



**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química**



**Biomarcadores Ácidos da Bacia Sergipe-Alagoas e
Estudos Sintéticos de Esteranos Monoaromáticos**

Denise Cristina Rodrigues

Tese de Doutorado

**Orientadora
Dra. Anita Jocelyne Marsaioli**

Campinas



Agradecimentos

- À Profa. Anita Marsaioli por tudo que aprendi durante estes anos de doutorado e principalmente pela amizade, apoio e confiança que sempre depositou em mim.
- Ao Prof. Armin deMeijere pelo estágio realizado em seu laboratório em Göttingen
- Ao Prof. Victor Snieckus pelo trabalho realizado em seu laboratório em Waterloo.
- Aos colegas de laboratório Regina, Clara, Bira, Laverde, Paulo, Cecília, Gelson, Lídia, Péricles, André, Claudio, Domingos, Vera, Marisa, Marizinha, Samísia e Valéria pela amizade.
- Aos amigos Sylvie, Magali, Costa, André e Peter pela amizade e ajuda no laboratório em Waterloo.
- Ao CNPq pela bolsa de estudo
- À técnica Maria Lopes pela ajuda durante todos estes anos
- À Paula, Sonia, Laverde e Sérgio pelos espectros de ressonância
- Aos professores Paulo Imamura e Ronaldo Pilli pelo empréstimo de reagentes
- À todos os professores, alunos e funcionários do Bloco A5 pela alegre convivência durante estes anos.
- Ao prof. Francisco Reis pelas discussões sobre petróleo
- À Petrobras pelas amostras de petróleo
- À Unicamp e Instituto de Química pela acolhida
- E finalmente à meus pais Nelson e Clélia pelo incansável apoio, ajuda e compreensão durante estes anos e às minhas irmãs Marcia e Daniele pela ajuda principalmente no final com o recortar e colar de espectros.

RESUMO

Biomarcadores Ácidos da Bacia Sergipe-Alagoas Estudos sintéticos de Esteranos Monoaromáticos

Denise Cristina Rodrigues

Prof. Anita Jocelyni Marsaioli

O trabalho desenvolvido durante o período de tese foi dividido em 3 partes.

A primeira parte compreende o estudo de biomarcadores ácidos presentes em 10 amostras de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas do Campo de Carmópolis cuja origem é marinho evaporítica. Os ácidos carboxílicos foram caracterizados como derivados ésteres metílicos, hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados. As principais classes de biomarcadores ácidos identificadas foram: ácidos *n*-alcanóicos, isoprenóicos, esteranóicos, alquil esteranóicos, alquil esteranóicos monoaromáticos e hopanóicos.

Os óleos apresentaram diferenças nas distribuições moleculares e nas abundâncias relativas dos ácidos *n*-alcanóicos, isoprenóicos e hopanóicos. As diferenças observadas foram atribuídas à incorporação de matéria orgânica imatura aos óleos.

A comparação entre os biomarcadores neutros e biomarcadores ácidos dentro de um mesmo óleo possibilitou um melhor entendimento de seus precursores diagenéticos oxigenados. As classes de biomarcadores que apresentaram diferença de um átomo de carbono entre a distribuição molecular de biomarcadores ácidos e neutros devem possuir um precursor diagenético que possui um grupo carboxílico como grupo funcional, enquanto que as classes que apresentaram distribuições moleculares semelhantes entre os ácidos e neutros devem possuir um álcool ou éter como precursor diagenético. Este é o primeiro

relato na literatura de comparação entre biomarcadores ácidos e neutros. Este tipo de análise pode fornecer informações importantes sobre o ambiente deposicional da matéria orgânica.

A segunda parte do trabalho corresponde à síntese dos compostos 4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenantreno e 4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexano, que podem ser provenientes da aromatização de esteranos e abertura de anel.

Uma reação de Heck tipo Michael foi aplicada a síntese do octaidrofenantreno promovendo um fechamento de anel intramolecular.

A terceira parte do trabalho refere-se a aplicação de diferença de NOE e medidas de relaxação longitudinal T_1 para prever a regiosseletividade no rearranjo aromático de Claisen em sistemas alil indanil e alil tetraidonaftalenil éteres.

ABSTRACT

Acidic Biomarkers from Sergipe-Alagoas Basin Studies towards the synthesis of Monoaromatic Steranes

Denise Cristina Rodrigues

Prof. Anita Jocelyni Marsaioli

This research work has ultimate objective of addressing three issues.

The first issue involves the investigation of acidic biomarkers present in 10 oil samples of Carmopolis oil Field of Sergipe-Alagoas Basin, which have a marine-evaporitic origin. The main classes of carboxylic acids biomarkers which were characterized as their methyl ester or their deuterium labeled derivatives were n-alkanoic, isoprenoic, steranoic, alkylsteranoic, alkyl-monoaromaticsteranoic, and hopanoic acids. The molecular distribution of the 10 oil samples were compared revealing that immature organic matter was incorporated during migration. Comparison of neutral and acidic biomarker molecular distribution within the same oil sample was shown to be an efficient probe to the functionality of the diagenetic oxygenated precursor. Thus biomarker classes possessing a molecular distribution with a carbon atom shift between the acidic and the neutral counterpart ought to have a carboxylic acid diagenetic precursor while those with similar molecular distribution in the acidic and neutral fraction ought to have an alcohol or ether as diagenetic precursor. Though simple this is the first time that such a rational is applied to petroleum investigation and to reveal the true nature of the depositional environment. More data are certainly required to finally consolidate this theory but only few examples comparing acidic and neutral fraction are available in the literature.

The second issue refers to the synthesis of two biomarkers standards: 4a-methyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrofenanthrene and 4-(2'-phenyl-ethyl)-3-methyl-cyclohexane which might arise from steranes submitted to aromatization and ring

opening. A diastereoselective Heck-Michael reaction was applied to the synthesis of octahydronaphthalene during an intramolecular ring closure.

Finally the third issue we have addressed refers to the application of NOE difference and longitudinal relaxation T1 measurements to predict the Claisen rearrangement regioselectivity of the allyl tetrahydronaphthalenyl ethers, which was successfully applied to the synthesis of the above biomarkers.

Curriculum Vitae

1. DADOS PESSOAIS

- 1.1. Nome:** Denise Cristina Rodrigues
- 1.2. Endereço:** Rua Luiz Panaro, 437 - Boa Vista Americana-SP
CEP:13465-000
- 1.3. Endereço Eletrônico:** de_rodrigues@yahoo.com
- 1.4. Telefone:** (019) 468 4458

2. FORMAÇÃO

2.1. Graduação

UNESP - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Instituto de Química de Araraquara
Araraquara - SP
Bacharel em Química

2.2. Pós – Graduação

UNICAMP - Universidade Estadual de São Paulo
Campinas - SP

Doutorado em Química Orgânica

Passagem direta do Mestrado para o Doutorado após um ano e meio no programa de mestrado

Orientadora: Prof^a. Dra. Anita Jocelyne Marsaioli

Título da tese: Biomarcadores ácidos da Bacia Sergipe-Alagoas e Estudos Sintéticos de Esteranos Monoaromáticos

Defesa: 28/01/2000.

3. PUBLICAÇÕES

- 3.1. Rodrigues, D. C, Fernandes, S.A. e Marsaioli, A.J. Predicting the Claisen rearrangement regioselectivity of allylindanyl and allyltetrahydronaphthalenyl ether derivatives by ^1H NMR experiments. *Magnetic Resonance in Chemistry*.
- 3.2. Rodrigues, D.C.; Koike, L.; Reis de A.M.F.; Alves, P.H.; Chang, H.K.; Trindade, L.A. e Marsaioli, A.J. Carboxylic Acids of Marine Evaporitic oils from Sergipe-Alagoas Basin, Brazil Submetido à *Organic Geochemistry*.
- 3.3. Rodrigues, D.C.; DeMeijere, A. e Marsaioli, A.J. Synthesis of a novel biomarker from Brazilian marine evaporitic Petroleum based on a diastereoselective Michael-Heck reaction. Submetido ao Journal of Organic Chemistry.
- 3.4. Alves, P.B.; Rodrigues, D.C.; Nascimento, L.R. e Marsaioli, A.J. Comparison of the cyclohexyl-alkanoic acid derivatives identified in petroleum from Sergipe-Alagoas and Campos Basins and the membrane components of *Alicyclobacillus*. Manuscrito em preparação

Abreviações e Símbolos

BINAP	2,2'-Bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftil
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
COSY	Espectro bidimensional de correlação H,H
Cquart.	Carbono quaternário
d	Dublete
DBU	1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-eno
dd	Duplo dublete
DEPT	Incremento sem distorção por transferência de polarização
DMPU	1,3-dimetil-3,4,5,6-tetraidro-2(H)pirimidinona
dt	Duplo triplete
EMAR	Espectro de massas de alta resolução
eV	Elétron Volt
GC	Cromatografia gasosa
GC/MS	Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas
HETCOR	Espectro de RMN bidimensional de correlação C,H a uma ligação – Detecção direta
HMPA	Hexametilfosforamida
HSQC	Espectro de RMN bidimensional de correlação C,H a uma ligação – Detecção inversa
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento
LDA	Lítio diisopropilamida
m/z	Relação massa/carga
M⁺	Íon molecular
MHz	Mega Hertz
NOE	Efeito Nuclear Overhauser

PPh₃	Trifenilfosfina
PTSA	Ácido p-Toluenossulfônico
RIC	Cromatograma Reconstituído de Íons
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Singlete
SIM	Monitoramento Seletivo de Íons
t	Triplete
T₁	Tempo de relaxação longitudinal
td	Triplete duplo
THF	Tetraidrofurano

ÍNDICE

CAPÍTULO I

BIOMARCADORES ÁCIDOS DA BACIA SERGIPE-ALAGOAS

INTRODUÇÃO.....	1
PETRÓLEO - DA ORIGEM A EXPLORAÇÃO.....	1
Origem.....	1
Produção	2
Deposição e preservação	2
Geração de petróleo	6
Migração.....	6
Exploração.....	9
BIOMARCADORES	10
Grau de Evolução Térmica	11
Correlação óleo/óleo e óleo/rocha geradora.....	11
Migração.....	12
Biodegradação.....	12
Paleoecologia e Cronoestratigrafia.....	13
Principais classes de biomarcadores e suas correlações sobre maturidade térmica, biodegradação e origem da matéria orgânica.....	14
Hidrocarbonetos lineares.....	15
β -carotano	19
Terpanos	20
Gamacerano.....	25
Esteranos	25
Esteranos Monoaromáticos e Triaromáticos	29
BIOMARCADORES ÁCIDOS	30
Principais Classes de biomarcadores ácidos	31
Ácidos <i>n</i> -alcanóicos e isoprenóicos.....	32
Ácidos Terpanóicos: Bicíclicos, Tricíclicos e Hopanos	33
Ácidos Esteranóicos e Esteranil Alcanóicos	35

Método de análise dos biomarcadores	36
BACIA SERGIPE ALAGOAS	38
Evolução Tectônica e Estratigráfica.....	39
Rocha Geradora e Migração do óleo.....	41
Tratamento analítico	43
OBJETIVOS	46
RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
ANÁLISE DA FRAÇÃO NEUTRA	48
HIDROCARBONETOS LINEARES E ISOPRENÓIDES	49
TERPANOS BICÍCLICOS, TRICÍCLICOS, TETRACÍCLICOS, PENTACÍCLICOS E HOPANOS	51
Maturidade	55
Biodegradação	56
Origem da matéria orgânica.....	56
ESTERANOS.....	57
Origem	59
Maturidade	60
ALQUIL ESTERANOS	61
ESTERANOS AROMÁTICOS.....	68
β -CAROTANO	74
RESUMO DO ESTUDO DA FRAÇÃO NEUTRA DOS ÓLEOS.....	78
ANÁLISE DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	78
ÁCIDOS ACÍCLICOS: n-ALCANÓICOS E ISOPRENÓICOS	79
Correlações entre os ácidos acíclicos e hidrocarbonetos acíclicos	89
Diferenças observadas no padrão de distribuição dos ácidos n-alcanóicos	94
ÁCIDOS TERPANÓICOS	99
Correlações entre os ácidos hopanóicos e os hopanos.....	105
Diferenças observadas no padrão de distribuição dos ácidos hopanóicos	106
ÁCIDOS ESTERANÓICOS.....	112
ÁCIDOS ESTERANIL ALCANÓICOS.....	117
Correlações entre os ácidos esteran-3-il alcanóicos e hidrocarbonetos 3- alquil-esteranos.....	126
ÁCIDOS ESTERANIL ALCANÓICOS MONOAROMÁTICOS.....	129

Correlações entre os ácidos esteran-3-il alcanóicos monoaromáticos e hidrocarbonetos 3-alkil-esteranos monoaromáticos.....	135
CONCLUSÕES SOBRE A ANÁLISE DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	137

CAPÍTULO II

ESTUDOS SINTÉTICOS DE ESTERANOS MONOAROMÁTICOS

INTRODUÇÃO.....	141
OBJETIVOS	143
ANÁLISE RETROSSINTÉTICA	144
Reação de Heck tipo Michael	148
RESULTADOS E DISCUSSÕES	151
Síntese dos anéis ABC de esteranos monoaromáticos	151
Síntese de padrões sintéticos	157
Identificação do composto <u>5</u> em amostras de petróleo	160
Síntese do intermediário <u>13</u>	163
ROTA SINTÉTICA II.....	166
Síntese do intermediário <u>41</u> e reações de acoplamento entre derivados de <u>41</u> e análogos de <u>34</u>	167
CONCLUSÕES.....	172

CAPÍTULO III

REARRANJO AROMÁTICO DE CLAISEN EM ALIL INDANIL E ALIL TETRAIDRONAFTALENIL ÉTERES

INTRODUÇÃO.....	173
Como prever a regioseletividade no Rearranjo Aromático de Claisen.....	182
OBJETIVOS	187

RESULTADOS E DISCUSSÕES	187
Síntese dos precursores para o rearranjo aromático de Claisen	187
Experimentos de diferenciação de NOE, medidas de T ₁ e Rearranjo aromático de Claisen para os compostos <u>14</u> , <u>73</u> , <u>75</u> , <u>76</u> e <u>81</u>	192
CONCLUSÕES.....	197
 CONCLUSÃO FINAL	 199
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 259
 PARTE EXPERIMENTAL	 201
Metodologia aplicada ao estudo de petróleo	203
Procedimento Geral para ciclização de Fiedel Crafts de ácidos 3-(hidroxifenil)-propiónicos	209
Procedimento Geral para a obtenção de compostos aliloxi a partir dos correspondentes hidroxí	209
Procedimento Geral para o rearranjo aromático de Claisen.....	210
2-(2'-Bromofenil)-etanol (<u>18</u>).....	210
2-(2'-Bromofenil)-iodoetano (<u>19</u>).....	211
3-Isobutoxi-cicloex-2-en-1-ona (<u>11</u>)	212
6-[2'-(2''-Bromofenil)-etil]-3-isobutoxicicloex-2-en-1-ona (<u>20</u>)	213
4-[2'-(2''-Bromofenil)-etil]-3-metil-cicloex-2-en-1-ona (<u>21</u>)	214
4a-Metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantreno-3-ona (<u>22</u>)	215
4a-Metil-3-(spiro-1,3-ditiana)-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantreno (<u>23</u>)	216
4a-Metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantreno (<u>5</u>).....	218
6-(2'-fenil-etil)-3-isobutoxicicloex-2-en-1-ona (<u>25</u>)	219
4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloex-2-en-1-ona (<u>26</u>).....	220
4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexan-1-ona (<u>27a</u> e <u>27b</u>)	221
4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexano (<u>6a</u> e <u>6b</u>)	222
Ácido 3-(3-hidroxifenil)-propiónico (<u>30</u>).....	224
5-Hidroxi-indan-1-ona (<u>15</u>) e 7-hidroxi-indan-1-ona (<u>31</u>)	225
5-Aliloxi-indan-1-ona (<u>14</u>)	226
4-Alil-5-hidroxi-indan-1-ona (<u>32</u>) e composto <u>33</u>	227

4-Alil-5-trifluormetanossulfonil-indan-1-ona (<u>34</u>)	229
Composto <u>35</u>	230
Composto <u>36</u>	231
Composto <u>37</u>	232
Composto <u>13</u>	233
2-Bromo-2-cicloexenona (<u>44</u>)	234
Composto <u>41</u>	235
Composto <u>45</u>	236
Composto <u>46</u>	237
Composto <u>47</u>	238
Composto <u>48</u>	238
Composto <u>49</u>	239
Composto <u>50</u>	240
Composto <u>51</u>	241
6-hidroxi-indan-1-ona (<u>70</u>)	242
6-aliloxi-indan-1-ona (<u>65</u>)	243
6-hidroxi-1-metoxi-indano (<u>72</u>)	244
6-aliloxi-1-metoxi-indano (<u>66</u>)	245
6-aliloxi-indeno-(<u>73</u>)	246
6-hidroxi-1-metil-indeno-1 (<u>74</u>)	247
6-hidroxi-1-metil-indano (<u>75</u>)	248
1-metil-6-aliloxi-indano (<u>67</u>)	249
6-hidroxi-tetralona (<u>77</u>)	250
6-aliloxi-tetralona (<u>68</u>)	251
7-alil-6-hidroxi-indan-1-ona (<u>78</u>)	252
5-alil-6-hidroxi-tetralona (<u>79</u>) e 7-alil-6-hidroxi-tetralona (<u>80</u>)	253
7-alil-6-hidroxi-1-metil-indano (<u>81</u>) e 5-alil-6-hidroxi-1-metil-indano (<u>82</u>)	254
7-alil-6-hidroxi-indeno-1 (<u>83</u>) e 5-alil-6-hidroxi-indeno-1 (<u>84</u>)	256

ESPECTROS	267
------------------------	------------

CAPÍTULO I

BIOMARCADORES ÁCIDOS DA BACIA SERGIPE-ALAGOAS

INTRODUÇÃO

PETRÓLEO - DA ORIGEM A EXPLORAÇÃO

Origem

O petróleo é um óleo mineral formado principalmente por uma mistura de hidrocarbonetos. Outros constituintes como ácidos, cetonas, tiofenos, porfirinas, etc, também são encontrados no petróleo mas em quantidades muito pequenas. O petróleo pode ser sólido, líquido ou gasoso dependendo das condições de temperatura e pressão a que foi submetido¹.

Durante vários séculos a origem do petróleo foi alvo das mais diversas teorias e hipóteses. Atualmente a teoria mais aceita para explicar a formação do petróleo é a Teoria Orgânica Moderna de acordo com a qual o petróleo é formado a partir de matéria orgânica incorporada às rochas sedimentares durante o processo de sedimentação².

O termo matéria orgânica refere-se a moléculas orgânicas na forma de monômeros ou polímeros derivados direta ou indiretamente de organismos vivos. Durante o soterramento a matéria orgânica é convertida através de processos bacteriano e térmico num polímero complexo: o querogênio. Este processo é acompanhado por remoção de água e compactação dos sedimentos. Quando submetido a temperaturas relativamente elevadas (maiores profundidades) o querogênio sofre craqueamento térmico sendo convertido em hidrocarbonetos. Se a temperatura e pressão tornam-se muito elevadas somente gás é preservado³.

Produção

Estima-se que a produção de matéria orgânica via fotossíntese, processo no qual a energia solar é utilizada na produção de glicose e oxigênio (Figura 1), começou a 2 bilhões de anos atrás e os primeiros organismos responsáveis por esta produção foram bactérias e algas verde-azuladas³.

A glicose é utilizada pelos organismos autotróficos para síntese de seus principais constituintes como a celulose³.

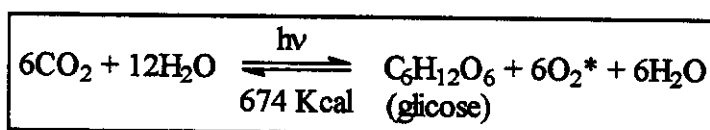


Figura 1 - Equação da fotossíntese: a glicose, rica em energia, é sintetizada por plantas verdes através da utilização de energia solar ($h\nu$).

A princípio qualquer organismo vivo constitui fonte de matéria orgânica para o petróleo.

Deposição e preservação

Para que o petróleo seja formado a matéria orgânica deve ser preservada. Apenas 0,1% do carbono presente na matéria orgânica é preservado em sedimentos e poderá ser convertido em petróleo, os restantes, 99,9%, são reciclados³.

A produção e preservação da matéria orgânica na natureza podem ser resumidas em um ciclo³ mostrado na Figura 2. O ciclo menor (**A**) apresenta a produção de matéria orgânica através da fotossíntese. Após a morte de plantas, animais e bactérias a matéria orgânica é depositada em sedimentos, sofrendo alterações causadas pela ação química ou bacteriana. Dependendo das condições de sedimentação a mesma pode ser totalmente oxidada

gerando novamente CO_2 , como ocorre em 99,9% dos casos (ciclo A), ou então pode ser preservada em sedimentos na forma de carvão ou querogênio (ciclo B). Uma vez em sedimentos a preservação da matéria orgânica (ciclo B) estará restrita a eventos tectônicos. Em casos de erosão ou elevação da crosta terrestre, a mesma estará exposta ao ar atmosférico ou água, será oxidada e portanto convertida a CO_2 . A matéria orgânica que conseguir completar o segundo ciclo será convertida em petróleo³.

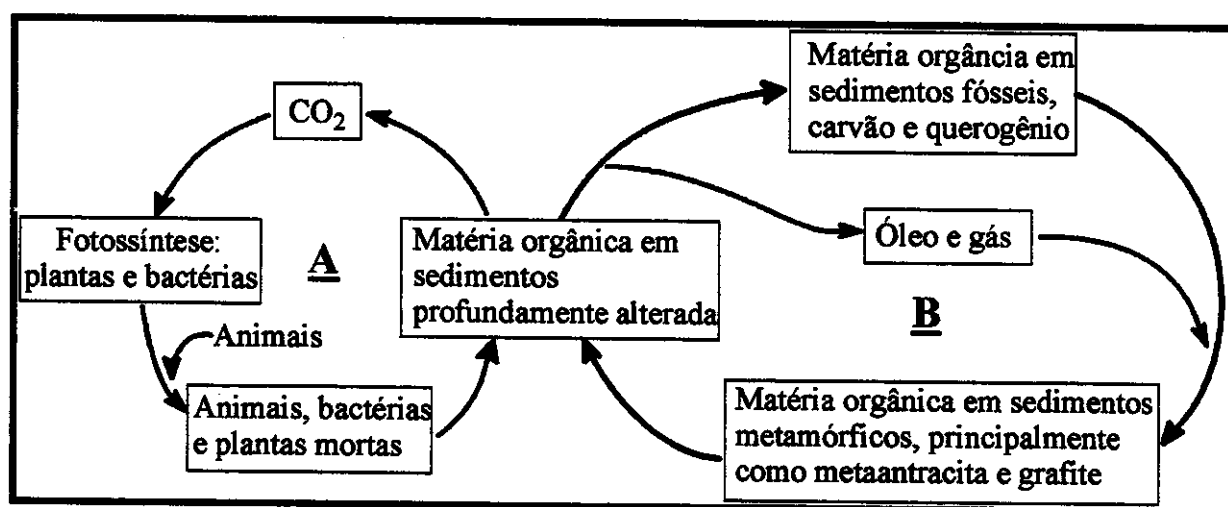


Figura 2 – Ciclo do carbono orgânico na natureza

Zonas de deposição e preservação da matéria orgânica

Para que a matéria orgânica dos sedimentos não seja oxidada, e convertida a CO_2 (Figura 2) a mesma deve ser depositada em ambientes livres de oxigênio, são as chamadas zonas anóxicas¹.

A natureza apresenta vários locais de zonas anóxicas:

1. Delta de rios

É o encontro de um rio, que carrega uma grande massa de restos de vegetais, argila e areia, com o oceano.

O oceano possui grande quantidade de oxigênio, onde há oxigênio há vida e portanto muitos microrganismos aeróbicos.

Na chegada ao oceano 99,9% dos restos vegetais trazidos pelos rios é digerida pelos microrganismos, mas 0,1% da matéria orgânica é depositada na orla dos continentes¹.

2. Zonas de ressurgência

São locais onde a água fria e rica em nutrientes presentes no fundo dos oceanos sobe até a margem dos continentes.

Quando a água do fundo dos oceanos sobe para a costa marinha traz com ela muito oxigênio e muitos nutrientes para os vegetais (sulfatos, carbonatos, nitratos, cálcio, potássio e magnésio). Com tantos nutrientes há um grande aumento do plancton vegetal, aumentando-se também os microrganismos que por sua vez consomem muito oxigênio. Por causa do grande consumo de oxigênio na superfície do oceano, há um desequilíbrio na demanda de oxigênio para as profundezas formando-se com isso uma zona anóxica onde ocorre a preservação de 4 a 7% de matéria orgânica¹.

3. Fundos de mares fechados, lagos e lagunas

O fundo de mares fechados ou lagos apresentam uma grande deficiência em oxigênio, nestes casos ocorre a preservação de até 15% da matéria orgânica¹.

4. Lago fechado em local árido

Um lago fechado em local árido sofre uma grande evaporação, que faz com que a água se torne extremamente salina. Nestas condições apenas algas halofílicas sobrevivem e se reproduzem abundantemente pois tem muitos nutrientes (sais). Estes lagos apresentam-se estratificados, ou seja apresentam duas camadas, o fundo bastante alcalino, denso e sem

oxigênio onde a matéria orgânica pode ser preservada, e a superfície não tão salina onde as algas se reproduzem¹.

5. Lago profundo de água doce em clima tropical

Estes lagos apresentam-se estratificados pela diferença de temperatura. A superfície é morna devido a altas temperaturas tropicais e o fundo muito frio.

Na superfície a grande quantidade de chuva do clima tropical traz muitos nutrientes e oxigênio para o lago, proliferando assim o plancton vegetal e os micrororganismos aeróbicos.

O fundo é muito frio e anóxico favorecendo a preservação de até 15% de matéria orgânica¹.

6. Golfo marinho

Em golfos marinhos a salinidade do mar é muito alta, estes também apresentam-se estratificados pela diferença de salinidade. A superfície é menos densa com grande quantidade de nutrientes e oxigênio trazidos pela chuva e as profundezas são mais densas, portanto com menos oxigênio (aumentando-se a salinidade diminui-se a solubilidade do oxigênio). Sendo assim o fundo dos golfos tornam-se anóxicos e até 10% da matéria orgânica pode ser preservada¹.

Em resumo a matéria orgânica só é acumulada e preservada em locais onde há muito pouco oxigênio e estes locais são encontrados nas profundezas de lagos, mares, golfos marinhos e deltas de rios.

Geração de petróleo

Sob um processo contínuo de soterramento a matéria orgânica depositada sob condições anóxicas será convertida em petróleo. Outros sedimentos são depositados junto com a matéria orgânica e estes sedimentos darão origem a uma rocha, a rocha geradora de petróleo.

Rochas Geradoras são rochas sedimentares que para produzir petróleo devem possuir um teor médio a elevado de matéria orgânica ($> 1\%$)³.

Na primeira etapa de geração de petróleo, a diagênese, ocorre a degradação da matéria orgânica por microrganismos formando um polímero complexo: o querogênio. Este processo é acompanhado por remoção de água e compactação dos sedimentos.

O soterramento contínuo leva a um aumento de temperatura e pressão (a temperatura aumenta aproximadamente 1°C a cada 30 metros de profundidade) causando o craqueamento do querogênio. É a catagênese. Nesta etapa o óleo é expulso da rocha geradora e migra para o reservatório ou sobe até a superfície.

Quando a rocha geradora atinge temperaturas superiores a 120°C , todo o petróleo é convertido em gás, é a metagênese¹.

Migração

Após sua geração o petróleo é expulso da rocha geradora e migra através de rochas porosas saturadas de água até encontrar uma trapa para se alojar. Uma trapa é uma armadilha geológica, normalmente em forma de uma concha convexa, formada por uma rocha porosa e permeável denominada Rocha Reservatório, que tem acima uma rocha relativamente impermeável denominada Rocha Selante ou Capeadora². Rocha Reservatório é o local onde petróleo fica armazenado.

A migração do petróleo é dividida em duas etapas: migração primária e migração secundária⁴.

- **Migração primária**

A migração primária consiste na expulsão do óleo da rocha geradora. Embora o mecanismo deste processo não esteja ainda completamente entendido, sabe-se que a condição básica para que o óleo seja expelido da rocha geradora como uma fase contínua é a saturação dos poros da rocha com muito betume e pouca água. Dentro destas condições a força responsável pela saída do óleo da rocha é a variação entre a pressão interna da rocha e a pressão litostática.

A sequência de evolução da rocha geradora com o progressivo soterramento levando a poros saturados e consequente expulsão do óleo é bem exemplificada na Figura 3. No estágio imaturo (diagênese - estágio A, Figura 3) a matéria orgânica sedimentar é constituída essencialmente de querogênio que se encontra disperso na rocha. Nenhum petróleo se forma, mas a água presente é progressivamente expelida devido a constante compactação⁴.

No estágio B, Figura 3, inicia-se a geração de óleo, a rocha se encontra a temperaturas e pressões mais elevadas devido ao soterramento constante. Nesta etapa o óleo formado começa a invadir os poros vizinhos formando uma camada contínua mas nenhuma expulsão ocorre⁴.

Durante a catagênese (estágio C, Figura 3), o óleo gerado forma uma fase contínua na rocha geradora e devido ao constante aumento da pressão, ocorre a expulsão. Quando a pressão interna da rocha excede a pressão litostática a rocha pode sofrer microfraturas com liberação de óleo e gás. Este processo de aumento de pressão interna, microfraturamento e consequente expulsão do óleo, não é um processo contínuo e pode se repetir várias vezes. Contudo nos casos em que a rocha geradora possui bastante permeabilidade,

a expulsão do óleo ou gás ocorre através de um processo contínuo ajudado por pressão capilar⁴.

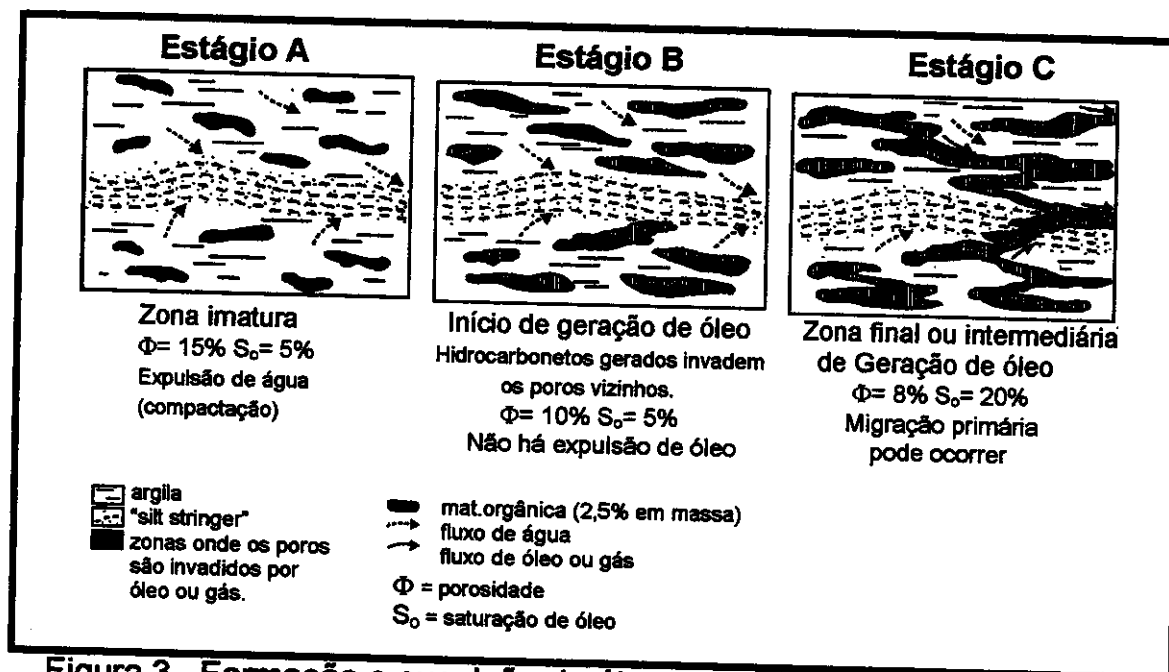


Figura 3 –Formação e expulsão de óleo na rocha geradora (modificado de Trindade⁴).

• Migração secundária

A migração secundária consiste no movimento do petróleo como uma fase contínua através de rochas saturadas de água⁴. A principal força diretora da migração secundária é a flutuação. O óleo migra através de rochas porosas e permeáveis saturadas de água ou através de falhas geológicas até encontrar uma trapa para se alojar, em casos onde isso não ocorre o óleo pode chegar até a superfície e se perder.

Durante a migração secundária podem ocorrer mudanças na composição do óleo, essas alterações são atribuídas a Geocromatografia, Perdas em solução e Mudanças de fase⁴.

- **Geocromatografia** é o processo através do qual os componentes do óleo sofrem partição quando migram através de fases minerais (rochas sedimentares) que atuam como uma fase estacionária de uma coluna cromatográfica.
- **Perdas em solução** ocorrem porque o petróleo está em constante contato com a água e dessa forma os componentes mais polares podem ser levemente solubilizados na fase aquosa.
- **Mudanças de fases** – durante a migração podem ocorrer mudanças na composição do petróleo devido a separação de fases provocada por variações nas condições de pressão, volume e temperatura. Este efeito é observado principalmente em migrações verticais. A maiores profundidades, quando as condições de pressão são maiores, o petróleo encontra-se em uma única fase, líquida, a medida que o óleo migra verticalmente a pressão diminui e começam a se formar duas fases: líquida e gasosa, ou seja os componentes mais voláteis tendem a deixar a fase líquida.

Exploração

A jornada de formação do petróleo é bastante longa, leva cerca de 60 milhões de anos¹. Após cumpridas todas as etapas: produção, deposição e preservação da matéria orgânica, geração e migração do óleo; o petróleo se aloja em reservatórios e pode ser explorado para ser utilizado comercialmente.

No processo de exploração do petróleo cabe a Geologia e a Geofísica identificar as bacias sedimentares e estudar a coluna sedimentar identificando rochas reservatórios, rochas capeadoras e trapas. À geoquímica compete identificar e avaliar as rochas geradoras e correlacionar os petróleos entre si e com as respectivas rochas geradoras, visando orientar a exploração para

áreas e profundidades mais favoráveis à existência de acumulações comerciais de óleo e gás².

Uma das principais ferramentas utilizadas pela geoquímica do petróleo para ajudar a exploração do petróleo é a análise dos biomarcadores.

BIOMARCADORES

Biomarcadores, marcadores biológicos, fósseis geoquímicos ou indicadores geoquímicos moleculares são compostos orgânicos que ocorrem como misturas complexas em sedimentos e petróleos. A importância destes compostos na geoquímica do petróleo baseia-se no fato que as estruturas moleculares dos organismos quando incorporados aos sedimentos, sofrem pequenas modificações, preservando seus esqueletos básicos de carbono. Desta maneira, as estruturas moleculares dos biomarcadores presentes em diversos ambientes deposicionais, se correlacionam com a dos compostos precursores sintetizados pelos organismos vivos². Um exemplo clássico é mostrado na Figura 4: esteróides provenientes de organismos eucariotos, como o colesterol, são precursores dos marcadores biológicos da família dos esteranos⁵.

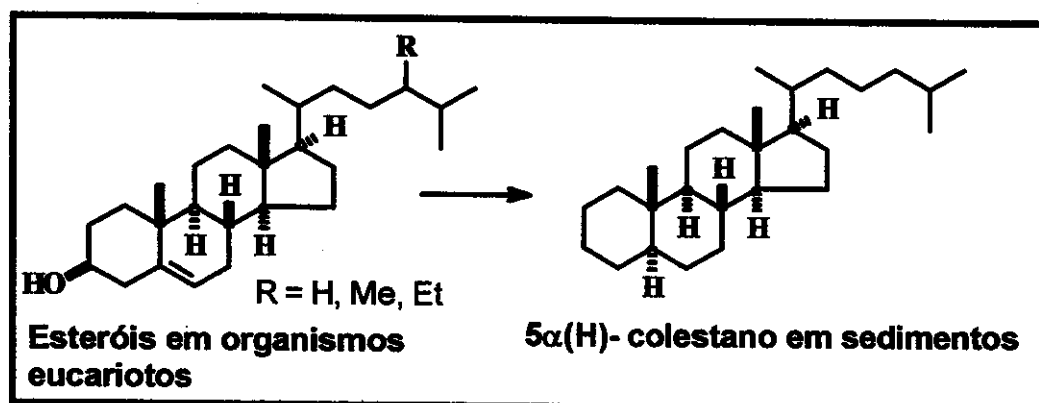


Figura 4 – Origem dos esteranos em sedimentos

As classes mais importantes de marcadores biológicos são os hidrocarbonetos lineares e isoprenóides, os terpanos bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos, pentacíclicos, os hopanos, os esteranos e os aromáticos.

Os marcadores biológicos desempenham um papel fundamental na geoquímica de exploração do petróleo. Dentre os tipos de informações fornecidas por estes compostos pode-se destacar:

- Grau de evolução térmica
- Correlação óleo/óleo e óleo/rocha geradora
- Migração
- Biodegradação
- Paleoecologia (idade do óleo) e cronoestratigrafia (ambiente deposicional)

Grau de Evolução Térmica

Com o processo de subsidência e conseqüente aumento de temperatura, os marcadores biológicos sofrem alterações estruturais, como também degradação diferenciada.

O monitoramento destas alterações estruturais (isomerização e aromatização de compostos) e das degradações térmicas (compostos menos estáveis tendem a desaparecer em relação aos mais estáveis) permite estabelecer o grau de maturação térmica de óleos e de matéria orgânica em sedimentos².

Correlação óleo/óleo e óleo/rocha geradora

Óleos de origens diferentes apresentam composições diferentes de biomarcadores. Como exemplo pode-se citar a diferença entre os óleos de origem marinha e terrestre que produzem petróleos distintos. Em óleos de origem marinha a matéria orgânica é proveniente principalmente de plantas

aquáticas que possuem compostos com estrutura química diferentes dos compostos encontrados em petróleo de origem terrestre (plantas superiores).

Desta forma a correlação óleo/óleo permite estabelecer um paralelo entre os óleos, implicando ou não uma rocha geradora comum a ambos. A correlação óleo/rocha geradora serve para identificar a rocha geradora que efetivamente gerou uma dada acumulação de óleo. O conhecimento geológico adequado da bacia, aliado a identificação da rocha geradora permite qualificar outras possíveis ocorrências de óleo na mesma bacia².

Migração

A migração do óleo da rocha geradora até o reservatório é um mecanismo bastante estabelecido. Durante o trajeto algumas variações podem ocorrer na distribuição dos biomarcadores devido a efeitos de geocromatografia, perdas em solução, mudanças de fases e extração de matéria orgânica presente nas rochas por onde o petróleo passa⁴.

O uso de biomarcadores de migração e o conhecimento geológico da bacia permitem estabelecer as vias de migração. Por meio destas vias pode-se rastrear o percurso do óleo, chegando-se a sua geradora.

Outra aplicação consiste na caracterização da rota de migração. Uma vez identificadas as rochas geradoras e reservatórios, pode-se prever bifurcações na rota que levariam a novas acumulações petrolíferas.

Biodegradação

A biodegradação de óleos é efetuada por microrganismos introduzidos na rocha reservatório pela circulação de águas subterrâneas. Os microrganismos atacam os hidrocarbonetos na seguinte ordem: hidrocarbonetos lineares, ramificados, isoprenóides e cicloalcanos¹.

A análise regional de indicadores de biodegradação permite determinar o local de penetração de microrganismos da bacia. Esta informação possibilita conduzir a prospecção para regiões da bacia menos afetadas pela biodegradação e, conseqüentemente mais ricas em hidrocarbonetos de boa qualidade².

Paleoecologia e Cronoestratigrafia

A reprodução de espécies distintas de plantas e microrganismos ocorre sob diferentes condições climáticas e aquáticas (salinidade, composição química e quantidade de oxigênio). Por outro lado diferentes espécies possuem composições químicas distintas³.

O fato dos biomarcadores manterem uma relação direta com os organismos dos quais se originaram faz com que estes possam ser utilizados como indicadores de paleoecologia, ou seja do ambiente deposicional da matéria orgânica².

A evolução dos organismos também indica que diferentes espécies (algas, vegetais superiores e bactérias) ocuparam determinados espaços ao longo do tempo geológico. Conseqüentemente muitos biomarcadores são característicos de determinado tempo geológico, portanto podem ser utilizados como ferramentas geocronológicas.

Como exemplo pode-se citar o composto 18(α)oleanano. (Figura 5). A presença de 18(α)oleanano em petróleo indica contribuição de matéria orgânica de origem terrestre, pois os precursores deste composto provém de vegetais superiores da família Angiosperma. O fato das Angiospermas só terem aparecido no final do Cretáceo (100 milhões de anos) e atingirem seu clímax no Terciário (Eoceno/Mioceno-50 milhões anos) faz com que o 18(α)oleanano não seja apenas diagnóstico de contribuição de vegetais

superiores em óleos mas também indicador de idade de deposição, período Terciário⁴.

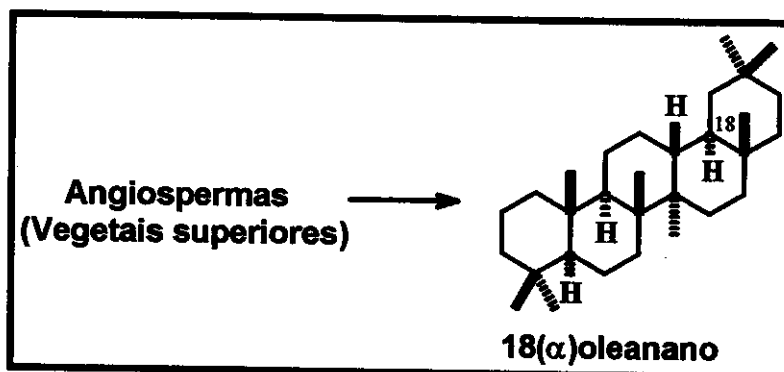


Figura 5 – Origem do 18(α)oleanano no petróleo.

Principais classes de biomarcadores e suas correlações sobre maturidade térmica, biodegradação e origem da matéria orgânica

As classes de biomarcadores mais empregadas em análises de petróleo são: hidrocarbonetos lineares, os terpanos bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos, os hopanos, os esteranos e os aromáticos.

Nesta seção será efetuada uma discussão detalhada de alguns dos biomarcadores mais empregados em correlações sobre maturidade térmica, biodegradação e origem da matéria orgânica, mais especificamente sobre maturidade térmica e origem da matéria orgânica (fonte e paleoambiente deposicional).

O objetivo desta discussão não é efetuar um levantamento bibliográfico sobre todos os biomarcadores e suas aplicações, uma vez que a literatura apresenta centenas de exemplos⁵. O objetivo é esclarecer com detalhes algumas das correlações efetuadas a partir da análise dos hidrocarbonetos

lineares, terpanos, esteranos e esteranos aromáticos, que serão empregadas na análise dos óleos estudados neste trabalho.

Hidrocarbonetos lineares

***n*-Alcanos**

Os hidrocarbonetos lineares, principalmente os *n*-alcanos, são os componentes principais do petróleo, pois um petróleo bom do ponto de vista comercial é aquele que apresenta uma grande abundância de *n*-parafinas.

Os compostos lineares podem fornecer informações sobre a origem da matéria orgânica, biodegradação, e maturidade térmica do óleo.

Biodegradação

O perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos lineares é uma das principais indicações da biodegradação do óleo. Os compostos lineares são os primeiros a serem atacados pelas bactérias¹. Sendo assim quanto menor a quantidade de compostos lineares encontrados nas amostras, mais biodegradado estará o petróleo.

A ausência de compostos lineares indica que o petróleo está seriamente biodegradado.

Origem (fonte e paleoambiente deposicional)

A distribuição de *n*-alcanos pode ser utilizada como parâmetro de ambiente deposicional da matéria orgânica pois pode fornecer informações sobre a origem biológica do petróleo.

Os precursores de *n*-alcanos são plantas terrestres, fitoplâncton marinho e bactérias. Geralmente petróleos e sedimentos apresentam uma faixa bastante ampla de *n*-alcanos (C₁₀->C₃₅). *n*-Alcanos contendo mais que 35

átomos de carbono não são identificados rotineiramente em amostras de petróleo principalmente devido as limitações da técnica empregada na análise de óleos e sedimentos, GC/MS (Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas). Atualmente o uso de Cromatografia Gasosa de Alta resolução à Alta Temperatura (HTRGC), tem permitido a identificação de novas distribuições moleculares, contendo compostos com pesos moleculares maiores que do n -C₃₅⁹⁸.

A distribuição dos n -alcanos pode ser unimodal, bimodal ou polimodal, e normalmente com uma preferência ímpares/pares ou pares/ímpares de número de carbonos.

A presença de componentes de cadeia longa (C₂₅-C₃₅) possuindo uma preferência ímpares/pares de carbonos é associada a contribuição de plantas superiores. Neste caso os n -alcanos de cadeia longa são derivados principalmente dos lipídeos das folhas. Fitoplâncton e algumas algas contribuem principalmente com compostos entre C₁₅ e C₁₇ e bactérias contribuem com C₁₆-C₂₄ sem nenhuma preferência pares/ímpares ou ímpares/pares de carbonos⁵.

A predominância de n -alcanos ímpares/pares ou pares/ímpares também está relacionada com a origem da matéria orgânica. Um fato bem estabelecido é que na geosfera os n -alcanos com números ímpares de carbono prevalecem sobre os correspondentes n -alcanos com números pares de carbono³. Este fato é suportado pela notável predominância dos constituintes com números ímpares de carbono sobre pares em muitas plantas terrestres e aquáticas. Esta predominância é refletida diretamente no petróleo. Em óleos ou sedimentos de origem lacustre (água doce, salina, ou hipersalina) e marinho sempre há predominância de n -alcanos ímpares/pares⁶. Alguns casos de predominância pares/ímpares de n -alcanos foi observada para alguns petróleos de origem marinha carbonática e marinha evaporítica

(hipersalino). Este fato tem sido atribuído a redução dos precursores (algas marinhas) devido as condições anóxicas de deposição^{3,6}.

Em resumo: usualmente um máximo cromatográfico (maior abundância relativa) na região de *n*-alcanos de cadeia longa (C₂₅-C₃₅) com predominância ímpares/pares de carbonos, indica matéria orgânica de origem terrestre, enquanto que a maior abundância relativa de *n*-alcanos de cadeia curta indica matéria orgânica de origem marinha.

O padrão de distribuição de *n*-alcanos deve ser utilizado com muita cautela para determinação da origem da matéria orgânica pois podem ser alterados pela biodegradação (remoção preferencial de *n*-alcanos), pela maturidade térmica (que diminui a preferência ímpares/pares) e pela migração do óleo (compostos de cadeia curta migram antes que os de cadeia longa – geocromatografia).

Maturidade Térmica

O principal efeito da maturidade na distribuição de *n*-alcanos é a perda da preferência ímpares/pares ou pares/ímpares de carbonos.

Óleos termicamente evoluídos não costumam apresentar predominância ímpares/pares ou pares/ímpares. Isso ocorre porque com o aumento da maturidade, a degradação térmica do querogênio fornece alcanos lineares sem nenhuma predominância ímpares/pares ou pares/ímpares⁵.

Isoprenóides acíclicos

Este grupo de biomarcadores compreende uma ampla faixa de alcanos ramificados. Dentre os isoprenóides encontrados no petróleo os mais utilizados como biomarcadores são o pristano e fitano (Figura 6).

Pristano e fitano são comumente utilizados para determinar as condições de deposição da matéria orgânica. Estes são isoprenóides que se

originaram da cadeia lateral da clorofila de organismos fototrópicos. Em condições anóxicas a cadeia lateral é clivada fornecendo o fitol, que é reduzido a diidrofitol e então fitano (Figura 6).

Em condições oxidantes o fitol é oxidado à ácido fitênico, descarboxilado à pristeno e então reduzido à pristano (Figura 6).

A relação pristano/fitano é utilizada para prever se o ambiente em que se formou o petróleo foi óxico ou anóxico. Se a relação for maior que um, o ambiente deposicional foi óxico, se for menor que um, o petróleo formou-se em ambiente anóxico⁵.

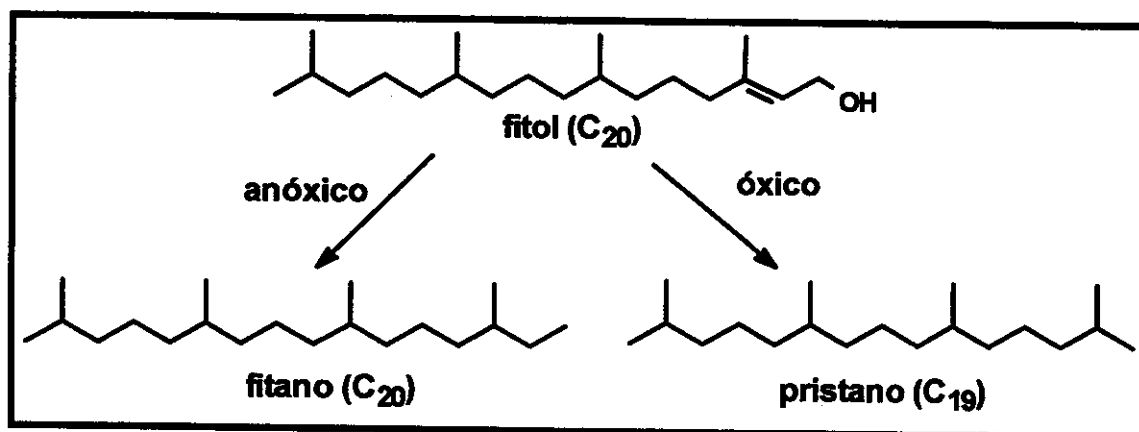


Figura 6 - Geração de pristano (C₂₀) e fitano(C₁₉) a partir do fitol (C₂₀)

Uma limitação para o uso da razão pristano/fitano como parâmetro de origem é o fato que a clorofila não é o único precursor do pristano e fitano. As archaeobactérias lipídicas também são uma fonte destes isoprenóides e o pristano também pode provir do tocoferol⁵. Dessa forma a razão pode ser afetada pelas diferenças nas contribuições dos organismos e não apenas pelo efeito redutor ou oxidante do meio.

Além do pristano e fitano, os isoprenóides C₂₅ (2,6,10,14,18 – pentametileicosano) e o esqualeno (Figura 7) tem sido utilizados como biomarcadores de ambiente deposicional.

Mello⁶ demonstrou que as concentrações do C₂₅ (2,6,10,14,18 – pentametilicosano) e do esqualeno são maiores em petróleos de origem marinha evaporítica, marinha carbonática e lacustre salina, quando comparados a petróleos lacustre de água doce, abertura marinha e marinho deltaico. A explicação para este fato pode ser encontrada na origem destes isoprenóides. Alguns trabalhos³ tem demonstrado que estes se originam dos lipídeos de archaeobactérias. Estas bactérias se reproduzem em maior abundância em ambientes salinos e hipersalinos, portanto matéria orgânica depositada sob estas condições certamente originará petróleo com maior concentração de C₂₅ (2,6,10,14,18 – pentametilicosano) e esqualeno.

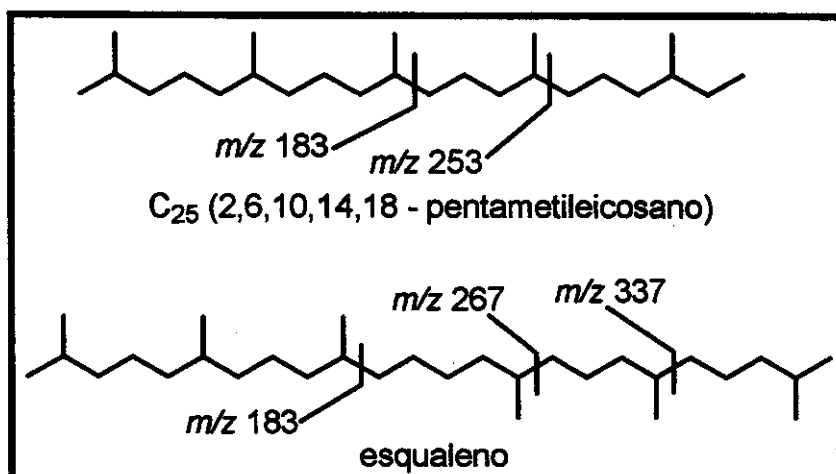


Figura 7 – Estrutura do C₂₅ (2,6,10,14,18 – pentametilicosano) e do esqualeno mostrando os principais fragmentos obtidos no espectrômetro de massas através de ionização por impacto de elétrons

β-carotano

O β-carotano, um alceno bicíclico saturado (Figura 8), é proveniente de carotenóides, compostos altamente insaturados, presentes em muitos organismos vivos.

A presença deste composto está relacionada a ambientes deposicionais de alta salinidade.

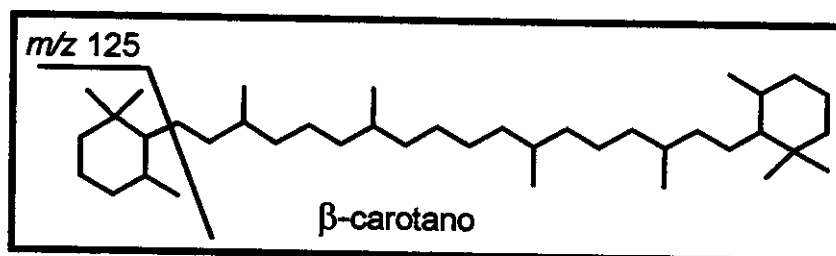


Figura 8 - Estrutura do β -carotano e fragmentação característica obtida no espectrômetro de massas através de ionização por impacto de elétrons.

Terpanos

Terpanos constituem uma classe de biomarcadores de grande importância em geoquímica orgânica. Estes compostos são extensivamente empregados como parâmetros de maturidade, biodegradação, idade geológica e origem da matéria orgânica.

Usualmente os terpanos mais comuns encontrados em óleos e sedimentos são: terpanos bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos. Dentre estes os pentacíclicos são os biomarcadores mais estudados e são bastante utilizados como parâmetros de maturidade térmica, origem da matéria orgânica e biodegradação.

Terpanos Pentacíclicos - Hopanos

Os hopanos são terpanos pentacíclicos (Figura 9), amplamente encontrados em óleos e sedimentos. Estes compostos são provenientes do bacterio-hopanotetrol, um componente da membrana celular de organismos

procariotos que possui uma parte polar e uma apolar (Figura 9). Sua função nas células é aumentar a rigidez da membrana⁵.

Os hopanos apresentam um padrão de distribuição muito similar em amostras de óleos ou sedimentos. Sendo assim o emprego destes compostos como biomarcadores de paleoambiente deposicional fica restrito a uma análise quantitativa. Petróleos de origem salina e hipersalina apresentam concentração de hopanos maior que petróleo de ambientes de água doce. Isso ocorre porque as bactérias se reproduzem mais em ambientes salinos pois estes contêm maiores quantidades de nutrientes⁶.

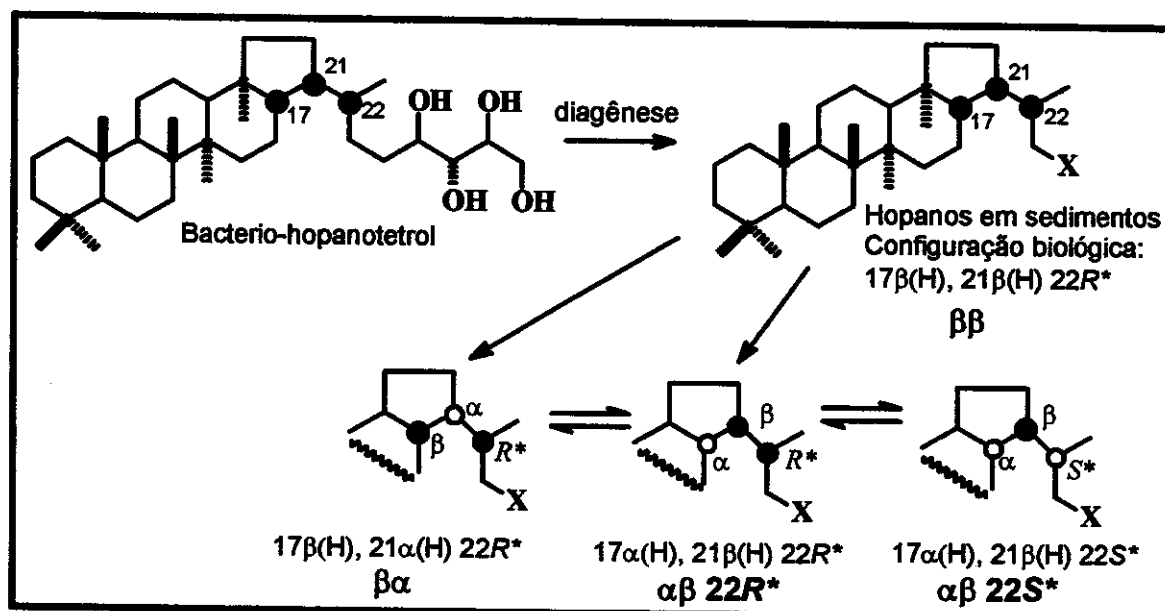


Figura 9 – Origem dos hopanos em petróleo e isomerização dos centros C₁₇, C₂₁ e C₂₂ durante a diagênese

● = β: H acima do plano ○ = α: H abaixo do plano X = CH₃, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁

Embora não sejam muito utilizados como parâmetros de origem da matéria orgânica, os hopanos são bastante empregados como parâmetros de maturidade e biodegradação.

Maturidade

O emprego de hopanos como parâmetros de maturidade da matéria orgânica baseia-se na isomerização de alguns dos centros assimétricos presentes na molécula. Durante o processo de geração do petróleo a configuração biológica, normalmente menos estável, é perdida dando origem a compostos com configurações mais estáveis, configurações geológicas.

Dentre os vários parâmetros que utilizam hopanos como biomarcadores de evolução térmica de óleos, os mais empregados são a razão $\beta\alpha$ moretanos / ($\alpha\beta$ hopanos + $\beta\alpha$ moretanos) e a razão T_s / (T_s + T_m). Estes parâmetros serão discutidos em detalhes a seguir.

- **Razão $\beta\alpha$ moretanos / ($\alpha\beta$ hopanos + $\beta\alpha$ moretanos)**

A configuração biológica dos hopanos nas posições C_{17} e C_{21} é $17\beta(H)$, $21\beta(H)$, $\beta\beta$, mas esta configuração não é termodinamicamente a mais estável. Durante a diagênese e catagênese ocorre a isomerização das posições C_{17} e C_{21} originando os compostos termodinamicamente mais estáveis $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ moretanos, $\beta\alpha$, e $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ hopanos, $\alpha\beta$. Da mesma forma a configuração $22R$ converte-se para $22S^5$ (Figura 9).

Os hopanos $\beta\beta$ não são encontrados em óleos, a menos que estes estejam muito imaturos. Um esquema proposto na literatura⁷ para o caminho de reação de isomerização de hopanos é mostrado abaixo (Figura 10).

Durante a diagênese a temperatura aumenta suficientemente para superar as barreiras de energia de ativação $\Delta G_1^\#$ e $\Delta G_2^\#$ formando $\beta\alpha$ moretanos e $\alpha\beta$ hopanos. A interconversão de $\alpha\beta$ para $\beta\beta$ hopanos não é possível devido a alta barreira energética $\Delta G_4^\#$. Entretanto quando a temperatura aumenta pode haver interconversão de $\beta\alpha$ à $\alpha\beta$ através do $\beta\beta$, sendo assim aumentando-se a temperatura ocorre um equilíbrio entre $\beta\alpha$ e $\beta\beta$ e o $\beta\beta$ se converte em $\alpha\beta$ que é termodinamicamente mais estável.

A razão $\beta\alpha$ moretanos/ ($\alpha\beta$ hopanos + $\beta\alpha$ moretanos) para hopanos C_{30} diminui com o aumento da evolução térmica de um valor de 0,8 à 0,05⁵.

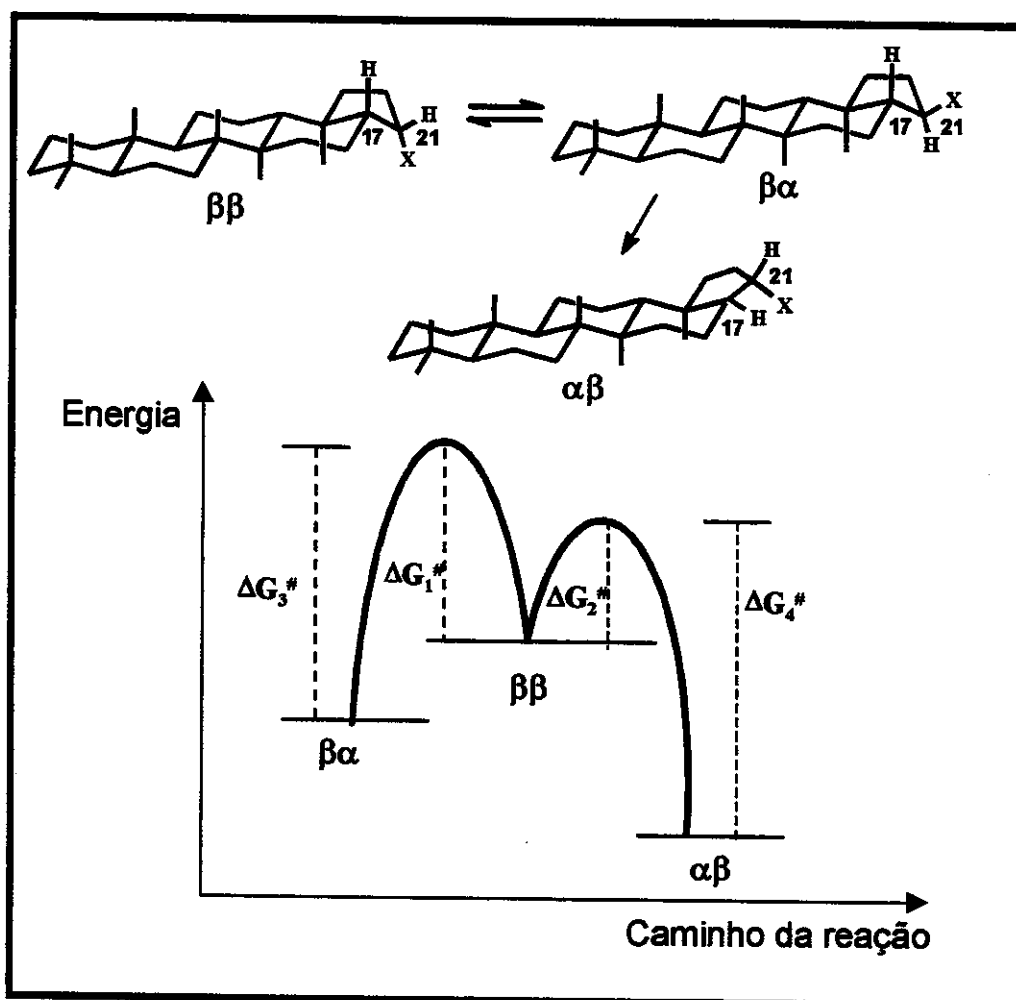


Figura 10 – Caminho de reação proposto para a isomerização de hopanos.

Modificado de Peters e Moldowan⁵.

• Razão Ts / (Ts + Tm)

Durante a catagênese e diagênese o $C_{27}17\alpha(H)$ -trisorhopano, Tm (Figura 11) mostra ser menos estável que o $C_{27}18\alpha(H)$ -trisorneohopano, Ts.

Não se sabe se ocorre a conversão de Tm em Ts mas a medida que aumenta a maturidade do óleo, a quantidade de Tm diminui em relação a de

Ts. Sendo assim a razão $Ts/(Tm+Ts)$ aumenta com o aumento da maturidade do óleo⁵.

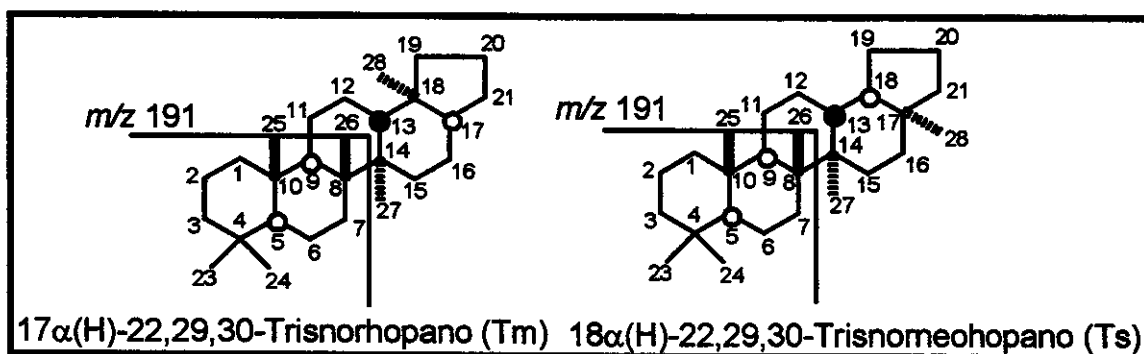


Figura 11 - Estrutura do Tm e Ts e fragmentação característica obtida no espectrômetro de massas através de ionização por impacto de elétrons.

Biodegradação

Durante o processo de biodegradação do petróleo a metila C₂₅ ligada ao carbono C₁₀ em hopanos é removida preferencialmente em relação as demais (Figura 12). Neste processo os hopanos são convertidos em norhopanos, ou hopanos desmetilados⁵. Óleos muito biodegradados apresentam uma série completa de 25-norhopanos provenientes dos hopanos.

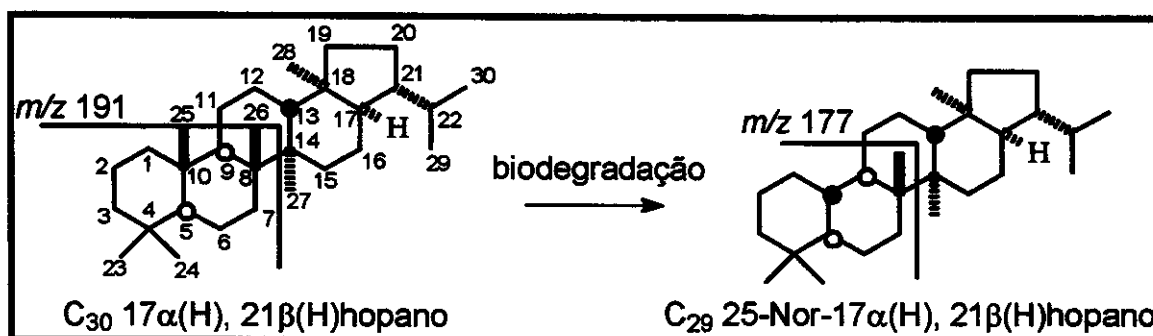


Figura 12 - Estrutura de hopanos e 25-norhopanos e fragmentação característica obtida no espectrômetro de massas através de ionização por impacto de elétrons.

Gamacerano

O gamacerano é um triterpeno C_{30} , com esqueleto não hopanóide (Figura 13). A presença deste compostos em amostras de petróleo está sempre associada à ambientes deposicionais altamente salinos: marinhos e não marinhos. A única ocorrência de compostos com a estrutura do tipo gamacerano é o tetraimanol, um constituinte da membrana de certos protozoários, bactérias fototróficas e possivelmente outros organismos que sobrevivem em condições de bastante salinidade.

Embora a relação precursor/produto ainda não tenha sido provada^{8,9}, grandes concentrações de gamacerano são encontradas em ambientes deposicionais altamente salinos.

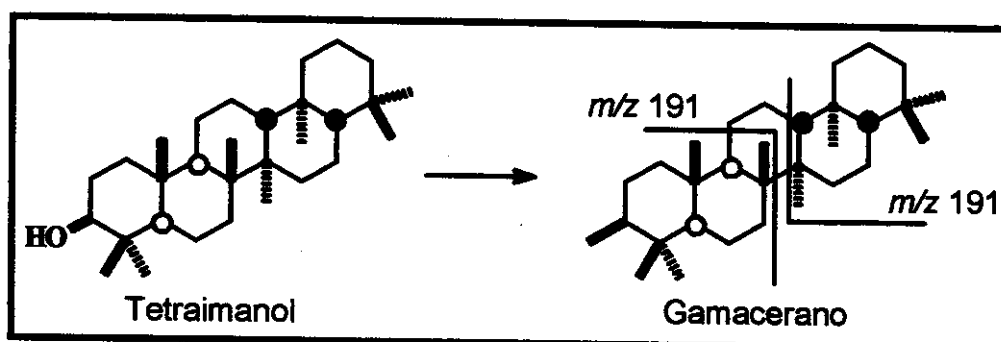


Figura 13 – Origem do gamacerano em petróleo e fragmentação característica obtida no espectrômetro de massas através de ionização por impacto de elétrons.

Esteranos

Esteranos são compostos derivados de esteróis (Figura 4), que são compostos abundantemente encontrados em plantas superiores e algas. Assim como acontece com os terpanos, os esteranos constituem uma das

mais importantes classes de biomarcadores utilizados principalmente como parâmetros de origem, migração e idade geológica da matéria orgânica⁵. Em óleos e sedimentos os maiores componentes esterânicos são C₂₇, C₂₈ e C₂₉.

Origem da matéria orgânica

Esteranos Regulares

O esterol, precursor do esterano (Figura 4), é biossintetizado por uma grande variedade de organismos, tanto de origem marinha como terrestre. Isso faz com que a distribuição de esteranos em óleos e sedimentos seja muito similar. Sendo assim a aplicação destes compostos como parâmetros de origem da matéria orgânica fica restrita a abundância relativa dos mesmos em relação a outras classes de compostos e não especificamente ao padrão de distribuição.

Estudos efetuados em petróleos brasileiros tem mostrado que óleos de origem lacustre salina e de água doce apresentam baixa concentração de esteranos, enquanto que em petróleos de origem marinha e hipersalina a concentração de esteranos é mais alta¹⁰.

Em alguns casos limitados o padrão de distribuição tem sido utilizado como parâmetro de ambiente de deposição do petróleo. Nestes casos verificou-se em petróleos, cuja origem da matéria orgânica é terrestre, há uma maior abundância de esteranos C₂₉ pois plantas superiores seriam os maiores precursores para o esterano C₂₉⁵. Contudo qualquer conclusão baseada neste parâmetro é duvidosa pois o esterol C₂₉ é também o esterano mais abundante em algumas algas marinhas¹¹, além disso o esterano C₂₉ foi encontrado como maior componente em petróleos cuja origem da matéria orgânica não é terrestre^{10,11}.

Diasteranos

Diasteranos são esteranos rearranjados (Figura 14), bastante encontrados em óleos e sedimentos. Apresentam como componentes principais C_{27} - C_{29} e são formados provavelmente pelo rearranjo de esteranos regulares promovido pela catálise ácida da matriz mineral¹². Os diasteranos são portanto biomarcadores de ambiente deposicional, Petróleos de origem marinho carbonática e evaporítica, cujas matrizes minerais contêm pouca quantidade de sítios ácidos, apresentam quantidades muito pequenas de diasteranos comparadas a esteranos regulares. Enquanto que petróleos de origem lacustre, abertura marinha ou marinha deltáica, cujas matrizes são argilas que contêm sítios ácidos em suas estruturas, apresentam maior abundância relativa de diasteranos.

A relação diasteranos/esteranos regulares tem sido aplicada para determinação de ambiente deposicional, mas pode ser influenciada pela maturidade térmica e biodegradação. Os diasteranos são mais resistentes a biodegradação que os esteranos regulares⁵.

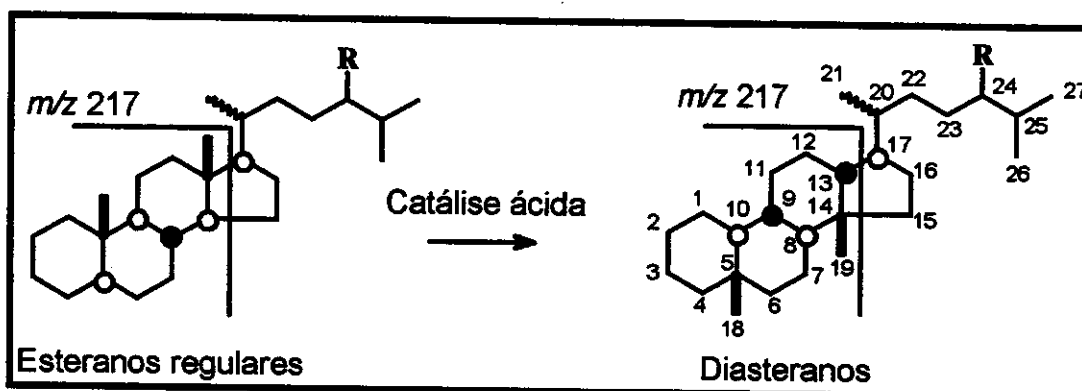


Figura 14 – Origem dos diasteranos e fragmentação característica obtida no espectrômetro de massas através de ionização por impacto de elétrons.

○ = α - H para trás do plano

● = β - H para frente do plano

Maturidade

Assim como acontece com os terpanos, os parâmetros utilizados para verificar a evolução térmica do petróleo através dos esteranos baseiam-se na isomerização de alguns centros assimétricos da molécula. Durante a diagênese o precursor biológico é convertido à isômeros de maior estabilidade termodinâmica.

Dentre as correlações mais empregadas estão as razões: $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H) / [5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H) + 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)]$ e $20S^* / (20S^* + 20R^*)$.

- $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H) / [5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H) + 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)] - \alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$

Esta razão baseia-se na isomerização das posições C₁₄ e C₁₇ para os compostos 20R* e 20S* de esteranos regulares.

A configuração biológica do esteroide é 8β(H), 9α(H), 10β(CH₃), 14α(H), 17α(H), 20R* (Figura 15). Durante a diagênese as posições 14α(H), 17α(H) convertem-se em 14β(H), 17β(H). A posição C₂₀ também isomeriza fornecendo uma mistura 20S* e 20R*. No equilíbrio tem-se uma mistura de 4 isômeros: 5α(H), 14α(H), 17α(H) 20R* (ααα 20R*); 5α(H), 14α(H), 17α(H) 20S* (ααα 20S*); 5α(H), 14β(H), 17β(H) 20R* (αββ 20R*) e 5α(H), 14β(H), 17β(H) 20S* (αββ 20S*), em uma proporção de 1:1:3:3⁵ (Figura 15).

A relação $\alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ atinge o máximo entre 0,65 e 0,75 um pouco antes do pico de geração de óleo⁵.

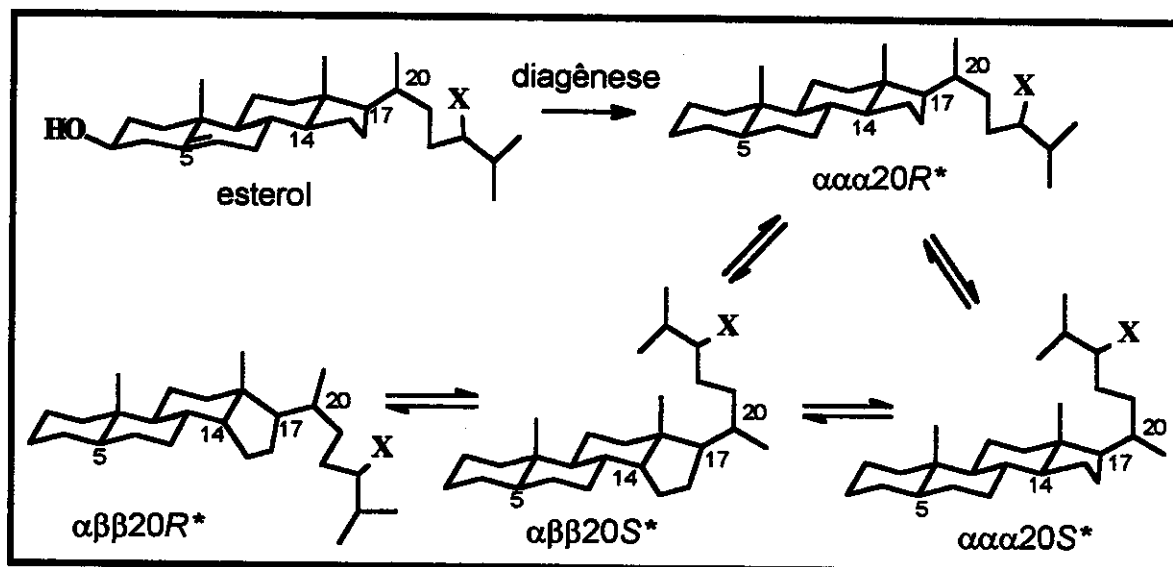


Figura 15- Isomerização de esteranos durante a diagênese.

• $20S^* / (20S^* + 20R^*)$

Com o aumento da maturidade térmica a abundância da configuração biológica $20R^*$ diminui enquanto a $20S^*$ aumenta (Figura 15). O valor máximo para a razão $20S^* / (20S^* + 20R^*)$ é 0,5. Geralmente o pico de geração de óleo é associado a um valor de 0,4⁵.

Esteranos Monoaromáticos e Triaromáticos

Esteranos monoaromáticos podem ser derivados exclusivamente da aromatização do anel C de esteranos regulares durante a diagênese¹³ (Figura 16).

Com o aumento da maturidade estes monoaromáticos (MA) são aromatizados nos anéis "A" e "B" originando os triaromáticos (TA). Este processo envolve a perda de uma metila.

A razão $TA / (MA + TA)$ é um parâmetro muito empregado para determinação da maturidade de petróleos. Este é o único parâmetro que

baseia-se em reações de aromatização para determinar a evolução térmica de óleos e sedimentos⁵. Aparentemente é mais sensível ao aumento de temperatura que as razões baseadas em isomerização de centros assimétricos.

A razão aumenta de 0 a 100%, e valores entre 40-60% tem sido encontrados no início da geração de óleo³.

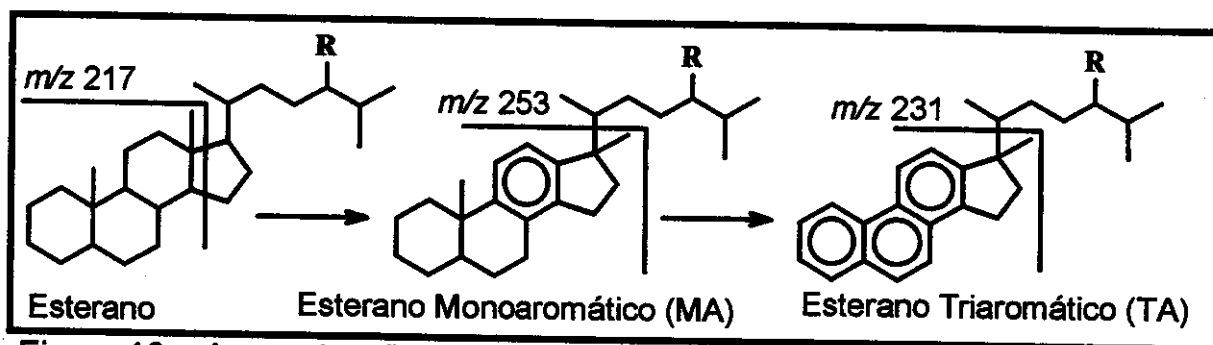


Figura 16 – Aromatização de esteranos em óleos e sedimentos, mostrando a fragmentação característica de esteranos, esteranos monoaromáticos e triaromáticos obtida no espectrômetro de massas.

BIOMARCADORES ÁCIDOS

Ácidos carboxílicos são biomarcadores que não são utilizados rotineiramente na caracterização de petróleo. Entretanto estes compostos apresentam um grande potencial para suprir informações adicionais em geoquímica orgânica como indicadores de maturação^{14,15}, biodegradação^{16,17} e migração de óleo^{18,19}.

A origem dos ácidos no petróleo não está ainda bem estabelecida. Uma das hipóteses mais aceitas é de que os ácidos seriam precursores dos hidrocarbonetos no processo de geração do petróleo. Esta hipótese baseia-se no fato que ácidos carboxílicos são os maiores constituintes dos lipídeos em

muitos organismos vivos e são encontrados em relativa abundância em óleos e sedimentos. Algumas evidências que reforçam esta hipótese são:

- Óleos imaturos apresentam grande quantidade de ácidos^{18,19}.
- Terpanos tricíclicos comumente encontrados em óleos, foram identificados na forma de seus respectivos ácidos terpanóicos tricíclicos em amostras de betume, indicando que os correspondentes alcanos teriam se originado da descarboxilação dos ácidos²⁰.
- Séries completas de ácidos terpanóicos e seus correspondentes hidrocarbonetos foram identificadas em óleos. Neste caso os ácidos mostraram um carbono a mais que os alcanos correspondentes, indicando que ambas as classes de compostos teriam se originado dos mesmos precursores biológicos e os alcanos seriam provenientes da descarboxilação dos ácidos¹⁷.

Os ácidos também podem ser produzidos por microrganismos durante o processo de biodegradação. Esta hipótese baseia-se no fato que óleos muito biodegradados apresentam grandes quantidades de ácidos^{16,17}. A presença de ácidos lineares nC_{16} e nC_{18} , que são encontrados em grande abundância principalmente em óleos biodegradados é atribuída à síntese *de novo* por bactérias¹⁶.

Principais Classes de biomarcadores ácidos

As principais classes de biomarcadores ácidos identificadas em amostras de óleos e sedimentos são: ácidos lineares, ácidos terpanóicos (bicíclicos, tricíclicos e pentacíclicos), ácidos esteranóicos e ácidos esteranóicos aromáticos. Contudo embora estes compostos apresentem grande potencial para serem utilizados como parâmetros de origem da matéria

orgânica, migração, biodegradação e evolução térmica, ainda não há na literatura muitos dados sobre compostos ácidos em petróleo.

Ácidos *n*-alcanóicos e isoprenóicos

Entre os compostos ácidos presentes em óleos e sedimentos os ácidos *n*-alcanóicos são usualmente os maiores constituintes, desde que o petróleo não esteja biodegradado. Óleos e sedimentos costumam apresentar distribuições e abundâncias semelhantes entre os ácidos *n*-alcanóicos e os *n*-alcanos, mas com os ácidos *n*-alcanóicos mostrando predominância pares/ímpares e *n*-alcanos ímpares/pares. Este fato sugere que os *n*-alcanos são diretamente derivados dos ácidos via descarboxilação. Em sedimentos depositados em ambientes marinho carbonáticos observa-se predominância pares/ímpares tanto nos ácidos *n*-alcanóicos como nos *n*-alcanos, mas este fato pode ser atribuído à redução dos precursores, provenientes de algas marinhas, devido as condições anóxicas de deposição^{3,6}.

Independente da origem da matéria orgânica e do ambiente deposicional, a distribuição dos ácidos *n*-alcanóicos é bastante semelhante, estes apresentam distribuição bimodal com máximos em C₁₄-C₁₈ e C₂₄-C₂₈.

Os ácidos *n*-alcanóicos e isoprenóicos podem ser utilizados como parâmetros de :

→ Biodegradação: seguem o mesmo padrão de biodegradação dos hidrocarbonetos, ou seja, os ácidos de cadeia curta são degradados preferencialmente aos ácidos de cadeia longa e ácidos isoprenóicos são mais resistentes a biodegradação que os alcanóicos. Os ácidos alcanóicos *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈ são sempre os mais abundantes entre os *n*-ácidos independente do nível de biodegradação do óleo²¹. Isso ocorre porque estes ácidos são produzidos por bactérias via síntese *de novo*.

- **Evolução Térmica:** óleos termicamente mais evoluídos não apresentam predominância pares/ímpares.
- **Migração:** Durante a migração secundária os ácidos alcanóicos e isoprenóicos tem se mostrado bastante sensíveis a geocromatografia e a incorporação de matéria orgânica matura ou imatura ao óleo²². Isso ocorre porque a concentração dos ácidos em relação aos hidrocarbonetos nos óleos é muito baixa e facilmente alterada por pequenas quantidades de matéria orgânica incorporada.

Além disso os ácidos podem auxiliar a migração do óleo, através do aumento da porosidade e permeabilidade da rocha sedimentar³.

Ácidos Terpanóicos: Bicíclicos, Tricíclicos e Hopanos

Foram identificados em óleos e sedimentos ácidos terpanóicos bicíclicos tipo homodrimano²³ e labdano²⁴, ácidos tricíclicos^{17,99,100,101} e ácidos pentacíclicos hopanóicos²² (Figura 17).

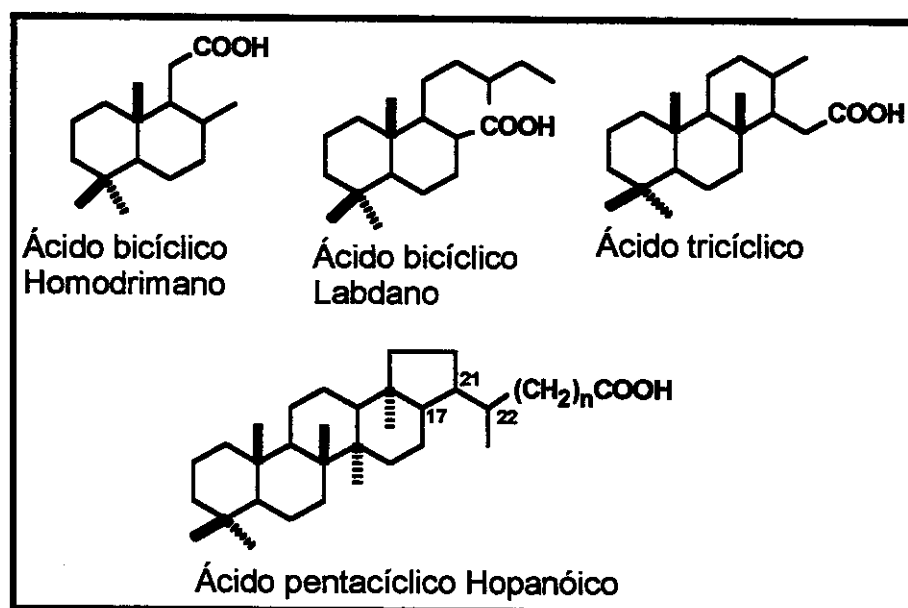


Figura 17 – Ácidos terpanóicos encontrados em óleos e sedimentos.

Dentre os ácidos terpanóicos os ácidos hopanóicos tem merecido bastante atenção. Normalmente estes compostos são os maiores constituintes cíclicos ácidos presentes em óleos e sedimentos e tem sido empregados como parâmetros de:

- Biodegradação²²: ácidos hopanóicos são mais sensíveis a biodegradação que ácidos tricíclicos. Óleos muito biodegradados costumam apresentar maiores abundância de ácidos tricíclicos em relação à ácidos hopanóicos.
- Evolução térmica²²: Assim como ocorre com os hopanos correspondentes, a isomerização da configuração biológica $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ $22R^*$ para as configurações geológicas $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ $22 R^*/S^*$ e $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ $22 R^*/S^*$ (Figura 10) pode auxiliar na avaliação da evolução térmica do petróleo. Apesar do isômero biológico $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ $22R^*$ não ser encontrado como hidrocarboneto, o mesmo é freqüentemente encontrado em forma de seu ácido correspondente.
- Migração²²: A detecção de grandes abundâncias do isômero biológico do ácido hopanóico, $17\beta(H)$, $21\beta(H)$, em óleos termicamente evoluídos, tem constituído uma evidência bastante convincente de incorporação de matéria orgânica imatura aos óleos durante o processo migratório.

CC(C)CC(C)(CCCC(=O)O)C1CCC2C(C1)CCC3C2CCC4C3CCC5C4CCCC5C
CC(C)CC(C)(CCCC1CCCC2C1CCC3C2CCC4C3CCC5C4CCCC5C)C6CCCC(=O)O6

ácido esteranóico
 ácido esteranil alcanóico

$R = H, Me, Et$

Ácidos esteranil alcanóicos (Figura 18) tem sido bastante detectados em petróleos. Recentemente o grupo do Prof. Reis identificou uma série completa destes compostos em petróleo da Bacia Potiguar no nordeste brasileiro^{26,27}. A origem destes compostos ainda não está estabelecida, pois atualmente não se conhece nenhum tipo de organismo que apresente este tipo de molécula em sua composição. Dahl e col.²⁸. sugeriram que estes compostos poderiam ser provenientes do acoplamento promovido por bactérias de açúcares e Δ^2 esterenos, seguido por uma clivagem oxidativa da cadeia lateral que levaria ao grupo carboxi na posição 3. Contudo a hipótese não foi ainda comprovada.

MÉTODO DE ANÁLISE DOS BIOMARCADORES

Os biomarcadores constituem uma fração muito pequena do petróleo. Mesmo utilizando-se tratamentos de purificação (normalmente colunas cromatográficas), a mistura resultante ainda é formada por centenas de compostos e muitos são encontrados apenas como traços. Esta mistura complexa de biomarcadores em amostras geológicas pode ser simplificada e resolvida pela combinação das técnicas de cromatografia e espectrometria de massas GC/MS, LC/MS e GC/MS/ (Cromatografia Gasosa-GC, Cromatografia Líquida-LC, Espectrometria de Massas-MS).

O uso de espectrometria de massas para identificação dos biomarcadores é possível porque estes assim como a maioria dos compostos orgânicos fragmentam-se no espectrômetro de massas de forma sistemática e previsível originando íons m/z característicos para cada classe de compostos. A Tabela 1 mostra os íons característicos para as classes de biomarcadores que serão estudas neste trabalho²⁹.

O desenvolvimento de sistemas GC/MS computadorizados tem ajudado no crescente avanço do estudo de biomarcadores⁵. Neste trabalho serão utilizadas as técnicas Scan - RIC (Cromatograma Reconstituído de Íons) e SIM (Monitoramento Seletivo de Íons).

A técnica Scan consiste inicialmente na aquisição de dados por varredura de todos os íons produzidos pelo impacto de elétrons, dentro de uma faixa de massas pré-determinada, obtem-se o TIC (Cromatograma de Íons Totais). Através da técnica RIC pode-se extrair do TIC, os íons característicos de uma determinada classe de biomarcadores e refazer o cromatograma de íons totais, de forma que neste constem apenas compostos que possuam o íon selecionado.

Através da técnica SIM, pode-se selecionar os íons característicos de cada classe de compostos (normalmente o íon característico é o pico base) e

fazer a varredura apenas dos íons selecionados. Como resultado tem-se um cromatograma de íons totais apenas dos íons escolhidos.

A vantagem da técnica SIM em relação a RIC é o aumento da sensibilidade do aparelho, pois uma vez selecionados os íons o equipamento ficará mais tempo observando este íon. Contudo uma técnica complementa a outra pois para realizar a análise SIM é necessário primeiro a análise do cromatograma de íons totais e do RIC para se determinar o tempo de retenção e os fragmentos dos compostos a serem analisados.

Tabela 1 – Biomarcadores e seus íons característicos obtidos em espectrometria de massas através de ionização por impacto de elétrons

Classes de biomarcadores	Íon m/z característico*
<i>n</i> -alcanos	85, 99
<u>Isoprenóides:</u> Pristano, fitano C ₂₅ (2,6,10,14,18-pentametileicosano, esqualeno	113,183 183, 253
Carotanos	125
Terpanos bicíclicos	109, 123, 137
Terpanos tricíclicos	191, 123, 219
Terpanos tetracíclicos	191
<u>Terpanos pentacíclicos:</u> Hopanos, Oleanos, gamacerano Nor-hopanos	191, 148+R 177
<u>Esteranos:</u> Esteranos regulares Diasteranos 4-Metil-esteranos Dinosteranos	217, 218 217, 259 231 231

* referências 5, 6 e 29.

BACIA SERGIPE ALAGOAS

A Bacia Sergipe-Alagoas (Figura 19) situa-se ao longo da costa nordeste brasileira e ocupa uma área de aproximadamente 42.000 Km² incluindo 12.000 Km² em terra³⁰.

A porção em mar da Bacia, no Oceano Atlântico, possui uma profundidade maior que 3000 metros ao longo dos limites sudeste³⁰.

O sistema de petróleo cobre uma área que inclui 26 campos de óleos conhecidos, com um volume de aproximadamente 380 milhões de metros cúbicos (2,39 bilhões de barris)³⁰.

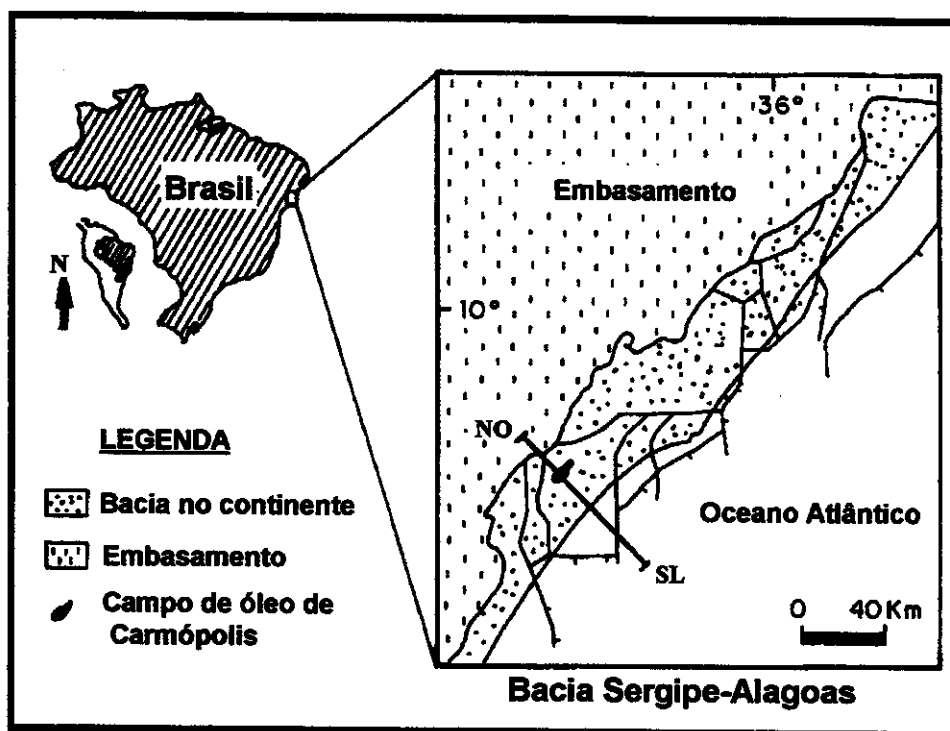


Figura 19 – Mapa da Bacia Sergipe-Alagoas mostrando em detalhes o padrão de falhas no embasamento. A seção entrecortada de noroeste a sudeste é apresentada na Figura 19.

Dentre os campos de óleos presentes nesta Bacia, o Campo de Carmópolis é o maior campo de óleo em terra do Brasil possuindo aproximadamente 1200 milhões de barris de óleo localizado³⁰.

Neste trabalho serão estudados apenas óleos procedentes do Campo de óleo de Carmópolis.

Evolução Tectônica e Estratigráfica

A bacia Sergipe-Alagoas assim como outras bacias do litoral brasileiro foi formada durante o processo Rift-Neocomiano.

O processo rift compreende o movimento de separação dos continentes Sul Americano e Africano.

No nordeste brasileiro este processo pode ser comparado a um movimento anti-horário do continente Africano em relação ao Sul Americano, acoplado a uma comparável rotação da microplaca Sergipana com um ângulo pequeno⁴.

A evolução das bacias marginais brasileiras durante o processo rift é mostrada na Figura 20. A evolução estratigráfica destas bacias pode ser dividida em 3 estágios: pré-rift, rift e pos-rift^{4,10}.

- **Estágio pré-rift**

Este estágio é associado a extensão da costa continental e litosfera. O período é caracterizado pela presença de um grande lago.

- **Estágio rift**

Corresponde ao início do processo de ruptura que desencadeou a formação do Atlântico Sul. Neste período havia uma grande lago, inicialmente fechado evoluindo para aberto. Deste estágio são algumas rochas geradoras de origem lacustre e lacustre hipersalina (Figura 20A).

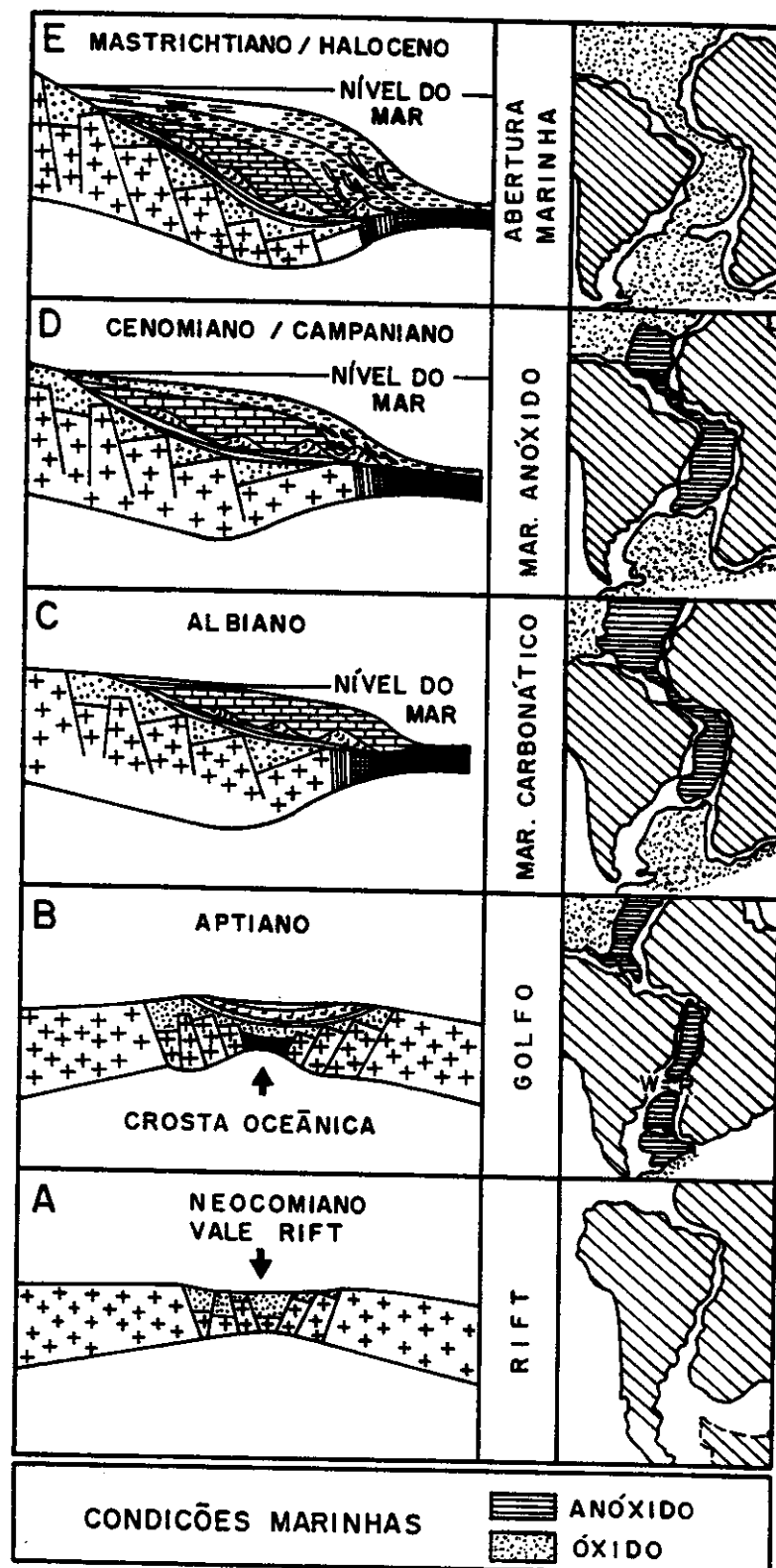


Figura 20 – Evolução das Bacias Marginais Brasileiras (modificada de Trindade⁴)

Neocomiano: 144 milhões de anos

Aptiano: 118 milhões de anos

Albiano: 112 milhões de anos

Cenomiano/Campaniano: 98 milhões de anos

Maastrichtiano/Holoceno: 74 milhões de anos

- **Estágio pós-rift**

Neste período ocorreu a primeira incursão marinha dentro da bacia. O resfriamento da crosta fraturada na fase rift fornece um mosaico de blocos limitados por falhas. Ocorre a subsidência da bacia em direção ao mar e neste processo as bordas são soerguidas. Deste período são as rochas geradoras de origem marinha evaporíticas (Figuras 20B, 20C, 20D e 20E).

A bacia Sergipe-Alagoas contém uma série complexa de blocos tectônicos ligados por grandes falhas produzidas durante o processo rift (Figura 19 e 21). Este conjunto de falhas da bacia possui as seguintes orientações: N 60° O, N 43° O, N 30° L, e N-S. A falha de Atalaia, a mais importante para migração de óleo, situa-se à N 30° L³⁰.

Alguns altos regionais foram formados durante a fase rift e o Campo de Carmópolis localiza-se em um destes altos, o Alto de Aracaju³⁰ (Figura 21).

Com relação a estratigrafia dos reservatórios, estes são principalmente conglomerados e fraturas formados no embasamento durante o fraturamento³⁰.

Uma peculiaridade desta Bacia é o fato de algumas rochas reservatórios possuírem idade geológica igual ou inferior que da rocha geradora. Esta característica da Bacia deve-se ao movimento tectônico, principalmente de subsidência, ocorrido durante o processo rift.

Rocha Geradora e Migração do óleo

Estudos geoquímicos detalhados de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas indicam que a rocha geradora dos óleos do campo de Carmópolis possuem origem marinha evaporítica e pertencem ao Membro Ibura dentro da Formação Muribeca (Figura 21)⁴.

A janela de óleo encontra-se no oceano ao sudeste onde a rocha geradora está a uma profundidade maior que 3000m. O Campo de Carmópolis está no continente e a uma profundidade menor (Figura 21). A distância de migração entre a região ativa da rocha geradora e o reservatório é de 40Km ou mais, e o óleo migra principalmente através de falhas e conglomerados³⁰ (Figura 21).

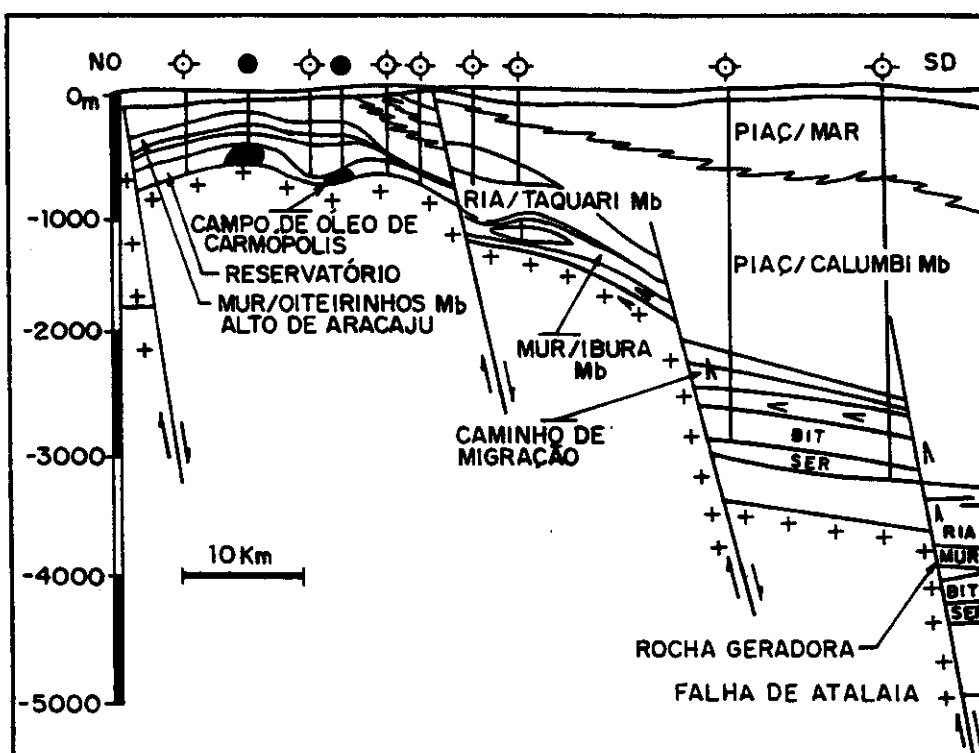


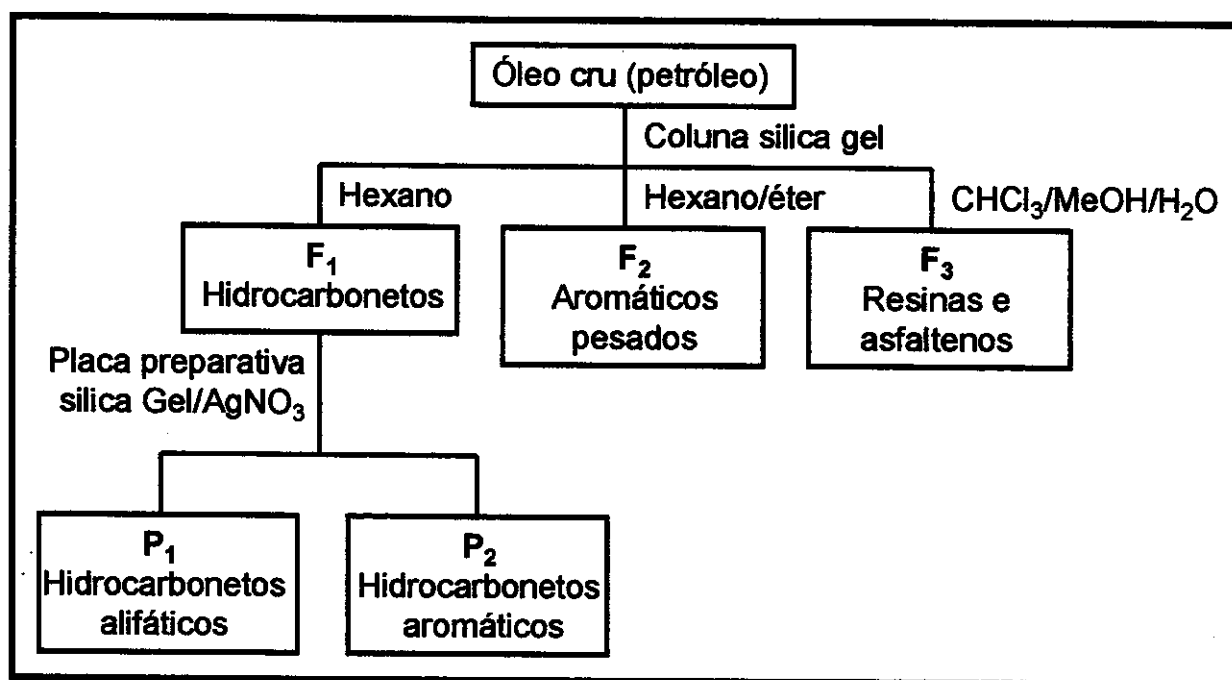
Figura 21 – Mapa da seção entrecortada do Campo de óleo de Carmópolis (mostrada na Figura 19) na Bacia Sergipe-Alagoas.

TRATAMENTO ANALÍTICO

As amostras geológicas são misturas bastante complexas que necessitam de um fracionamento preliminar antes de serem analisadas.

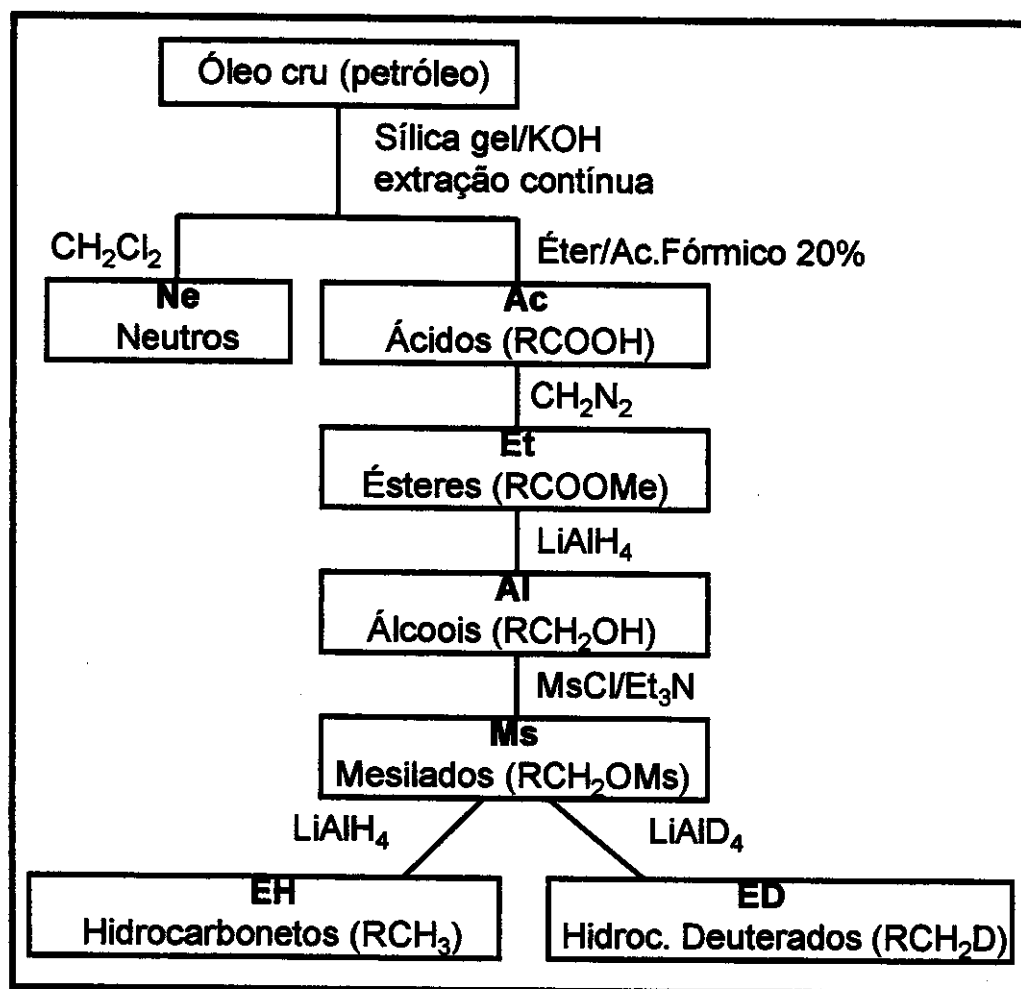
Utilizando uma adaptação da metodologia empregada pela Petrobrás. Os óleos foram fracionados através de cromatografia em coluna de sílica gel em 3 partes: hidrocarbonetos (F_1), compostos aromáticos pesados (F_2) e resinas e asfaltenos (F_3) (fluxograma 1). Os biomarcadores neutros eluem com hexano e são encontrados na fração F_1 (hidrocarbonetos). A seguir a fração F_1 foi fracionada em hidrocarbonetos alifáticos (P_1) e hidrocarbonetos aromáticos (P_2) para que uma melhor identificação dos biomarcadores aromáticos fosse possível.

A frações F_1 , P_1 e P_2 foram analisadas via GC/MS utilizando-se as técnicas Scan-RIC e SIM (discutidas no item método de análise dos biomarcadores).



Fluxograma 1 – Separação das diversas frações do petróleo

Os ácidos carboxílicos, foram extraídos através de uma adaptação da metodologia desenvolvida por McCarty e Duthie³¹ e Ramijak e col.³² (fluxograma 2). Utilizou-se uma coluna de extração contínua contendo sílica gel impregnada com KOH onde a amostra foi adsorvida e submetida a extração contínua com diclorometano para extração dos compostos neutros (Ne, fluxograma 2). Através deste procedimento os compostos ácidos ficaram retidos na sílica e foram extraídos com éter dietílico / ácido fórmico (fração Ac).



Fluxograma 2 – Extração e derivatização dos ácidos presentes no petróleo

Os ácidos contidos na fração Ac foram esterificados com diazometano. A esterificação foi necessária para viabilizar a análise por GC/MS. Este procedimento é empregado para evitar que as colunas cromatográficas sejam danificadas pelos ácidos carboxílicos.

Os ésteres foram analisados via GC/MS, utilizando as técnicas Scan-RIC e SIM.

Como já mencionado anteriormente o estudo de componentes ácidos presentes no petróleo é relativamente recente, não há na literatura muitos dados sobre os fragmentos característicos obtidos no espectrômetro de massas para as diversas classes de biomarcadores ácidos. Porém o oposto ocorre com os biomarcadores neutros, neste caso a literatura apresenta uma extensa quantidade de informações sobre os fragmentos característicos de cada série destes compostos.

Um paralelismo entre a fragmentação dos compostos neutros e dos ácidos torna-se pouco confiável pois a presença do grupo carboxi na molécula pode alterar o caminho de fragmentação destes compostos em espectrometria de massas conferindo aos biomarcadores ácidos, fragmentos totalmente diferentes dos obtidos para biomarcadores neutros da mesma classe.

Sendo assim para facilitar as análises os compostos ácidos foram reduzidos à hidrocarbonetos (EH) e hidrocarbonetos deuterados (ED) (fluxograma 2).

Os ésteres contidos na fração Es foram reduzidos à álcoois, os álcoois foram mesilados e divididos em 2 partes. Uma parte dos mesilados foi reduzida a hidrocarbonetos e outra à hidrocarbonetos deuterados. O deutério serve como marcador da posição onde se encontrava o grupo carboxi na molécula.

A fração EH e ED (fluxograma 2) foi analisada via GC/MS utilizando as técnicas Scan-RIC e SIM.

Todas as etapas reacionais da redução dos ácidos para se chegar aos hidrocarbonetos foram monitoradas por CCD (Cromatografia em Camada Delgada) e espectros de absorção no IV (Infra Vermelho). Após cada etapa os produtos foram purificados através de cromatografia em coluna de sílica gel antes da reação seguinte. Foram efetuadas análises em branco, e nenhum produto de contaminação foi detectado.

OBJETIVOS

Estudos preliminares efetuados pela Petrobrás da fração neutra do petróleo de alguns reservatórios do Campo de Carmópolis, mostraram que os óleos deste campo são levemente biodegradados, termicamente pouco evoluídos, são provenientes de uma única rocha geradora, do Membro Ibura, no caso marinha evaporítica e migraram aproximadamente 40 Km da rocha geradora até os reservatórios.

Com base nos dados fornecidos foram selecionadas 10 amostras de óleos cujos poços situam-se relativamente próximos (Figura 22).

Este trabalho tem como meta o estudo de óleos do Campo de Carmópolis da Bacia Sergipe-Alagoas através de uma análise detalhada visando principalmente biomarcadores ácidos e neutros para:

- Identificar as classes de biomarcadores ácidos presentes nos óleos estudados.
- efetuar um paralelo entre os biomarcadores neutros e os biomarcadores ácidos.
- através dos biomarcadores ácidos identificados, efetuar possíveis correlações que possam contribuir para determinar o caminho da migração secundária do óleo na bacia.

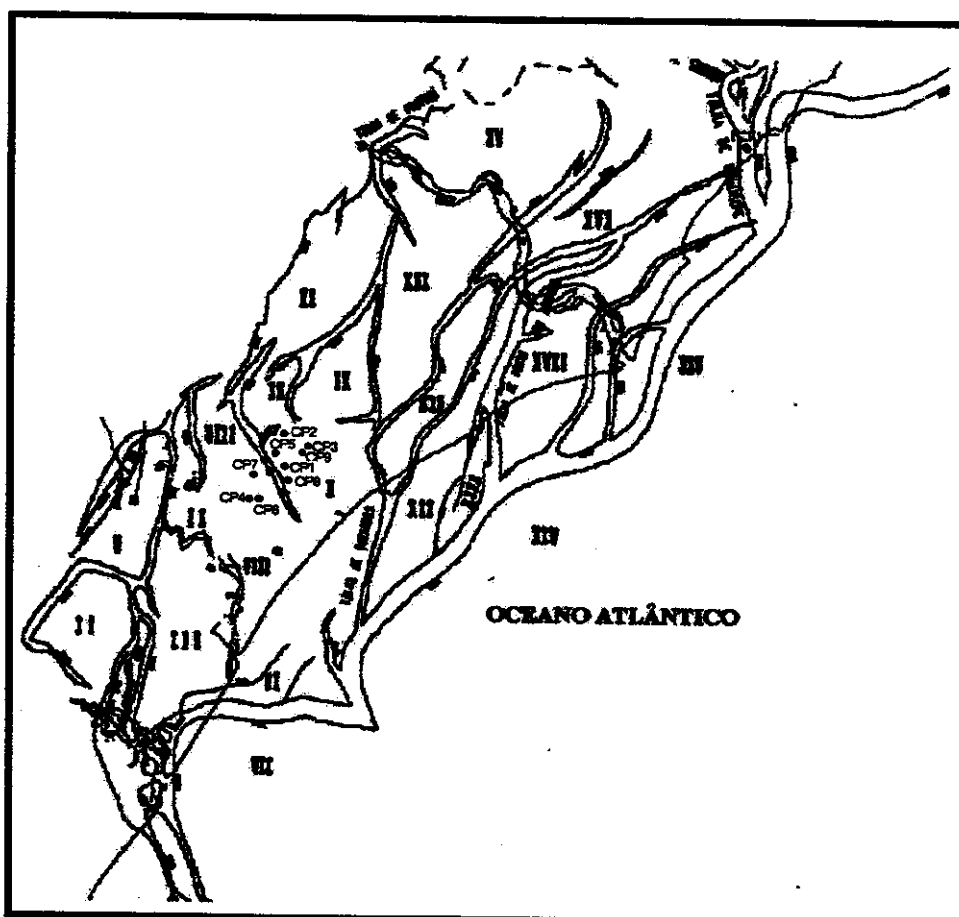


Figura 22 – Mapa de falhas geológicas da Bacia Sergipe-Alagoas, indicando a localização dos reservatórios abrangidos neste trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises foram divididas em duas etapas: análise da fração neutra (hidrocarbonetos cíclicos, acíclicos e aromáticos) e análise da fração ácida dos óleos (ácidos carboxílicos). As 10 amostras de óleos analisadas neste trabalho foram designadas como CP1, CP2, CP3, CP4, CP5, CP6, CP7, CP8, CP9 e CP10 respectivamente onde CP corresponde a abreviação de Carmópolis (Figura 22).

ANÁLISE DA FRAÇÃO NEUTRA

Embora a Petrobrás já tenha estudado os óleos de alguns poços do Campo de Carmópolis, a análise dos óleos selecionados neste trabalho não havia sido ainda efetuada. Sendo assim foi realizada uma investigação detalhada dos biomarcadores neutros para os 10 óleos estudados.

Através da análise da fração neutra, constituída de hidrocarbonetos, foram detectadas as seguintes classes de compostos:

- Hidrocarbonetos lineares e isoprenóides
- Terpanos bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos, pentacíclicos e hopanos
- Esteranos e 3-alkil esteranos
- Esteranos aromáticos

HIDROCARBONETOS LINEARES E ISOPRENÓIDES

O perfil cromatográfico de um óleo constitui sua impressão digital. Uma rápida análise do cromatograma permite determinar algumas características importantes do óleo como: biodegradação, maturidade térmica e origem da matéria orgânica.

Os 10 óleos analisados neste trabalho apresentaram o mesmo perfil cromatográfico para a fração neutra dos óleos (Figura 23). Todos os óleos apresentaram uma grande abundância de *n*-alcanos entre C_{12} e C_{35} , uma distribuição bimodal com máximos na região entre C_{15} e C_{19} e entre C_{21} e C_{27} e uma predominância de hidrocarbonetos ímpares sobre pares (Figura 23).

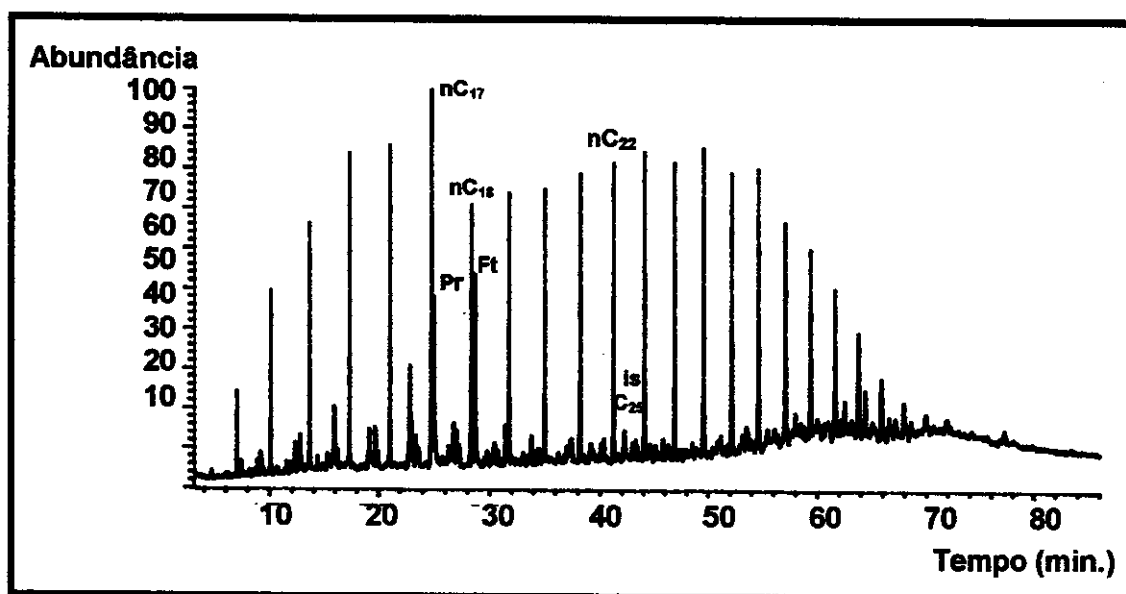


Figura 23 – Perfil cromatográfico característico para os 10 óleos analisados. nC_{17} = alcano linear com 17 átomos de carbono; nC_{18} = alcano linear com 18 átomos de carbono; Pr=isoprenóide pristano, Ft= isoprenóide fitano e is. C_{25} = C_{25} (2,6,10,14,18 – pentametileicosano)

A presença de uma grande faixa de hidrocarbonetos lineares (C_{12} e C_{35}) em todos os óleos, indica que os mesmos são muito pouco biodegradados,

pois em processos de biodegradação os primeiros compostos a serem degradados são os alcanos lineares.

Um outro indicativo de biodegradação é o afastamento da linha base no cromatograma na região de compostos de alto peso molecular. A biodegradação aumenta a proporção de compostos pesados nos óleos, uma vez que estes compostos não são resolvidos pela coluna cromatográfica observa-se no cromatograma apenas uma curva afastada da linha base. Quanto maior o afastamento da linha base, maior o nível de biodegradação do óleo⁵. No caso dos óleos analisados este afastamento é bem pequeno (Figura 23) indicando uma leve biodegradação.

A distribuição bimodal observada nos óleos estudados com máximos na região entre C_{15} e C_{19} e entre C_{21} e C_{27} com predominância ímpares/pares indicam que a matéria orgânica é proveniente de algas e/ou bactérias e não de origem terrestre. A predominância ímpares/pares neste caso também pode ser atribuída a pouca evolução térmica dos óleos. Porém estes dados precisam, obviamente, ser confirmados por outros parâmetros.

Como pode ser observado na Figura 23, os óleos apresentam uma abundância relativa do isoprenóide fitano maior que do isoprenóide pristano. Estes isoprenóides são biomarcadores clássicos para ambiente deposicional óxico ou anóxico (Figura 6). Usualmente a razão pristano/fitano maior que um indica ambiente deposicional oxidante (óxico) e se a razão for menor que um indica ambiente deposicional redutor (anóxico).

Todos os óleos estudados apresentaram valores menores que um para a relação pristano/fitano indicando que o ambiente de geração do petróleo provavelmente foi anóxico.

O isoprenóide C_{25} (2,6,10,14,18 – pentametileicosano), foi observado em todos os óleos (Figura 23). Este isoprenóide é associado a ambientes hipersalinos de deposição de matéria orgânica^{6,3}.

TERPANOS BICÍCLICOS, TRICÍCLICOS, TETRACÍCLICOS, PENTACÍCLICOS E HOPANOS

TERPANOS BICÍCLICOS

Todos os óleos analisados mostraram a presença de compostos terpanos bicíclicos.

O espectro de massas dos terpanos bicíclicos apresentam o fragmento característico m/z 123 (Figura 24). Através da análise do RIC (Cromatograma Reconstituído de Íons) para o íon de m/z 123 foi possível localizar estes compostos, os quais foram caracterizados pelos seus respectivos espectros de massas e índices de retenção (Figura 24, Tabela 2).

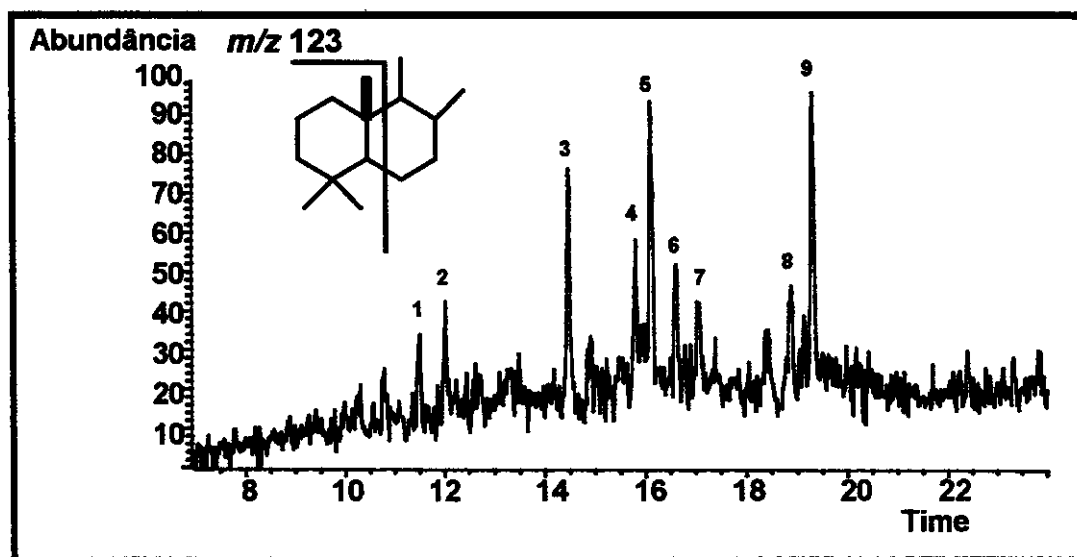


Figura 24 – Perfil do Cromatograma Reconstituído de Íons (RIC) de m/z 123, dos óleos CP1-CP10. A identificação dos picos assinalados encontra-se na Tabela 2.

Todos os óleos apresentaram o mesmo perfil cromatográfico para o RIC de m/z 123, ou seja não foram observadas variações entre os óleos, nem na composição, nem nas abundâncias relativas dos terpanos bicíclicos (Figura 24).

A origem dos terpanos bicíclicos em amostras de petróleo não está ainda bem estabelecida e os mesmos não são rotineiramente utilizados para correlações.

Tabela 2 – Compostos terpanos bicíclicos identificados na fração neutra dos óleos analisados através do RIC de m/z 123 (Figura 24)

Pico	Composto	Peso Molecular	Índice de Retenção
1	Bicíclico C ₁₄	194	1337,6
2	Bicíclico C ₁₄	194	1352,1
3	Bicíclico C ₁₅	208	1420,3
4	Bicíclico C ₁₅	208	1456,2
5	Bicíclico C ₁₅	208	1464,7
6	Bicíclico C ₁₅	208	1477,2
7	Bicíclico C ₁₅	208	1489,2
8	Bicíclico C ₁₆	222	1538,1
9	Bicíclico C ₁₆	222	1549,4

TERPANOS TRICÍCLICOS, TETRACÍCLICOS, PENTACÍCLICOS E HOPANOS

O espectro de massas dos terpanos tricíclicos, tetracíclicos, pentacíclicos e hopanos apresentam o fragmento característico de m/z 191, que é também o pico base desses compostos.

Através da análise do RIC de m/z 191 dos 10 óleos estudados, foi possível efetuar a identificação dos terpanos tricíclicos, tetracíclicos, hopanos e terpanos pentacíclicos com esqueleto não hopanóide (Figura 25, Tabela 3). Todos os óleos apresentaram o mesmo perfil cromatográfico para o RIC de m/z 191, ou seja, nenhuma variação no padrão de distribuição destes

compostos foi observada entre os óleos. O perfil representativo do RIC de m/z 191 para os 10 óleos analisados é apresentado na Figura 25.

Dentre os compostos terpanos encontrados, os hopanos foram os mais abundantes (compostos 19-24 e 26-28, Figura 25). Além dos hopanos destacam-se também a presença de terpanos tricíclicos (compostos 10-14 e 16-18, Figura 25) e de gamacerano (composto 25, Figura 25), um terpano pentacíclico com esqueleto não hopanóide.

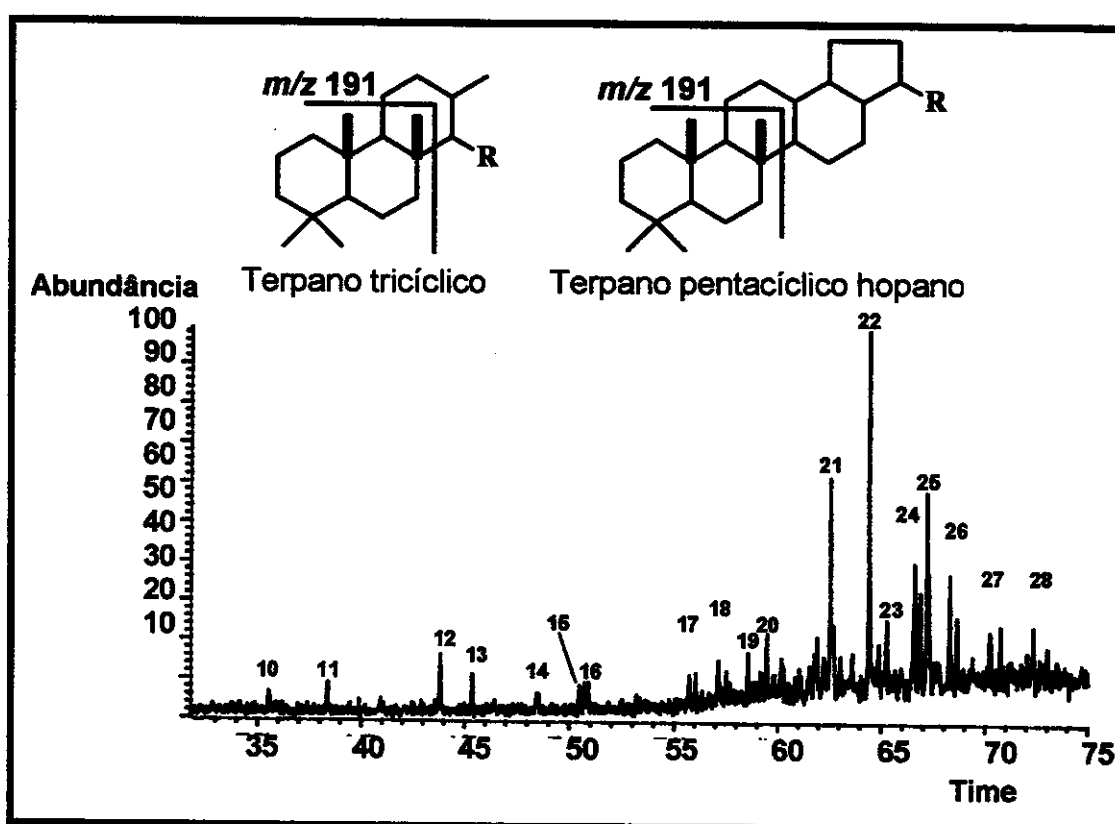


Figura 25 – Perfil do Cromatograma Reconstituído de Ions (RIC) de m/z 191 dos óleos CP1-CP10. A identificação dos picos assinalados encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Compostos terpanos tricíclicos e pentacíclicos hopanos identificados na fração neutra dos óleos analisados através do RIC de m/z 191 (Figura 25)

Pico	Composto	Peso Molecular	Índice de Retenção
10	C ₂₀ tricíclico terpano	276	2016,2
11	C ₂₁ tricíclico terpano	290	2105,3
12	C ₂₃ tricíclico terpano	318	2289,6
13	C ₂₄ tricíclico terpano	332	2343,3
14	C ₂₅ tricíclico terpano	346	2457,3
15	C ₂₄ tetracíclico Terpano	330	-
16	C ₂₆ tricíclico terpano (S* e R*)	360	-
17	C ₂₈ tricíclico terpano (S* e R*)	388	2744,1/2757,8
18	C ₂₉ tricíclico terpano (S* e R*)	402	2802,1/2819,4
19	C ₂₇ 18 α (H)-trisorneohopano (Ts)	370	2864,2
20	C ₂₇ 17 α (H)-trisnor-hopano (Tm)	370	2904,2
21	C ₂₉ 17 α (H), 21 β (H)-norhopano	398	3043,2
22	C ₃₀ 17 α (H), 21 β (H)-hopano	412	3129,2
23	C ₃₀ 17 β (H), 21 α (H)-moretano	412	3169,7
24	C ₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-homohopano (22S*+22R*)	426	-
25	C ₃₀ Gamacerano	412	-
26	C ₃₂ 17 α (H), 21 β (H)-bishomohopano (22S*+22R*)	440	-
27	C ₃₃ 17 α (H), 21 β (H)-trishomohopano (22S*+22R*)	454	-
28	C ₃₄ 17 α (H), 21 β (H)-tetrakishomohopano (22S*+22R*)	468	-

Após a identificação dos terpanos, foram efetuadas algumas correlações para determinar a maturidade térmica, origem e nível de biodegradação dos óleos estudados.

Maturidade

Razão $\beta\alpha$ moretanos / ($\alpha\beta$ hopanos + $\beta\alpha$ moretanos)

A relação $\beta\alpha$ moretanos/ ($\alpha\beta$ hopanos + $\beta\alpha$ moretanos) para hopanos C_{30} (compostos 22 e 23, Figura 25) baseia-se na isomerização dos centros C_{17} e C_{21} dos hopanos (Figuras 9 e 10). Esta razão diminui com o aumento da evolução térmica de um valor de 0,8 à 0,05⁵. E atinge seu máximo, valor 0,05, nos primeiros estágios de geração de óleo, ou seja antes da janela de geração⁵.

A razão foi aplicada para os 10 óleos estudados e os valores obtidos ficaram entre 0,10 e 0,18 (Tabela 4). Este valor indica que a matéria orgânica não atingiu a janela de geração de óleo, estando termicamente pouco evoluída.

Razão Ts / (Ts + Tm)

A razão Ts/(Tm+Ts), que baseia-se na estabilidade do $C_{27}17\alpha(H)$ -trisorhopano, Tm, e do $C_{27}18\alpha(H)$ -trisorneohopano, Ts (Figura 11) e aumenta com o aumento da maturidade térmica. O valor máximo para a razão é 1, sendo que no pico de geração de óleo o valor obtido fica entre 0,75-0,80⁵.

A razão foi aplicada para os 10 óleos analisados e os valores obtidos (0,27 a 0,47, Tabela 4) indicam matéria orgânica pouco evoluída termicamente.

Tabela 4 – Parâmetros indicadores de maturidade, obtidos a partir dos terpanos identificados nos óleos

Parâmetros	Óleos									
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10
$\beta\alpha$ moretanos / ($\alpha\beta$ hopanos + $\beta\alpha$ moretanos)	0,12	0,15	0,17	0,11	0,18	0,16	0,10	0,15	0,14	0,15
Ts/(Ts + Tm)	0,27	0,36	0,46	0,46	0,40	0,38	0,38	0,43	0,41	0,47

Biodegradação

A análise do RIC para o íon de m/z 177, característico de hopanos desmetilados nos óleos CP1 a CP10, mostrou que a abundância relativa dos norhopanos presentes nas amostras analisadas é muito pequena quando comparada a dos hopanos, mostrando que os óleos não foram muito biodegradados.

Origem da matéria orgânica

Dentre os compostos triterpenos identificados nos óleos, chama a atenção a presença de gamacerano (pico 25, Figura 25). O gamacerano (Figura 13) é um biomarcador altamente específico para condições hipersalinas de deposição da matéria orgânica e foi encontrado em todas as amostras de óleos em abundância relativamente alta.

A presença de gamacerano em todos os óleos estudados indica que os mesmos foram formados em ambientes deposicionais salinos.

ESTERANOS

Os esteranos se fragmentam no espectrômetro de massas fornecendo o íon característico de m/z 217 (Figura 26), que corresponde ao pico base destes compostos.

O espectro de massas de esteranos diastereoisoméricos apresentam fragmentos característicos que permitem a identificação da estereoquímica relativa dos centros C_5 , C_{14} e C_{17} pela análise da abundância relativa de determinados fragmentos.

A Figura 26 apresenta os principais fragmentos dos esteranos assim como a relação dos fragmentos com a estereoquímica. Esteranos com configuração 5α apresentam a razão entre as abundâncias relativas dos íons de m/z 149/151 maior que 1. Da mesma forma compostos 14α apresentam a razão entre os fragmentos de m/z 217/218 maior que 1, e 17α mostram 257/259 maior que 1. Esta peculiaridade facilita a identificação dos compostos.

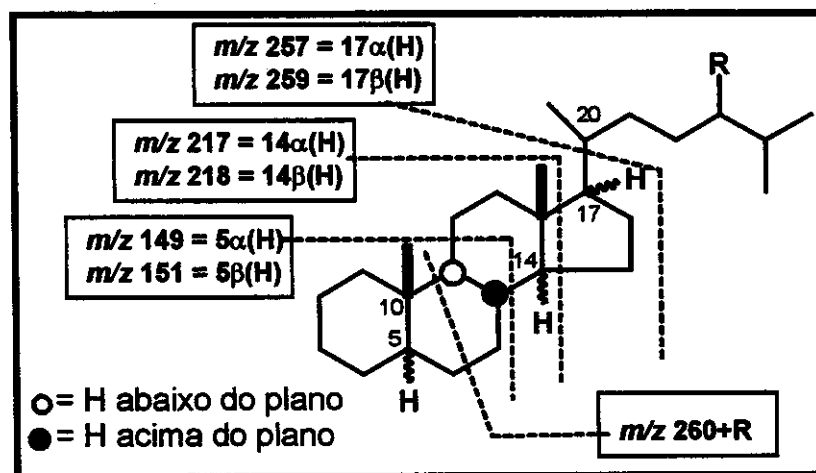


Figura 26 – Principais fragmentos observados no espectro de massas de esteranos regulares por impacto de elétrons.

Através da análise do RIC do íon de m/z 217 para os óleos estudados foi possível a identificação de esteranos C_{27} a C_{29} (Figura 27). Todos os óleos

apresentaram o mesmo perfil cromatográfico para o RIC de m/z 217, ou seja não foram observadas variações entre os óleos, nem na composição, nem nas abundâncias relativas dos esteranos. O perfil representativo do RIC de m/z 217 para os 10 óleos analisados é apresentado na Figura 27.

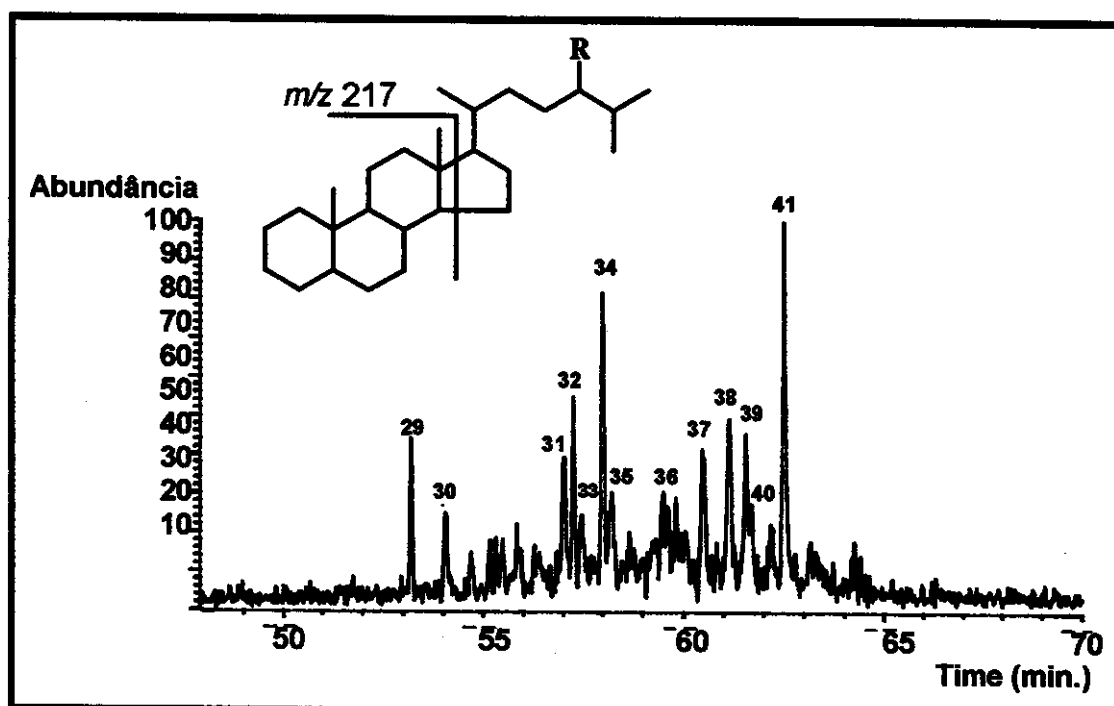


Figura 27 - Perfil do Cromatograma Reconstituído de Ions (RIC) de m/z 217 dos óleos CP1-CP10. A identificação dos picos assinalados encontra-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Compostos esteranos identificados na fração neutra dos óleos analisados através do RIC de m/z 217 (Figura 27)

Pico	Composto	Peso Molecular	Índice de Retenção
29	13 β (H), 17 α (H)-diacolestano 20S*	372	2641,5
30	13 β (H), 17 α (H)-diacolestano 20R*	372	2675,4
31	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano 20S*	372	2796,1
32	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-colestano 20R*	372	2808,1
33	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-colestano 20S*	372	2817,3
34	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano 20R*	372	2839,8
35	13 β (H), 17 α (H)-24-etil-diacolestano 20R*	400	2850,0
36	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-metil-colestano 20S*	386	2894,9
37	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-metil-colestano 20R*	386	2948,9
38	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-etil-colestano 20S*	400	2978,8
39	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-etil-colestano 20R*	400	2997,9
40	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-etil-colestano 20S*	400	3005,4
41	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-etil-colestano 20R*	400	3041,1

Após a identificação dos esteranos foram efetuadas algumas correlações a fim de obter dados que corroborassem os parâmetros já obtidos a partir da análise dos terpanos e hidrocarbonetos lineares para avaliação da origem e evolução térmica da matéria orgânica.

Origem

Estudos efetuados em petróleos de várias origens, tem mostrado que óleos de origem lacustre salina e de água doce apresentam baixa concentração de esteranos, enquanto que em petróleos de origem marinha e

hipersalina a concentração de esteranos é mais alta⁶. Uma vez que neste trabalho não foram efetuadas análises quantitativas não há dados para comparação.

Os maiores componentes esterânicos encontrados nos óleos analisados foram C₂₈ e C₂₉ (Figura 27, Tabela 5), com predominância de C₂₉ (pico 41, Figura 27). Uma vez que a origem do petróleo é marinha, o esterano C₂₉ deve ser contribuição de algas e não de plantas superiores como outros casos relatados na literatura⁵.

Alguns diasteranos (picos 29, 30 e 35 na Figura 27) foram detectados nas amostras. A identificação de outros compostos da série dos diasteranos não foi possível pois estes coeluem com os esteranos regulares, e para que uma análise mais detalhada fosse executada seria necessário o uso de análises via GC/MS/MS e esta técnica não pode ser realizada com o equipamento utilizado.

A presença de diasteranos é relacionada a ambientes deposicionais de origem lacustre, abertura marinha ou marinha deltaica, em óleos de origem marinha evaporítica ou carbonática estes compostos estão praticamente ausentes⁶. Apesar dos óleos estudados serem de origem marinha evaporítica, estes aparentemente apresentam uma abundância relativamente alta de diasteranos (Figura 27, Tabela 5). Contudo como já mencionado, devido a problemas de coeluição nenhuma conclusão pode ser obtida.

Maturidade

$$\frac{5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)}{[5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H) + 5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)]} \rightarrow \frac{\alpha\beta\beta}{(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)}$$

Esta razão baseia-se na isomerização das posições C₁₄ e C₁₇ para os compostos 20R* e 20S* de esteranos regulares. As medidas foram efetuadas

com os componentes C_{29} dos esteranos devido à parcial ausência de coeluição destes componentes (picos 38-41, Figura 27).

A relação $\alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$, Figura 14, atinge o máximo entre 0,65 e 0,75 um pouco antes do pico de geração de óleo⁵. A razão foi aplicada aos 10 e os valores obtidos ficaram entre 0,31 a 0,42 (Tabela 6) indicando óleos termicamente pouco evoluídos.

Tabela 6 – Parâmetros indicadores de maturidade, obtidos a partir dos esteranos identificados nos óleos

Parâmetros	Óleos									
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10
$\alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ C_{29} esteranos	0,36	0,31	0,32	0,42	0,36	0,31	0,40	0,34	0,33	0,35
$20S^*/(20S^*+20R^*)$ $\alpha\alpha\alpha$ C_{29} esteranos	0,34	0,36	0,42	0,45	0,38	0,40	0,39	0,39	0,41	0,44

$20S^* / (20S^* + 20R^*)$

O valor máximo para a razão $20S^* / (20S^* + 20R^*)$ é 0,55 próximo ao pico de geração de óleo⁵. A razão foi aplicada aos 10 óleos em estudo, utilizando-se os esteranos C_{29} , para evitar problemas de coeluição. Os valores obtidos ficaram entre 0,34 a 0,45 (Tabela 6) indicando óleos termicamente pouco evoluídos.

ALQUIL ESTERANOS

Além dos esteranos regulares também foi observada nos óleos a presença de metil e etil esteranos, porém em abundância menor em relação aos esteranos regulares. Alquil esteranos seguem o mesmo padrão de

fragmentação de esteranos regulares apresentando como íon característico e pico base nos espectros de massas o íon m/z 231 para metil esteranos e m/z 245 para etil esteranos (Figura 28).

A Figura 28 apresenta o perfil cromatográfico dos RICs de m/z 231 e 245 representativos para os 10 óleos estudados. Novamente nenhuma variação no padrão de distribuição foi observada entre os óleos.

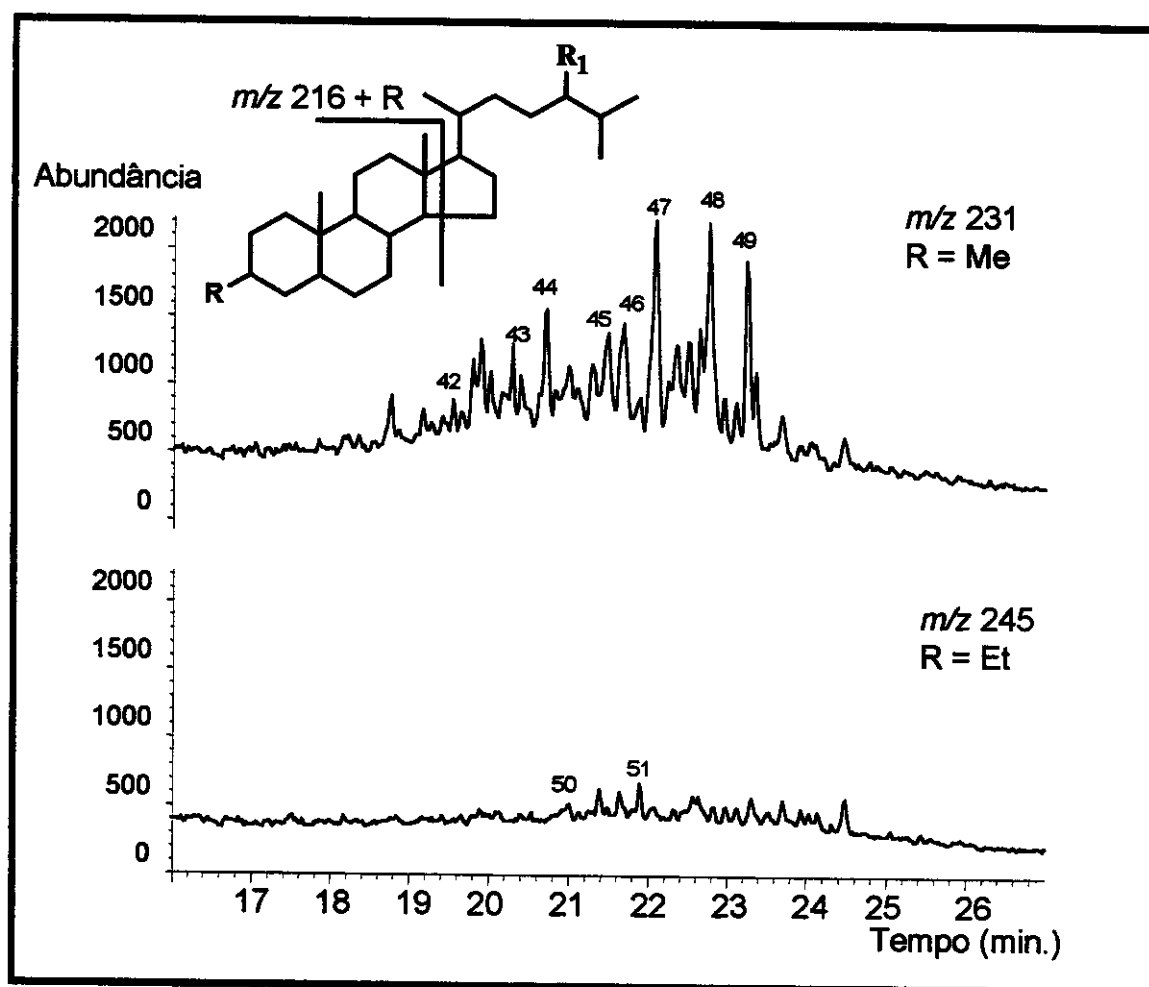


Figura 28 – Perfil dos RIC de m/z 231 e 245 dos óleos CP1-CP10. A identificação dos picos assinalados encontra-se na Tabela 7.

Existem 3 classes de compostos que se fragmentam fornecendo como pico base o íon m/z 231: 2-metil-esteranos³³, 3-metil-esteranos³⁴, 4-metil-esteranos³⁵ e C_{30} dinosteranos (4α , 23,24-trimetil-esteranos)³⁵.

Para uma identificação precisa dos compostos foram efetuadas algumas coeluições com padrões sintéticos de 3-alkil esteranos (Figuras 29, 30, 31 e 32), a coeluição dos padrões com compostos presentes nos petróleos em estudo confirmaram a presença destes nos óleos. Para obter uma maior precisão na identificação, além da coeluição, foi efetuada uma comparação entre os espectros de massas dos alkil esteranos das amostras e dos padrões e os espectros se mostraram bastante similares (Figuras 29a, 30a, 31a, 31a e 32a).

A identificação dos picos assinalados na Figura 28 encontra-se na Tabela 7.

Outras classes de alkil esteranos (propil, butil esteranos) não foram observadas nos óleos.

Tabela 7 – Alquil esteranos identificados na fração neutra dos óleos analisados através do RIC de m/z 231 (Figura 28)

Pico	Composto	PM	Índice de Retenção
42	5 β (H),14 α (H),17 α (H)-3-metilcolestano (20R*)	386	2829,4
43	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-3-metilcolestano (20R*)	386	2882,5
44	3-metilcolestano	386	2917,6
45	3-metilcolestano	386	2970,8
46	3-metilergostano	400	2993,6
47	3-metilergostano	400	3025,8
48	3-metilstigmastano	414	3083,2
49	3-metilstigmastano	414	3118,5
50	5 β (H),14 α (H),17 α (H)-3-etilcolestano (20R*)	400	2909,3
51	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-3-etilcolestano (20R*)	400	2997,2

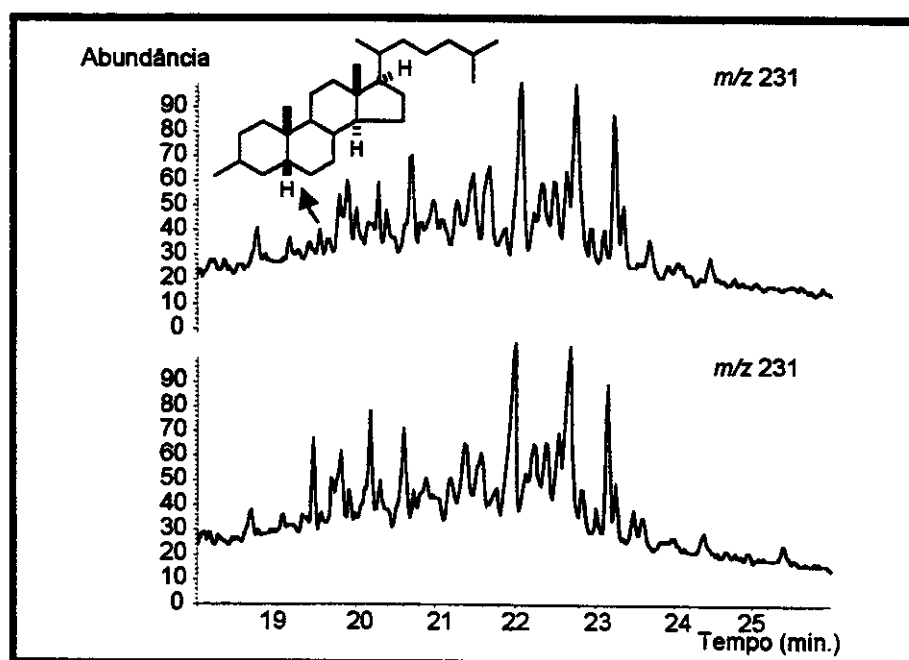


Figura 29 – Coinjeção do padrão sintético 5β(H),14α(H),17α(H)-3-metilcolestano (20R*) com a fração dos hidrocarbonetos dos óleos analisados.

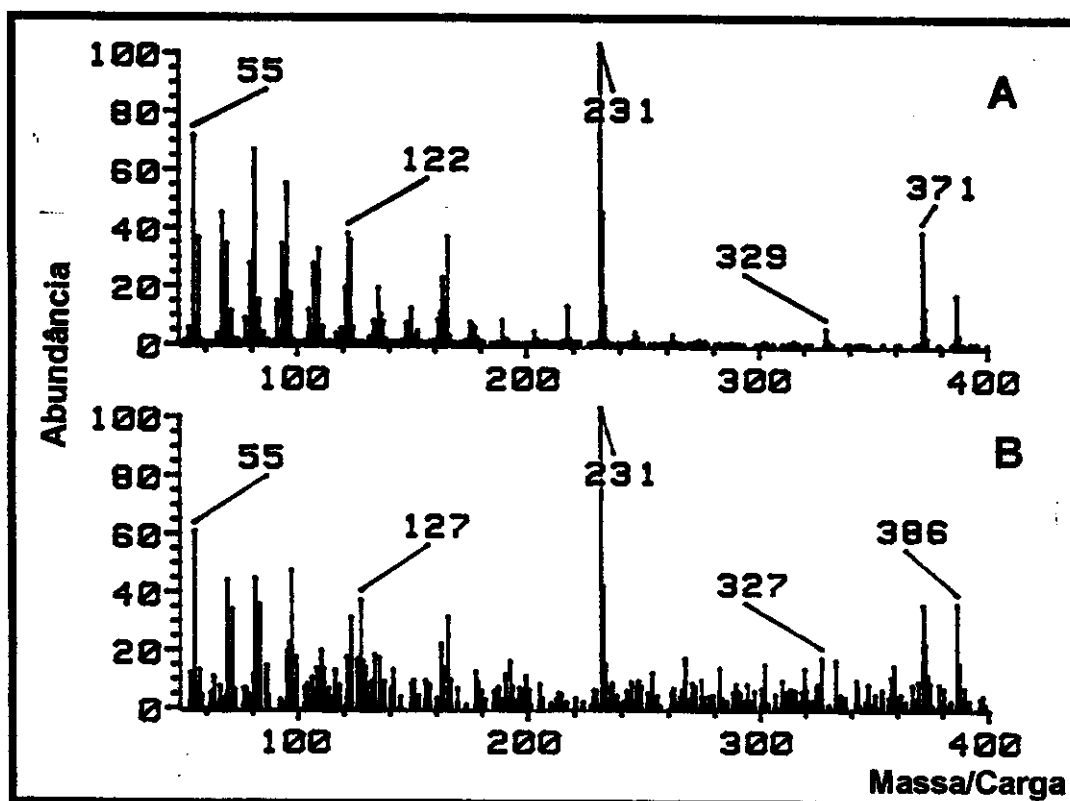


Figura 29a – Espectro de massas do composto 5β(H),14α(H),17α(H)-3-metilcolestano (20R*).

A = padrão sintético, B = composto presente na amostra de petróleo

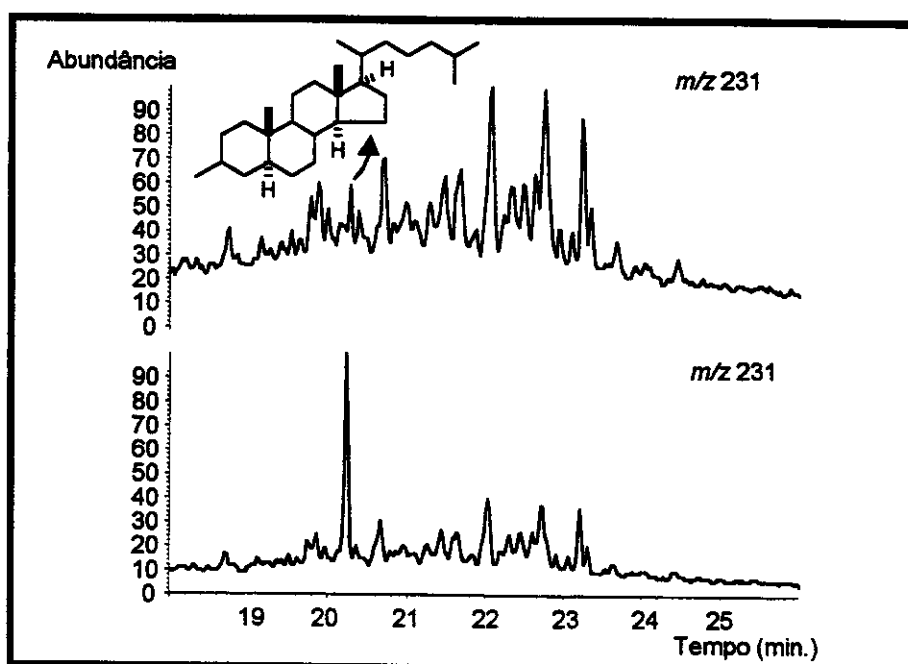


Figura 30 – Coinjeção do padrão sintético 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-3-metilcolestano (20R*) com a fração dos hidrocarbonetos dos óleos analisados.

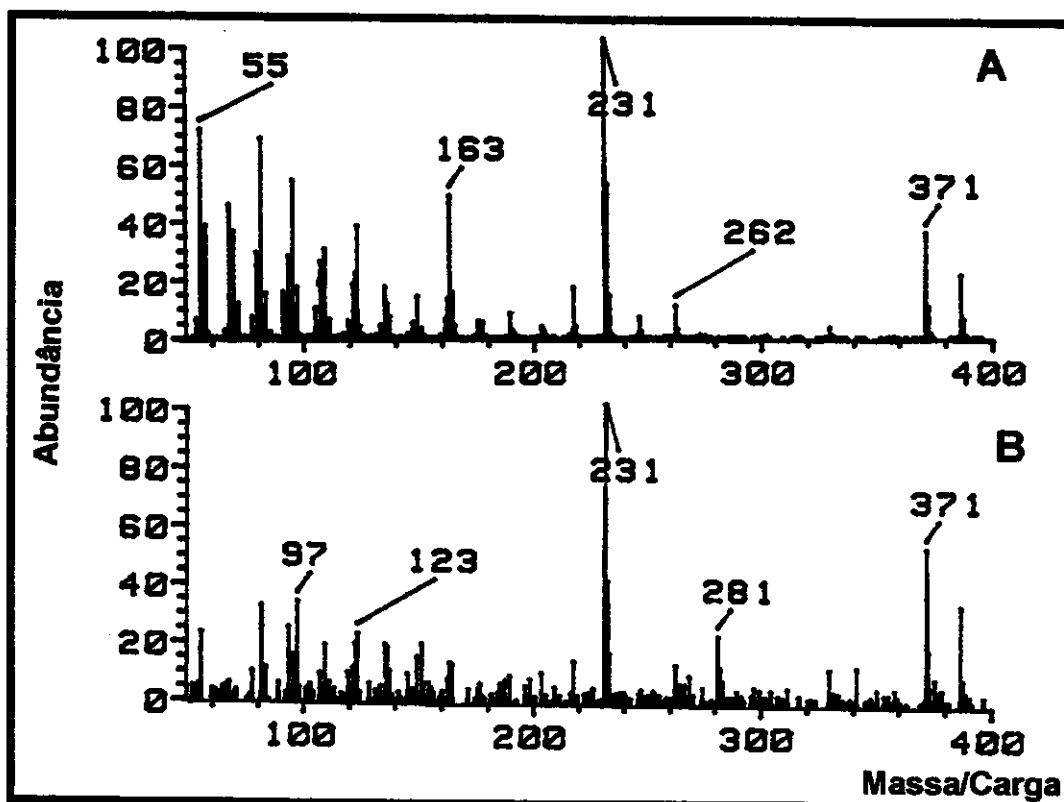


Figura 30a – Espectro de massas do composto 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-3-metilcolestano (20R*).

A = padrão sintético, B = composto presente na amostra de petróleo

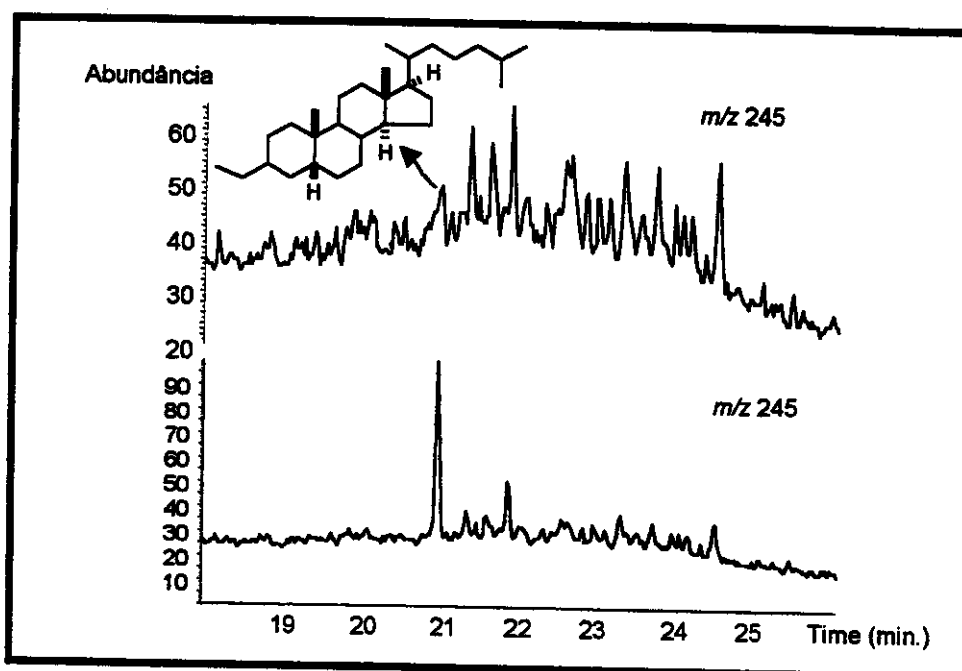


Figura 31 – Coinjeção do padrão sintético 5β(H),14α(H),17α(H)-3-etilcolestano (20R*) com a fração dos hidrocarbonetos dos óleos analisados.

