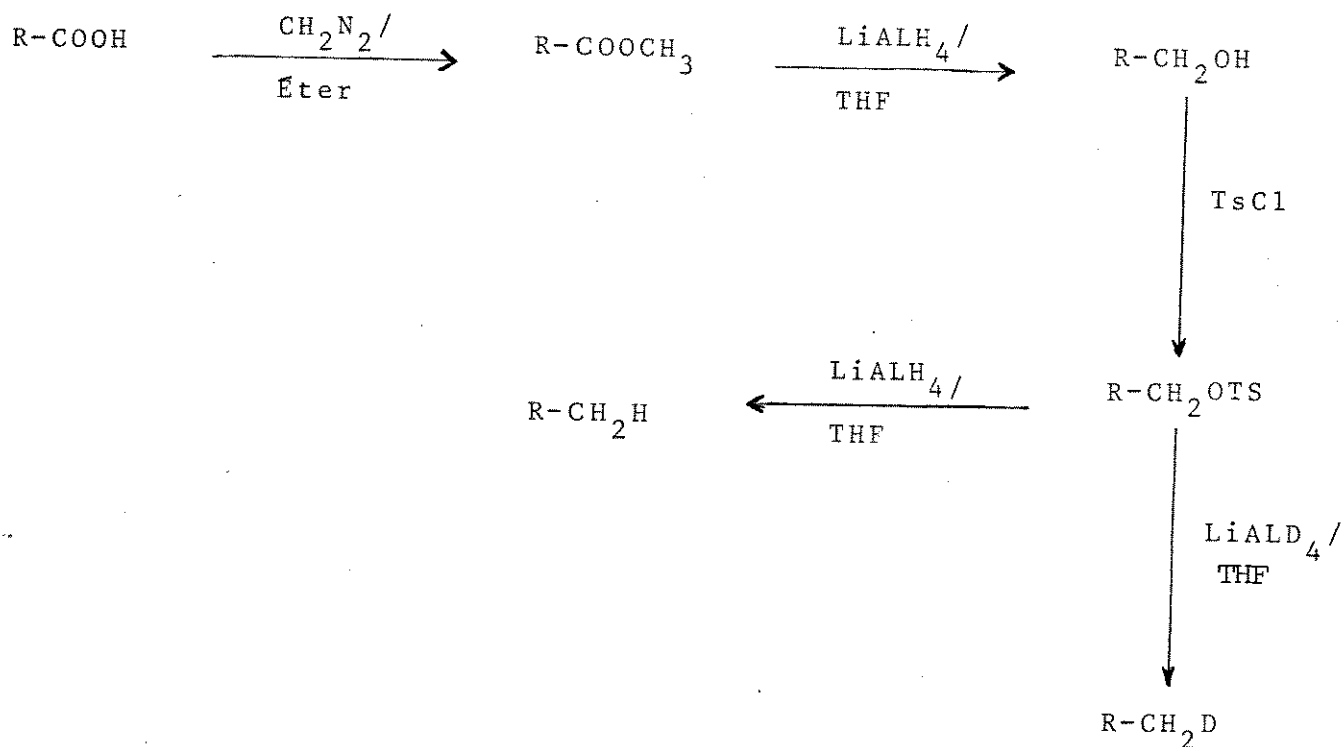
A preparação dos ácidos carboxílicos foi igualmente projetada após uma análise por CG-EM, feita pelo nosso grupo de pesquisa²⁶, de uma parte da fração EAFoE (antes da separação por c.c.e.). Após análise dos espectros de massa obtidos, algumas estruturas foram sugeridas²⁶ nas quais notou-se que vários componentes continham fragmentos precedentes de benzenos substituídos, cujos picos base eram 105, 118 e 119, correspondendo às estruturas do tipo:

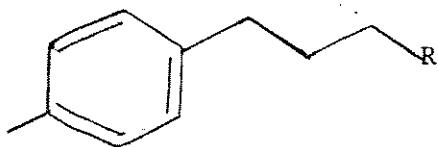


Este diagnóstico nos levou a preparar os compostos 25, 26 e 27 para serem utilizados em CG-EM.

Como a literatura² de óleo e combustíveis é rica em análise por CG-EM para compostos neutros e devido à complexidade de nossa amostra, pretendíamos transformar o extrato de ácidos naftênicos, EAFO, em compostos neutros, seguindo o esquema 14. Para tanto, a fim de comparação, pretendíamos sintetizar os compostos neutros correspondentes aos ésteres dos ácidos 25, 26 e 27, que são: 25.a, 26.a e 27.a, além do composto 100, para serem utilizados nesta análise.

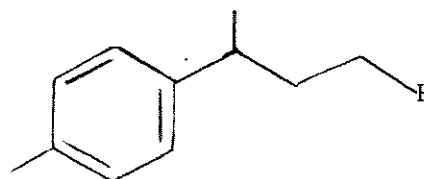
Esquema 14





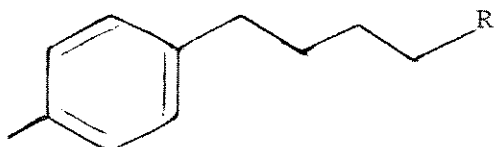
25 R = COOCH₃

25.a R = CH₃



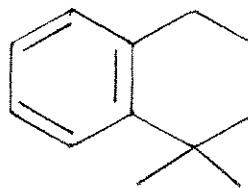
26 R = COOCH₃

26.a R = CH₃



27 R = COOCH₃

27.a R = CH₃



100

(pico base em m/e 145)

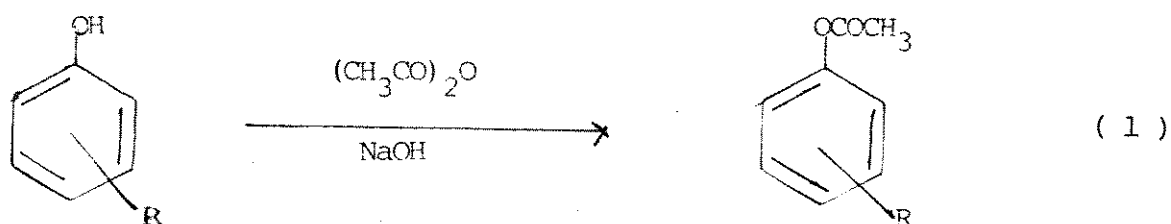
Nos próximos itens, trataremos das sínteses dos compostos que serão analisados, separadamente, em CG-EM.

III.2 - Síntese de Compostos Fenólicos Para Serem Usados em CG-EM

Para a obtenção dos padrões fenólicos, foi escolhida uma rota de transformação de fenóis simples em fenóis mais complexos. A reação mais utilizada é o clássico rearranjo de Fries^{32c}, que transforma os acetatos dos fenóis em hidroximetilacetofenonas. Esses produtos obtidos, através do rearranjo em cloreto de alumínio, resultam de uma substituição eletrofilica, no anel aromático do fenol. Após uma redução de Clemmensen^{32c} ou por uma hidrogenólise, com cloreto de paládio, obteremos os fenóis desejados.

Os substratos fenólicos, de partida, escolhidos foram o fenol 30, o-cresol 31, m-cresol 32 e o p-cresol 33.

A reação (1) mostra o método geral de síntese dos acetatos^{32d}.



30 R = H

31 R = o-CH₃

32 R = m-CH₃

33 R = p-CH₃

101 R = H

102 R = o-CH₃

103 R = m-CH₃

104 R = p-CH₃

Os acetatos obtidos foram purificados por destilação à pressão reduzida. Os dados espectrais dos acetatos 101, 102, 103 e 104 (E-32, E-33, E-34 e E-35, E-36 respectivamente), estão sumarizados na tabela 9.

32. B.S. Furniss, A.J. Haunaford, V. Rogers, P.W.G. Smith and A.R. Tatchell; "Textbook of Practical Organic Chemistry" Longman, London, Fourth edition, 1978.

a) 318

b) 605

c) 750

d) 1102

Tabela 9 - Dados espectrais dos acetatos 101, 102, 103 e 104

<u>101</u>	EM m/e (%)	136(M ₀ ⁺ , 15,5), 94(100), 77(7,7), 65(6,8), 43(18,1) (E-32)
<u>102</u>	IV(filme) cm ⁻¹	1765 (C=O); 760 (benzeno dissustituído em orto); (E-33)
<u>103</u>	IV(filme) rmp(CCl ₄) (ppm)	1775 (C=O); 765, 670 (benzeno dissustituído em meta (E-34) 7,36-6,66 (m, 4H: 2H-orto, 1H-meta, 1H-para); 2,38 (s, 3H, -CH ₃); 2,23 (s, 3H, CH ₃ -CO) (E-35)
<u>104</u>	rmp(CCl ₄) (ppm)	7,07 (d, 2H, H-orto); 6,83 (d, 2H, H-meta); 2,32 (s, 3H, -CH ₃); 2,16 (s, 3H, CH ₃ -CO) (E-36)

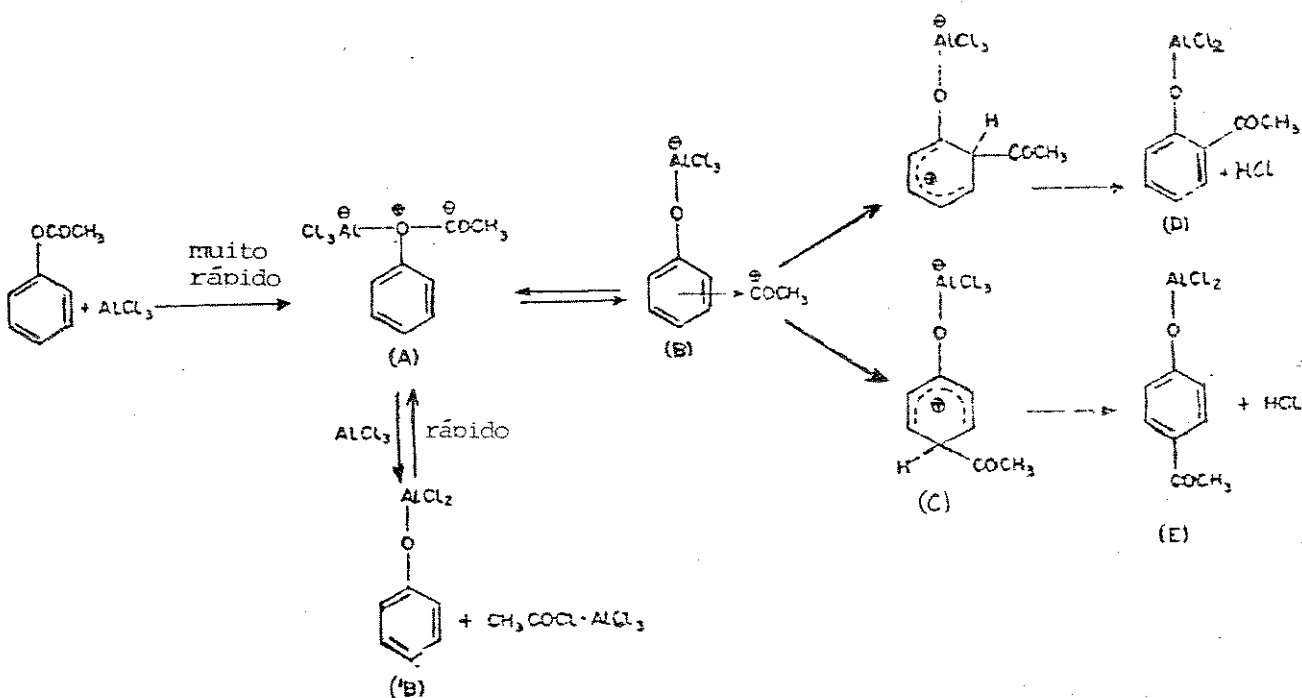
Os acetatos 101, 102, 103 e 104 foram submetidos ao rearranjo de Fries³³, seguindo o mecanismo do esquema 15, utilizando-se como catalisador o cloreto de alumínio sublimado e como solvente o dissulfeto de carbono previamente destilado.

Como vemos, da literatura^{32c}, o rearranjo de Fries^{32c} pode produzir mais de um produto de monossustituição e ou dissustituição no anel fenólico.

33. Y. Ogata and H. Tabuchi, "A Study on the Mechanism of Fries Reaction", Tetrahedron 20, 1661 (1964).

34. J. March, "Groups Cleaving from Oxygen", Advanced Organic Chemistry, John Wiley & Sons, third edition, 1985, 499.

Esquema 15



A razão de produto orto/para depende da temperatura, solvente e quantidades de catalisador. Baixas temperaturas favorecem o produto para e altas temperaturas favorecem o produto orto³⁴. Excesso de cloreto de alumínio causa dissustituições pela transferência de íon³⁵. Solventes que podem formar complexos mais facilmente, são mais para dirigentes ao efeito estérico com o substi-

tuíte orto³³; nitrobenzeno>parafina>dicloro etileno> dissulfeto de carbono.

No mecanismo do rearranjo de Fries, esquema 15, a formação do complexo (A) é muito rápida. O caminho de (A) para o complexo (C) é provavelmente reversível, enquanto que de (C) para (D) e (E), o caminho é irreversível; assim as cetonas não podem ser convertidas aos ésteres. Não há interconversão entre (D) e (E). O caminho de (A) para o fenol complexado (B) e (B') são reversíveis, pois cloreto de acetila e fenol na presença de cloreto de alumínio formam (A)³³.

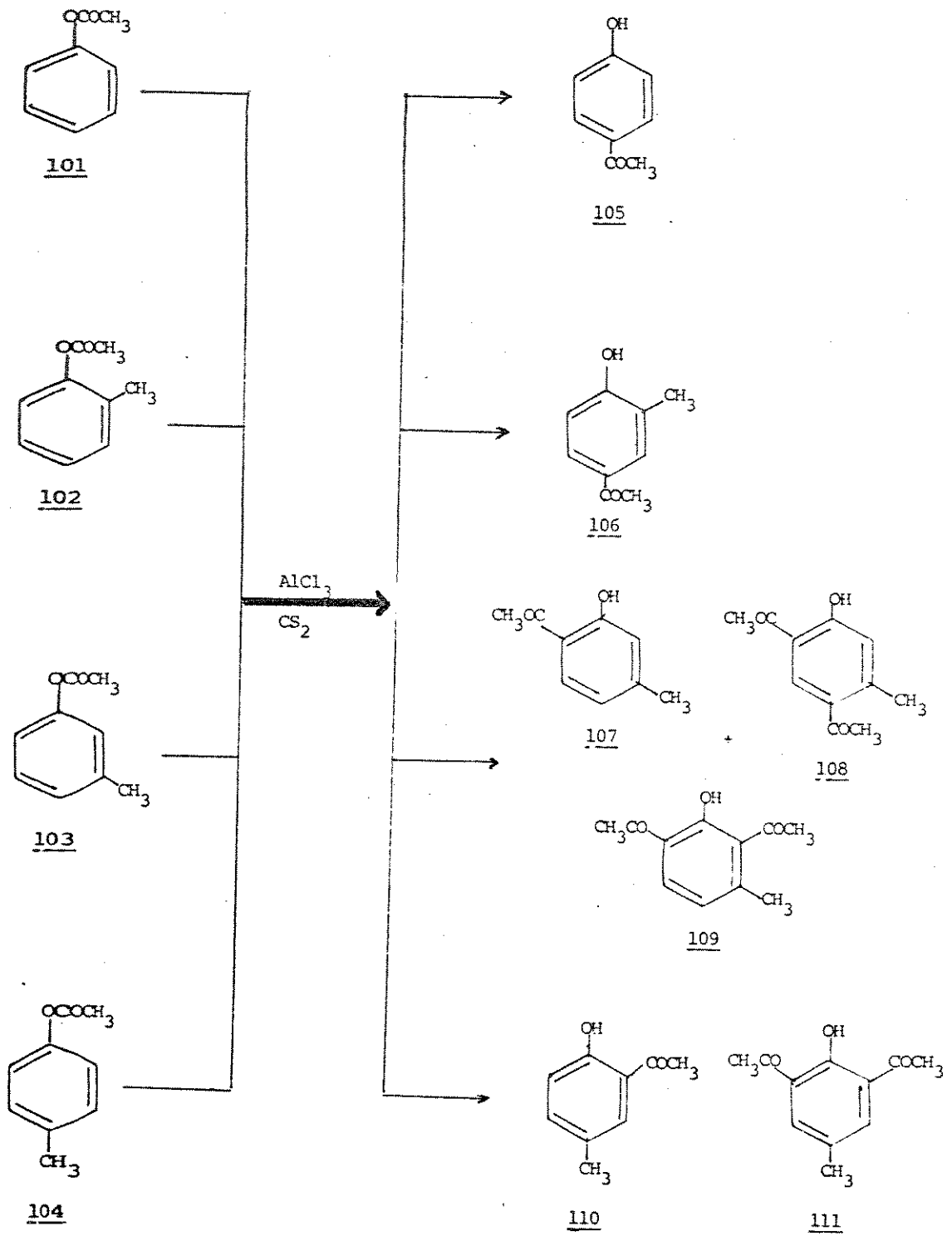
Os acilfenóis 105, 106, 107, 108, 109, 110 e 111, esquema 16, foram obtidos após uma cuidadosa purificação em cromatografia de camada espessa (c.c.e), usando-se uma mistura de sílica G:GF (1:2), e como eluente uma mistura de benzeno:metanol (8:2).

O produto 105 formou-se através de um rearranjo intermolecular, predominando-se apenas o substituinte para³⁵. O espectro de IV (KBr), E-37, indicou absorções referentes ao grupo C=O em 1670 cm^{-1} , característica de carbonila conjugada, e ao grupo OH entre 3400-3200 cm^{-1} , banda larga³⁶. O espectro de rmp (CDCl_3), E-38, apresentou um singlete em 2,58 ppm (3H) correspondente à metila

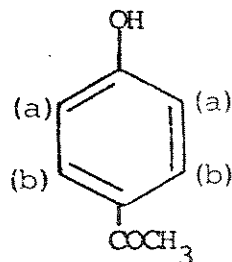
35. A. Warshawsky, R. Kalir and A. Patchornik; "Interpolymeric Reactions. The Fries Rearrangement of Acetoxy and Benzyloxy Derivatives of 4-Hydroxy-3-nitrobenzylated Polystyrene and 5-Polystyrylmethyl-8-quinolinol, J. Am. Chem. Soc. 100, 4544 (1978).

36. N.M. Cullinane, R.A. Woolhouse and V.V. Bailey-Wood; "The Infrared Absorption Spectra of some Aromatic Hydroxy-Ketones" Recueil 80, 117-120 (1961).

Esquema 16



ligada à carbonila. O hidrogênio fenólico aparece como banda larga em 6,70 ppm. Os prótons aromáticos H(a) aparecem em 6,8 ppm (dublete), e os prótons H(b) em 7,8 ppm (dublete). A posição da substituição foi confirmada pelo espectro de $\text{rmn-}^{13}\text{C}(\text{CHCl}_3)$, E-39, após comparação com os cálculos empíricos que veremos mais adiante.

105

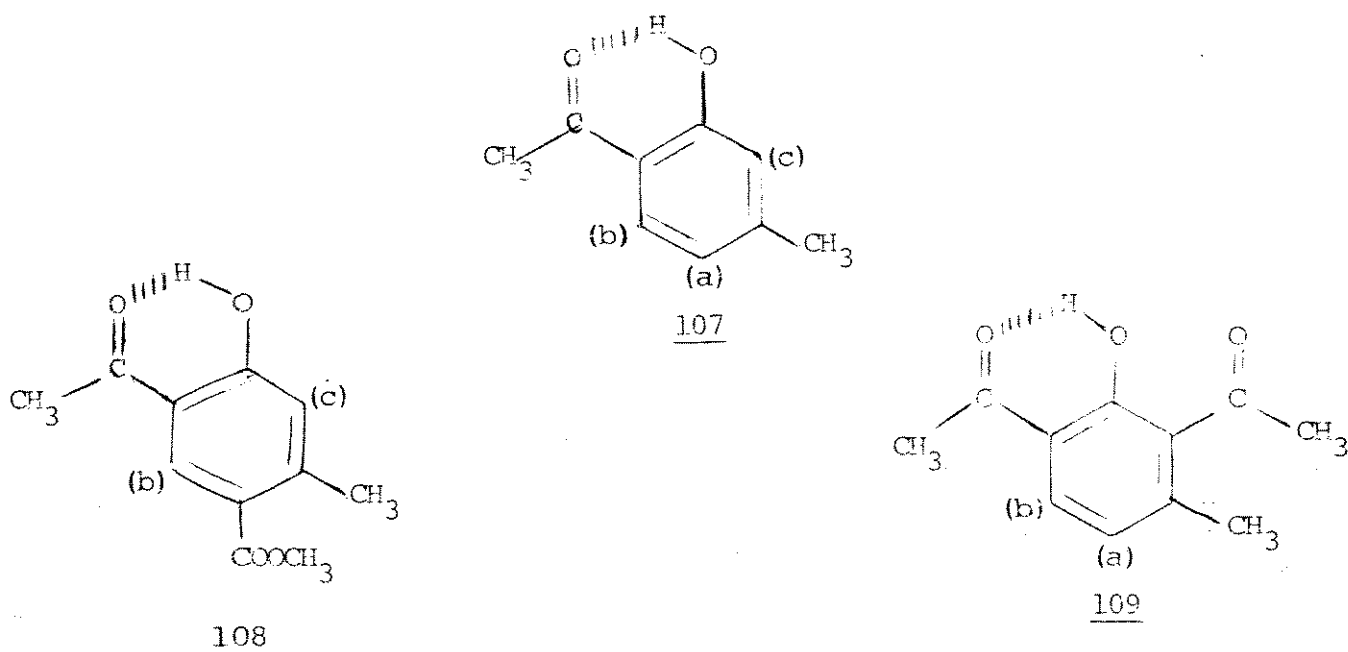
No composto 106, o grupo OH mostrou ser um ativador mais forte que o grupo metila, e com isso obtivemos um único produto. O espectro na região do IV (KBr), E-40, mostrou uma banda característica do estiramento $\nu_{\text{C=O}}$ em 1650 cm^{-1} .³⁶

106

O espectro de $\text{rmp}(\text{CDCl}_3)$, E-41, indicou a metila acídica em 2,59 ppm e a metila ligada ao anel fenólico em 2,30 ppm. O próton H(a) ressona a 7,8 ppm e próton H(c) em 7,70 ppm (dublete). O próton H(b) é um dublete centrado em 6,90 ppm, e o próton hidroxílico ressona em 7,0 ppm.

O composto 103, submetido ao rearranjo de Fries, produziu três compostos. O primeiro, o composto 107, é formado por estar duplamente ativado, frente à substituição eletrofílica; a estabilidade deste se dá pela formação da ponte de hidrogênio com a hidroxila. Em seguida o composto 107 sofre várias substituições eletrofílicas resultando nos compostos 108 e 109³³.

O composto 107 foi caracterizado pelo espectro na região do IV (filme), E-43, apresentando o estiramento $\nu_{C=O}$ em 1640 cm^{-1} . A banda referente ao ν_{O-H} não está muito acentuada devido à ponte de hidrogênio intramolecular, que esta molécula apresenta.



O espectro de rmp (CCl_4), E-44, apresenta um singlete em $2,50\text{ ppm}$ referente à metila acídica e outro em $2,30\text{ ppm}$, referente à metila ligada ao anel fenólico. O próton aromático H(c) ressona em $6,80\text{ ppm}$, o próton H(a) é um dublete centrado em $6,50\text{ ppm}$ e o próton H(b) é um dublete centrado em $7,42\text{ ppm}$. O próton hidroxílico, característico de próton que forma ponte de hidrogê-

nio, aparece em uma região bem desprotegida, a 12,20 ppm. A posição da substituição, aqui, também foi confirmada pelo espectro de $\text{rmn-}^{13}\text{C}(\text{CHCl}_3)$, E-45.

O composto 108 foi caracterizado pelo seu espectro na região do IV (filme), E-46, apresentando dois estiramentos: um $\nu_{\text{C=O}}$, formando ponte de hidrogênio, em 1645 cm^{-1} , e outro $\nu_{\text{C=O}}$, isolada e conjugada, em 1670 cm^{-1} . A banda do estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ também não está acentuada como no composto 107.

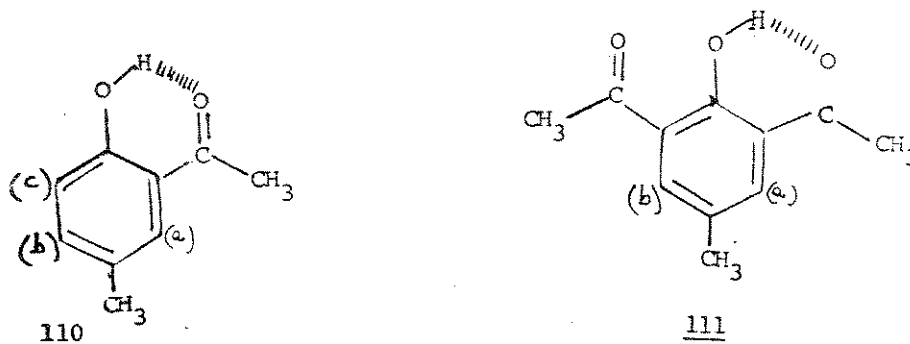
O espectro de $\text{rmp}(\text{CCl}_4)$, E-47, apresentou a metila ligada ao anel fenólico em 2,47 ppm, a metila acíclica livre em 2,50 ppm e a metila acíclica, fazendo ponte de hidrogênio, em 2,60 ppm. O próton H(b) ressona em 8,05 ppm e o próton H(c) em 6,70 ppm. O próton hidroxílico apareceu em 12,40 ppm. A posição da substituição foi confirmada pelo espectro de $\text{rmn-}^{13}\text{C}(\text{CHCl}_3)$, E-48.

O composto 109 também apresentou na região do IV (KBr), E-49, dois estiramentos carbonílicos. O primeiro em 1640 cm^{-1} , o qual forma ponte de hidrogênio, e o segundo em 1680 cm^{-1} , da carbonila isolada e conjugada ao anel fenólico. A banda referente ao ν_{OH} também não está tão evidente na região de 3400 cm^{-1} .

O espectro de $\text{rmp}(\text{CDCl}_3)$, E-50, mostrou um singlete em 2,28 ppm referente à metila ligada diretamente ao anel fenólico, a metila acíclica ligada à carbonila, fazendo ponte de hidrogênio, em 2,58 ppm, e a metila acíclica ligada à carbonila livre em 2,43 ppm. Notamos aqui que esta última se mostra mais protegida. Os prótons aromáticos H(a) ressona em 6,60 ppm (dublete) e H(b) em 7,58 ppm (dublete). O próton hidroxílico ressona em 12,70 ppm.

A formação do composto 110, a partir do acetato de p-cresol 104, foi resultado de uma orientação dirigida do fenóxido, após a

saída do grupo acila, produzindo o composto 110, o qual é estabilizado pela ponte de hidrogênio. Em seguida, o composto 110 foi acilado dando o composto 111.



O composto 110 apresentou na região do IV (KBr), E-52, o estiramento $\nu_{C=O}$ em 1640 cm^{-1} e a banda de ν_{O-H} a 3400 cm^{-1} , pouco evidente³⁶.

O espectro de rmp (CCl_4), E-53, apresenta a metila, ligada ao anel fenólico, em $2,30\text{ ppm}$ e a metila acíclica em $2,60\text{ ppm}$. O próton H(a) ressona em $7,40\text{ ppm}$, o próton H(c) em $7,20\text{ ppm}$ (dublete) e o próton H(b) em $6,70\text{ ppm}$ (dublete). O próton hidroxílico ressona em $11,70\text{ ppm}$.

O composto 111 apresentou na região do IV (KBr), E-55, duas bandas $\nu_{C=O}$: uma em 1635 cm^{-1} , referente à carbonila que faz ponte de hidrogênio e a outra em 1665 cm^{-1} , referente à carbonila conjugada. A banda de ν_{O-H} aparece por volta de 3400 cm^{-1} , pouco acentuada.

O espectro de rmp (CCl_4), E-56, mostrou um singlete em $2,38\text{ ppm}$, referente à metila ligada ao anel fenólico, e outro singlete em $2,60\text{ ppm}$ com integração para 6 prótons, referentes às metilas acíclicas. Por ser um composto simétrico o hidrogênio hidroxílico pode fazer pontes de hidrogênio com ambas as carbonilas, alternadamente, em um equilíbrio dinâmico. Isso faz com que os prótons

H(a) e H(b) sejam quimicamente e magneticamente equivalentes, os quais ressonam em 7,70 ppm. O próton hidroxílico aparece em 12,83 ppm.

As substituições dos compostos 110 e 111 também foram confirmadas através de seus espectros de rmp- ^{13}C (CHCl_3), E-54 e E-57 respectivamente, que será visto a seguir.

III.2.1 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C dos Acilfenóis

A obtenção dos espectros de rmp- ^{13}C foi de grande importância na decisão das substituições dos compostos 105, 106, 107, 108, 109, 110 e 111. O composto 111.a será discutido mais adiante, porque ele é produto de redução parcial do composto 111.

A atribuição dos deslocamentos químicos aos carbonos, estão apresentadas na tabela 10. Notamos que os carbonos carbonílicos, que fazem ponte de hidrogênio intramolecular com as hidroxilas, estão mais desblindados, ressonando entre 203-204 ppm nos compostos 107, 108, 109, 110, 111 e 111.a.

As carbonilas que não se encontram fazendo pontes de hidrogênio, como nos compostos 105, 106 e 108 (C-10), ressonam entre 198-199 ppm. Estas atribuições foram confirmadas através de Cálculos Empíricos Sistemáticos com Aditividade^{37,38}, utilizando-se a fórmula da equação (2), os quais embora aproximados nos dá os

37. E. Breitmaier and W. Voelter, " ^{13}C NMR Spectral Parameters and Structural Properties", Carbon-13 NMR Spectroscopy, Weinheim, New York, NY: VCH, 1978, 107.

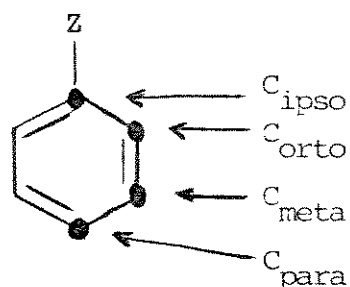
38. D.F. Ewing, " ^{13}C Substituent Effects in Monosubstituted Benzenes", Org. Mg. Resson. 12(9), 499 (1979).

Tabela 10 Deslocamentos químicos (rmn-13C - CHCl₃) dos Acilfenóis

* -Valores experimentais dos acilfenóis sintetizados (ppm)
 ** -Valores obtidos pelos Cálculos Empíricos com Aditividade.

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
<u>105</u>	* 129,277	131,216	115,579	161,56	115,579	131,216	198,82	26,33			
E-39	** 130,0	129,95	115,60	159,60	115,60	129,95					
<u>106</u>	* 128,967	128,642	114,697	159,784	124,709	131,931	15,986	199,010	26,197		
E-42	** 129,89	126,91	115,49	160,46	124,82	130,61					
<u>107</u>	* 117,434	162,308	118,207	147,827	120,044	130,433	21,862	203,555	26,355		
E-45	** 121,56	155,39	116,26	143,47	121,66	129,84					
<u>108</u>	* 117,647	164,972	122,037	149,631	129,620	134,15	23,447	203,891	27,061	198,813	29,635
E-46	** 121,46	159,79	116,16	143,57	130,56	129,94					
<u>109</u>	* 118,036	159,926	118,036	144,793	121,663	131,520	20,469	204,105	32,396	204,105	26,977
E-51	** 121,46	155,60	125,16	139,61	121,56	134,24					
<u>110</u>	* 119,222	160,067	117,919	137,275	127,275	130,290	20,423	204,127	26,534		
E-54	** 124,49	152,46	115,49	134,91	130,22	130,61					
<u>111</u>	* 123,878	160,405	123,878	136,742	127,629	136,432	20,364	201,433	29,482	201,433	29,482
E-57	** 124,39	152,56	124,39	135,01	130,12	135,01					
<u>111.a</u>	* 118,843	158,472	133,035	136,780	127,929	127,301	20,756	204,522	26,949	22,714	13,958
E-59	** 124,49	151,98	131,08	134,43	130,22	127,96					

$$C = 128,5 + \sum Z_i, \quad Z_i = \text{posições da substituição} \quad (2)$$

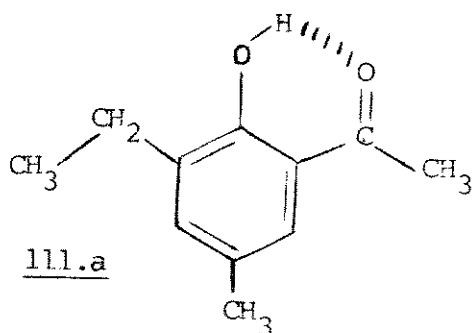


deslocamentos químicos dos carbonos do anel aromático. Através dos cálculos empíricos apresentados na tabela 10 marcado em **, notamos que os resultados dos valores calculados comparados aos experimentais foram concordantes na maioria dos casos. Isso pode ser resultado de diversos fatores, como por exemplo o fator solvente, uma vez que os dados dos valores dos deslocamentos dos carbonos $\underline{COCH_3}$, \underline{COH} e $\underline{CH_3}$ foram obtidos em $CDCl_3$ ³⁸.

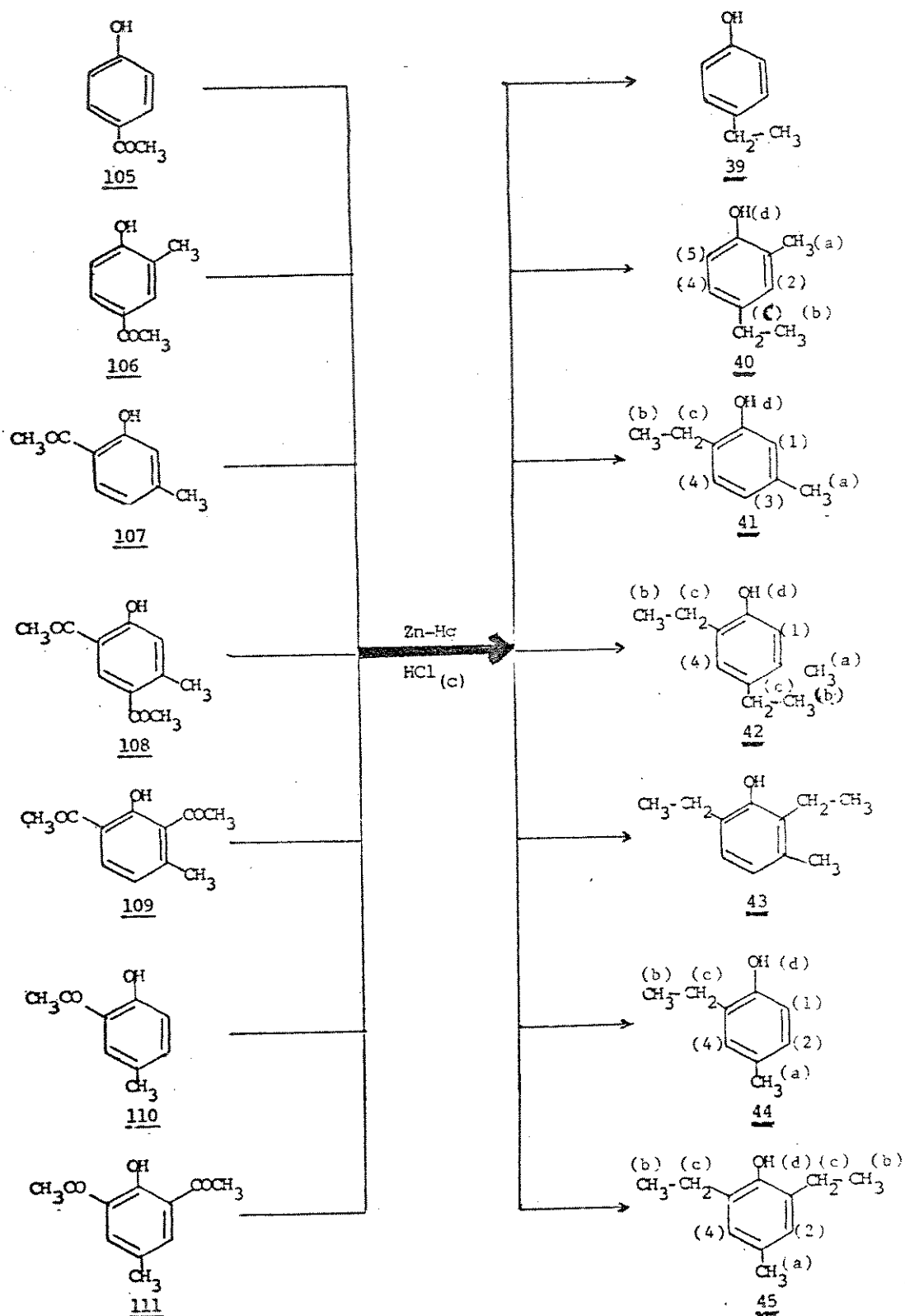
III.2.2 - Redução de Clemmensen dos Acilfenóis

Os acilfenóis 105 a 111 foram reduzidos com amálgama de zinco e ácido clorídrico ou sejam a clássica redução de Clemmensen^{32b}, como mostra o esquema 17, produzindo os compostos 39, 40, 41, 42, 43, 44 e 45.

O composto 111 forneceu o produto de redução parcial 111.a.



Esquema 17



O composto 111 a pode ser comparado ao 111. Notamos no seu espectro da região do IV (filme), E-58, o desaparecimento da banda $\nu_{C=O}$ em 1665 cm^{-1} (E-34), anteriormente existente no composto 111. O espectro de $\text{rmn-}^{13}\text{C}$ (CHCl_3), E-59, no entanto decidiu a estrutura do composto e está apresentado na tabela 10.

As atribuições espectroscópicas dos compostos 39, 40, 41, 42, 43, 44 e 45 (E-60 e E-61; E-62 e E-63; E-64 e E-65; E-66 e E-67; E-68 e E-69; E-70 e E-71; E-72 e E-73, respectivamente), estão apresentados na tabela 11^{39a,40,41}.

-
39. C.J. Pouchert; The Aldrich of Infrared Spectra, Aldrich Chemical CO., Inc., 1970.
 a) Espectros 492C, 493E, 493H, 494E, 494F, 496E, 497E, 497,F, 499C
 b) Espectro 758G
 c) Espectros 423G, 445D, 520D, 758A
40. R.M. Silverstein, G.C. Bassler e T.C. Morrill; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, terceira edição, Guanabara Dois, 1979.
41. C.J. Pouchert and J.R. Campbell; The Aldrich of NMR Spectra, Aldrich Chemical CO., Inc., 1974
 a) Vol. IV: Espectros 6D, 40A, 119C, 122A, 122B, 123A, 123B, 127C, 128A, 128D, 129A, 6D
 b) Vol. V: Espectro 21B
 c) Vol. VI: Espectro 6D
 d) Vol. VII: Espectro 25A

Tabela 11 - Dados espectroscópicos referentes
aos compostos 39 a 45

<p><u>39</u></p> <p>IV(filme)cm^{-1}</p> <p>EM (%)</p>	<p>ν_{OH} 3550-3150; 760 (benzeno dissubstituído em orto)</p> <p>122(M^+, 28); 107(100, M-[$\text{C}\dot{\text{H}}_3$]); 77(18)</p>
<p><u>40</u></p> <p>IV(filme)cm^{-1}</p> <p>rmp(CDCl_3)</p> <p>(ppm)</p>	<p>ν_{OH} 3550-3150; 820 e 770 (benzeno trissubstituído)</p> <p>1,20(t, 3H, $\text{H}_{(b)}$); 2,30(s, 3H, $\text{H}_{(a)}$); 2,60(q, 2H, $\text{H}_{(c)}$); 4,58(s, 1H, $\text{H}_{(d)}$); 6,60(d, 1H, $\text{H}_{(5)}$); 6,90(d, 1H, $\text{H}_{(4)}$); 6,95(s, 1H, $\text{H}_{(2)}$).</p>
<p><u>41</u></p> <p>IV(filme)cm^{-1}</p> <p>rmp(CCl_4)</p> <p>(ppm)</p>	<p>ν_{OH} 3550-3150; 810 (benzeno trissubstituído)</p> <p>1,20(t, 3H, $\text{H}_{(b)}$); 2,28(s, 3H, $\text{H}_{(a)}$); 2,60(q, 2H, $\text{H}_{(c)}$); 4,38(s, 1H, $\text{H}_{(d)}$); 6,40(s, 1H, $\text{H}_{(1)}$); 6,50(d, 1H, $\text{H}_{(3)}$); 6,90(d, 1H, $\text{H}_{(4)}$).</p>
<p><u>42</u></p> <p>IV(filme)cm^{-1}</p> <p>rmp(CCl_4)</p> <p>(ppm)</p>	<p>ν_{OH} 3550-3150; 890, 850 e 810 (benzeno tetrassubstituído)</p> <p>1,0-1,40(m, 6H, $\text{H}_{(b)}$); 2,20(s, 3H, $\text{H}_{(a)}$); 2,40-2,80(m, 4H, $\text{H}_{(c)}$); 4,10(s, 1H, $\text{H}_{(d)}$); 6,38, (s, 1H, $\text{H}_{(1)}$); 6,70(s, 1H, $\text{H}_{(4)}$).</p>

Continuação da Tabela 11

<p>IV(filme)cm⁻¹</p> <p><u>43</u></p> <p>EM (%)</p>	<p>√_{OH} 3400-3300; 870, 840 e 810 (benzeno tetrassubstituído)</p> <p>164(M⁺, 24); 149(100); 135(19).</p>
<p>IV(filme)cm⁻¹</p> <p><u>44</u></p> <p>rmp(CCl₄)</p> <p>(ppm)</p>	<p>√_{OH} 3600-3200; 810 e 760 (benzeno trissubstituído)</p> <p>1,30(t, 3H, H_(b)); 2,28(s, 3H, H_(a));</p> <p>2,60(q, 2H, H_(c)); 4,89(s, 1H, H_(d));</p> <p>6,50(d, 1H, H₍₁₎); 6,78(d, 1H, H₍₂₎);</p> <p>6,83(s, 1H, H₍₄₎).</p>
<p>IV(filme)cm⁻¹</p> <p><u>45</u></p> <p>rmp(CCl₄)</p> <p>(ppm)</p>	<p>√_{OH} 3550-3330; 890-800 (benzeno tetrassubstituído)</p> <p>1,00-1,30(m, 6H, H_(b)); 1,80(s, 3H, H_(a));</p> <p>2,60(q, 4H, H_(c)); 4,40(s, 1H, H_(d));</p> <p>6,90(s, 2H, H₍₂₎ e H₍₄₎).</p>

III.3 - Síntese de Ácidos Carboxílicos Aromáticos
para Análise em CG-EM

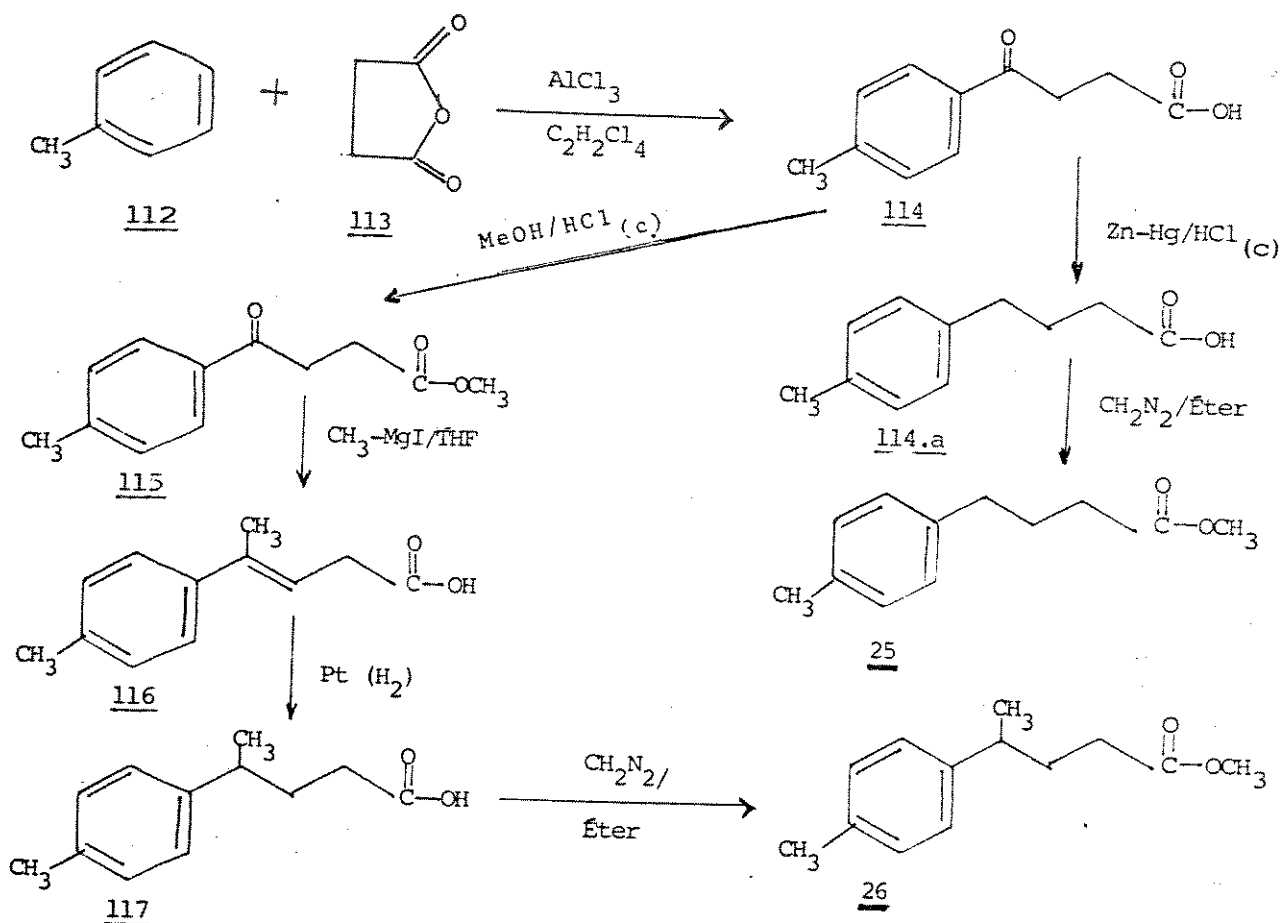
Os ácidos carboxílicos 25, 26 e 27 foram preparados através das clássicas reações de Friedel-Crafts⁴², entre um anel aromáti-

42. F.D. Carter, J.L. Simonsen and H.O. Williams; "The Constituents Indian Essential Oils", J. Am. Chem. Soc 67, 502, 1985.

co e um anidrido de ácido dicarboxílico.

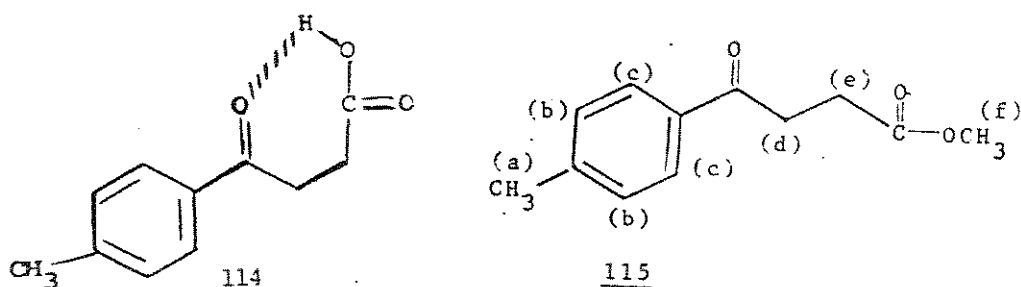
Na síntese de 25 e 26, inicialmente, o tolueno foi condensado com anidrido succínico 113, na presença de cloreto de alumínio e tetracloreto de carbono⁴², esquema 18, produzindo o composto 114.

Esquema 18



O composto 114 apresentou na região do IV (KBr), E-74, uma banda em 1680 cm^{-1} , devido à carbonila cetônica, outra em 1700

cm^{-1} , devido à carbonila ácida; sendo que esta absorção bem como a referente ao grupo carboxílico, na região de $3300-2900 \text{ cm}^{-1}$, não são bandas definidas devido à presença de possível ponte de hidrogênio intramolecular.



O ácido 114 foi submetido a uma redução, na carbonila cetônica, com amálgama de zinco e ácido clorídrico^{32b}, esquema 19, e a uma posterior metilação, na carbonila do ácido, resultando no γ -p-tolil-n-butanoato de metila 25.

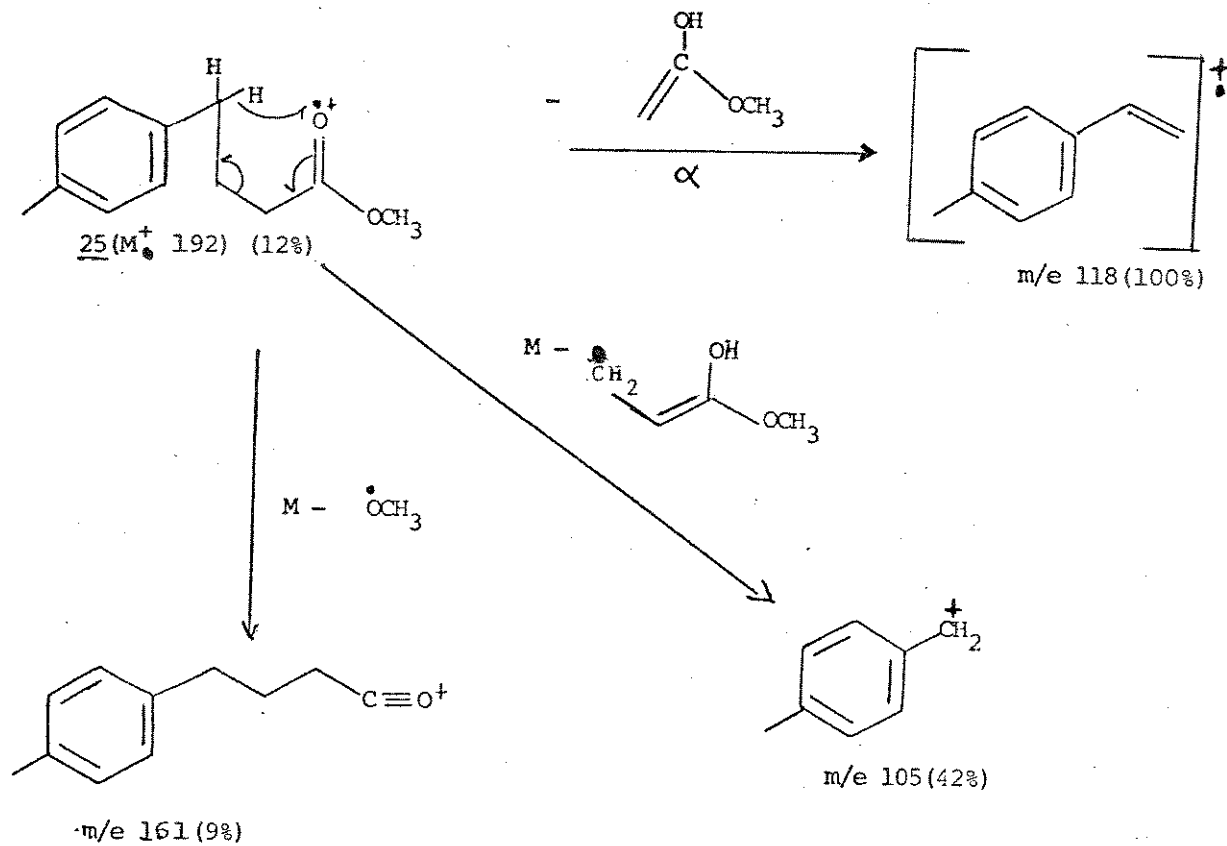
O composto 25 foi analisado por CG-EM, e apresentou um espectro de massa, E-75, cujo íon molecular foi M^+ 192, esquema 19.

O pico base de m/e 118 é obtido através de uma clivagem α .

A esterificação do composto 114, pelo método de Fischer⁴² (metanol/HCl), deu o éster metílico do ácido β -p-toluoil-n-propa-nóico 115. Este éster 115 apresentou-se, na região do IV (KBr), E-76, com duas bandas referentes às carbonilas: do éster em 1740 cm^{-1} e a cetônica em 1680 cm^{-1} ^{39b}. A absorção característica do éster também está presente em 1230 cm^{-1} (C-O).

O espectro de rmp (CCl_4), E-77, apresentou os prótons H(a) em 2,40 ppm; H(e) em 2,68 ppm; os prótons H(d) em 3,19 ppm; os prótons H(f) em 3,60 ppm e os prótons aromáticos H(b) em 7,2 ppm (dublete) e H(c) em 7,8 ppm (dublete). Pelo espectro de próton notamos neste composto, embora purificado cuidadosamente em cro-

Esquema 19

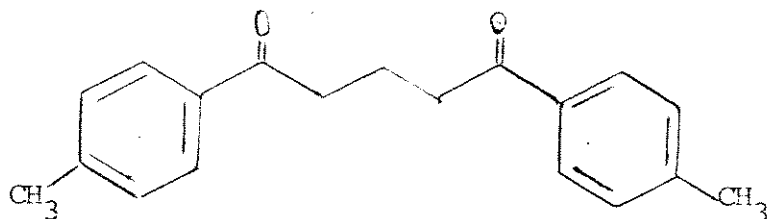


matografia de camada espessa, que a multiplicidade dos picos a $\delta = 3,19$ ppm (prótons H(d)) deveria ser um triplete, enquanto que no espectro ele aparece como duplo dublete.

O composto 117 foi obtido após uma reação de Grignard^{42,44}, na carbonila da cetona do éster 115, com iodeto de metilmagnésio, seguida de uma redução catalítica⁴² do composto 116. O composto 117 apresentou na região do IV (KBr), E-78, o desaparecimento da carbonila cetônica (1680 cm^{-1} , E-76), com o aparecimento da banda da carbonila ácida em 1710 cm^{-1} e da banda do grupo carboxílico entre 3300-2900 cm^{-1} .

Após uma esterificação do ácido 117, com diazometano, obtivemos o composto γ -metil-p-tolil-n-butanoato de metila 26, o qual apresentou no espectro de massa, E-79, o íon molecular M^+ 206, esquema 20.

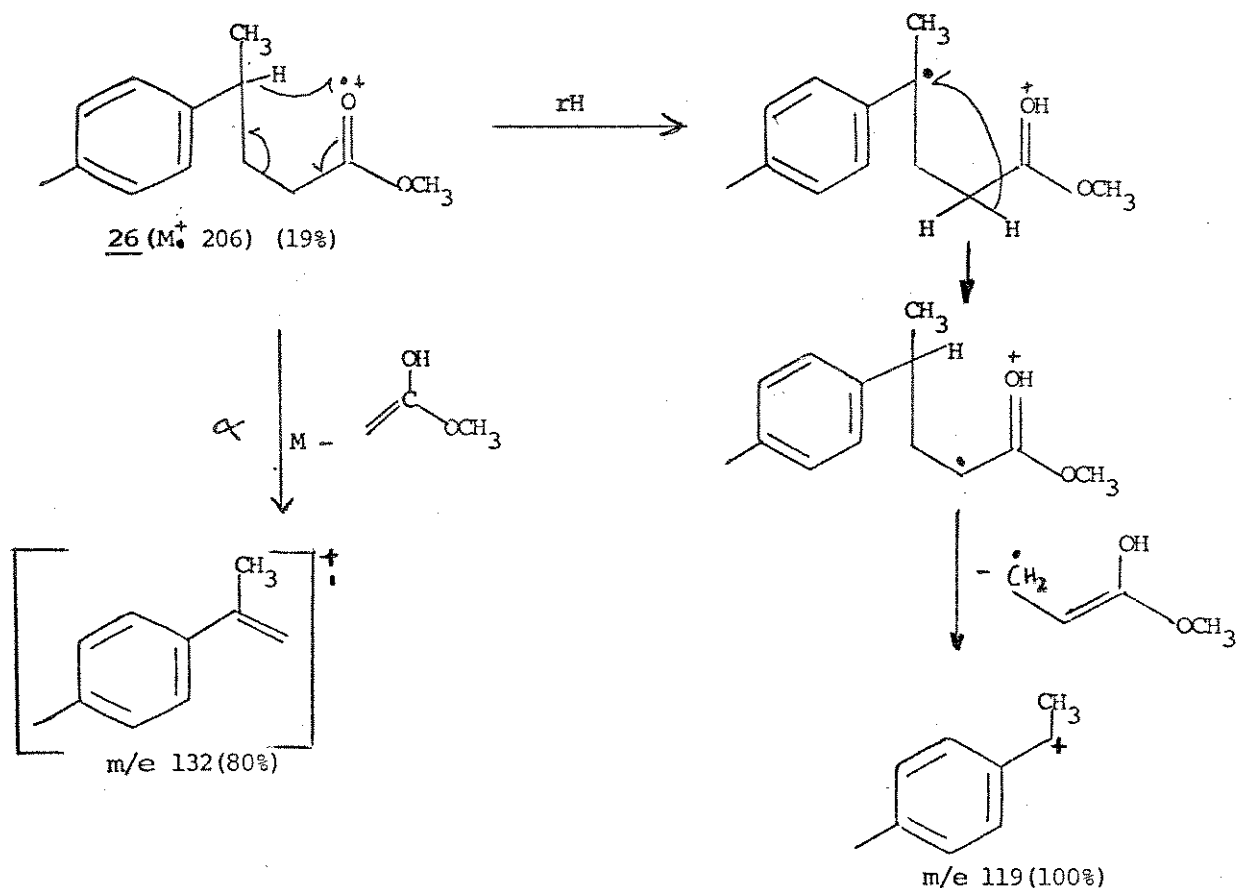
O composto 27 foi obtido segundo o esquema 21. Neste o tolueno foi condensado com o anidrido glutárico 118, na presença de cloreto de alumínio e tetracloroetano⁴², produzindo o composto 119. O rendimento deste foi baixo, possivelmente, devido à formação simultânea do α - γ -di-p-toluoil-propano 119.a⁴². Nesta rea-



119.a

-
43. M. Reimer; "A Study of Benzalpyruvic Acid and its Esters. I. The Action of Sunlight on Crystalline Methyl Benzalpyruvate", J. Am. Chem. Soc. 46, 783 (1924).
44. R.C. Duty and B.L. Ryder; "Grignard Dehydration Reaction", J. Chem. Ed. 53, 457 (1976).

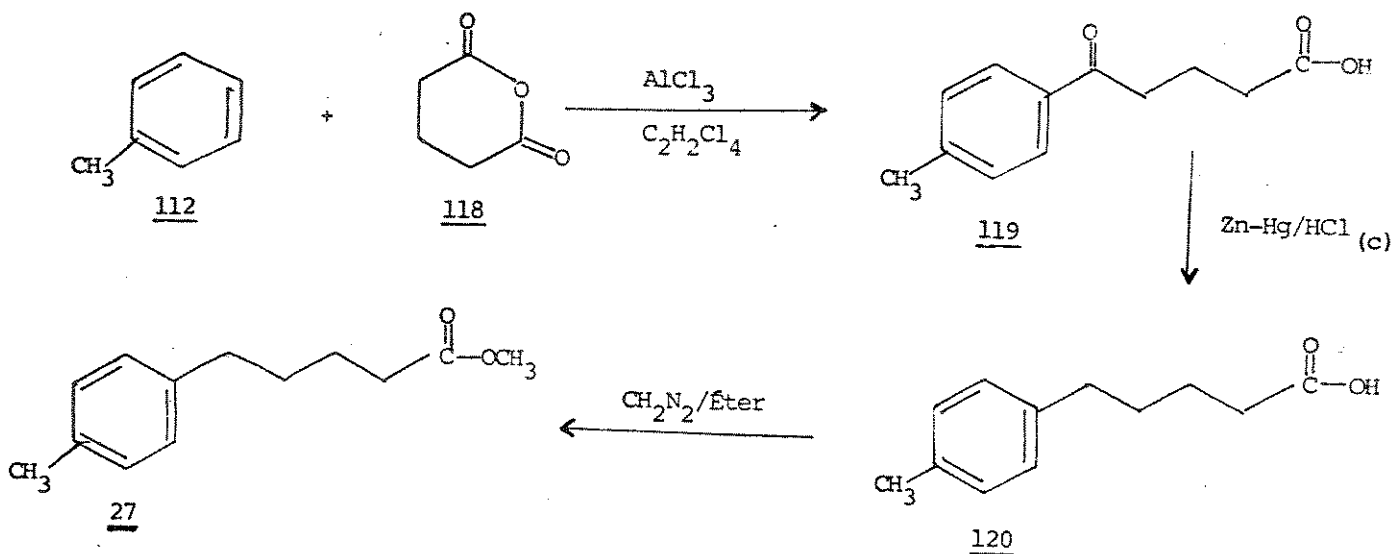
Esquema 20



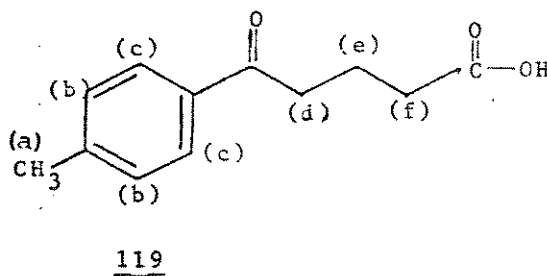
ção, usamos mais que dois equivalentes de cloreto de alumínio, porque um deles é consumido pelo ácido, produzido a partir do anidrido, enquanto o outro é complexado pela cetona formada.

O espectro de IV (KBr), E-80, do composto 119, apresentou uma banda em 1680 cm^{-1} , carbonila cetônica, outra em 1700 cm^{-1} , carbonila do ácido. A absorção referente ao grupo carboxílico apareceu entre $3300\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$. Seu espectro de rmp (CDCl_3), E-81, indicou que os prótons H(a) ressonam em 2,40 ppm, os prótons H(d) em 3,08 ppm, os prótons H(e) e H(f) entre 1,80-2,40 ppm, e os

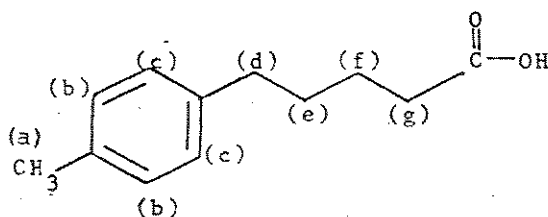
Esquema 21



prótons aromáticos ressonam em 7,80 ppm (H(b)) e em 7,10 ppm (H(c)), ambos dubletes indicando anel benzênico p-substituído.



O composto **119** foi transformado para o composto **120** através da redução do tipo Clemmensen^{32b}, com amálgama de zinco, esquema 21. Seu espectro na região do IV (KBr), E-82, apresentou uma banda larga entre 3500-2700 cm⁻¹, característica do grupo carboxili-

120

co, e outra banda em 1690 cm^{-1} , carbonila do ácido, desaparecendo a carbonila da cetona (1680 cm^{-1} , E-80). As frequências em 770 cm^{-1} e 840 cm^{-1} , indicam benzeno p-substituído. Seu espectro de rmp (CDCl_3), E-83, apresentou em 2,30 ppm a ressonância dos prótons H(a) e H(d), em 2,60 ppm a ressonância dos prótons H(g), em 1,70 a ressonância dos prótons H(e) e H(f), e em 7,10 a ressonância dos prótons aromáticos. O sinal em 1,10 ppm deve ser de uma possível impureza.

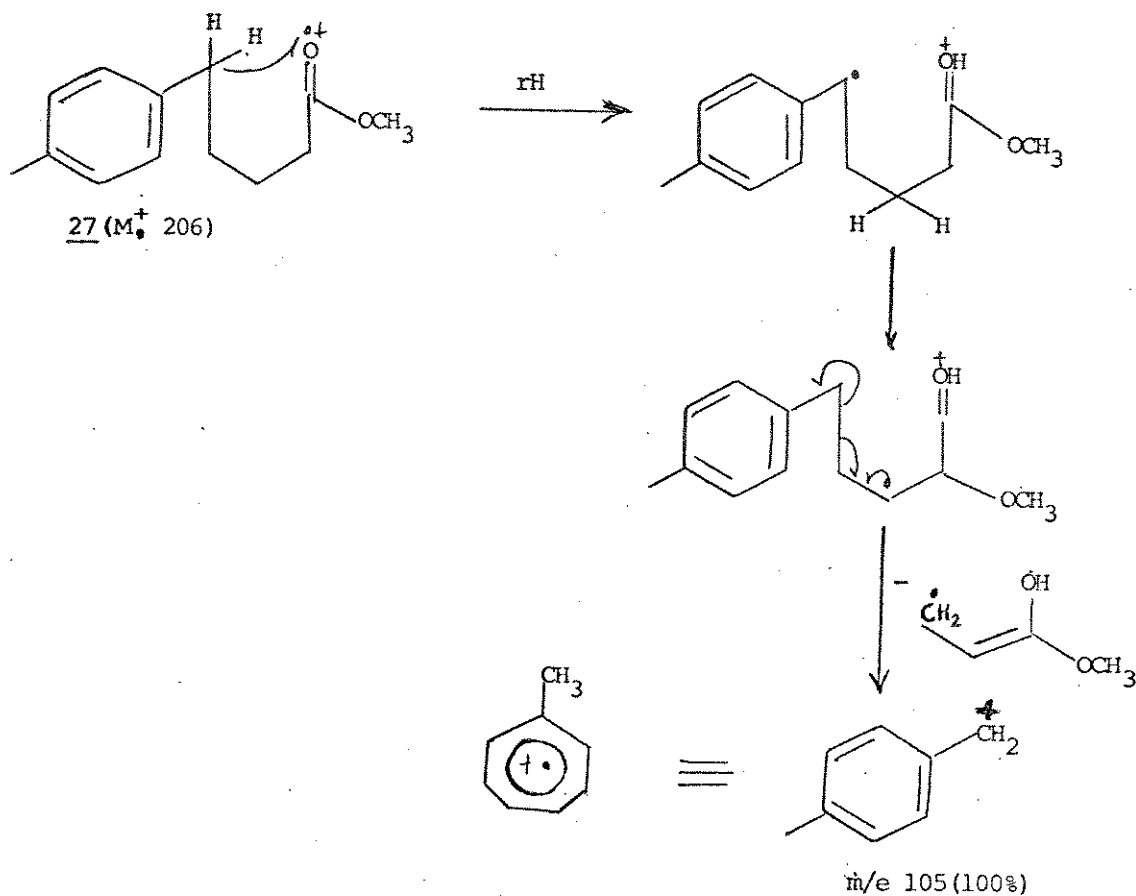
O composto 27, δ -p-tolil-n-pentanoato de metila, foi obtido após uma esterificação, com diazometano, do ácido 120.

O espectro de massa do composto 27, E-84, apresentou íon molecular M^+ 206 e o pico base em m/e 105, cujo fragmento é semelhante ao íon tropílio^{14b}, esquema 22.

III.4 - Síntese de Compostos Neutros Aromáticos para Análise em CG-EM

A síntese do composto 100 iniciou-se com uma condensação entre o benzaldeído e o acetato de etila, Condensação de Claisen^{45b}, usando-se sódio metálico como catalisador, seguida de posterior redução⁴⁶, esquema 23.

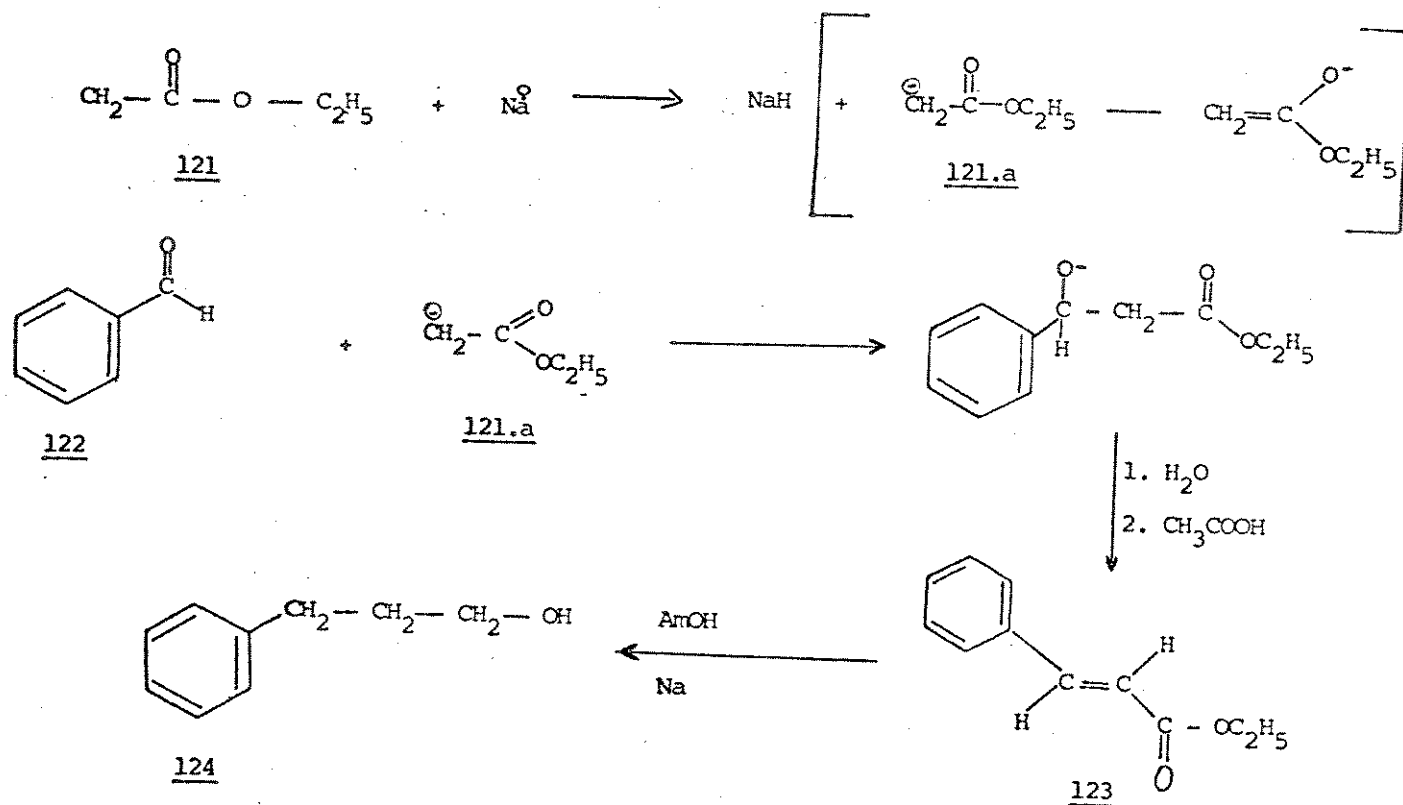
Esquema 22



45. C.S. Marvel and W.B. King, "Organic Synthesis Collective", John Wiley and Sons, second edition, Vol I, 1967, a) 25 b) 252

46. S.G. Ford and C.S. Marvel, "Organic Synthesis Collective", John Wiley and Sons, Vol. II, 1969, 372.

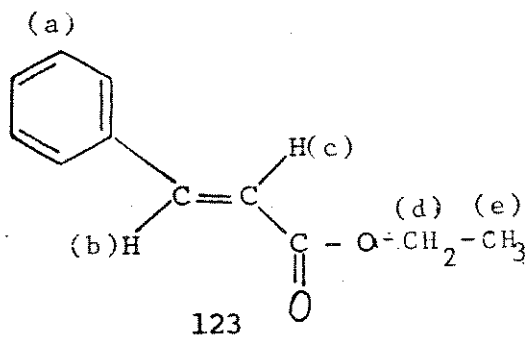
Esquema 23



Os ésteres, nos quais exista ao menos um hidrogênio no carbono α ao grupo carbonila, são fracamente ácidos e podem ser convertidos aos ânions, estabilizados por ressonância, quando reagem com uma base forte, esquema 23.

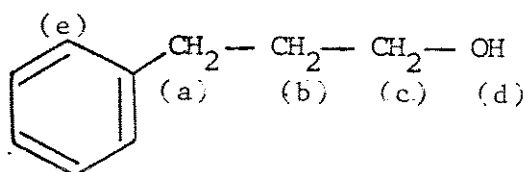
O enolato formado vem a ser simultaneamente, uma base forte e um nucleófilo. Como nucleófilo, ele atacou o carbono da carbonila do aldeído dando um aduto de carbono tetraédrico, ocorrendo posteriormente a transferência do próton da água e o álcool formado foi desidratado na presença de ácido acético, esquema 23.

O cinamato de etila 123, indicou no espectro de IV (filme), E-85, a banda característica da carbonila do éster em 1715 cm^{-1} ^{39c}. O espectro de rmp (CCl_4), E-86, indicou a presença de um próton olefínico H(b) entre 7,50-7,80 ppm (dublete) e o outro H(c) entre 6,20-6,57 ppm (dublete), um quarteto (2H(d)) em 4,20 ppm, um triplete (3H(e)) em 1,22 ppm, além dos prótons aromáticos entre 7,20-7,48 ppm ^{41d}. Pelo espectro notamos que os hidrogênios olefínicos, do composto 123, estão orientados na posição trans. O composto 123 foi submetido a uma dupla redução ⁴⁶: do éster para álcool e do alqueno para alcano, com sódio metálico e álcool amílico, dando 124, esquema 23.