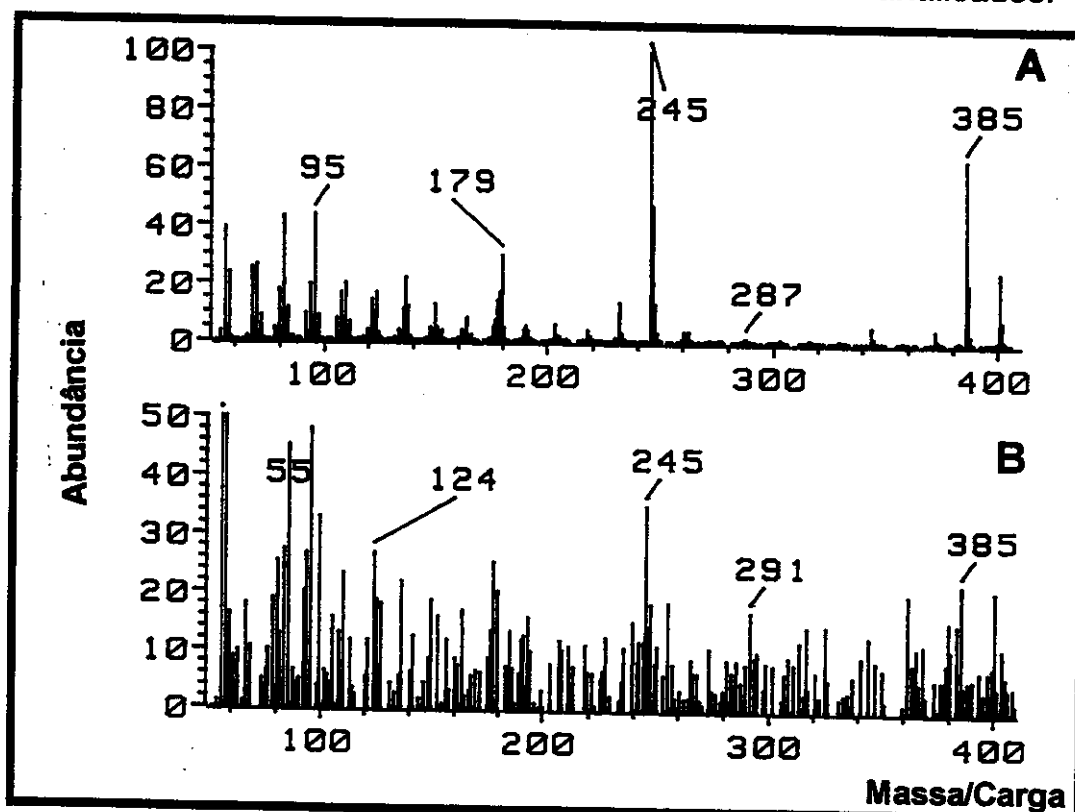


Figura 31a – Espectro de massas do composto 5β(H),14α(H),17α(H)-3-etilcolestano (20R*).

A = padrão sintético, B = composto presente na amostra de petróleo

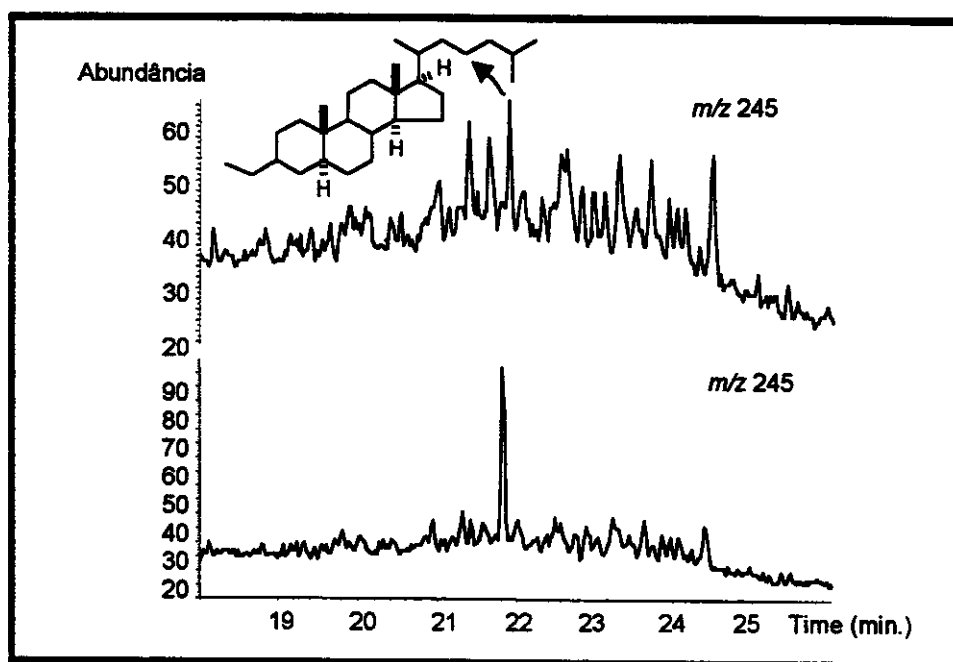


Figura 32 – Coinjeção do padrão sintético 5α(H),14α(H),17α(H)-3-etilcolestano (20R*) com a fração dos hidrocarbonetos dos óleos analisados.

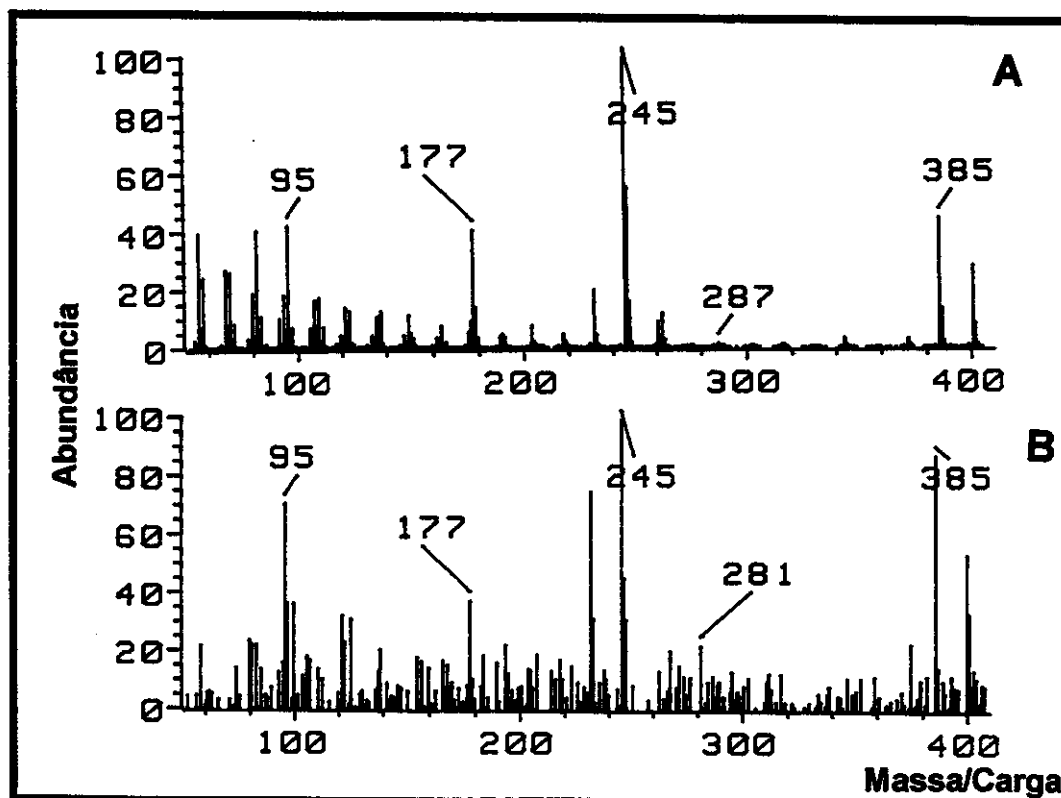


Figura 32a – Espectro de massas do composto 5α(H),14α(H),17α(H)-3-etilcolestano (20R*).

A = padrão sintético, B = composto presente na amostra de petróleo

ESTERANOS AROMÁTICOS

ESTERANOS MONOAROMÁTICOS

Os espectros de massas de esteranos monoaromáticos fornecem o íon m/z 253 como pico base e íon característico da série. A Figura 33 mostra o perfil do RIC de m/z 253 obtido para os óleos analisados, nenhuma diferença no padrão de distribuição foi observada entre os óleos.

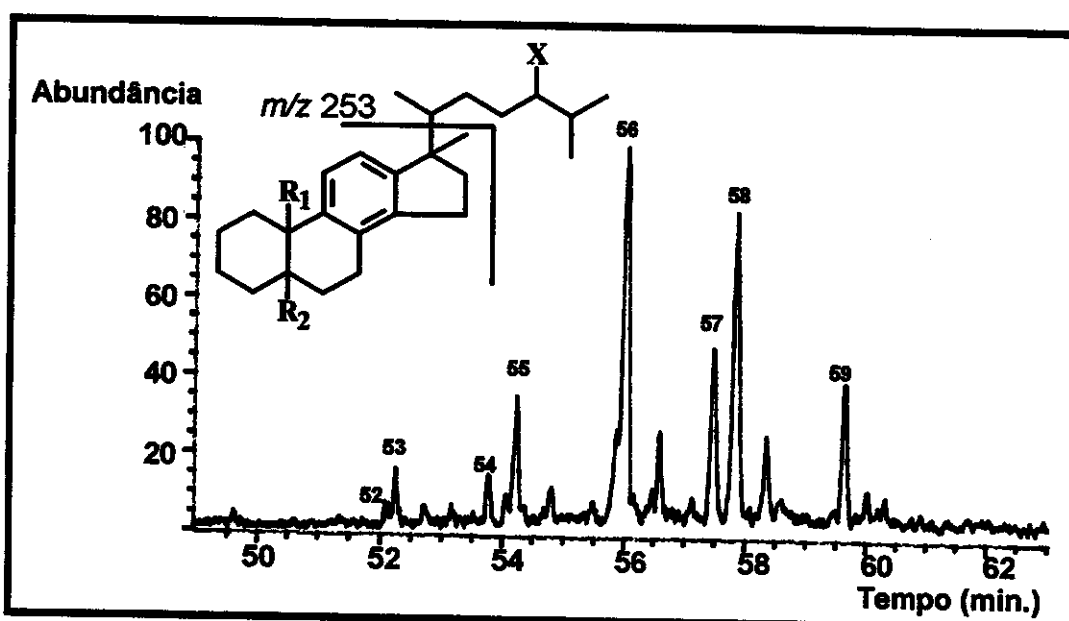


Figura 33 - Perfil do RIC de m/z 253 dos óleos CP1-CP10. A identificação dos picos assinalados encontra-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Esteranos monoaromáticos identificados na fração neutra dos óleos analisados através do RIC de m/z 253 (Figura 33)

Pico	Compostos (esteranos monoaromáticos)	Peso Molecular
52	C_{27} 5 β (H), 10 β (Me), 20 S^* ^a	366
53	C_{27} 5 β (Me), 10 β (H), 20 S^* ^b	366
54	C_{27} 5 β (H), 10 β (Me), 20 R^* ^a	366
	C_{27} 5 β (Me), 10 β (H), 20 R^* ^b	366
	C_{27} 5 α (H), 10 β (Me), 20 S^* ^a	366
55	C_{28} 5 β (H), 10 β (Me), 20 S^* ^c	380
	C_{28} 5 β (Me), 10 β (H), 20 S^* ^d	380
56	C_{27} 5 α (H), 10 β (Me), 20 R^* ^a	366
	C_{28} 5 α (H), 10 β (Me), 20 S^* ^c	380
	C_{28} 5 β (Me), 10 β (H), 20 R^* ^d	380
	C_{28} 5 β (H), 10 β (Me), 20 R^* ^c	380
	C_{29} 5 β (Me), 10 β (H), 20 S^* ^f	394
	C_{29} 5 β (H), 10 β (Me), 20 S^* ^e	394
57	C_{29} 5 α (H), 10 β (Me), 20 S^* ^e	394
58	C_{28} 5 α (H), 10 β (Me), 20 R^* ^c	380
	C_{29} 5 β (Me), 10 β (H), 20 R^* ^f	394
	C_{29} 5 β (H), 10 β (Me), 20 R^* ^e	394
59	C_{29} 5 α (H), 10 β (Me), 20 R^* ^e	394

a = (R₁=Me, R₂=H, X=H); b = (R₁=H, R₂=Me, X=H); c = (R₁=Me, R₂=H, X=Me);
d = (R₁=H, R₂=Me, X=Me); e = (R₁=Me, R₂=H, X=Et); f = (R₁=H, R₂=Me, X=Et)

Alguns trabalhos tem demonstrado que a distribuição destes compostos é bastante complexa^{36,37}. O principal problema é a coeluição de muitos compostos. Colunas cromatográficas de alta resolução, com comprimentos

acima de 50m são necessárias para uma atribuição precisa de esteranos monoaromáticos. Contudo o fato destes compostos apresentarem um padrão de distribuição bastante similar em óleos e sedimentos permite que a identificação destes seja efetuada por comparação com dados da literatura (ordem de eluição e perfil cromatográfico para o RIC de m/z 253). A atribuição dos picos assinalados na Figura 33 (Tabela 8) foi efetuada principalmente por comparação com o trabalho de Moldowan e col.³⁶

Um outro problema apresentado para análise de esteranos monoaromáticos é o fato destes se fragmentarem muito pouco no espectrômetro de massas. Além do íon m/z 253, que é bastante estável e portanto praticamente não se fragmenta, os demais fragmentos apresentam intensidade mínima (menor que 5%), e o íon molecular quando presente confunde-se com o ruído do equipamento.

ESTERANOS TRIAROMÁTICOS

Todos os óleos analisados mostraram a presença de compostos esteranos triaromáticos. A identificação destes compostos, assim como de esteranos monoaromáticos só foi possível após a separação entre os hidrocarbonetos alifáticos e os aromáticos. Esta separação foi feita via cromatografia em placa preparativa com nitrato de prata conforme já descrito no item tratamento analítico.

Seguindo o mesmo comportamento já observado para as outras classes de compostos, o padrão de distribuição dos esteranos triaromáticos foi similar entre todos os óleos analisados.

Os espectros de massas de esteranos triaromáticos apresentam o íon característico (pico base) m/z 231. A Figura 34 mostra o perfil característico do RIC de m/z 231 para os óleos estudados. A atribuição dos picos

assinalados foi feita através de comparação com dados da literatura⁵ (Tabela 9).

Esteranos triaromáticos possuem apenas 3 centros assimétricos, isso reduz bastante o número de isômeros (Figura 34). Contudo apesar do cromatograma destes compostos ser formado por poucos picos, onde se observa a coeluição de apenas 2 compostos (pico 61, Figura 34), a análise de seus espectros de massas não é tão simples. Assim como no caso de esteranos monoaromáticos o fragmento que origina o pico base m/z 231 é extremamente estável de forma que as demais fragmentações possuem intensidade da ordem de 5% ou menos e devido a baixa abundância destes compostos nos óleos, há uma grande dificuldade em se atribuir o íon molecular que fica perdido entre o ruído do equipamento.

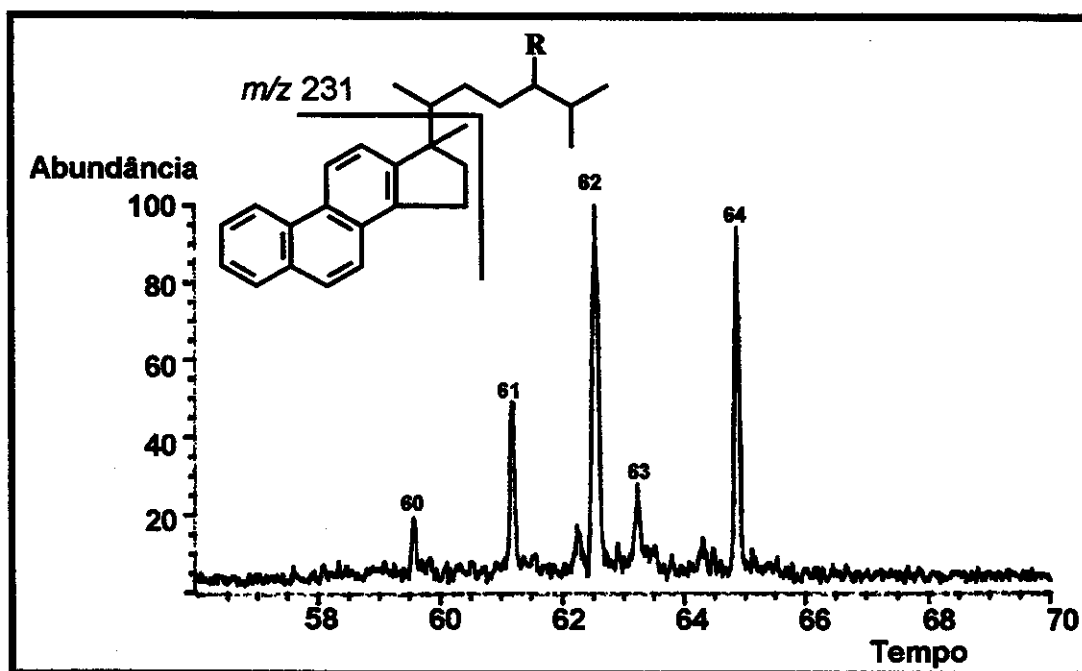


Figura 34 – Perfil do RIC de m/z 231 dos óleos CP1-CP10. A identificação dos picos assinalados encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Esteranos triaromáticos identificados na fração neutra dos óleos analisados através do RIC de m/z 231 (Figura 34)

Pico	Compostos (esteranos triaromáticos)	Peso Molecular
60	$C_{26} 20S^*$	340
61	$C_{26} 20R^* + C_{27} 20S^*$	340/354
62	$C_{28} 20S^*$	368
63	$C_{27} 20R^*$	354
64	$C_{28} 20R^*$	368

Através da identificação dos compostos monoaromáticos e triaromáticos foi possível aplicar o parâmetro $TA / (MA + TA)$ para avaliação da evolução térmica dos óleos. A razão baseia-se na aromatização de esteranos monoaromáticos (Figura 16).

Devido aos problemas de coeluição dos compostos esteranos monoaromáticos utilizam-se os picos 58 e 59 (Figura 33) dos monoaromáticos e o pico 64 (Figura 34) dos triaromáticos. A Tabela 10 apresenta os valores obtidos para os 10 óleos estudados. Não há dados para os óleos CP1, CP4 e CP10 porque não foi possível obter uma boa separação entre os hidrocarbonetos alifáticos e os aromáticos, de forma que a análise do RIC de m/z 231 continha muitos compostos metil esteranos que possuem o mesmo íon característico (Figura 28).

Tabela 10 – Parâmetros indicadores de maturidade, obtidos a partir dos esteranos aromáticos identificados nos óleos. Valores fornecidos em %

Parâmetro	Óleos									
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10
$TA / (MA + TA)$	-	39	39	-	41	29	34	28	35	-

A razão $TA/(TA + MA)$ possui valores próximo a 60% no início da geração de óleo³. Os valores obtidos para os óleos em estudo (Tabela 10) são inferiores a 40% indicando que estes não atingiram a janela de geração de óleo.

ALQUIL ESTERANOS MONOAROMÁTICOS

Além dos compostos esteranos monoaromáticos e triaromáticos também foi observada nos óleos a presença de esteranos aromáticos que fragmentam-se no espectrômetro de massas fornecendo como pico base e íon característico o íon de m/z 267. O RIC de m/z 267 para estes compostos é mostrado na Figura 35. Estes compostos provavelmente possuem uma metila no anel A (Figura 35). A identificação dos mesmos não foi possível devido a complexidade da mistura que apresenta muitos compostos, além disso, como é característico de compostos esteranos aromáticos, os espectros de massas não fornecem muitas informações devido a pouca fragmentação dos compostos.

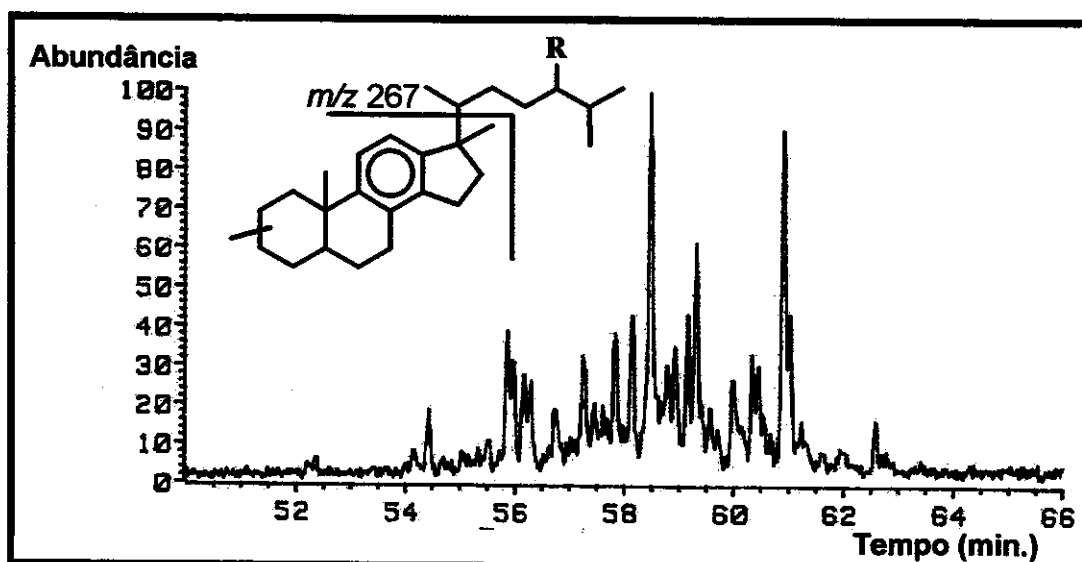


Figura 35 – Perfil do RIC de m/z 267 dos óleos CP1-CP10.

β -CAROTANO

A presença de β -carotano em óleos é sempre relacionada a ambientes salinos de deposição de matéria orgânica. O espectro de massas do β -carotano fornece o íon característico de m/z 125 (Figura 36). A presença de β -carotano em todos os óleos analisados confirma a origem marinha evaporítica dos óleos estudados.

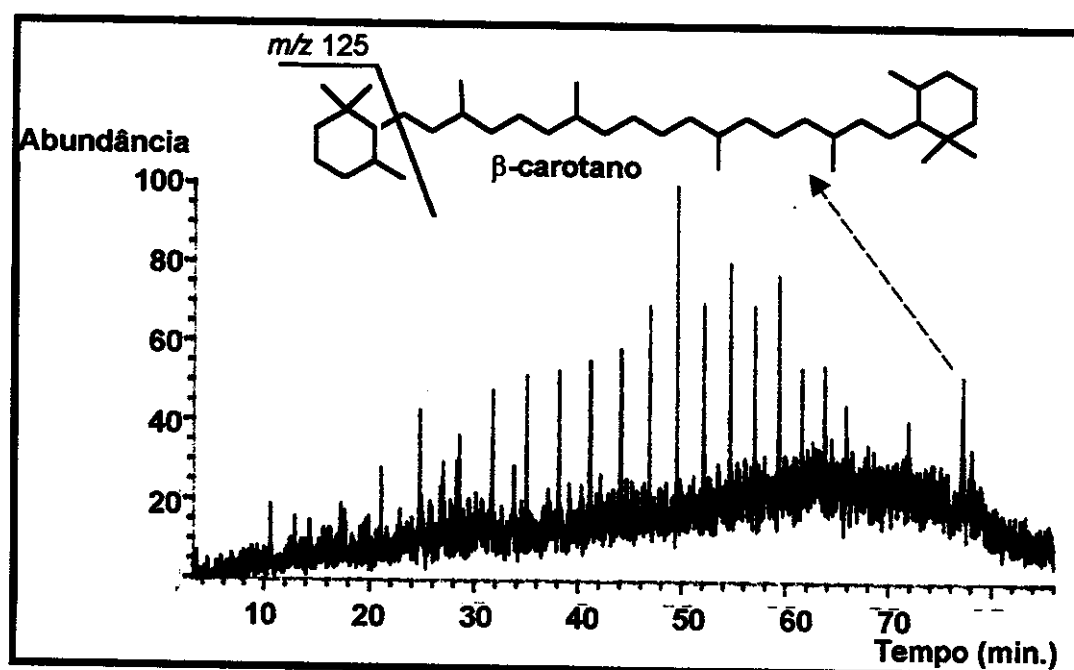


Figura 36 - Perfil do RIC de m/z 125 dos óleos CP1-CP10.

RESUMO DO ESTUDO DA FRAÇÃO NEUTRA DOS ÓLEOS

Através da análise dos biomarcadores neutros presentes nos 10 óleos do Campo de Carmópolis da Bacia Sergipe-Alagoas foi possível determinar algumas características importantes dos óleos abrangidos neste estudo.

1. Todos os óleos apresentaram uma grande similaridade no perfil cromatográfico para todas as classes de compostos (lineares, esteranos, esteranos aromáticos e terpanos), portanto pode-se dizer que são pertencentes a mesma rocha geradora, possuem o mesmo nível de maturidade térmica e biodegradação.
2. Confirmou-se a origem dos óleos como sendo marinha evaporítica através dos seguintes parâmetros:
 - Abundância de *n*-alcanos entre C₁₅ e C₁₉ e C₂₃ e C₂₅ – indicando matéria orgânica de origem marinha.
 - Presença de gamacerano em abundância relativamente alta – indicando ambiente deposicional altamente salino.
 - Presença de β-carotano - indicando ambiente deposicional altamente salino.
 - Presença do isoprenóide C₂₅ (2,6,10,14,18 – pentametileicosano) – indicando ambiente deposicional salino.
 - Relação pristano/fitano menor que 1 – indicando ambiente deposicional redutor.
3. Os óleos são levemente biodegradados. Isso foi evidenciado pela presença de uma grande abundância de *n*-alcanos (Figura 23), pelo pequeno

afastamento da linha base no cromatograma de íon totais (Figura 23) e pela pequena abundância relativa de hopanos desmetilados.

4. Os óleos não atingiram a janela de geração de óleo, são portanto termicamente pouco evoluídos. A Figura 37 resume os valores para os parâmetros utilizados para determinar a maturidade térmica dos óleos juntamente com uma comparação com os dados da literatura. Os valores mostrados correspondem a média dos valores obtidos para todos os óleos, isso foi feito porque não foram observadas grandes variações entre as grandezas encontradas (Tabelas 4, 6 e 10). Todos os valores calculados utilizando os parâmetros de maturidade indicam que os óleos são termicamente pouco evoluídos estando nos primeiros estágios de geração de óleo (Figura 37).

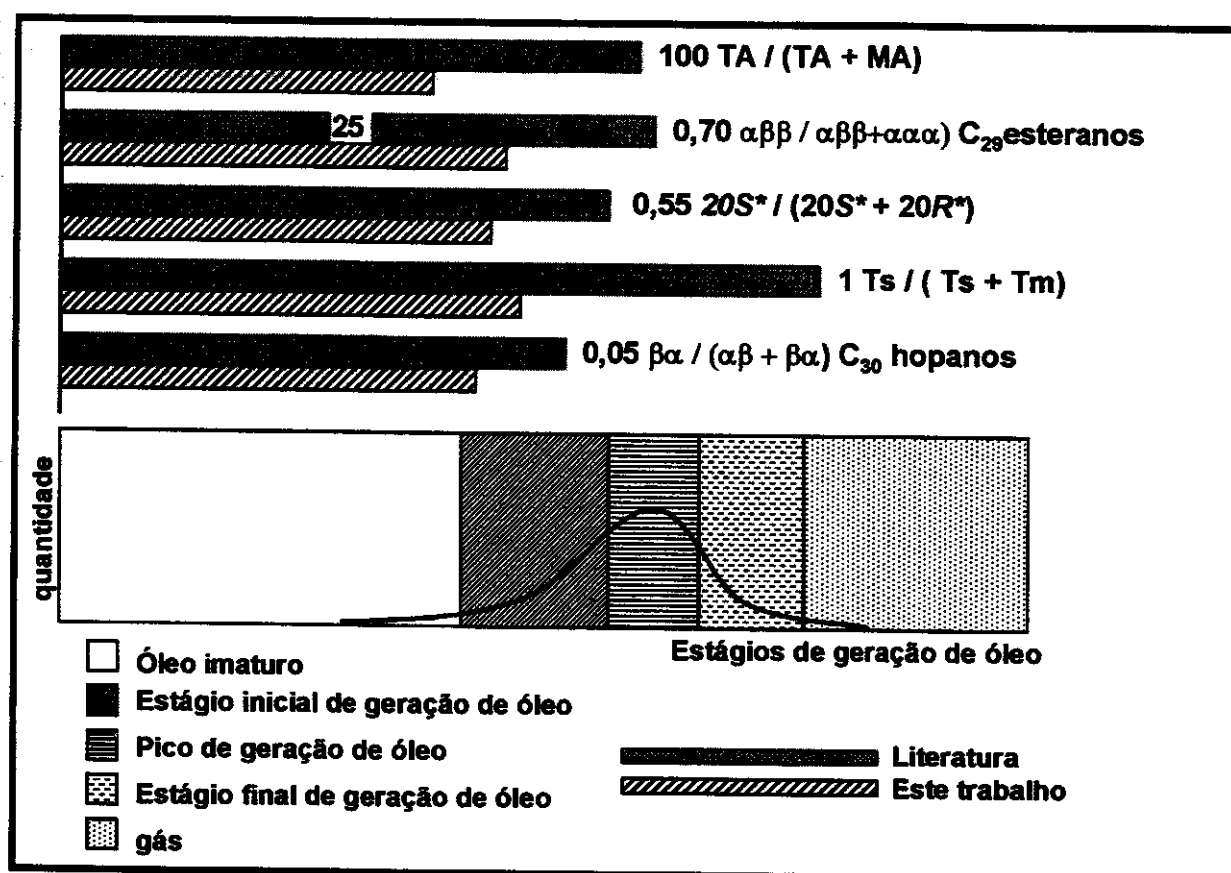


Figura 37 – Parâmetros obtidos a partir dos biomarcadores para diferentes estágios de evolução térmica de petróleo. Adaptação da Figura de Peters e Moldowan⁵. A barra sólida corresponde a valores da literatura e indica a região de aplicabilidade de cada razão. O valor máximo obtido por cada razão é indicado no final da barra, com exceção da razão $\beta\alpha / (\alpha\beta + \beta\alpha)$ C₃₀-hopanos, onde o valor 0,05 corresponde ao valor mínimo obtido. Os valores permanecem constantes a maiores maturidades.

A barra hachuriada corresponde a média dos valores obtidos para os óleos estudados.

ANÁLISE DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Os ácidos presentes nas 10 amostras de óleos analisadas neste trabalho foram extraídos de acordo com o procedimento descrito no fluxograma 2. Todas as amostras apresentaram grandes quantidades de ácidos (entre 1,5 e 3%, Tabela 11).

A abundância relativamente alta dos ácidos nos óleos analisados poderia em princípio ser atribuída a pouca evolução térmica dos óleos, pois usualmente óleos termicamente pouco evoluídos apresentam grandes quantidades de ácidos enquanto que em óleos mais maduros poucas quantidades de ácidos são observadas^{18,19}. Contudo esta hipótese deve ser considerada com cautela pois os ácidos carboxílicos presentes em petróleos podem ter várias origens:

- Ácidos autóctones – que são gerados junto com os hidrocarbonetos
- Ácidos incorporados durante o processo migratório²²
- Ácidos provenientes de microrganismos através de síntese *de novo*, ou oriundos das membranas celulares das bactérias responsáveis pela biodegradação dos óleos^{16,17}.

Todos os ácidos foram analisados após serem transformados em ésteres metílicos, que em seguida foram sucessivamente reduzidos à álcoois, mesilados e submetidos a reação com hidreto metálico (ou com seu análogo deuterado) resultando na obtenção dos respectivos hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados. Dessa forma foi possível a identificação das seguintes classes de compostos ácidos:

- Ácidos acíclicos: *n*-alcanóicos e isoprenóicos
- Ácidos terpanóicos
- Ácidos esteranóicos e alquil esteranóicos
- Ácidos esteranóicos monoaromáticos

Tabela 11 – Análise quantitativa de ácidos presentes nos óleos estudados

Óleos	Massa inicial de petróleo	Ácidos
CP1	14,4 g	0,424 g (2,9 %)
CP2	16,6 g	0,433 g (2,6 %)
CP3	22,8 g	0,481 g (2,1 %)
CP4	16,6 g	0,300 g (1,8 %)
CP5	16,7 g	0,500 g (3,0 %)
CP6	14,4 g	0,345 g (2,4 %)
CP7	18,9 g	0,370 g (2,0 %)
CP8	19,7 g	0,297 g (1,5 %)
CP9	18,6 g	0,433 g (2,3 %)
CP10	19,6 g	0,322 g (1,6 %)

ÁCIDOS ACÍCLICOS: *n*-ALCANÓICOS E ISOPRENÓICOS

Os ácidos acíclicos, *n*-alcanóicos e isoprenóicos, foram os componentes ácidos mais abundantes encontrados nas 10 amostras de óleos estudadas.

Os ácidos *n*-alcanóicos foram facilmente visualizados no cromatograma de íon totais como ésteres metílicos e identificados pelos seus espectros de massas. Estes ésteres apresentam no espectro de massas o pico base e íon característico m/z 74 que corresponde ao fragmento originado do rearranjo de McLafferty³⁸ (Figura 38).

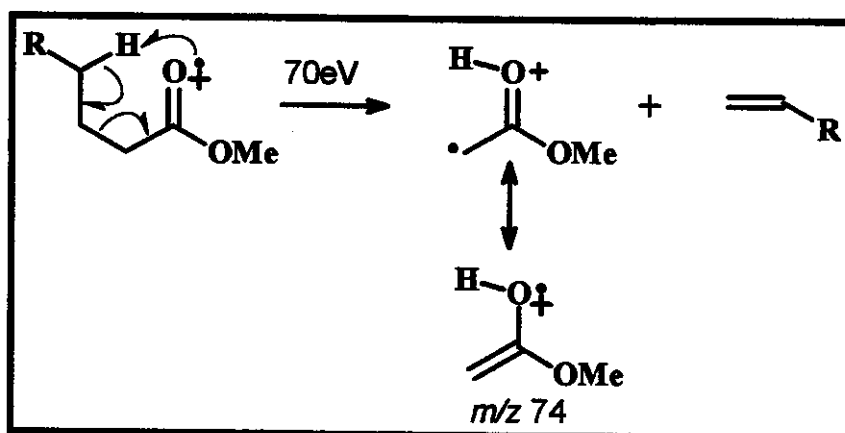


Figura 38 – Rearranjo de McLafferty³⁸ para ésteres metílicos dos ácidos *n*-alcanóicos

Todos os óleos apresentaram uma grande faixa de ácidos *n*-alcanóicos entre C_{12} e C_{32} com uma forte predominância pares sobre ímpares (Figura 39). Em todos os casos os componentes nC_{16} e nC_{18} foram os mais abundantes entre os *n*-ácidos (Figura 39).

Ácidos alcanóicos nC_{16} e nC_{18} são componentes bastante conhecidos em óleos e sedimentos. A abundância relativamente alta destes compostos nos óleos analisados, reflete a leve biodegradação dos mesmos, pois estes ácidos são produzidos por bactérias via síntese *de novo*³⁹. Este fato é bem estabelecido na literatura e grandes quantidades destes componentes são encontrados em óleos muito biodegradados³⁹.

O cromatograma de íons totais dos ácidos como ésteres metílicos apresentou dois máximos: um na região de $n-C_{16}$ e $n-C_{18}$ e outro na região dos componentes de maior peso molecular, entre nC_{23} e nC_{29} (Figura 39).

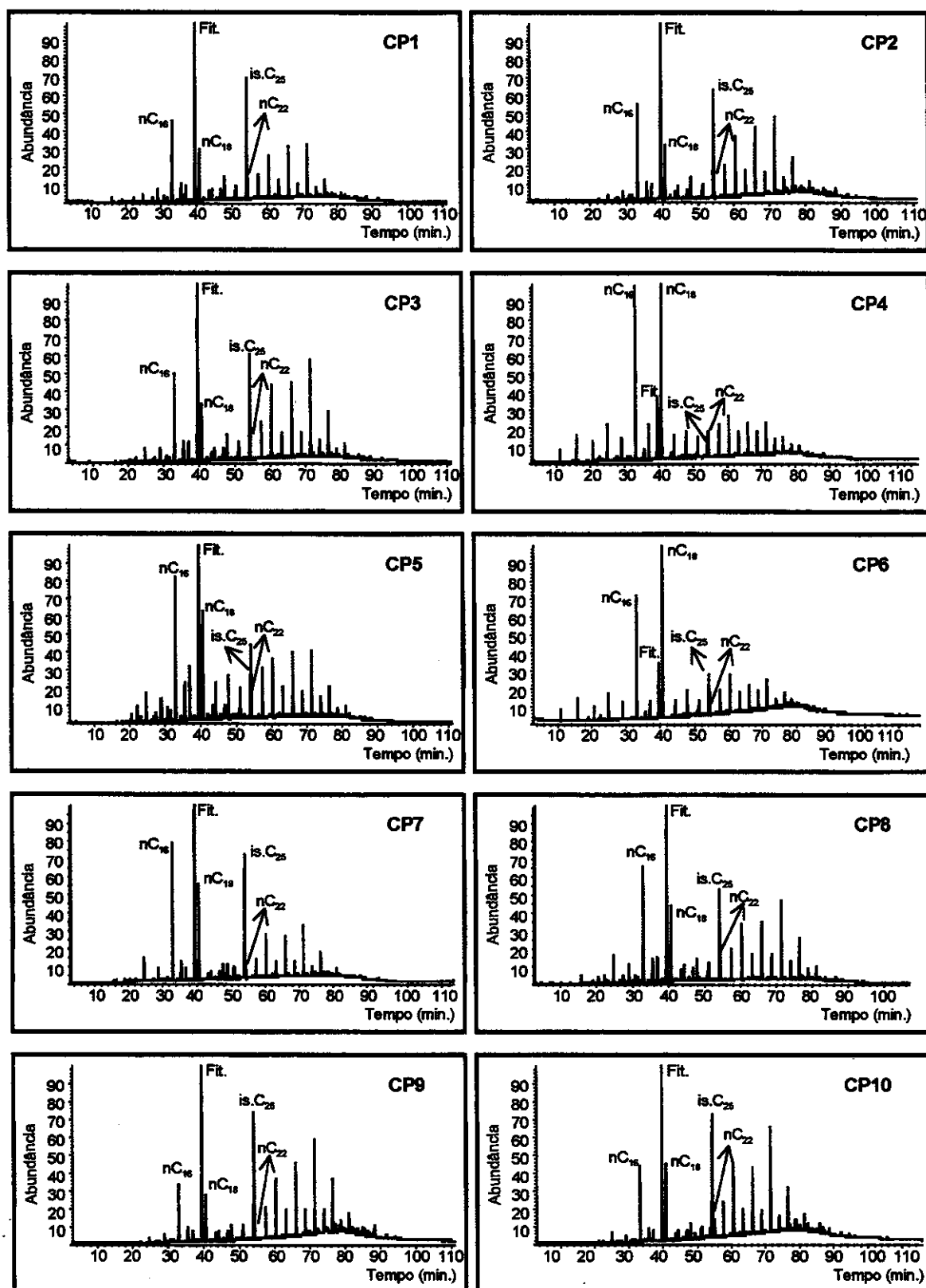


Figura 39 – Perfil cromatográfico de íons totais dos ácidos na forma de ésteres metílicos para os 10 óleos analisados.

nC_{18} = ácido linear nC_{18} , nC_{16} = ácido linear nC_{16} , nC_{22} = ácido linear nC_{22}
 Fit = ácido fitânico, $is.C_{25}$ = ácido C_{25} -3,7,11,15,19 pentametilicosanóico

Uma série completa de ácidos isoprenóicos regulares entre C_{17} e C_{27} foi identificada em todos os óleos analisados. Dentre estes, os mais abundantes foram o ácido fitanóico e o ácido C_{25} -3,7,11,15,19 pentametileicosanóico (Figura 39).

Os ácidos isoprenóicos foram inicialmente identificados na forma de seus derivados ésteres metílicos.

Ésteres metílicos de ácidos isoprenóicos fragmentam-se no espectrômetro de massas fornecendo como pico base os íons de m/z 74, 88 ou 101, dependendo da extensão da cadeia alquílica entre o grupo carboxi e a unidade de isopreno. O padrão de fragmentação para estes compostos pode ser visualizado na Figura 40, são apresentados como exemplos os componentes C_{19} , C_{20} , C_{21} , C_{22} e C_{23} que apresentam de 0 a 4 unidades de CH_2 entre o grupo carboxi e o isopreno (A- C_{19} à E- C_{23}). O mesmo padrão de fragmentação repete-se respectivamente para os componentes C_{24} , C_{25} , C_{26} , C_{27} e C_{28} e assim sucessivamente.

Basicamente, os fragmentos principais dos ésteres metílicos dos ácidos isoprenóicos podem ser explicados através do rearranjo de McLafferty³⁸. A Figura 41 apresenta o caminho de fragmentação para se obter os fragmentos que originam os picos bases destes compostos.

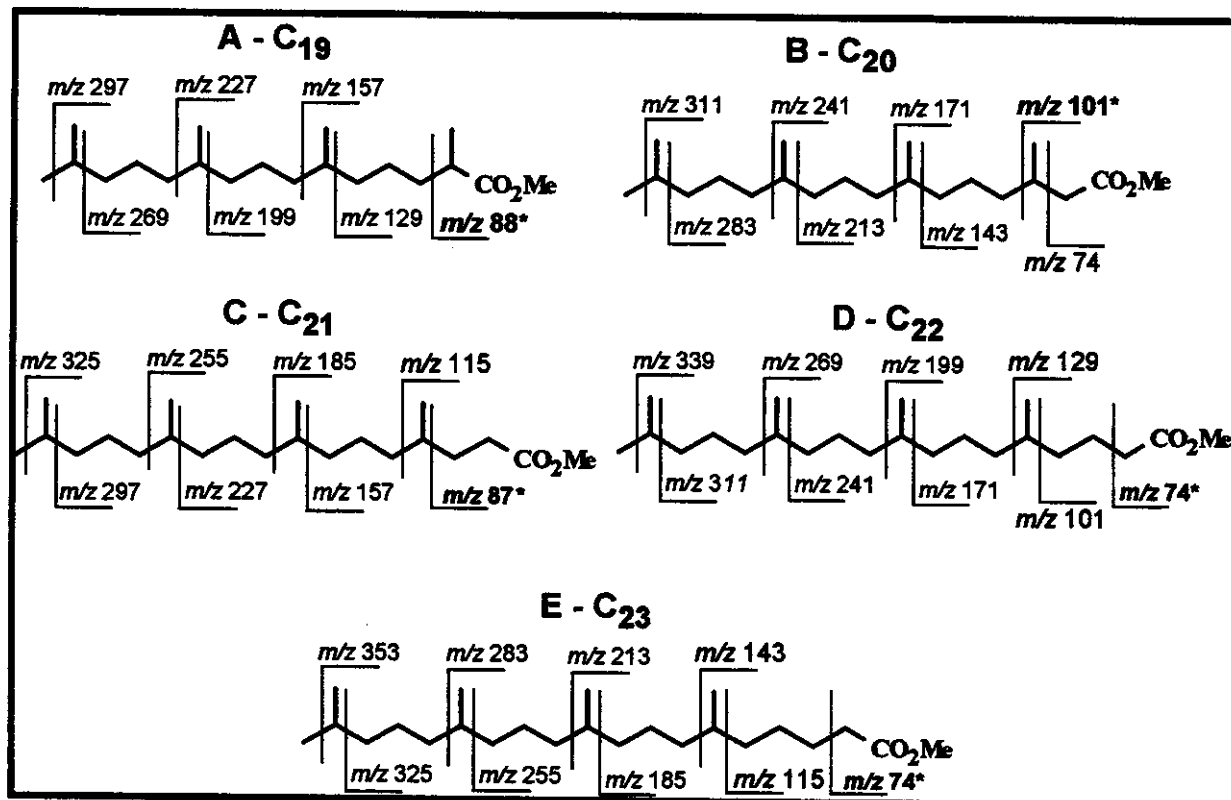


Figura 40 – Fragmentação característica para ésteres metílicos dos ácidos isoprenóicos. Os íons marcados com * correspondem ao pico base.

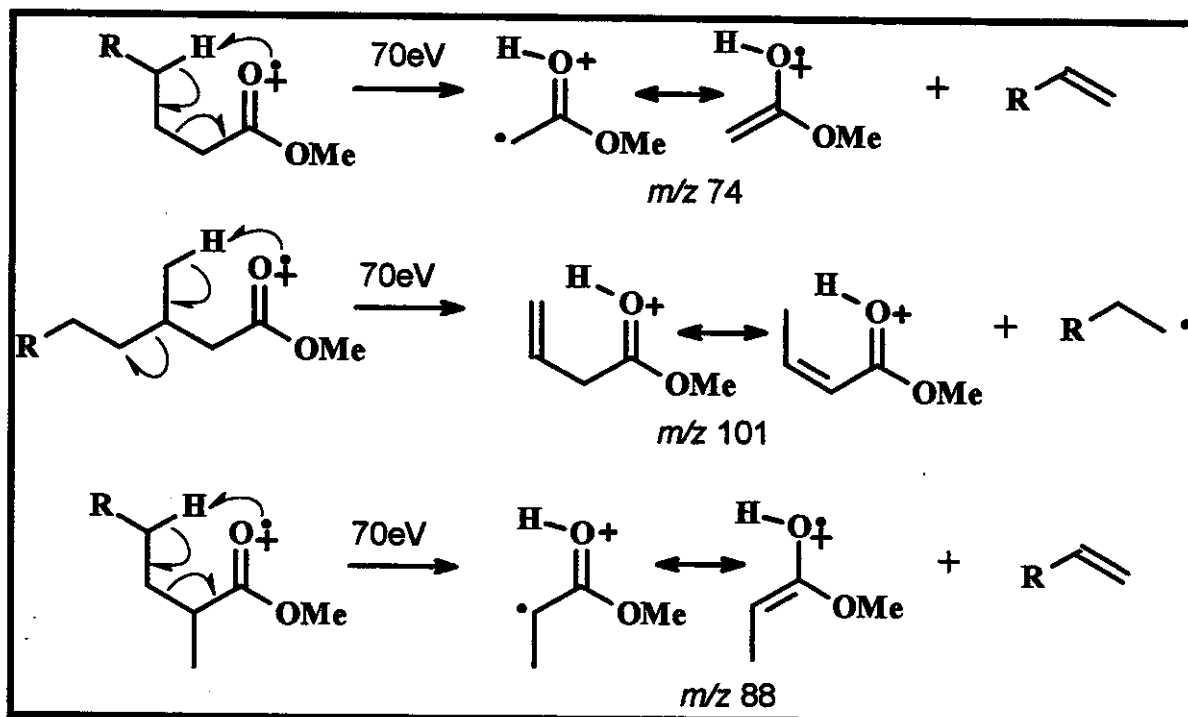


Figura 41 – Caminho de fragmentação para se obter os fragmentos que compõem os picos bases para as séries A, B, C, D e E na Figura 40.

Os espectros de massas dos ésteres metílicos dos ácidos fitanóico, C₂₅-3,7,11,15,19 pentameteicosanóico e pristanóico são apresentados na Figura 42, estes compostos constituem bons exemplos do caminho de fragmentação descrito na Figura 41.

Apesar dos ácidos isoprenóicos terem sido inicialmente detectados na forma de ésteres metílicos (Figura 39), a identificação de alguns componentes foi dificultada pela baixa abundância, e provavelmente pela coeluição de alguns compostos com os ésteres metílicos de ácidos *n*-alcanóicos. Contudo uma identificação mais precisa destes compostos foi obtida através da análise de seus derivados hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados utilizando-se experimentos de ionização por impacto de elétrons a 30 eV e 40eV em espectrometria de massas.

Hidrocarbonetos isoprenóides apresentam um espectro bastante característico em espectrometria de massas. Usualmente estes compostos apresentam muitos fragmentos que diferem entre si por 14 unidades de massa e apresentam o pico referente ao íon molecular muito pouco intenso (menor que dos correspondentes *n*-alcanos). Estas particularidades nos espectros dos isoprenóides dificultam sua análise principalmente quando as posições das ramificações não são conhecidas.

Para simplificar a análise foram efetuados experimentos utilizando-se a energia de ionização por impacto de elétrons em 30eV e 40eV. Estes experimentos foram efetuados baseados no fato que com a diminuição da energia de ionização, diminui a fragmentação da molécula, levando assim a espectros com menos fragmentos e com o íon molecular mais intenso.

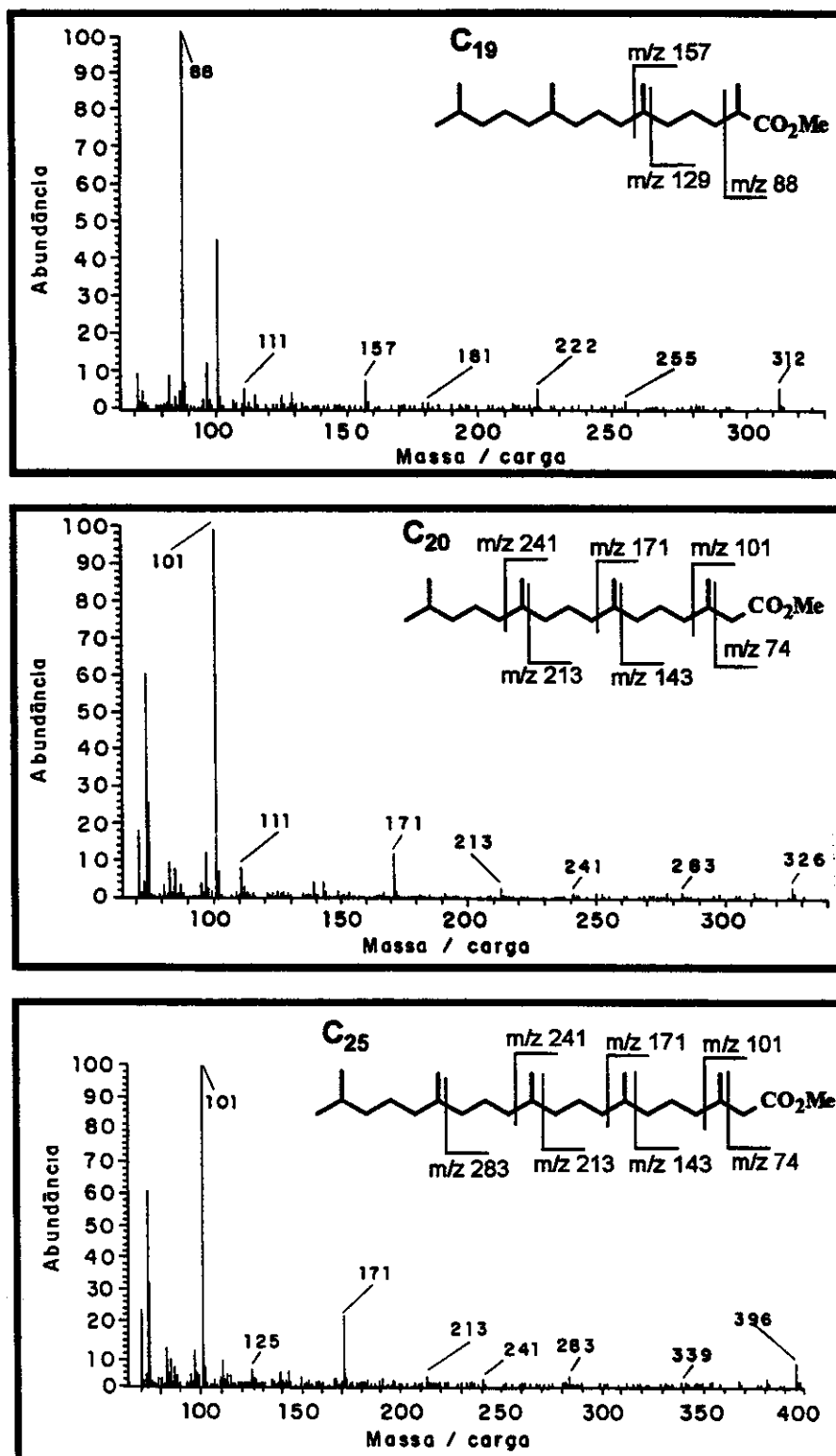


Figura 42 – Espectros de massas de metil ésteres de isoprenóides encontrados na fração ácida dos óleos analisados.

C₁₉ – Metil éter do ácido pristanóico, C₂₀ – Metil éter do ácido fitanóico
C₂₅ – Metil éter do ácido 3,7,11,15,19-pentametil-eicosanóico

Os espectros obtidos para os hidrocarbonetos derivados dos ácidos, através de experimentos realizados a 30eV, mostraram que o padrão de fragmentação dos isoprenóides não foi perdido e o íon molecular tornou-se visível para todos os isoprenóides de C₁₇ a C₂₇. Contudo experimentos realizados utilizando-se mesma energia de ionização, 30eV, com os correspondentes hidrocarbonetos deuterados, não levaram a bons resultados. A fragmentação neste caso foi muito baixa, e a baixa abundância de íons levou a ausência de alguns componentes da série no cromatograma de íons totais. Melhores resultados foram obtidos efetuando-se experimentos utilizando a energia de ionização em 40eV.

A Figura 43 apresenta alguns espectros dos ácidos isoprenóicos reduzidos a hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados assim como seu padrão de fragmentação. A posição do grupo carboxílico foi confirmada pela incorporação de deutério aos fragmentos (acréscimo de uma unidade de massa).

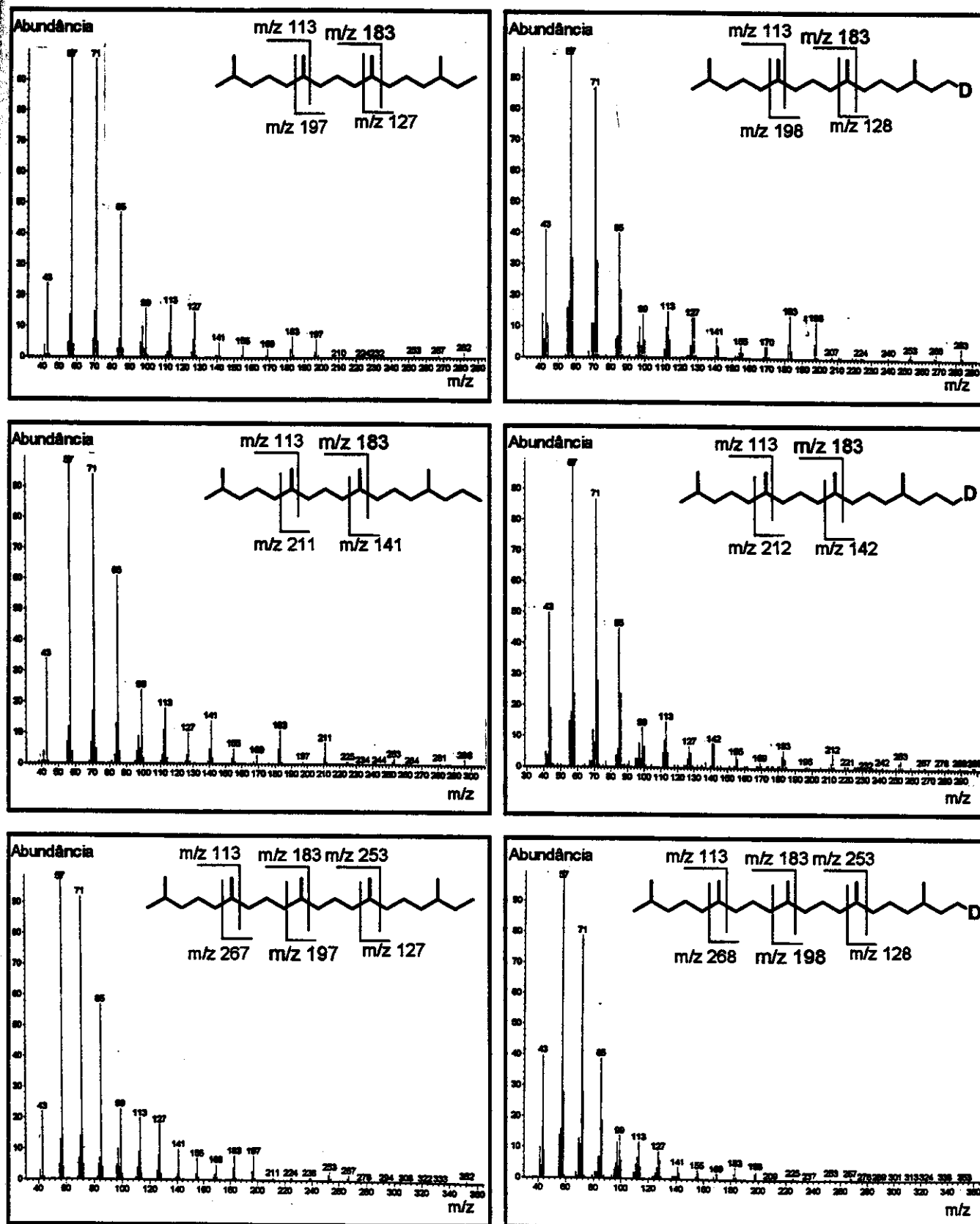


Figura 43 – Espectros de massas de isoprenóides C₂₀, C₂₁ e C₂₅ na forma de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados derivados dos ácidos.

Espectros obtidos à: 30eV (hidrocarbonetos)
e 40eV (hidrocarbonetos deuterados)

A Figura 44 apresenta uma expansão do cromatograma de íons totais da fração dos hidrocarbonetos derivados dos ácidos, onde pode-se visualizar os picos referentes a série dos hidrocarbonetos isoprenóides derivados dos ácidos isoprenóicos. A identificação dos picos encontra-se na Tabela 12.

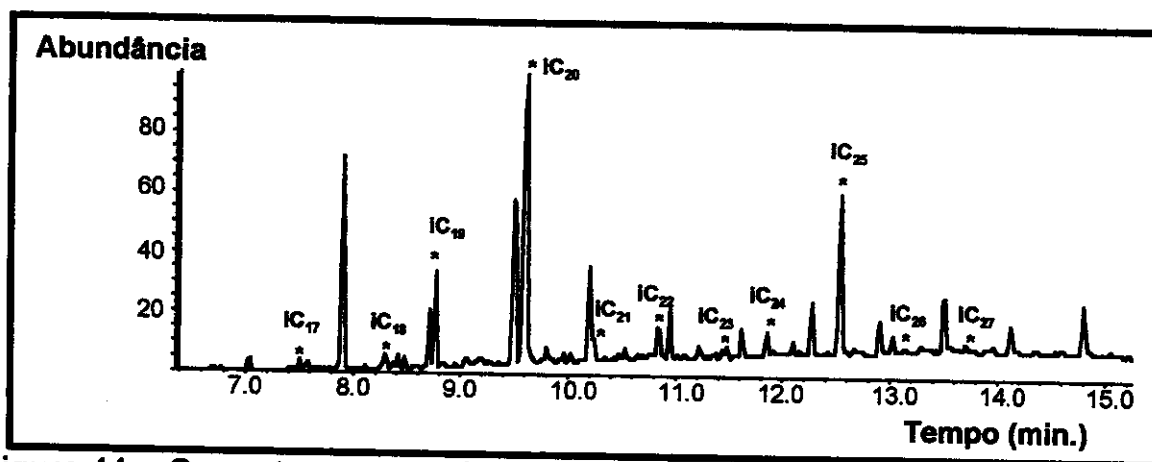


Figura 44 - Cromatograma de íons totais para hidrocarbonetos derivados dos ácidos carboxílicos.

*IC_n = ácido isoprenóico

Tabela 12 – Isoprenos deuterados obtidos dos ácidos correspondentes. O deutério indica a localização do grupo carboxi. O cromatograma de íons totais pode ser visualizado na Figura 44.

Pico	Composto	Nome**	Índice de retenção*
C ₁₇		2,6,10-trimetil-tetradecano	1553,1
C ₁₈		2,6,10-trimetil-pentadecano (nor-pristano)	1643,9,
C ₁₉		2,6,10,14-tetrametil-pentadecano (pristano)	1702,4
C ₂₀		2,6,10,14-tetrametil-hexadecano (fitano)	1815,0
C ₂₁		2,6,10,14-tetrametil-heptadecano	1901,3
C ₂₂		2,6,10,14-tetrametil-octadecano	1986,3
C ₂₃		2,6,10,14-tetrametil-nonadecano	2077,8
C ₂₄		2,6,10,14,18-pentametil- nonadecano	2135,6
C ₂₅		2,6,10,14,18-pentametil- eicosano	2241,4
C ₂₆		2,6,10,14,18-pentametil- uneicosano	2319,2
C ₂₇		2,6,10,14,18-pentametil- doeicosano	2409,5

* Os índices de retenção referem-se aos equivalentes hidrocarbonetos sem deutério

** Os nomes referem-se aos equivalentes hidrocarbonetos sem deutério

Correlações entre os ácidos acíclicos e hidrocarbonetos acíclicos

Uma comparação entre a distribuição dos ácidos *n*-alcanóicos (Figura 39) e hidrocarbonetos *n*-alcanos (Figura 23) presentes nos óleos estudados mostra que as duas classes de compostos apresentam um padrão de distribuição semelhante. Dois máximos cromatográficos foram observados

tanto para os hidrocarbonetos (nC_{15} - nC_{19} e nC_{21} - nC_{27}) como para os ácidos (nC_{16} - nC_{18} e nC_{24} - nC_{28}). No caso dos ácidos o máximo cromatográfico na região de ácidos n -alcanóicos de baixo peso molecular fica mascarado pelos componentes nC_{16} e nC_{18} que como já foi observado são produzidos por bactérias via síntese *de novo*³⁹, num processo que ocorre no reservatório após a geração do óleo.

Os ácidos n -alcanóicos apresentam uma forte predominância de números de carbonos pares sobre ímpares (Figura 39), enquanto que os n -alcanos apresentam uma grande predominância ímpares/pares (Figura 23).

A similaridade observada no padrão de distribuição dos n -alcanos e ácidos n -alcanóicos, sugere que ambas as classes de compostos podem ter sido originadas dos mesmos precursores biológicos (membranas lipídicas, algas planctônicas superiores, etc). O fato das duas classes diferirem entre si por um carbono (predominância ímpares/pares nos hidrocarbonetos e pares/ímpares nos ácidos) indica que os ácidos n -alcanóicos, pelo menos em parte, teriam gerado os n -alcanos através de um processo de descarboxilação durante a diagênese. Estas observações corroboram a hipótese de que os ácidos seriam em parte os precursores dos hidrocarbonetos no processo de geração de petróleo^{17,40}.

Com relação aos isoprenóides, observou-se que tanto na fração dos ácidos, como na fração dos hidrocarbonetos, os de maior abundância foram o fitano C_{20} , pristano C_{19} e 2,6,10,14,18-pentametileicosano C_{25} , sendo que o último foi observado em abundância muito maior nos ácidos. A ausência do isoprenóide C_{24} , na fração dos hidrocarbonetos (Figura 23) indica que a descarboxilação aparentemente não é um processo importante para formação dos hidrocarbonetos isoprenóides.

A presença do ácido C_{25} -3,7,11,15,19-pentametileicosanóico em abundância relativamente alta em óleos, não foi ainda reportada. Contudo seu hidrocarboneto correspondente, C_{25} -2,6,10,14,18-pentametileicosano, tem sido

encontrado em grande abundância em petróleos de origem lacustre salina, marinha salina e hipersalina. Este isoprenóide é um constituinte dos lipídeos de archaeobactérias e tem sido utilizado como biomarcador para ambientes deposicionais salinos⁶.

Archaeobactérias (halofílicas, matanogênicas, termofílicas) são organismos que divergem de outras formas de vida desde os mais antigos estágios de evolução. Seu "habitat" natural é caracterizado por alta salinidade, altas temperaturas ou completa falta de oxigênio⁴¹. As membranas lipídicas das archaeobactérias são constituídas de éteres formados através da condensação do glicerol (ou outros polióis) com álcoois isoprenóides de 20, 25 ou 40 átomos de carbono. As membranas etéreas das archaeobactérias são responsáveis pela grande resistência destes organismos a altas temperaturas, altas salinidades e altos valores de pH⁴¹.

Lipídios de archaeobactérias, principalmente o éter difitanil-glicerol, tem sido encontrados em sedimentos de origem hipersalina⁴¹, mais recentemente o éter O-fitanil-O-sesterpanil-glicerílico foi encontrado em sedimentos carbonáticos⁴². Estes lipídios constituem fortes evidências da contribuição das archaeobactérias na matéria orgânica que originou o petróleo e são os precursores para os isoprenóides fitano (C₂₀) e 2,4,6,10,14-pentametileicosano (C₂₅) encontrados em óleos.

No caso do petróleo de Carmópolis, a presença do isoprenóide C₂₅ na fração dos hidrocarbonetos (Figura 23) e na forma de ácido (Figura 39) em todos os óleos analisados (Figura 39), confirma a origem marinho evaporítica do petróleo e indica que os dois compostos se originaram do mesmo precursor, membranas lipídicas de archaeobactérias, que sofreu um caminho diagenético diferente na subsuperfície. O éter da membrana lipídica da archaeobactéria, que possui o isoprenóide C₂₅, pode ter sido hidrolisado fornecendo um álcool, que foi em parte oxidado e transformado em ácido, e outra parte foi reduzida a hidrocarboneto (Figura 45).

A presença do fitano (C_{20}) na fração neutra dos óleos (Figura 23) e do ácido fitanóico (C_{20}) (Figura 39) em todos os óleos, também indica que este isoprenóide tem um mesmo precursor comum, e, assim como ocorre com C_{25} , este sofreu um caminho diagenético diferente na subsuperfície originando o ácido e o hidrocarboneto. Usualmente o fitano é proveniente do fitol, um componente da cadeia lateral da clorofila (Figura 6). No caso dos óleos estudados neste trabalho, as membranas lipídicas das archaeobactérias certamente foram também precursoras deste isoprenóide.

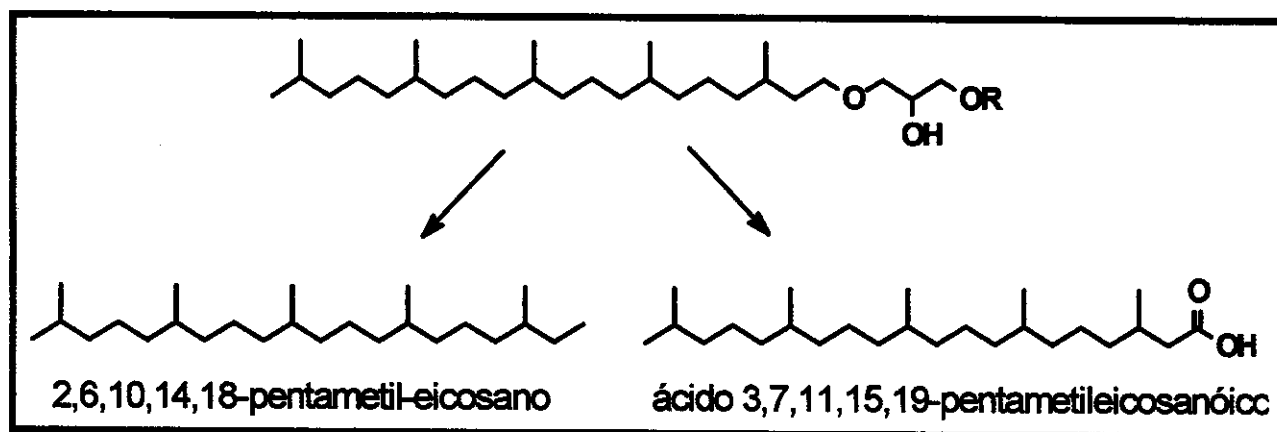


Figura 45 – Proposta de caminho diagenético para formação do isoprenóide C_{25} encontrado na forma de ácido e hidrocarboneto. O grupamento R pode corresponder a outras unidades de isoprenóides.

Diferenças no padrão de distribuição dos ácidos

A distribuição molecular dos ácidos presentes em amostras de petróleo, depende basicamente^{19,22}.

- dos ácidos autóctones, ou seja, daqueles formados durante a geração do óleo;
- dos ácidos incorporados ao óleo durante a migração;

- do fracionamento dos ácidos devido a geocromatografia;
- ácidos provenientes de microrganismos através de síntese *de novo*, ou oriundos das membranas celulares das bactérias responsáveis pela biodegradação dos óleos^{16,17}.

Com relação a geração dos ácidos presentes em amostras de petróleo, Jaffé e Gardinalli⁵⁰ mostraram que podem ocorrer dois máximos de geração.

Nos primeiros estágios de geração dos ácidos são liberados do querogênio os ácidos lineares de cadeia curta com uma grande predominância pares/ímpares, nesta etapa também são formados os ácidos hopanóicos $17\beta(H),21\beta(H)$ em maior abundância que os $17\alpha(H),21\beta(H)$ e $17\beta(H),21\alpha(H)$. A medida que a maturidade aumenta, o máximo de geração é atingido, nesta etapa tem-se a formação de grandes quantidades de ácidos lineares de cadeia longa sem nenhuma predominância pares/ímpares e com concomitante formação de ácidos hopanóicos $17\alpha(H),21\beta(H)$ e $17\beta(H),21\alpha(H)$ em maior abundância que os diastereoisômeros $17\beta(H),21\beta(H)$ ⁵⁰.

Com o aumento do craqueamento térmico, ácidos ligados a sítios mais protegidos do querogênio são liberados e um segundo máximo de geração dos ácidos é observado. Neste caso predominam os ácidos *n*-alcanóicos de cadeia longa em relação aos *n*-alcanóicos de cadeia curta e o ácido hopanóico $17\beta(H),21\beta(H)$ predomina em relação aos diastereoisômeros $17\alpha(H),21\beta(H)$ e $17\beta(H),21\alpha(H)$ ⁵⁰.

Também foi observado que o máximo de geração dos ácidos ocorre antes do máximo de geração dos hidrocarbonetos⁵⁰.

Diferenças observadas no padrão de distribuição dos ácidos *n*-alcanóicos entre os óleos de Carmópolis

Algumas diferenças foram observadas no padrão de distribuição dos ácidos lineares entre os 10 óleos estudados:

- Os óleos CP1, CP2, CP3, CP5, CP7, CP8, CP9 e CP10 apresentaram uma abundância relativa de ácidos isoprenóicos bem maior que os óleos CP4 e CP6 (Figura 39). Esta diferença nas abundâncias relativas de ácidos isoprenóicos observada entre os óleos pode ser melhor visualizada na região do ácido fitanóico e ácido nC_{18} (Figura 39). Nota-se que os óleos CP1, CP2, CP3, CP5, CP7, CP8, CP9 e CP10 apresentam uma abundância relativa do ácido fitanóico maior que do ácido nC_{18} . Para os CP4 e CP6 ocorre o inverso, ou seja a abundância do ácido nC_{18} é maior que do ácido fitanóico.
- Os óleos CP4 e CP6 apresentaram um máximo na distribuição dos componentes *n*-ácidos em nC_{24} enquanto que nos demais óleos o máximo observado foi em nC_{28} (Figura 39).
- Os óleos CP4 e CP6 apresentaram maior abundância de ácidos *n*-alcanóicos de cadeia curta comparados aos *n*-ácidos de cadeia longa, que os demais óleos. Esta diferença é melhor visualizada no RIC m/z 74 (Figura 46).

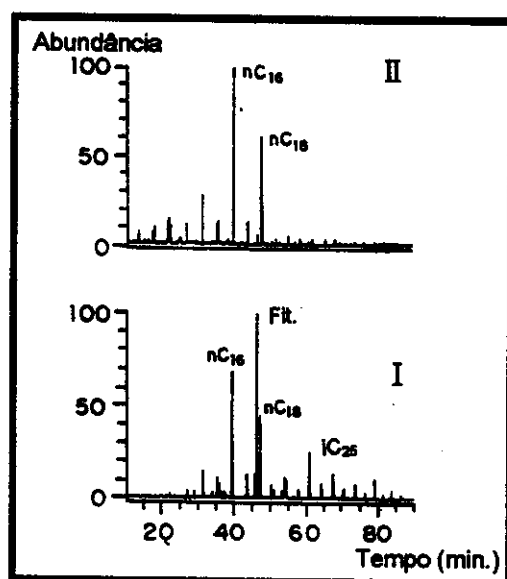


Figura 46 – I = Perfil característico do RIC m/z 74 da fração dos metil ésteres derivados dos ácidos carboxílicos dos óleos CP1, CP2, CP3, CP5, CP7, CP8, CP9 e CP10.

II - Perfil característico do RIC m/z 74 da fração dos metil ésteres derivados dos ácidos carboxílicos dos óleos CP4 e CP6.

nC16 = ácido *n*-alcanóico C₁₆, nC18 = ácido *n*-alcanóico C₁₈, Fit = ácido fitanóico, iC₂₅ = ácidos isoprenóico C₂₅.

Para uma melhor racionalização das diferenças observadas, foram obtidos alguns parâmetros a partir dos ácidos acíclicos encontrados nos óleos em estudo (Tabela 13).

Tabela 13 – Parâmetros obtidos a partir dos compostos ésteres metílicos dos ácidos acíclicos.

Óleos	$\frac{\text{Ác. fitanóico}^a}{\text{Ác. nC}_{18}}$	$\frac{\text{Ác. pristanóico}^a}{\text{Ác. nC}_{17}}$	$\frac{\text{Ac. nC}_{28}}{\text{Ac. nC}_{18}}$	$\frac{\text{Ac. nC}_{28}}{\text{Ac. nC}_{17}}$	CPI ácidos <i>n</i> -alcanóicos de cadeia curta ^{a,b}	CPI ácidos <i>n</i> -alcanóicos de cadeia longa ^{a,c}
CP1	6,2	2,4	1,4	2,0	1,7	2,7
CP2	6,1	3,1	2,6	8,1	-	2,0
CP3	4,8	2,2	1,9	3,3	1,7	1,5
CP4	0,7	0,5	0,5	0,2	1,7	1,5
CP5	3,6	1,8	1,4	2,7	1,5	2,4
CP6	0,5	0,8	0,5	0,9	2,1	1,5
CP7	3,9	2,7	1,4	4,9	2,1	1,7
CP8	4,5	1,6	1,4	3,0	1,5	1,9
CP9	7,4	2,7	2,6	7,0	1,5	1,7
CP10	3,1	2,1	2,4	7,2	1,8	1,7

a = os valores foram obtidos a partir da integração dos picos no cromatograma de íons totais dos compostos ésteres metílicos.

b = CPI (Índice Preferencial de Carbono) de ácidos *n*-alcanóicos de cadeia curta: $2n\text{C}_{14} / (n\text{C}_{13} + n\text{C}_{15})$

c = CPI de ácidos *n*-alcanóicos de cadeia longa: $(n\text{C}_{24} + n\text{C}_{26} + n\text{C}_{28}) / (n\text{C}_{25} + n\text{C}_{27} + n\text{C}_{29})$.

Para verificar a variação na predominância de ácidos *n*-alcanóicos pares/ímpares nos óleos estudados, foram calculados os valores de CPI (Índice Preferencial de Carbono), para ácidos de cadeia curta e de cadeia longa. Os valores encontrados foram muito semelhantes para todos os óleos (Tabela 13). Ambos os parâmetros de CPI mostraram valores relativamente altos, refletindo a alta predominância de ácidos *n*-alcanóicos pares sobre ímpares.

As razões ácido fitanóico / ácido nC₁₈ e ácido pristanóico / ácido nC₁₇, mostraram claramente a diferença entre as abundâncias relativas dos isoprenóides observada entre os óleos estudados. Enquanto que os óleos CP4 e CP6 apresentaram valores menores que 1, para os demais óleos, os valores

encontrados foram bem acima de 1 (Tabela 13). Portanto os óleos CP1, CP2, CP3, CP5, CP7, CP8, CP9 e CP10 são mais ricos em ácidos isoprenóicos que os óleos CP4 e CP6.

A razão ácido fitanóico/ nC_{18} deve ser usada com cautela pois pode ser alterada pela biodegradação do óleo, uma vez que o ácido nC_{18} é produzido por bactérias via síntese *de novo*¹⁶, no entanto a razão ácido pristanóico/ nC_{17} não sofre a mesma influência da biodegradação.

As razões ácido nC_{28}/nC_{18} e ácido nC_{28}/nC_{17} mostraram que os óleos CP4 e CP6 apresentam menor abundância de componentes de cadeia longa que os demais óleos. Apenas estes dois óleos apresentaram valores abaixo de 1 (Tabela 13).

Através dos dados obtidos pela análise da fração neutra dos óleos juntamente com as informações fornecidas pela Petrobrás, sabe-se que todos os óleos possuem a mesma origem para matéria orgânica e apresentam o mesmo nível de biodegradação. Sendo assim não se pode atribuir as diferenças observadas à diferentes rochas geradoras ou à diferentes graus de biodegradação. Contudo as diferenças observadas no padrão de distribuição dos ácidos acíclicos entre os óleos, podem ser atribuídas a variações ocorridas durante o processo migratório. As diferenças observadas no padrão de distribuição dos ácidos acíclicos (*n*-alcanóicos e isoprenóicos) podem ser explicadas através de geocromatografia.

Ácidos *n*-alcanóicos são mais polares que ácidos isoprenóicos, assim como os *n*-ácidos de cadeia curta são mais polares que os *n*-ácidos de cadeia longa. Como um dos fatores que rege a geocromatografia é a diferença de polaridade entre os compostos pode-se dizer que em um processo migratório os ácidos isoprenóicos e os lineares com cadeia mais longa “eluem” primeiro.

Dessa forma sugere-se que os óleos dos CP1, CP2, CP3, CP5, CP7, CP8, CP9 e CP10, que apresentaram maior abundância em ácidos isoprenóicos e *n*-ácidos de cadeia longa, percorreram um caminho maior para

chegar ao reservatório que os óleos CP4 e CP6, que mostraram menor abundância de isoprenóicos e maior abundância de ácidos de cadeia curta que os demais.

A variação observada entre o máximo na distribuição dos *n*-ácidos (CP4 e CP6-máximo em nC_{24} , demais óleos máximo em nC_{28} , Figura 39) também pode ser explicada por geocromatografia, pois reflete diretamente a presença de maior abundância de ácidos *n*-alcanóicos de cadeia longa nos óleos CP1, CP2, CP3, CP5, CP7, CP8, CP9 e CP10 que nos óleos CP4 e CP6.

Com base na análise dos ácidos lineares *n*-alcanóicos e isoprenóicos pode-se verificar que dentre os 10 óleos estudados, 2 deles (CP4 e CP6) percorreram um caminho migratório para chegar aos reservatórios diferente dos demais óleos, isso foi evidenciado pela geocromatografia.

A geocromatografia foi observada apenas para os componentes ácidos dos óleos. Isso ocorre porque a concentração de ácidos carboxílicos em óleos é muito pequena, isso faz com que a distribuição molecular destes compostos seja facilmente alterada por pequenas variações em sua concentração. Esta alteração não é observada na fração alifática (compostos neutros) pois estes compostos são muito mais abundantes em óleos.

ÁCIDOS TERPANÓICOS

Ácidos terpanóicos são compostos bastante conhecidos em amostras de petróleo^{19,38,43,44,45,46,47}. Todos os óleos analisados mostraram a presença de ácidos terpanóicos, sendo que os ácidos mais abundantes desta classe de compostos foram os ácidos pentacíclicos triterpanóicos (hopanos).

Ácidos hopanóicos fragmentam-se no espectrômetro de massas seguindo o mesmo padrão de fragmentação dos hidrocarbonetos correspondentes (Figura 47).

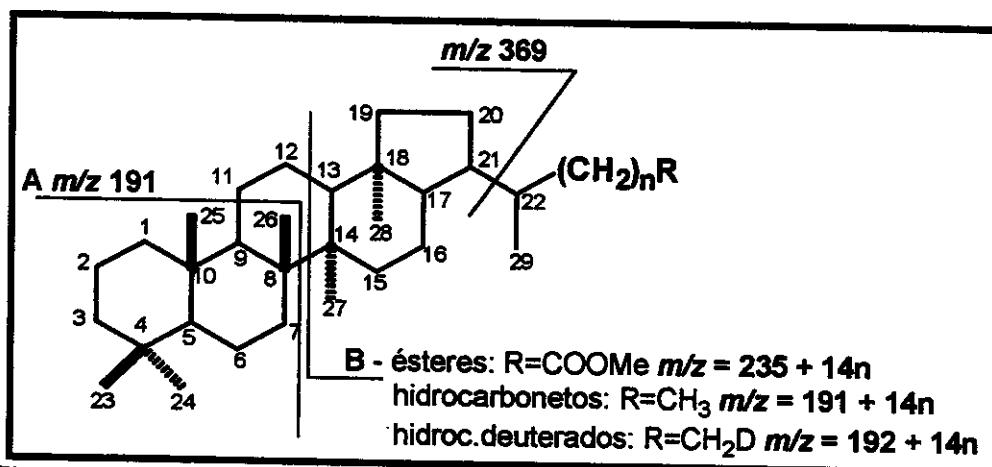


Figura 47 – Estrutura de compostos hopânicos e fragmentação em espectrometria de massas por impacto de elétrons.

Todos os óleos apresentaram os componentes C_{30} a C_{32} dos ácidos hopanóicos juntamente com as 3 séries diastereoisoméricas $17\alpha,21\beta$; $17\beta,21\alpha$ e $17\beta,21\beta$. Em todas as amostras o componente mais abundante foi o C_{30} . O componente C_{33} foi encontrado em pouquíssima abundância.

Os ácidos hopânicos foram identificados como ésteres metílicos através da análise dos RICs de: m/z 235, 249 e 263; na forma de seus derivados hidrocarbonetos através dos RICs de m/z 191, 205 e 219 e como derivados hidrocarbonetos deuterados através dos RICs m/z de 192, 206 e 220 (Figuras 48, 49 e 50).

A posição do ácido carboxílico foi determinada pela incorporação de deutério ao fragmento B (Figura 47). Enquanto nos hidrocarbonetos os fragmentos principais (pico base) foram: m/z 191 (C_{30}), 205 (C_{31}) e 219 (C_{32}); nos hidrocarbonetos deuterados encontramos: m/z 192 (C_{30}), 206 (C_{31}) e 220 (C_{32}), além disso o fragmento m/z 369 aparece nos ésteres, hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados.

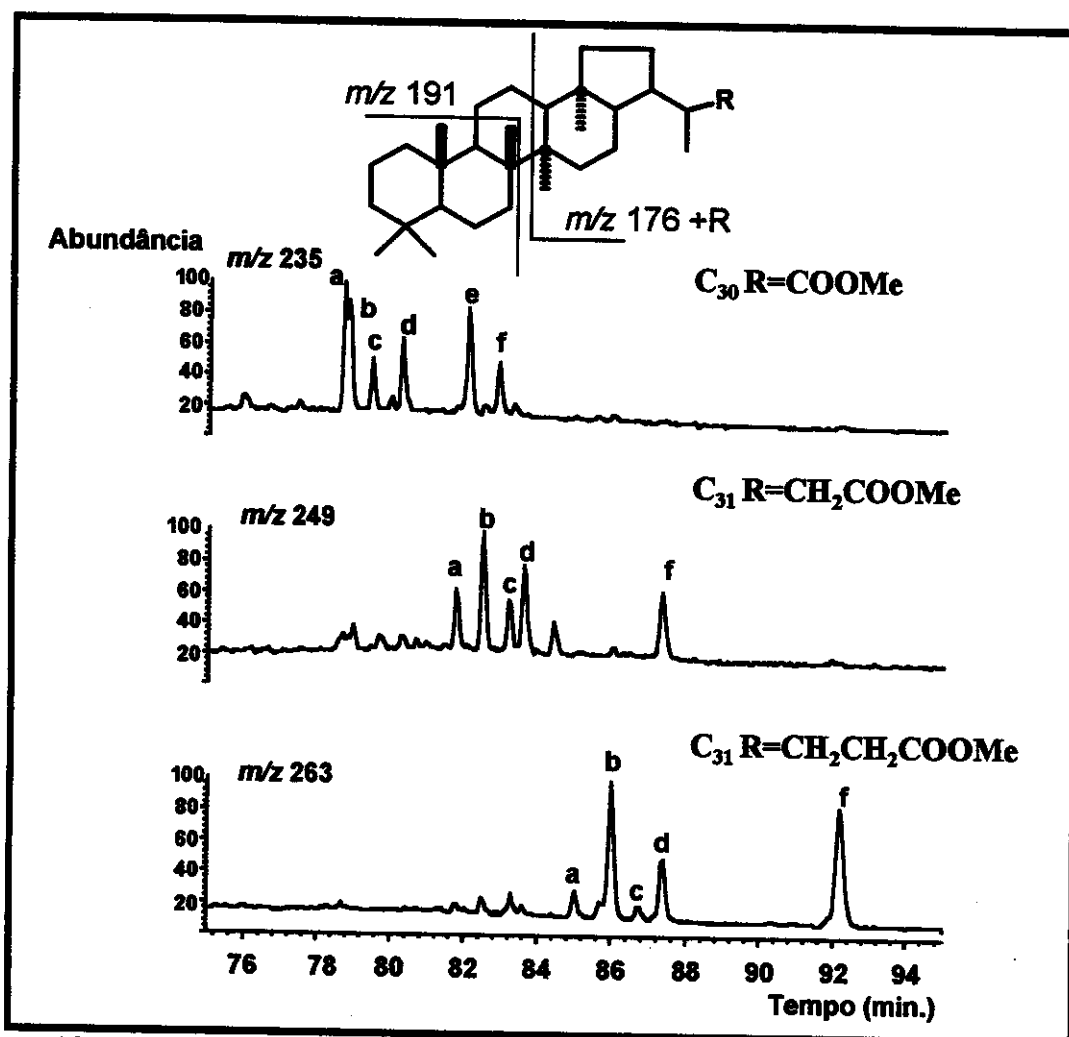


Figura 48 – Perfil dos RICs de m/z 235, 249 e 263 para ésteres metílicos dos ácidos hopanóicos.

a = 17α (H), 21β (H) $22S^*$
 b = 17α (H), 21β (H) $22R^*$
 c = 17β (H), 21α (H) $22S^*$

d = 17β (H), 21α (H) $22R^*$
 e = 17β (H), 21β (H) $22S^*$
 f = 17β (H), 21β (H) $22R^*$

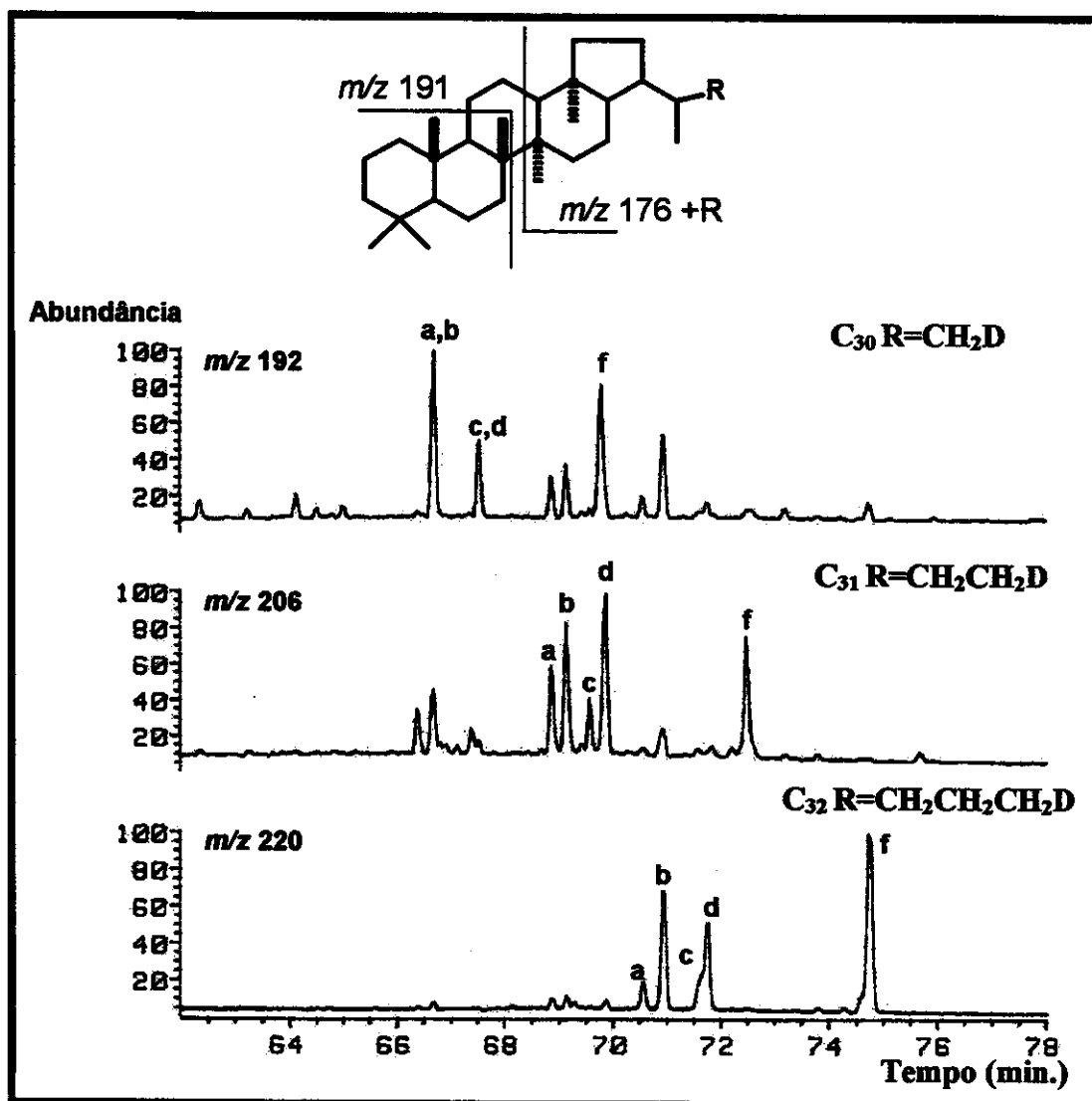


Figura 49– Perfil dos RICs de m/z 192, 206 e 220 para hopanos deuterados derivados dos ácidos correspondentes.

A = 17α (H), 21β (H) $22S^*$

b = 17α (H), 21β (H) $22R^*$

c = 17β (H), 21α (H) $22S^*$

d = 17β (H), 21α (H) $22R^*$

e = 17β (H), 21β (H) $22S^*$

f = 17β (H), 21β (H) $22R^*$

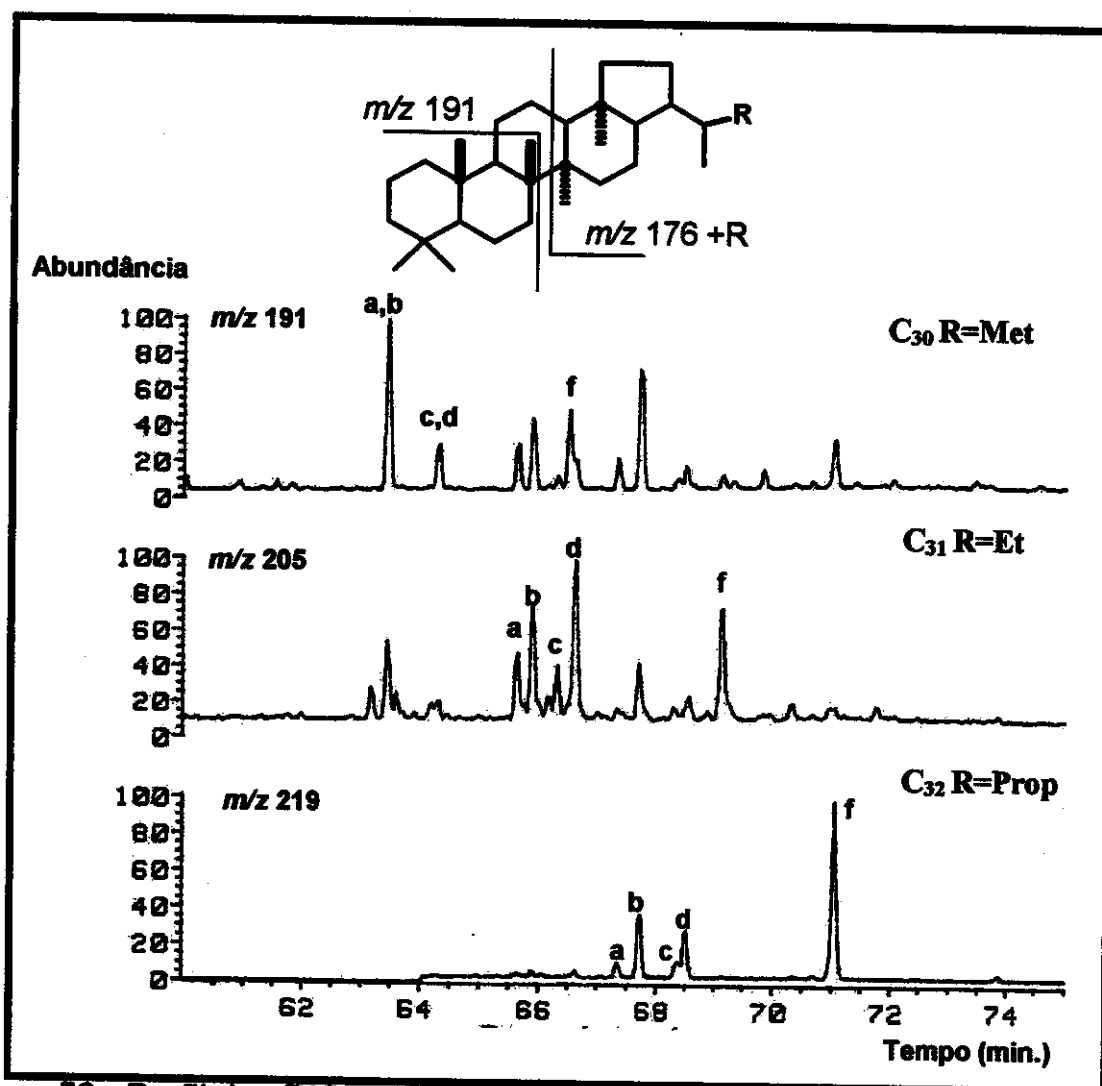


Figura 50– Perfil dos RICs de m/z 191, 205 e 219 para hopanos derivados dos ácidos correspondentes

a = 17 α (H), 21 β (H) 22S*

b = 17 α (H), 21 β (H) 22R*

c = 17 β (H), 21 α (H) 22S*

d = 17 β (H), 21 α (H) 22R*

e = 17 β (H), 21 β (H) 22S*

f = 17 β (H), 21 β (H) 22R*

Foram identificadas 3 séries diastereoisoméricas dos ácidos hopanóicos com base na configuração das posições C₁₇ e C₂₁ (Figura 22):

- 17 α (H), 21 β (H), 22R* e 17 α (H), 21 β (H), 22S* - hopano ($\alpha\beta$)
- 17 β (H), 21 α (H), 22R* e 17 β (H), 21 α (H), 22S* - moretano($\alpha\beta$)
- 17 β (H), 21 β (H), 22R* e 17 β (H), 21 β (H), 22R* - hopano ($\beta\beta$)

A identificação de cada série foi feita por análise de seus espectros de massas e comparação com os dados da literatura⁴⁸. Há uma regra empírica válida tanto para ésteres quanto para hidrocarbonetos hopânicos, que diz que a estereoquímica em C₁₇ e C₂₁ pode ser obtida pela razão da intensidade relativa dos fragmentos A e B^{46,48}. A Tabela 14 mostra os dados obtidos para esta razão.

Tabela 14 - Dados obtidos através da razão dos fragmentos A/B dos ésteres metílicos dos ácidos hopanóicos

Série	Razão A/B	
	Este trabalho	Literatura ^{46,48}
17 α (H) 21 β (H)	2,00-2,70	2,20-3,30
17 β (H) 21 α (H)	0,80-1,05	1,00-1,20
17 β (H) 21 β (H)	0,41-0,50	0,65-0,75

Como pode ser observado os dados obtidos são relativamente concordantes com a literatura. Além disso um gráfico do logarítmo do tempo de retenção em função do número de átomos de carbono da molécula, resultou em segmentos de reta (Figuras 51 e 52) confirmando assim a presença de 3 séries homólogas (17 α ,21 β ; 17 β ,21 α e 17 β ,21 β) para os isômeros 22R* (Figura 51) e 2 séries homólogas (17 α ,21 β e 17 β ,21 α) para os isômeros 22S* (Figura 52).

Entre os compostos com configuração 17 β (H),21 β (H), apenas o ácido C₃₀ hopanóico apresentou os dois diastereoisômeros 22R* e 22S*. Os demais

C_{31} , C_{32} e C_{33} apresentaram apenas $22R^*$ (Figuras 48, 49 e 50). A epimerização da posição C_{22} nos isômeros $17\beta(H), 21\beta(H)$ é mais rápida para os compostos C_{30} devido a proximidade do grupo carboxílico, provavelmente devido a um mecanismo de enolização¹⁹.

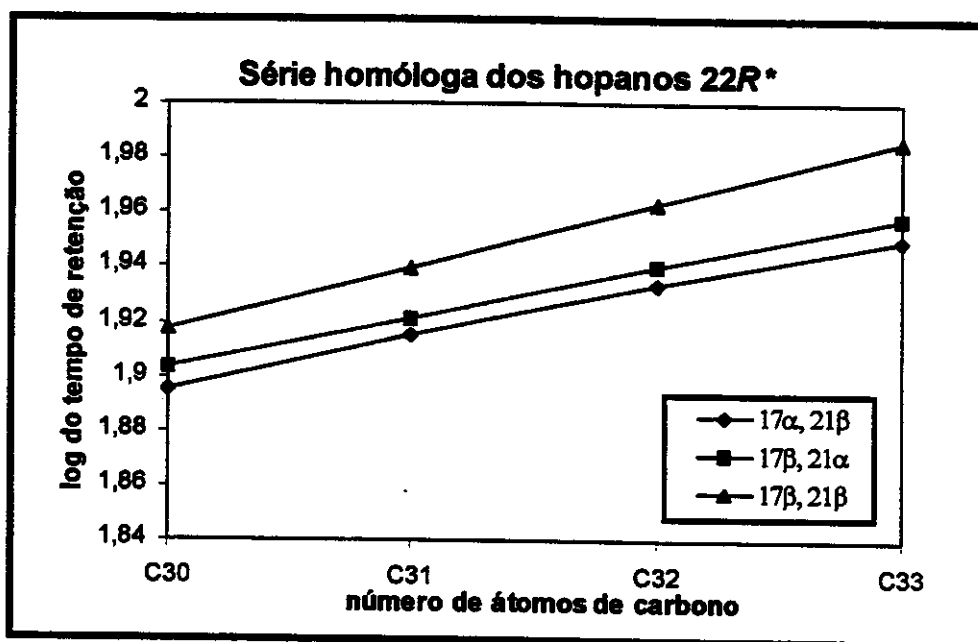


Figura 51 - Gráfico do logaritmo do tempo de retenção em função do número de átomos de carbono, para a série $22R^*$ de ácidos hopanóicos. Os dados utilizados para a confecção do gráfico foram obtidos com os ésteres metílicos dos ácidos hopanóicos.

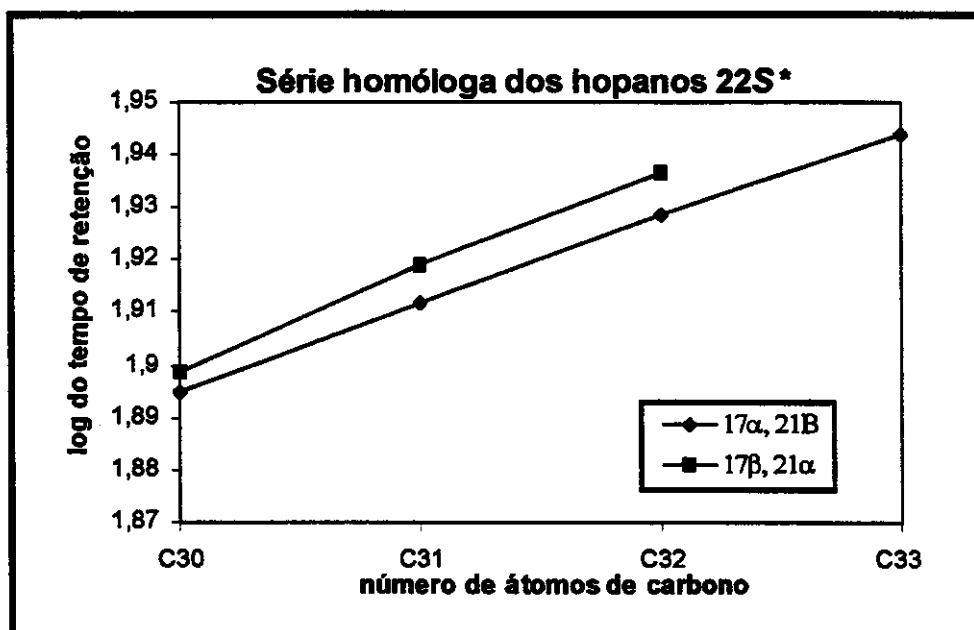


Figura 52 - Gráfico do logaritmo do tempo de retenção em função do número de átomos de carbono, para a série 22 S* de ácidos hopanóicos. Os dados utilizados para a confecção do gráfico foram obtidos com os ésteres metílicos dos ácidos hopanóicos.

Correlações entre os ácidos hopanóicos e os hopanos

Uma comparação entre o perfil cromatográfico m/z 191 dos compostos hopanos encontrados nos hidrocarbonetos (Figura 25) e dos hidrocarbonetos derivatizados dos ácidos hopanóicos (Figura 50) mostra que os perfis cromatográficos não são similares. Para os hopanos foram encontrados componentes entre C₂₉-C₃₄, sendo C₃₀ o mais abundante. Dentre os ácidos hopanóicos o mais abundante foi também o C₃₀, contudo neste caso foram encontrados componentes da série entre C₃₀ e C₃₂. Sendo assim, no caso dos hopanos não é possível efetuar correlações entre as classes de hidrocarbonetos e ácidos, isto significa que a descarboxilação dos ácidos hopanóicos não é um mecanismo importante para formação dos hopanos.

A ocorrência da família dos hopanos tanto na fração neutra (hidrocarbonetos) como nos ácidos implica que ambas as classes se originaram do mesmo precursor biológico que sofreu um caminho diagenético diferente na subsuperfície. Tendo em vista que o precursor biológico para os hopanos é o bacteriohopanotetrol (Figura 9), este provavelmente é precursor também para os ácidos carboxílicos.

Diferenças observadas no padrão de distribuição dos ácidos hopanóicos

Os óleos apresentaram diferentes padrões de distribuição entre os diastereoisômeros $17\alpha,21\beta$, $17\beta,21\alpha$ e $17\beta,21\beta$ dos ácidos hopanóicos. Estas diferenças podem ser melhor visualizadas para o componente C_{32} (analisado através do RIC de m/z 263, fragmento B, Figura 47). A Figura 53 apresenta o RIC m/z 263 para os 10 óleos estudados.

Os óleos CP1, CP2, CP3, CP8, CP9 e CP10 apresentaram uma abundância relativa dos diastereoisômeros $17\beta,21\beta$ maior que a dos diastereoisômeros $17\alpha,21\beta$ e $17\beta,21\alpha$. Nos óleos CP4, CP5, CP6 e CP7 ocorreu o inverso, ou seja, a abundância relativa dos diastereoisômeros $17\alpha,21\beta$ e $17\beta,21\alpha$ foi bem maior que a do isômero $17\beta,21\beta$.

Para melhor visualizar as diferenças observadas foi calculada a razão $\beta\beta/(\alpha\beta + \beta\alpha)$ para os ésteres metílicos dos ácidos hopanóicos C_{32} (Tabela 15). Comprovou-se que os menores valores encontrados (10 e 20) foram para os óleos CP4, CP5, CP6 e CP7. Os demais óleos apresentaram razões maiores ou iguais a 50.

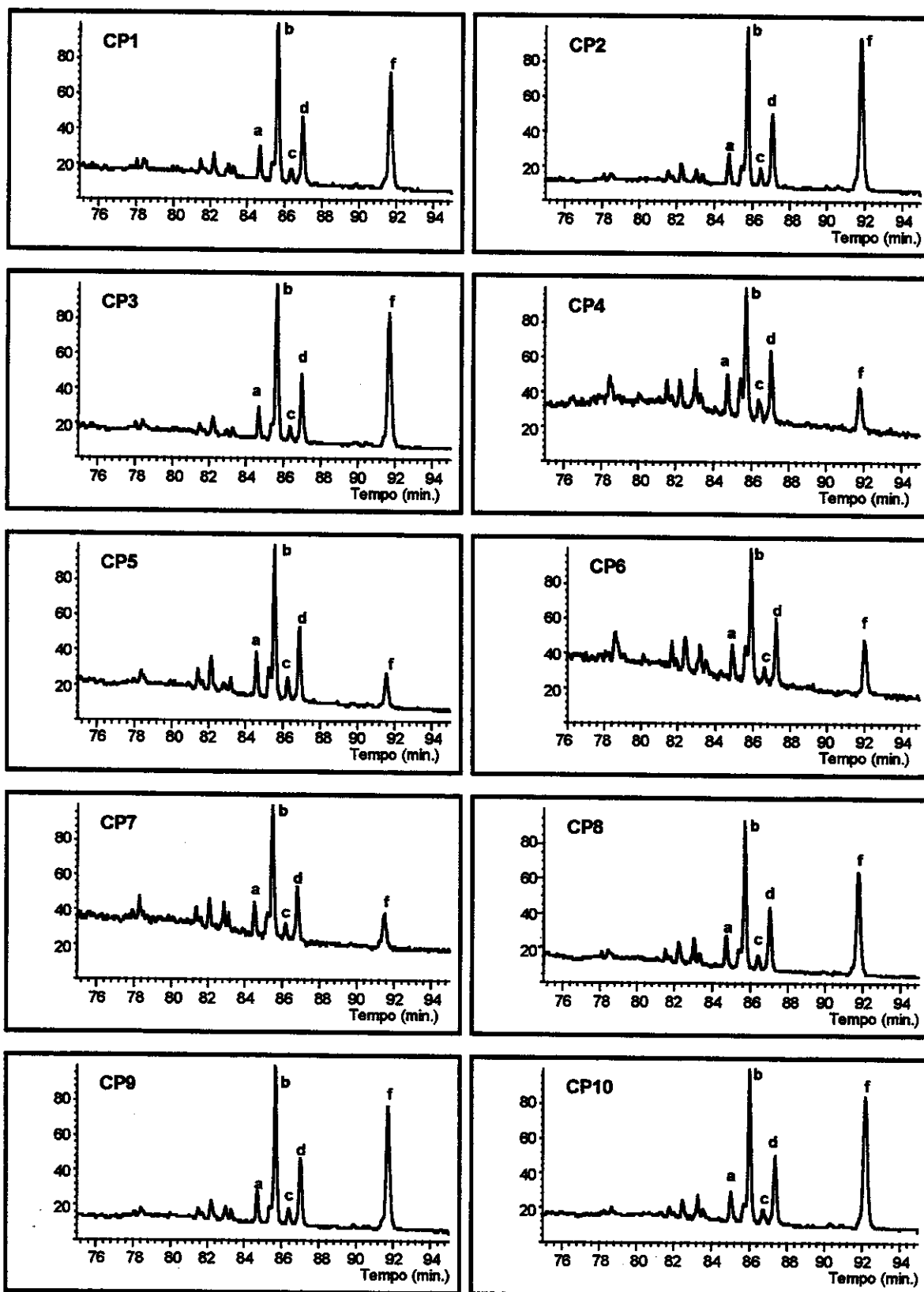


Figura 53 – Perfil do RIC de m/z 263 para ésteres metílicos dos ácidos C_{32} hopanóicos para os 10 óleos analisados.

a = 17α (H), 21β (H) $22S^*$

b = 17α (H), 21β (H) $22R^*$

c = 17β (H), 21α (H) $22S^*$

d = 17β (H), 21α (H) $22R^*$

e = 17β (H), 21β (H) $22S^*$

f = 17β (H), 21β (H) $22R^*$

Tabela 15 - Parâmetros obtidos a partir dos hopanos

Óleos	C ₃₂ ácido hopanóico $\beta\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha)^a$	C ₃₁ $\alpha\beta$ ácido hopanóico 22S*/22R* ^a	C ₃₁ $\alpha\beta$ hidroc. hopano 22S*/22R* ^b
CP1	0,5	0,5	1,6
CP2	0,7	0,5	1,2
CP3	0,7	0,5	1,4
CP4	0,1	0,7	1,5
CP5	0,2	0,7	1,6
CP6	0,2	0,7	1,5
CP7	0,1	0,6	1,6
CP8	0,5	0,5	1,6
CP9	0,6	0,5	1,4
CP10	0,7	0,5	1,5

a = os valores foram obtidos a partir da integração dos picos correspondentes no RIC m/z 263 dos compostos ésteres metílicos.

b = os valores foram obtidos a partir da integração dos picos correspondentes no RIC de m/z 191 da fração dos neutros (hidrocarbonetos)

Como já foi discutido na introdução deste capítulo, a configuração biológica do hopanos é 17 β (H), 21 β (H), 22R*. Durante a diagênese e catagênese esta configuração é perdida originando as termodinamicamente mais estáveis 17 β (H), 21 α (H), 22R* e 22S* assim como 17 α (H), 21 β (H), 22R* e 22S*.

O fato dos óleos apresentarem diferenças nas abundâncias relativas do isômero 17 β (H), 21 β (H) sugere que estes óleos não possuem o mesmo nível de evolução térmica.

Para obter-se um parâmetro a mais para avaliação da maturidade térmica dos óleos, através dos ácidos, foi efetuada a razão 20S*/20R* para o componente C₃₁ dos ácidos hopanóicos (coluna 2, Tabela 15). Os dados obtidos mostraram que os óleos CP4, CP5, CP6 e CP7 mostraram valores

maiores que os demais sugerindo que estes possuem maior maturidade térmica que os demais.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 15, os óleos CP4, CP5, CP6 e CP7 são termicamente mais evoluídos que os demais (menores quantidades de $\beta\beta$ e maiores valores $20S^*/20R^*$). Contudo esta diferença de maturidade apresentada pelos óleos é mínima e só foi detectada através dos ácidos uma vez que, os parâmetros de maturidade obtidos através da análise da fração neutra dos óleos, não apresentaram diferenças de evolução térmica entre as amostras. Além disso uma comparação entre a mesma razão $20S^*/20R^*$ para os compostos ácidos e neutros (Tabela 15) indicou que apenas os ácidos mostraram variação significativa entre os óleos (Tabela 15).

Uma vez que as diferenças de maturidade foram determinadas procurou-se uma explicação para tal fato.

A hipótese de diferentes estágios de geração de óleo não foi considerada, pois neste caso, haveriam evidências também nos biomarcadores neutros, o que não ocorreu.

Sendo assim as diferenças observadas na distribuição diastereoisomérica de ácidos hopanóicos, foram atribuídas à incorporação de matéria orgânica imatura aos óleos CP1, CP2, CP3, CP8, CP9 e CP10. Esta incorporação pode ter ocorrido durante o processo migratório através de falhas e rochas que possuem diferentes estágios de maturidade, ou no reservatório, o que conferiu a estes óleos uma falsa impressão que seriam termicamente menos evoluídos que os demais.

Os óleos CP4, CP5, CP6 e CP7, que apresentaram menores razões $\beta\beta/(\alpha\beta + \beta\alpha)$, e maiores valores para a razão $20S^*/20R$, podem ter sofrido incorporação de matéria orgânica imatura, mas neste caso em menor abundância que os demais.

Tabela 16 – Dados sobre a rocha geradora e rochas reservatórios

Óleo	Profundidade	Rocha Geradora Membro Ibura	Idade da rocha geradora	Litologia da rocha reservatório	Formação	Idade da rocha reservatório
CP1	729	Marinha hipersalina	Aptiano 110Ma	Conglomerados	MUR/CP	Aptiano 110Ma
CP2	789,3	Marinha hipersalina	Aptiano 110Ma	Conglomerados	MUR/CP	Aptiano 110Ma
CP3	775	Marinha hipersalina	Aptiano 110Ma	Conglomerados	MUR/CP	Aptiano 110Ma
CP4	782,9	Marinha hipersalina	Aptiano 110Ma	Embasamento	EMB	Pré-Cambriano 790 Ma
CP5	786,5	Marinha hipersalina	Aptiano 110Ma	Folhelhos	BIT	Neocomiano 119 Ma
CP6	780	Marinha hipersalina	Aptiano 110Ma	Embasamento	EMB	Pré-Cambriano 790 Ma
CP7	785	Marinha hipersalina	Aptiano 110Ma	Embasamento	EMB	Pré-Cambriano 790 Ma
CP8	756,2	Marinha hipersalina	Aptiano 110Ma	Conglomerados	MUR/CP	Aptiano 110Ma
CP9	773	Marinha hipersalina	Aptiano 110Ma	Conglomerados	MUR/CP	Aptiano 110Ma
CP10	773,8	Marinha hipersalina	Aptiano 110Ma	Conglomerados	MUR/CP	Aptiano 110Ma

Conforme pode ser observado na Tabela 16, os 4 óleos que apresentaram maior evolução térmica (CP4, CP5, CP6 e CP7), possuem litologia de reservatórios diferentes dos demais, seus reservatórios são

constituídos principalmente por embasamentos (CP4, CP6 e CP7). É fato bastante conhecido que não existe matéria orgânica em embasamentos, uma vez que não são rochas sedimentares. Isso pode ser um indício que a incorporação de matéria orgânica observada nos demais óleos ocorreu no reservatório e não durante a migração. Esta observação parece bastante viável visto que o caminho percorrido pelos óleos foi praticamente o mesmo (falhas e conglomerados).

O fato da incorporação de matéria orgânica ter sido detectada apenas através da análise dos ácidos carboxílicos deve-se a baixa concentração destes compostos em óleos o que faz com que a distribuição molecular dos mesmos seja facilmente alterada por pequenas variações na concentração.

ÁCIDOS ESTERANÓICOS

Todos os óleos analisados mostraram a presença de ácidos esteranóicos. Estes compostos foram detectados e identificados através da análise de seus derivados hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados, que se fragmentam no espectrômetro de massas fornecendo os íons de m/z 217/218 como íons característicos e pico base (fragmento A, Figura 54).

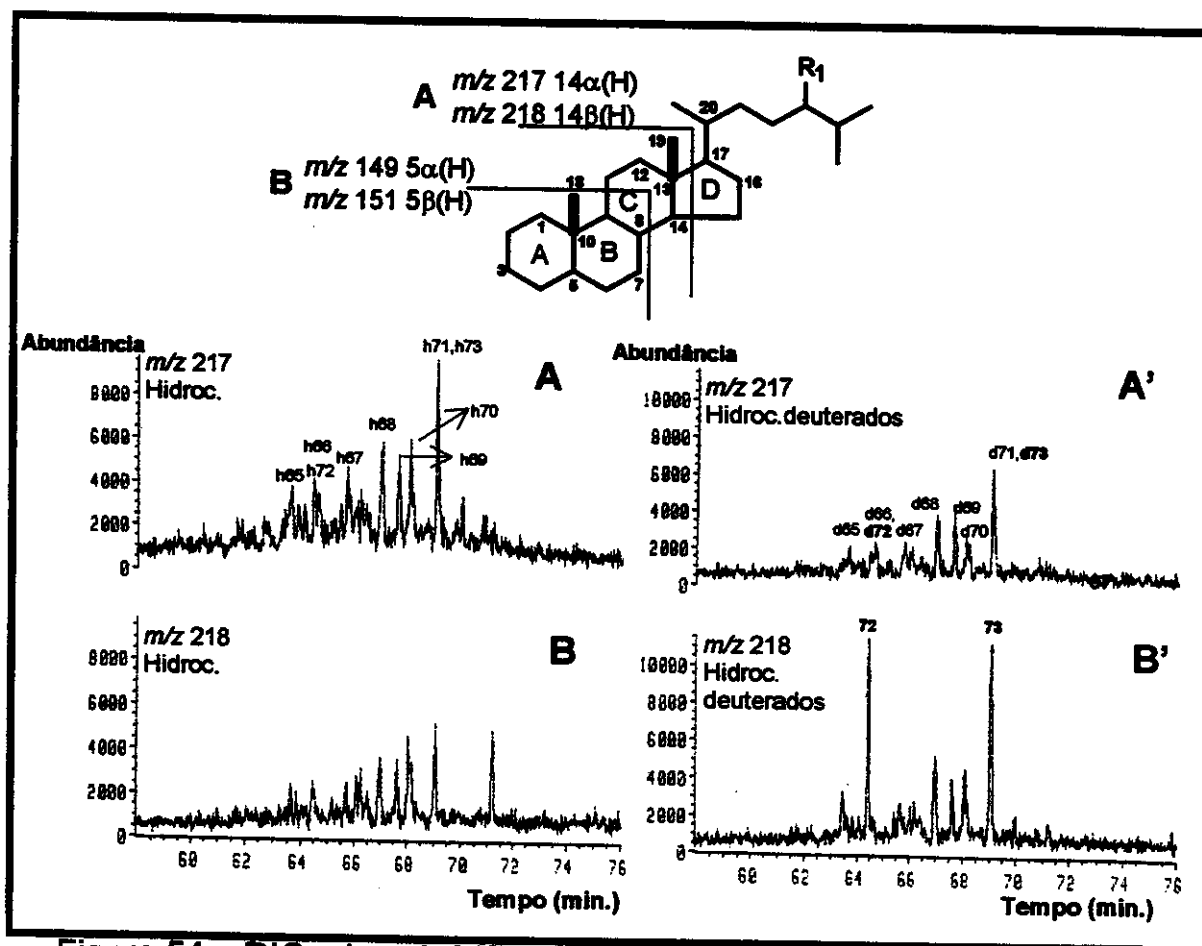


Figura 54 – RICs de m/z 217 e 218 para compostos hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados, ambos obtidos a partir dos ácidos esteranóicos.

A identificação dos picos assinalados encontra-se na Tabela 17.

Tabela 17 – Ácidos esteranólicos identificados como derivados hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados (Figura 54).

Pico	Composto ^a	PM	Índice de Retenção ^b
h65,d65	Ácido 5 α (H),14 α (H),17 α (H) colestanoico	402	2832.3
h65-d65	Ácido 5 α (H),14 α (H),17 α (H) colestanoico	402	2866.1
h67-d67	Ácido 5 α (H),14 α (H),17 α (H) ergostanoico	416	2919.6
h68-d68	Ácido 5 α (H),14 α (H),17 α (H) ergostanoico	416	2943.1
h69-d69	Ácido 5 α (H),14 α (H),17 α (H) stigmastanoico	430	2972.4
h70-d70	Ácido 5 α (H),14 β (H),17 β (H) stigmastanoico	430	2993.1
h71-d71	Ácido 5 α (H),14 α (H),17 α (H) stigmastanoico	430	3036.5
h72-d72	Ácido 5 α (H),14 α (H),17 α (H) colestano-19-óico	430	2872.5
h73-d73	Ácido 5 α (H),14 α (H),17 α (H) stigmastano-19-óico	430	3036.5

a = os nomes correspondem aos ácidos que foram derivados a hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos deuterados

b = Índices de retenção calculados para os compostos hidrocarbonetos derivados dos ácidos correspondentes

Dentre os ácidos esteranólicos, os componentes mais abundantes, detectados na forma de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados, foram os compostos C₂₇ e C₂₉ (picos h72/d72 e h73/d73, Figura 54). Estes dois compostos, quando derivados a hidrocarbonetos deuterados, mostraram no espectro de massas o íon m/z 218 como pico base. Esta fragmentação (m/z 218) pode indicar a incorporação de deutério, a um dos anéis A, B ou C dos esteranos (Figura 54), ou a presença de 14 β (H) esteranos, que apresentam no espectro de massas o íon m/z 218 em maior abundância que o m/z 217.

Através da comparação dos RICs m/z 217 e 218 entre os hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados, ambos derivados dos ácidos, Figura 54, observa-se que na fração dos hidrocarbonetos deuterados os compostos d72 e d73 apresentam o íon m/z 218 em maior abundância que o

íon m/z 217 (compare os RICs A' e B' na Figura 54). Na fração dos hidrocarbonetos, ocorreu o inverso, ou seja, os mesmos compostos (h70 e h71) apresentam maior abundância do íon m/z 217 que do íon m/z 218 (compare os RICs A e B na Figura 54). Isso indica claramente que durante a derivação dos ácidos a hidrocarbonetos deuterados houve a incorporação de deutério em alguma posição dos anéis A, B ou C destes esteranos, o que levou ao acréscimo de uma unidade de massa ao íon m/z 217 (fragmento A, Figura 54). Vale ressaltar que caso não houvesse incorporação de deutério não teria sido observado um acréscimo na abundância relativa do íon m/z 218 na fração dos hidrocarbonetos deuterados.

A incorporação de deutério também foi claramente evidenciada nos espectros de massas dos compostos na forma de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados, ambos derivados dos ácidos (Figura 55). Os componentes 70 e 71 (Figura 54) apresentam no espectro de massas o fragmento m/z 218, como pico base, quando derivados a hidrocarbonetos deuterados (espectros d66/d72 e d71/d73 na Figura 55) e m/z 217 quando derivados a hidrocarbonetos (espectro h71/h73 na Figura 55). Os demais compostos apresentam pico base m/z 217 tanto nos hidrocarbonetos como nos hidrocarbonetos deuterados (espectro d69 na Figura 55).

A presença de deutério em alguma posição dos anéis A, B ou C dos esteranos derivados dos ácidos (fragmento A, Figura 54) indica que o grupo carboxílico deve estar presente nas posições C₁₈ ou C₁₉ da molécula, ou então um grupo carboxi de uma cetona enolizável pode estar presente em qualquer posição livre dos anéis A, B ou C.

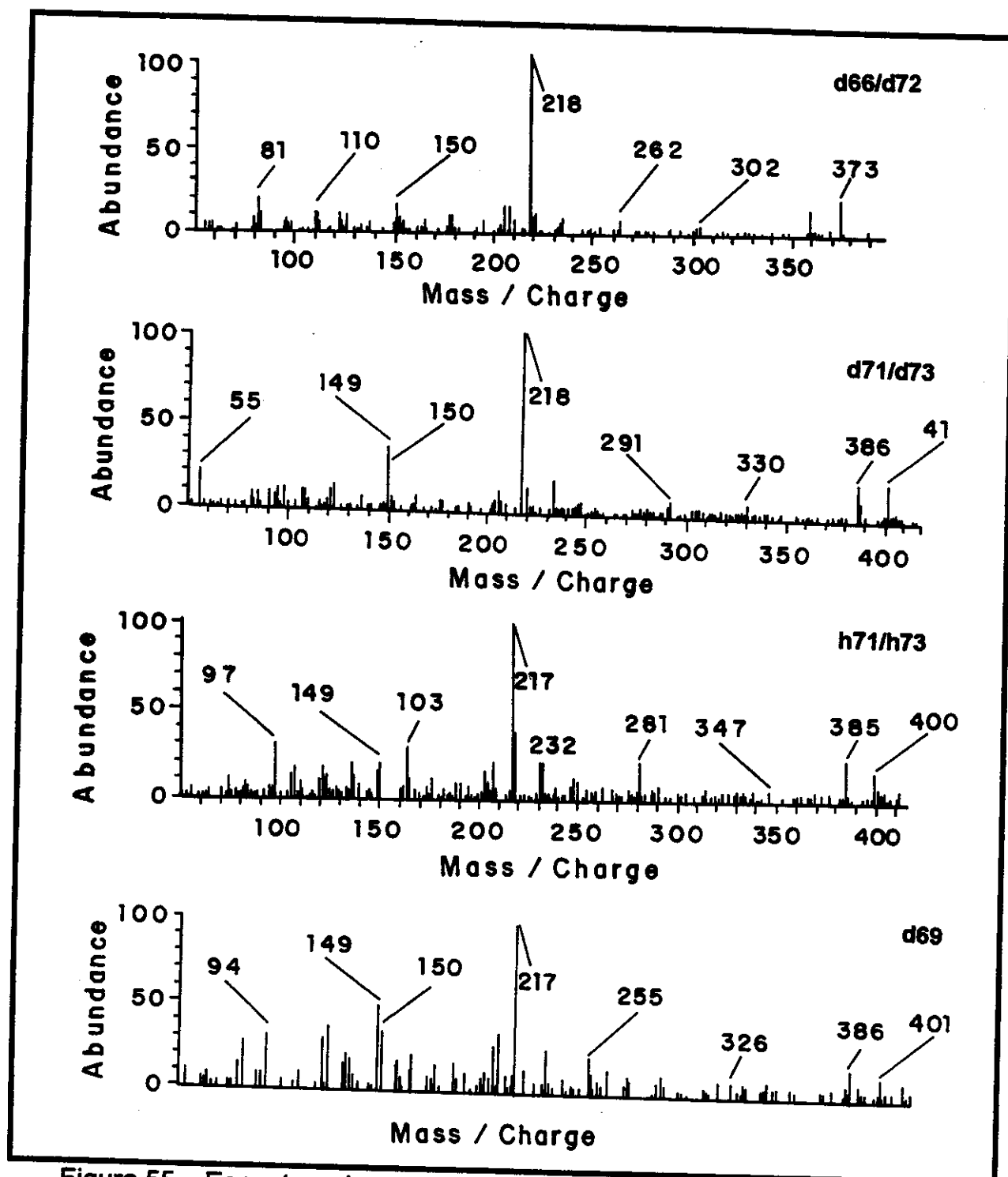


Figura 55 – Espectros de massas dos compostos esteranos e esteranos deuterados derivados dos ácidos carboxílicos. Os espectros correspondem aos picos assinalados na Figura 54:

d66/d72, d69 e d71/d73= esteranos deuterados

h71/h73 = esteranos

Para verificar a presença de cetonas enolizáveis efetuou-se um experimento para extração da 5 α (H)-colestan-3-one utilizando-se as mesmas condições usadas para extração dos ácidos (fluxograma 2, no item tratamento analítico). Contudo verificou-se que 99,9% da 5 α (H)-colestan-3-ona foi recuperada na fração dos neutros, indicando que cetonas, mesmo enolizáveis não são extraídas junto com os ácidos.

Com base nesses resultados concluiu-se que um grupo carboxi deve estar presente nas posições C₁₈ ou C₁₉ do esqueleto esterano. Uma análise do espectro de massas destes compostos na forma de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados (Figura 55) mostrou que o fragmento B, *m/z* 149 (Figura 54) não incorpora deutério, sendo assim o grupo carboxi deve estar presente na posição C₁₉. A Figura 56 mostra as estruturas dos dois ácidos esteranóicos possuindo o grupo carboxi em C₁₉. Estes compostos foram encontrados em todos os óleos analisados.

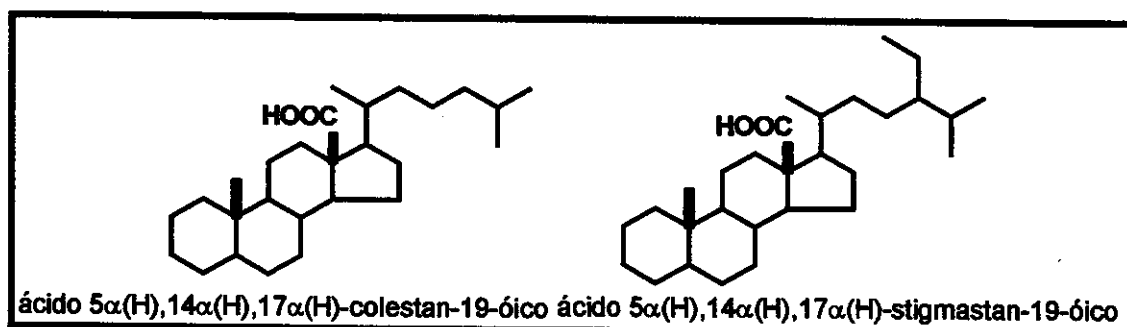


Figura 56 – Ácidos esteranóicos encontrados nos óleos analisados.

A identificação destes compostos só foi possível através da análise dos hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados derivados dos ácidos correspondentes. A análise na fração dos ésteres metílicos, do RIC *m/z* 217+44, fragmento esperado caso estes compostos seguissem o mesmo padrão de fragmentação dos hidrocarbonetos, não indicou a presença de nenhum composto com estrutura de esteranos. Isso pode ter ocorrido porque a presença do grupo carboxi em C₁₉ alterou o padrão de fragmentação dos ésteres metílicos correspondentes levando a outros fragmentos. Ácidos

esteranóicos com grupo carboxi em C19 não foram ainda relatados na literatura em amostras de petróleo.

Uma série de ácidos esteranóicos contendo o grupo carboxílico na cadeia lateral do anel D dos esteranos também foi detectada em todos os óleos (Figura 54, Tabela 17). Devido a baixa abundância relativa destes compostos, estes só foram detectados e identificados na forma de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados derivados dos correspondentes ácidos. A identificação destes compostos foi dificultada porque alguns componentes coeluem com os derivados que possuem o grupo carboxílico em C-19. Ácidos esteranóicos possuindo o grupo carboxi na cadeia lateral ligada ao anel D dos esteranos já foram identificados por Seifert et al²⁵.

ÁCIDOS ESTERANIL ALCANÓICOS

Ácidos esteranil alcanóicos foram identificados em todos os óleos analisados. Estes compostos foram detectados na fração dos ésteres metílicos, dos hidrocarbonetos e dos hidrocarbonetos deuterados. As 3 classes de compostos (ésteres metílicos, hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados) seguem o mesmo padrão de fragmentação característico de esteranos (Figura 57).

Foram identificadas 3 séries de ácidos esteran-3-il alcanóicos nos óleos estudados:

- Ácidos esteran-3-il-metanóicos
- Ácidos esteran-3-il-etanóicos
- Ácidos esteran-3-il-propanóicos

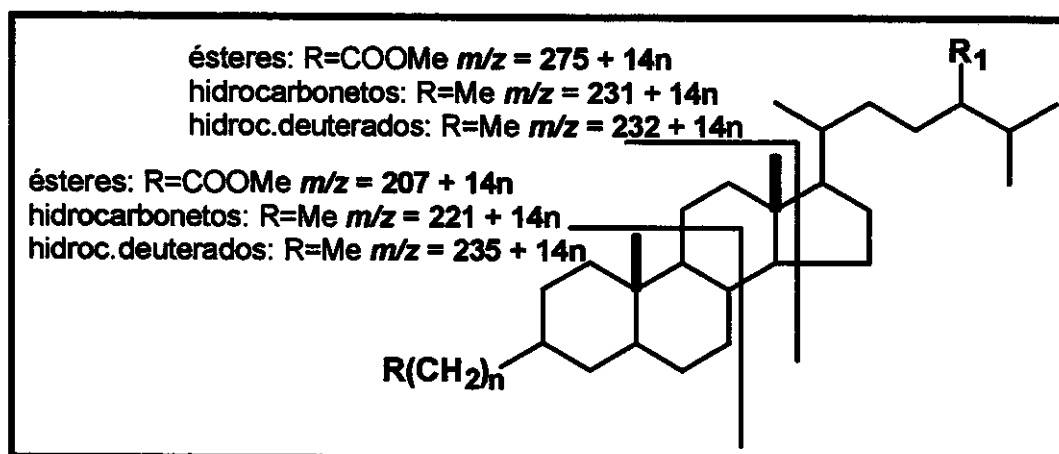


Figura 57 - Estrutura de compostos 3-alkil esteranóicos e fragmentação característica obtida no espectrômetro de massas através de ionização por impacto de elétrons

A identificação destes compostos foi feita através da análise dos RICs de m/z 275, 289 e 293 na fração dos ésteres (Figura 58), RICs de m/z 232, 246 e 260 na fração dos hidrocarbonetos deuterados derivados dos ácidos (Figura 59) e RICs de m/z 231, 245 e 259 na fração dos hidrocarbonetos derivados dos ácidos (Figura 60).

A Tabela 18 apresenta a atribuição dos picos assinalados nas Figuras 58, 59 e 60, os compostos são nomeados de acordo com os ácidos dos quais foram derivados. A simbologia utilizada para assinalar os picos nas Figuras 58, 59 e 60 indica a quais derivados dos ácidos os picos se referem, ou seja, “e” refere-se ao derivado ester metílico, “d” refere-se ao derivado hidrocarboneto deuterado e “h” refere-se ao derivado hidrocarboneto.

A identificação precisa dos compostos 74, 75, 79, 80, 85 e 86 (Figuras 58, 59 e 60) foi obtida através da coinjeção da amostra com padrões sintéticos na forma de hidrocarbonetos⁵². As Figuras 61-66 apresentam os cromatogramas de coinjeção da fração dos hidrocarbonetos derivados dos ácidos com os padrões sintéticos confirmando a presença destes compostos nos óleos. Além da coinjeção com padrões sintéticos foi efetuada uma

comparação entre os espectros de massas dos padrões sintéticos e os espectros dos compostos presentes nos óleos e os espectros se mostraram bastante similares.

Todos os óleos apresentaram o mesmo padrão de distribuição para os ácidos esteran-3-il-alcanóicos.

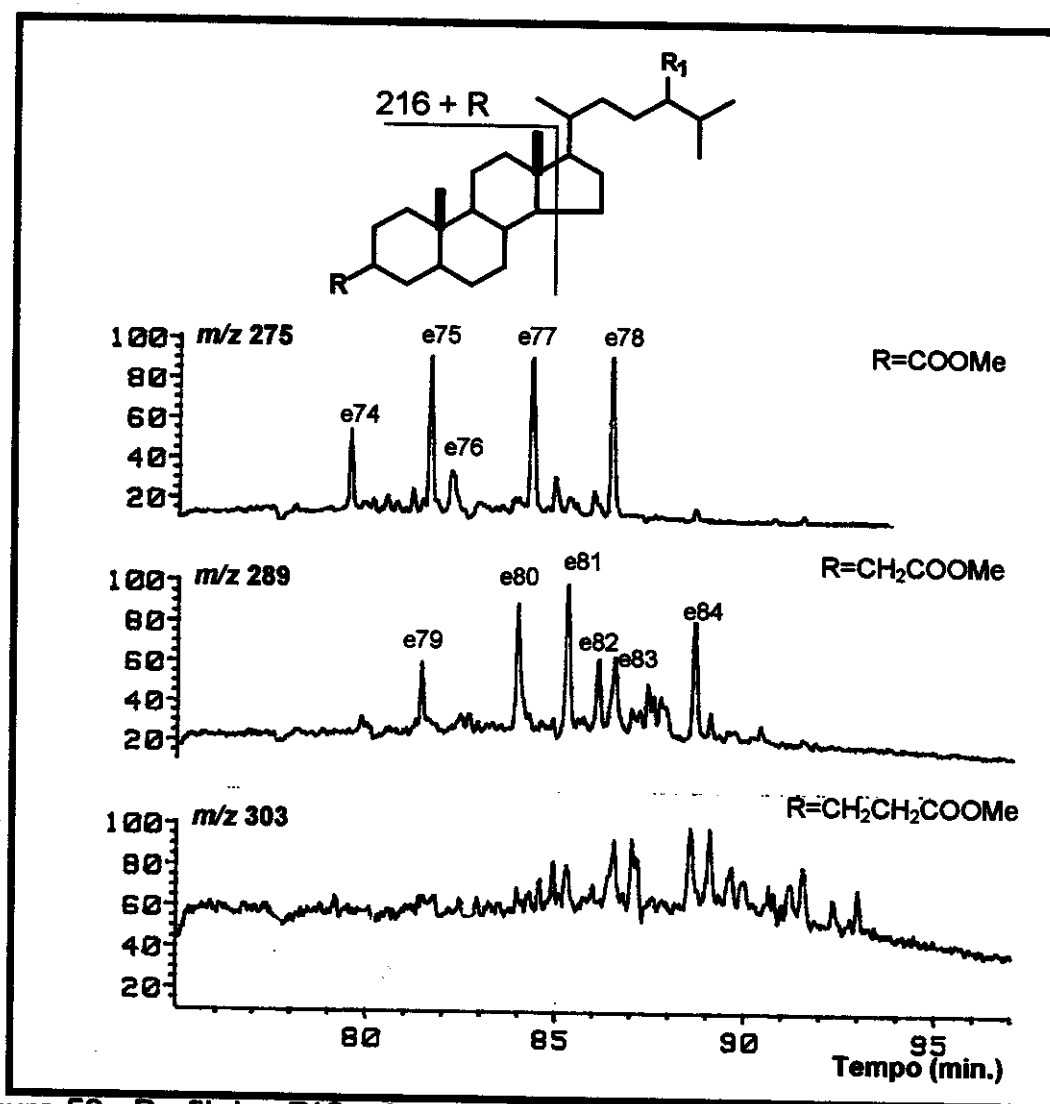


Figura 58— Perfil dos RICs de m/z 275, 289 e 293 para ésteres metílicos de ácidos esteran-3-il metanóico (m/z 275), esteran-3-il-etanóico (m/z 289), esteran-3-il propanóico (m/z 303). A identificação dos picos encontra-se na Tabela 18.

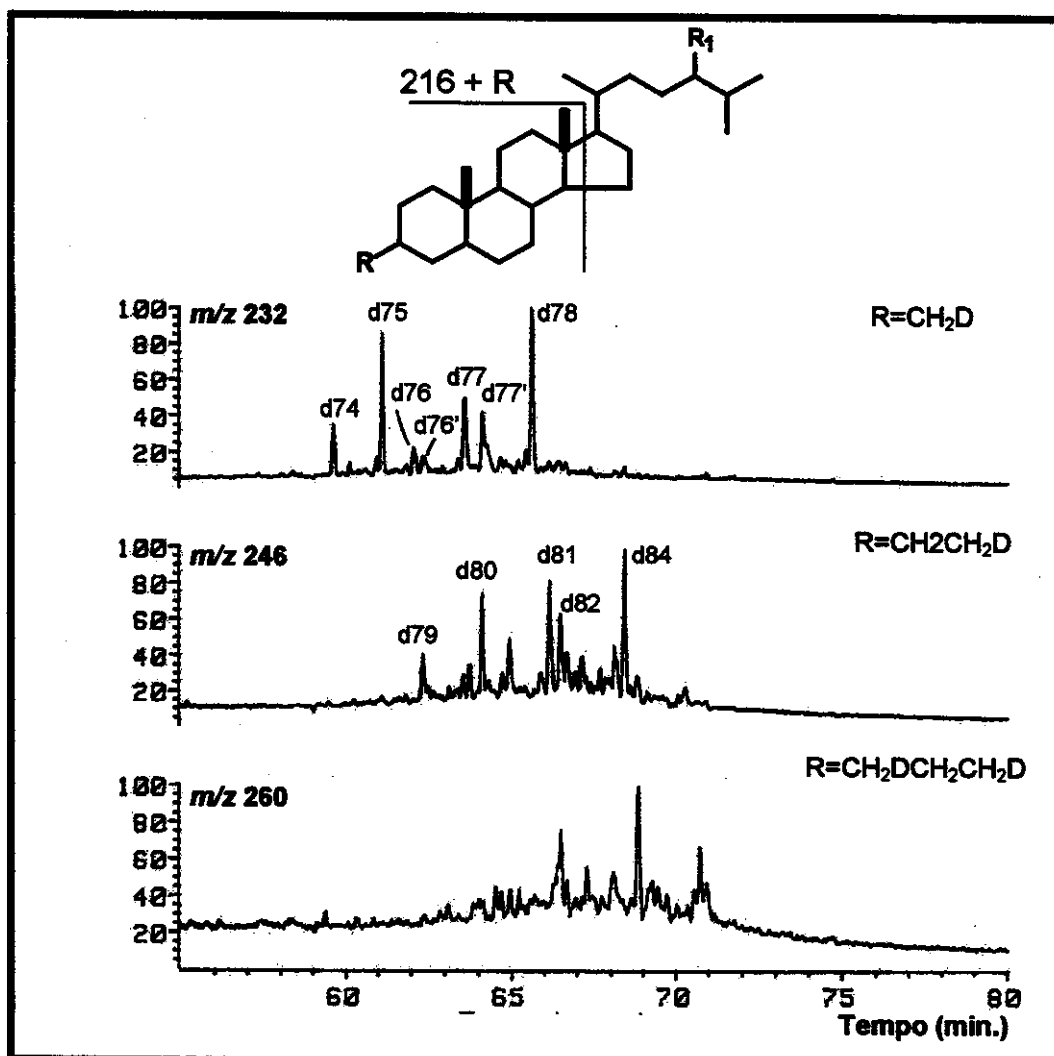


Figura 59– Perfil dos RICs de m/z 232, 246 e 260 para hidrocarbonetos deuterados derivados dos ácidos esteran-3-il metanóico (m/z 232), esteran-3-il etanóico (m/z 246), esteran-3-il propanóico (m/z 260). A identificação dos picos encontra-se na Tabela 18.

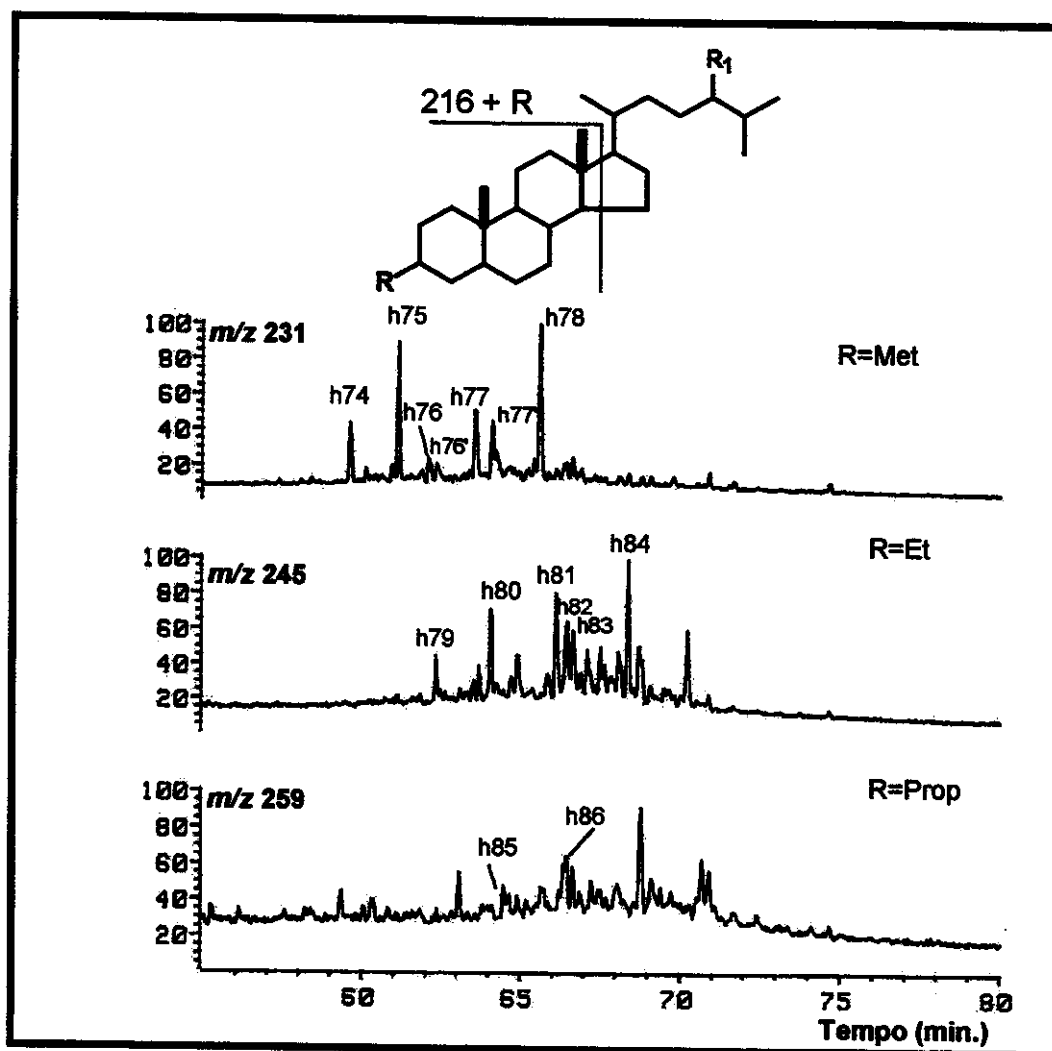


Figura 60– Perfil dos RICs m/z 231, 245 e 259 para hidrocarbonetos derivados dos ácidos esteran-3-il metanóico (m/z 231), esteran-3-il etanóico (m/z 245), esteran-3-il propanóico (m/z 259).

A identificação dos picos encontra-se na Tabela 18.

Tabela 18- Ácidos esteran-3-il alcanóicos encontrados nos óleos deste trabalho. A identificação refere-se aos picos assinalados nos RICs apresentados nas Figuras 58, 59 e 60.

Pico	Composto ^a	PM	Índice de Retenção ^b
e74, d74, h74	Ácido 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano-3-il metanóico (20R*)	416	2835,5
e75, d75, h75	Ácido 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano-3-il metanóico (20R*)	416	2910,3
e76, d76, h76	Ácido 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-ergostano-3-il metanóico	430	2957,2
e76, d76', h76'	Ácido 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-ergostano-3-il metanóico	430	2974,6
e77, d77, h77	Ácido 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-ergostano-3-il metanóico	430	3018,5
e77, d77', h77'	Ácido 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-stigmastano-3-il metanóico	444	3040,1
e78, d78, h78	Ácido 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-stigmastano-3-il metanóico	444	-
e79, d79, h79	Ácido 2-[5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano-3-il] etanóico (20R*)	430	3040,1
e80, d80, h80	Ácido 2-[5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano-3-il] etanóico (20R*)	430	-
e81, d81, h81	Ácido 2-[5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-ergostano-3-il] etanóico	444	-
e82, d82, h82	Ácido 2-[5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-ergostano-3-il] etanóico	444	-
e83, d83, h83	Ácido 2-[5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-stigmastano-3-il] etanóico	458	-
e84, d84, h84	Ácido 2-[5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-stigmastano-3-il] etanóico	458	-
H85	Ácido 3-[5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano-3-il] propanóico (20R*)	444	-
H86	Ácido 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano-3-il propanóico (20R*)	444	-

a = os nomes correspondem aos ácidos que foram derivados ésteres metílicos, hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos deuterados

b = Índices de retenção calculados para os compostos hidrocarbonetos derivados dos ácidos correspondentes

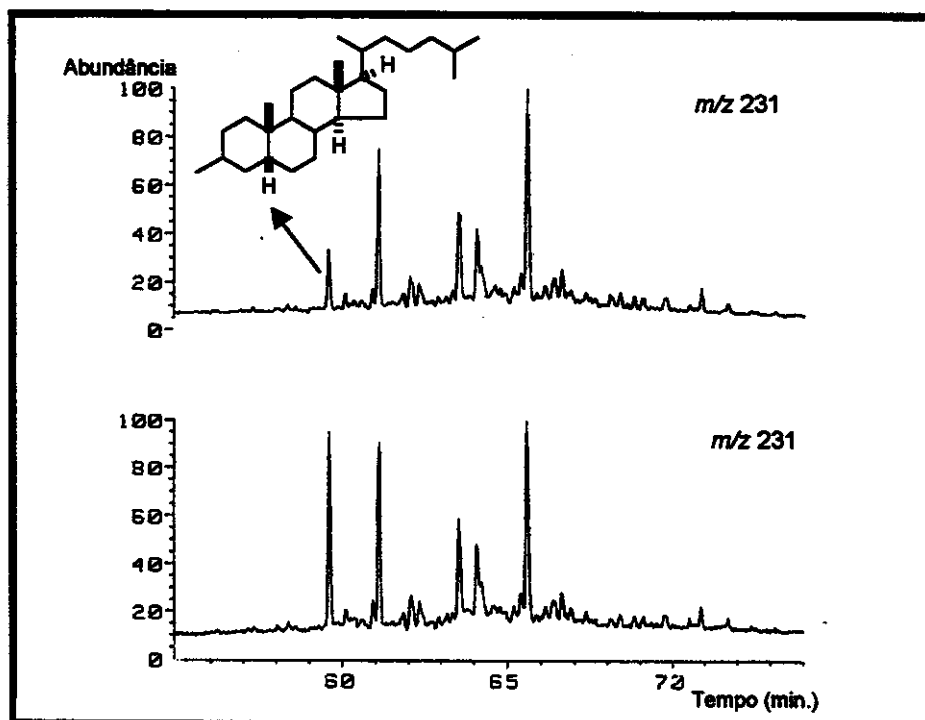


Figura 61 – Coinjeção de padrões sintéticos 5 β (H),14 α (H),17 α (H)-3-metil-colestan-20R* com a fração dos ácidos derivados a hidrocarbonetos encontrados nos óleos analisados.

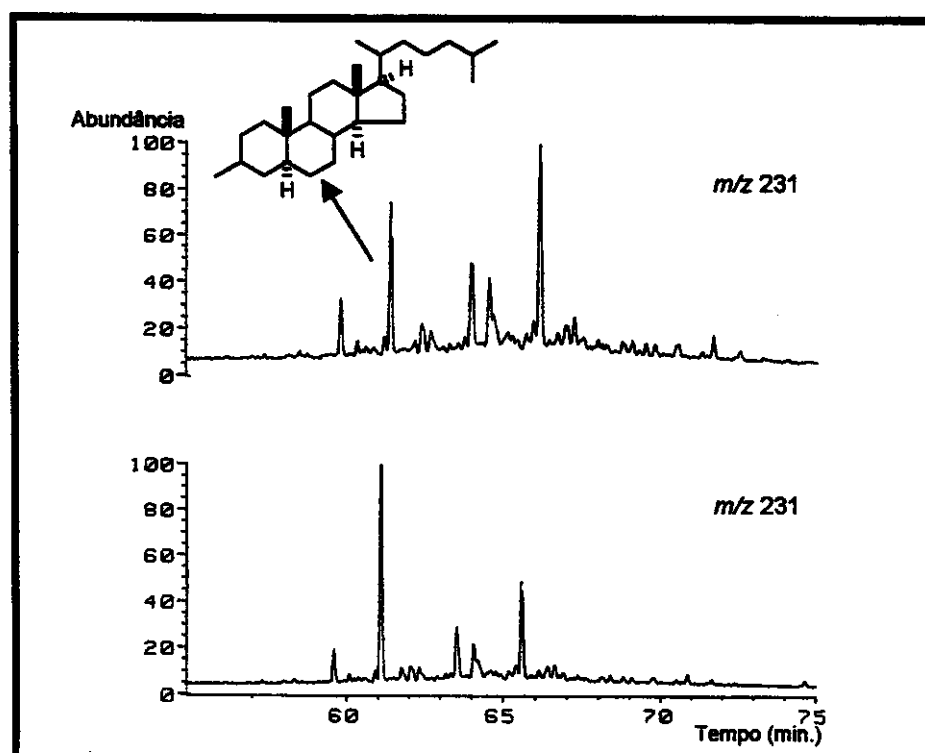


Figura 62 – Coinjeção de padrões sintéticos 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-3-metil-colestan-20R* com a fração dos ácidos derivados a hidrocarbonetos encontrados nos óleos analisados.

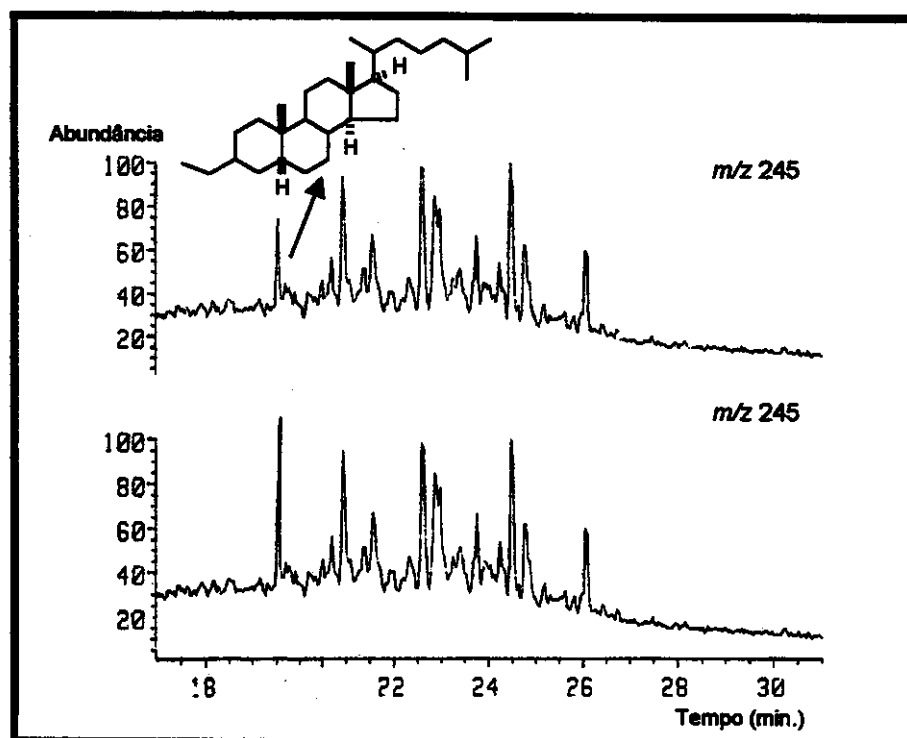


Figura 63 – Coinjeção de padrões sintéticos 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-3-etil-colestan-20R* com a fração dos ácidos derivados a hidrocarbonetos encontrados nos óleos analisados.

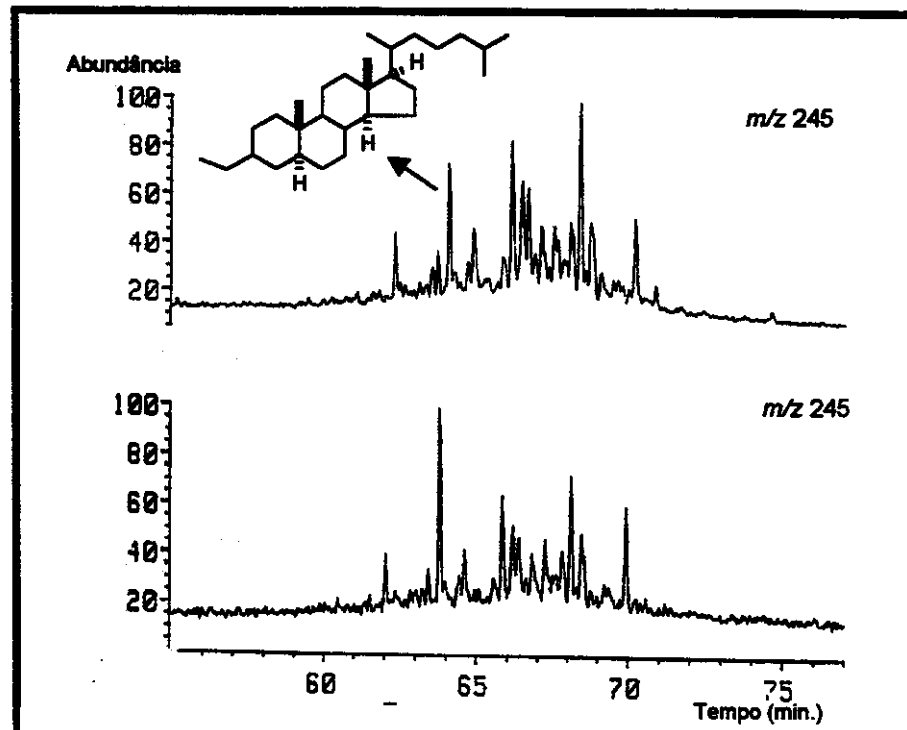


Figura 64 - Coinjeção de padrões sintéticos 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-3-etil-colestan-20R* com a fração dos ácidos derivados a hidrocarbonetos encontrados nos óleos analisados.

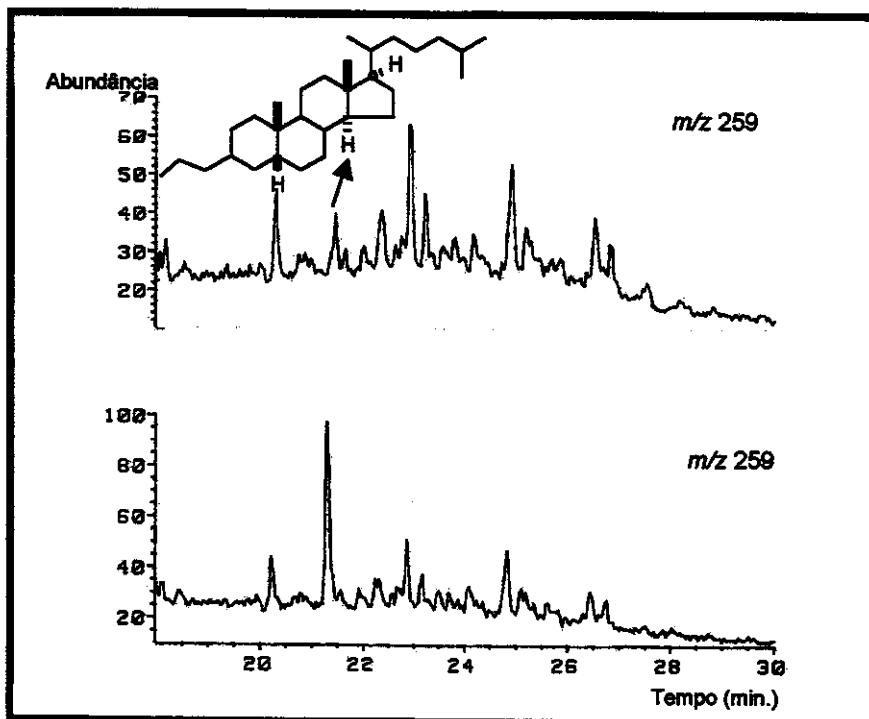


Figura 65 - Coinjeção de padrões sintéticos 5 β (H),14 α (H),17 α (H)-3-propil-colestano 20R* com a fração dos ácidos derivados a hidrocarbonetos encontrados nos óleos analisados.

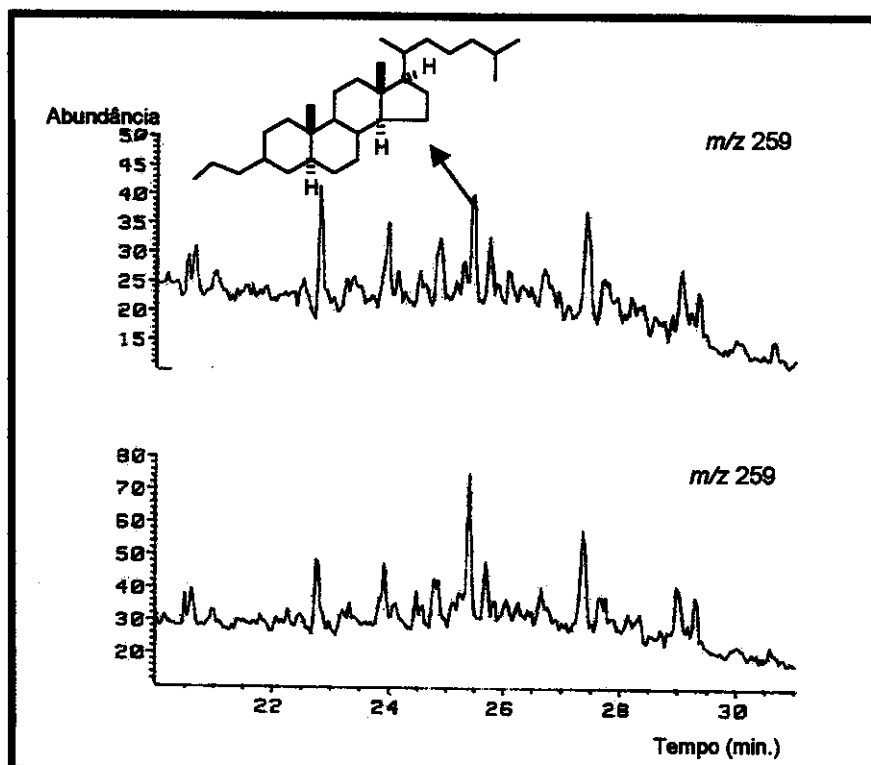


Figura 66 - Coinjeção de padrões sintéticos 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-3-propil-colestano 20R* com a fração dos ácidos derivados a hidrocarbonetos encontrados nos óleos analisados.

Compostos com esqueletos do tipo 3-alkil-esteranos não foram ainda observados em organismos vivos.

Dahl et al. sugeriu que tais compostos podem ser originados por acoplamentos promovidos por bactérias de Δ^2 esterenos com moléculas de açúcar, nos primeiros estágios da diagênese³³. Schaeffer et al sugeriu que estes compostos poderiam ter se originado de bactérias que teriam em sua estrutura esteranos contendo uma cadeia 3-alkil polifuncionalizada, assim como os hopanos que se originam do bacteriohopanotetrol, estes teriam se originado de bacterioesteróides⁴⁹. Contudo nenhum organismo conhecido apresenta tal estrutura.

Apesar do precursor para compostos 3-alkil esteranos não ter sido ainda estabelecido, estes compostos são frequentemente encontrados em amostras de óleos e sedimentos de origem marinha. Principalmente marinha evaporítica^{26,27,49}.

Correlações entre os ácidos esteran-3-il alcanóicos e hidrocarbonetos 3-alkil-esteranos

Uma comparação entre o padrão de distribuição dos ácidos esteran-3-il alcanóicos e os hidrocarbonetos 3-alkil-esteranos (Figura 67) mostra que os hidrocarbonetos apresentam uma série a menos que os ácidos. A Figura 67 apresenta a distribuição dos hidrocarbonetos 3-alkil-esteranos (H-M e H-E) e a distribuição dos hidrocarbonetos derivados dos ácidos esteran-3-il alcanóicos (HAc-M, HAc-E e HAc-P). São mostrados os RICs dos derivados hidrocarbonetos dos ácidos, e não os ésteres metílicos, para facilitar a comparação.

Enquanto os ácidos apresentaram 3 séries: ácidos esteran-3-il metanóico, esteran-3-il-etanóico e esteran-3-il-propanóico, ou seja uma, duas

e três unidades de carbono ligadas ao anel A (Figura 67), os hidrocarbonetos apresentam apenas duas séries: 3-metil e 3-etil esteranos. Isso sugere que os ácidos esteran-3-il-alcanóicos podem ser os precursores para os hidrocarbonetos 3-alquil-esteranos. Sendo assim a descarboxilação parece ser um mecanismo importante para a formação dos hidrocarbonetos 3-alquil-esteranos.

Um outro fato que corrobora esta hipótese é o fato da abundância relativa dos ácidos esteran-3-il-etanóicos e esteran-3-il-propanóicos serem equivalentes a abundância relativa dos hidrocarbonetos 3-metil-esteranos e 3-etil-esteranos, respectivamente (Figura 67).

Embora a descarboxilação dos ácidos esteran-3-il-metanóicos possa levar aos hidrocarbonetos esteranos, a comparação neste caso não é aconselhável visto que a origem dos esteranos no petróleo já é bastante estabelecida, pois estes compostos são largamente distribuídos em plantas e organismos. No entanto a descarboxilação dos ácidos esteran-3-il-metanóicos pode certamente contribuir para formação destes compostos na forma de hidrocarbonetos.

Como já foi citado anteriormente a origem dos 3-alquil esteranos não está ainda estabelecida e este tipo de estrutura não foi ainda encontrada em nenhum organismo vivo, contudo o fato da descarboxilação dos ácidos esteran-3-il-alcanóicos fornecer os 3-alquil esteranos significa que o precursor diagenético destes compostos possui como grupo funcional um ácido carboxílico e não um éter ou álcool.