O espectro de IV (filme), E-87, do composto 124, indicou que a redução foi bem sucedida com o aparecimento da banda do álcool

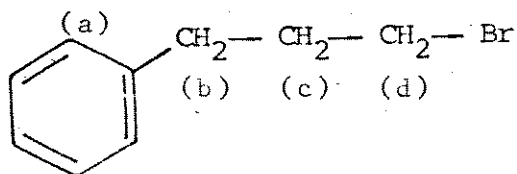
entre 3500-3300 cm^{-1} e a ausência de $\nu_{\text{C=O}}$ (1715 cm^{-1} , E-85)^{39c}. O espectro de rmp (CCl_4), E-88, mostrou os hidrogênios aromáticos, H(e), em 7,20 ppm (singlete), característica de benzeno com rotação livre, H(a) em 2,60 ppm (triplete), H(b) em 1,90 ppm (multiplete), H(c) em 3,60 ppm (triplete) e H(d) em 2,40 ppm (singlete)^{41b}.



124

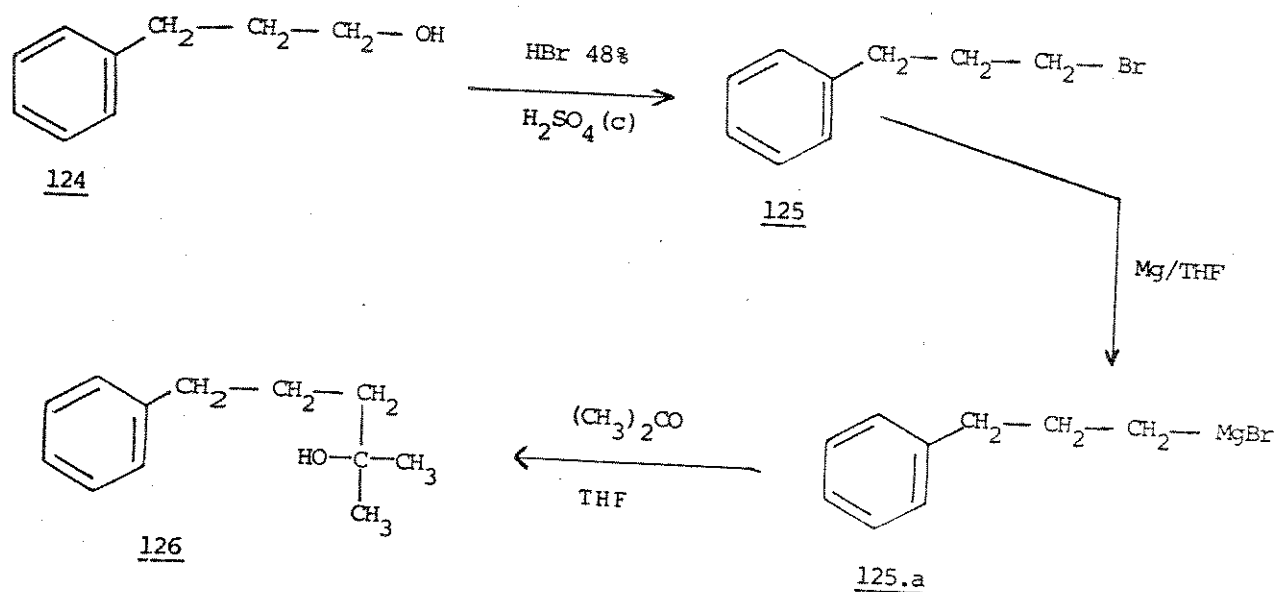
O álcool 124 sofre uma reação de substituição nucleofílica $\text{S}_{\text{N}}2$ na presença de ácido bromídrico 48%^{45a}, esquema 24.

A reação de substituição, sob aquecimento, foi mais rápida e mais completa na presença do ácido sulfúrico concentrado. O 3-fenil-1-bromopropano 125, indicou no espectro de IV (filme), E-89, o desaparecimento da banda larga e forte da hidroxila do álcool^{39c} (3500-3300 cm^{-1} , E-87). O espectro de rmp (CCl_4), E-90, também indicou o desaparecimento dos hidrogênio da hidroxila (2,80 ppm, E-88).



125

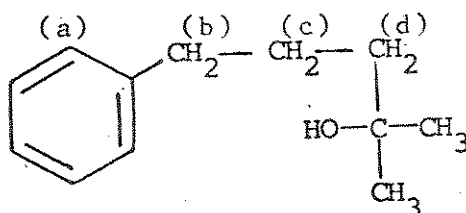
Esquema 24



Neste espectro as multiplicidades são mais definidas. Os hidrogênios aromáticos aparecem em 7,10 ppm (singlete), os prótons H(d) em 3,30 ppm (triplete), os prótons H(c) em 2,20 ppm (multiplete) e os prótons H(b) em 2,80 ppm (triplete)^{41c}.

O composto 125 reage com o magnésio⁴⁴, formando o 3-fenil-1-brometo de propilmagnésio 125.a, o qual adiciona-se no carbono da carbonila da acetona, dando 126⁴⁷, esquema 24.

O espectro de IV (filme), E-91, do composto 126, apresentou a banda da hidroxila do álcool entre 3500-3300 cm^{-1} . Seu espectro de rmp (CCl_4), E-92, indicou dois singletes (3H cada) em 1,08 e

126

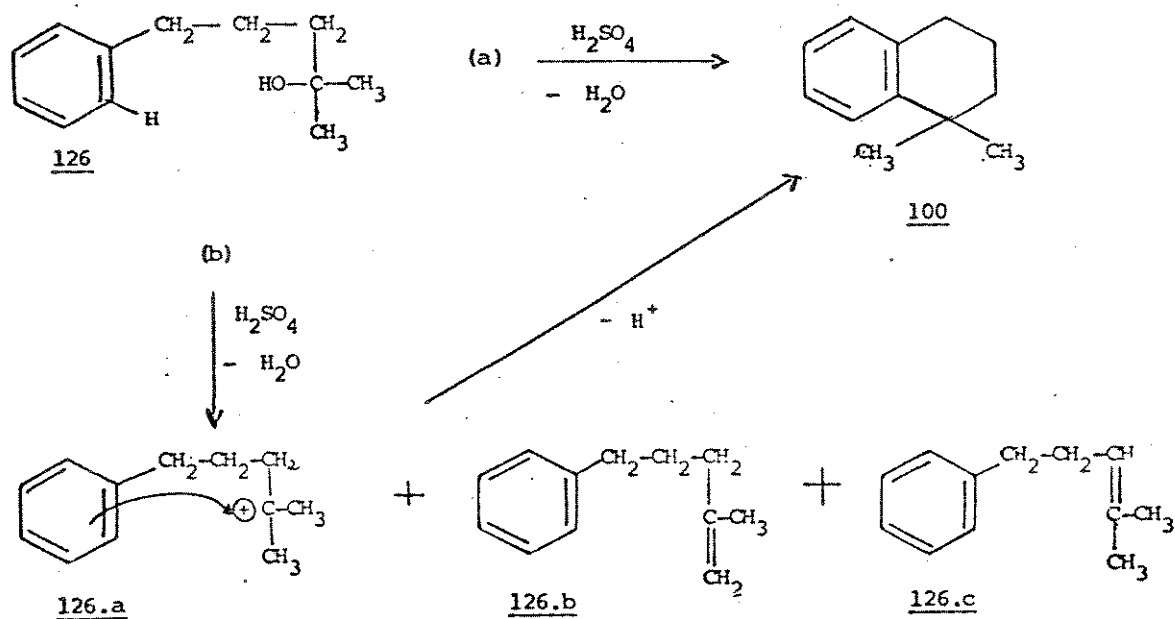
1,20 ppm, referentes às metilas, os prótons H(b) e H(c) ressonam entre 1,20 a 1,80 ppm, os prótons H(d) em 2,60 ppm, enquanto o próton do álcool deve estar na região entre 3,0-2,0 ppm. Após essas etapas de reações, a 1,1-dimetiltetralina 100 formou-se provavelmente pela desidratação do álcool 126. Esta pode ser explicada por dois caminhos de ciclodesidratação⁴⁷, esquema 25.

a → pela eliminação direta da hidroxila do álcool terciário com um hidrogênio do núcleo aromático, na forma de água, ou
 b → perda de uma molécula de água, da cadeia lateral, com a produção do íon carbônio 126.a e das olefinas 126.b e 126.c⁴⁷. O intermediário 126.b e 126.c, provavelmente, formou-se pela eliminação do próton de 126.a.

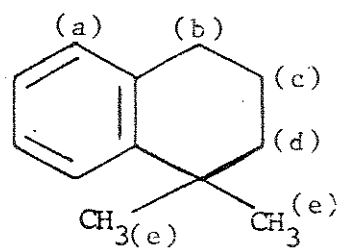
O composto 100 apresentou um espectro de absorção na região do IV (filme), E-93, típico de composto aromático^{39c}. O espectro de rmp (CCl₄), E-94, apresentou prótons aromáticos entre 6,90-7,30 ppm (com integração para quatro prótons), os prótons

47. M.T. Bogert, D. Davidson and P.M. Apfelbaum; "The Synthesis of Condensed Polynuclear Hydrocarbons by the Cyclodehydration of Aromatic Alcohols", J. Am. Chem. Soc. 56, 959 (1934)

Esquema 25

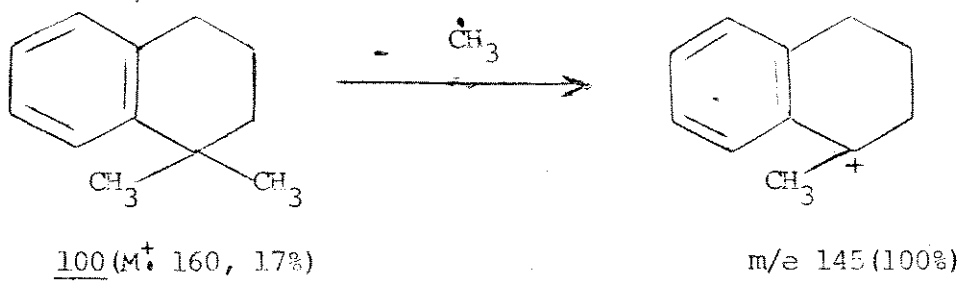


H(b) em 2,80 ppm (dois prótons) e os prótons H(c) em 1,80 ppm. A ressonância dos prótons H(d) provavelmente aparece em 1,20 ppm, em baixo dos prótons H(e) (singlete)^{41a}. O composto **100** foi submetido ao CG-EM, e seu espectro de massa, E-95, apresentou íon molecular M^+ 160, o qual perde um grupo metila para dar o pico base em m/e 145, esquema 26



100

Esquema 26



CAPÍTULO IV

IV - CONCLUSÃO DO TRABALHO REALIZADO

Nosso trabalho consistiu no estudo da fração ácida do Querosene de Aviação (QAV). Após obter a fração ácida, esta foi convenientemente dividida em dois extratos ácidos: fracos (EAFr) e fortes (EAFo).

A fração EAFr consistiu essencialmente de fenóis. Esta foi analisada por CG-EM, em comparação com padrões, na qual pudemos identificar a presença dos compostos 35, 36, 37 e 46, e sugerir as estruturas de 50 a 76.

A fração EAFo foi também analisada por CG-EM, utilizando-se da técnica do monitoramento do íon seletivo, e desta pudemos sugerir a presença de classes de compostos tais como: ácidos isoprenóides, ácidos insaturados lineares, ácidos derivados do ciclopentano e cicloexano, como também ácidos terpênicos bicíclicos e tricíclicos.

Uma tentativa de identificar a estereoquímica do composto presente no espectro E-29, da fração EAFo, foram injetados dois padrões: 98 (E-30)²⁹ e 99 (E-31)²⁹, mas não notamos semelhança no tempo de retenção entre eles.

Fez parte deste trabalho, a síntese de padrões fenólicos di e trissubstituídos, compostos 39 a 45, os quais não são acessíveis comercialmente.

A manipulação da fração EAFo não nos permitiu a identificação dos ésteres sintetizados (25, 26 e 27) porque a fração EAFoE(2), que deveria contê-los, não foi analisada devido à pequena quantidade desta e grande quantidade de impurezas.

CAPÍTULO V

V - PARTE EXPERIMENTAL

V.1 - Informações Gerais

Os espectros de infravermelho foram obtidos no espectrômetro Perkin-Elmer 337, em pastilhas de KBr ou ainda em filme com cela de NaCl.

Os espectros de rmp foram obtidos em aparelhos Varian T-60 ou Bruker Aw-80. Utilizou-se como solventes clorofórmio deuterado ou tetracloreto de carbono e TMS como referência interna.

Os espectros de rnm-13C foram obtidos em aparelho Varian XL-100 (25,2 MHz).

Os deslocamentos químicos (δ) foram registrados em unidades ppm.

Os espectros de massa (E^*) foram obtidos em espectrômetro Varian MAT-311A, 70 eV.

Para cromatografia de camada delgada (c.c.d.) de espessura 0,25 mm, utilizou-se sílicagel HF₂₅₄₋₃₆₆ mm da Merck. Para cromatografia de camada espessa (c.c.e. - 1 mm de espessura), utilizou-se sílica G e sílicagel 60GF₂₅₄ mm e sílicagel 60PF₂₅₄₋₃₆₆ mm da Merck. As placas cromatográficas foram visualizadas com uma lâmpada de ultravioleta da Muneralight UV-SL-25 (254-305 nm).

Solventes como o dissulfeto de carbono, tetracloreto, THF, álcool amílico, metanol, etanol, benzeno, tolueno, acetato de etila, estavam devidamente secos. Hexano, éter etílico e clorofórmio da Merck, foram utilizados sem tratamento prévio.

As soluções orgânicas foram secas com sulfato de sódio anidro ou cloroeto de cálcio anidro e os solventes removidos em eva-

porador rotativo.

V.2 - Obtenção das Frações Ácidas do Querosene de Aviação (QAV)

O esforço inicial deste trabalho foi direcionado para o desenvolvimento do método eficiente de extração da fração ácida do Querosene de Aviação (QAV). As técnicas utilizadas foram todas através da extração em grande quantidade do QAV, pois sabia-se de antemão que o QAV possuía um baixo teor⁴⁸ (gráfico 1) de componentes ácidos.

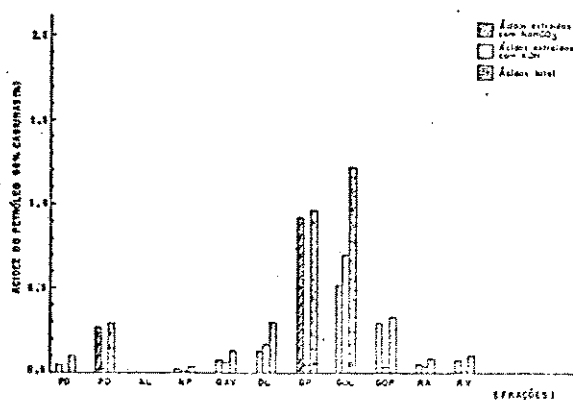


Gráfico 1 - Perfil de distribuição dos compostos ácidos do Petróleo Cabiúnas.

Inicialmente pensou-se em utilizar o método tradicional de fracionamento de compostos ácidos seguindo-se o procedimento de Shriner⁴⁹, variando-se o pH da solução aquosa. Deste modo, utili-

48. Relatório Técnico nº 2 fornecido à Replan, "Estudo sobre Identificação de Ácidos Naftênicos em Petróleo e sua Distribuição nos Produtos de Destilação Fracionada", 1986.

49. R.L. Shringer, R.C. Fuson, D.Y. Curtin e T.C. Morrill; "Identificação Sistemática de Compostos Orgânicos", Guanabara Dois, sexta edição, 1983.

zando-se deste procedimento, fizemos as extrações variando os métodos seguindo-se a tabela 12⁵⁰ e esquema 27.

Tabela 12 - Extração das frações do QAV através de vários métodos
Inicialmente utilizou-se perto de 2000 g de QAV.
Para estudo final utilizou-se de 6000 g de QAV

Fração	Método	% Ácido		
		NaHCO ₃ (0,2 N)	KOH (1 N)	Total
QAV	Agitação mecânica a frio	0,029	0,031	0,06
QAV	Agitação por convecção (70°C)	0,019	0,021	0,04
QAV	Agitação mecânica a quente (70°C)	0,07	0,06	0,13
QAV	Resina de troca iônica da Merck	—	—	despre- zível
QAV	Extração a frio	—	—	0,01

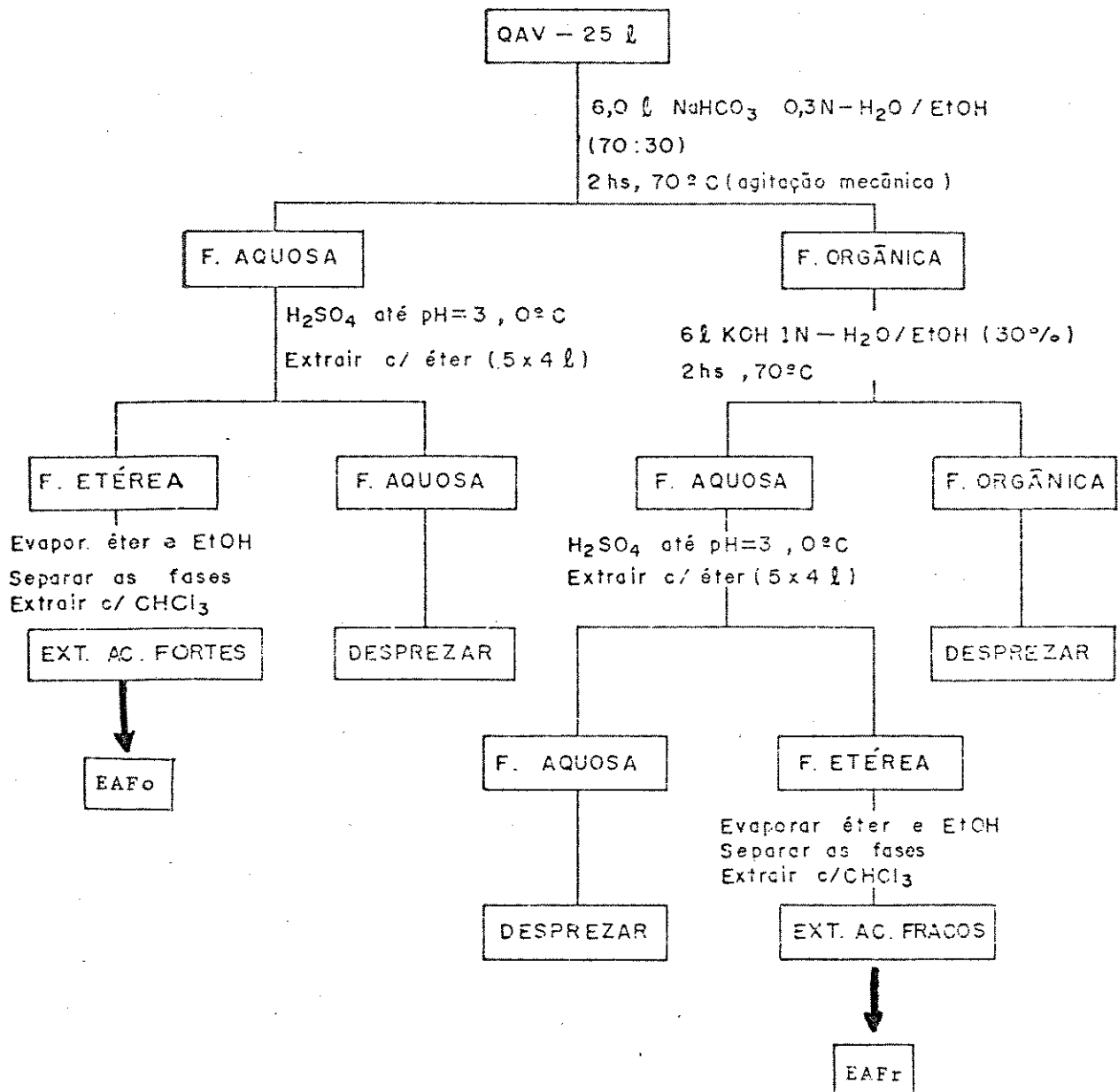
Pudemos notar que a agitação mecânica a 70°C foi o melhor método para a extração.

Quanto ao solvente extrator, utilizou-se de uma solução aquosa⁴⁹ e de uma solução água mais etanol (7:3). O melhor solvente foi o segundo (água:etanol (7:3)). Portanto, de 6000 g de

50. J.F. Nelson and J.H. MacAteer, U.S. 2,789, Apr. 16, 1957.
QAV obteve-se 4,2 g de EAFO e 3,6 g de EAFr, esquema 27²⁶.

QAV obteve-se 4,2 g de EAFO e 3,6 g de EAFr, esquema 27.

Esquema 27



V.2.1 - Tratamento de EAFr e EAFO

A fração EAFr foi submetida ao seguinte tratamento cromatográfico: tomou-se 1,0 g desta e fez-se uma adsorção em 1,0 g de sílicagel 60 (Merck 7734), previamente tratada a 500°C (1 hora), através da dissolução em clorofórmio. Após evaporação do clorofórmio, a sílica impregnada com a amostra resultante foi colocada no topo de uma coluna de vidro (1,5 cm de diâmetro), recheada com sílicagel 60 impregnada com 20% de hidróxido de potássio, segundo o método de Duthie⁵¹ modificado, ou seja, a sílica foi secada e peneirada com tamisa adequada. Esta foi lavada com 200 ml de n-hexano e 500 ml de uma solução n-hexano:éter etílico (1:1). Finalmente os ácidos foram eluídos com 250 ml de uma solução éter etílico:ácido fórmico (9,8:0,2). Após eluição, a fração n-hexano foi misturada à fração n-hexano:éter etílico (1:1); essa mistura foi evaporada, a qual resultou em 0,46 g. A fração de éter etílico:ácido fórmico (9,8:0,2) foi lavada com água destilada a fim de eliminar o excesso de ácido fórmico, tomando-se o cuidado para não perdermos o fração ácida, a seguir secada e concentrada, resultando em 0,50 g de extrato ácido, tabela 13.

51. R.D. McCarthy and A.H. Duthie, "A Rapid Quantitative Method For the Separation of Free Fatty Acids From Others Lipids", J. Lip. Research 3, 117 (1962).

Tabela 13 - Coluna de purificação da fração EAFr

Fração eluída	(g)
n-hexano + n-hexano:éter etílico (1:1)	0,46
éter etílico:ácido fórmico (9,8:0,2)	0,50

A fração EAFo foi esterificada com diazometano em éter etílico⁵² e a seguir analisada em CG-EM.

V.2.2 - Obtenção do diazometano⁵²

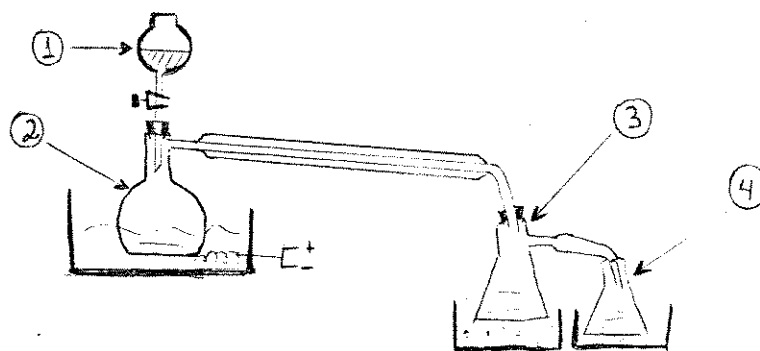


Figura 23 - Aparelhagem própria para a obtenção do diazometano.

Inicialmente adicionou-se no balão (2), uma solução contendo 2,5 g de hidróxido de potássio, 4,0 ml de água destilada e 12,5 ml de etanol. No funil (1) adicionou-se 10,5 g de diazald dissolvido em 100 ml de éter etílico. No erlenmeyer (3) adicionou-se 10 ml de éter etílico e no erlenmeyer (4) adicionou-se 50 ml de éter etílico. Esses dois erlenmeyers foram colocados num banho de gelo e sal.

O banho de água do balão (2) foi mantido numa temperatura entre 55 a 60°C. Enquanto a mistura do funil (1) era adicionada

lentamente no balão (2), o diazometano era destilado para o erlenmeyer (3). Terminada a adição da mistura do funil (1), adicionou-se por este mais 50 ml de éter etílico. Terminada a reação, o diazometano foi cuidadosamente estocado no freezer.

V.3 - Síntese dos Padrões Fenólicos

V.3.1 - Preparação do acetato de fenila 101^{32d}

Dissolveu-se 9,50 g (0,101 mol) de fenol 30 em 46,0 ml de hidróxido de sódio 3M, em um erlenmeyer de 250 ml. Em seguida adicionou-se 143,0 g de gelo picado, seguida de uma rápida adição, e sob forte agitação, de 16,50 ml (0,174 mol) de anidrido acético. Este processo de agitação perdurou por 5 minutos. Em seguida, adicionou-se ácido clorídrico 5% até o surgimento de duas fases: a fase aquosa incolor e a fase orgânica de coloração amarela, a qual foi extraída com éter etílico (3x80 ml). Após secagem, filtração e posterior evaporação do solvente, fez-se destilação à pressão reduzida, onde recolheu-se a fração à temperatura de 152°C, com a obtenção de 8,23 g (0,061 mol) de acetato de fenila, um líquido amarelado.

Rendimento: 60%

EM - m/e(%): 136(M⁺, 15,5); 94(100); 65(6,8); 43(18,1); (E*-32)

52. L.F. Fieser and M. Fieser; "Reagents For Organic Synthesis", John Wiley and Sons, Inc., third edition, Vol. 1, 1967, 191.

V.3.2 - Rearranjo de Fries do acetato de fenila^{32c}.

Obtenção do 4-hidroxi-acetofenona 105

Em um balão de fundo redondo, de 2 bocas, 500 ml, adaptado a funil com equalizador de pressão e a um condensador de refluxo, adicionou-se 8,78 g (0,066 mol) de cloreto de alumínio e 9,40 ml de dissulfeto de carbono. Adaptou-se um trap para absorção de gás no topo do condensador. Agitou-se a suspensão e adicionou-se 8,0 g (0,059 mol) de acetato de fenila 101, pelo equalizador de pressão, por cerca de 90 minutos. Após essa adição, a mistura foi refluxada por cerca de 2 horas. Posteriormente o condensador foi invertido e o solvente destilado da mistura na temperatura de 46°C.

A mistura resultante foi colocada num banho de óleo, mantido a uma temperatura de 140-150°C, com agitação por 3 horas. Deixou-se a mistura esfriar e decompôs-se o cloreto de alumínio pela lenta adição de uma solução de ácido clorídrico 1:1 e depois com 15 ml de água destilada. Aqueceu-se novamente e um óleo escuro foi separado na superfície, o qual cristalizou-se após uma noite de descanso. Após filtração, o sólido foi dissolvido com clorofórmio e extraído com solução de hidróxido de sódio 20%. Recolheu-se a fase aquosa, abaixou-se o pH até 3,0 e extraiu-se com clorofórmio. Secou-se a fase orgânica e após filtragem e evaporação do solvente obtivemos 7,50 g (0,055 mol) do composto 105, um líquido castanho escuro, após purificação com benzeno.

Rendimento: 94%

IV (KBr) cm^{-1} : 3400-3200 (ν_{OH}); 1670 ($\nu_{\text{C=O}}$); (E-37)

rmn- ^1H (CDCl_3) - δ (ppm):

7,8 (d, 2H, $\text{H}_{(b)}$); 6,8 (d, 2H, $\text{H}_{(a)}$);

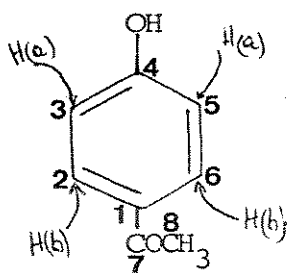
6,70 (s, 1H, H_0); 2,58 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CO}$); (E-38)

rmn- ^{13}C (CHCl_3) - δ ppm:

198,823 (s, C_7); 161,561 (s, C_4);

131,216 (d, C_2 e C_6); 129,277 (s, C_1);

115,579 (d, C_3 e C_5); 26,335 (q, C_8); (E-39)



105

V.3.3 - Síntese do 4-etilfenol 39³²

A amálgama de zinco^{32a} foi previamente preparada agitando-se por 5 minutos uma mistura de 1,32 g (0,020 mol) de zinco em pó, 0,13 g ($4,79 \times 10^{-4}$ mol) de cloreto de mercúrio, 2,50 ml de água destilada e 0,25 ml de ácido clorídrico concentrado, contidos num balão de 100 ml. A solução foi decantada e a seguir os reagentes foram adicionados, pela ordem, ao zinco: 1,0 ml de água destilada, 2,0 ml de ácido clorídrico concentrado, 1,50 ml de tolueno e 0,50 g ($3,68 \times 10^{-3}$ mol) de 4-hidroxi-acetofenona 105. O frasco foi conectado a um condensador de refluxo, com trap para absorção de gás. A mistura reacional foi ebulida vigorosamente por um período de 30 horas. Cinco porções de 1,0 ml de ácido clorídrico

concentrado foram adicionadas a cada 6 horas aproximadamente, durante o período de refluxo. Após o resfriamento, à temperatura ambiente, as camadas foram separadas. A camada aquosa foi diluída com 3,0 ml de água destilada e extraída com três porções de 5,0 ml de éter etílico. A camada de tolueno e o extrato etéreo foram combinados, lavados com água destilada e secados. Após filtração o solvente foi removido por destilação sob pressão reduzida e o produto obtido foi separado do produto de partida através de c.c.e. de sílicagel 60 PF254-366, usando-se o eluente hexano: éter etílico (7:1). Obtivemos 0,39 g ($2,87 \times 10^{-3}$ mol) de 4-etil-fenol 39, um óleo vermelho

Rendimento: 87% (após c.c.e.)

IV (filme) cm^{-1} : 3550-3150 (ν_{OH}); 760 (benzeno dissustituído em orto); (E-60).

EM m/e(%): 122(M^+ , 28); 107(100); 77(18); (E*-61)

V.3.4 - Preparação do acetato de orto-cresol 102^{32d}

Igual à preparação do acetato de fenila 101, partindo-se de 9,1 g (0,084 mol) de orto cresol 31. A fração de acetato foi recolhida à temperatura de 65°C, com a obtenção de 9,02 g (0,060 mol) de acetato de orto cresol, um líquido amarelo.

Rendimento: 71,40%

IV (filme) cm^{-1} : 3010, 2910 (CH aromático e alifático);
 1765 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1510, 1430 ($-\text{C}=\text{C}-$); 1370 ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$)
 1220 ($\nu_{\text{ASS}} \text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$); 1030 ($\nu_{\text{s}} \text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$);
 760 (benzeno dissustituído em orto); (E-33)

V.3.5 - Rearranjo de Fries do acetato de orto cresol^{32c}

Obtenção do 4-hidroxi-5-metil-acetofenona 106

Igual ao rearranjo sofrido pelo acetato de fenila 101, partindo-se de 9,0 g (0,060 mol) de acetato de orto cresol 102. Obtivemos 8,10 g (0,054 mol) do composto 106.

Rendimento: 90% (após recristalização com benzeno).

IV (KBr) cm^{-1} : 3400-3000 (ν_{OH}); 1650 ($\nu_{\text{C=O}}$); (E-40).

rmp (CDCl_3) - δ (ppm):

7,8 (s, 1H, $\text{H}_{(\text{a})}$); 7,70 (d, 1H, $\text{H}_{(\text{c})}$);

6,90 (d, 1H, $\text{H}_{(\text{b})}$); 7,0 (s, 1H, H_{O});

2,59 (s, 3H, CH_3-CO); 2,30 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); (E-41)

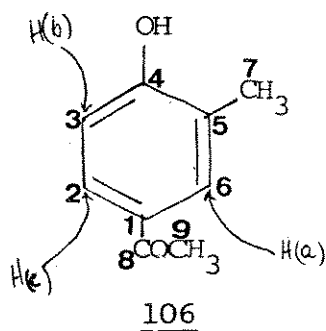
rmn- ^{13}C (CHCl_3) - δ (ppm):

199,010 (s, C_8); 159,984 (s, C_4);

131,931 (d, C_6); 128,987 (s, C_1); 128,642 (d, C_2);

124,709 (s, C_5); 114,697 (d, C_3); 26,197 (q, C_9);

15,986 (q, C_7); (E-42).



V.3.6 - Síntese do 4-etil-6-metilfenol 40^{32b}

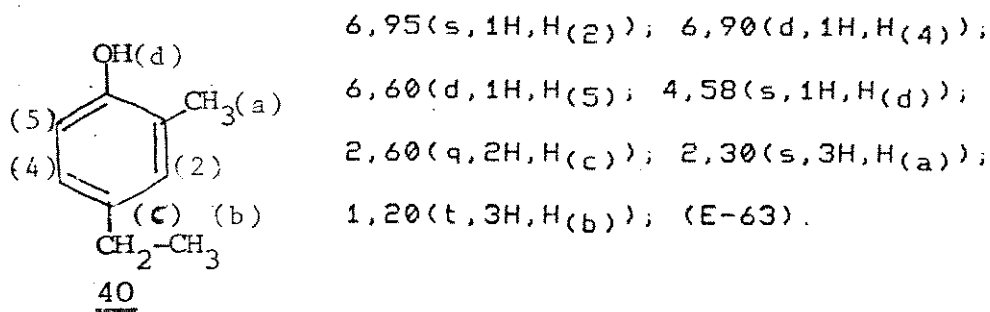
Foi obtido através da redução, com amálgama de zinco^{32a}, do 4-hidroxi-5-metil-acetofenona 106, semelhante à redução sofrida pelo composto 105.

Partimos de 0,55 g ($3,67 \times 10^{-3}$ mol) do composto 106 e obtivemos 0,25 g ($1,84 \times 10^{-3}$ mol) de 4-etil-6-metilfenol, um óleo vermelho.

Rendimento: 55,60%

IV (filme) cm^{-1} : 3550-3150 (ν_{OH}); 820 e 770 (benzeno trissubstituído); (E-62).

$\tau_{\text{mp}}(\text{CDCl}_3) - \delta(\text{ppm})$:



V.3.7 - Preparação do acetato de meta cresol 103^{32d}

Igual à preparação do acetato de fenila 101, partindo-se de 9,10 g (0,084 mol) de meta cresol 32. A fração de acetato foi recolhida à temperatura de 71°C, com a obtenção de 10,45 g (0,070 mol) de acetato de meta cresol, um líquido branco.

Rendimento: 83%

IV (filme) cm^{-1} : 3020, 2900 (CH-aromático e alifático);
 1775 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1615, 1590, 1490 (-C=C-);
 1365 ($\delta_{\text{S}} \text{CH}_3$); 1200 (=C-O-C); 920 (C-O);
 765, 670 (benzeno meta dissustituído); (E-34).

rmp (CCl_4) - δ (ppm):

7,36-6,66 (m, 4H: 2H-orto, 1H-meta, 1H-para);
 2,38 (s, 3H, - CH_3); 2,23 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CO}$); (E-35).

IV.3.8 - Rearranjo de Fries do acetato de meta cresol^{32c}.

Obtenção do 2-hidroxi-4-metil-acetofenona 107,

2-hidroxi-4-metil-1,5-diacetofenona 108 e

2-hidroxi-4-metil-1,3-diacetofenona 109.

Igual ao rearranjo sofrido pelo acetato de fenila 101, partindo-se de 9,50 (0,063 mol) de acetato de meta cresol 103. Obtivemos 4,97 g de uma mistura de três produtos os quais foram observados por c.c.d.

Tomamos 1,30 g dessa mistura, a qual foi separada por c.c.e. com sílicagel G + 60 GF₂₅₄ (1:2) e eluente benzeno:metanol (8:2).

Obtivemos 1,10 g ($7,33 \times 10^{-3}$ mol) do composto 107, 0,060 g ($2,60 \times 10^{-4}$ mol) do composto 108, e 0,060 g ($2,60 \times 10^{-4}$ mol) do composto 109.

2-hidroxi-4-metil-acetofenona 107,

Rendimento: 85%.