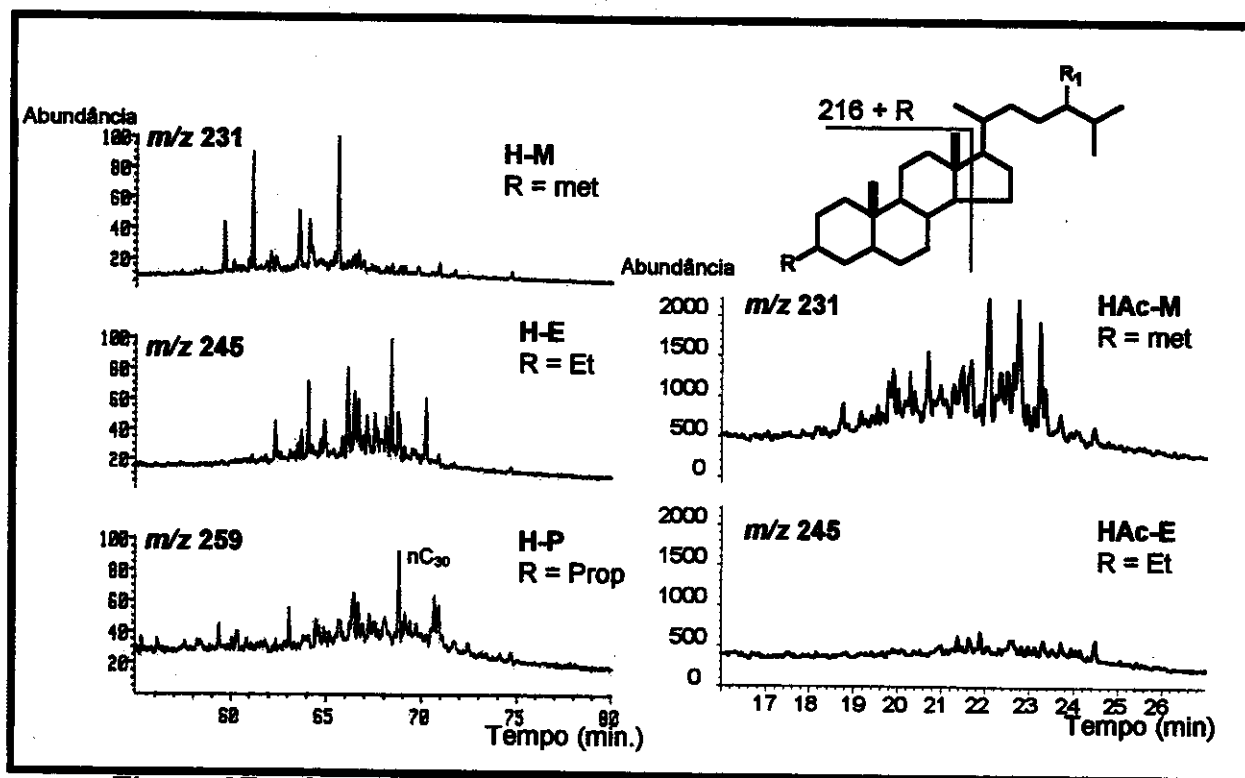


Figura 67 – Comparação entre a distribuição dos ácidos esteran-3-il-alcanóicos e os hidrocarbonetos 3-alkil-esteranos.

Os ácidos são apresentados na forma de seus derivados hidrocarbonetos

H-M = série 3-metil-esteranos

H-E = série 3-etil-esteranos

HAC-M = série dos ácidos esteran-3-il-metanóicos derivados a hidrocarbonetos

HAC-E = série dos ácidos esteran-3-il-etanóicos derivados a hidrocarbonetos

HAC-P = série dos ácidos esteran-3-il-propanóicos derivados a hidrocarbonetos

nC_{30} = alcano linear derivado dos ácido carboxílico correspondente com 30 átomos de carbono

ÁCIDOS ESTERANIL ALCANÓICOS MONOAROMÁTICOS

Ácidos esteranil alcanóicos monoaromáticos fragmentam-se no espectrômetro de massas, seguindo o mesmo padrão de fragmentação dos correspondentes hidrocarbonetos (figura 68).

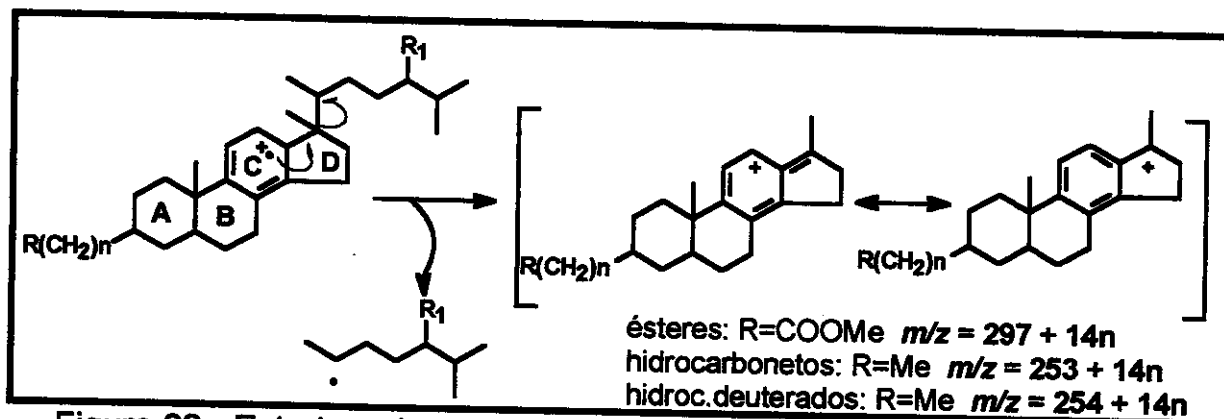


Figura 68 - Estrutura de compostos 3-alkil esteranos monoaromáticos e fragmentação característica obtida no espectrômetro de massas através de ionização por impacto de elétrons.

Todos os óleos analisados mostraram a presença de ácidos esteranil alcanóicos monoaromáticos. Estes compostos foram detectados na fração dos ésteres metílicos dos ácidos carboxílicos (Figura 69), na fração dos hidrocarbonetos deuterados (Figura 70) e na fração dos hidrocarbonetos derivados dos ácidos carboxílicos (Figura 71). As 3 classes apresentam o mesmo padrão de fragmentação. Os compostos hidrocarbonetos deuterados e hidrocarbonetos apresentaram espectros de massas mais limpos que os ésteres metílicos.

Como é característico de compostos esteranos aromáticos, a fragmentação dos mesmo em espectrometria de massas fornece o íon correspondente ao pico base, muito estável (Figura 68), de forma que os espectros de massa apresentam, com exceção ao pico base, fragmentos com intensidade mínima que podem confundir-se com o ruído do equipamento

(Figura 72). Devido a esta característica dos compostos esteranos aromáticos a identificação precisa dos compostos só é possível através de coinjeção com padrões sintéticos.

Apesar das dificuldades de se identificar os compostos, em todos os óleos, foi observada a presença de 3 séries:

- Ácidos esteran-3-il metanóicos monoaromáticos
- Ácidos esteran-3-il etanóicos monoaromáticos
- Ácidos esteran-3-il propanóicos monoaromáticos

Estes compostos foram visualizados através da análise dos RICs de m/z 311, m/z 325 e m/z 339 na fração dos ésteres metílicos (Figura 69), RICs de m/z 268, m/z 282 e m/z 296 na fração dos hidrocarbonetos deuterados derivados dos ácidos (Figura 70) e RICs de m/z 267, m/z 281 e m/z 295 na fração dos hidrocarbonetos derivados dos ácidos (Figura 71).

O acréscimo de uma unidade de massas aos fragmentos que originam os picos bases, que nos hidrocarbonetos foram m/z 267, 281 e 295 e nos hidrocarbonetos deuterados foram m/z 268, 282 e 296, ambos derivados dos ácidos, indica claramente que houve a incorporação de deutério em alguma posição dos anéis A, B, C ou D destes compostos (Figura 68). Uma vez que o deutério funciona como marcador da posição do grupo carboxílico, este grupamento consequentemente, poderia estar ligado a qualquer posição livre dos anéis A, B, C ou D. Contudo como já foi discutido na introdução deste capítulo, os compostos aromáticos esteranos são provenientes da aromatização dos correspondentes esteranos. Com base neste fato, sugere-se a posição C3 dos compostos esteranil alcanóicos monoaromáticos, como sendo a posição onde está localizado o grupo carboxílico. Esta sugestão foi feita devido a presença de ácidos esteran-3-il alcanóicos em todas as amostras de óleos abrangidas neste trabalho.

Vale lembrar que compostos esteranos monoaromáticos e alquil esteranos monoaromáticos não foram ainda encontrados em organismos.

Estes compostos já foram detectados em sedimentos, mas assim como no presente caso a estrutura foi apenas sugerida. A identificação precisa dos mesmos ainda não foi efetuada.

A série completa destes ácidos, assim como a ocorrência dos mesmos em amostras de óleos não foi ainda reportada na literatura.

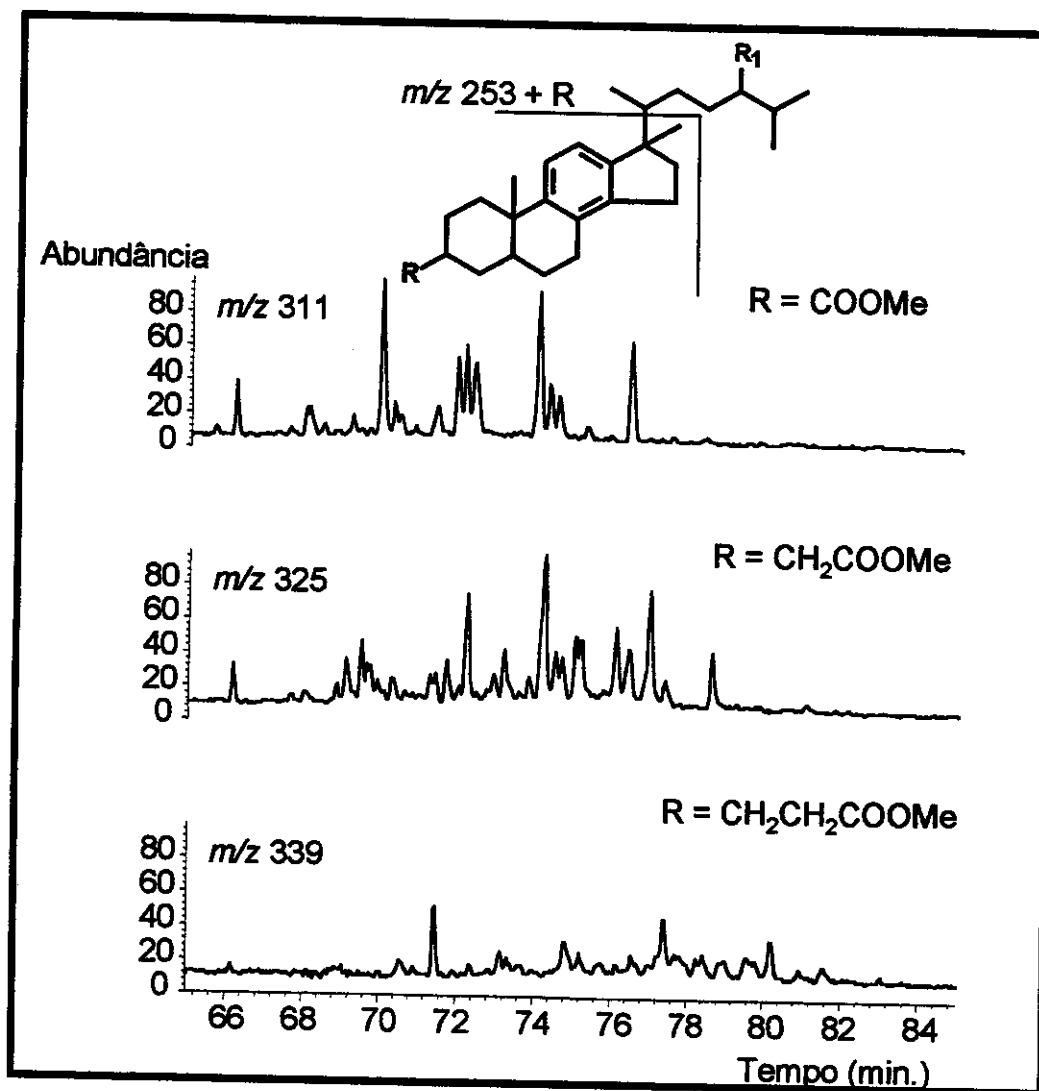


Figura 69 – Perfil dos RICs de m/z 311, 325 e 339 para ésteres metílicos dos ácidos esteran-3-il metanóico monoaromáticos (m/z 311), esteran-3-il etanóico monoaromáticos (m/z 325), 3-estern-3-il propanóico monoaromáticos (m/z 339).

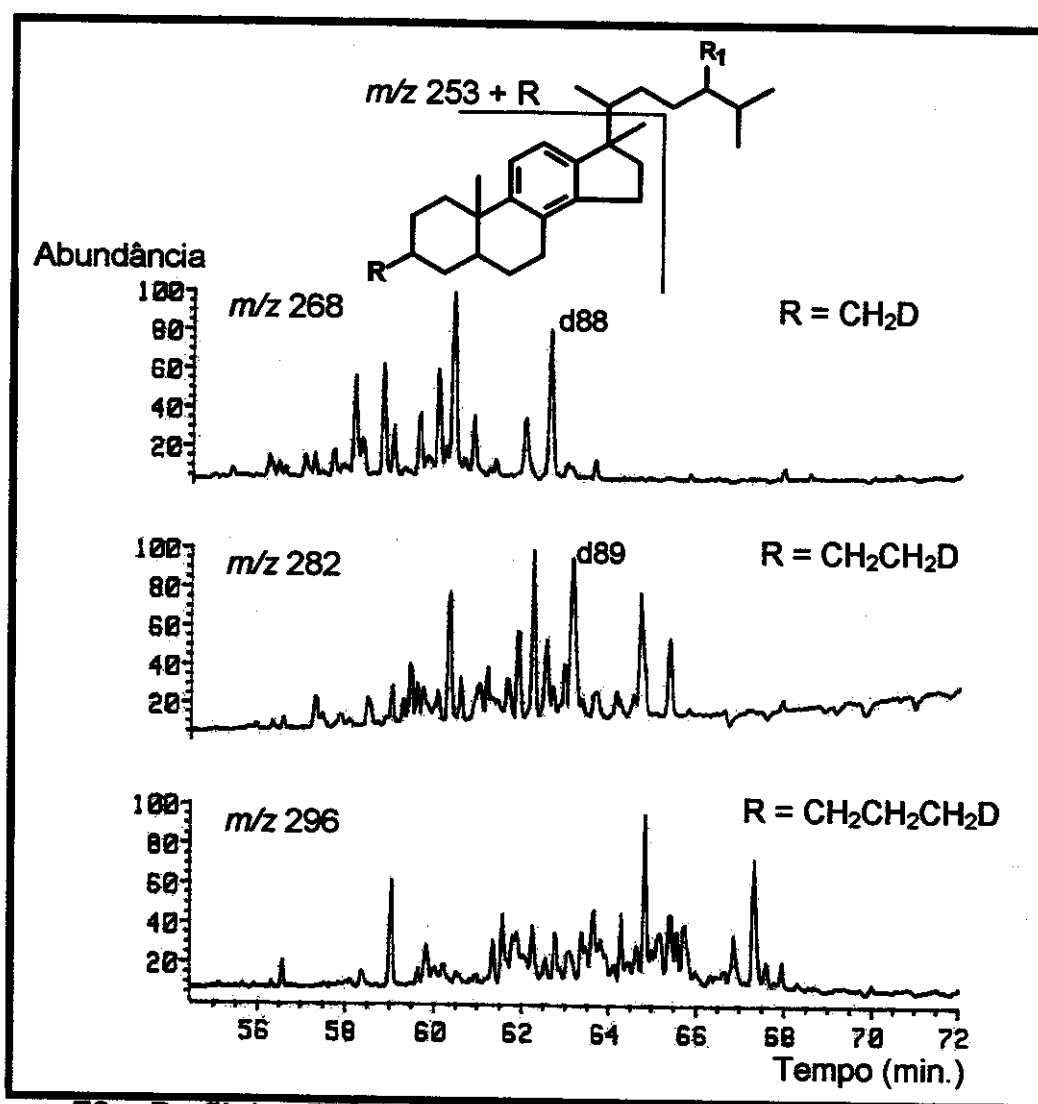


Figura 70 – Perfil dos RICs de m/z 268, 282 e 296 para hidrocarbonetos deuterados derivados dos ácidos esteran-3-il metanóico monoaromáticos (m/z 268), esteran-3-il etanóico monoaromáticos (m/z 282), esteran-3-il propanóico monoaromáticos (m/z 296). O espectro dos picos assinalados encontram-se na Figura 72.

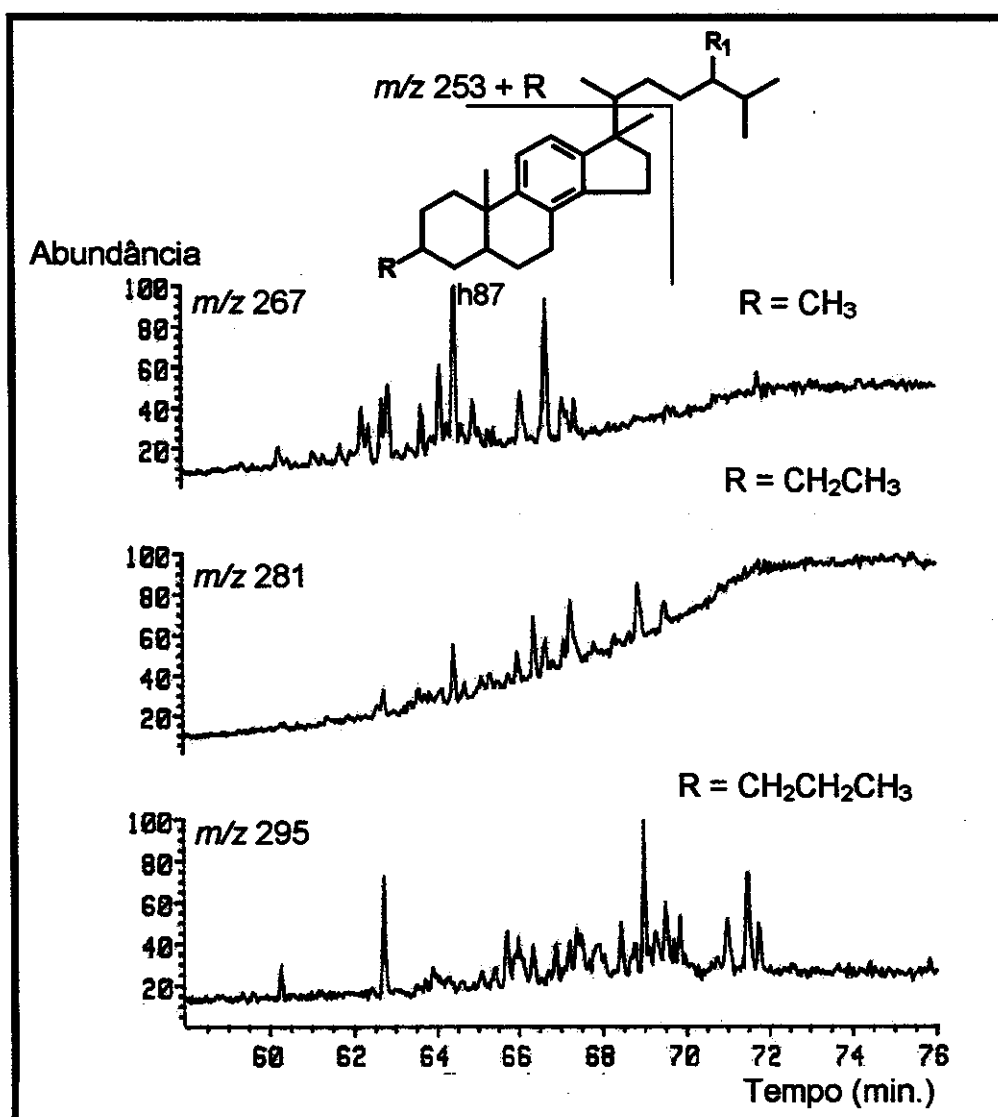


Figura 71 – Perfil dos RICs de m/z 267, 281 e 295 para hidrocarbonetos derivados dos ácidos esteran-3-il metanóico monoaromáticos (m/z 267), esteran-3-il etanóico monoaromáticos (m/z 281), esteran-3-il propanóico monoaromáticos (m/z 295). O espectro do pico assinalado encontra-se na Figura 72.

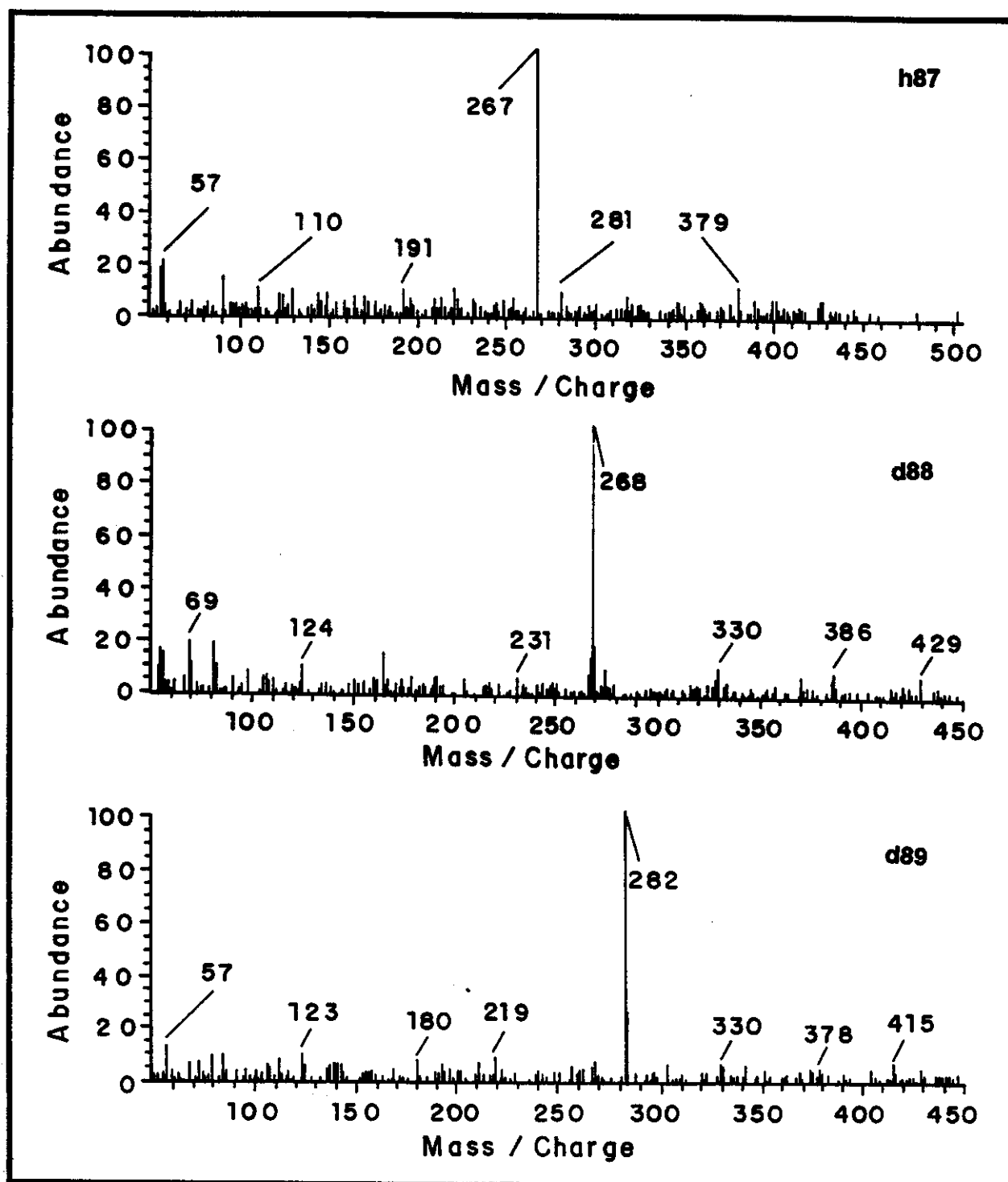


Figura 72 – Espectros de massas dos alquil esteranos monoaromáticos e alquil esteranos monoaromáticos deuterados, ambos derivados dos ácidos carboxílicos. Os espectros correspondem aos picos assinalados nas Figuras 70 e 71.

Correlações entre os ácidos esteran-3-il alcanóicos monoaromáticos e hidrocarbonetos 3-alkil-esteranos monoaromáticos

Apesar das dificuldades em se identificar precisamente os compostos esteranos monoaromáticos (ácidos ou hidrocarbonetos), uma comparação entre os perfis cromatográficos das séries encontradas nos ácidos e nos neutros (hidrocarbonetos) mostra que os hidrocarbonetos apresentam uma série a menos que os ácidos (Figura 73). Enquanto nos ácidos foram encontradas as séries de ácidos esteran-3-il metanóicos, etanóicos e propanóicos (HAc-M, HAc-E, HAc-P, Figura 73), nos hidrocarbonetos foram encontradas apenas as séries 3-metil e 3-etil esteranos (H-M, H-E, Figura 73). Também é importante observar as abundâncias relativas de cada série, enquanto nos ácidos observa-se menor abundância relativa para a série dos ácidos propanóicos, nos hidrocarbonetos a série em menor abundância relativa é a dos 3-etil esteranos. (Figura 73).

Estas variações nas abundâncias relativas entre as séries dos compostos 3-alkil esteranos, podem ser observadas de forma bastante clara através da comparação entre dos RICs de m/z 267, 281 e 295 apresentados na Figura 73, os ácidos são apresentados na forma de seus derivados hidrocarbonetos para facilitar a correlação.

Através das diferenças observadas na distribuição molecular entre os compostos ácidos esteran-3-il alcanóicos monoaromáticos e hidrocarbonetos 3-alkil esteranos monoaromáticos, fica evidente que a descarboxilação é um mecanismo importante no processo de geração dos hidrocarbonetos 3-alkil esteranos monoaromáticos.

A descarboxilação dos ácidos esteran-3-il metanóicos monoaromáticos poderia fornecer compostos esteranos monoaromáticos. Contudo apesar da descarboxilação certamente contribuir para formação deste composto, já é

bastante estabelecido que esteranos monoaromáticos são formados a partir da aromatização do esterano¹³ (Figura 16), cuja origem é bastante ampla (plantas, algas, organismos, etc).

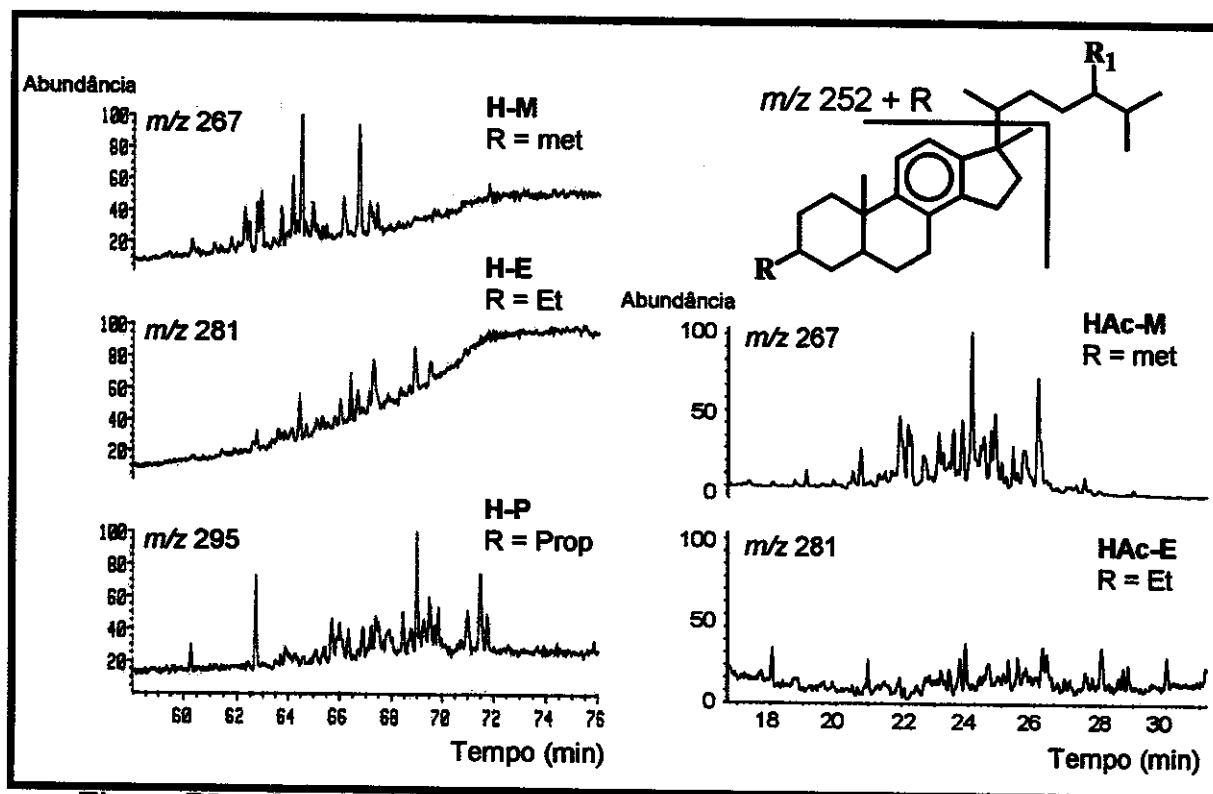


Figura 73 – Comparação entre a distribuição dos ácidos esteran-3-il alcanóicos monoaromáticos e os hidrocarbonetos 3-alkil esteranos monoaromáticos.

Os ácidos são apresentados na forma de seus derivados hidrocarbonetos

H-M = série 3-metil-esteranos monoaromáticos

H-E = série 3-etil-esteranos monoaromáticos

HAc-M = série dos ácidos esteran-3-il-metanóicos monoaromáticos derivados a hidrocarbonetos

HAc-E = série dos ácidos esteran-3-il-etanóicos monoaromáticos derivados a hidrocarbonetos

HAc-P = série dos ácidos esteran-3-il-propanóicos monoaromáticos derivados a hidrocarbonetos

CONCLUSÕES SOBRE A ANÁLISE DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PRESENTES NOS ÓLEOS DE CARMÓPOLIS

Ácidos acíclicos foram os maiores constituintes encontrados na fração ácida extraída de óleos de 10 reservatórios do campo de óleo de Carmópolis, situados na Bacia Sergipe-Alagoas, cuja rocha geradora pertence ao período Aptiano e a matéria orgânica foi depositada em condições marinhas altamente salinas.

Dentre os ácidos acíclicos, os *n*-alcanóicos (nC_{12} - nC_{32}) formam a série dominante. Uma série de ácidos isoprenóicos regulares (iC_{17} - iC_{27}) foi identificada em todos os óleos analisados, sendo que os maiores constituintes foram o ácido fitanóico (C_{20}) e o ácido 3,7,11,15,19-pentametil eicosanóico (C_{25}).

Dentre os ácidos cíclicos, os ácidos hopanóicos foram os que apresentaram maior abundância relativa, seguidos pelos ácidos esteran-3-il alcanóicos, esteran-3-il alcanóicos monoaromáticos e esteranóicos. Dois ácidos esteranóicos possuindo o grupo carboxílico na posição C_{19} foram identificados.

Sobre a origem dos ácidos

Através de correlações entre as classes de biomarcadores ácidos presentes nos óleos com as correspondentes classes de biomarcadores neutros encontradas na fração neutra dos óleos constatou-se que:

- as classes de compostos *n*-alcanos, 3-alquil esteranos e 3-alquil esteranos monoaromáticos podem ser, ao menos em parte, formadas a partir da descarboxilação dos correspondentes ácidos. Esta observação sugere que

os precursores diagenéticos para os 3-alkil esteranos possuem como grupo funcional uma unidade de ácido carboxílico.

- A distribuição molecular dos ácidos isoprenóicos e hopanóicos comparada a dos isoprenóides e hopanos apresentaram similaridades sem mostrar diferença de um átomo de carbono. Isto indica que ambas as classes possuem o mesmo precursor (bacteriohopanotetrol, archaeobactérias), mas mostra claramente que a descarboxilação não é um caminho significativo para converter estes ácidos em hidrocarbonetos.
- A ocorrência do ácido 3,7,11,15,19-eicosanóico em abundância relativamente alta em todos os óleos abrangidos neste trabalho, confirma a origem dos óleos como marinha evaporítica. Este é o primeiro relato de óleos apresentando este ácido isoprenóico em grande abundância.

Sobre a migração dos óleos

Diferenças observadas no padrão de distribuição entre os 10 óleos estudados neste trabalho permitiu o uso dos ácidos carboxílicos como biomarcadores de migração.

A maior abundância de ácidos isoprenóicos e de cadeia longa apresentada pelos óleos CP1, CP2, CP3, CP5, CP7, CP8, CP9 e CP10, comparadas aos óleos CP4 e CP6, indica que os primeiros percorreram uma distância maior para chegar aos reservatórios que os últimos.

Os diferentes níveis de maturidade térmica dos óleos, detectados através dos parâmetros ($\beta\beta/(\alpha\beta + \beta\alpha)$ C_{32} ácido hopanóico e S^*/R^* C_{31} ácido hopanóico), mostraram que óleos alojados em reservatórios do embasamento e folhelhos (CP4, CP5, CP6 e CP7) não apresentaram incorporação de matéria orgânica imatura, enquanto que em óleos cujos reservatórios são formados por conglomerados (CP1, CP2, CP3, CP8, CP9 e CP10), houve a incorporação de matéria orgânica imatura.

Portanto os ácidos carboxílicos podem ser muito úteis com biomarcadores de migração, pois estes apresentam uma maior sensibilidade a geocromatografia e incorporação de matéria orgânica imatura que os hidrocarbonetos.

CAPÍTULO II

ESTUDOS SINTÉTICOS DE ESTERANOS MONOAROMÁTICOS

INTRODUÇÃO

Esteranos monoaromáticos são compostos presentes em matéria orgânica geológica e são importantes em geoquímica orgânica devido a sua aplicação em parâmetros de correlação, maturidade e migração de óleos³⁶.

Durante a análise de compostos ácidos presentes no petróleo do Campo de Carmópolis da Bacia Sergipe-Alagoas (Capítulo I) foram encontradas 3 séries de ácidos esteranil alcanóicos monoaromatizados no anel C (composto **1**, Figura 74). As séries encontradas compreendem ácidos esteranil metanóicos, esteranil etanóicos e esteranil propanóicos monoaromáticos. Como já foi discutido no capítulo anterior, o grupo carboxílico provavelmente deve estar ligado a posição 3 do anel A do esqueleto esterânico (Figura 74) e para facilitar a análise e identificação os ácidos foram derivados a ésteres metílicos **1a**, hidrocarbonetos deuterados **1b** e hidrocarbonetos **1c** (Figura 74).

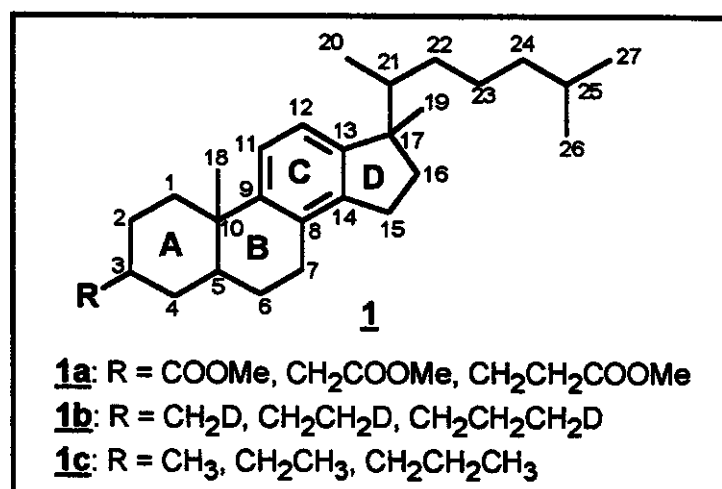


Figura 74 – Derivados dos ácidos esteran-3-il monoaromáticos (ésteres metílicos **1a**, hidrocarbonetos **1b** e hidrocarbonetos deuterados **1c**), encontrados em óleos do Campo de Carmópolis da Bacia Sergipe-Alagoas.

Apesar das 3 séries de ácidos esteranil alcanóicos monoaromáticos terem sido detectadas, a identificação precisa das mesmas não foi possível por GC/MS. O fato destes compostos apresentarem espectros de massa constituídos quase que unicamente do pico base e os demais fragmentos, incluindo o íon molecular, com intensidade muito baixa (Figura 72) constitui a maior dificuldade para a identificação dos mesmos pois poucas informações estruturais podem ser obtidas através da análise de seus espectros de massas. Além disso a abundância relativa extremamente baixa destes compostos nas amostras geológicas analisadas constituiu um outro obstáculo para identificação dos mesmos.

Devido as dificuldades apresentadas para identificação dos alquil esteranos monoaromáticos, imaginou-se que outros compostos aromáticos provenientes talvez da biodegradação dos referidos alquil esteranos monoaromáticos poderiam estar presentes nas amostras de óleos, mas não estariam sendo detectados por não se conhecer suas fragmentações e portanto o íon de m/z característico. É fato bastante conhecido que a biodegradação do petróleo pode alterar a estrutura de alguns compostos, causando a perda de partes da molécula como metilas⁵², ou mesmo de anéis²². Apesar de não se conhecer o caminho de biodegradação de esteranos monoaromáticos, esqueletos apresentando falta de metila C₁₈, falta das cadeias alquilas nos anéis A e/ou D, seco-esteranos ou mesmo falta do anel D (Figura 75) são sugestões plausíveis, mas que seriam confirmadas apenas através de padrões sintéticos. A Figura 75 apresenta alguns compostos possivelmente derivados de esteranos monoaromáticos ou de outros compostos aromáticos, que podem ser encontrados em amostras de óleos e sedimentos. Análogos dos compostos 4 e 6 já foram encontrados em amostras de petróleos²⁹ porém não confirmados com padrões sintéticos.

Portanto a necessidade de padrões sintéticos que levassem à comprovação das estruturas sugeridas (Figuras 74 e 75), aliada ao fato destes

compostos serem inéditos em amostras de óleos e a síntese dos mesmos não ter sido ainda reportada na literatura, fez com que fossem empreendidos esforços no sentido de se obter uma rota sintética que levasse a compostos alquil esteranos monoaromáticos assim como de seus possíveis derivados.

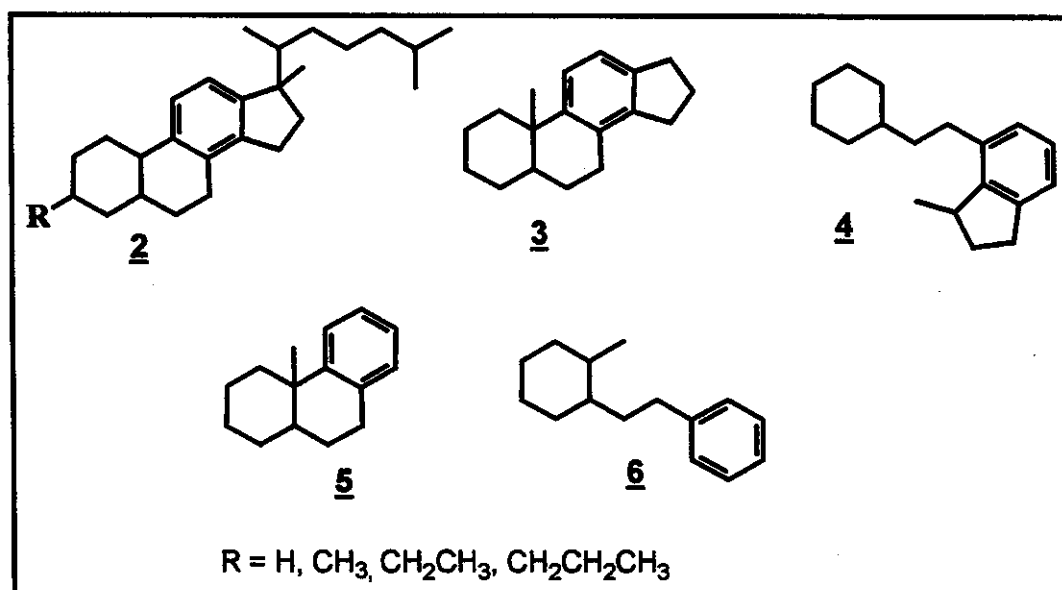


Figura 75 –Alguns possíveis produtos de biodegradação de compostos alquil esteranos monoaromáticos.

OBJETIVOS

Constitui principal objetivo deste trabalho desenvolver uma rota sintética que possa levar a esqueletos alquil esterânicos monoaromatizados no anel C (Figura 74), levando-se em consideração que os intermediários do caminho de síntese poderiam por sua vez tornar-se padrões sintéticos para outros compostos aromáticos presentes em amostras geológicas (Figura 75).

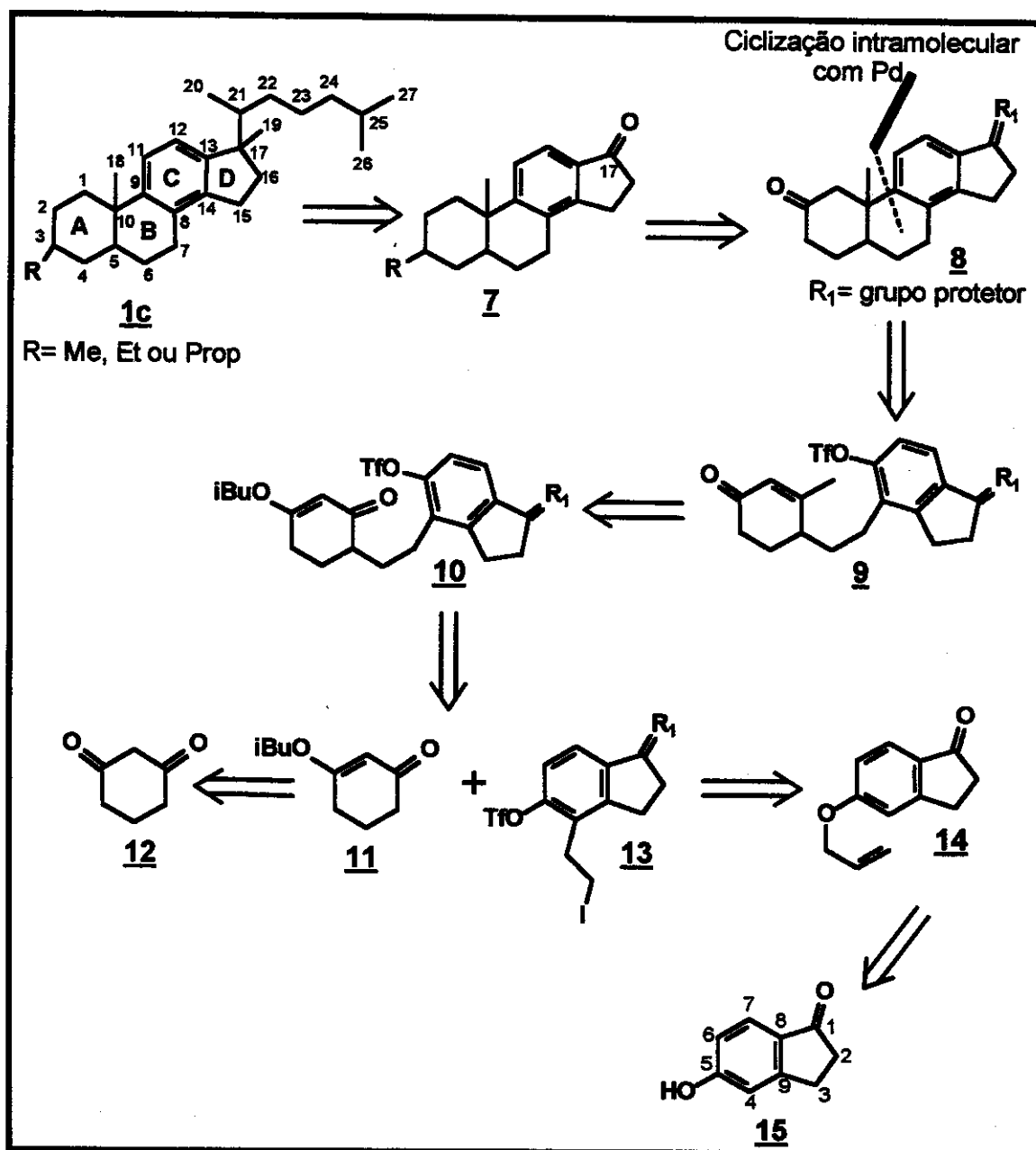
ANÁLISE RETROSSINTÉTICA

O caminho diagenético para formação de esteranos monoaromáticos já é bem estabelecido na literatura¹³. Estes compostos são provenientes da aromatização de esteranos, uma reação que ocorre devido ao aumento de pressão e temperatura causados pelo soterramento constante da matéria orgânica¹³. Com base nestas informações uma rota sintética geomimética utilizando como material de partida compostos 3-alkil esterânicos, deveria ser a primeira escolha para síntese de 3-alkil esteranos monoaromáticos. Contudo uma grande limitação para esta metodologia é a grande quantidade de isômeros obtidos, pois devido as condições reacionais drásticas necessárias para a aromatização, alta temperatura e pressão, os centros estereogênicos da molécula se epimerizam¹³.

Optou-se por uma metodologia sintética que pudesse fornecer isômeros específicos dos 3-alkil esteranos monoaromáticos e que fosse ao mesmo tempo flexível para produzir outros compostos monoaromáticos.

A primeira visualização do alvo sintético 1 (Figura 74), mostra uma molécula com 5 centros assimétricos (posições 3, 5, 10, 17 e 21). Para que apenas um isômero fosse obtido seria necessário uma síntese extremamente estereocontrolada caso contrário 2⁵ isômeros poderiam ser obtidos. Sendo assim, optou-se por uma síntese com reações estereosseletivas para minimizar a formação de diastereoisômeros.

O Esquema 1 mostra a análise retrossintética para compostos com esqueletos 1c.

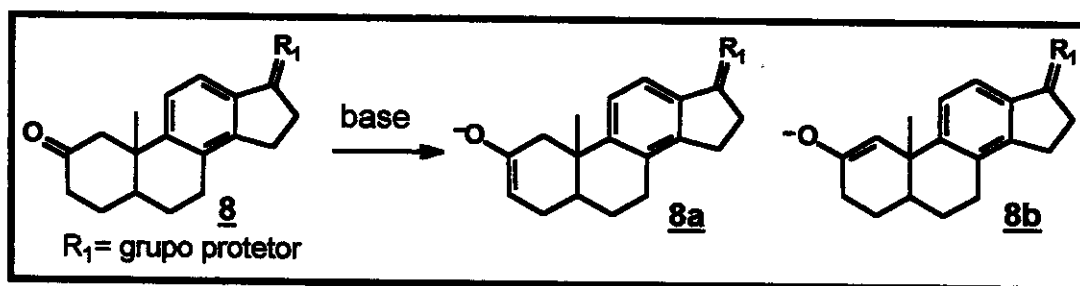


Esquema 1 – Retroanálise para obtenção de 3-alkil esteranos monoaromáticos.

A preocupação inicial foi a síntese do esqueleto esterânico. A funcionalização da posição 17 (metila e cadeia alquílica no anel D) foi colocada como a última etapa da síntese e poderia ser obtida através de uma adição nucleofílica de um reagente de Grignard (cadeia alquílica) à carbonila em C17 do intermediário **7**.

A segunda alquilação do anel D poderia ser efetuada através da substituição nucleofílica do OH, resultante da adição de Grignard, por uma metila utilizando-se reagentes que substituem hidroxilas por metilas como cloreto de dimetil titânio⁵³ ou trimetil alumínio⁵⁴.

O composto **8** parece ser um intermediário bastante viável para obtenção de **7**, visto que uma reação do enolato de **8** com haletos de alquila (metila, etila ou propila) levaria a vários intermediários desejáveis, possuindo metila, etila ou propila na posição 3 da molécula. A princípio o composto **8** poderia fornecer 2 enolatos, **8a** e **8b** (Esquema 2), entretanto dados da literatura mostram que sistemas decalínicos fornecem preferencialmente o enolato **8a**⁹⁷ (Esquema 2).



O composto **9** poderia ser convertido em **8** através de uma ciclização intramolecular catalisada por paládio^{55,56}. Esta reação levaria a definição de dois centros: C5 e C10.

O intermediário **9** poderia ser obtido através de uma adição nucleofílica à carbonila em **10**, seguida de desidratação do álcool resultante e seqüencial desproteção da carbonila.

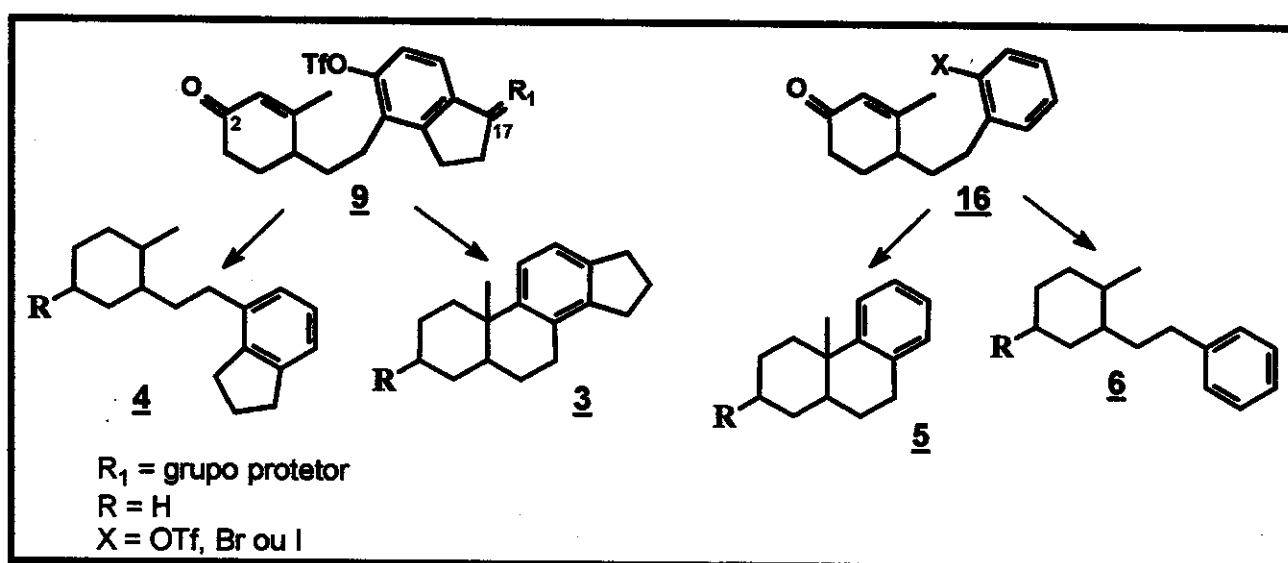
A reação do iodeto **13** com o enolato de **11** forneceria **10**. O intermediário **11** poderia ser obtido através de uma reação de condensação da dicetona **12** com i-butanol⁶⁷.

A indanona **15** parece ser um precursor bastante atrativo para obtenção do intermediário **13**. Contudo neste ponto o desafio consiste em colocar um

segmento de dois carbonos na posição 4 da indanona 15. A estratégia sintética visualizada para colocar este segmento foi através de um rearranjo de Claisen do intermediário 14. Algumas etapas reacionais após o rearranjo: ozonólise, redução do aldeído, substituição nucleofílica da hidroxila por iodo, forneceriam o intermediário 13.

O maior problema do rearranjo de Claisen parece ser a regioselectividade, pois as duas posições *orto* à hidroxila em 14 (C4 e C6) encontram-se livres, portanto o rearranjo poderia levar a formação de dois produtos. Contudo devido a ausência de dados na literatura sobre a regioselectividade de rearranjo de Claisen em compostos aromáticos como indanonas, decidiu-se verificar o comportamento do rearranjo neste tipo de sistema.

Durante a elaboração da estratégia de sintética levou-se em consideração a possível aplicação dos intermediários como padrões de outros compostos monoaromáticos (Figura 75) nos óleos estudados. Sendo assim o intermediário 9 poderia fornecer o composto 3 ou 4 (Esquema 3). De modo análogo substituindo-se o intermediário 9 pelo composto 16 (Esquema 3), poder-se-ia chegar aos compostos 5 e 6.



Esquema 3 – Proposta de síntese para obter-se compostos 3, 4, 5 e 6.

REAÇÃO DE HECK TIPO MICHAEL

Uma das etapas chave da rota sintética proposta para síntese de alquil esteranos monoaromáticos (Esquema 1) consiste na adição conjugada intramolecular catalisada por paládio, de haleto de arila à cetona α,β insaturada, com formação do anel C dos esteranos **1** e definição dos centros C5 e C10. Basicamente este acoplamento é uma modificação da reação de Heck, uma reação de Heck tipo Michael.

A reação de Heck tem sido extensamente estudada e amplamente divulgada na literatura, no entanto não há tantos dados sobre acoplamentos de Heck tipo Michael⁵⁵, neste último caso os exemplos se restringem principalmente a acoplamentos intermoleculares, não há dados sobre ciclização intramolecular deste tipo fornecendo anel de 6 membros.

A diferença entre esta reação e a reação tradicional de Heck é que na primeira ocorre uma adição conjugada 1,4 fornecendo um composto saturado, e na segunda ocorre uma substituição vinílica, onde a dupla ligação é conservada. Esta diferença pode ser melhor entendida através do mecanismo da reação.

Os ciclos catalíticos para as reações de Heck e Heck tipo Michael estão demonstrados no Esquema 4⁵⁵. O catalisador de paládio é um complexo de paládio (0) coordenado insaturado de 14 elétrons. Normalmente este complexo é gerado "in situ" pela reação de sais de paládio, como acetato de paládio com trifetil fosfina, o paládio (II) é reduzido no meio reacional originando a espécie ativa bis(trifenilfosfano)paládio (0) $[Pd(Ph_3)_2]$.

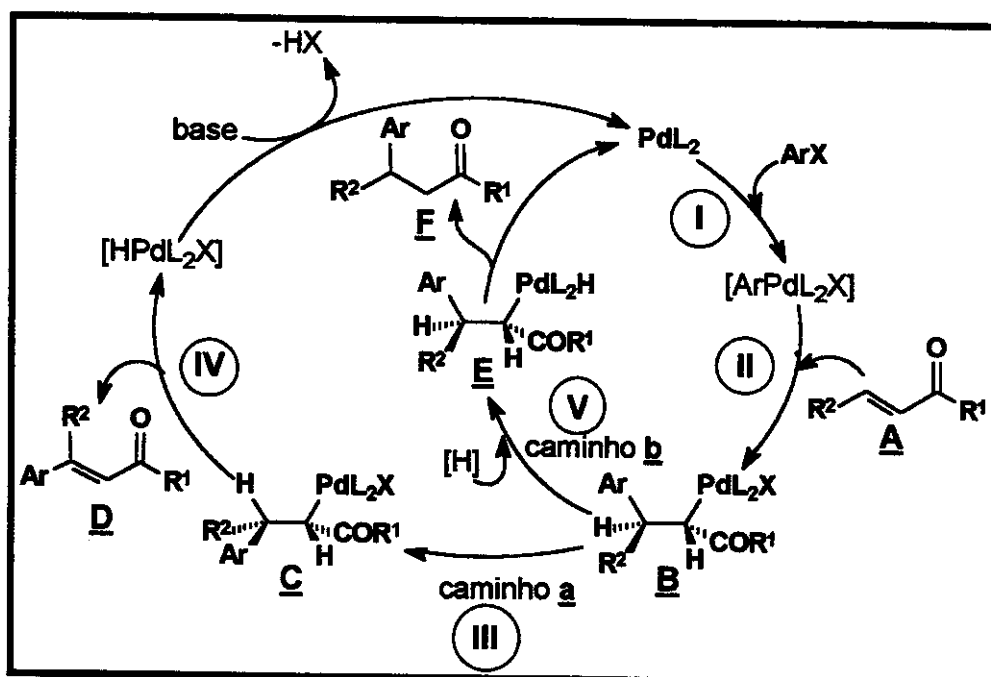
As primeiras etapas do mecanismo, I e II, consistem na adição oxidativa do haleto de arila ou vinila ao complexo de paládio e inserção *syn* da molécula do alceno à ligação σ -alcenil ou σ -aril Pd-C⁵⁸.

Após a etapa de formação da espécie alquilpaládio (composto **B**, Esquema 4) caso o alceno utilizado seja um composto α,β insaturado, podem ocorrer dois processos competitivos: uma β -eliminação-*syn* de $[\text{HPdL}_2\text{X}]$, que ocorre após uma rotação interna da molécula (etapas III e IV), caminho **a**, fornecendo o produto esperado em reações de Heck de substituição vinílica, composto **D**; ou uma adição de hidreto ao complexo **B**, caminho **b**, fornecendo o produto de adição 1,4, composto **F**⁵⁶.

A competição entre β -eliminação-*syn* de HPdL_2X (substituição vinílica, caminho **a**) e a quebra da ligação $\text{C}\alpha\text{-Pd}$ com conseqüente formação de $\text{C}\alpha\text{-H}$ (adição conjugada, caminho **b**) pode ser controlada dependendo das condições experimentais empregadas. No primeiro caso, substituição vinílica, o catalisador é recuperado através de uma eliminação redutiva de HX em presença de base. Se a base utilizada for trietilamina o caminho **b**, adição conjugada, será favorecido, neste caso a trietilamina coordena com o intermediário formado de paládio, ocorre uma transferência de hidreto do próton α do nitrogênio para o paládio formando um complexo de paládio hidreto (composto **E**) que através de transferência de hidreto forma o produto de adição conjugada 1,4 com eliminação de paládio (0) (etapa V, Esquema 4). Melhores resultados são obtidos quando se adiciona ao meio reacional ácido fórmico⁵⁹ ou formiato de sódio⁶⁰.

A grande vantagem da reação de Heck tipo Michael em relação a reação de Heck tradicional é que a primeira fornece um único composto saturado enquanto que a segunda pode fornecer mais de um isômero caso a molécula utilizada possua em sua estrutura mais que um $\text{H-}\beta$, em diferentes posições, para ser eliminado (caminho **b**, Esquema 4). Além disso, em muitos casos a dupla ligação resultante da reação de substituição não é desejável, e uma hidrogenação se faz necessária, sendo assim utilizando-se a reação de adição elimina-se uma etapa sintética.

Vale ressaltar que reações de adição de haletos de arila ou vinila à duplas vinílicas, não se restringem apenas a sistemas α,β -insaturados (reações de Heck tipo Michael), exemplos recentes tem mostrado que o uso de um agente redutor (formiato de sódio) no meio reacional da tradicional reação de Heck, leva a produtos de adição à dupla e não de substituição⁶⁰.



Esquema 4 - Ciclo catalítico para reações entre haletos de arila ou vinila e alcenos catalisadas por paládio.

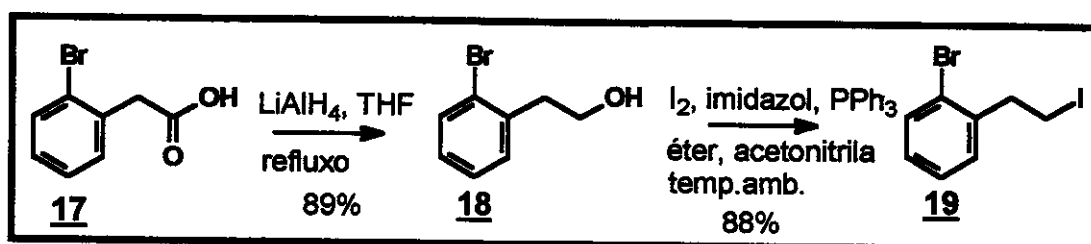
RESULTADOS E DISCUSSÕES

SÍNTESE DOS ANÉIS ABC DE ESTERANOS MONOAROMÁTICOS

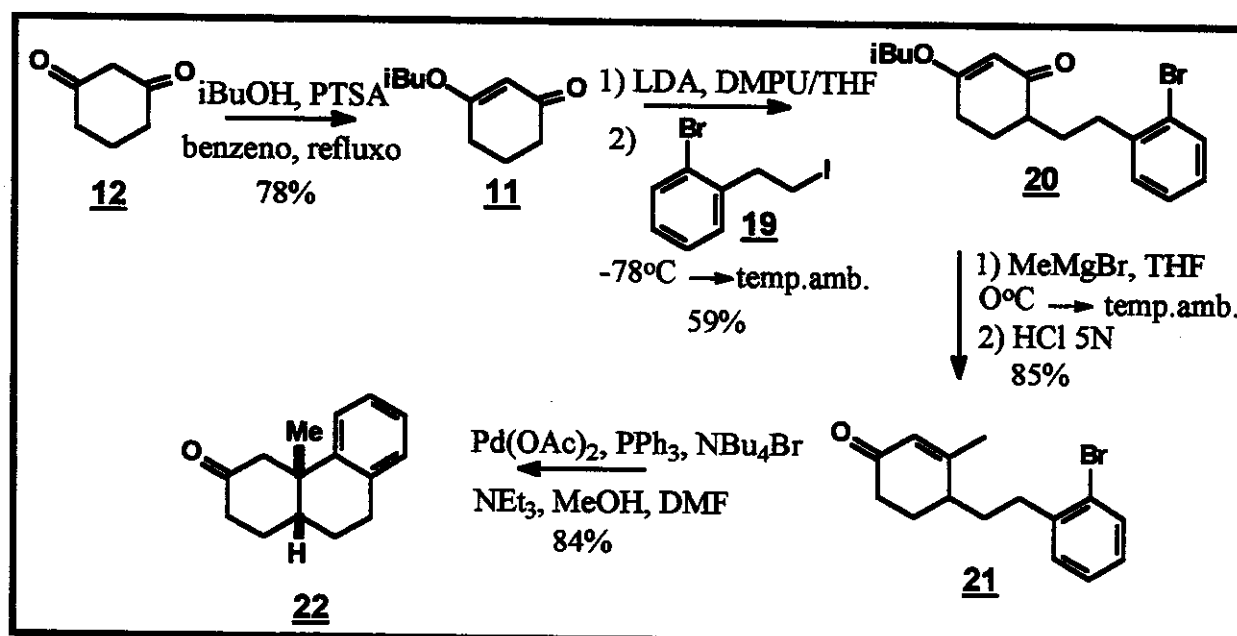
Devido a falta de dados na literatura sobre acoplamentos intramoleculares de Heck tipo Michael havia a necessidade aperfeiçoar as condições reacionais para aplicar a reação ao composto **9** (Esquema 1). Contudo uma visualização da retrossíntese proposta no esquema 1 mostra que o composto **9** requer varias etapas sintéticas para ser preparado. Sendo assim decidiu-se utilizar uma molécula mais simples que **9**, um modelo, para testar a reação antes de iniciar a síntese sugerida no Esquema 1.

Para se testar o acoplamento de Heck tipo Michael em uma molécula modelo havia a necessidade de um composto que apresentasse as mesmas características do composto **9** (que sofreria o acoplamento intramolecular), ou seja o modelo deve possuir uma cicloexenona ligada a um anel benzênico através de um segmento de duas unidades de CH₂. Uma visualização da análise retrossintética (Esquema 1) mostrou que os intermediários chave para se iniciar a síntese são os compostos **11** e **13** e que apesar de **11** poder ser obtido em apenas uma etapa, para obtenção de **13** seriam necessárias várias etapas de síntese. Sendo assim para a síntese do modelo, decidiu-se substituir o composto **13** pelo composto **19** (Esquema 5), que é muito mais acessível, e a partir destes dois intermediários (**11** e **19**) seguir um caminho de síntese similar ao proposto no Esquema 1 (Esquema 6).

O composto **19** foi obtido a partir do ácido 2-bromofenilacético em 78% de rendimento em 2 etapas (Esquema 5): redução do ácido com LiAlH₄ em THF, seguida por substituição nucleofílica da hidroxila de **18** por iodo.



A 1,3-cicloexanodiona 12, foi facilmente convertida na enona 11 através de uma condensação catalisada por ácido⁶¹ utilizando condições de Dean Stark com rendimento de 78% (Esquema 6).



A reação seguinte, substituição nucleofílica do iodo em 19 pelo enolato de lítio de 11, não se mostrou tão simples quanto o esperado. A eliminação de HI em 19 formando 2-bromoestireno parece ser o principal problema da reação. Tentativas de melhorar o rendimento da reação foram feitas substituindo o iodo em 19 por grupos que não fossem eliminados tão facilmente. Para isso foi sintetizado 2-(2-bromofenil)bromoetano ou 2-(2-bromofenil) p-toluenossulfonietano (linhas 6 e 7, tabela 19). O uso de bromo

como grupo de saída (linha 6, tabela 19) incrementa a reação de eliminação e com tosil não se observa nem produto de substituição nem de eliminação (linha 7, tabela 19). Entretanto variando-se o co-solvente, DMPU foi melhor que HMPA, e número de equivalentes de enolato foi possível melhorar o rendimento em até 59% (linha 5, tabela 19) .

Tabela 19 - Condições reacionais para se obter o composto **20**.

Linha	Composto alquilante de 11	Equiv. de 11	Equiv. de DMPU ^a ou HMPA ^b	Rendimento do produto de substituição 20
1	2-(2-bromofenil)iodoetano	1,0	-	-
2	2-(2-bromofenil)iodoetano	1,0	2 equiv. HMPA	-
3	2-(2-bromofenil)iodoetano	1,0	2 equiv. HMPA	Apenas 2-bromoestireno
4	2-(2-bromofenil)iodoetano	1,0	3,5 equiv. DMPU	15,6%
5	2-(2-bromofenil)iodoetano	1,3	4,0 equiv. DMPU	59%
6	2-(2-bromofenil)bromoetano	1,3	4,0 equiv. DMPU	2-bromoestireno
7	2-(2-bromofenil) p-toluenossulfonietano	1,3	4,0 equiv. DMPU	-

Uma vez otimizadas as condições de obtenção de **20**, a adição nucleofílica de brometo de metilmagnésio à carbonila seguida por eliminação do álcool resultante forneceu a cetona α,β insaturada **21** em 85% de rendimento (Esquema 6).

A próxima etapa da síntese consistiu em uma reação de Heck tipo Michael, ou seja adição conjugada 1,4 intramolecular diastereosseletiva do brometo de arila à cetona α,β insaturada catalisada por paládio⁵⁶ (Esquema 6).

Utilizando condições típicas para reação de Heck: acetato de paládio, trifenilfosfina, brometo tetrabutilamônio como catalisador de transferência de fase (condições de Jeffery⁶²) e trietilamina/metanol como agente redutor obteve-se como único produto o composto **22**. Como já esperado nenhum produto de substituição vinílica foi observado uma vez que se utilizou um agente redutor (trietilamina/metanol) e a molécula não apresenta hidrogênio- β para eliminação.

Durante o procedimento experimental foi observado que o rendimento da reação variava sensivelmente com a alteração das quantidades de $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, e principalmente do ligante (PPh_3 ou *R*-BINAP). A tabela 20 apresenta os dados obtidos experimentalmente.

Tabela 20 – Dados experimentais para reação de Heck tipo Michael (reação de ciclização do composto **21**, Esquema 6)

Linha	equiv. de 22	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (mol %)	Ligante	Ligante (mol%)	Equiv. de Bu_4NBr	Equiv. de $\text{NEt}_3:\text{MeOH}$	Rendimento da reação
1	1	5	PPh_3	20	0,4	10:5	36% + produto de desbromação
2	1	10	PPh_3	20	0,4	10:5	40% + produto de desbromação
3	1	10	PPh_3	10	0,4	10:5	60% + traços de prod. desbromação
4	1	10	-	-	0,4	10:5	84% + traços de prod. desbromação
5	1	10	<i>R</i> -BINAP	10	0,4	10:5	Apenas produto de desbromação

De modo geral, um aumento na quantidade de catalisador não causou aumento significativo no rendimento da reação (linhas 1 e 2, Tabela 20), mas diminuindo-se o número de equivalentes do ligante trifenilfosfina de 4 a 0, em

relação ao número de equivalente de paládio, ocasionou um aumento de 40 a 84% no rendimento da reação (linhas 1-4, Tabela 20).

A reação utilizando o ligante quiral *R*-BINAP, forneceu apenas produtos de desbromação (linha 5, Tabela 20).

Aparentemente a primeira etapa do ciclo catalítico (adição oxidativa, etapa I, Esquema 4) ocorre sem maiores problemas, pois em todos os casos foram obtidos produtos de desbromação. Contudo o fato da reação não fornecer o produto esperado quando se utilizou um ligante volumoso, como o *R*-BINAP, e baixo rendimento em presença de PPh_3 indica que problemas estéricos devem estar interferindo na etapa de inserção do alceno a ligação σ -aril C-Pd (etapa II, Esquema 4). Em ausência de ligante (linha 4, Tabela 20), eliminou-se o problema estérico e a reação se processou com alto rendimento. Apesar de complexos de paládio com fosfina serem comprovadamente mais reativos que paládio metálico (gerado *in situ* no meio reacional a partir de acetato de paládio), neste caso o paládio sem os ligantes de fosfina mostrou-se muito mais reativo.

A estereoseletividade obtida na reação, fusão *cis* entre os anéis A e B, pode ser explicada pela análise do estado de transição da reação, na etapa de inserção.

A inserção do alceno à ligação σ -aril Pd-C ocorre provavelmente via um estado de transição tipo quatro-centros⁵⁸. Dois modos de inserção tem sido sugeridos: eclipsado ou torcido^{63,64} (Figura 76).

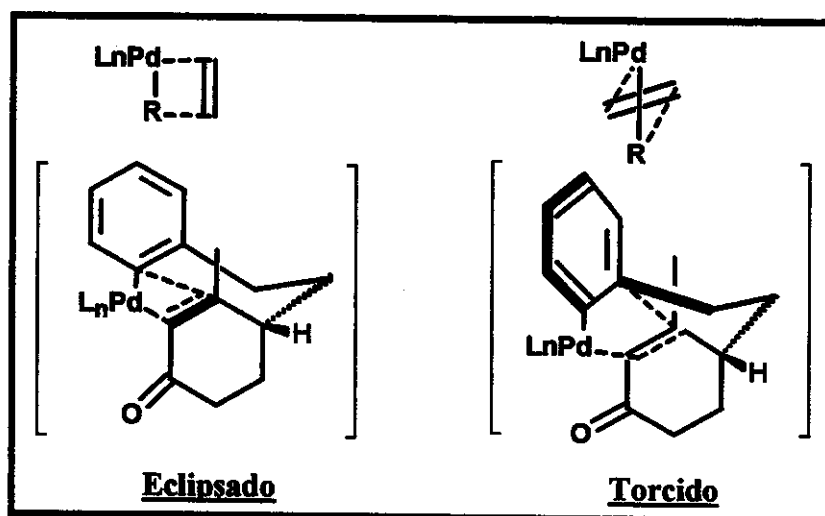


Figura 76 - Estados de transição possíveis para a inserção do alceno à ligação σ -aril Pd-C com formação do composto **22**.

O provável estado de transição para a reação que leva ao produto obtido é o que apresenta conformação eclipsada (Figura 76). A tensão observada para conformação torcida impede a formação do produto *trans*.

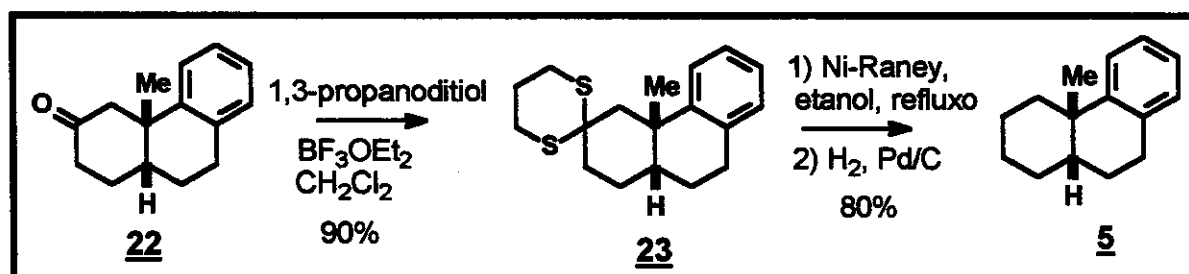
A diastereosseletividade para este tipo de reação não é totalmente previsível, mas resultados similares para reações de Heck intramoleculares com geração de sistemas decalínicos mostram fusão cis entre os anéis⁶³.

A fusão cis entre os anéis A e B do composto **22** foi determinada através de experimentos de CYCLENONE. Irradiando-se a metila (0,87 ppm) observou-se um incremento do sinal referente ao hidrogênio situado na fusão entre os anéis A e B. A atribuição de cada hidrogênio foi efetuada através de experimentos de correlações C-H (HSQC) e H-H (gCOSY).

SÍNTESE DOS PADRÕES SINTÉTICOS 5 E 6

Como já foi discutido anteriormente, os compostos 5 e 6 (Esquema 3) são padrões sintéticos para amostras geológicas (óleos e sedimentos) e podem ser obtidos a partir do composto 22 e de um análogo de 21 (Esquema 7) respectivamente.

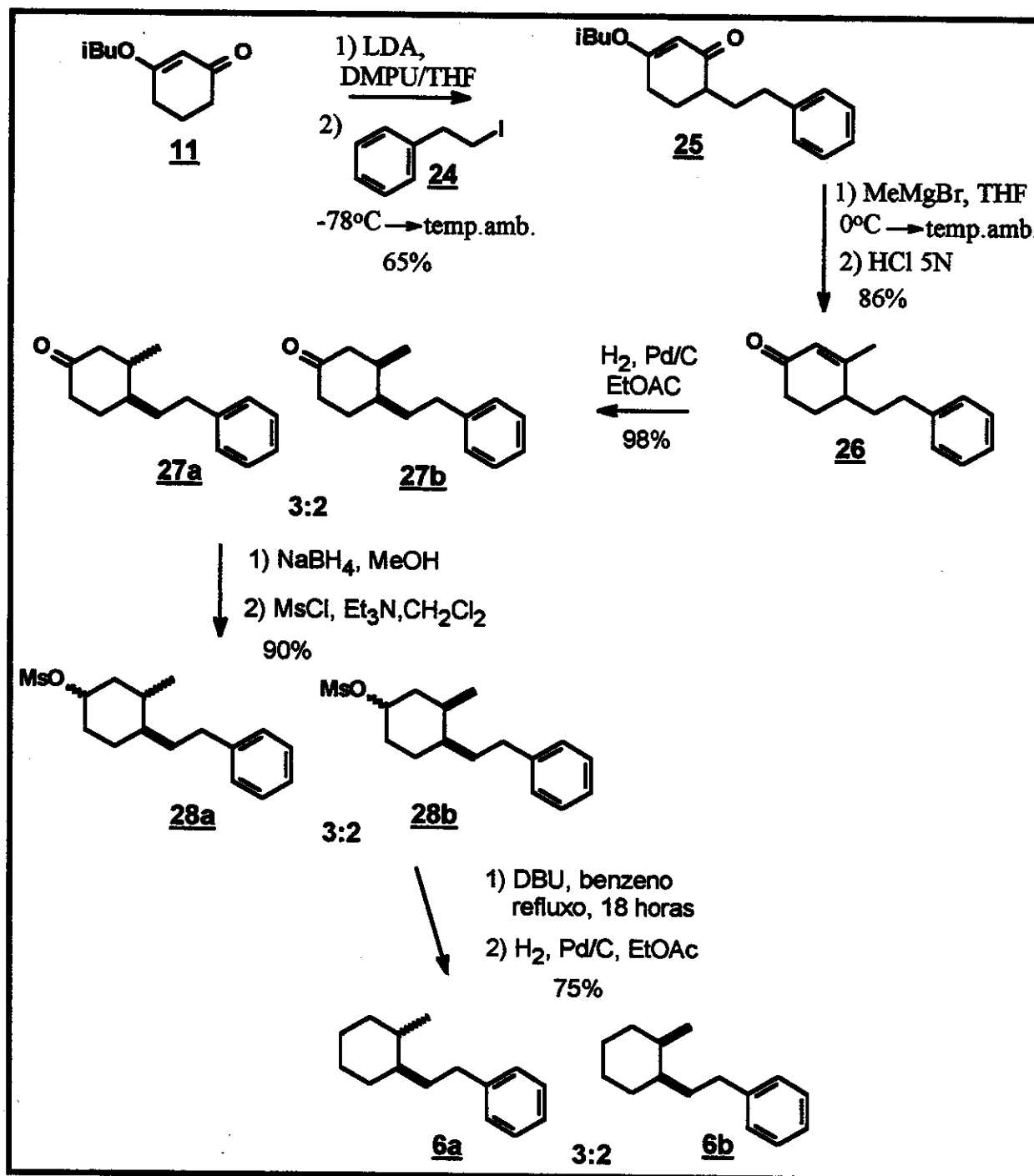
O composto 5 foi obtido em 3 etapas a partir do tricíclo 22 (Esquema 7). Inicialmente a reação de 22 com 1,3-propanoditiol em presença de BF_3OEt_2 forneceu a ditiana 23 em 90% de rendimento. A seguir a reação para dessulfurização de 23 utilizando-se níquel de Raney em refluxo de etanol forneceu 3 produtos: o composto 5 e mais dois compostos análogos a 5, que continham uma dupla ligação adicional. A mistura foi analisada por GC/MS e em seguida submetida a uma hidrogenação utilizando paládio sobre carvão como catalisador. Após a hidrogenação apenas o composto 5 foi isolado com 80% de rendimento.



Esquema 7 – Síntese do composto 5.

O caminho sintético utilizado para se obter o composto 6 é descrito no Esquema 8. O composto 21 (Esquema 6) poderia ser utilizado como material de partida porém neste caso seria necessário a remoção do átomo de bromo ligado ao anel aromático para chegar ao composto alvo 6. Sendo assim para evitar uma etapa a mais na rota sintética, a desbromação, decidiu-se utilizar como material de partida um composto alquilante da enona 11 que não

contivesse o bromo (composto **24**), mas seguindo-se o mesmo caminho de síntese já desenvolvido (Esquema 8).



Esquema 8 – Síntese do composto **6**.

Seguindo o mesmo procedimento já descrito anteriormente, a reação do enolato de lítio da enona **11** com o composto **24** forneceu o intermediário **25** com 65% de rendimento. A seguir a adição nucleofílica de brometo de metilmagnésio à carbonila em **25**, seguida por desidratação forneceu a cetona α,β insaturada **26** em 86% de rendimento (Esquema 8).

Uma hidrogenação catalítica da cetona **26** forneceu uma mistura de compostos *trans* (**27a**) e *cis* (**27b**) em uma proporção de 3:2 respectivamente. A seguir efetuou-se sequencialmente a redução da cetona com boroidreto de sódio, mesilação do álcool, eliminação do grupo O-mesil e hidrogenação catalítica. O composto **6** foi finalmente obtido em uma proporção de 3:2 dos isômeros *trans* (**6a**) e *cis* (**6b**) respectivamente.

A razão entre os produtos **27a/27b** e **6a/6b** foi determinada através da análise do espectro de RMN de ^1H . A estereoquímica *trans* e *cis* foi determinada através da análise do espectro de RMN de ^{13}C da mistura dos compostos **27a** e **27b** que mostrou a presença de 2 metilas em 13,9 e 20,3 ppm, em uma proporção de 2:3 respectivamente.

Considerando-se que o grupo 2-fenil etila age como uma âncora dando predominância à conformação que localiza este grupo na posição equatorial, tem-se que no isômero *cis* a metila em C-3 será axial (**27b**, Figura 77) e no isômero *trans* será equatorial (**27a**, Figura 77). Observa-se em RMN de ^{13}C que metilas em posição axial em cicloexanos estão mais protegidas que em posição equatorial⁶⁵ devido a interações tipo γ -gauche (Figura 77), sendo assim atribuiu-se o sinal observado em 13,9 ppm à metila do composto **27b** (composto *cis*, metila em axial, composto minoritário), e o sinal observado em 20,3 ppm à metila do composto **27a** (composto *trans*, metila em equatorial, composto majoritário) (Figura 77).

Uma comparação entre os valores observados para as metilas de **27a** e **27b** em RMN de ^{13}C (20,3 e 13,9, *trans* e *cis* respectivamente) com dados da literatura para os compostos 1,2-dimetil-cicloexano *trans* e *cis*⁶⁵ (20,2 e 15,7

respectivamente), indicou que a atribuição efetuada estava correta pois os valores atribuídos estão bastante próximos aos valores do modelo (Figura 77).

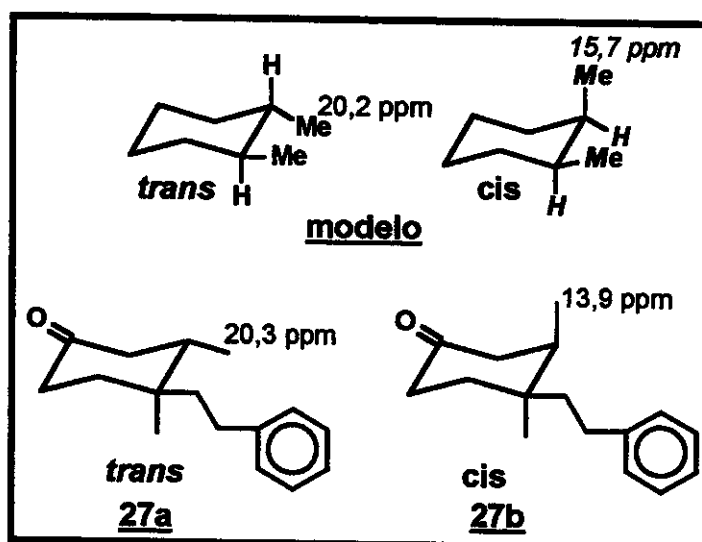


Figura 77 – Deslocamentos de metilas em RMN de ^{13}C para compostos modelos, 1,2-dimetil-cicloexano *trans* e *cis*, e para os compostos **27a** e **27b**.

Identificação do composto **5** em amostras de petróleo

Após a síntese dos compostos **5**, **6a** e **6b** foram efetuadas análises de seus espectros de massas com a finalidade de verificar o caminho de fragmentação dos mesmos e quais os íons característicos de cada composto. Observou-se que os compostos **6a** e **6b** apresentam como pico base o íon de m/z 92 (Espectros E58 e E59 em Espectros) e o composto **5** apresenta como pico base o íon de m/z 185 (espectro E42 em Espectros). Uma vez obtidos os íons característicos de cada composto efetuou-se uma análise dos RICs de m/z 92 e m/z 185 na fração dos hidrocarbonetos aromáticos (fração P2, Fluxograma 1, no Capítulo I) dos óleos de Carnópolis estudados.

Os compostos **6a** e **6b** não foram encontrados em nenhum dos óleos estudados. Entretanto a análise do RIC de m/z 185 mostrou a presença de

vários compostos que possuem o íon de m/z 185 na mesma faixa de eluição do composto triciclo 5 (Figura 78) e a coinjeção do padrão sintético 5 com o óleo indicou a presença deste nas amostras de óleos. A Figura 79 mostra o cromatograma de coinjeção do óleo com o composto 5, apesar deste coeluir com um outro composto a presença deste fica evidente na amostra.

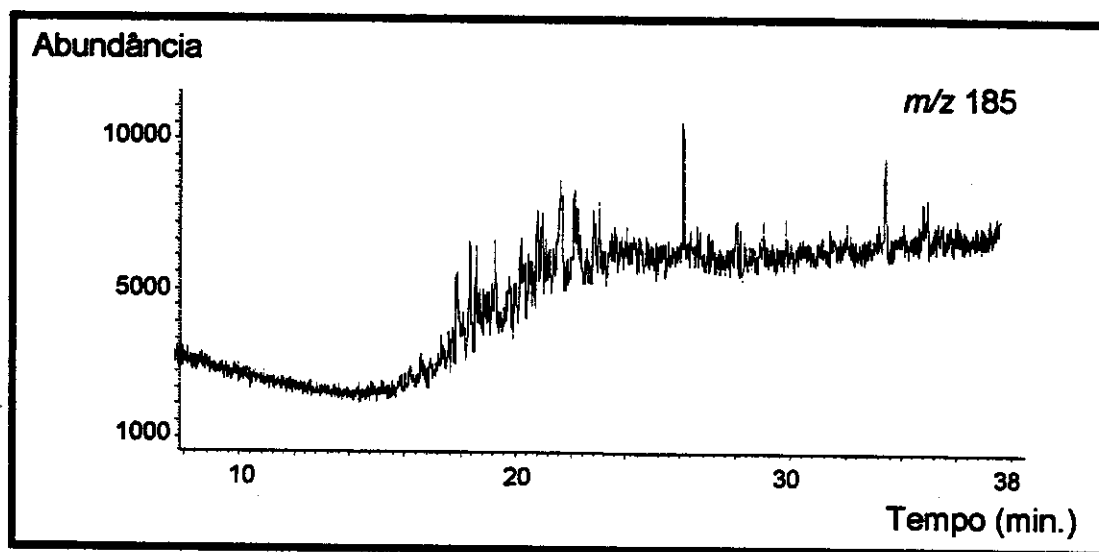


Figura 78 – Perfil do RIC de m/z 185 da fração dos hidrocarbonetos aromáticos das amostras de óleo de Carmópolis

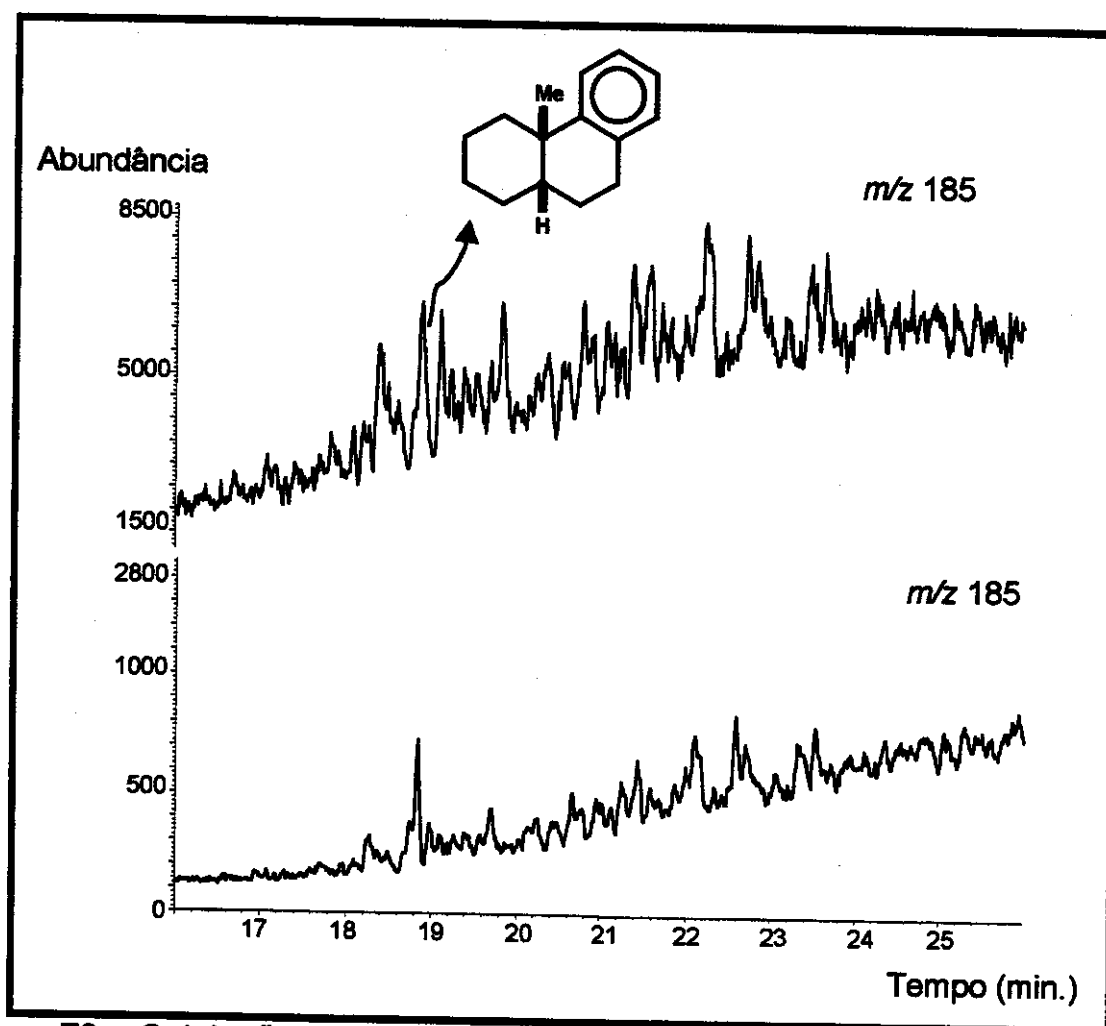


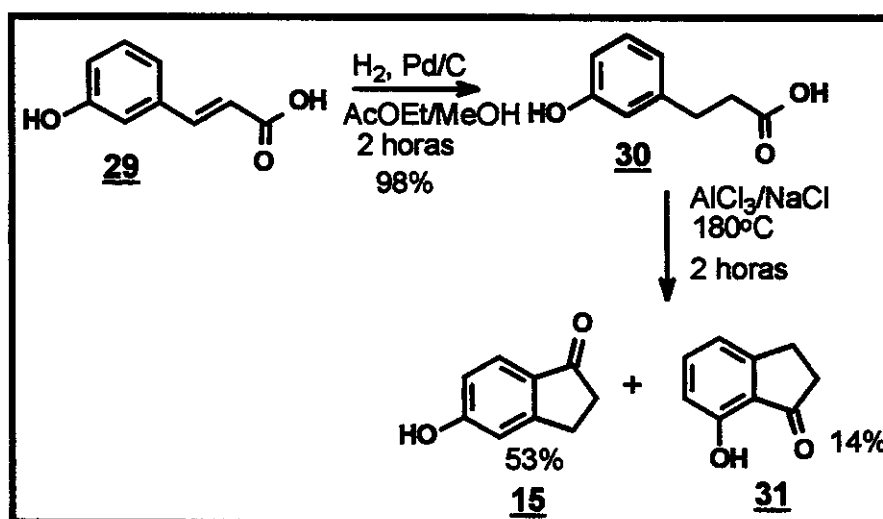
Figura 79 – Coinjeção do 4a-Metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantreno (**5**) com a fração dos hidrocarbonetos dos óleos estudados.

A presença do composto **5** em amostras geológicas não havia sido ainda reportada na literatura. Compostos que possuem em sua estrutura unidades decalinas com fusão *cis* não são comuns em amostras geológicas pois a configuração *cis* é normalmente convertida para a *trans*, que é termodinamicamente mais estável. O composto **5** poderia em princípio ser proveniente da biodegradação de compostos esteranos.

SÍNTESE DO INTERMEDIÁRIO 13

Uma vez comprovada a eficiência da rota sintética proposta, o trabalho foi encaminhado no sentido de sintetizar o intermediário 13.

Inicialmente obteve-se a indanona 15, que foi sintetizada em 2 etapas a partir do ácido 3-hidroxicinâmico 29. (Esquema 9).



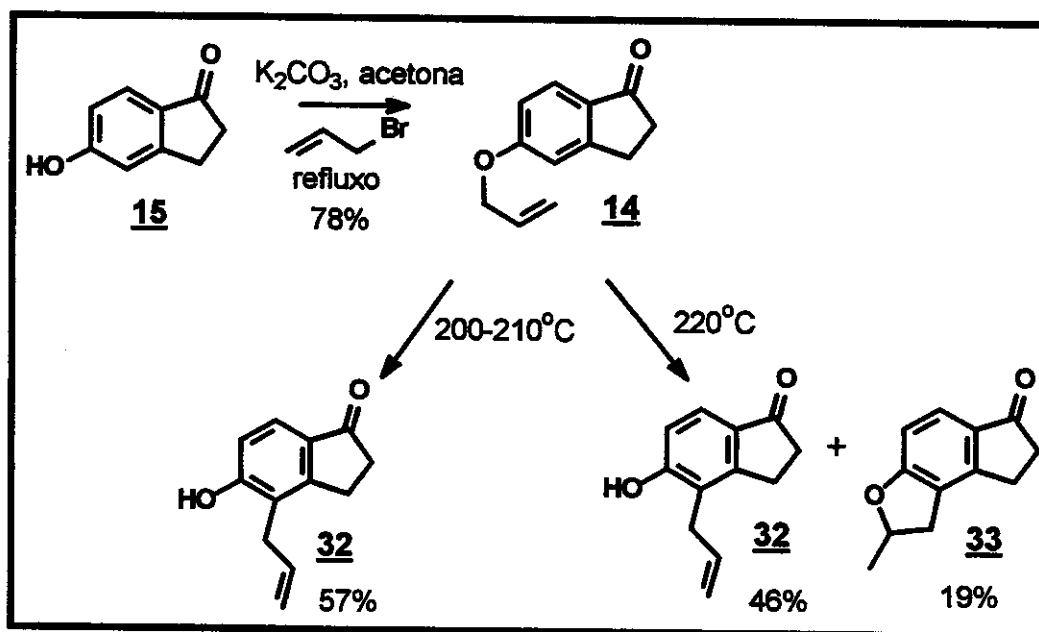
Esquema 9 – Síntese da indanona 15

A hidrogenação da dupla ligação conjugada ao anel aromático do ácido 29, utilizando paládio sobre carvão como catalisador, forneceu o ácido 30 em 98% de rendimento (Esquema 9). A seguir através de uma ciclização de Friedel Crafts⁶⁶ do ácido 30 utilizando como “solvente” e catalisador da reação uma mistura de cloreto de alumínio e cloreto de sódio fundidos (180°C), obteve-se a indanona 15 como produto majoritário (53%) e a indanona 31 como produto minoritário (14%).

Condições relativamente drásticas foram necessárias, 180°C , para que ocorresse a fusão da mistura $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$, mas apesar da alta temperatura utilizada a reação forneceu o isômero desejado, a indanona 15, com uma

regiosseletividade de 8:2. Tentativas de ciclização utilizando ácido polifosfórico falharam.

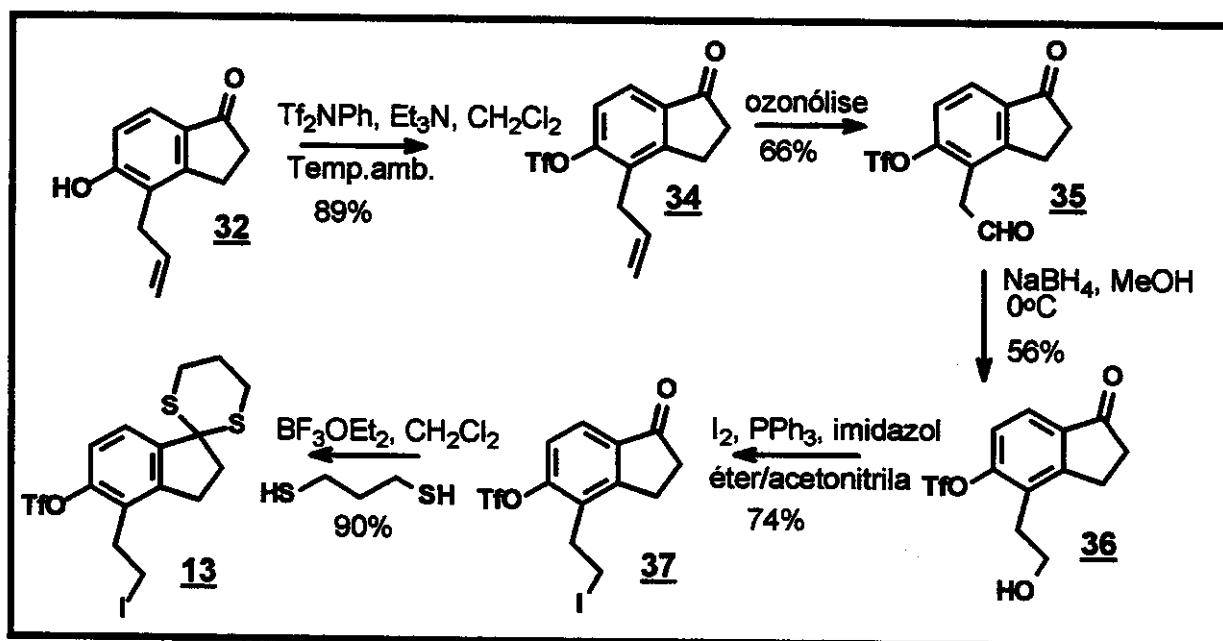
A seguir preparou-se o alil aril éter **14** com 78% de rendimento, através de aquecimento sob refluxo em acetona da indanona **15** com brometo de alila e carbonato de potássio (Esquema 10).



Esquema 10 – Síntese do alil aril éter **32**

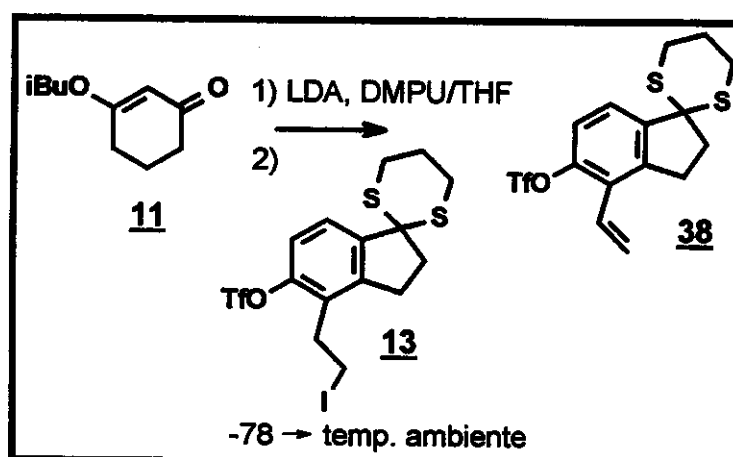
O alil aril éter **14** sofre rearranjo de Claisen⁶⁷ quando aquecido a 200-210°C em ampola fechada, originado como único produto o composto **32**. Apesar do rendimento relativamente baixo obtido para a reação, 57%, o material de partida pode ser recuperado em 10%. A reação deve ser interrompida antes que todo material de partida seja consumido pois, caso contrário, um segundo produto, composto **33** (Esquema 10) pode ser obtido. Para evitar a formação de **33** a temperatura empregada não pode ser superior a 220°C. Um estudo sobre a regiosseletividade observada para esta reação e para outros sistemas com esqueletos indanos será discutido em detalhes no próximo capítulo deste trabalho.

As etapas seguintes da síntese: obtenção do triflato **34**, ozonólise, redução seletiva do aldeído em **35**, substituição da hidroxila por iodo e proteção da carbonila com 1,3-propanoditíol transcorreram sem complicações e com rendimentos relativamente bons (Esquema 11).



Esquema 11 – Síntese do intermediário **13**

Após a obtenção do intermediário **13** foi efetuada a reação do enolato de lítio da enona **11** com o iodeto **13** (Esquema 12). Infelizmente apenas produto de eliminação de HI em **13** foi obtido. Diversas tentativas foram efetuadas alterando solvente, co-solvente (utilizou-se misturas de éter/DMPU, éter/HMPA, THF/HMPA e THF/DMPU), e quantidade de enolato, mas em nenhum dos casos foi obtido sucesso.

Esquema 12 - Reação entre o enolato de lítio de **11** e o iodeto **13**

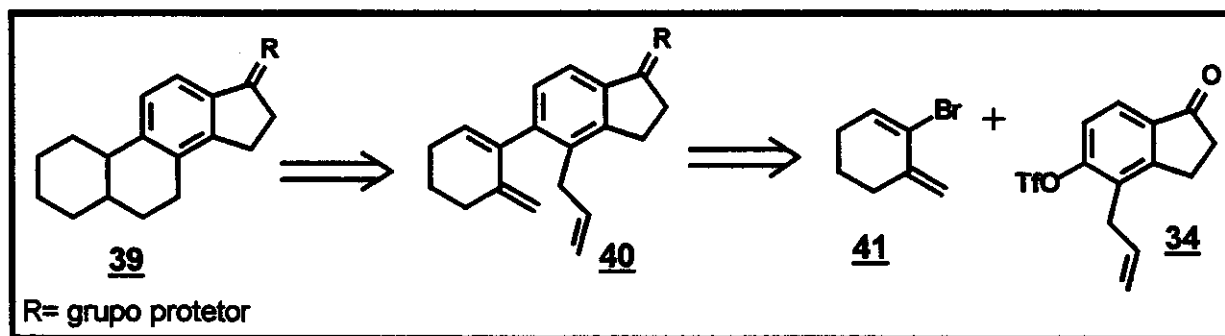
ROTA SINTÉTICA II

Uma vez que a reação entre o enolato de **11** e o iodeto **13** falhou, os trabalhos de síntese foram encaminhados no sentido de efetuar o acoplamento entre o anel A e os anéis C e D por um outro caminho sintético.

Uma reavaliação de caminho sintético anterior mostrou que a dupla terminal no composto **34**, que é obtido em apenas 5 etapas com bons rendimentos, poderia ser utilizada em reações de metáteses de olefinas⁶⁸. Sendo assim visualizou-se uma segunda retrossíntese para construção de esqueletos esterânicos (Esquema 13).

Como o objetivo inicial era testar a viabilidade da rota sintética, o composto alvo foi o esqueleto esterânico monoaromático **39** (Esquema 13). Um precursor bastante viável para **39** seria o intermediário **40**, que poderia ser ciclizado através de uma metátese de olefinas intramolecular. Reações intramoleculares de metátese de olefinas tem recentemente sido bastante empregadas e são diversos os exemplos encontrados na literatura⁶⁸.

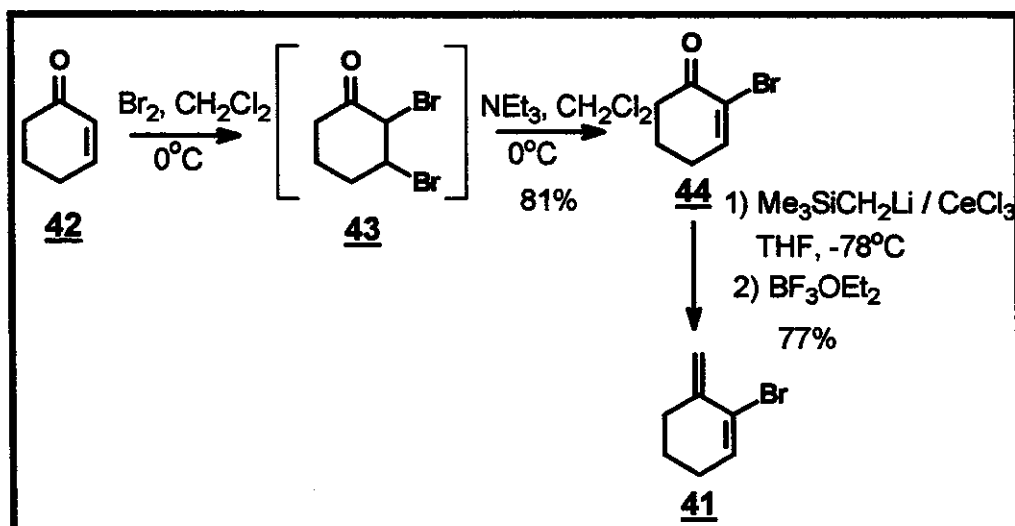
Finalmente um acoplamento entre os intermediários **34** e **41** forneceria **40**.



Esquema 13 - Retrossíntese utilizando metátese de olefinas.

Síntese do intermediário **41** e reações de acoplamento entre derivados de **41** e análogos de **34**

O material de partida para síntese do intermediário **41** foi a 2-cicloexenona (Esquema14).



Esquema 14 – Síntese do intermediário **41**.

A bromação da 2-cicloexenona **42** seguida por desidrobromação do intermediário 2,3-dibromocicloexanona, **43**, com trietilamina⁶⁹ forneceu a bromo cetona **44** com 81% de rendimento. A seguir uma olefinação de Peterson⁷⁰ do composto **44** forneceu o composto **41** com 77% de rendimento (Esquema 14).

O próximo desafio foi o acoplamento entre os compostos **41** e **34**. A tabela 21 mostra um resumo de todas as reações efetuadas.

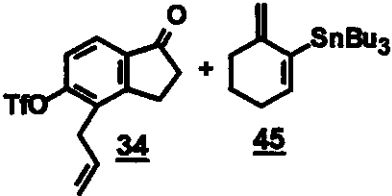
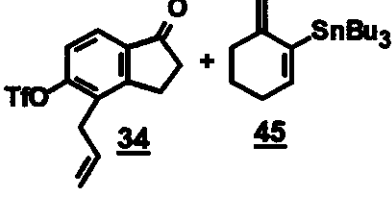
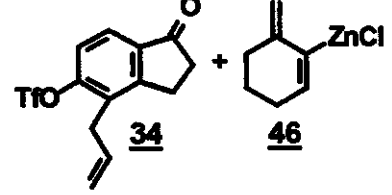
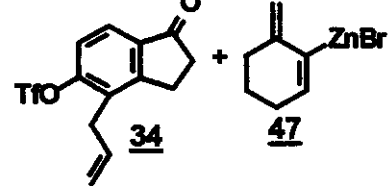
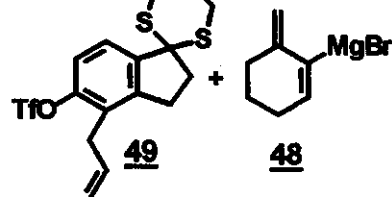
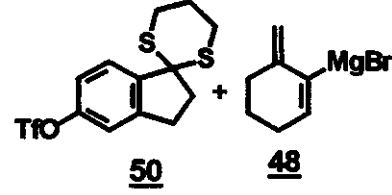
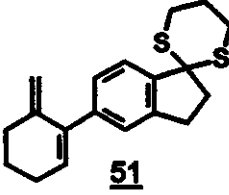
Inicialmente visualizou-se um acoplamento do tipo Stille⁷¹ entre **34** e **41** para se obter o composto **40**.

Reações de Stille são acoplamentos que ocorrem entre vinil ou aril estananas e haletos ou triflatos de vinila ou arila catalisados por compostos de paládio como tetrakis(trifenilfosfano) paládio (0) $[Pd(PPh_3)_4]$ ou dicloreto de bis(trifenilfosfano)paládio $[Pd(PPh_3)_2]Cl_2$.

Para efetuar o acoplamento de Stille o brometo de vinila **41** foi convertido na estanana **45** (Esquema 15) através de uma reação de transmetalração com lítio. Inicialmente preparou-se o reagente de lítio pela reação do brometo **41** com t-butil lítio, a seguir efetuou-se a transmetalração do lítio por estanho utilizando-se cloreto de tri-butil-estanho (Esquema 15). O baixo rendimento da reação deve-se principalmente a polimerização do dieno. Tentativas de efetuar a transmetalração com magnésio, reação de um reagente de Grignard com cloreto de tri-butil-estanho, falharam.

Em seguida efetuou-se a reação utilizando-se condições clássicas para acoplamento de Stille, linhas 1 e 2 na tabela 21, porém nenhum produto foi obtido. 80% dos reagentes foram recuperados (compostos **34** e **45**).

Tabela 21 - Reações de acoplamento entre derivados de **34** e de **41**.

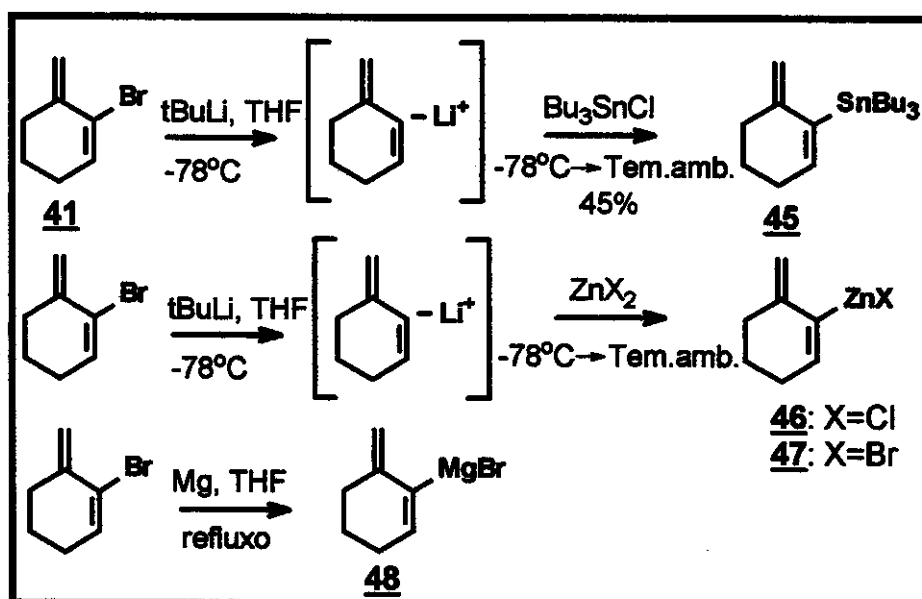
Linha	Reagentes	Condições	Produto
1		Pd(PPh ₃) ₄ , LiCl, DMF Refluxo	-
2		PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , LiCl, DMF, Refluxo	-
3		Pd(PPh ₃) ₄ , THF -78°C → temp.amb.	-
4		Pd(PPh ₃) ₄ , THF -78°C → temp.amb.	-
5		NiCl ₂ (PPh ₃) ₂ , THF 0°C → temp.amb.	-
6		NiCl ₂ (PPh ₃) ₂ , THF 0°C → temp.amb.	

Uma vez que a estana **45** não se mostrou reativa no acoplamento, deduziu-se que o problema fosse a baixa reatividade da mesma na etapa de transmetalização com paládio. Verificou-se na literatura que compostos de zinco sofrem reações de transmetalização com paládio fornecendo bons resultados⁷². Sendo assim foram sintetizados os compostos **46**⁷³ e **47**⁷⁴ (Esquema 15). Neste caso os compostos foram sintetizados e utilizados imediatamente na reação de acoplamento. Novamente a reação falhou e o produto desejado não foi obtido (linhas 3 e 4 na tabela 21).

A linha 5 na Tabela 21 mostra a última tentativa de se obter o composto **40**. Compostos de Grignard costumam reagir com haletos e triflatos orgânicos em presença de sais de níquel fornecendo produtos de acoplamento⁷⁵. Sendo assim sintetizou-se o derivado organomagnésiano **48** utilizado-se condições clássicas para obtenção de reagentes de Grignard (Esquema 15). Contudo o acoplamento entre **48** e **49** novamente falhou (linha 5, Tabela 20).

Após todos os insucessos obtidos (Tabela 21), ocorreu uma suspeita que o problema principal talvez fosse o triflato **34**, e que a cadeia alílica poderia estar de alguma forma interferindo na reação. Com base nesta hipótese decidiu-se testar uma das reações que falharam, utilizando um composto similar ao **34**, porém sem a cadeia alílica. Sendo assim sintetizou-se o composto **50** e efetuou-se o acoplamento entre **50** e **48** (linha 6, Tabela 21) empregando-se as mesmas condições reacionais anteriores (linha 5, Tabela 21). Neste caso o produto desejado foi obtido com 40% de rendimento.

Com base nestes resultados e devido a falta de tempo para continuar o trabalho, a síntese foi interrompida.

Esquema 15 - Síntese dos intermediários **45**, **46**, **47** e **48**.

CONCLUSÕES

O trabalho de síntese desenvolvido permitiu a construção de 2 padrões sintéticos, compostos 5 e 6, para amostras geológicas.

A metodologia empregada para obtenção do composto 22 demonstrou que moléculas policíclicas possuindo subunidades decalínicas com fusão *cis* entre os anéis podem ser preparadas de maneira eficiente com alto estereocontrole utilizando reações intramoleculares de Heck tipo Michael. Particularmente notável foi o alto rendimento obtido para a reação apesar do impedimento estéreo observado. O sucesso obtido na ciclização fornece evidências adicionais da grande utilidade de reações de Heck tipo Michael em síntese orgânica. Além disso a reação proporcionou a construção de um centro quaternário de forma esterocontrolada, o que sempre constitui um desafio em moléculas complexas.

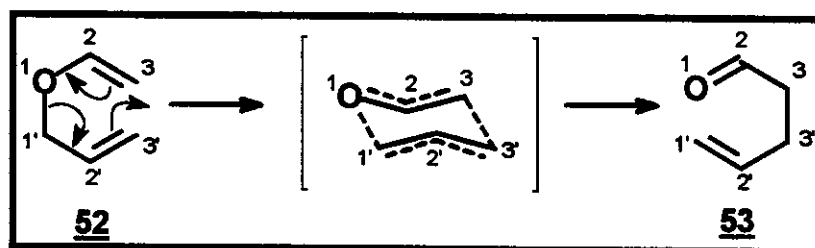
A alta regiosseletividade observada no rearranjo de Claisen na alil-indanona 14 proporcionou um estudo sobre a regiosseletividade em sistemas com esqueleto indano que será discutido em detalhes no próximo capítulo.

CAPÍTULO III

RERANJO AROMÁTICO DE CLAISEN EM ALIL INDANIL E ALIL
TETRAIDRONAFTALENIL ÉTERES

INTRODUÇÃO

O rearranjo de Claisen e suas muitas variantes constituem um grupo de reações extremamente valiosas em síntese orgânica⁷⁶. Este rearranjo tornou-se uma das reações mais estudadas e empregadas em química orgânica desde que Claisen em 1912 reportou que o alil vinil éter **52** quando aquecido sofria um rearranjo sigmatrópico-[3,3], fornecendo como produto o 4-pentalal **53**⁷⁷ (Esquema 16).



Esquema 16 - Rearranjo de Claisen clássico.

O grande interesse por esta reação, que tem atraído a atenção de químicos sintéticos durante décadas, repousa no fato que, além da mesma proporcionar a formação de uma nova ligação carbono-carbono, a geometria altamente organizada do estado de transição faz com seja possível a obtenção de centros estereogênicos de maneira extremamente eficiente e controlada se os grupamentos vinil e alil possuírem substituintes apropriados.

Considerações sobre o mecanismo do Rearranjo de Claisen

Rearranjos sigmatrópicos como o Rearranjo de Claisen são processos pericíclicos nos quais por definição, a quebra e a formação de uma nova

ligação ocorrem através de um estado de transição cíclico governado pela interação de orbitais de fronteira (Figura 80).

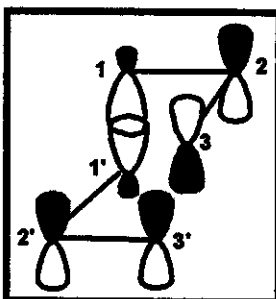


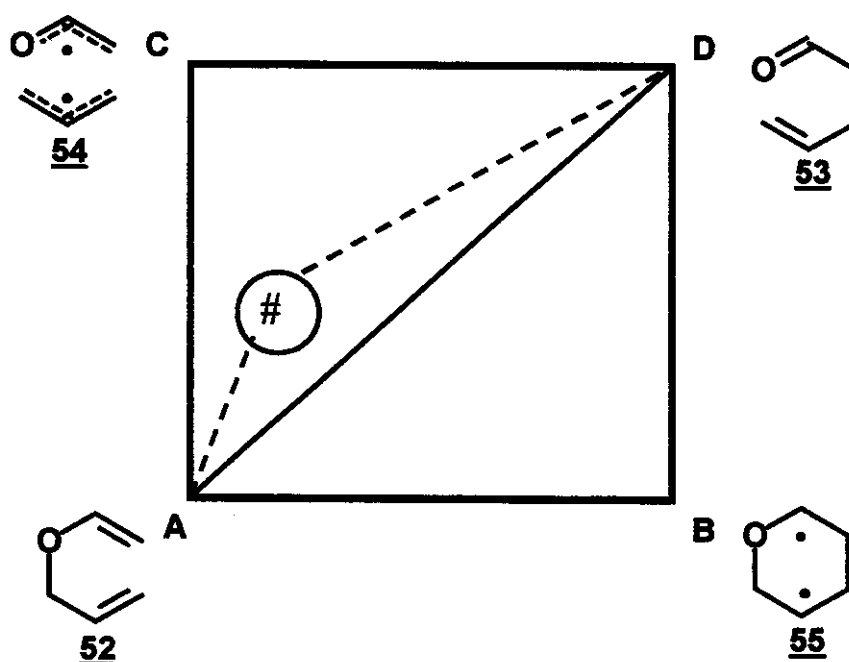
Figura 80 – Orbitais de fronteira envolvido no rearranjo de Claisen

O rearranjo de Claisen, um exemplo clássico de rearranjo sigmatrópico-[3,3], segue cinética de primeira ordem e nenhum produto de reação cruzada é observado na reação. A reação possui um estado de transição tipo cadeira^{78,79} (Figura 80) e a estereoquímica do rearranjo é consistente com a regra de simetria de orbitais.

O rearranjo [3,3] do alil vinil éter é uma reação altamente exotérmica (17 Kcal/mol)⁸¹ e sendo assim possui um estado de transição cedo ("early") pois conforme postulado de Hammond¹⁰² numa reação exotérmica o estado de transição se assemelha mais aos reagentes que aos produtos.

O interesse teórico desta reação tem sido centralizado na natureza do estado de transição e se a reação é concertada ou ocorre em duas etapas com a participação de um intermediário 1,4-diradicalar.

De maneira geral o caminho da reação pode ser visualizado através do diagrama de More-O'Ferral'Jencks¹⁰³ (Esquema 17).



Esquema 17 – Diagrama de More O'Ferral-Jencks¹⁰³. #: corresponde ao estado de transição para o composto 52

De acordo com o diagrama, o caminho diagonal AD (linha cheia) corresponde a um mecanismo concertado e sincronizado*. Este caminho não tem sido considerado correto pois existe atualmente uma concordância na literatura de que o mecanismo da reação é concertado, mas não é sincronizado, ou seja, as ligações são quebradas e formadas consecutivamente, mas não simultaneamente⁸⁰.

Os caminhos ABC e ACD correspondem a duas vias extremas para a reação, em ACD a reação é formada via intermediário radicalar 54 onde a ligação C-O é totalmente quebrada antes da formação da ligação C-C. Através do caminho ABC a reação se processa via um intermediário 1,4-diradicalar 55. O intermediário 1,4-diradicalar⁸⁰ proposto para a reação não é um biradical

Reação concertada é aquela que ocorre em um único passo cinético⁸⁰.

Reação sincronizada é uma reação concertada na qual todas as alterações nas ligações ocorrem durante o estado de transição⁸⁰.

Reação em dois estágios (two-stage reaction) é uma reação concertada, mas não é sincronizada, algumas mudanças nas ligações ocorrem principalmente antes ou depois do estado de transição⁸⁰.

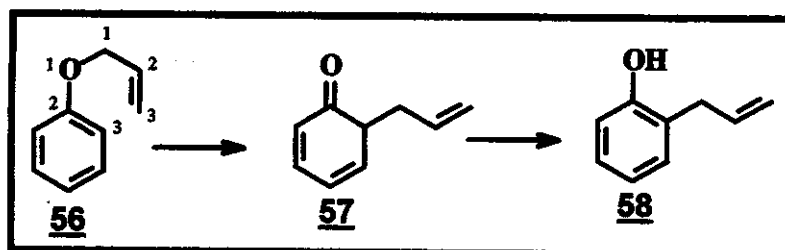
real, o acoplamento entre os centros onde situam-se os radicais, usualmente devido a interações entre as ligações, leva a uma estrutura tipo concha que não pode ser representada através de uma fórmula convencional. Esta representação dos compostos como diradicais pode portanto causar alguma confusão.

Alguns estudos experimentais do efeito cinético isotópico assim como cálculos teóricos AM1, efetuados para rearranjos em alil vinil e aril vinil éteres, apontam para um mecanismo no qual a quebra da ligação C-O precede a formação da ligação C-C^{80,81,82,83} e o estado de transição corresponde a um híbrido de **54** e **55** (Esquema 17).

A literatura mostra que o mecanismo para o rearranjo de Claisen está ainda longe de ser totalmente elucidado. Existem propostas de intermediários dirradicaisares e aromáticos⁸⁰ e de estados de transição tipo aromáticos, dirradicaisares e dipolares^{84,85}.

Rearranjo Aromático de Claisen

O rearranjo de Claisen não está restrito a compostos alifáticos. Compostos aril vinil éteres (**56** Esquema 18), também sofrem rearranjo, fornecendo inicialmente uma *orto* dienona, **57**, que se enoliza rapidamente para o produto mais estável o alilfenol **58** (rearranjo aromático de Claisen).

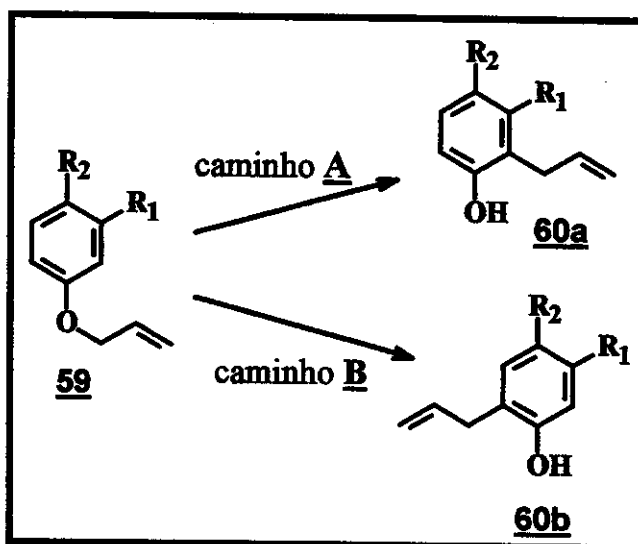


Esquema 18 - Rearranjo aromático de Claisen

O rearranjo aromático de Claisen apresenta-se mais lento que o equivalente alifático e temperaturas maiores são requeridas para que a reação ocorra. Estas limitações podem ser superadas pelo uso de catalisadores que tornam as condições reacionais mais brandas e fazem com que a aplicabilidade desta reação seja bastante grande. É importante ressaltar que embora processos pericíclicos sejam relativamente pouco sensíveis à catalisadores e solventes, em rearranjos de Claisen a regra é a exceção, ou seja, a reação é muito sensível a solventes e catalisadores⁸³.

Regiosseletividade

A presença de substituintes em posição *meta* ao grupo aliloxi poderia em princípio, levar a formação de dois produtos, **60a** e **60b** (Esquema 19). Alguns exemplos da literatura mostram que a regiosseletividade da reação, caminho **A** ou **B**, está intrinsicamente ligada aos grupamentos R_1 e R_2 presentes na molécula^{86,87,88,89}.

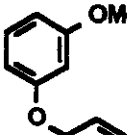
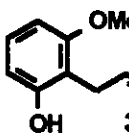
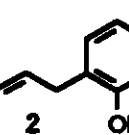
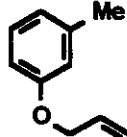
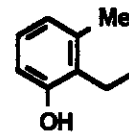
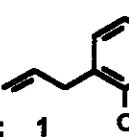
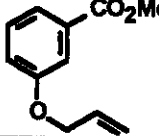
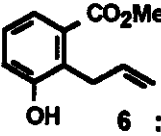
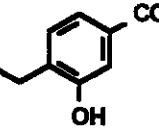
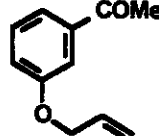
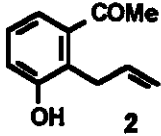
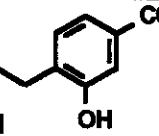
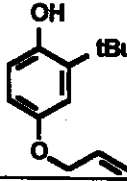
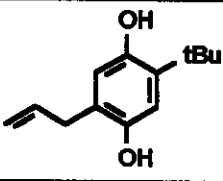
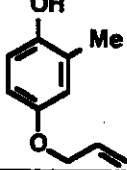
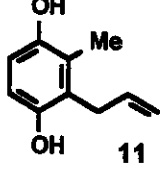
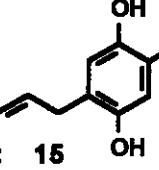


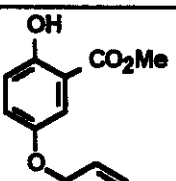
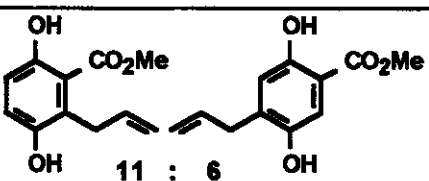
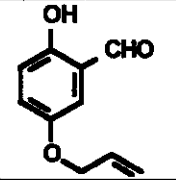
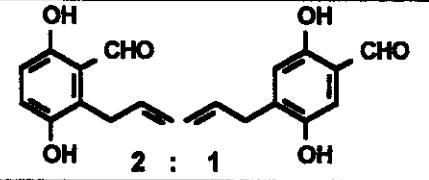
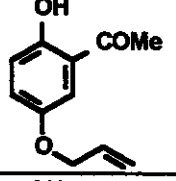
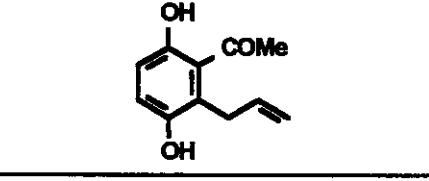
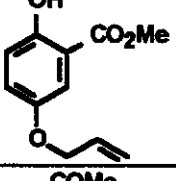
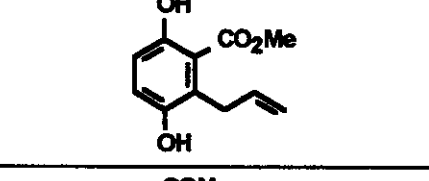
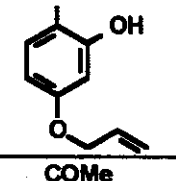
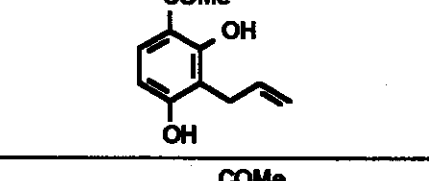
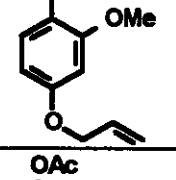
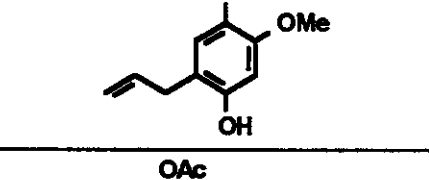
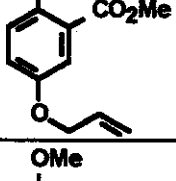
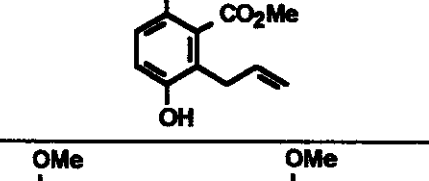
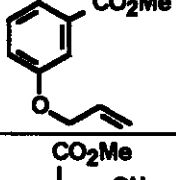
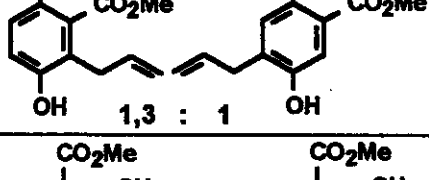
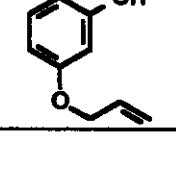
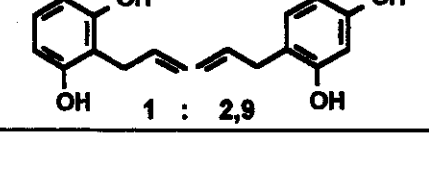
Esquema 19 - Rearranjo aromático de Claisen para éteres alil-fenílicos com substituição em posição *meta*.

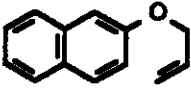
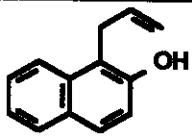
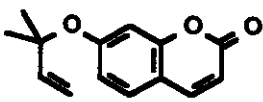
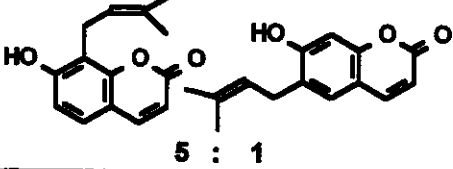
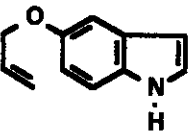
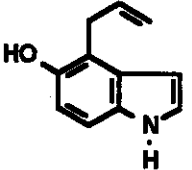
A Tabela 22 mostra alguns exemplos de rearranjos de Claisen em sistemas aromáticos *meta* e *para* substituídos.

De maneira geral observa-se que se os compostos possuem um grupo retirador de elétrons em posição *meta* ao grupo aliloxi, o rearranjo ocorre com alta seletividade para a posição *orto* estericamente mais impedida, caminho A, (entradas 3 e 4, Tabela 22). Esta seletividade é mais acentuada quando a molécula possui além de um grupo retirador em *meta*, um grupo OR em posição *para* ao grupo O-alil (entradas 7-10, 13 e 14, Tabela 22).

Tabela 22 - Rearranjo de Claisen para éteres alil arílicos.

Linha	Condições reacionais	Composto	Produtos	Caminho <u>A</u> / caminho <u>B</u>	Ref.
1	Térmica		 3 : 2 	3:2	88
2	Térmica		 1 : 1 	1:1	88
3	Térmica		 6 : 1 	6:1	88
4	Térmica		 2 : 1 	2:1	88
5	Térmica			0:1	88
6	Térmica		 11 : 15 	11:15	88

7	Térmica			11:6	88
8	Térmica			2:1	88
9	Térmica			1:0	88
10	Térmica			1:0	89
11	Térmica			1:0	89
12	Térmica			0:1	89
13	Catálise Ácida (ATF)			1:0	87
14	Catálise Ácida (ATF)			1,3:1	87
15	Catálise Ácida (ATF)			1:2,9	87

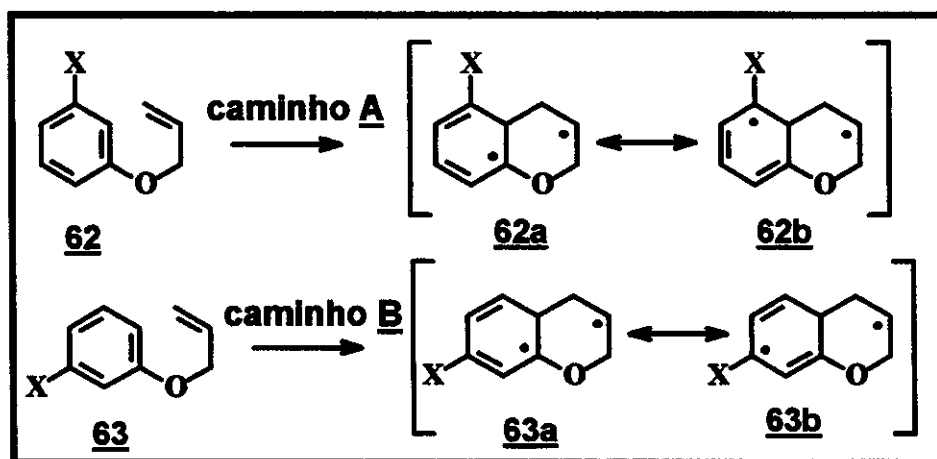
16	Térmica			1:0	89
17	Térmica		 5 : 1	5:1	89
18	Térmica			1:0	89

A presença de grupos doadores de elétrons em posição *meta* ao grupo aliloxi (entradas 1, 2, 5, 6, 11 e 12, Tabela 22) leva, em alguns casos, a uma predominância do rearranjo pelo caminho **B** (entradas 5, 6 e 12). Contudo nem sempre esta predominância é observada (entradas 1, 2, e 11). A presença do grupo *tert*-butil em posição *meta* ao grupo aliloxi conduz a reação exclusivamente pelo caminho **B** (entrada 5, Tabela 22), mas neste caso fica claramente evidenciado que houve impedimento estéreo.

Nos compostos 2-aliloxi-naftalenos, 2-aliloxi-indol e 2-aliloxi-cumarina o rearranjo é extremamente regioseletivo seguindo quase que exclusivamente o caminho **A** (entradas 16, 17 e 18).

Recentemente o grupo de Box e col.⁹⁰ utilizaram o intermediário 1,4-diradicalar (Esquema 17) para explicar a regioseletividade observada no rearranjo aromático de Claisen para vários compostos. De acordo com os pesquisadores quando o rearranjo se processa pelo lado espacialmente mais impedido (caminho **A**, Esquema 20), obtém-se o intermediário 1,4 diradicalar **62a** que possui a estrutura de ressonância **62b**. Enquanto que quando o rearranjo ocorre no lado espacialmente menos impedido (caminho **B**, Esquema 20), obtém-se o intermediário **63a** que possui a estrutura de ressonância **63b**.

Uma análise das 4 possíveis estruturas de ressonância mostra que os intermediário **62** deve possuir uma estabilidade maior que **63**. Enquanto que **62a**, **62b** e **63a** apresentam radicais dienilas conjugados linearmente, em **63b** o radical dienila possui conjugação cruzada. Radicais são mais estáveis quando o substituinte X é um grupo retirador de elétrons.



Esquema 20 – Intermediários dirradicalares para o rearranjo de Claisen de éteres alil-fenílicos com substituintes em posição *meta*.

O mecanismo acima explica a tendência geral do rearranjo aromático de Claisen em éteres alil-fenílicos, com substituição em *meta*, para a posição *orto* espacialmente mais impedida. Contudo não explica os exemplos onde a seletividade observada é oposta (entradas 6, 12 e 15, Tabela 1). Além disso a explicação é especulativa visto que não foram efetuados cálculos teóricos para os compostos estudados.

Como prever a regioseletividade no Rearranjo Aromático de Claisen

Durante o desenvolvimento da rota sintética para obtenção de esteranos monoaromáticos, utilizou-se como uma das etapas chave o rearranjo aromático de Claisen da 5-aliloxi-indan-1-ona (composto **14**, Esquema 10). A alta regioseletividade observada para esta reação aliada ao fato que a literatura não apresenta uma explicação genérica para regioseletividade em rearranjos aromáticos de Claisen e poucos exemplos deste tipos de rearranjo são encontrados para compostos nos quais os substituintes em *meta* e *para* ao grupo aliloxi fazem parte de um ciclo ligado ao anel benzeno, conduziu a um estudo de regioseletividade do rearranjo de Claisen em compostos com esqueleto indano substituídos.

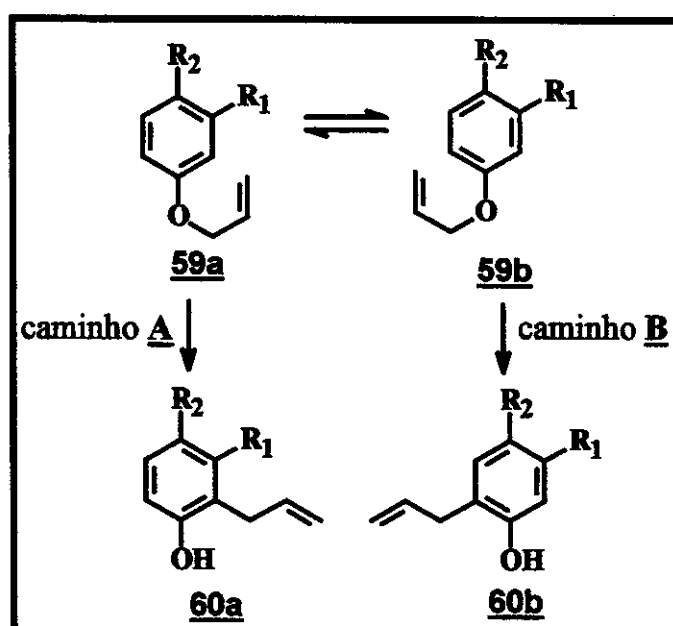
Uma busca na literatura mostrou que não havia nenhuma metodologia para prever para qual posição o grupo alil migraria em sistemas aromáticos *meta* substituídos. Apesar das explicações discutidas anteriormente para regioseletividade no rearranjo, não haviam evidências físicas que indicassem a preferência do rearranjo pelo caminho A ou pelo caminho B (Esquema 19).

A regioseletividade observada no rearranjo deve estar vinculada à algumas características dominantes do mecanismo da reação, como efeitos estereoeletrônicos levando à formação predominante dos produtos que seguem o caminho reacional de menor energia.

Tomando-se como exemplo o composto genérico **59** (Esquema 21), duas conformações são possíveis para o grupo aliloxi no estado fundamental **59a** e **59b**. Estas conformações foram consideradas como sendo predominantes levando-se em conta a preferência pela orientação coplanar do grupo aliloxi com o anel aromático, para maximizar a interação entre os orbital *p* não-ligante do oxigênio e os elétrons π do anel aromático^{93,94,95}.

Como já foi citado anteriormente o rearranjo de Claisen possui um estado de transição cedo ("early") ou seja, um estado de transição que se assemelha mais aos reagentes que aos produtos. Sendo assim, deduz-se que, efeitos estereoeletrônicos que estabilizam o estado fundamental estabilizam também o estado de transição e dessa forma o confômero (Esquema 21) mais estável deverá levar ao estado de transição de menor energia.

Efetuada-se uma correlação entre os produtos e as conformações no estado fundamental imagina-se que, para o rearranjo se processar pelo caminho **A**, deve haver uma maior contribuição do confômero **59a**. Se o rearranjo ocorrer pelo caminho **B**, deve haver uma maior contribuição do confômero **59b**. Portanto, se um método conseguisse determinar qual a conformação preferencial em um determinado composto, poderia prever o regiosseletividade no rearranjo aromático de Claisen

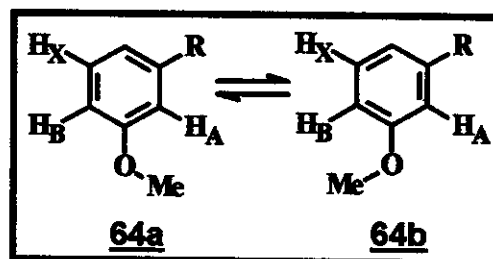


Esquema 21 – Diferentes caminhos para o rearranjo de Claisen em sistemas aromáticos *meta* e *para* substituídos.

Um estudo efetuado por Kruse e col.^{91,92,93} mostrou que é possível determinar a preferência conformacional de metil éteres aromáticos

substituídos, utilizando-se experimentos em Ressonância Magnética Nuclear de diferença de NOE e medidas de T_1 .

Através da irradiação da metoxila, em experimentos de NOE, de compostos metoxibenzenos *meta* substituídos, onde duas conformações são possíveis (Esquema 22), diferentes incrementos para os sinais dos hidrogênios H_A e H_B foram obtidos⁹³. Uma vez que as distâncias entre o grupo metoxi e os hidrogênios *orto* são idênticas para cada confômero, incrementos diferentes de sinais, deveriam indicar uma preferência na conformação do grupo metoxi e indiretamente fornecer qual estrutura de ressonância do anel aromático apresenta maior contribuição. Entretanto como o sistema está num equilíbrio rápido para a escala de tempo da ressonância (10^{-1} a 10^{-6} interconversões s^{-1}) e os hidrogênios H_A e H_B tem acoplamentos dipolares diferentes que se refletem na relaxação longitudinal, T_1 , a razão dos incrementos de NOE não é diretamente proporcional as populações.



Esquema 22 – Confômeros para compostos metoxibenzeno com substituintes (R) na posição *meta*.

Kruse e col.⁹² utilizando a equação 1, calcularam a proporção entre as populações dos confômeros **64a** e **64b** onde a razão dos incrementos de NOE é corrigida pelo tempo de relaxação T_1 (Esquema 22).

$$\text{Equação 1: } \frac{\text{população A}}{\text{população B}} = \frac{\eta(H_A)}{\eta(H_B)} \frac{T_1(H_B)}{T_1(H_A)}$$

η = NOE

T_1 = tempo de relaxação longitudinal

Uma vez que as populações dos confôrmers de compostos metoxibenzenos meta substituídos variam dependendo do substituinte em *meta* e podem ser calculadas através da equação 1^{91,92}, resolvemos verificar se a mesma metodologia se aplicaria a compostos aliloxibenzenos, pois uma vez determinada a conformação preferencial seria possível prever a regiosseletividade no rearranjo aromático de Claisen.

A seguir, antes de iniciar a discussão sobre o trabalho realizado, será feita uma breve discussão sobre o Efeito Nuclear Overhauser (NOE) e porque a relaxação longitudinal (T_1) é importante para determinar a predominância de uma determinada população de confôrmers (equação 1).

NOE x T_1

Voltando ao exemplo do metoxibenzeno com substituição em meta (Esquema 25), se ao irradiar a metoxila observa-se um incremento de sinal do hidrogênio H_A , significa que a metoxila está obviamente mais próxima a este hidrogênio, e no equilíbrio a população de **72a** é maior que de **72b**. Da mesma forma, se ao irradiar-se a metoxila observa-se um incremento maior no sinal de H_B , significa que a população de **72b** está em maior proporção que de **72a**.

Contudo uma simples razão NOE H_A / NOE H_B não é suficiente para determinar a razão entre as populações dos dois confôrmers. Tendo em vista que tanto NOE quanto T_1 (tempo de relaxação longitudinal) baseiam-se em interações dipolo-dipolo, fica evidente a necessidade em se determinar T_1 para calcular as populações de diferentes confôrmers (equação 1). A relação entre a interação / relaxação internuclear e o efeito NOE pode ser mais facilmente entendida utilizando-se de um modelo linear de spins (Figura 81).

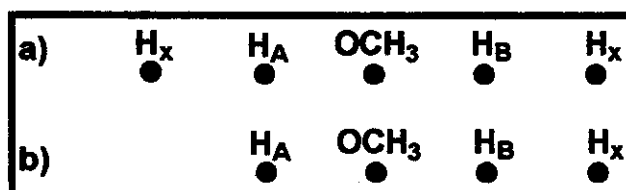


Figura 81 – a) sistema linear simples de 5 spins
b) sistema de 4 spins.

Considerando-se o sistema linear de spins⁹² descrito na Figura 81a, onde cada próton está equidistante de seus prótons vizinhos, e H_A e H_B estão a mesma distância do grupo metoxi. Então H_A e H_B receberão contribuições de relaxações idênticas dos prótons vizinhos e do grupo metoxi, e sendo assim T_1 para ambos será idêntico. Se o próton vizinho a H_A for removido (Figura 81b) H_B terá T_1 menor que H_A , pois H_B terá influência de H_x e da metoxila enquanto que H_A terá influência apenas da metoxila.

A razão $T_1(H_B)/T_1(H_A)$ representa o erro proveniente dos diferentes tempos de relaxação de H_A e H_B . A combinação das razões de NOE e T_1 dos dois prótons H_A e H_B (equação 1), fornece então a relação entre as populações de diferentes confômeros aromáticos que possuem hidrogênios *orto* não simétricos.

A anisotropia de difusão rotacional é um fator que pode influenciar o tempo de relaxação de hidrogênios *orto* não simétricos. Contudo cálculos na literatura⁹² mostraram que a difusão isotrópica rotacional não tem virtualmente nenhum impacto nas medidas de relaxação de núcleos de hidrogênios *orto*.

OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é o estudo da regioseletividade do rearranjo aromático de Claisen em sistemas alilindanil e aliltetraidronaftalenil éteres.

O estudo visa prever e explicar a posição de migração térmica do grupo alil, nos diversos compostos empregados, empregando experimentos em Ressonância Magnética Nuclear de diferenciação de NOE e medidas de tempo de relaxação longitudinal (T_1).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

SÍNTESE DOS PRECURSORES PARA O REARRANJO DE CLAISEN

Com o objetivo de verificar o efeito de substituintes no esqueleto indano durante o rearranjo térmico aromático de Claisen, foram sintetizados os seguintes compostos: 5-aliloxi-indan-1-ona, 6-aliloxi-indan-1-ona, 6-aliloxi-1-metoxi-indano, 6-aliloxi-1-metil-indano e 6-aliloxi-tetralona (Figura 82).

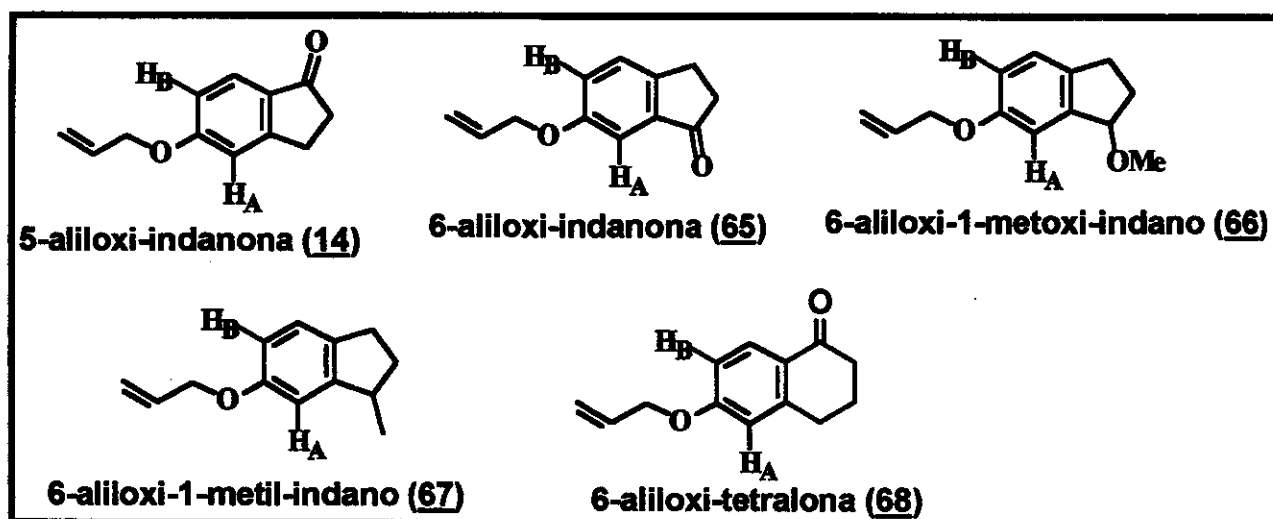


Figura 82 - Compostos sintetizados para estudar a regioseletividade no rearranjo aromático de Claisen

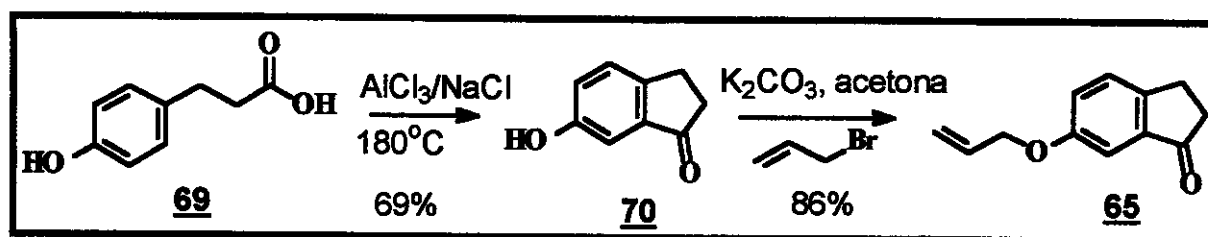
5-allyloxy-indan-1-one (**14**)

A síntese da 5-allyloxy-indanona encontra-se descrita nos Esquemas 9 e 10, no Capítulo II.

6-allyloxy-indanone (**65**)

O material de partida para a síntese da 6-allyloxy-indan-1-one foi o ácido comercial 4-hidroxifenil-3-propiónico, **69**. O Esquema 23 mostra as reações utilizadas.

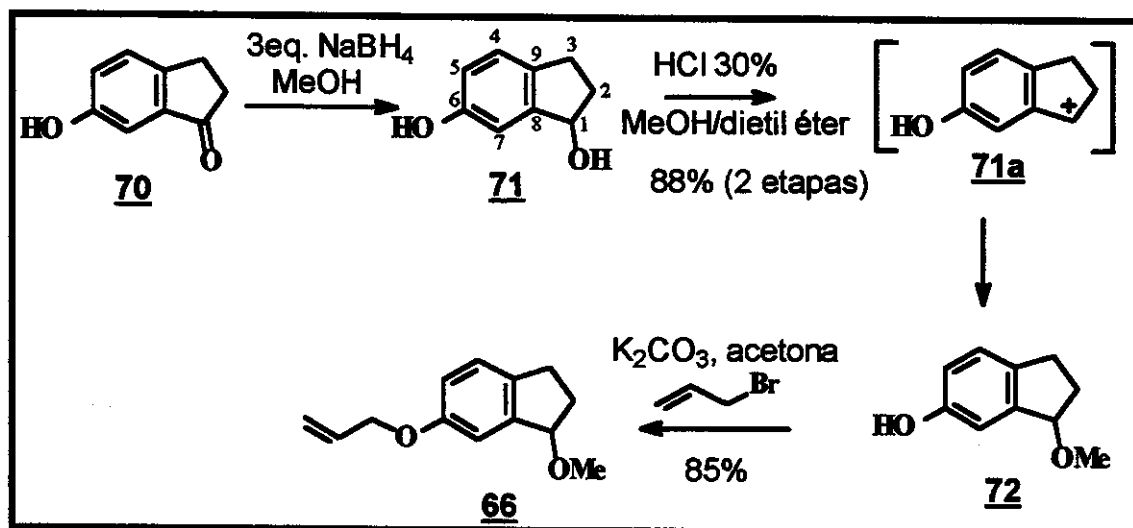
A ciclização de Friedel Crafts do ácido **69** forneceu a indanona **70** em 69% de rendimento. Obviamente apenas um produto foi obtido uma vez que o ácido **69** é uma molécula simétrica. O alil aril éter **65** foi obtido sem complicações com rendimento de 86%.



6-aliloxi-1-metoxi-indano (**66**)

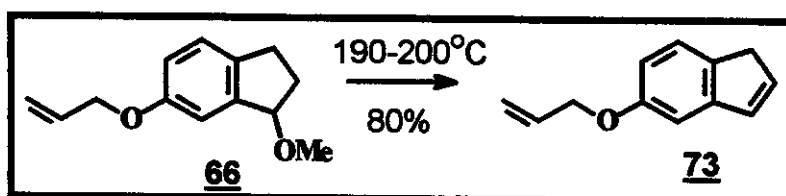
O caminho de síntese utilizado para a obtenção do 6-aliloxi-1-metoxi-indano **66** é indicado no Esquema 24. Uma redução da 6-hidroxi-indan-1(1H)-ona **70** com boroidreto de sódio em metanol, forneceu o 1,6-diidroxi-indano **71** que foi diretamente convertido no composto **72** pelo tratamento com solução aquosa de HCl 30% em presença de metanol e dietil éter com 88% de rendimento.

O 6-hidroxi **72** foi convertido no 6-aliloxi **66** pelo tratamento com brometo de alila e carbonato de potássio em refluxo de acetona.



A reação para obtenção do composto metoxi **72** segue provavelmente um mecanismo de eliminação unimolecular, E_1 , inicialmente ocorre a eliminação da hidroxila em C1 catalisada por ácido clorídrico, formando o cátion benzílico **71a**. A seguir uma adição nucleofílica de metanol ao cátion **71a**, leva a formação do composto **72**. Uma migração do cátion em C1, **71a**, para a outra posição benzílica, C3, poderia ser esperada, mas não ocorreu. Apenas um composto foi isolado da reação e o experimento de gCOSY para o composto **66**, mostrou uma correlação entre os hidrogênios em C3 e o hidrogênio aromático em C4.

O composto **66** foi sintetizado com a finalidade de verificar o efeito de um substituinte, contendo um grupo doador de elétrons no esqueleto indano, no rearranjo aromático de Claisen. Entretanto verificou-se que o aquecimento do composto **66** a 190-200°C, temperatura necessária para que o rearranjo ocorresse, forneceu o indeno **73** (Esquema 25), ou seja antes do rearranjo ocorre a eliminação de MeOH.



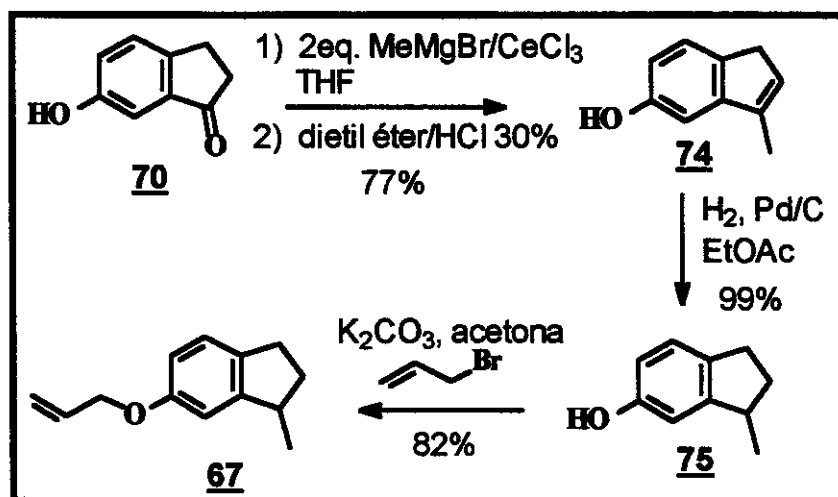
Esquema 25 - síntese do indeno **73**

Devido a impossibilidade de se utilizar o composto **66** no rearranjo aromático de Claisen, decidiu-se pela utilização do indeno **73**, que foi obtido em alto rendimento e se mostrou um exemplo bastante interessante.

Para a obtenção do indeno **73** a reação deve ser regularmente monitorada por CCD (Cromatografia em Camada Delgada), caso contrário apenas produtos do rearranjo de **73** são obtidos. Usualmente para 300mg de **66**, 30 minutos de aquecimento são necessários para converter todo composto **66** em **73**.

6-aliloxi-1-metil-indano (67)

O 6-aliloxi-1-metil-indano **67** foi obtido em três etapas utilizando como material de partida a indanona **70** (Esquema 26).



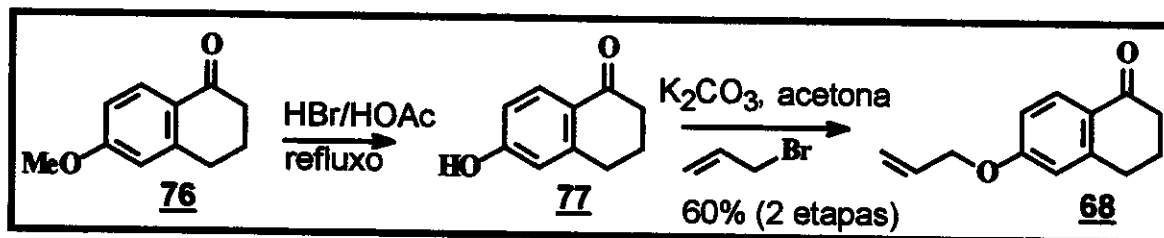
A adição de brometo de metil magnésio a indanona **70**, seguida por eliminação de H₂O, forneceu o indeno **74** com 77% de rendimento. A presença de cloreto de cério é essencial nesta reação devido a facilidade de enolização da carbonila em **70**. A seguir a hidrogenação da dupla ligação do indeno **74** utilizando paládio sobre carvão como catalisador forneceu o indano **75**, que foi convertido com 82% de rendimento no aliloxi **67** pela reação com brometo de alila e carbonato de potássio em refluxo de acetona (Esquema 26).

6-aliloxi-tetralona (68)

A 6-aliloxi-tetralona **68** foi obtida em duas etapas utilizando-se como material de partida a 6-metoxi-tetralona **76** (Esquema 27).

A desproteção da hidroxila em **76**, utilizando-se refluxo com ácido acético/ácido bromídrico, forneceu a 6-hidroxi-tetralona **77**.

A seguir obteve-se o composto **68** com rendimento de 60% (2 etapas) pela reação de **77** com carbonato de potássio e brometo de alila em refluxo de acetona.



Esquema 27 – Síntese do 6-aliloxi-tetralona **68**.

Experimentos de diferenças de NOE, medidas de T_1 e Rearranjo aromático de Claisen para os compostos **14**, **65**, **67**, **68** e **73**

Inicialmente foi efetuada uma atribuição precisa dos deslocamentos químicos de todos os hidrogênios presentes nos compostos **14**, **65**, **67**, **68** e **73** (Figura 82). A atribuição foi efetuada através das constantes de acoplamentos e experimentos de correlação homo e heteronucleares (COSY e HSQC ou HETCOR).

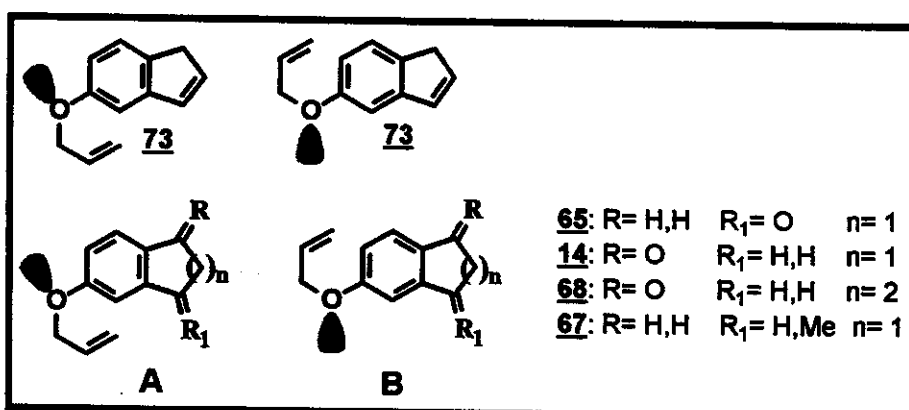
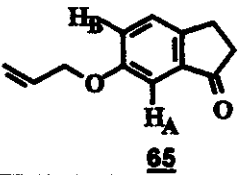
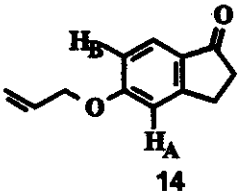
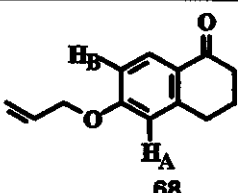
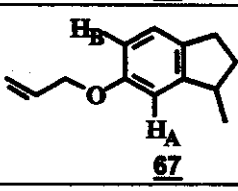
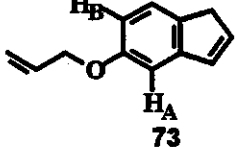


Figura 83 – Estruturas dos conformêros A e B para os compostos **73**, **14**, **65**, **67** e **68**.

Uma vez obtidos os deslocamentos foram realizados experimentos de NOESY 1D, onde irradiou-se os hidrogênios metilênicos do grupo alil para verificar o incremento de sinal nas posições H_A e H_B dos referidos compostos (Tabela 23). Medidas de T_1 foram efetuadas para os hidrogênios H_A e H_B (Tabela 23). A partir dos dados de NOE e T_1 foram calculados as razões entre as populações A e B para os 5 compostos listados na Tabela 23, utilizando a equação 1. População A e B referem-se as estruturas dos confôrmeros A e B demonstradas na Figura 83.

Tabela 23 – Cálculo da conformações preferenciais dos compostos 65, 14, 68, 67 e 73 utilizando a equação 1.

Linha	Composto	%NOE H_A	%NOE H_B	$T_1 H_A$	$T_1 H_B$	População A:B ^a
1	 <u>65</u>	1,07	0,14	3,857	4,283	42:5
2	 <u>14</u>	0,87	0,60	3,909	3,825	3:2
3	 <u>68</u>	0,83	0,68	2,848	2,881	6:5
4	 <u>67</u>	0,48	0,41	3,497	3,484	29:25
5	 <u>73</u>	0,46	0,29	4,382	4,128	3:2

a) PopA:PopB calculado usando a equação 1.

A seguir os compostos **65**, **14**, **68**, **67** e **73** foram submetidos ao rearranjo térmico aromático de Claisen, para que fosse possível efetuar uma correlação entre as populações e a regioseletividade (Tabela 24).

Tabela 24 - Conformações preferenciais e produtos do rearranjo térmico aromático de Claisen dos compostos **65**, **14**, **68**, **67** e **73**

	Reagente	Produtos	Rendim.	Pop. A:B	Caminho A:B*
1			70%	42:5	Somente um regioisômero detectado. Caminho A
2			65%	3:2	Somente um regioisômero detectado. Caminho A
3			85%	6:5	5:1
4			70%	29:25	2:3
5			10%	3:2	1:1

* Caminho A refere-se a migração do grupo alil para a posição de H_A e caminho B refere-se a migração do grupo alil para a posição de H_B.

Através dos valores obtidos para o cálculo das populações **A** e **B** para os compostos abrangidos neste trabalho (Tabela 23), pode-se dizer que de um modo geral há uma predominância pelo confôrmere **A** (Figura 83).

Dentre os cinco compostos estudados, **65** foi o que apresentou a maior razão entre as populações **A:B** (linha 1, Tabela 23), portanto espera-se uma grande regiosseletividade para este composto, logicamente com a migração do grupo alil para a posição de H_A . Os resultados experimentais foram totalmente concordantes com a razão calculada entre as populações **A:B**, somente o regioisômero formado a partir do rearranjo pelo caminho **A** foi observado (linha 1, Tabela 24).

Para os compostos **14** e **68**, observou-se uma diminuição nos valores das razões de populações **A:B** e também uma diminuição na regiosseletividade (linhas 2 e 3, Tabela 24).

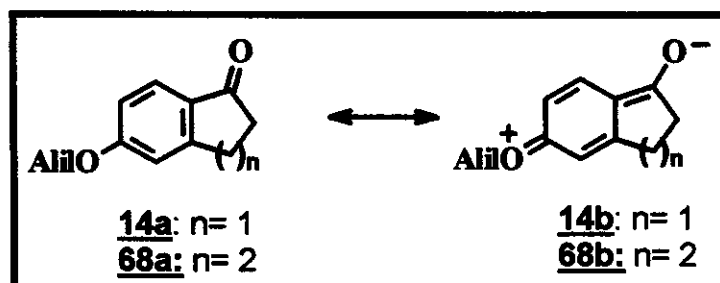
O composto **67** apresentou a menor razão população **A:B**, e neste caso apesar dos cálculos indicarem um leve excesso da população **A**, observou-se uma falta de regiosseletividade, sendo que o maior regioisômero neste caso foi obtido seguindo o caminho **B** (linha 4, Tabela 24). A regiosseletividade oposta observada para o composto **67** talvez seja proveniente de impedimento estérico causado pela metila no esqueleto indano.

Com relação ao composto **73**, não foi possível obter nenhum tipo de conclusão. A princípio seria esperada a mesma regiosseletividade observada para **14**, visto que ambos os compostos apresentaram as mesmas razões populações **A:B**. Contudo durante o rearranjo observou-se a formação de dímeros e polímeros de **73**. Portanto com uma segunda reação concorrendo com o rearranjo aromático de Claisen, qualquer conclusão em relação a regiosseletividade seria duvidosa.

A partir dos dados obtidos, Tabelas 23 e 24, pode-se dizer que, como já era previsto, existe uma forte correlação entre as razões das populações **A** e **B** e a regiosseletividade do rearranjo de Claisen.

Um fato curioso foi a grande diferença entre as razões populações A:B observada entre os compostos **65** e **14** (linhas 1 e 2, Tabela 24). A mudança da carbonila da posição *para* ao grupo aliloxi para a posição *meta*, causou uma diminuição de 42:5 para 3:2 na razão, contudo não causou mudança na regioseletividade da reação, em ambos os casos apenas um produto foi obtido. A diferença entre as razões de populações provavelmente deve-se a variações na densidade eletrônica da molécula, enquanto no composto **14** observa-se o efeito push-pull, em **65** este efeito não ocorre. O mesmo efeito ocorre também em **68** (Esquema 28).

O efeito push pull é bastante evidente nos deslocamentos observados em RMN de ^{13}C do $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-alil}$ que é desprotegido em **14** (164.25 ppm) e **68** (162.54 ppm) em relação a **65** (158.25 ppm), enquanto que o carbono C_{ar} localizado em posição *para* ao grupo $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-alil}$ é protegido em **14** (130.51 ppm) e **68** (126.44 ppm) em relação a **65** (148.11 ppm).



Esquema 28 – Confôrmers e estruturas de ressonância para os compostos **14** e **68**.

Um observação sobre os valores obtidos de T_1 para H_A e H_B vale a pena ser mencionada. Todos os compostos apresentaram valores de T_1 relativamente próximos para H_A e H_B (Tabela 23). O fato de H_B possuir um hidrogênio vizinho ao anel aromático (H_x , Esquema 25) enquanto H_A possui um grupamento R, deveria tornar a relaxação de H_B mais eficiente (T_1 menor) que de H_A . Contudo o fato de T_1 para H_A e H_B serem relativamente próximos,

indica que a presença do grupo alil mais próximo de H_A que de H_B (população A, Figura 83) faz com que ocorra uma compensação entre as relaxações, ou seja, enquanto H_B tem a colaboração de H_X , H_A tem a colaboração do grupamento alil, cujo hidrogênios ajudam na relaxação.

CONCLUSÕES

Através do trabalho desenvolvido foi possível verificar a alta regiosseletividade do rearranjo aromático de Claisen em 5-aliloxi e 6-aliloxi-indan-1-onas, compostos **14** e **73** respectivamente. O uso da equação 1, que utiliza valores de NOE e medidas de T_1 para determinar a população predominante de sistemas aliloxi-benzenos *meta* substituídos se mostrou bastante promissor.

Os resultados permitiram verificar que existe um vínculo entre a conformação preferencial de alil aril éteres e a regiosseletividade do rearranjo aromático de Claisen. Para os exemplos estudados foi possível deduzir que a conformação predominante determinada por experimentos de diferença de NOE e medidas de T_1 , leva a um estado de transição de menor energia com formação preferencial dos produtos.

Os poucos exemplos utilizados não permitiram uma quantificação dos resultados, contudo este trabalho esta tendo continuidade no laboratório e mais exemplos estão sendo sintetizados e analisados para que se possa comprovar a eficiência do método.

CONCLUSÃO FINAL

CONCLUSÕES FINAIS

O estudo dos ácidos carboxílicos presentes nas amostras de óleos do Campo de Carmópolis apresentou como classes predominantes os ácidos *n*-alcanóicos, isoprenóicos, hopanóicos, esteran-3-il alcanóicos e esteran-3-il alcanóicos monoaromáticos.

A comparação entre os biomarcadores ácidos e neutros (hidrocarbonetos) permitiu a visualização dos precursores diagenéticos oxigenados das famílias de biomarcadores. Os compostos que não apresentam diferenças entre a distribuição molecular dos ácidos e neutros provavelmente possuem precursores cujo grupo funcional é um álcool ou éter (hopanos e isoprenos). Esta observação é particularmente coerente no caso do isoprenóide C₂₅ 2,6,10,14,18-pentametil-eicosano, que foi encontrado na forma de hidrocarboneto C₂₅, e do ácido C₂₅ correspondente, e cujo precursor biológico são archaeobactérias cujas membranas contém o grupo funcional éter.

Compostos que apresentam distribuição molecular nos neutros diferindo em um átomo de carbono da dos ácidos devem possuir como precursores compostos cujos grupos funcionais são ácidos carboxílicos (*n*-alcanos, 3-alquil esteranos e 3-alquil esteranos monoaromáticos).

O trabalho mostrou que a análise dos ácidos carboxílicos pode fornecer informações importantes que não são encontradas nos hidrocarbonetos. Os ácidos podem fornecer idéia dos precursores dos hidrocarbonetos, e a determinação dos precursores é de grande importância para a Geoquímica uma vez que conhecendo-se os precursores pode-se determinar parâmetros de origem, paleoambiente deposicional e idade geológica da matéria orgânica.

A busca por uma rota sintética para esteranos monoaromáticos desvendou uma reação de Heck tipo Michael intramolecular que permitiu a construção de um centro quaternário de maneira extremamente diastereosseletiva e o composto tricíclico sintetizado e encontrado nos petróleos estudados serve como indicador de biodegradação de monoaromáticos esteranos.

O trabalho proporcionou o desenvolvimento de uma metodologia espectroscópica para prever a regiosseletividade no rearranjo aromático de Claisen. Através dos resultados verificou-se que existe um vínculo entre a conformação preferencial de alil aril éteres e a regiosseletividade do rearranjo aromático de Claisen. Para os exemplos estudados foi possível deduzir que a conformação predominante determinada por experimentos de diferença de NOE e medidas de T_1 , leva a um estado de transição de menor energia com formação preferencial dos produtos.

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

A seguir são descritos os equipamentos, reagentes e solventes utilizados durante o trabalho experimental.

Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massas (GC/MS)

As análises por GC/MS foram realizadas em um cromatógrafo HP5890II acoplado a um detector de massas HP 5970-MSD.

O cromatógrafo é equipado com um injetor tipo split/splitless e com colunas capilares de sílica fundida do tipo DB5 e HP5 (30m x 0.25mm x 0.25 μ m) e cuja fase estacionária consiste de 5% fenil metil silicone. O gás de arraste é hélio (1mL/min.).

Durante a análise de óleos (petróleo) foram utilizadas duas programação diferentes: uma para as análises de hidrocarbonetos e outra para análise de ésteres:

- hidrocarbonetos: 90°C-0.89 min-3°C/min - 300°C - 15 min.
- ésteres: 100°C-0.89 min - 2,5°C/min - 320°C - 30 min.

Os dados foram adquiridos utilizando os modos SCAN e SIM, os valores de massas variaram entre 50 e 600 u.m.a.

Os índices de retenção foram obtidos através da equação de van den Dool e Kratz⁹⁶:

$$IR = [(TS - TC_{n-1}) / (TC_n - TC_{n-1}) \times 100] + 100 \times C_{n-1}$$

onde:

TS = tempo de retenção da substância analisada

TC_n = Tempo de retenção do n-alcane que elui após a substância analisada.

TC_{n-1} = Tempo de retenção do n-alcano que elui antes da substância analisada.

C_{n-1} = número de átomos de carbono do alcano que elui antes da substância analisada.

Espectrometria no Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos em um espectrômetro BOMEM MB-series, modelo B:100 com transformada de Fourier (FTIR), utilizando filmes sobre cela de KBr e tendo como referência a absorção em 1601 cm^{-1} , de um filme de poliestireno.

Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, ^1H , foram obtidos em espectrômetros Bruker AC 300 P (300 MHz), Varian Gemini 2000 (300 MHz) e Varian INOVA 500 (500 MHz), em soluções de CDCl_3 , C_6D_6 ou CD_3COCD_3 utilizando TMS como referência interna.

Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, ^{13}C e DEPT, foram obtidos em espectrômetros Bruker AC 300 P (75 MHz), Varian Gemini 2000 (75 MHz) e Varian INOVA 500 (125 MHz) em soluções de CDCl_3 , C_6D_6 ou CD_3COCD_3 utilizando TMS como referência interna.

Experimentos de RMN 2D (correlação H,H) foram efetuados em espectrômetros Varian Gemini 2000 (300 MHz, COSY) e Varian INOVA 500 (500 MHz, gradiente gCOSY). Experimentos de RMN 2D (correlação H,C) foram efetuados em um espectrômetro Varian Gemini 2000 (HETCOR) e (correlação H,C) foram efetuados em espectrômetro Varian INOVA 500 (HSQC).

Medidas de incremento de NOE foram realizadas em amostras não desgaseificadas utilizando pulsos seletivos para excitar os hidrogênios

selecionados. A sequência de pulsos NOESY 1D foi executada no espectrômetro Varian INOVA 500.

As medidas de T_1 foram realizadas em um espectrômetro Varian Gemini 2000 (7 tesla) e também foram obtidas em amostras não desgaseificadas utilizando a sequência normal de pulsos $180^\circ \tau 90^\circ$. Tratamento exponencial dos dados forneceu os valores de T_1 para os hidrogênios H_A e H_B dos compostos 14, 65, 68, 67 e 73 (Tabela 23).

Espectrometria de massas

Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos em um equipamento Micromass modelo VG Auto Spec, operando a 70 eV com setor magnético.

Metodologia aplicada ao estudo de petróleo

Para evitar contaminações algumas precauções foram utilizadas para o tratamento e análise do petróleo. O algodão utilizado foi extraído em clorofórmio em aparelho Soxhlet. A sílica ficou em mufla por 6 horas a 400 °C. Todos os solventes foram bidestilados. Durante todo o trabalho evitou-se ao máximo o contato com material de borracha e plástico. Toda a vidraria foi previamente lavada com $CHCl_3$ e solução de etóxido de potássio, não foram utilizados detergentes em sua lavagem.

Obtenção da fração dos hidrocarbonetos alifáticos (F_1)

Seguindo o fluxograma 1, descrito no capítulo I, na coluna para separação cromatográfica dos hidrocarbonetos alifáticos utilizou-se uma

relação amostra/sílica de 100mg/10g numa coluna de 1,5 cm de diâmetro com os seguintes eluentes:

- Hexano (30 mL) – forneceu a fração dos hidrocarbonetos F_1
- Hexano/Éter etílico 10% (30 mL) - forneceu a fração dos aromáticos F_2
- $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (70:28:2) – forneceu a fração de resinas e asfaltenos F_3

Os rendimentos obtidos para cada fração encontram-se na Tabela 25.

Obtenção da fração dos hidrocarbonetos aromáticos (P_2)

A fração dos hidrocarbonetos aromáticos P_2 , foi obtida através da separação por placa preparativa dos compostos presentes na fração F_1 .

A separação em placa preparativa foi realizada utilizando camada de sílica gel PF_{254} impregnada com nitrato de prata 5%, com 0,5 mm de espessura, suportada em placa de vidro de 20 x 20 cm. Aplicou-se um máximo de 100 mg da fração F_1 em cada placa e efetuou-se a eluição em hexano. Após a eluição a placa foi submetida a irradiação com lâmpada de UV no comprimento de onda 254 nm. Os compostos puderam ser separados em duas faixas: uma faixa de compostos com maior R_f (0,7-0,9), P_1 , que não apresentaram absorção no UV e outra faixa de menor R_f (0,2-0,6) de compostos que mostraram uma grande absorção no UV (P_2).

Após a separação das frações P_1 e P_2 , os compostos foram extraídos da sílica utilizando acetato de etila.

Os rendimentos obtidos para cada fração encontram-se na Tabela 25.

Tabela 25 – Monitoramento das frações obtidas durante a separação de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos aromáticos

Óleos	Óleo cru (mg)	F₁ (mg)	F₂ (mg)	F₃ (mg)	P₁ (mg)	P₂ (mg)
CP1	118	57	29	8	8	17
CP2	108	46	21	9	17	7
CP3	110	43	17	4	16	5
CP4	109	51	23	4	2	25
CP5	114	45	21	17	11	20
CP6	140	83	32	6	5	12
CP7	69	29	17	9	7	3
CP8	115	27	14	7	13	3
CP9	120	49	28	15	8	9
CP10	102	27	18	15	11	7

Obtenção da fração dos ácidos carboxílicos (Ac)

A fração dos ácidos carboxílicos foi obtida seguindo o fluxograma 2. Uma amostra de aproximadamente 20g de óleo foi aplicada em uma coluna cromatográfica com reciclagem de solvente, contendo sílica gel impregnada com hidróxido de potássio^{31,32}.

A sílica foi preparada de acordo com o seguinte procedimento: 7g de KOH e 100 mL de isopropanol foram agitados a temperatura ambiente até completa dissolução do KOH e em seguida foram adicionados 50g de sílica gel previamente ativada a 400 °C^{31,32}. Após a homogeneização a mistura foi deixada em repouso por uma noite e posteriormente transferida para a coluna cromatográfica de sistema de extração contínua. Os excessos de KOH e isopropanol foram lavados abundantemente com éter dietílico seco e em

seguida com diclorometano. Após a lavagem da sílica o óleo dissolvido na menor quantidade possível de diclorometano foi adicionado na coluna.

A fração neutra foi eluída continuamente com 500 mL de diclorometano seco, mantido sob refluxo por 4 horas. Esta fração não foi estudada neste trabalho. Em seguida a coluna foi eluída continuamente com 1000 mL de solução de ácido fórmico a 20% em éter dietílico, mantido sob refluxo por cerca de oito horas. A seguir o éter dietílico foi evaporado sob pressão reduzida, e efetuou-se a extração dos ácidos carboxílicos com clorofórmio. Esta fração foi denominada Ac, fração dos ácidos carboxílicos.

Obtenção da fração dos ésteres monocarboxílicos (Et)

A fração Ac foi dissolvida em 25 mL de éter dietílico e em seguida uma solução etérea de diazometano foi adicionada gota a gota, a 0°C, até que não se observasse mais a liberação de gases. A mistura foi deixada em repouso por duas horas e em seguida uma nova porção de diazometano foi adicionada (metade do volume adicionado anteriormente) e a solução foi mantida em repouso por uma noite. Após este período o éter foi evaporado sob pressão reduzida e o resíduo obtido foi denominado fração dos ésteres totais.

A fração dos ésteres totais foi submetida a purificação em coluna de sílica gel. Foi utilizada uma coluna de 25 cm de diâmetro, contendo sílica gel em uma proporção de 5g de sílica para 100g de amostra que foi eluída com três solventes diferentes:

- Hexano (50mL/100mg de amostra)
- Diclorometano (100 mL / 100 mg de amostra) – fração Et
- Clorofórmio/metanol 35/15 (50 mL / 100 mg de amostra)

Uma alíquota da fração Et foi reservada para análises por GC/MS e o restante foi utilizado na seqüência de reações para obtenção das frações EH e ED.

Redução dos ésteres a álcoois

Os ésteres da fração Et foram dissolvidos em THF anidro e em seguida adicionou-se LiAlH_4 em excesso. A mistura foi mantida sob refluxo por 24 horas e após este período a solução foi resfriada a 0°C e foram adicionados acetato de etila seguido de solução de HCl 6N, gota a gota, até a dissolução total da emulsão formada. Efetuou-se a extração da fase orgânica com diclorometano, a fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaHCO_3 (3 x 20 mL) e depois com água. A evaporação do solvente à pressão reduzida forneceu um resíduo de álcoois.

O resíduo obtido foi submetido a cromatografia em coluna de sílica gel e foi eluído com três solventes diferentes:

- Hexano (100 mL / 100mg de amostra) - AF_1
- Diclorometano (100 mL / 100mg de amostra) - AF_2
- Acetato de Etila (200 mL / 100mg de amostra) - AF_3

As frações AF_1 , AF_2 e AF_3 foram analisadas por IV e a fração AF_2 usualmente correspondia a fração dos álcoois.

Mesilação dos álcoois

A fração dos álcoois AF_2 (por volta de 100mg) foi dissolvida em 10 mL de diclorometano e 5 mL de trietilamina a 0°C , a seguir adicionou-se 1 mL de cloreto de mesila gota a gota. A reação foi deixada sob agitação durante uma noite. A seguir a fração orgânica foi extraída com diclorometano, lavada com água gelada, solução de HCl 10%, solução saturada de NaHCO_3 e solução saturada de NaCl . Após a evaporação sob pressão reduzida o material bruto foi submetido a purificação em coluna de sílica gel quando foram utilizados os seguintes eluentes:

- Hexano/acetato de etila 10% (100 mL/100mg de amostra) MF_1
- Diclorometano (100 mL/100mg de amostra) MF_2

A fração MF₁ foi analisada por CCD e apresentou a mesma faixa de R_f que o padrão mesilado.

Redução dos compostos mesilados com LiAlH₄ e LiAlD₄

A fração MF₁ foi dividida em duas partes. Uma parte foi reduzida com LiAlH₄ fornecendo a fração EH e outra com LiAlD₄ fornecendo a fração ED. Foi utilizado o mesmo procedimento descrito para redução dos ésteres.

Os resíduos EH e ED foram submetidos a purificação em coluna de sílica gel utilizando hexano como eluente. As frações obtidas foram analisadas por GC/MS.

Os rendimentos obtidos para cada etapa de obtenção dos derivados dos ésteres encontram-se na Tabela 26.

Tabela 26 – Monitoramento das principais frações obtidas no processo de derivatização dos ácidos.

Óleo	Ácidos (g)	Ésteres (mg)	Álcoois (mg)	Mesilados (mg)	Hidrocarbonetos (mg)	Hidrocarbonetos Deuterados (mg)
CP1	14,4 (2,9 %)	420	200	60	4.3	7.5
CP2	16,6 (2,6%)	430	210	90	13.0	16.0
CP3	22,8 (2,1%)	480	250	90	12.0	14.0
CP4	16,6 (1,8 %)	300	130	60	4.9	4.6
CP5	16,7 (3,0 %)	500	190	100	21.0	16.7
CP6	14,4 (2,4 %)	350	130	80	8.0	23.0
CP7	18,9 (2,0 %)	370	110	60	5.5	7.1
CP8	19,7 (1,5 %)	300	85	50	4.7	4.8
CP9	18,6 (2,3 %)	430	110	70	5.4	5.4
CP10	19,6 (1,6 %)	320	130	70	9.0	9.0

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS NESTE TRABALHO

Procedimento Geral para ciclização de Fiedel Crafts de ácidos 3-(hidroxifenil)-propiónicos

Em um béquer de 100 mL adicionou-se cloreto de alumínio anidro (20g; 150 mmol) e cloreto de sódio (4g; 68,4 mmol). A mistura foi aquecida diretamente sobre a chama (bico de Bunsen) até a fusão, um termômetro foi utilizado para agitar e verificar a temperatura. Quando a temperatura atingiu 120-140°C, o ácido 3-(hidroxifenil)-propiónico (4,0g; 24mmol) foi rapidamente adicionado. Após a adição do ácido a temperatura rapidamente aumenta à 180°C e foi mantida em 180-200°C, sob agitação, por aproximadamente 2 minutos. O complexo marrom obtido foi resfriado em banho de gelo e decomposto com gelo e ácido clorídrico concentrado.

A fração orgânica foi extraída com acetato de etila (3 x 100mL). Os extratos foram lavados com solução saturada de bicarbonato de sódio (100 mL) e água; secos sobre sulfato de sódio; evaporados sob pressão reduzida e purificados utilizando-se cromatografia flash em sílica gel.

Procedimento Geral para a obtenção de compostos aliloxi a partir dos correspondentes hidroxí

Em um balão de 2 bocas (50 mL) adaptado a um condensador de refluxo, adicionou-se carbonato de potássio (2 mmol), o composto hidroxí-fenil (1,5 mmol) e acetona (20mL). A suspensão foi então aquecida à refluxo sob

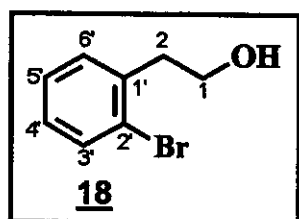
constante agitação durante 15 minutos. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente e brometo de alila (3,5 mmol) foi adicionado gota a gota, através de uma seringa. A mistura reacional foi novamente aquecida a refluxo e a reação foi monitorada por CCD (cromatografia em camada delgada) até o material de partida não ser mais detectado.

Após o término da reação a suspensão foi esfriada à temperatura ambiente, filtrada em celite, concentrada sob pressão reduzida e purificada utilizando-se cromatografia flash em sílica gel.

Procedimento Geral para o rearranjo aromático de Claisen

Uma ampola fechada contendo 0,300g do alil aril éter foi aquecida à 200-210 °C durante 2 horas. Após este período o composto foi diluído em acetato de etila e purificado através de cromatografia flash em sílica gel.

2-(2'-Bromofenil)-etanol (**18**)



À uma solução de ácido 2-bromofenilacético (0,511 g; 2,4 mmol) em THF (20 mL) sob agitação contínua à 0°C foi adicionado LiAlH_4 (68 mg; 1,8 mmol). A mistura foi aquecida a refluxo até uma placa de CCD (Cromatografia em Camada Delgada) indicar que todo ácido havia sido reduzido. A solução foi resfriada a 0°C e HCl 0,5 N foi adicionado (20 mL). A fase orgânica foi extraída com éter dietílico, lavada com solução saturada de NaHCO_3 (3 x 10 mL), solução de NaCl, seca sobre MgSO_4 e concentrada sob pressão reduzida fornecendo 0,428 g do álcool **19** (89%), um óleo levemente amarelado.

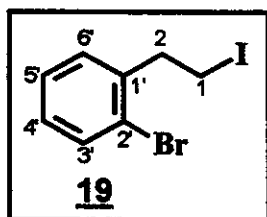
^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 3,03 (t; $J=6,9$ Hz; 2H), 3,89 (t; $J=6,9$ Hz; 2H), 7,07-7,13 (m; 1H), 7,23-7,29 (m; 2H); 7,56 (d; $J=8,5$ Hz; 1H).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 39,3 (-) (CH_2 , C_2), 62,1 (-) (CH_2 , C_1), 124,7 (Cquat., C_2), 127,5 (+) (CH), 128,2 (+) (CH), 131,3 (+) (CH), 133,0 (+) (CH), 137,8 (Cquat., C_1).

EM (EI 70eV) $m/z(\%)$: 202 (14) [M^+], 200 (14) [M^+], 171 (50), 169 (48), 121(50), 91 (100), 63 (24).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3367, 3057, 2939, 2882, 1646, 1567, 1471, 1439, 1156, 1041, 749, 659.

2-(2'-Bromofenil)-iodoetano (**19**)



À uma solução de 2-(2-bromofenil)-etanol **18** (0,148 g; 0,74 mmol), PPh_3 (0,340 g; 1,30 mmol) e imidazol (0,092 g; 1,35 mmol) em uma mistura de éter dietílico seco e acetonitrila (20 / 10 mL) a 0°C , sob constante agitação, foi lentamente adicionado I_2 (0,380 g, 1,5 mmol). A reação foi monitorada por CCD.

Após 10 minutos todo material de partida havia sido consumido. A reação foi diluída com éter dietílico (30 mL) e lavada com solução de tiosulfato de sódio (3 x 20 mL), solução de NaCl , seca sobre MgSO_4 e concentrada a pressão reduzida. Rendimento: 203 mg do iodeto **20** (88%) como um líquido incolor.

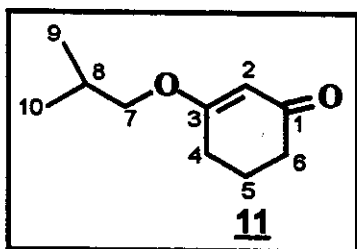
^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 3,27-3,40 (m; 6H), 7,11-7,16 (m; 1H), 7,22-7,30 (m; 2H), 7,55 (d; $J=8,0$ Hz; 1H).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 3,2 (-) (CH_2 , C_1), 40,6 (CH_2 , C_2), 124,1 (Cquat., C_2), 127,6 (+) (CH), 128,6 (+) (CH), 130,7 (+) (CH), 133,1 (+) (CH), 139,8 (Cquat., C_1).

EM (EI 70eV) m/z (%): 312 (4) [M^+], 310 (4) [M^+], 185 (77), 183 (75), 104 (100), 77 (62), 51 (29).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3397, 3055, 2959, 2856, 1567, 1469, 1440, 1235, 1173, 1087, 1046, 1025, 942, 904, 750, 723, 658, 619, 532.

3-Isobutoxi-cicloex-2-en-1-ona (11)



Em um balão de duas bocas adaptado a um Dean Stark, contendo 1,3-cicloexadiona (3,887g; 34,7 mmol) e ácido p-toluenossulfônico monohidratado (0,275g; 1,6mmol), foram adicionados benzeno (80mL)

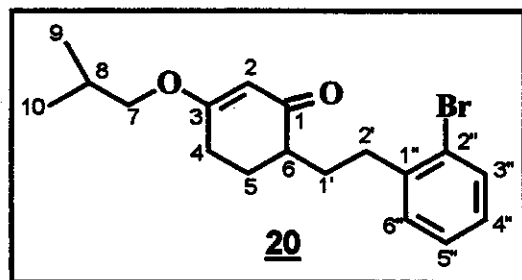
e álcool isobutílico (30 mL, 324 mmol). A mistura foi mantida sob aquecimento até o término da destilação do azeótropo. A seguir a mistura foi lavada com 20 mL de solução de KOH 5%, 20 mL de água, 20 mL de solução de NaCl, seca sobre MgSO_4 . A fase orgânica foi concentrada e o óleo residual foi destilado a pressão reduzida fornecendo 4,516 g de **11** como óleo incolor (78%).

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ 0,98 (d; $J=6,5$ Hz; 6H; H_9 e H_{10}), 1,96-2,08 (m; 3H; H_5 e H_6), 2,33 (t; $J=7,0$ Hz; 2H); 2,43 (t; $J=6,5$ Hz; 2H); 3,60 (d; $J=6,5$ Hz; 2H; H_7), 5,33 (s; 1H; H_2).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) δ 19,1; 21,1; 27,6; 28,7; 36,3; 73,9; 102,7; 175,0; 195,2.

EM (EI 70eV) m/z (%): 168 (3) [M^+], 113 (64), 84 (100), 69 (18), 57 (68), 41 (73).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3474, 2960, 2875, 1651, 1606, 1476, 1384, 1329, 1223, 1185, 1136, 1006, 955, 865, 823, 760, 606.

6-[2'-(2''-Bromofenil)-etil]-3-isobutoxicicloex-2-en-1-ona (20)

À uma solução de $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (0,17 mL, 1,2 mmol) em THF (5 mL) a -20°C sob atmosfera de argônio, foi adicionado $n\text{BuLi}$ (0,45 mL de solução 2,67M, 1,2 mmol). A mistura foi agitada por uma hora a -20°C e

então resfriada a -78°C . A seguir adicionou-se lentamente uma solução de 3-isobutoxicicloex-2-en-1-ona **11** (0,2050 g, 1,2 mmol dissolvido em 2 mL de THF). A solução do enolato foi agitada por 20 min. e 0,6 mL de DMPU (4,9 mmol) foi adicionado. A mistura foi mantida sob agitação por mais 40 min. a -78°C . Após este período uma solução de 2-(2'-bromofenil)-iodoetano (0,268 g, 0,86 mmol em 3 mL de THF) foi lentamente adicionada. A mistura reacional foi aquecida a temperatura ambiente e deixada sob agitação por uma noite. A seguir 10 mL de água foram adicionados e a fase orgânica foi extraída com éter dietílico, lavada com solução de NaCl, seca sobre MgSO_4 e concentrada a pressão reduzida.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 15%) forneceu o produto (0,177 g) como um óleo incolor com 59% de rendimento.

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ 0,97(d; J = 7,0 Hz; 6H), 1,65-1,73 (m; 1H), 1,81-1,88 (m; 1H), 1,97-2,07 (m; 1H), 2,12-2,21 (m; 2H), 2,24-2,30 (m; 1H), 2,42-2,52 (m; 2H), 2,78 (ddd; J = 13,5; 10,5 e 5,5 Hz; 1H), 2,86 (ddd; J = 13,5; 11,0 e 5,5 Hz; 1H), 3,59 (dd; J = 6,3 e 1,5 Hz; 2H), 5,32 (s; 1H), 7,04 (td; J = 7,5 e 1,5 Hz; 1H), 7,23 (td; J = 7,5 e 1,5 Hz; 1H), 7,29 (dd; J = 7,5 e 1,5 Hz; 1H), 7,51 (dd; J = 7,5 e 1,5 Hz).

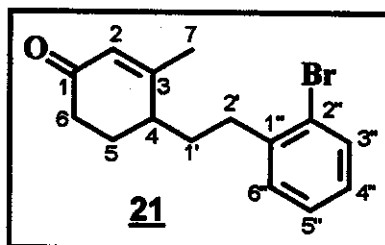
^{13}C RMN (125MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 19,1 (+) (2CH_3); 26,4 (-) (CH_2); 27,7 (+) (CH); 28,0 (-) (CH_2); 30,0 (-) (CH_2); 33,6 (-) (CH_2); 44,8 (+) (CH); 74,8 (-) (CH_2); 102,3 (+) (CH); 124,4 (Cquat.); 127,5 (+) (CH); 127,6 (+)

(CH); 130,5 (+) (CH); 132,7 (+) (CH); 141,5 (Cquat.); 177,0 (Cquat.); 201,1 (Cquat.).

EMAR (EI 70eV) m/z (%): 271,2072 (15) [$M^+ - Br$]; 215,1355 (6); 168,1340 (100); 112,0634 (96); 84,0678 (6); 57,0727 (9).

IV (filme) ν (cm⁻¹): 3443, 3031, 2958, 2933, 2872, 1654, 1608, 1496, 1471, 1545, 1384, 1368, 1223, 1195, 1178, 994, 833, 752, 699.

4-[2'-(2"-Bromofenil)-etil]-3-metil-cicloex-2-en-1-ona (**21**)



À uma solução do composto **20** (0,108 g, 0,31 mmol) em THF (10 mL), a 0°C, sob atmosfera de argônio, foi adicionado MeMgBr (0,5 mmol). A reação foi monitorada por CCD e após 0,5 h todo material de partida já havia sido consumido. A seguir uma solução saturada de NH₄Cl (10 mL) foi adicionada ao meio reacional e a fase orgânica foi extraída com éter dietílico (2 x 15 mL). Após a separação das fases uma solução de HCl 2N (20 mL) foi adicionada a fase orgânica e a mistura bifásica foi deixada sob agitação durante uma noite. Após este período o extrato orgânico foi lavado com solução saturada de Na₂CO₃, água, seco sobre MgSO₄ e concentrado a pressão reduzida.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 20%) forneceu o produto (0,072 g) como um óleo incolor com 85% de rendimento.

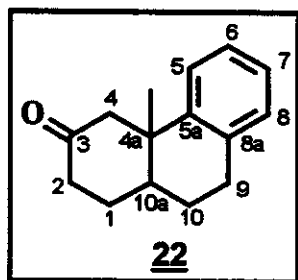
¹H RMN (300MHz, CDCl₃) δ 1,68-1,82 (m; 1H), 1,86-1,96 (m; 1H); 1,97 (d; J= 1,1 Hz; 3H, Me), 2,01-2,21 (m; 2H), 2,29-2,39 (m; 2H), 2,53 (ddd; J= 16,8; 11,2 e 5,5 Hz; 1H), 2,73 (ddd; J= 13,2; 10,9 e 5,8 Hz; 1H), 2,93 (ddd; J= 13,2; 11,2 e 5,1 Hz; 1H), 5,85 (s, 1H), 7,06-7,11 (m, 1H), 7,22-7,29 (m; 2H), 7,54 (d; J= 7,7 Hz; 1H).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 23,0 (+) (CH_3), 26,1 (-) (CH_2), 31,1 (-) (CH_2), 33,8 (-) (CH_2), 34,7 (-) (CH_2), 39,4 (+) (CH), 124,6 (Cquat.), 127,1 (+) (CH), 127,9 (+) (CH), 128,2 (+) (CH), 130,6(+) (CH), 133,3 (+) (CH), 141,2 (Cquat), 165,8 (Cquat.), 200,0 (Cquat.).

EMAR (EI 70eV) $m/z(\%)$: 294,0432 (2); 292,0463 (2) [292,04628 calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{OBr}$, M^+]; 279,0227 (4); 277,0252 (5); 213,1254 (6); 183,9665 (82); 181,9686 (84); 123,0737 (11); 95,0425 (100); 67,0457 (10).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3495, 3026, 2943, 2864, 1668, 1625, 1497, 1454, 1379, 1331, 1250, 1202, 1148, 1030, 859, 752, 701, 500.

4a-Metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantre-3-ona (**22**)



Em um balão de 10 mL foi adicionado $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (9 mg, 0,041mmol), PPh_3 (2 mg, 0,041 mmol), NBu_4Br (52 mg, 0,16 mmol); NEt_3 (0,6 mL, 4,3 mmol) e DMF seco (5 mL). Borbulhou-se argônio na mistura com ajuda de uma agulha durante 5 minutos. A solução tornou-se laranja

escuro. À esta mistura adicionou-se uma solução do composto **22** (120 mg, 0,41 mmol) dissolvido em 2 mL de DMF e MeOH (0,1 mL, 2,4 mmol). Borbulhou-se novamente argônio à solução por mais 5 minutos. O balão foi fechado com uma tampa de vidro esmerilhado. A tampa foi presa com ajuda de uma presilha e a solução foi aquecida à 80°C sob agitação durante 16 horas. Após este período a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente e filtrada sob celite.

A porção orgânica foi extraída com éter dietílico, lavada com água, seca sobre MgSO_4 e concentrada a pressão reduzida.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 15%) forneceu o produto (73 mg) como um sólido branco com 84% de rendimento.

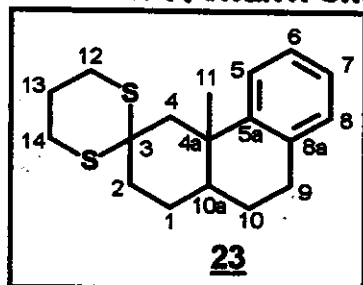
^1H RMN (500MHz, C_6D_6) δ 0,87 (s; 3H; Me), 1,08-1,15 (m; 1H; 1H_1), 1,17-1,22 (m; 1H; 1H_{10a}), 1,26-1,31 (m; 2H; 2H_{10}), 1,35-1,42 (m; 1H; 1H_1), 1,71-1,80 (m; 2H; 2H_2), 1,93 (dd; $J = 14,0$ e $1,5$ Hz; 1H; 1H_4); 2,31 (d; $J = 14,0$ Hz; 1H; 1H_4), 2,35 (t; $J = 6,5$ Hz; 2H; 2H_9), 6,68-6,70 (m; 1H; H_8), 6,76 (td; $J = 7,5$ e $1,5$ Hz; 1H; H_7), 6,79 (td; $J = 7,5$ e $1,5$ Hz; 1H; H_6), 6,90 (dd; $J = 7,5$ e $1,5$ Hz; 1H; H_5).

^{13}C RMN (125MHz, C_6D_6) junto com DEPT 135 e 90° δ 24,5 (-) (CH_2 , C_{10}), 28,4 (-) (CH_2 , C_9), 28,5 (CH_2 , C_1), 29,6 (+) (CH_3), 38,6 (CH_2 , C_2), 40,1 (+) (CH , C_{10a}), 42,1 (Cquat. C_{4a}), 52,7 (CH_2 , C_4), 126,2 (+) (CH , C_5), 126,4 (+) (CH , C_6), 126,6 (+) (CH , C_7), 129,5 (+) (CH , C_8), 134,9 (Cquat.), 143,1 (Cquat.), 208,0 (Cquat.).

EMAR (EI 70eV) $m/z(\%)$: 214,13562 (74) [214,13577 calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$, M^+]; 199,11010 (66); 181,09578 (19); 157,09092 (100); 141,05952 (54); 129,05886 ((49); 115,04248 (29); 91,04068 (13); 77,02362 (7).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3103, 2929, 2877, 1712, 1598, 1491, 1446, 1316, 1295, 1244, 1120, 763, 736.

4a-Metil-3-(spiro-1,3-ditiana)-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantreno (23)



Uma solução do composto 22 (10 mg, 0,047 mmol) e 1,3-propanoditíol (6 μL , 0,06 mmol) em CH_2Cl_2 (5 mL), sob atmosfera de argônio, foi resfriada à 0°C e BF_3OEt_2 previamente destilado (6 μL , 0,048 mmol) foi introduzido na mistura com ajuda de uma seringa.

A mistura foi aquecida a temperatura ambiente e monitorada por CCD. Após 1 hora nenhum material de partida foi detectado.

A reação foi então tratada com solução saturada de NaHCO_3 e água e a porção orgânica foi extraída com CH_2Cl_2 . Os extratos orgânicos foram lavados com água e secos sobre MgSO_4 .

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 10%) forneceu 13,2 mg do composto **23** como um sólido branco (93% de rendimento).

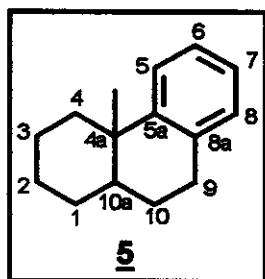
O produto foi caracterizado apenas por ^1H NMR e utilizado em seguida para a próxima reação.

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ 1,33 (s; 3H; Me), 1,63-1,74 (m; 2H), 1,78-2,06 (m; 7H), 2,41-2,49 (m; 2H), 2,66-2,76 (m; 4H; H_{12} e H_{14}), 2,95 (ddd; $J = 17,0$; 11,0 e 6,0 Hz; 1H), 3,02 (ddd; $J = 14,1$; 11,0 e 3,0 Hz; 1H), 7,04 (d; $J = 7,0$ Hz; 1H), 7,08 (td; $J = 7,0$ e 1,5 Hz; 1H), 7,13 (td; $J = 7,0$ e 1,5 Hz; 1H), 7,41 (d; $J = 7,0$ Hz; 1H).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 24,3 (-) (CH_2); 25,0 (-) (CH_2); 25,7 (-) (CH_2); 26,5 (-) (CH_2); 26,6 (-) (CH_2); 26,7 (-) (CH_2); 34,3 (Cquat.); 35,9 (+) (CH_3); 37,9 (-) (CH_2); 41,2 (+) (CH); 49,0 (-) (CH_2); 50,4 (Cquat.); 125,5 (+) (CH); 126,9 (+) (CH); 129,3 (+) (CH); 134,6 (Cquat.); 143,5 (Cquat.).

EM (EI 70eV) $m/z(\%)$: 304 (84) [M^+], 289 (100), 197 (72), 181 (60), 157 (90), 141 (61), 129 (100), 115 (58), 106 (50), 91 (38), 41 (44).

4a-Metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantreno (**5**)



O composto **23** (13,2 mg) foi dissolvido em etanol 99% (5 mL), e a esta solução adicionou-se Ni-Raney, a mistura foi mantida sob refluxo durante uma noite. Após este período nenhum material de partida pode ser detectado por CCD. A solução foi filtrada sob celite, adicionou-se 5 mL de água e a porção orgânica foi extraída com diclorometano, seca sobre Na₂SO₄ e evaporada a pressão reduzida, fornecendo 7 mg de produto. Análise via GC/MS do resíduo bruto mostrou a presença de 3 compostos, composto **5** e mais 2 produtos com uma dupla ligação em qualquer posição da molécula, provavelmente o anel A. A mistura de compostos foi então dissolvida em acetato de etila (5 mL), adicionou-se Pd sobre carvão (5%) e o balão foi selado com um septo. Uma bexiga contendo hidrogênio foi colocada no topo do balão e a solução foi mantida sob H₂ a temperatura ambiente por uma noite.

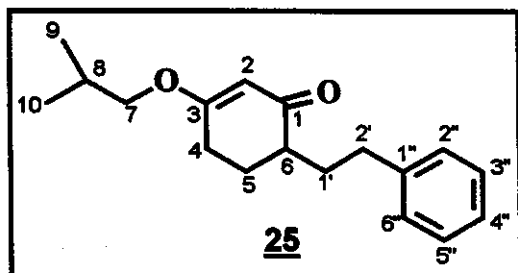
Filtração sob celite e concentração a pressão reduzida forneceram 7 mg do produto **5** (81% de rendimento) que foi analisado sem purificação adicional.

¹H RMN (500MHz, CDCl₃) δ 1,24 (s; 3H; Me), 1,24-1,25 (m, 1H, H₂), 1,34-1,43 (m; 3H; H₄, H₃ e H₁), 1,46-1,71 (m; 5H; H₁₀, H_{10a}, H₅, H₁ e H₂), 1,99-2,05 (m, 1H, H₁₀), 2,13-2,17 (m, 1H, H₄), 2,76 (ddd; J= 17,5; 6,5 e 5,0 Hz; 1H, H₉), 2,87 (ddd, J= 17,5; 9,0 e 6,5 Hz; 1H; H₉); 7,04-7,09 (m; H; H₇ e H₈), 7,12-7,15 (m, 1H; H₆), 7,28 (d; J= 8,0 Hz; 1H; H₅).

¹³C RMN (125MHz, CDCl₃) junto com DEPT 135 e 90° δ 22,9 (-) (CH₂, C₂); 24,4 (-) (CH₂, C₁₀); 25,1 (-) (CH₂, C₁); 27,1 (-) (CH₂, C₉); 28,1 (-) (CH₂, C₃); 31,7 (+) (Me); 37,5 (Cquat., C_{4a}); 38,2 (-) (CH₂, C₄); 41,2 (+) (CH, C_{10a}); 125,1 (+) (CH, C₇); 125,8 (+) (CH, C₆); 126,0(+) (CH, C₅); 129,3(+) (CH, C₈); 136,0 (Cquat.).

EMAR (EI 70eV) $m/z(\%)$: 200,15652 (37) [200,15650 calculado para $C_{15}H_{20}$, M^+]; 185,13450 (100), 157,10363 (35), 143,08707 (32), 129,07359 (27), 117,07365 (34), 91,05856 (11), 69,07265 (7).

6-(2'-fenil-etil)-3-isobutoxicicloex-2-en-1-ona (**25**)



À uma solução de iPr_2NH (0,26 mL, 1,8 mmol) em THF (5 mL) a $-20^\circ C$ sob atmosfera de argônio, foi adicionado $nBuLi$ (0,67 mL de solução 2,67M, 1,8 mmol). A mistura foi agitada por uma hora a $-20^\circ C$ e

então resfriada a $-78^\circ C$. A seguir adicionou-se lentamente uma solução de 3-isobutoxicicloex-2-en-1-ona **11** (0,300 g, 1,8 mmol dissolvido em 5 mL de THF). A solução do enolato foi agitada por 20 min. e 0,9 mL de DMPU (7,4 mmol) foi adicionado. A mistura foi mantida sob agitação por mais 40 min. a $-78^\circ C$. Após este período uma solução de 2-fenil-iodoetano (0,305 g, 1,31 mmol em 5 mL de THF) foi lentamente adicionada. A mistura reacional foi aquecida a temperatura ambiente e deixada sob agitação por uma noite. A seguir 10 mL de água foram adicionados e a fase orgânica foi extraída com éter dietílico, lavada com solução de NaCl, seca sobre $MgSO_4$ e concentrada a pressão reduzida.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 15%) forneceu o produto (0,231 g) como um óleo incolor com 65% de rendimento.

1H RMN (300MHz, $CDCl_3$) δ 0,97 (s; 6H; $2CH_3$), 1,61-1,84 (m; 2H), 1,95-2,28 (m; 4H), 2,44 (t; $J = 6,0$ Hz; 2H), 2,60-2,77 (m; 2H), 3,57 (d; $J = 6,6$ Hz; 2H; H_7), 5,31 (s; 1H; H_2), 7,15-7,30 (m; 5H; $H_{2''}$, $H_{3''}$, $H_{4''}$, $H_{5''}$, $H_{6''}$).

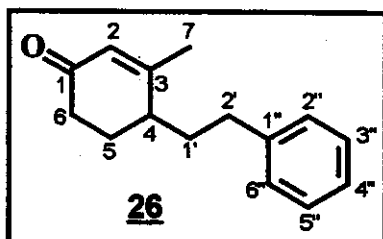
^{13}C RMN (75MHz, C_6D_6) junto com DEPT 135 e 90° δ 19,0 (+) (CH_3 , C_9 e C_{10}); 26,3 (-) (CH_2); 27,7 (+) (CH , C_8); 27,9 (-) (CH_2); 31,3 (-) (CH_2); 33,2 (-) (CH_2);

44,4 (+) (CH, C₆); 74,7 (-) (CH₂, C₇); 102,2 (+) (CH, C₂); 125,8 (+) (CH); 128,3 (+) (2CH); 128,4 (+) (2CH); 142,0 (Cquat., C_{1'}); 176,9 (Cquat., C₃); 201,4 (Cquat. C₁).

EM (EI 70eV) *m/z*(%): 168 (34) , 112 (100), 104 (4), 91 (12), 69 (9), 41 (14).

IV (filme) ν (cm⁻¹): 3438, 3060, 3027, 2960, 2933, 2867, 1653, 1605, 1497, 1454, 1383, 1368, 1192, 1247, 990, 915, 852, 751, 698,

4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloex-2-en-1-ona (**26**)



À uma solução do composto **25** (0,150 g, 0,55 mmol) em THF (10 mL), a 0°C, sob atmosfera de argônio, foi adicionado MeMgBr (0,65 mmol). A reação foi monitorada por CCD e após 0,5 h todo material de partida já havia sido consumido. A seguir uma solução saturada de NH₄Cl (10 mL) foi adicionada ao meio reacional e a fase orgânica foi extraída com éter dietílico (2 x 15 mL). Uma solução de HCl 2N (20 mL) foi adicionada a fase orgânica e a mistura bifásica foi deixada sob agitação durante uma noite. Após este período o extrato orgânico foi lavado com solução saturada de Na₂CO₃, água, seco sobre Na₂SO₄ e concentrado a pressão reduzida.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 20%) forneceu o produto (0,101 g) como um óleo incolor com 86% de rendimento.

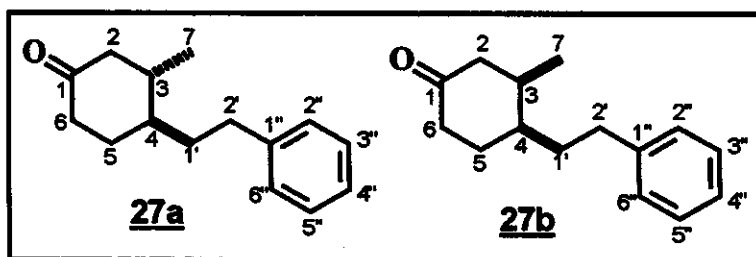
¹H RMN (500MHz, CDCl₃) δ 1,73-1,81 (m; 1H), 1,92-2,01 (m; 2H), 1,94 (s, 3H, CH₃), 2,08-2,15 (m; 1H), 2,25-2,29 (m; 1H); 2,32 (ddd; J= 17,0; 10,0; e 5,0 Hz; 1H), 2,47 (ddd; J= 17,0; 10,0; e 5,0 Hz; 1H), 2,63 (ddd; J= 14,0; 10,0; e 5,0 Hz; 1H), 2,82 (ddd; J= 14,0; 10,0; e 5,0 Hz; 1H), 5,82 (s, 1H), 7,20-7,23 (m; 3H), 7,29-7,32 (m; 2H).

^{13}C RMN (125MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 22,9 (+) (CH_3); 26,0 (-) (CH_2); 32,4 (-) (CH_2); 33,7 (-) (CH_2); 33,9 (-) (CH_2); 38,9 (+) (CH , C_4); 126,1 (+) (CH); 126,8 (+) (CH); 128,3 (+) (2CH); 128,5 (+) (2CH); 141,4 ($\text{C}_{\text{quat.}}$, $\text{C}_{1''}$); 165,6 ($\text{C}_{\text{quat.}}$, C_3); 199,2 ($\text{C}_{\text{quat.}}$, C_1).

EM (EI 70eV) $m/z(\%)$: 214 (2) [M^+], 199 (8), 123 (17), 104 (100), 95 (52), 77 (12), 67 (20), 41 (20).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3469, 3026, 2943, 2864, 1669, 1625, 1496, 1453, 1380, 1250, 1202, 860, 752, 701, 500.

4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexan-1-ona (**27a** e **27b**)



Em um balão selado com um septo, contendo uma solução do composto **26** (50 mg, 0,23 mmol) em

acetato de etila (10mL) sob atmosfera de argônio foi adicionado paládio sobre carvão (0,001 mmol). Uma bexiga contendo hidrogênio foi colocada no topo do balão e a solução foi mantida sob H_2 a temperatura ambiente por uma noite.

Filtração sob celite e concentração a pressão reduzida forneceram 49,4 mg do produto como um líquido incolor (98% de rendimento).

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) mistura de **27a** e **27b** δ 0,88 (d; J = 7,0 Hz), 1,01 (d; J = 6,0 Hz), 1,40-1,56 (m), 1,60-1,76 (m), 1,85-1,93 (m), 1,94-2,00 (m), 2,04-2,10 (m), 2,17-2,34 (m), 2,26-2,34 (m), 2,36 (dd; J = 2,0 e 4,0 Hz), 2,38-2,43 (m), 2,46 (dd; J = 5,5 e 13,5 Hz), 2,56 (ddd; J = 6,0; 10,5 e 13,5 Hz), 2,61-2,70 (m), 2,74 (ddd; J = 5,0; 11,0 e 13,5 Hz), 7,19-7,22 (m), 7,28-7,32 (m).

Os espectros de ^{13}C RMN (125MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° serão descritos separadamente:

27a δ 20,3 (+) (CH_3); 30,5 (-) (CH_2); 32,9 (-) (CH_2); 34,4 (-) (CH_2); 37,7 (+) (CH); 40,7 (-) (CH_2); 41,7 (+) (CH); 49,0 (-) (CH_2); 125,8 (+) (CH); 128,2 (+) (CH); 128,4 (+) (CH); 142,3 (Cquat.); 211,8 (Cquat.).

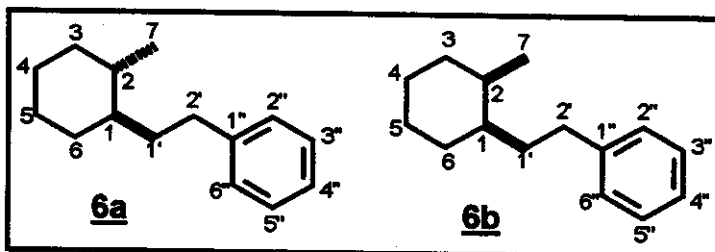
27b δ 13,8 (+) (CH_3); 27,4 (-) (CH_2); 33,3 (-) (CH_2); 33,7 (-) (CH_2); 34,7 (+) (CH); 38,2 (+) (CH); 40,1 (-) (CH_2); 48,3 (-) (CH_2); 125,8 (+) (CH); 128,2 (+) (2CH); 128,4 (+) (2CH); 142,2 (Cquat.); 212,3 (Cquat.).

GC/MS - EM (EI 70eV) m/z (%):

27a: 216 (9) [M^+], 198 (4), 143 (4), 129 (8), 104 (16), 91 (100), 84 (42), 77 (10), 69 (38), 55 (36), 41 (36).

27b: 216 (5) [M^+], 198 (2), 143 (3), 129 (5), 104 (15), 91 (100), 84 (43), 77 (10), 69 (44), 55 (44), 41 (44).

4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexano (**6a** e **6b**)



À uma mistura dos compostos **27a** e **27b** (30 mg, 0,14 mmol) dissolvida em metanol (5 mL) e resfriada à 0°C, foi adicionado

NaBH_4 . A reação foi monitorada por CCD e após 10 minutos nenhum material de partida pode ser detectado. Em seguida 10 mL de H_2O foram adicionados. A fração orgânica foi extraída com éter dietílico e seca sobre Na_2SO_4 . Após evaporação do solvente sob pressão reduzida foram obtidos 30mg do produto como um óleo incolor que foi analisado por GC/MS e utilizado para próxima reação sem purificação.

O álcool obtido da reação anterior (30 mg) foi dissolvido em CH_2Cl_2 (10 mL). A seguir NEt_3 (2 mL) e cloreto de mesila (0,5 mL) foram adicionados com

ajuda de uma seringa. A reação foi mantida sob agitação a temperatura ambiente durante 2 horas. Após este período nenhum material de partida pode ser detectado por CCD. A reação foi tratada com solução saturada de NH_4Cl , e a fração orgânica foi extraída com CH_2Cl_2 , seca sobre Na_2SO_4 e concentrada a pressão reduzida fornecendo 35 mg de um líquido que foi analisado por GC/MS e utilizado na próxima reação sem purificação adicional.

A mistura de compostos mesilados foi dissolvida em benzeno seco (5mL), sob atmosfera de nitrogênio e DBU (0,5 mmol) foram adicionados com ajuda de uma seringa. A solução foi aquecida a refluxo durante 18 horas. A seguir adicionou-se 10 mL de água à mistura reacional, e a fração orgânica foi extraída com CH_2Cl_2 , seca sobre Na_2SO_4 e concentrada a pressão reduzida fornecendo 29 mg de um líquido incolor que foi dissolvido em 5 mL de acetado de etila em um balão selado com um septo. A seguir 0,014 mmol de Pd/C foram adicionados a solução. Uma bexiga contendo hidrogênio foi colocada no topo do balão. A reação foi deixada sob hidrogênio durante uma noite. Filtração sob celite e concentração a pressão reduzida forneceram 20 mg do produto como um líquido incolor (75% de rendimento).

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) 0,85 (d; $J=10\text{Hz}$; Me), 0,90 (d; $J=10\text{ Hz}$; Me), 0,92-1,04 (m), 1,10-1,30 (m), 1,31-1,60 (m), 1,62-1,74 (m), 1,81-1,88 (m), 2,44-2,77 (m), 7,15-7,20 (m), 7,25-7,28 (m).

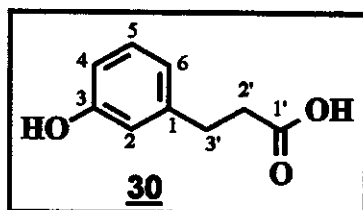
^{13}C RMN (125MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° mistura de **6a** e **6b**
 δ 20,3 (+) (Me); 26,6 (-) (CH_2); 26,7 (-) (CH_2); 27,6 (-) (CH_2); 29,7 (Cquat.); 30,3 (Cquat.); 31,8 (-) (CH_2); 32,2 (-) (CH_2); 32,6 (-) (CH_2); 32,7 (-) (CH_2); 33,8 (+) (CH); 35,8 (-) (CH_2); 35,9 (-) (CH_2); 36,9 (+) (CH); 39,6 (+) (CH); 43,8 (+) (CH); 125,5 (+) (CH); 125,5 (+) (CH); 128,2 (+) (CH); 128,3 (+) (CH); 128,4 (+) (CH); 143,3 (Cquat); 143,5 (Cquat.).

GC/MS - EM (EI 70eV) m/z (%):

6a: 202 (4) [M^+], 111 (8), 92 (100), 69 (23), 55 (40), 41 (32).

6b: 202 (4) [M^+], 111 (8), 92 (100), 69 (38), 55 (58), 41 (43).

Ácido 3-(3-hidroxifenil)-propiónico (**30**)



Em um balão selado com um septo, contendo uma solução de ácido 3-hidroxipropiônico (0,3920g; 2,0 mmol) em acetato de etila / metanol (5mL/10mL) sob atmosfera de argônio foi adicionado paládio sobre carvão (0,04 mmol). Uma bexiga contendo hidrogênio foi colocada no topo do balão e a solução foi mantida sob H_2 a temperatura ambiente por 8 horas.

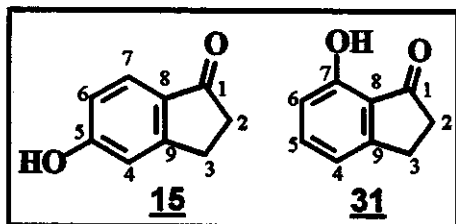
Filtração sob celite e concentração a pressão reduzida forneceram 0,3260g do produto como um sólido branco (98% de rendimento).

1H RMN (300MHz, CD_3COCD_3) δ 2,56-2,62 (m; 2H; $2H_2$), 2,84 (t; $J=7,5Hz$; 2H; $2H_3$), 6,65-6,74 (m; 3H; H_2 , H_4 e H_6), 7,10 (t; $J=7,8 Hz$; H_5), 8,22 (s; OH)

^{13}C RMN (75MHz, CD_3COCD_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 31,5 (-) (CH_2 , C_3); 35,8 (-) (CH_2 , C_2); 113,9 (+) (CH); 116,1 (+) (CH); 120,2 (+) (CH); 130,2 (+) (CH); 143,5 (Cquat.); 158,3 (Cquat.; C_3); 174,1 (Cquat.; C_1).

EM (EI 70eV) m/z (%): 166 (100) [M^+]; 120 (80); 107 (68); 91 (19); 77 (30)

IV (pastilha de KBr) ν (cm^{-1}): 3500, 3404, 2933, 2867, 2573, 1713, 1682, 1599, 1460, 1309, 1365, 1280, 1225, 1158, 998, 924, 849, 794, 699.

5-Hidroxi-indan-1-ona (15) e 7-hidroxi-indan-1-ona (31)

O ácido 3-(3'-hidroxifenil)-propiónico (composto **30**, 3,5230; 21,2 mmol) foi ciclizado utilizando procedimento geral para ciclização de Fiedel Crafts de ácidos 3-(hidroxifenil)-propiónicos.

Cromatografia flash em sílica gel forneceu dois produtos:

- 7-hidroxi-indanona **31** (0,436g como um sólido amarelo, 14% de rendimento) – eluiu com hexano / acetato de etila 10%.
- 5-hidroxi-indanona **15** (1,674g como um sólido amarelo, 53% de rendimento) – eluiu com hexano / acetato de etila 30%.

5-hidroxi-indan-1-ona 15

^1H RMN (300MHz, CD_3COCD_3) δ 2,53-2,57 (m; 2H; 2H_2), 3,04 (t; $J=6,0\text{Hz}$; 2H; 2H_3), 6,88 (dd; $J_1=8,5\text{Hz}$; $J_2=2,4\text{Hz}$; 1H; H_6), 6,93 (d; $J=2,4\text{Hz}$; 1H; H_4), 7,53 (d; $J=8,5\text{Hz}$; 1H; H_7); 9,37 (s largo; OH).

^{13}C RMN (75MHz, CD_3COCD_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 26,1 (-) (CH_2 , C_3); 36,7 (-) (CH_2 , C_2); 113,0 (+) (CH, C_4); 116,5 (+) (CH, C_6); 125,8 (+) (CH, C_7); 130,4 (Cquat., C_8); 159,2 (Cquat., C_9); 164,3 (Cquat., C_5); 204,5 (Cquat., C_1).

EMAR (EI 70eV) $m/z(\%)$: 148,05244 (100) [M^+] [148,05243 calculado para $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, M^+]; 122,75889 (56); 59,18055 (12).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3410, 2926, 1666, 1614, 1580, 1467, 1434, 1302, 1242, 1103, 844, 804, 705, 533.

7-hidroxi-indan-1-ona **31**

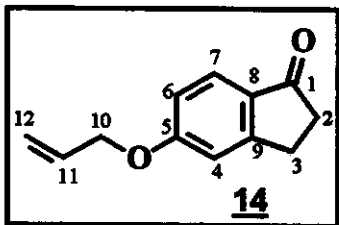
^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 2,70-2,74 (m; 2H; 2H_2), 3,11 (t; $J=6,0\text{Hz}$; 2H; 2H_3), 6,76 (dd; $J_1=8,0\text{Hz}$; $J_2=0,6\text{Hz}$; 1H; H_6), 6,94 (dd; $J_1=8,0\text{Hz}$; $J_2=0,6\text{Hz}$; 1H; H_4), 7,47 (t; $J=8,0\text{Hz}$; 1H; H_5), 9,07 (s, OH).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 25,9 (-) (CH_2); 36,0 (-) (CH_2); 113,4 (+) (CH); 117,4 (+) (CH); 122,7 (Cquat.); 137,6 (+) (CH); 155,3 (Cquat.); 157,5 (Cquat.); 210,1 (Cquat.).

EM AR (EI 70eV) $m/z(\%)$: 148 (100) [M^+], 120 (33), 91 (32), 65 (10).

IV (pastilha KBr) ν (cm^{-1}): 3366, 2938, 2917, 1965, 1679, 1617, 1599, 1466, 1328, 1293, 1197, 1156, 1059, 981, 830, 780, 718, 639, 517, 424.

5-Aliloxi-indan-1-ona (**14**)



A 5-hidroxi-indanona (composto **15**, 0,220g; 1,5 mmol) foi convertida na 5-aliloxi-indanona através do procedimento geral para obtenção de aliloxi-fenil.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 10%) forneceu o produto (0,2601g) como um óleo incolor com 95% de rendimento.

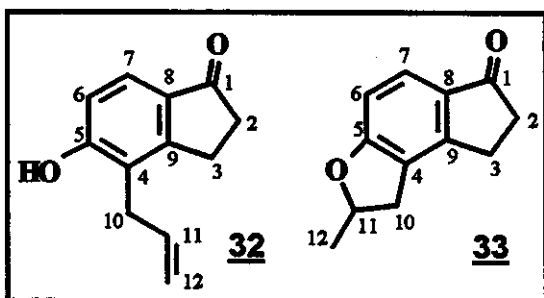
^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ 2,66-2,69 (m; 2H; 2H_2), 3,09 (t; $J=6,0\text{Hz}$; 2H; 2H_3), 4,62 (dt; $J_1=5,5\text{Hz}$; $J_2=1,5\text{Hz}$; 2H; 2H_{10}); 5,33 (ddt; $J_1=10,5\text{Hz}$; $J_2=J_3=1,5\text{Hz}$, 1H; H_{12} *cis* ao H_{11}), 5,44 (ddt; $J_1=17,5\text{Hz}$; $J_2=J_3=1,5\text{Hz}$; 1H; H_{12} *trans* ao H_{11}), 6,06 (ddt; $J_1=17,5\text{Hz}$; $J_2=10,5\text{Hz}$; $J_3=5,5\text{Hz}$, 1H; H_{11}), 6,911-6,93 (m, 2H, H_6 e H_4), 7,69 (d; $J=8,0\text{Hz}$; 1H; H_7).

^{13}C RMN (125MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 25,9 (-) (CH_2 , C_3); 36,5 (-) (CH_2 , C_2); 69,1 (-) (CH_2 , C_{10}); 110,6 (+) (CH , C_4); 115,8 (+) (CH , C_6); 118,3 (-) (CH_2 , C_{12}); 125,4 (+) (CH , C_7); 130,5 (Cquat., C_8); 132,4 (+) (CH , C_{11}); 158,1 (Cquat., C_9); 164,3 (Cquat., C_5); 205,4 (Cquat. C_1).

EMAR (EI 70eV) $m/z(\%)$: 188,08337 (100) [188,08373 calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$, M^+]; 173,05801 (12); 159,07392 (10); 148,04720 (21); 131,04789 (10); 120,04403 (12); 103,04548 (5); 91,04610 (34); 77,02898 (10); 63,01350 (21).

IV (filme) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3390, 3085, 2926, 2873, 1706, 1607, 1487, 1441, 1335, 1302, 1269, 1149, 1090, 997, 930, 838, 811, 546.

4-Alil-5-hidroxi-indan-1-ona (**32**) e composto **33**



Utilizando-se o procedimento geral para rearranjo aromático de Claisen, a 5-aliloxi-indan-1-ona **14** (0,3215g, 1,7 mmol) foi aquecida à 200-210°C durante 2 horas em uma ampola fechada.

Após este período nenhum material de partida pode ser detectado por CCD (cromatografia em camada delgada). Cromatografia flash em sílica gel forneceu o composto **32** - 0,183g como um sólido amarelo, 57% de rendimento, eluiu com hexano/acetato de etila 40%. 10% do material de partida foi recuperado.

Quando a amostra (composto **14**) foi aquecida à 220°C, dois produtos foram obtidos:

- composto **33** - 0,0626g como um sólido amarelo, 19% de rendimento, eluiu com hexano/acetato de etila 20%.

- 4-alil-6-hidroxi-indan-1-ona (**32**) - 0,1463g como um sólido amarelo, 46% de rendimento, eluiu com hexano/acetato de etila 40%.

4-all-5-hidroxi-indan-1-ona (32**)**

^1H RMN (500MHz, CD_3COCD_3) δ 2,52-2,56 (m; 2H; 2H_2), 3,01 (t; $J=5,5\text{Hz}$; 2H; 2H_3); 3,44 (d, $J=6,0\text{Hz}$; 2H; 2H_{10}); 4,96 (dd; $J_1=10,0\text{Hz}$; $J_2=1,5\text{Hz}$; 1H; H_{12} *cis* ao H_{11}); 5,01 (dd; $J_1=17,3\text{Hz}$; $J_2=1,5\text{Hz}$; 1H; H_{12} *trans* ao H_{11}); 5,95 (ddt; $J_1=17,3\text{Hz}$; $J_2=10,0\text{Hz}$; $J_3=6,0\text{Hz}$; 1H; H_{11}); 6,94 (d; $J=8,0\text{Hz}$; 1H; H_6); 7,40 (d; $J=8,0\text{Hz}$; 1H; H_7).

^{13}C RMN (125MHz, CD_3COCD_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 24,7 (-) (CH_2 , C_3); 30,7 (-) (CH_2 , C_{10}); 36,7 (-) (CH_2 , C_2); 115,3 (-) (CH_2 , C_{12}); 116,2 (+) (CH , C_6); 123,5 (CH , C_7); 123,6 (Cquat., C_4); 130,5 (Cquat., C_8); 136,2 (+) (CH , C_{11}); 157,7 (Cquat., C_9); 161,4 (Cquat., C_5); 204,8 (Cquat., C_1).

EMAR (EI 70eV) $m/z(\%)$: 188,08369 (100) [188,08373 calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$, M^+]; 173,06092 (35); 159,04642 (17); 145,06708 (38); 131,05143 (19); 115,05656 (16); 77,03927 (13).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3402, 3062, 2918, 1668, 1575, 1445, 1388, 1303, 1266, 1156, 1064, 904, 816, 738, 610, 528.

Composto **33**

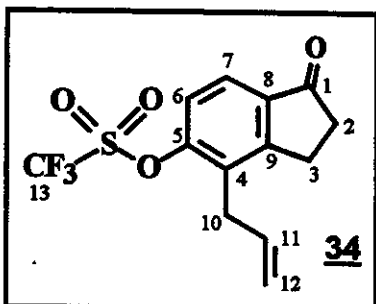
^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ 1,52 (d; $J=6,3\text{Hz}$; 3H Me 3H_{12}), 2,67-2,70 (m; 2H; 2H_2), 2,79 (dd; $J_1=15,5\text{Hz}$; $J_2=7,3\text{Hz}$; 1H; H_{10}), 2,95-2,97 (m; 2H; 2H_3), 3,32 (dd; $J_1=15,5\text{Hz}$; $J_2=9,2\text{Hz}$; 1H; H_{10}), 5,10 (ddq; $J_1=9,2\text{Hz}$; $J_2=7,3\text{Hz}$; $J_3=6,3$; 1H; H_{11}), 6,77 (d, $J=8,3\text{Hz}$; 1H; H_6), 7,61 (d, $J=8,3\text{Hz}$; 1H; H_7).

^{13}C RMN (125MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 22,0 (+) (CH_3 , C_{12}); 24,3 (-) (CH_2 , C_3); 34,5 (-) (CH_2 , C_{10}); 36,5 (-) (CH_2 , C_2); 81,4 (+) (CH , C_{11}); 109,6 (+) (CH , C_6); 123,5 (Cquat., C_4); 125,2 (CH , C_7); 130,6 (Cquat., C_8); 152,6 (Cquat., C_9); 165,3 (Cquat., C_5); 205,0 (Cquat., C_1).

EMAR (EI 70eV) $m/z(\%)$: 188,08365 (100) [188,08373 calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$, M^+]; 173,06077 (40); 159,04411 (11); 145,06767 (35); 131,05338 (28); 115,05787 (22); 63,02542 (6).

IV (filme) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3366, 3057, 2980, 2923, 2851, 2305, 1693, 1602, 1474, 1434, 1342, 1263, 1087, 1027, 1000, 971, 898, 845, 736.

4-Alil-5-trifluormetanossulfonyl-indan-1-ona (**34**)



Em um balão contendo a alil-indanona **32** (0,2789 g, 1,48 mmol) e CH_2Cl_2 (30 mL) sob atmosfera de nitrogênio, a temperatura ambiente, foi adicionado Et_3N (0,5 mL, 3,6 mmol). A mistura foi agitada por alguns minutos até torna-se uma solução

homogênea e a seguir foram adicionados 0,300 g (0,84 mmol) de triflimida (Tf_2NPh) sob constante agitação. A reação foi monitorada por CCD. Após 2 horas todo material de partida havia sido consumido.

Adicionou-se 20 mL de solução saturada de NH_4Cl à mistura reacional e efetuou-se a extração da fase orgânica com CH_2Cl_2 . O extrato orgânico foi lavado com água, seco sobre MgSO_4 e concentrado a pressão reduzida.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 15%) forneceu o produto (0,422 g) como um óleo incolor com 89% de rendimento.

^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 2,74-2,79 (m; 2H; H_2), 3,14 (t; $J = 6,3$ Hz; 2H; H_3), 3,56 (d, $J = 6,3$ Hz; 2H; H_{10}), 5,04 (dd; $J = 17,4$ e $1,5$ Hz; 1H; H_{12} *trans* ao H_{11}),

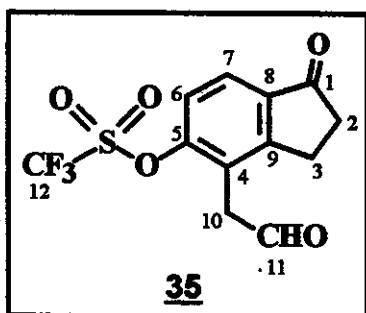
5,15 (dd; $J = 10,2$ e $1,5$ Hz; 1H; H_{12} *cis* ao H_{11}), 5,89 (ddt; $J = 17,4$; $10,2$ e $6,3$ Hz; 1H; H_{11}), 7,35 (d, $J = 8,4$ Hz; 1H, H_8), 7,73 (d; $J = 8,4$ Hz; 1H; H_7).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 24,2 (-) (CH_2 , C_3); 30,6 (-) (CH_2 , C_{10}); 36,0 (-) (CH_2 , C_2); [112,1; 116,4; 120,6 e 124,9] (q, CF_3); 117,3 (-) (CH_2 , C_{12}); 121,2 (+) (CH, C_8); 123,6 (+) (CH, C_7); 130,7 (Cquat.); 132,7 (+) (CH, C_{11}); 136,8 (Cquat.); 151,9 (Cquat.); 157,2 (Cquat.); 205,5 (Cquat. C_1).

EM (EI 70eV) $m/z(\%)$: 320 (16) [M^+], 187 (16), 159 (10), 145 (100), 128 (14), 115 (20), 91 (11), 69 (10).

IV (filme): ν (cm^{-1}): 3394, 2927, 1647, 1375, 1096, 1071.

Composto 35



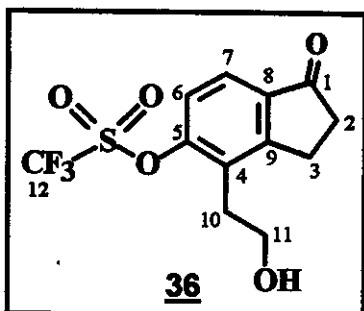
À uma solução de 0,3525 g (1,1 mmol) do composto **34** em 15 mL de CH_2Cl_2 , a temperatura ambiente, foi borbulhado ozônio até a solução tornar-se azul (2 horas). A seguir a solução foi resfriada a -78°C e borbulhou-se nitrogênio até a coloração azul desaparecer. Quando a solução tornou-se incolor algumas gotas de sulfeto de metila foram adicionadas e a solução foi mantida sob agitação a temperatura ambiente durante uma noite. Após este período adicionou-se 20 mL de água e efetuou-se a extração da fase orgânica com CH_2Cl_2 . Após secagem sobre MgSO_4 e evaporação a pressão reduzida o produto foi rapidamente submetido a cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 40%) fornecendo 0,2323 g de um óleo incolor (66% de rendimento). O produto decompõe-se facilmente por isso foi utilizado logo em seguida para a próxima reação.

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ 2,77-2,79 (m; 2H; H_2), 3,04 (t; $J = 6,0$ Hz; 2H; H_3), 3,97 (d; $J = 0,5$ Hz; 2H; H_{10}), 7,39 (d; $J = 8,5$ Hz; 1H; H_6), 7,81 (d; $J = 8,5$ Hz; 1H; H_7), 9,82 (s; 1H; H_{11})

^{13}C RMN (125MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 24,9 (-) (CH_2 , C_3), 36,2 (-) (CH_2 , C_2), 41,5 (-) (CH_2 , C_{10}), [114,6; 117,1; 119,7 e 122,2] (q, CF_3), 121,4 (+) (CH , C_6); 124,3 (Cquat.); 124,9 (+) (CH , C_7), 136,8 (Cquat.), 151,8 (Cquat.), 157,3 (Cquat.), 195,1 (+) (CH , C_{11}), 204,7 (Cquat. C_1).

EM (EI 70eV) $m/z(\%)$: 322 (2) [M^+], 294 (86), 161 (100), 132 (16), 115 (22), 103 (14), 77 (13).

Composto 36



Em um balão contendo o composto 35 (0,190 g, 0,6 mmol) em metanol (15 mL) a 0°C foi adicionado NaBH_4 (6 mg, 0,16 mmol). A reação foi agitada a temperatura ambiente durante 30 minutos e a seguir foi tratada com solução saturada de NH_4Cl . A fração

orgânica foi extraída com CH_2Cl_2 , seca sobre Na_2SO_4 e concentrada a pressão reduzida.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 40%) forneceu 0,107 g do composto 36 na forma de um óleo incolor (56% de rendimento).

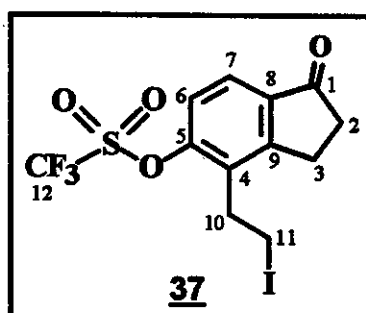
^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 1,66 (s-largo; 1H, OH), 2,75-2,79 (m; 2H; H_2), 3,07 (t; $J = 6,6$ Hz; 2H; H_{10}), 3,22 (t; $J = 5,9$ Hz; 2H; H_3), 3,94 (t; $J = 6,6$ Hz; 2H; H_{11}), 7,34 (d; $J = 8,4$ Hz; 1H; H_6), 7,73 (d; $J = 8,4$ Hz; 1H; H_7).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 25,1 (-) (CH_2 , C_3), 30,1 (-) (CH_2 , C_{10}), 36,3 (-) (CH_2 , C_2), 61,2 (-) (CH_2 , C_{11}), [112,1; 116,3; 120,6; 124,8] (q, CF_3), 121,1 (+) (CH , C_6), 123,7 (+) (CH , C_7), 130,2 (Cquat.), 136,6 (Cquat.), 152,2 (Cquat.), 157,3 (Cquat.), 205,4 (Cquat., C_1).

EM (EI 70eV) $m/z(\%)$: 324 (4) [M^+], 306 (48), 294 (16), 173 (34), 161 (100), 132 (13), 115 (20), 103 (13), 91 (14), 69 (20).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3422, 2930, 2887, 1714, 1611, 1589, 1469, 1423, 1334, 1220, 1139, 1055, 964, 940, 897, 856, 713, 626, 500.

Composto 37



À uma solução do composto 36 (0,204 g; 0,63 mmol), PPh_3 (0,400 g; 1,50 mmol) e imidazol (0,100 g; 1,47 mmol) em éter dietílico seco e acetonitrila (20 / 15 mL) à 0°C , sob constante agitação, foi lentamente adicionado I_2 (0,400 g; 1,6 mmol). A reação foi

monitorada por CCD.

Após 1 hora todo material de partida havia sido consumido. A reação foi então diluída com éter dietílico (30 mL) e lavada com solução de tiosulfato de sódio (3 x 20 mL) e solução de NaCl, seca sobre MgSO_4 e concentrada a pressão reduzida.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 20%) forneceu 0,202 g do iodeto 37 como um líquido incolor (74% de rendimento).

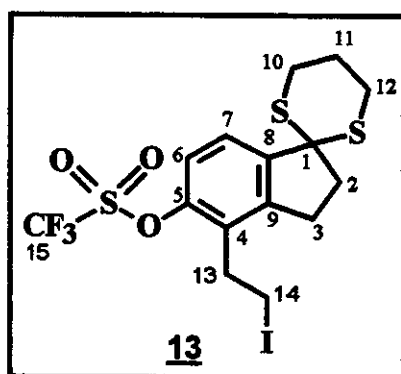
^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 2,79-2,83 (m; 2H; H_2), 3,23 (t; $J = 6,0$ Hz; 2H; H_3), 3,39 (s; 4H; H_{10} e H_{11}), 7,37 (d; $J = 8,4$ Hz; 1H; H_6), 7,80 (d; $J = 8,4$ Hz; 1H; H_7).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 0,3 (-) (CH_2 , C_{11}), 24,7 (-) (CH_2 , C_3), 31,1 (-) (CH_2 , C_{10}), 36,2 (-) (CH_2 , C_2), 121,5 (+) (CH , C_6), 124,4 (+) (CH , C_7), 131,6 (Cquat.), 137,0 (Cquat.), 151,6 (Cquat.), 156,4 (Cquat.), 204,7 (Cquat., C_1).

EM (EI 70eV) $m/z(\%)$: 307 (100) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 279 (4), 265 (4), 174 (22), 146 (5), 131 (5).

IV (pastilha KBr) ν (cm^{-1}): 3417, 2918, 2846, 1716, 1589, 1424, 1392, 1251, 1227, 1208, 1187, 1139, 1053, 967, 882, 837, 710, 635, 497.

Composto 13



Uma solução do composto 37 (0,0723 mg, 0,16 mmol) e 1,3-propanoditiol (30 μL , 0,3 mmol) em CH_2Cl_2 (5 mL), sob atmosfera de argônio, foi resfriada à 0°C e BF_3OEt_2 previamente destilado (20 μL , 0,16 mmol) foi introduzido na mistura com ajuda de uma seringa. A mistura foi aquecida a

temperatura ambiente e a reação deixada sob agitação durante a noite.

A seguir a reação foi tratada com solução saturada de NaHCO_3 e a porção orgânica foi extraída com CH_2Cl_2 . Os extratos orgânicos foram lavados com água, secos sobre MgSO_4 e concentrados a pressão reduzida.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 10%) forneceu 0,0784 g do composto 13 como um sólido branco (90% de rendimento).

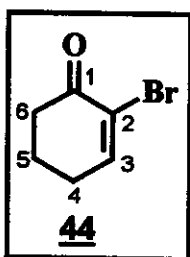
^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ 1,97-2,06 (m; 1H; H_{11}), 2,00-2,25 (m; 1H; H_{11}), 2,86-2,94 (m; 4H; H_{10} e H_{12}), 3,07 (t; $J = 7,0$ Hz; 2H, H_2), 3,14-3,20 (m; 2H; H_2), 3,24-3,31 (m; 4H; H_{13} e H_{14}), 7,19 (d; $J = 8,0$ Hz; 1H; H_6), 7,50 (d; $J = 8,0$ Hz; 1H; H_7).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ -0,03 (-) (CH_2); 24,8 (-) (CH_2), 28,9 (-) (CH_2); 29,4 (-) (CH_2); 32,5 (-) (CH_2); 42,8 (-) (CH_2); 58,3 (Cquat.); 120,8 (+) (CH); 124,7 (+) (CH); 129,9 (Cquat.); 144,8 (Cquat.); 147,6 (Cquat.).

EM (EI 70eV) $m/z(\%)$: 524 (48) [M^+], 491 (27), 450 (78), 391 (16), 323 (68), 190 (100), 157 (55), 128 (28), 107 (26), 69 (32), 45 (16).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3448, 2938, 2905, 2856, 1463, 1418, 1249, 1216, 1139, 1180, 1115, 976, 953, 909, 872, 838, 738, 609, 645, 499.

2-Bromo-2-cicloexenona (**44**)



Em uma balão de 2 saídas adaptado a um funil de adição, contendo 2-cicloexenona (5 mL, 51,6 mmol) em CH_2Cl_2 (50 mL) a 0°C , foi adicionado gotejando lentamente (via funil de adição), uma solução de bromo (3 mL, 58,2 mmol) em CH_2Cl_2 (30 mL).

Após completar a adição de bromo, a solução foi mantida sob agitação a 0°C por 15 minutos. A seguir adicionou-se gotejando uma solução de trietilamina (10 mL, 71,7 mmol) em CH_2Cl_2 . A mistura reacional foi então mantida sob agitação por 2 horas a temperatura ambiente. Após este período a reação foi tratada com solução saturada de NH_4Cl . A fração orgânica foi extraída com CH_2Cl_2 , seca sobre Na_2SO_4 e concentrada sob pressão reduzida.

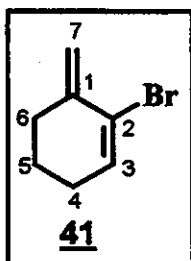
Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 10%) forneceu 7,297 g do brometo **44** na forma de um sólido (81% de rendimento).

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ 2,08 (quint.; $J = 6,0$ Hz; 2H; H_5), 2,46 (td; $J = 4,5$ e $6,0$ Hz; 2H; H_4), 2,64 (t; $J = 6,0$ Hz; 2H; H_6), 7,44 (t; $J = 4,5$ Hz; 1H; H_3).

^{13}C RMN (125MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 22,5 (-) (CH_2 , C_5); 28,2 (-) (CH_2 , C_4); 38,2 (-) (CH_2 , C_6); 123,9 (Cquat., C_2); 151,3 (+) (CH , C_3); 191,4 (Cquat., C_1).

EM (EI 70eV) $m/z(\%)$: 176 (68), 174 (69), 148 (77), 146 (79), 135 (19), 133 (22), 120 (31), 118 (33), 107 (5), 105 (5), 95 (12), 67 (100), 55 (47), 41 (25).

Composto 41



Cloreto de cério heptahidratado, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (2,1 g, 5,6 mmol) foi aquecido a temperatura constante de $135\text{--}140^\circ\text{C}$ sob vácuo (0,1 mm Hg) e agitação durante 2 horas. Após este período nitrogênio foi introduzido enquanto o frasco ainda estava quente.

O balão contendo cloreto de cério foi inicialmente resfriado a temperatura ambiente e depois a 0°C . THF seco (15 mL) foi então adicionado. O banho de gelo foi removido e a suspensão foi mantida sob agitação durante uma noite sob atmosfera de nitrogênio a temperatura ambiente.

Após este período a suspensão foi resfriada a -78°C e LiCH_2TMS (4 mL, 4,0 mmol) foi adicionado com ajuda de uma seringa. A suspensão foi mantida sob agitação por mais 15 minutos. A seguir adicionou-se o composto 44 (0,402 g, 2,3 mmol) dissolvido em 10mL de THF.

A mistura reacional foi lentamente aquecida a temperatura ambiente e 10 mL de TMEDA foram adicionados a reação. A solução foi mantida sob agitação por adicionais 15 minutos e a seguir foi tratada com solução saturada de NaHCO_3 . A fração orgânica foi extraída com éter dietílico, seca sobre Na_2SO_4 e o solvente foi evaporado a pressão reduzida fornecendo um óleo incolor que foi dissolvido em éter dietílico anidro sob atmosfera de nitrogênio e resfriado a 0°C . Adicionou-se BF_3OEt_2 (7,0 mmol) e manteve-se a reação sob agitação por 10 minutos. A reação foi tratada com solução saturada de

NaHCO₃. A fração orgânica foi extraída com éter dietílico, seca sobre Na₂SO₄ e concentrada a pressão reduzida.

Cromatografia em coluna de alumina (hexano) forneceu 0,306 g do produto na forma de um óleo incolor. 77% de rendimento.

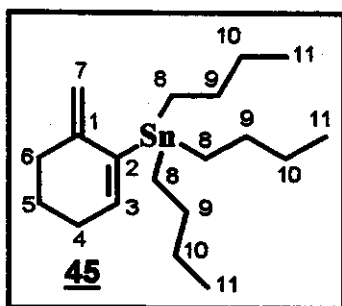
¹H RMN (500MHz, CDCl₃) δ 1,75 (quint.; J= 6,5 Hz; 2H; H₈), 2,21-2,25 (m; 2H; H₄), 2,50-2,53 (m; 2H; H₆), 4,98 (s-largo; 1H; H₇), 5,33 (s-largo; 1H; H₇), 6,31 (tdd; J= 4,5; 1,5 e 1,0 Hz; 1H; H₃).

¹³C RMN (125MHz, CDCl₃) junto com DEPT 135 e 90° δ 22,4 (-) (CH₂, C₈); 28,3 (-) (CH₂, C₄); 32,3 (-) (CH₂, C₆); 114,8 (-) (CH₂, C₇); 122,6 (Cquat., C₂); 133,9 (+) (CH, C₃); 141,2 (Cquat., C₁).

IV (filme) ν (cm⁻¹): 3407, 2935, 2867, 1681, 1440, 1331, 1265, 1156, 1073, 1027, 972, 796, 737, 703.

EM (EI 70eV) m/z(%): 174 (100) [M⁺], 172 (100), 159 (10), 157(10), 93 (12), 77(8).

Composto 45



adicionado a reação.

Em um balão contendo nBuLi (0,89 mmol), THF (5 mL) a -78°C e TMEDA (0,13 mL, 0,88 mmol) foi adicionado o composto 41 (0,103 g, 0,60 mmol). A mistura foi mantida sob agitação durante 20 minutos e cloreto de tributil-estanho (SnBu₃Cl) (0,20 mL, 0,74 mmol) foi

A reação foi lentamente aquecida a temperatura ambiente e a seguir foi tratada com solução saturada de NH₄Cl. A fração orgânica foi extraída com éter dietílico, seca sobre Na₂SO₄ e concentrada a pressão reduzida.

Cromatografia em coluna de alumina (hexano) forneceu 0,103 g do produto na forma de um óleo incolor. 45% de rendimento.

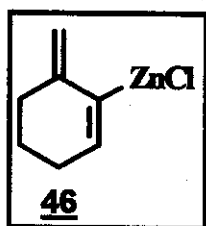
^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 0,88 (t; $J = 7,0$ Hz; 9H; 3Me; H_{11}), 0,91 (t; $J = 9,3$ Hz; 6H; 3CH_2 ; H_8), 1,31 (sexteto; $J = 7,0$ Hz; 6H, 3CH_2 , H_{10}), 1,42-1,54 (m, 6H; 3CH_2 , H_9), 1,71 (quint.; $J = 6,3$ Hz; 2H; H_5), 2,16 (td; $J = 6,3$ e $4,0$ Hz; 2H, H_4), 2,33-2,37 (m; 2H; H_6), 4,63 (s-largo; 1H; H_7), 4,75 (s-largo; 1H; H_7), 5,98 (t; $J = 4,0$ Hz; 1H; H_3).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 9,7 (-) (3CH_2 , C_8); 13,6 (+) (3CH_3 , C_{11}); 23,1 (-) (CH_2 , C_5); 27,3 (-) (3CH_2 , C_9); 27,8 (-) (CH_2 , C_4); 29,1 (-) (3CH_2 , C_{10}); 32,4 (-) (CH_2 , C_6); 111,8 (-) (CH_2 , C_7); 141,28 (Cquat., C_2); 141,4 (+) (CH, C_3); 148,4 (Cquat., C_1).

EM (EI 70eV) m/z (%): 327 (10) [M^+ - 57], 325 (8), 323 (4), 271 (34), 269 (26), 267 (16), 215 (87), 213 (100), 211 (73), 121 (53), 119 (42), 117 (27), 93 (48), 77 (7), 57 (4), 41 (15).

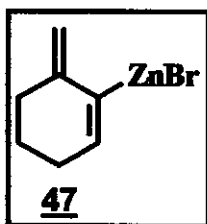
IV (filme) ν (cm^{-1}): 3404, 2956, 2926, 2871, 2844, 1615, 1464, 1376, 1363, 1071, 960, 870, 810, 686, 662, 594.

Composto 46



Em um balão contendo o brometo 41 (0,142g, 0,82 mmol) em THF (10 mL) a -78°C sob atmosfera de argônio foi adicionado sob agitação $n\text{BuLi}$ (1,0 mmol). A solução foi mantida sob agitação durante 30 minutos. Uma suspensão de cloreto de zinco (0,16 g, 1,2 mmol) previamente seco sob vácuo, foi adicionado a mistura. A solução foi mantida sob agitação durante 30 minutos e usada em seguida.

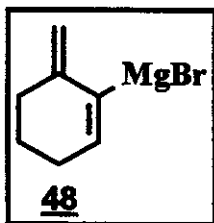
Composto 47



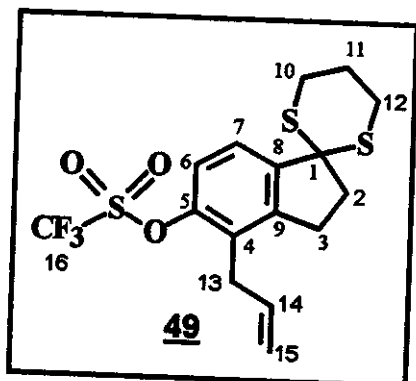
Em um balão de 2 saídas adaptado a um condensador de refluxo sob atmosfera de argônio, contendo zinco em pó (0,18 g, 3 mmol) e 30 mL de THF, foi adicionado 1,2-dibromoetano (0,26 mL, 3 mmol). A mistura foi refluxada por 3 horas. Todo o zinco metálico é consumido.

Em um outro balão contendo o brometo 41 (0,2304 g, 1,34 mmol) em 10 mL de THF a -78°C , foi adicionado nBuLi (1,60 mmol). A mistura foi mantida sob agitação a -78°C durante 30 minutos, a seguir adicionou-se a solução de brometo de zinco previamente preparada. A reação foi mantida sob agitação durante 1 hora a -20°C , resfriada a -78°C e utilizada para a reação de acoplamento.

Composto 48



O reagente de Grignard foi preparado da maneira usual: em um balão sob atmosfera de argônio contendo aparas de magnésio metálico (0,390g, 1,63 mmol) e um pequeno cristal de iodo em 10 mL de THF, foi adicionado sob agitação o composto 41 (0,250g, 1,44 mmol) dissolvido em 5 mL de THF. A mistura foi aquecida a refluxo até a reação iniciar (a coloração do iodo desaparecer) e então mantida sob agitação a temperatura ambiente durante 2 horas e utilizada logo a seguir.

Composto 49

Uma solução do composto **34** (0,105 g, 0,33 mmol) e 1,3-propanoditiol (45 μ L, 0,45 mmol) em CH_2Cl_2 (10 mL), sob atmosfera de argônio, foi resfriada a 0°C e BF_3OEt_2 previamente destilado (30 μ L, 0,24 mmol) foi introduzido na mistura com ajuda de uma seringa. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente e a reação deixada sob agitação durante a noite. A seguir a reação foi tratada com solução saturada de NaHCO_3 e a porção orgânica foi extraída com CH_2Cl_2 . Os extratos orgânicos foram lavados com água, secos sobre MgSO_4 e concentrados sob pressão reduzida.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 10%) forneceu 0,114 g do composto **49** como um sólido (85% de rendimento).

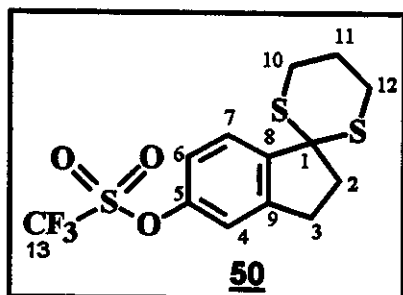
^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ 1,97-2,06 (m; 1H; H_{11}), 2,18-2,24 (m; 1H; H_{11}), 2,85-2,91 (m; 4H; H_{10} e H_{12}), 3,01 (t; $J = 7,5$ Hz; 2H; H_3), 3,14-3,20 (m; 2H; H_2), 3,44 (dt; $J = 6,0$ e $1,5$ Hz; 2H; H_{13}), 5,00 (ddt; $J = 17,0$; $1,5$ e $1,5$ Hz; 1H; H_{15} *trans* ao H_{14}), 5,08 (ddt; $J = 10,0$; $1,5$ e $1,5$ Hz; 1H; H_{15} *cis* ao H_{14}), 5,84 (ddt; $J = 17,0$; $10,0$ e $6,0$ Hz; 1H; H_{14}), 7,18 (d; $J = 8,0$ Hz; 1H; H_6), 7,45 (d; $J = 8,0$ Hz; 1H; H_7).

^{13}C RMN (125MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 24,9 (-) (CH_2 , C_3); 29,0 (-) (2CH_2 , C_{10} e C_{12}); 29,2 (-) (CH_2); 32,0 (-) (CH_2); 43,0 (-) (CH_2); 58,4 (Cquat., C_1); 116,7 (-) (CH_2 , C_{15}); 120,5 (+) (CH, C_6); 124,0 (+) (CH, C_7); 128,9 (Cquat.); 133,3 (+) (CH, C_{14}); 145,2 (Cquat.); 145,3 (Cquat.); 148,1 (Cquat.).

EM (EI 70eV) m/z (%): 410 (77) [M^+], 377 (26), 336 (100), 305 (3), 277 (6), 207 (8), 91 (1), 73 (2).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3412, 3083, 2927, 1721, 1639, 1589, 1465, 1421, 1266, 1249, 1217, 1140, 991, 971, 950, 870, 841, 738, 609, 500.

Composto 50



Em um balão contendo a indanona 15 (0,206 g, 1,39 mmol) e CH_2Cl_2 (50 mL) sob atmosfera de nitrogênio, a temperatura ambiente, foi adicionado Et_3N (0,6 mL, 4,3 mmol). A mistura foi agitada por alguns minutos até torna-se uma solução homogênea e a seguir adicionou-se 0,265 g (0,74 mmol) de triflimida (Tf_2NPh) sob constante agitação. A reação foi monitorada por CCD. Após 2 horas todo material de partida havia sido consumido.

Adicionou-se 20 mL de solução saturada de NH_4Cl à mistura reacional e efetuou-se a extração da fase orgânica com CH_2Cl_2 . O extrato orgânico foi lavado com água e seco sobre MgSO_4 . Evaporação do solvente a pressão reduzida forneceu 0,330 g de um sólido amarelado que foi utilizado para próxima reação sem demais purificações.

O triflato obtido (0,330 g, 1,18 mmol) e 1,3-propanoditiol (0,15 mL, 1,15 mmol) em CH_2Cl_2 (20 mL), sob atmosfera de nitrogênio, foi resfriada a 0°C e BF_3OEt_2 previamente destilado (0,10 mL, 0,80 mmol) foi introduzido na mistura com ajuda de uma seringa. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente e a reação mantida sob agitação durante a noite. Após este período a reação foi tratada com solução saturada de NaHCO_3 e a porção orgânica foi extraída com CH_2Cl_2 . Os extratos orgânicos foram lavados com água e secos sobre MgSO_4 .

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 10%) forneceu o produto (0,347 g) como um sólido com 67% de rendimento em 2 etapas.

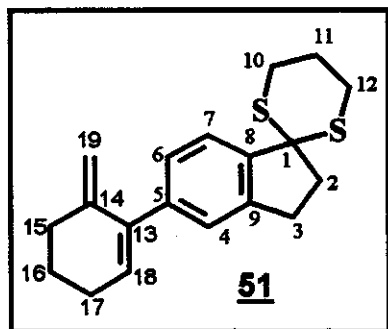
^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 1,94-2,09 (m; 1H; H_{11}), 2,18-2,27 (m; 1H; H_{11}), 2,85-2,93 (m; 4H; H_{10} e H_{12}), 3,07 (t; $J = 6,9$ Hz; 2H; H_3), 3,12-3,22 (m; 2H; H_2), 7,14 (d; $J = 9,3$ Hz; 1H; H_6), 7,15 (s; H_4), 7,57 (d; $J = 9,3$ Hz; 1H; H_7).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 24,7 (-) (CH_2 , C_3); 28,9 (-) (2CH_2 , C_{10} e C_{12}); 30,4 (-) (CH_2); 43,2 (-) (CH_2); 57,9 (Cquat., C_1); [116,6; 120,9] (parte de um quarteto, CF_3); 118,1 (+) (CH); 120,2 (+) (CH); 126,1 (+) (CH); 145,4 (Cquat.); 145,7 (Cquat.); 150,0 (Cquat.).

EM (EI 70eV) m/z (%): 370 (16) [M^+], 337 (8), 296 (100), 195 (7), 163 (32), 134 (8), 91 (7).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3407, 3057, 2933, 2861, 1718, 1433, 1479, 1307, 1266, 1102, 1026, 998, 893, 712, 739, 691, 637, 613, 514.

Composto **51**



À uma solução do composto **50** (0,085 g, 0,23 mmol) e $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,040g, 0,062 mmol) em THF (5 mL) sob atmosfera de argônio a 0°C foi adicionado o composto **48** (0,60 mmol). Após a adição do reagente de Grignard a solução torna-se escura. O balão contendo a mistura reacional foi

removido do banho de gelo e a mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por uma noite. Após este período a reação foi tratada com solução saturada de NH_4Cl e a fração orgânica foi extraída com éter dietílico, seca sobre Na_2SO_4 e concentrada sob pressão reduzida.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 15%) forneceu o produto (0,028 g) como um óleo incolor com 40% de rendimento.

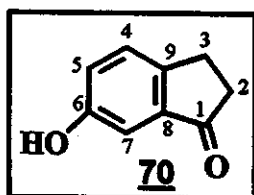
^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ 1,80 (quint.; $J=6,0$ Hz; 2H; H_{16}), 2,01-2,05 (m, 1H; H_{11}), 2,19-2,23 (m, 1H; H_{11}), 2,29 (td; $J=6,0$ e $4,0$ Hz; 2H; H_{17}), 2,45-2,48 (m; 2H; H_{15}), 2,85-2,90 (m; 4 H; H_{10} e H_{12}), 3,01 (t; $J=7,0$ Hz; 2H; H_3), 3,15-3,21 (m; 2H; H_2); 4,72 (s-largo; 1H; H_{19}), 4,87 (s-largo; 1H; H_{19}), 5,77 (t; $J=4,0$ Hz; 1H; H_{18}), 7,12-7,14 (m; 2H; H_4 e H_6), 7,44 (d; $J=7,5$ Hz; 1H; H_7).

^{13}C RMN (125MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ 23,3 (-) (CH_2); 25,2 (-) (CH_2); 26,6 (-) (CH_2); 29,2 (-) (2CH_2); 30,4 (-) (CH_2); 32,8 (-) (CH_2); 43,2 (-) (CH_2); 58,7 (Cquat.); 111,8 (-) (CH_2); 123,7 (+) (CH); 125,5 (+) (CH); 128,0 (+) (CH); 130,1 (+) (CH); 140,3 (Cquat.); 142,3 (Cquat.); 142,5 (Cquat.); 143,2 (Cquat.); 143,8 (Cquat.).

EM (EI 70eV) $m/z(\%)$: 314 (84) [M^+], 281 (27), 240 (100), 207 (60), 191 (14), 181 (22), 165 (27), 44 (100).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3414, 2932, 2859, 1723, 1598, 1482, 1271, 1103, 1027, 891, 812, 737, 639.

6-hidroxi-indan-1-ona (**70**)



O ácido 3-(4-hidroxifenil)-propiónico (composto **69**, 2,532g; 15,2 mmol) foi ciclizado utilizando procedimento geral para ciclização de Fiedel Crafts de ácidos 3-(hidroxifenil)-propiónicos.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano/acetato de etila 40%) forneceu a indanona **70** (1,560g, 69% de rendimento).

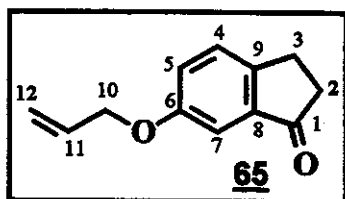
^1H RMN (500MHz, acetona- D) δ = 2,58-2,61 (m; 2H; 2H_2), 3,00-3,23 (m; 2H_3), 7,05 (dd; $J_1=2,4\text{Hz}$; $J_2=0,5\text{Hz}$; 1H; H_7), 7,15 (dd; $J_1=8,0\text{Hz}$; $J_2=2,4\text{Hz}$; 1H; H_5), 7,37 (dd; $J_1=8,0\text{Hz}$; $J_2=0,5\text{Hz}$; 1H; H_4); 8,72 (s largo; OH).

^{13}C RMN (75MHz, acetona-D) junto com DEPT 135 e 90° δ = 25,1 (-) (CH_2 , C_3); 36,9 (-) (CH_2 , C_2); 108,1 (+) (CH , C_7); 123,5 (+) (CH , C_5); 128,1 (+) (CH , C_4); 138,9 (Cquat., C_8); 146,9 (Cquat., C_9); 157,4 (Cquat., C_6); 206,2 (Cquat., C_1).

EMAR (EI 70eV) m/z (%): 148,05231 (85) [148,05243 calculado para $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, M^+]; 120,04187 (100); 91,03948 (42); 65,02474 (15).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3370, 2922, 1895, 1676, 1494, 1291, 1265, 1034, 885, 833, 739.

6-aliloxi-indan-1-ona (65)



A 6-hidroxi-indan-1-ona (composto **70**, 0,8410g; 5,7 mmol) foi convertida na 5-aliloxi-indanona através do procedimento geral para obtenção de aliloxi-fenil.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano/acetato de etila 10%) forneceu o produto (0,9230g) como um óleo incolor com 86% de rendimento.

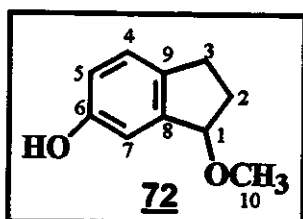
^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ = 2,71-2,73 (m; 2H; 2H_2), 3,07 (t; J =6,0Hz; 2H; 2H_3), 4,57 (dt; J_1 =5,1Hz; J_2 =1,5Hz; 2H; 2H_{10}); 5,30 (ddt; J_1 =10,5Hz; J_2 = J_3 =1,5Hz, 1H; H_{12} cis ao H_{11}), 5,43 (ddt; J_1 =17,2Hz; J_2 = J_3 =1,5Hz; 1H; H_{12} trans ao H_{11}), 6,05 (ddt; J_1 =17,2Hz; J_2 =10,5Hz; J_3 =5,1Hz, 1H; H_{11}), 7,19 (d; J =2,4Hz; 1H; H_7), 7,22 (dd; J_1 =8,3Hz; J_2 =2,4Hz; 1H; H_8), 7,37 (dd, J_1 =8,3Hz, J_2 =0,7Hz, 1H, H_4).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ = 25,1 (-) (CH_2 , C_3); 37,0 (-) (CH_2 , C_2); 69,0 (-) (CH_2 , C_{10}); 106,0 (+) (CH , C_7); 118,0 (-) (CH_2 , C_{12}); 124,5 (+) (CH , C_5); 127,4 (+) (CH , C_4); 132,7 (+) (CH , C_{11}); 138,2 (Cquat., C_8); 148,1 (Cquat., C_9); 158,3 (Cquat., C_6); 207,1 (Cquat., C_1).

EMAR (EI 70eV) $m/z(\%)$: 188.08319 (100) [188.08373 calculado para $C_{12}H_{12}O_2$, M^+]; 173.05854 (28); 145.06361(21); 131.05378 (16); 120.05411 (24); 91.05245 (54); 77.03580 (11); 65.03668 (24).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3390, 2926, 2866, 1706, 1613, 1494, 1448, 1302, 1295, 1222, 1169, 1036, 930, 834, 738, 559.

6-hidroxi-1-metoxi-indano (**72**)



À uma solução da indanona **70** (0,4887g; 3,3 mmol) em metanol (15 mL) sob agitação a temperatura ambiente, foi lentamente adicionado borohidreto de sódio (0,0812g; 2,1 mmol).

A reação foi monitorada por CCD (cromatografia em camada delgada) e após 30 minutos não havia mais traços do material de partida. A seguir adicionou-se a mistura reacional uma solução aquosa de HCl 20% (20mL) e éter etílico (30 mL). A solução em duas fases foi mantida sob agitação durante 3 horas. Após este período efetuou-se a separação das fases. A fase orgânica (éter dietílico) foi lavada com solução saturada de bicarbonato de sódio e água, e seca sobre sulfato de sódio.

Após evaporação do solvente à pressão reduzida obteve-se 0,4771g do produto (88% de rendimento), como um óleo levemente amarelado, que foi caracterizado e utilizado para próxima reação sem purificação adicional.

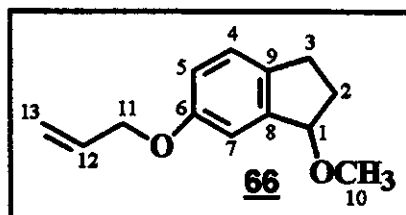
1H RMN (500MHz, $CDCl_3$) δ = 2,08 (dddd; $J_1=13,3Hz$; $J_2=8,5Hz$; $J_3=5,0Hz$; $J_4=4,5Hz$; 1H; H_2), 2,33 (dddd; $J_1=13,3Hz$; $J_2=8,5Hz$; $J_3=6,8Hz$; $J_4=6,0Hz$; 1H; H_2), 2,71 (ddd; $J_1=15,0Hz$; $J_2=8,5Hz$; $J_3=5,0Hz$; 1H, H_3), 2,96 (ddd; $J_1=15,0Hz$; $J_2=8,5Hz$; $J_3=6,0Hz$; 1H, H_3), 3,40 (s, 3H, $H_{10}-Me$), 4,80 (dd; $J_1=6,8Hz$; $J_2=4,5Hz$; 1H; H_1), 6,68 (dd; $J_1=8,0Hz$; $J_2=2,5Hz$; 1H; H_5), 6,81 (d; $J=2,5Hz$; 1H; H_7), 7,04 (d; $J=8,0Hz$; 1H; H_4).

^{13}C RMN (125MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ = 29,3 (-) (CH_2 , C_3); 32,1 (-) (CH_2 , C_2); 55,8 (+) (CH_3 , C_{10}); 84,8 (+) (CH , C_1); 111,9 (+) (CH , C_7); 116,1 (+) (CH , C_5); 125,6 (+) (CH , C_4); 135,5 (Cquat., C_9); 143,4 (Cquat., C_8); 154,8 (Cquat., C_6).

EMAR (EI 70eV) m/z (%): 164,08370 (56) [164,08373 calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, M^+]; 149,05955 (3); 133,06581 (100); 115,05383 (4); 107,04911 (13); 91,05437 (7); 77,03802 (14).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3315, 2937, 2854, 2825, 1615, 1594, 1495, 1463, 1351, 1286, 1249, 1197, 1139, 1073, 1010, 937.

6-aliloxi-1-metoxi-indano (**66**)



1-metoxi-6-hidroxi-indano (composto **72**, 0,4122; 2,5 mmol) foi convertido em 1-metoxi-6-aliloxi-indano através do procedimento geral para obtenção de aliloxi-fenil.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano/acetato de etila 10%) forneceu o produto (0,4356g) como um óleo incolor com 85% de rendimento.

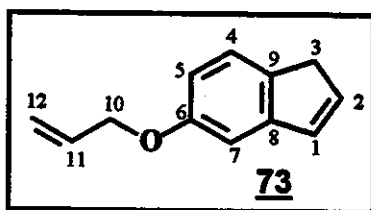
^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ = 2,06 (dddd; $J_1=13,5\text{Hz}$; $J_2=8,0\text{Hz}$; $J_3=5,5\text{Hz}$; $J_4=4,5\text{Hz}$; 1H; H_2), 2,35 (dddd; $J_1=13,5\text{Hz}$; $J_2=8,0\text{Hz}$; $J_3=6,5\text{Hz}$; $J_4=5,5\text{Hz}$; 1H; H_2), 2,73 (ddd; $J_1=15,4\text{Hz}$; $J_2=8,0\text{Hz}$; $J_3=5,5\text{Hz}$; 1H, H_3), 2,98 (ddd; $J_1=15,4\text{Hz}$; $J_2=8,0\text{Hz}$; $J_3=6,5\text{Hz}$; 1H, H_3), 3,40 (s, 3H, $\text{H}_{10}\text{-Me}$), 4,53 (dt; $J_1=5,0\text{Hz}$; $J_2=1,5\text{Hz}$; 2H; 2H_{11}), 4,78 (dd; $J_1=6,5\text{Hz}$; $J_2=4,5\text{Hz}$; 1H; H_1), 5,27 (ddt; $J_1=10,5\text{Hz}$; $J_2=J_3=1,5\text{Hz}$; 1H; H_{13} *cis* ao H_{12}), 5,40 (ddt; $J_1=17,5\text{Hz}$; $J_2=J_3=1,5\text{Hz}$; 1H; H_{13} *trans* ao H_{12}), 6,05 (ddt; $J_1=17,5\text{Hz}$; $J_2=10,5$; $J_3=5,0\text{Hz}$; 1H; H_{12}), 6,84 (dd; $J_1=8,3\text{Hz}$; $J_2=2,4\text{Hz}$; 1H; H_5), 6,95 (d; $J=2,4\text{Hz}$; 1H; H_7), 7,13 (dd; $J_1=8,3\text{Hz}$; $J_2=0,5\text{Hz}$; 1H; H_4).

^{13}C RMN (125MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ = 29,3 (-) (CH_2 , C_3); 32,4 (-) (CH_2 , C_2); 56,1 (+) (CH_3 , C_{10}); 69,1 (-) (CH_2 , C_{11}), 84,7 (+) (CH , C_1); 110,7 (+) (CH , C_7); 115,8 (+) (CH , C_5); 117,5 (-) (CH_2 , C_{13}), 125,4 (+) (CH , C_4); 133,5 (+) (CH , C_{12}); 136,0 (Cquat., C_9); 143,9 (Cquat., C_8); 157,7 (Cquat., C_6).

EMAR (EI 70eV) $m/z(\%)$: 204,11508 (100) [204,11503 calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, M^+]; 188,08181 (13); 173,09556 (80); 131,04951 (67); 103,05441 (56); 77,03868 (23).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3356, 2931, 2856, 2820, 1710, 1613, 1490, 1445, 1295, 1247, 1196, 1141, 1087, 1023, 929, 842, 811.

6-aliloxi-indeno-(73)



Utilizando-se o procedimento geral para rearranjo aromático de Claisen, o 1-metoxi-6-aliloxi-indano 66 (0,327g, 1,6 mmol) foi aquecido à 200°C em uma ampola fechada. Após 30 minutos de reação, a ampola foi resfriada e aberta, uma placa de CCD (cromatografia em camada delgada) indicou que não havia mais material de partida.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano/acetato de etila 10%) forneceu somente o 6-aliloxi-indeno 73 como produto (0,220g, 80% de rendimento).

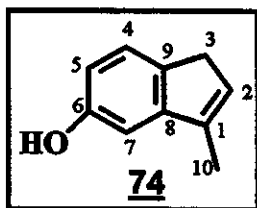
^1H RMN (500MHz, C_6D_6) δ = 3,03 (s-largo; 2H; 2H_3); 4,24 (dt; $J_1= 5,0\text{Hz}$; $J_2=1,5\text{Hz}$; 2H; 2H_{10}); 5,05 (ddt; $J_1= 10,5\text{Hz}$; $J_2=J_3=1,5\text{Hz}$; 1H; H_{12} *cis* ao H_{11}); 5,28 (ddt; $J_1= 17,3\text{Hz}$; $J_2=J_3=1,5\text{Hz}$; 1H; H_{12} *trans* ao H_{11}); 5,88 (ddt; $J_1= 17,3\text{Hz}$; $J_2= 10,5\text{Hz}$; $J_3=5,0\text{Hz}$; 1H; H_{11}); 6,29 (dt; $J_1=6,0\text{Hz}$; $J_2=1,5\text{Hz}$; 1H; H_2); 6,69-6,70 (m, 1H, H_1); 6,83 (dd; $J_1=8,0\text{Hz}$; $J_2=2,5\text{Hz}$; 1H; H_5); 6,91 (d; $J=2,5\text{Hz}$, 1H; H_7); 7,17 (d; $J=8,0\text{Hz}$; 1H; H_4).

^{13}C RMN (75MHz, C_6D_6) junto com DEPT 135 e 90° $\delta=38,4$ (-) (CH_2 , C_3); 68,9 (-) (CH_2 , C_{10}); 107,9 (+) (CH , C_7); 112,1 (+) (CH , C_5); 116,6 (-) (CH_2 , C_{12}); 124,3 (+) (CH , C_4); 132,4 (+) (CH , C_1); 134,6 (+) (CH , C_{11}); 135,4 (+) (CH , C_2); 136,1 (Cquat., C_9); 146,6 (Cquat., C_8); 158,6 (Cquat., C_6).

EMAR (EI 70eV) $m/z(\%)$: 172.08859 (79) [172.08882 calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$, M^+], 131.05064 (100), 115.05593 (14), 103.05567 (76), 89.03888 (4), 77.03805 (33), 63.02471 (6).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3436, 3065, 3012, 2926, 1607, 1554, 1474, 1394, 1262, 1249, 1182, 1143, 1116, 1023, 1003, 924, 844, 811, 698.

6-hidroxi-1-metil-indeno-1 (**74**)



Em um balão de duas bocas selado com um septo, acoplado a uma torneira e contendo um agitador magnético foi adicionado $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3,5690g; 9,6 mmol). O balão foi aquecido à $135\text{--}140^\circ\text{C}$ em banho de óleo sob vácuo e agitação durante 3 horas. A seguir retirou-se o balão do banho de óleo e enquanto este ainda estava quente introduziu-se argônio com ajuda de uma bexiga. O balão foi resfriado a 0°C e THF seco (30mL) foi introduzido com uma seringa sob constante agitação. A suspensão foi aquecida à temperatura ambiente e mantida nesta temperatura sob agitação durante uma noite.

Após este tempo o balão foi novamente resfriado a 0°C e uma solução de brometo de metil magnésio (9,6 mmol) foi adicionada via seringa. A mistura foi mantida a 0°C sob agitação durante 1,5 horas. A seguir uma solução da indanona **70** (0,4726g; 3,2 mmol em 10 mL de THF seco) foi adicionada via canula.

A reação foi monitorada por CCD (cromatografia em camada delgada). Após uma hora nenhum reagente foi detectado e uma solução de HCl 30% (20mL) foi adicionada a mistura reacional sob agitação.

A fração orgânica foi extraída com éter etílico (2 x 50mL). Os extratos foram lavados com solução saturada de bicarbonato de sódio (100 mL) e água; secos sobre sulfato de sódio e evaporados sob pressão reduzida.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano/acetato de etila 20%) forneceu o produto (0,3580g) como um óleo incolor com 77% de rendimento.

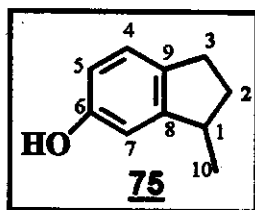
^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ = 2,11 (dt; $J_1=J_2=2,0\text{Hz}$, 3H, $3\text{H}_{10}\text{-Me}$), 3,24 (dq; $J_1=3\text{Hz}$; $J_2=2,0\text{Hz}$; $J_3=1\text{Hz}$; 2H; 2H_3), 5,10 (s, 1H, OH), 6,21-6,23 (m, 1H, H_2), 6,68 (dd, $J_1=8,0\text{Hz}$; $J_2=2,5\text{Hz}$. 1H; H_5); 6,81 (d; $J=2,5\text{Hz}$, 1H; H_7); 7,26 (dd; $J_1=8,0\text{Hz}$; $J_2=0,5\text{Hz}$; 1H, H_4).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ = 13,0 (+) (CH_3 , C_{10}); 36,9 (-) (CH_2 , C_3); 106,2 (+) (CH); 111,4 (+) (CH); 124,0 (+) (CH); 130,4 (+) (CH); 136,4 (Cquat.); 139,6 (Cquat.); 147,8 (Cquat.); 154,5 (Cquat.; C_6).

EMAR (EI 70eV) m/z (%): 146,07317 (100) [146,07317 calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$, M^+]; 131,04879 (61); 115,03587 (10); 99,22902 (6).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3346, 3031, 2911, 2890, 1610, 1590, 1470, 1390, 1319, 1247, 1210, 1185, 999, 950, 919, 849, 817, 807, 771, 720, 630.

6-hidroxi-1-metil-indano (**75**)



Uma solução do indeno **74** (0,3300g; 2,2 mmol) e paládio sobre carvão (5%) em acetato de etila (5mL) foi hidrogenada em um equipamento Parr à pressão de 40psi durante 3 horas. Após este período a solução foi filtrada em celite e

concentrada sob pressão reduzida fornecendo 0,3315g de um sólido branco como produto (99% de rendimento).

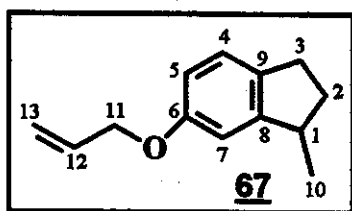
^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ = 1,24 (d; J =7,5Hz; 3H; $\text{H}_{10}\text{-Me}$); 1,53-1,65 (m; 1H; H_2); 2,24-2,34 (m; 1H; H_2); 2,68-2,86 (m; 2H, H_3); 3,11 (sexteto; J =7,5Hz; 1H; H_1); 5,25 (s largo; 1H; OH); 6,61 (dd; J_1 =8,0Hz; J_2 =2,4Hz; 1H; H_5), 6,66 (d; J =2,4Hz; 1H; H_7), 7,04 (d; J =8,0Hz; 1H; H_4).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ = 19,7 (+) (CH_3 , C_{10}); 30,6 (-) (CH_2 , C_3); 35,2 (-) (CH_2 , C_2); 39,5 (+) (CH , C_1); 110,4 (+) (CH , C_7); 113,1 (+) (CH , C_5); 124,9 (+) (CH , C_4); 135,9 (Cquat., C_9); 150,7 (Cquat., C_8); 154,4 (Cquat., C_6).

EMAR (EI 70eV) m/z (%): 148,08873 (46) [148,08882 calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, M^+]; 133,06694 (100); 115,05675 (7); 105,07278 (12); 91,05619 (5); 77,04038 (8); 63,02517 (3).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3328, 3021, 2954, 2856, 1695, 1612, 1593, 1493, 1463, 1332, 1250, 1186, 1138, 1074, 919, 862, 826, 701.

1-metil-6-aliloxi-indano (**67**)



O 6-hidroxi-1-metil-indano (composto **75**, 0,3000g; 2,0 mmol) foi convertido em 1-metil-6-aliloxi-indano através do procedimento geral para obtenção de aliloxi-fenil.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano/acetato de etila 10%) forneceu o produto (0,3111g) como um óleo incolor (82% de rendimento).

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ = 1,26 (d; J =7,0Hz; 3H; $\text{H}_{10}\text{-Me}$); 1,56-1,64 (m; 1H; H_2); 2,26-2,33 (m; 1H; H_2); 2,73-2,86 (m; 2H; H_3); 3,14 (sexteto; J =7,0Hz; 1H;

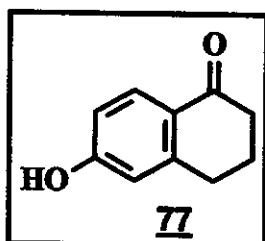
H_1); 4,52 (dd; $J_1=5,5\text{Hz}$; $J_2=1\text{Hz}$; 2H; $2H_{11}$); 5,27 (ddt; $J_1=10,5\text{Hz}$; $J_2=J_3=1,5\text{Hz}$, 1H; H_{13} cis ao H_{12}), 5,41 (ddt; $J_1=17,3\text{Hz}$; $J_2=J_3=1,5\text{Hz}$; 1H; H_{13} trans ao H_{12}), 6,06 (ddt; $J_1=17,3\text{Hz}$; $J_2=10,5\text{Hz}$; $J_3=5,5\text{Hz}$, 1H; H_{12}), 6,70 (dd; $J_1=8,0\text{Hz}$; $J_2=2,2\text{Hz}$; 1H; H_8); 6,76 (d; $J=2,2\text{Hz}$; 1H; H_7), 7,09 (d; $J=8,0\text{Hz}$; 1H; H_4).

^{13}C RMN (125MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ = 19,8 (+) (CH_3 , C_{10}); 30,6 (-) (CH_2 , C_3); 35,3 (-) (CH_2 , C_2); 39,6 (+) (CH , C_1); 69,1 (-) (CH_2 , C_{11}); 110,0 (+) (CH , C_7); 112,5 (+) (CH , C_5); 117,4 (-) (CH_2 , C_{13}); 124,7 (+) (CH , C_4); 133,7 (+) (CH , C_{12}); 136,1 (Cquat., C_9); 150,3 (Cquat., C_8); 157,7 (Cquat., C_6).

EMAR (EI 70eV) m/z (%): 188,12084 (100) [188,12012 calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$, M^+]; 173,09730 (43); 147,07568 (87); 119,06275 (44); 91,03345 (64); 77,01728 (13).

IV (filme) ν (cm^{-1}): 3417, 3026, 2954, 2863, 1645, 1608, 1586, 1491, 1457, 1422, 1326, 1292, 1247, 1187, 1145, 1028, 801.

6-hidroxi-tetralona (**77**)

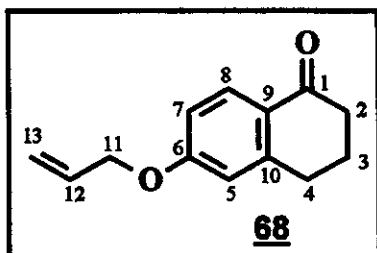


À uma solução da tetralona **76** (0,0851g, 0,48mmol) em 10mL de ácido acético glacial foi adicionado 5mL de ácido bromídrico 48% sob agitação. A mistura foi aquecida sob refluxo durante uma hora. Após este período a solução foi resfriada, diluída com 100mL de água e a fração orgânica extraída com acetato de etila (2 x 20mL). Os extratos foram lavados com solução saturada de bicarbonato de sódio (40 mL) e água; secos sobre sulfato de sódio e evaporados sob pressão reduzida.

O produto bruto foi caracterizado por espectrometria de massas e utilizado para a próxima reação sem purificação adicional.

EM (EI 70eV) $m/z(\%)$: 162 (60) [M^+]; 147 (17); 134 (100); 106 (39); 77 (20); 51 (16); 44 (39).

6-aliloxi-tetralona (**68**)



A 6-hidroxi-tetralona (composto **77**) foi convertida na 5-aliloxi-indanona através do procedimento geral para obtenção de aliloxi-fenil.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano/acetato de etila 10%) forneceu o produto (0,0581g) como um

óleo incolor com 60% de rendimento em 2 etapas.

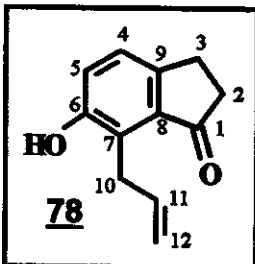
^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ = 2,11 (quinteto; $J=6,5\text{Hz}$; 2H; 2H_3), 2,61 (t; $J=6,5\text{Hz}$; 2H; 2H_2), 2,92 (t; $J=6,5\text{Hz}$; 2H; 2H_4), 4,59 (dt; $J_1=5,5\text{Hz}$; $J_2=1,5\text{Hz}$; 2H; 2H_{11}), 5,32 (ddt; $J_1=10,5\text{Hz}$; $J_2=J_3=1,5\text{Hz}$; 1H; H_{13} *cis* ao H_{12}), 5,42 (ddt; $J_1=17,5\text{Hz}$; $J_2=J_3=1,5\text{Hz}$; 1H; H_{13} *trans* ao H_{12}), 6,05 (ddt; $J_1=17,5\text{Hz}$; $J_2=10,5$; $J_3=5,5\text{Hz}$; 1H; H_{12}), 6,72 (d; $J=2,5\text{Hz}$; 1H; H_5), 6,83 (dd; $J_1=9,0\text{Hz}$; $J_2=2,5\text{Hz}$; 1H; H_7), 8,00 (d; $J=9,0\text{Hz}$; 1H; H_8).

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ =23,4 (-) (CH_2 , C_3); 30,2 (-) (CH_2 , C_4); 38,9 (-) (CH_2 , C_2); 68,8 (-) (CH_2 , C_{11}); 113,5 (+) (CH, C_5); 113,6 (+) (CH, C_7); 118,1 (-) (CH_2 , C_{13}); 126,4 (Cquat., C_9); 129,6 (+) (CH, C_8); 132,5 (+) (CH, C_{12}); 146,9 (Cquat., C_{10}); 162,5 (Cquat., C_6); 197,2 (Cquat., C_1).

EMAR (EI 70eV) $m/z(\%)$: 202.09923 (100) [202.09938 calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$, M^+], 187.07366 (13), 174.06629 (46), 161.05361 (23), 146.06470 (29), 134.03088 (18), 117.05683 (23), 105.03453 (41), 91.04169 (11), 77.02439 (31), 63.00912 (15).

IV (filme) ν (cm⁻¹): 3463, 3092, 2946, 2866, 1673, 1600, 1494, 1428, 1355, 1322, 1269, 1249, 1129, 1010, 937, 831, 546.

7-alil-6-hidroxi-indan-1-ona (**78**)



Utilizando-se o procedimento geral para rearranjo aromático de Claisen, a 6-aliloxi-indan-1-ona **65** (0,254g, 1,4 mmol) foi aquecida à 200°C durante 2 horas em uma ampola fechada. Após este período nenhum material de partida pode ser

detectado por CCD (cromatografia em camada delgada).

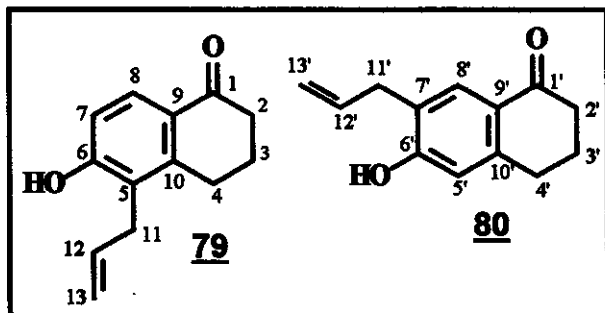
Cromatografia flash em silica gel (hexano/acetato de etila 30%) forneceu a 7-alil-6-hidroxi-indan-1-ona **78** (0,1761g, 70% de rendimento).

¹H RMN (300MHz, CDCl₃) δ = 2,68-2,72 (m; 2H; 2H₂); 3,00 (t; J=6Hz; 2H₃), 4,00 (dt; J₁=6,0Hz; J₂=1,5Hz; 2H, 2H₁₀), 5,10 (ddt; J₁=10,2Hz; J₂=J₃=1,5Hz; 1H, H₁₂ *cis* ao H₁₁), 5,13 (ddt; J₁=17,2Hz; J₂=J₃=1,5Hz; 1H, H₁₂ *trans* ao H₁₁), 6,01 (ddt; J₁=17,2Hz; J₂= 10,2Hz; J₃=6,0Hz; 1H, H₁₁), 7,12 (d; J=8,1Hz; 1H; H₅), 7,22 (d; J=8,1Hz; 1H; H₄).

¹³C RMN (75MHz, CDCl₃) junto com DEPT 135 e 90° δ = 24,4 (-) (CH₂, C₃); 28,0 (-) (CH₂, C₁₀); 37,7 (-) (CH₂, C₂); 116,1 (-) (CH₂, C₁₂); 123,0 (+) (CH, C₉); 124,0 (Cquat., C₇); 125,3 (+) (CH, C₄); 134,7 (Cquat., C₈); 135,8 (+) (CH, C₁₁); 148,7 (Cquat., C₉); 154,0 (Cquat, C₆); 208,4 (Cquat. C₁).

EMAR (EI 70eV) m/z (%): 188,08389 (62) [188,08373 calculado para C₁₂H₁₂O₂, M⁺]; 173,06086 (100); 145,06333 (8); 131,04473 (11); 115,03641 (4); 71,45835 (6).

IV (filme) ν (cm⁻¹): 3336, 2927, 1671, 1636, 1595, 1499, 1436, 1361, 1283, 1187, 1000, 906, 834, 655.

5-alil-6-hidroxi-tetralona (79) e 7-alil-6-hidroxi-tetralona (80)

Utilizando-se o procedimento geral para rearranjo aromático de Claisen, o 6-hidroxi-tetralona **68** (0,0302g, 0,15 mmol) foi aquecido à 200°C em uma ampola fechada durante 2 horas.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano / acetato de etila 20%) forneceu uma mistura inseparável das tetralonas **79** e **80** em uma proporção de 5:1 respectivamente (0,0210g, 70% de rendimento).

Os espectros serão descritos separadamente:

6-hidroxi-7-alil-tetralona (80)

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ = 2,07-2,13 (m; 2H; 2H_3), 2,61 (t; $J=6,0\text{Hz}$; 2H; 2H_2), 2,87 (t; $J=6,0\text{Hz}$; 2H; 2H_4), 3,41 (d; $J=6,5\text{Hz}$; 2H; 2H_{11}), 5,17 (ddt; $J=17,0, 1,5, 1,5\text{Hz}$; 1H; H_{13} , *trans* ao H_{12}), 5,16 (ddt; $J=10,0, 1,5, 1,5\text{Hz}$; 1H; H_{13} , *cis* ao H_{12}), 5,96-6,04 (m; 1H; H_{12}), 6,18 (s-largo; 1H; OH'), 6,68 (s; 1H; H_7), 7,85 (s; 1H; H_8).

5-alil-6-hidroxi-tetralona (79)

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ = 2,07-2,13 (m; 2H; 2H_3), 2,60 (t; $J=6,0\text{Hz}$; 2H; 2H_2), 2,90 (t; $J=6,0\text{Hz}$; 2H; 2H_4), 3,47 (dt; $J=6,0, 1,5\text{Hz}$; 2H; 2H_{11}), 4,99 (ddt; $J=17,0, 1,5, 1,5\text{Hz}$; 1H; H_{13} , *trans* ao H_{12}), 5,07 (ddt; $J=10,0, 1,5, 1,5\text{Hz}$; 1H; H_{13} , *cis* ao H_{12}), 5,96 (ddt; $J=17,0, 10,0, 6,0\text{Hz}$; 1H; H_{12}), 6,36 (s-largo; 1H; OH), 6,81 (d; $J=8,5\text{Hz}$; 1H; H_7), 7,95 (d; $J=8,5\text{Hz}$; 1H; H_8).

6-hidroxi-7-alil-tetralona (80)

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ = 23,4 (-) (CH_2 , C_3); 29,5 (-) (CH_2 , C_4); 34,7 (-) (CH_2 , C_{11}); 38,8 (-) (CH_2 , C_2); 114,9 (+) (CH, C_5); 117,0 (-) (CH_2 , C_{13}); 122,7 (Cquat., C_7) 130,2 (+) (CH, C_8); 135,9 (+) (CH, C_{12}); 145,8 (Cquat., C_{10}); 159,2 (Cquat., C_6); 198,0 (Cquat., C_1).

5-alil-6-hidroxi-tetralona (79)

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° $\delta = 22,9$ (-) (CH_2 , C_3); 26,4 (-) (CH_2 , C_{11}); 29,8 (-) (CH_2 , C_4); 38,3 (-) (CH_2 , C_2); 114,2 (+) (CH , C_7); 115,6 (-) (CH_2 , C_{13}); 122,8 (Cquat., C_5); 126,6 (Cquat., C_9); 128,0 (+) (CH , C_8); 135,0 (+) (CH , C_{12}); 145,6 (Cquat., C_{10}); 158,8 (Cquat., C_6); 198,4 (Cquat., C_1).

GC/MS - EM (EI 70eV) m/z (%):

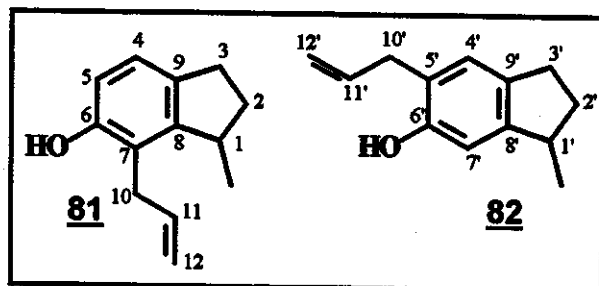
6-hidroxi-7-alil-tetralona (80)

EM (EI 70eV) m/z (%): 202 (90) [M^+], 187 (24), 174 (72), 161 (32), 146 (51), 131 (32), 117 (38), 105 (58), 91 (18), 77 (44), 41(100).

5-alil-6-hidroxi-tetralona (79)

EM (EI 70eV) m/z (%): 202 (90) [M^+], 187 (20), 174 (100), 159 (70), 145 (60), 131 (62), 115 (48), 103 (24), 91 (30), 77 (38), 63 (28), 51 (40).

7-alil-6-hidroxi-1-metil-indano (81) e 5-alil-6-hidroxi-1-metil-indano (82)



Utilizando-se o procedimento geral para rearranjo aromático de Claisen, o 1-metil-6-aliloxi-indano **67** (0,321g, 1,7 mmol) foi aquecido à 200°C em uma ampola fechada durante 2 horas.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano/acetato de etila 20%) forneceu uma mistura dos indanos **81** e **82** em uma proporção de 2:3 respectivamente (0,2710g, 85% de rendimento).

Os espectros serão descritos separadamente:

5-alil-6-hidroxi-1-metil-indano (82)

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) $\delta = 1,23$ (d; $J = 7\text{Hz}$; 3H; $\text{H}_{10}\text{-Me}$), 1,53-1,61 (m; 1H; H_2), 2,18-2,31 (m; 1H; H_2), 2,70-2,83 (m; 2H; 2H_3), 3,11 (sexteto; $J = 7,5\text{Hz}$;

^1H ; $\text{H}_{1'}$), 3,37 (d; $J=6\text{Hz}$; 2H; $2\text{H}_{11'}$), 4,93 (s; 1H; OH), 5,09-5,18 (m; 2H; $2\text{H}_{13'}$), 5,97-6,06 (m; 1H; $\text{H}_{12'}$), 6,64 (s, 1H; H_7), 6,94 (s; 1H, H_4).

7-alil-6-hidroxi-1-metil- Indano (81)

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) $\delta=1,13$ (d; $J=7\text{Hz}$; 3H; $\text{H}_{10}\text{-Me}$), 1,74-1,78 (m; 1H; H_2), 2,18-2,31 (m; 1H; H_2), 2,70-2,83 (m; 1H, H_3), 2,95-3,01 (m; 1H; H_3), 3,29 (quinteto; $J=7\text{Hz}$; 1H, H_1), 3,42 (ddt; $J=6,0$; 6,0; 2,0Hz; 2H; 2H_{11}), 4,92 (s; 1H; OH), 5,09-5,18 (m; 2H, 2H_{13}), 5,97-6,06 (m; 1H; H_{12}), 6,64 (d; $J=8,0\text{Hz}$; 1H; H_5), 6,96 (d; $J=8,0\text{Hz}$; 1H; H_4).

5-alil-6-hidroxi-1-metil-indano (82)

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° $\delta= 19,8$ (+) (Me, C_{10}); 30,7 (-) (CH_2 , C_3); 35,2 (-) (CH_2 , C_{11}); 35,3 (-) (CH_2 , C_2); 39,4 (+) (CH, C_1); 110,8 (+) (CH, C_7); 116,2 (-) (CH_2 , C_{13}); 123,0 (Cquat., C_5); 125,8 (+) (CH, C_4); 136,1 (Cquat., C_9); 136,9 (+) (CH, C_{12}); 148,8 (Cquat., C_8); 152,8 (Cquat., C_6).

7-alil-6-hidroxi-1-metil-indano (81)

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° $\delta= 20,4$ (+) (Me, C_{10}); 30,2 (-) (CH_2 , C_3); 31,6 (-) (CH_2 , C_{11}); 34,1 (-) (CH_2 , C_2); 38,4 (+) (CH, C_1); 114,2 (+) (CH, C_5); 116,0 (-) (CH_2 , C_{13}); 120,7 (Cquat., C_7); 123,3 (+) (CH, C_4); 135,4 (Cquat., C_9); 136,4 (+) (CH, C_{12}); 148,3 (Cquat., C_8); 153,1 (Cquat., C_6).

GC/MS - EM (EI 70eV) m/z (%):

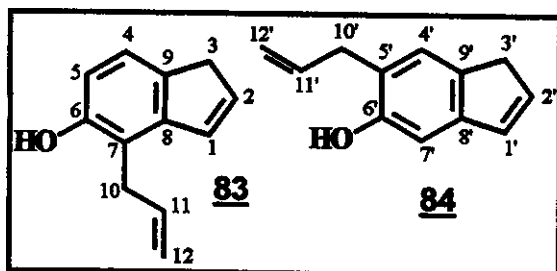
7-alil-6-hidroxi-1-metil-indano (81)

EM (EI 70eV) m/z (%): 188 (55) [M^+], 173 (100), 145 (63), 131 (42), 115 (43), 91 (29), 77 (30), 51 (28).

5-alil-6-hidroxi-1-metil-indano (82)

EM (EI 70eV) $m/z(\%)$: 188 (58) [M^+], 173 (100), 145 (44), 131 (25), 115 (25), 91 (20), 77 (15), 51 (10).

7-alil-6-hidroxi-indeno-1 (83) e 5-alil-6-hidroxi-indeno-1 (84)



Utilizando-se o procedimento geral para rearranjo aromático de Claisen, o 6-aliloxi-1-metoxi-indano 66 (0,3240g, 1,2 mmol) foi aquecido à 200°C em uma ampola fechada durante 2 horas. Após

este período a ampola foi resfriada e aberta, uma placa de CCD indicou que não havia mais indícios de material de partida 66.

Cromatografia flash em sílica gel (hexano/acetato de etila 30%) forneceu uma mistura inseparável dos indenos 83 e 84 em uma proporção de 1:1 (0,0420g, 20% de rendimento).

Os espectros serão descritos separadamente:

5-alil-6-hidroxi-indeno-1 (84)

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ =3,08 (s largo; 2H; H_3), 3,31-3,32 (m; 2H; H_{10}), 4,40 (s; 1H; OH), 4,94-5,05 (m; 2H; 2H_{12}), 5,88-5,97 (m; 1H; H_{11}), 6,31 (s largo; 1H; H_2), 6,59 (s; 1H; H_7), 6,66 (s largo; 1H; $\text{H}_{1'}$), 7,02 (s; 1H; H_4).

7-alil-6-hidroxi-indeno-1 (83)

^1H RMN (500MHz, CDCl_3) δ =3,11 (s largo; 2H; H_3), 3,44-3,45 (m; 2H; H_{10}), 4,44 (s; 1H; OH), 4,94-5,05 (m; 2H; 2H_{12}), 5,88-5,97 (m; 1H; H_{11}), 6,35 (s largo; 1H; H_2), 6,41 (d; $J=8,0\text{Hz}$; 1H; H_5), 6,81 (s largo; 1H; H_1), 7,03 (d; $J=8,0\text{Hz}$; 1H; H_4).

5-alil-6-hidroxi-Indeno-1 (84)

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ = 35,2 (-) (CH_2 , C_{10}); 38,9 (-) (CH_2 , $\text{C}_{2'}$); 108,5 (+) (CH , C_7); 115,8 (-) (CH_2 , C_{12}); 118,2 (Cquat., C_5); 125,4 (+) (CH , C_4); 131,8 (+) (CH , C_1); 135,2 (+) (CH , C_{11}); 136,1 (Cquat., C_9); 137,2 (+) (CH , C_2); 144,8 (Cquat., C_8); 153,1 (Cquat., C_6).

7-alil-6-hidroxi-Indeno-1 (83)

^{13}C RMN (75MHz, CDCl_3) junto com DEPT 135 e 90° δ = 31,3 (-) (CH_2 , C_{10}); 38,4 (-) (CH_2 , C_2); 112,5 (+) (CH , C_8); 115,4 (-) (CH_2 , C_{12}); 122,0 (Cquat., C_7); 122,3 (+) (CH , C_4); 130,4 (+) (CH , C_1); 134,8 (+) (CH , C_{11}); 136,0 (Cquat., C_9); 136,6 (+) (CH , C_2); 145,6 (Cquat., C_8); 153,0 (Cquat., C_6).

GC/MS - EM (EI 70eV) m/z (%):

7-alil-6-hidroxi-indeno-1 (83) ou 5-alil-6-hidroxi-indeno-1 (84)

EM (EI 70eV) m/z (%): 172 (35) [M^+], 157 (20), 131 (100), 115 (60), 103 (23), 77 (42), 63 (55), 51 (57).

7-alil-6-hidroxi-Indeno-1 (83) ou 5-alil-6-hidroxi-indeno-1 (84)

EM (EI 70eV) m/z (%): 172 (90) [M^+], 157 (28), 131 (100), 115 (42), 103 (12), 77 (18), 63 (10), 51 (10).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

1. Annick Restlé. *O Petróleo*. Tradução e Adaptação de Marcio Rocha Mello, Maria Helena Ribeiro Hessel e Ana Lucia Soldan. Rio de Janeiro: Petrobrás, Cenpes, 1994.
2. Mello, M.R. e col. *Corpo Técnico da Petrobrás - CENPES, Setor Geoquímico*, Rio de Janeiro, Petrobrás, 1986.
3. Tissot, B.P. e Welte, D.H. *Petroleum Formation and Occurrence - A New Approach to Oil and Gas Exploration*. Springer-Verlag. Berlim Heidelberg New York, 1978.
4. Trindade, L.A.F. *Geochemical Assessment of Petroleum Migration and Mixing in the Potiguar and Sergipe-Alagoas Basins, Brazil*. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy, Stanford University 1992.
5. Peters, K.E. e Moldowan, J.M. *The Biomarkers Guide - Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Sediments*. Prentice-Hall, Inc. A.Simon & Schuter Company Englewood Cliffs. New Jersey 07632, 1993.
6. Mello, M.R. *Geochemical and molecular studies of depositional environments of source rocks and their derived oils from the Brazilian Marginal Basins*. PhD Thesis, University of Bristol, England, 1988.
7. Seifert, W.K. e Moldowan, J.M. *Physics and Chemistry of the Earth* 1980, 12, 229.
8. Mello, M.R.; Gaglione, P.C.; Brassel, S.C. e Maxwell, J.R. *Marine and Petroleum Geology* 1988, 5, 205-223.

9. ten Haven, H.L.; Rohmer, M.; Rullkötter, J. e Bissere. *Geochim.Cosmoch.Acta* **1989**, 53, 3073.
10. Mello, M.R.; Telnaes, N.; Gaglione, P.C.; Chicarelli, M.I.; Brassel, S.C. e Maxwell, J.R. *Advances in Organic Geochemistry*. Edited by Mattavelli, L. e Novelli, L. 1987. *Org. Geochem.* **1988**, 13, 31.
11. Volkman, J.K. *Org. Geochem.* **1986**, 9, 84.
12. Siesking, O.; Joly, G. e Albrecht, P. *Geochim.Cosmoch.Acta* **1979**, 43, 1675.
13. Seifert, W.K.; Carlson, M.K. e Moldowan, J.M. *Advances in Organic Geochemistry*. Edited by M.Bjoroy et John Wiley & Sons Limited, NY 1981. *Org. Geochem.* **1983**, 710.
14. Mackenzie, A.S.; Patience, R.L.; Yon, D.A e Maxwell, J.R. *Geochim.Cosmoch.Acta* **1982**, 46, 783.
15. Jaffé, R. e Gardinalli, P.R. *Advances in Organic Geochemistry*. Edited by Durand B. and Behar F. 1989. *Org. Geochem.* **1990**, 16, 211.
16. Mackenzie, A.S.; Wolff, G.A. e Maxwell, J.R. *Advances in Organic Geochemistry*. Edited by Bjoroy M. et.al. **1983**, 637.
17. Behar, F.H. e Albrech, P. *Org.Geochem.* **1984**, 6, 597.
18. Jaffé, R.; Albrech, P. e Oudin, J.L. *Advances in Organic Geochemistry*. Edited by Mattavelli, L. e Novelli, L. 1987. *Org. Geochem.* **1988**, 13, 483.
19. Jaffé, R.; Albrech, P. e Oudin, J.L. *Geochim.Cosmoch.Acta* **1988**, 52, 2599.
20. Cyr, T.D. e Strausz, O.P. *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.* **1983**, 1028.

21. Eglinton, G.; Maxwell, J.R. e Philp, R.P. *Advances in Organic Geochemistry*. Edited by Tissot, B. e Bienner, F. 1973. *Org. Geochem.* **1974**, 941.
22. Jaffé, R. e Gallardo, M. T. *Org. Geochem.* **1993**, 20, 973.
23. Koike, L.; Rebouças, L.M.C.; Reis, F. Marsaioli, A.J. ; Richnow, H.H. e Michaelis, W. *Org. Geochem.* **1992**, 18, 851.
24. Li, M.; Chen, T. e Wang, Z. *Org. Geochem.* **1990**, 16, 1067.
25. Seifert, W.K.; Gallengos, E.J. e Teeter, R.M. *J.Am.Chem.Soc.* **1972**, 94, 5880.
26. Lopes, J.A.D.; Santos Neto, E.V.; Mello, M.R., Reis, F. de A.M. *Org. Geochem.* **1997**, 26, 787.
27. Lopes, J.A.D.; Santos Neto, E.V.; Mello, M.R., Koike, L.; Marsaioli, A.J.; Reis, F. de A.M. *Chem.Geology* **1999**, 158, 1.
28. Dahl, F.; Riolo, J.; Trendel, J.M. e Albrecht, P. *J. Chem Soc .Chem. Commun.* **1990**, 1228.
29. Philp, R.P. *Fossil fuel biomarkers, applications and spectra*. Elsevier, N.Y. **1985**.
30. Mello, M.R., Koutsoukos, E.A.M., Mohriak, W.U. e Bacoccoli, G. Selected Petroleum Systems in Brazil em *The Petroleum system - from source to trap: AAPG Memoir 60*. Ed. Magoon, L.B. e W.G.Dow **1994**, # 31, 499.
31. McCarthy, R.D. e Duthie, A.R. *J.Lipid.Res.* **1962**, 3, 117.
32. Ramijak, Z. e Solc, A. *Analytical Chemistry* **1977**, 49, 1222.

33. Dahl, J.; Moldowan, J.M.; McCaffrey, M.A. e Lipton, P.A. *Nature*, **1992**, 355, 154.
34. Lopes, J.A.D.; Neto, E.V.S.; Mello, M.R.; Koike, L.; Marsaioli, A.J.; Reis F. de A.M. *Chem.Geology* **1999**, 1,158.
35. Wolff, G.A.; Lamb, N.A. e Maxwell, J.R. *Geochim.Cosmoch.Acta*, **1986**, 50, 335.
36. Moldowan, J.M. e Fago, F.J. *Geochim.Cosmoch.Acta* **1986**, 50, 343.
37. Riolo, J.; Hussler, G.; Albrecht, P. e Connan, J. *Org. Geochem.* **1986**,10, 981.
38. McLafferty, F.W. *Anal.Chem.* **1959**, 31, 82.
39. Mackenzie, A.S.; Wolff, G.A. e Maxwell, J.R. *Advances in Organic Geochemistry*. Edited by Bjoroy M. et.al. **1983**, 637.
40. Cooper, J.E. e Bray, E.E. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1963**, 27, 1113.
41. Pease, T.K.; Vleet, S.V. e Barre, J.S.. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1992**, 56, 3469.
42. Russel, M.; Grimald, J.O.; Hartgers, W.A.; Taberner, C. e Rouchy, J.M. *Org.Geochem.* **1997**, 26, 605.
43. Mackenzie, A.S.; Patience, R.L.; Yon, D.A e Maxwell, J.R. *Geochim.Cosmoch.Acta* **1982**, 46, 783.
44. Behar, F.H. e Albrech, P. *Org.Geochem.* **1984**, 6, 597.
45. Ensminger, A. *These de Doctorat és Sciences*. Université Louis Pasteur, Strasbourg, France 1977.

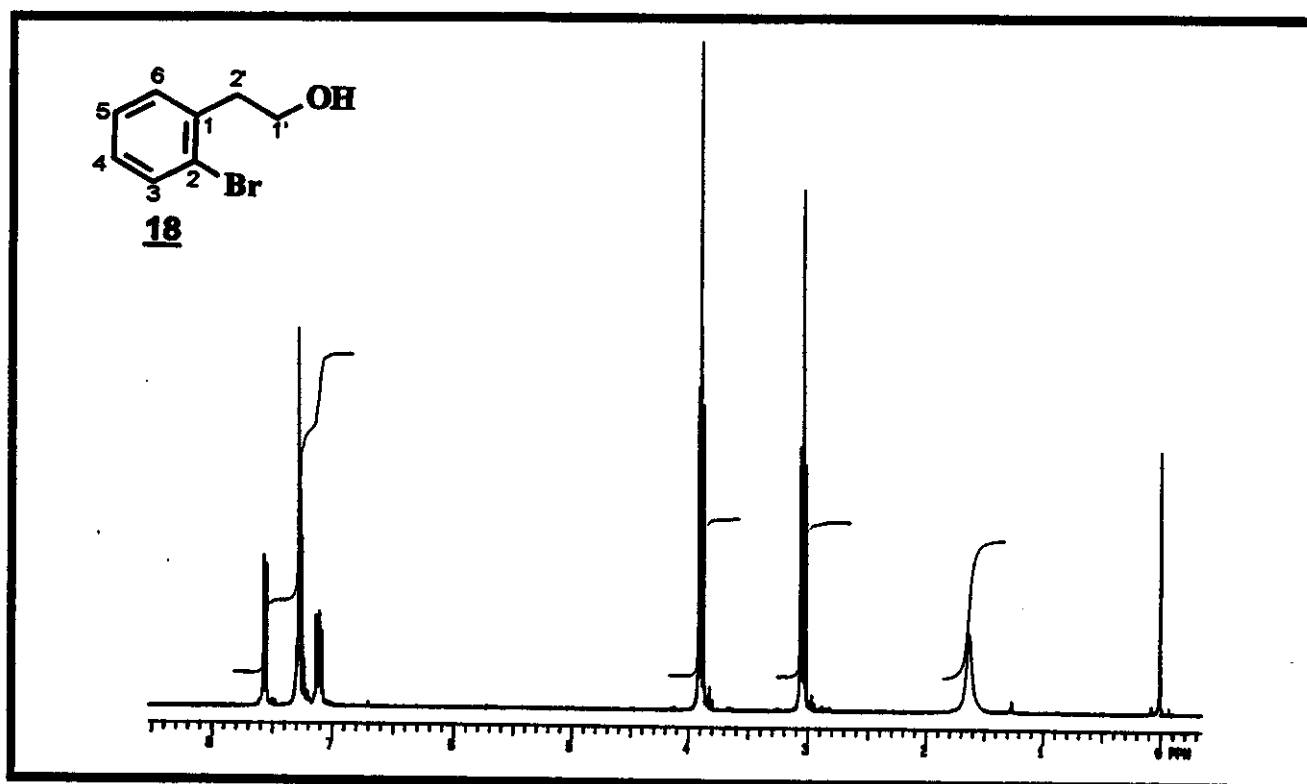
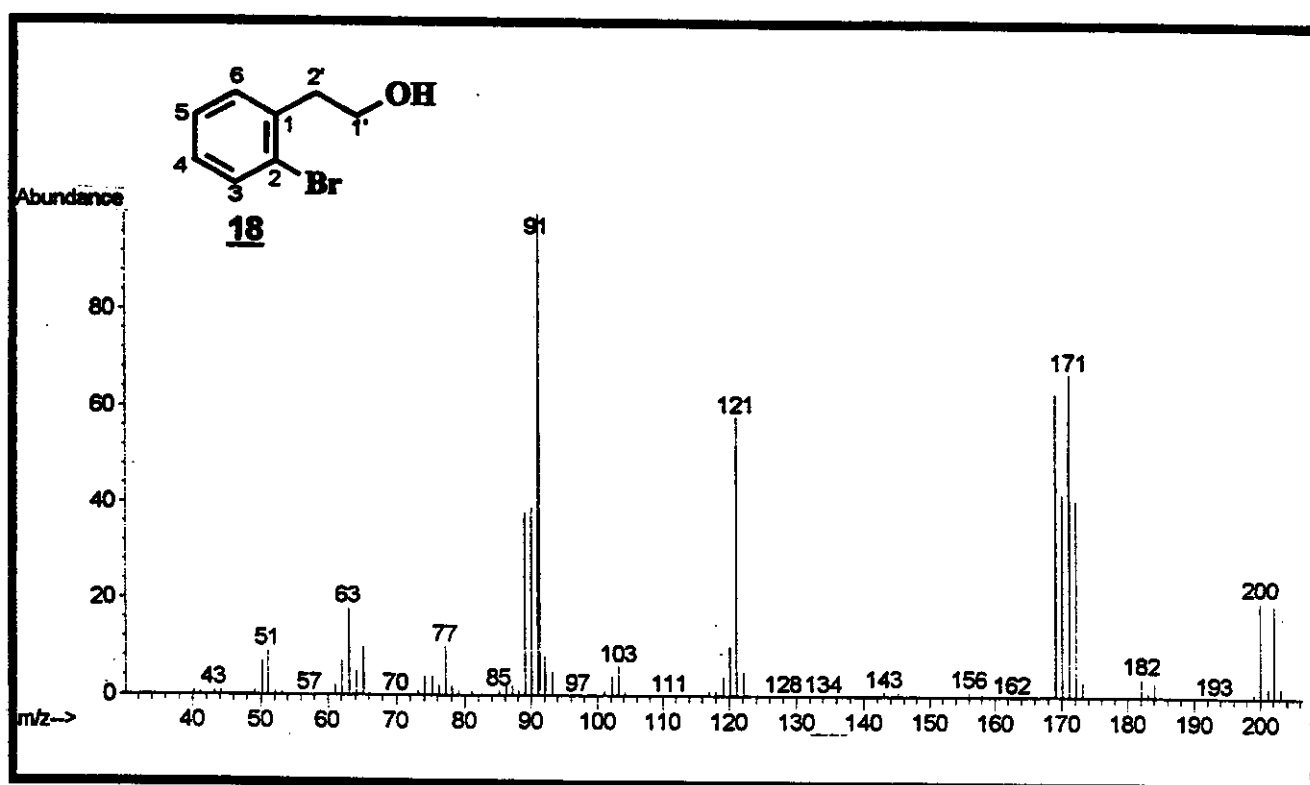
46. Schmitter, J.M.; Arpino, P.J. e Guiochon, G. *J.Chromatogr.* **1978**, *167*, 149.
47. Schmitter, J.M.; Arpino, P.J. e Guiochon, G. *Geochim.Cosmoch.Acta* **1981**, *45*, 1951.
48. Barakat, A.O. e Yem, T.F. *Org.Geochem.* **1990**, *15*, 299.
49. Schaeffer, P.; Fache-Dany, F.; Trendel, J.M. e Albreach, P. *Org. Geochem.* **1993**, *20*, 1227.
50. Jaffé, R. e Gardinalli, P.R. *Advances in Organic Geochemistry*. Edited by Durand B. and Behar F. 1989. *Org. Geochem.* **1990**, *16*, 211.
51. Rohmer, M.; Ourisson, G. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *40*, 3633.
52. Subroto, E.A.; Alexander, R. e Kagi, R.I. *Chem.Geology* **1991**, *93*, 179.
53. Reetz, M.T.; Westermann, J. e Steinbach, R. *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* **1981**, *5*, 237.
54. Kennedy, J.P. *J.Org.Chem.* **1970**, *35*, 532.
55. de Meijere, A. e Meyer, F.E. *Angew.Chem. Int.Ed.Engl.* **1994**, *33*, 2379.
56. Amorese, A., Arcadi, A., Bernocchi, E., Cacchi, S., Cerrini, S., Fedeli, W. e Ortar, G. *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 813.
57. Gannon, W.F. e House, H.O. *Org.Synth. Coll. Vol.5* **1973**, 539.
58. Thorn, D.L. e Hoffmann, R. *J.Am.Chem.Soc.* **1978**, *100*, 2079.
59. Cacchi, S. e Arcadi, A. *J.Org.Chem.* **1983**, *48*, 4236.
60. Mukhopadhyaya, J.K., Ghosh, A.K. e Ghatak, U.R. *Indian J.Chem.* **1998**, *37B*, 835.

61. Gannon, W.F. e House, H.O. *Org.Synth. Coll.* Vol.5 **1973**, 539.
62. Jeffery, T. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2121.
63. Laschat, S., Narjes, F. e Overman, L.E. *Tetrahedron*, **1994**, 50, 347.
64. Abelman, M.M., Overman, L.E. e Tran, V.D. *J.Am.Chem.Soc.* **1990**, 112, 6959.
65. Breitmaier, E. e Voelter Wolfgang. *Carbon-13 NMR Spectroscopy – High-Resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry*. 3^o completely revised edition. Weinhein; New York, NY:VCH. **1987**.
66. Bruce, D.B., Sorrie, A.J.S. e Thomson, R.H. *J.Chem.Soc.* **1953**, 43, 2403.
67. Kraus, G.A., Liras, S. e Man, T.O. *J.Org.Chem*, **1989**, 54, 3137.
68. Schuster, M. e Blechert, S. *Angew.Chem. Int.Ed.Engl.* **1997**, 36, 2036.
69. Dunn, G.L.; DiPasquo, V.J. e Hoover, J.R.E. *J.Org.Chem.* **1968**, 33, 1454.
70. Johnson, C.R. e Tait, B.D. *J.Org.Chem.* **1987**, 52, 281.
71. Echavarren, A.M. e Stille, J.K. *J.Am.Chem.Soc.* **1987**, 109, 5478.
72. Klement, I.; Rottländer, M.; Tucker, C.E.; Majid, T.N. e Knochel, P. *Tetrahedron*, **1996**, 52, 7201.
73. Negishi, E., Luo, F., Frisbee, R. e Matsushita, H. *Heterocycles*, **1982**, 18, 117.
74. Gilchrist, T.L. e Summersell, R.J. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1469.
75. Sengupta, S., Leite, M., Raslan, D.S., Quesnelle, C. e Snieckus, V. *J.Org.Chem*, **1992**, 57, 4066.

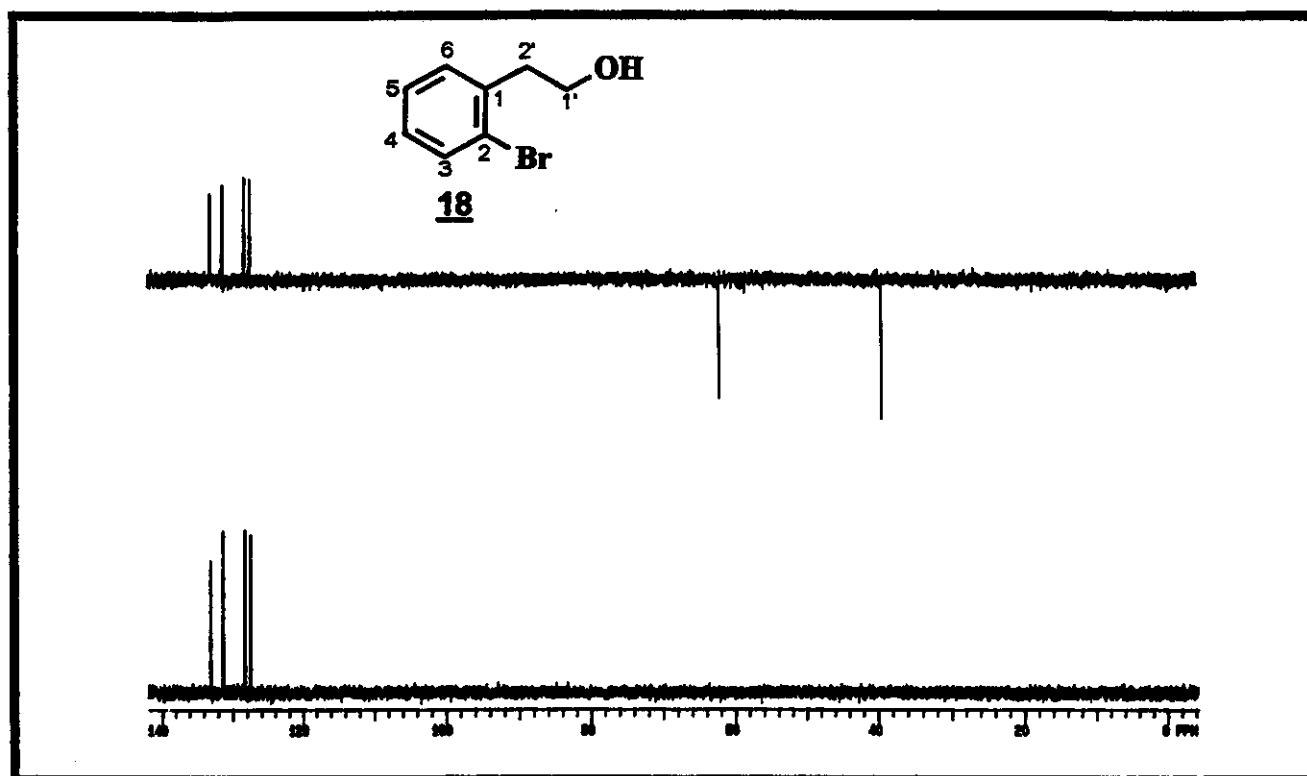
76. Revisões sobre rearranjo de Claisen: a) Ziegler, F.E. *Chem.Rev.* **1988**, *88*, 1423. b) Rhoads, S.J. e Raulins, N.R. *Org.React.* **1975**, *22*, 1. c) Bennett, G.B. *Synthesis* **1977**, 589.
77. Claisen, L. *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **1912**, *45*, 3157.
78. Doering, W.v.E. e Roth, W.R. *Tetrahedron*, **1962**, *18*, 67.
79. Hansen, H.J. e Schmid, H. *Tetrahedron*, **1974**, *30*, 1959.
80. Dewar, M.J.S. e Jie, C. *J.Am.Chem.Soc.* **1989**, *111*, 511.
81. Gajewski, J.J. e Conrad, N.D. *J.Am.Chem.Soc.* **1979**, *101*, 2748.
82. Vance, R.L.; Rondan, N.G.; Houk, K.N.; Jensen, F. e Borden, W.T. *J.Am.Chem.Soc.* **1988**, *110*, 2314.
83. Ganem, B. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1996**, *35*, 936.
84. Yoo, H.Y. e Houck, K.N. *J.Am.Chem.Soc.* **1997**, *119*, 2877.
85. Aviyente, V., Yoo, H.Y. e Houck, K.N. *J.Org.Chem.* **1997**, *62*, 6121.
86. Svanholm, U. e Parker, V.D. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1972**, 645.
87. Harwood, L.M. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1983**, 530.
88. Bruce, M. e Roshan-Ali, Y. *J.Chem.Soc., Perkin Trans.1* **1981**, 2677.
89. Kruse, L.I. e Cha, J.K. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1982**, 1333.
90. Box, V.G.S. e Meleties, P.C. *Heterocycles* **1998**, *48*, 2173.
91. Kruse, L.I. e Cha, J.K. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2367.
92. Kruse, L.I.; DeBrosse, C.W. e Kruse, C.H. *J.Am.Chem.Soc.* **1985**, *107*, 5435.

93. Kruse, L.I. e Cha, J.K. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1982**, 1329.
94. Anderson III, G.M.; Kolman, P.A.; Domelsmith, L.N. e Houk, K.N. *J.Am.Chem.Soc.*, **1979**, *101*, 2344.
95. Larson, J.R.; Epiotis, N.D. e Bernardi, F. *J.Am.Chem.Soc.*, **1978**, *100*, 5713.
96. Van Den Dool, H. e Kratz, P.D.J. *J.Chromatogr.* **1963**, *11*, 463
97. Hansen, H.J. e Schmid, H. *J.Org.Chem.* **1965**, *30*, 1341.
98. Aquino Neto, F.R.; Cardoso, J.N.; Pereira, A.S.; Fernandes, M.C.Z.; Caetano, C.A. e Machado, A.L.C. *J.High Resol.Chromatogr.* **1994**, *17*, 259.
99. Simoneit, B.R.T.; Aquino Neto, F.R.; JANA, G.I. e Burlingame, A.L. *J.Seab.Chem.Soc.* **1996**, *61*, 973.
100. Azevedo, D.A.; Aquino Neto, F.R. e Simoneit, B.R.T. *Org.Geochem.* **1994**, *22*, 991.
101. De Grande, S.M.B.; Aquino Neto, F.R. e Mello, M.R. *Org.Geochem.* **1993**, *20*, 1039.
102. Hammond, G.S. *J.Am.Chem.Soc.*, **1955**, *77*, 334.
103. More-O'Ferral, R.A. *J.Chem.Soc.B*, **1970**, 274. Jencks, W.P. *Chem.Rev.* **1972**, *72*, 705.