IV (filme) cm^{-1} : 1640 ($\nu_{\text{C=O}}$); (E-43)

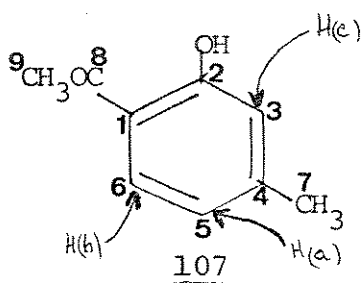
rmp (CCl_4) - δ (ppm):

12,20 (s, 1H, H_0); 7,42 (d, 1H, $\text{H}_{(b)}$);

6,80 (s, 1H, $\text{H}_{(c)}$); 6,50 (d, 1H, $\text{H}_{(a)}$);

2,50 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CO}$); 2,30 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); (E-44).

rmn- ^{13}C (CHCl_3) - δ (ppm):



203,555 (s, C_8); 162,308 (s C_2); 147,827 (s, C_4);

130,433 (d, C_6); 120,044 (d, C_5); 118,209 (d, C_3);

117,434 (s, C_1); 26,355 (q, C_9); 21,862 (q, C_7);

(E-45).

2-hidroxi-4-metil-1,5-diacetofenona 108

Rendimento: 3,6%

IV (filme) cm^{-1} : 1670 e 1645 ($\nu_{\text{C}_{10}=\text{O}}$ e $\nu_{\text{C}_8=\text{O}}$, respectivamente); (E-46).

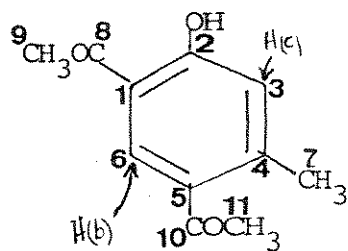
rmp (CCl_4) - δ (ppm):

12,40 (s, 1H, H_0); 8,05 (s, 1H, $\text{H}_{(b)}$);

6,70 (s, 1H, $\text{H}_{(c)}$); 2,60 (s, 3H, $\text{C}_9\text{H}_3\text{-CO}$);

2,50 (s, 3H, $\text{C}_{11}\text{H}_3\text{-CO}$); 2,47 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); (E-47).

rmn- ^{13}C (CDCl_3) - δ (ppm):



108

203,891(s, C_8); 198,813(s, C_{10}); 164,972(s, C_2);
 149,831(s, C_4); 134,150(d, C_6); 129,620(s, C_5);
 122,037(d, C_3); 117,647(s, C_1); 29,635(q, C_{11});
 27,061(q, C_9); 23,449(q, C_7); (E-48).

2-hidroxi-4-metil-1,3-diacetofenona 109.

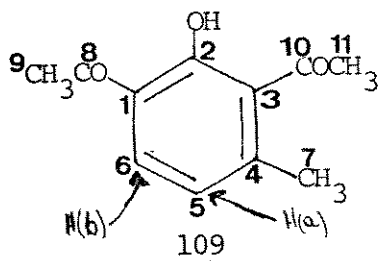
Rendimento: 3,6%

IV(KBr) cm^{-1} : 1680 e 1640 ($\sqrt{\text{C}_{10}=\text{O}}$ e $\sqrt{\text{C}_8=\text{O}}$,
 respectivamente); (E-49).

rmp(CDCl_3) - δ (ppm):

12,70(s, 1H, H); 7,58(d, 1H, H(b)); 6,60(d, 1H, H(a));
 2,58(s, 3H, $\text{C}_9\text{H}_3\text{-CO}$); 2,43(s, 3H, $\text{C}_{11}\text{H}_3\text{-CO}$);
 2,28(s, 3H, $-\text{CH}_3$); (E-50).

rmn- ^{13}C (CHCl_3) - δ (ppm):



109

204,105(s, C_8 e C_{10}); 159,926(s, C_2); 144,793(s, C_4);
 131,520(d, C_6); 121,663(d, C_5); 118,036(s, C_1);
 32,396(q, C_9); 26,977(q, C_{11}); 20,469(q, C_7); (E-51).

V.3.9 - Síntese do 2-etil-5-metilfenol 41^{32b},
2,4-dietil-5-metilfenol 42^{32b} e 2,6-dietil-5-metilfenol 43^{32b}.

Foram obtidos através da redução, com amálgama de zinco^{32a}, dos compostos 107, 108 e 109. Essa redução foi idêntica à sofrida pelo composto 105.

Partimos de 1,0 g ($6,67 \times 10^{-3}$ mol) de 2-hidroxi-4-metilacetofenona 107 e obtivemos 0,61 g ($4,07 \times 10^{-3}$ mol) de 2-etil-5-metilfenol, um óleo amarelo. De 0,050 g ($2,60 \times 10^{-4}$ mol) de 2-hidroxi-4-metil-1,5-diacetofenona 108, obtivemos 0,020 g ($1,22 \times 10^{-4}$ mol) de 2,4-dietil-5-metilfenol, um óleo amarelo. De 0,050 g ($2,60 \times 10^{-4}$ mol) de 2-hidroxi-4-metil-1,3-diacetofenona 109, obtivemos 0,021 g ($1,22 \times 10^{-4}$ mol) de 2,6-dietil-5-metilfenol.

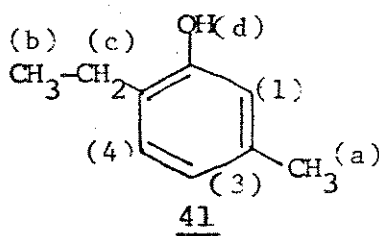
2-Etil-5-metilfenol 41

Rendimento: 67%

IV(filme) cm^{-1} : 3550-3150 (ν_{OH}),

810(benzeno trissubstituído); (E-64).

rmp(CCl_4) - δ (ppm):



6,90(d, 1H, H(4)); 6,50(d, 1H, H(3));

6,40(s, 1H, H(1)); 4,38(s, 1H, H(d));

2,60(q, 2H, H(c)); 2,28(s, 3H, H(a));

1,20(t, 3H, H(b)); (E-65).

2,4-dietil-5-metilfenol 42

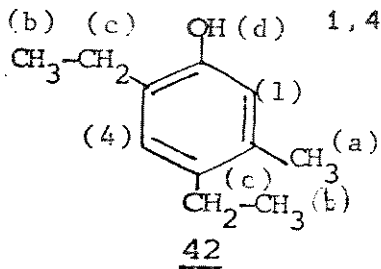
Rendimento: 36%

IV(filme) cm^{-1} : 3550-3150 (ν_{OH}); 890, 850 e 810 (benzeno tetrassubstituído); (E-66).

rmp(CCl_4) - δ (ppm):

6,70(s, 1H, $\text{H}_{(4)}$); 6,38(s, 1H, $\text{H}_{(1)}$); 4,10(s, 1H, $\text{H}_{(d)}$);
2,80-2,40(m, 4H, $\text{H}_{(c)}$); 2,20(s, 3H, $\text{H}_{(a)}$);

(b) (c) OH(d) 1,40-1,0(m, 6H, $\text{H}_{(b)}$); (E-67).

2,6-dietil-5-metilfenol 43

Rendimento: 36%

IV(filme) cm^{-1} : 3400-3300(ν_{OH}); 870, 840 e 810
(benzeno tetrassubstituído); (E-68).

EM - m/e (%): 164(M^+ ; 24); 149(100; $\text{M}-\text{CH}_3$); 135(19); (E-69).

V.3.10 - Preparação do acetato de para cresol 104^{32d}

Igual à preparação do acetato de fenila 101, partindo-se de 9,1 g (0,084 mol) de para cresol 33. A fração de acetato foi recolhida à temperatura de 66°C, com a obtenção de 12,40 g (0,083

mol) de acetato de para cresol, um líquido amarelo.

Rendimento: 98%

rmp(CCl₄) - δ (ppm): 7,07(d, 2H, H-orto); 6,83(d, 2H, H-meta);
2,32(s, 3H, -CH₃); 2,16(s, 3H, CH₃-CO); (E-36).

V.3.11 - Rearranjo de Fries do Acetato de para cresol^{32c}.

Obtenção do 2-hidroxi-5-metilacetofenona 110

e 2-hidroxi-5-metil-1,3-diaxetofenona 111.

Igual ao rearranjo sofrido pelo acetato de fenila 101, partindo-se de 9,0 g (0,060 mol) de acetato de para cresol, Obtivemos 8,50 g de uma mistura de dois produtos, os quais foram observados por c.c.d.

Tomamos 0,80 g dessa mistura, a qual foi separada por c.c.e, com sílica G+60GF₂₅₄ (1.2) e eluente hexano:éter etílico (65:15). Obtivemos 0,60 g (4,0 x 10⁻³ mol) do composto 110 e 0,19 g ((9,80 x 10⁻⁴ mol) do composto 111.

2-hidroxi-5-metilacetofenona 110

Rendimento: 75%

IV(KBr) cm⁻¹: 3400 (\checkmark OH); 1640 (\checkmark C=O); (E-52).

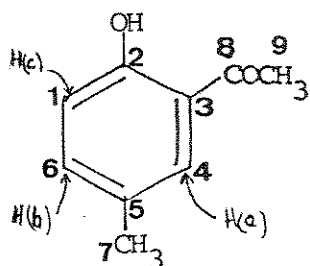
rmp(CCl₄) - δ (ppm):

11,70(s, 1H, H_O); 7,40(s, 1H, H_(a));

7,20(d, 1H, (H_(b))); 6,70(d, 1H, H_(c));

2,60(s, 3H, CH₃-CO); 2,30(s, 3H, -CH₃); (E-53).

rmn- ^{13}C (CHCl_3) - δ (ppm):



110

204,127 (s, C_8); 160,067 (s, C_2); 137,275 (d, C_4);

130,290 (d, C_6); 127,811 (s, C_5); 119,222 (s, C_1);

117,919 (d, C_3); 26,534 (q, C_9); 20,423 (q, C_7); (E-54).

2-hidroxi-5-metil-1,3-diacetofenona 111.

Rendimento: 19%

IV (KBr) cm^{-1} : 1665 e 1635 ($\nu_{\text{C}(10)=\text{O}}$ e $\nu_{\text{C}(8)=\text{O}}$,
respectivamente); (E-55)

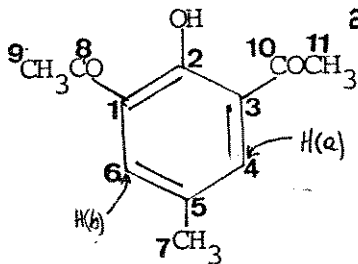
rmp (CCl_4) - δ (ppm): 12,83 (s, 1H, HO); 7,70 (s, 2H, H(a) e H(b));
2,60 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-CO}$); 2,38 (s, 3H, -CH_3); (E-56).

rmn- ^{13}C (CHCl_3) - δ (ppm):

201,433 (s, C_8 e C_{10}); 160,405 (s, C_2); 136,742 (d, C_4 e C_6);

127,629 (s, C_5); 123,878 (s, C_1 e C_3); 29,482 (q, C_9 e C_{11});

20,364 (q, C_7); (E-57).



111

V.3.12 - Síntese do 2-etil-4-metilfenol 44^{32b} e
do 2,6-dietil-4-metilfenol 45^{32b}

Foram obtidos através da redução, com amálgama de zinco^{32a} dos compostos 110 e 111. Essa redução foi idêntica à sofrida pelo composto 105.

Partimos de 0,55 g ($3,67 \times 10^{-3}$ mol) de 2-hidroxi-5-metilacetofenona 110 e obtivemos 0,34 g ($2,50 \times 10^{-3}$) mol de 2-etil-4-metilfenol 44. De 0,183 ($9,53 \times 10^{-4}$ mol) de 2-hidroxi-5-metil-1,3-diacetofenona 111, obtivemos 0,10 g ($6,10 \times 10^{-4}$ mol) de 2,6-dietil-4-metilfenol.

2-Etil-4-metilfenol 44

Rendimento: 68%

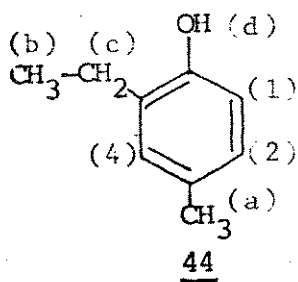
IV(filme) cm^{-1} : 3600-3200 (ν_{OH}); 810 e 760 (benzeno trissubstituído); (E-70)

rmp(CCl_4) - δ (ppm):

6,83(s, 1H, H(4)); 6,78(d, 1H, H(2)); 6,50(d, 1H, H(1));

4,89(s, 1H, H(d)); 2,60(q, 2H, H(c));

2,28(s, 3H, H(a)); 1,30(t, 3H, H(b)); (E-71).



2,6-Dietil-4-metilfenol 45

Rendimento: 64%

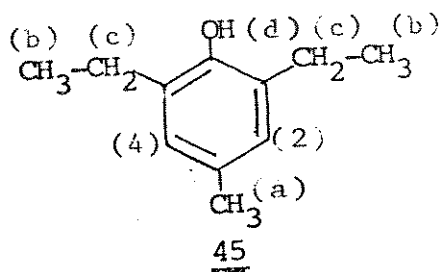
IV (filme) cm^{-1} : 3550-3330 (ν_{OH}); 890-800 (benzeno tetrassubstituído); (E-72).

$\tau_{\text{mp}}(\text{CCl}_4) - \delta$ (ppm):

6,90(s, 2H, $\text{H}_{(2)}$ e $\text{H}_{(4)}$); 4,40(s, 1H, $\text{H}_{(d)}$);

2,60(q, 4H, $\text{H}_{(c)}$) 1,80(s, 3H, $\text{H}_{(a)}$);

1,30-1,00(m, 6H, $\text{H}_{(b)}$); (E-73).



V.4 - Síntese dos Padrões de Ácidos Carboxílicos

V.4.1 - Obtenção do ácido β -p-toluoil-n-propanóico 114⁴²

Em um balão de 3 bocas, 500 ml, adaptado a um termômetro e a um condensador de refluxo contendo, no topo, um trap para absorção de gás, adicionou-se 4,00 g (0,040 mol) de anidrido succínico 113, 5,7 ml (0,054 mol) de tolueno seco e 14 ml de tetracloreto. Nesta solução adicionou-se vagarosamente 11,86 g (0,089 mol) de cloreto de alumínio e a mistura tornou-se marrom avermelhada. Após 12 horas a mistura foi aquecida, em banho de água, até cessar a evolução de ácido clorídrico. A mistura fria foi decomposta com gelo e ácido clorídrico. O excesso de tetracloreto foi re-

movido por destilação a vácuo. Dissolveu-se o resíduo do balão com éter etílico e extraiu-se com uma solução de hidróxido de sódio 10% (3 x 100 ml). Tomou-se a fase aquosa, abaixou-se o pH para 3,0 e extraiu-se com éter etílico. Após secagem do ácido, este foi recristalizado com uma mistura de benzeno:clorofórmio (7:3), de onde obtivemos 4,10 g (0,021 mol) do ácido 114, um sólido marrom.

Rendimento: 53% (após recristalização)

IV (KBr) cm^{-1} : 3300-2900 (\checkmark OH ácido); 1700 (\checkmark C=O ácido)
1680 (C=O cetona); (E-74).

V.4.2 - Síntese do \checkmark -p-tolil-n-butanoato de metila 25^{32b}

A carbonila cetônica do ácido 114 foi reduzida, com amálgama de zinco^{32a}, semelhante à redução sofrida pelo composto 105. Nesta redução partimos de 1,0 g ($5,2 \times 10^{-3}$ mol) do composto 114, e obtivemos 0,55 g ($3,09 \times 10^{-3}$ mol) do composto 114.a, num rendimento de 59%.

Na esterificação, com diazometano, do ácido 114.a tomamos 0,10 g ($5,62 \times 10^{-4}$ mol) deste e obtivemos 0,109 g ($5,68 \times 10^{-4}$ mol) do \checkmark -p-tolil-n-butanoato de metila 25.

Rendimento: 99%

EM - m/e(%): 192(M^+ , 12); 161(9, M-[COCH₃]);
118(100, M[CH₂=C(OH)-OCH₃]);
105(42, M-[CH₂=CH-C(OH)-OCH₃]); (E-75).

V.4.3 - Preparação do éster β -p-toluoil-n-propanoato de metila 115⁴³

Em um balão, 500 ml, adaptado a um dean-stark contendo um condensador de refluxo, protegido com um tubo secante com cloreto de cálcio, adicionou-se 3,0 g (0,016 mol) do ácido 114, 200 ml de metanol destilado, 60 ml de ácido clorídrico concentrado e 80 ml de benzeno seco. Refluxou-se em banho de óleo, entre 80-85°C, por 10 horas, com frequente agitação. Após isso deixou-se esfriar e adicionou-se 150 ml de água destilada.

Extraiu-se a mistura com éter etílico (5 x 100 ml). Juntou-se as fases orgânicas e lavou-as com uma solução de bicarbonato de sódio (3x100 ml). Após evaporação do solvente, obtivemos 3,01 g (0,015 mol) do éster 115, um sólido marrom.

Rendimento: 94%

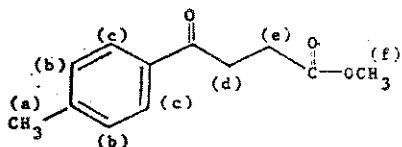
IV (KBr) cm^{-1} : 1740 ($\sqrt{\text{C=O}}$ éster); 1680 ($\sqrt{\text{C=O}}$ cetona); (E-76).

rmp (CCl_4) - δ (ppm):

7,8 (d, 2H, $\text{H}_{(c)}$); 7,2 (d, 2H, $\text{H}_{(b)}$); 3,60 (s, 3H, $\text{H}_{(f)}$);

3,19 (dd, 2H, $\text{H}_{(d)}$); 2,68 (t, 2H, $\text{H}_{(e)}$); 2,40 (s, 3H, $\text{H}_{(a)}$);

(E-77).



115

V.4.4 - Obtenção do ácido γ -p-tolil- γ^A -pentenóico 116^{42,44}

Adaptou-se em um balão, 100 ml, um adaptador de Claisen, e a este um equalizador de pressão e um condensador de refluxo protegido com um tubo secante contendo cloreto de cálcio. Adicionou-se no balão 0,12 g ($4,93 \times 10^{-3}$ mol) de magnésio em raspas, e juntou-se neste 1,80 ml de THF através do equalizador de pressão. Após isso, adicionou-se ao magnésio uma solução de 1,10 g ($7,75 \times 10^{-3}$ mol) de iodeto de metila em 1,80 ml de THF. Este foi adicionado gota-gota, a uma velocidade tal que o permitisse reagir com o magnésio a fim de deixar um refluxo suave constante do solvente. Não adicionou-se mais que 10% da solução de iodeto de metila, até que houvesse estabelecido a reação de Grignard. Neste ponto o balão foi colocado acima do nível da água do banho-maria, a qual já havia sido aquecida inicialmente. Adicionou-se o resto da solução a uma velocidade que permitiu um refluxo suave.

Terminada a adição do iodeto de metila, aplicamos um aquecimento para manter uma velocidade de refluxo vigorosa por cerca de 15 minutos. Após esse refluxo adicionou-se, pelo equalizador de pressão, uma mistura de 1 g ($4,85 \times 10^{-3}$ mol) do éster 115 em 1,80 ml de THF. Este foi adicionado gota-gota para um refluxo suave. Após 12 horas de refluxo, o magnésio foi decomposto com gelo e uma solução de cloreto de amônio, e o éster separado. Este foi extraído com uma solução de carbonato de sódio 20% (3x80 ml). Tomou-se a fase aquosa, abaixou-se o pH para 3,0, extraiu-se com éter etílico e secou-se a fase orgânica. Recristalizou-se o ácido com uma mistura de benzeno:clorofórmio (7:3), de onde obtivemos 0,60 g ($3,16 \times 10^{-3}$ mol) do ácido 116, um sólido amarelo. Rendimento: 65%

V.4.5 - Preparação do ácido γ -metil-p-tolil-n-butanóico 117⁴²
 (Hidrogenação catalítica do γ -p-tolil- γ^A -pentenóico 116)

Colocou-se 0,60 g ($3,16 \times 10^{-3}$ mol) do ácido 116 no tubo do hidrogenador, juntamente com óxido de platina e etanol. Após isso levou-se o tubo ao hidrogenador a uma pressão de 50kgf a 25°C. Após 5 horas, a solução alcoólica contendo o ácido foi misturada com um excesso de uma solução de hidróxido de sódio. O álcool foi removido no evaporador rotativo, solução resultante foi acidificada e o ácido extraído com éter. Após secagem do ácido, obtivemos 0,58 g ($3,02 \times 10^{-3}$ mol) do ácido 117, um sólido amarelo.
 Rendimento: 96%

IV (KBr) cm^{-1} : 3330-2900 ($\sqrt{\text{OH}}$ ácido); 1710 ($\sqrt{\text{C=O}}$ ácido); (E-78)

V.4.6 - Obtenção do éster β -metil-p-tolil-n-butanoato de metila 26

Este foi obtido após esterificação, com diazometano, do ácido 117. Partimos de 0,50 g ($2,60 \times 10^{-3}$ mol) deste ácido, e obtivemos 0,53 g ($2,57 \times 10^{-3}$ mol) do éster 26.

Rendimento: 98%

EM - m/e(%): 206(M^+ , 19); 132(80, M-[$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{OCH}_3$]);
 119(100, M-[$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})-\text{OCH}_3$]); 175(12, M-[COCH_3]);
 (E-79).

V.4.7 - Obtenção do ácido γ -p-toluoil-n-butanóico 119⁴²

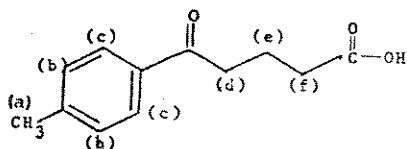
Semelhante à obtenção do composto 114. Partimos de 4,0 g (0,035 mol) de anidrido glutárico 118 e 5,0 ml (0,047 mol) de tolueno. Obtivemos 3,70 g (0,018 mol) do ácido 119, um sólido marrom.

Rendimento: 51% (após recristalização com benzeno:clorofórmio (7:3)).

IV (KBr) cm^{-1} : 3300-2500 (ν_{OH} ácido); 1700 ($\nu_{\text{C=O}}$ ácido);
1680 ($\nu_{\text{C=O}}$ cetona); (E-80).

rmp(CDCl₃ - δ (ppm):

7,80(d, 2H, H_(b)); 7,10(d, 2H, H_(c));
3,08(t, 2H, H_(d)); 2,40(s, 3H, H_(a));
2,40-1,80(m, 4H, H_(e)) e H_(f)); (E-81).



119

V.4.8 - Preparação do ácido δ -p-tolil-n-pentanóico 120^{32b}

A carbonila cetônica do ácido 119 foi reduzida, com amálgama de zinco^{32a}, semelhante à redução sofrida pelo composto 105. Partimos de 1,50 g ($7,28 \times 10^{-3}$ mol) do ácido 119 e obtivemos 0,76 g ($3,96 \times 10^{-3}$ mol) do ácido 120, um sólido marrom.

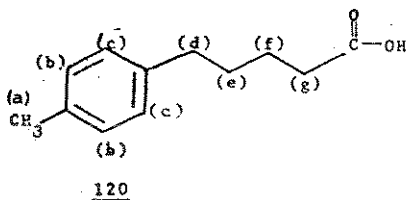
Rendimento: 54%

IV (KBr) cm^{-1} : 3500-2700 (ν_{OH} ácido); 1690 ($\nu_{\text{C=O}}$ ácido); (E-82)

$\tau_{\text{mp}}(\text{CDCl}_3)$ - δ (ppm):

7,10 (s, 4H, $\text{H}_{(b)}$ e $\text{H}_{(c)}$); 2,60 (2H, $\text{H}_{(g)}$);

2,30 (5H, $\text{H}_{(a)}$ e $\text{H}_{(d)}$); 1,70 (m, 4H, $\text{H}_{(e)}$ e $\text{H}_{(f)}$); (E-83).



V.4.9 - Obtenção do éster δ -p-tolil-n-pentanoato de metila 27

Este foi obtido após uma esterificação, com diazometano, do ácido 120. Partimos de 0,70 g ($3,65 \times 10^{-3}$ mol) e obtivemos 0,74 g ($3,60 \times 10^{-3}$ mol), um sólido marrom.

Rendimento: 99%

EM - m/e(%): 206 (M^+ , 5); 119 (47, $\text{M}-[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})-\text{OCH}_3]$);
105 (100, $\text{M}-[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-\text{OCH}_3]$); (E*-84).

V.5 - Síntese do Padrão Neutro

V.5.1 - Obtenção do cinamato de etila ^{12345b,47}

Em um balão, 1000 ml, 2 bocas, adaptado a um condensador de refluxo e a funil com equalizador de pressão colocou-se 100 ml de tolueno seco e 15 g (0,0652 mol) de sódio metálico, cortado em pequenos pedaços. O balão foi colocado em banho de óleo e aquecido até a fusão do sódio. Neste ponto, a agitação foi iniciada e o sódio foi quebrado em várias partículas pequenas. Removeu-se o banho de óleo, mas a agitação foi continuada até que o sódio se solidificasse em finas partículas. Extraiu-se o tolueno do sódio e adicionou-se 115 ml (1,18 mol) de acetato de etila seco, ao sódio, contendo 2,0 ml de álcool etílico seco. O balão foi rapidamente resfriado para 0°C e 26,5 g (0,25 mol) de benzaldeído, previamente tratado, foi adicionado, vagarosamente (1:30 a 2:00 horas), pelo equalizador de pressão, enquanto a mistura era agitada. Durante essa adição, a temperatura foi mantida entre 0 e 5°C.

Quando todo o sódio desapareceu, 24 ml de ácido acético glacial foi adicionado e a mistura foi cuidadosamente diluída com água. Separamos a fase orgânica e a fase aquosa foi extraída com acetato de etila. Combinamos as frações orgânicas, a qual foi lavada com 75 ml de ácido clorídrico concentrado. Após secagem e evaporação do solvente, o produto foi destilado, sob pressão reduzida, na temperatura de 130°C. Obtivemos 35,30 g (0,201 mol) de cinamato de etila, um óleo amarelo.

Rendimento: 80%.

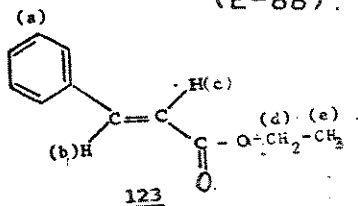
IV (filme) cm^{-1} : 1715 ($\nu_{\text{C=O}}$); (E-85)

$\tau_{\text{mp}}(\text{CCl}_4) - \delta$ (ppm):

7,80-7,50(d, 1H, $\text{H}_{(b)}$); 7,48,7,20(5H, $\text{H}_{(a)}$);

6,57-6,20(d, 1H, $\text{H}_{(c)}$); 4,20(q, 2H, $\text{H}_{(d)}$); 1,22(t, 3H, $\text{H}_{(e)}$);

(E-86).



V.5.2 - Obtenção do 3-fenil-1-propanol ¹²⁴46,47

Em um balão, 1000 ml, 2 bocas, adaptado com condensador de refluxo e a funil com equalizador de pressão, colocou-se 78 ml de tolueno seco e 27,06 g (1,177 mol) de sódio metálico, cortado em pequenos pedaços. O balão foi aquecido até a fusão do sódio. Iniciamos a agitação e quando o sódio ficou finamente dividido, removemos o banho de óleo. Quando a mistura atingiu 60°C , adicionamos 34,55 g (0,196 mol) de cinamato de etila 123 em 59 ml de álcool amílico. Adicionamos mais 200 ml de álcool amílico, rapidamente. Cessada a reação, aquecemos a mistura até completa dissolução do sódio, depois destilamos desta o tolueno e o álcool amílico.

Extraímos a mistura com éter etílico. O extrato etéreo foi lavado com água e carbonato de sódio. Após secagem e evaporação do solvente, o óleo restante foi destilado, sob pressão reduzida,

na temperatura de 125°C. Obtivemos 16,22 g (0,119 mol) do composto 124, um líquido incolor.

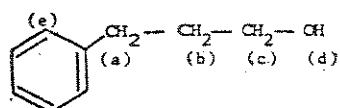
Rendimento: 61%

IV (filme) cm^{-1} : 3500-3300 (ν_{OH}); (E-87)

$\tau_{\text{mp}}(\text{CCl}_4) - \delta$ (ppm):

7,20(s, 5H, $\text{H}_{(e)}$); 3,60(t, 2H, $\text{H}_{(c)}$); 2,60(t, 2H, $\text{H}_{(a)}$);

2,40(s, 1H, $\text{H}_{(d)}$); 1,90(m, 2H, $\text{H}_{(b)}$); (E-88).



124

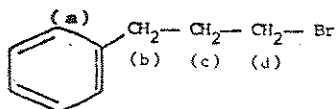
V.5.3 - Obtenção do 3-fenil-1-bromopropano 125^{45a}

Em um balão, 100 ml, adaptado a um condensador de refluxo, adicionamos 20,60 g de ácido bromídrico 48% e 11,27 g de ácido sulfúrico concentrado. A esta mistura, adicionamos 13,62 g (0,100 mol) de 3-fenil-1-propanol 124 e a mistura foi refluxada por 6 horas. Após o resfriamento, a mistura foi diluída com água e a fase orgânica foi lavada uma vez com ácido sulfúrico concentrado, depois com água e finalmente com uma solução de carbonato de sódio. Após secagem e evaporação do solvente, o óleo restante foi destilado, sob pressão reduzida, na temperatura de 120°C. Obtivemos 13,20 g (0,066 mol) do composto 125, um líquido incolor.

Rendimento: 66%

rmp(CCl₄) - δ (ppm):

7,10(s,5H,H_(a)); 3,30(t,2H,H_(d)); 2,80(t,2H,H_(b));
2,20(m,2H,H_(c)); (E-90).



125

V.5.4 - Obtenção do 2-metil-5-fenil-2-pentanol 126^{44,47}

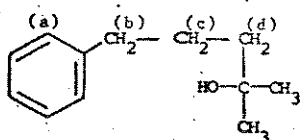
Semelhante à obtenção do composto 116. Partimos de 6,0 g (0,044 mol) de 3-fenil-1-bromopropano e 2,0 g (0,034 mol) de acetona. Após destilação, sob pressão reduzida, na temperatura de 147°C, obtivemos 3,71 g (0,021 mol) do composto 126, um líquido incolor.

Rendimento: 47%

IV (filme) cm⁻¹: 3500-3300 (ν OH); (E-91)

rmp(CCl₄) - δ (ppm):

7,30-6,80(s,5H,H_(a)); 3,0-2,0(1H,H_O); 2,60(t,2H,H_(d));
1,80-1,20(4H,H_(b) e H_(c)); 1,20(s,3H,-CH₃);
1,08(s,3H,-CH₃); (E-92).



126

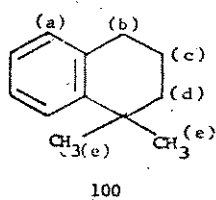
V.5.5 - Síntese da 1,1-dimetiltetralina 100⁴⁷

Num balão, 25 ml, adicionamos 0,10 g ($5,62 \times 10^{-4}$ mol) do composto 126. O balão foi colocado em banho de gelo e ao álcool foi adicionado 0,20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Adicionamos gelo nesta mistura, a qual foi extraída com éter etílico. O extrato etéreo foi lavado, com um solução de carbonato de sódio (10%), e secado. Obtivemos 0,068 g ($4,25 \times 10^{-4}$ mol) do composto 100, um líquido incolor.

Rendimento: 76%

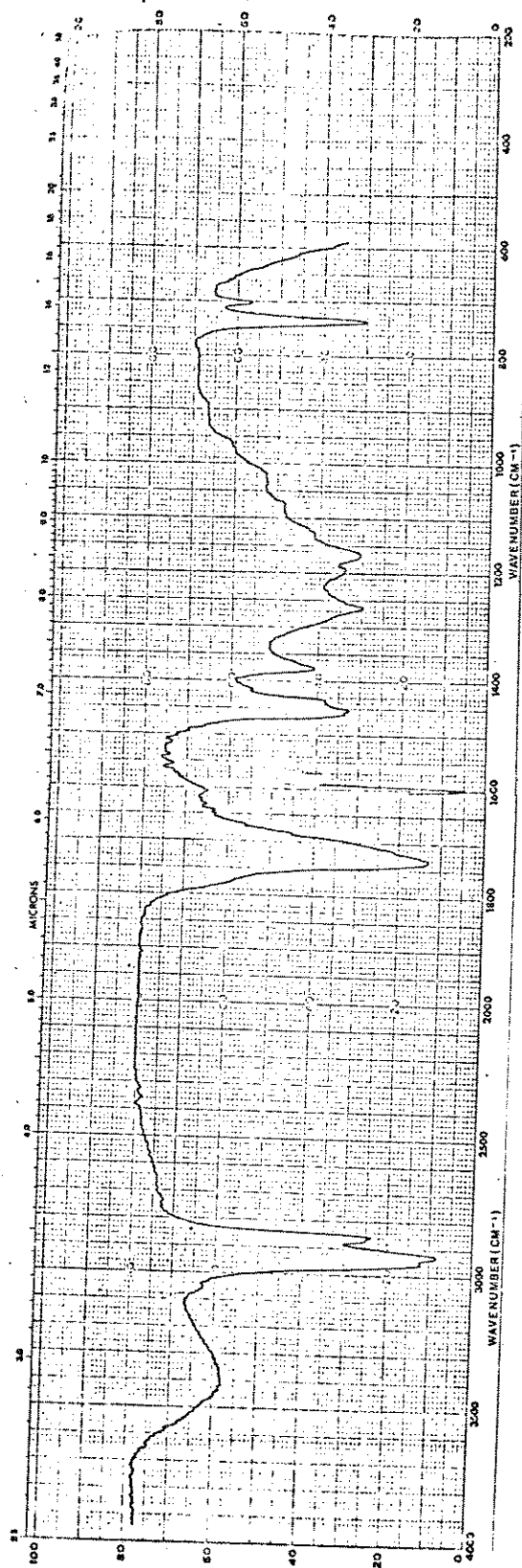
rmp(CCl₄) - δ (ppm):

7,30-6,90(4H, H_(a)); 2,80(t, 2H, H_(b)); 1,80(m, 2H, H_(c));
1,20(s, 6H, H_(e)); 1,30-1,10(2H, H_(d)); (E-94).

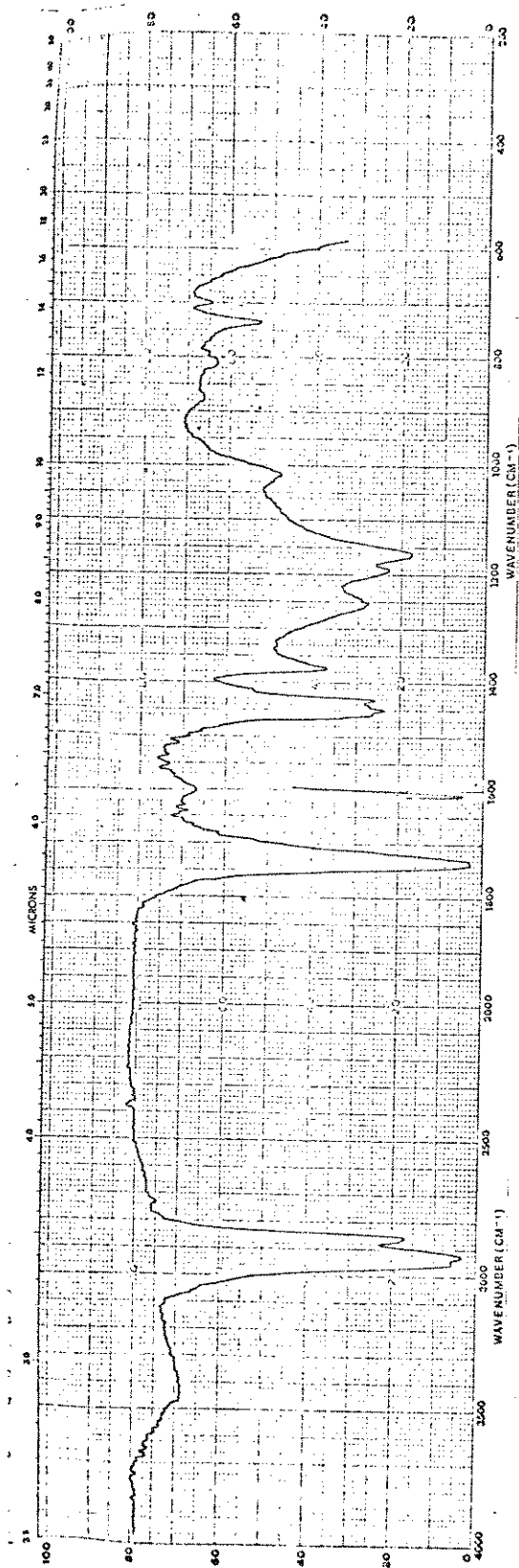


EM - m/e(%): 160(M⁺, 17); 145(100, M-[CH₃]); (E-95).