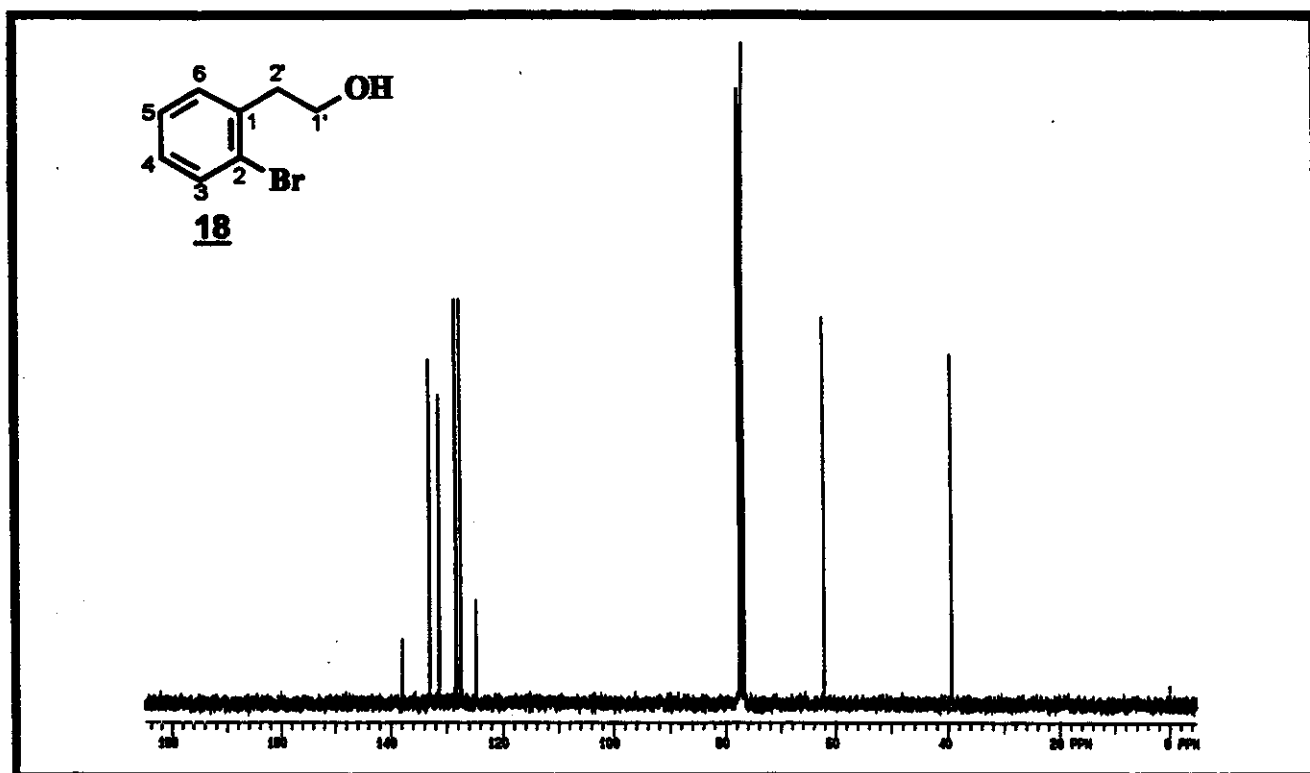
ESPECTROS

E1 - Espectro de ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) do 2-(2'-bromofenil)-etanol

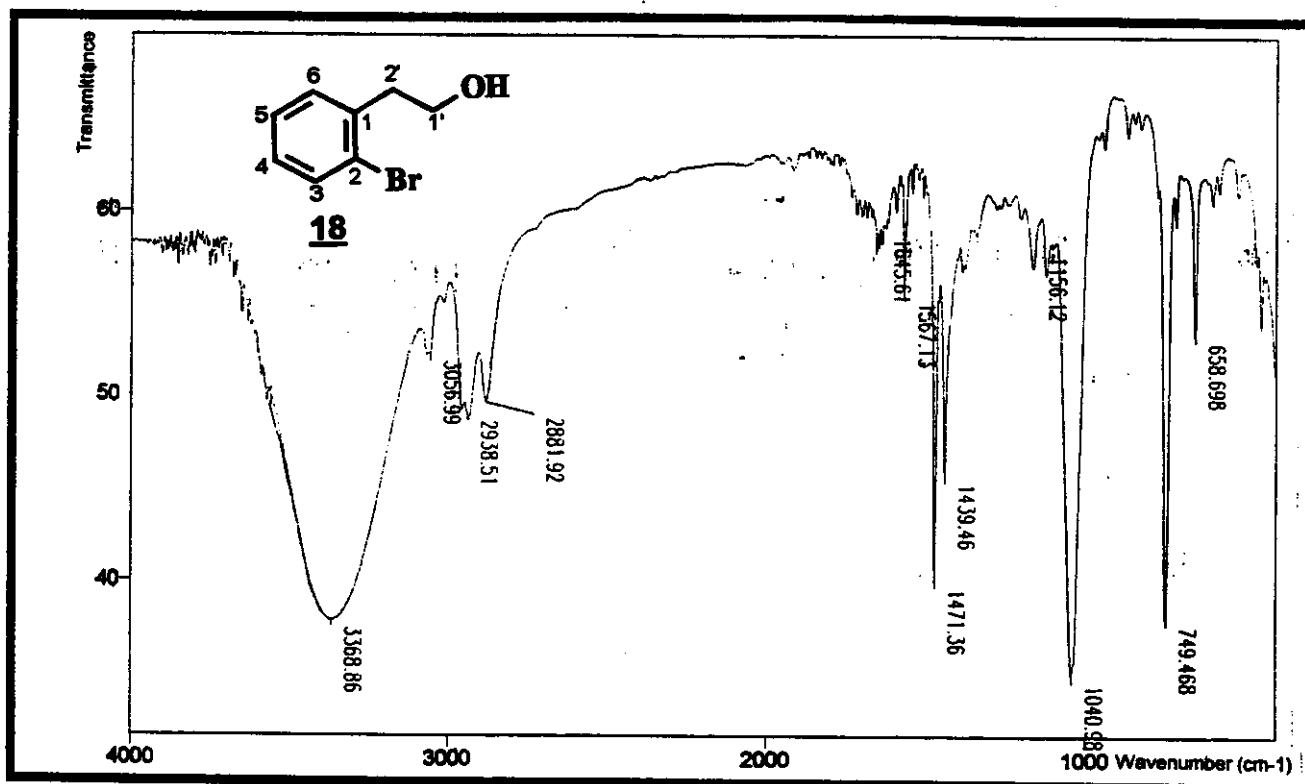
E2 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do 2-(2'-bromofenil)-etanol



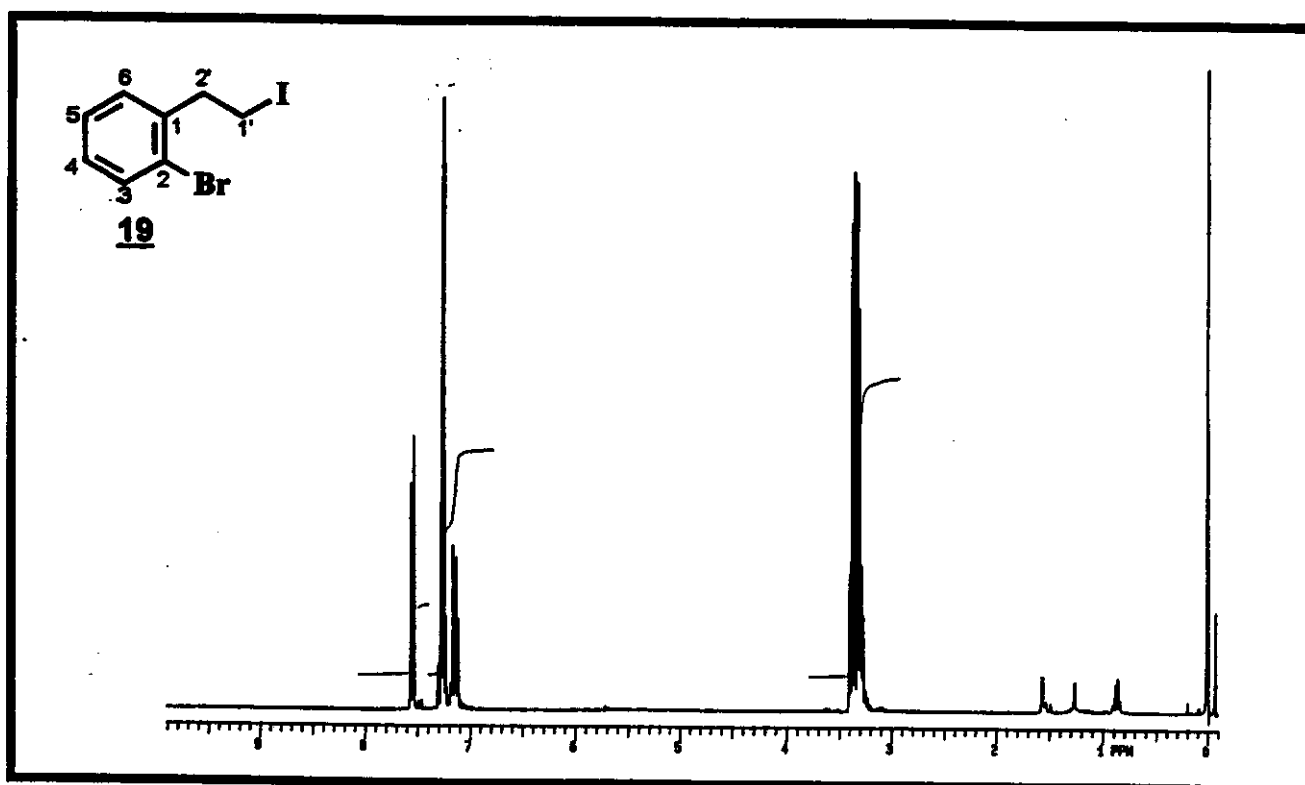
E3 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) do 2-(2'-bromofenil)-etanol

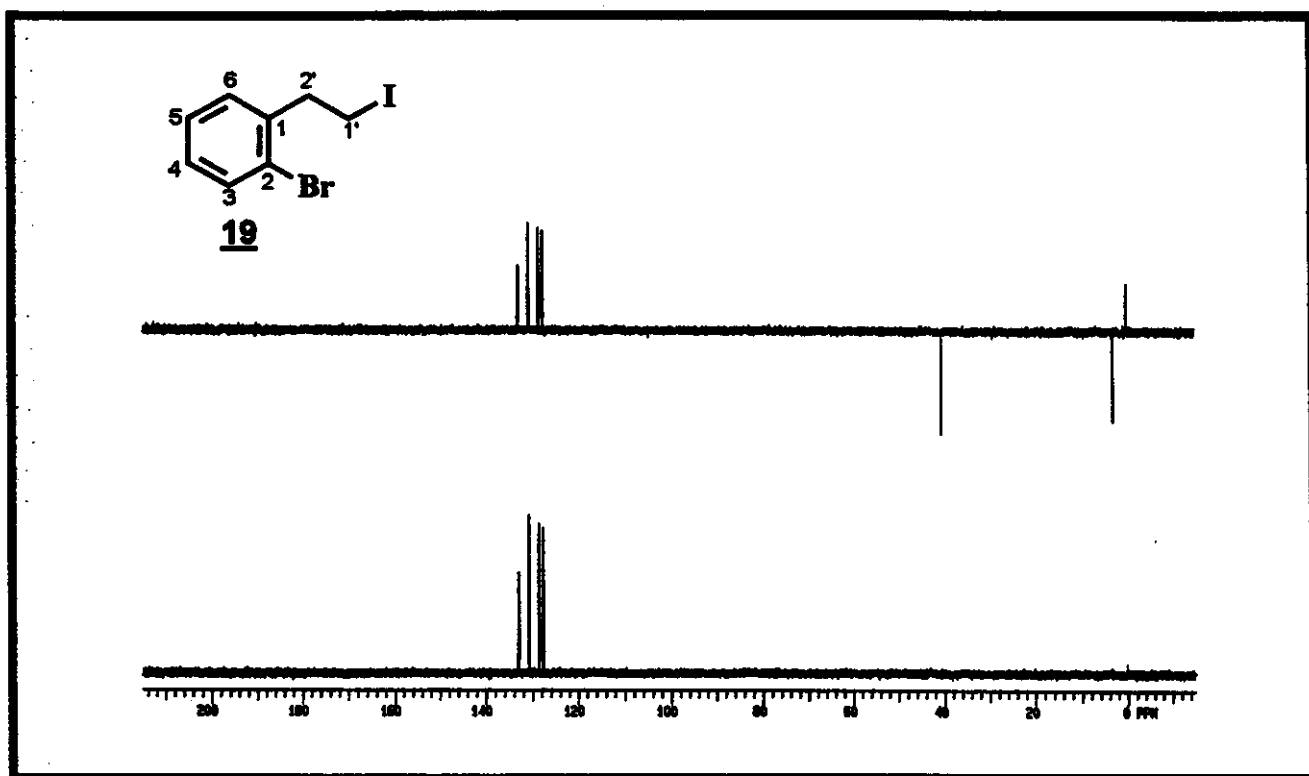


E4 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) do 2-(2'-bromofenil)-etanol

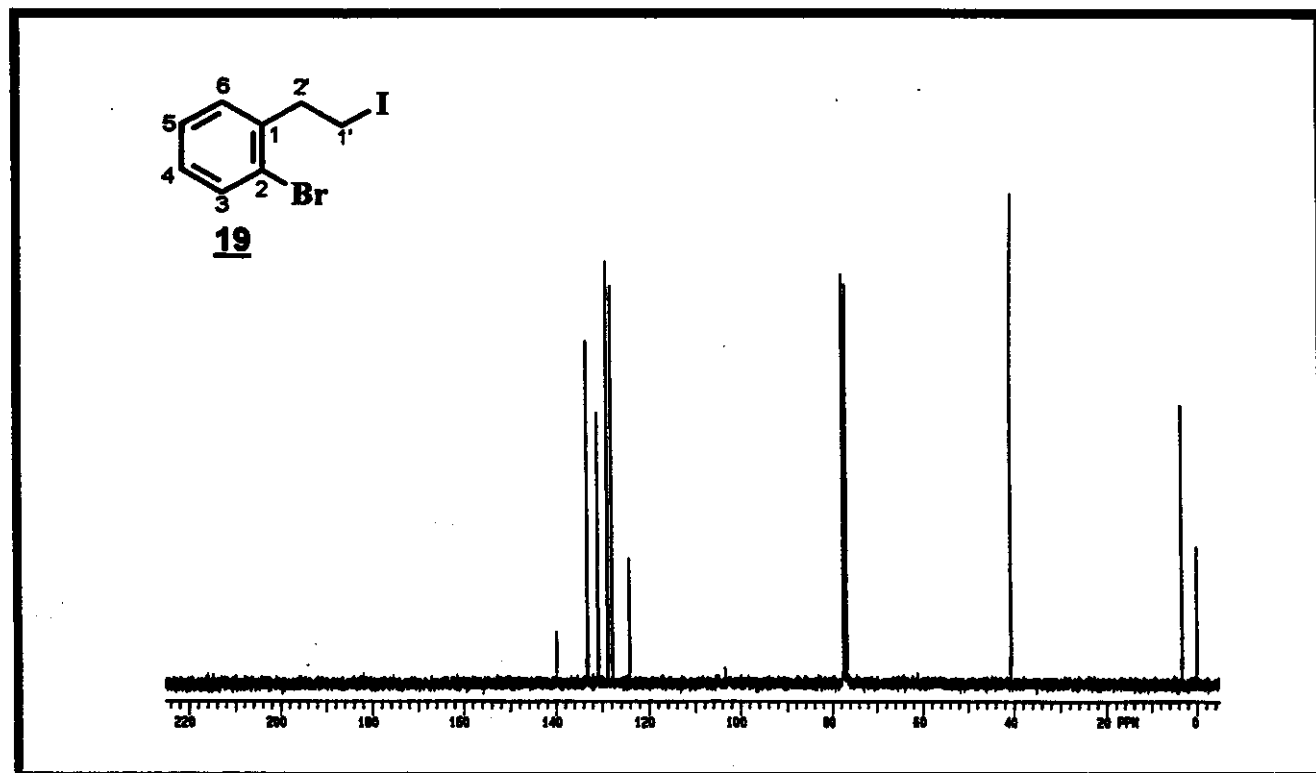


E5 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do 2-(2'-bromofenil)-etanol

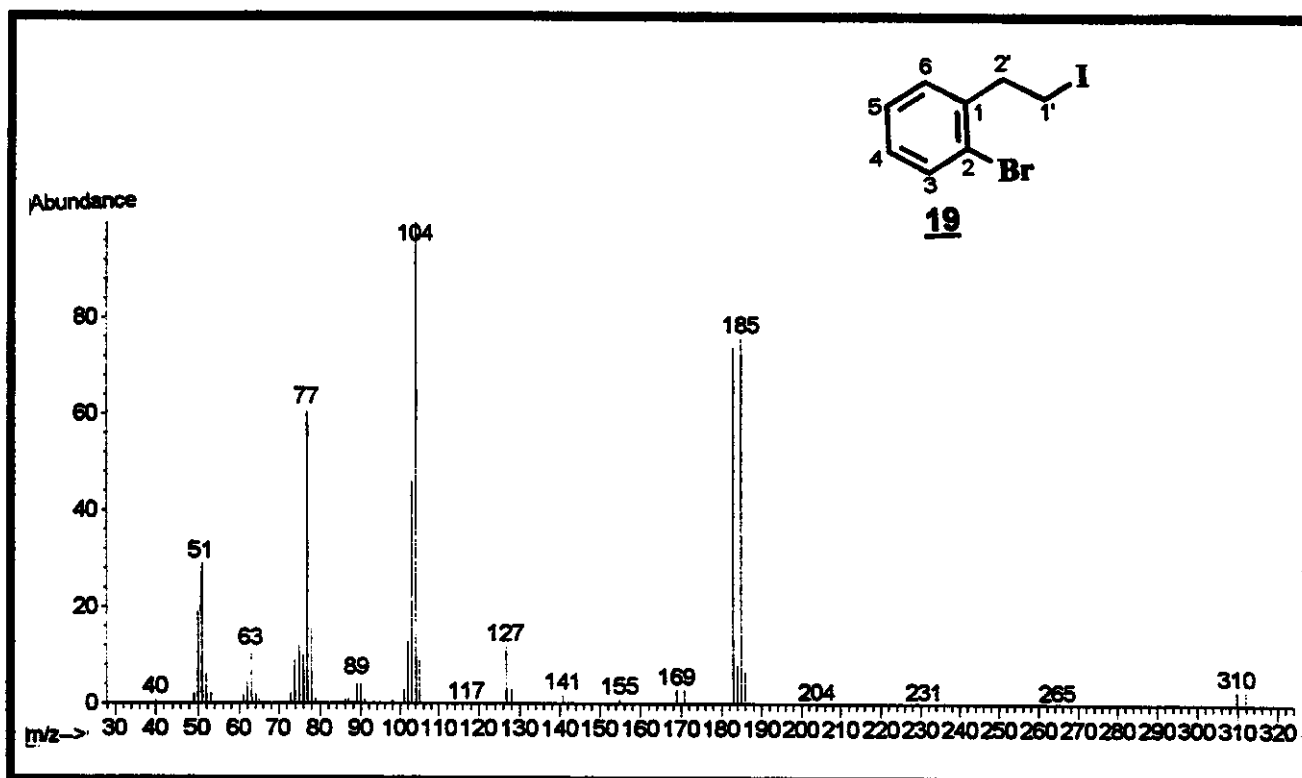
E6 - Espectro de ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) do 2-(2'-Bromofenil)-iodoetano



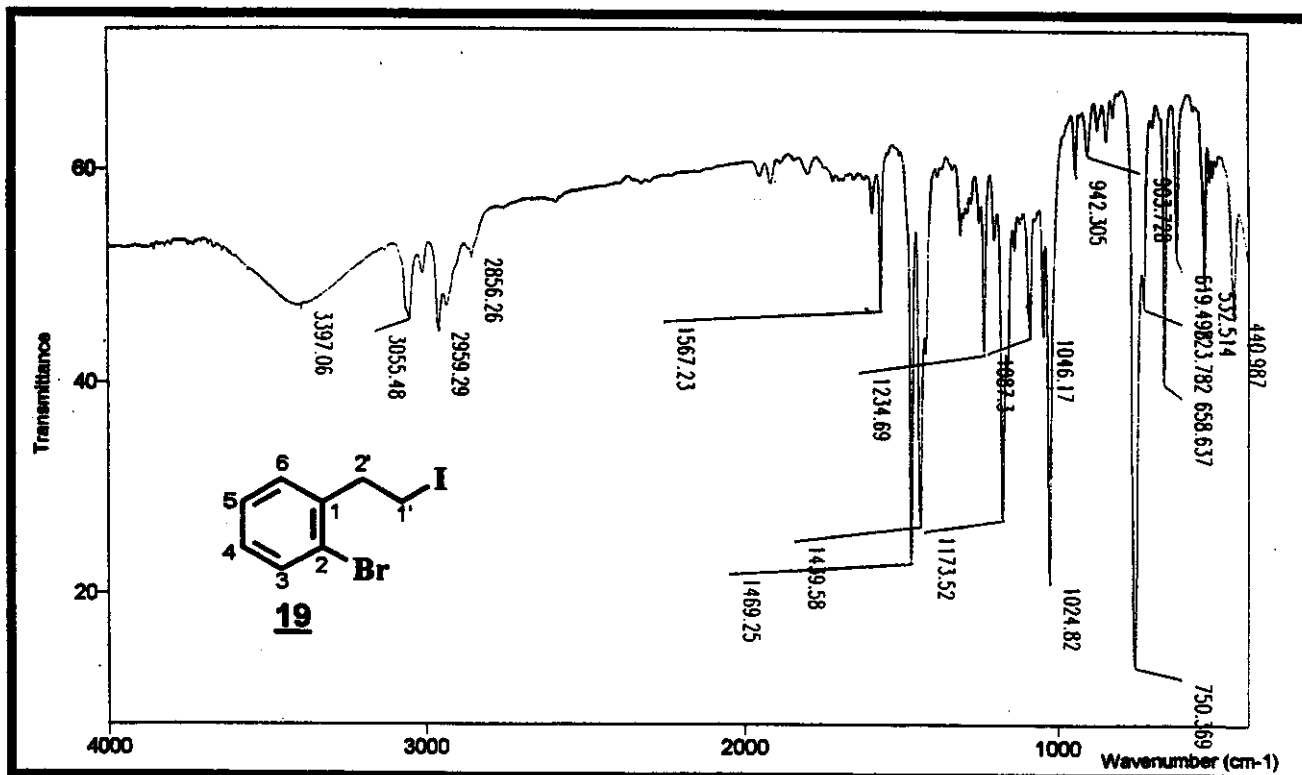
E7 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) do 2-(2'-Bromofenil)-iodoetano



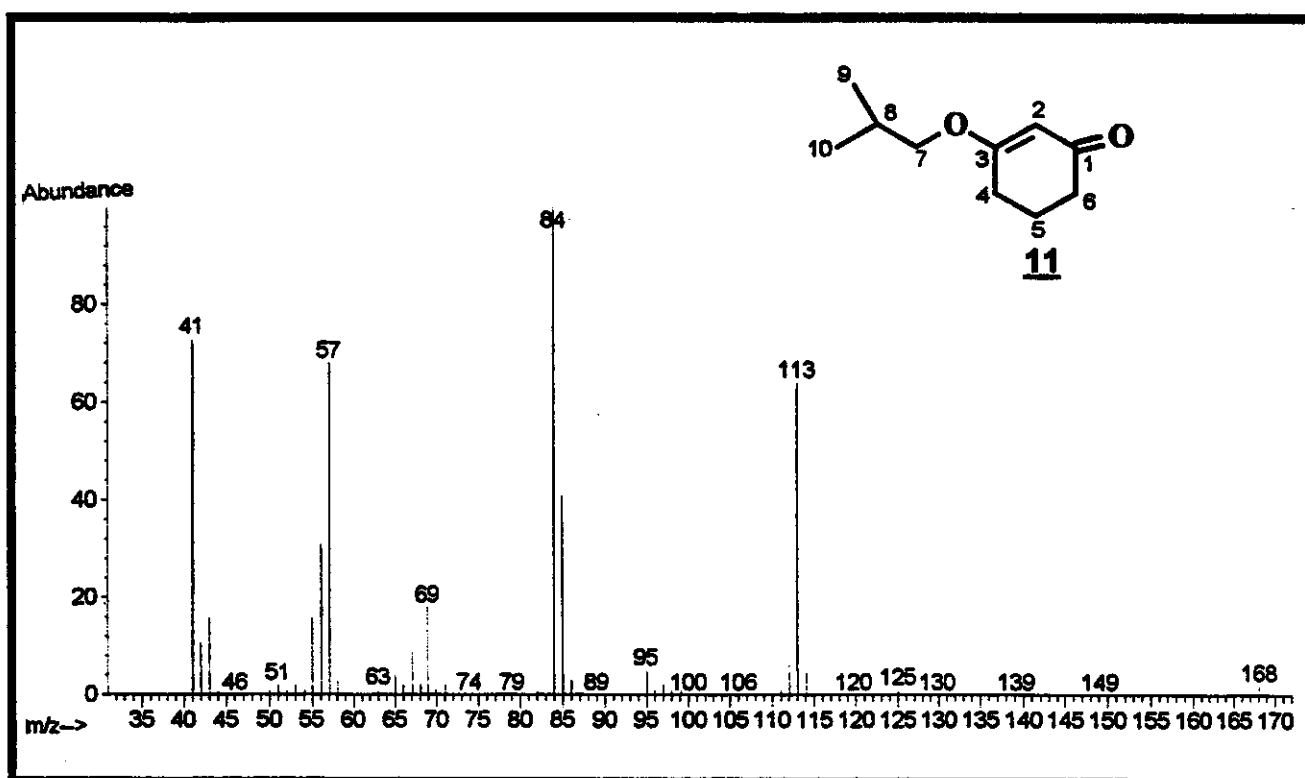
E8 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) do 2-(2'-Bromofenil)-iodoetano



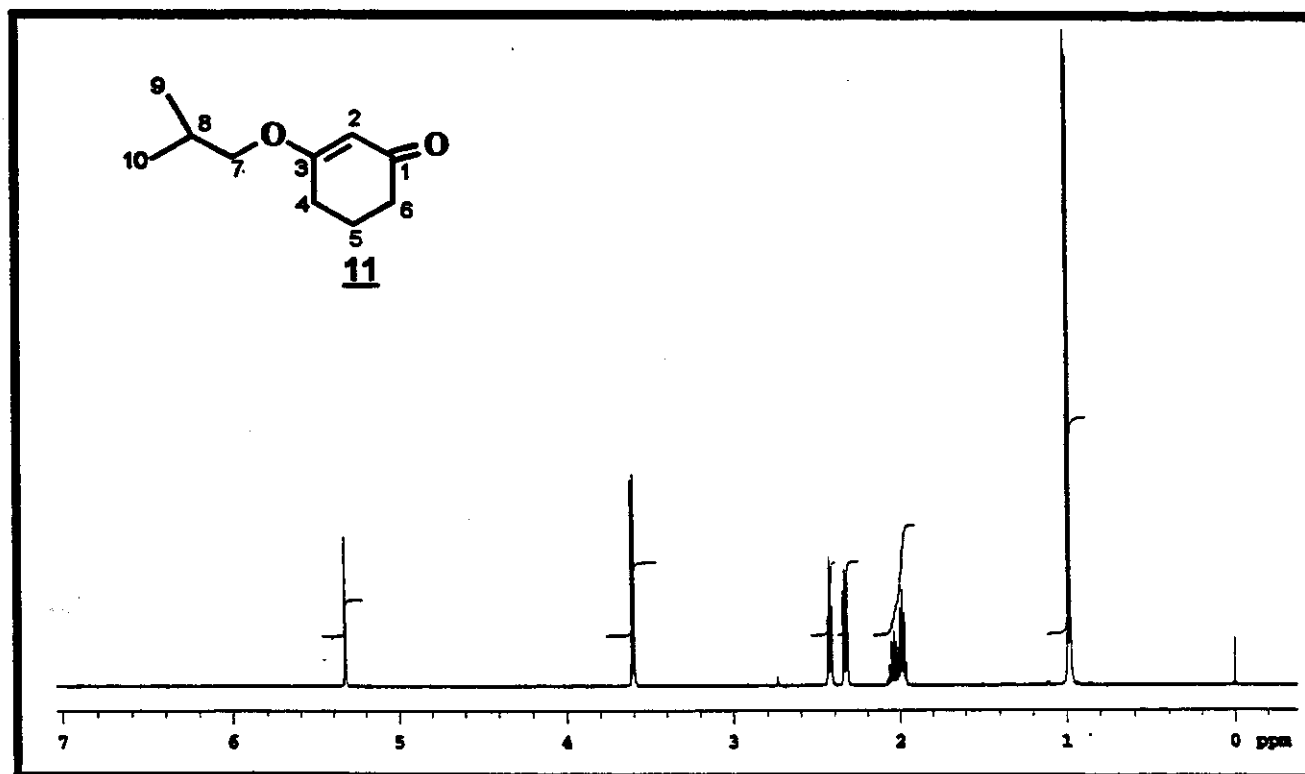
E9 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do 2-(2'-Bromofenil)-iodoetano



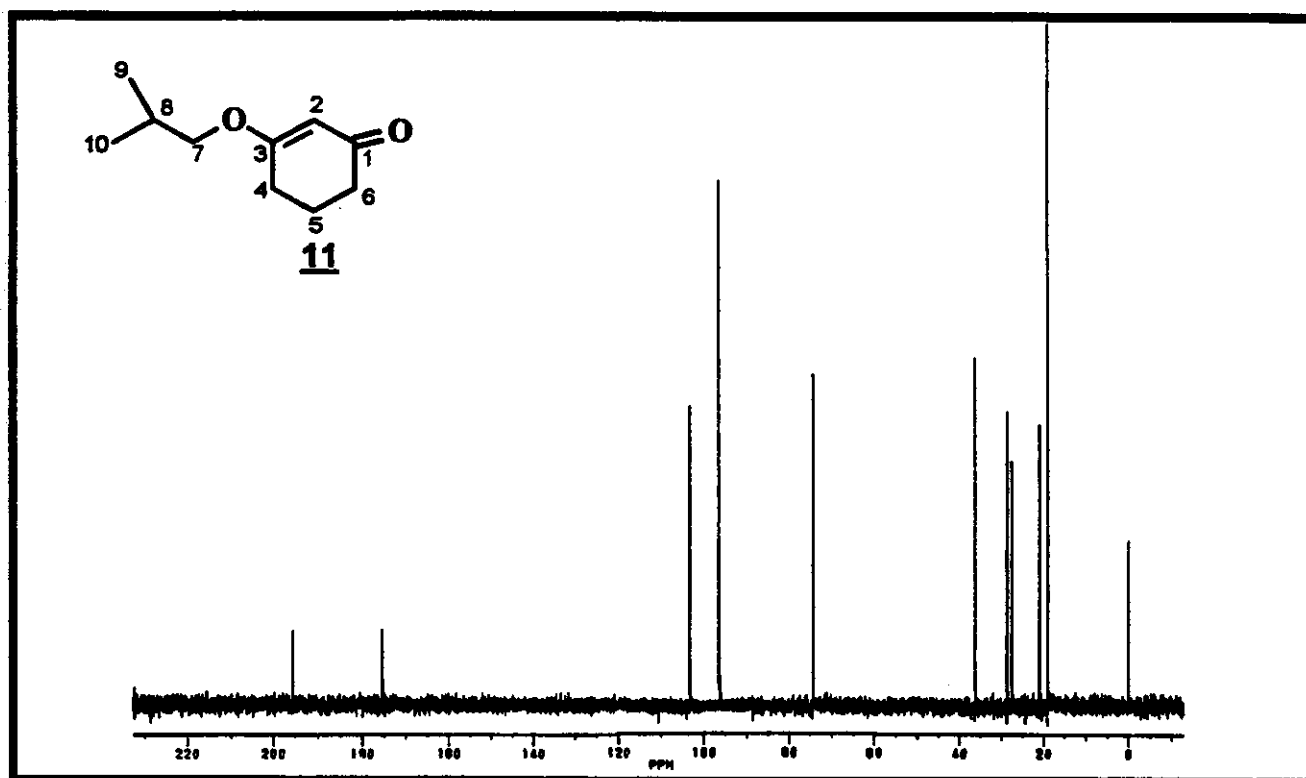
E10 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do 2-(2'-Bromofenil)-iodoetano



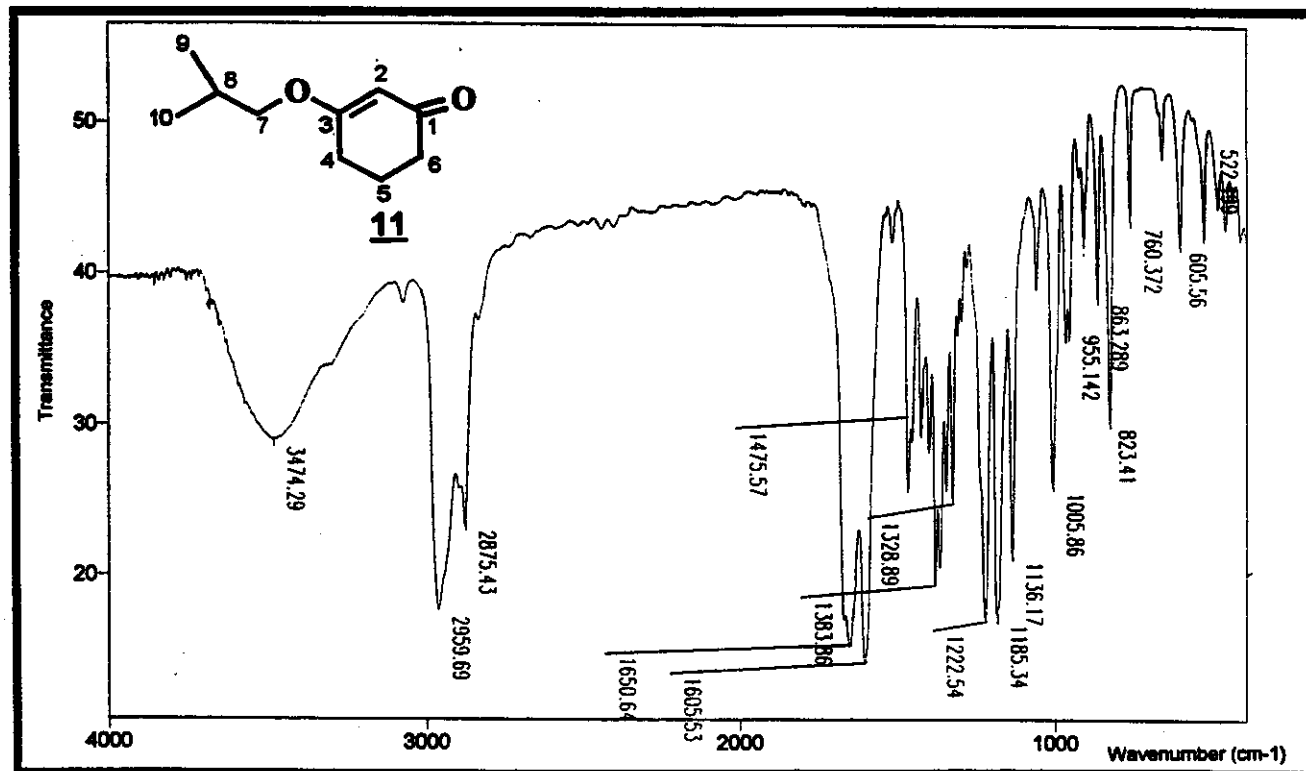
E11 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 3-Isobutoxicicloex-2-en-1-ona



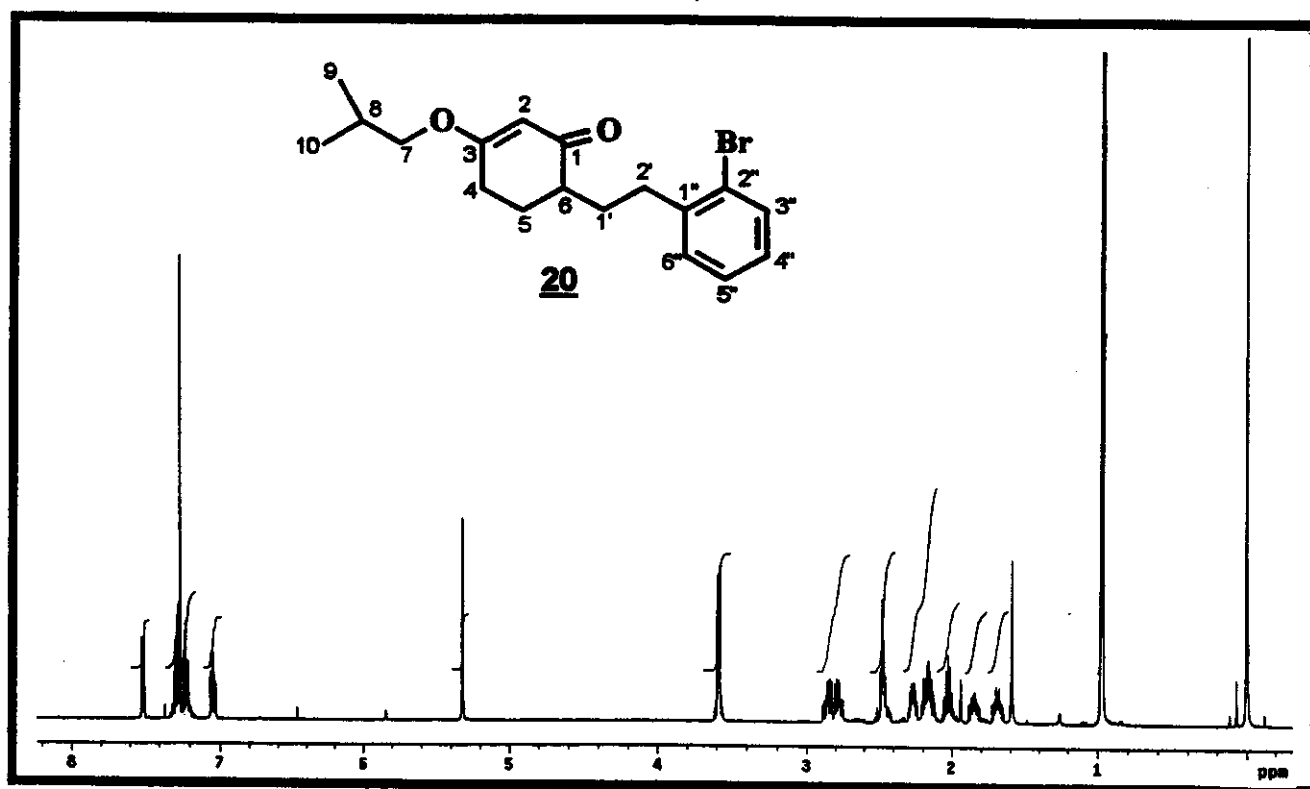
E12 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) da 3-Isobutoxicicloex-2-en-1-ona



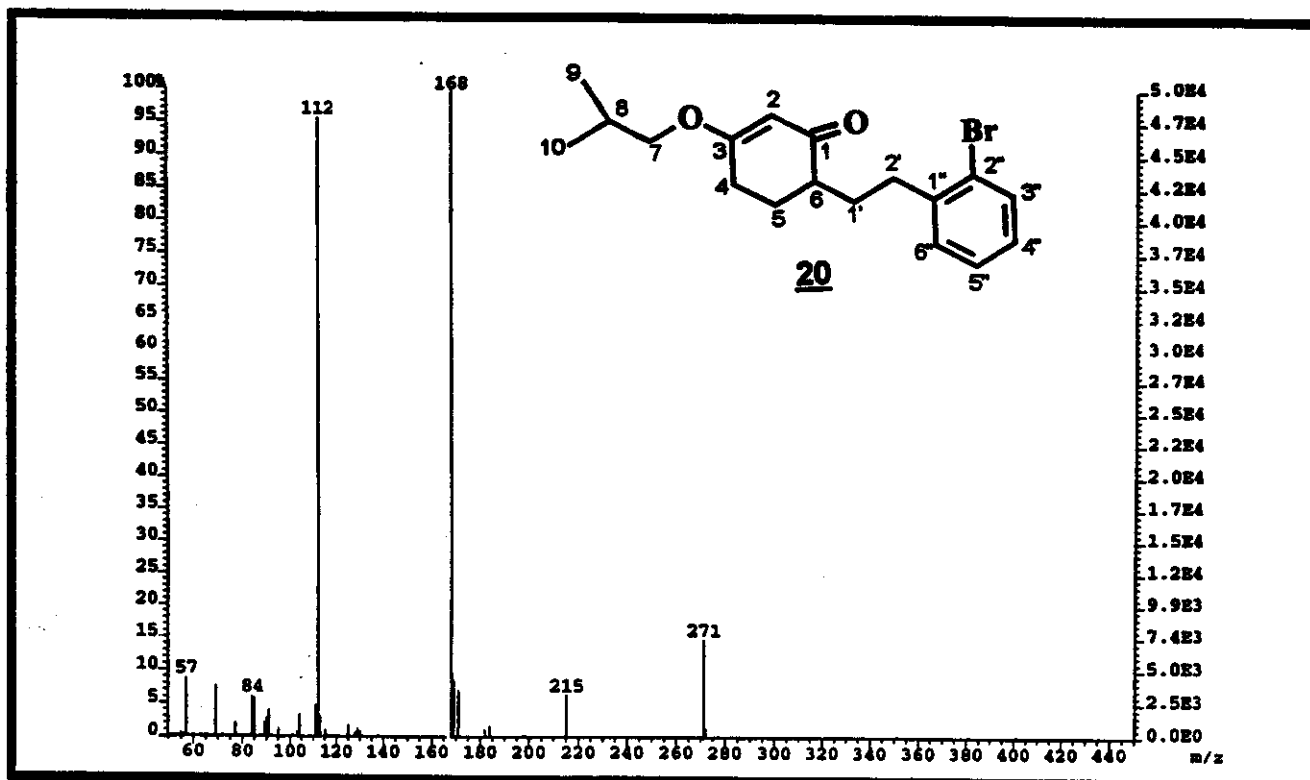
E13 - Espectro de ^{13}C RMN (75 MHz, CCl_4)
da 3-Isobutoxicicloex-2-en-1-ona



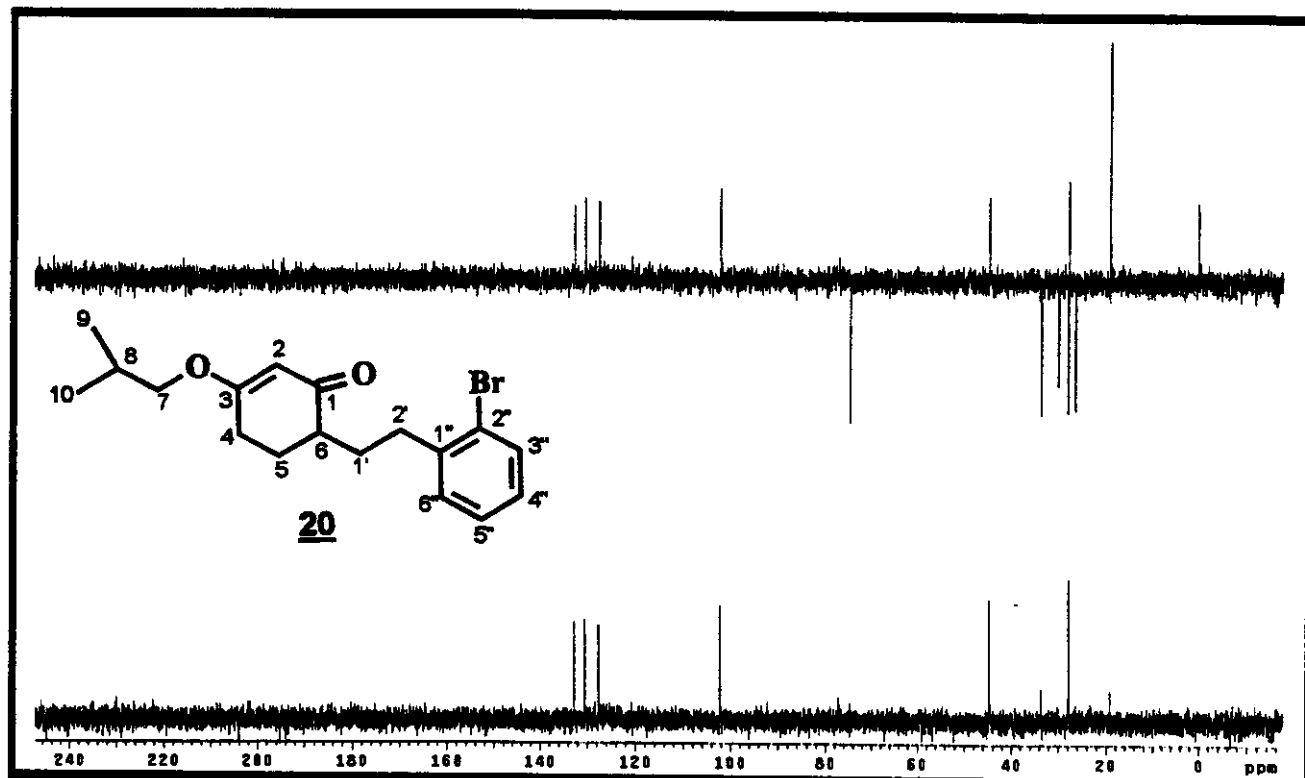
E14 - Espectro no Infra Vermelho (filme) da 3-Isobutoxicicloex-2-en-1-ona



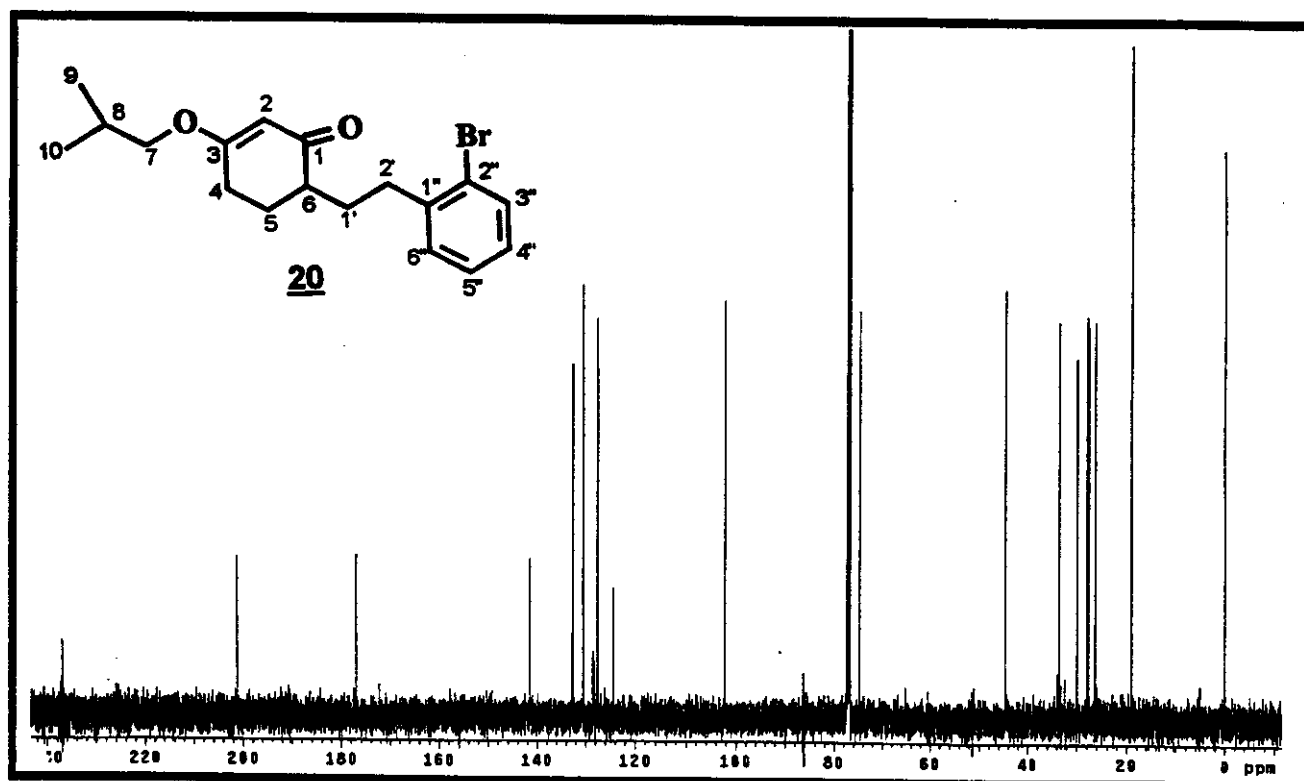
E15 - Espectro de ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) da 6-[2'-(2''-Bromofenil)-etil]-3-isobutoxi-cicloex-2-en-1-ona



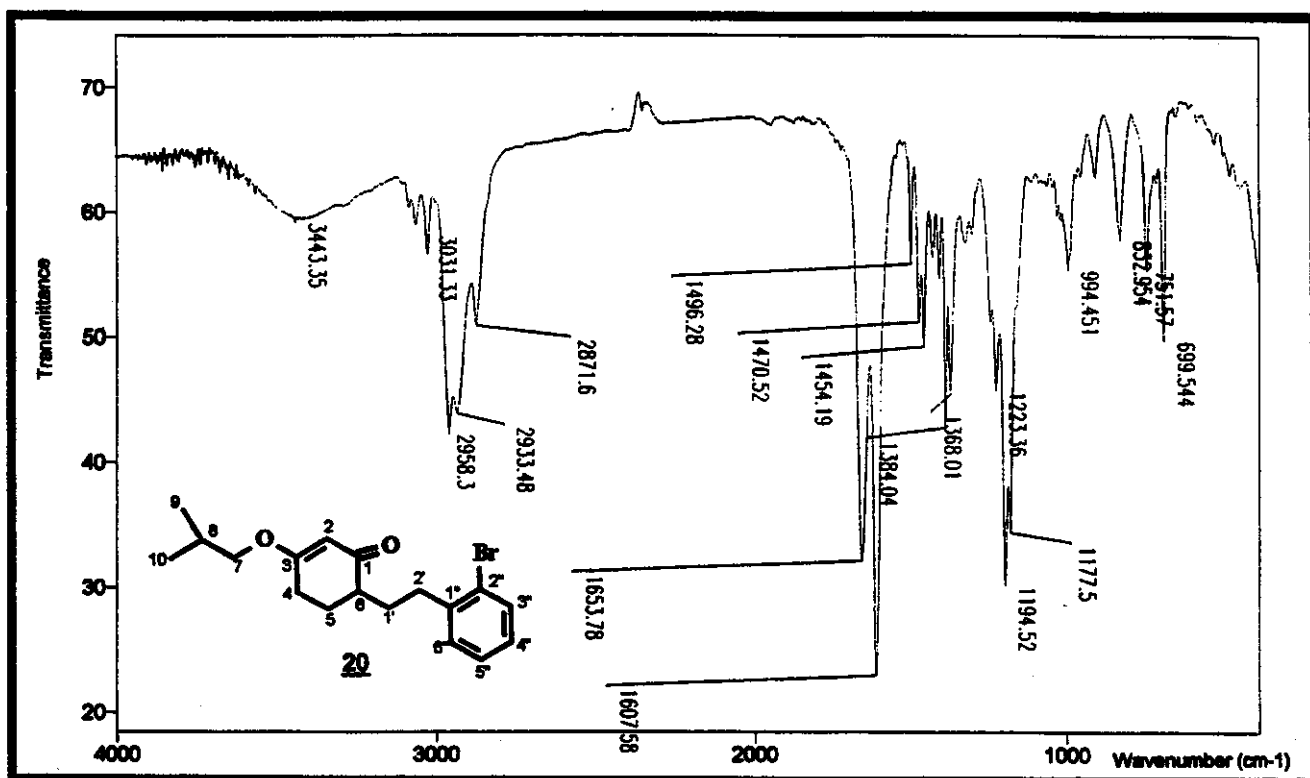
E16 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 6-[2'-(2''-Bromofenil)-etil]-3-isobutoxi-cicloex-2-en-1-ona



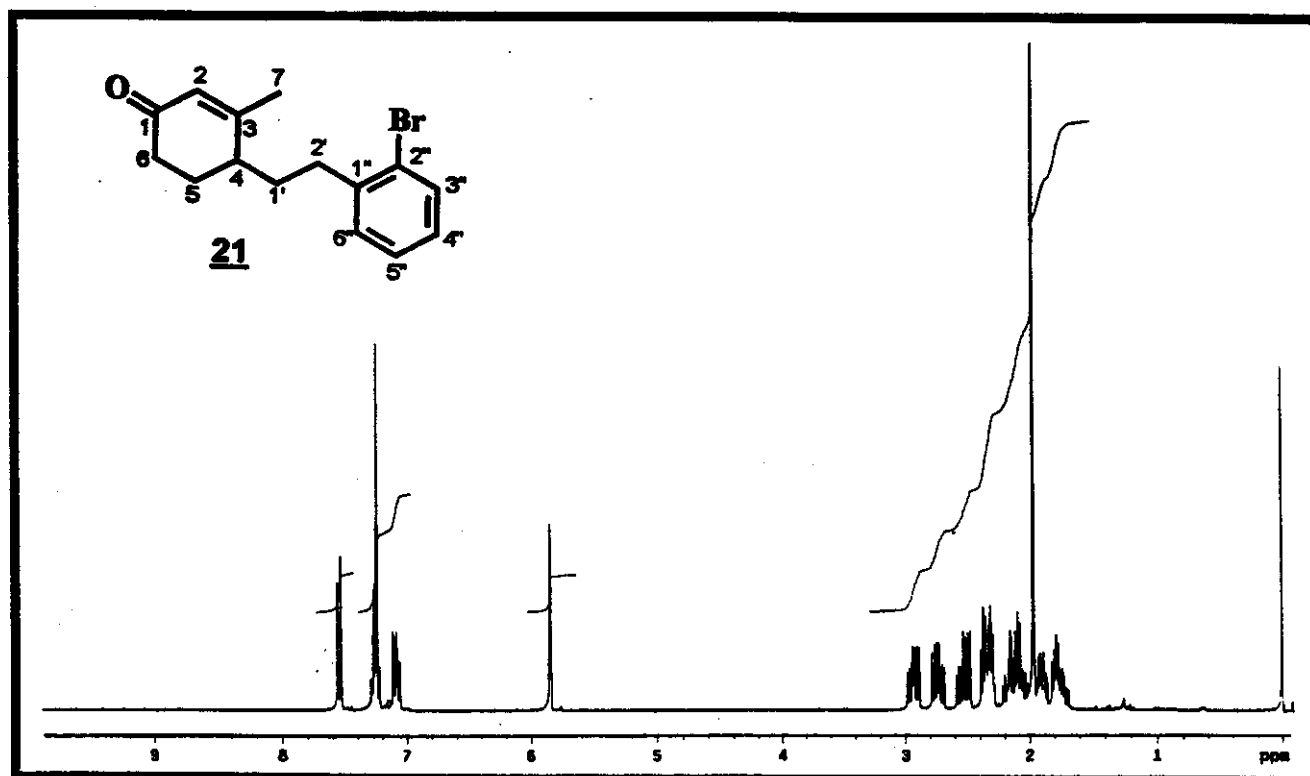
E17 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) da 6-[2'-(2''-Bromofenil)-etil]-3-isobutoxi-cicloex-2-en-1-ona



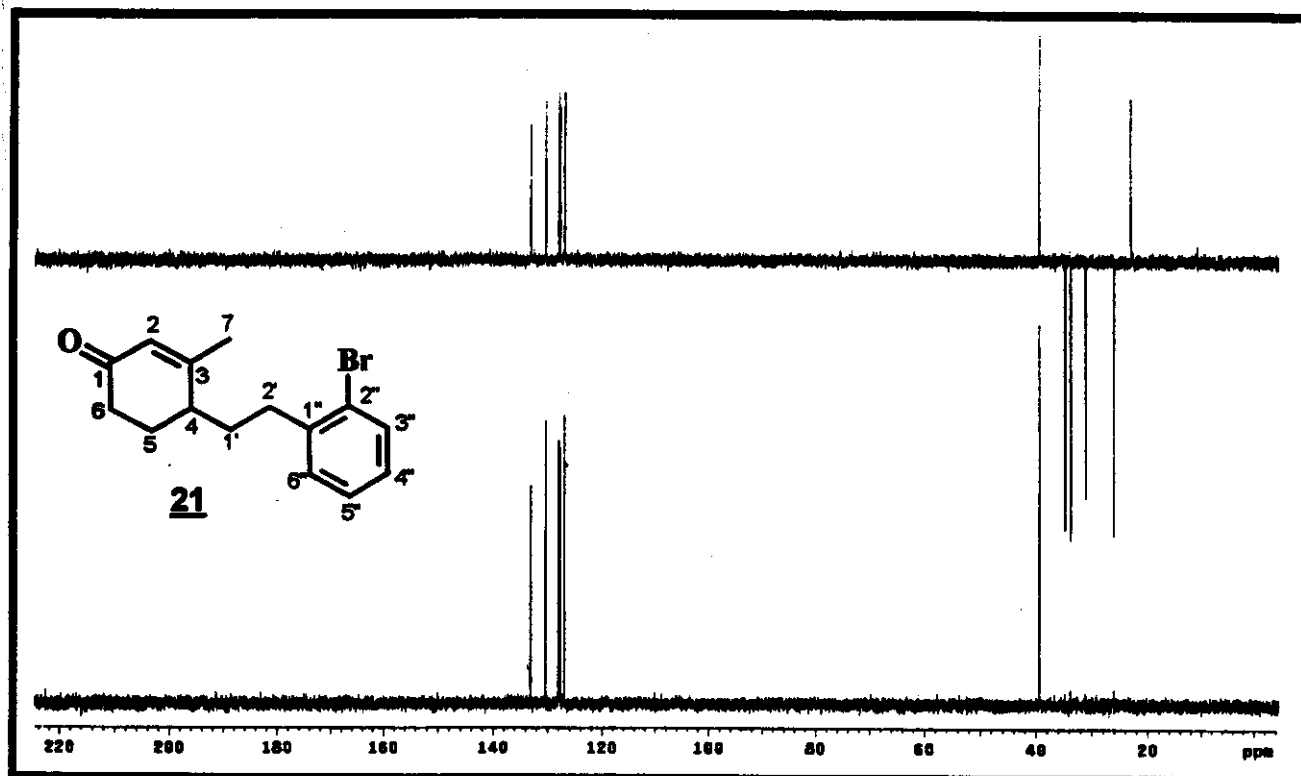
E18 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) da 6-[2'-(2''-Bromofenil)-etil]-3-isobutoxi-cicloex-2-en-1-ona



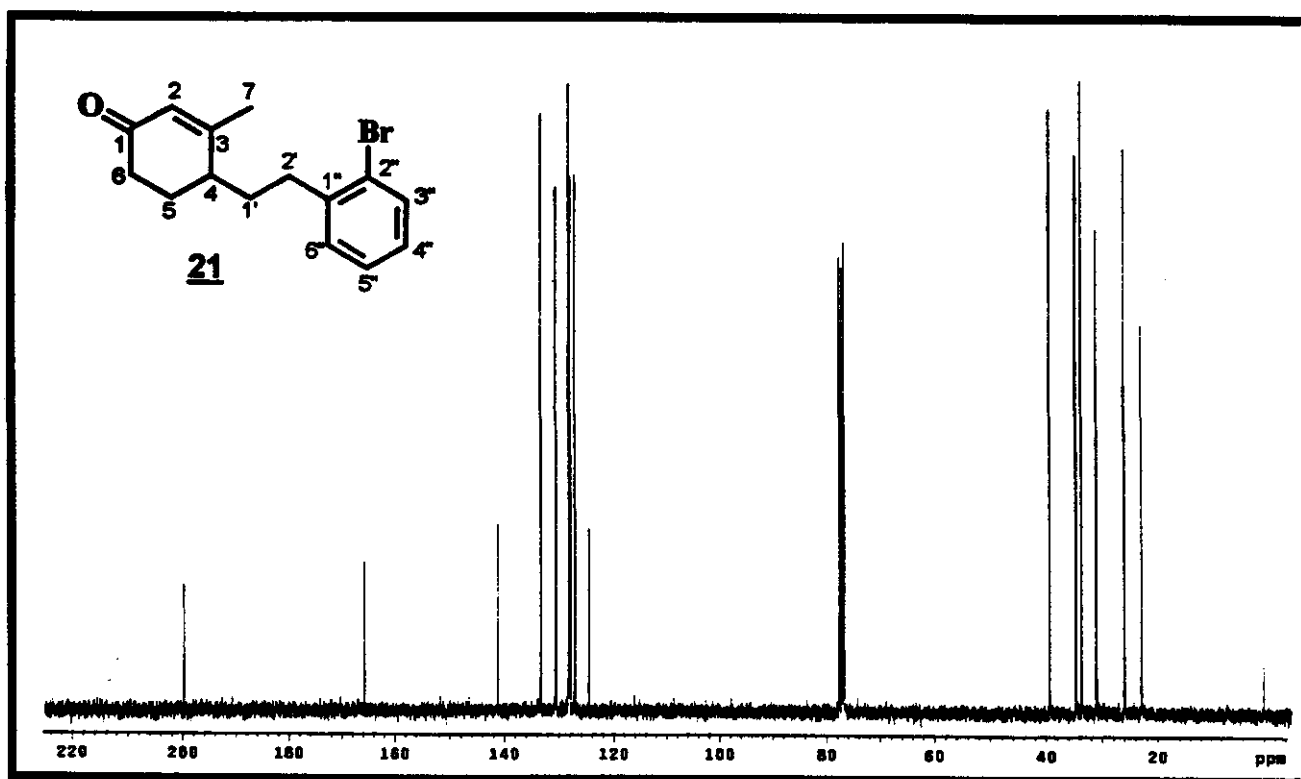
E19 - Espectro no Infra Vermelho (filme) da 6-[2'-(2''-Bromofenil)-etil]-3-isobutoxi-cicloex-2-en-1-ona



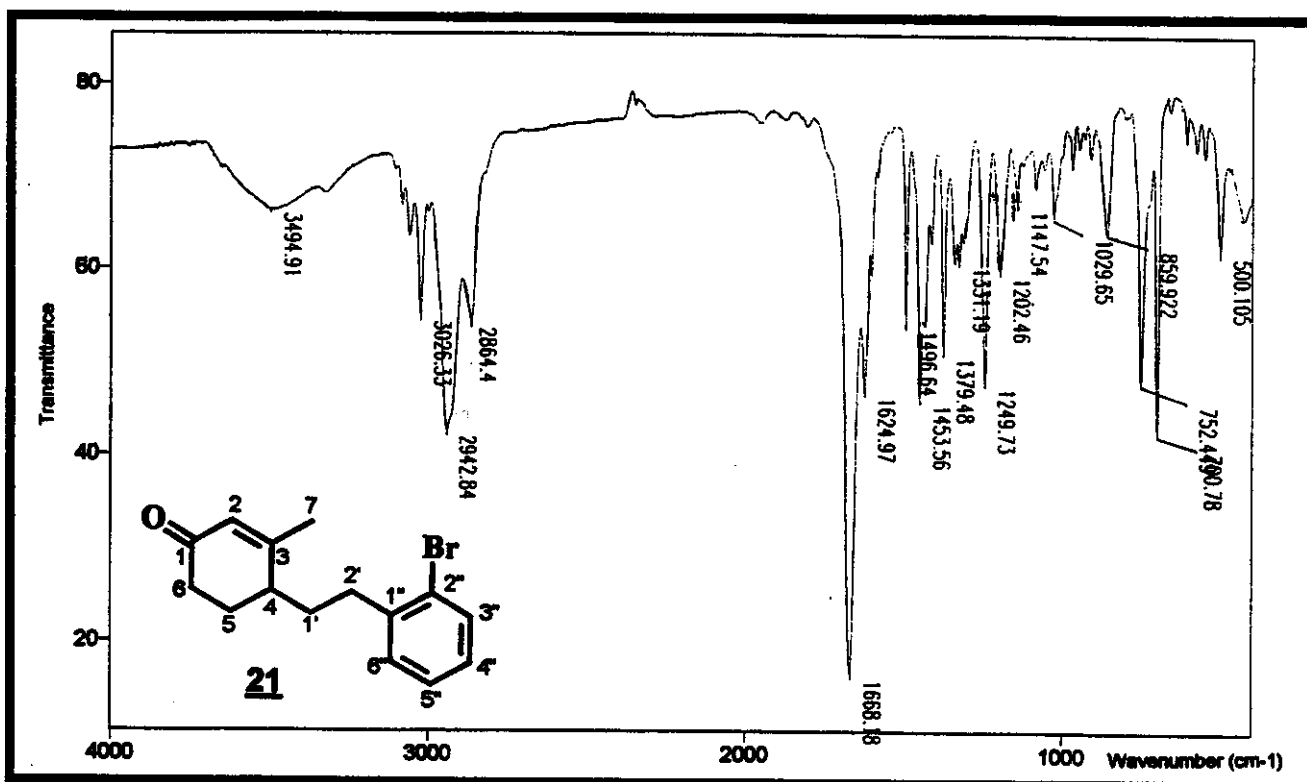
E20 - Espectro de ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) da 4-[2'-(2''-Bromofenil)-etil]-3-metil-cicloex-2-en-1-ona



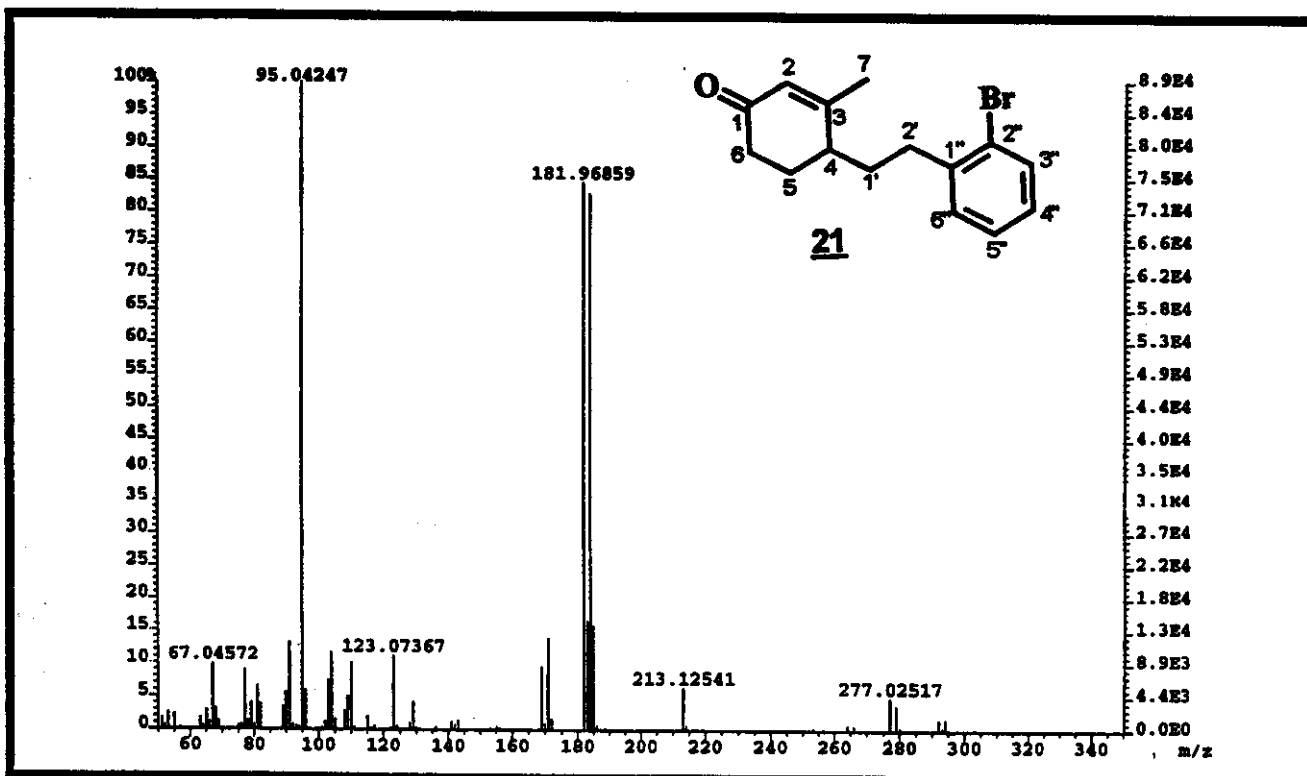
E21 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) da 4-[2'-(2''-Bromofenil)-etil]-3-metil-cicloex-2-en-1-ona



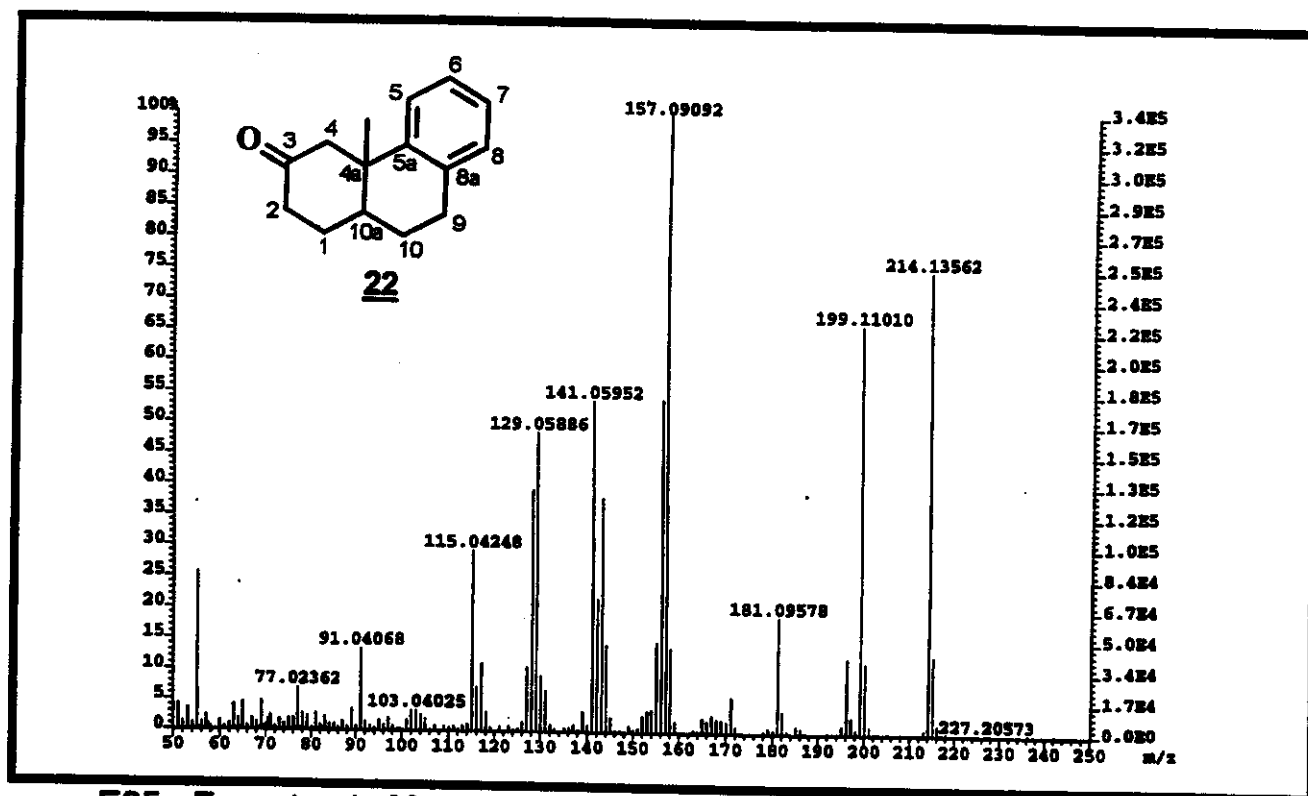
E22 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) da 4-[2'-(2''-Bromofenil)-etil]-3-metil-cicloex-2-en-1-ona



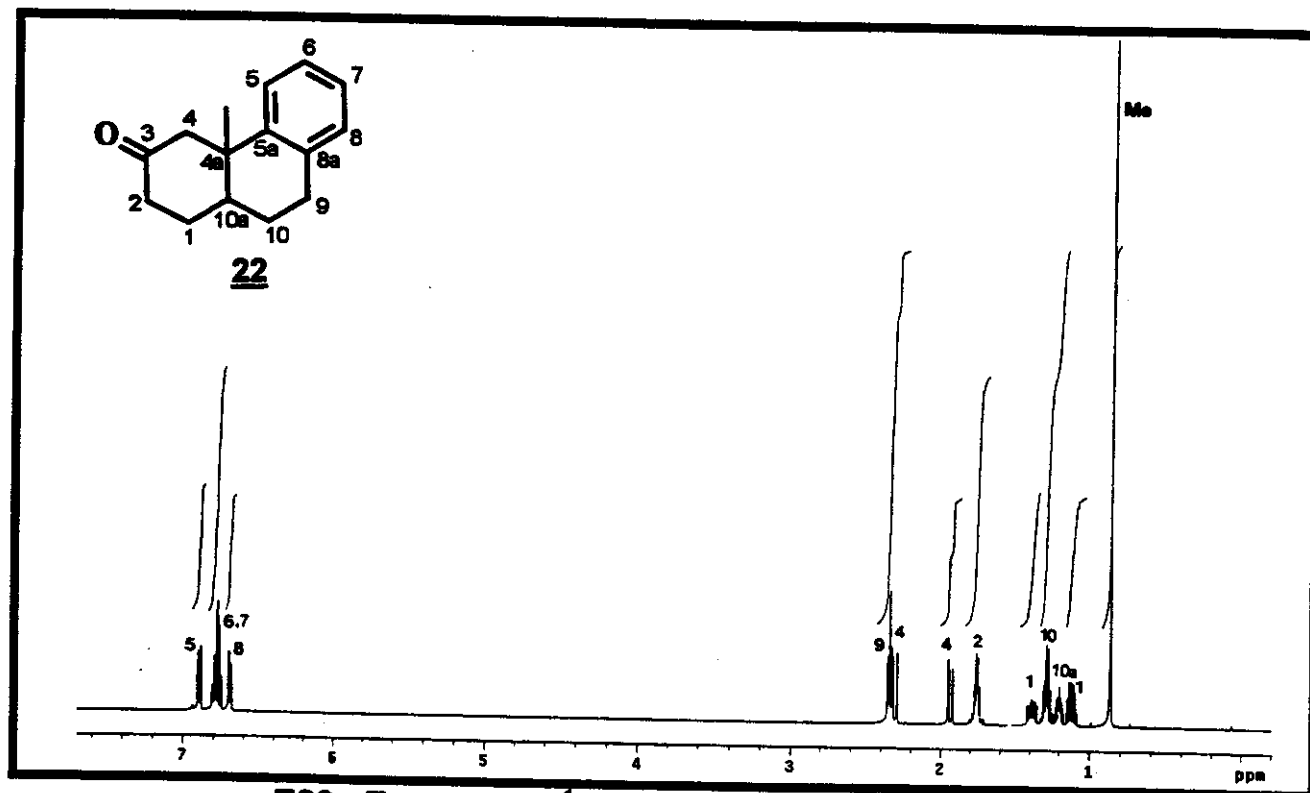
E23 - Espectro no Infra Vermelho (filme) da 4-[2'-(2''-Bromofenil)-etil]-3-metil-cicloex-2-en-1-ona



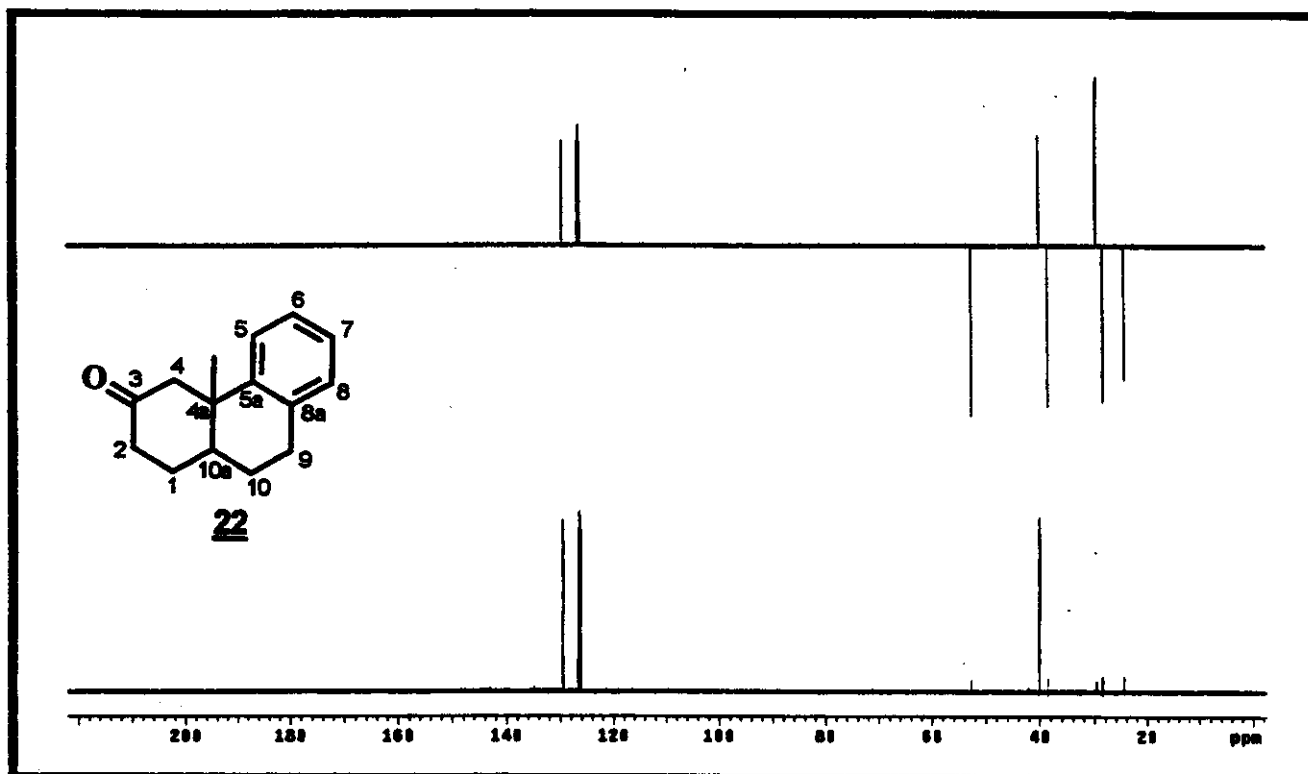
E24 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 4-[2'-(2''-Bromofenil)-etil]-3-metil-cicloex-2-en-1-ona



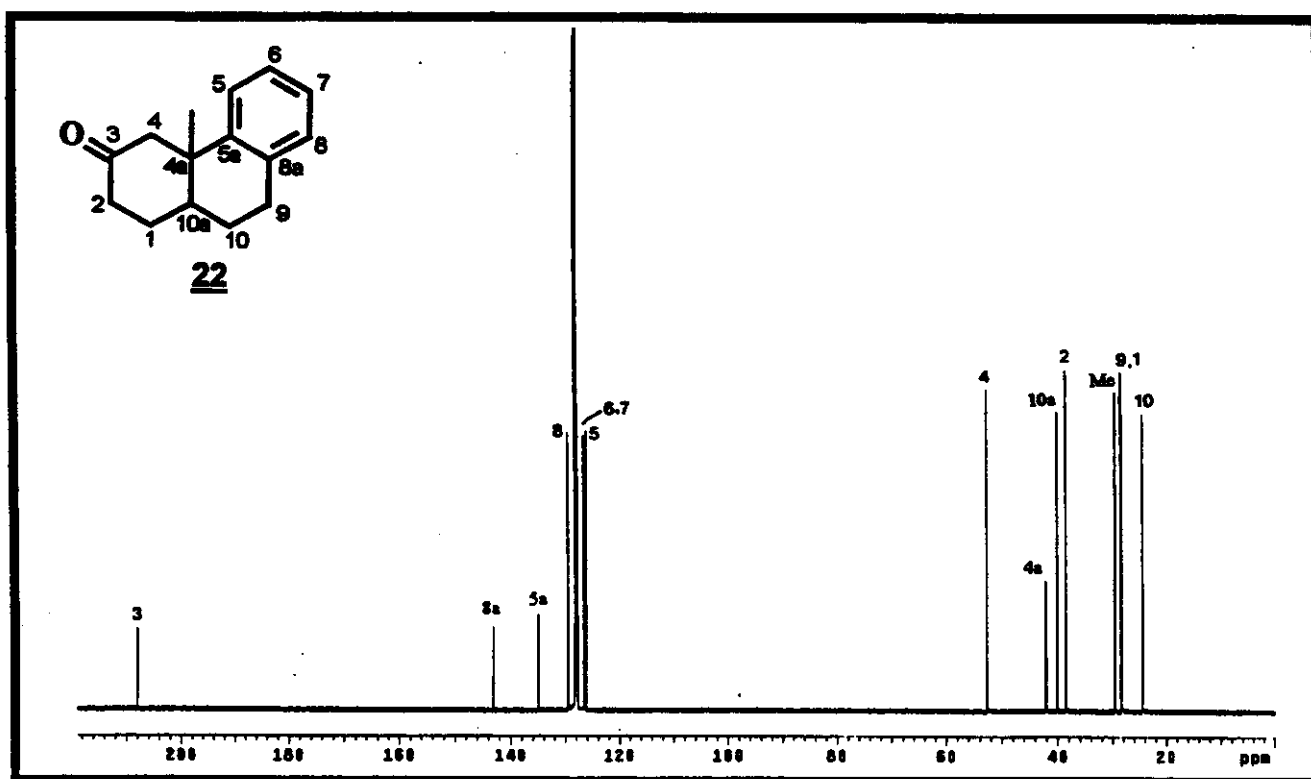
E25 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatren-3-ona



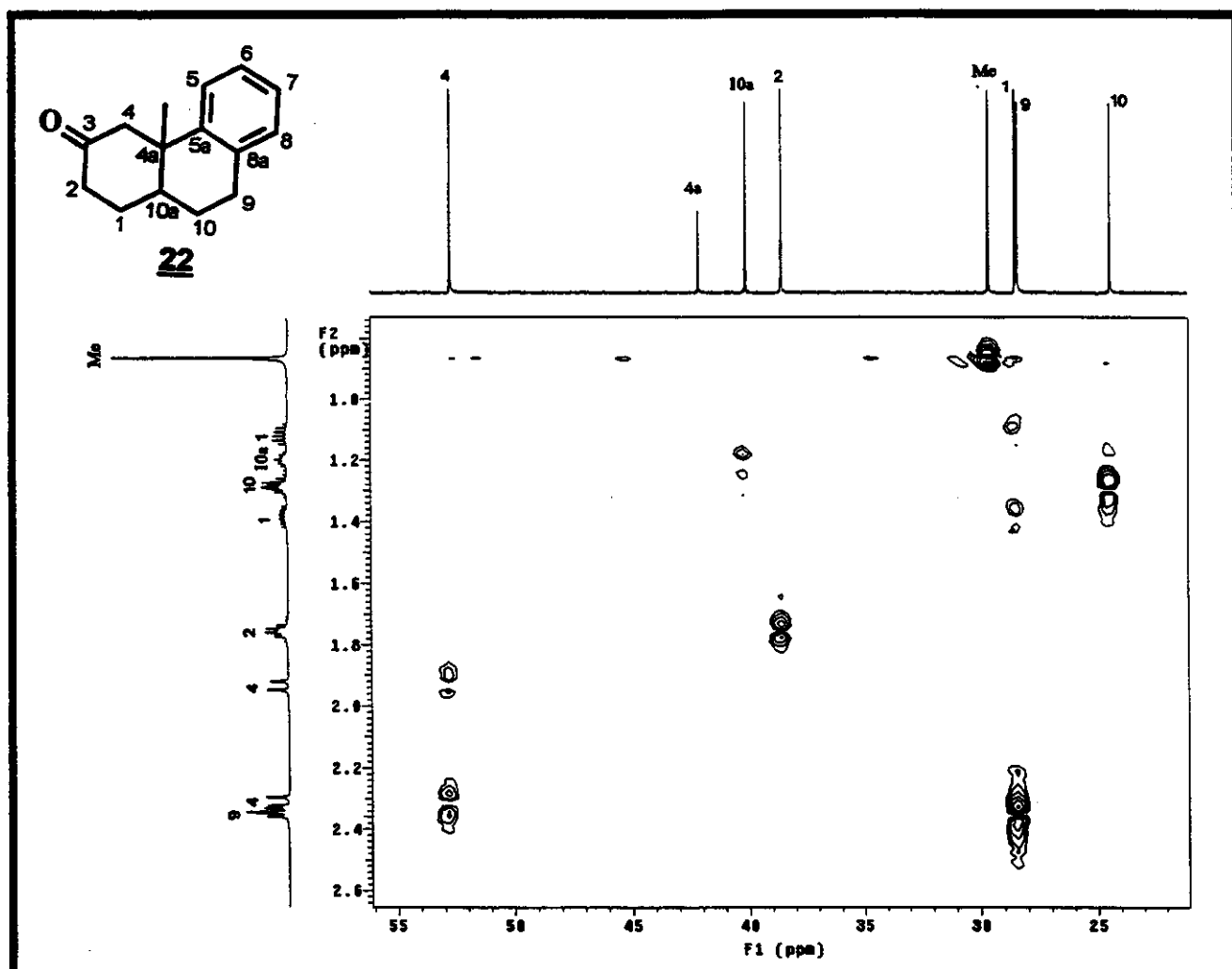
E26 - Espectro de ¹H RMN (500 MHz, C₆D₆) da 4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatren-3-ona



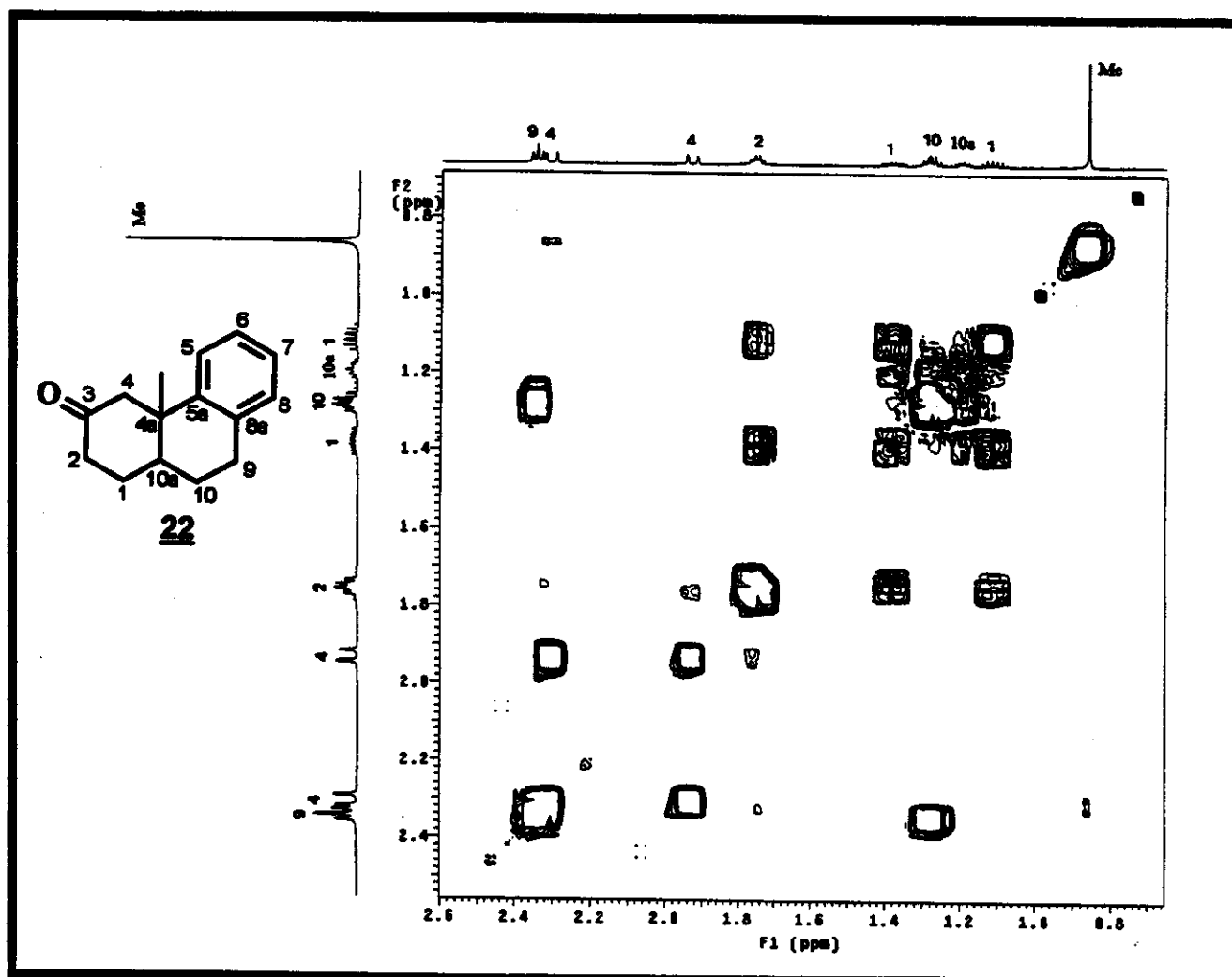
E27 - Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, C₆D₆) da 4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatren-3-ona



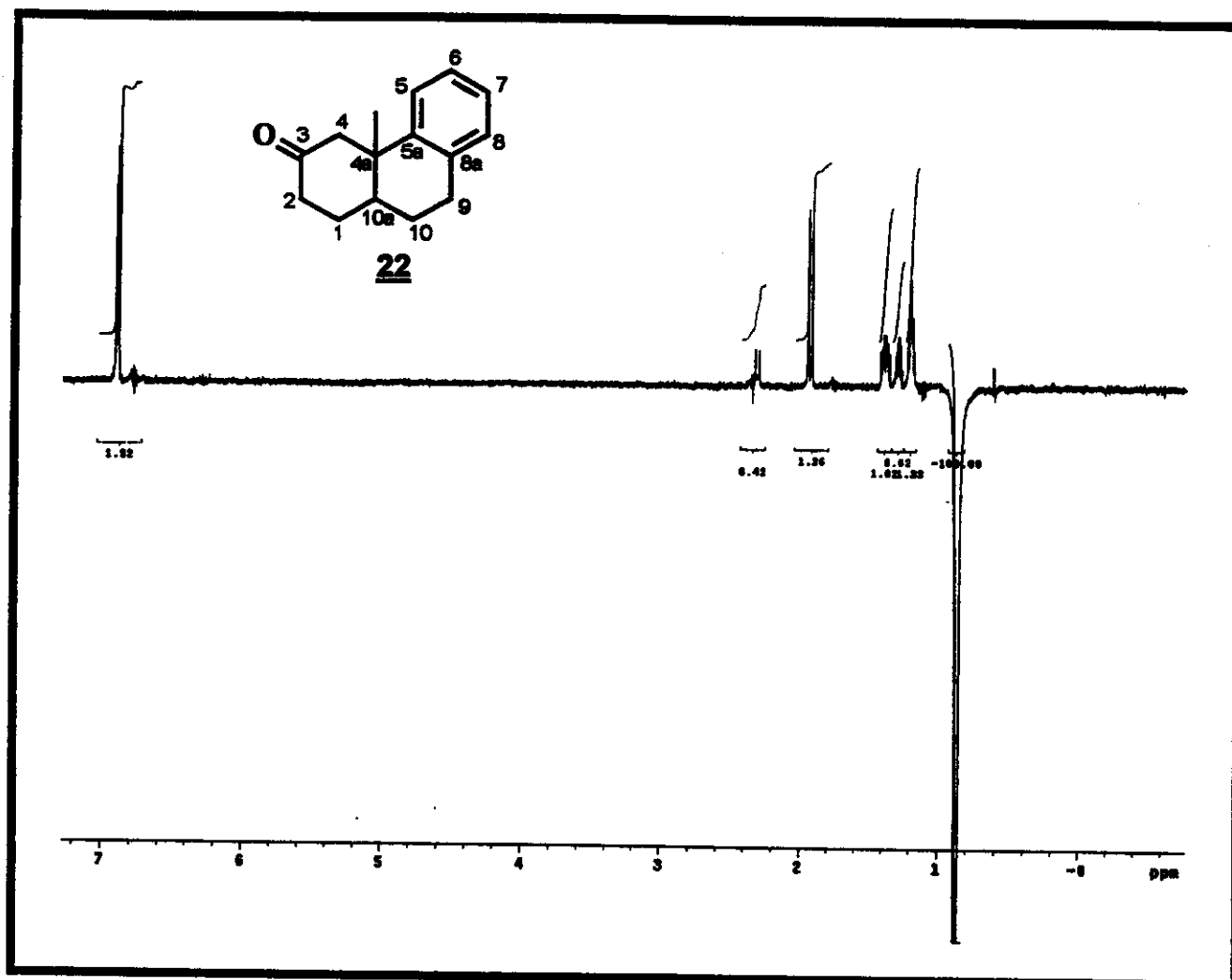
E28 - Espectro de ¹³C RMN (126 MHz, C₆D₆) da 4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatren-3-ona



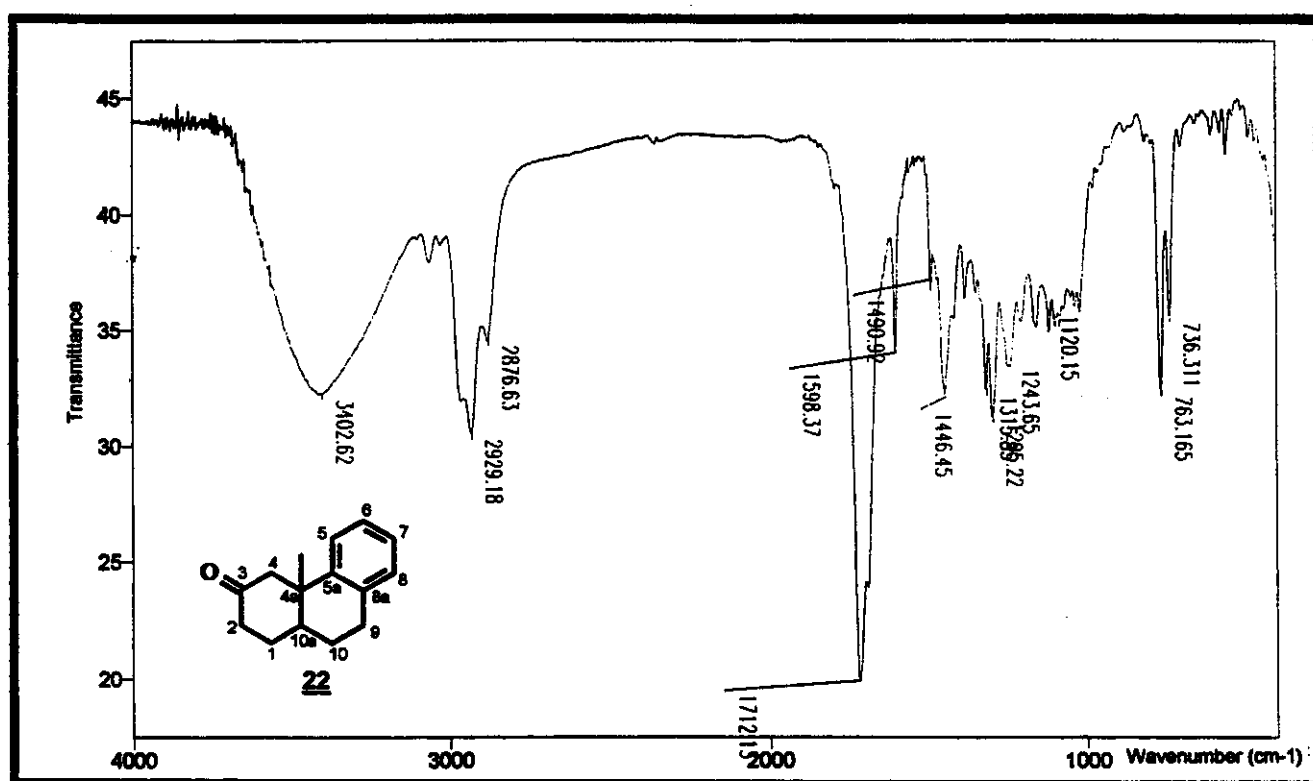
E29 – Expansão do espectro de RMN-2D (11,75 Tesla, ^1H , ^{13}C - HSQC, C_6D_6) da 4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatren-3-ona



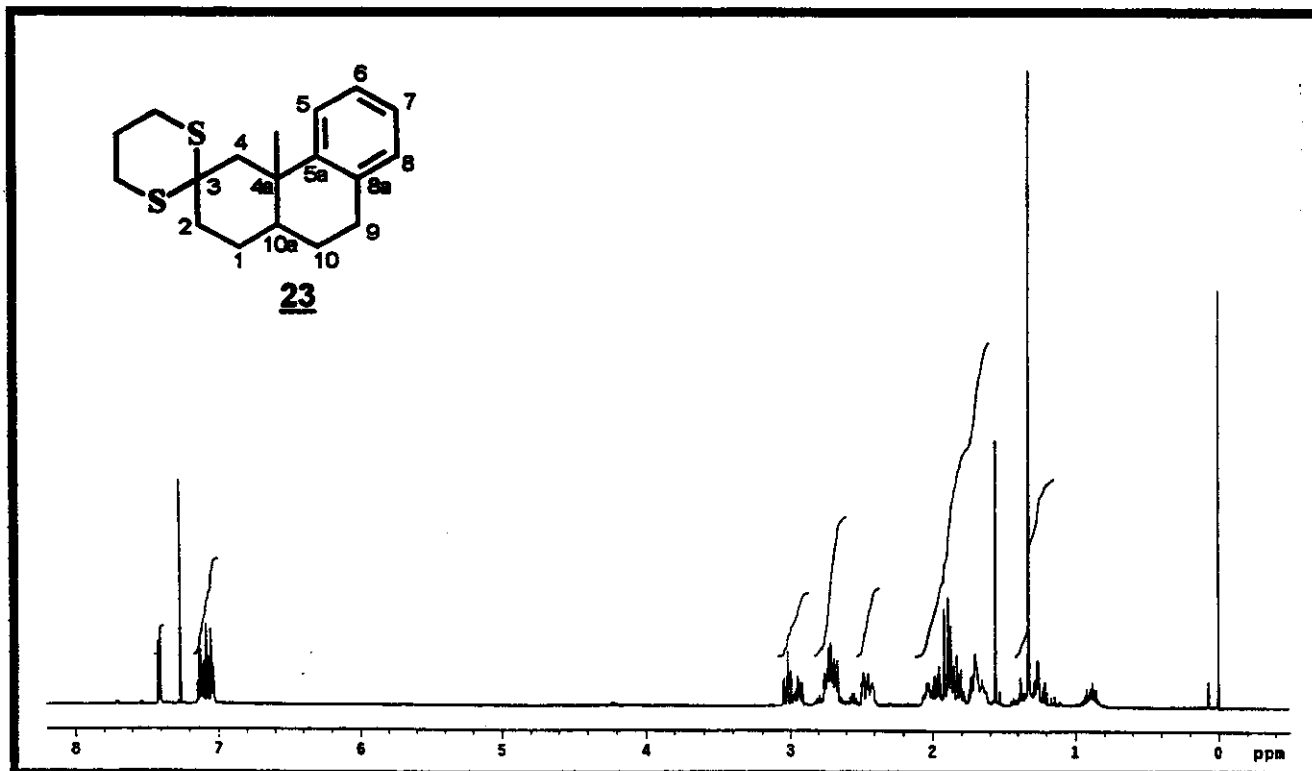
E30 – Expansão do espectro de RMN-2D (11,75 Tesla, ^1H , ^1H – COSY, C_6D_6) da 4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatren-3-ona



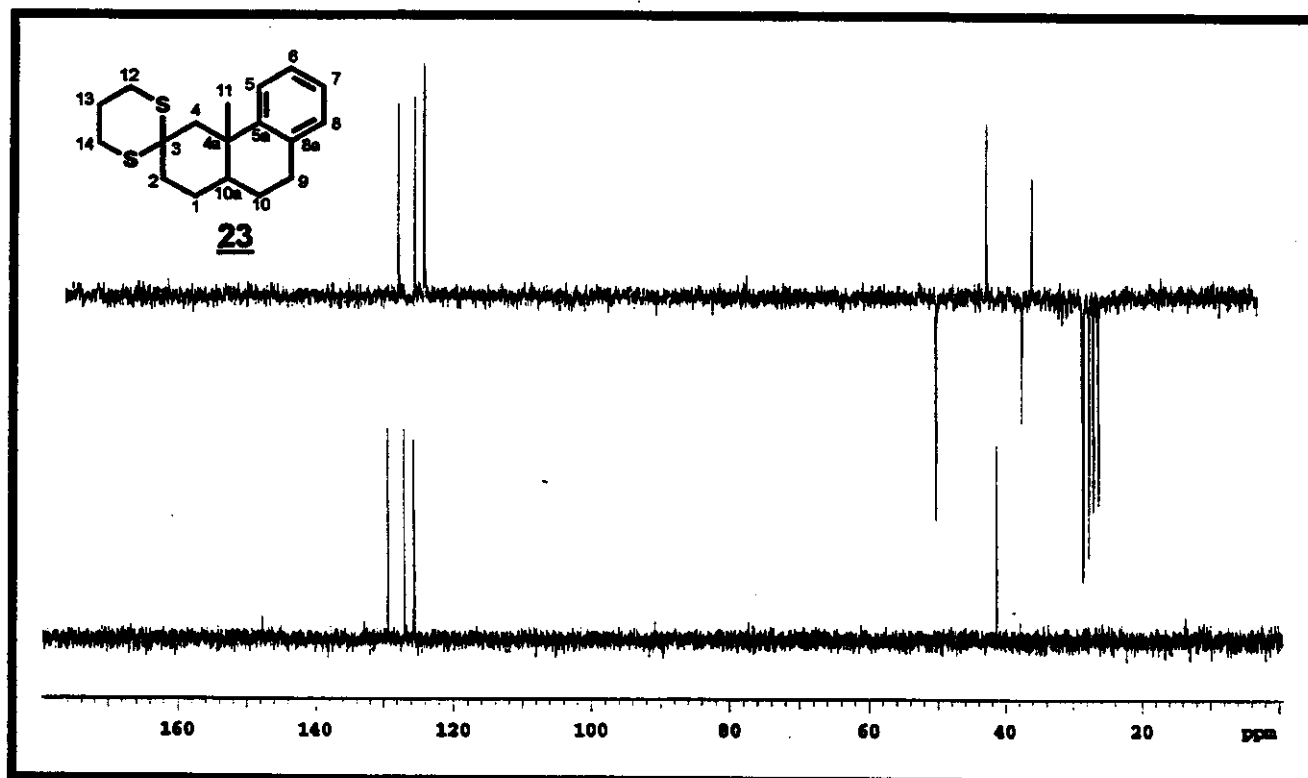
E31 - Espectro de diferença de NOE – experimento CYCLENONE (500 MHz, C₆D₆) da 4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatren-3-ona



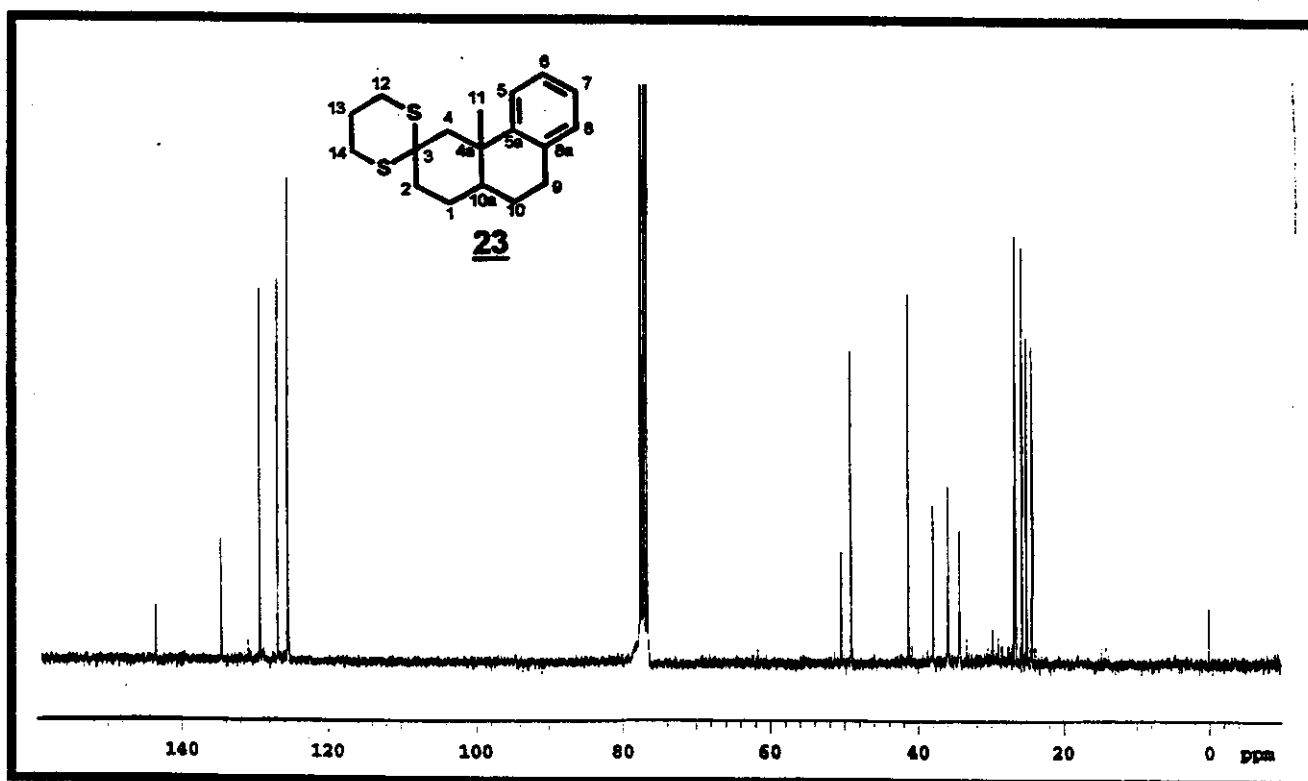
E32 - Espectro no Infra Vermelho (filme) da
4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatren-3-ona



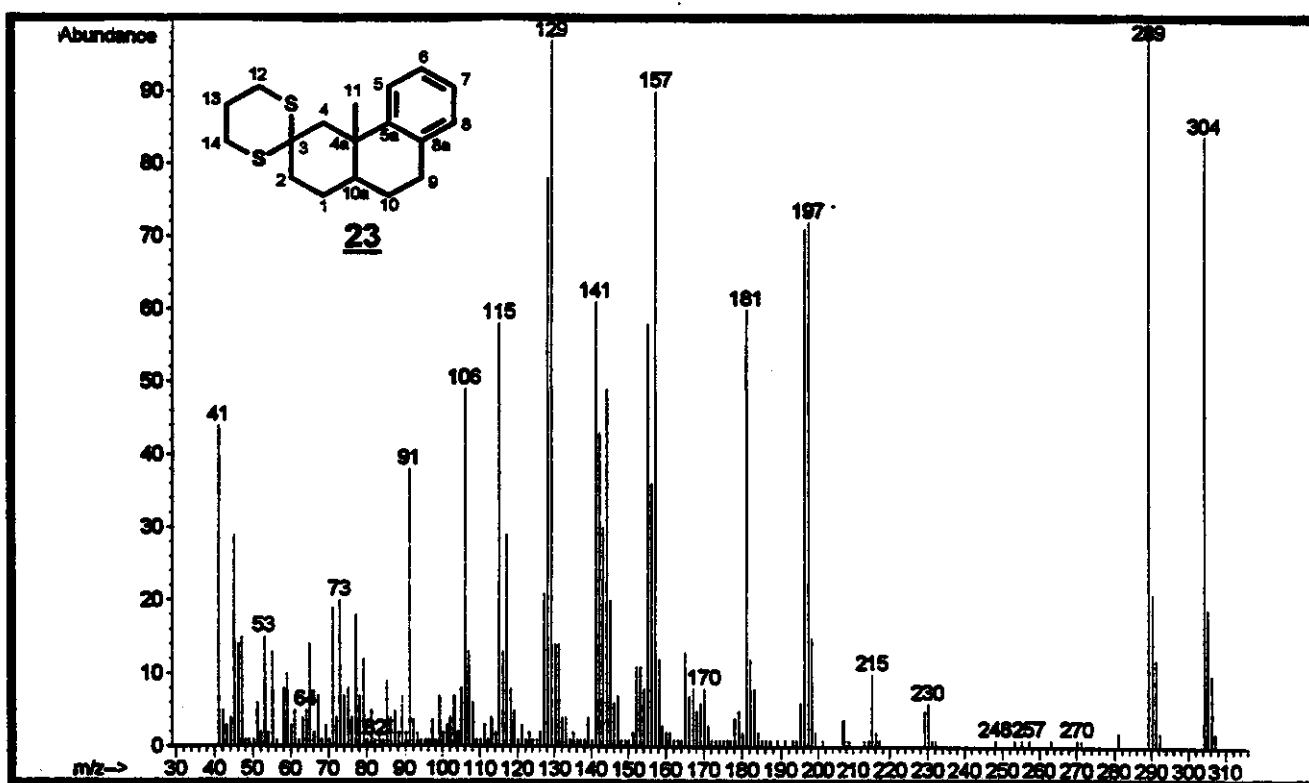
E33 - Espectro de ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) do
4a-metil-3-espiro-(1,3-ditiana)-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatreno



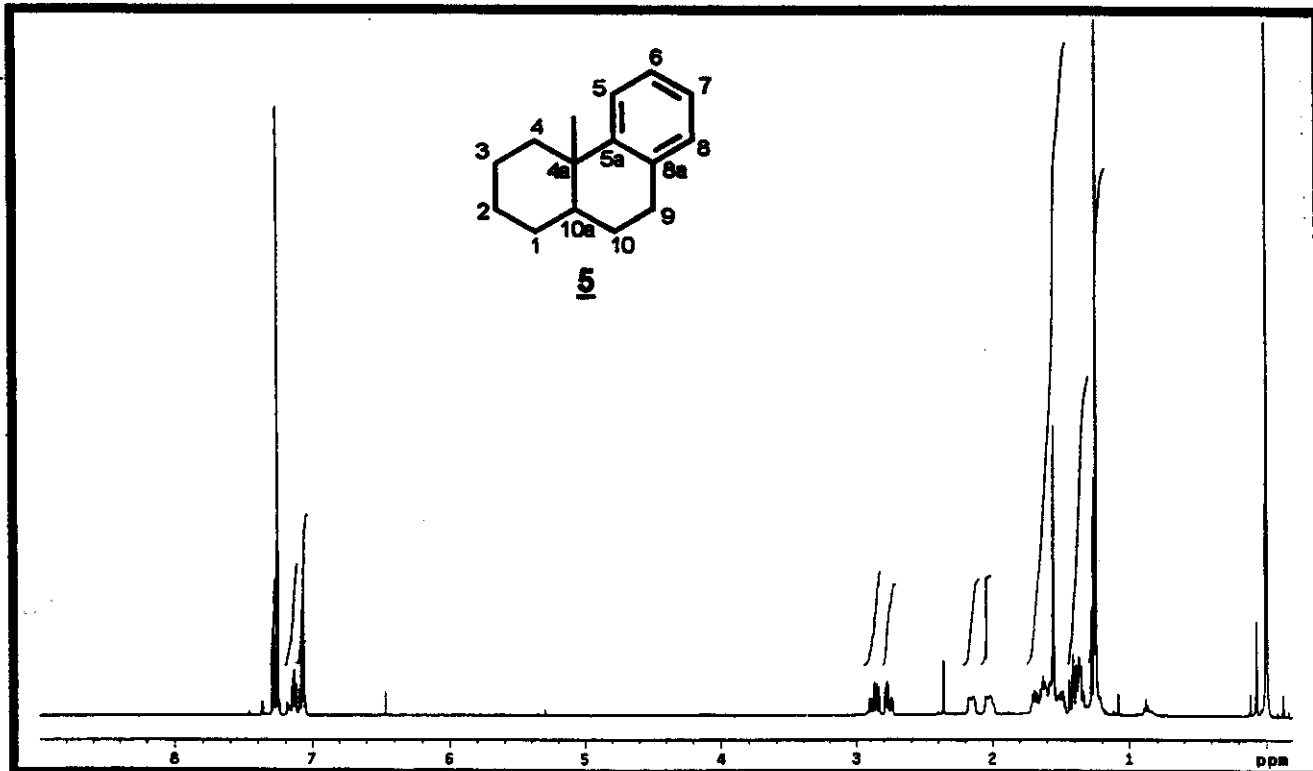
E34 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) do
4a-metil-3-espiro-(1,3-ditiana)-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatreno



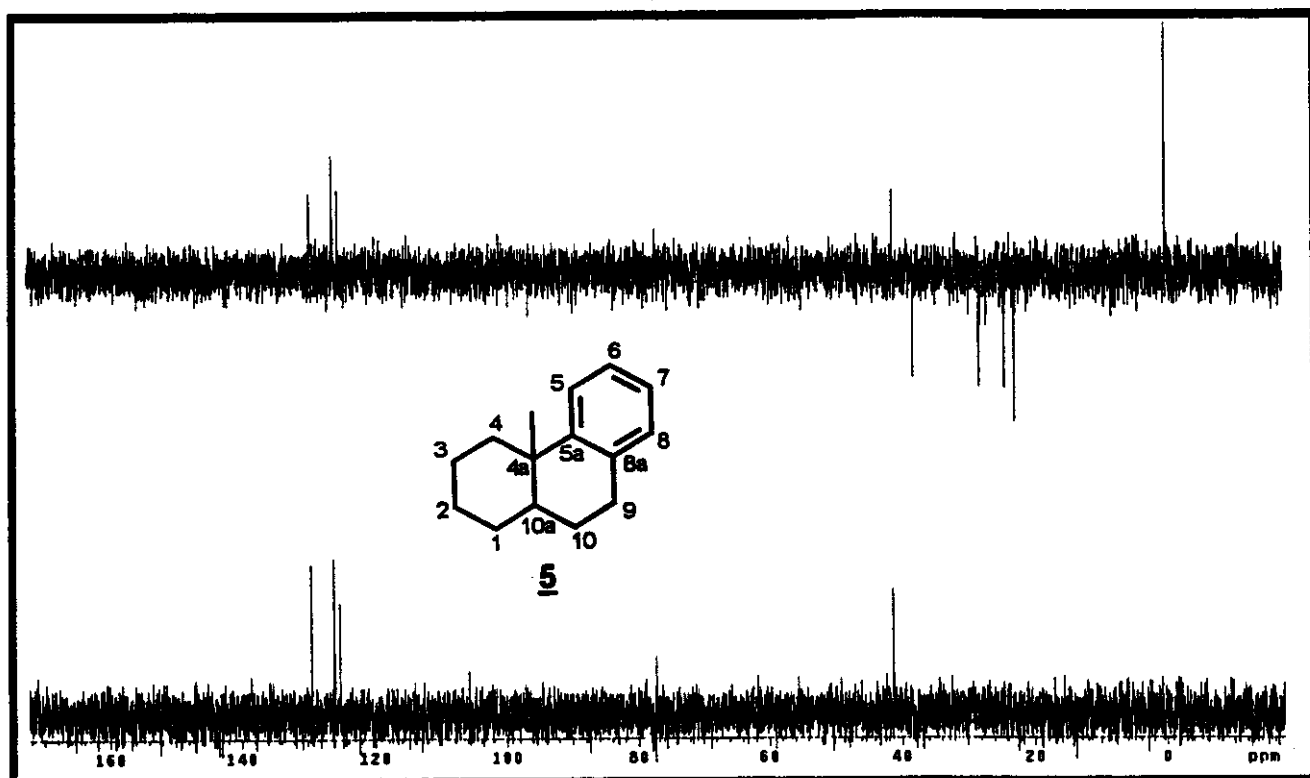
E35 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) do
4a-metil-3-espiro-(1,3-ditiana)-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatreno



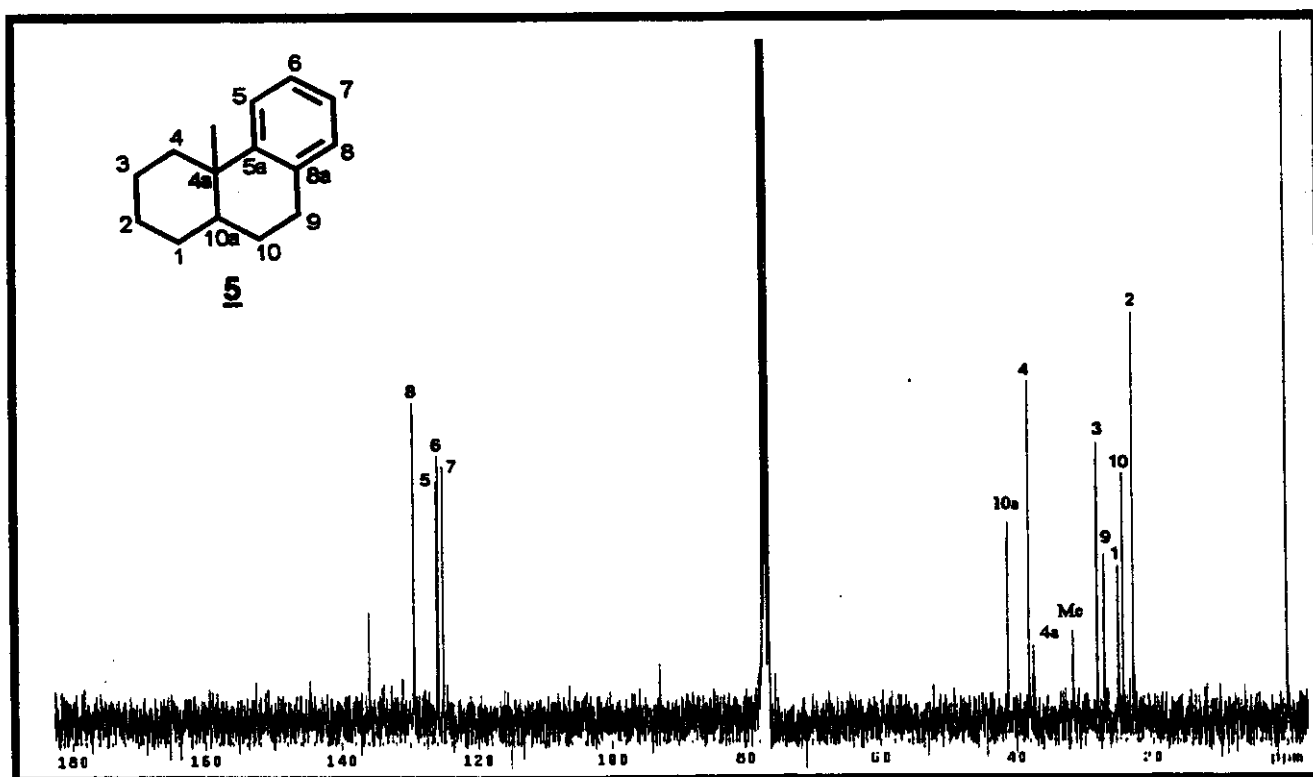
E36 - Espectro - Espectro de Massas (EI 70 eV) do
4a-metil-3-espiro-(1,3-ditiana)-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatreno



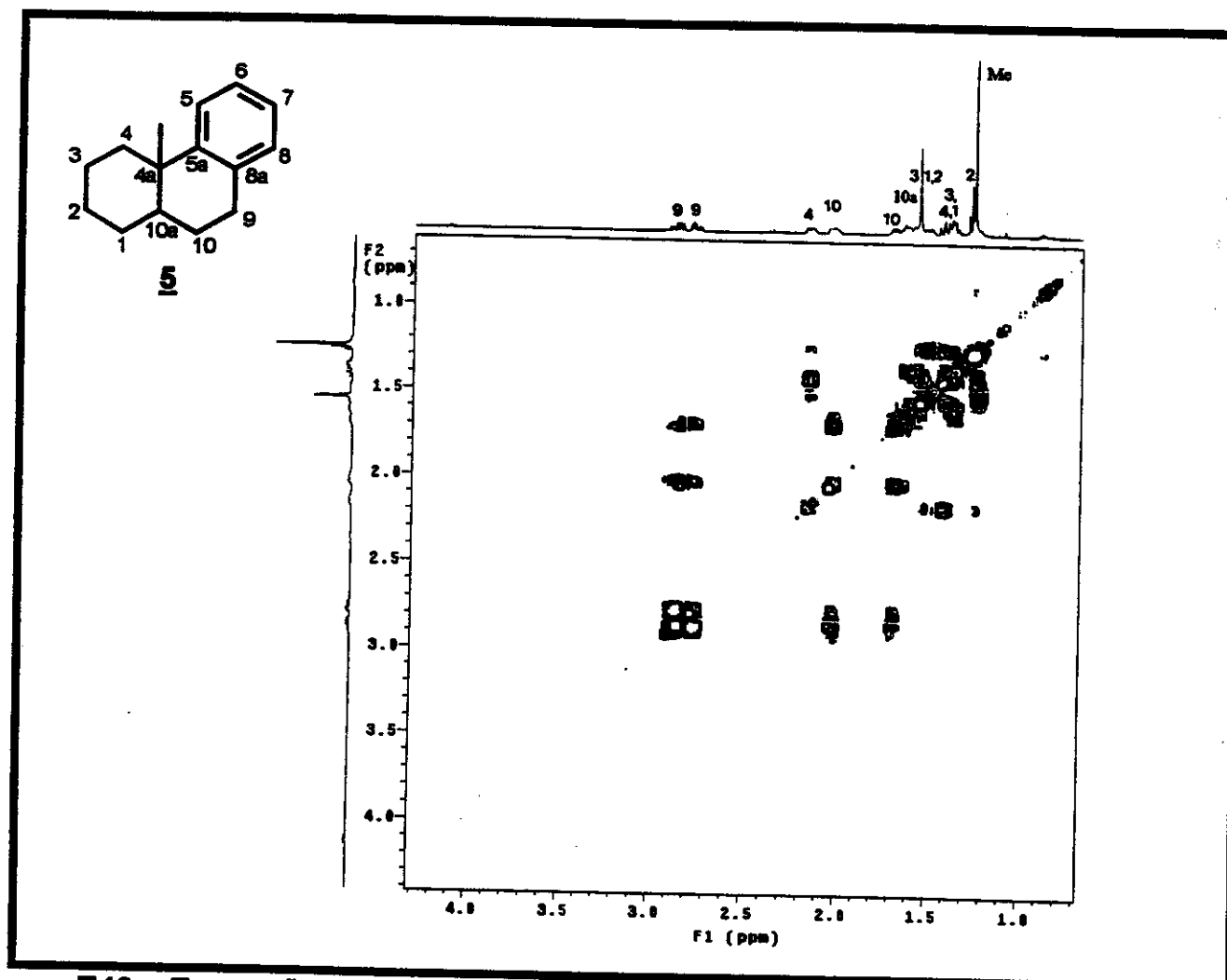
E37 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) do
4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatreno



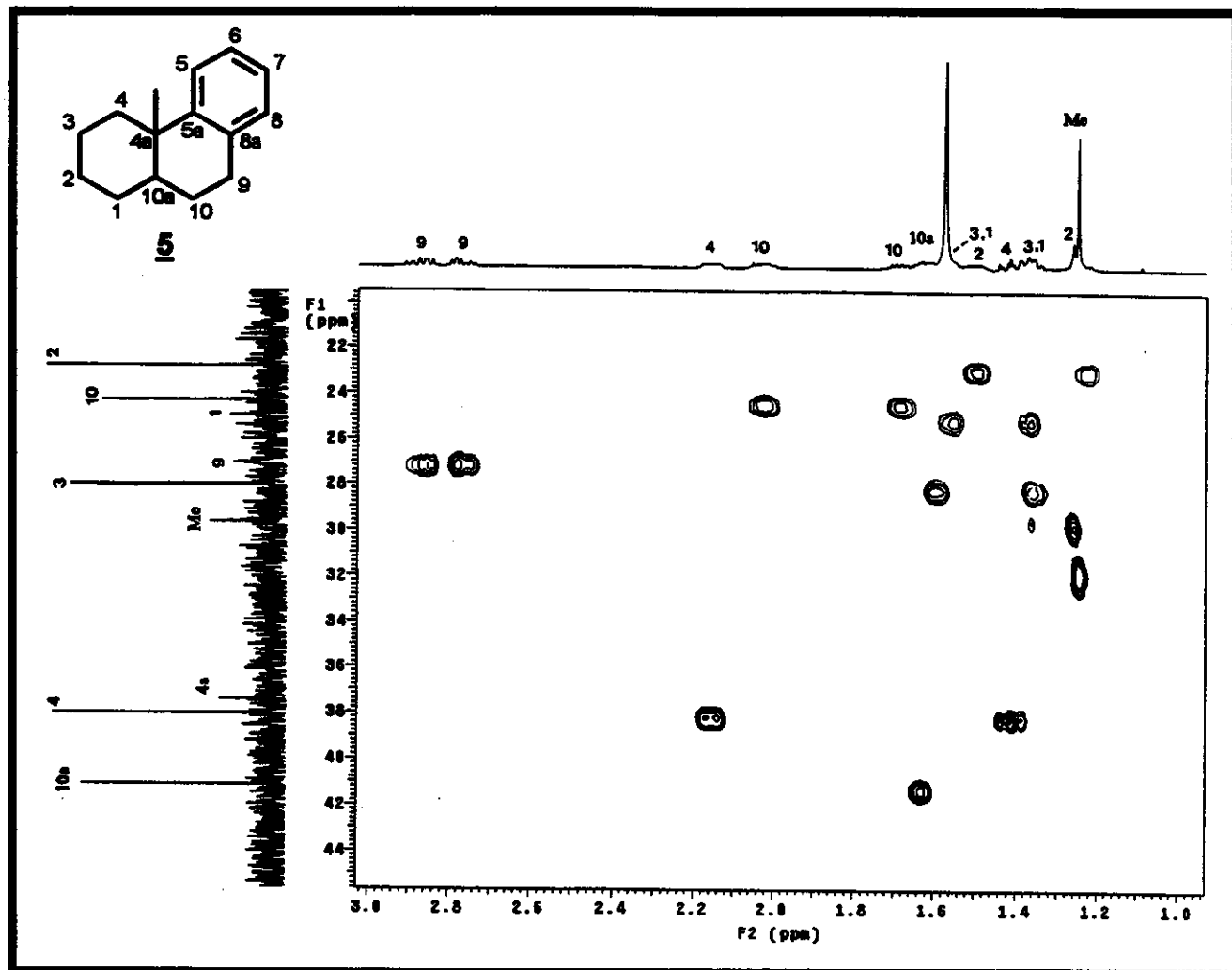
E38 - Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, CDCl₃) da 4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatreno



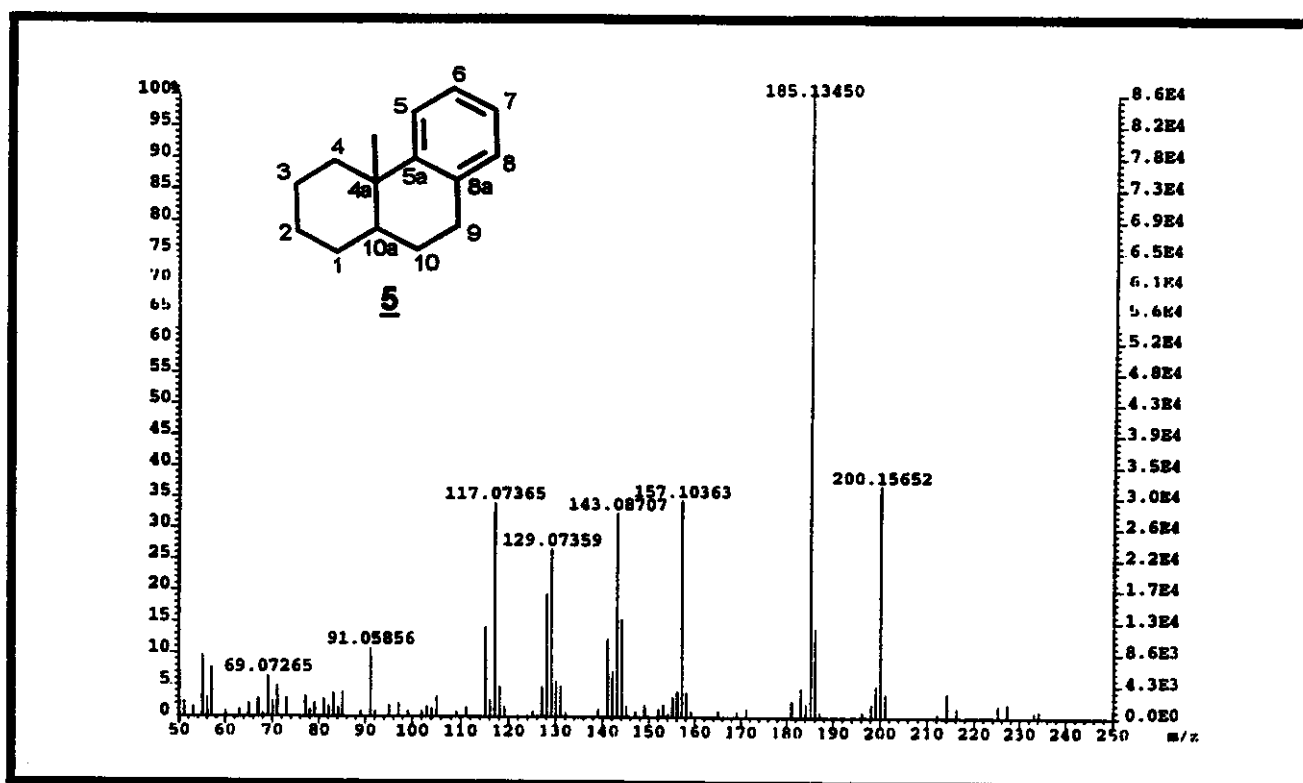
E39 - Espectro de ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) da 4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatreno



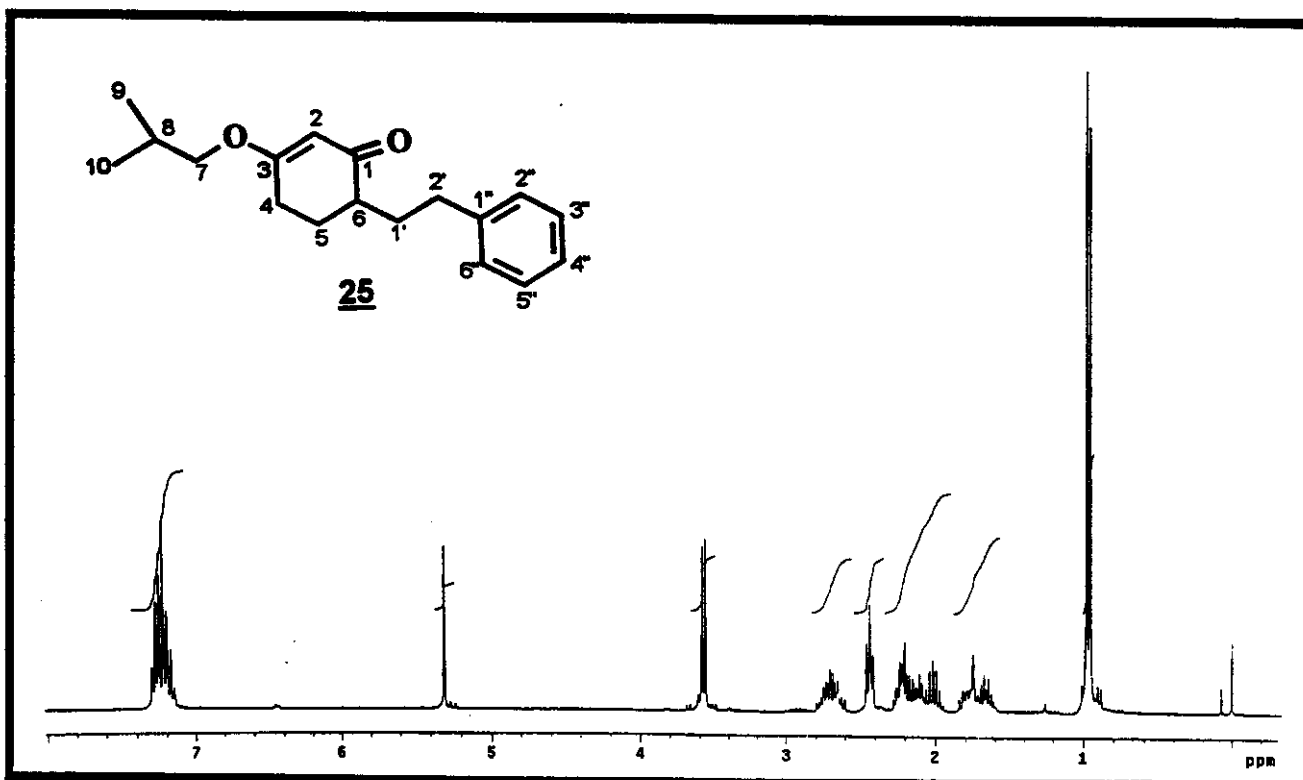
E40 – Expansão do espectro de RMN-2D (500 MHz Tesla, ^1H , ^1H – COSY, CDCl_3) do 4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatreno



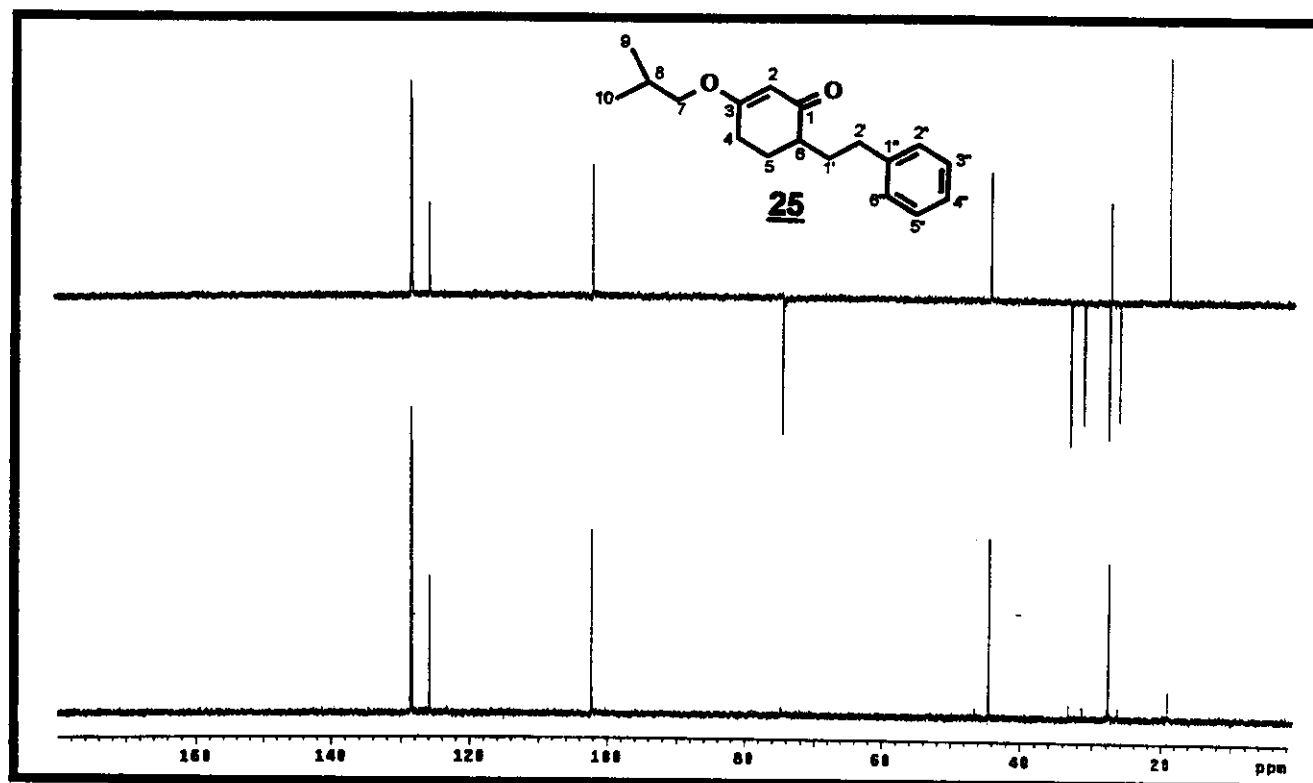
E41 – Expansão do espectro de RMN-2D (11,75 Tesla, ^1H , ^{13}C - HSQC, CDCl_3)
do 4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatreno



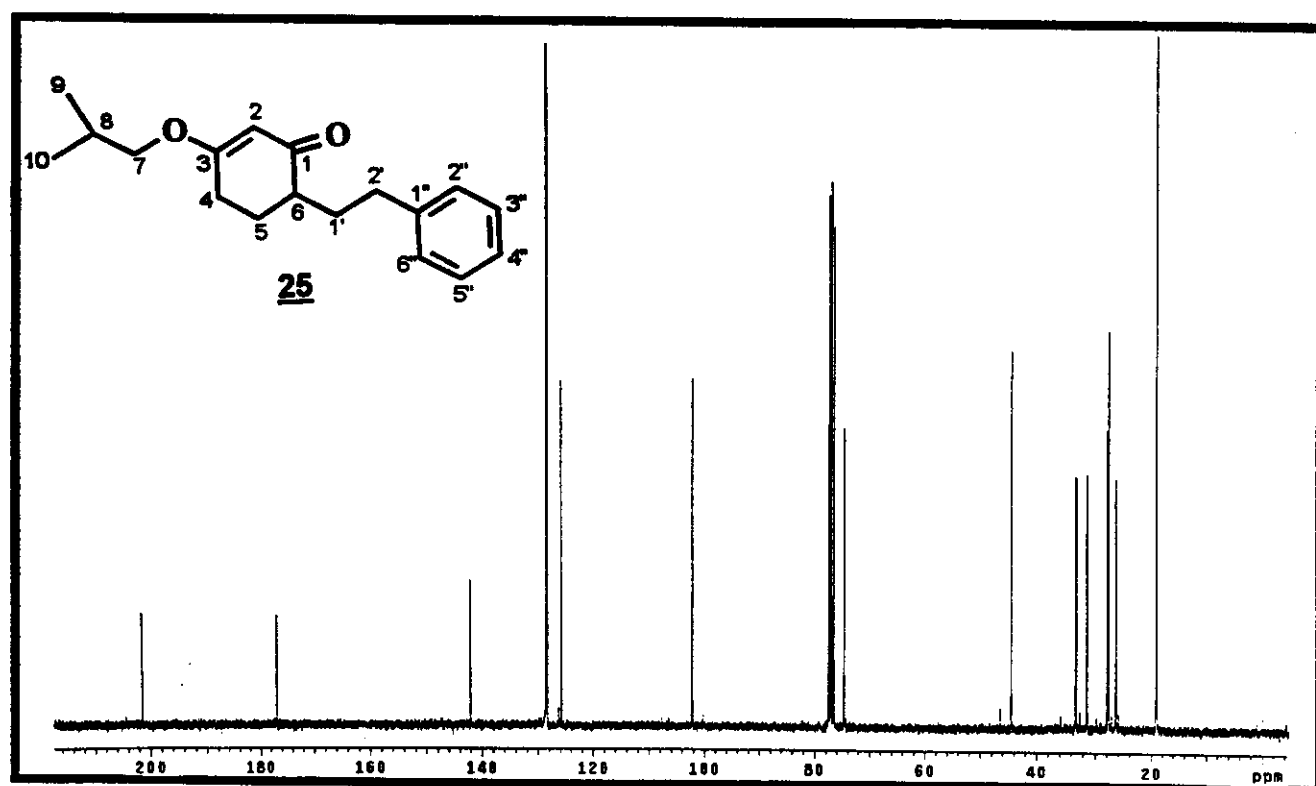
E42 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do
4a-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaidrofenatreno



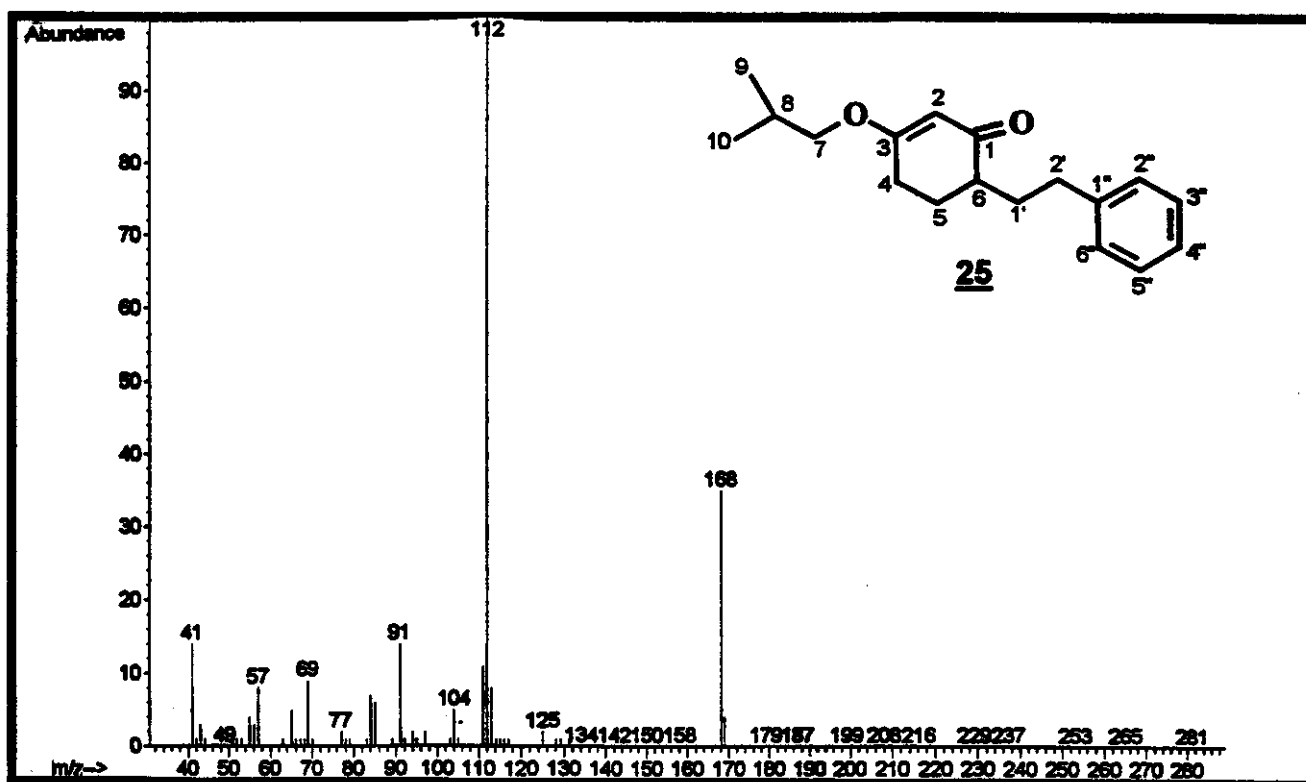
E43 - Espectro de ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) da 6-(2'-fenil-etil)-3-isobutoxi-cicloex-2-en-1-ona



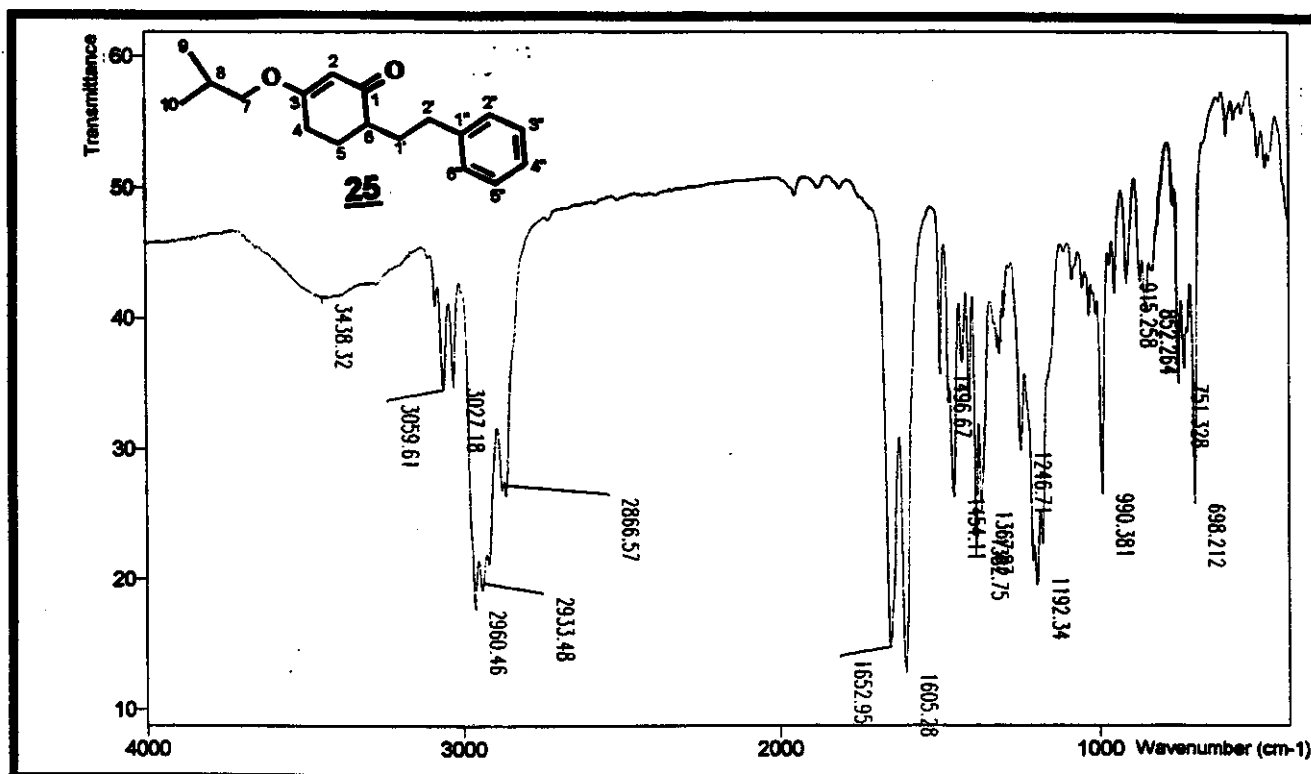
E44 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) da 6-(2'-fenil-etil)-3-isobutoxi-cicloex-2-en-1-ona



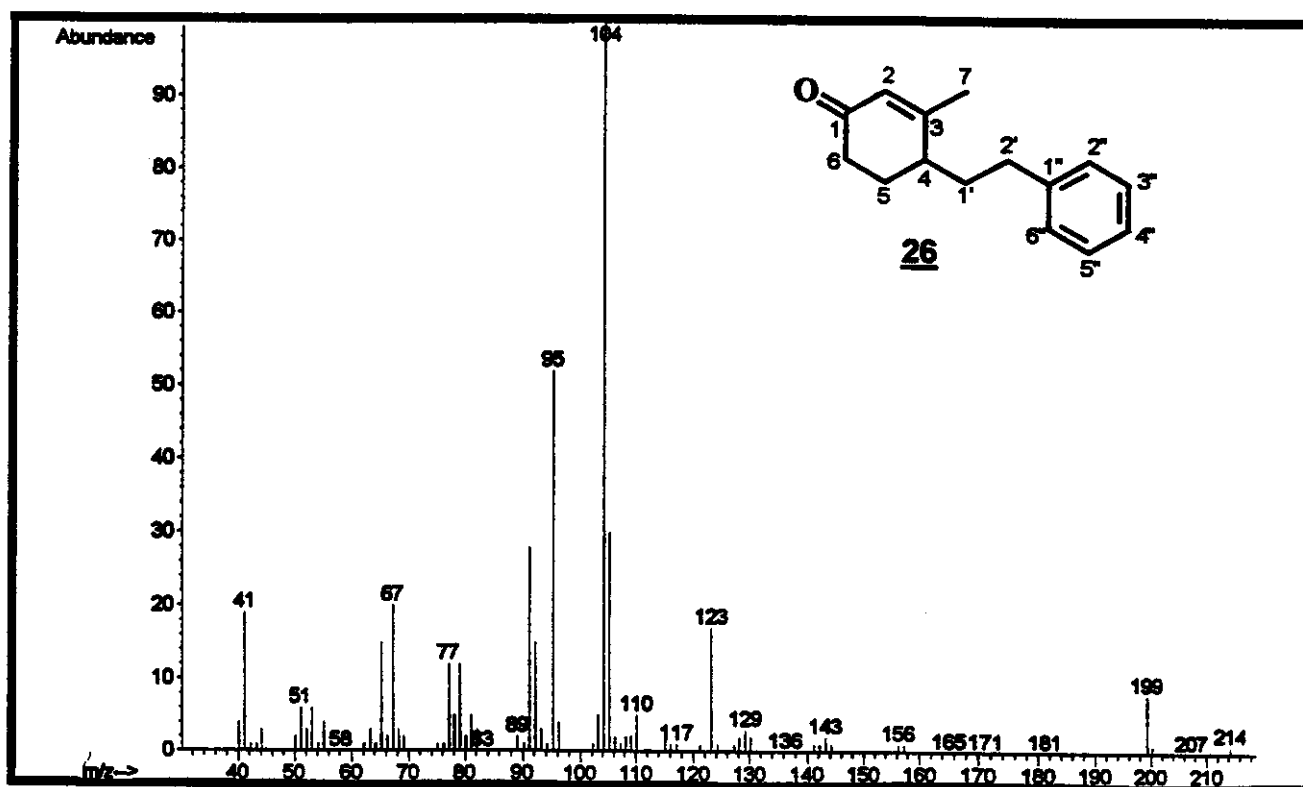
E45 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) da 6-(2'-fenil-etil)-3-isobutoxi-cicloex-2-en-1-ona



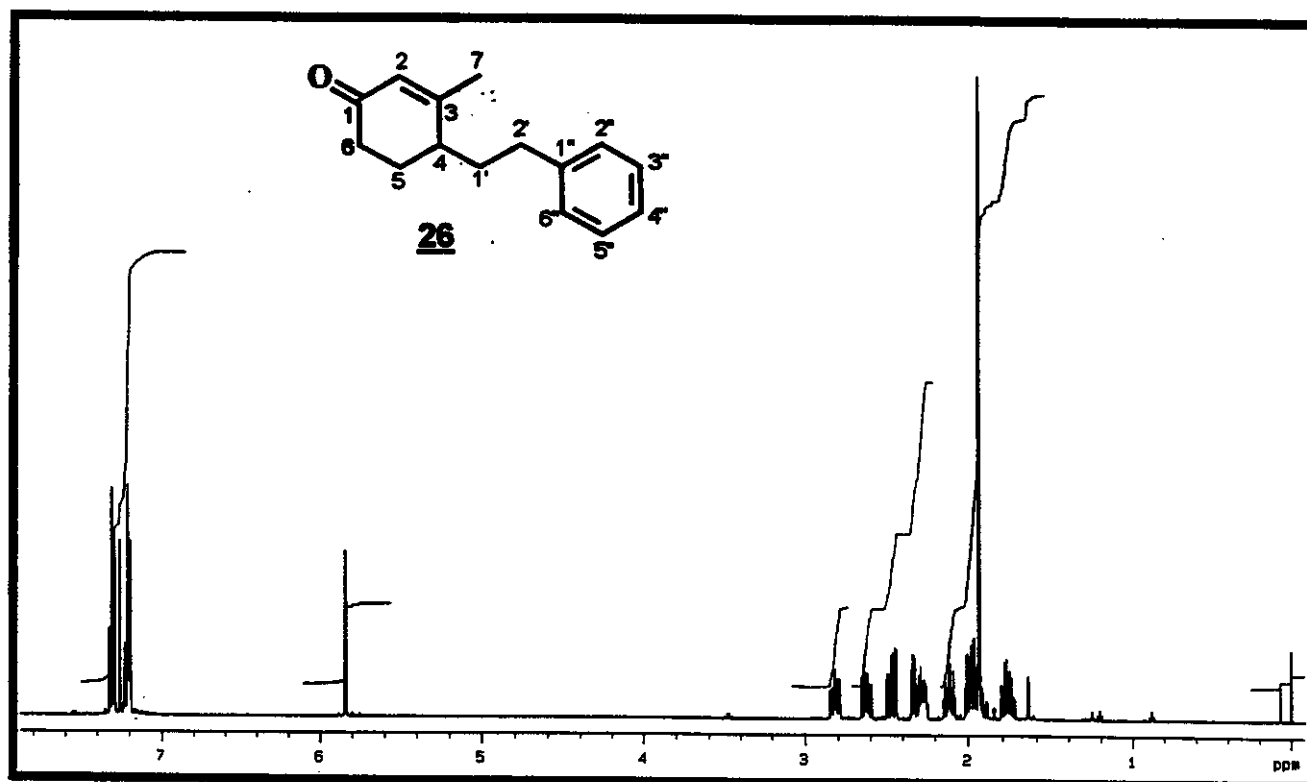
E46 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da
6-(2'-fenil-etil)-3-isobutoxi-cicloex-2-en-1-ona

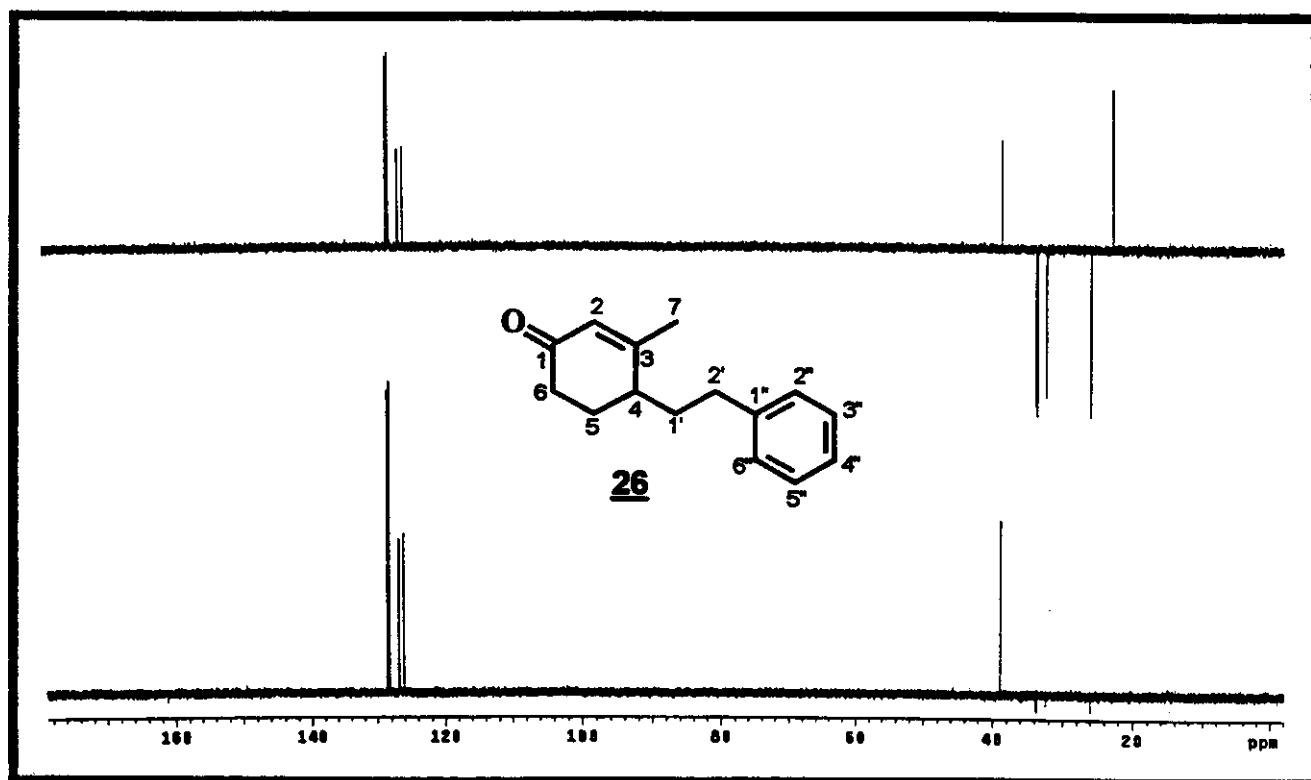


E47 - Espectro no Infra Vermelho (filme) da
6-(2'-fenil-etil)-3-isobutoxi-cicloex-2-en-1-ona

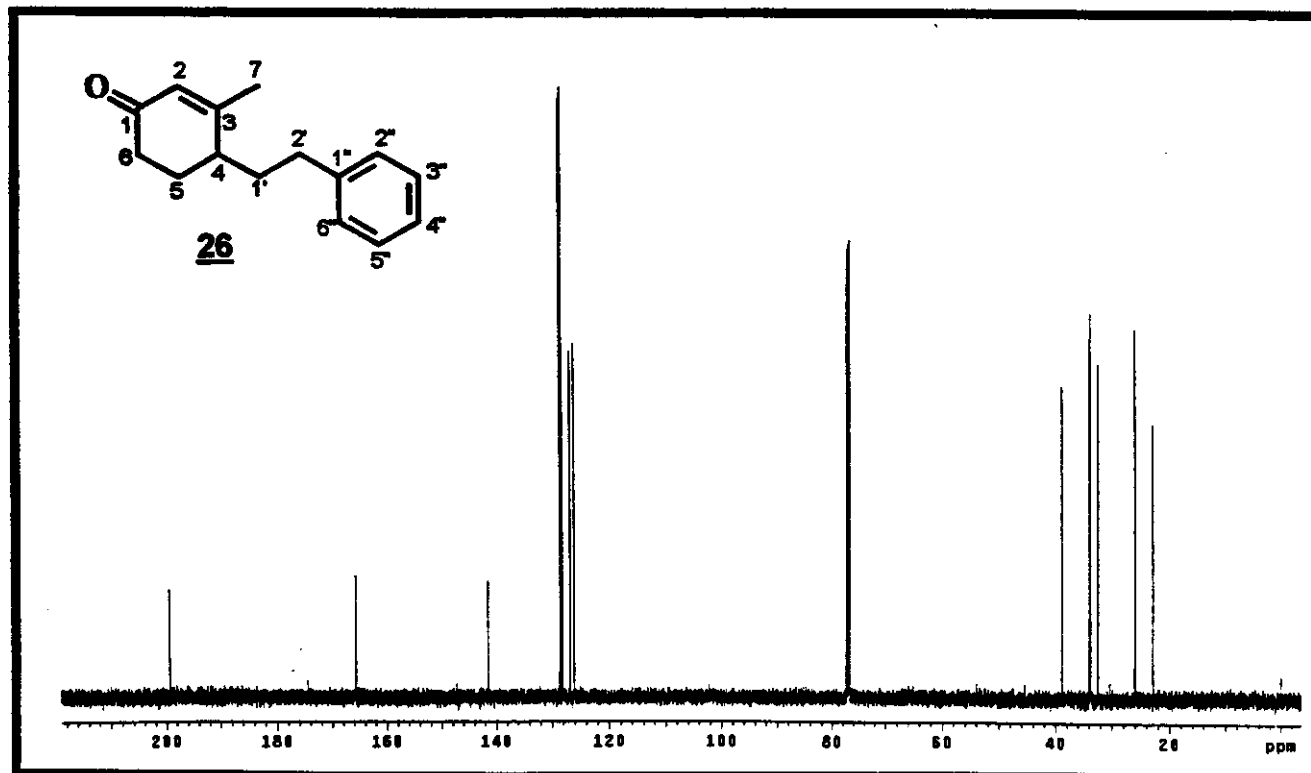


E48 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloex-2-en-1-ona.

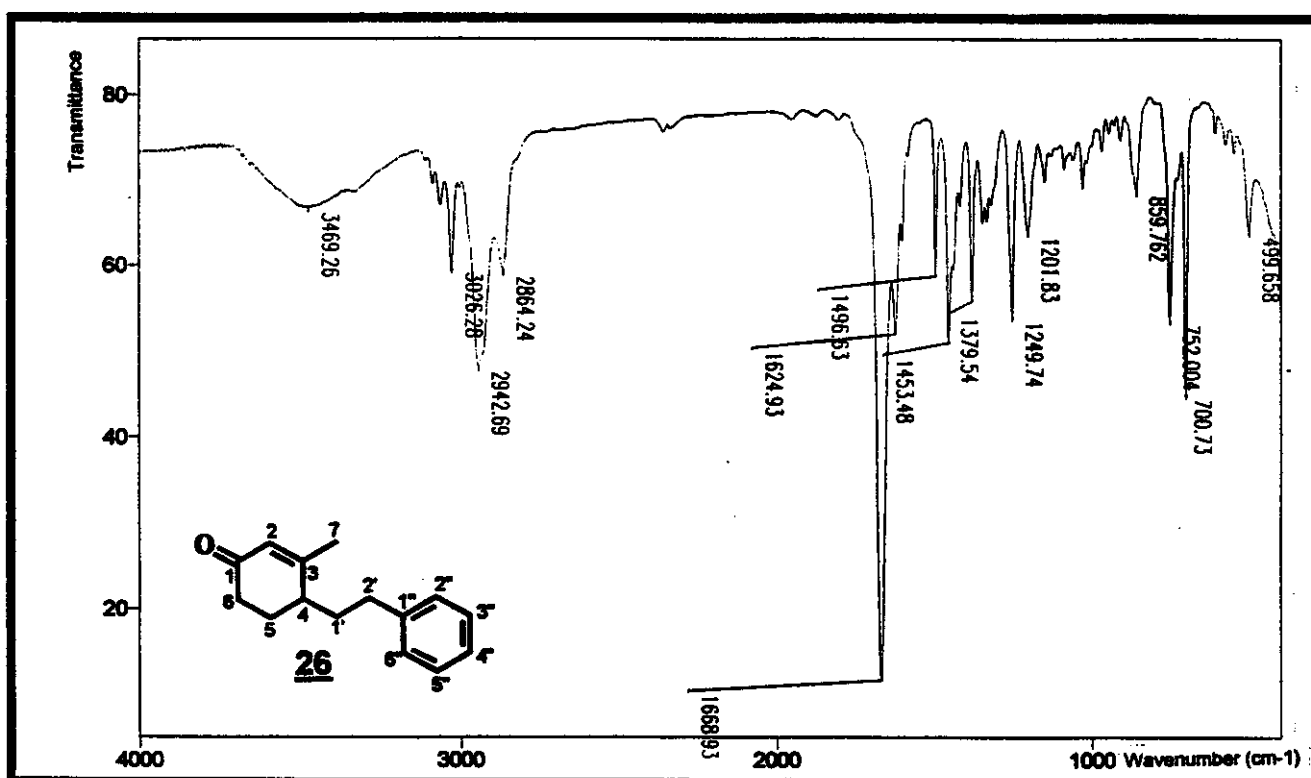
E49 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) da 4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloex-2-en-1-ona.