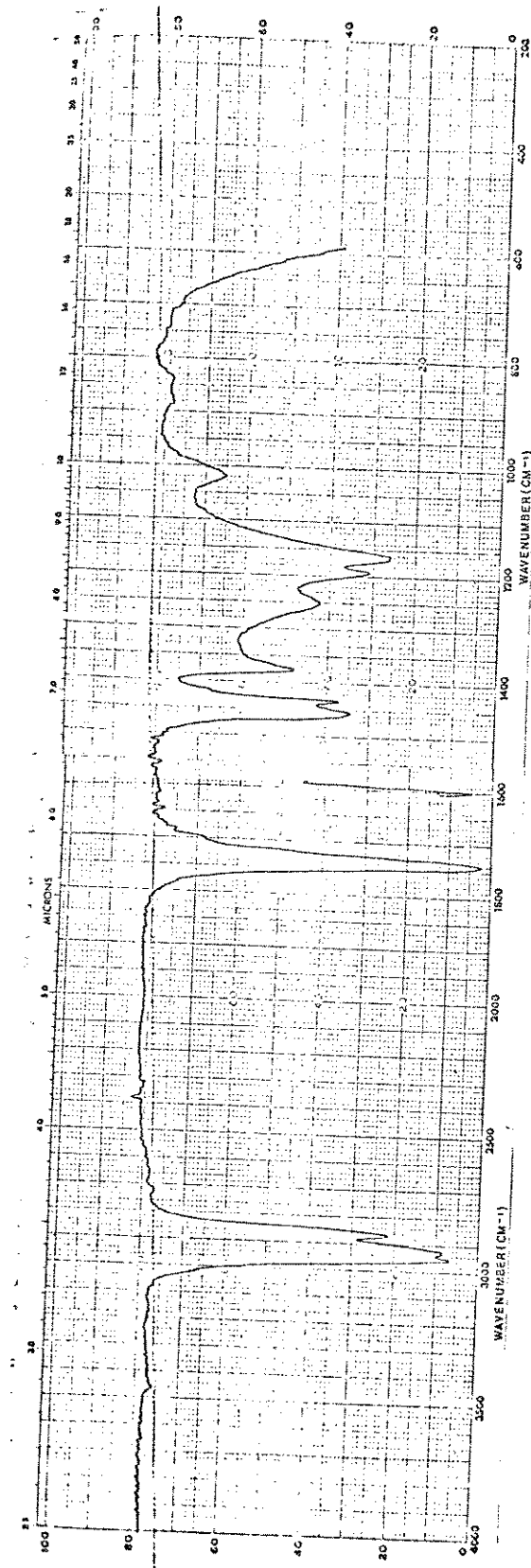
APÊNDICE 1
ESPECTROS



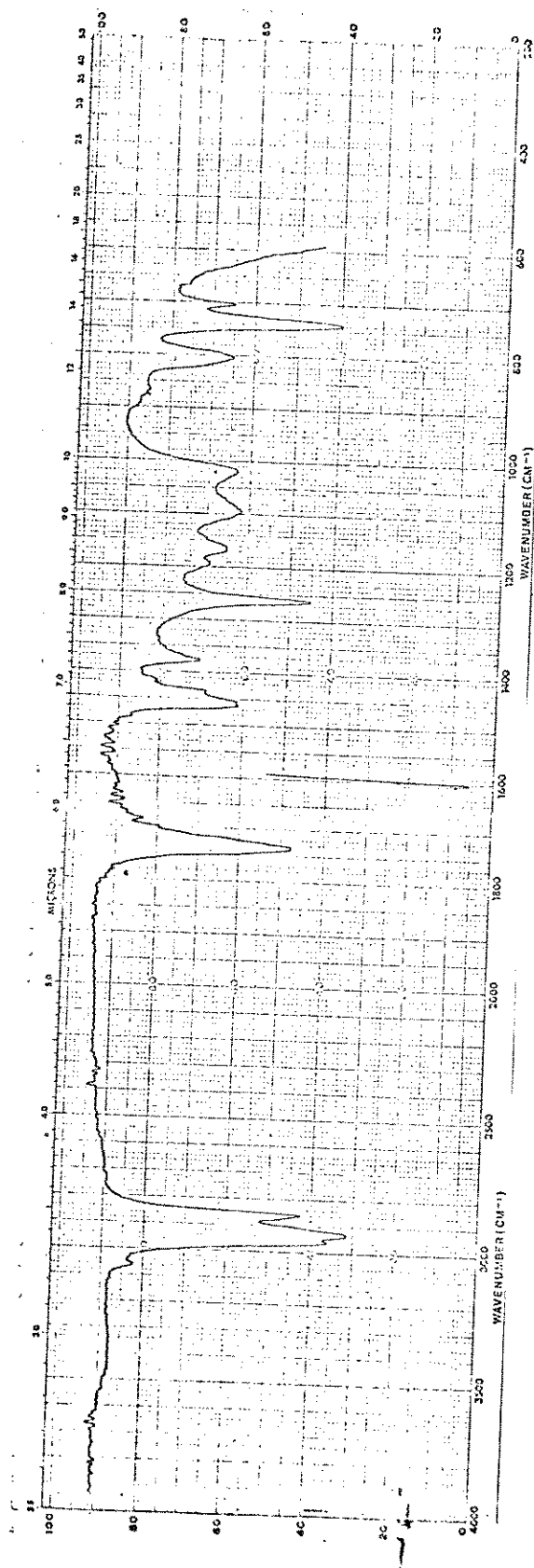
E - 4 - IV (filme) da fração EAFOE(1)



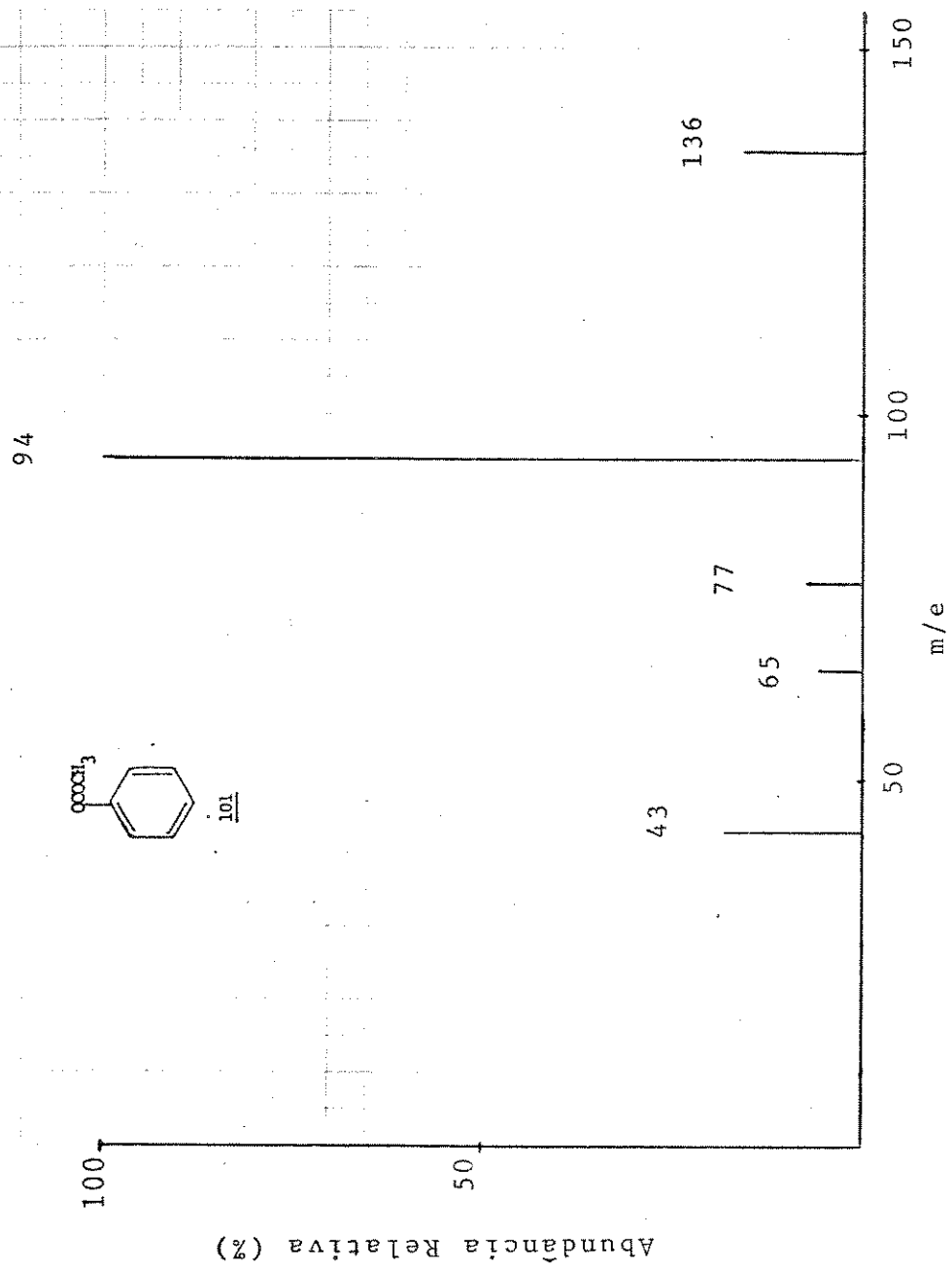
E - 5 - IV (filme) da fração FAFOE (2)

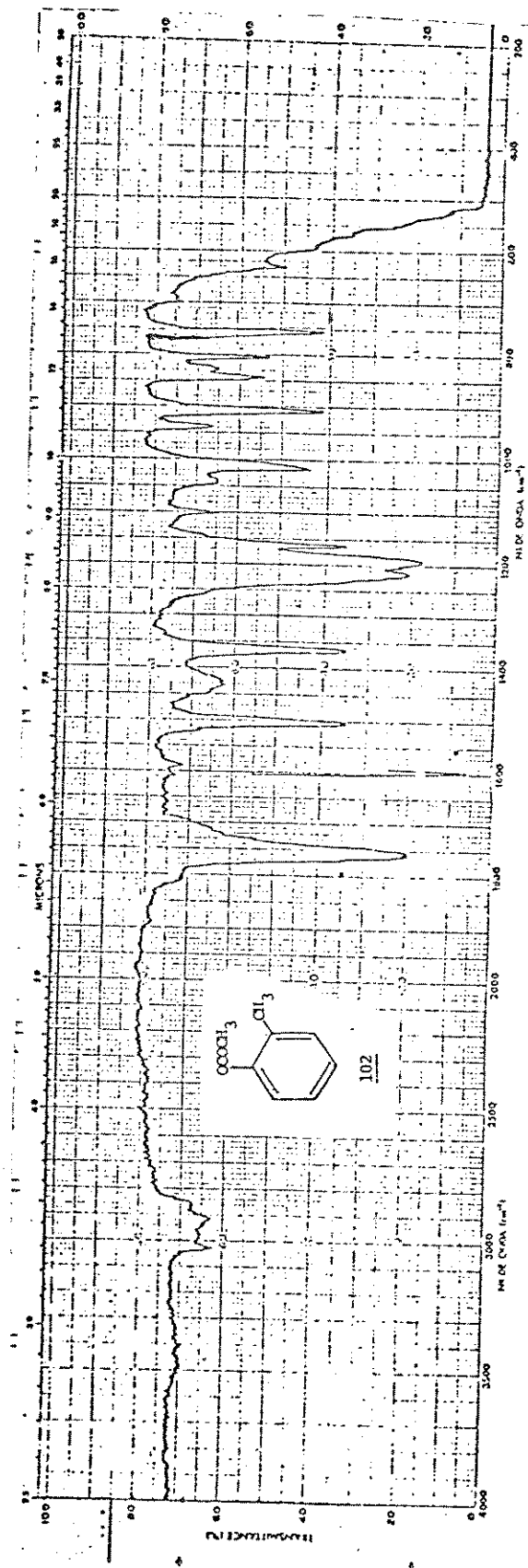


E - 6 - IV (filme) da fração EAFOE (3)

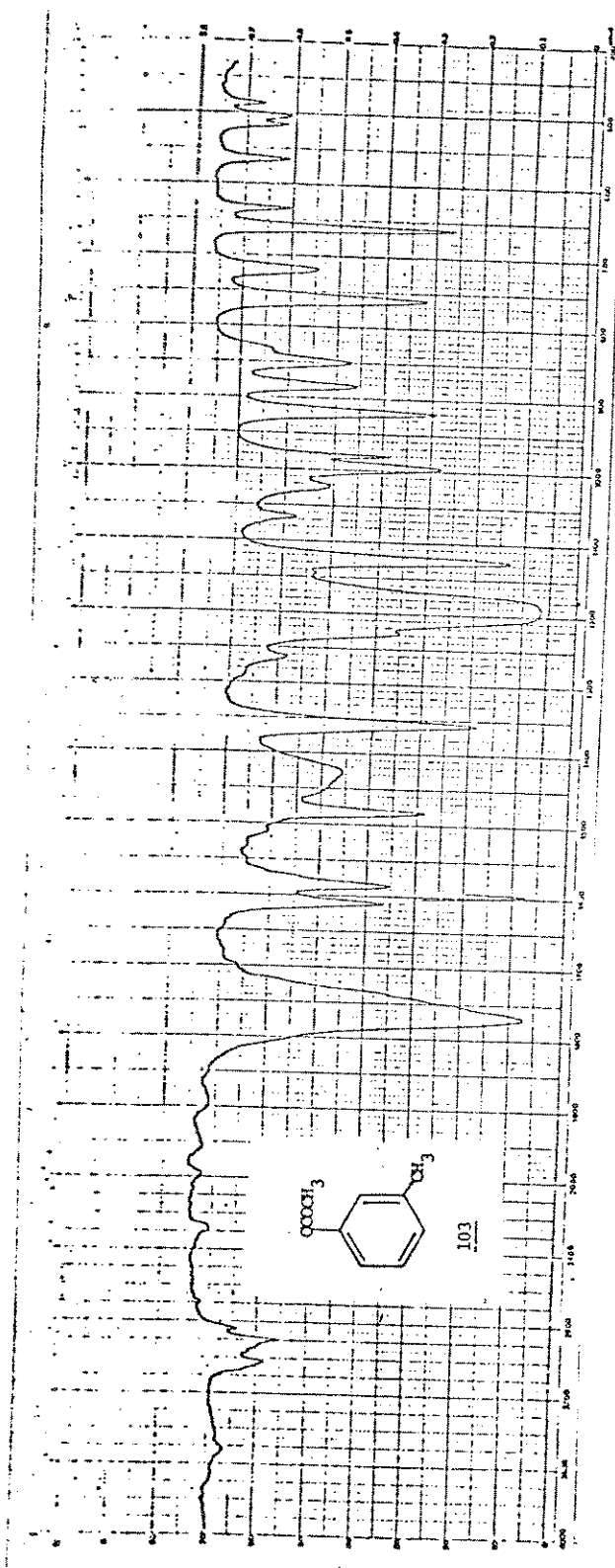
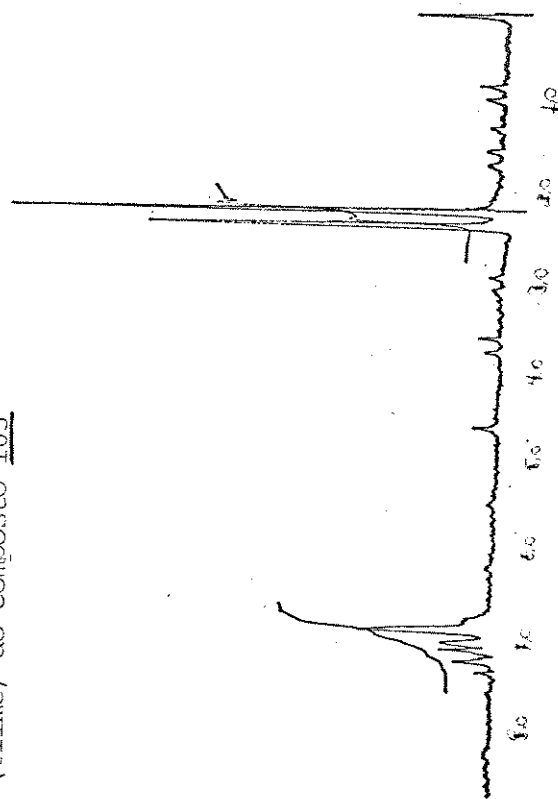


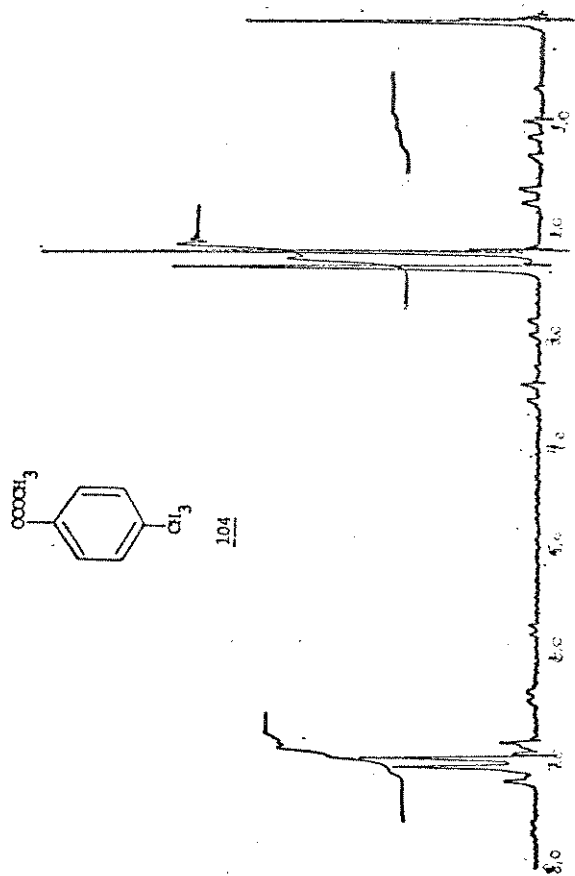
E - 7 - IV (filme) da fração EAF0E(4)

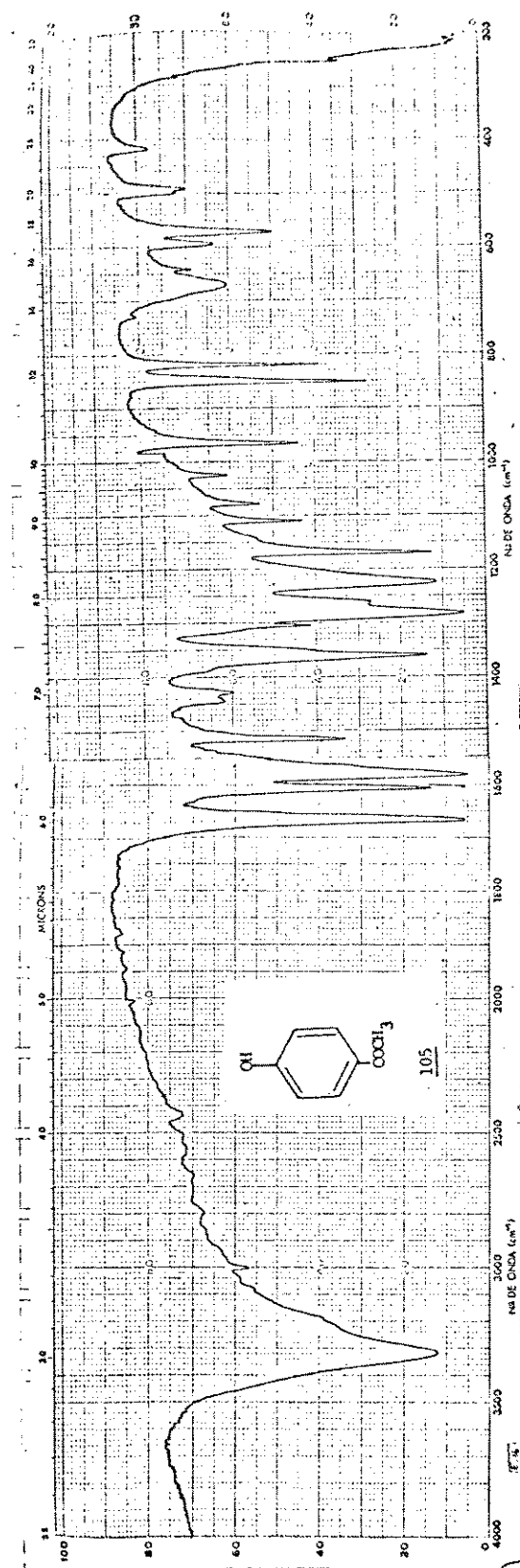
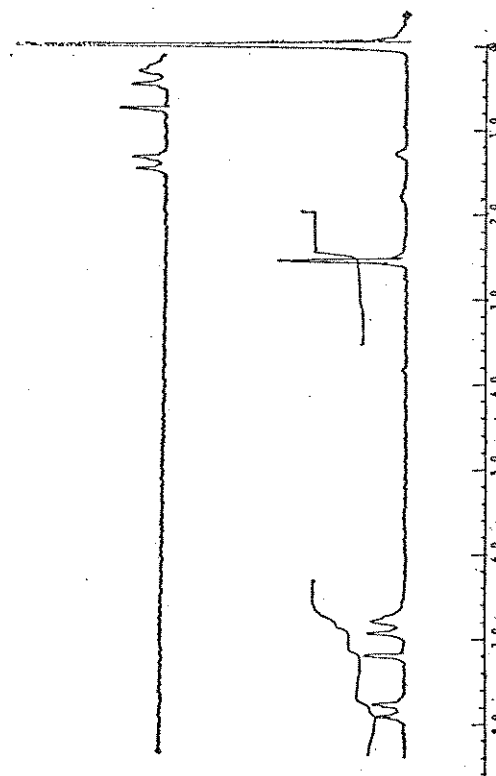
E - 32 - EM (MAT-311A) do composto 101 (representação gráfica)

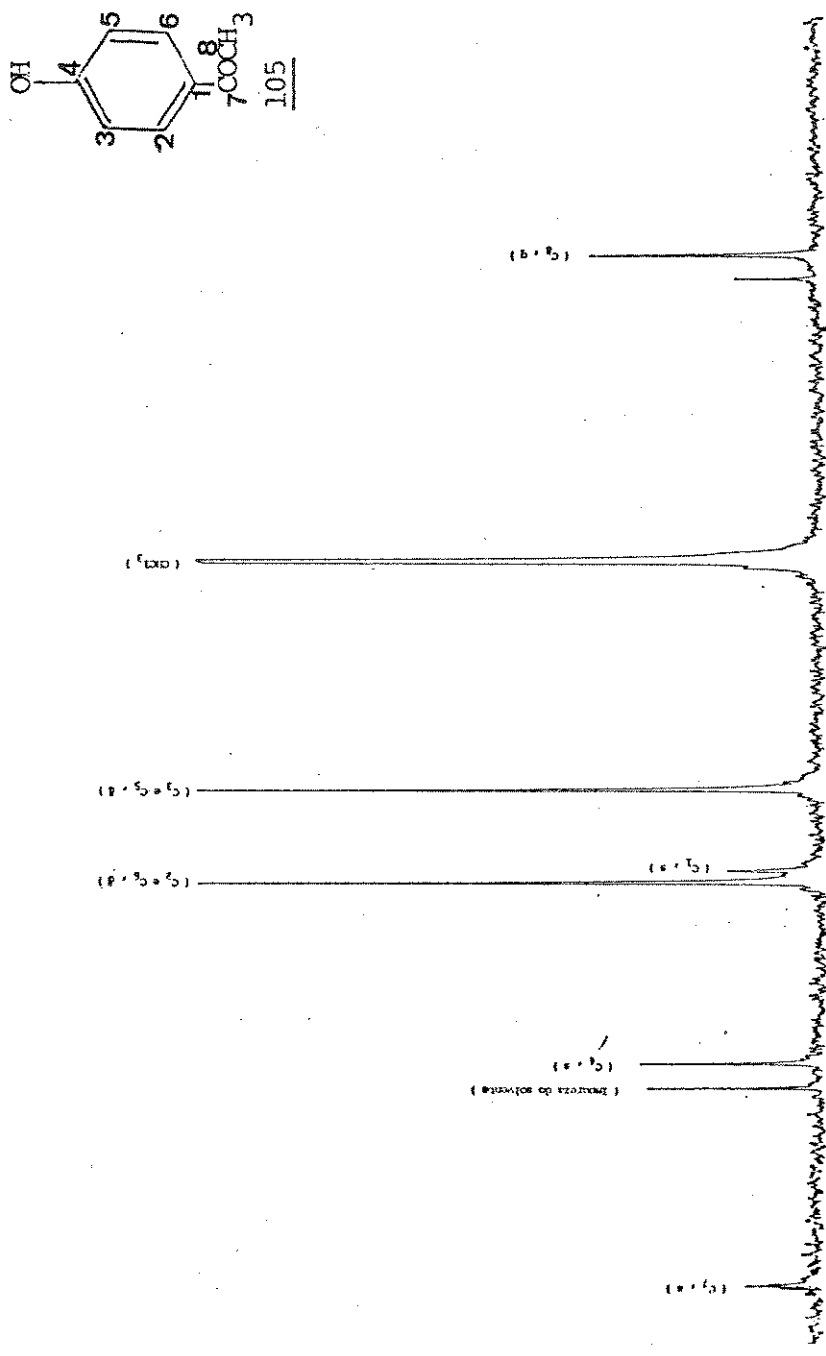


E - 33 - IV (filme) do composto 102

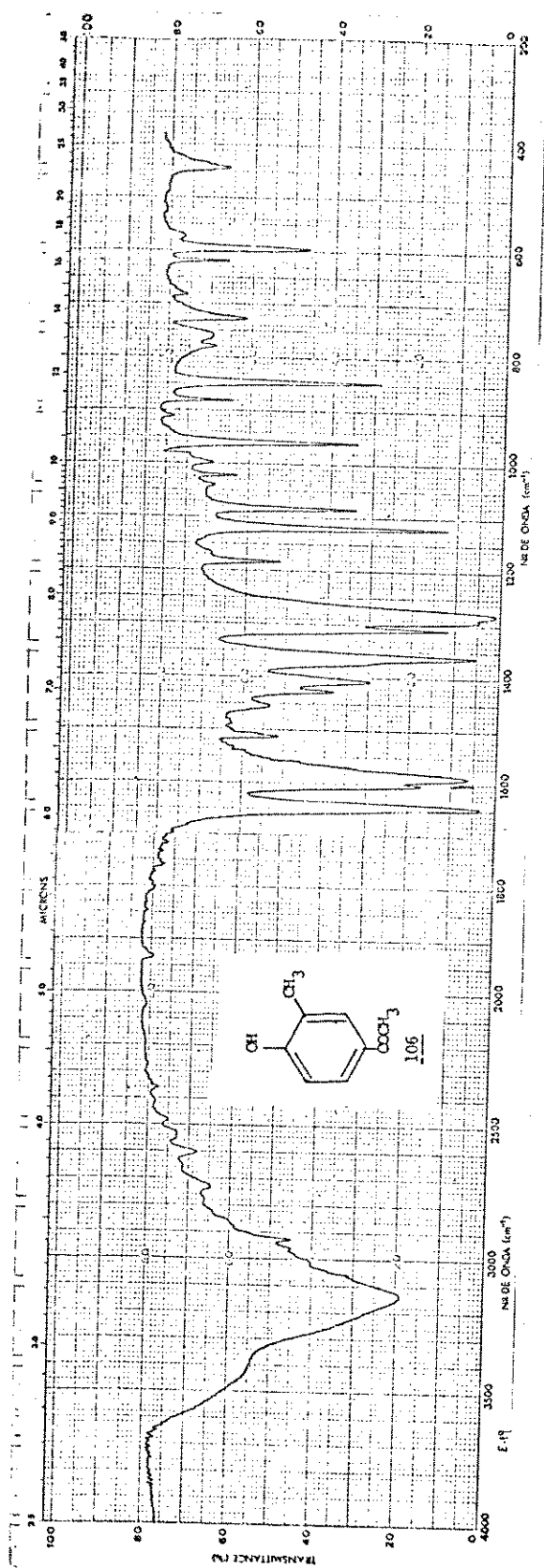
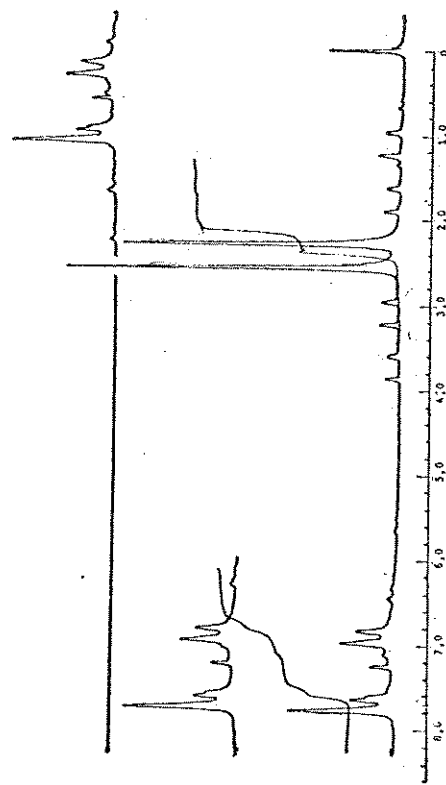
E - 34 - IV (filme) do composto 103E - 35 - rmp (CCl₄, 60MHz) do composto 103

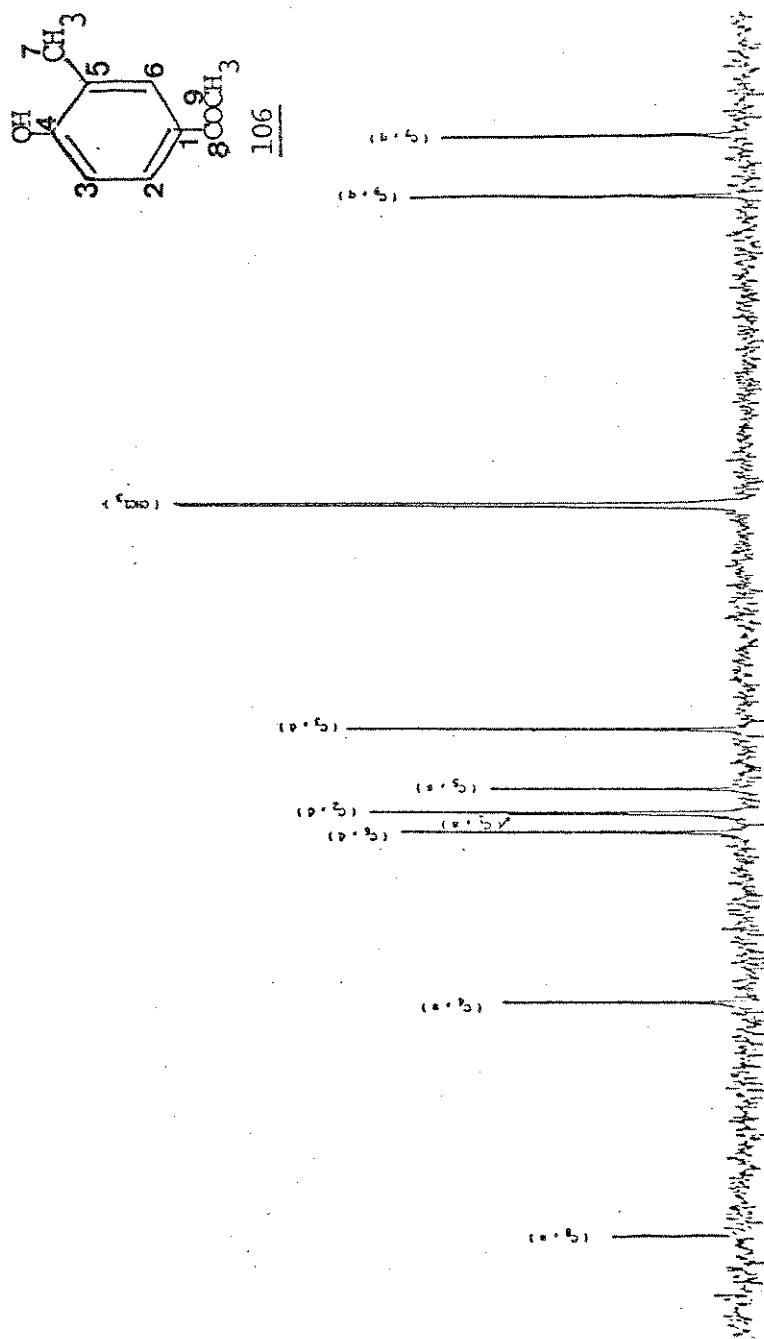
E - 36 - mp (CCl_4 , 60MHz) do composto 104

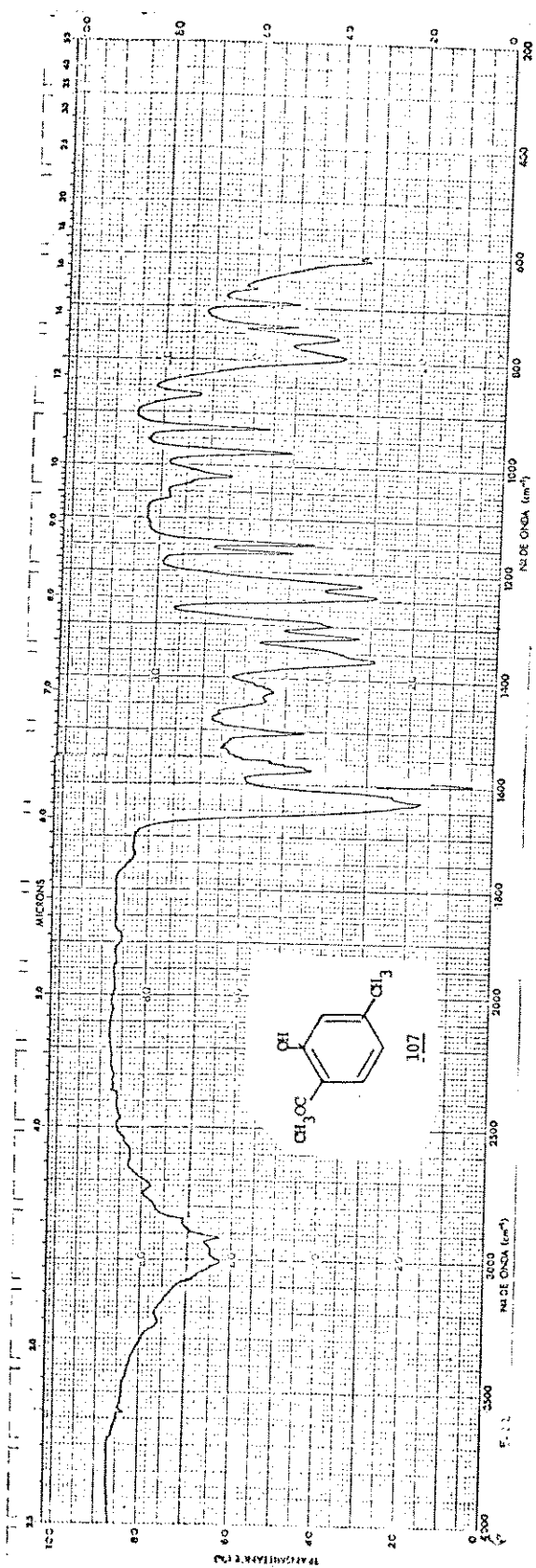
E - 37 - IV (KBr) do composto 105E - 38 - rmp (CDCl₃, 60MHz) do composto 105