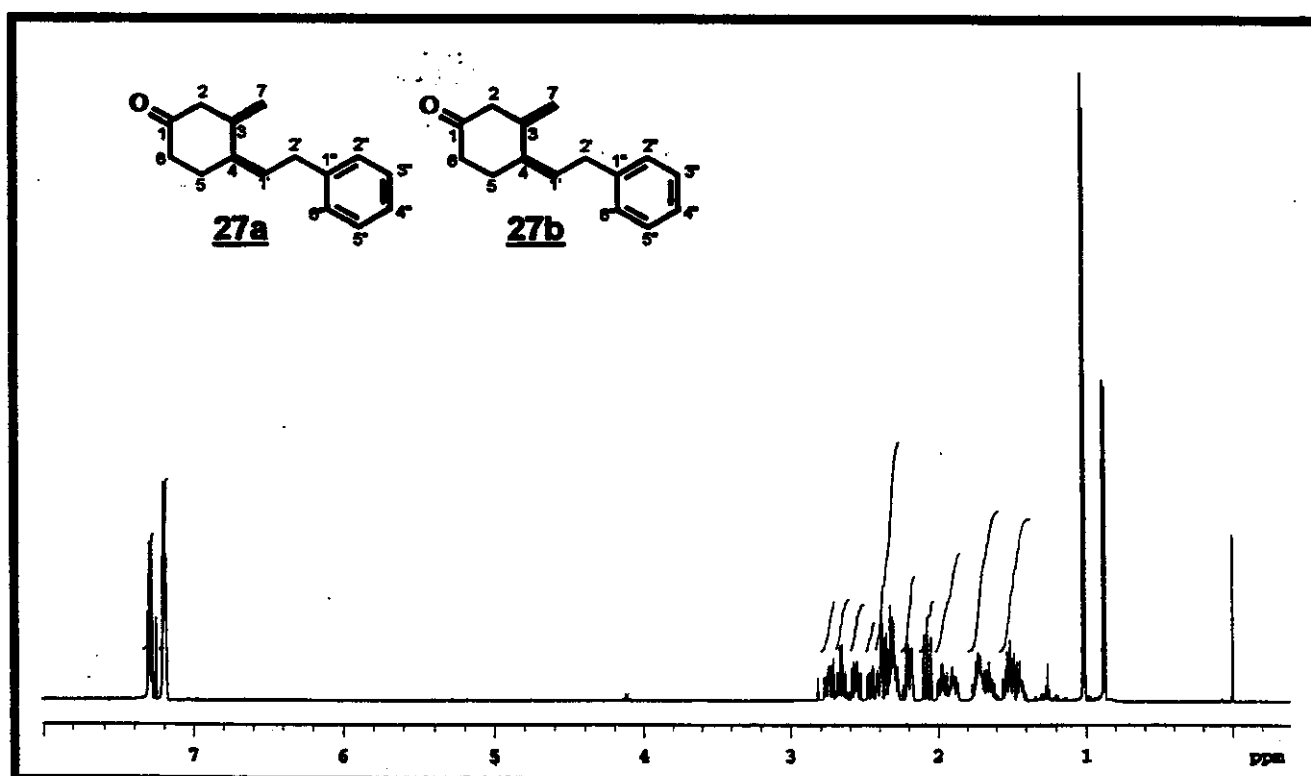
E50- Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, CDCl₃) da 4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloex-2-en-1-ona.



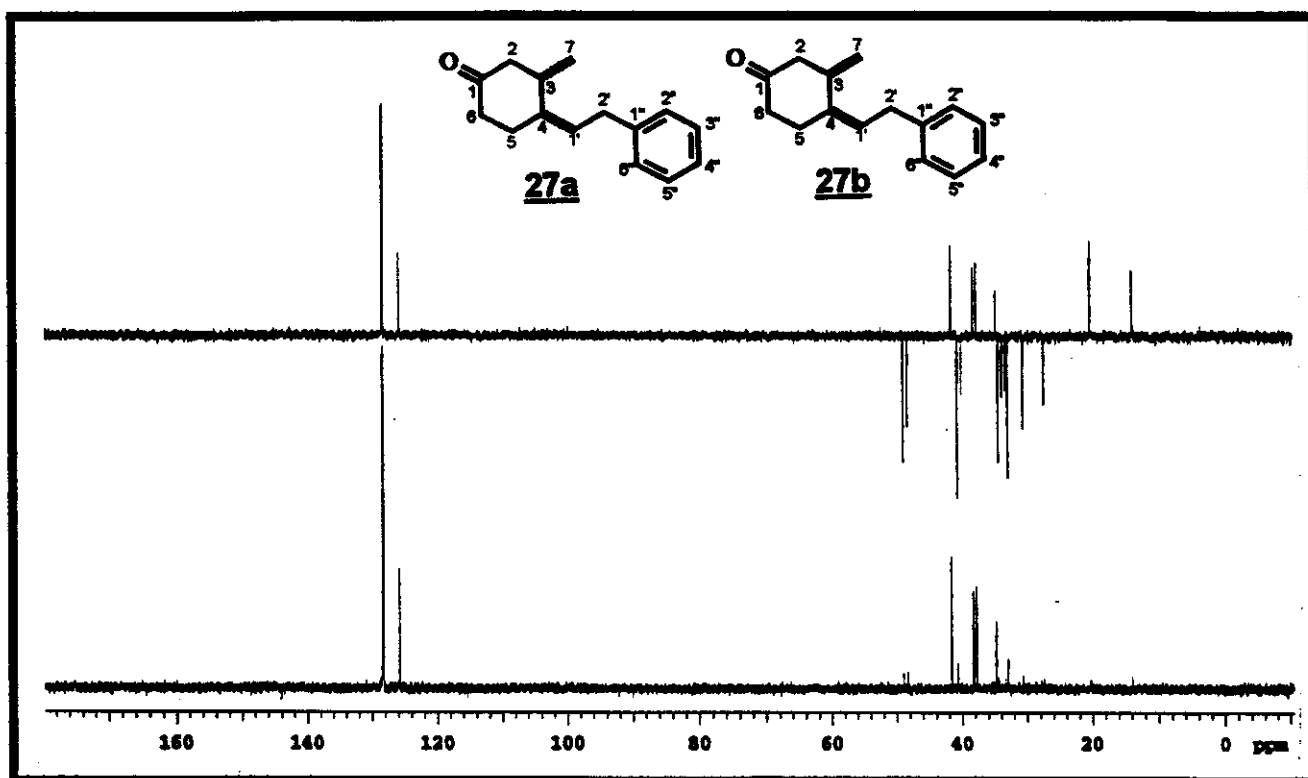
E51 - Espectro de ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) da 4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloex-2-en-1-ona.



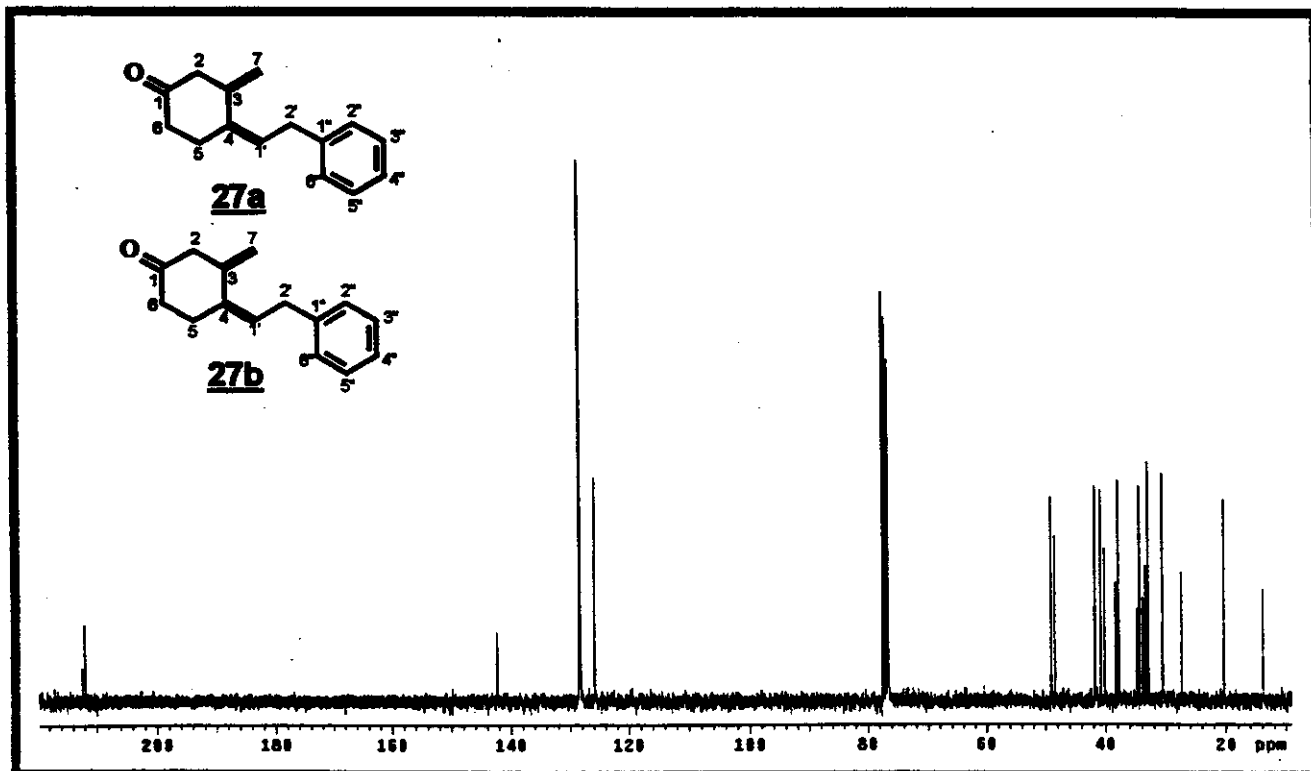
E52 - Espectro no Infra Vermelho (filme) da
4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloex-2-en-1-ona.



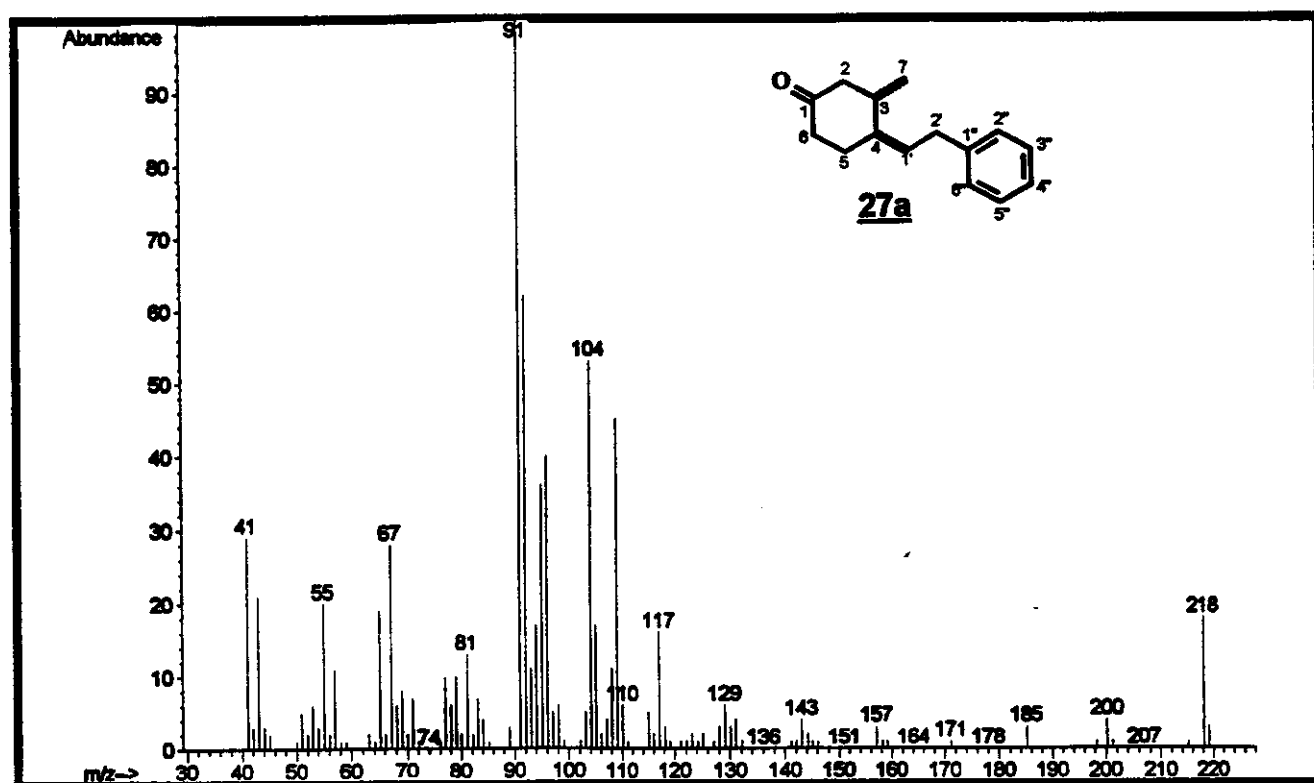
E53 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) de
4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexan-1-ona (**27a** e **27b**)



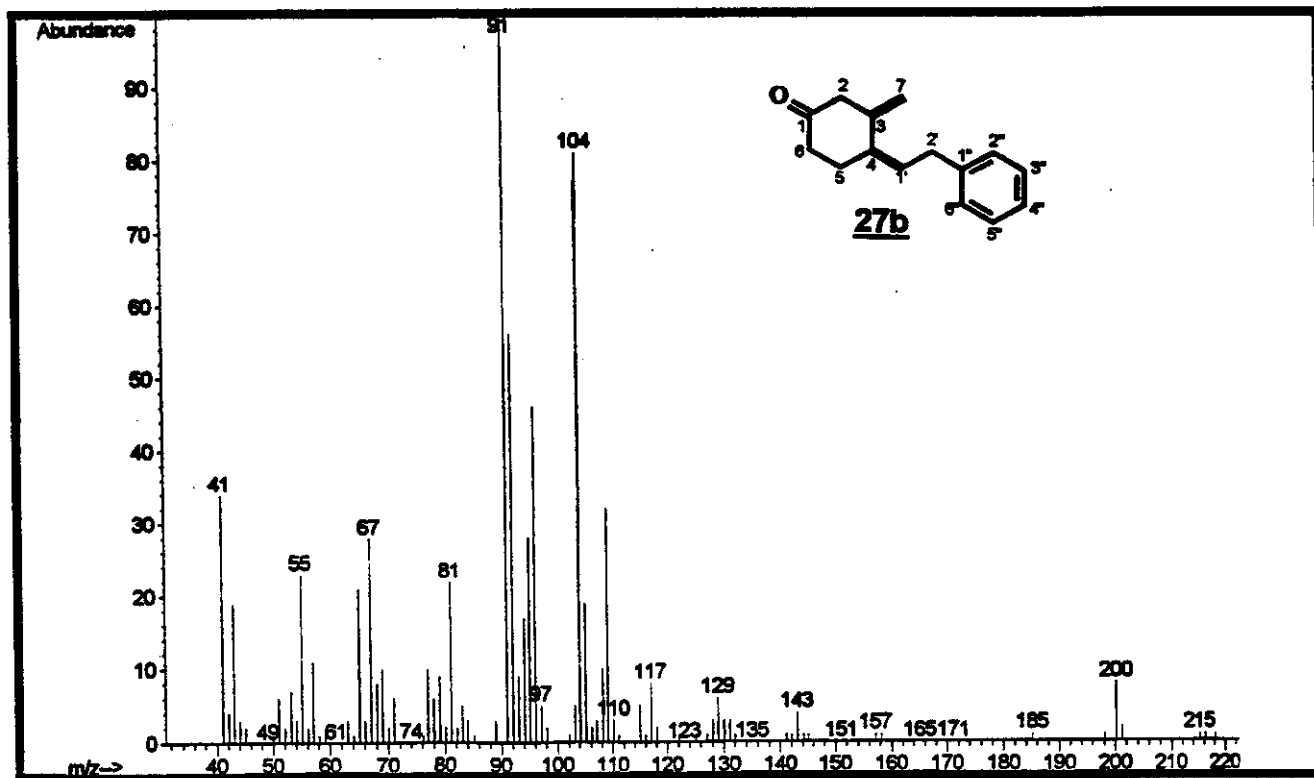
E54 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) de 4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexan-1-ona (**27a** e **27b**)



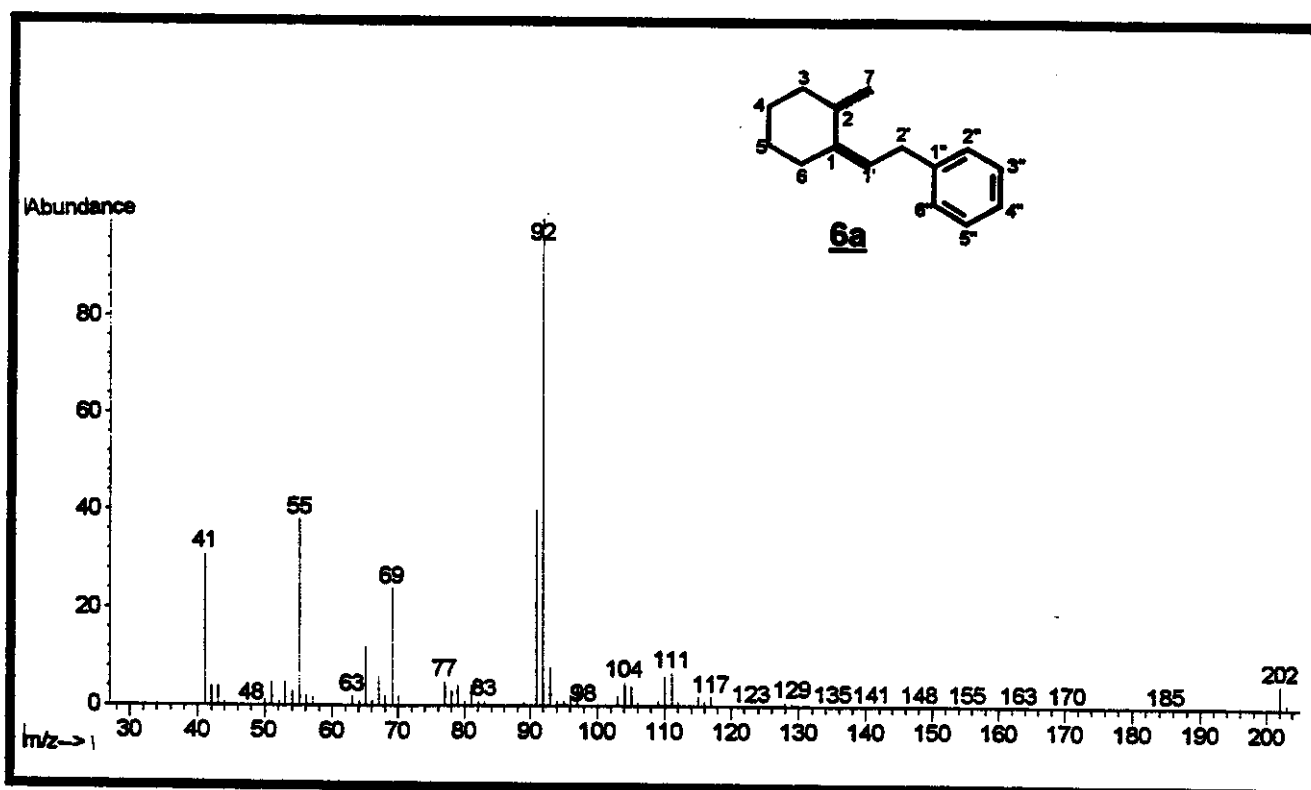
E55 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) de 4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexan-1-ona (**27a** e **27b**)



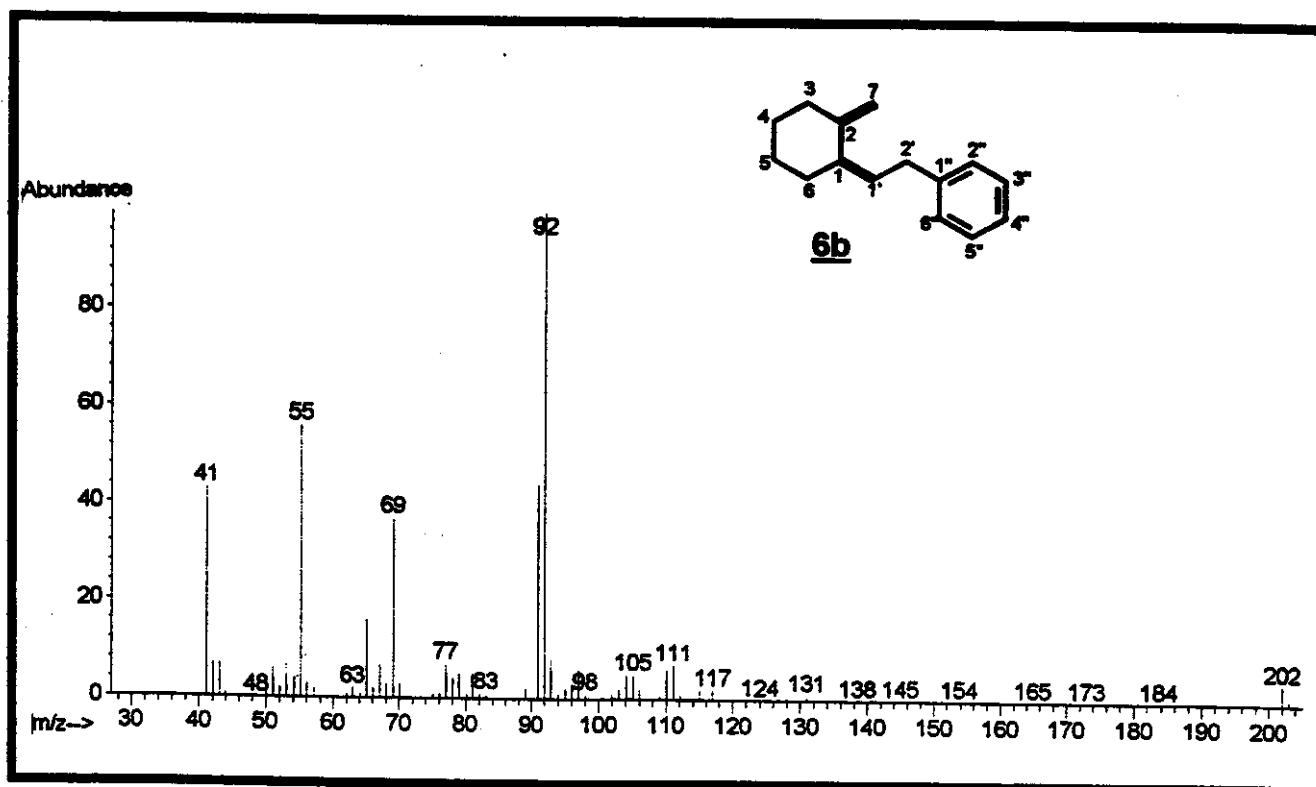
E56 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da
4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexan-1-ona (**27a**)



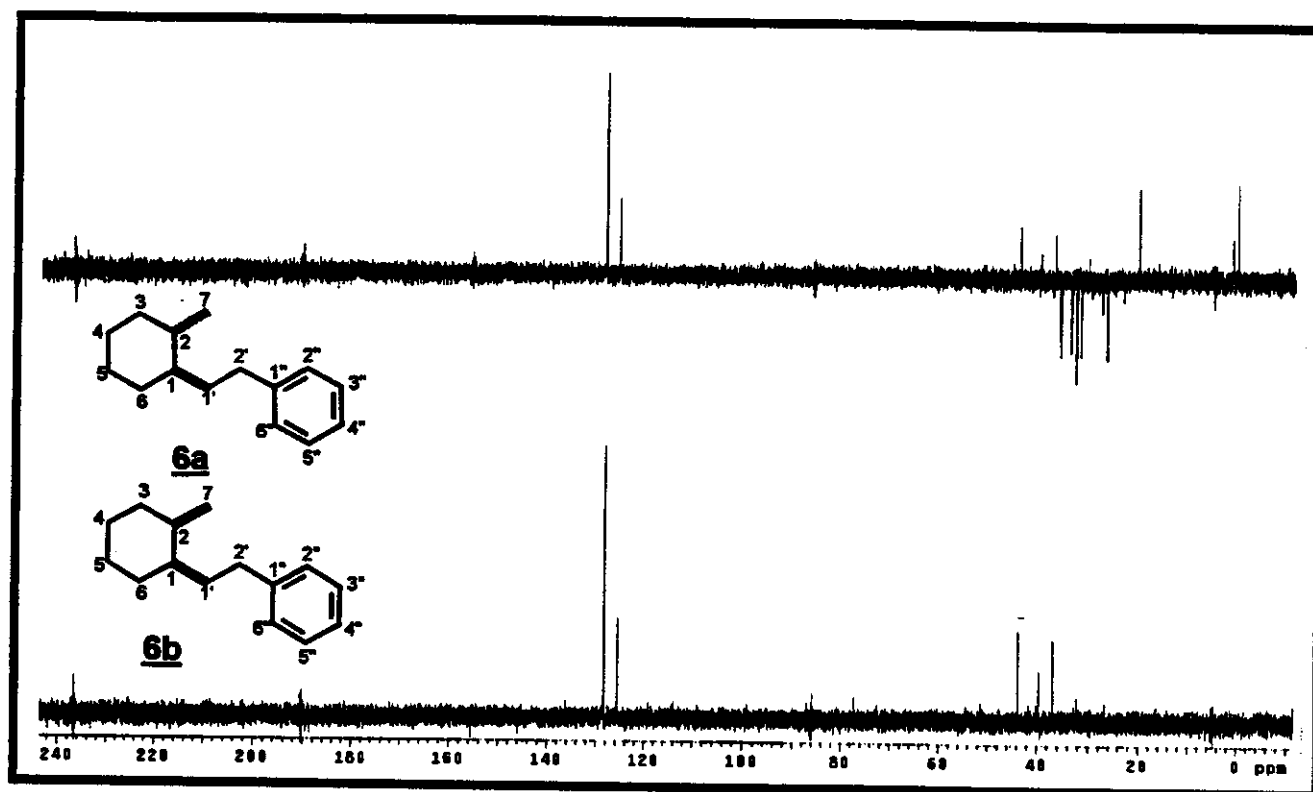
E57 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da
4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexan-1-ona (**27b**)



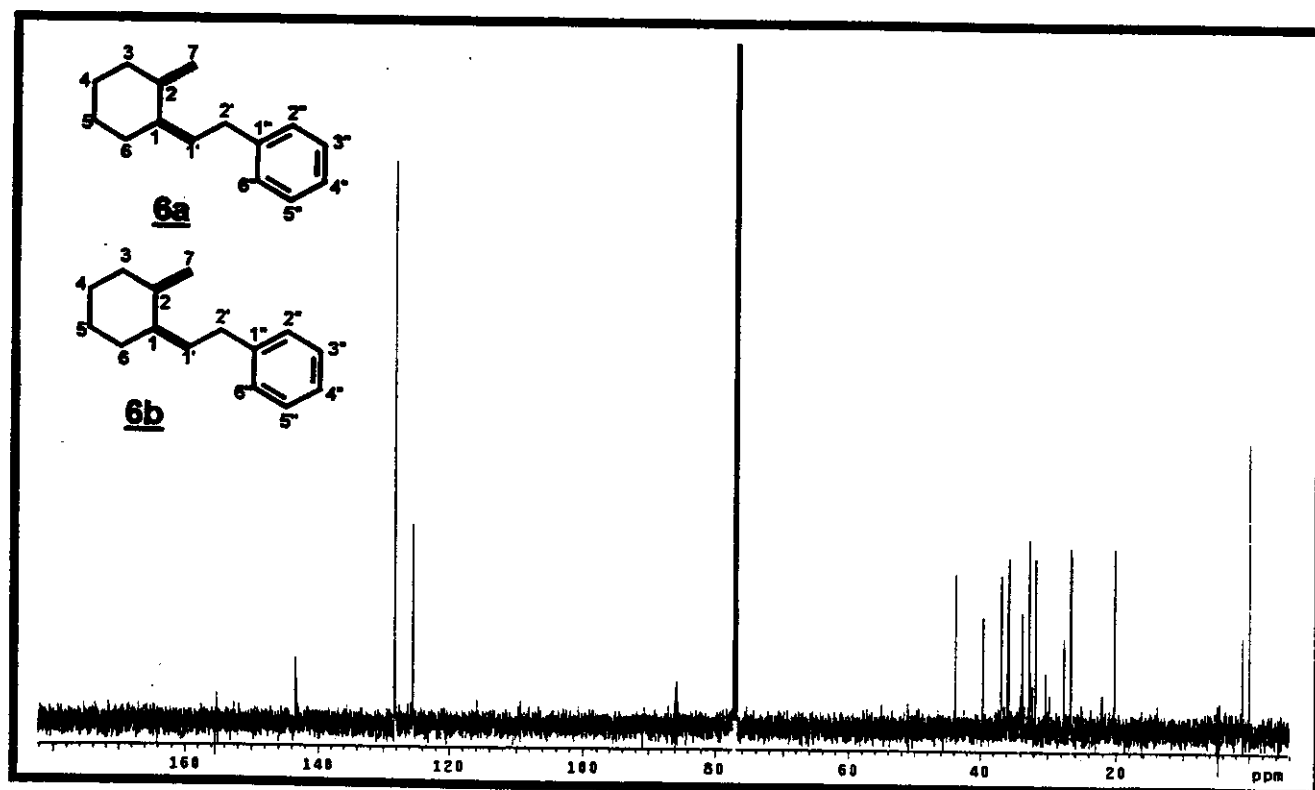
E58 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da
4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexano (**6a**)



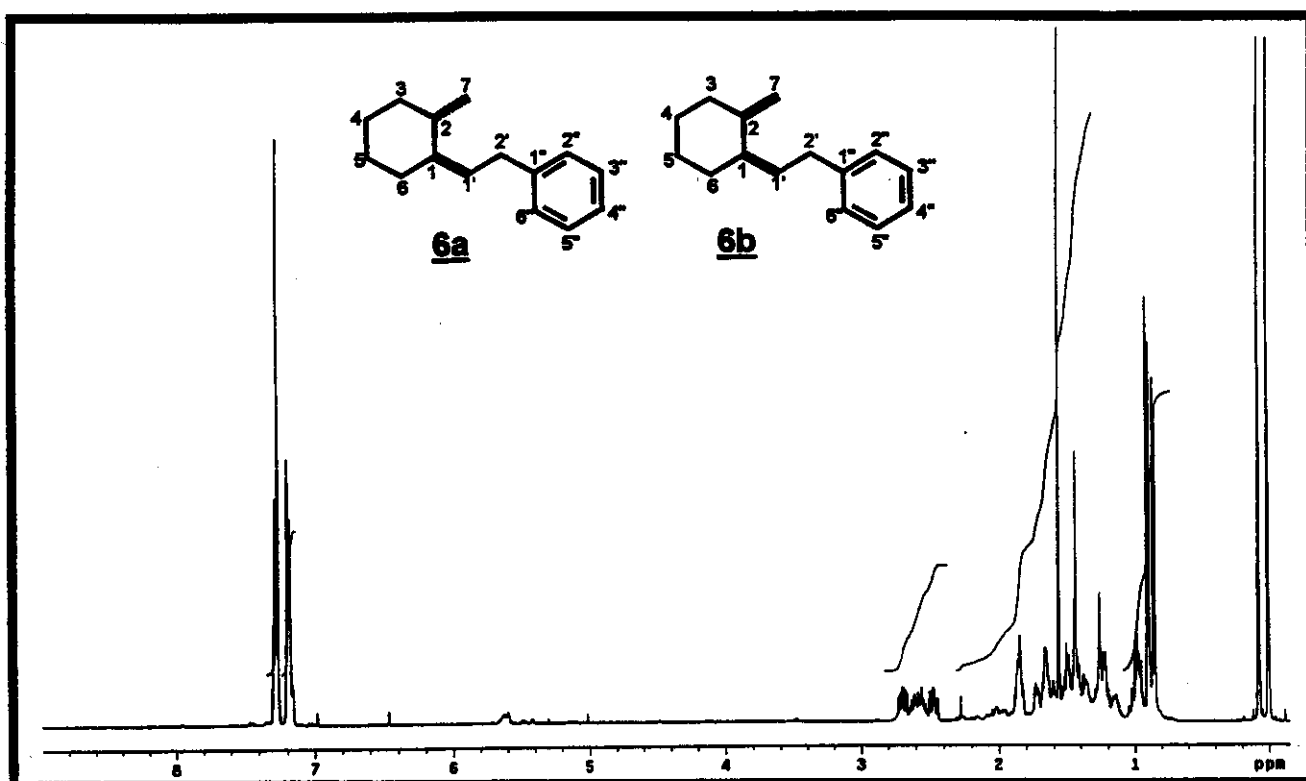
E59 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da
4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexano (**6b**)



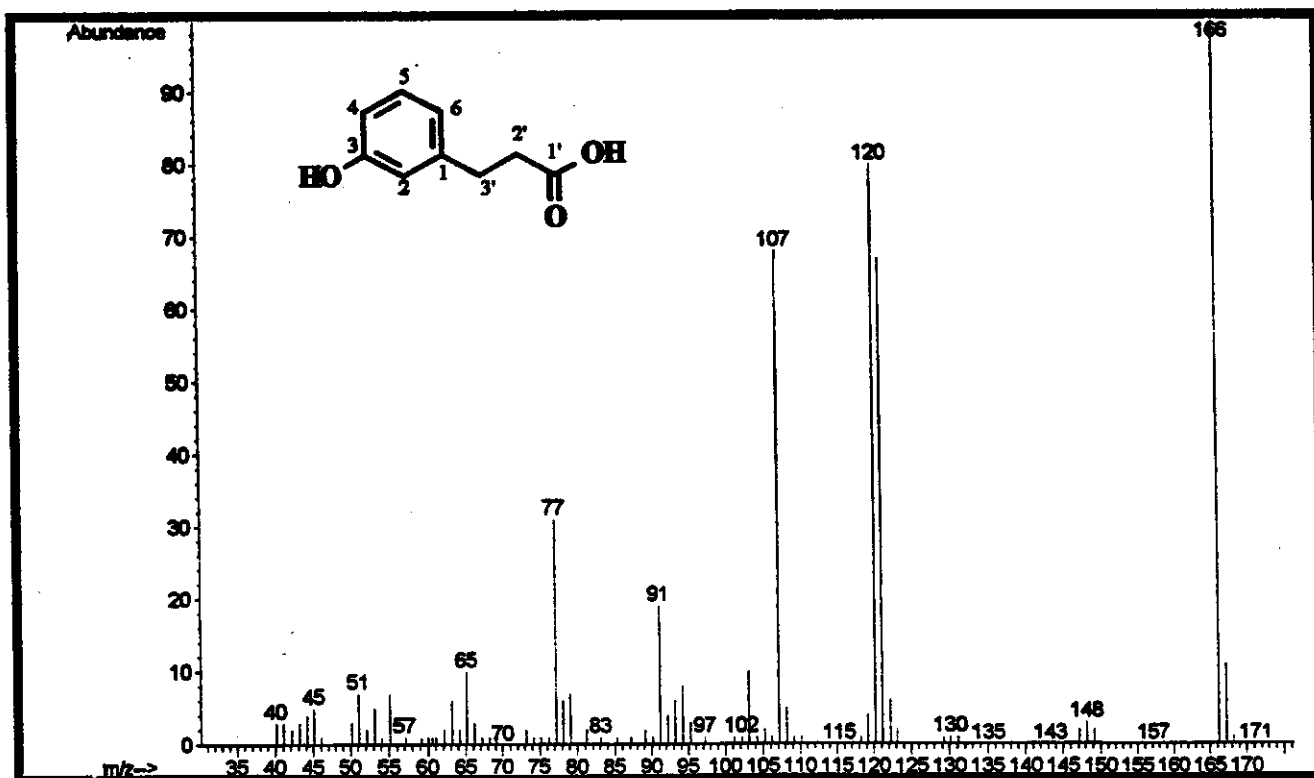
E60 - Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, CDCl₃) de 4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexano (**6a** e **6b**)



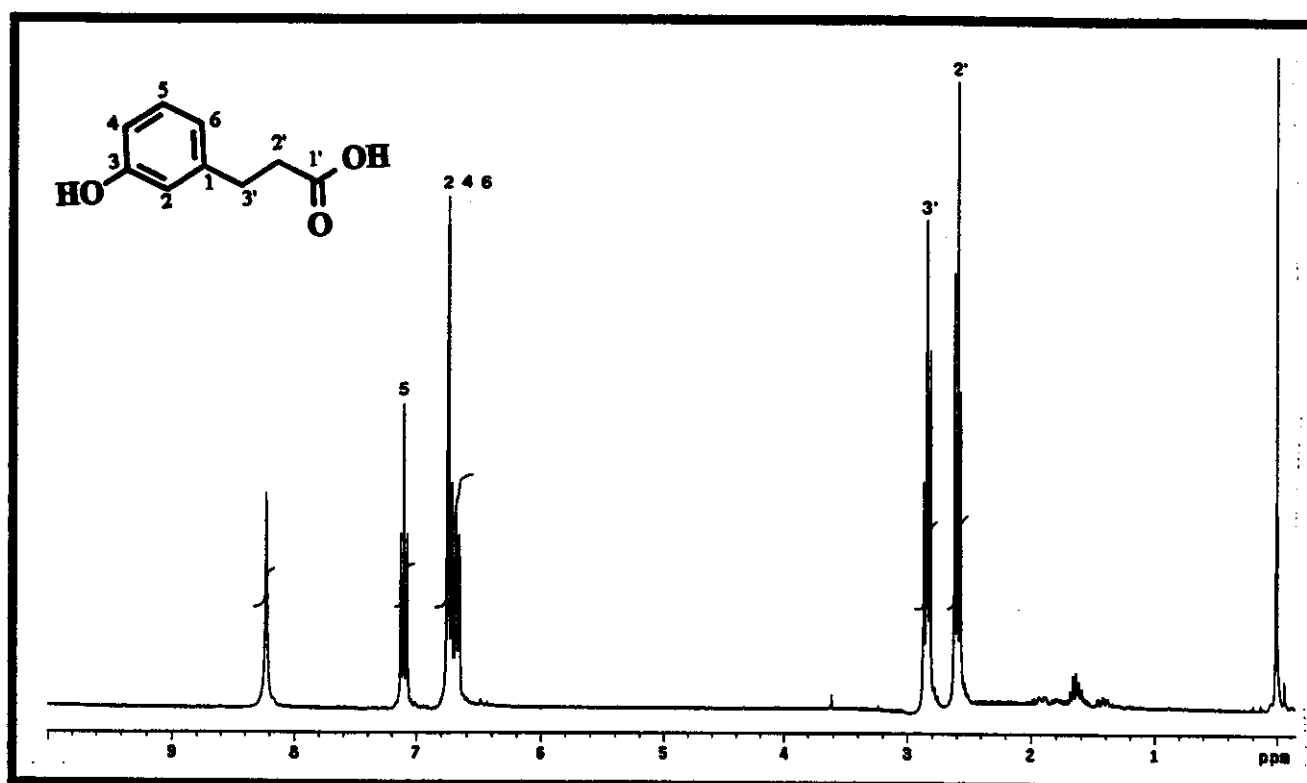
E61 - Espectro de ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) de 4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexano (**6a** e **6b**)



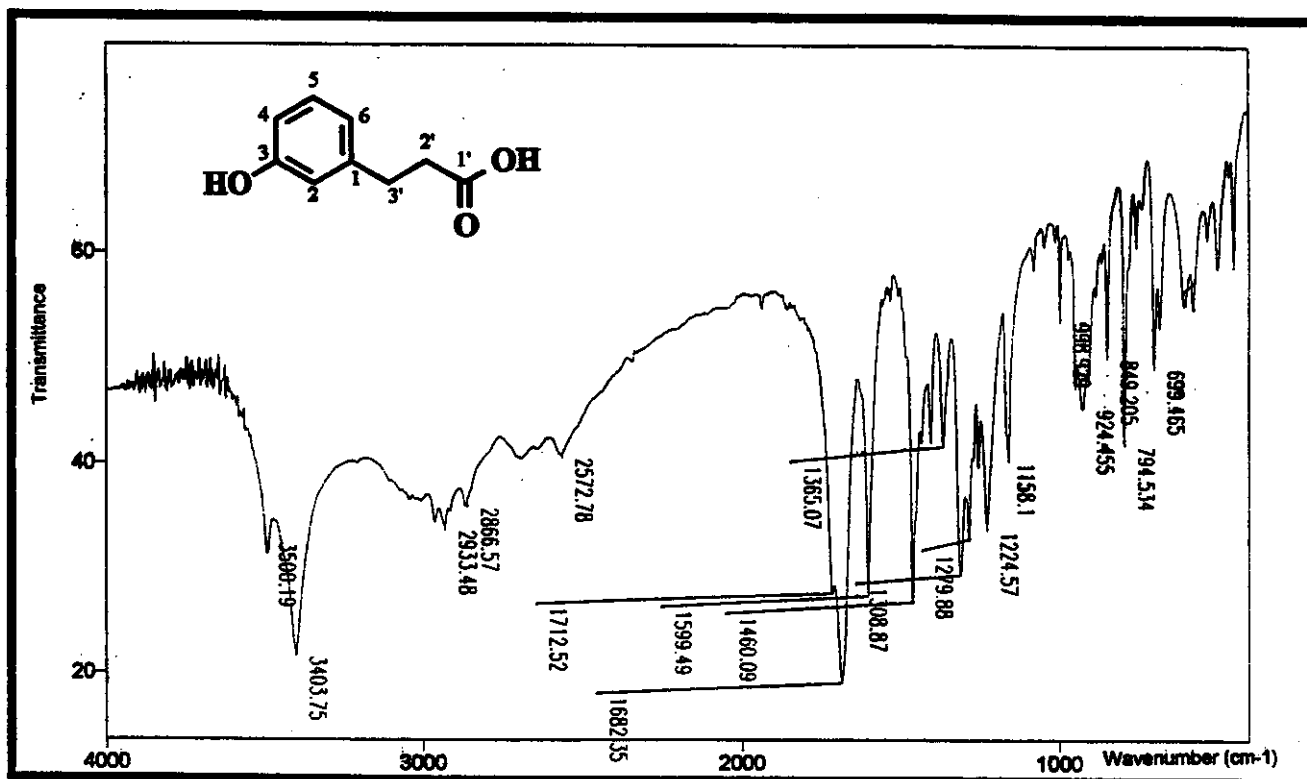
E62 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) de 4-(2'-fenil-etil)-3-metil-cicloexano (**6a** e **6b**)



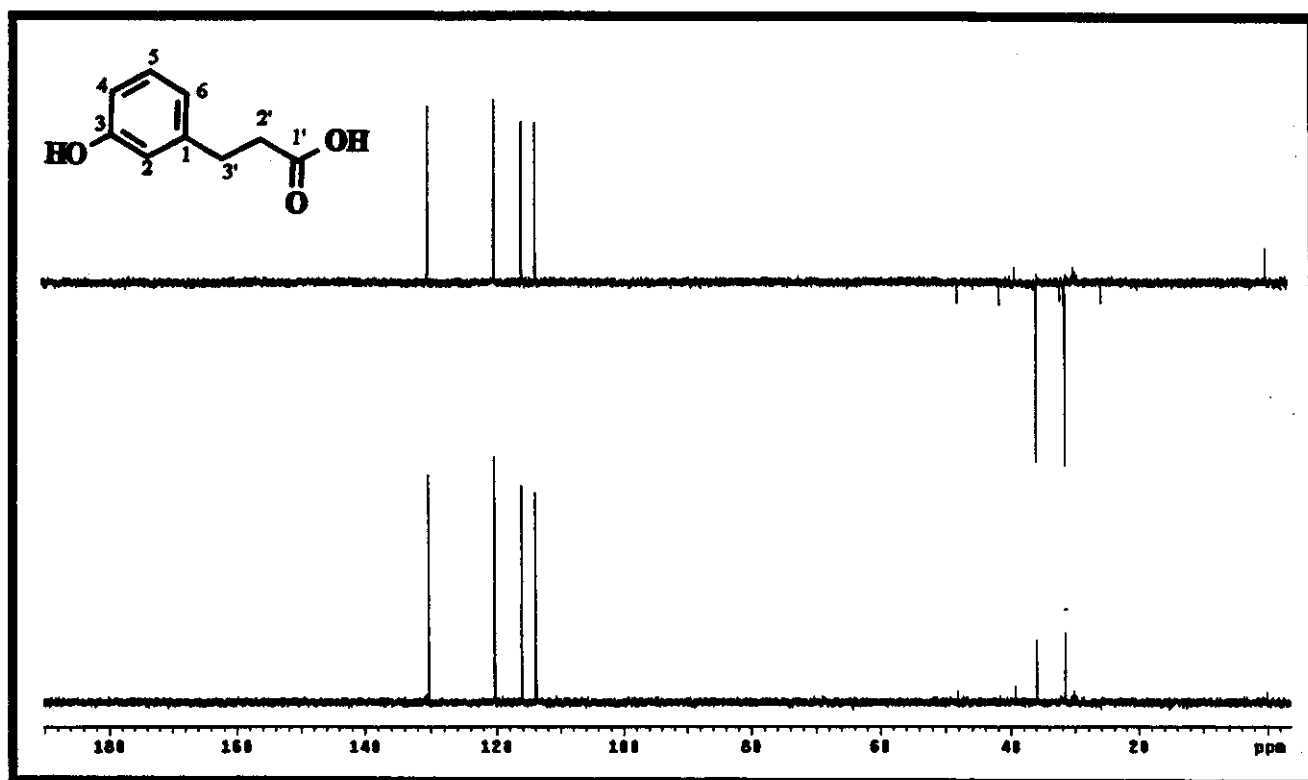
E63 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do ácido 3-(3'-hidroxifenil)-propiónico



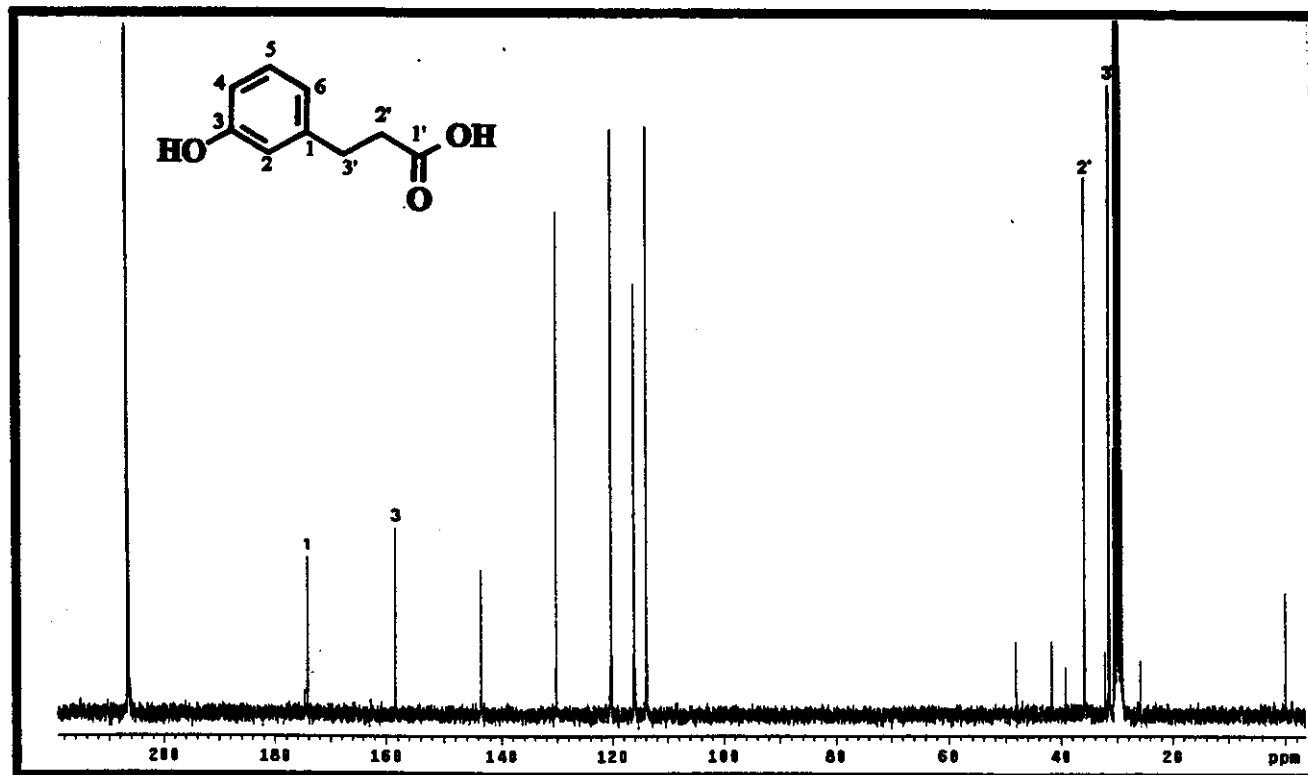
E64 - Espectro de ¹H RMN (300 MHz, CD₃COCD₃) do ácido 3-(3'-hidroxifenil)-propiónico



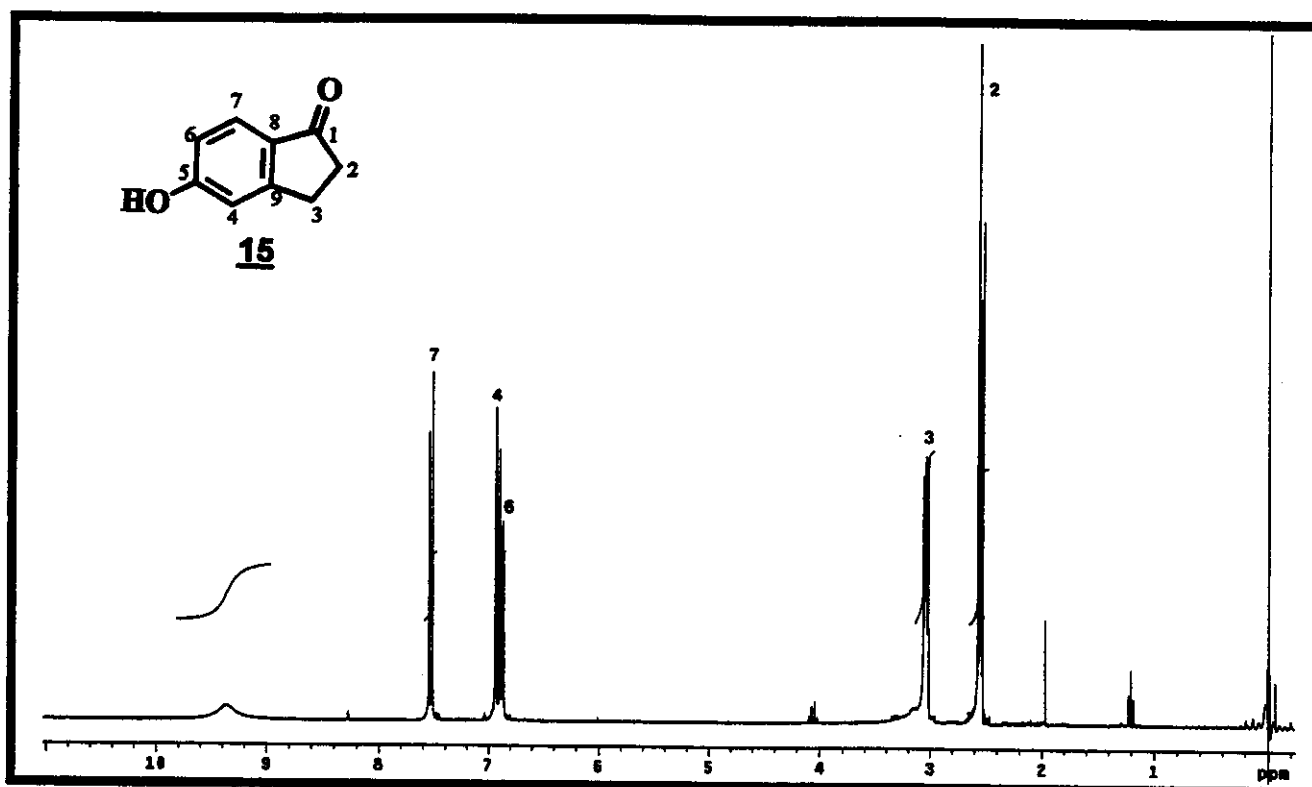
E65 - Espectro no Infra Vermelho (pastilha KBr) do ácido 3-(3'-hidroxifenil)-propiónico



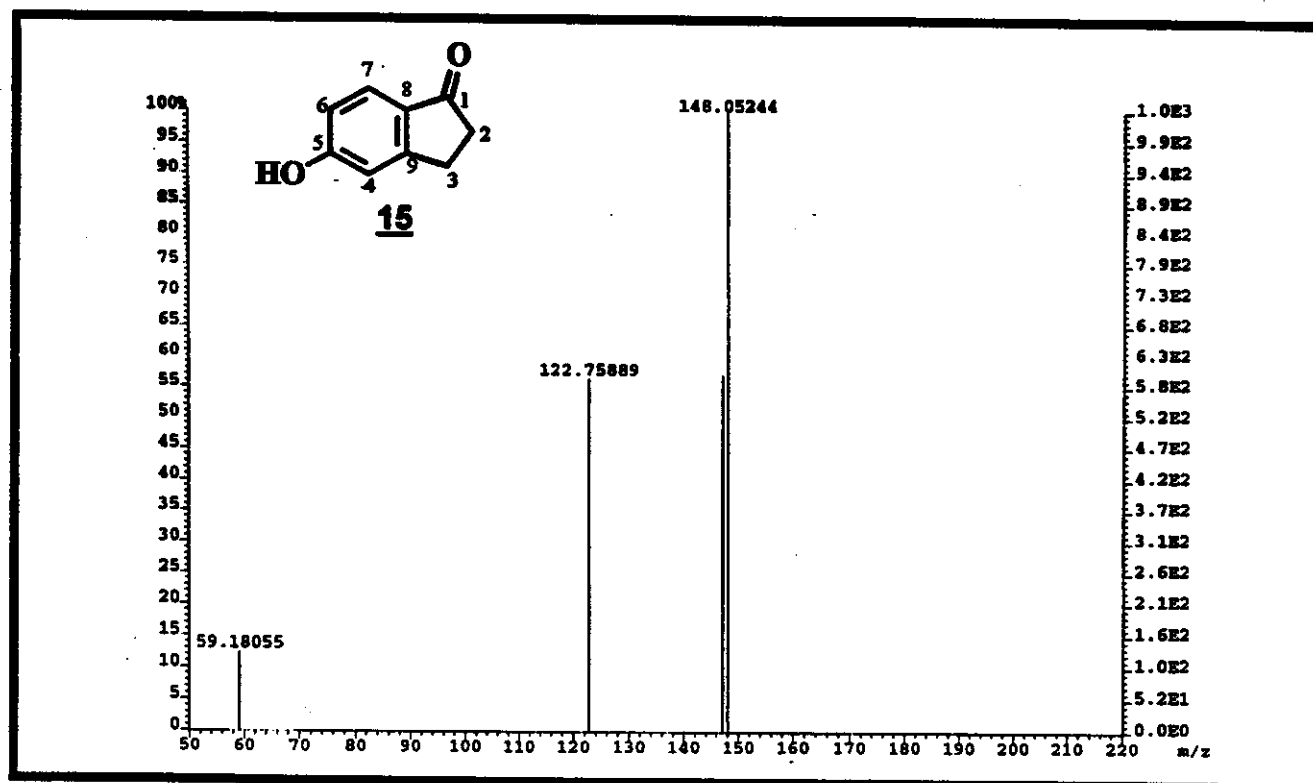
E66 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CD₃COCD₃) do ácido 3-(3'-hidroxifenil)-propiónico



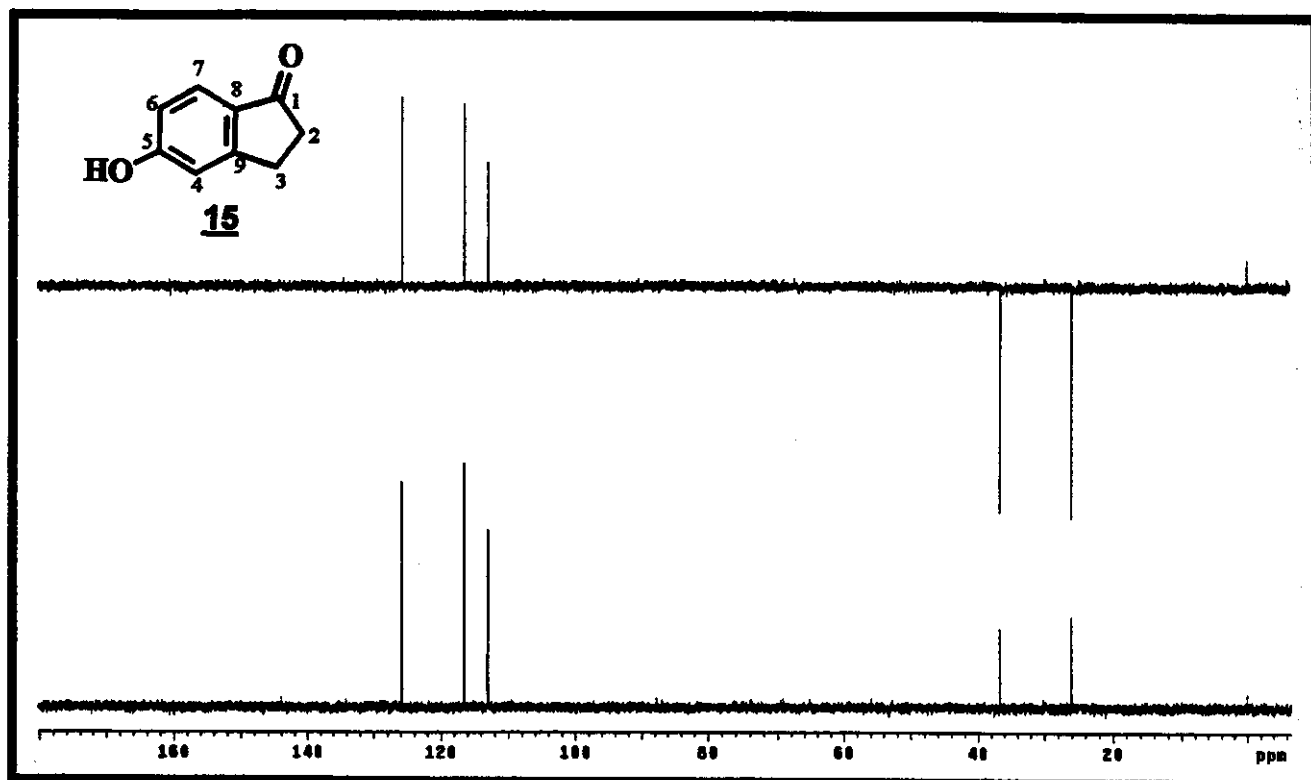
E67 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CD₃COCD₃) do ácido 3-(3'-hidroxifenil)-propiónico.



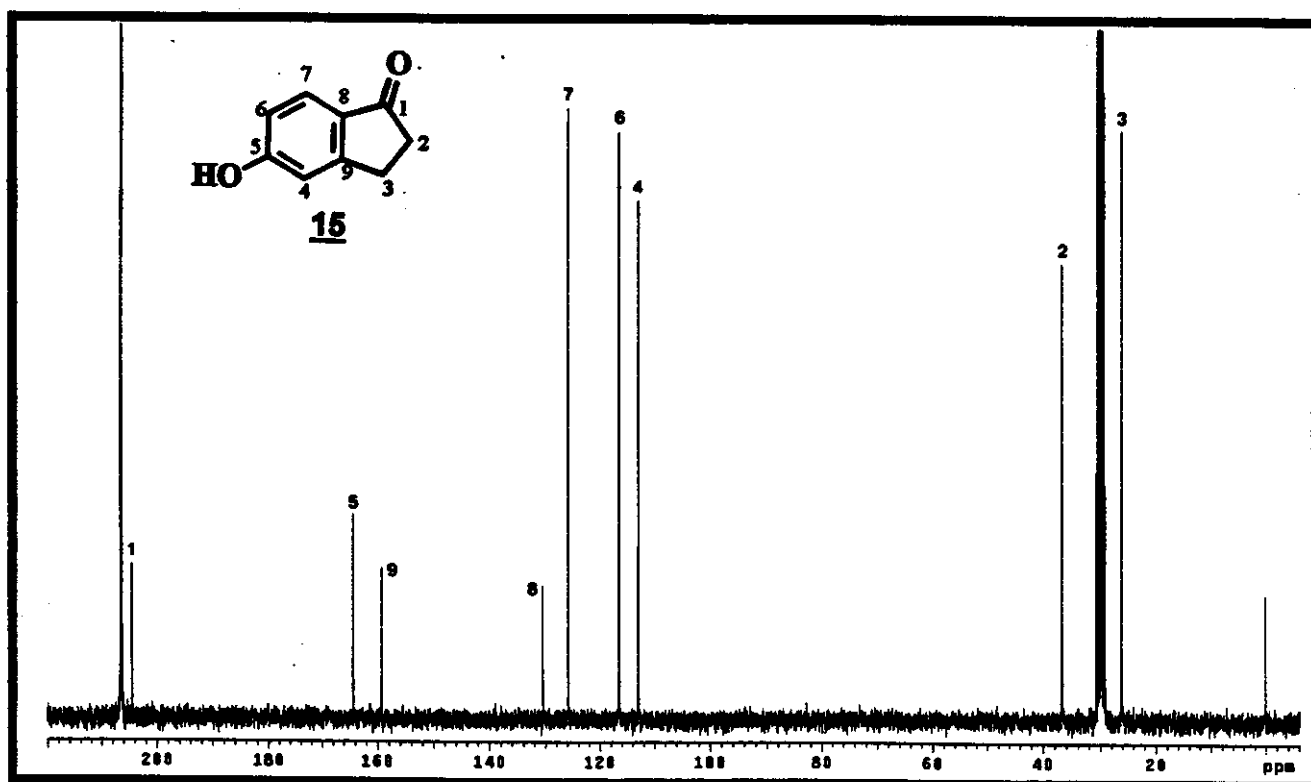
E68 - Espectro de ^1H RMN (300 MHz, CD_3COCD_3) da
5-hidroxi-indan-1-ona



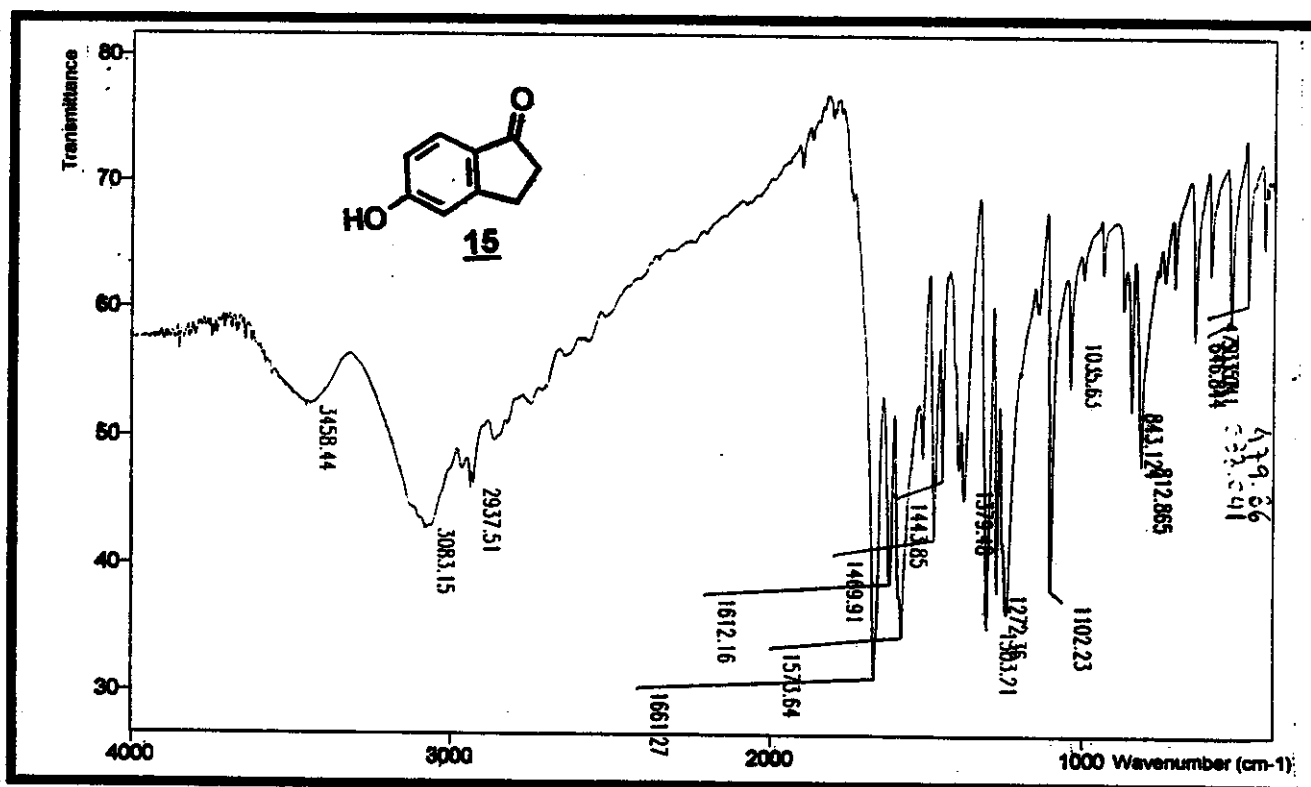
E69 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da
5-hidroxi-indan-1-ona



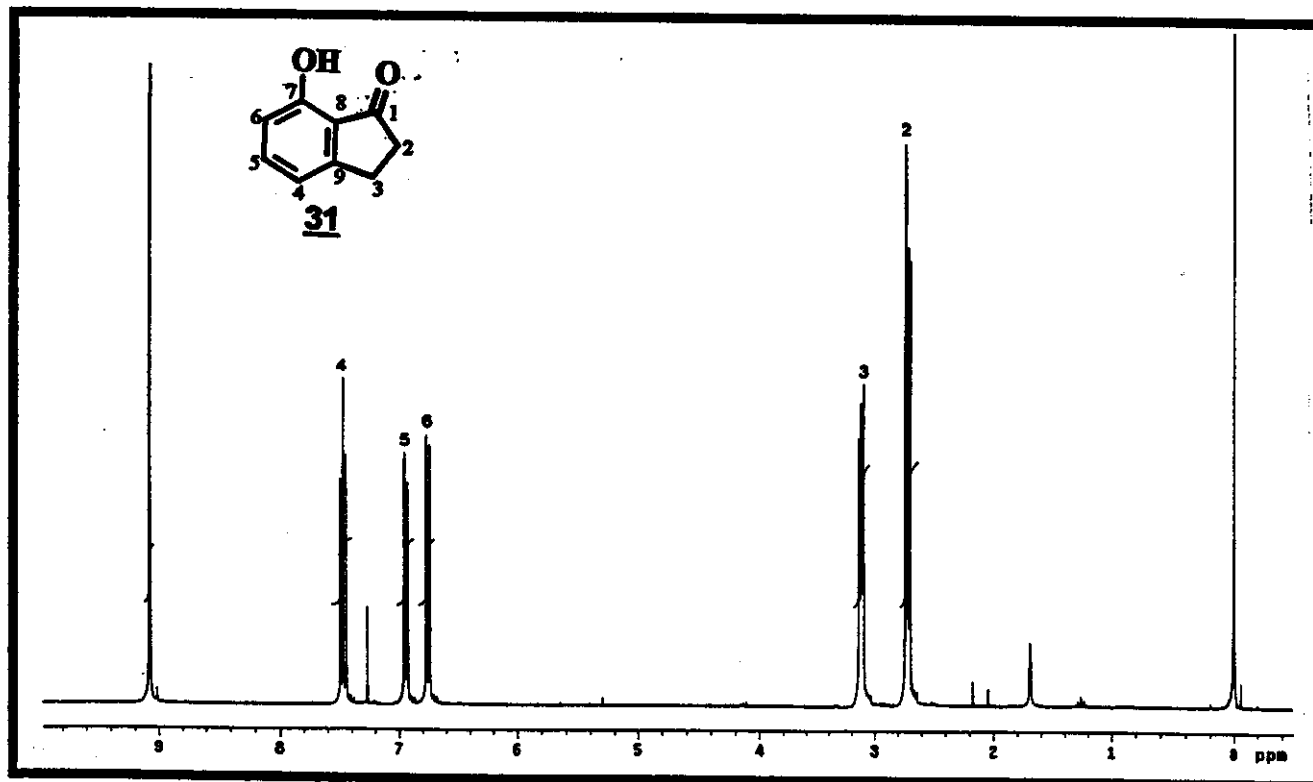
E70 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CD₃COCD₃) da 5-hidroxi-indan-1-ona



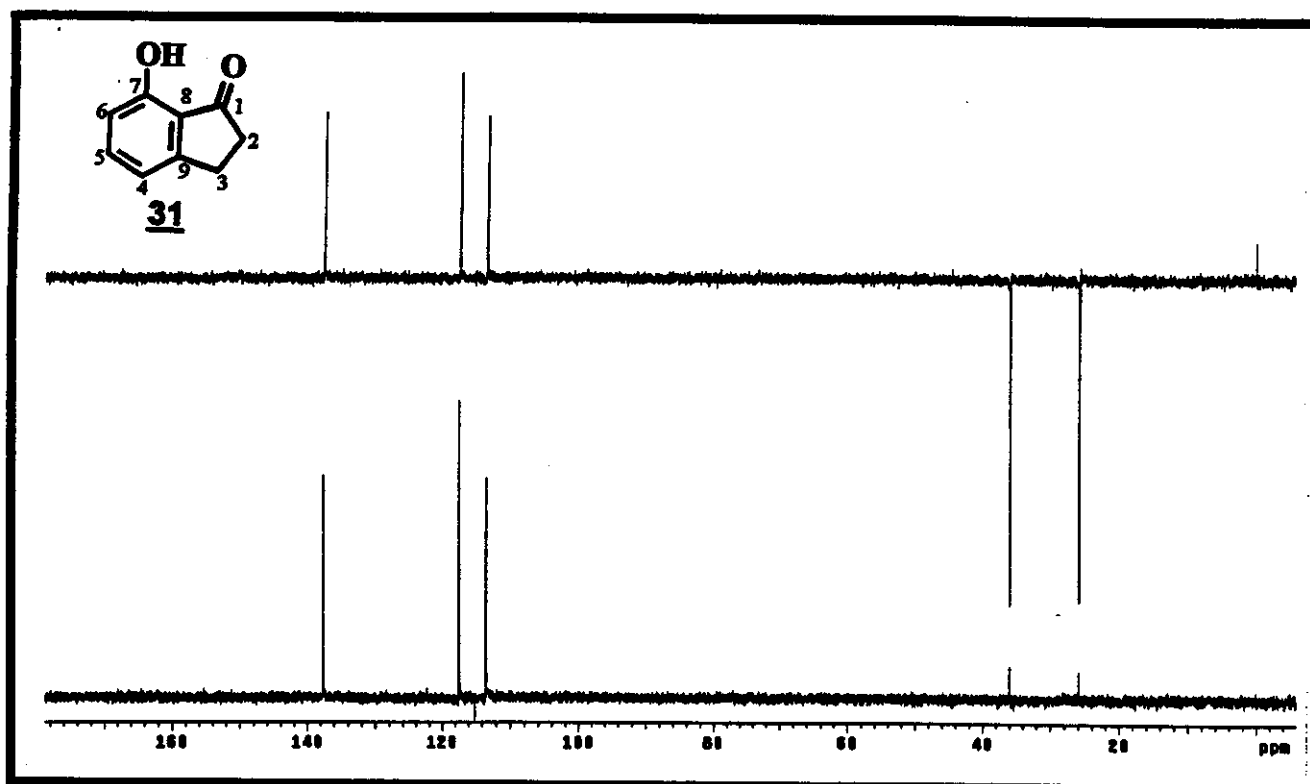
E71 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CD₃COCD₃) da 5-hidroxi-indan-1-ona



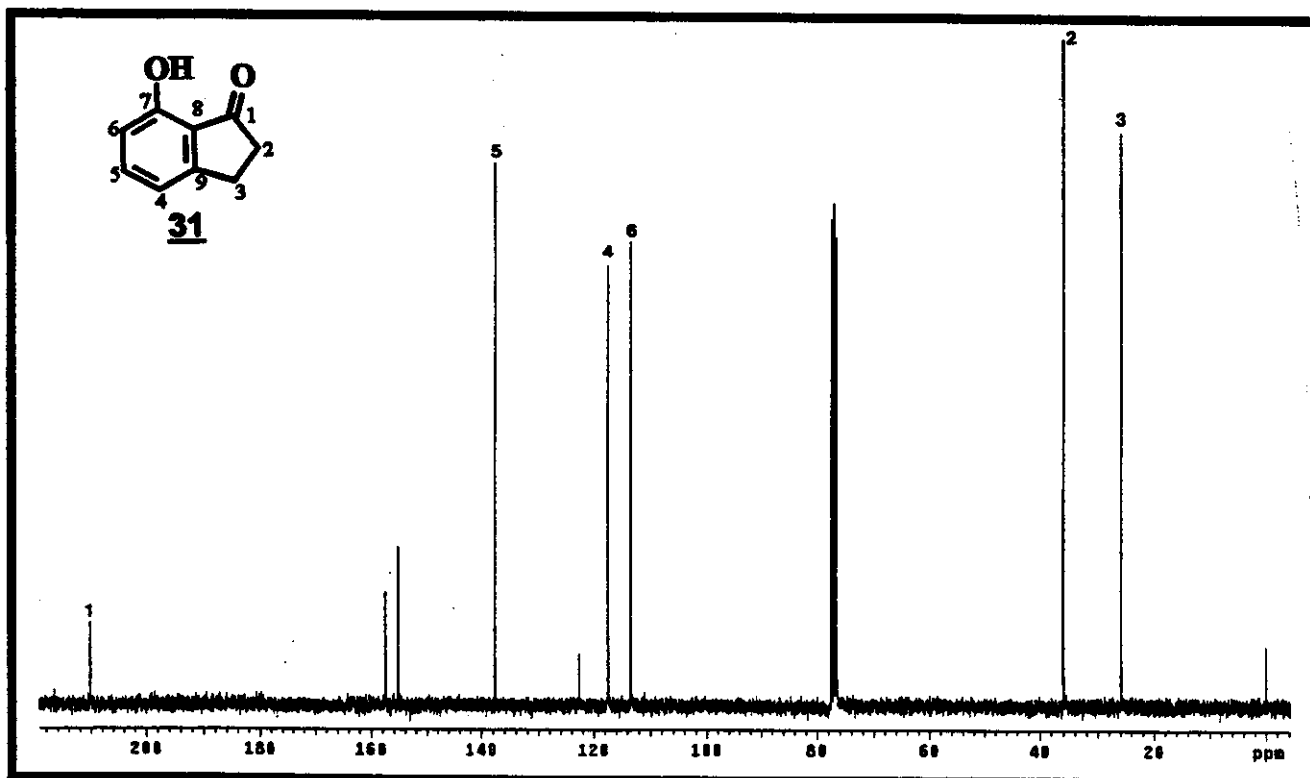
E72 - Espectro no Infra Vermelho (pastilha de KBr) da 5-hidroxi-indan-1-ona



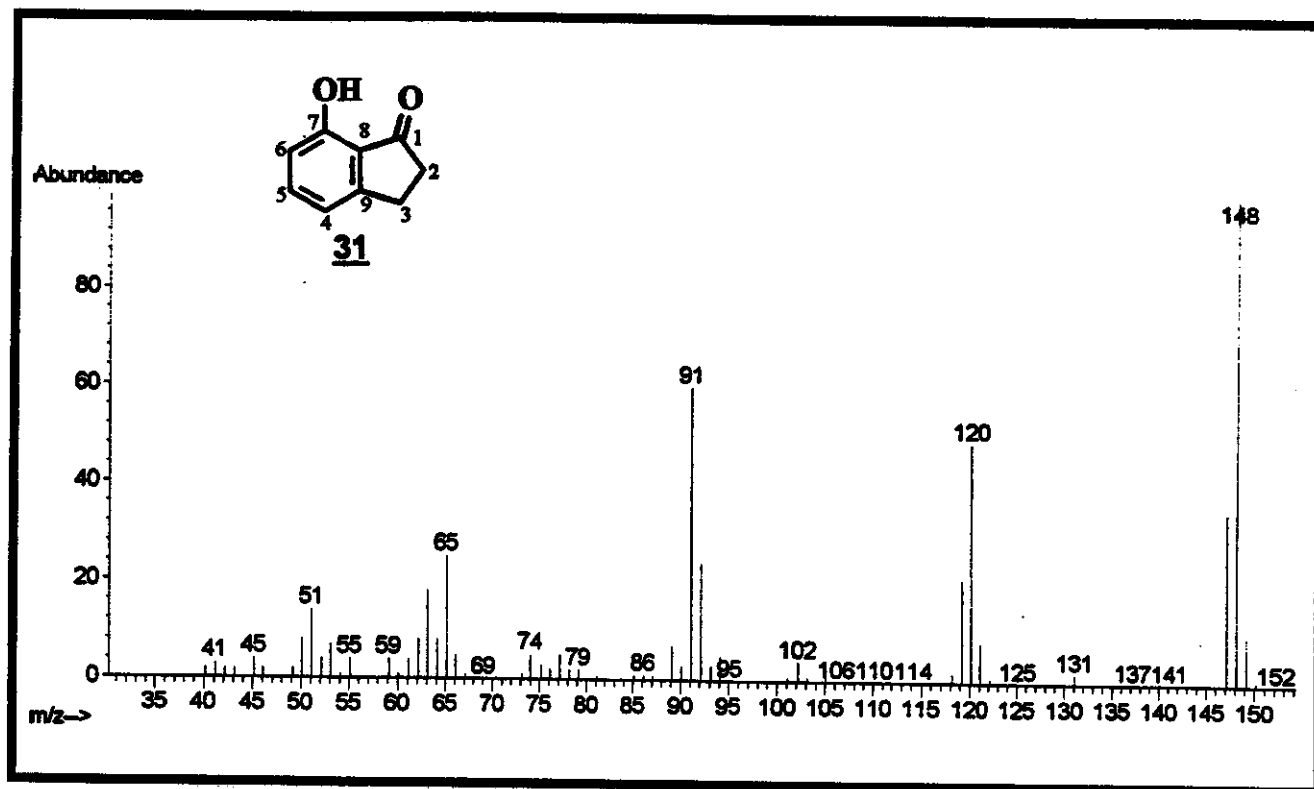
E73 - Espectro de ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) da 7-hidroxi-indan-1-ona



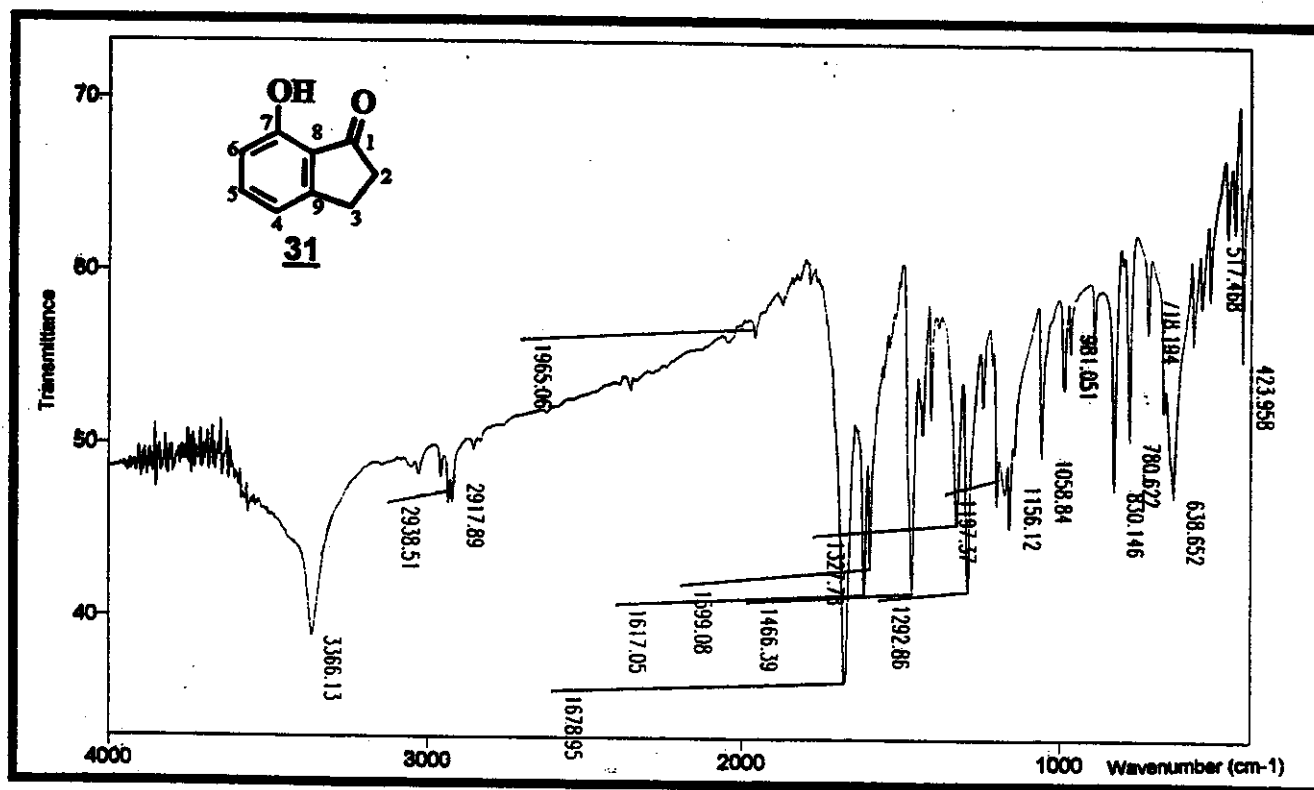
E74 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) da 7-hidroxi-indan-1-ona



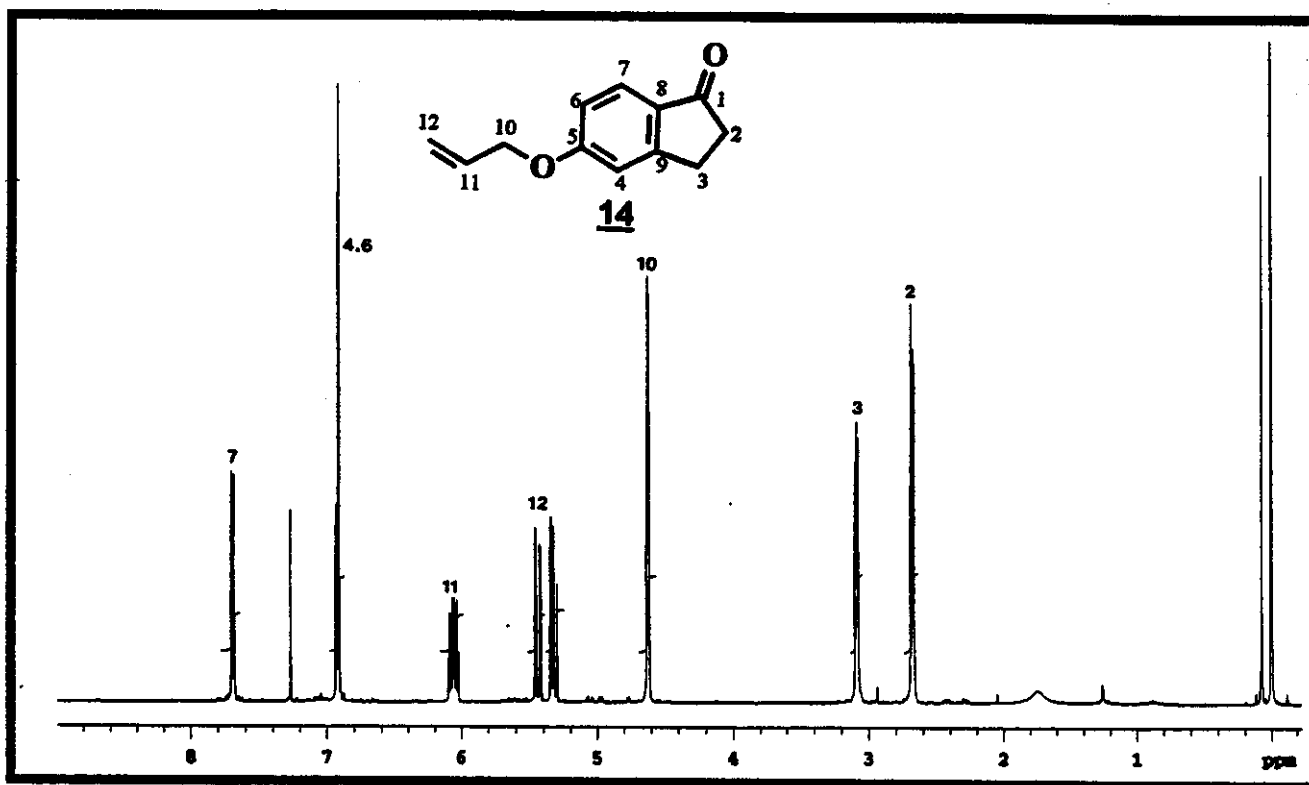
E75 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) da 7-hidroxi-indan-1-ona



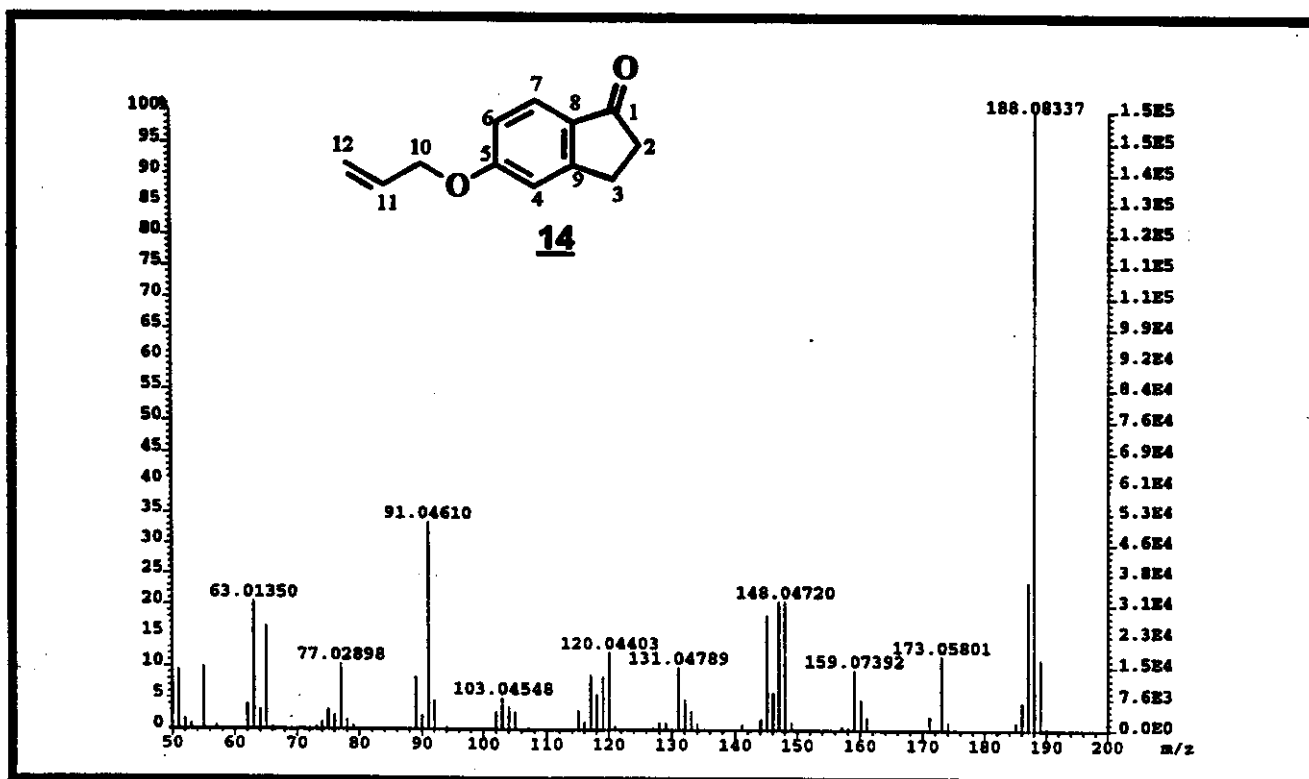
E76 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da
7-hidroxi-indan-1-ona



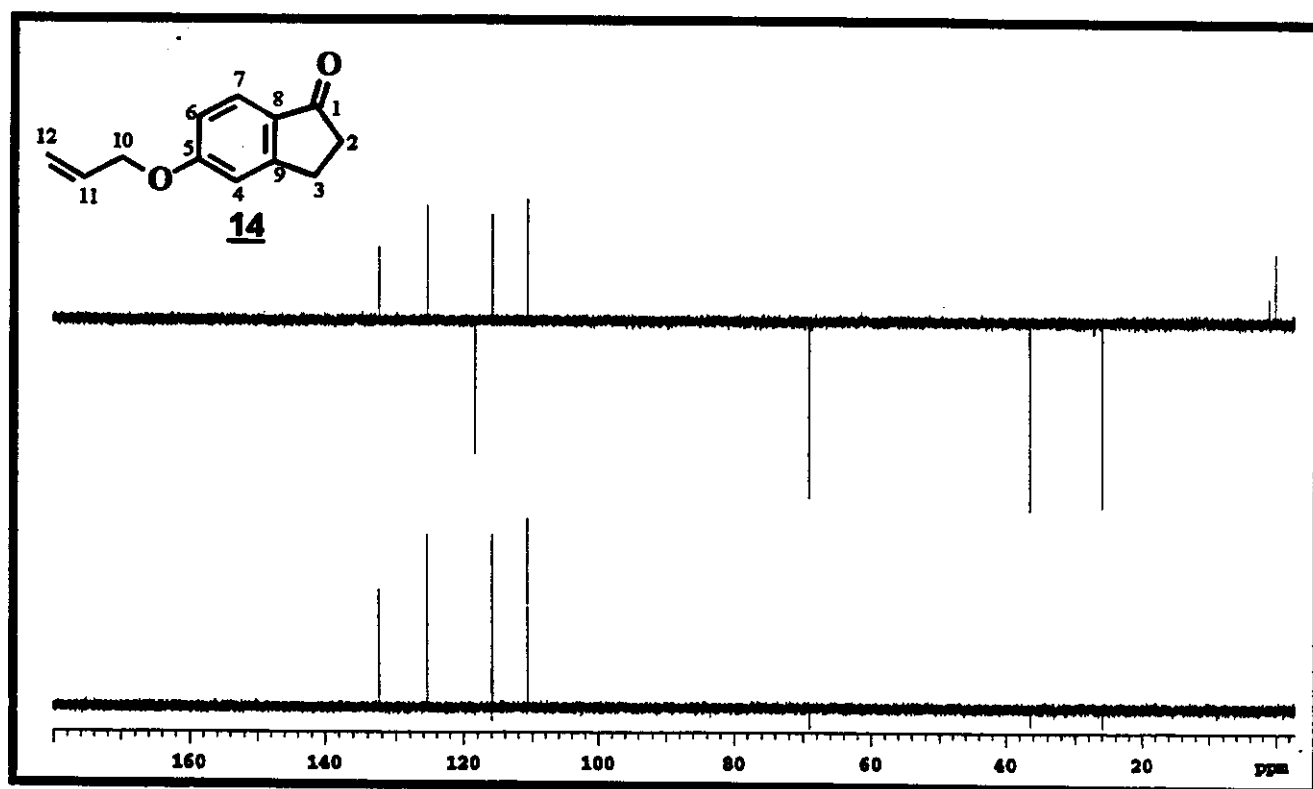
E77 - Espectro no Infra Vermelho (pastilha KBr) da
7-hidroxi-indan-1-ona



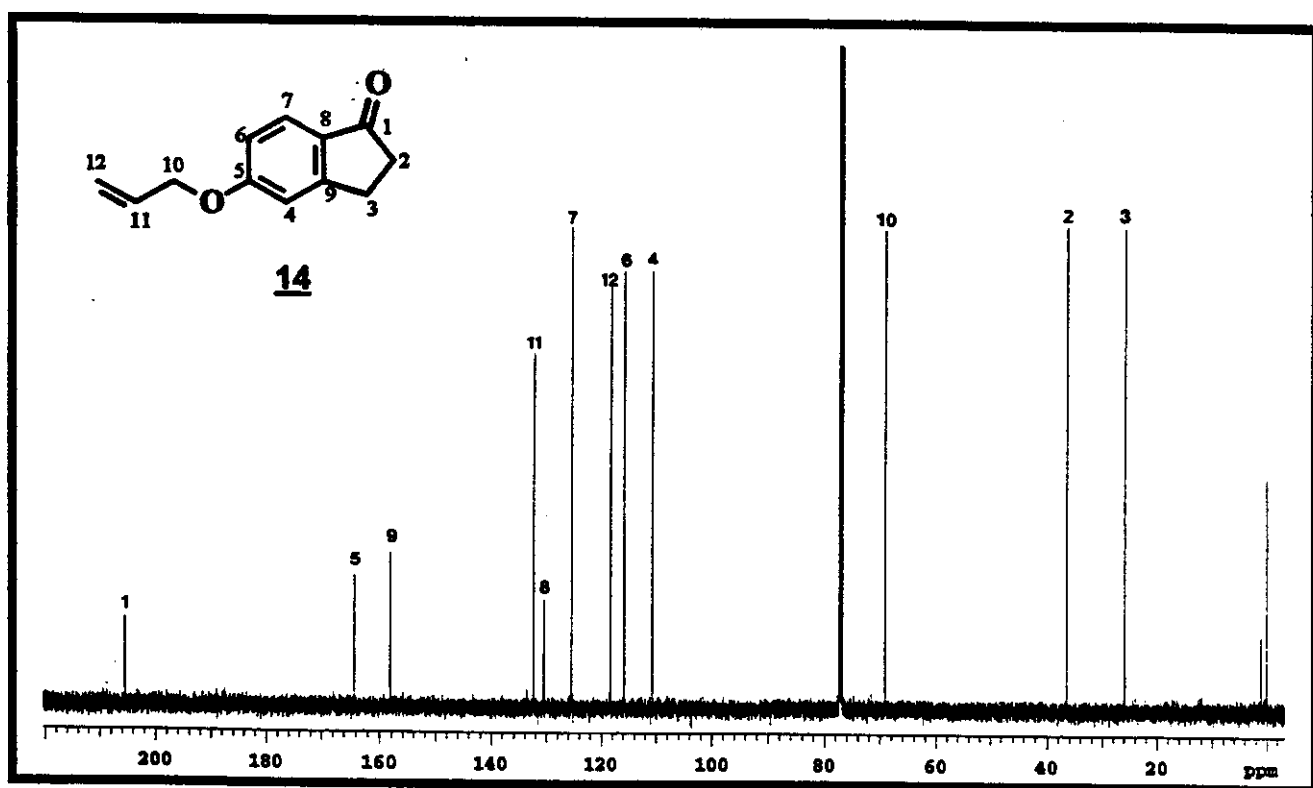
E78 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) da 5-aliloxi-indan-1-ona



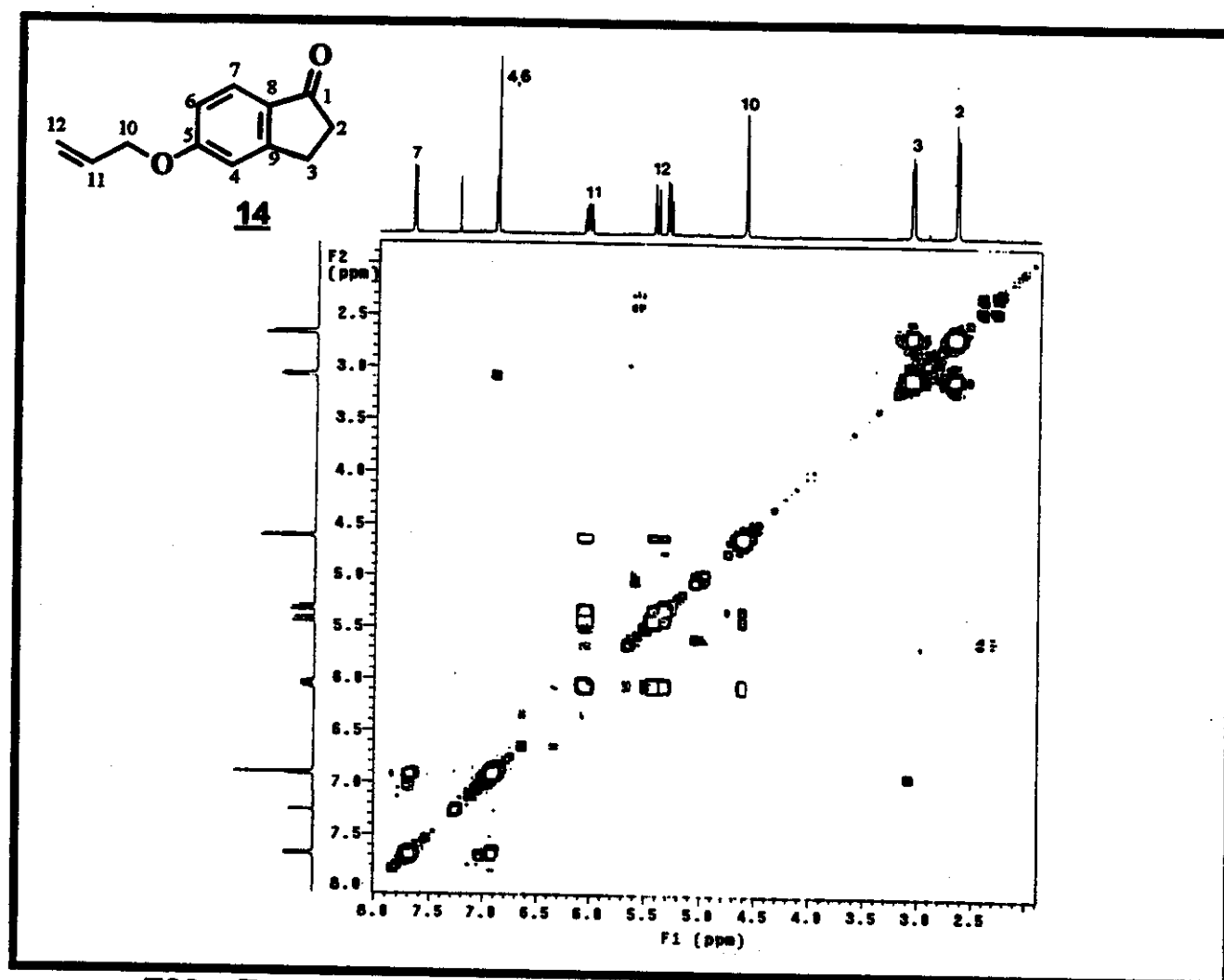
E79 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 5-aliloxi-indan-1-ona



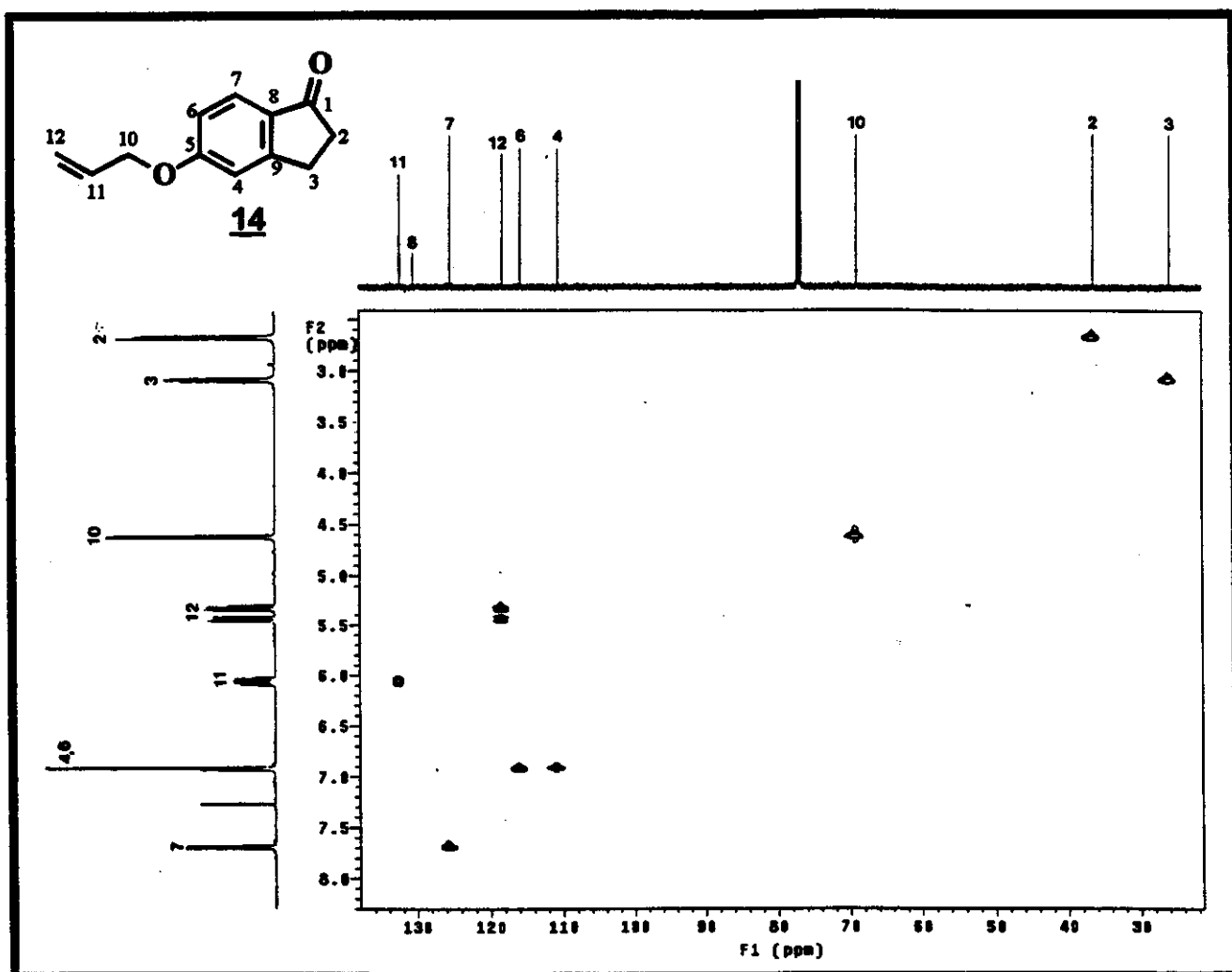
E80 - Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, CDCl₃) da 5-aliloxi-indan-1-ona



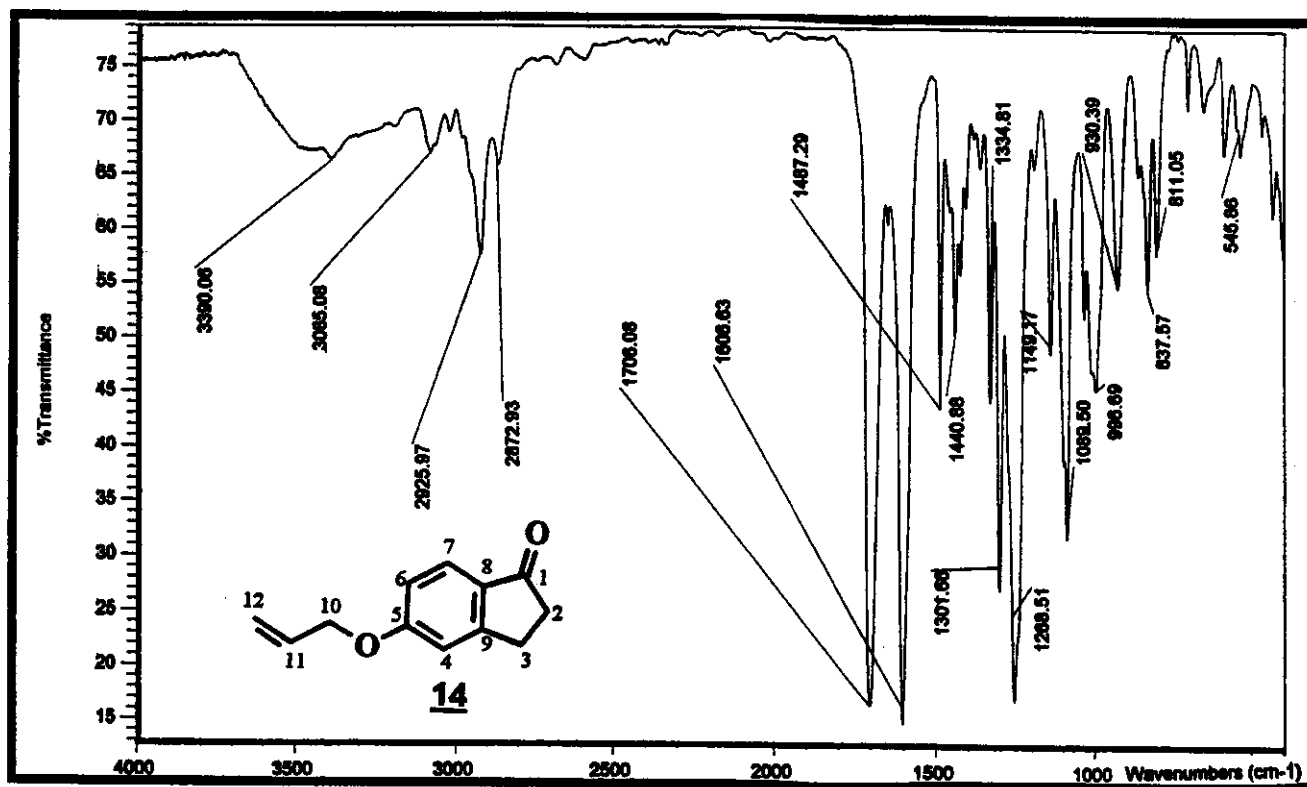
E81 - Espectro de ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) da 5-aliloxi-indan-1-ona



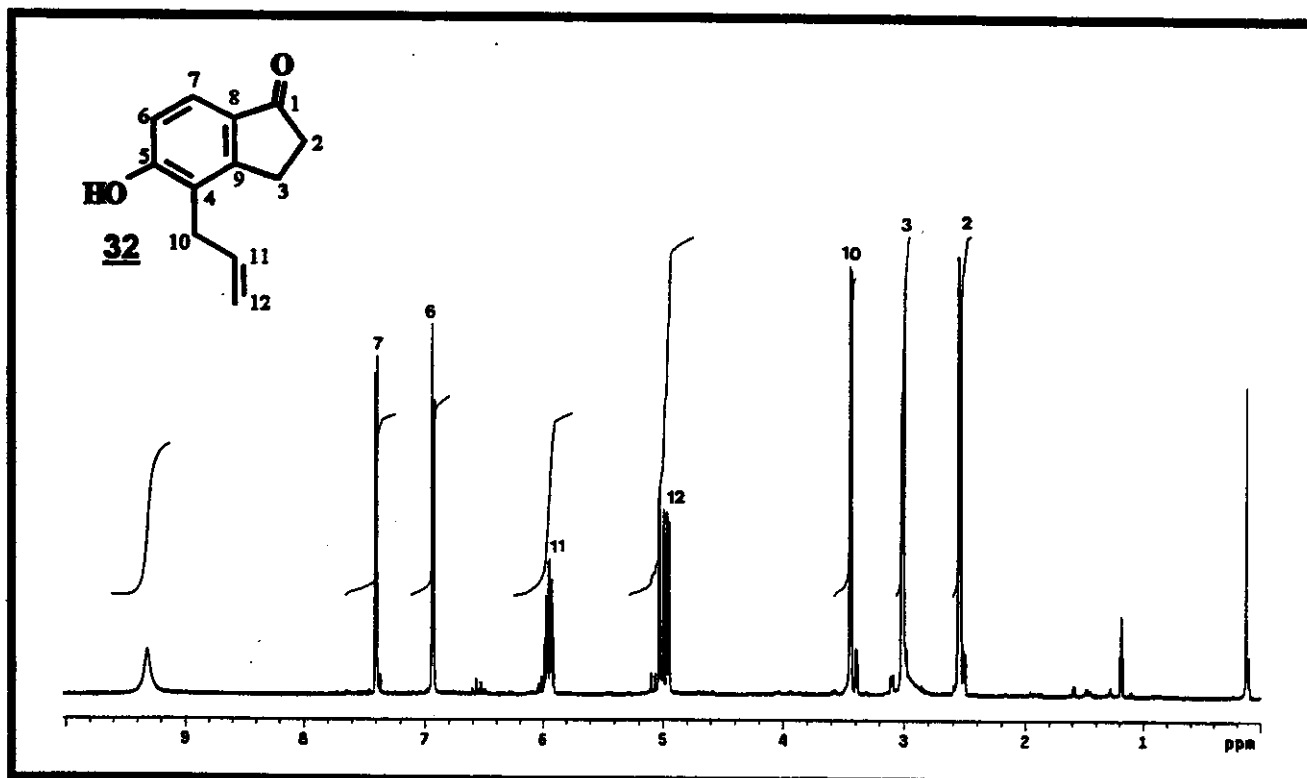
E82 – Espectro de RMN-2D (500 MHz, ^1H , ^1H – COSY, CDCl_3) da 5-aliíloxi-indan-1-ona



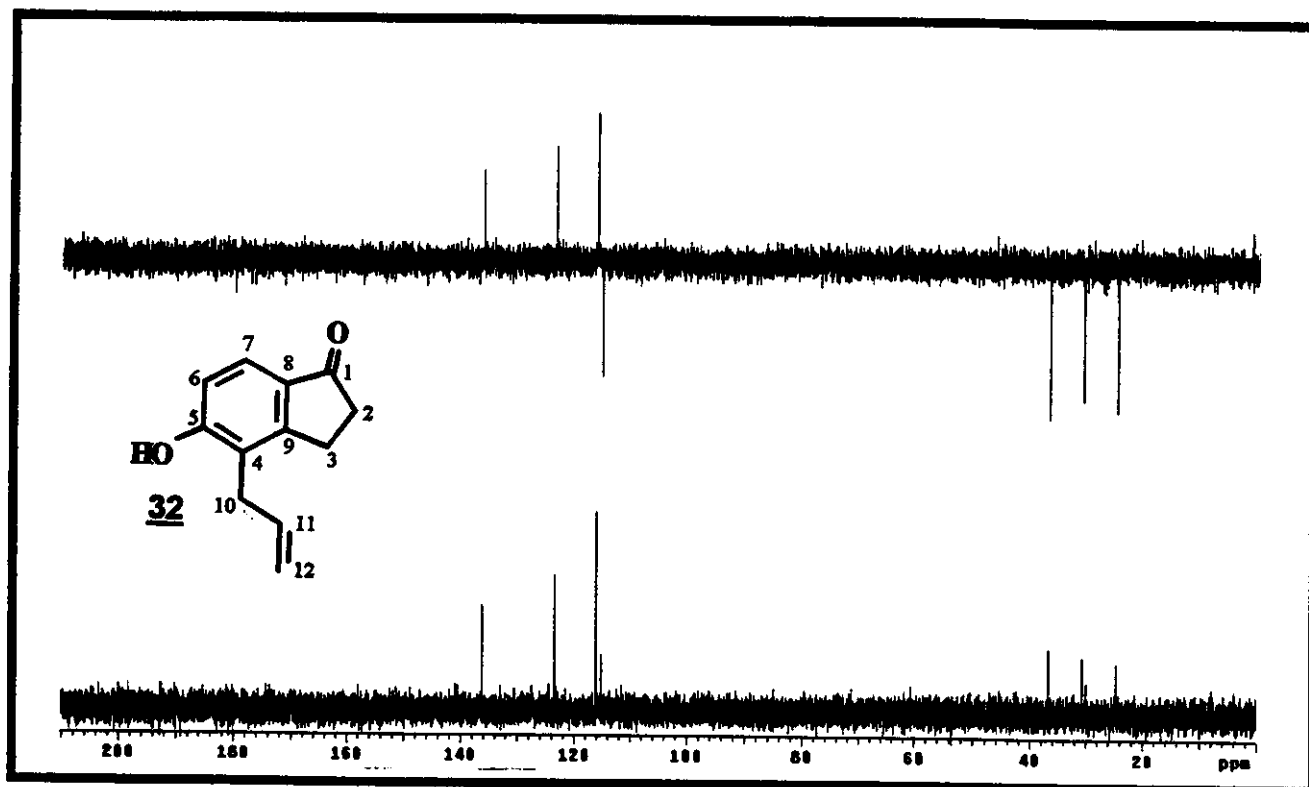
E83 – Expansão do espectro de RMN-2D (11,75 Tesla, ^1H , ^{13}C - HSQC, CDCl_3) da 5-aliloxi-indan-1-ona



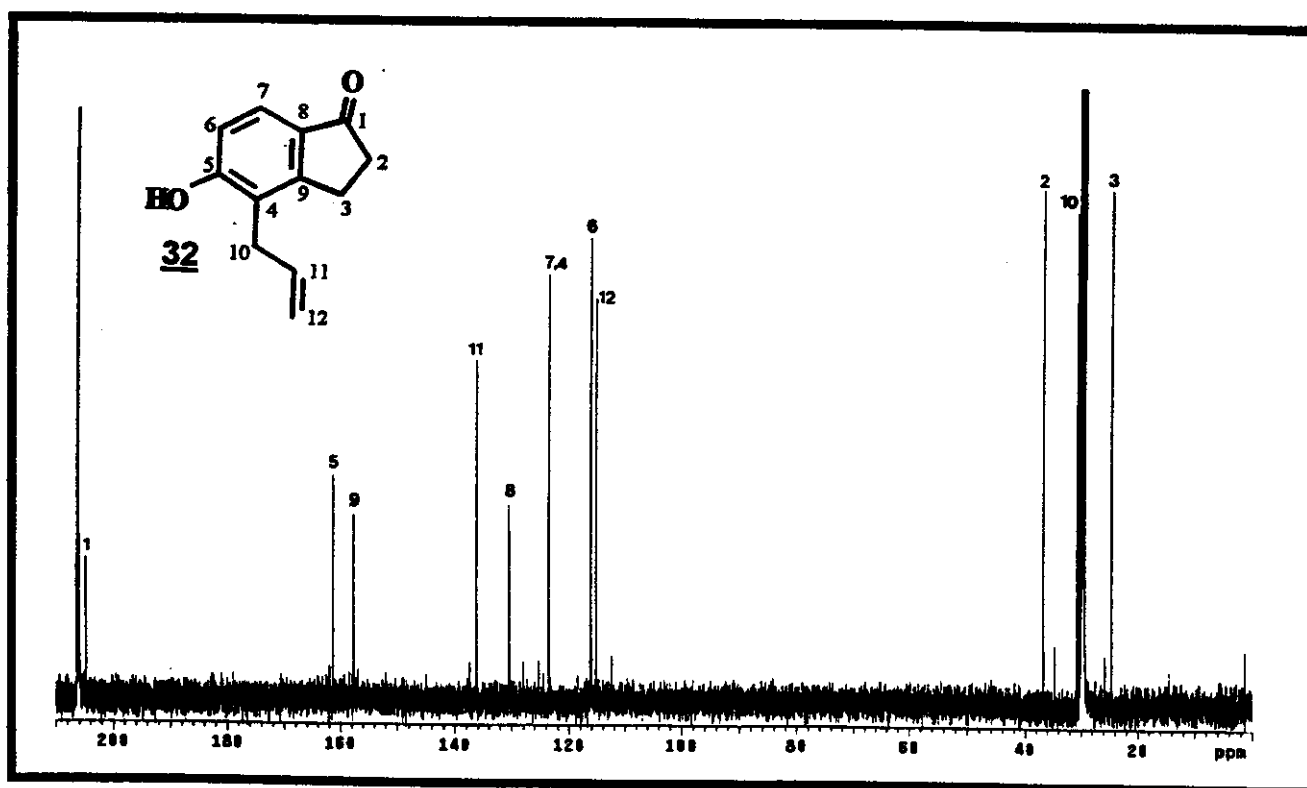
E84 - Espectro no Infra Vermelho (filme) da 5-aliiloxy-indan-1-ona



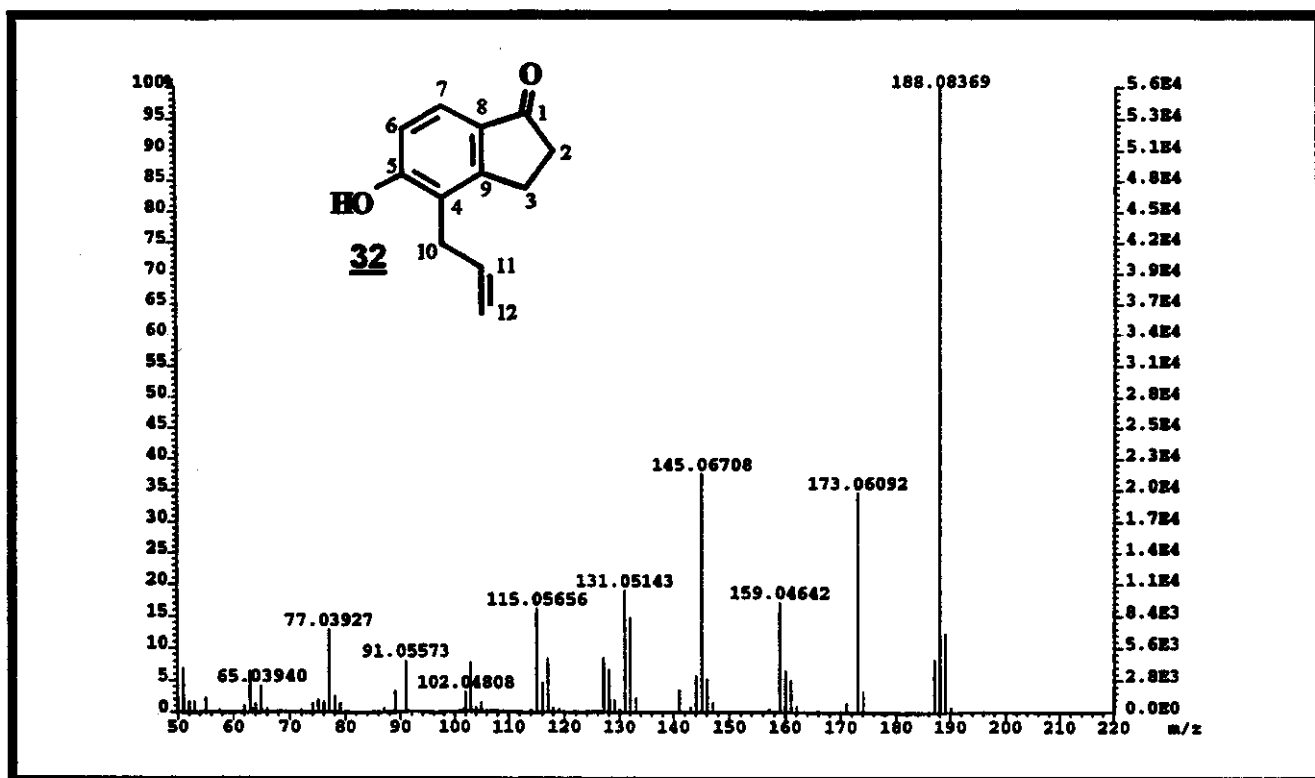
E85 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CD_3COCD_3) da 4-aliil-5-hidroxi-indan-1-ona



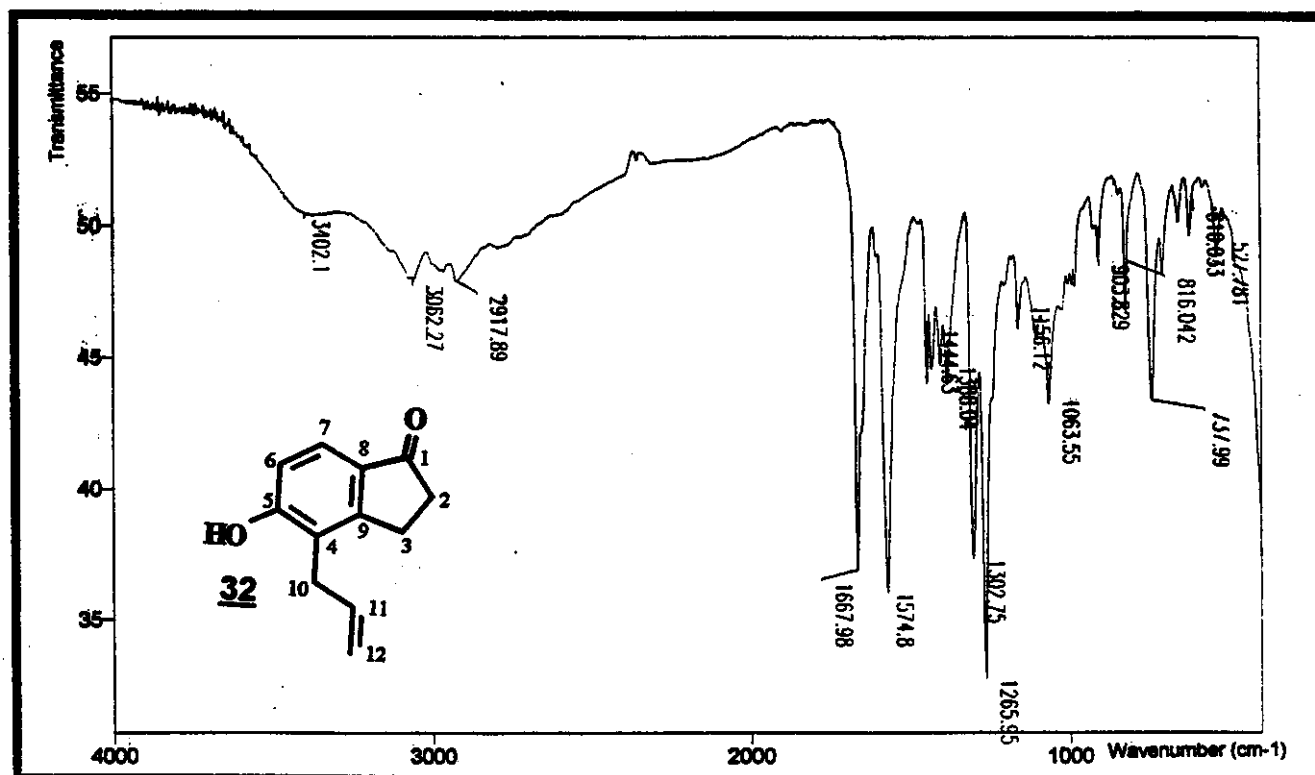
E86 - Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, CD_3COCD_3) da 4-aliil-5-hidroxi-indan-1-ona



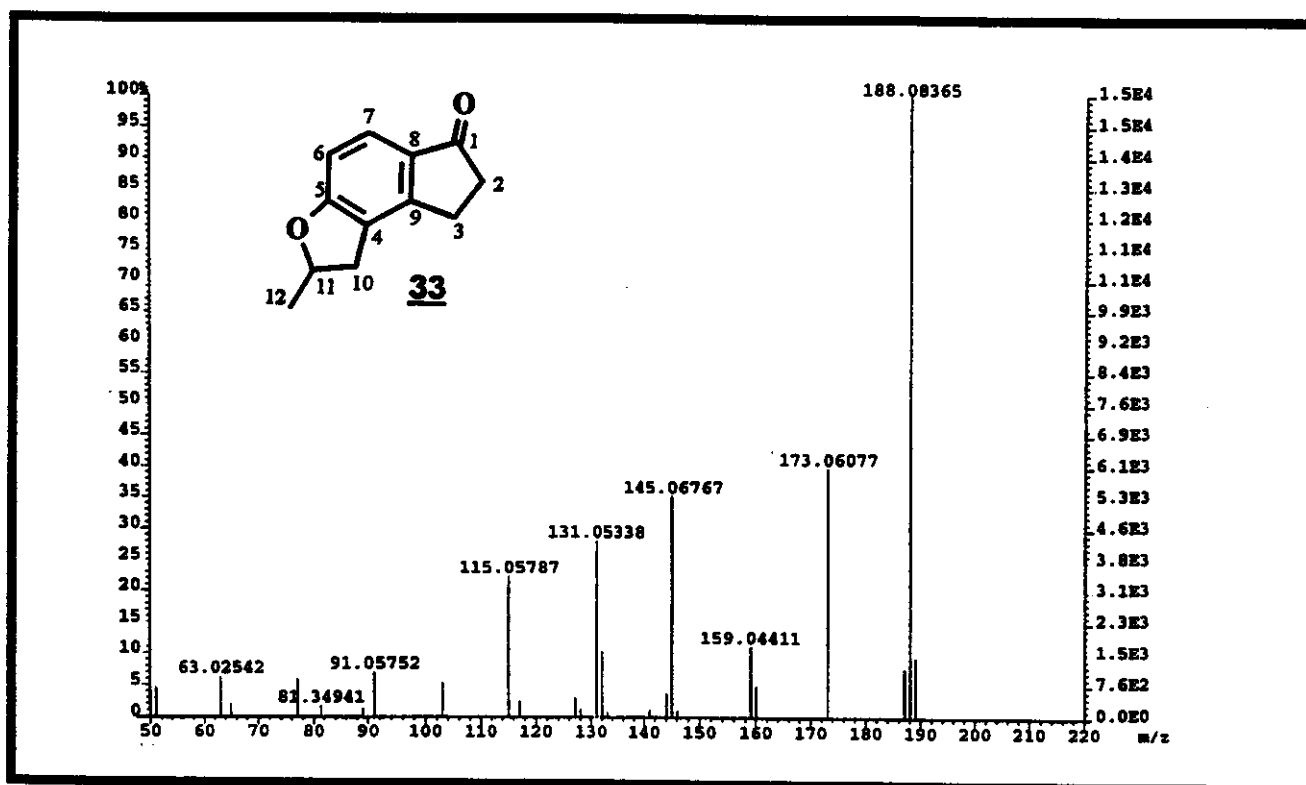
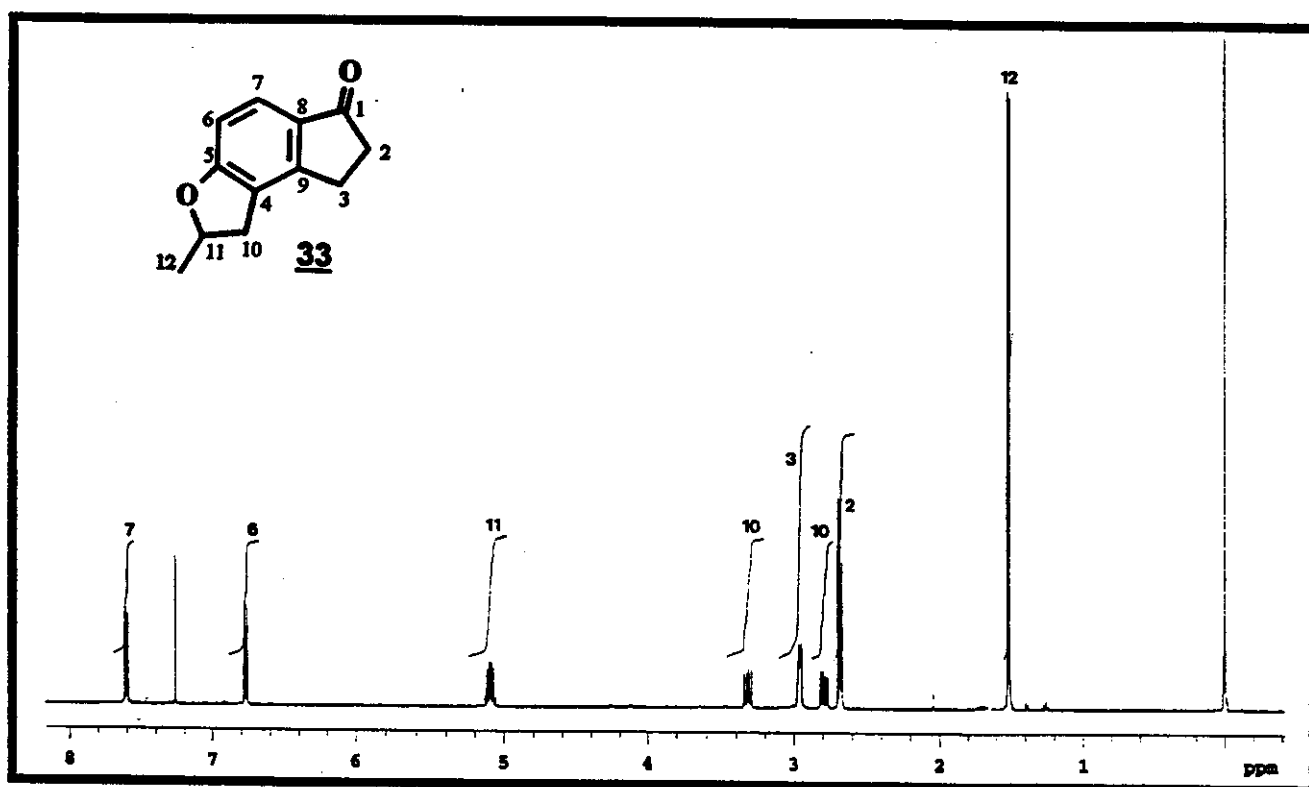
E87 - Espectro de ^{13}C RMN (125 MHz, CD_3COCD_3) da 4-aliil-5-hidroxi-indan-1-ona

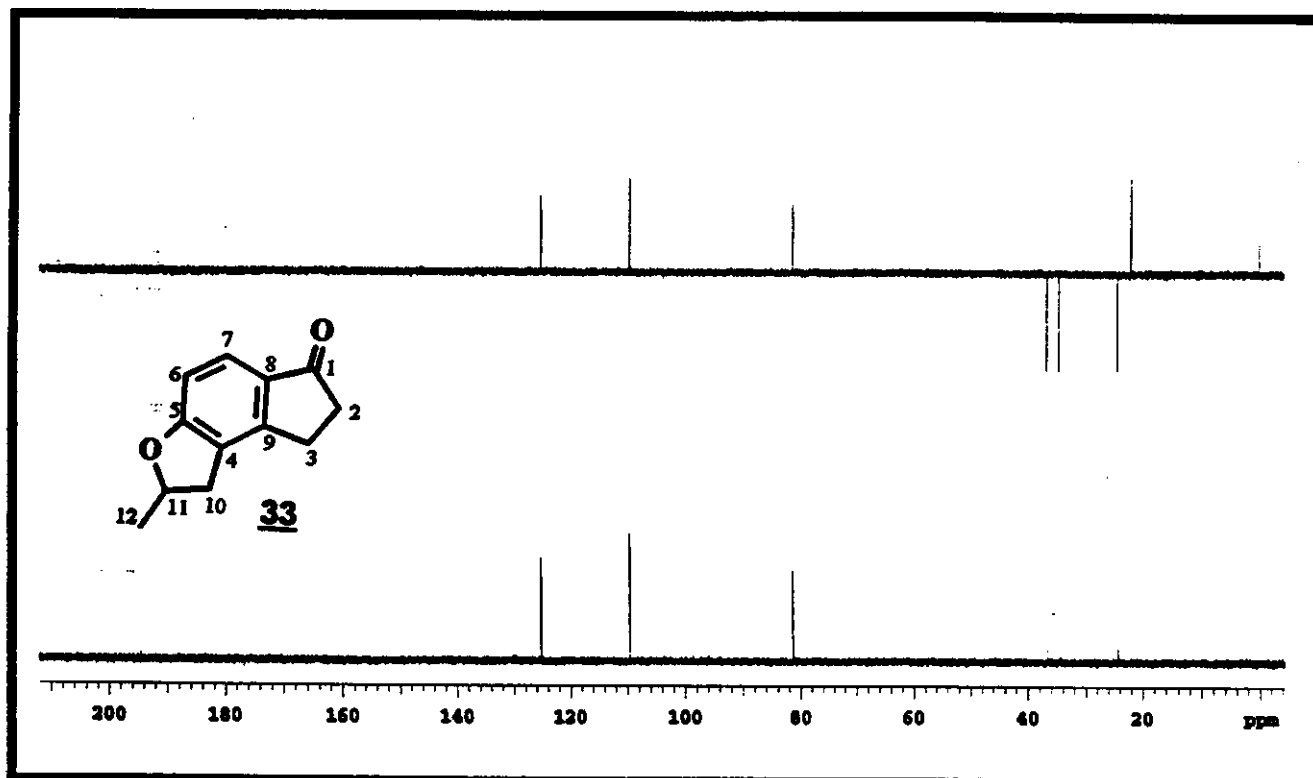


E88 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 4-aliil-5-hidroxi-indan-1-ona

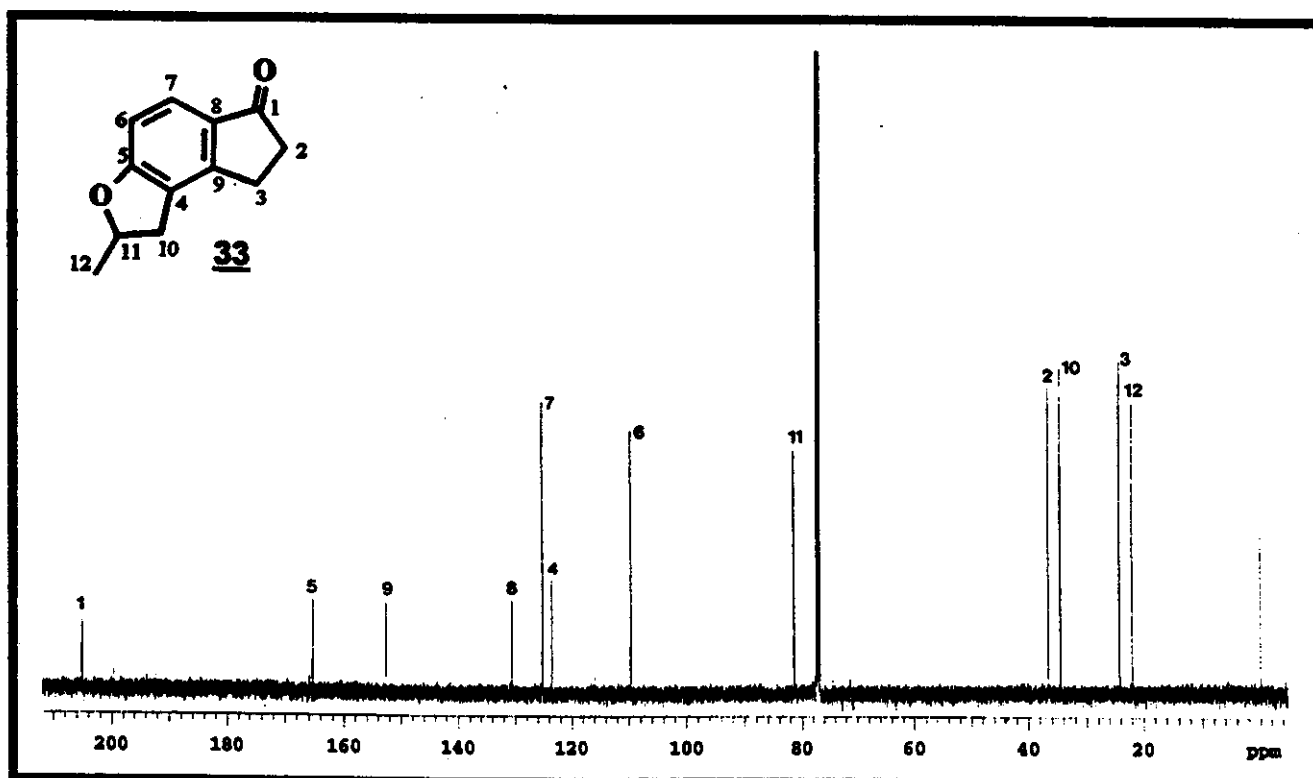


E89 - Espectro no Infra Vermelho (filme) da 4-aliil-5-hidroxi-indan-1-ona

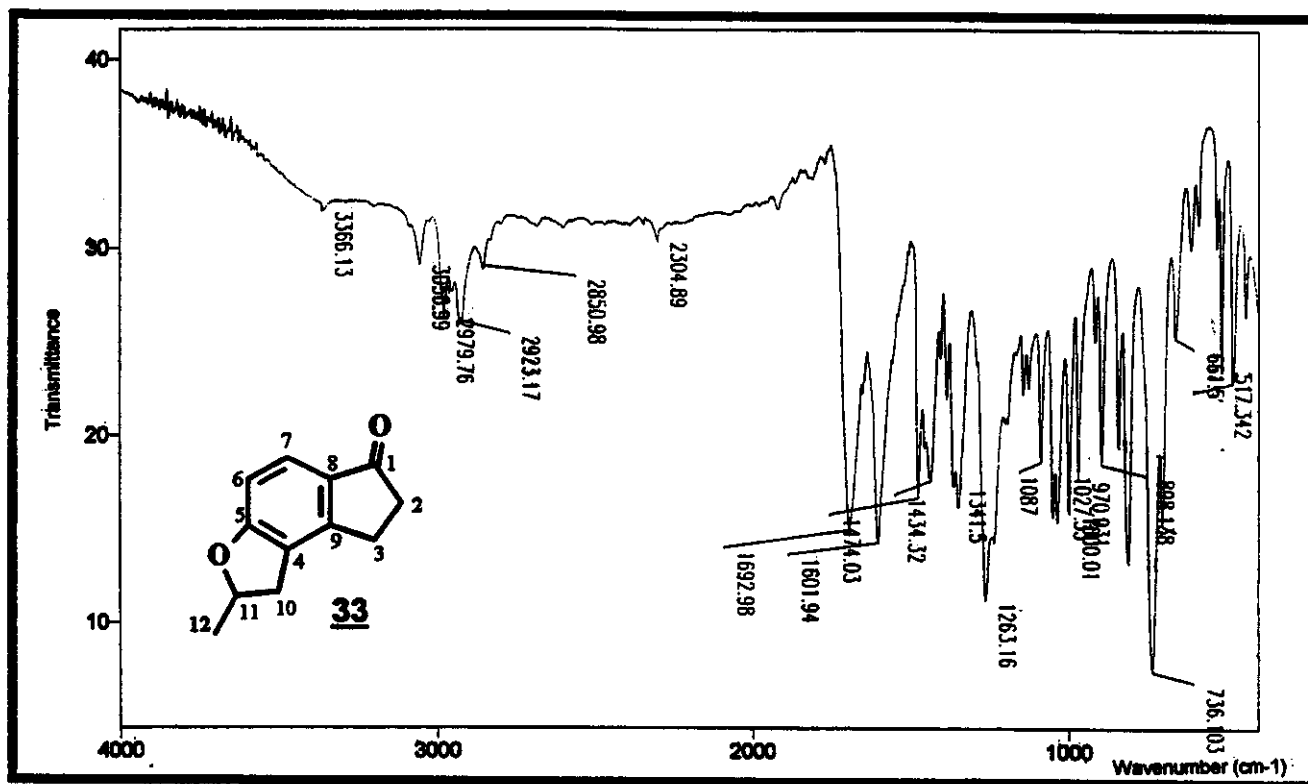
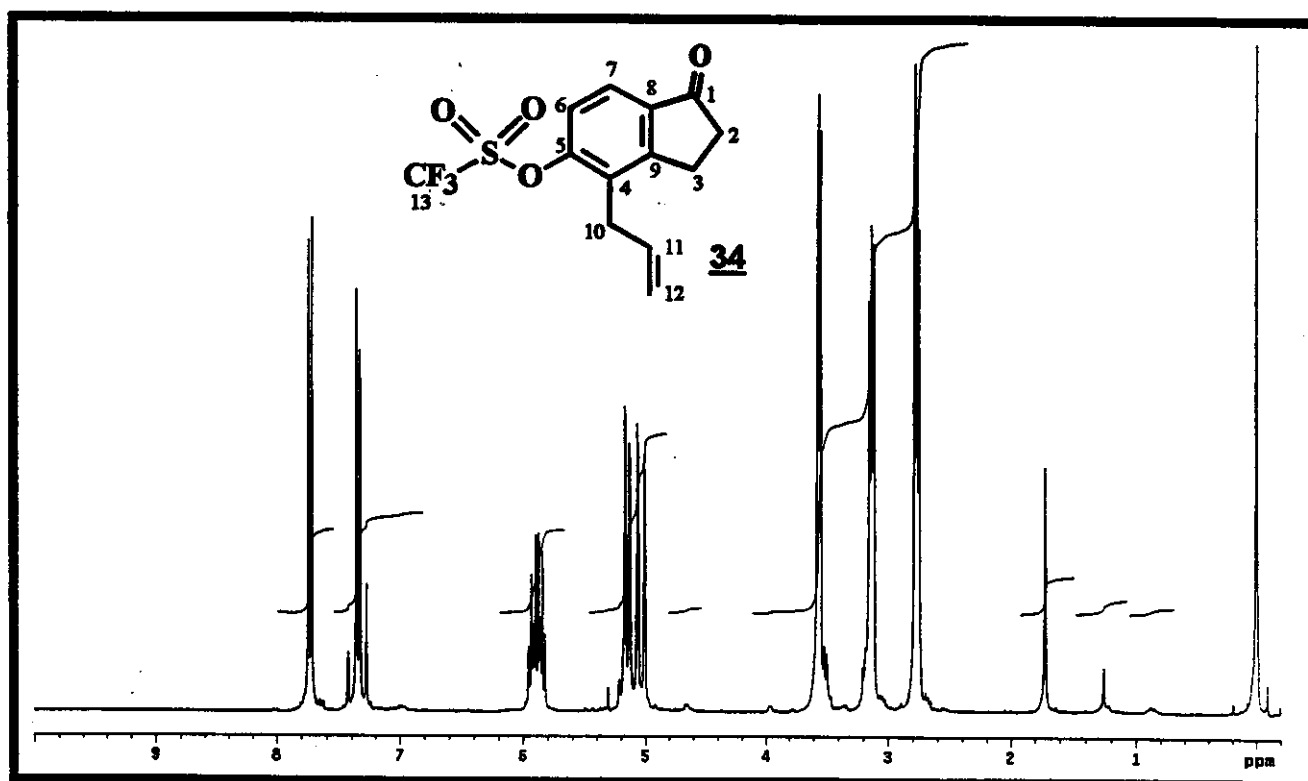
E90 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do composto **33**E91 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) do composto **33**

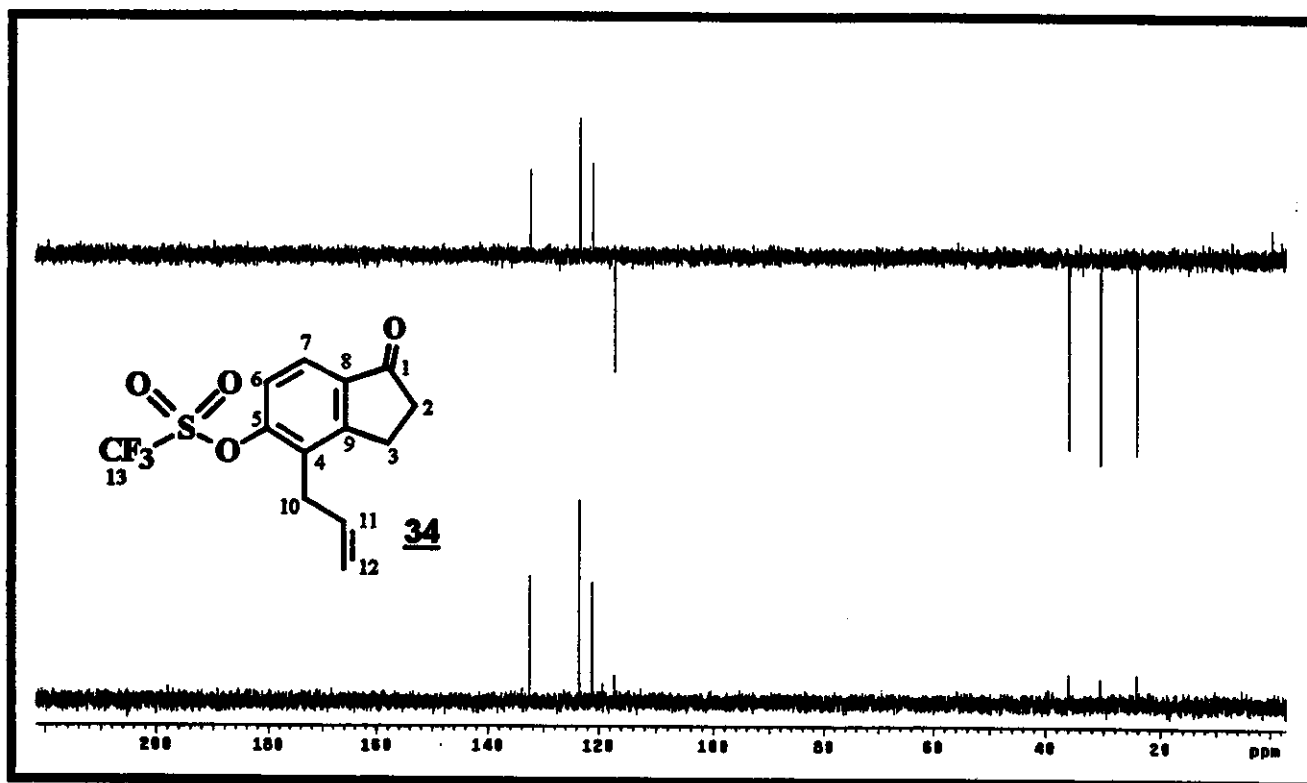


E92 - Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, CDCl₃) do composto **33**

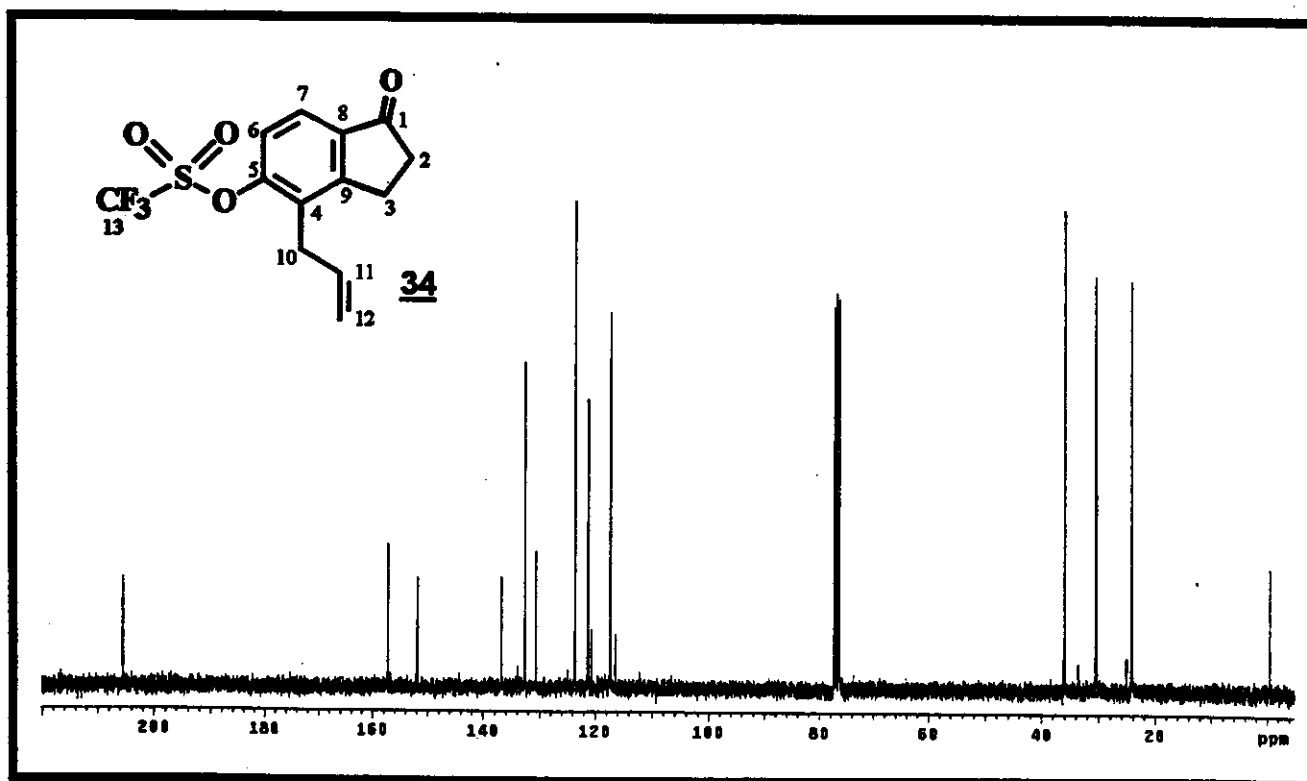


E93 - Espectro de ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) do composto **33**

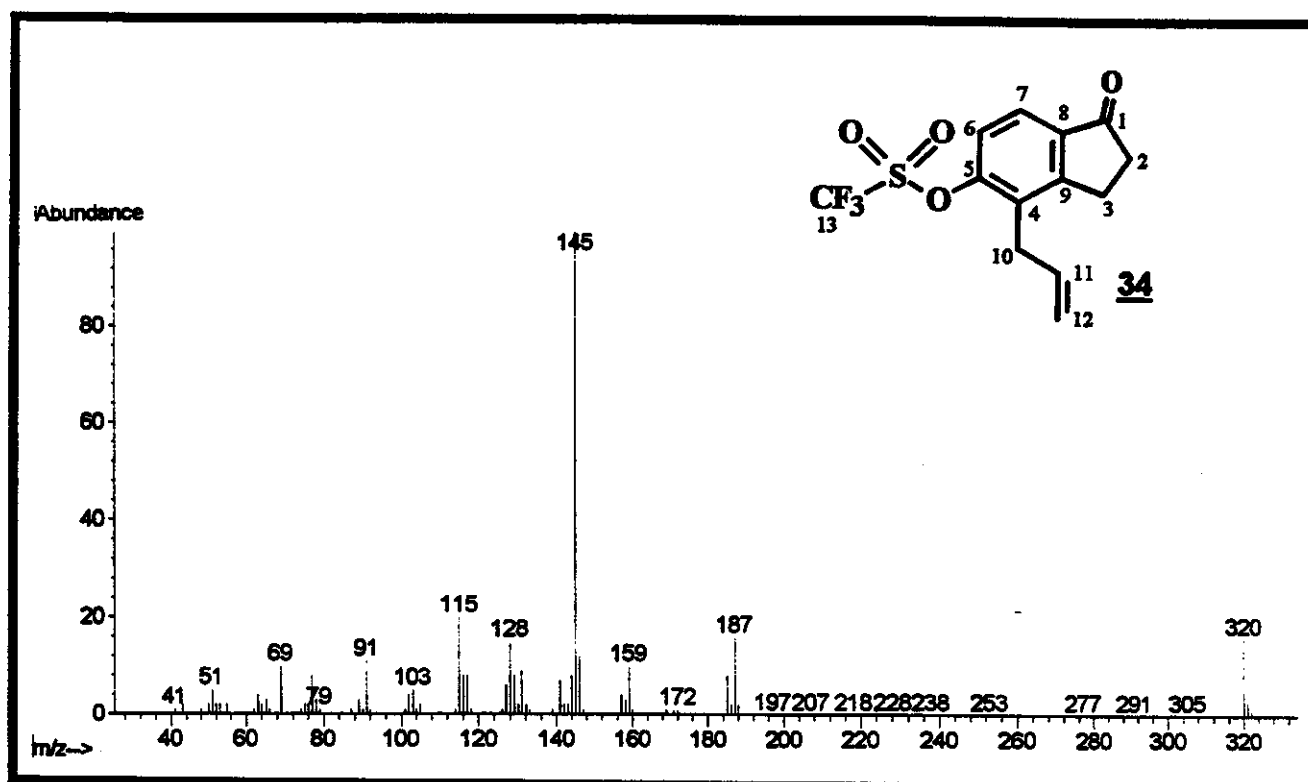
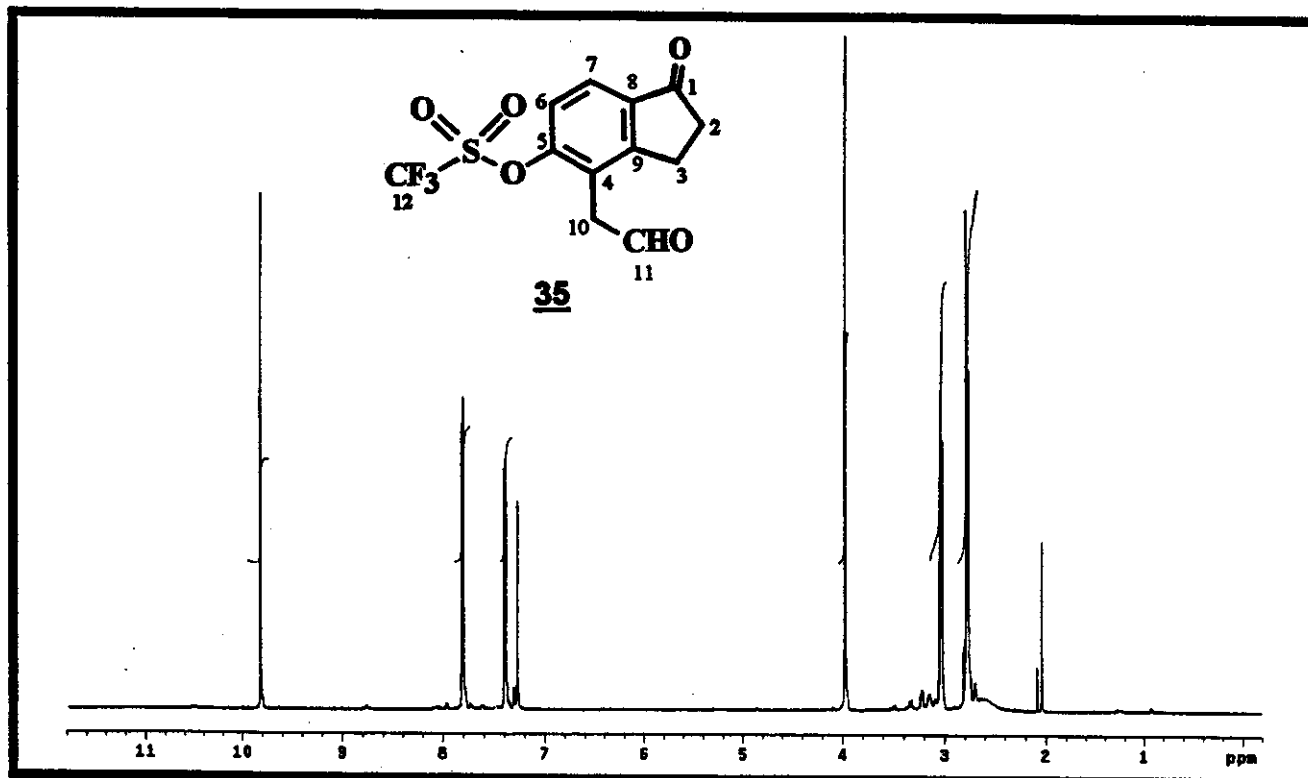
E94 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do composto **33**E95 - Espectro de ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) do composto **34**

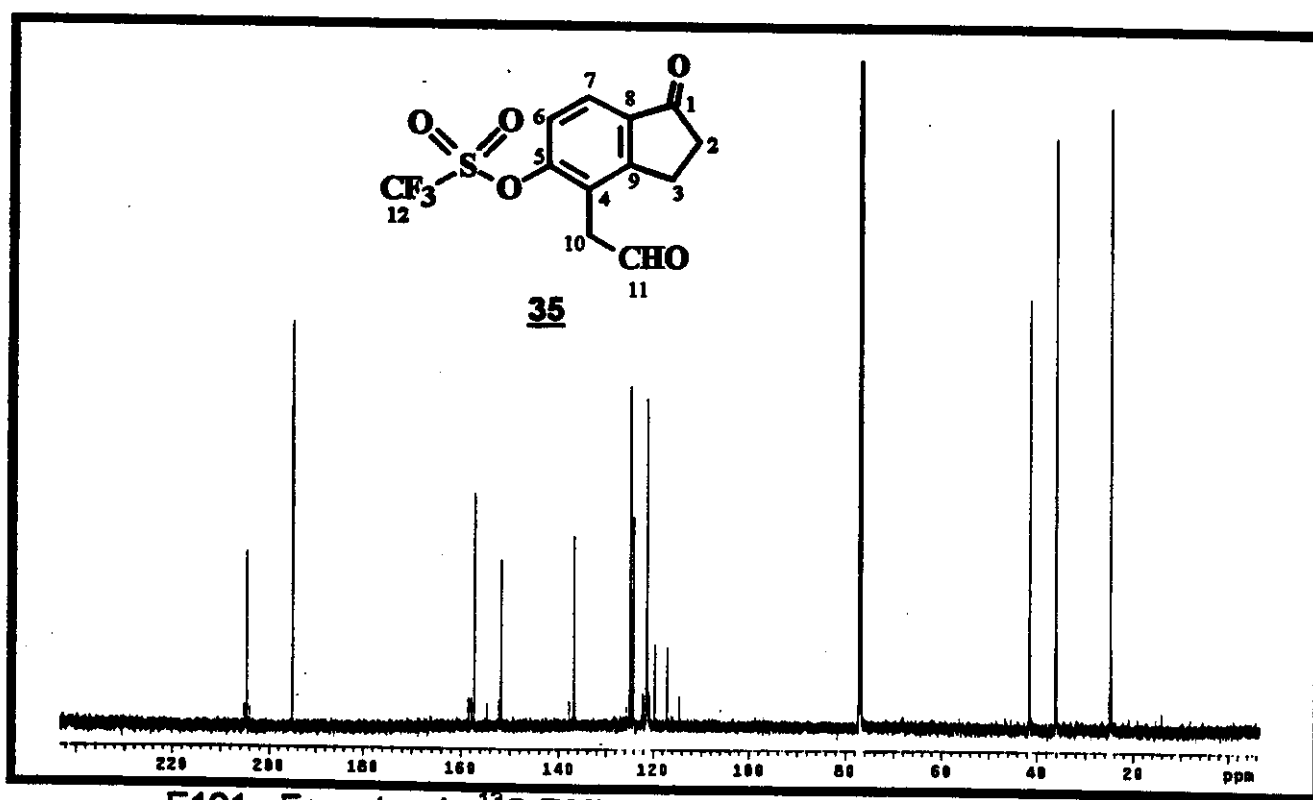
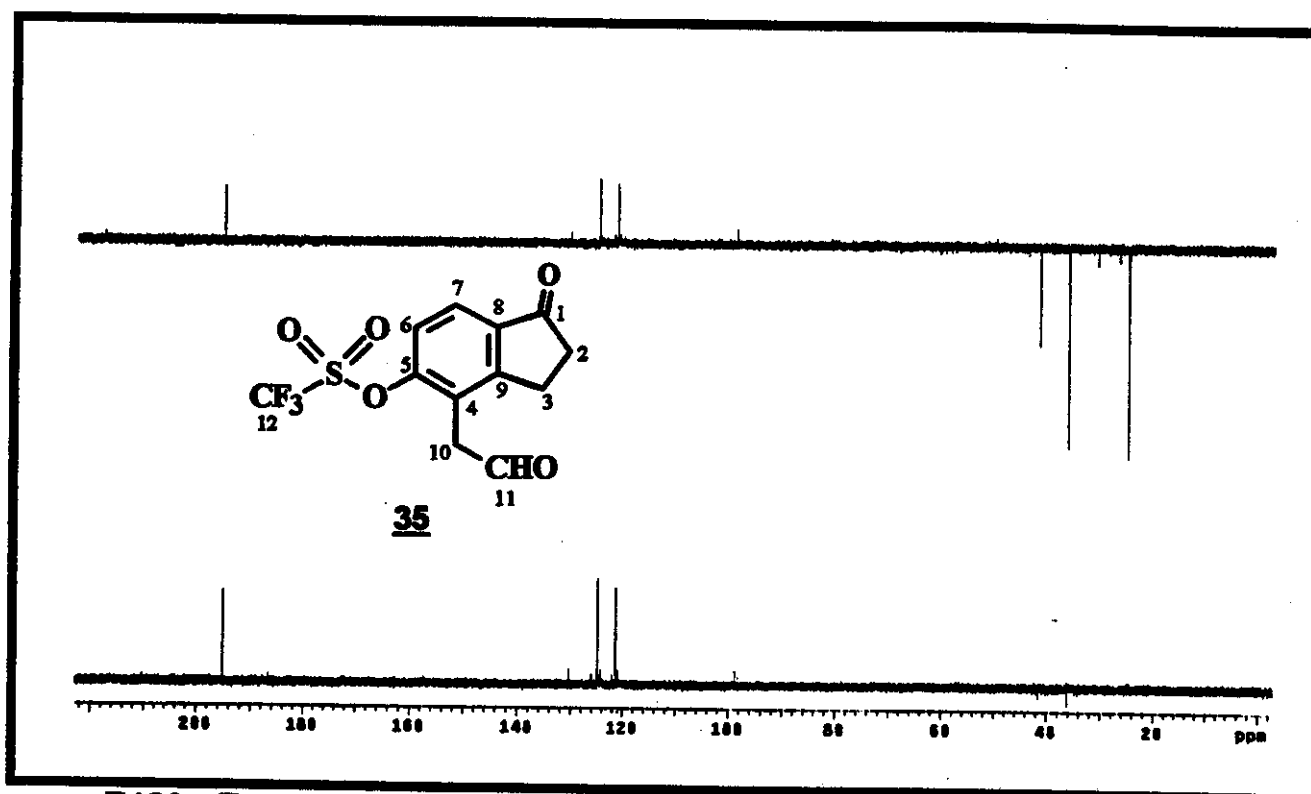