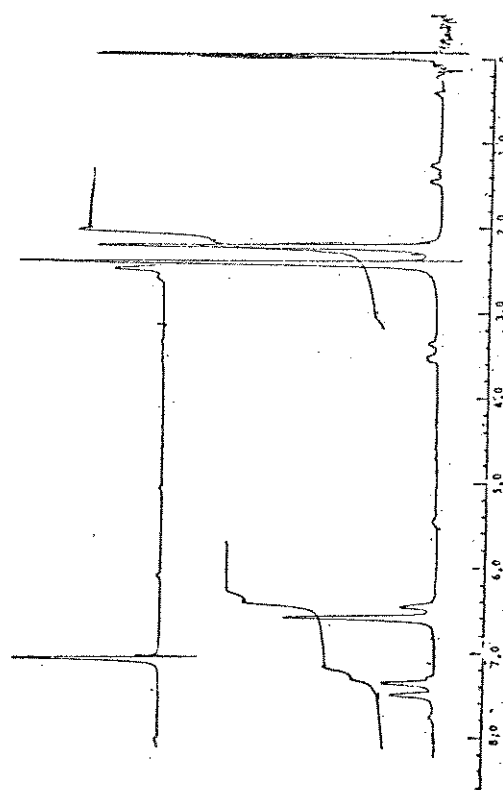
E - 39 - mm-13C (CHCl₃) do composto 105

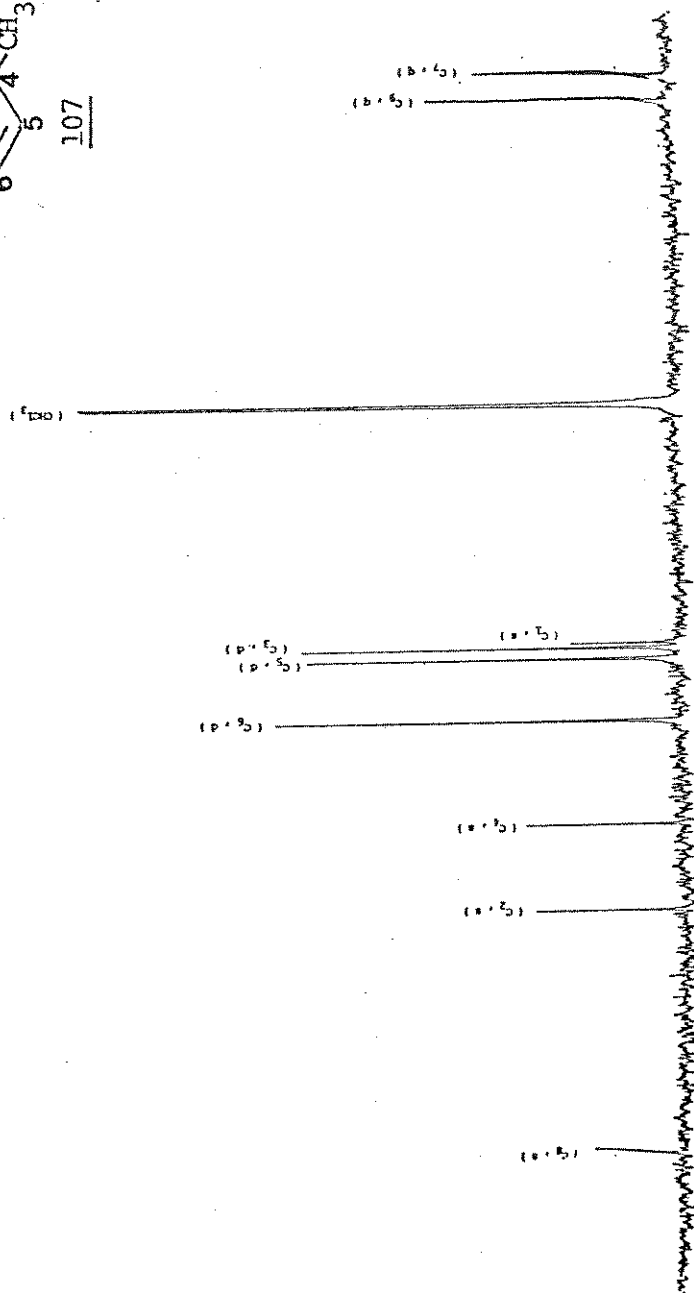
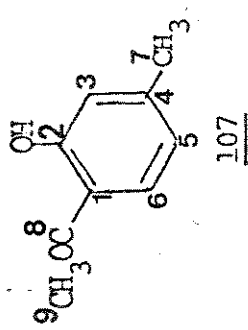
E - 40 - IV (KBr) do composto 106E - 41 - Imp (CDCl₃, 60MHz) do composto 106

E - 42 - $\text{mm-}^{13}\text{C}$ (CHCl_3) do composto 106

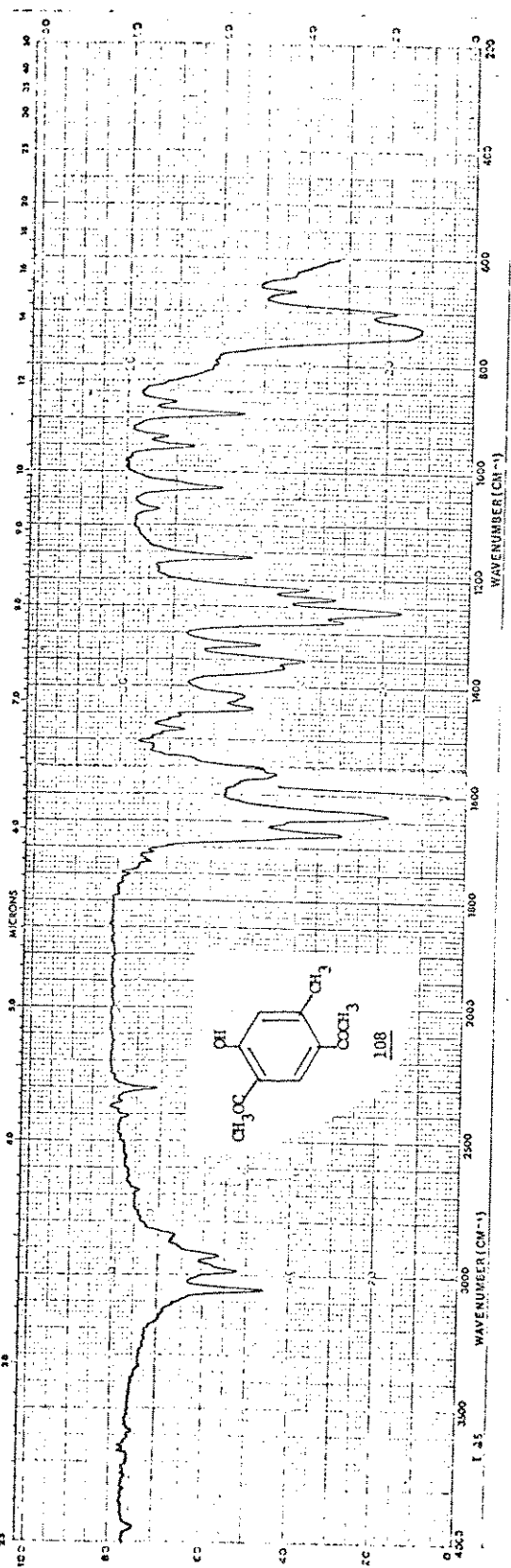


E - 43 - IV (filme) do composto 107

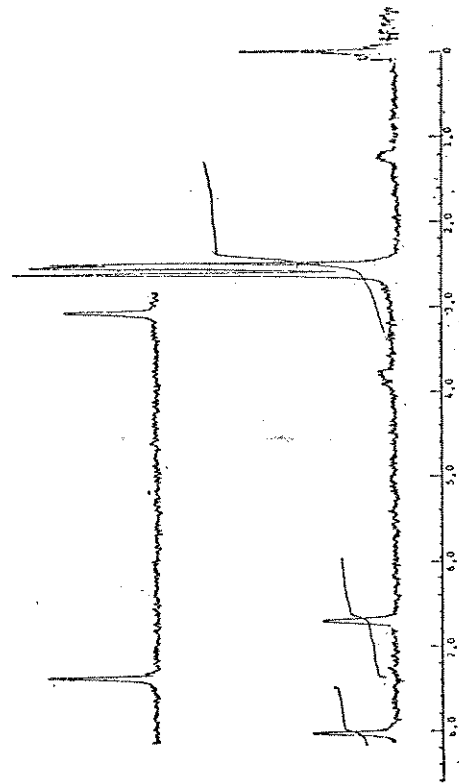
E - 44 - Imp (CCl₄, 50MHz) do composto 107



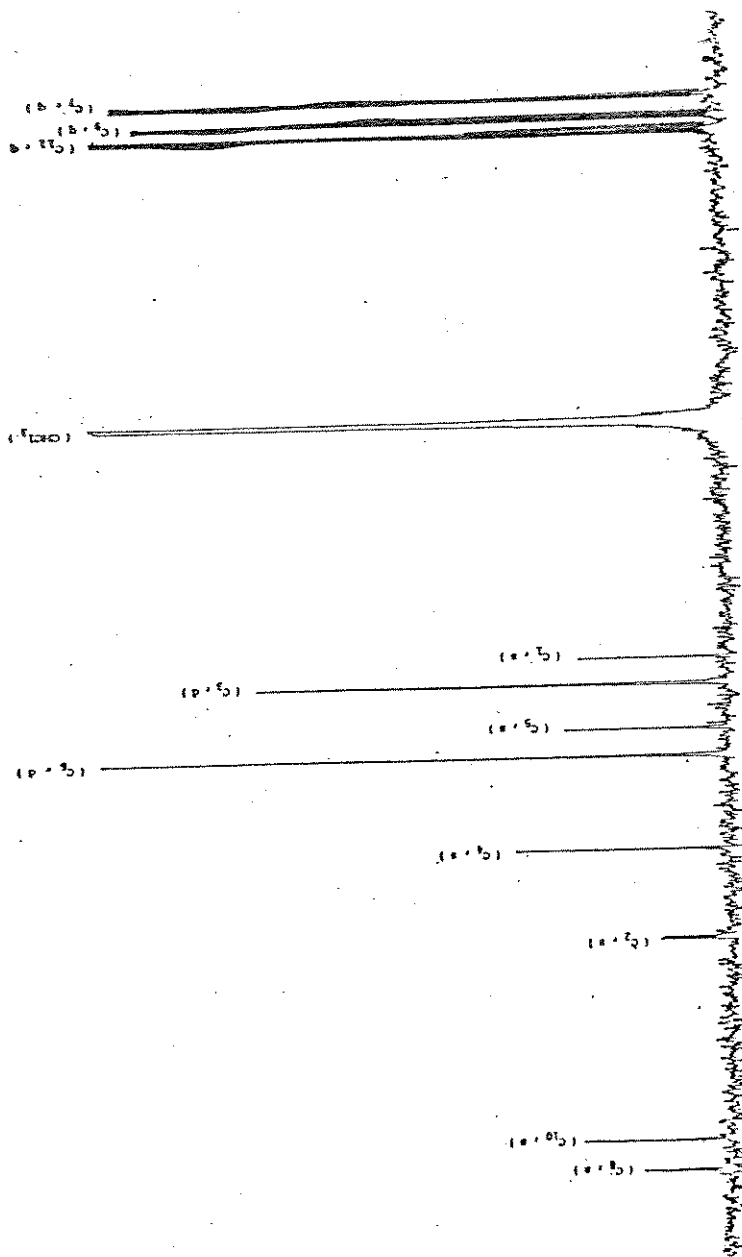
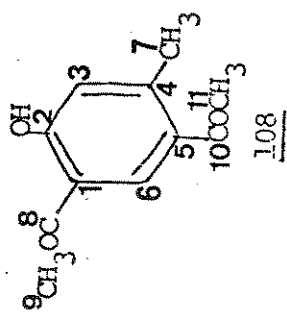
E - 45 - mm-13C (CHCl₃) do composto 107



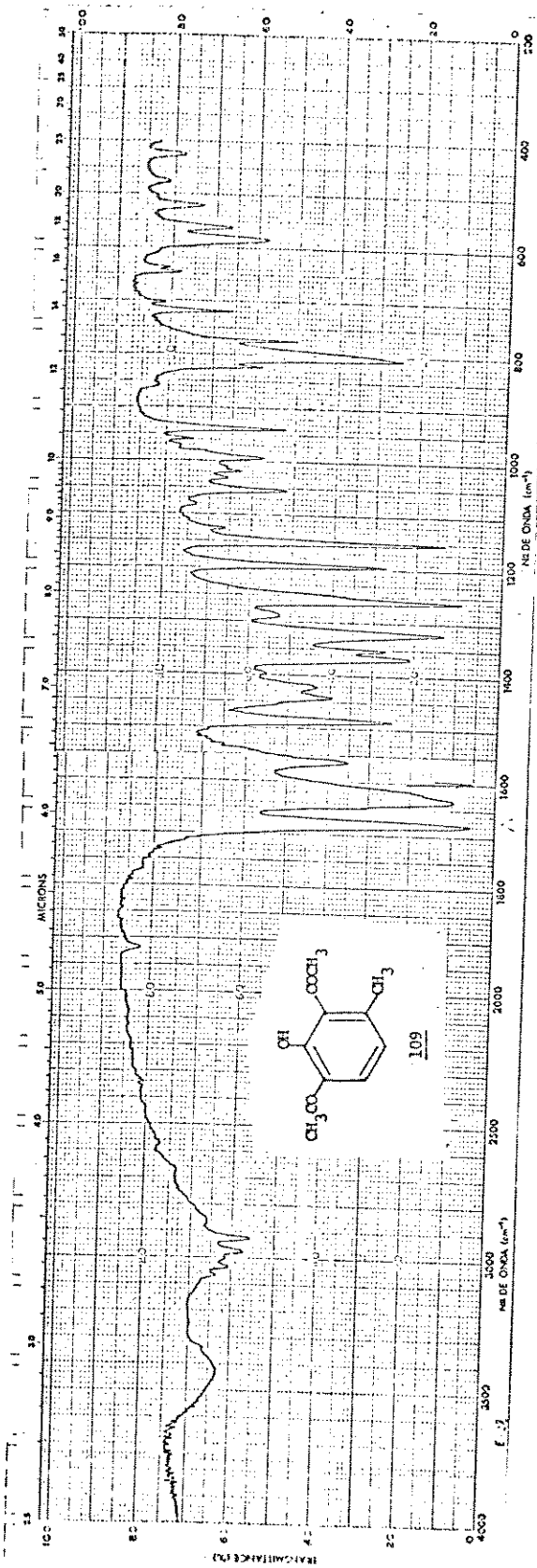
E - 46 - IV (filme) do composto 108



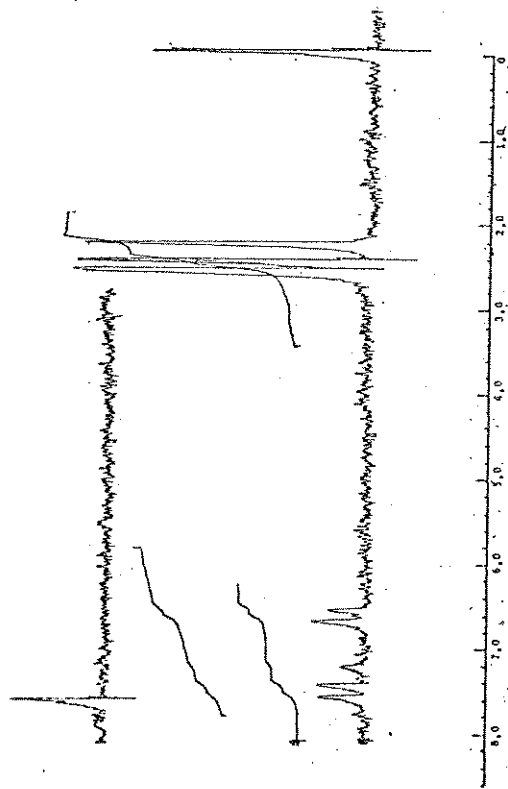
E - 47 - mp (CCl₄, 60MHz) do composto 108



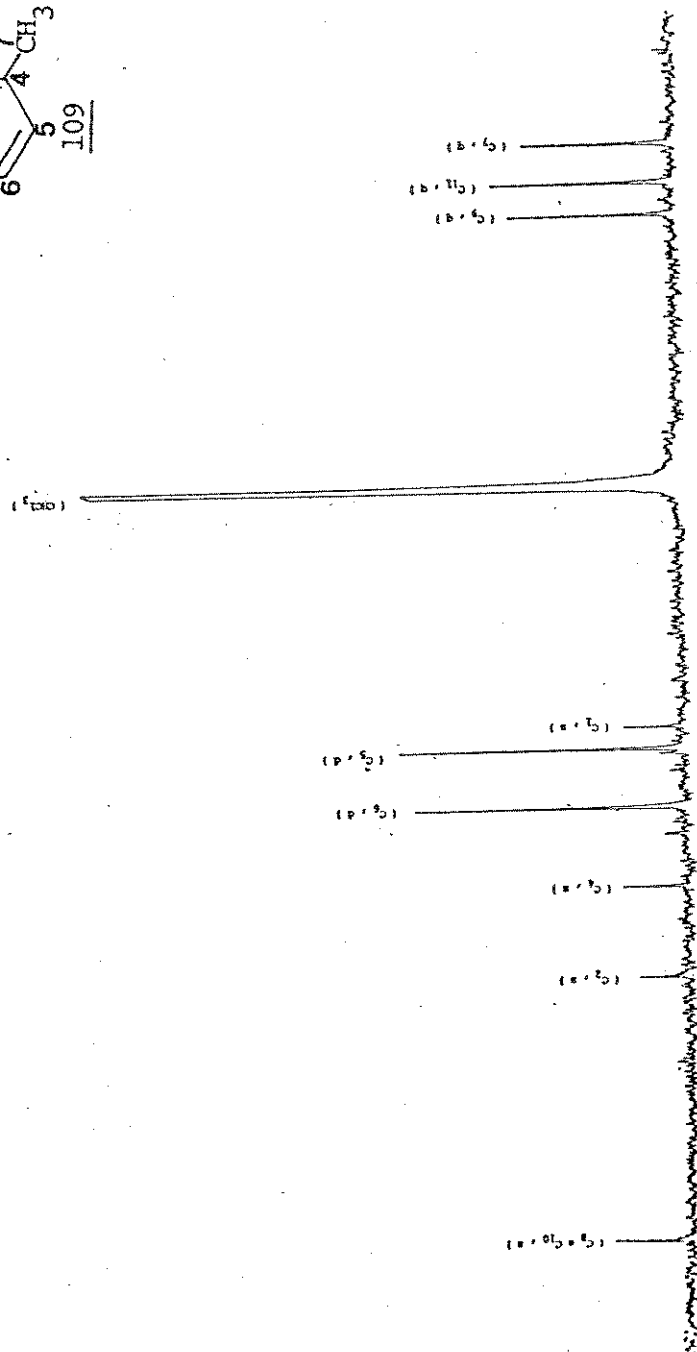
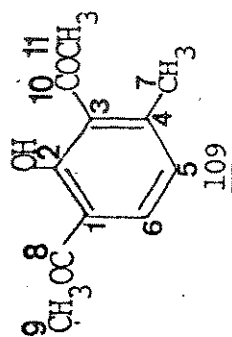
E - 48 - 13C NMR (CHCl₃) do composto 108



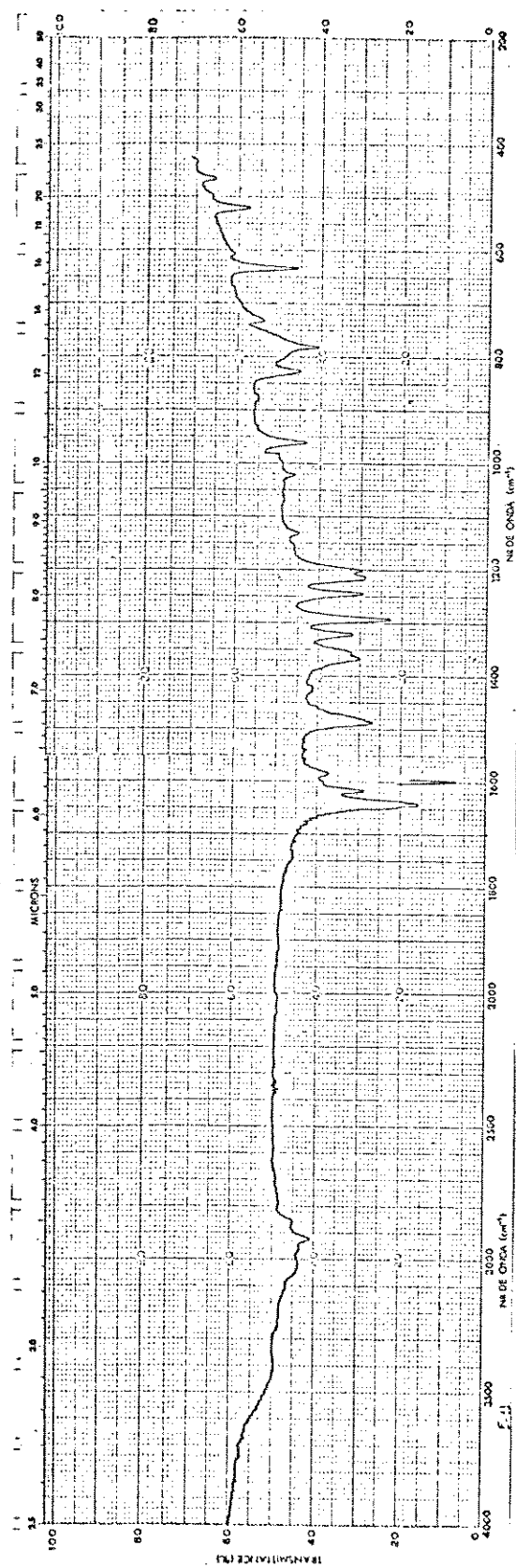
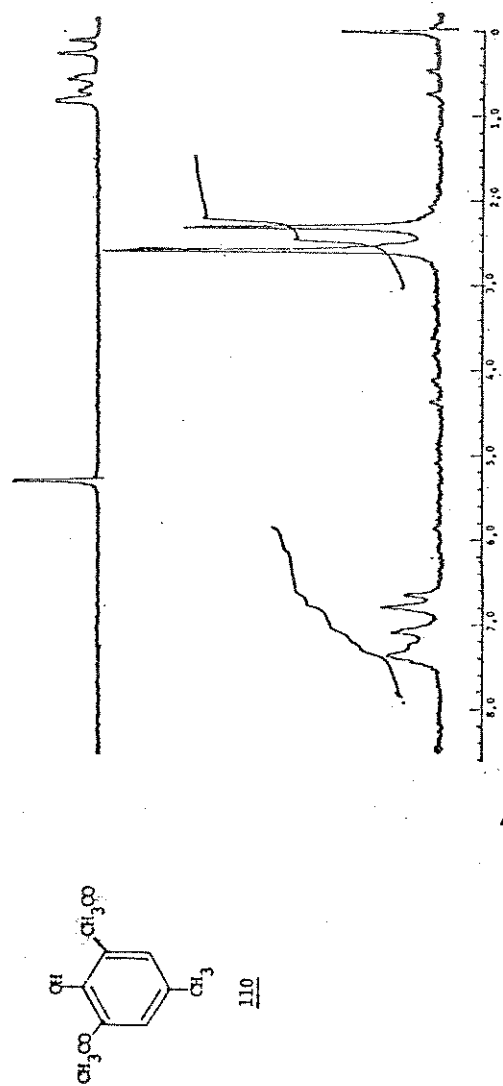
E - 49 - IV (KBr) do composto 109

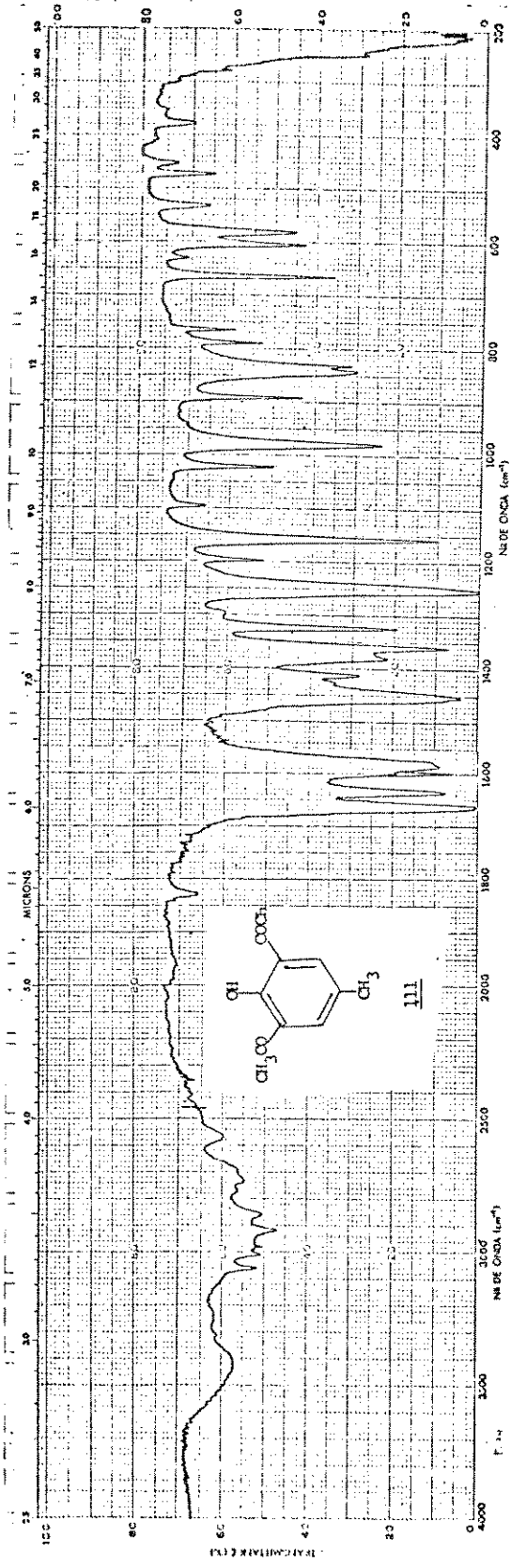


E - 50 - imp (CDCl₃, 60MHz) do composto 109

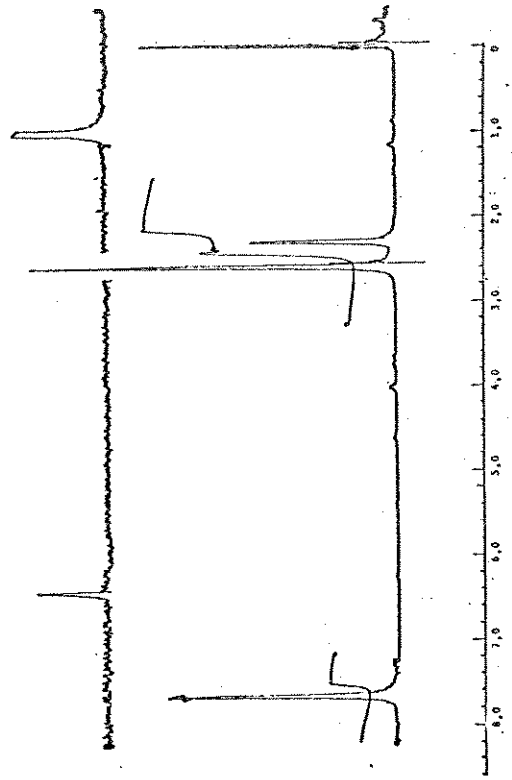


E - 51 - 13C NMR (CHCl₃) do composto 109

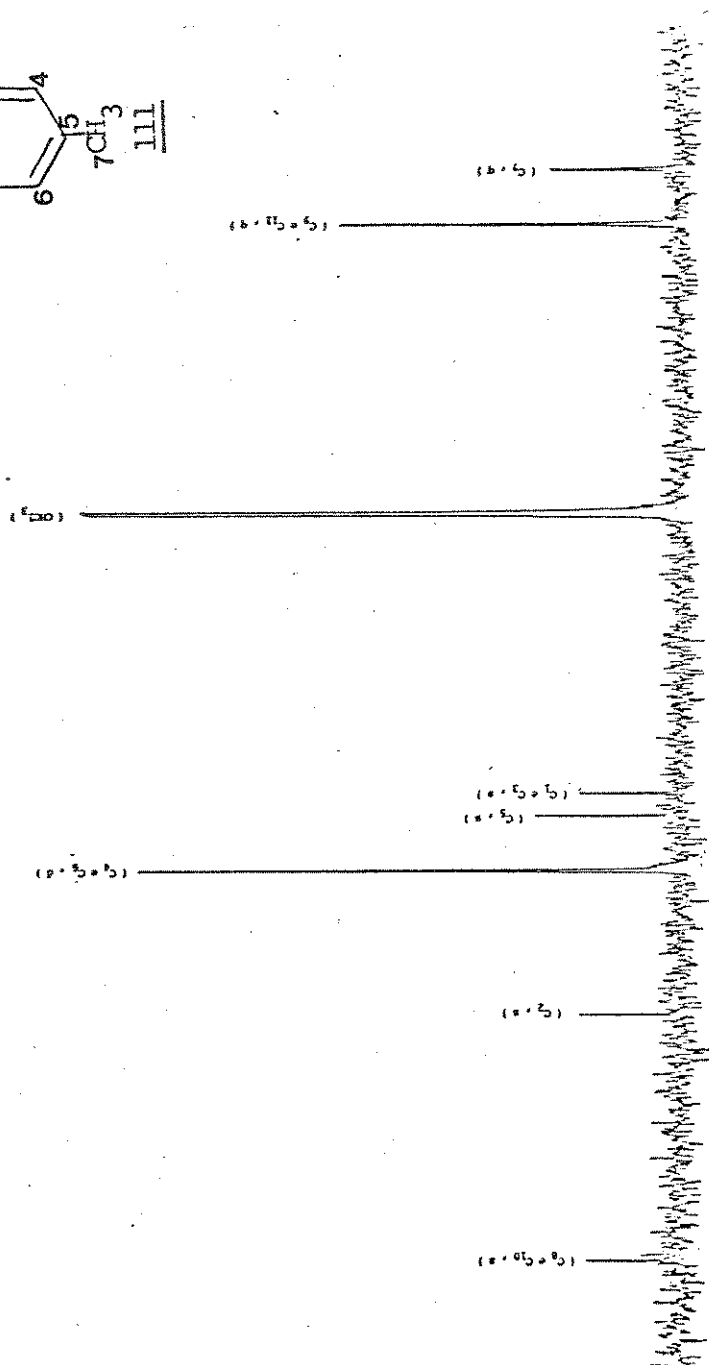
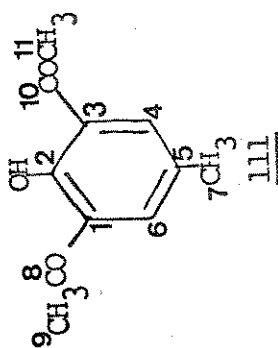
E - 52 - IV (KBr) do composto 110E - 53 - rmp (CCl₄, 60MHz) do composto 110



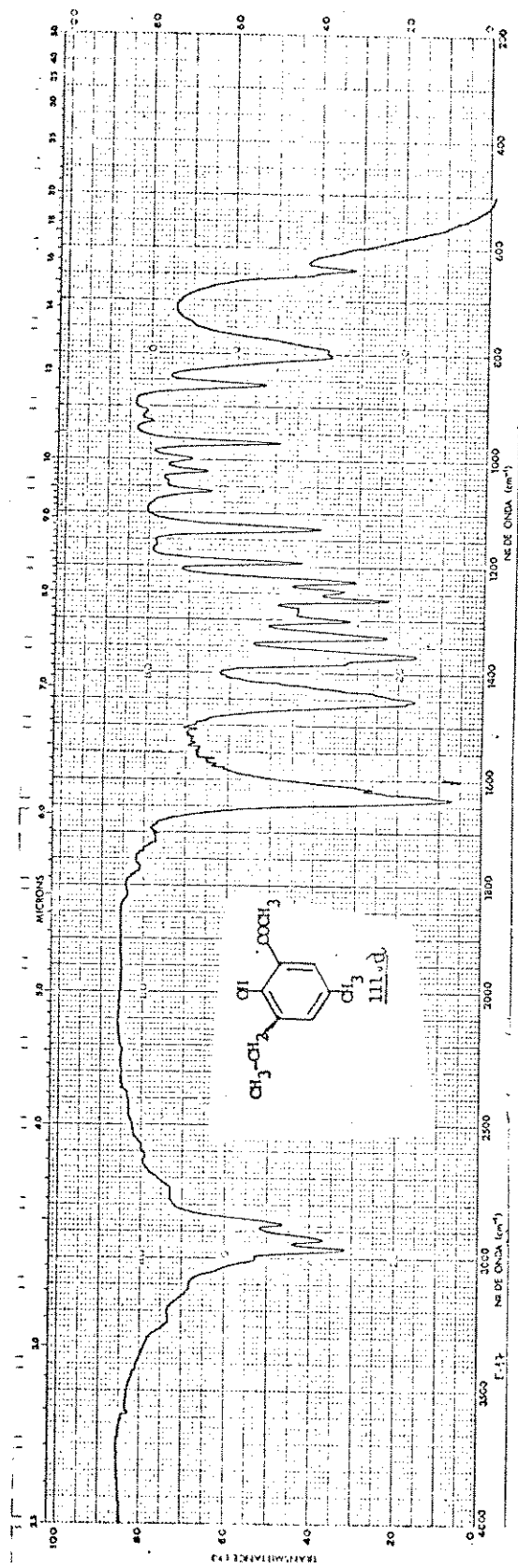
E - 55 - IV (KBr) do composto III



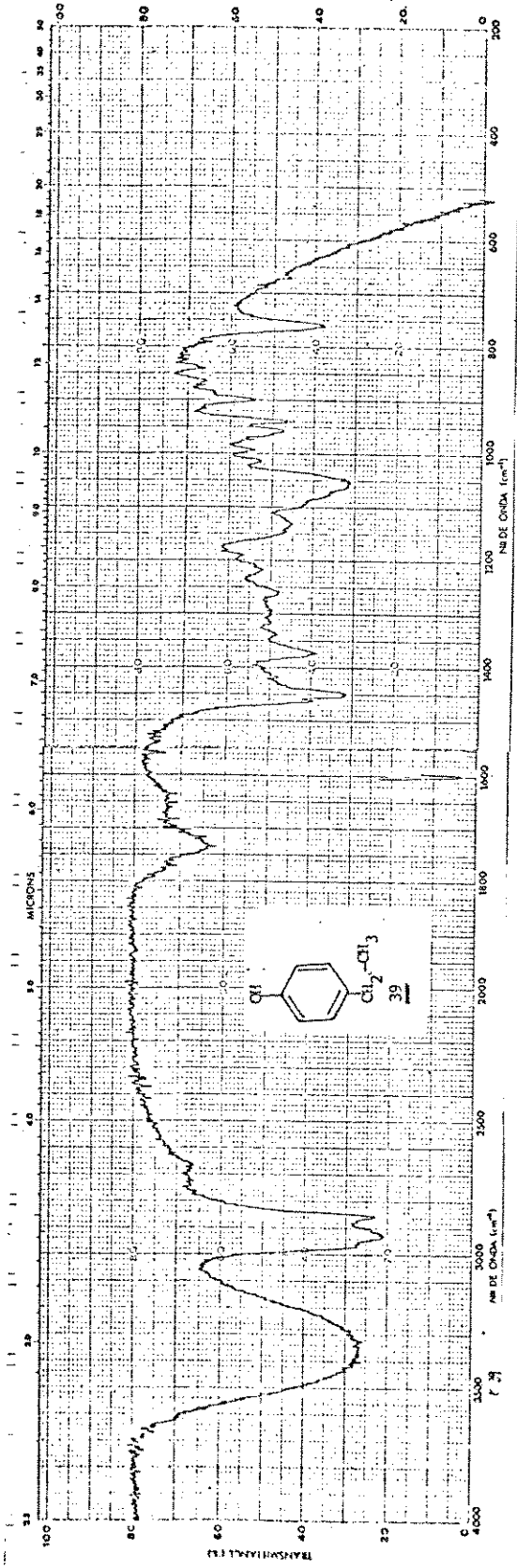
E - 56 - rmp (CCl₄, 60Mhz) do composto III



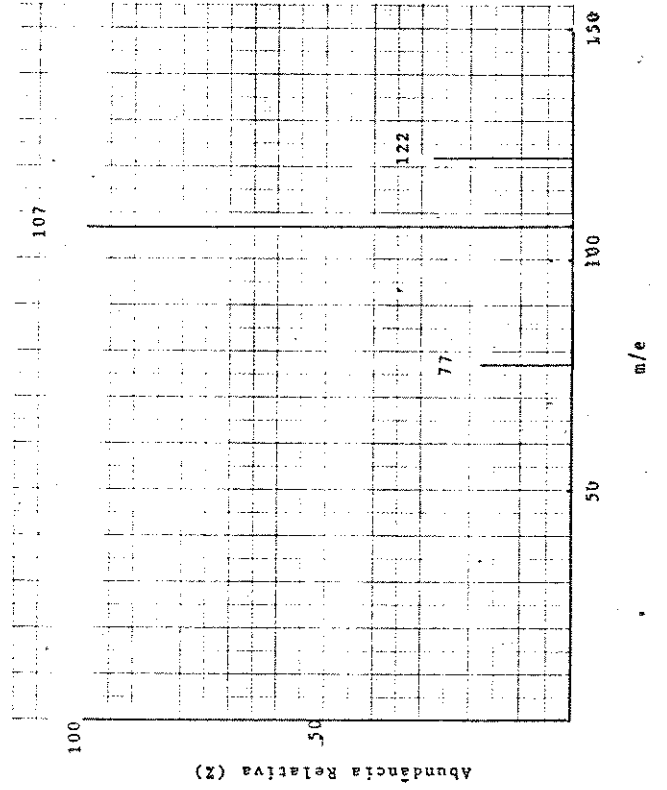
E - 57 - ^{13}C NMR (CDCl_3) do composto III



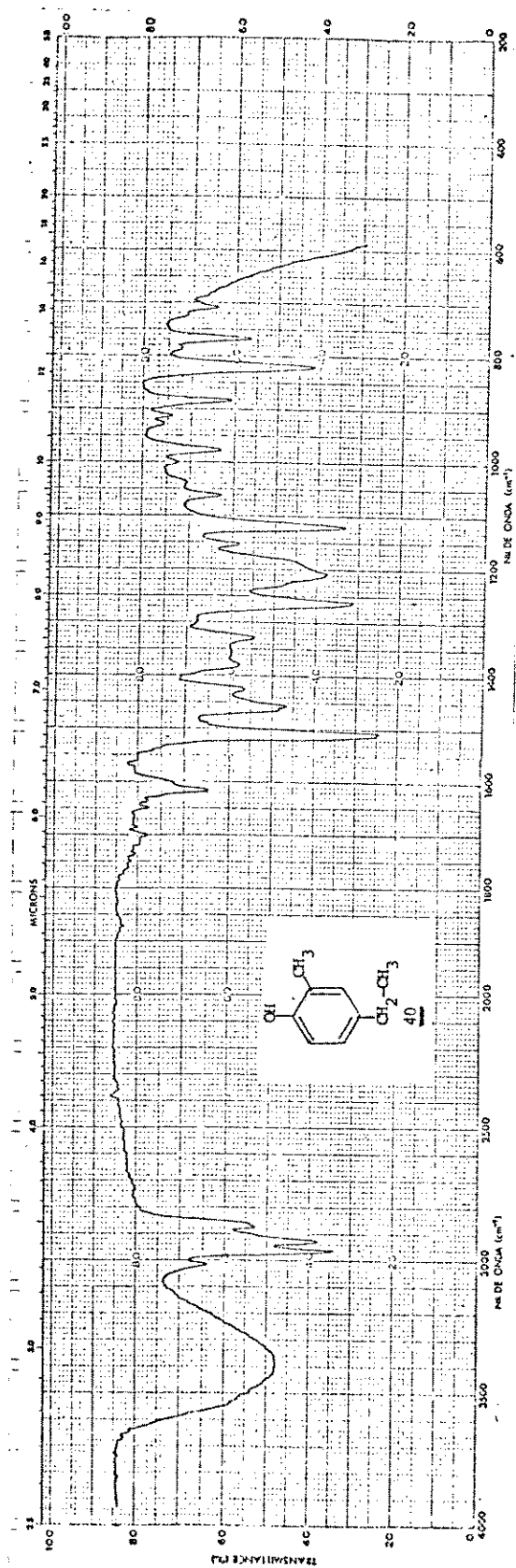
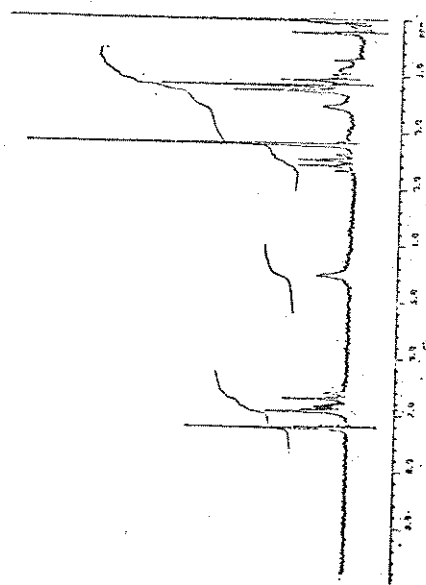
E - 58 - IV (filme) do composto III.a

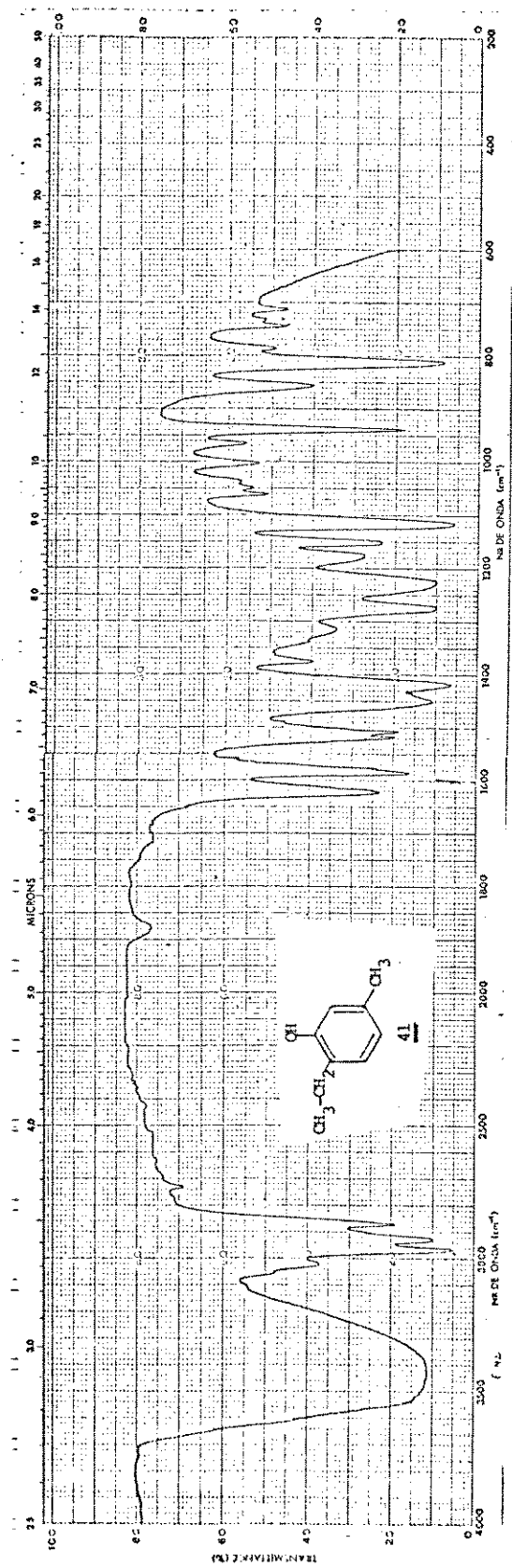


E - 60 - IV (filme) do composto 39

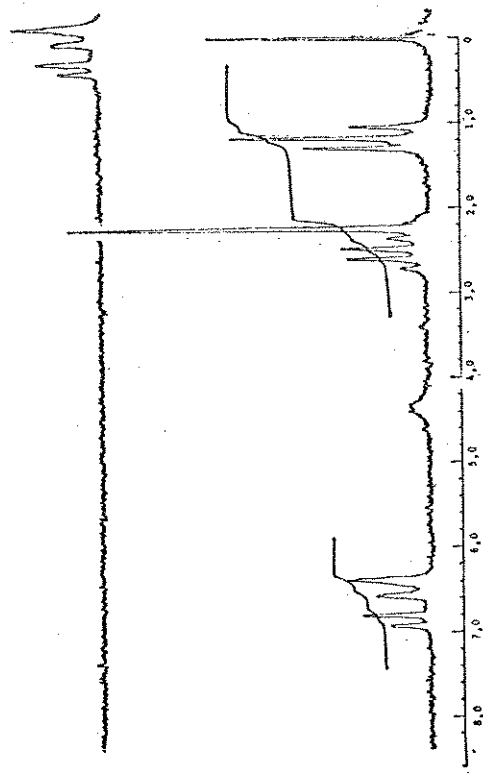


E - 61 - EM (MAT-311A) do composto 39 (representação gráfica)

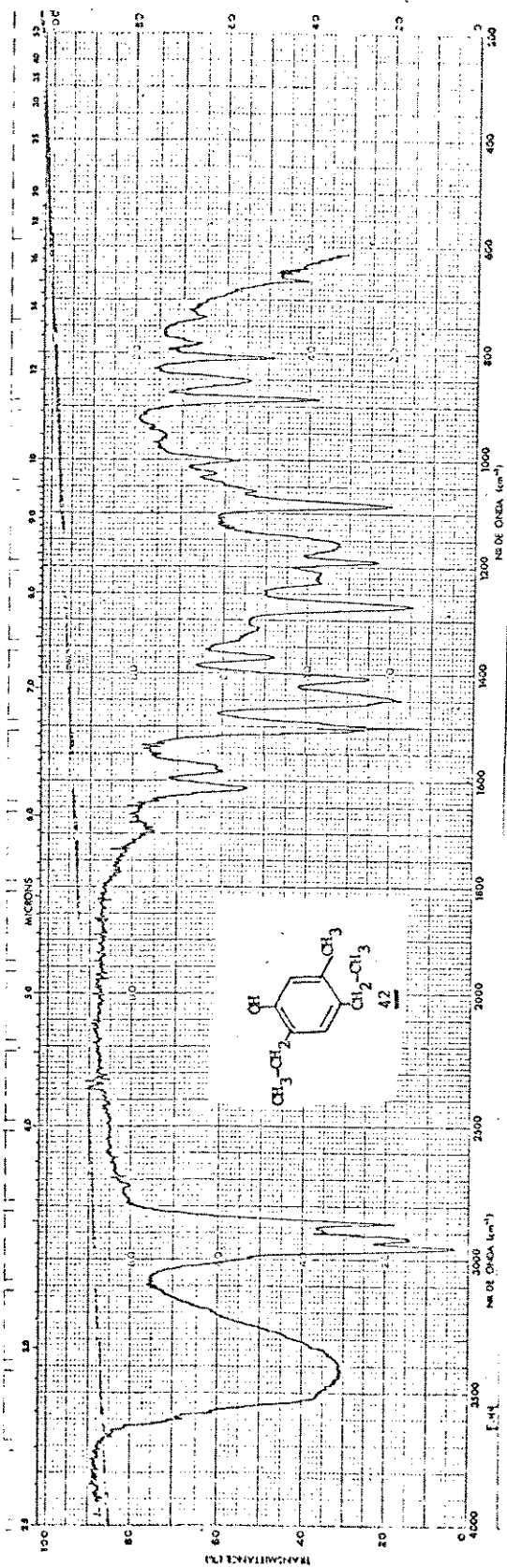
E - 62 - IV (filme) do composto 40E - 63 - rmp (CDCl₃, 80MHz) do composto 40



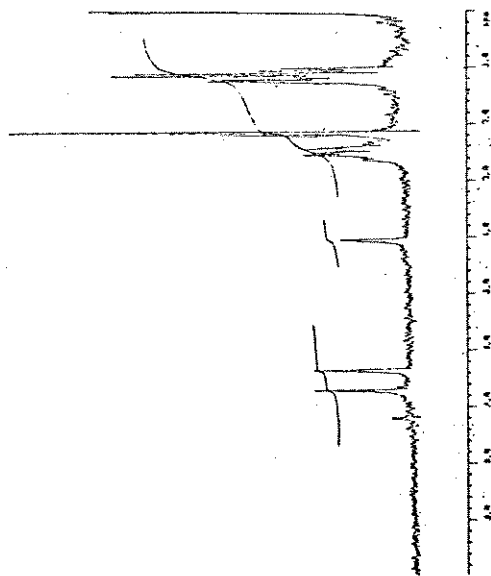
E - 64 - IV (filme) do composto 41



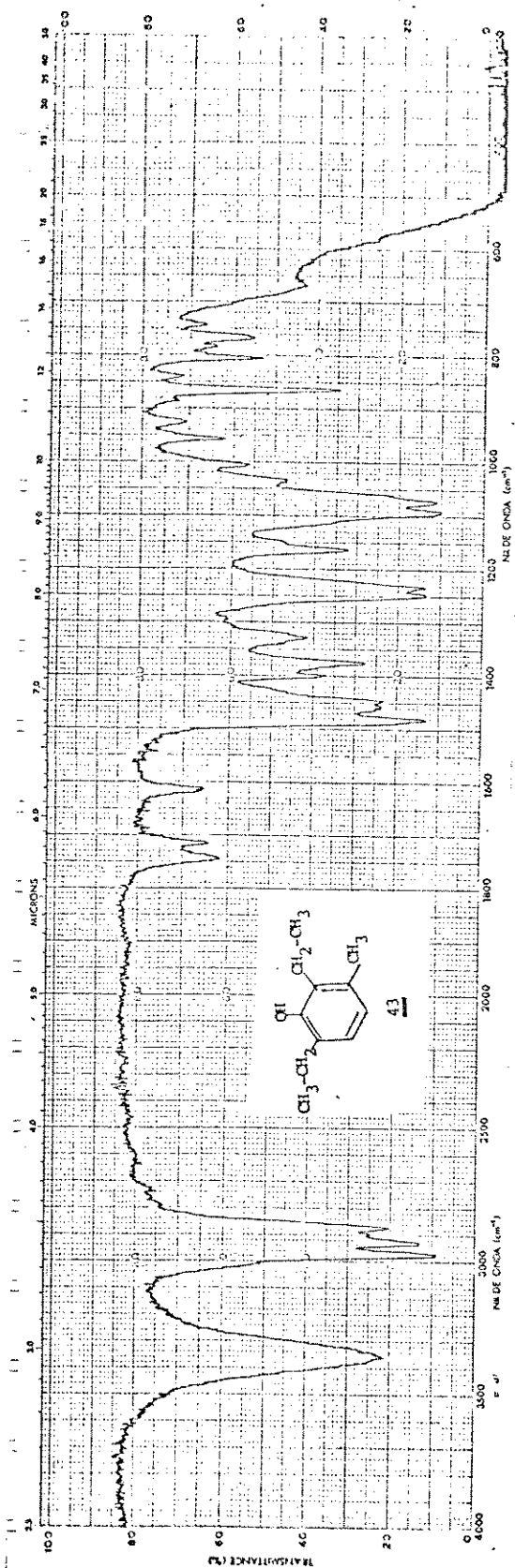
E - 65 - Imap (CCl₄, 60MHz) do composto 41



E - 66 - IV (filme) do composto 42

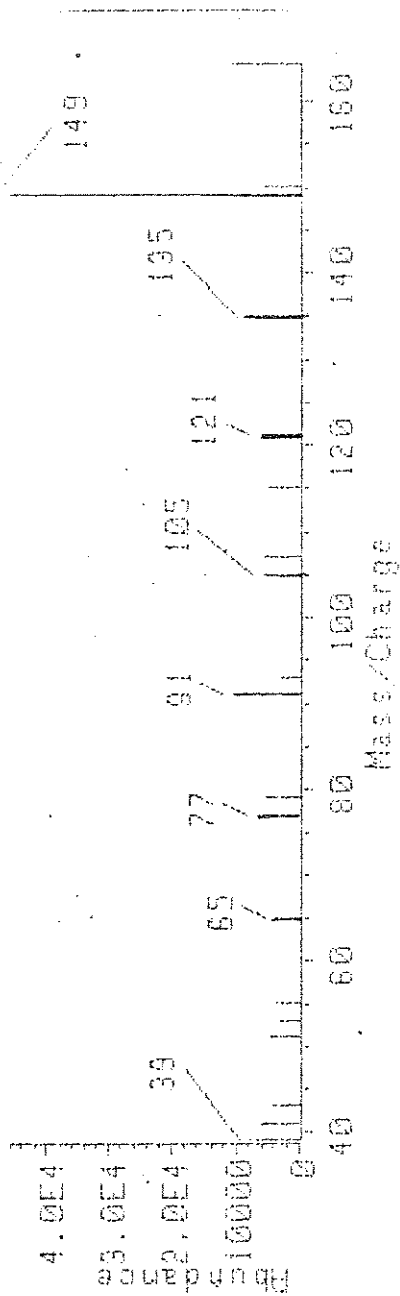


E - 67 - Irv (CCl₄, 80MHz) do composto 42

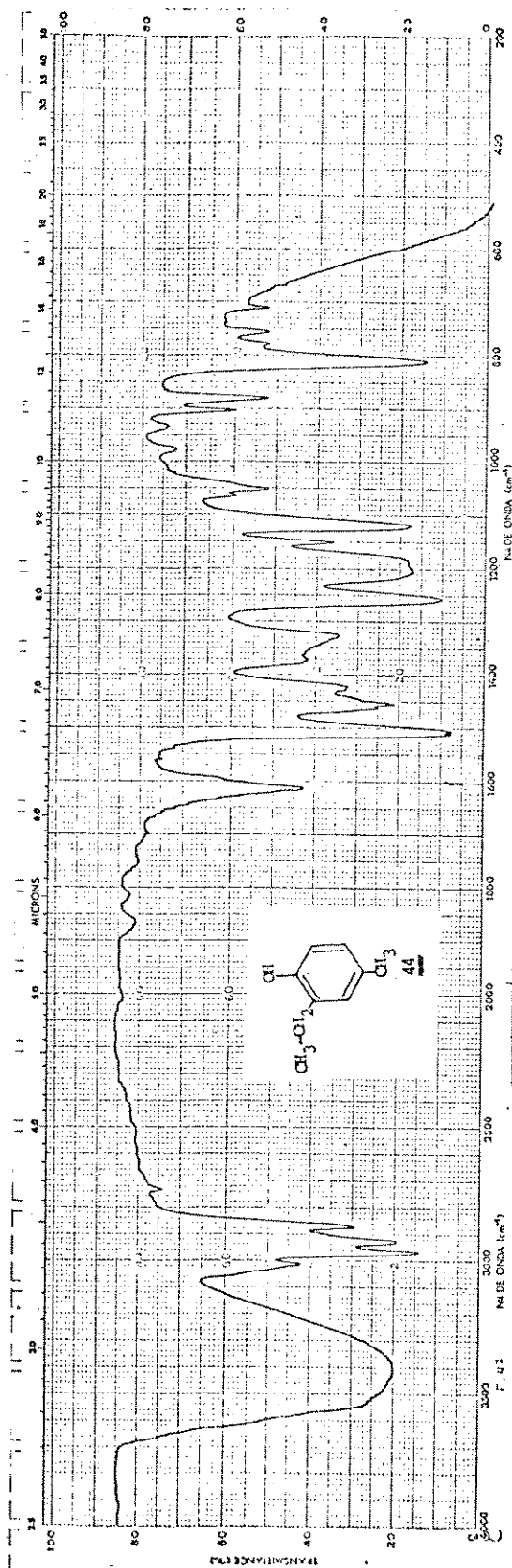


E - 68 - IV (filme) do composto 43

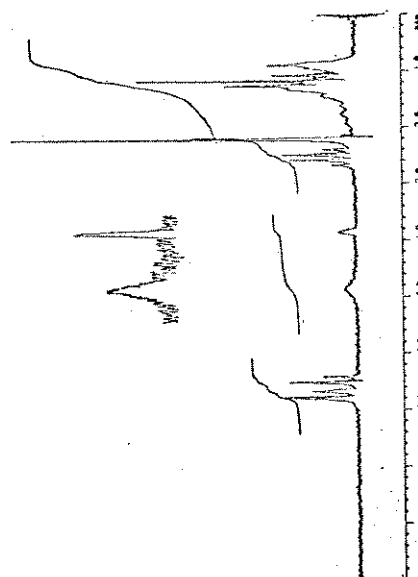
Scan 7830 (48.118 min) of DATA: PADI-22.D

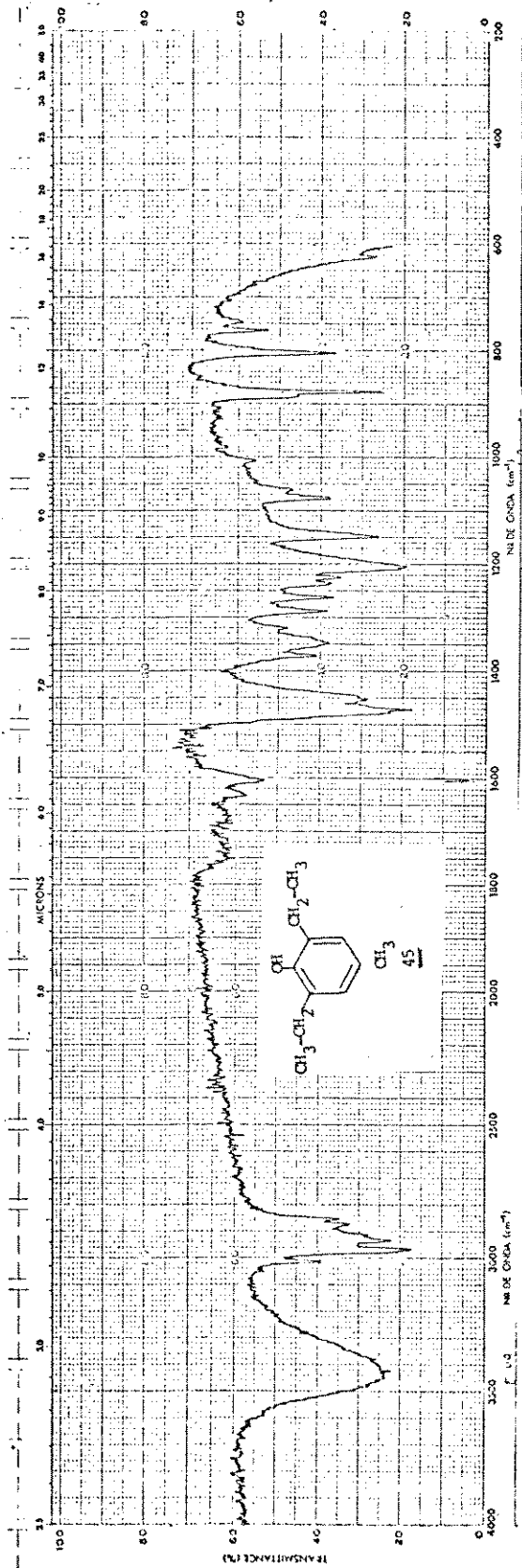


E - 69 - FM do composto 43

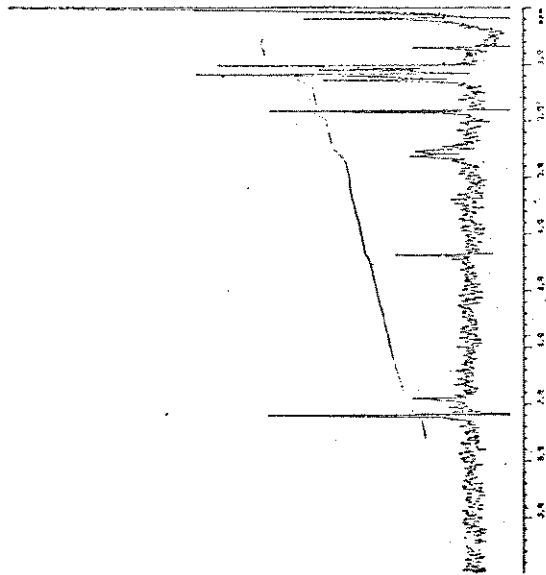


E - 70 - IV (filme) do composto 44

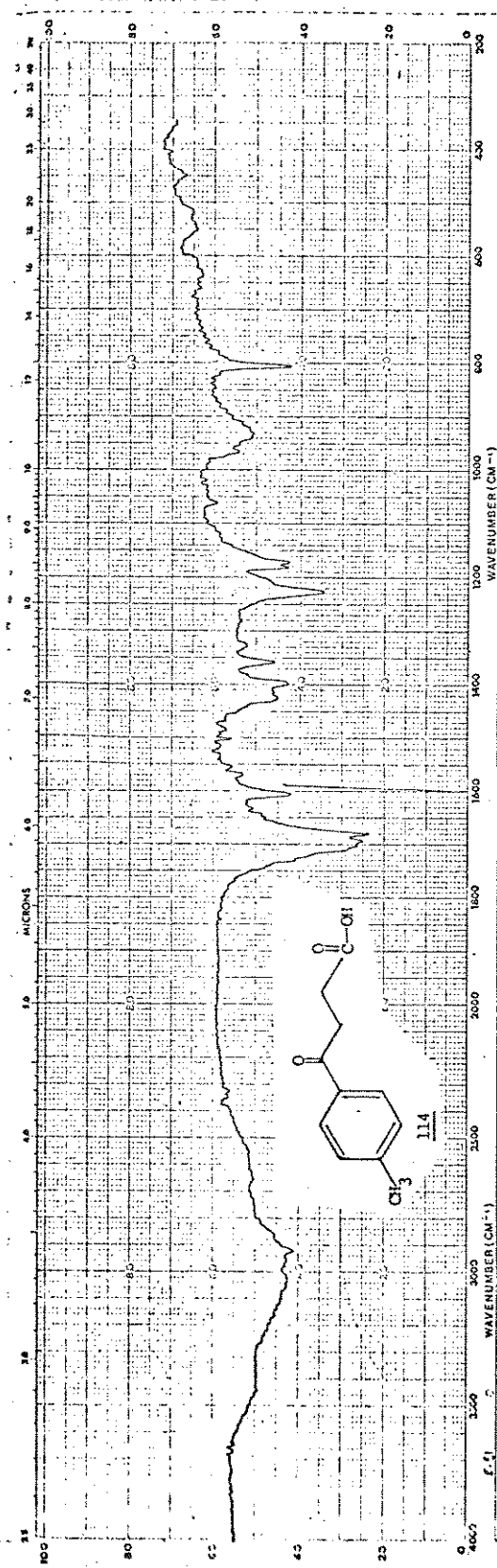
E - 71 - imp (CCl₄, 80MHz) do composto 44



E - 72 - IV (filme) do composto 45



E - 73 - rmp (CCl₄, 80MHz) do composto 45



E - 74 - IV (KBr) do composto 114

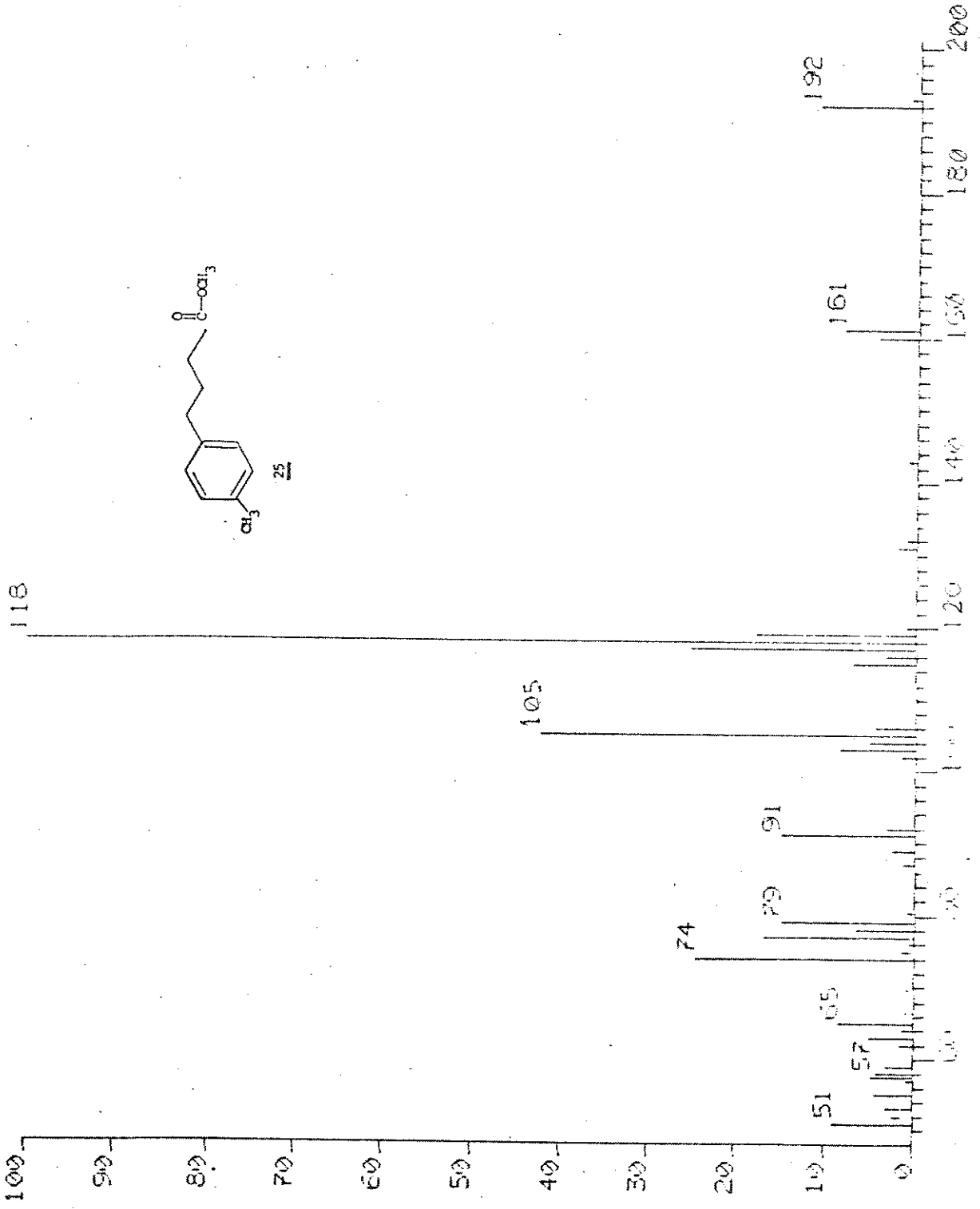
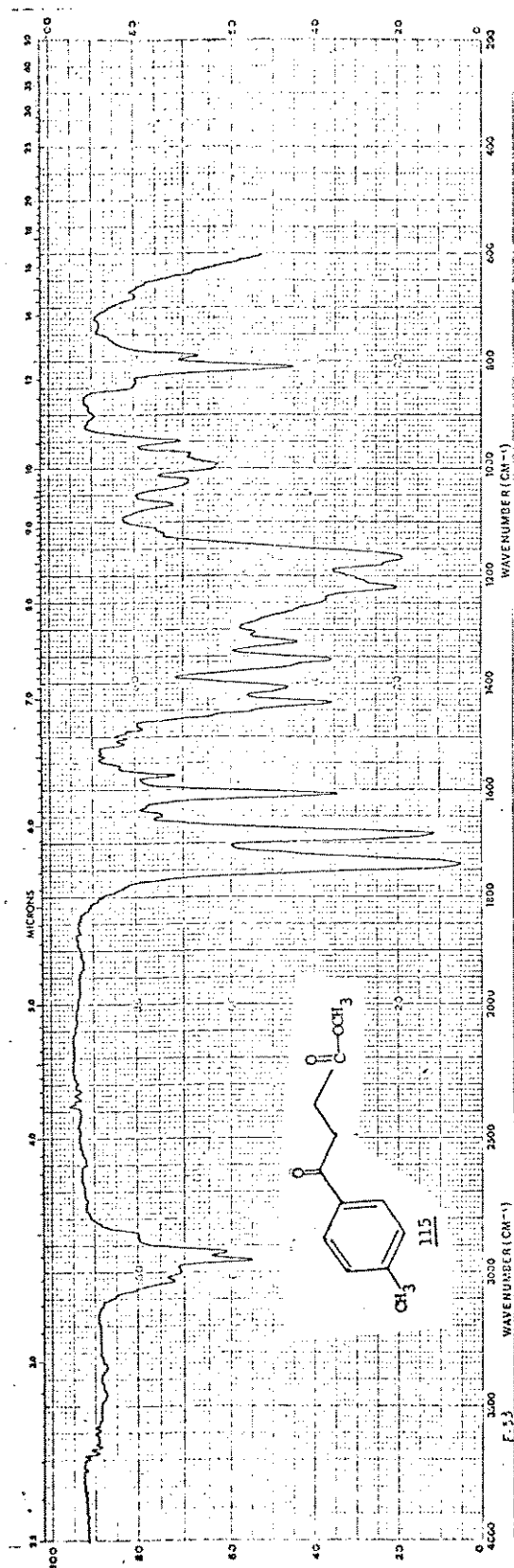
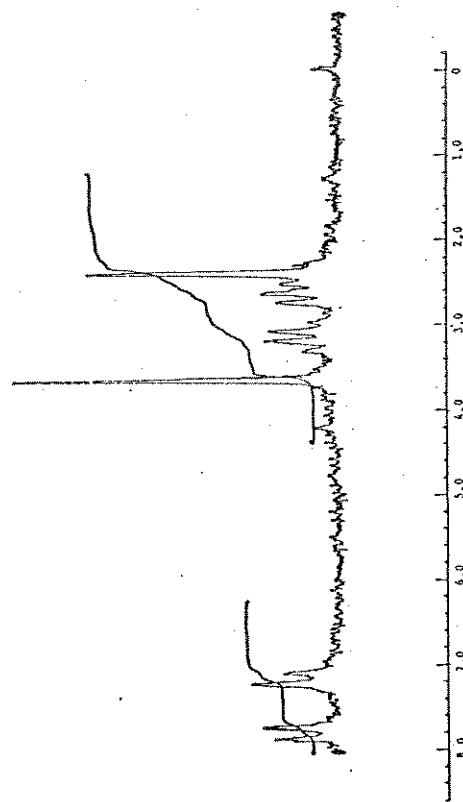
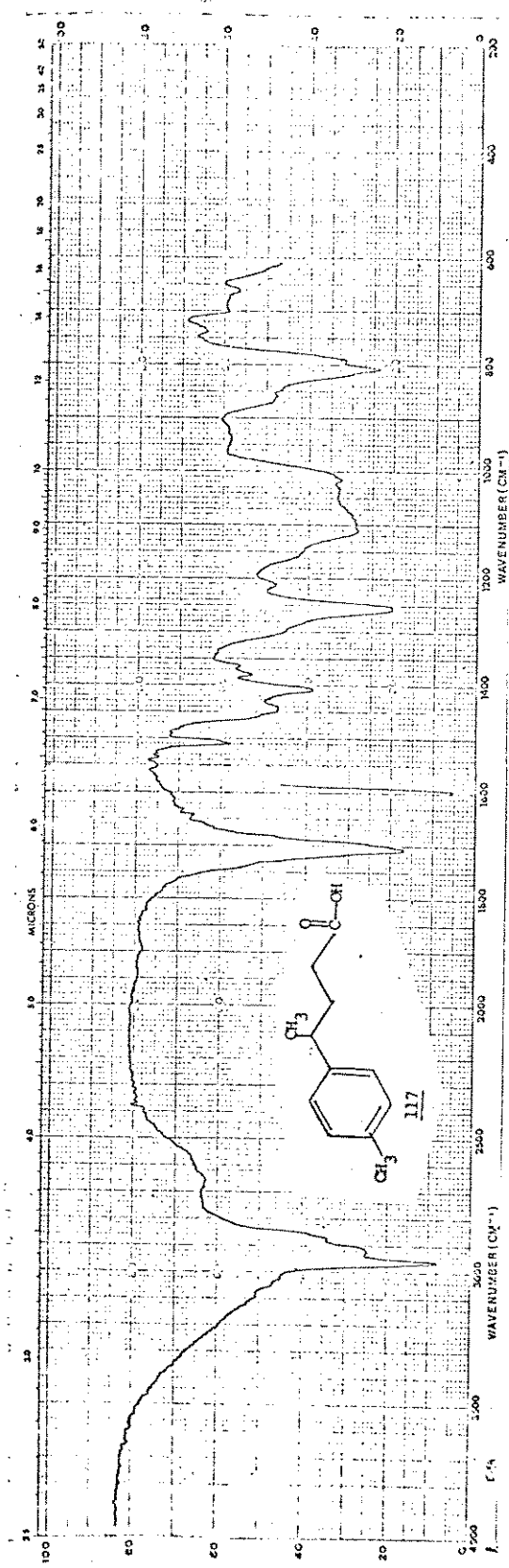
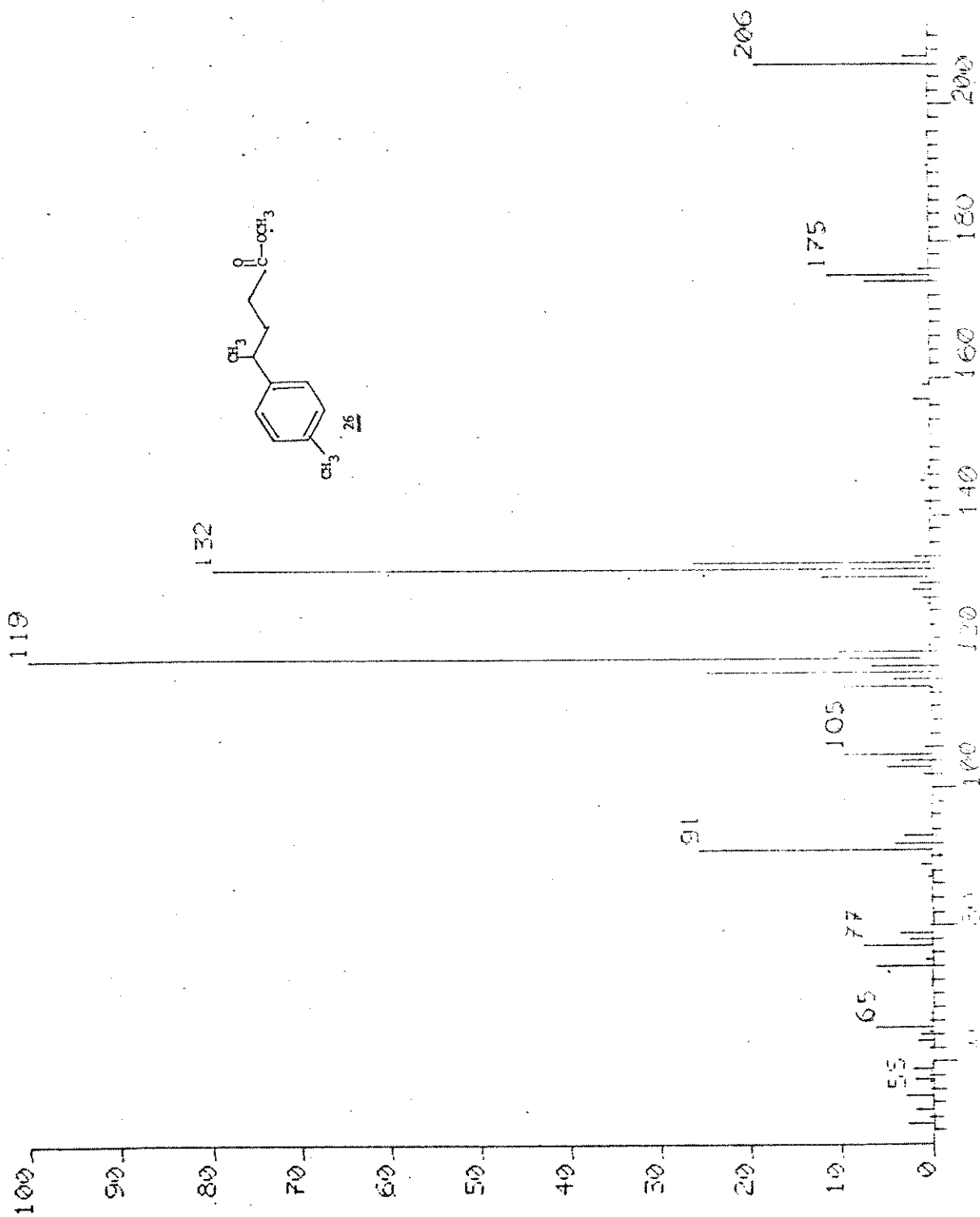