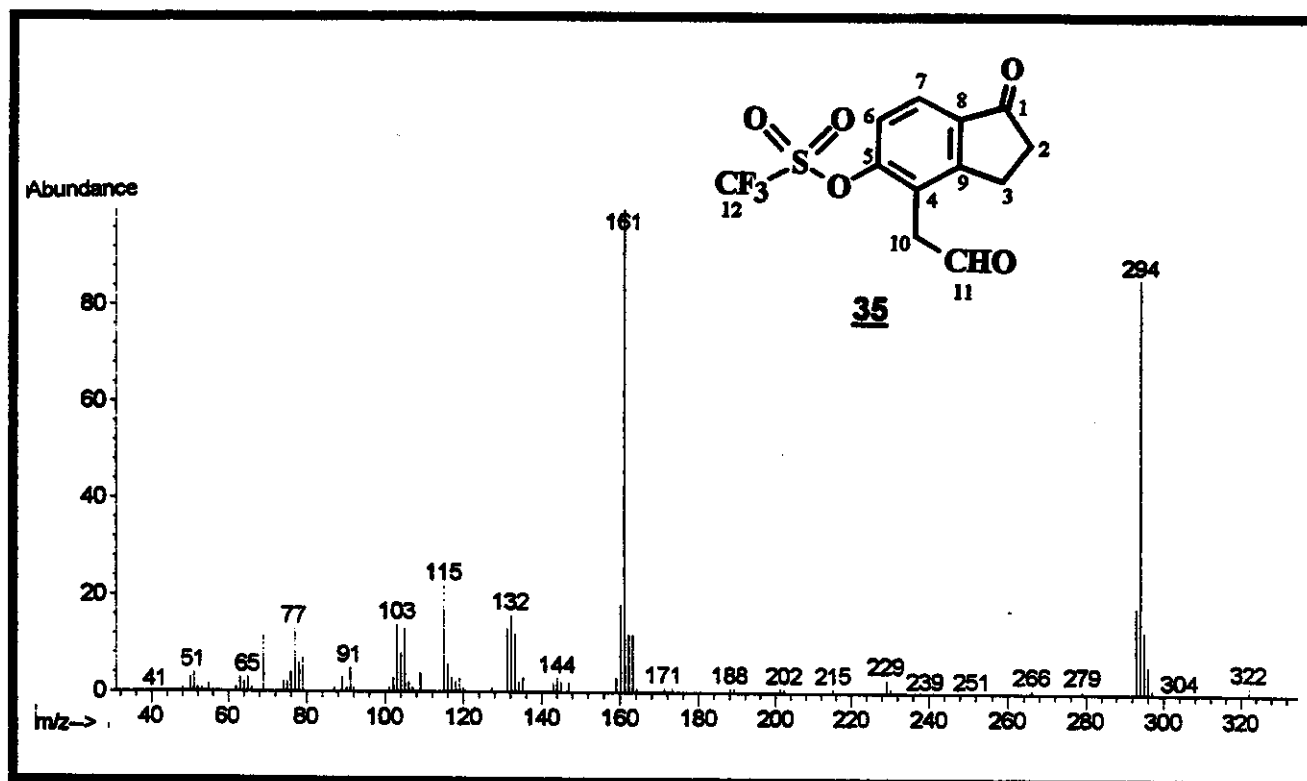
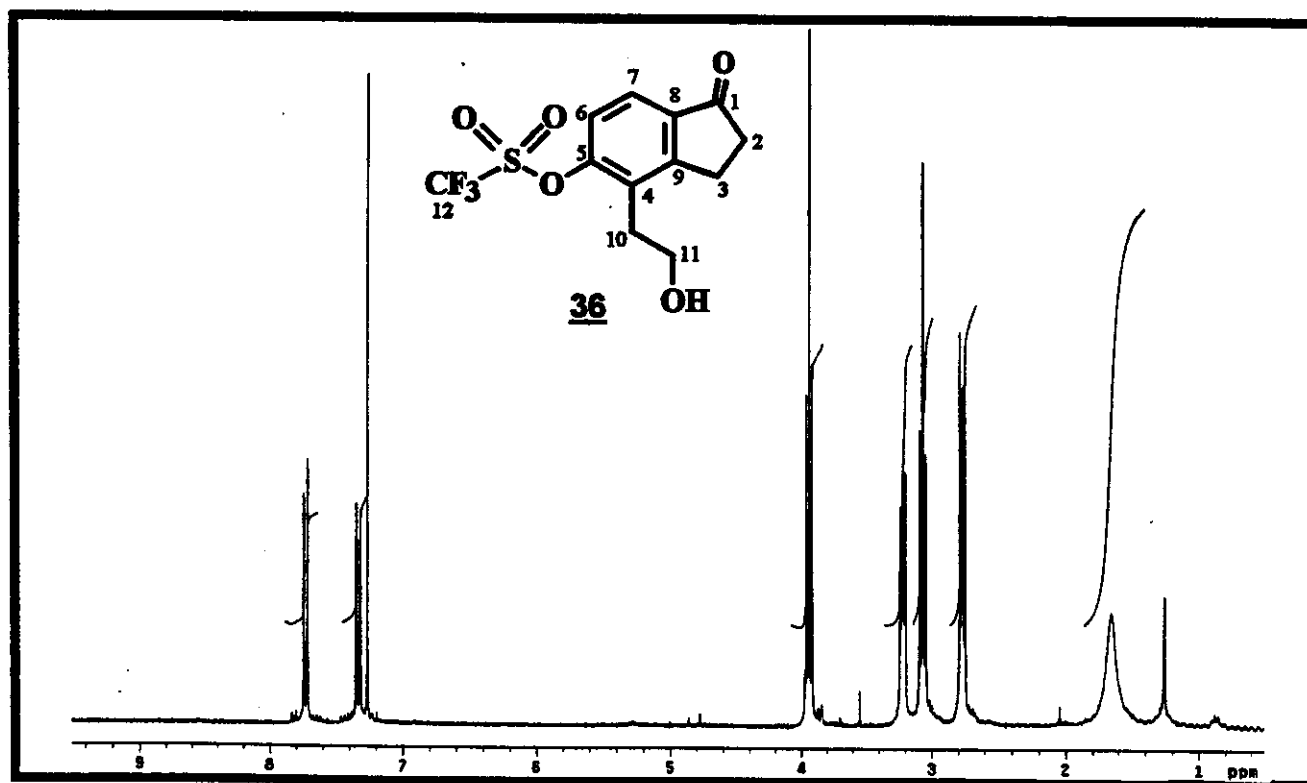
E96 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) do composto **34**

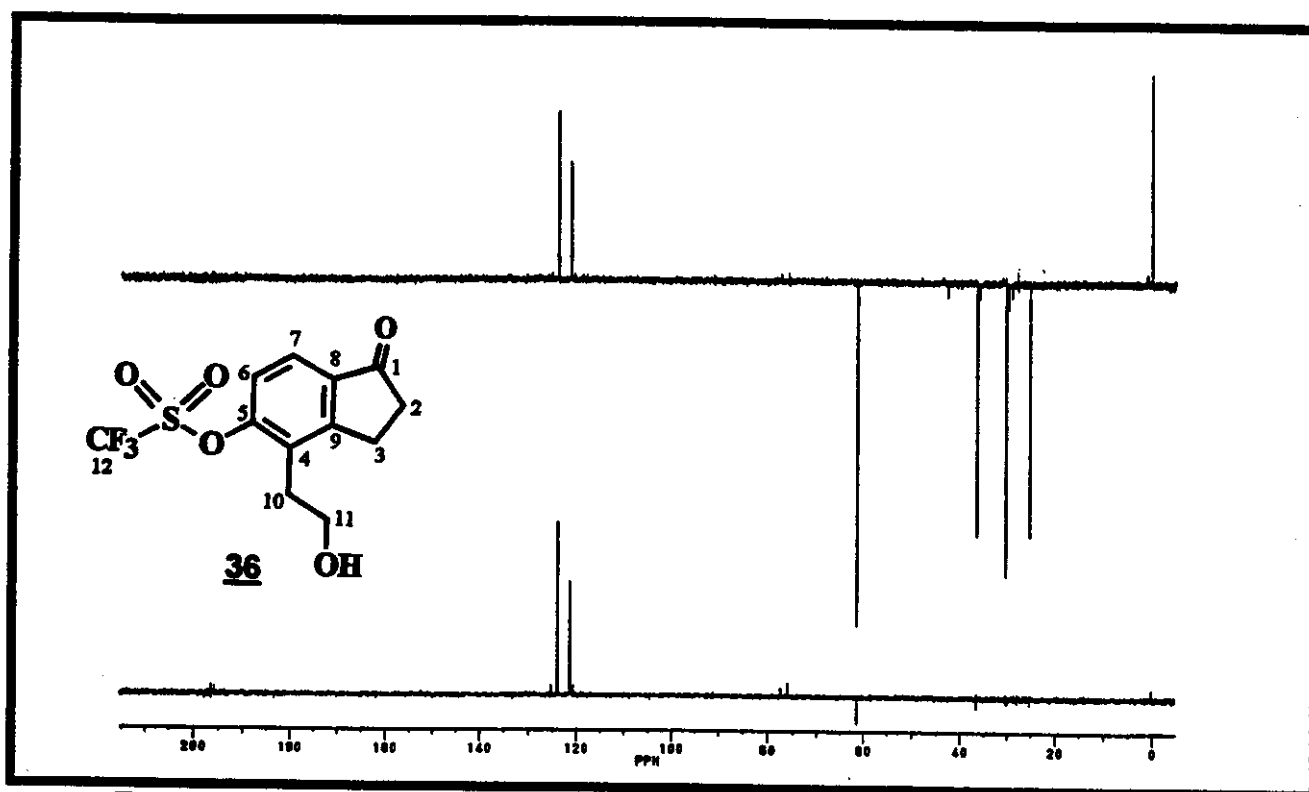


E97 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) do composto **34**

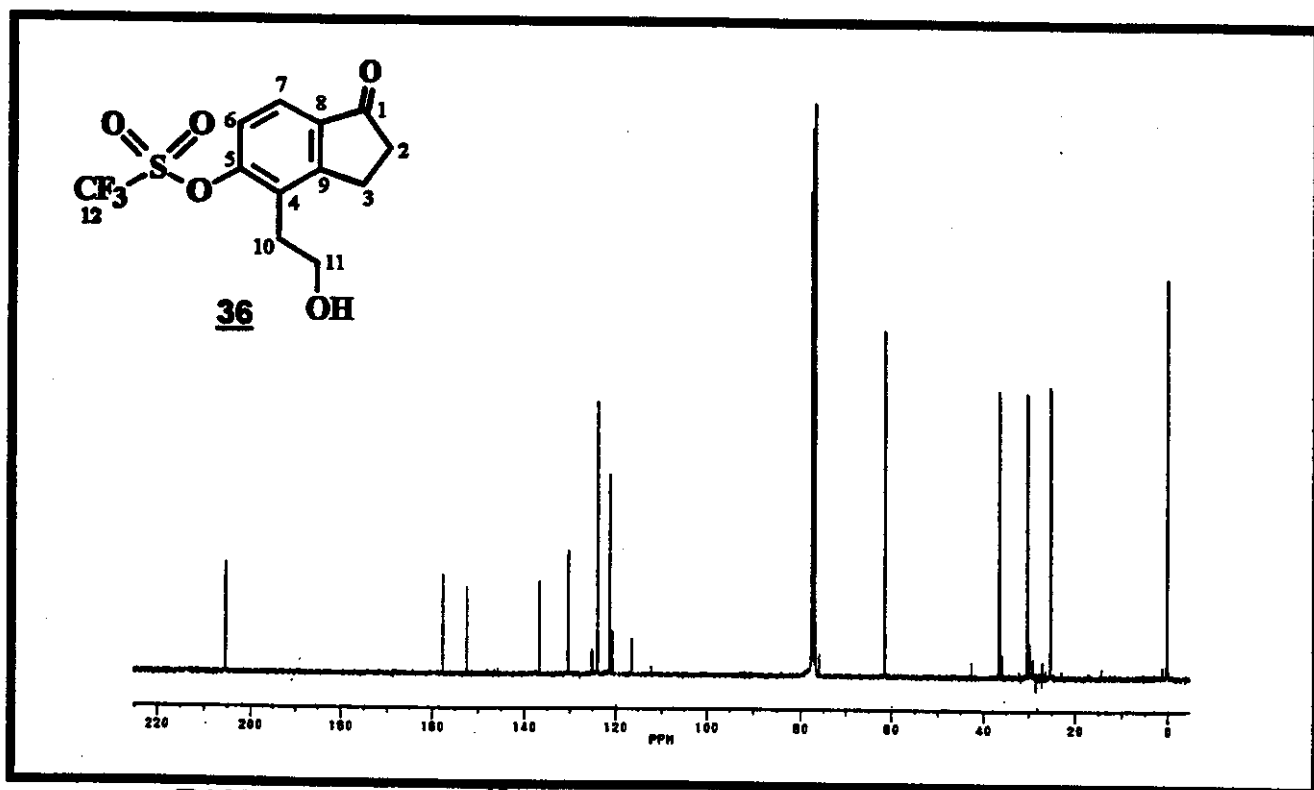
E98 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do composto **34**E99 - Espectro de ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) do composto **35**



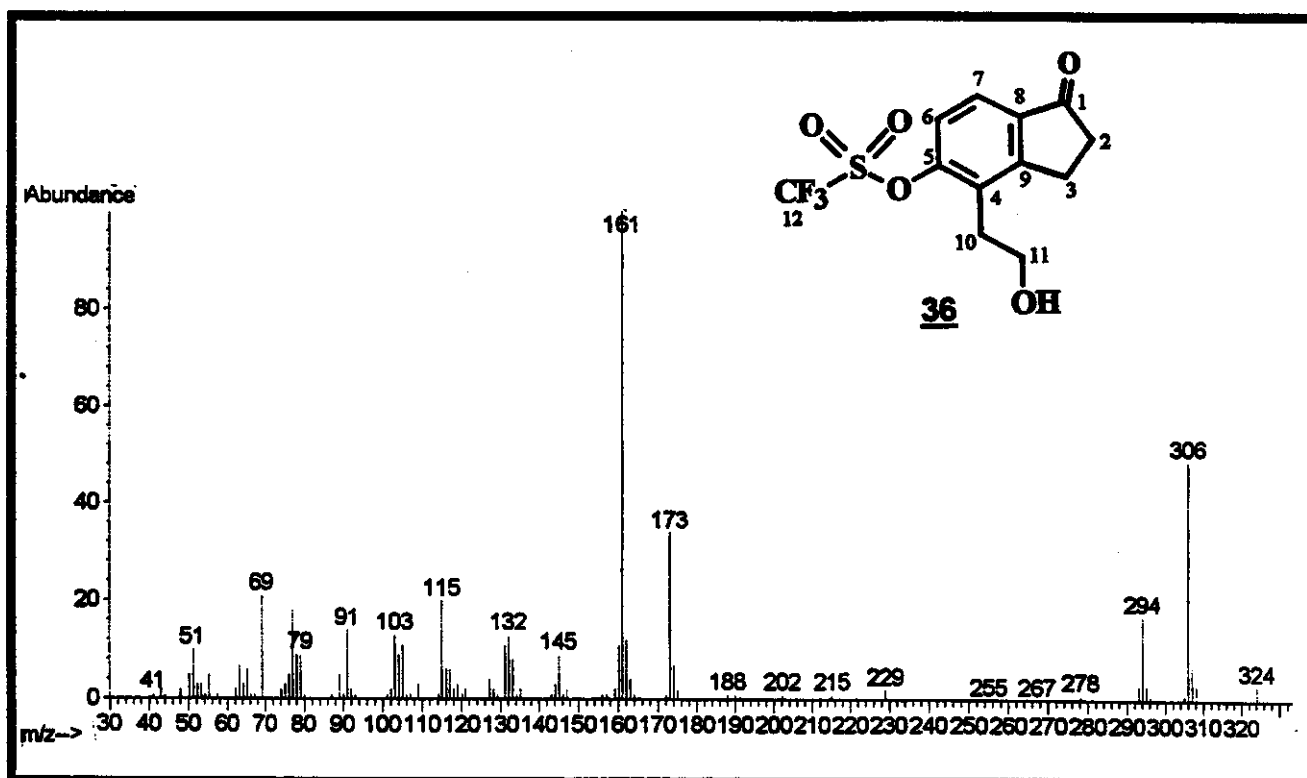
E102 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do composto **35**E103 - Espectro de ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) do composto **36**



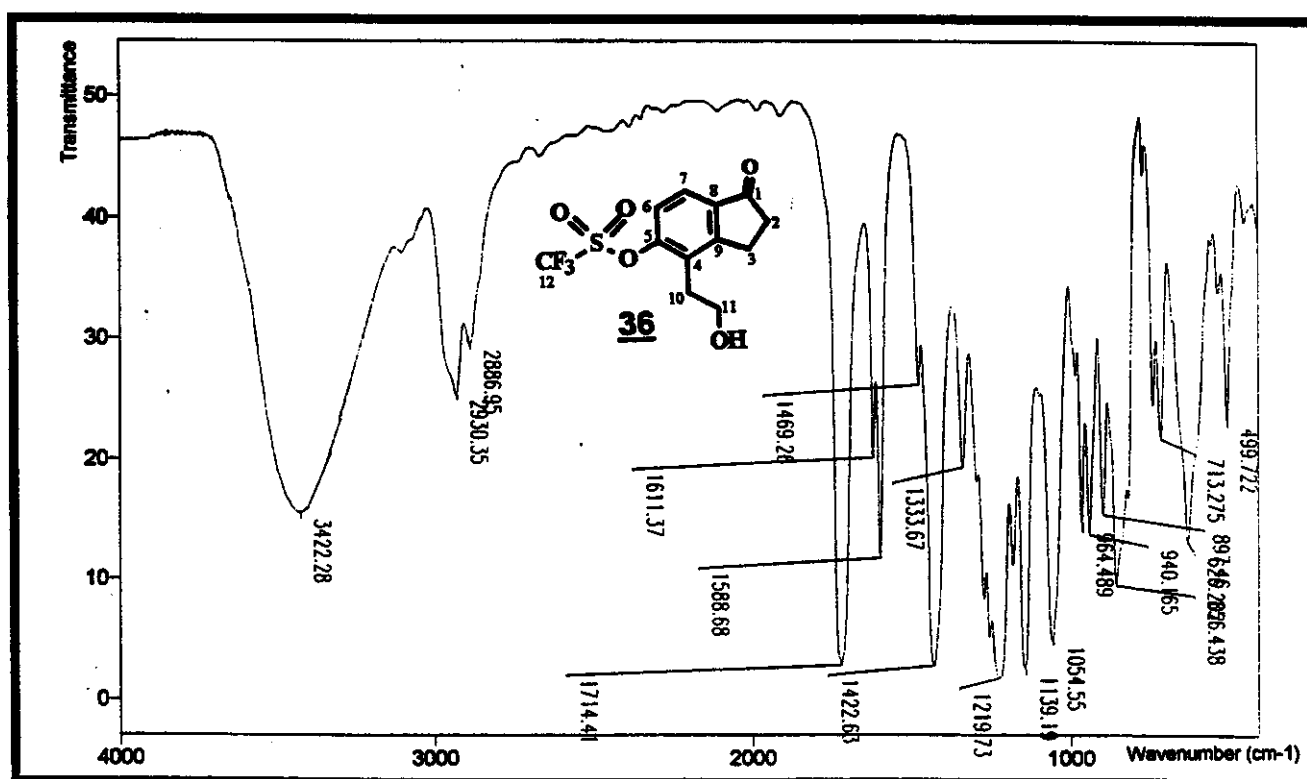
E104 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) do composto **36**



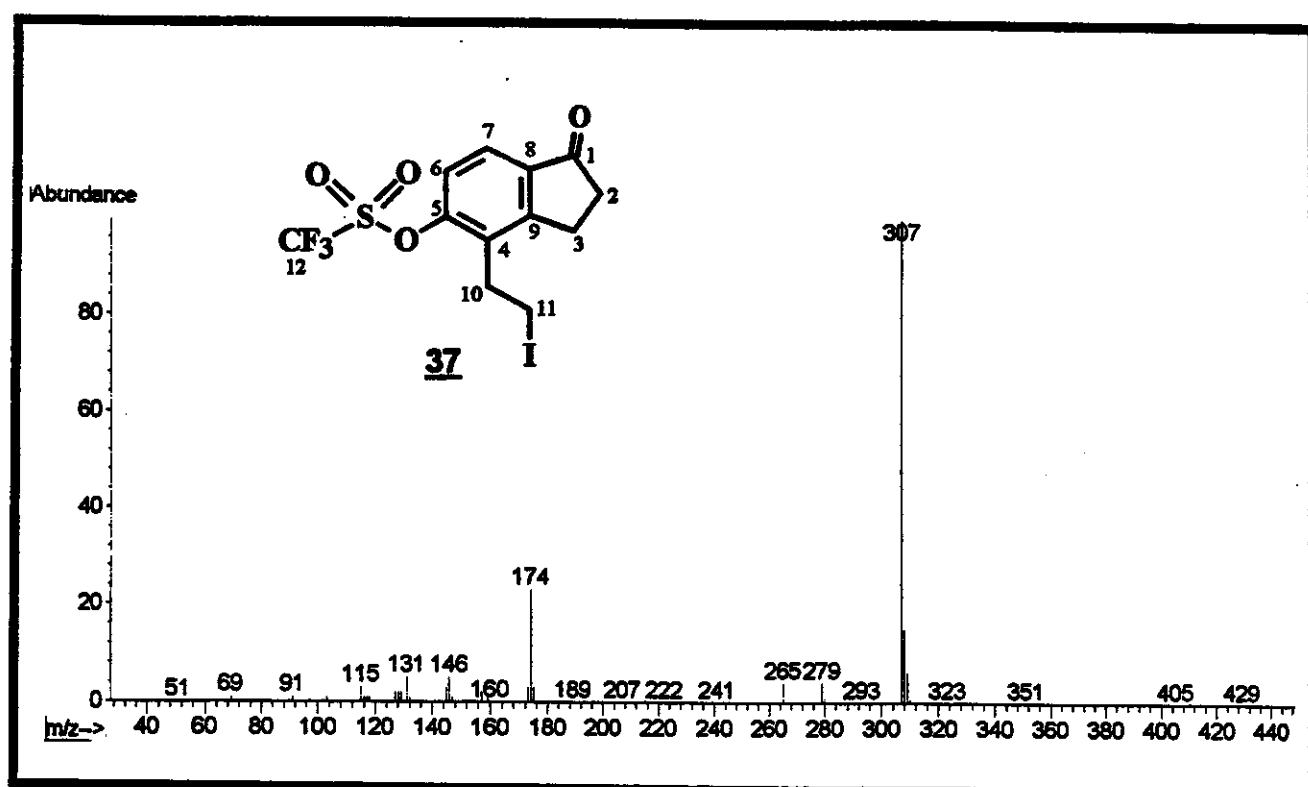
E105 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) do composto **36**



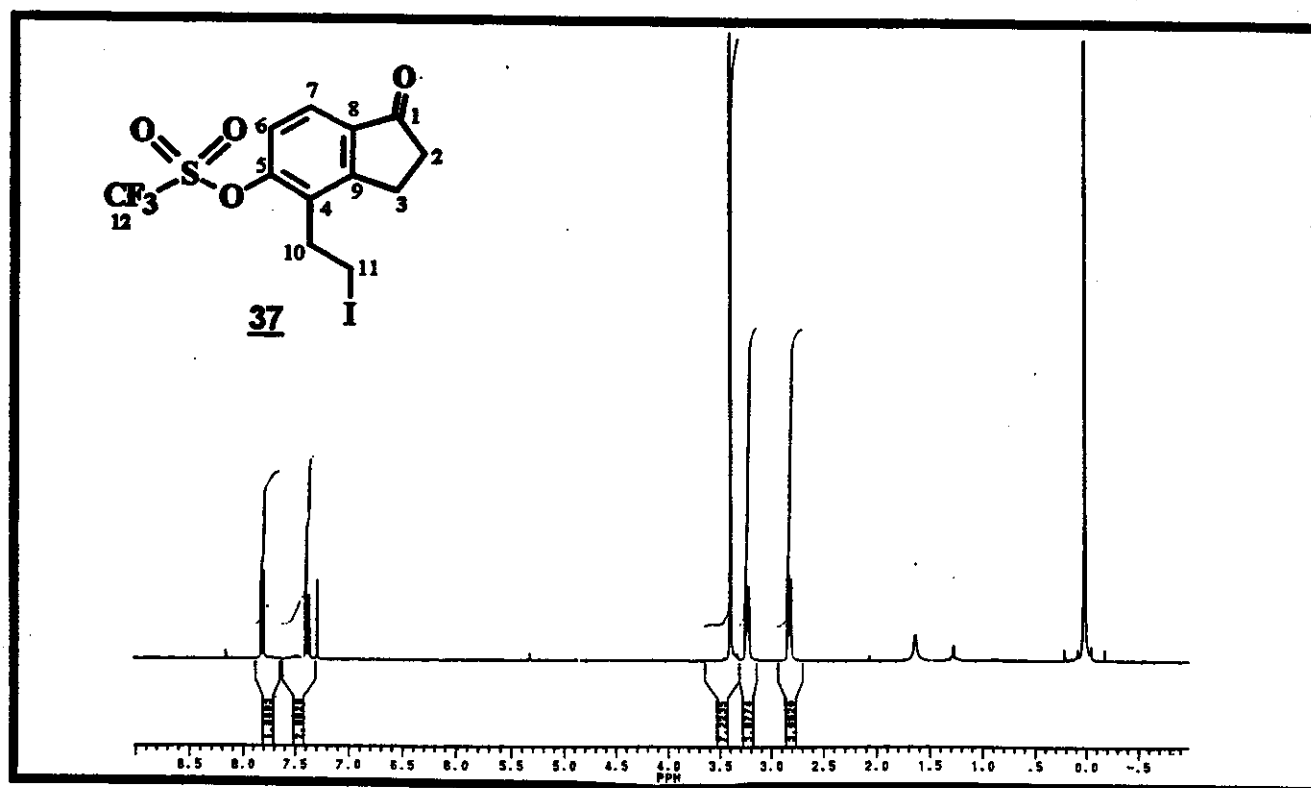
E106 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do composto **36**



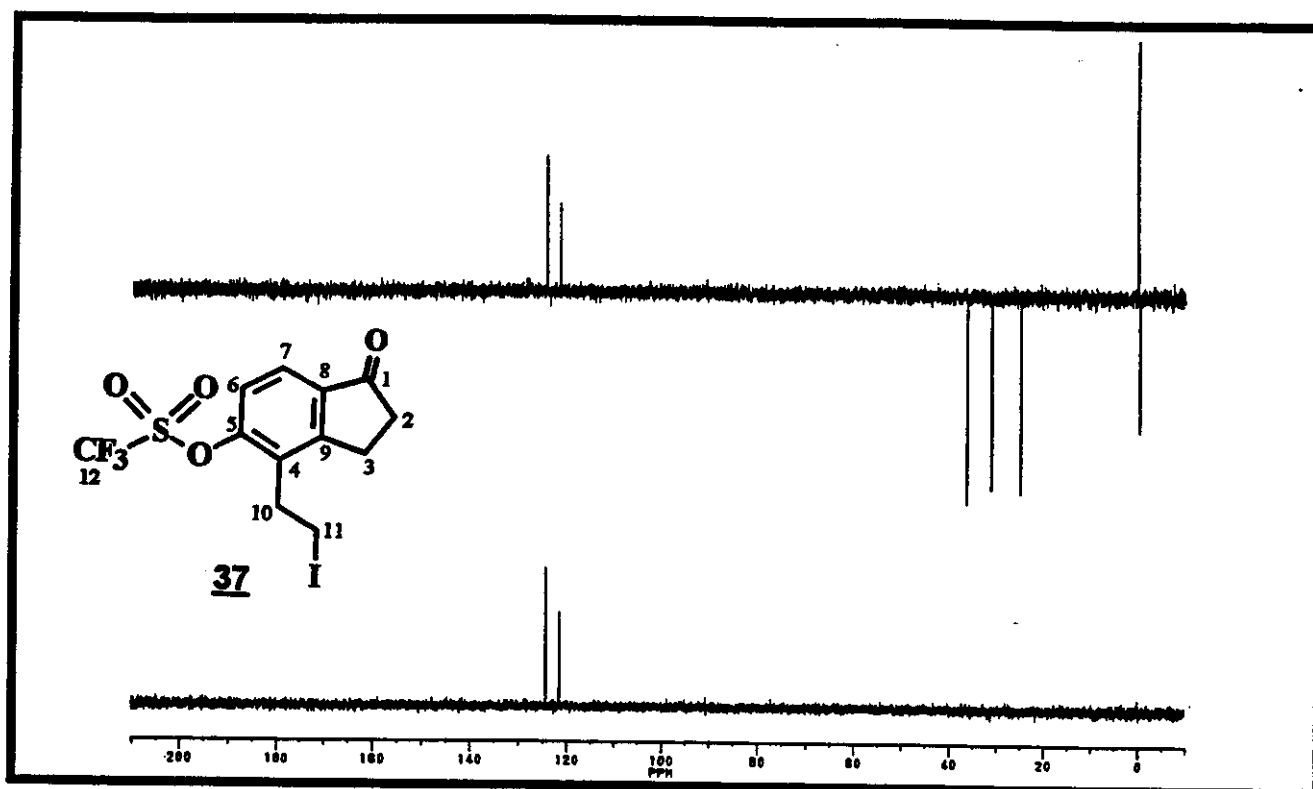
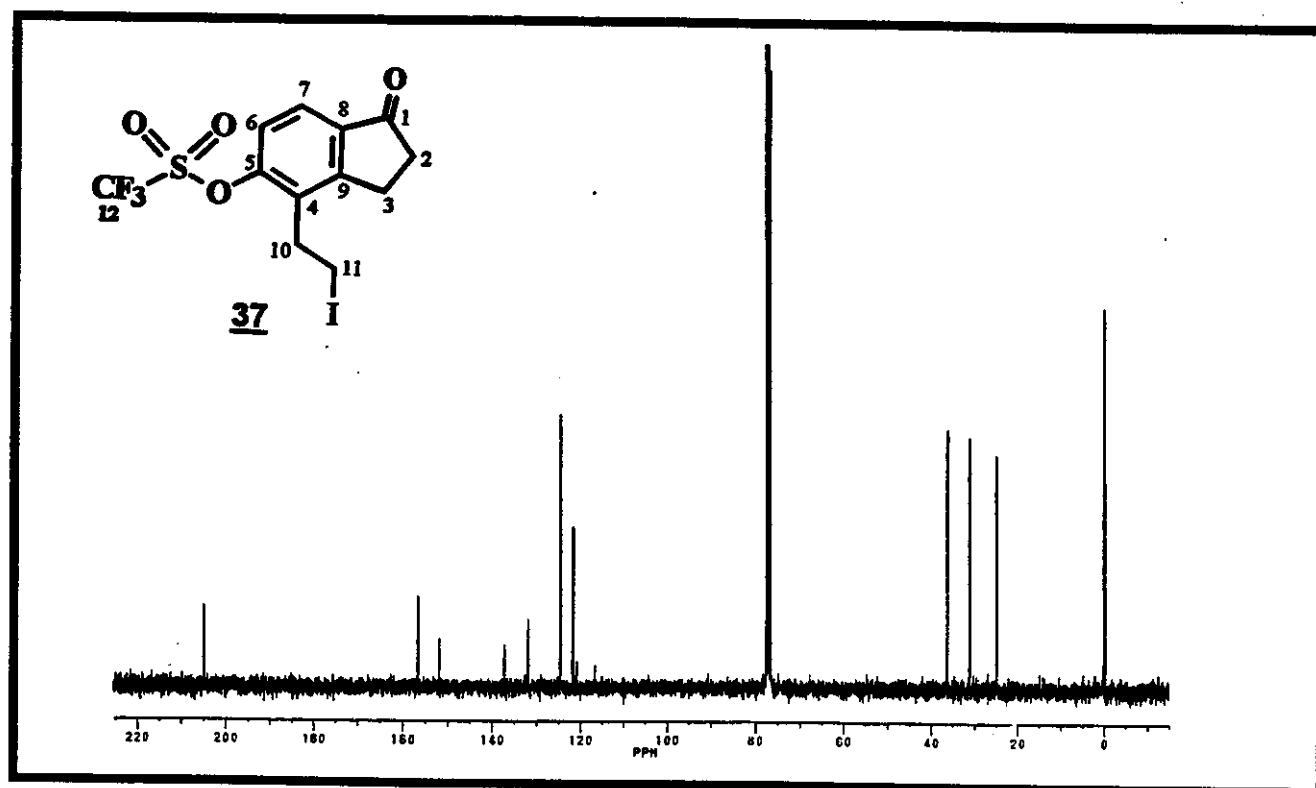
E107 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do composto **36**

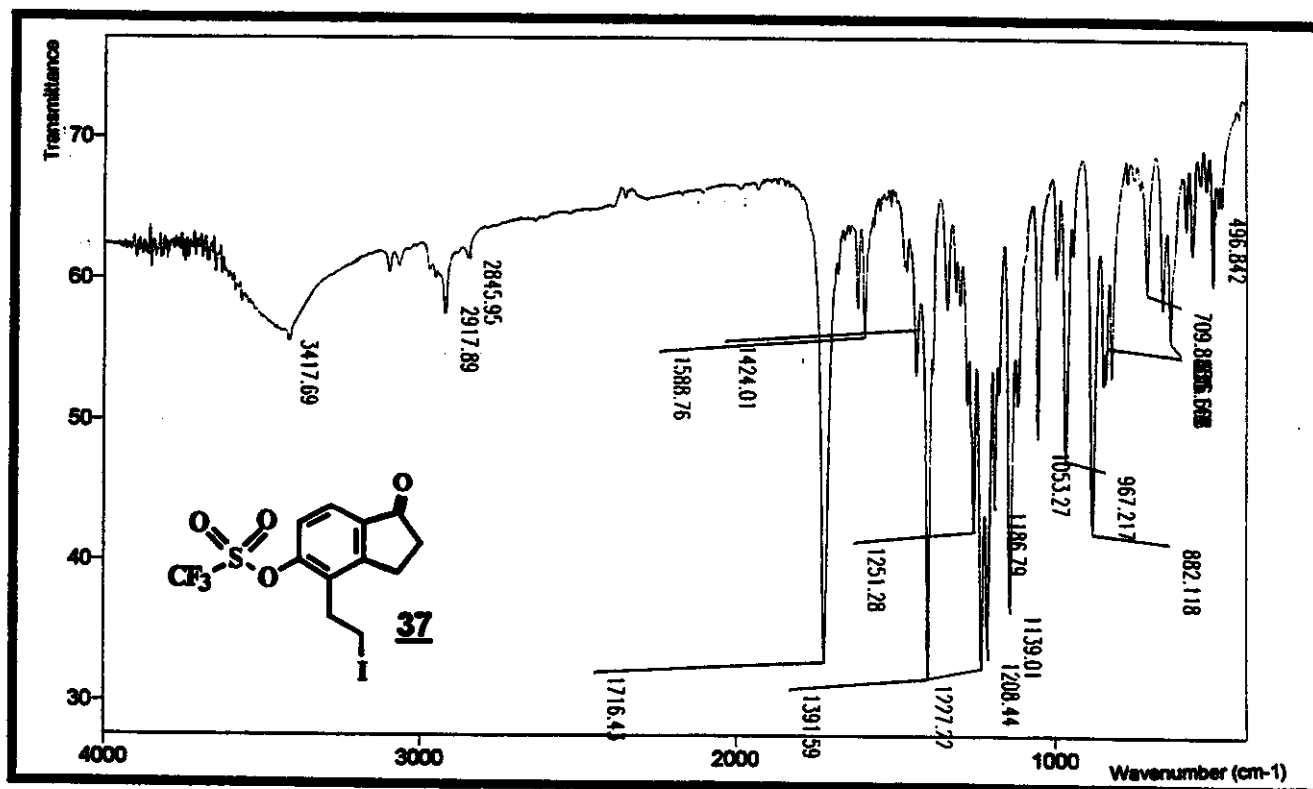


E108 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do composto **37**

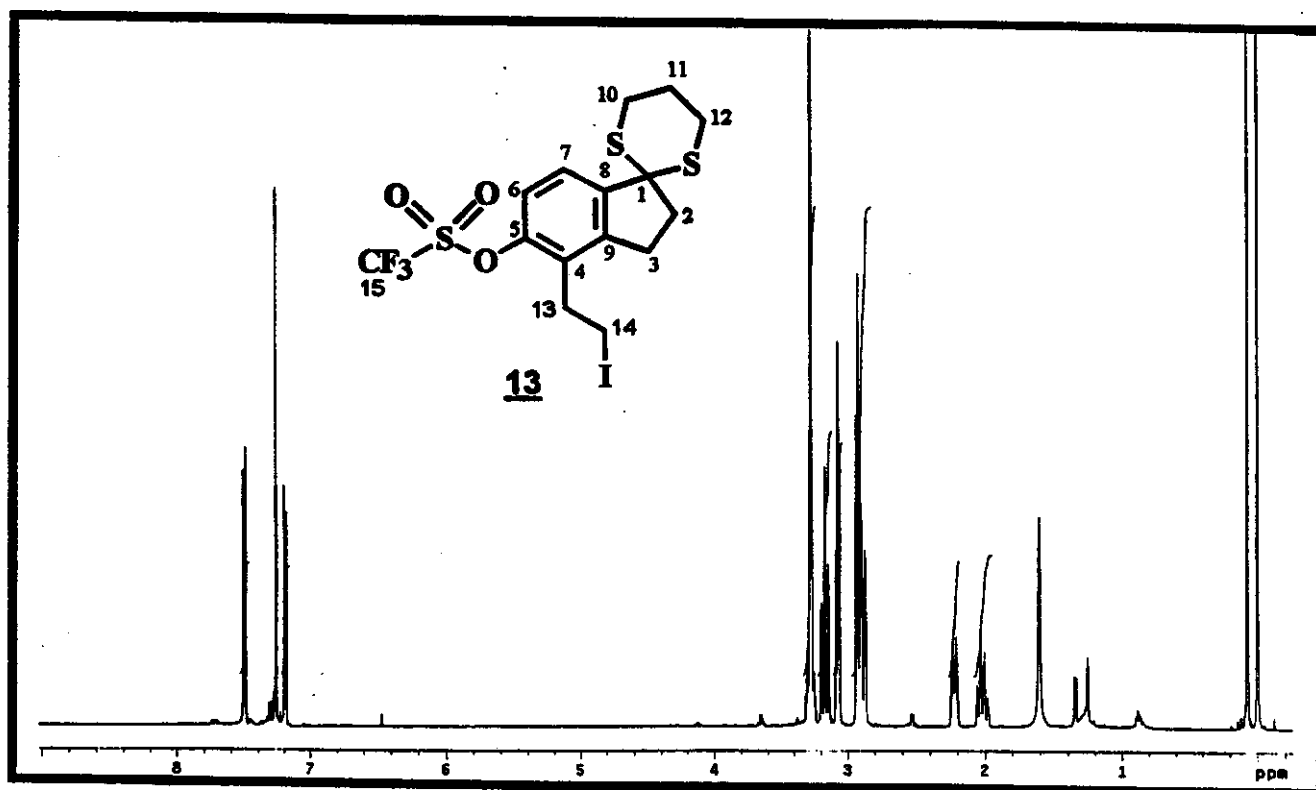


E109 - Espectro de ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) do composto **37**

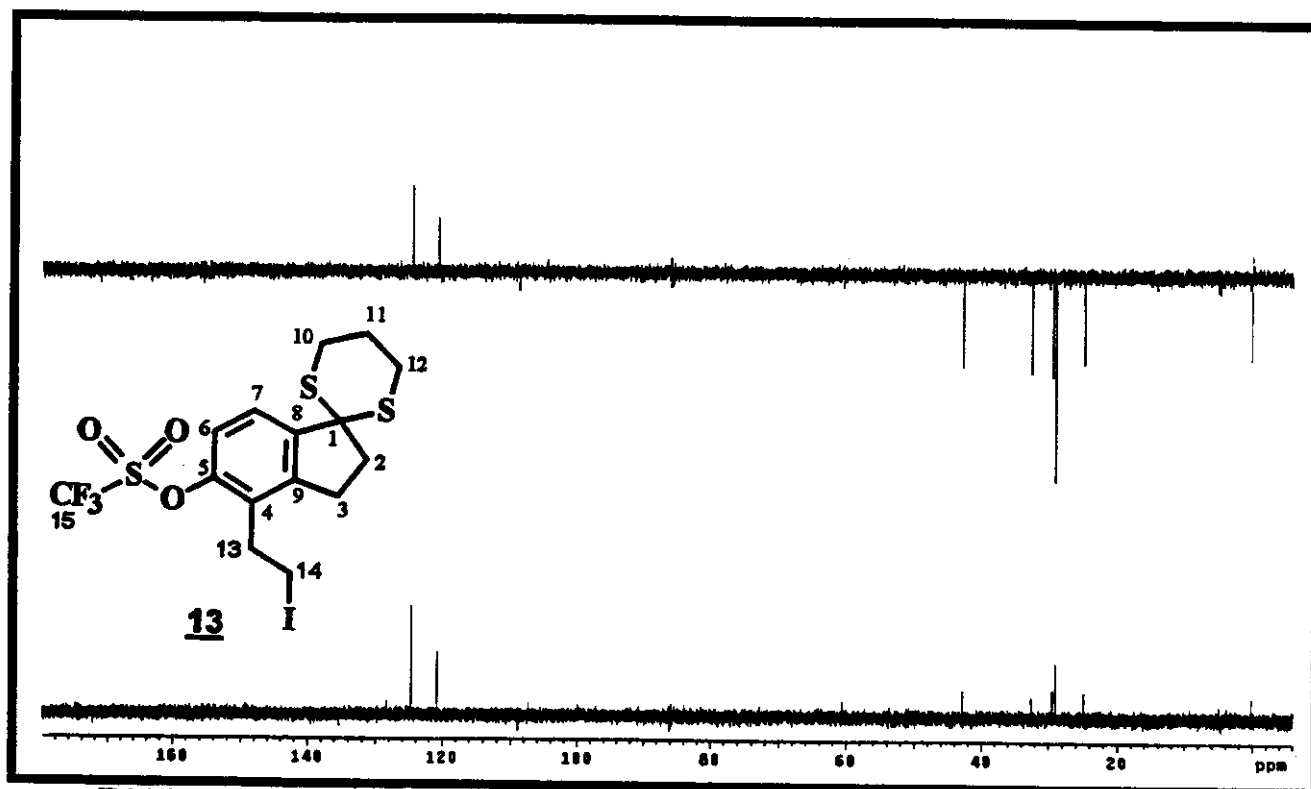
E110 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) do composto **37**E111 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) do composto **37**



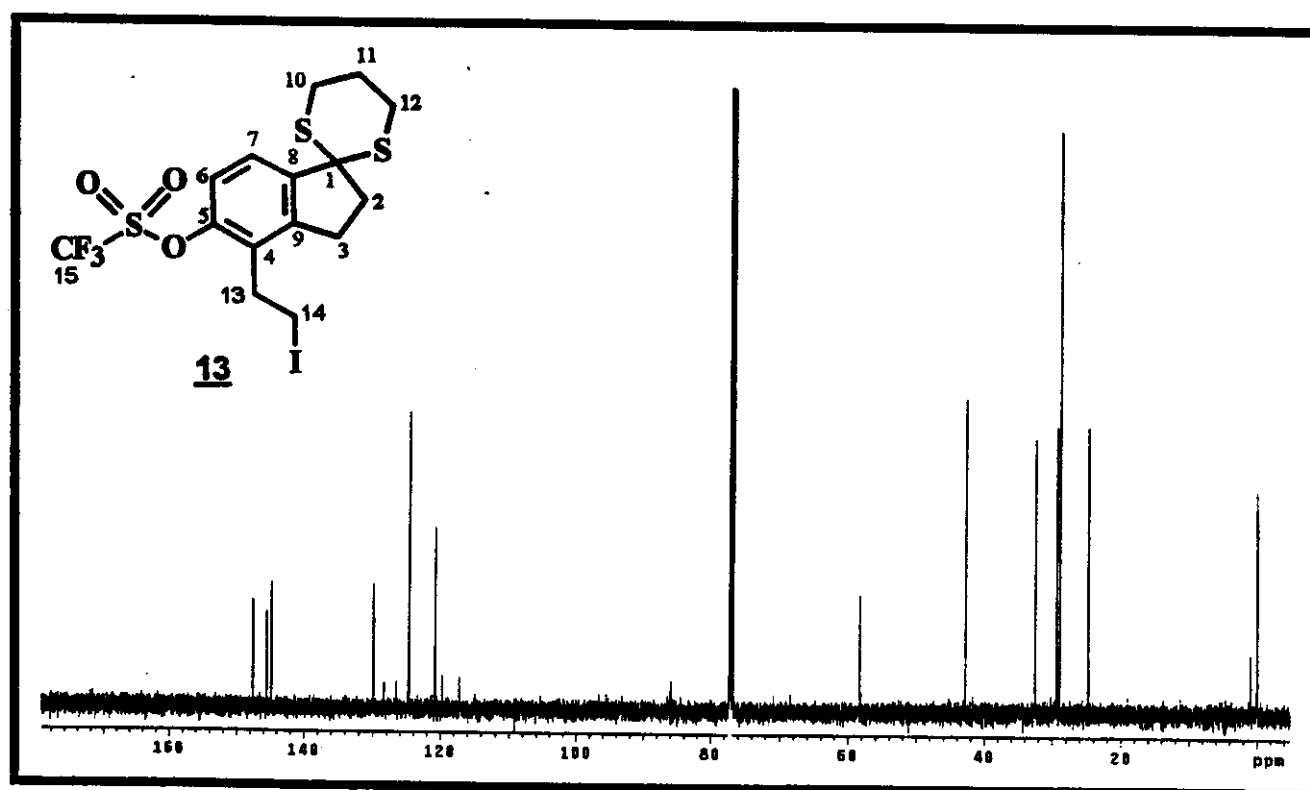
E112 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do composto 37



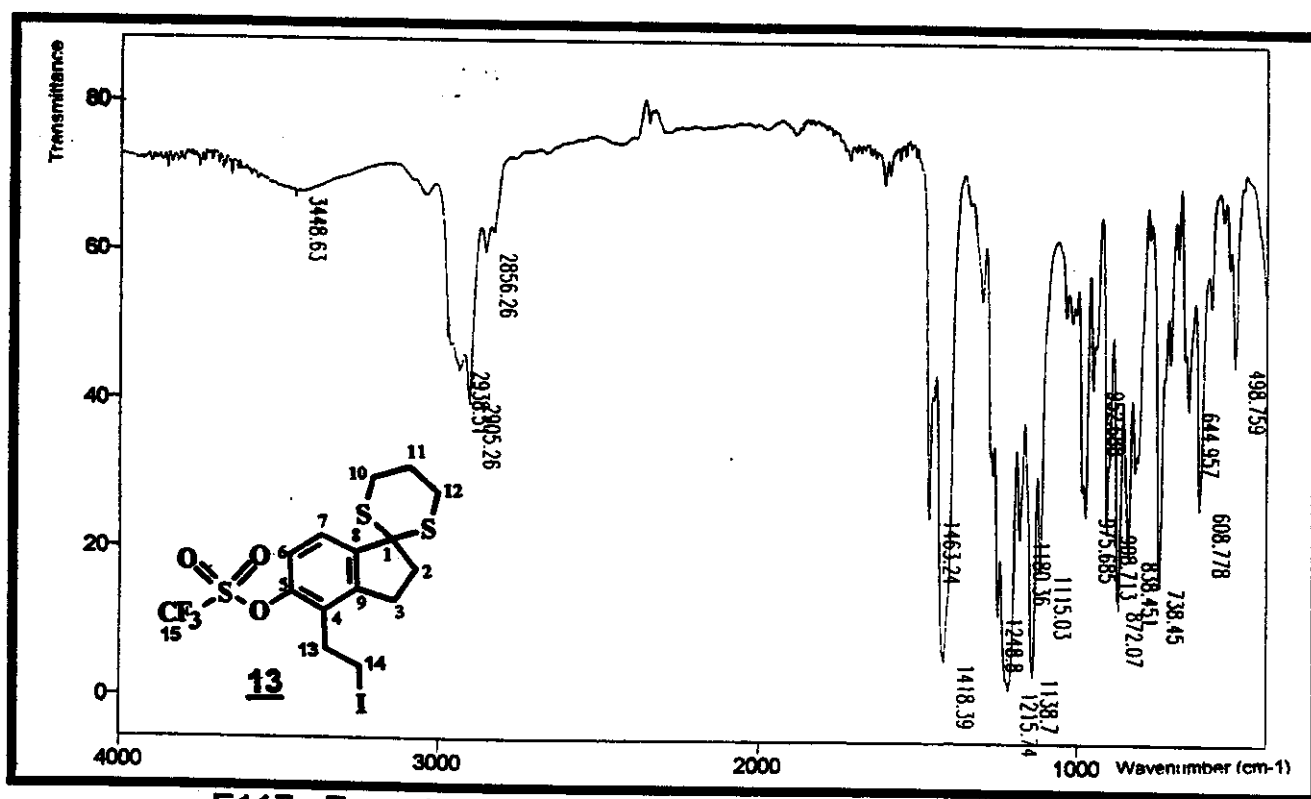
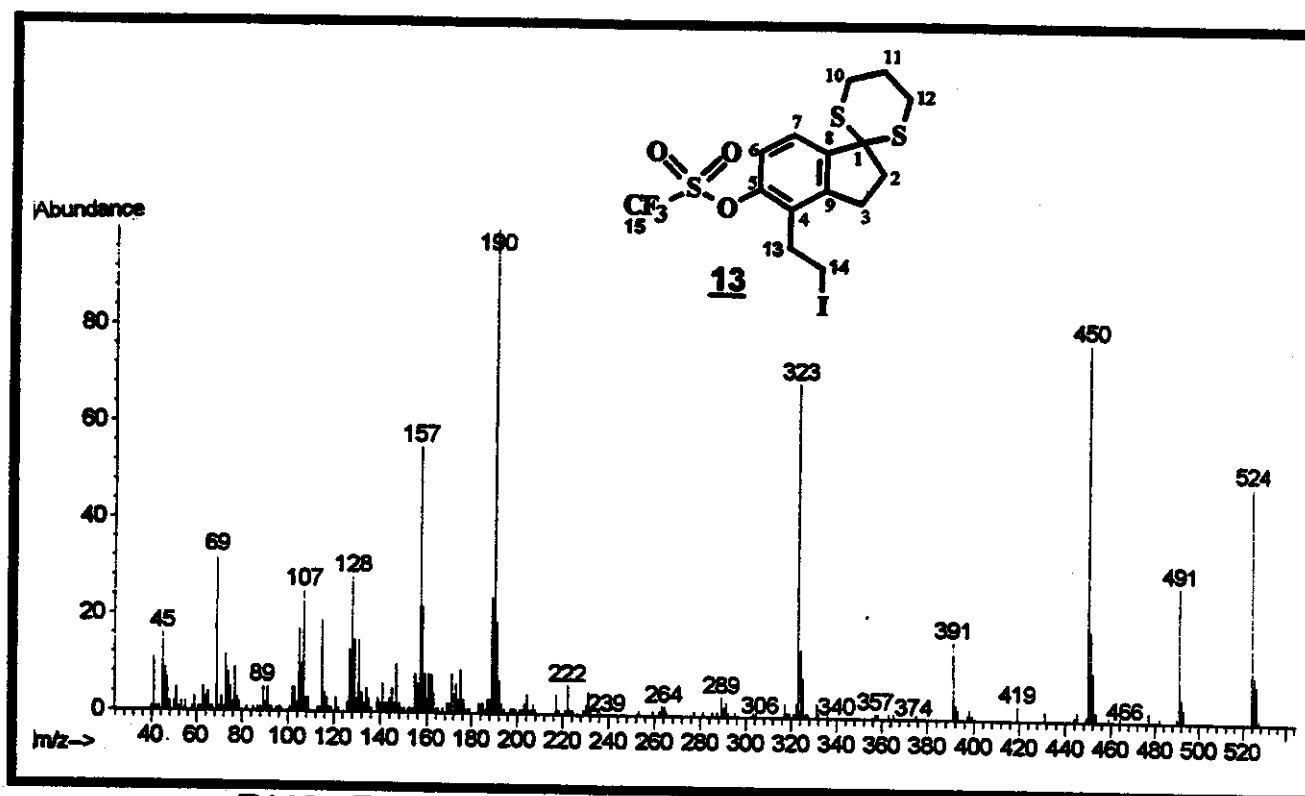
E113 - Espectro de ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) do composto 13

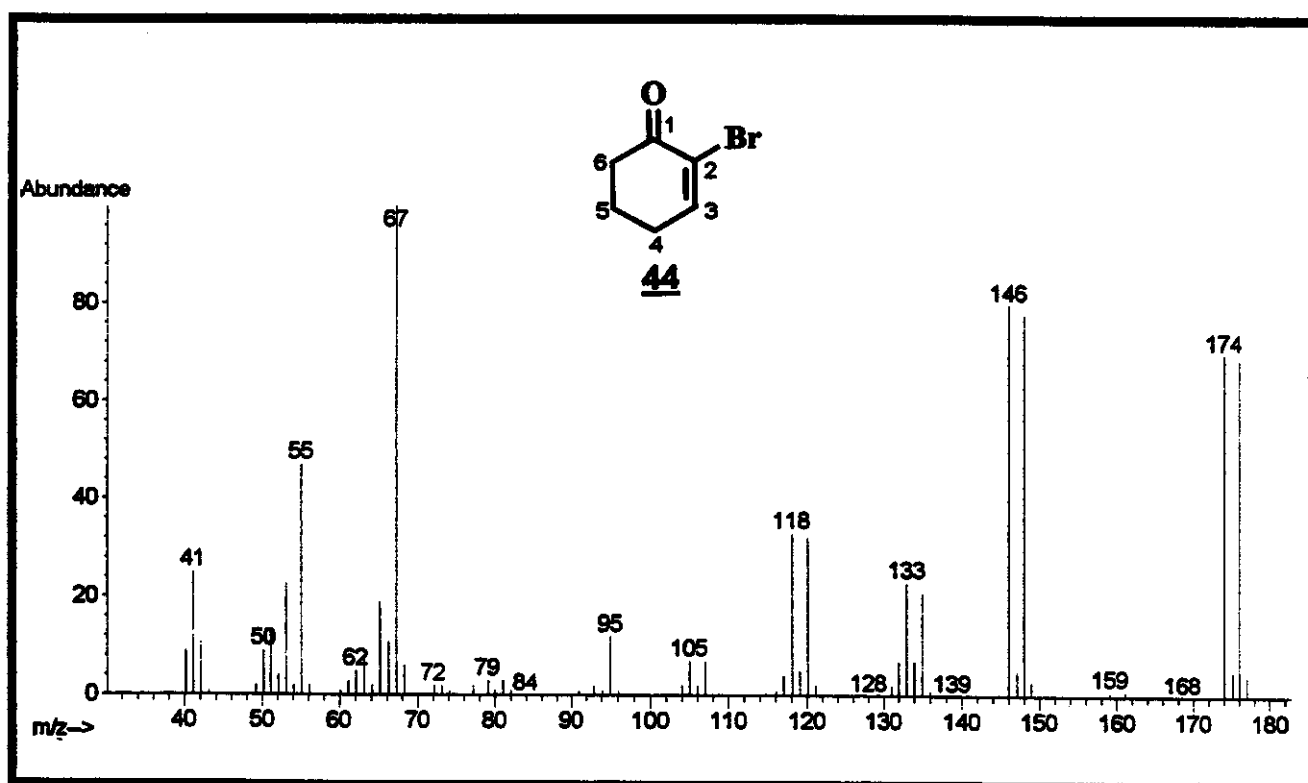


E114- Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) do composto **13**

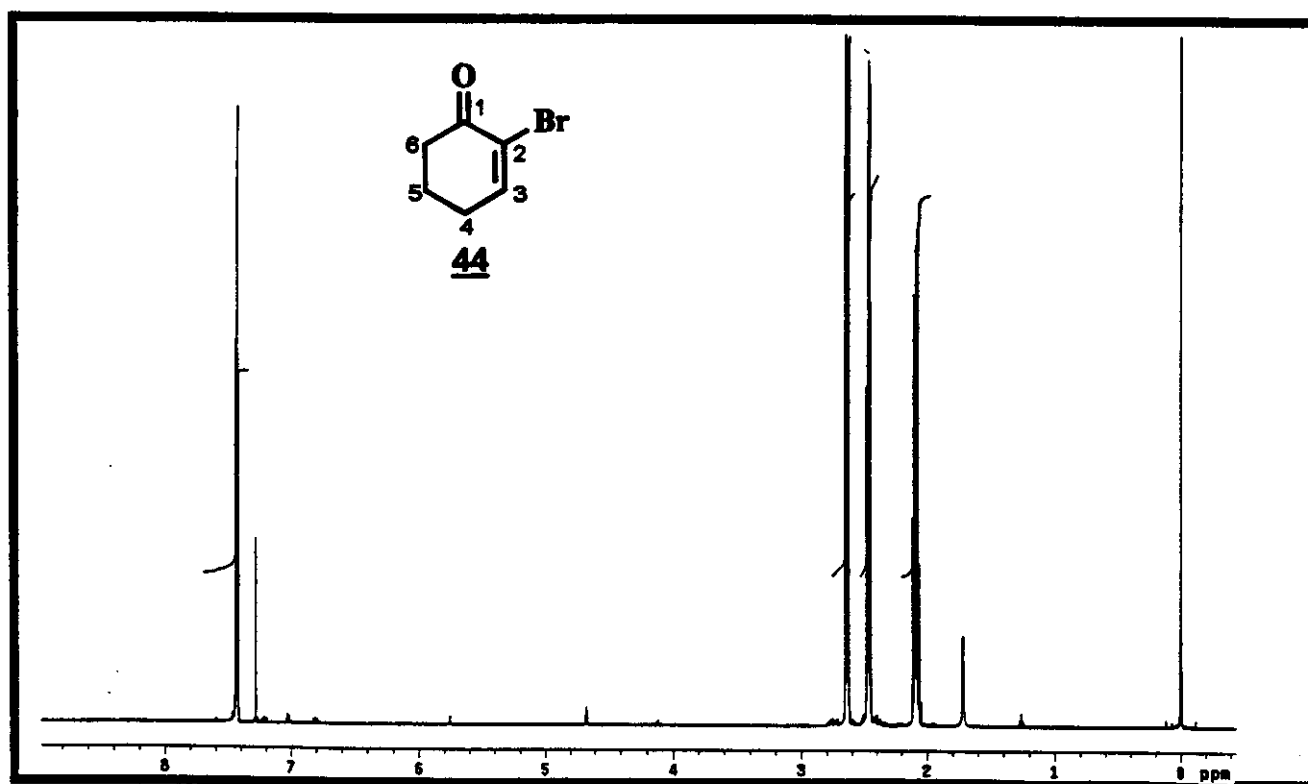


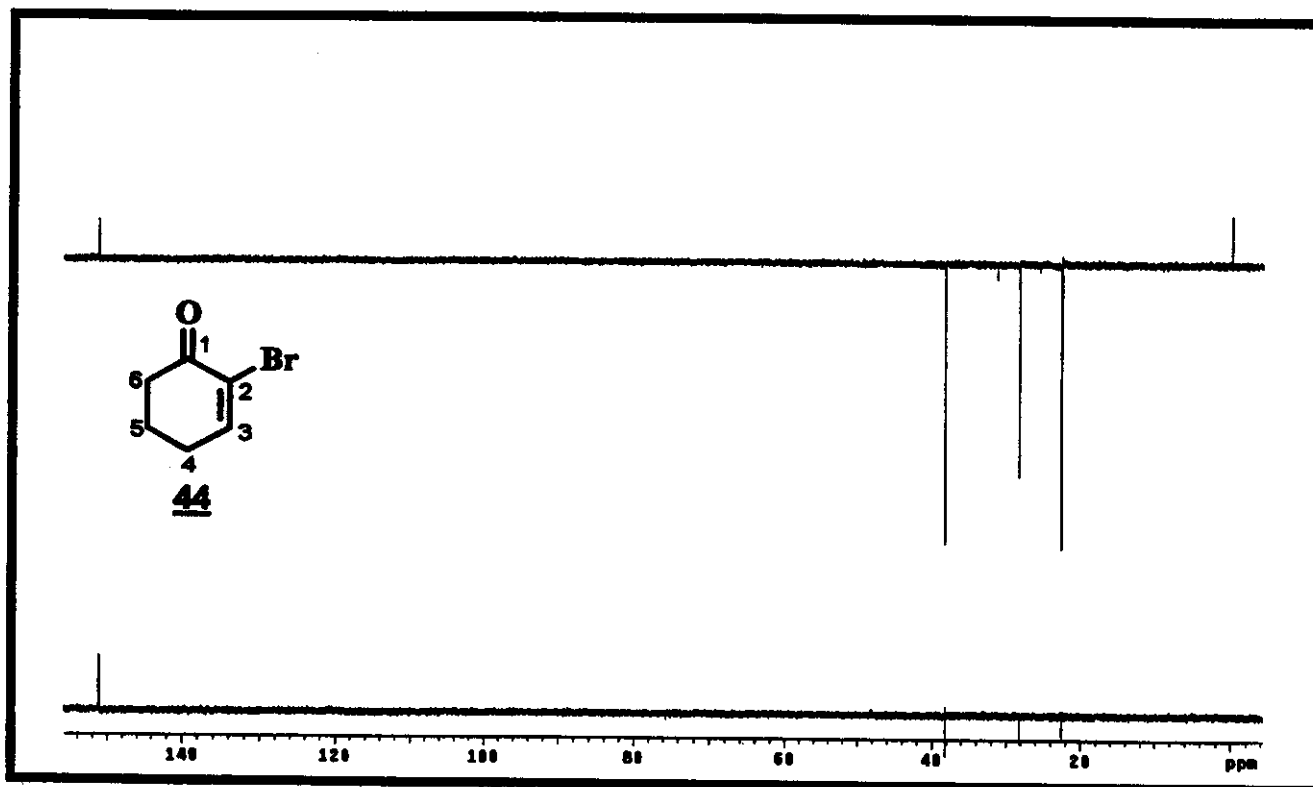
E115 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) do composto **13**



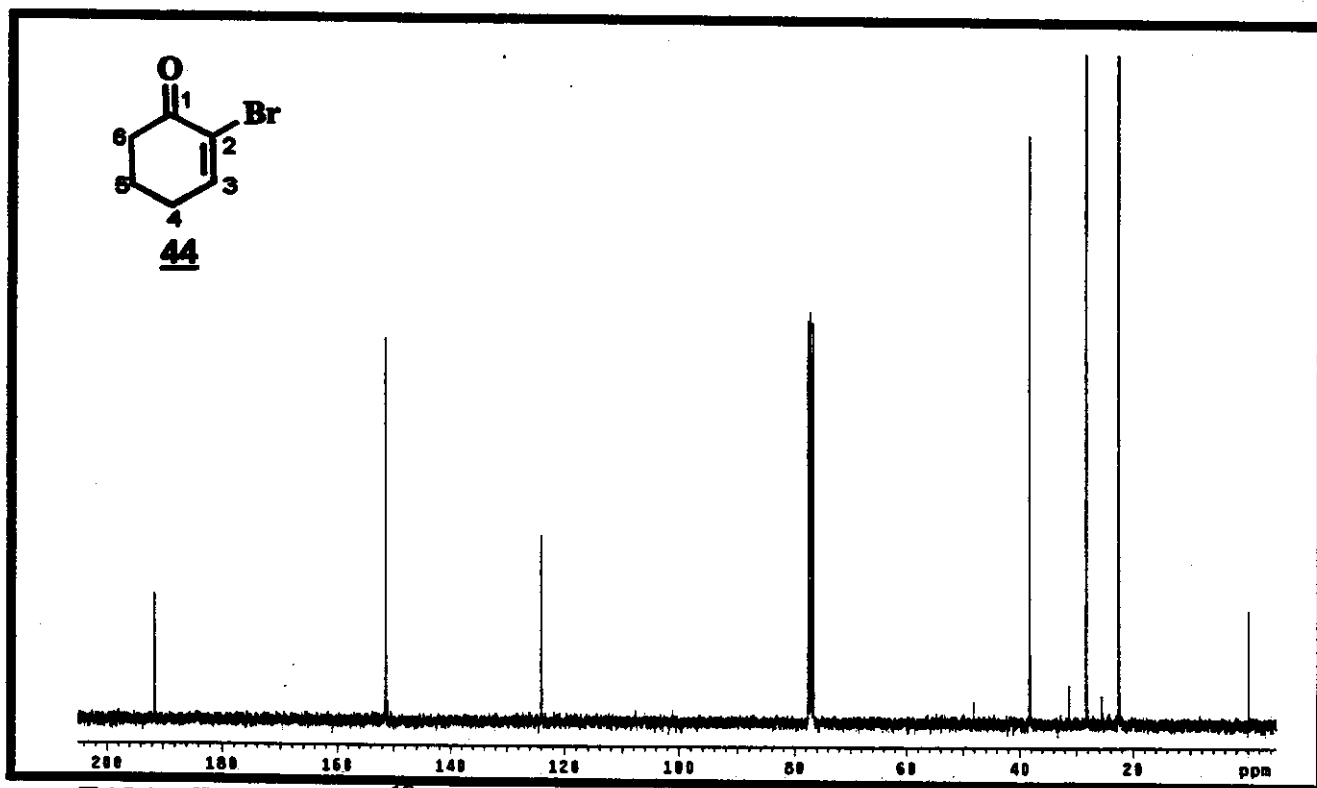


E118 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 2-bromo-2-cicloexenona

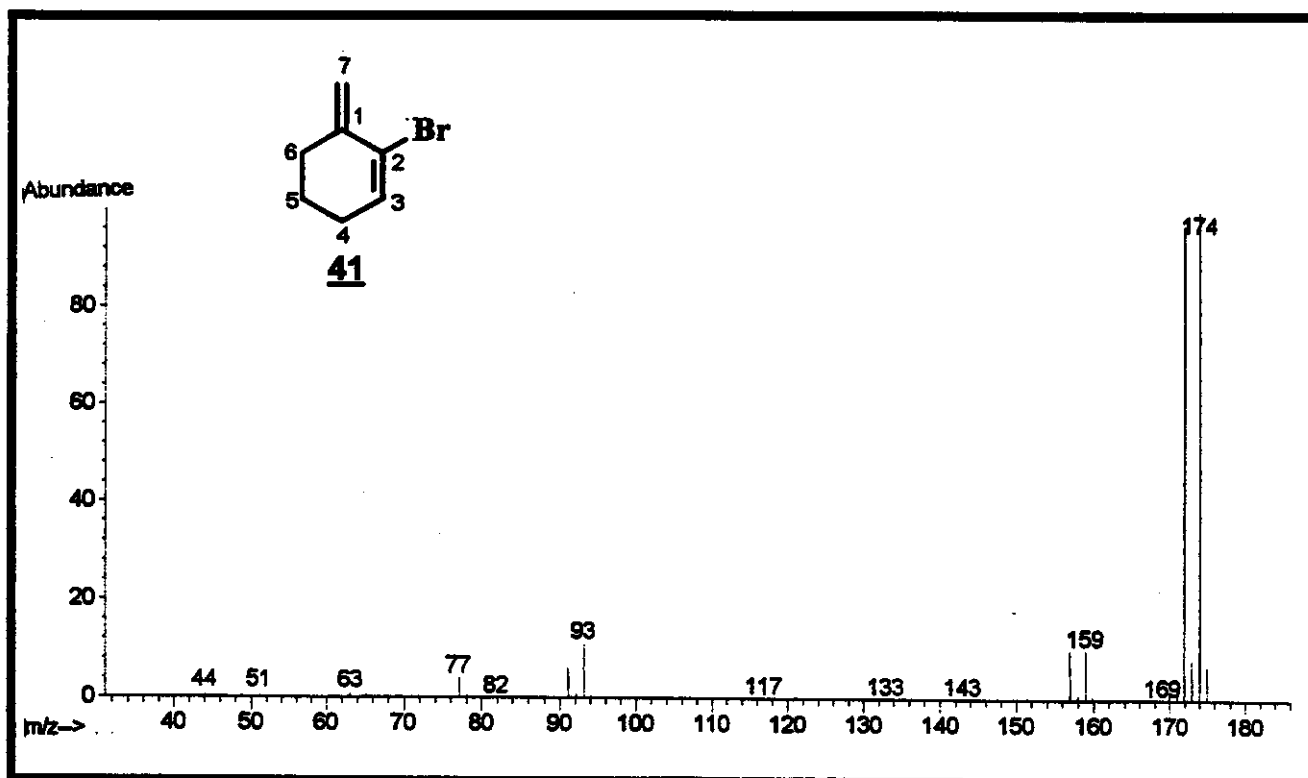
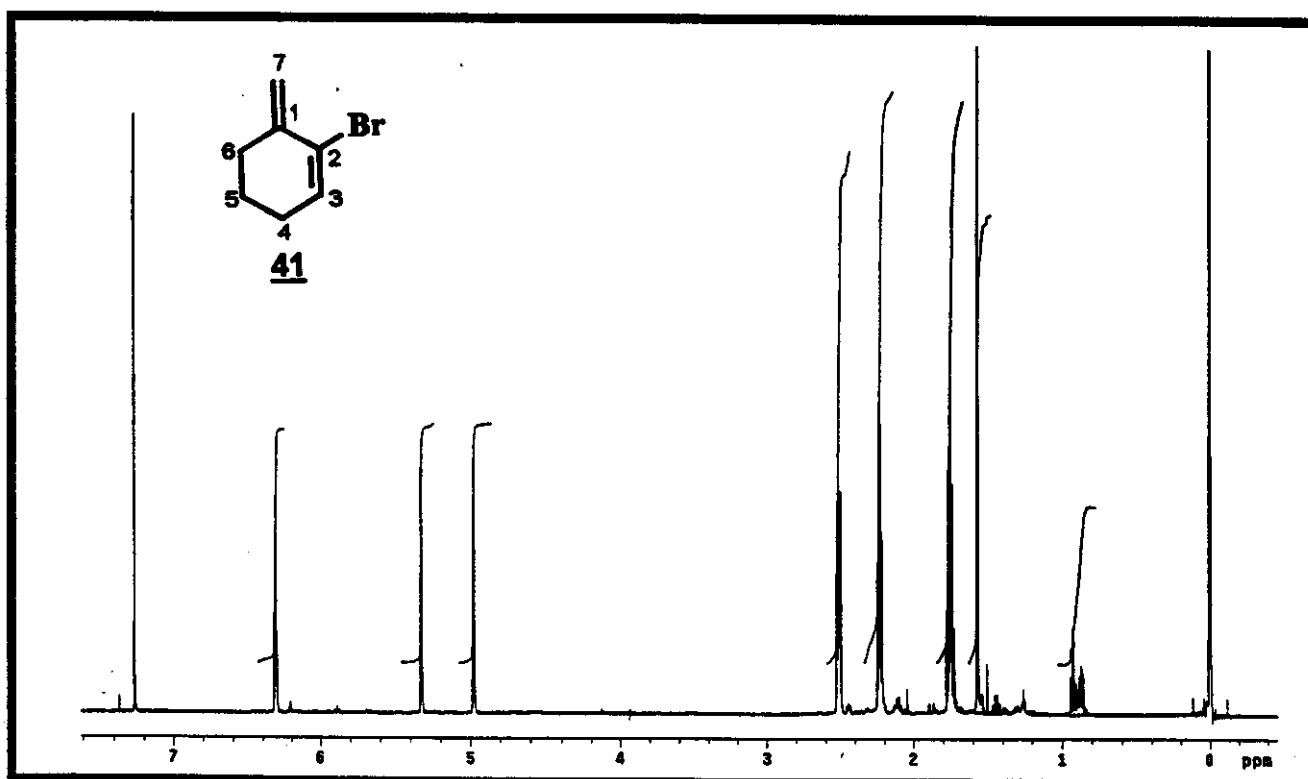
E119 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) da 2-bromo-2-cicloexenona

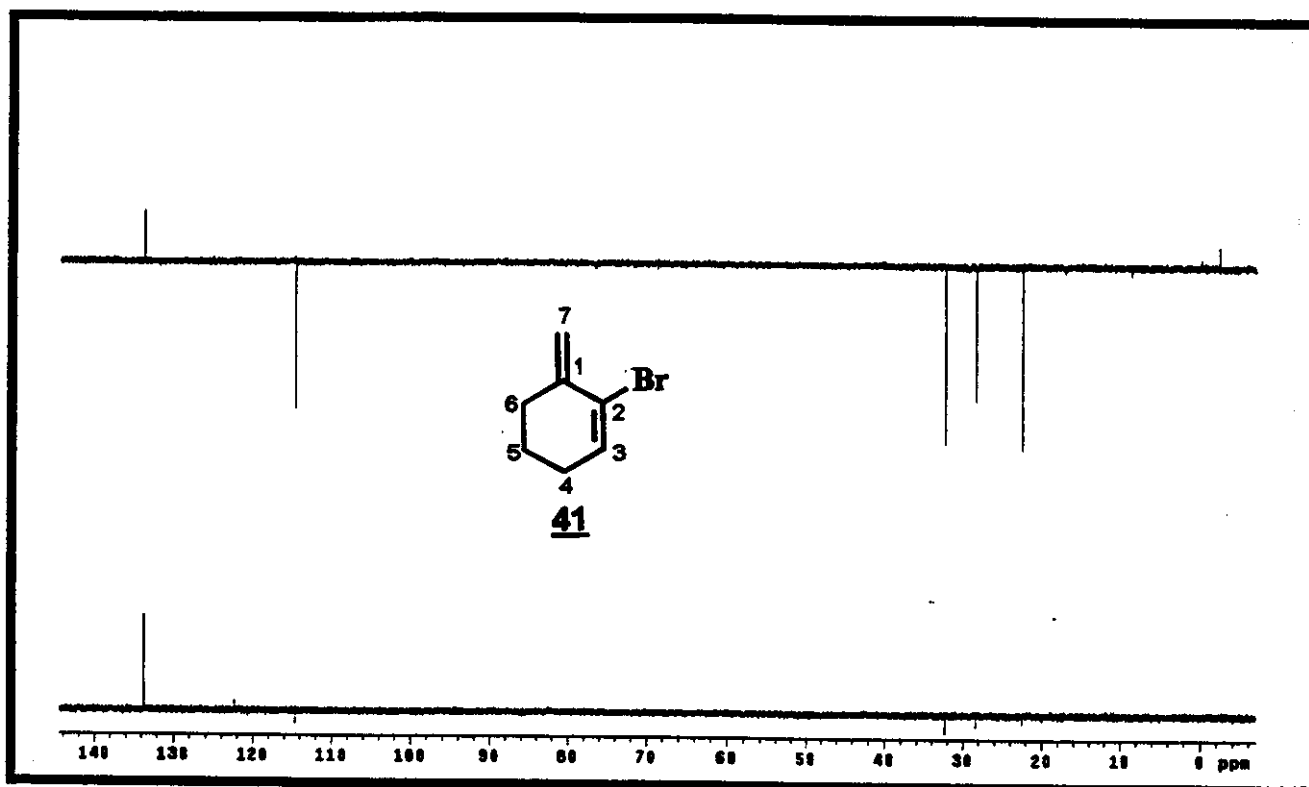


E120 - Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, CDCl₃) da 2-bromo-2-cicloexenona

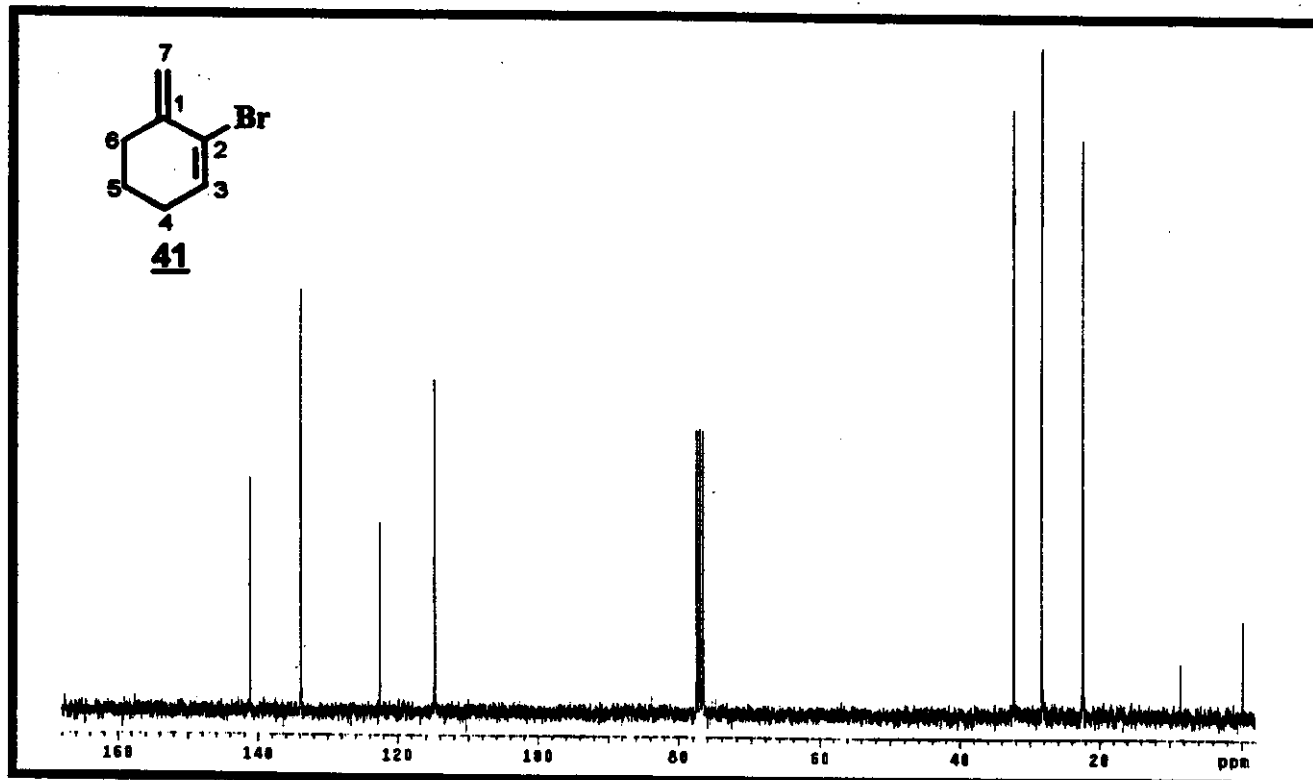


E121 - Espectro de ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) da 2-bromo-2-cicloexenona

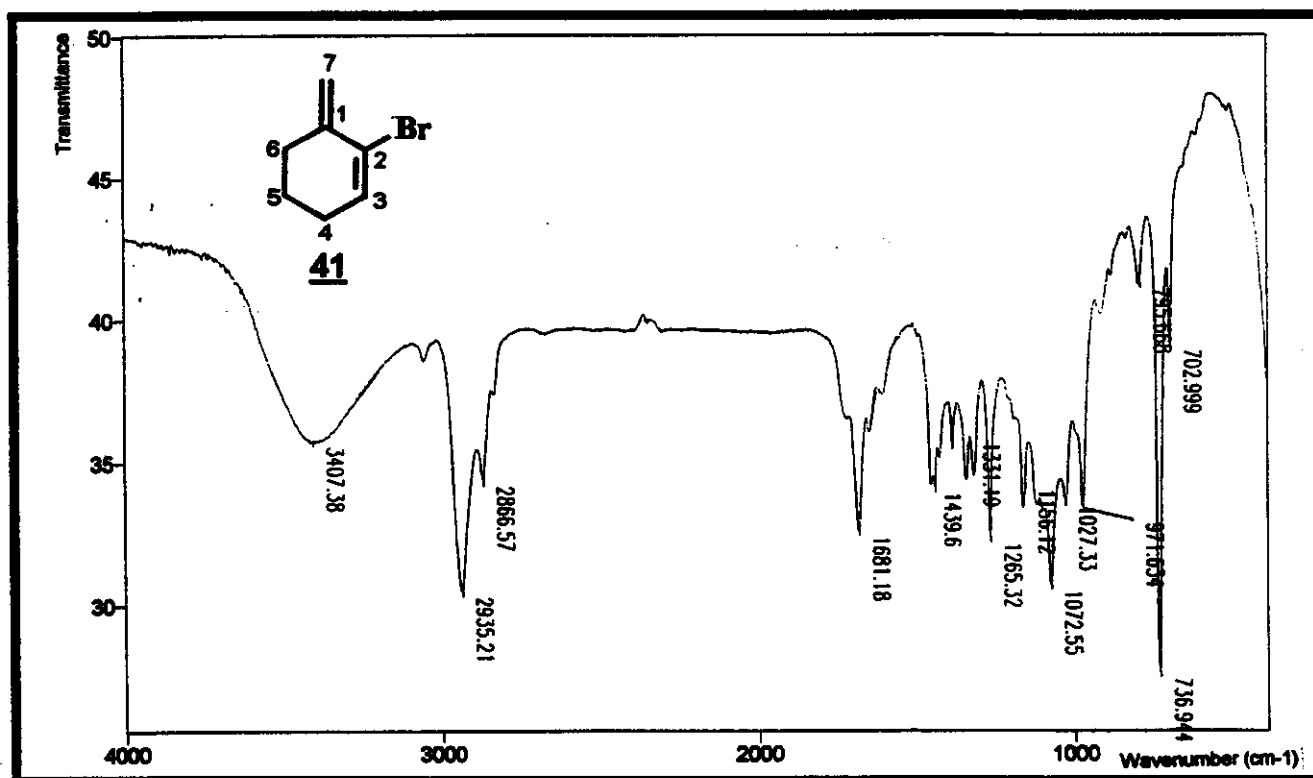
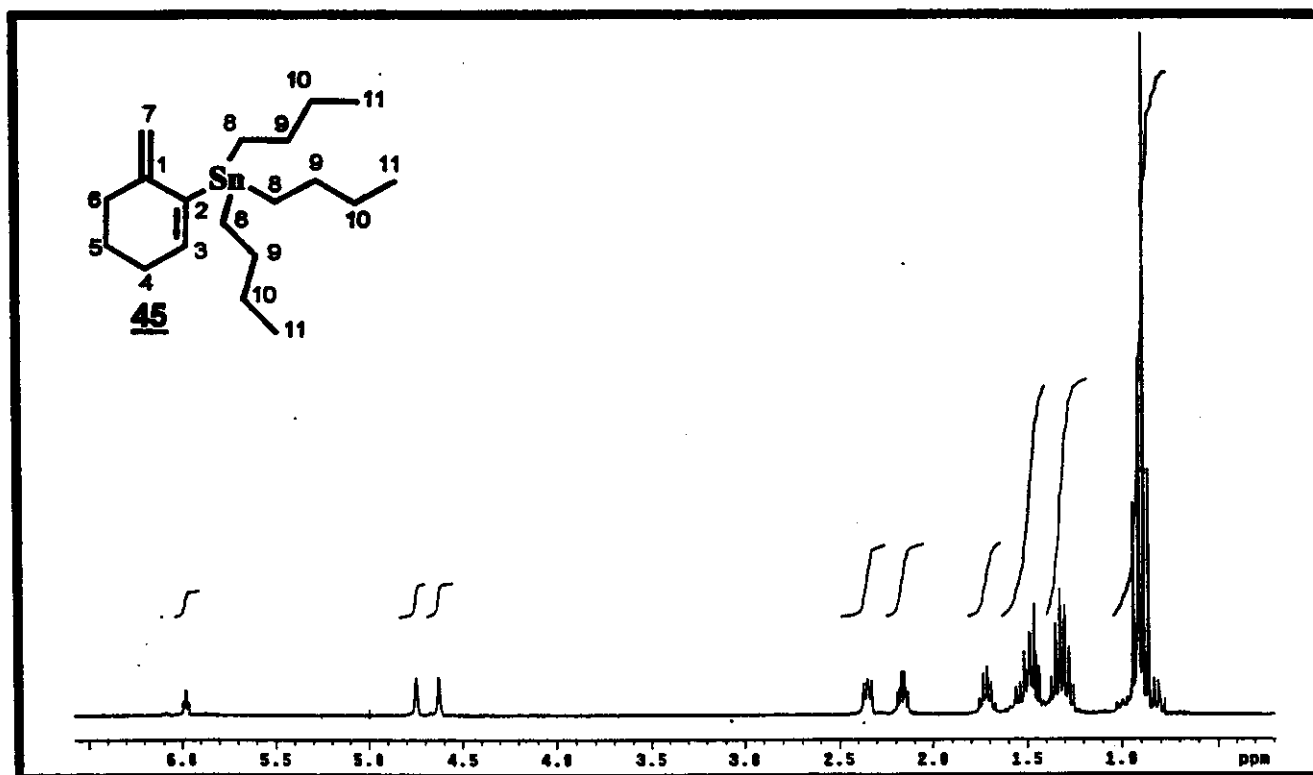
E122 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do composto **41**E123 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) do composto **41**

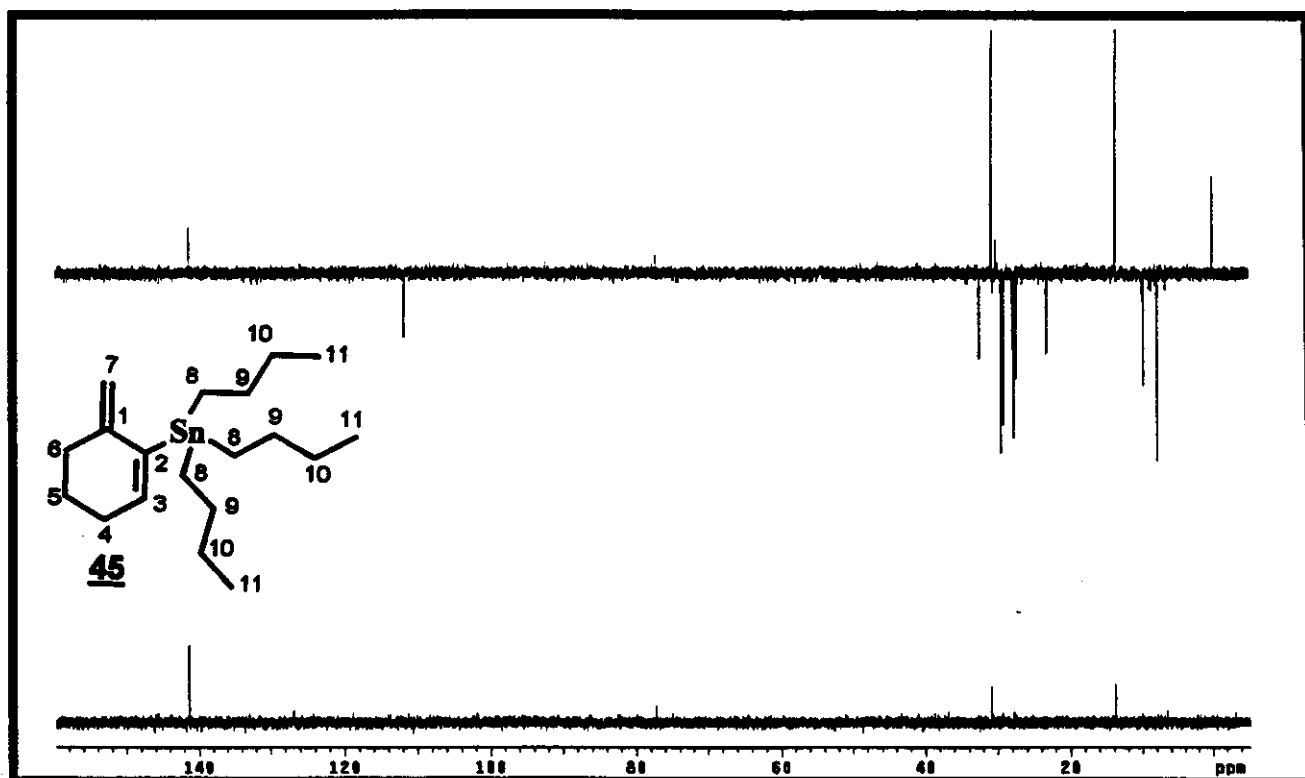


E124 - Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, CDCl₃) do composto **41**

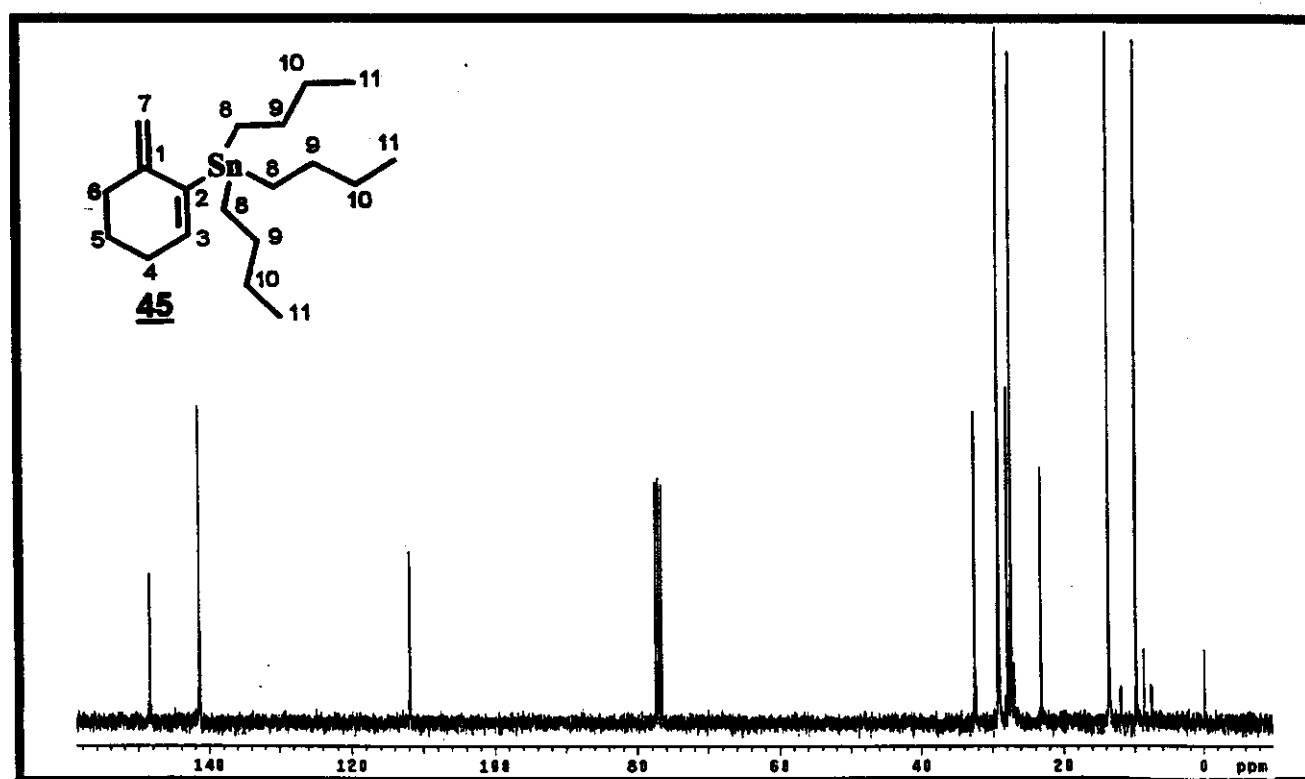


E125 - Espectro de ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) do composto **41**

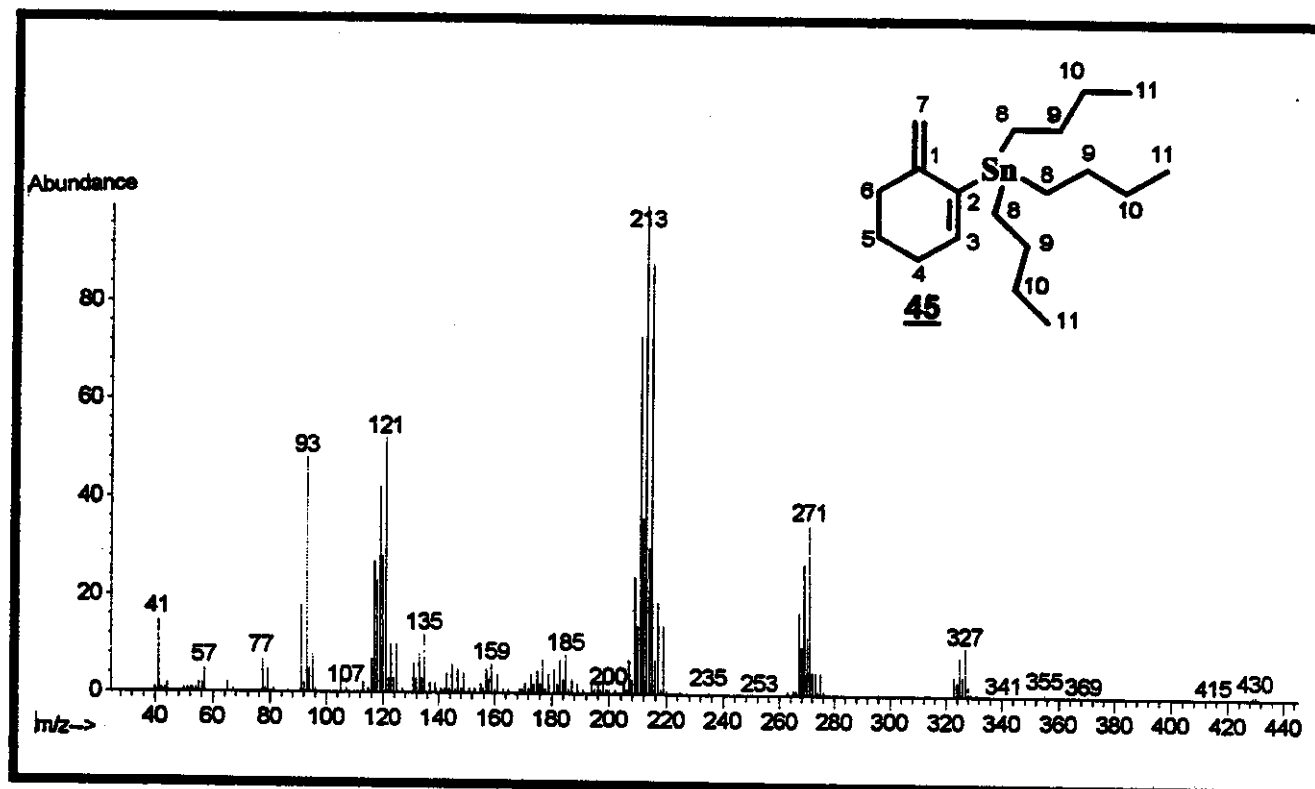
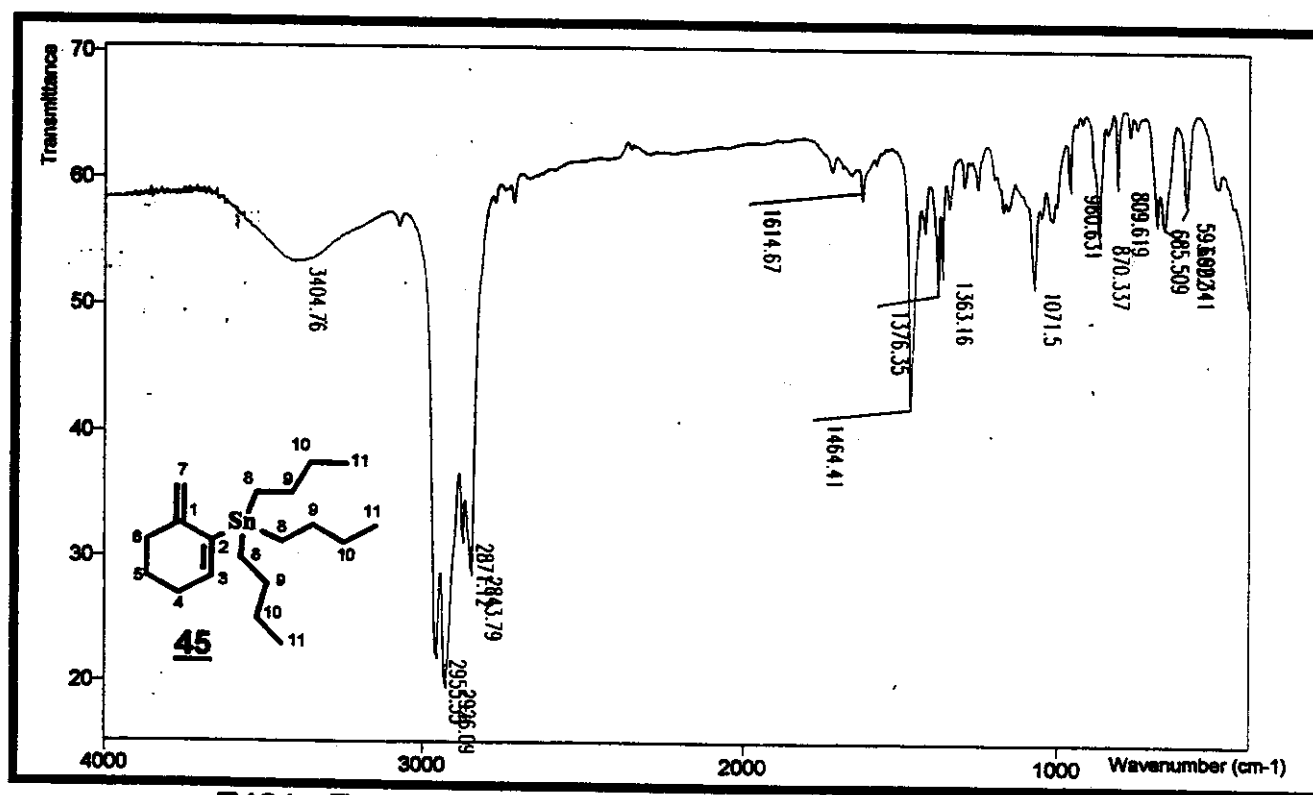
E126 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do composto **41**E127 - Espectro de ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) do composto **45**

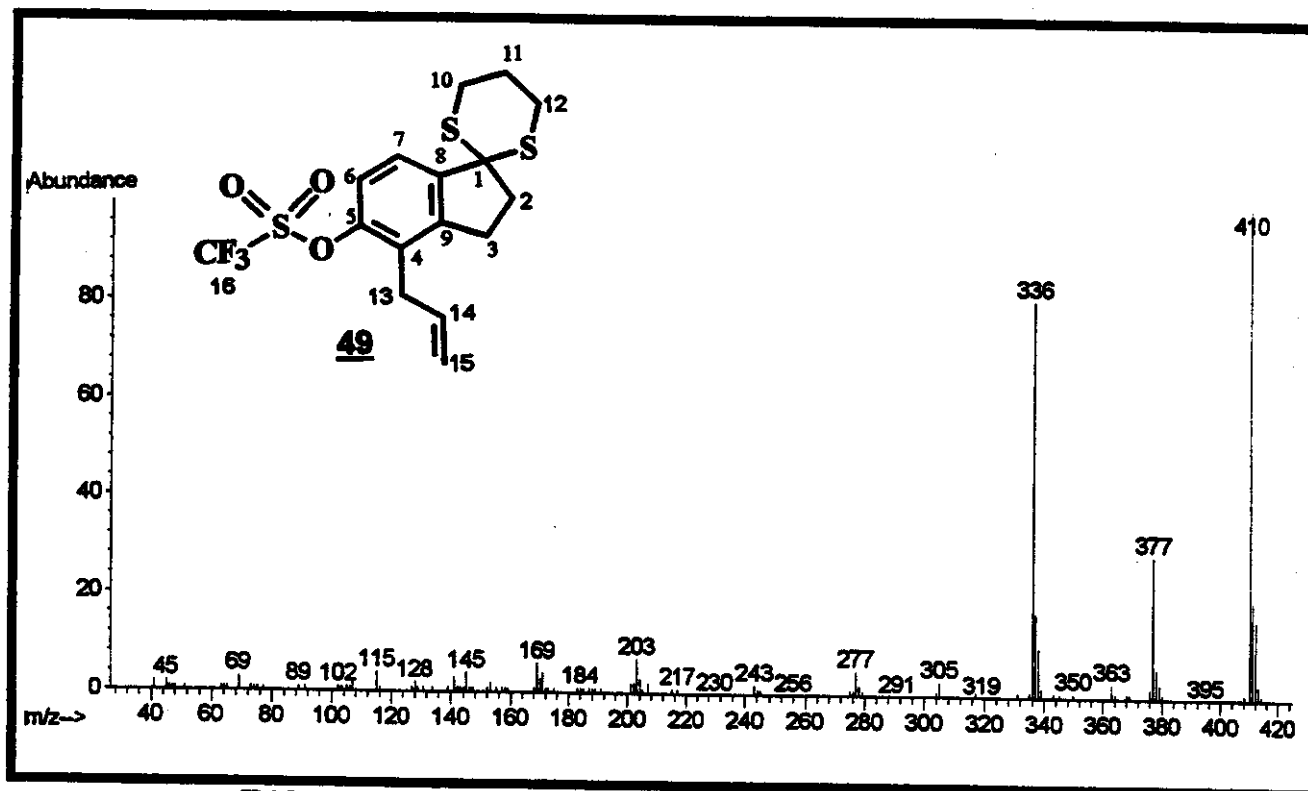


E128 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) do composto **45**

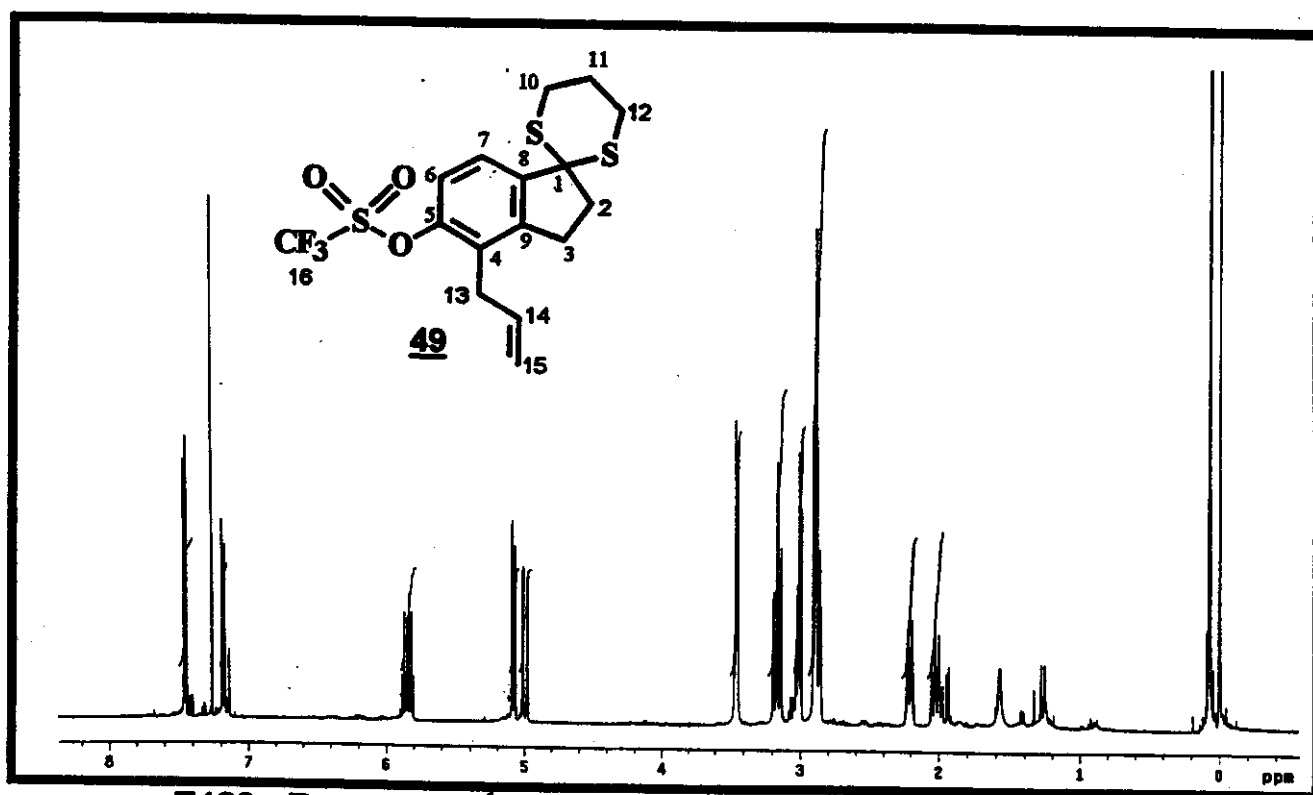


E129 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) do composto **45**

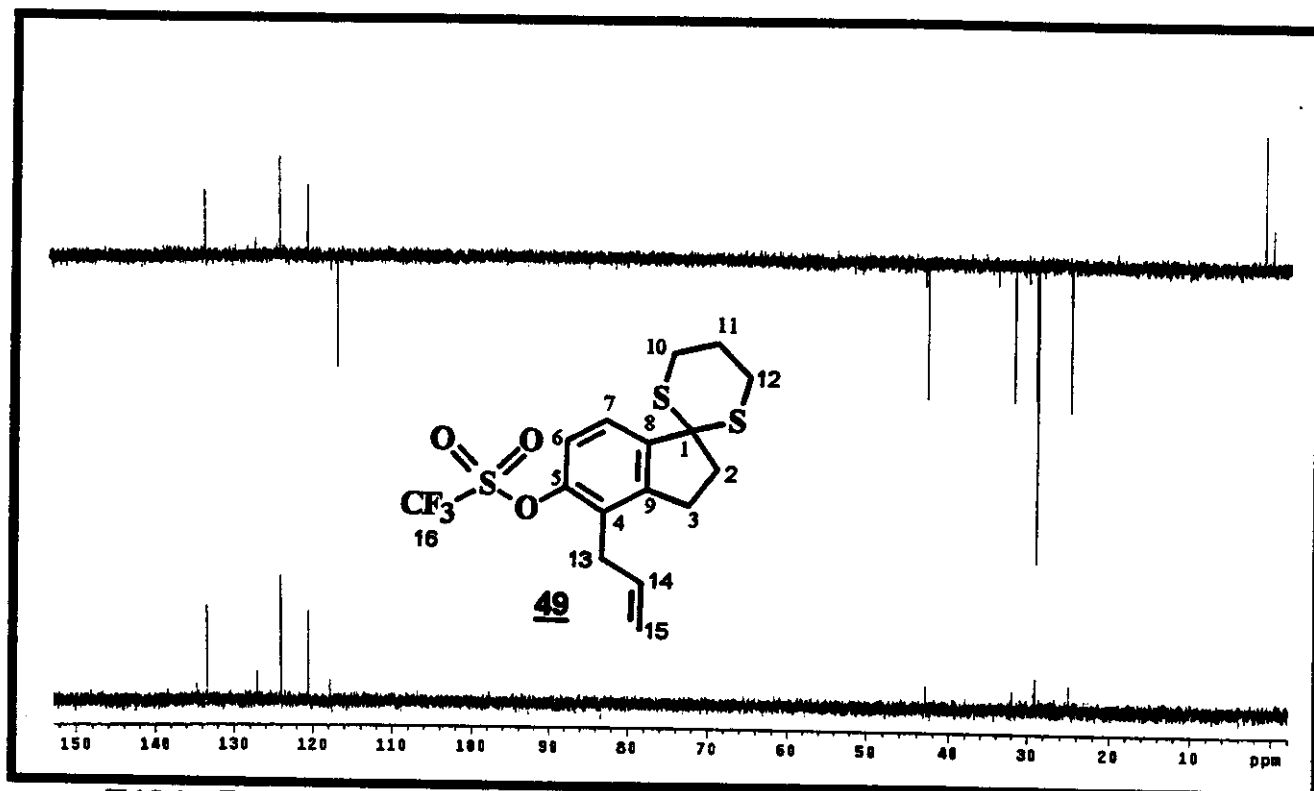
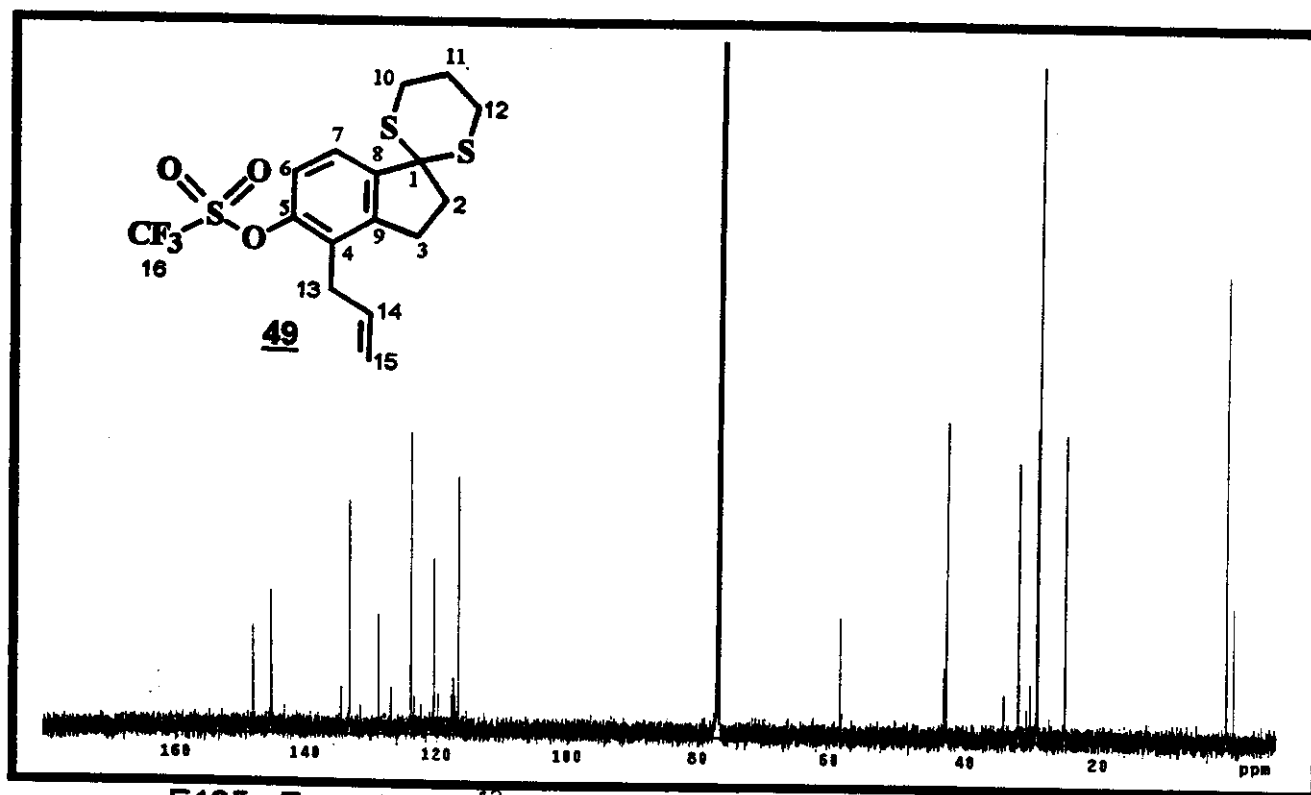
E130 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do composto **45**E131 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do composto **45**

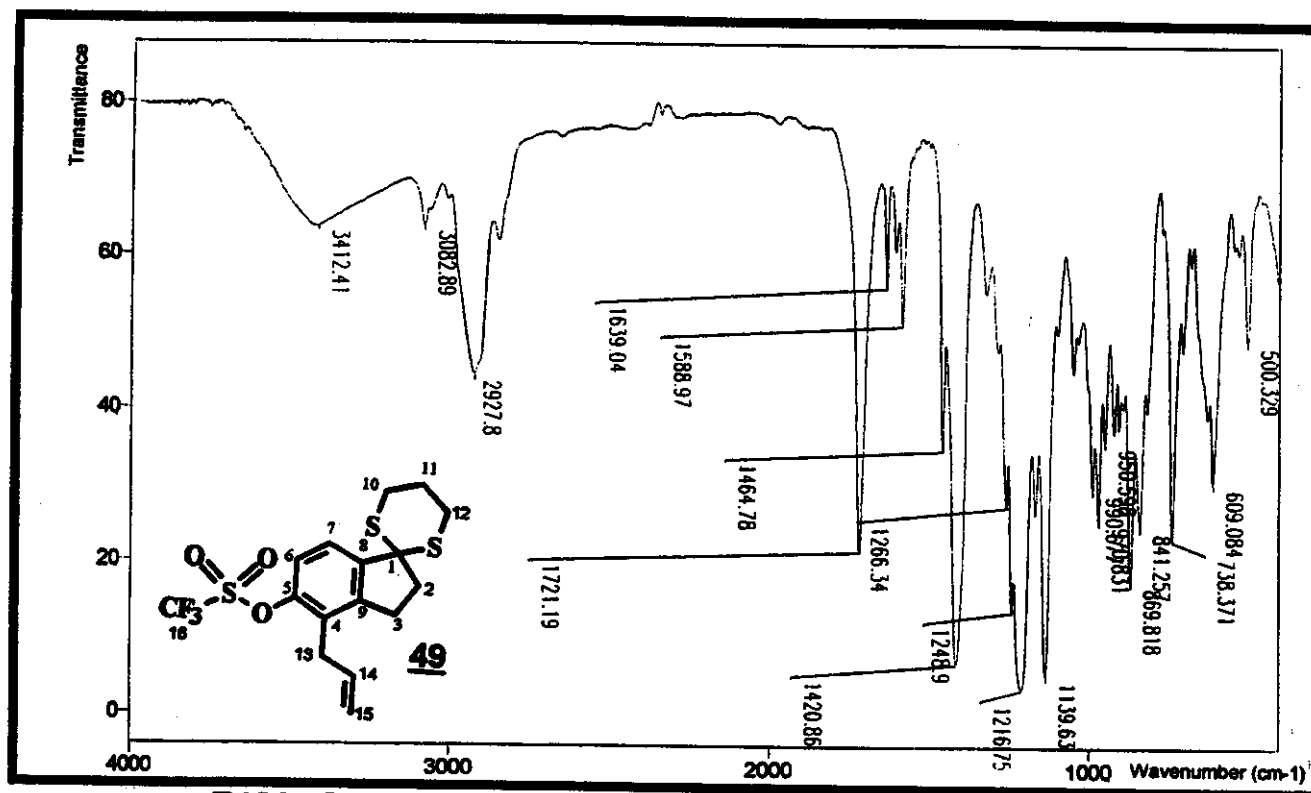


E132 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do composto **49**

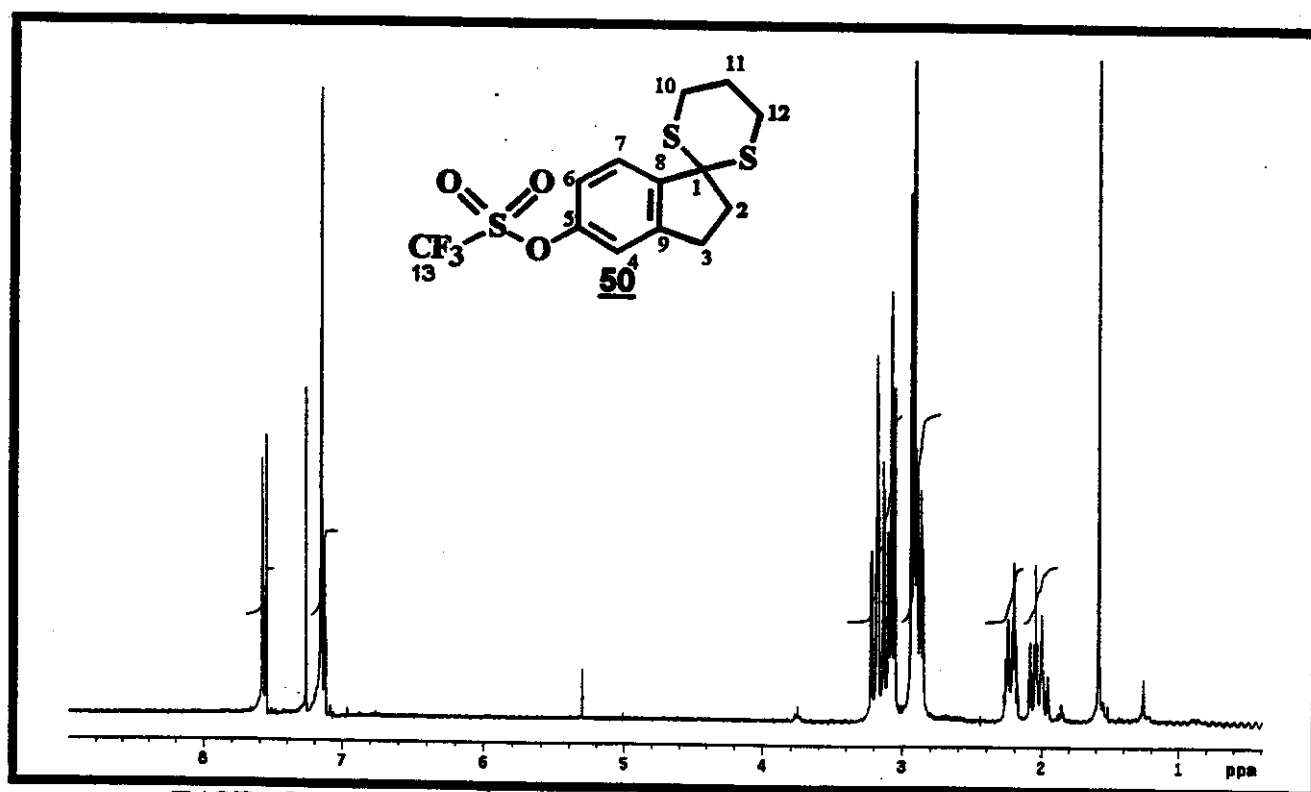


E133 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) do composto **49**

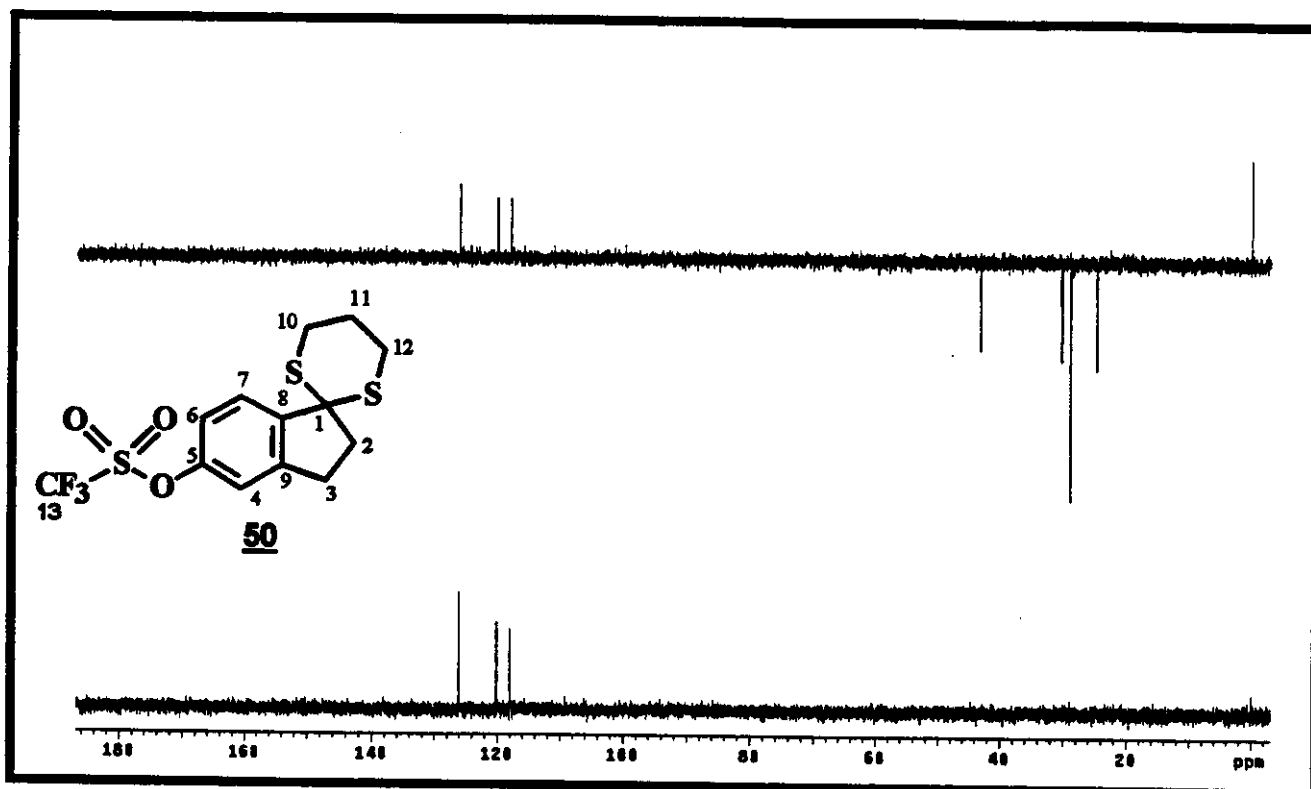
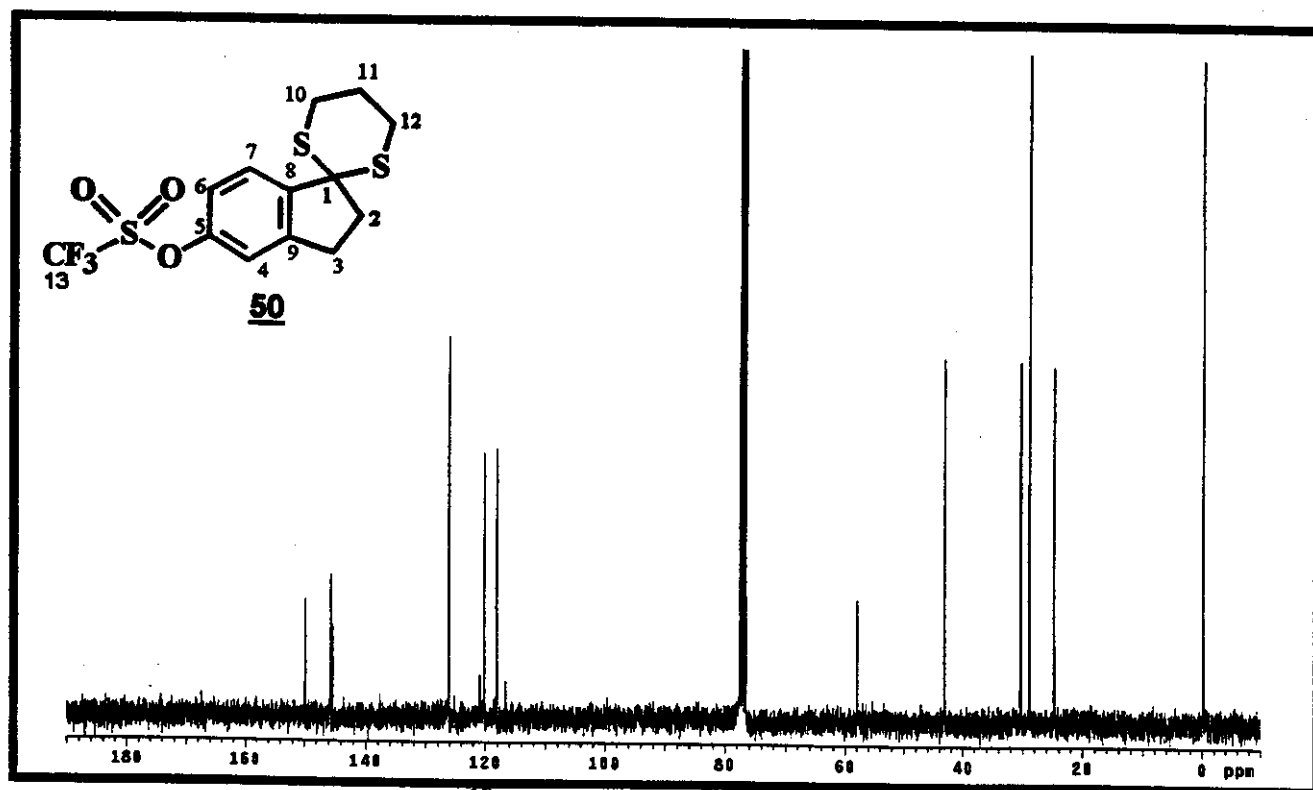
E134 - Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, CDCl₃) do composto **49**E135 - Espectro de ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) do composto **49**

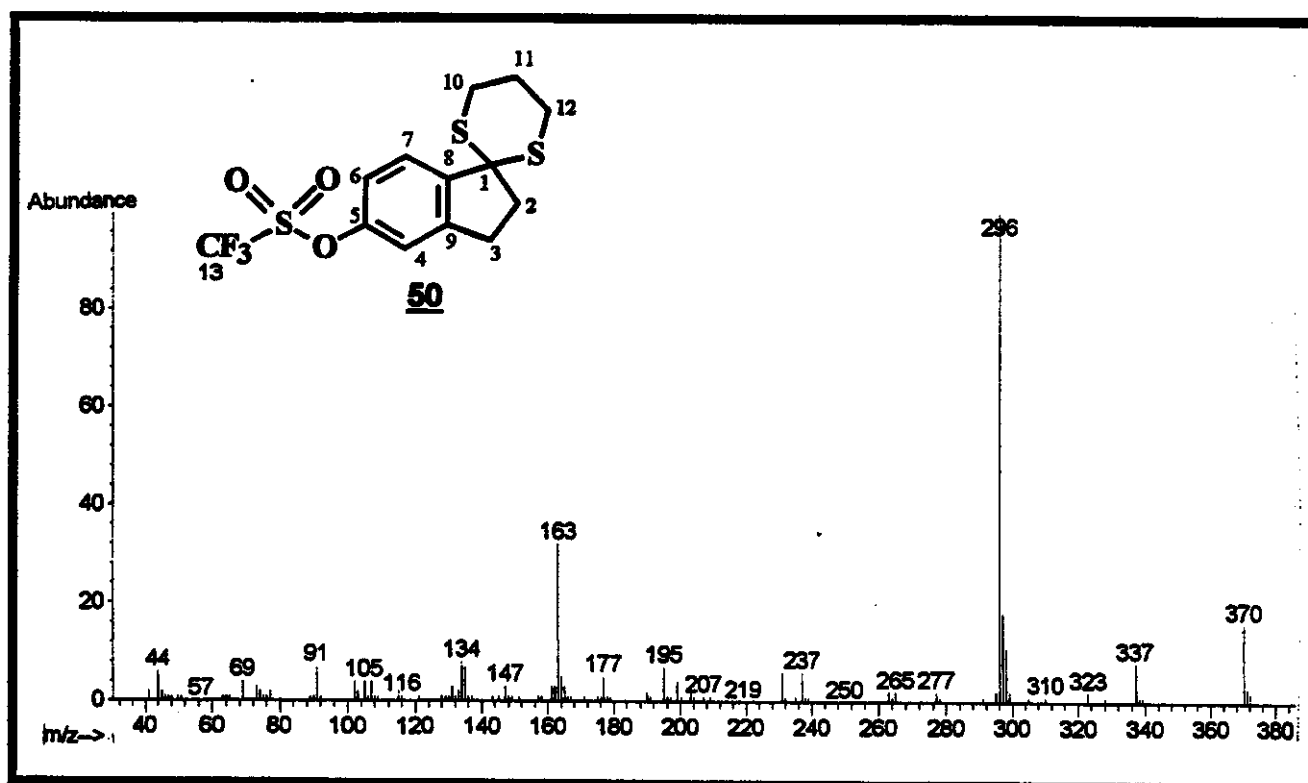


E136 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do composto **49**

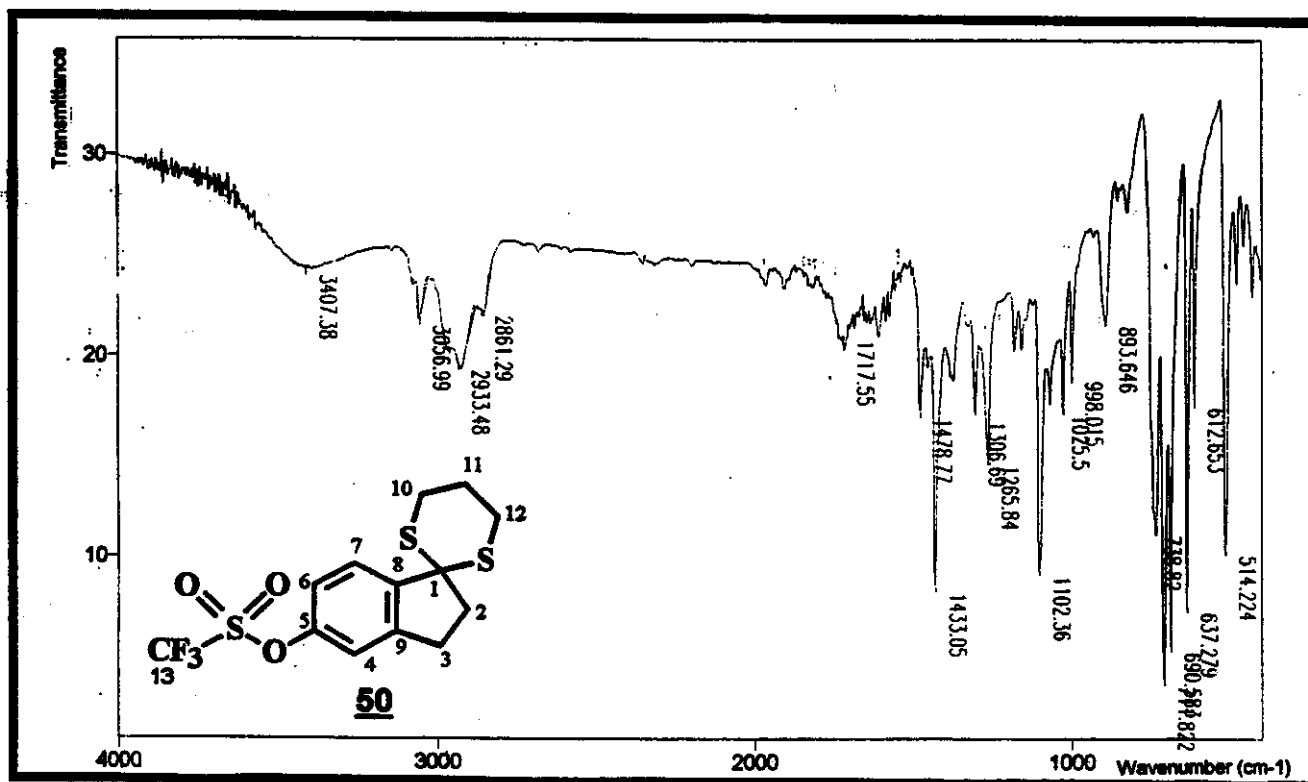


E137 - Espectro de ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) do composto **50**

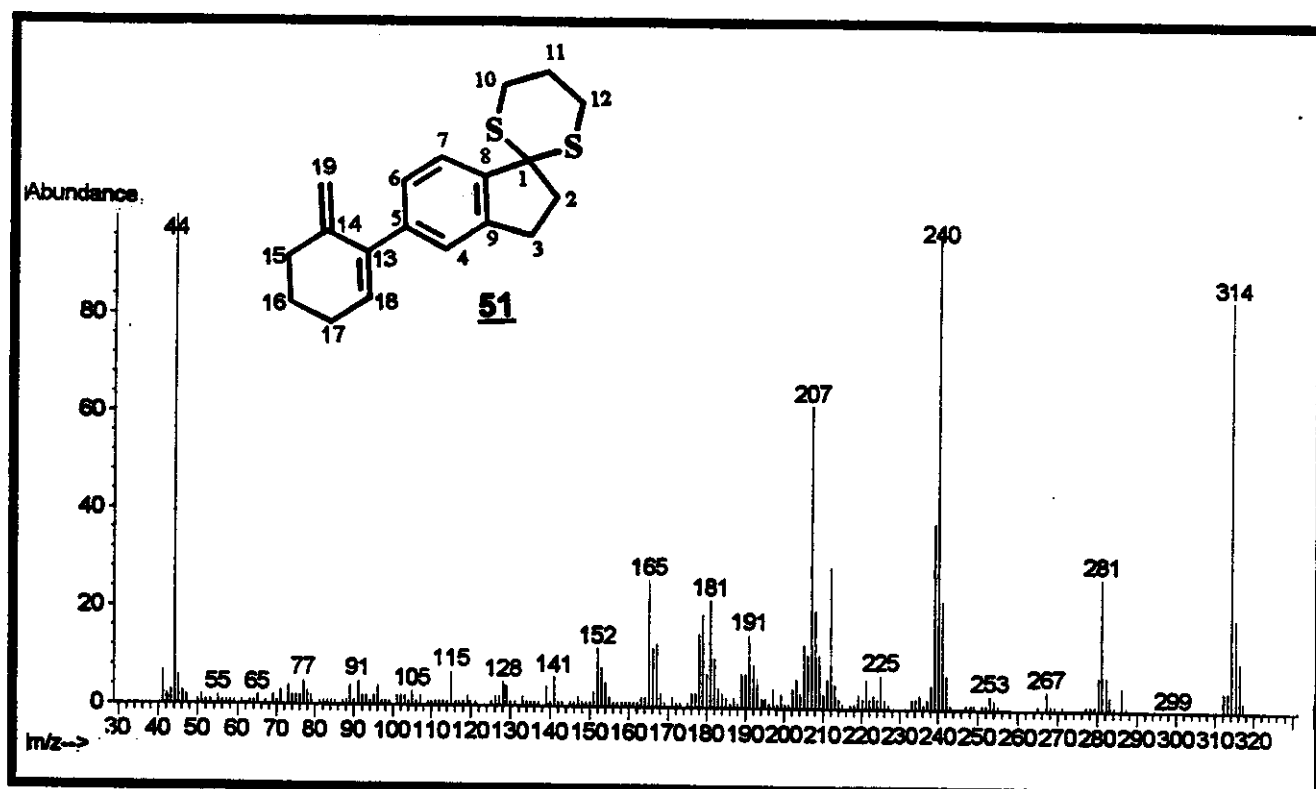
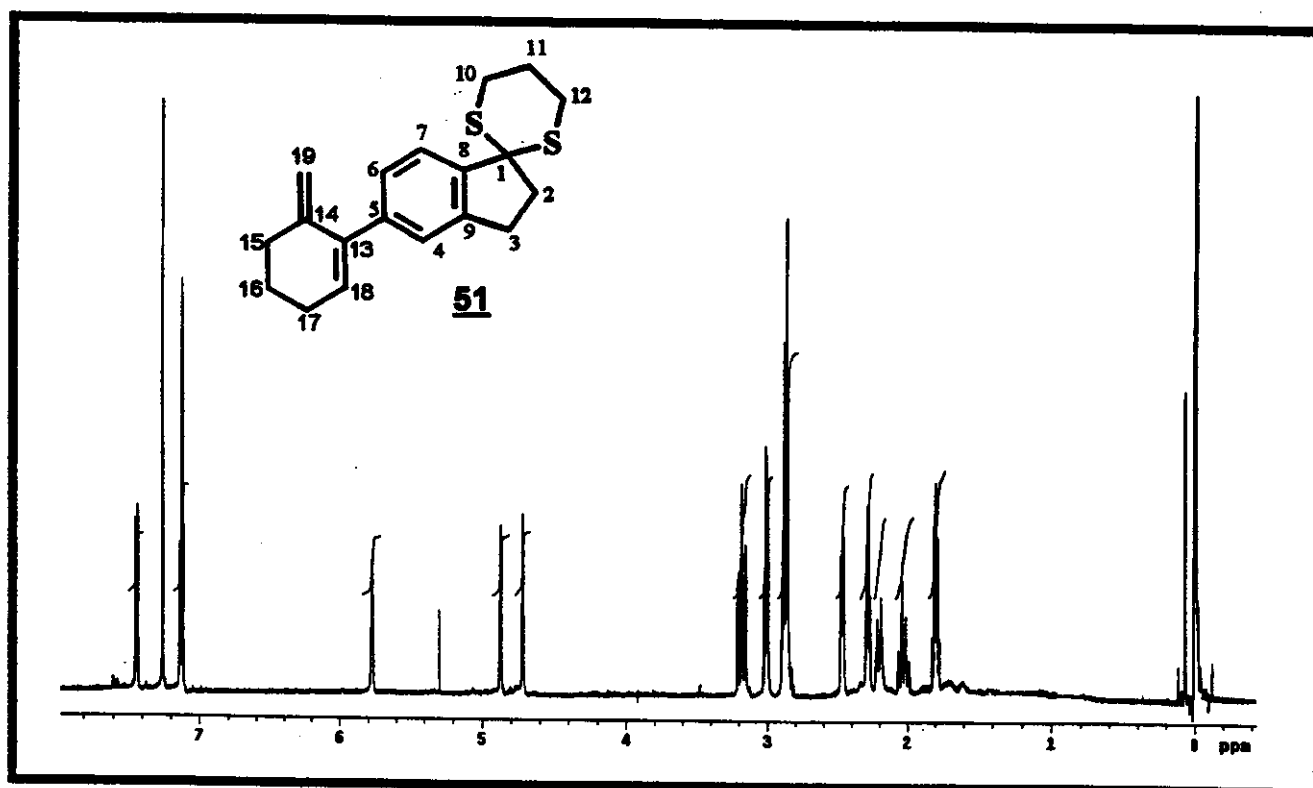
E138 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) do composto **50**E139 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) do composto **50**

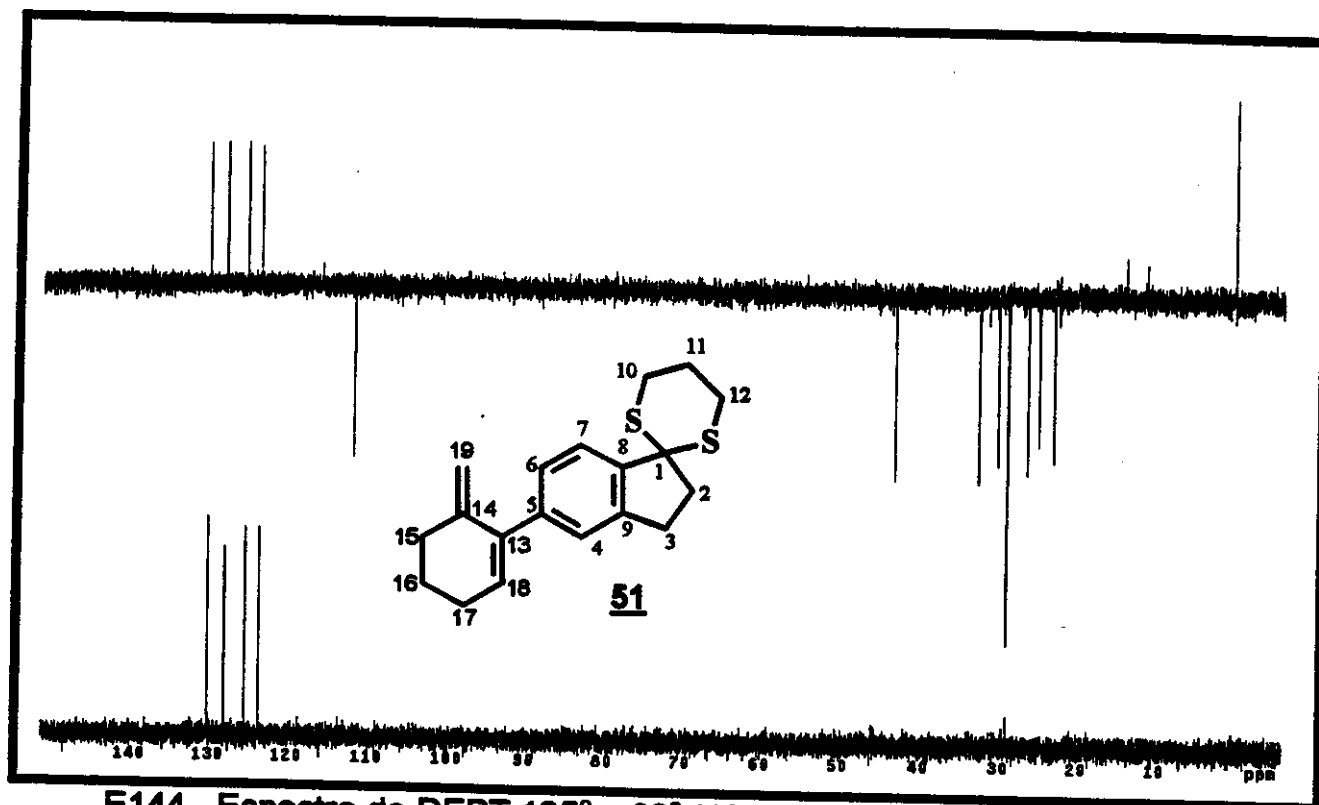


E140 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do composto **50**

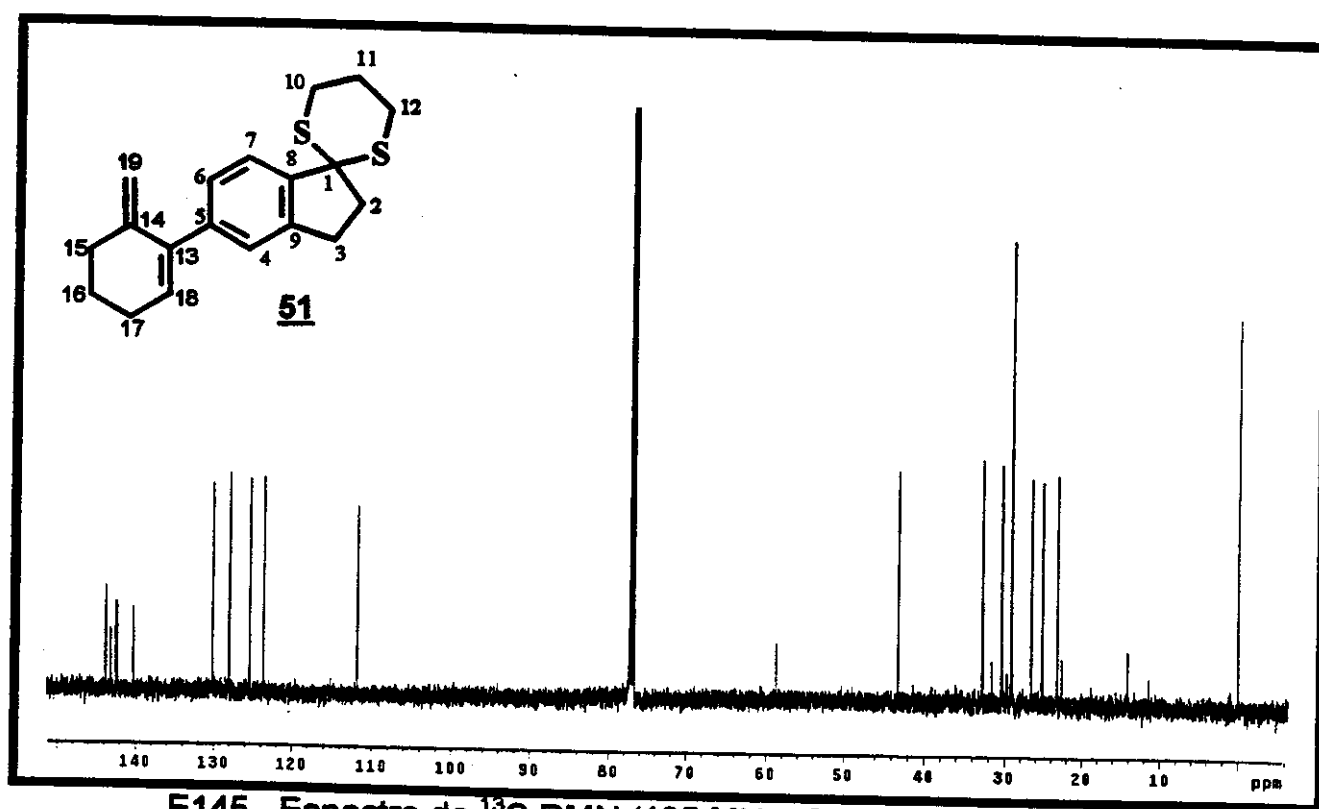


E141 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do composto **50**

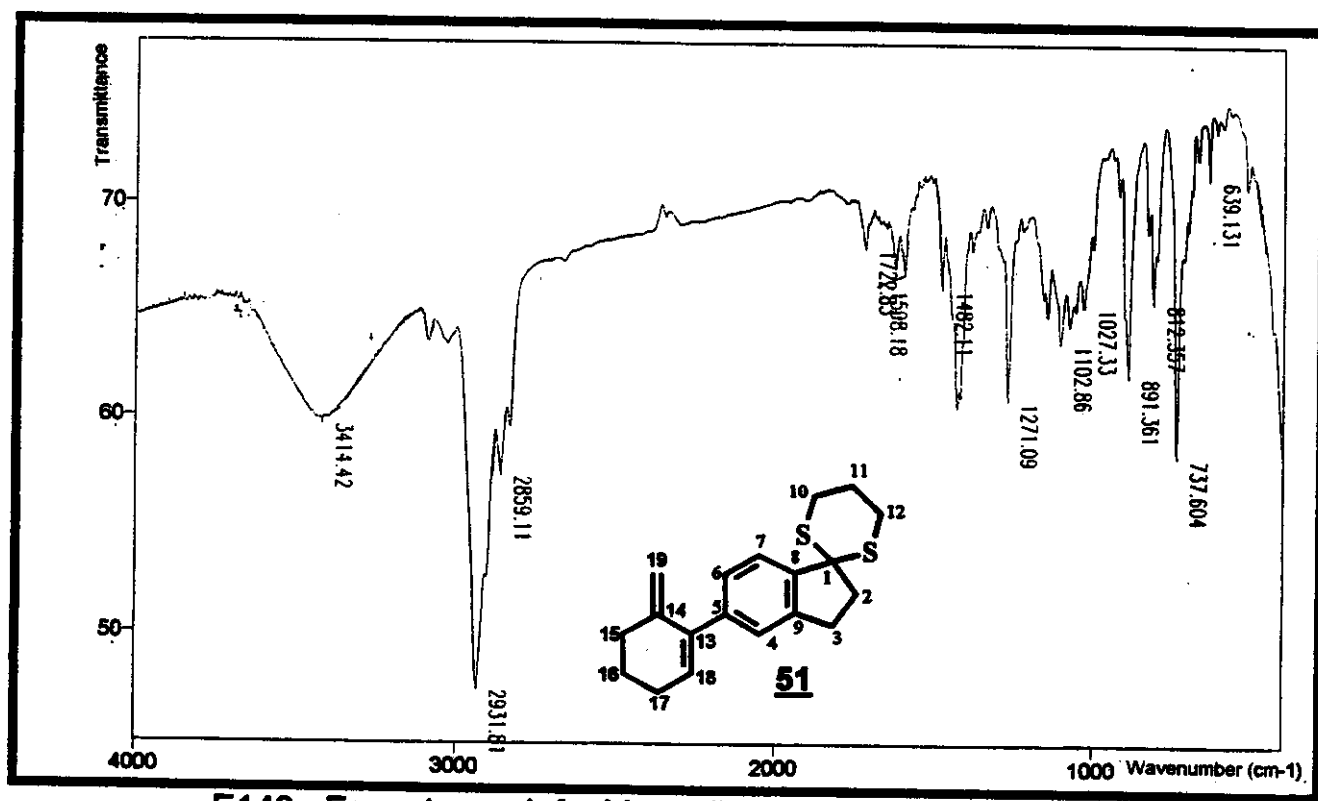
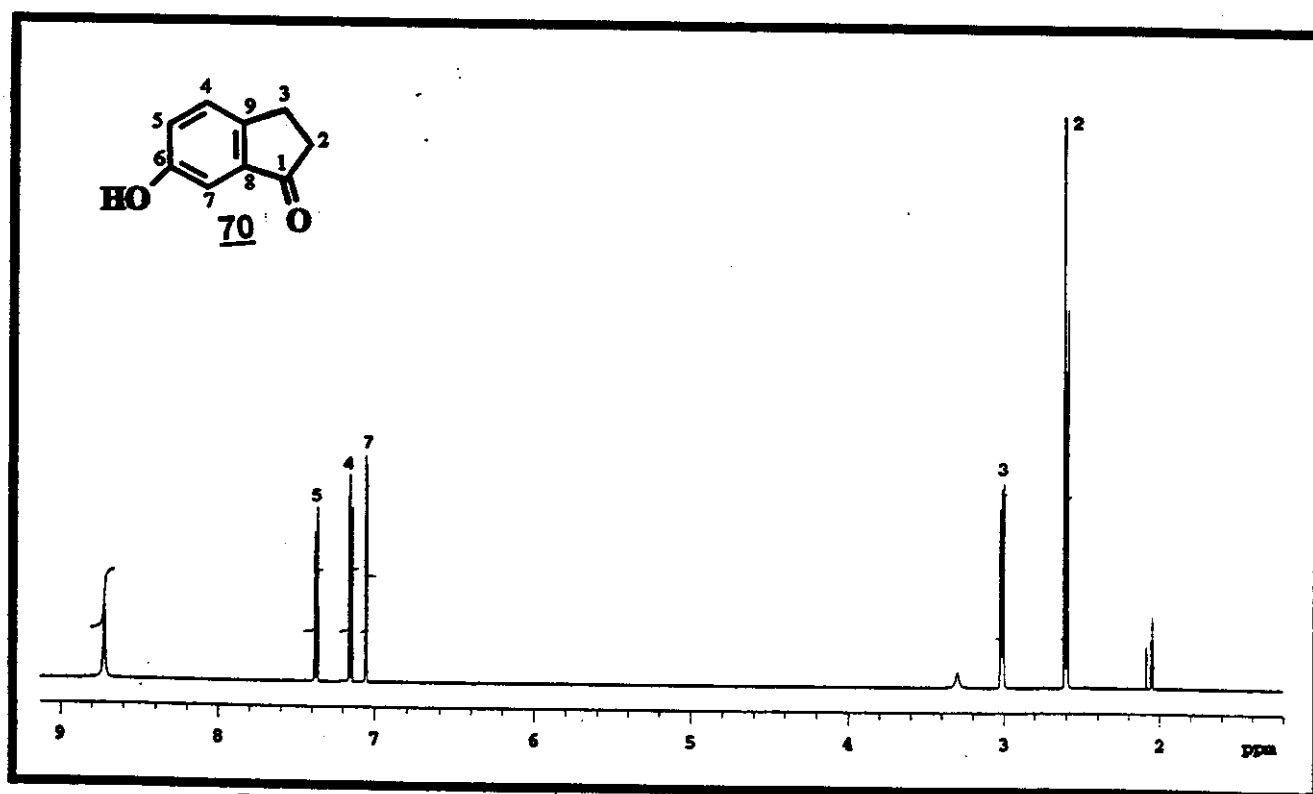
E142 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do composto **51**E143 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) do composto **51**

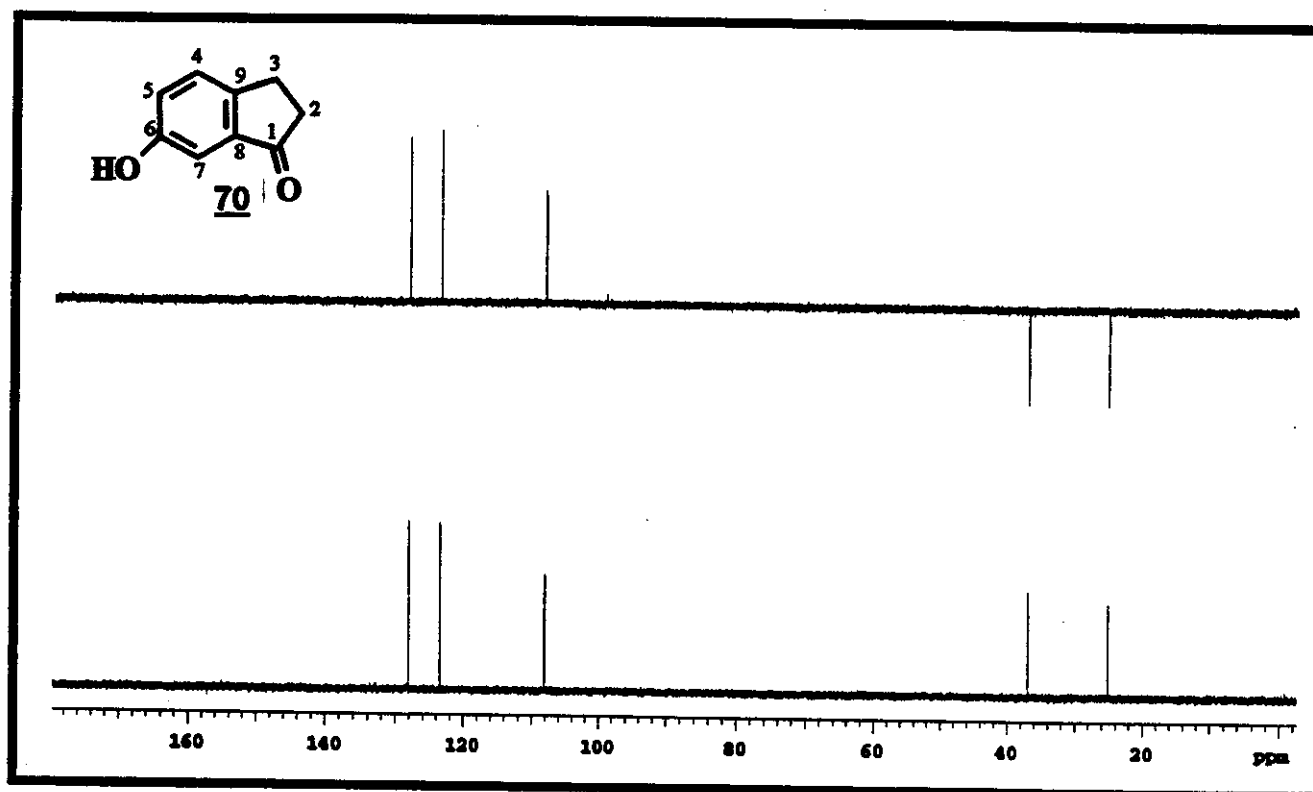


E144 - Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, CDCl₃) do composto **51**

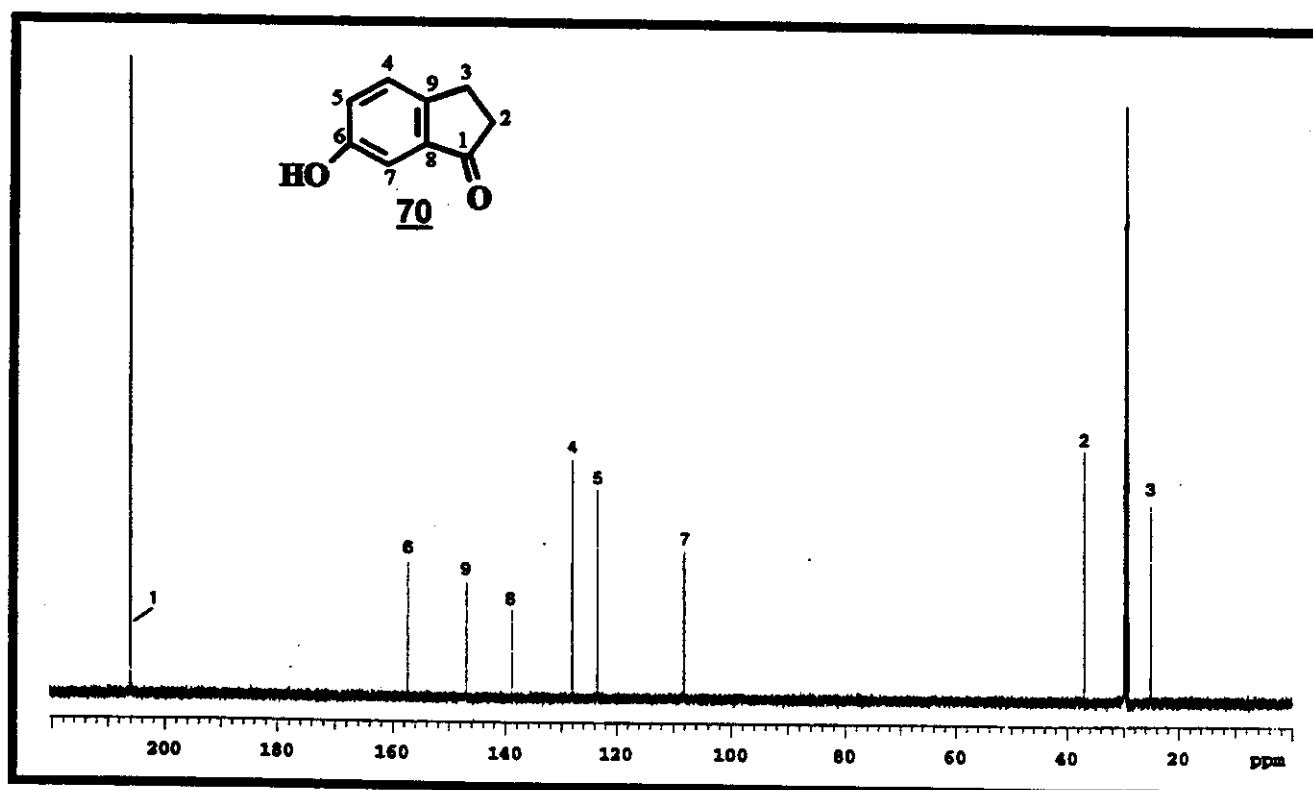


E145 - Espectro de ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) do composto **51**

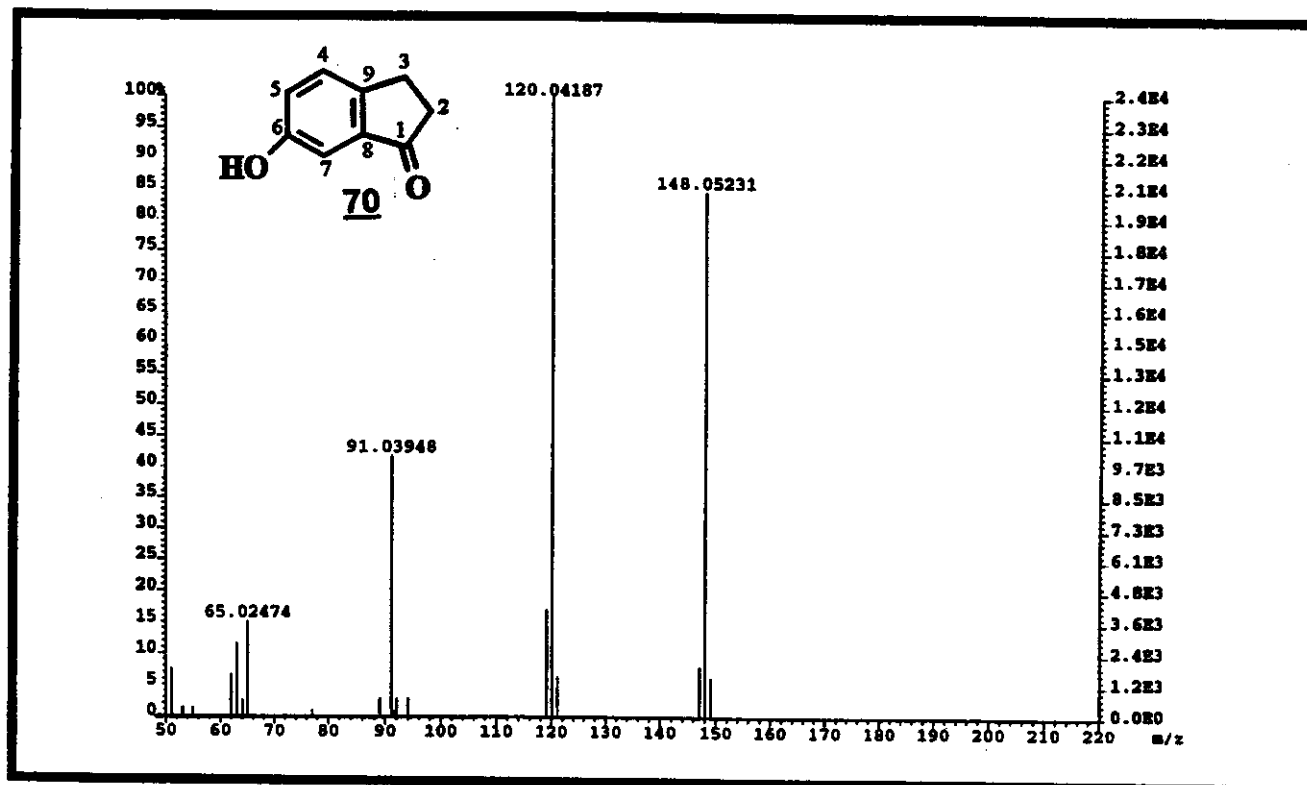
E146 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do composto **51**E147 - Espectro de ¹H RMN (500 MHz, CD₃COCD₃) da 6-hidroxi-indan-1-ona



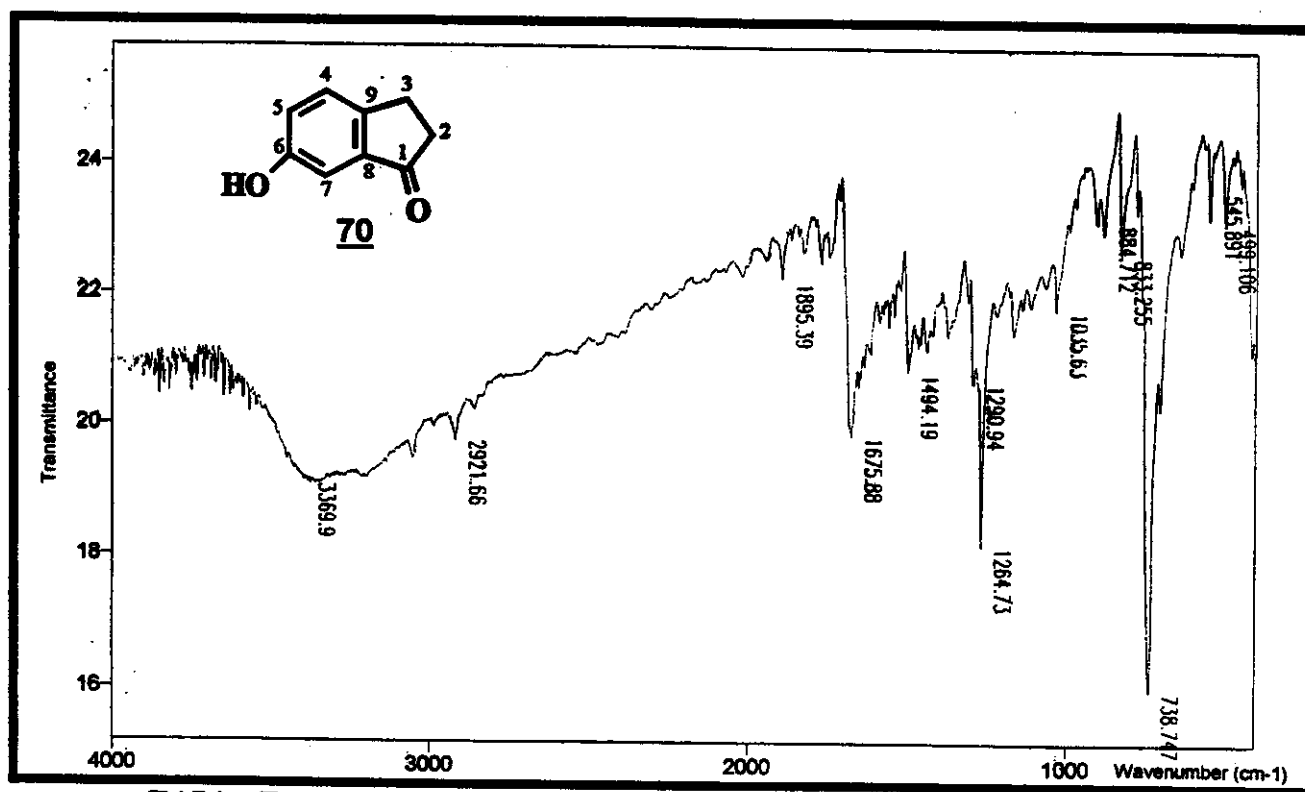
E148 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CD_3COCD_3) da 6-hidroxi-indan-1-ona



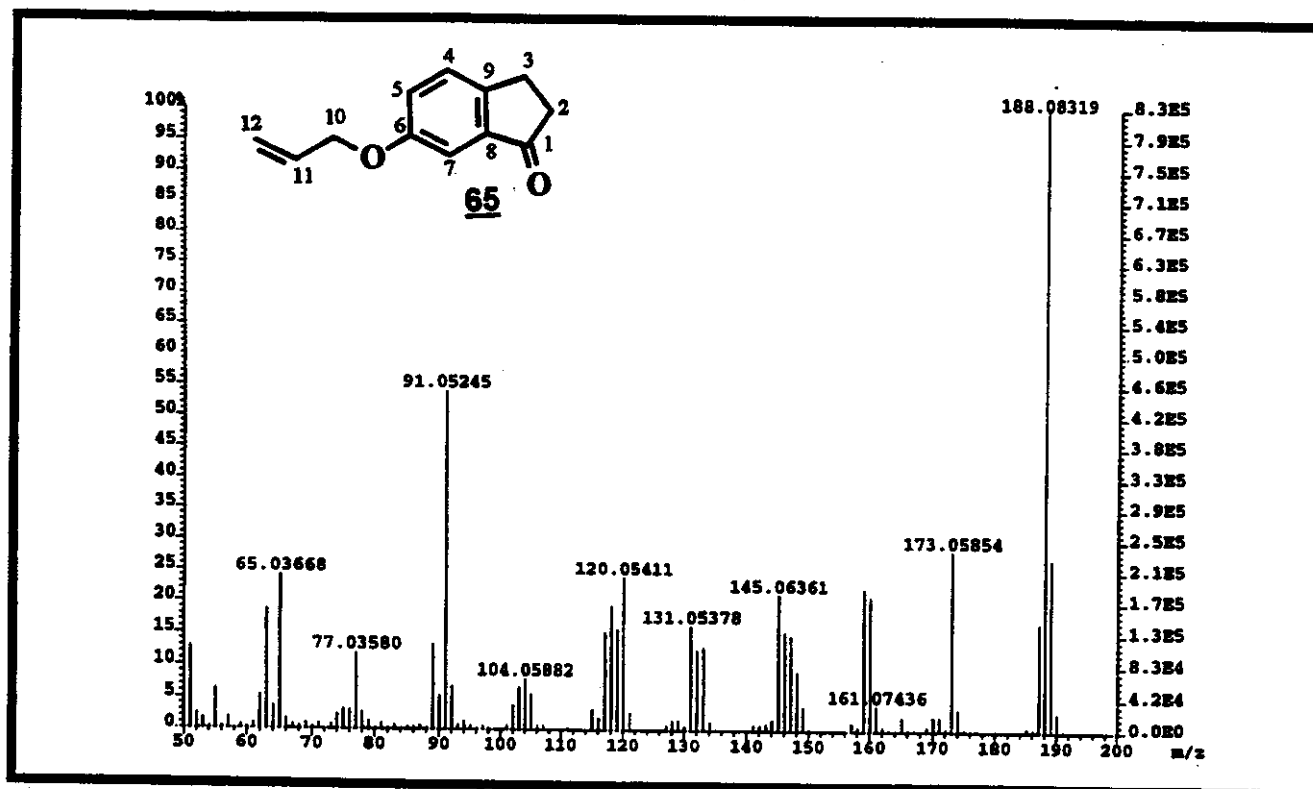
E149 - Espectro de ^{13}C RMN (75 MHz, CD_3COCD_3) da 6-hidroxi-indan-1-ona