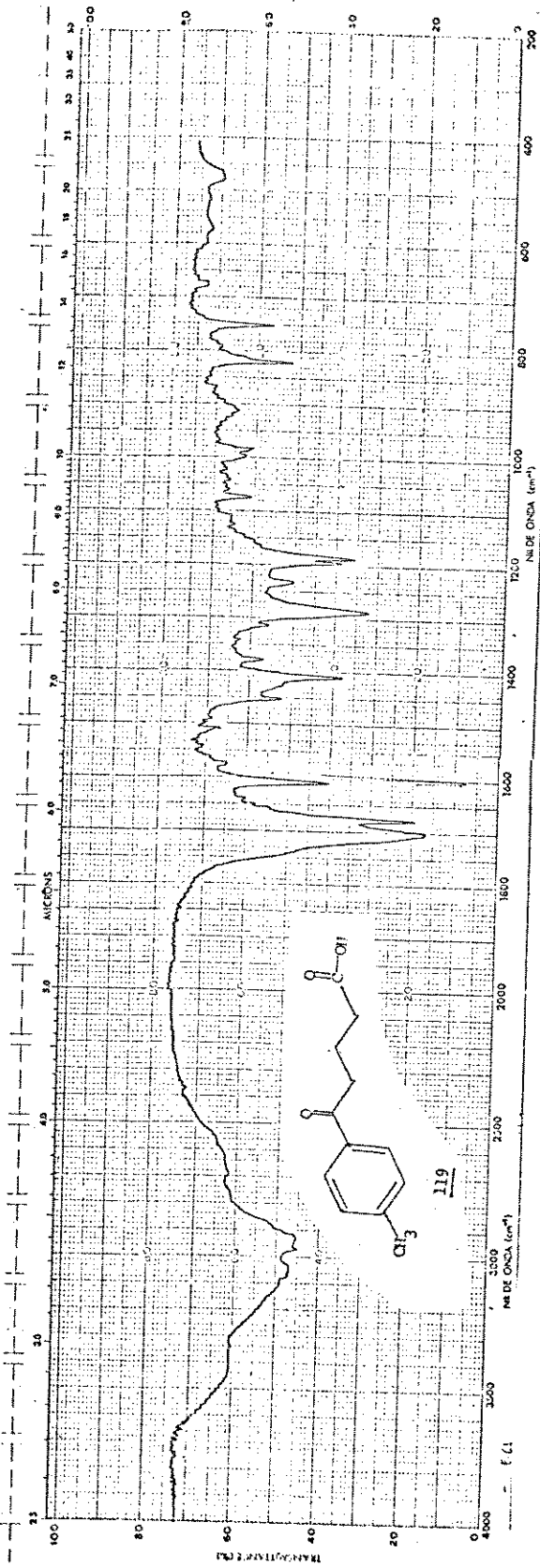
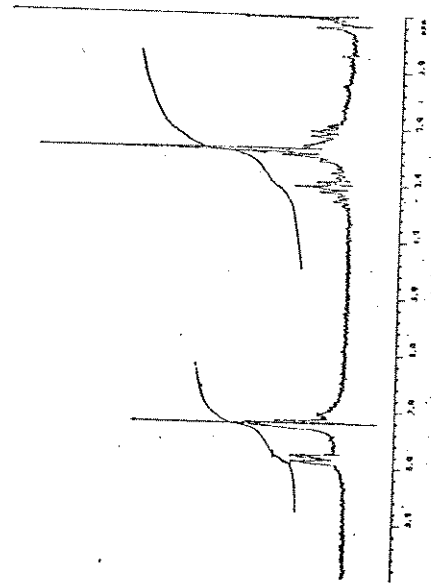
Fig. 75 - EM do composto 25

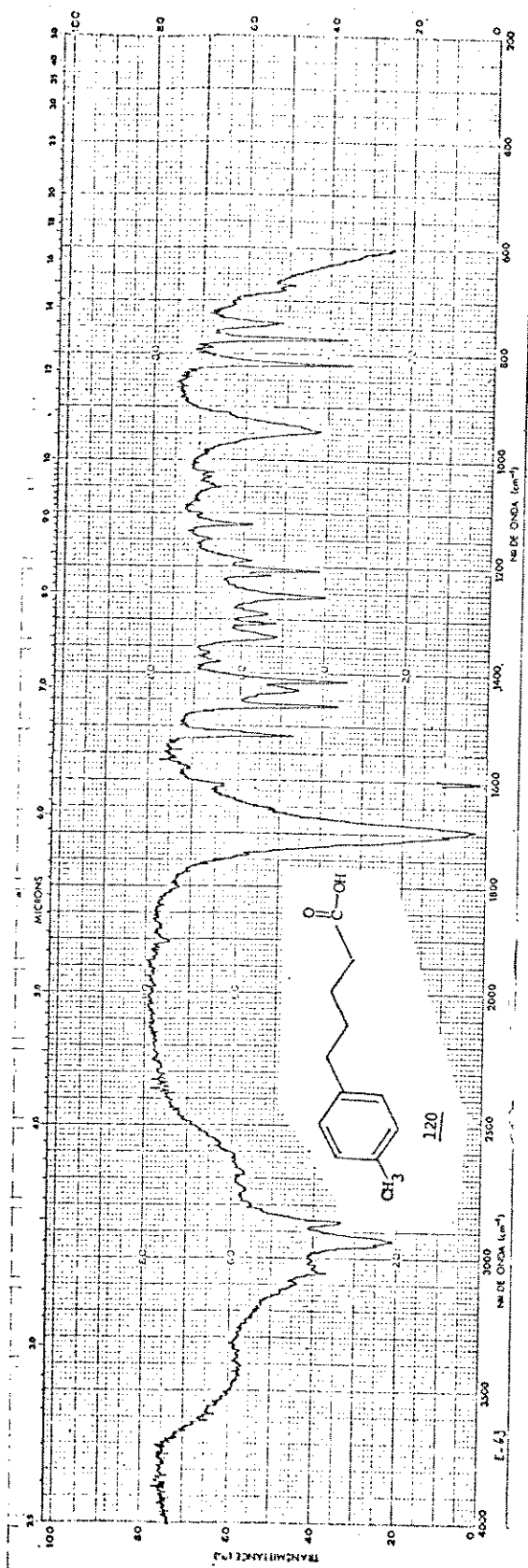
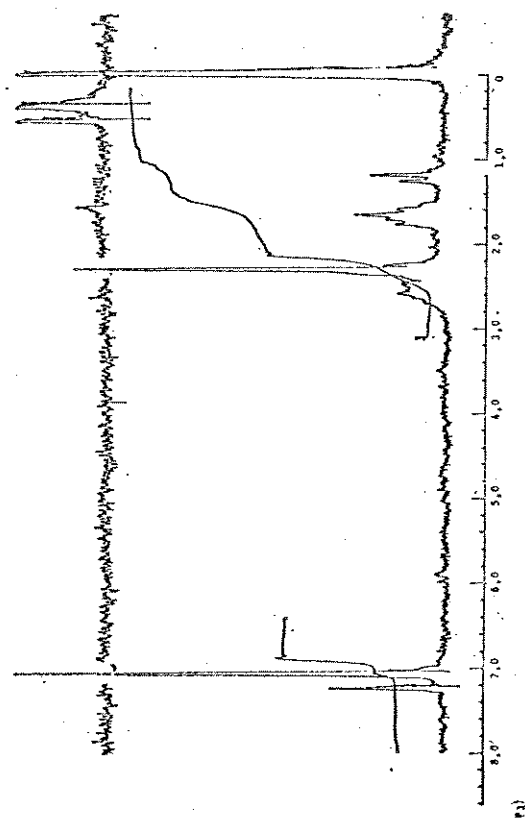
E - 76 - IV (KBr) do composto 115E - 77 - Imp (CCl₄, 60MHz) do composto 115

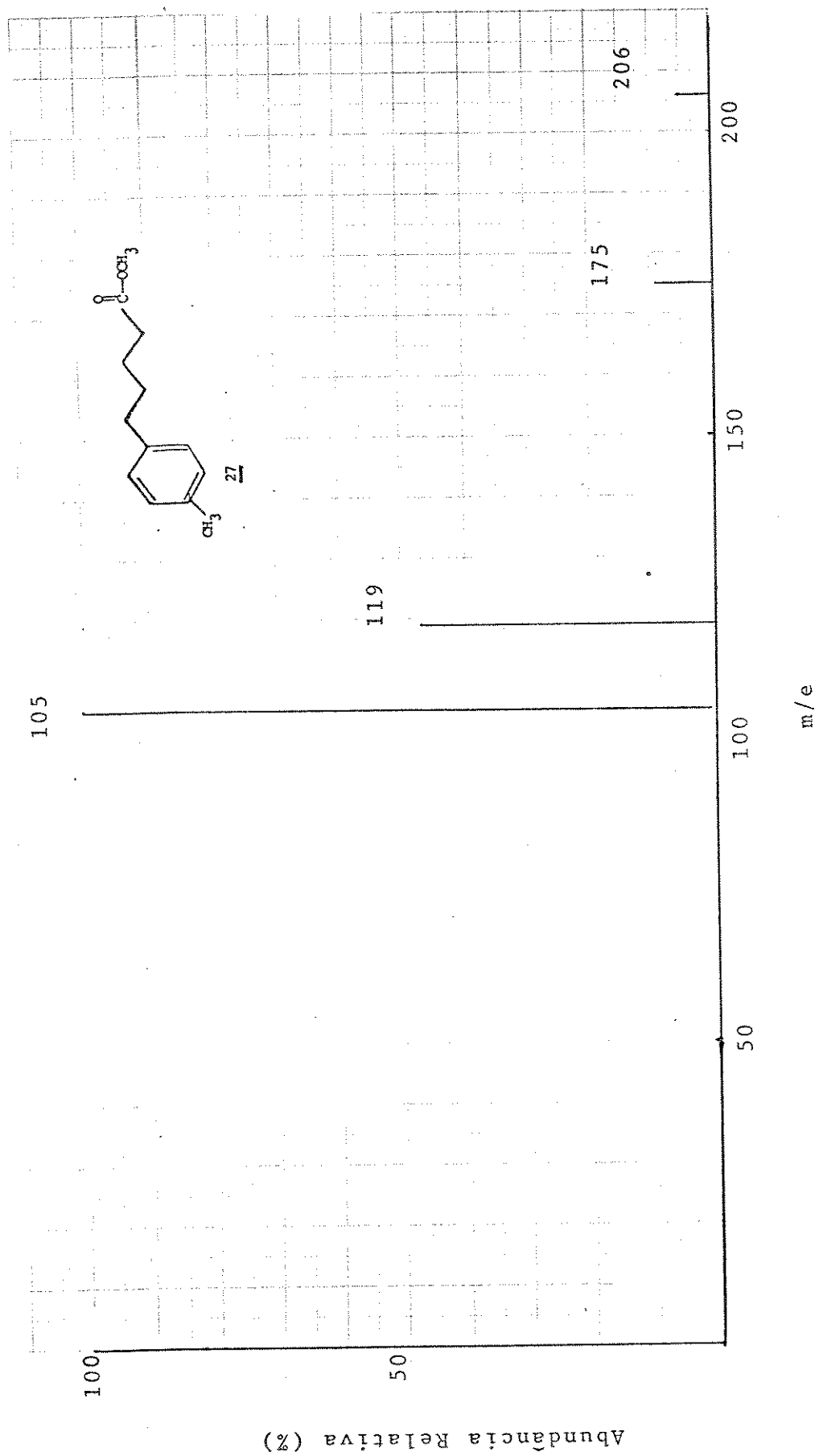


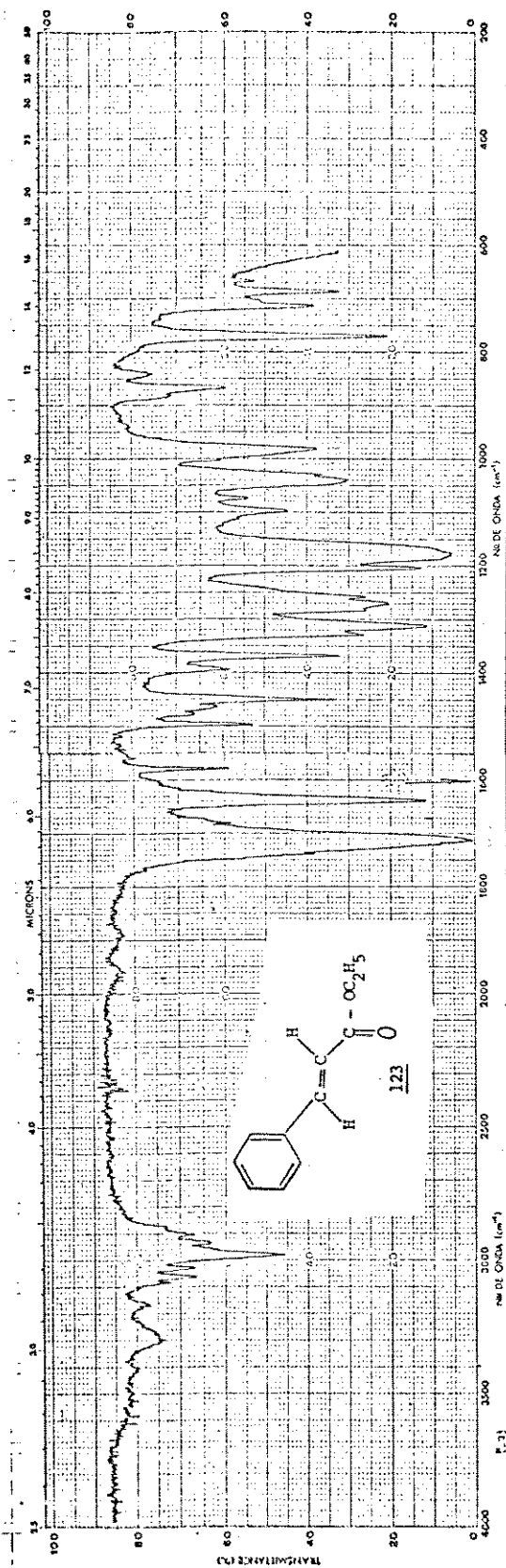
E - 78 - IV (KBr) do composto 117



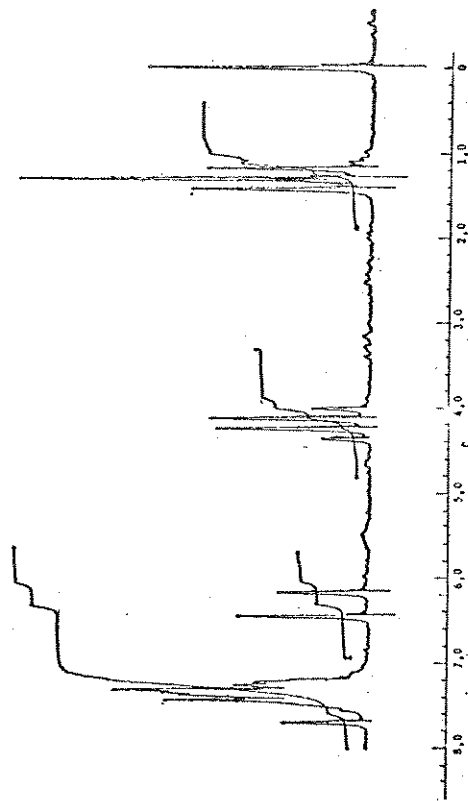
E - 80 - IV (KBr) do composto 119E - 81 - IIR (CDCl₃, 80MHz) do composto 119

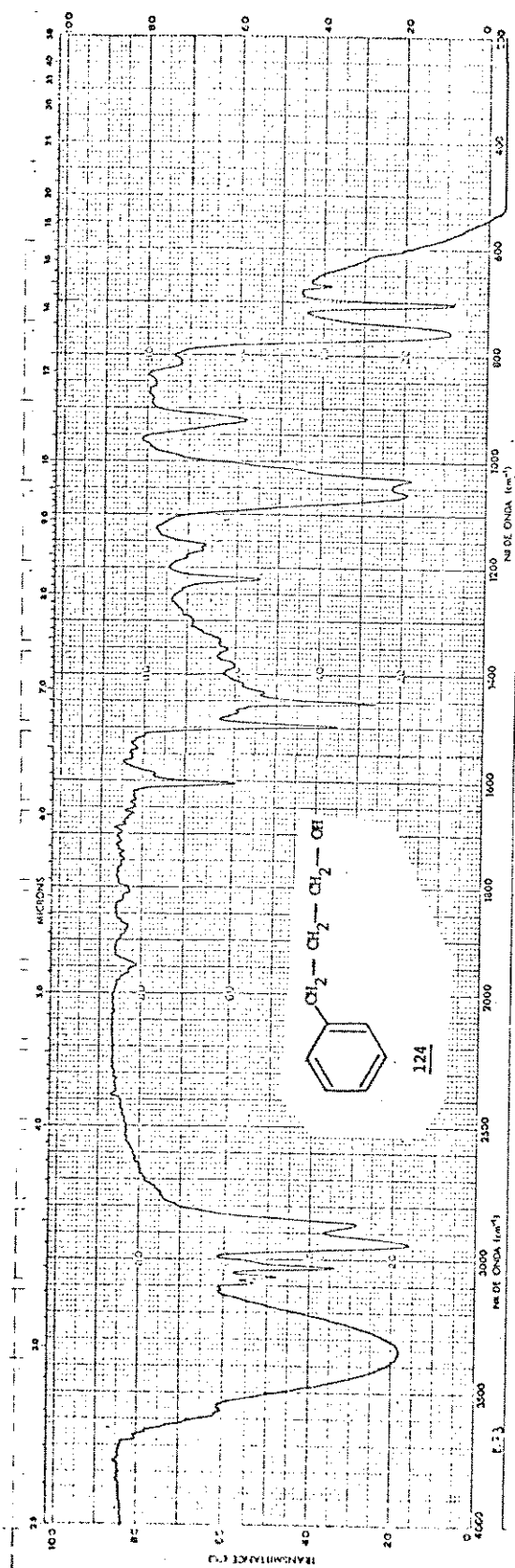
E - 82 - IV (KBr) do composto 120E - 83 - ITP (CDCl₃, 60MHz) do composto 120

E - 84 - EM (MAT-311A) do composto 27 (representação gráfica)

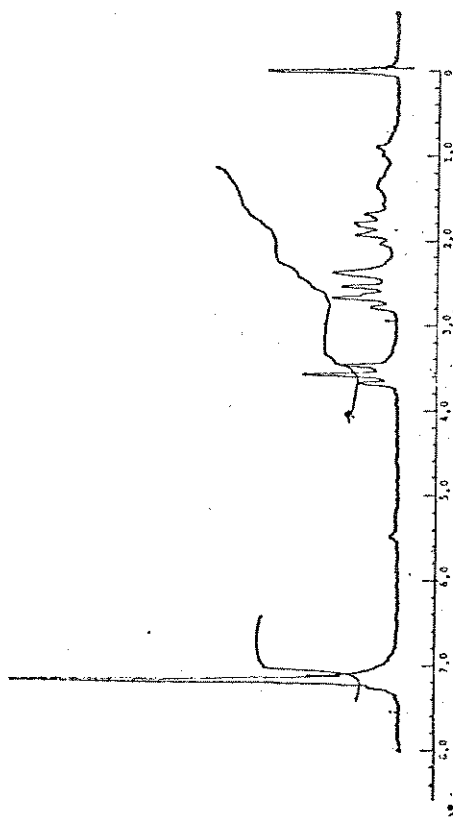


E - 85 - IV (filme) do composto 123

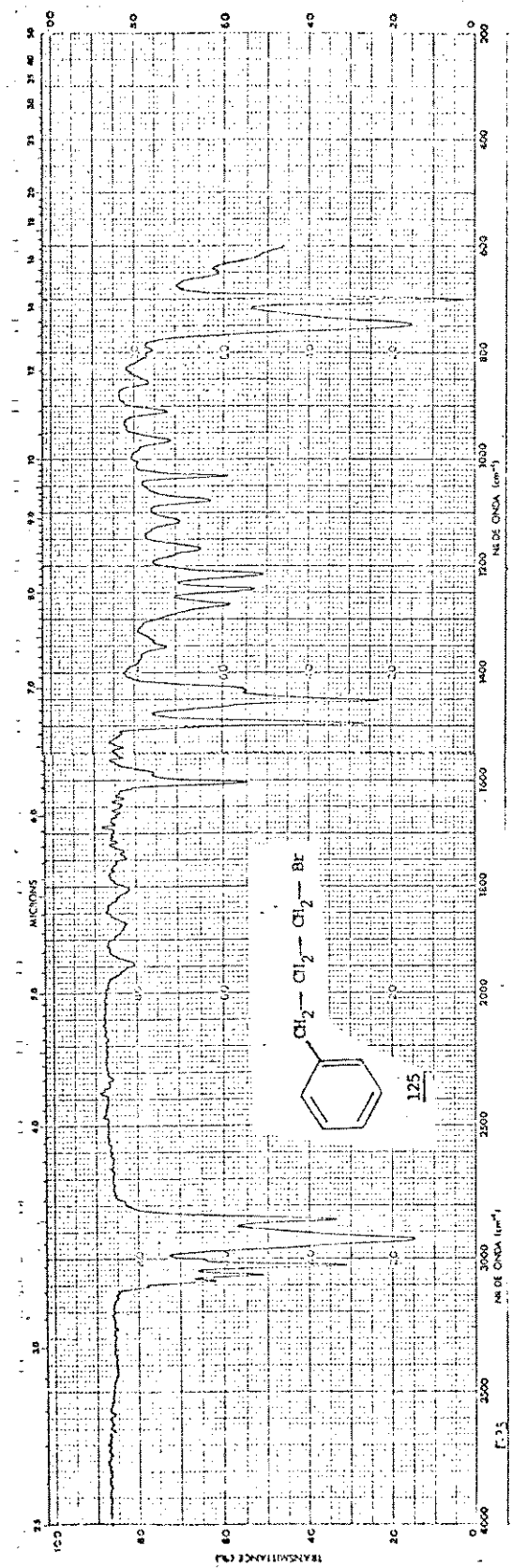
E - 86 - mp (CCl₄, 60MHz) do composto 123



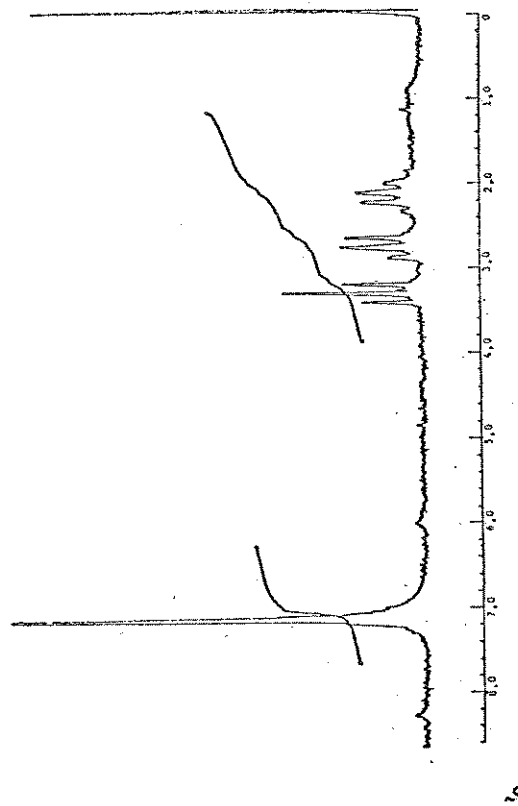
E - 87 - IV (filme) do composto 124



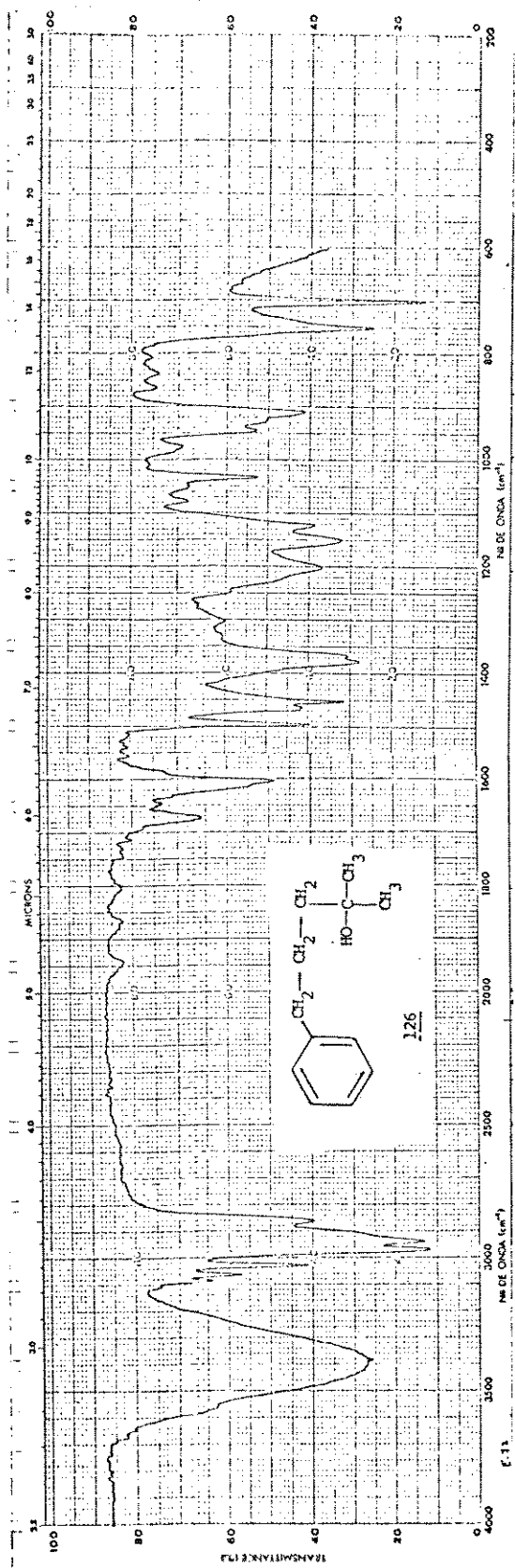
F - 88 - Ipp (CCl_4 , 60MHz) do composto 124



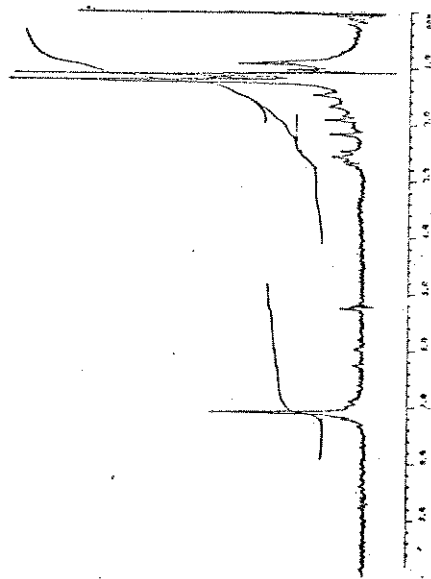
E - 89 - IV (filme) do composto 125

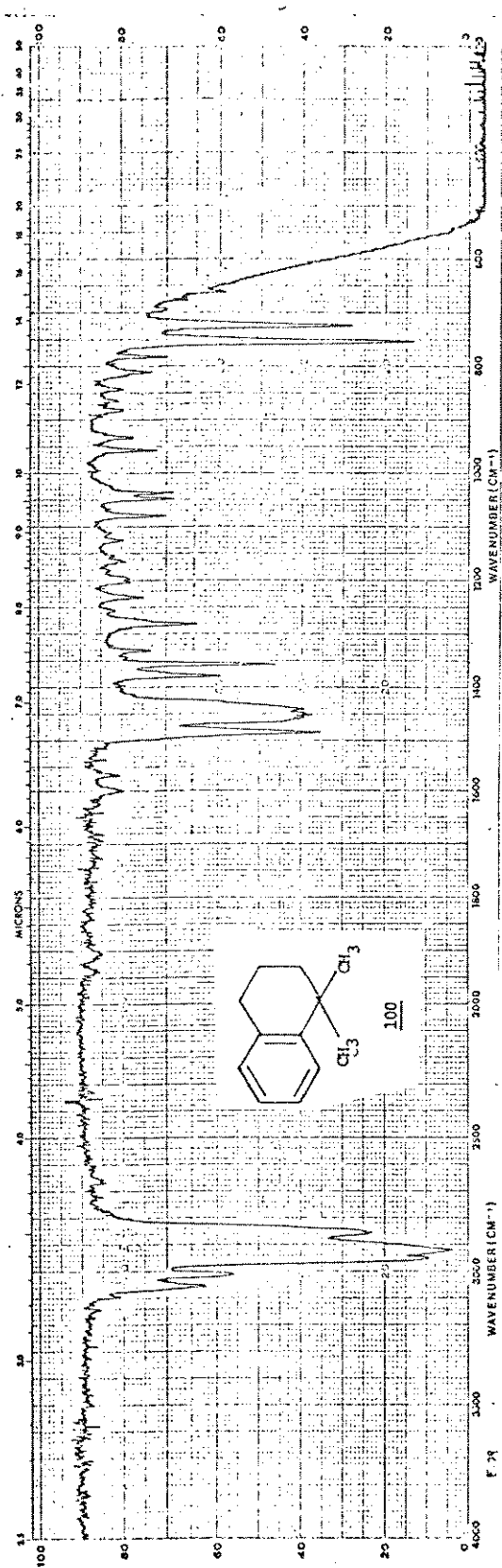
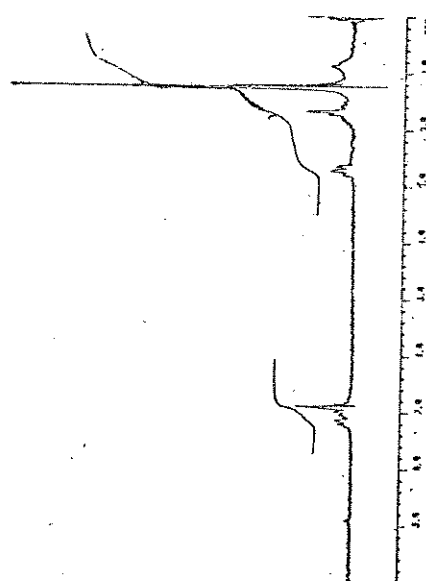


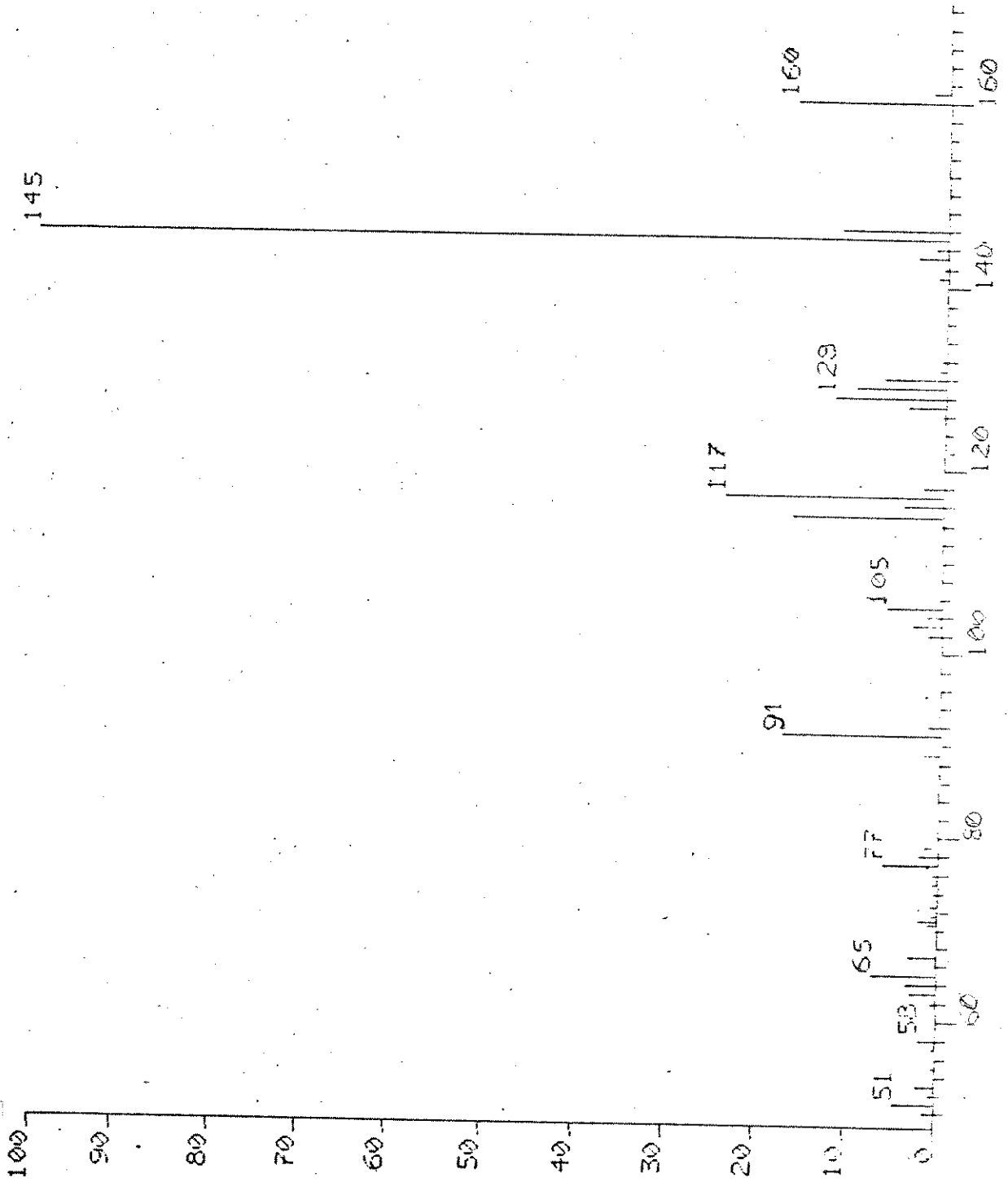
E - 90 - rmp (CCl₄, 60MHz) do composto 125



E - 91 - IV (filme) do composto 126

E - 92 - imp (CCl₄, 80MHz) do composto 126

E - 93 - IV (filme) do composto 100E - 94 - Imp (CCl₄, 80MHz) do composto 100



E - 95 - EM do composto 100