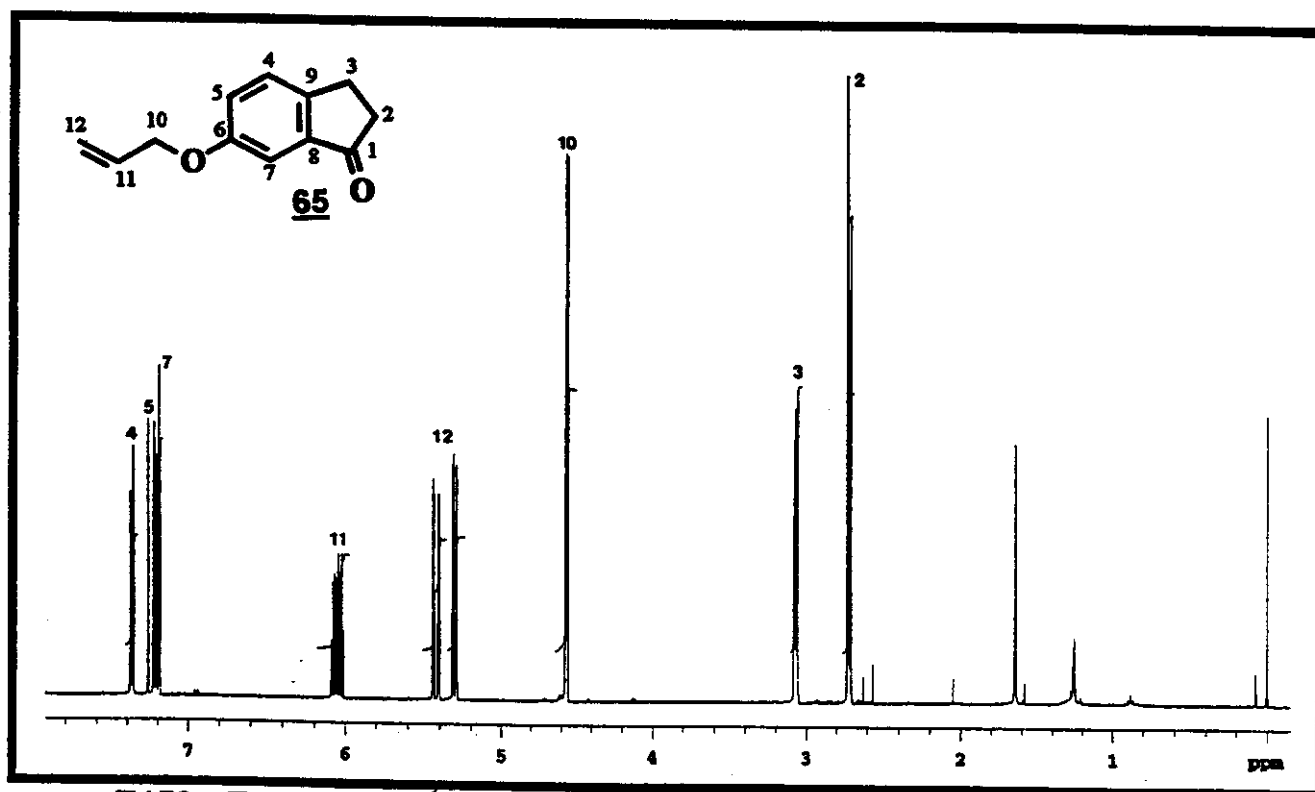
E150 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 6-hidroxi-indan-1-ona



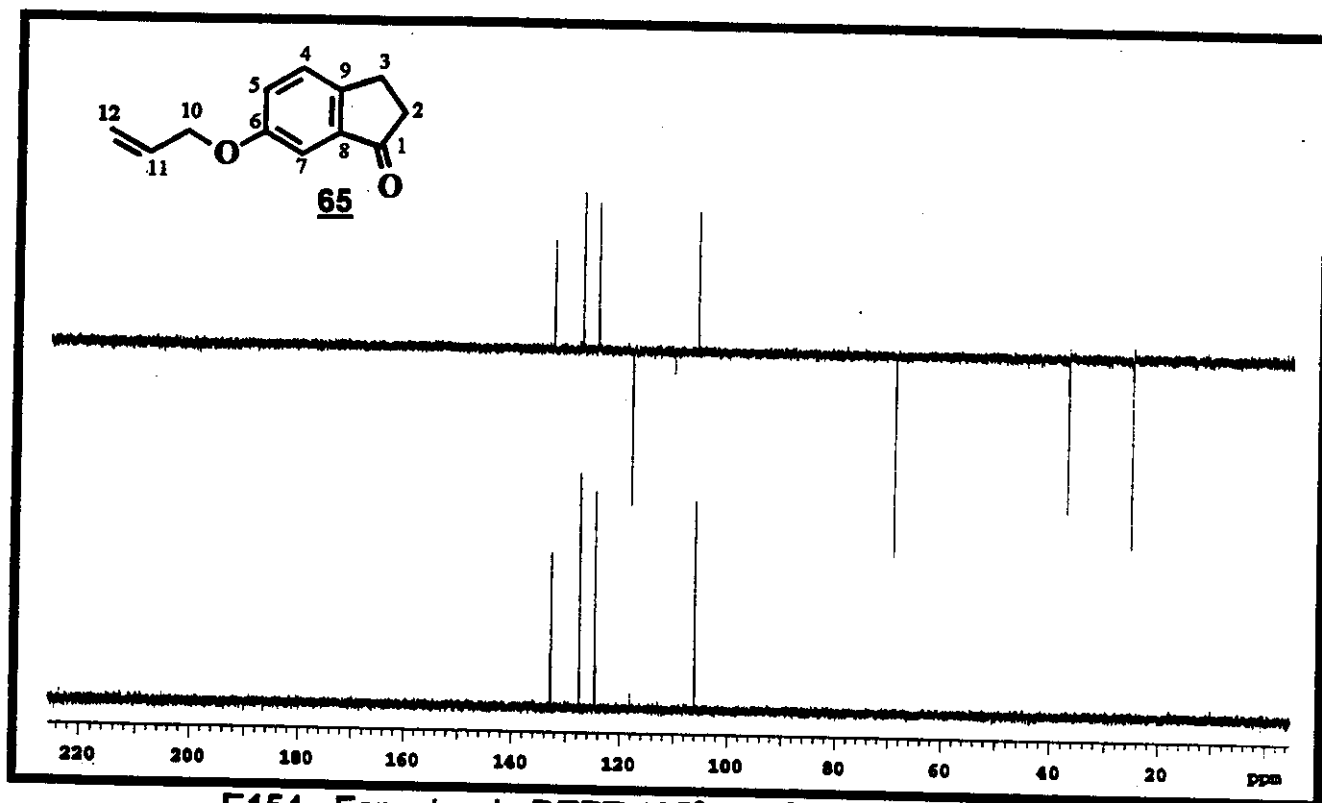
E151 - Espectro no Infra Vermelho (filme) da 6-hidroxi-indan-1-ona



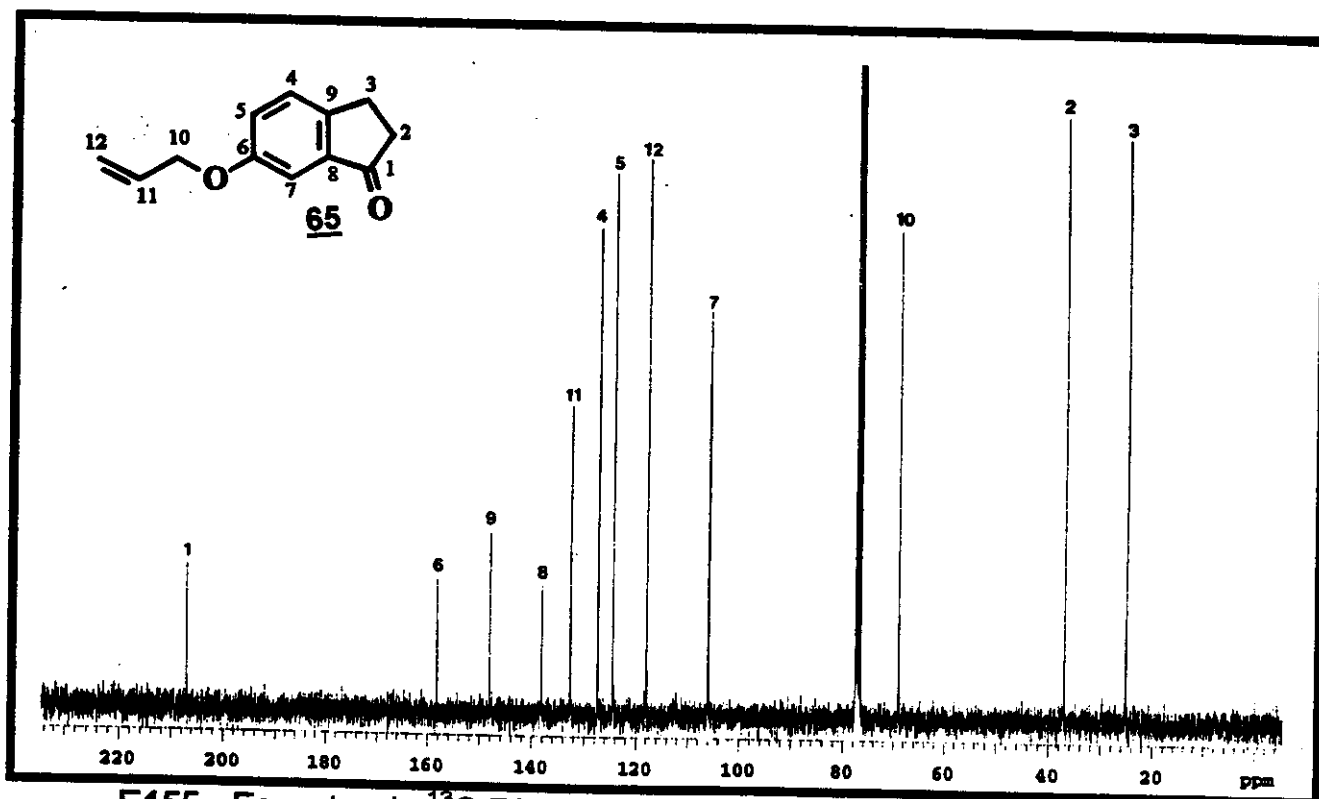
E152 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 6-aliíoxi-indan-1-ona



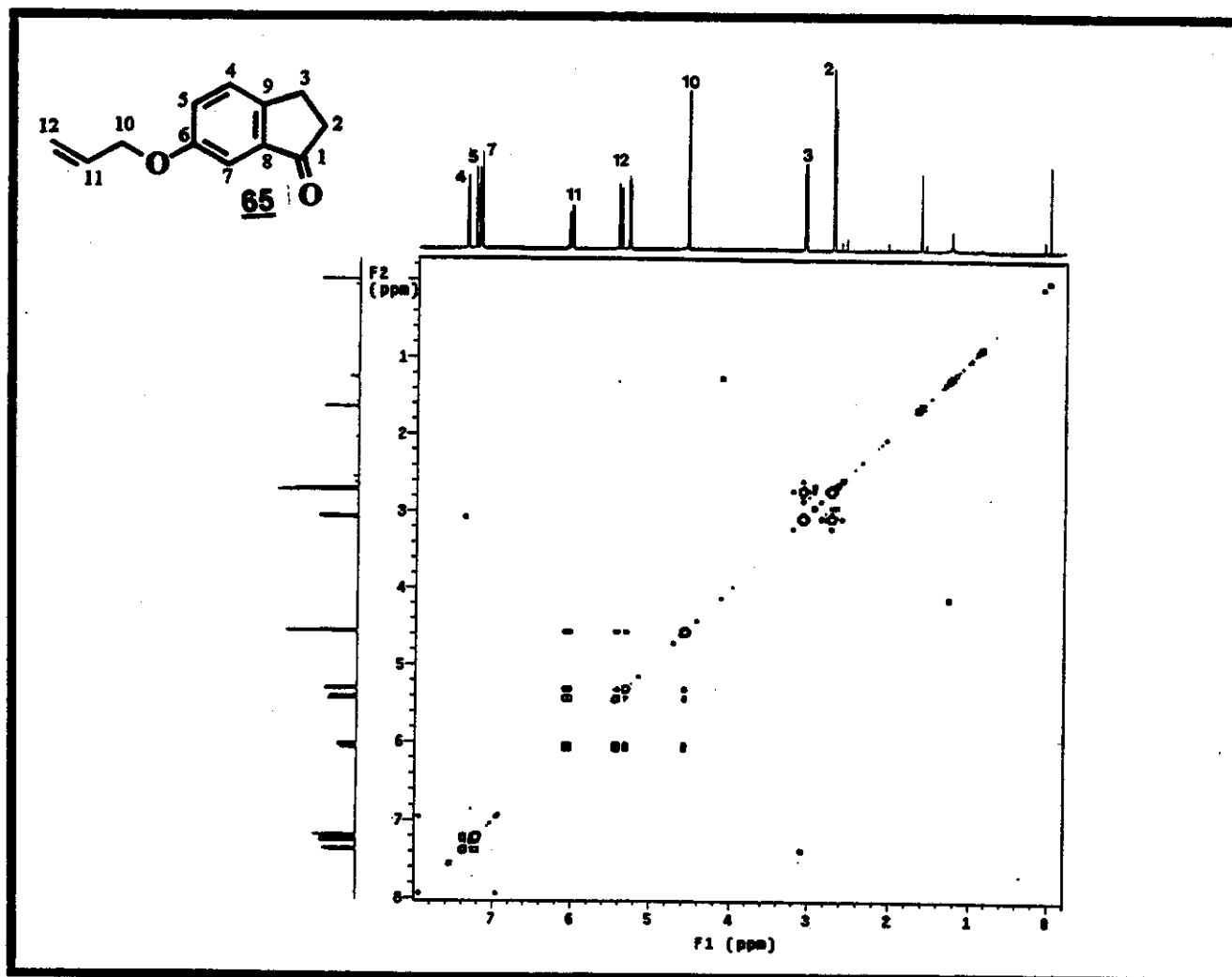
E153 - Espectro de ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) da 6-aliíoxi-indan-1-ona



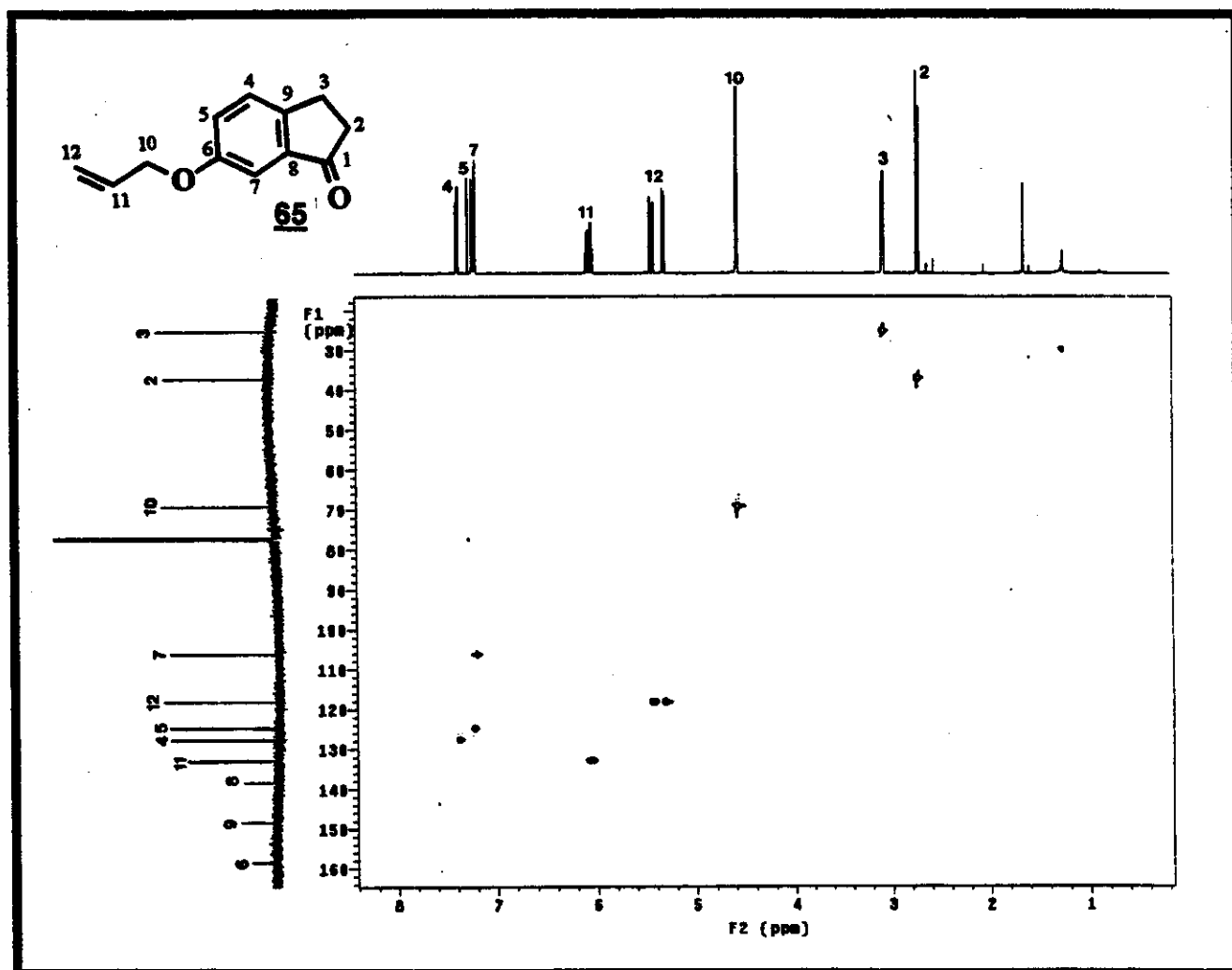
E154 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl_3) da 6-aliloxi-indan-1-ona



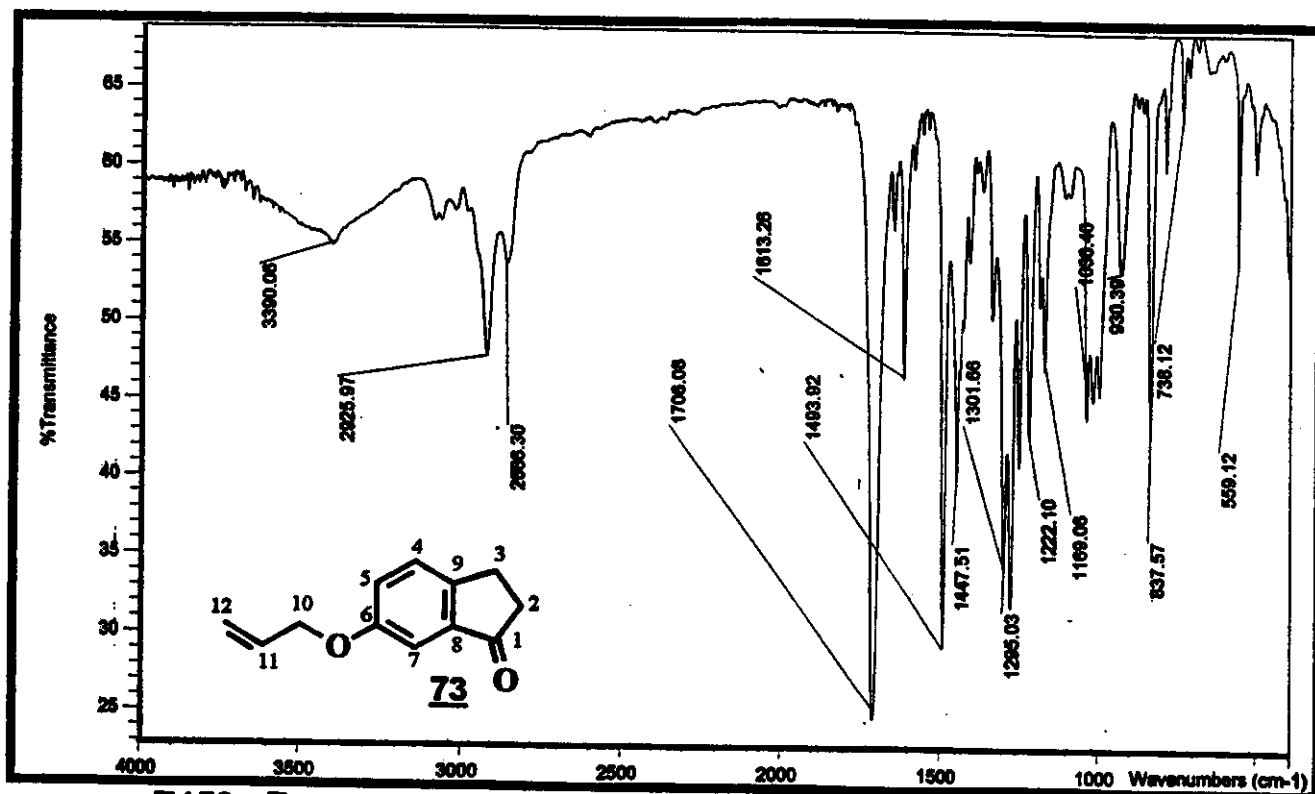
E155 - Espectro de ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) da 6-aliloxi-indan-1-ona



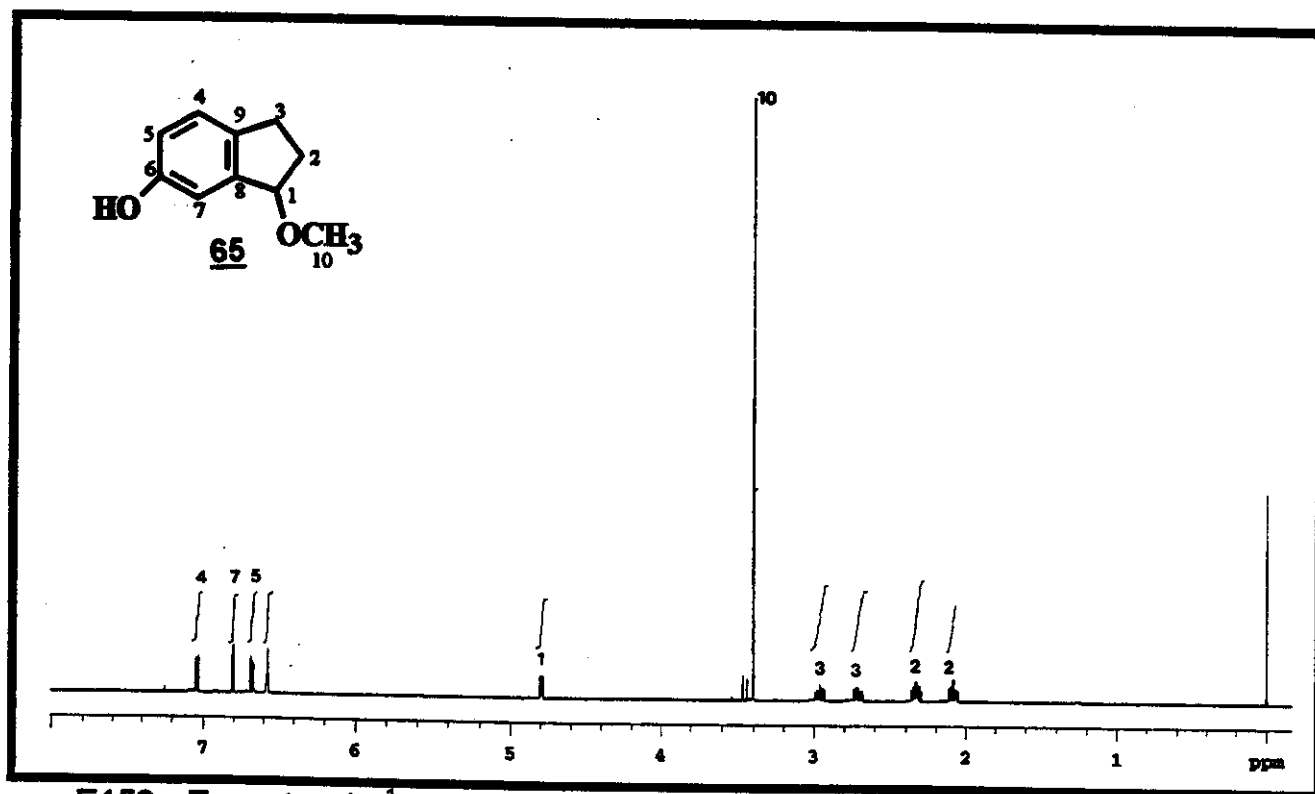
E156 – Espectro de RMN-2D (500 MHz, ¹H, ¹H – COSY, CDCl₃) da 6-aliíoxi-indan-1-ona



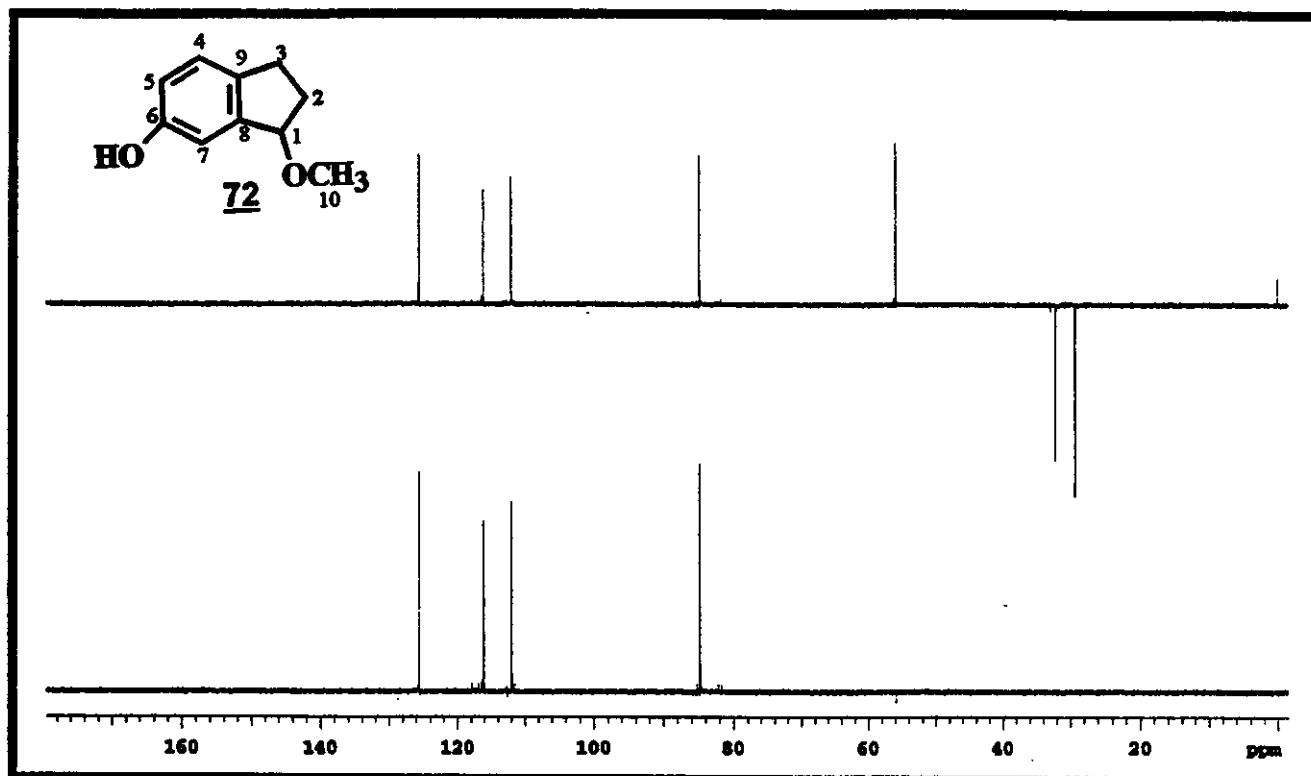
E157 – Espectro de RMN-2D (11,75 Tesla, ¹H, ¹³C- HSQC, CDCl₃) da 6-aliíloxi-indan-1-ona



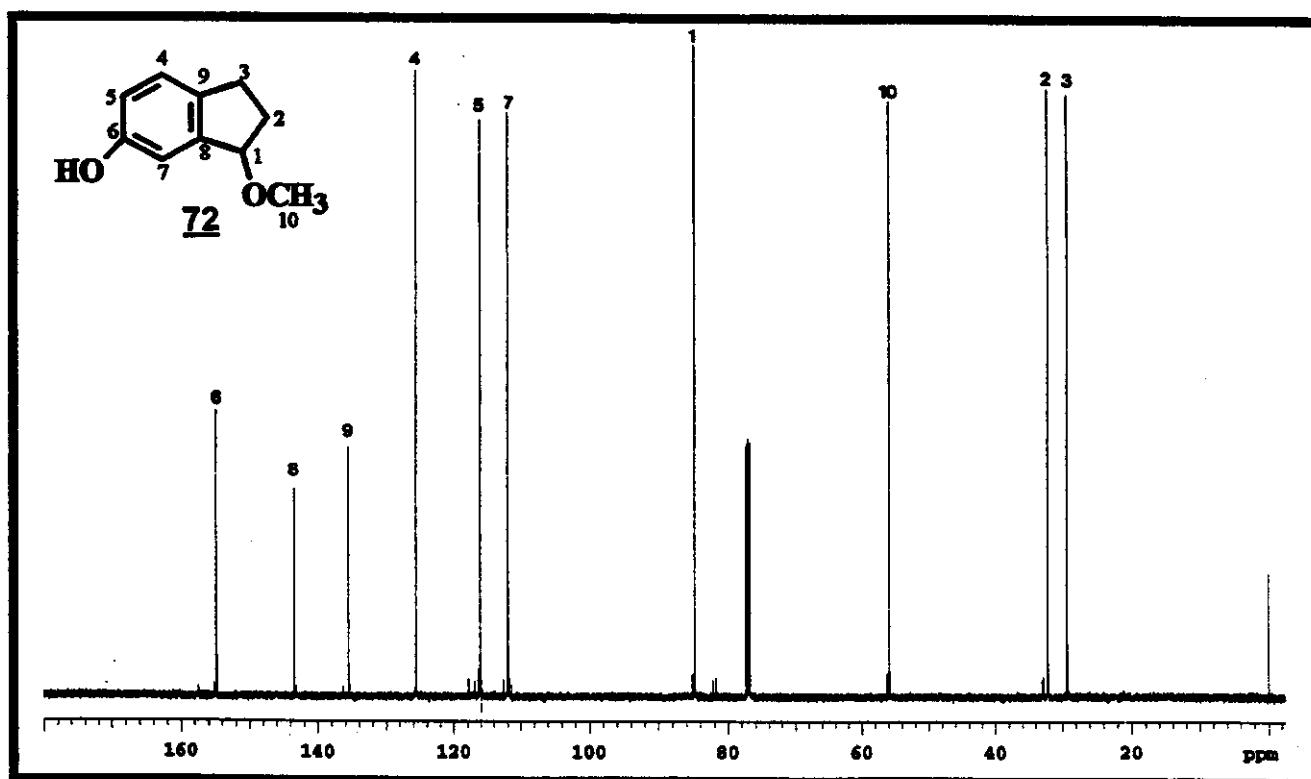
E158 - Espectro no Infra Vermelho (filme) da 6-aliíoxi-indan-1-ona



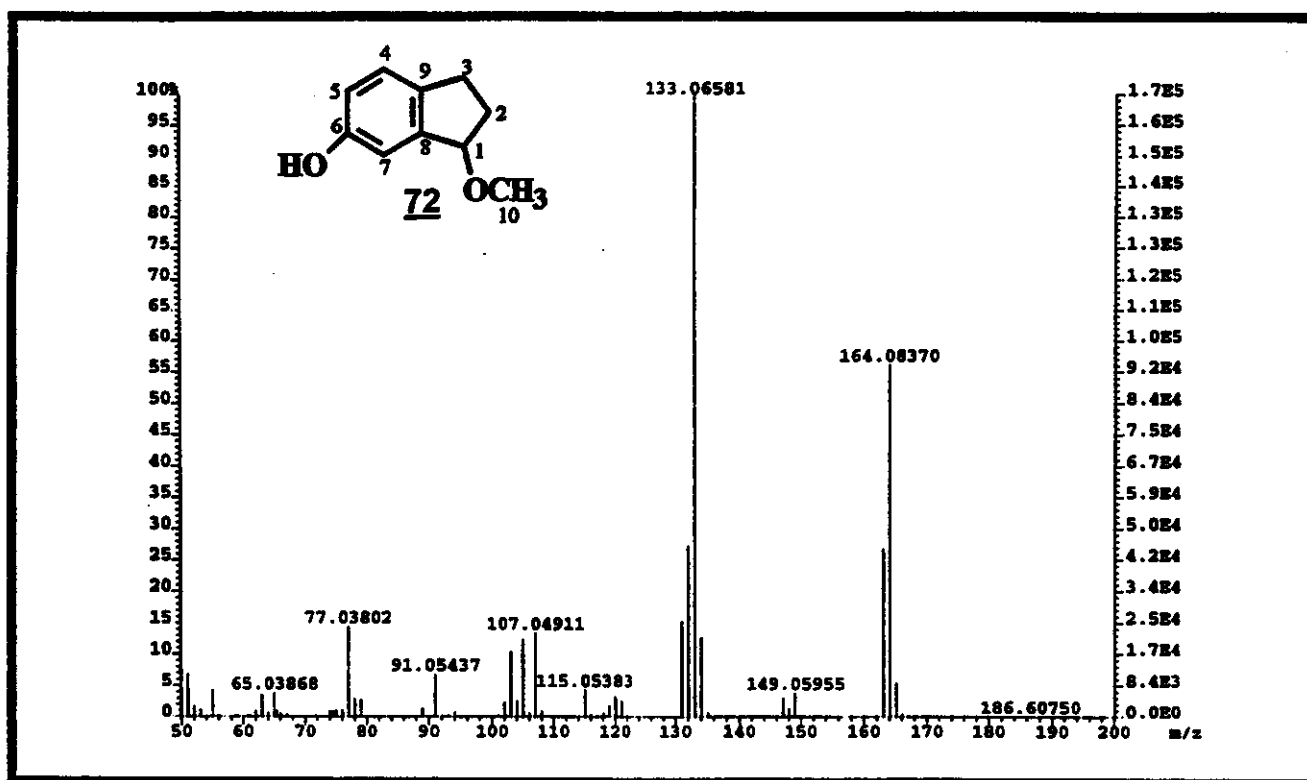
E159 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) do 6-hidroxi-1-metoxi-indano



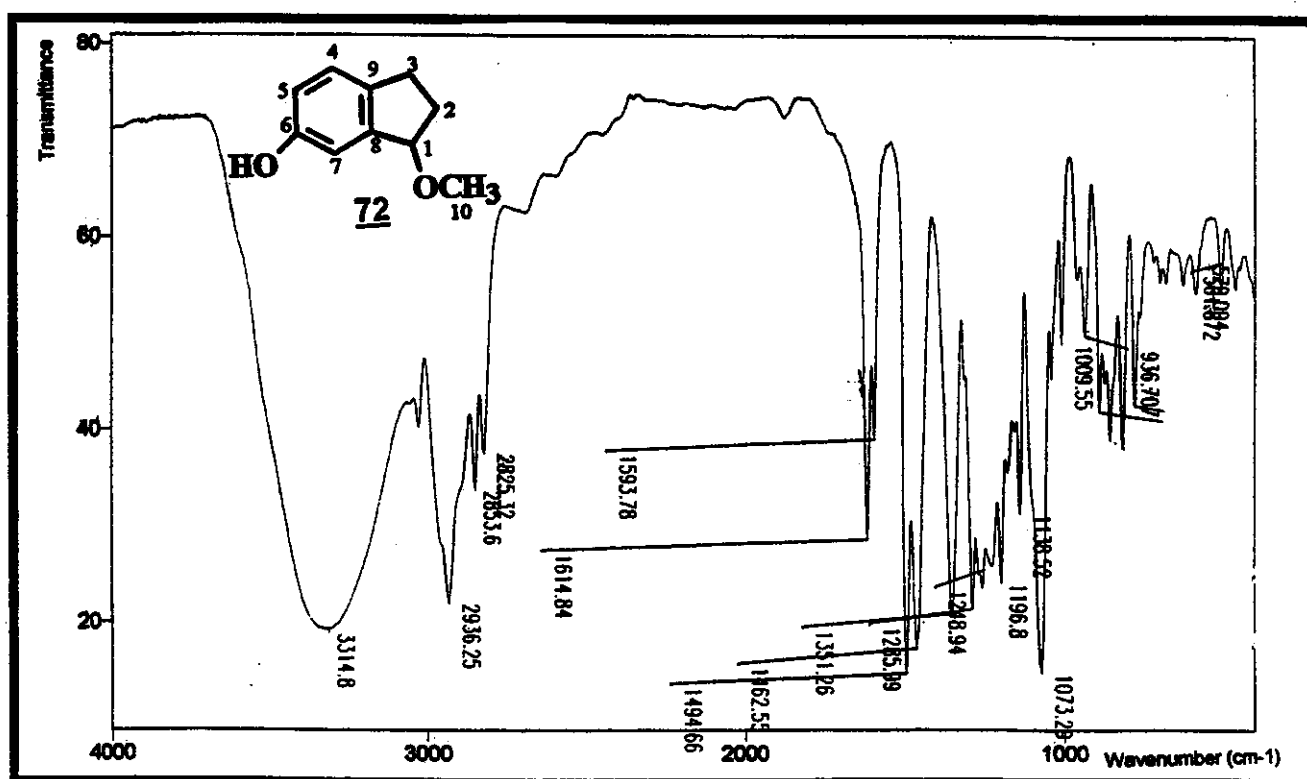
E160 - Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, CDCl₃) do 6-hidroxi-1-metoxi-indano



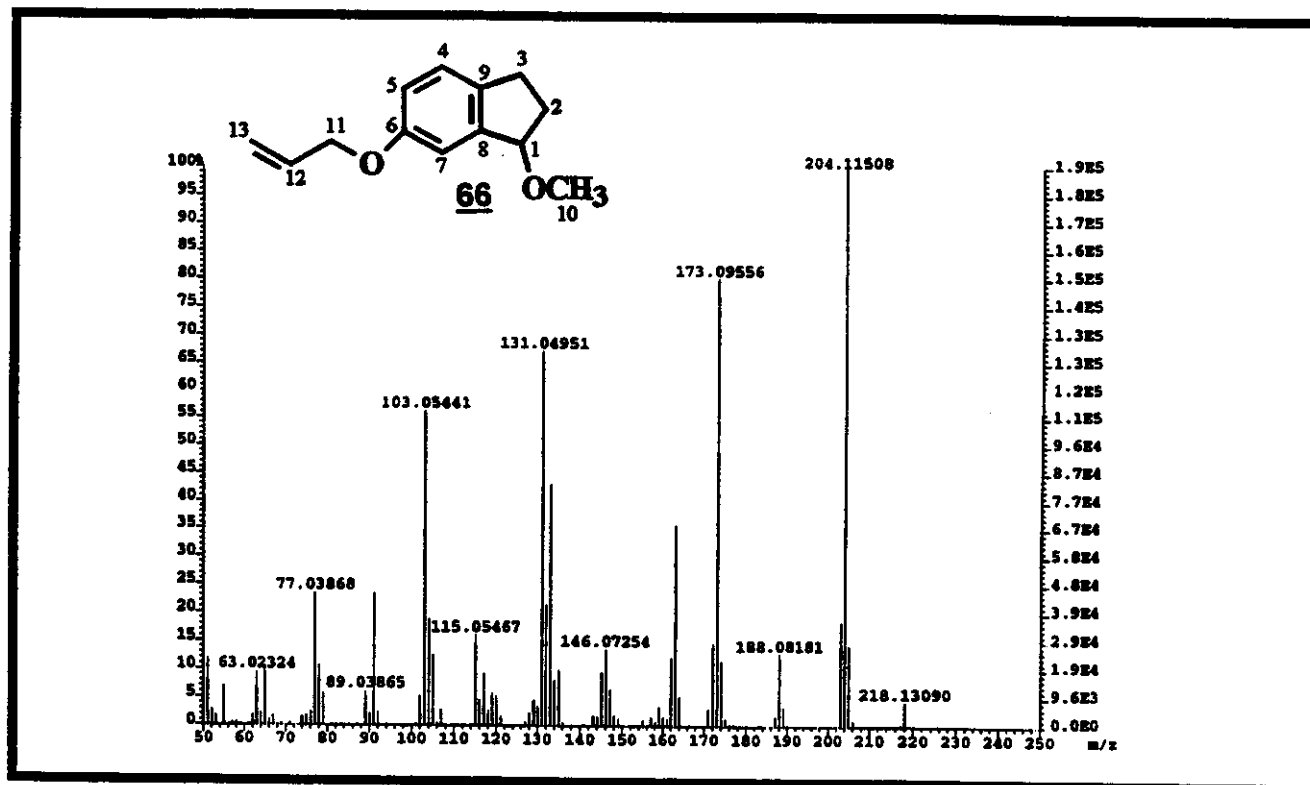
E161 - Espectro de ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) do 6-hidroxi-1-metoxi-indano



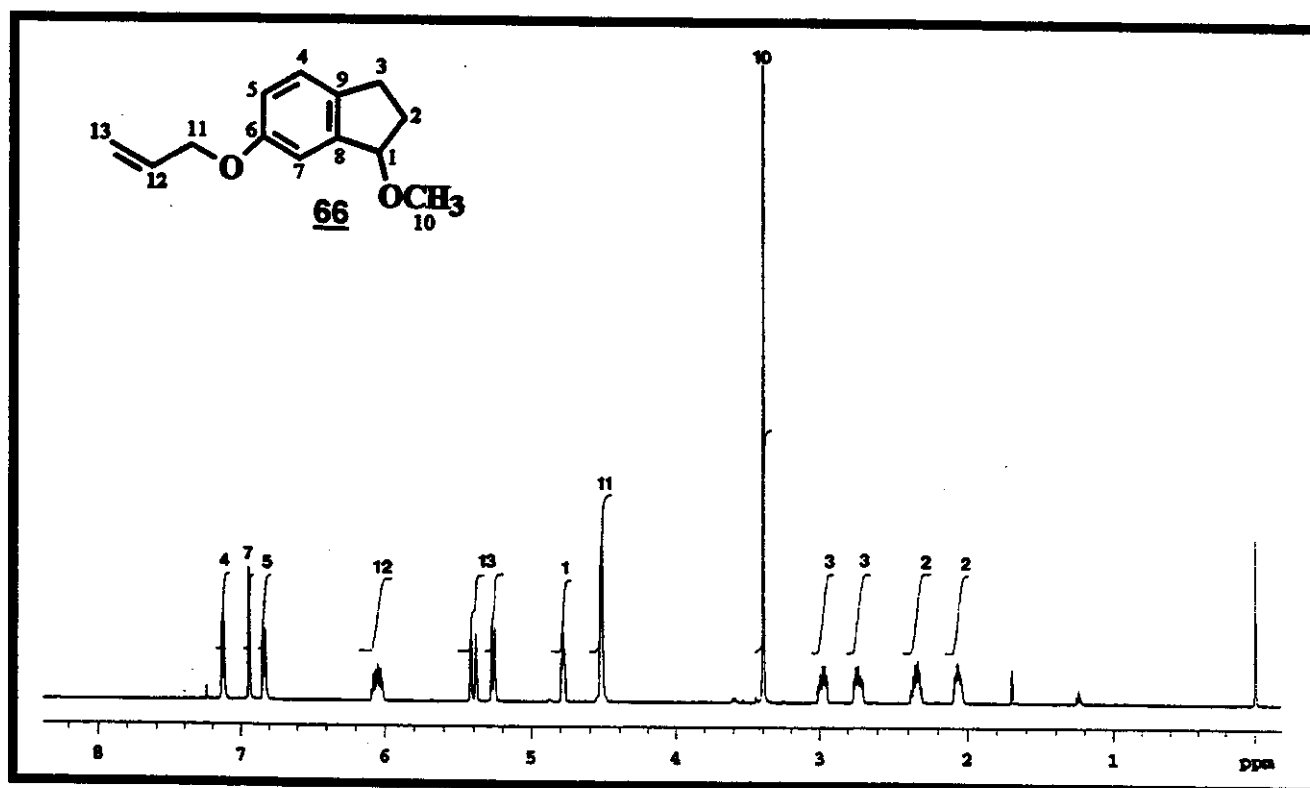
E162 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do 6-hidroxi-1-metoxi-indano

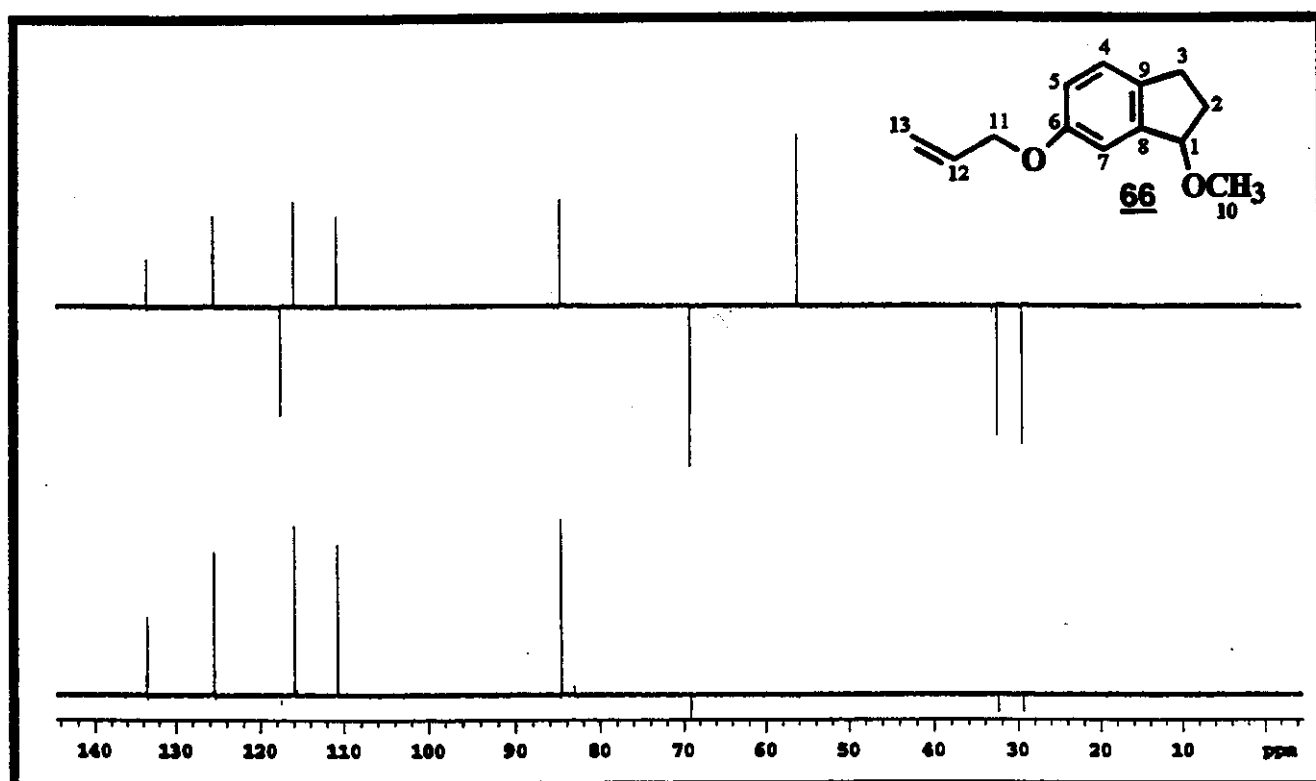


E163 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do 6-hidroxi-1-metoxi-indano

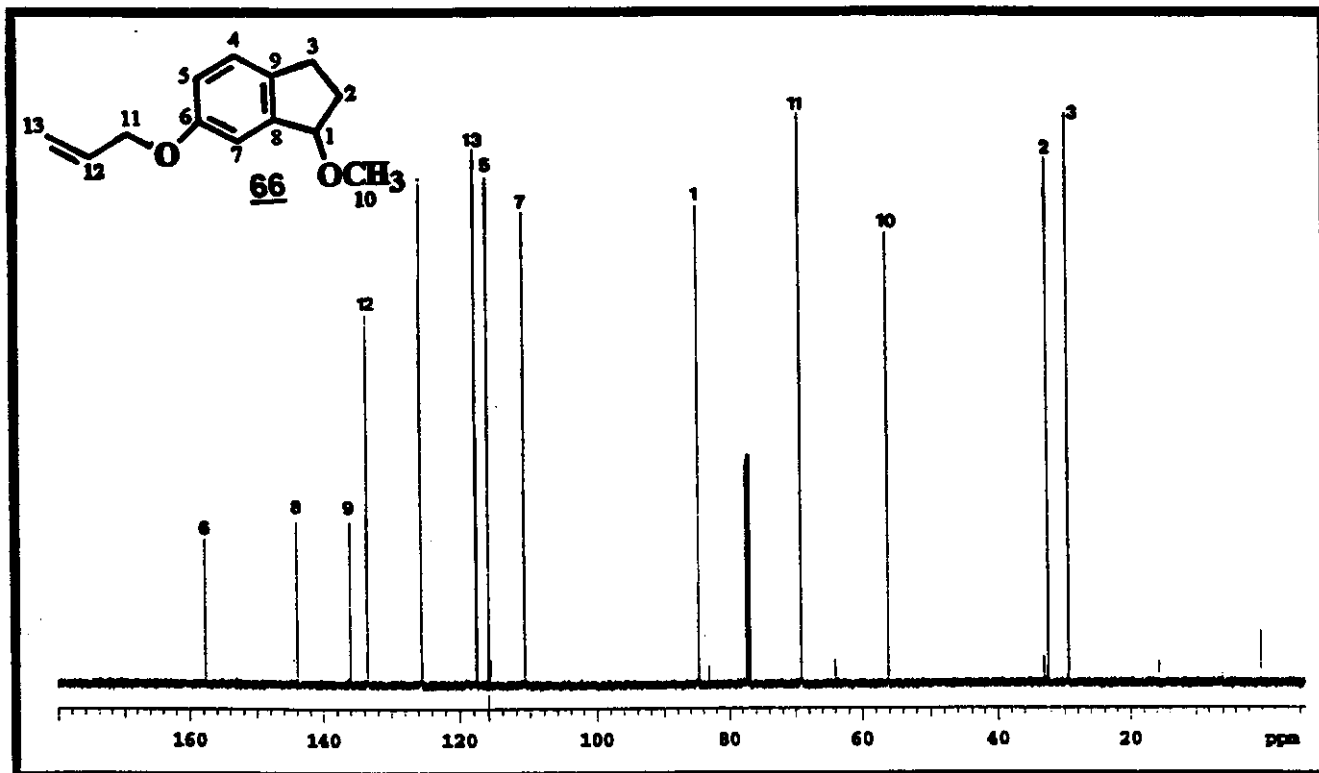


E164 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do 6-aliíloxi-1-metoxi-indano

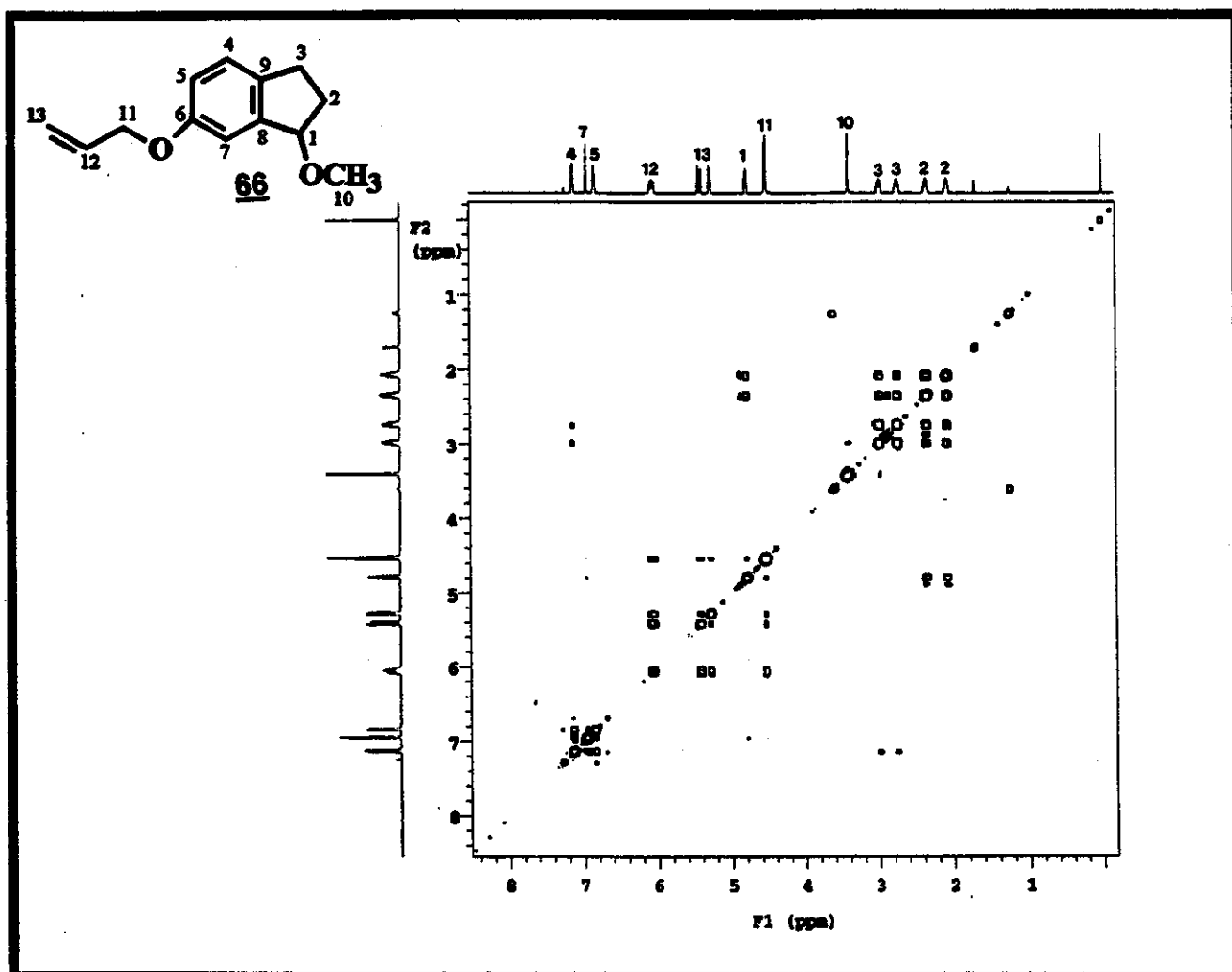
E165 - Espectro de ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) do 6-aliíloxi-1-metoxi-indano



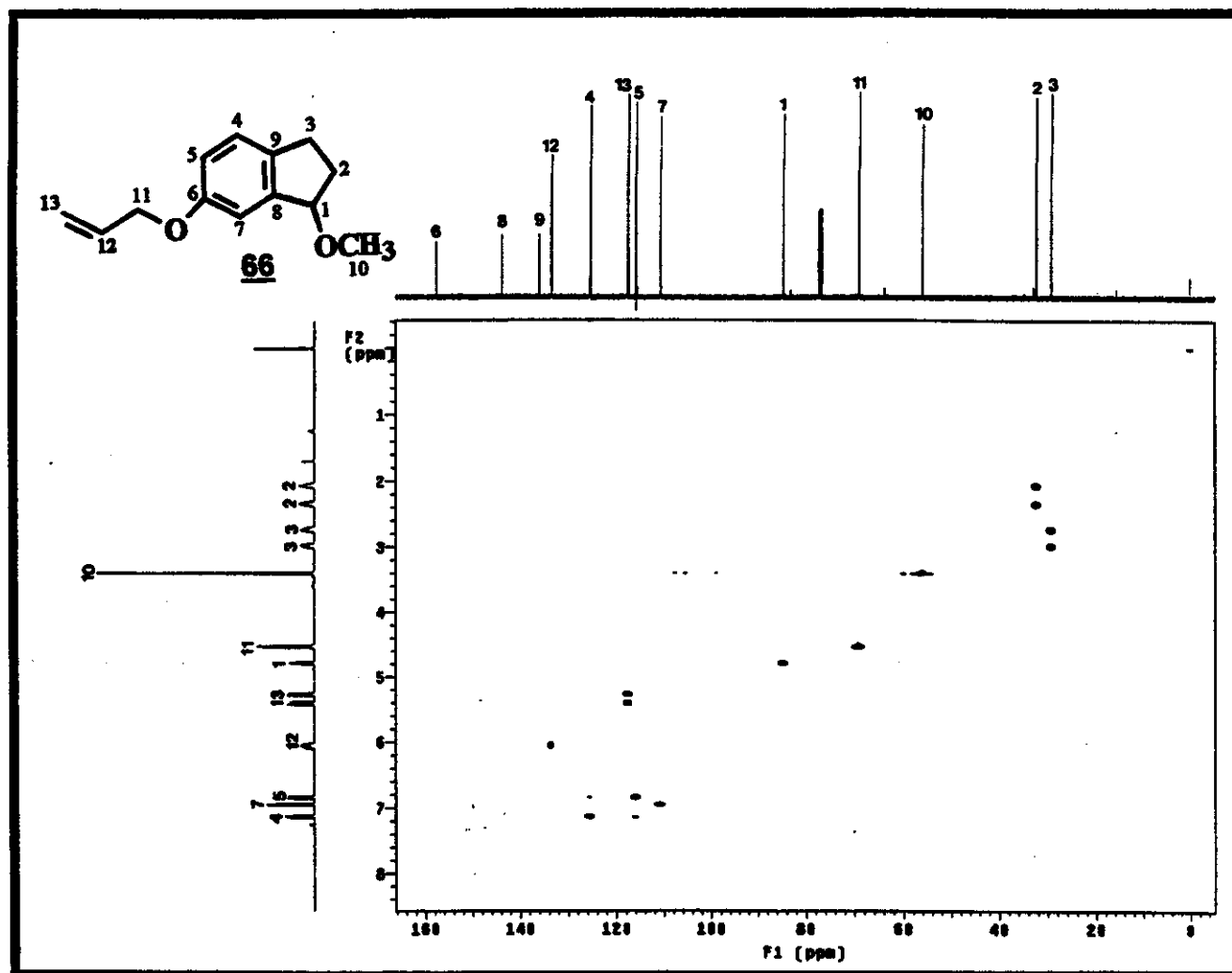
E166 - Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, CDCl_3) do 6-aliloxi-1-metoxi-indano



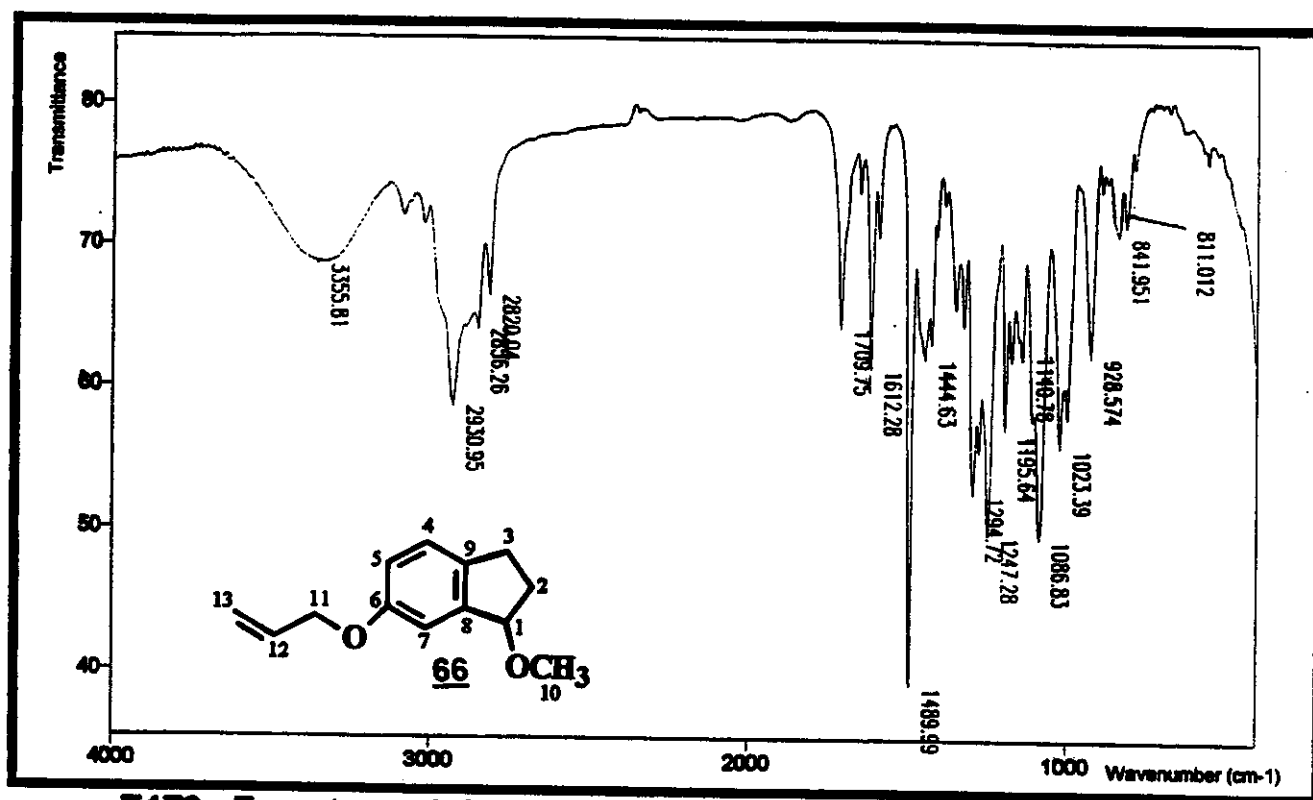
E167 - Espectro de ^{13}C RMN (125 MHz, CDCl_3) do 6-aliloxi-1-metoxi-indano



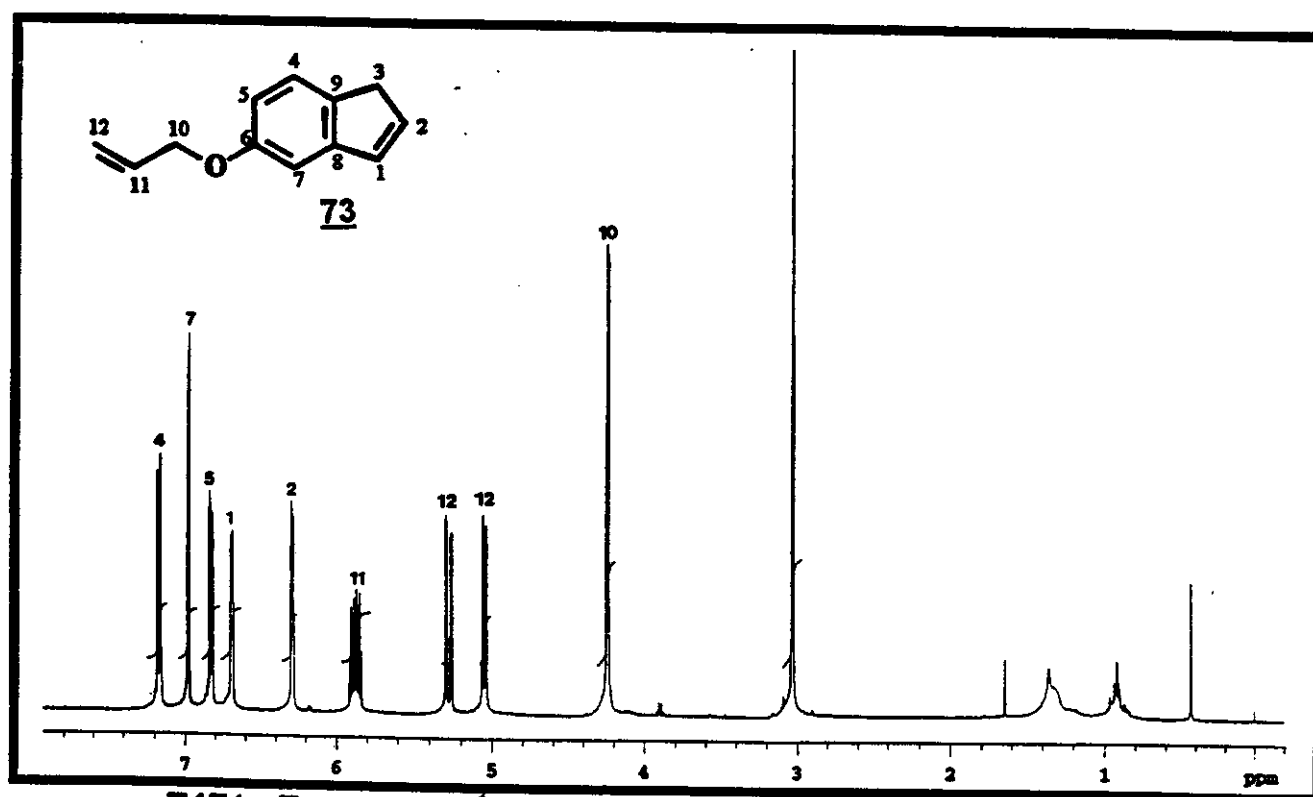
E168 – Espectro de RMN-2D (500 MHz, ¹H, ¹H – COSY, CDCl₃) do 6-allyloxi-1-metoxi-indano

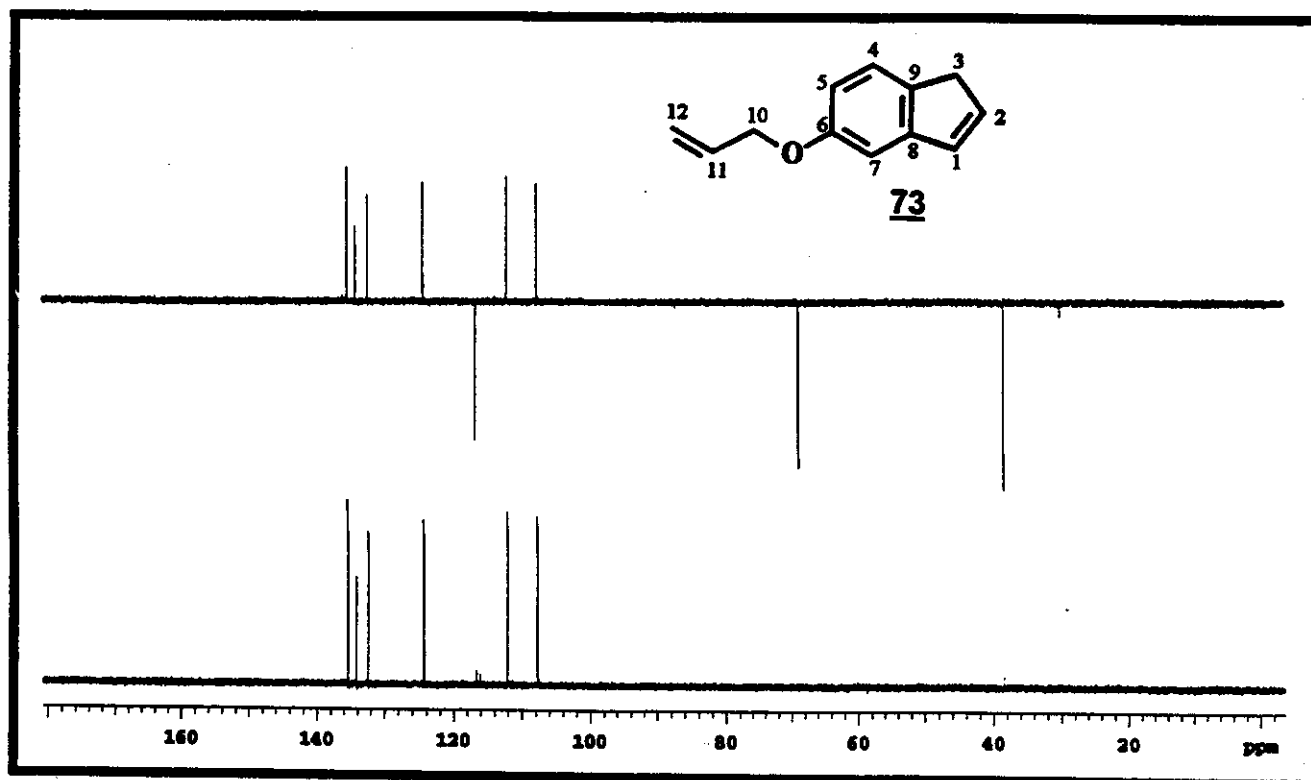


E169 – Espectro de RMN-2D (11,75 Tesla, ¹H, ¹³C- HSQC, CDCl₃) do 6-allyloxi-1-metoxi-indano

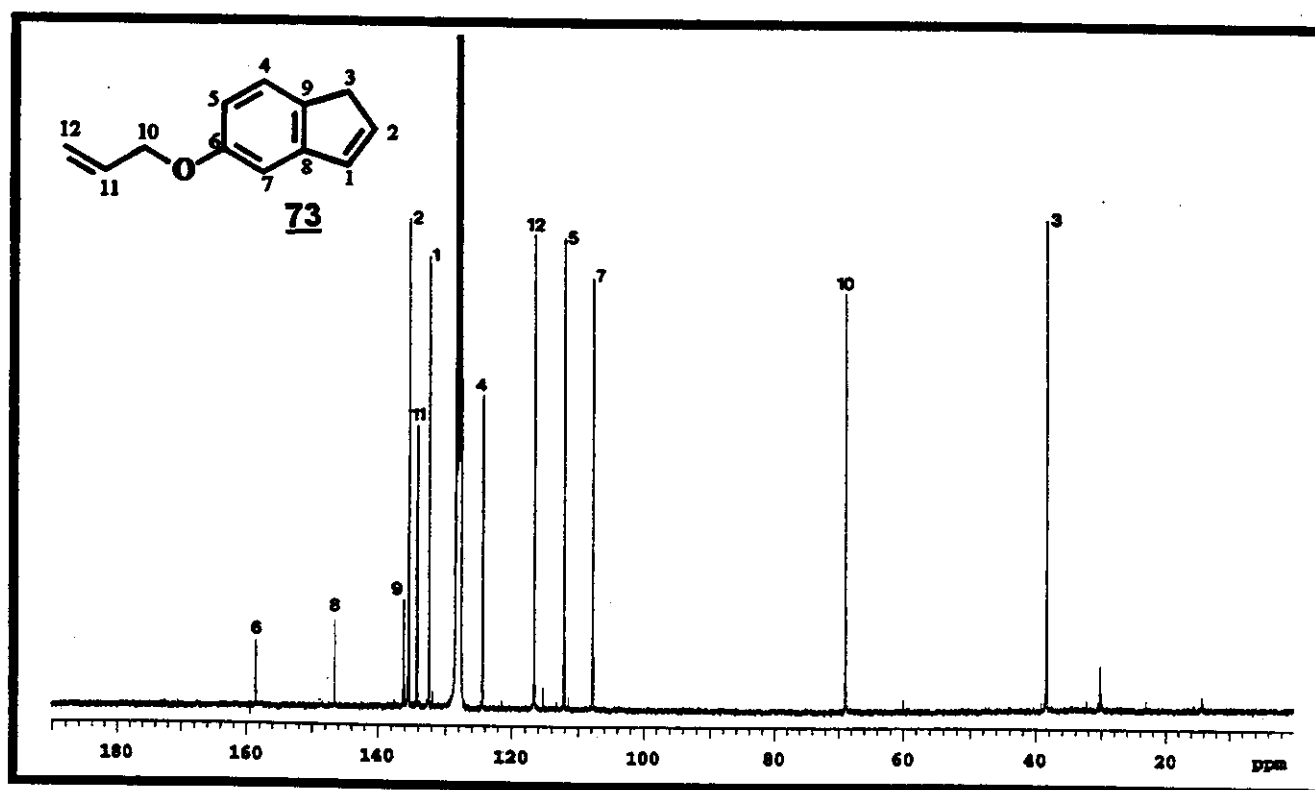


E170 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do 6-aliloxi-1-metoxi-indano

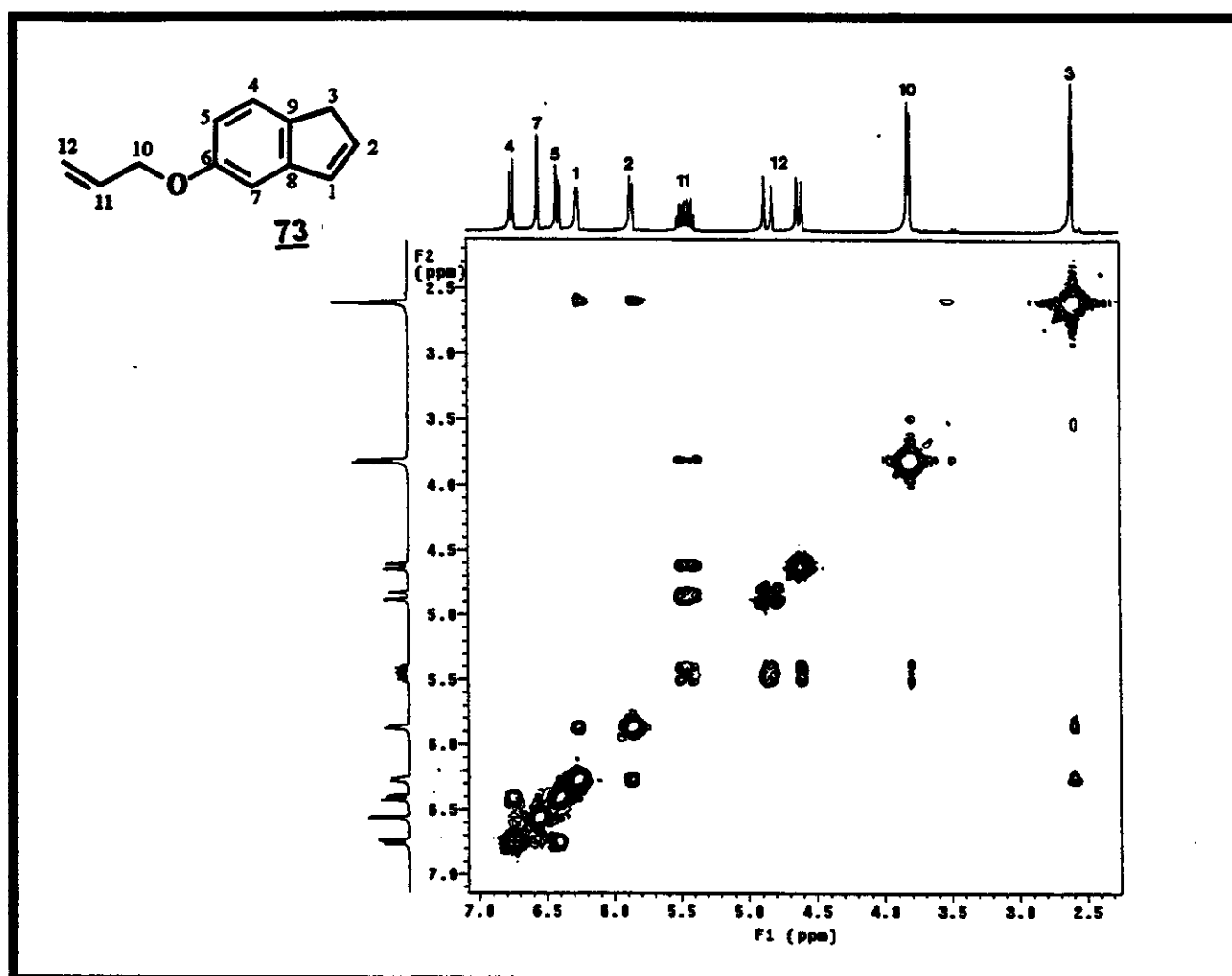
E171 - Espectro de ¹H RMN (500 MHz, C₆D₆) do 6-aliloxi-indeno



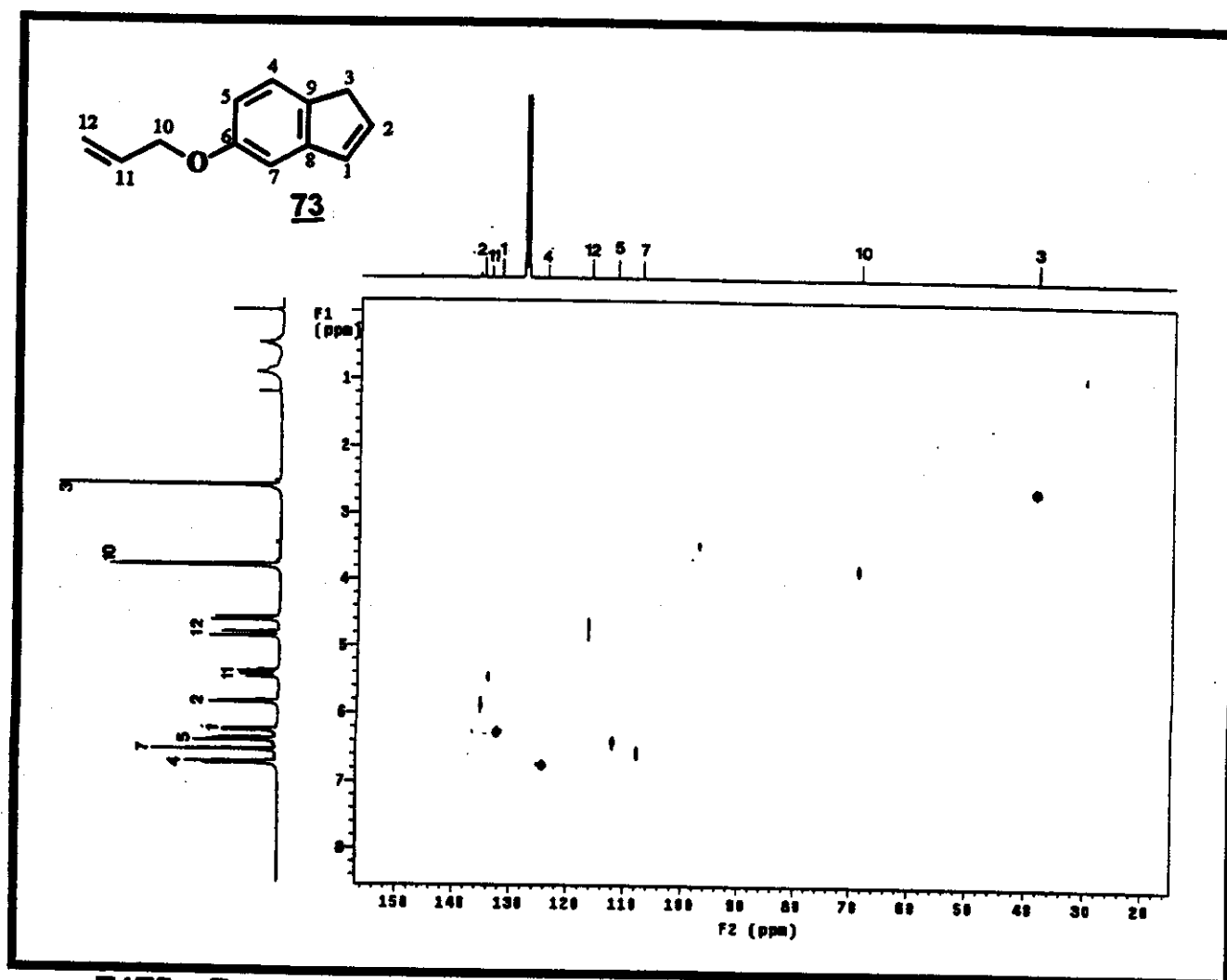
E172 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, C₆D₆) do 6-aliloxi-indeno



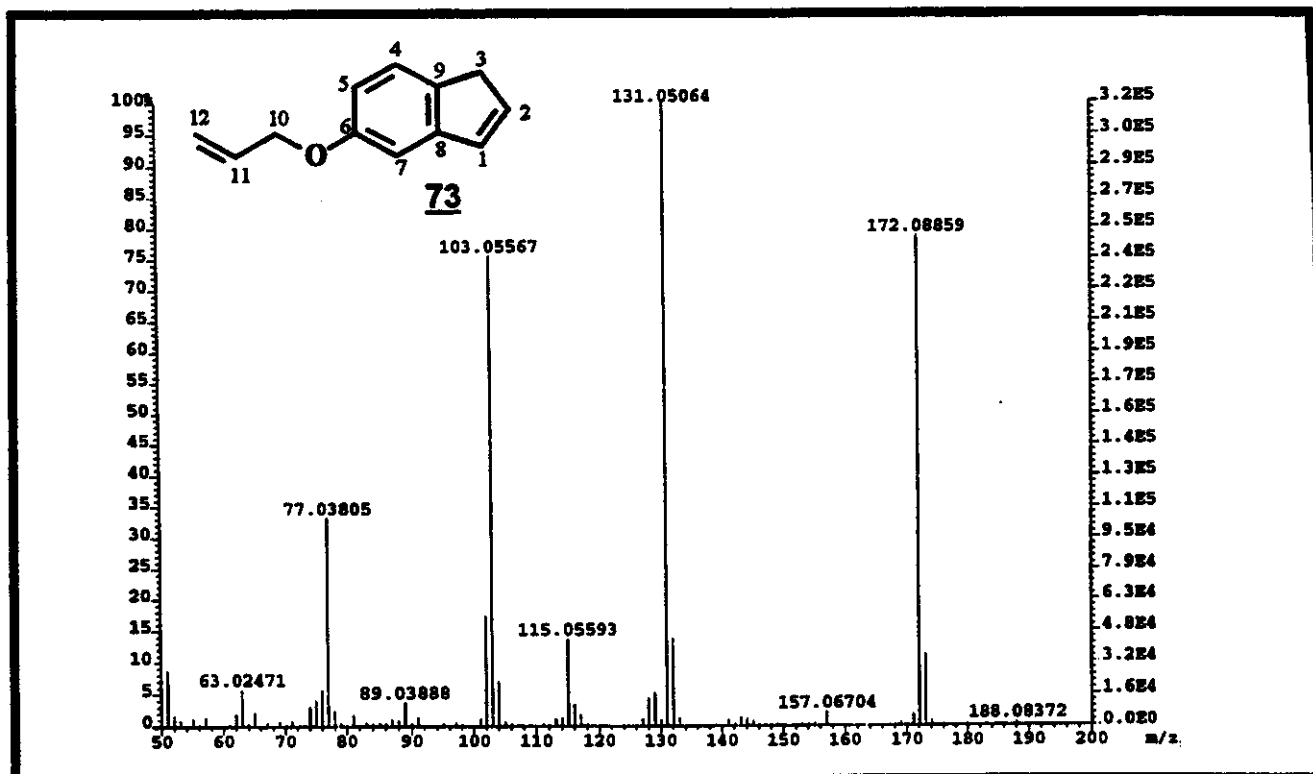
E173 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, C₆D₆) do 6-aliloxi-indeno



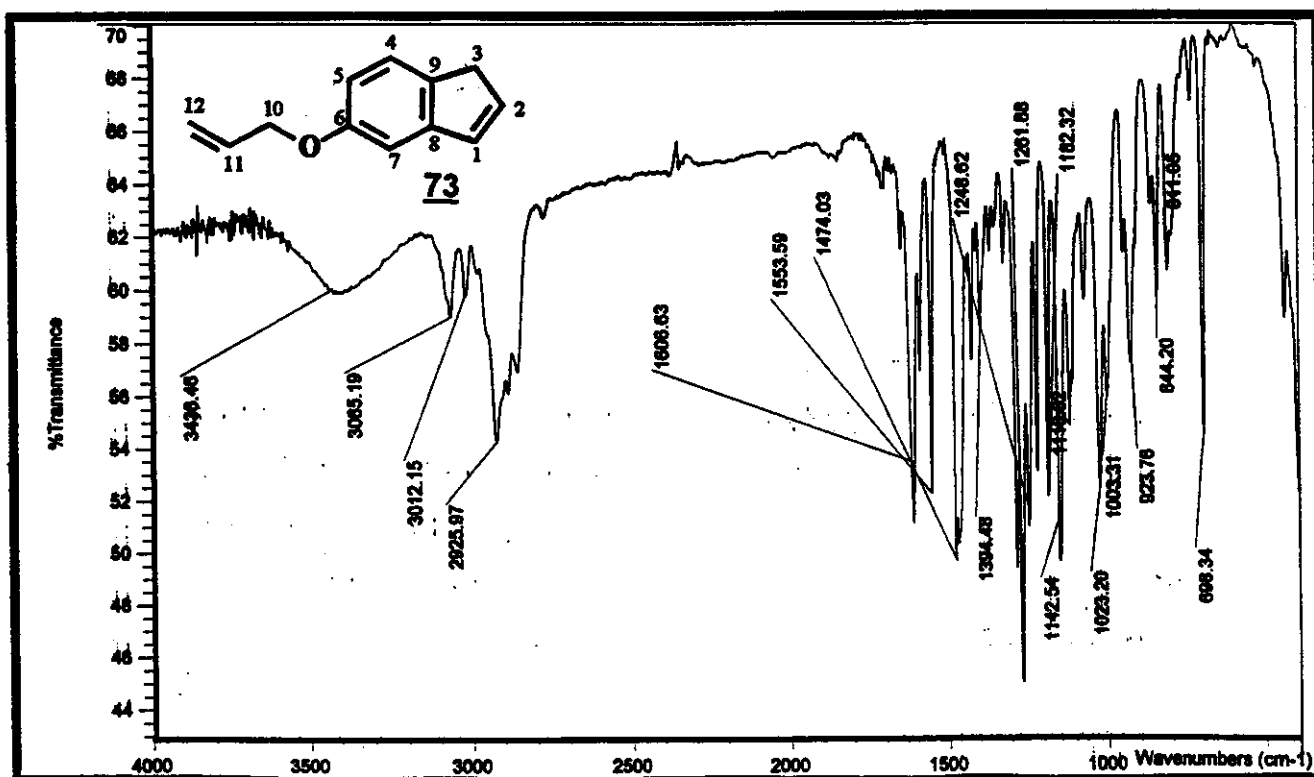
E174 – Espectro de RMN-2D (300MHz, ¹H, ¹H – COSY, C₆D₆) do 6-aliíoxi-indeno



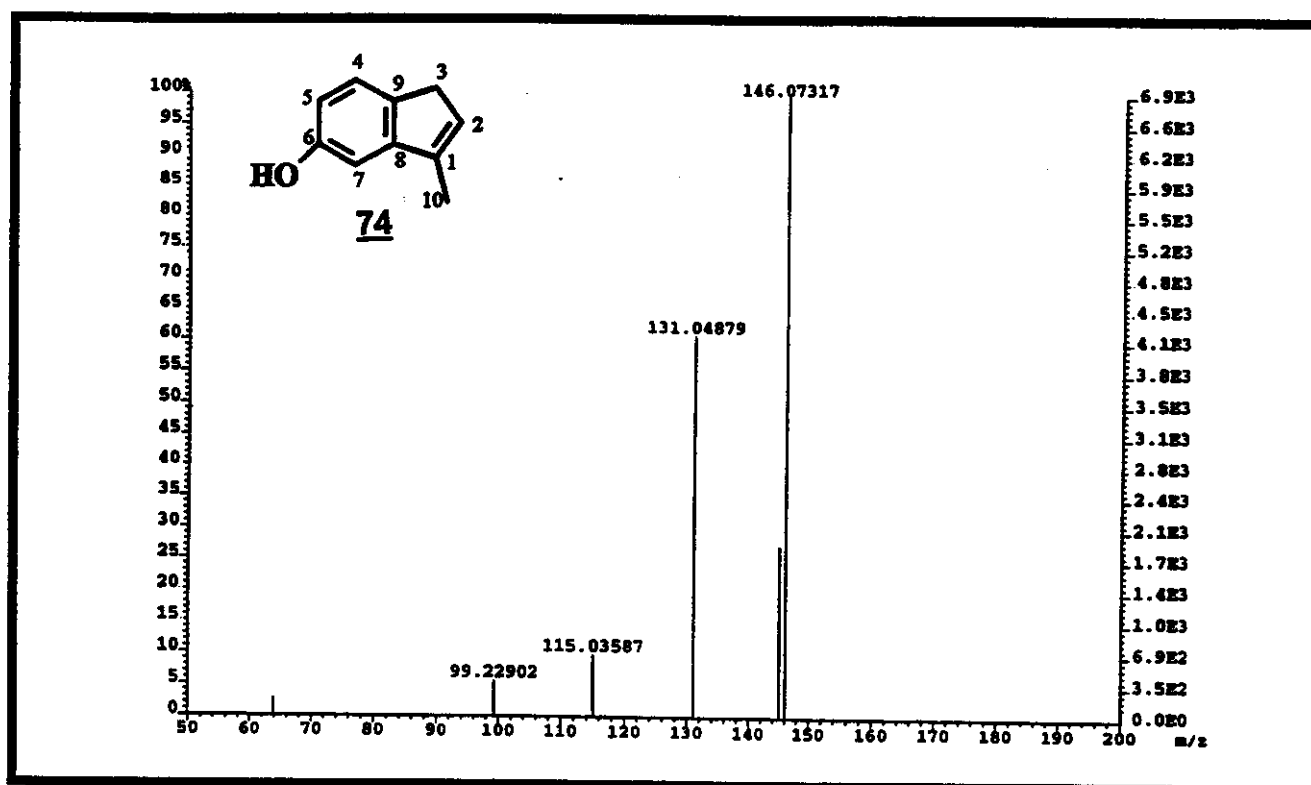
E175 – Espectro de RMN-2D (7,05 Tesla, ¹H, ¹³C- HETCOR, C₆D₆) do 6-allyloxi-indeno



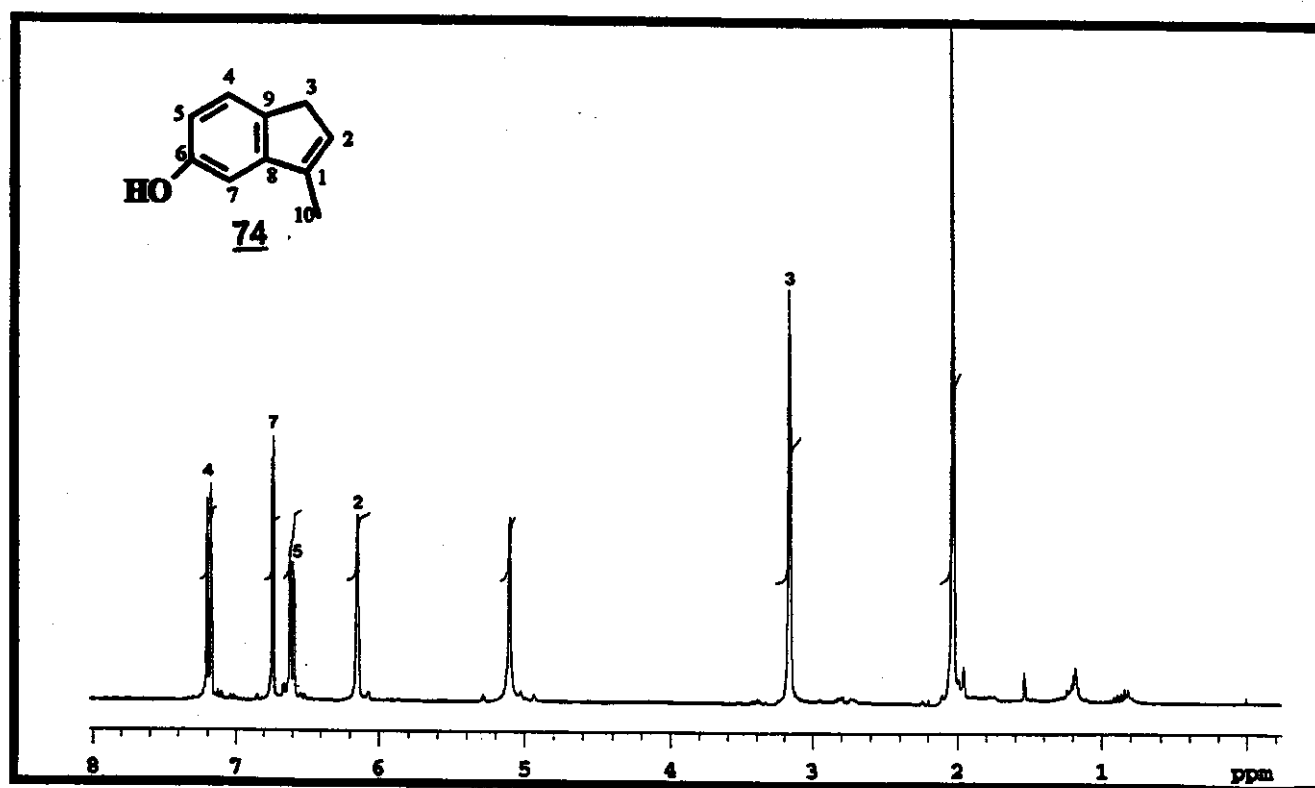
E176 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do 6-aliíloxi-indeno



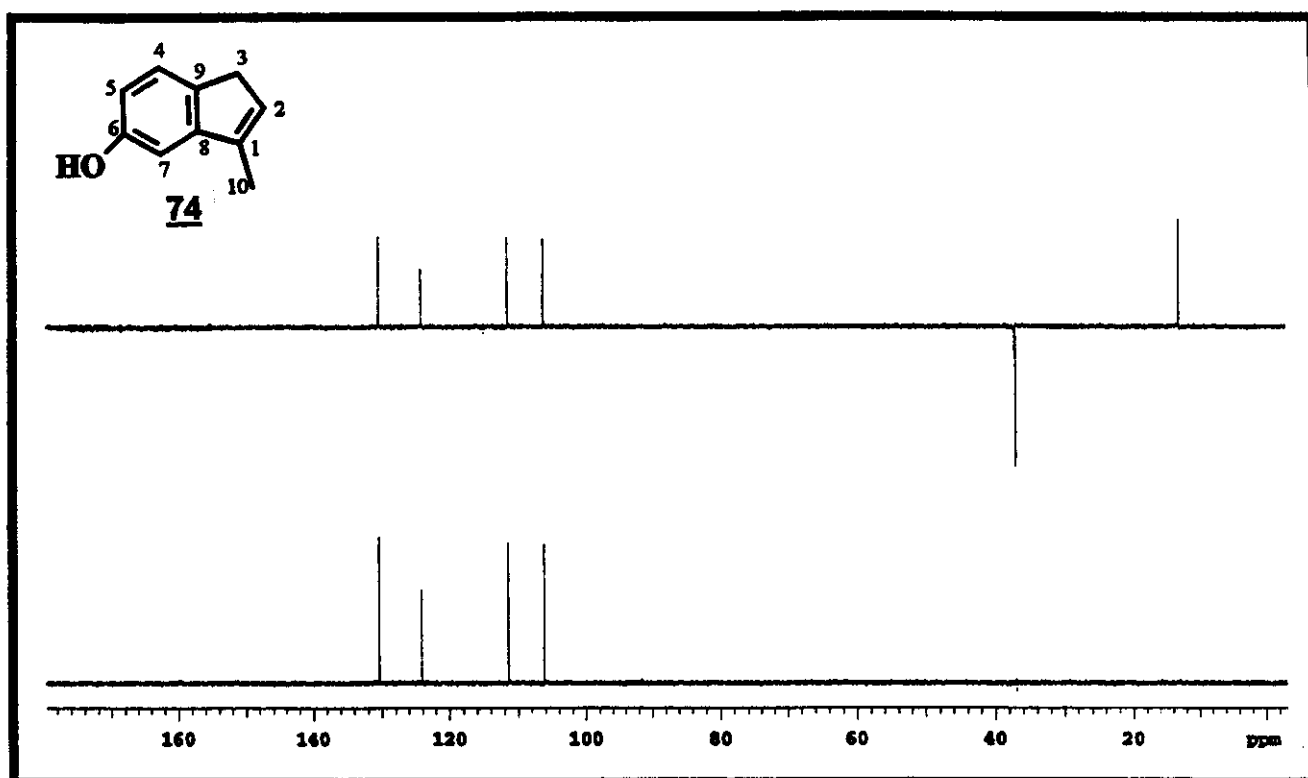
E177 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do 6-aliíloxi-indeno



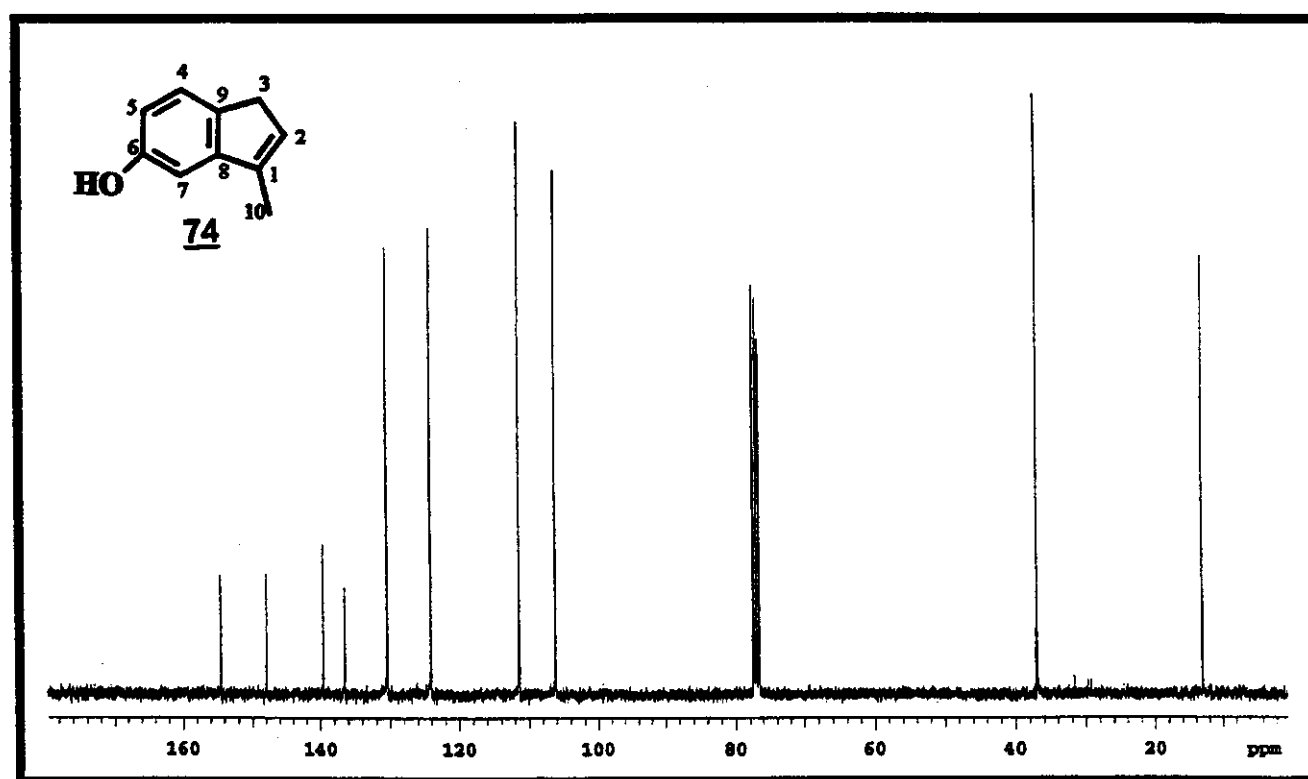
E178 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do 6-hidroxi-1-metil-indeno



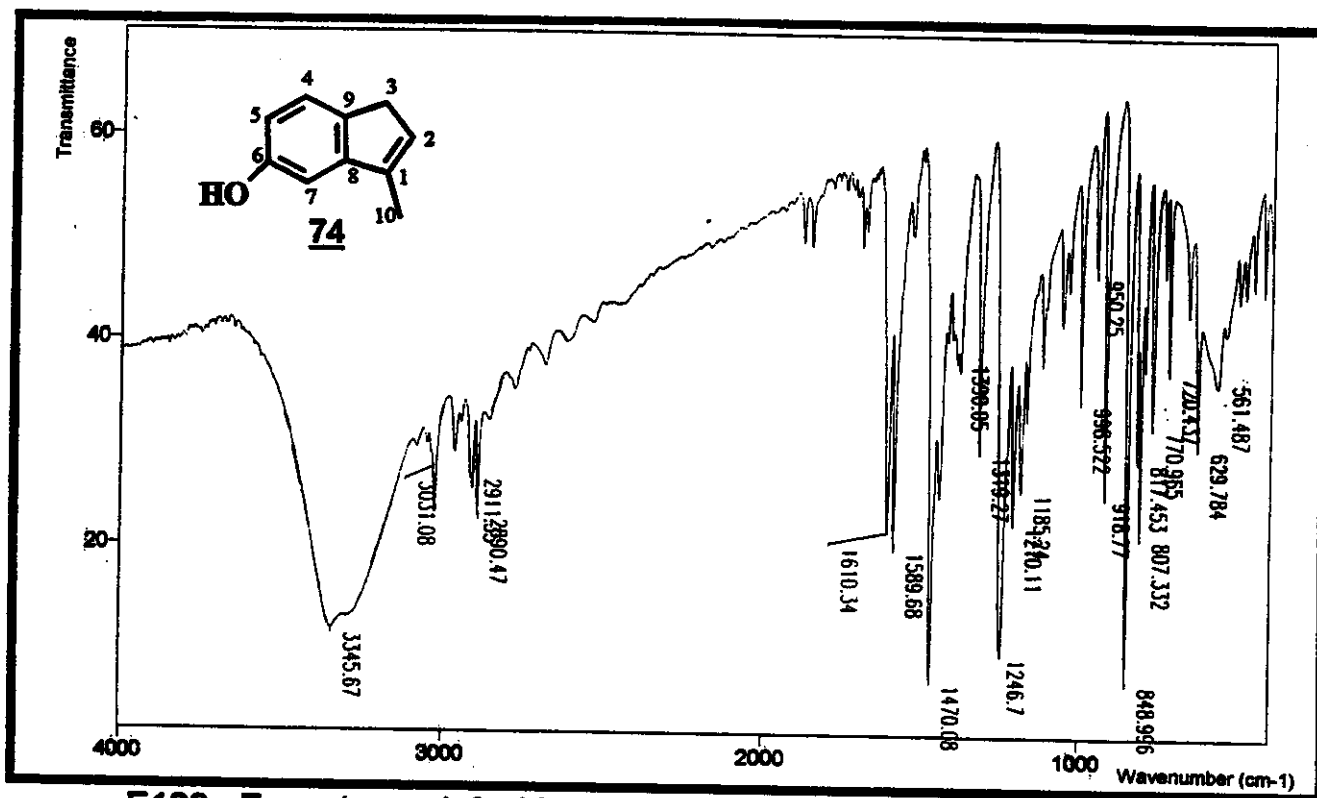
E179 - Espectro de ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) do 6-hidroxi-1-metil-indeno



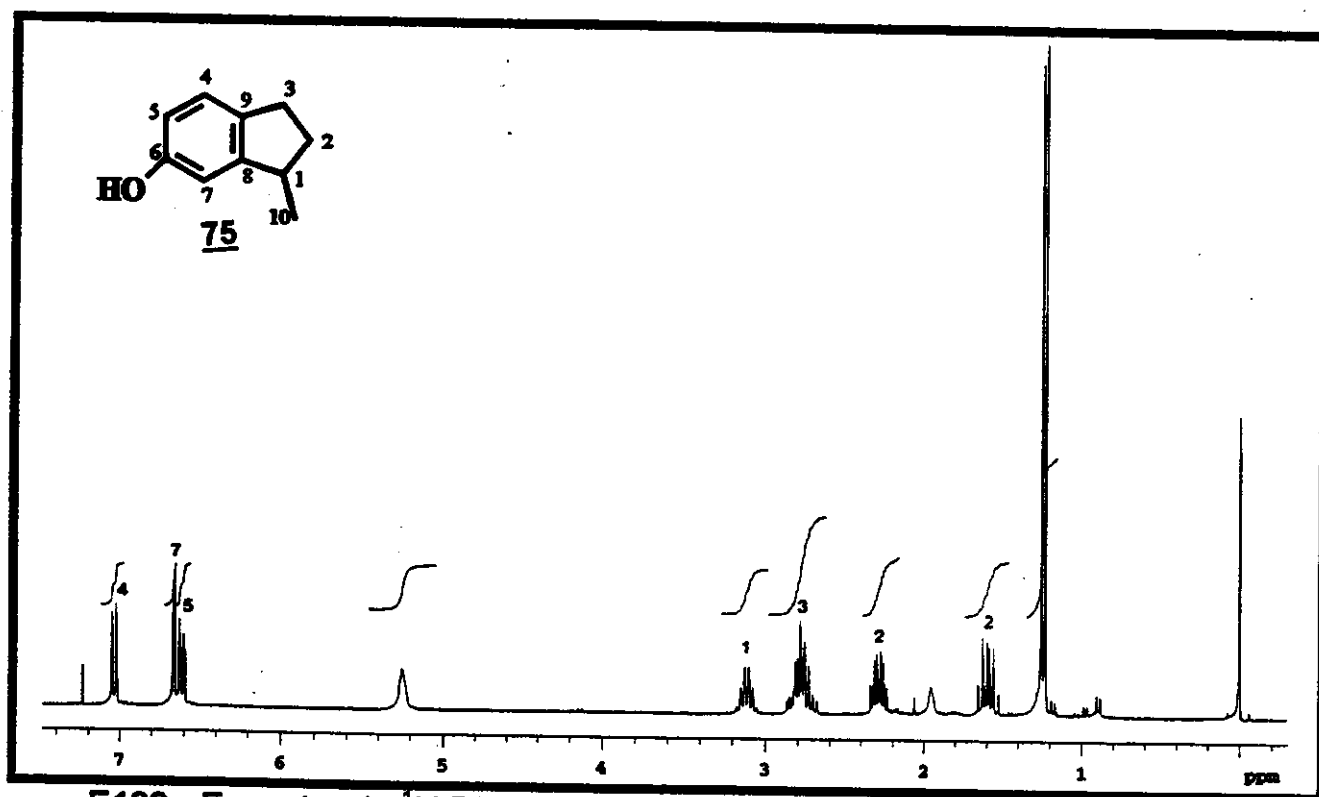
E180 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl_3) do 6-hidroxi-1-metil-indeno



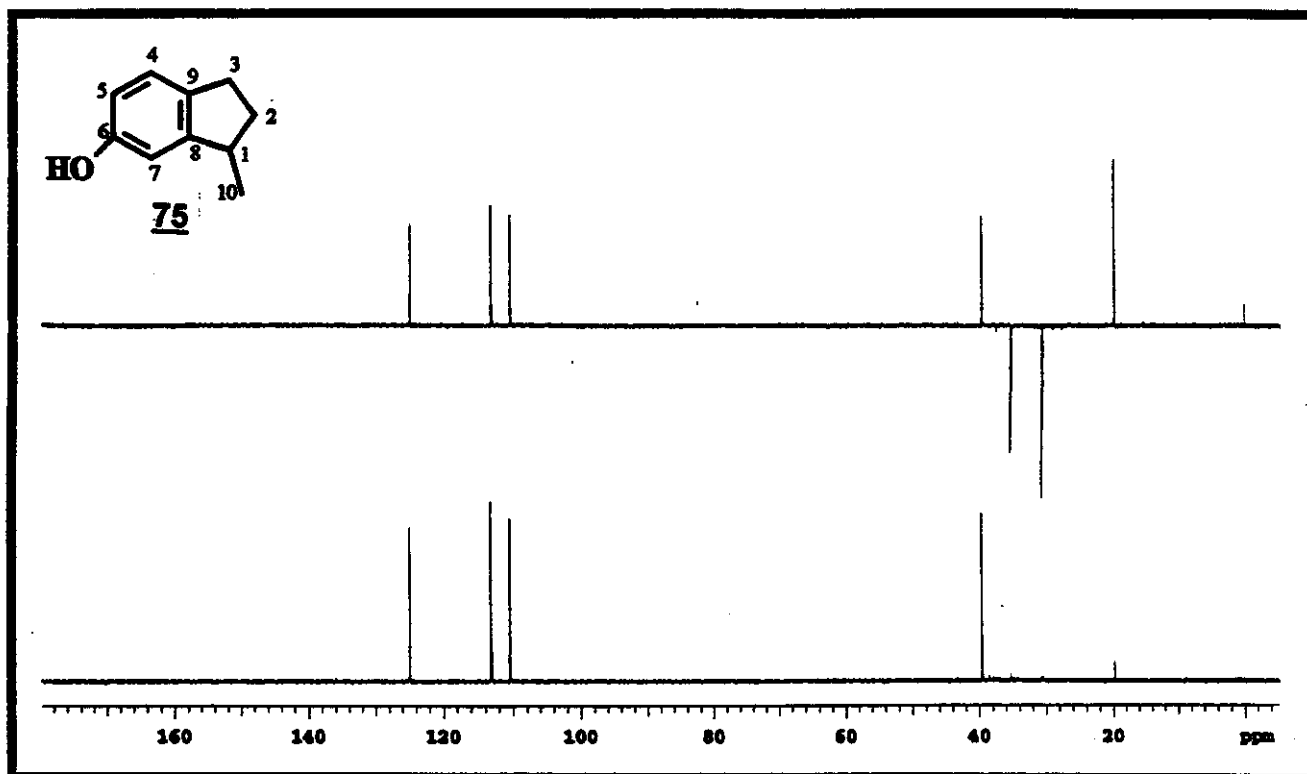
E181 - Espectro de ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) do 6-hidroxi-1-metil-indeno



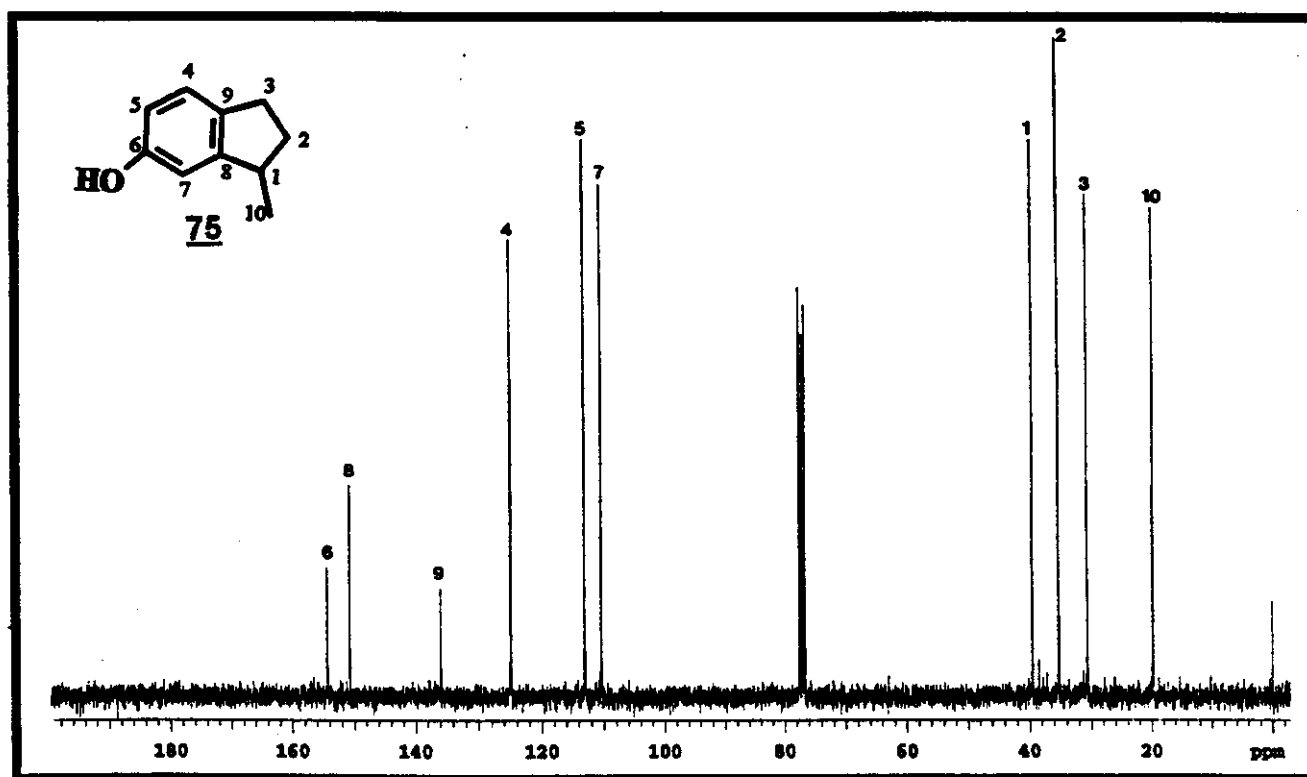
E182 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do 6-hidroxi-1-metil-indeno



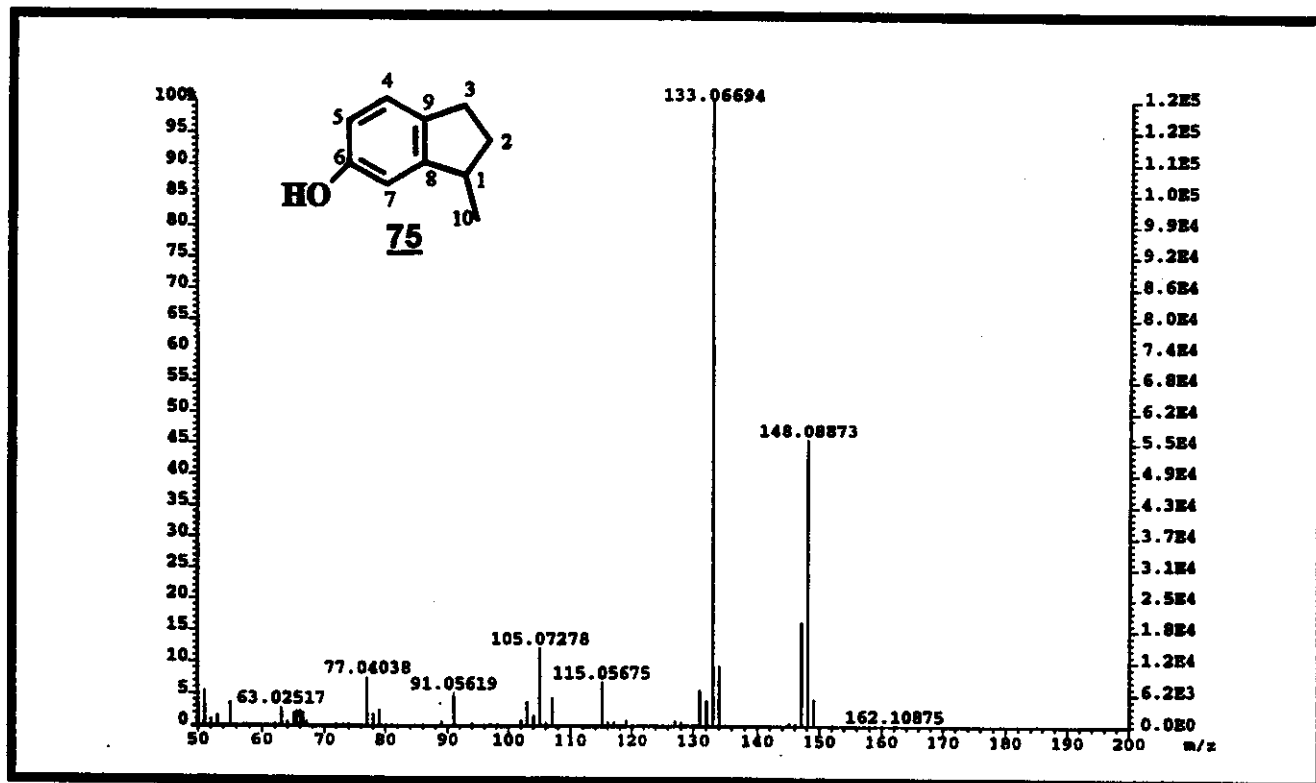
E183 - Espectro de ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) do 6-hidroxi-1-metil-indano



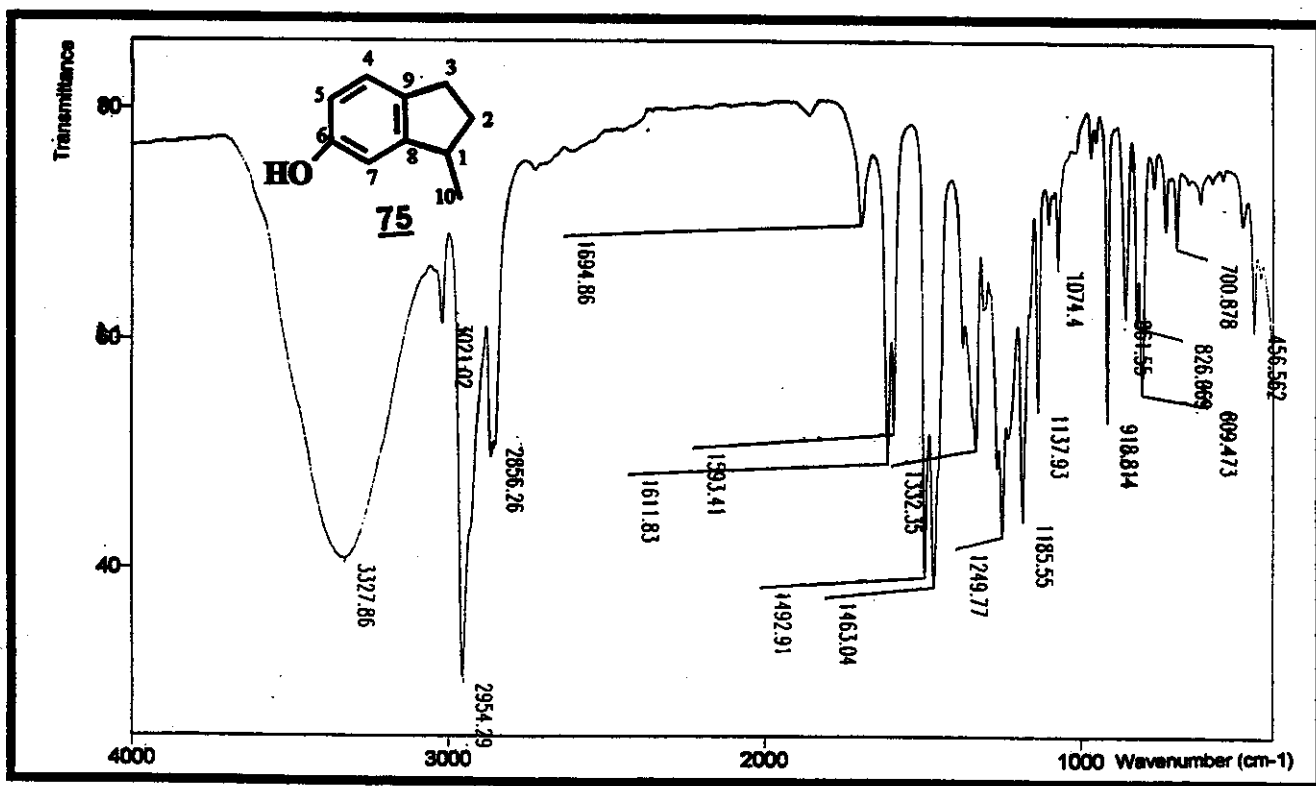
E184 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl_3) do 6-hidroxi-1-metil-indano



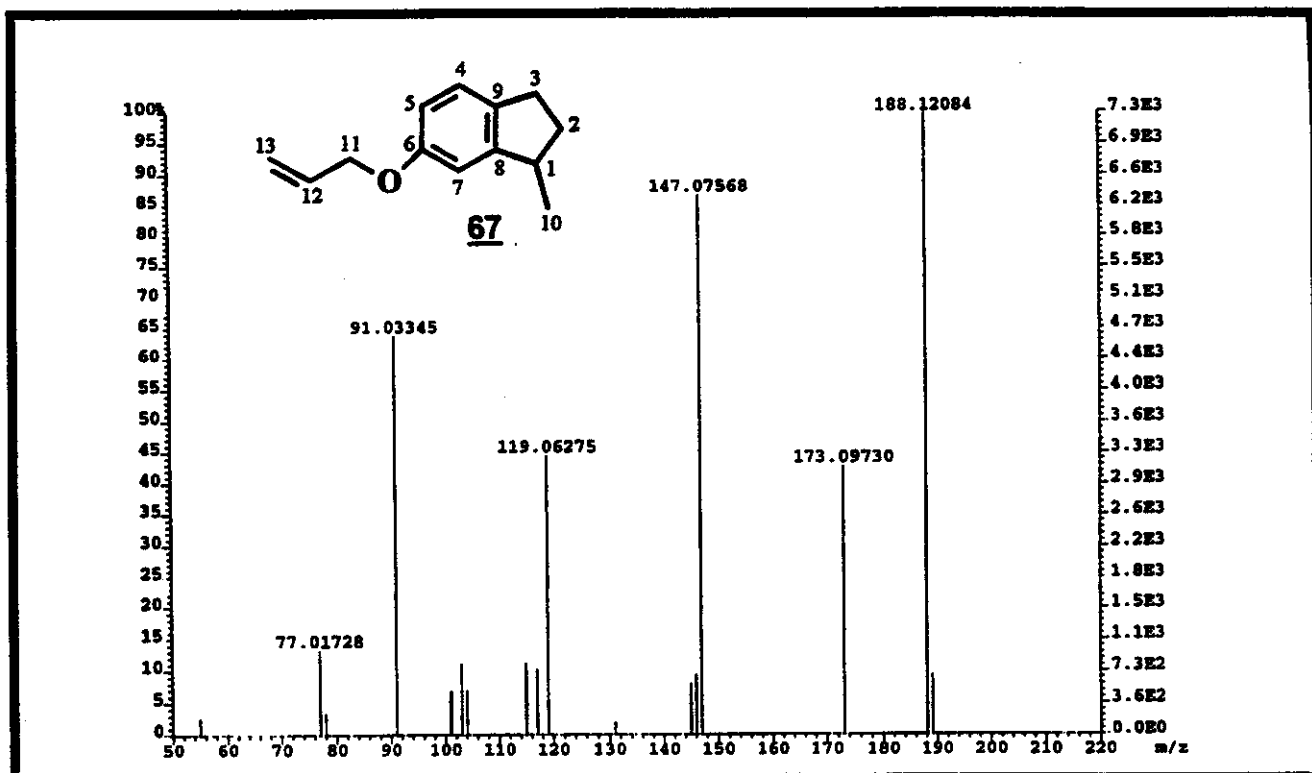
E185 - Espectro de ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) do 6-hidroxi-1-metil-indano



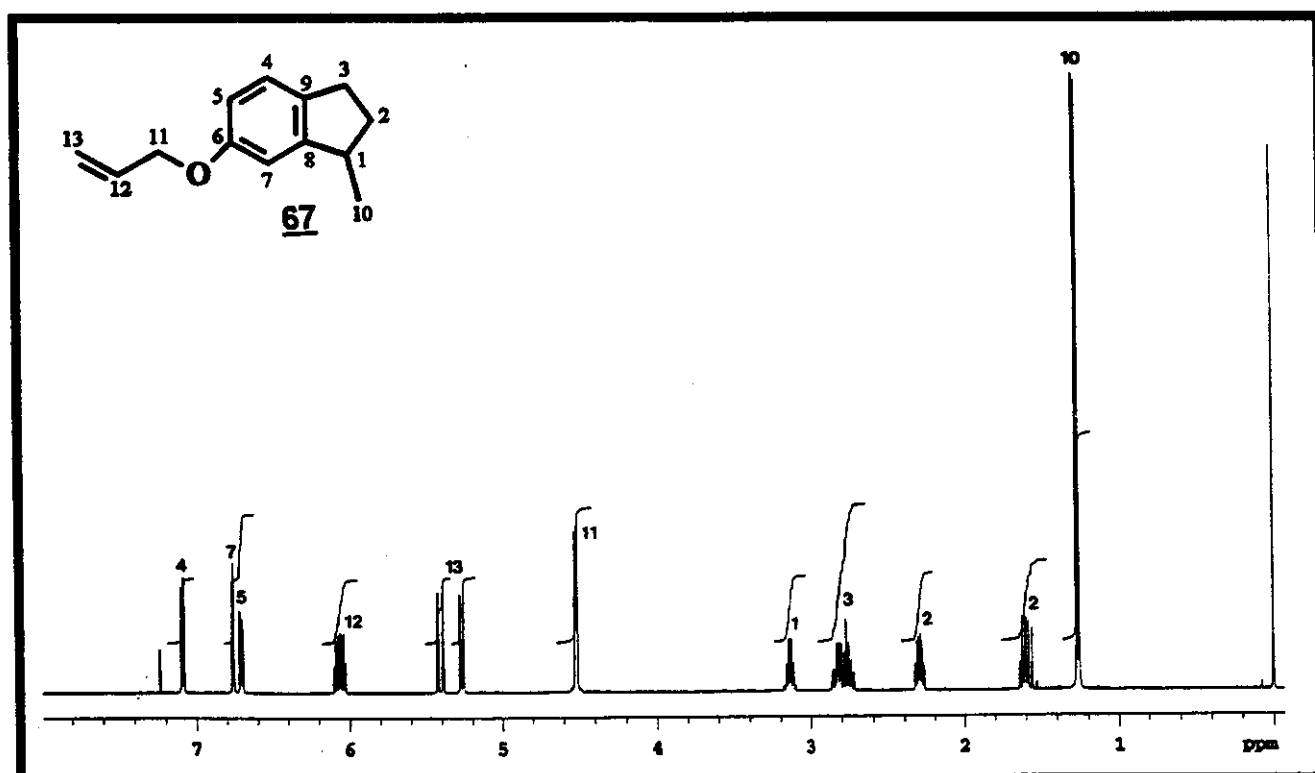
E186 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do 6-hidroxi-1-metil-indano

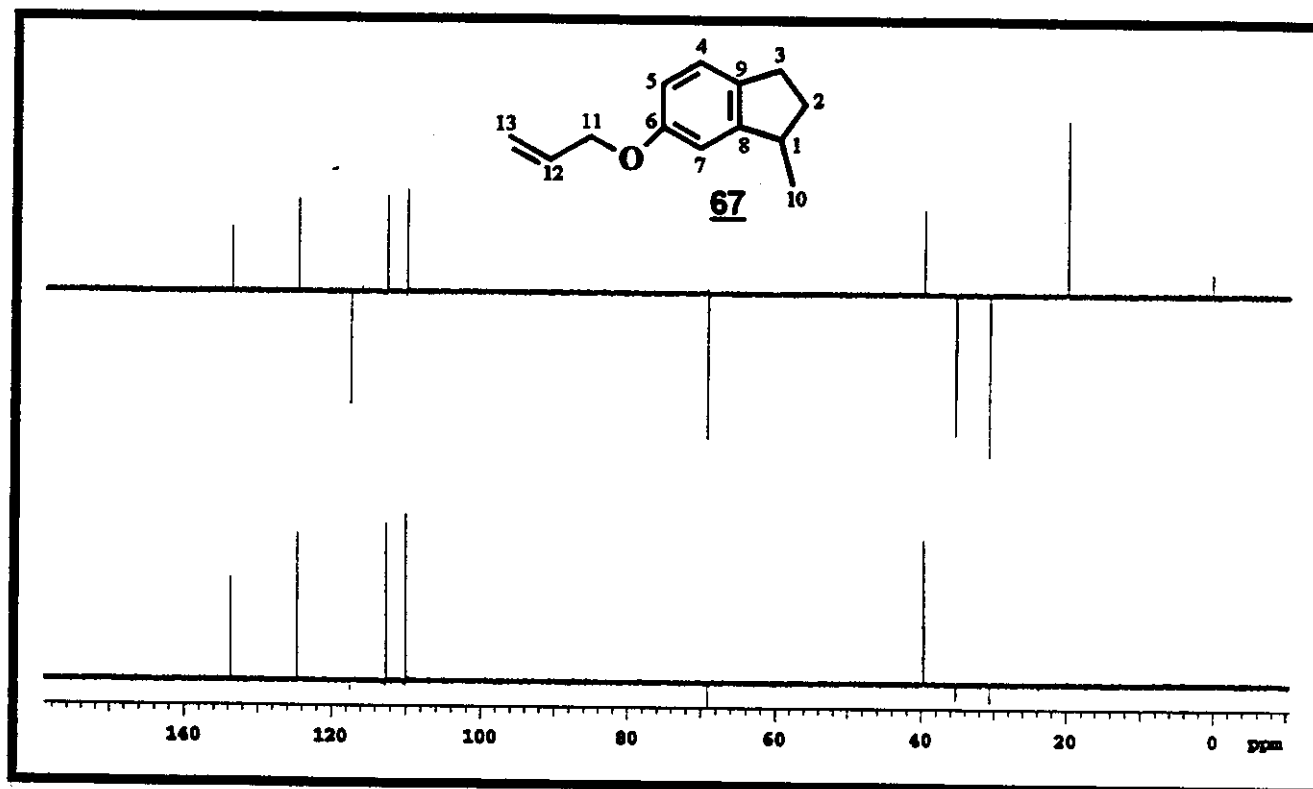


E187 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do 6-hidroxi-1-metil-indano

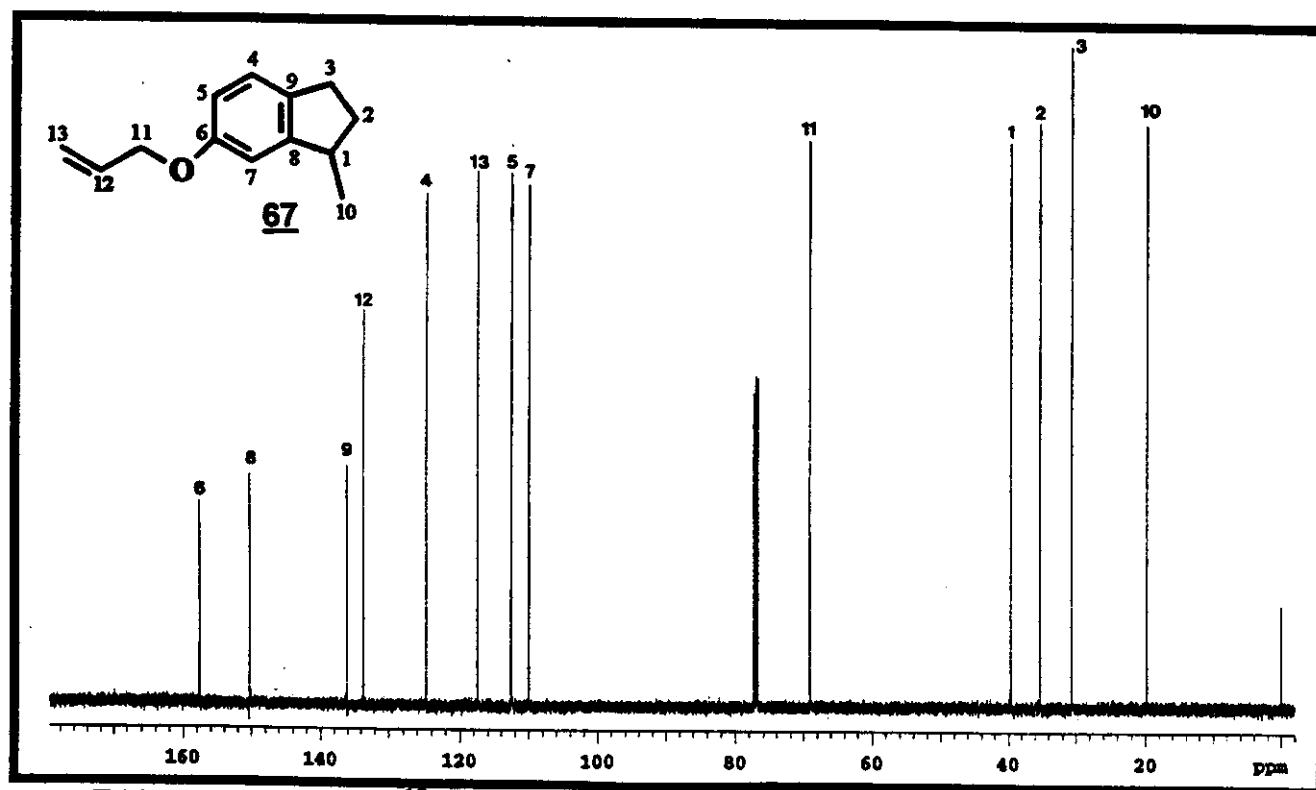


E188 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do 6-aliloxi-1-metil-indano

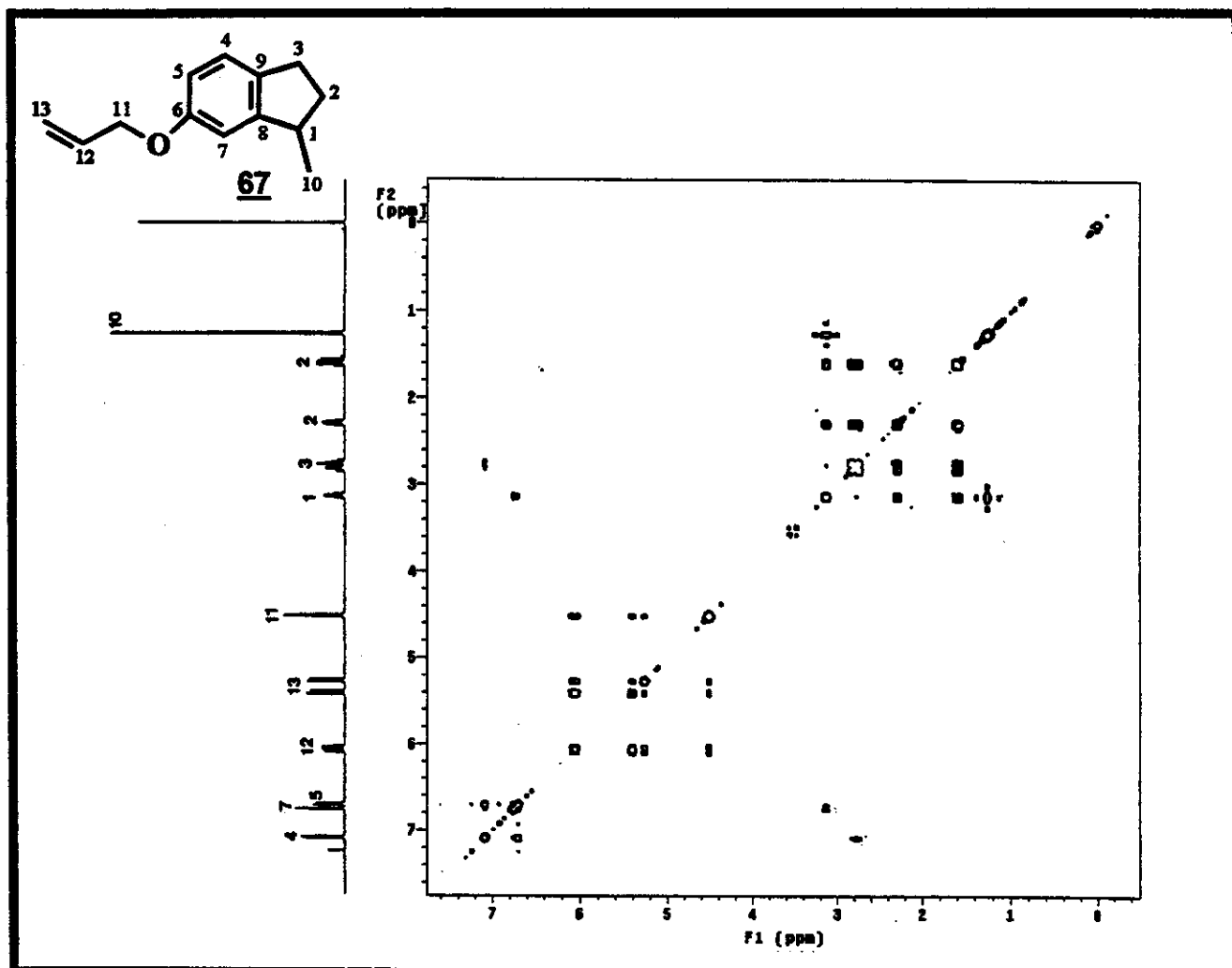
E189 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) do 6-aliloxi-1-metil-indano



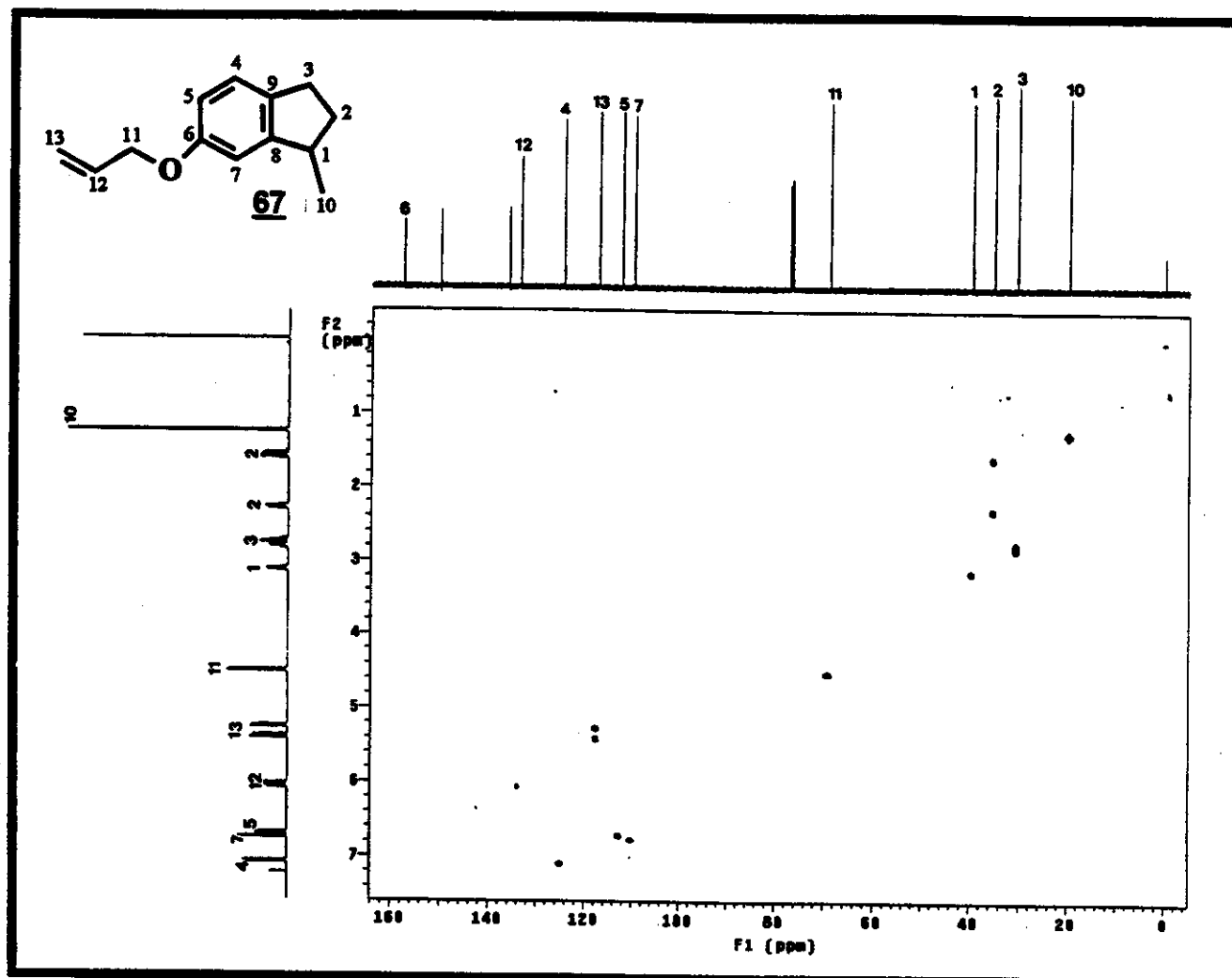
E190 - Espectro de DEPT 135° e 90° (125 MHz, CDCl₃) do 6-aliloxi-1-metil-indano



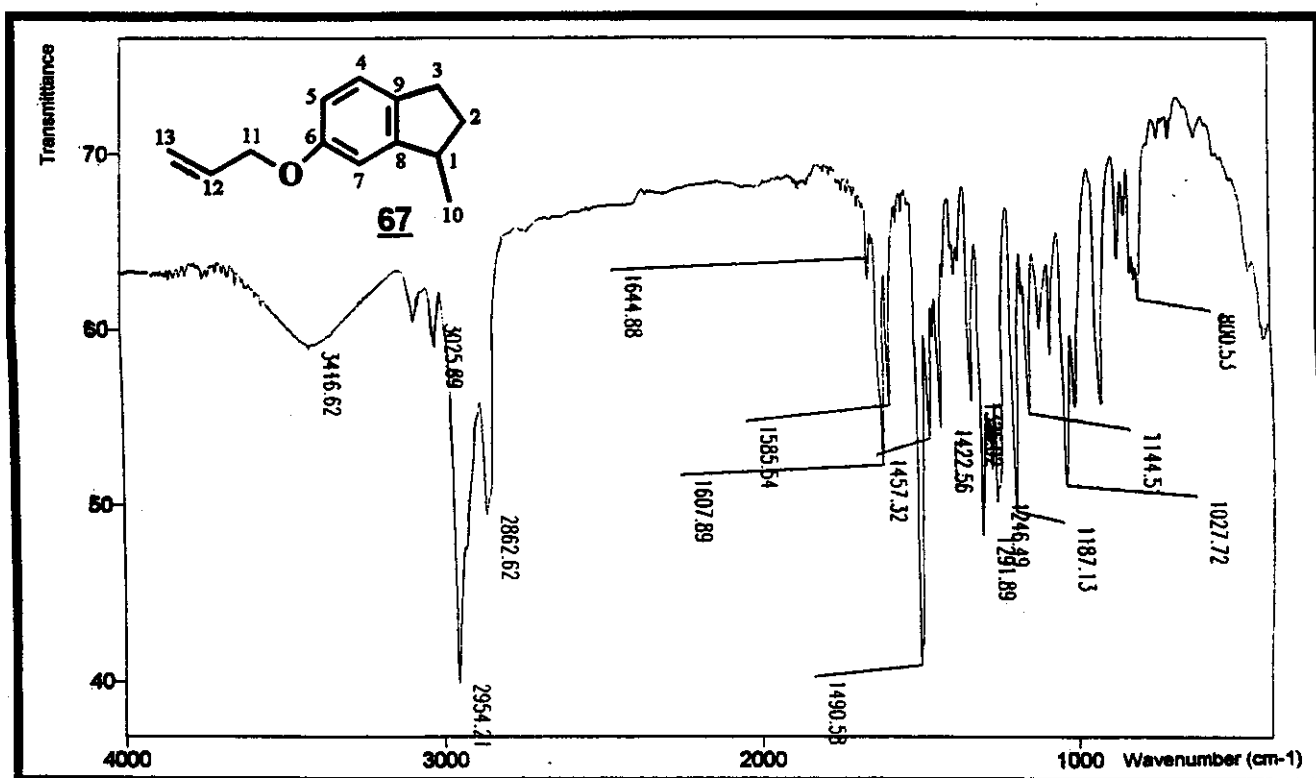
E191 - Espectro de ¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃) do 6-aliloxi-1-metil-indano



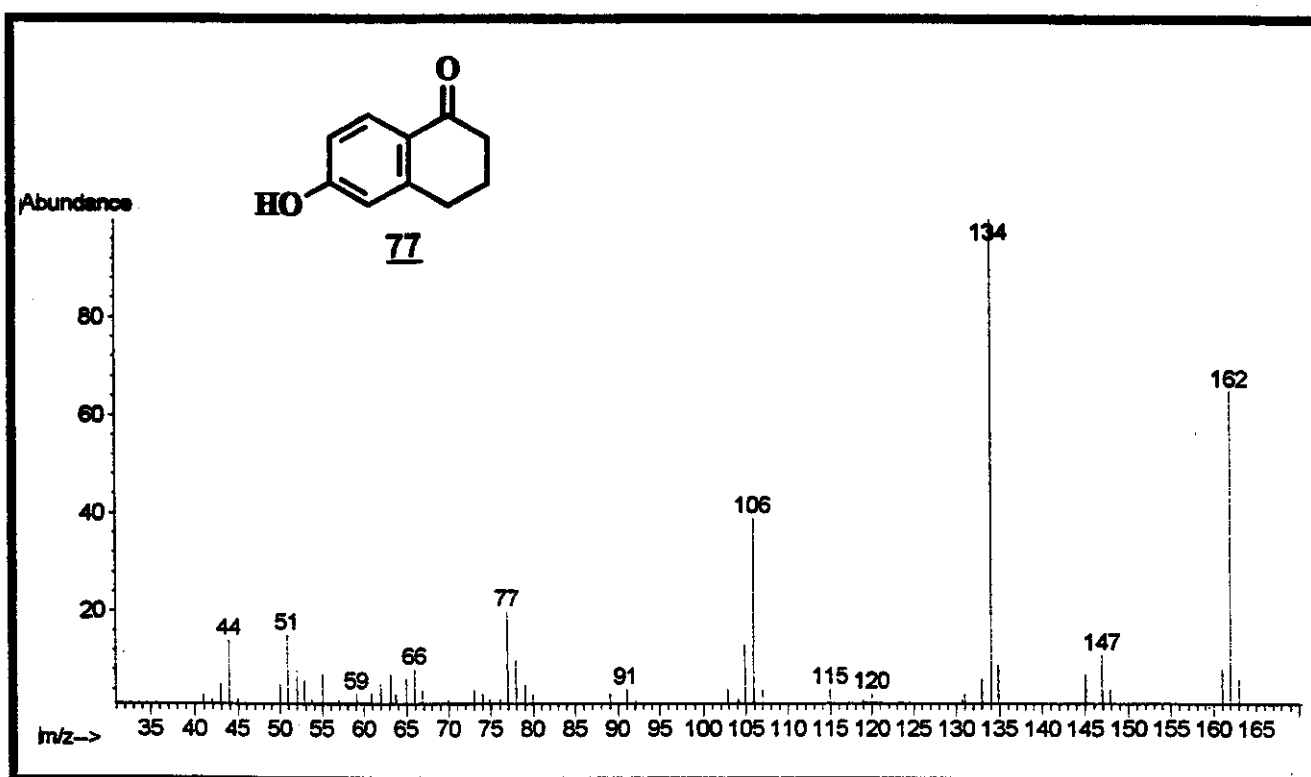
E192 – Espectro de RMN-2D (500MHz Tesla, ¹H, ¹H – COSY, CDCl₃) do 6-aliíoxi-1-metil-indano



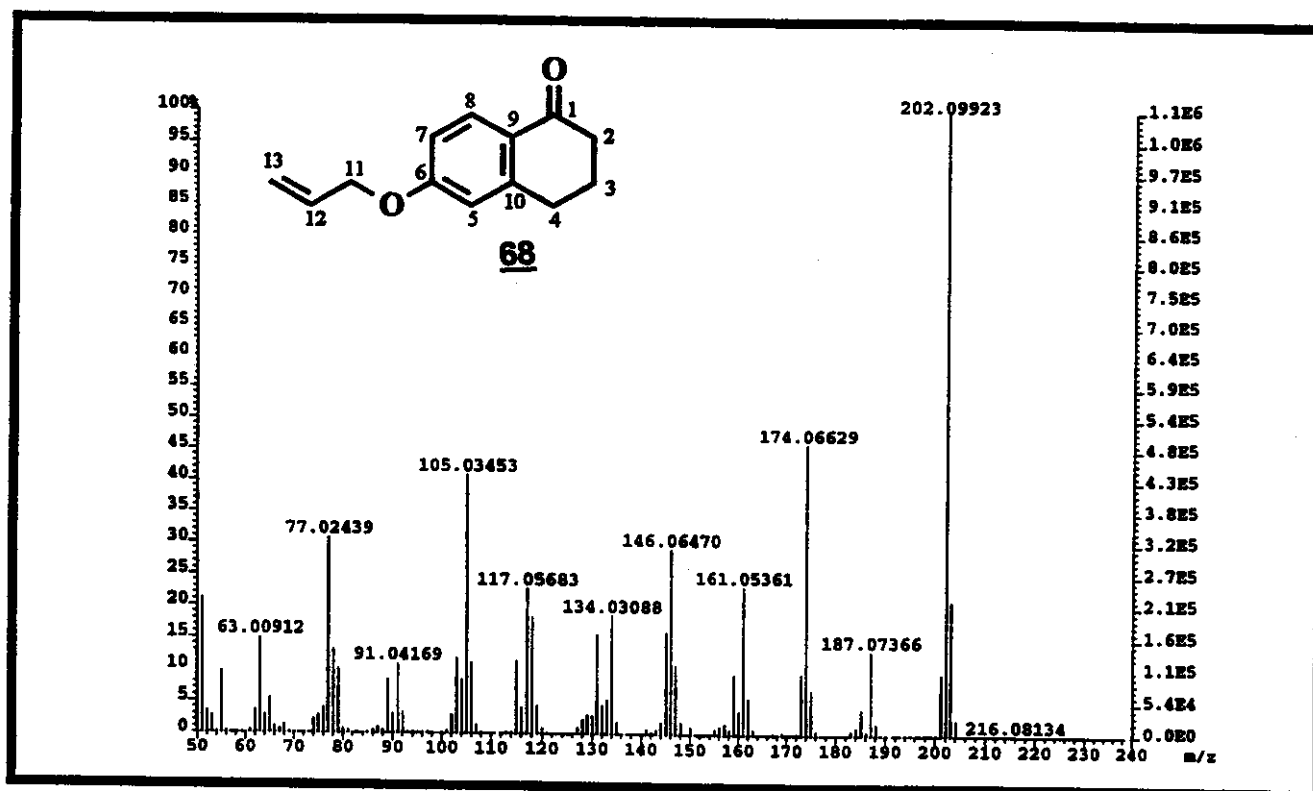
E193 – Espectro de RMN-2D (11,75 Tesla, ¹H, ¹³C- HSQC, CDCl₃) do 6-aliíoxi-1-metil-indano



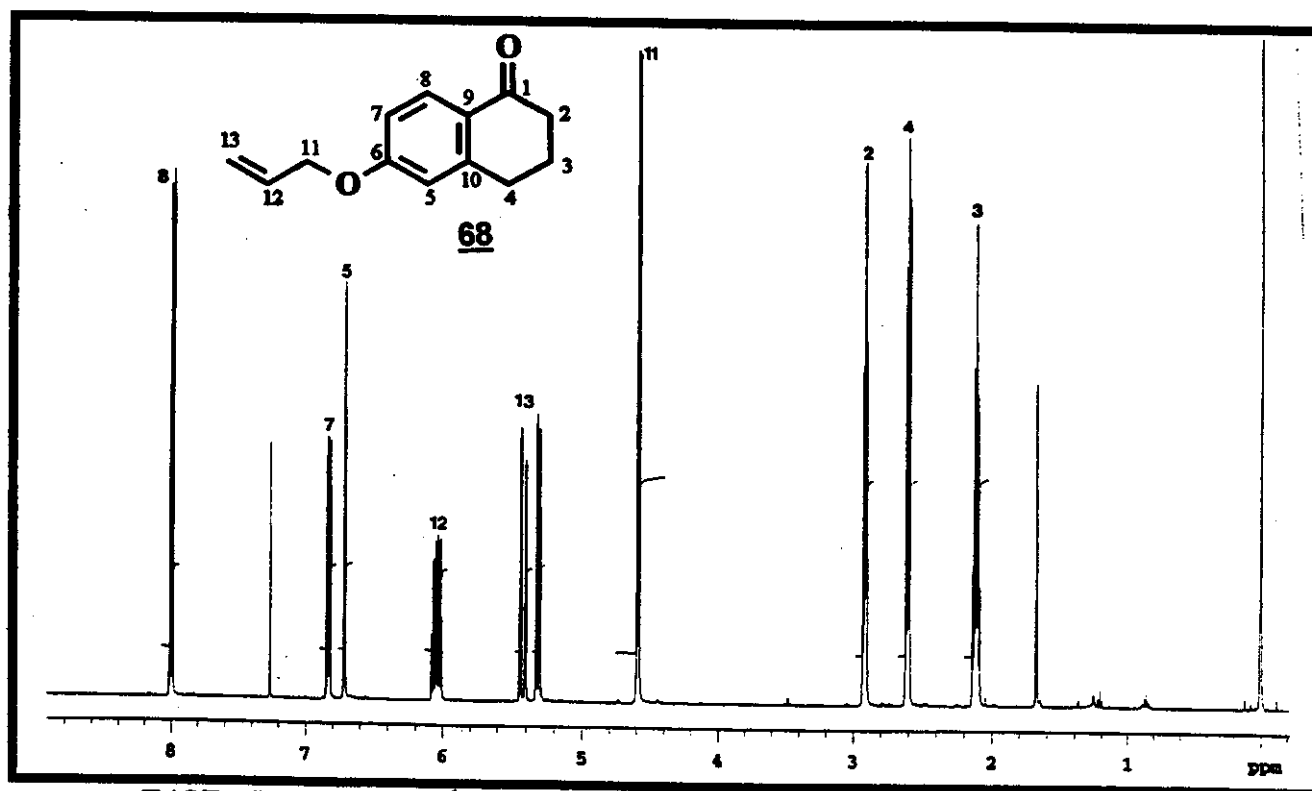
E194 - Espectro no Infra Vermelho (filme) do 6-aliiloxy-1-metil-indano



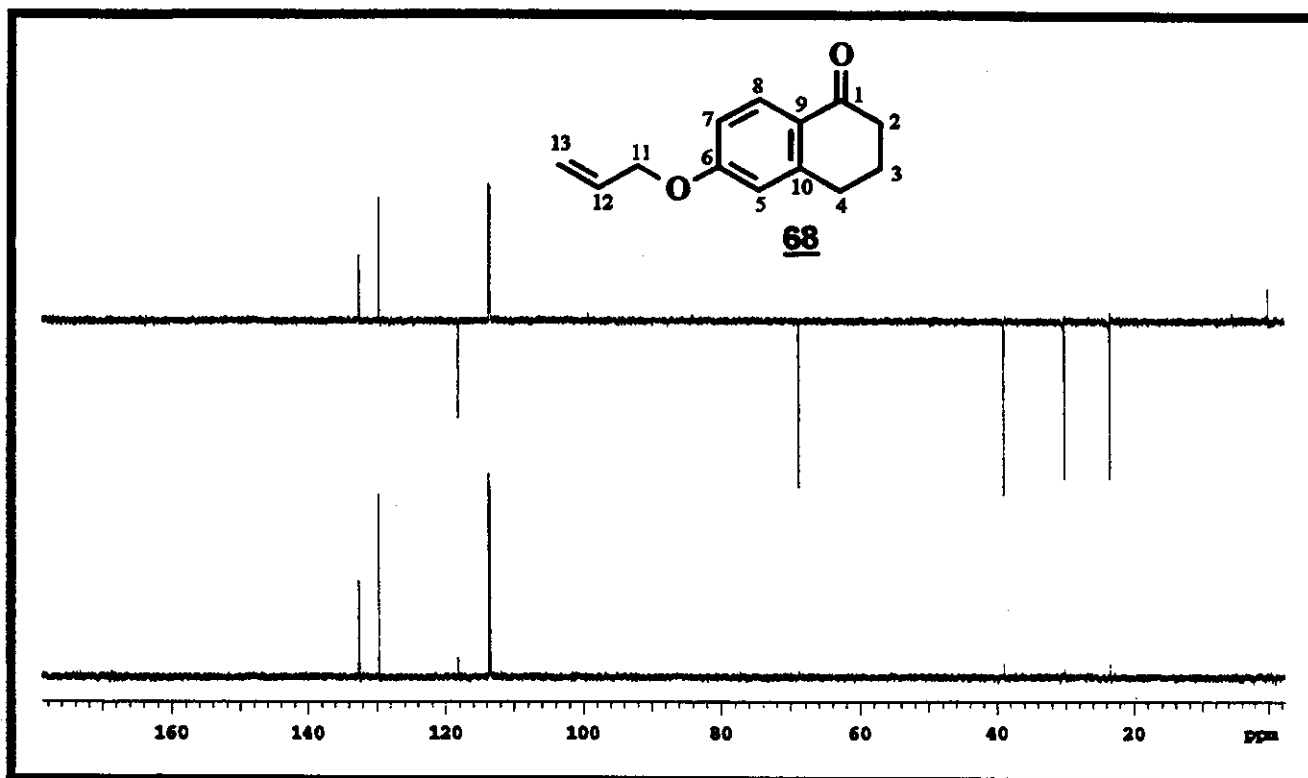
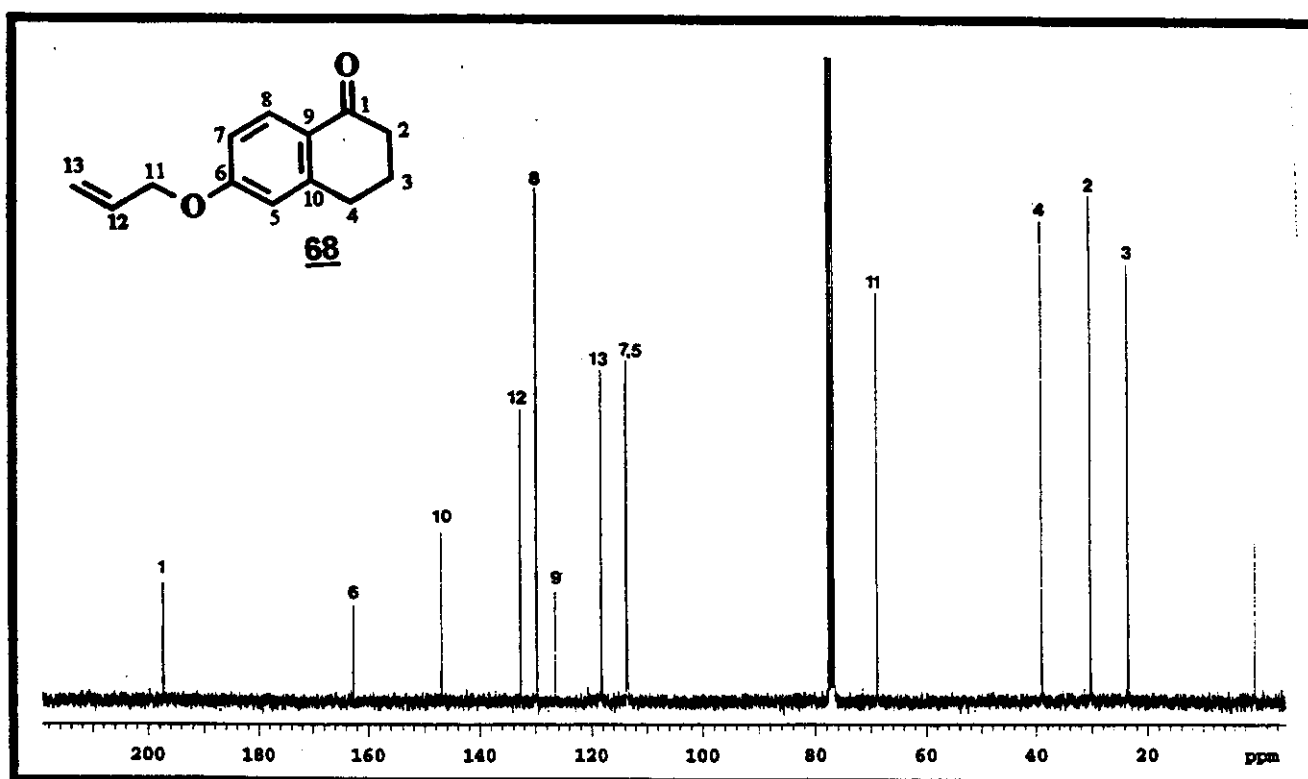
E195 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 6-hidroxi-tetralona

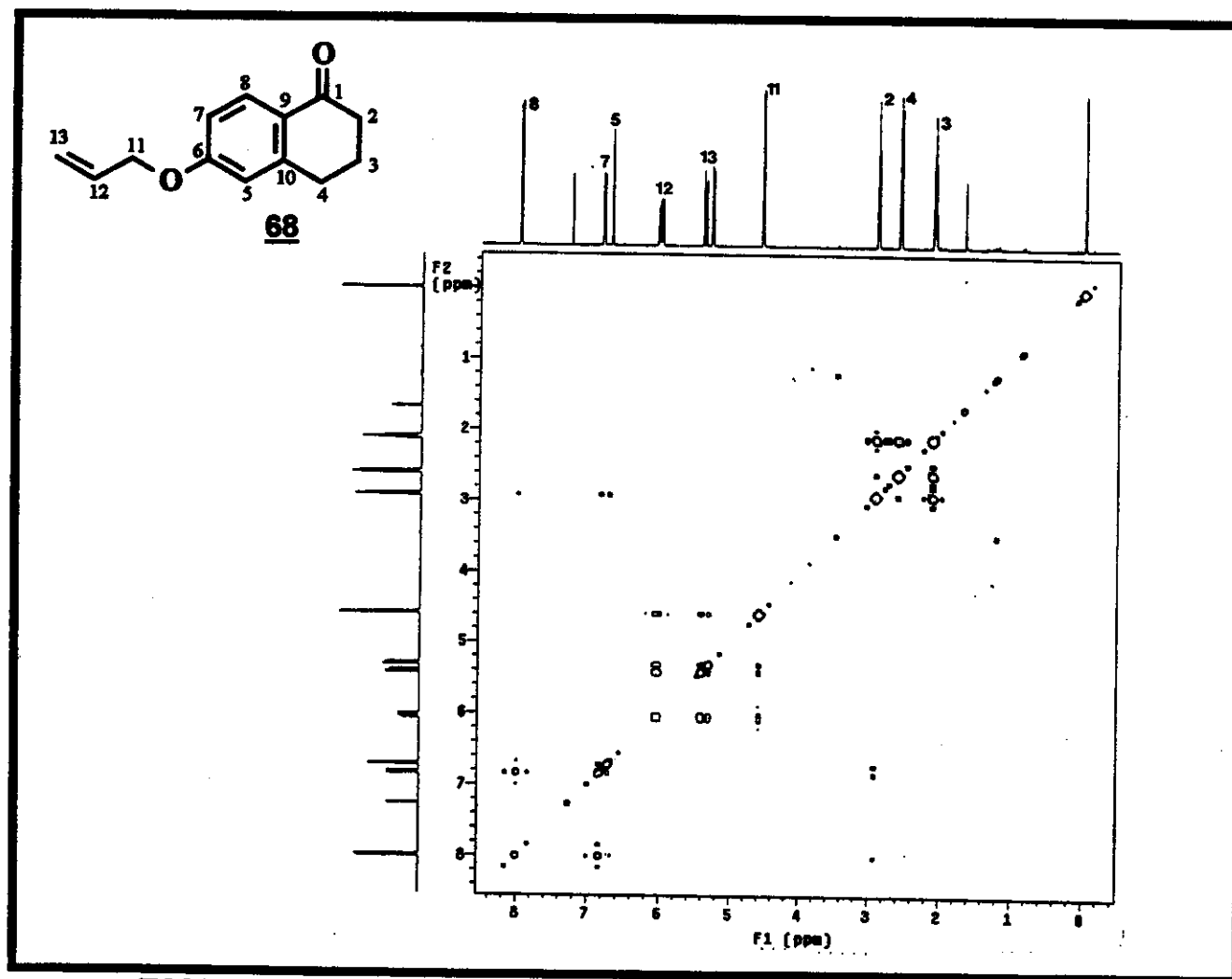


E196 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 6-aliíoxi-tetralona

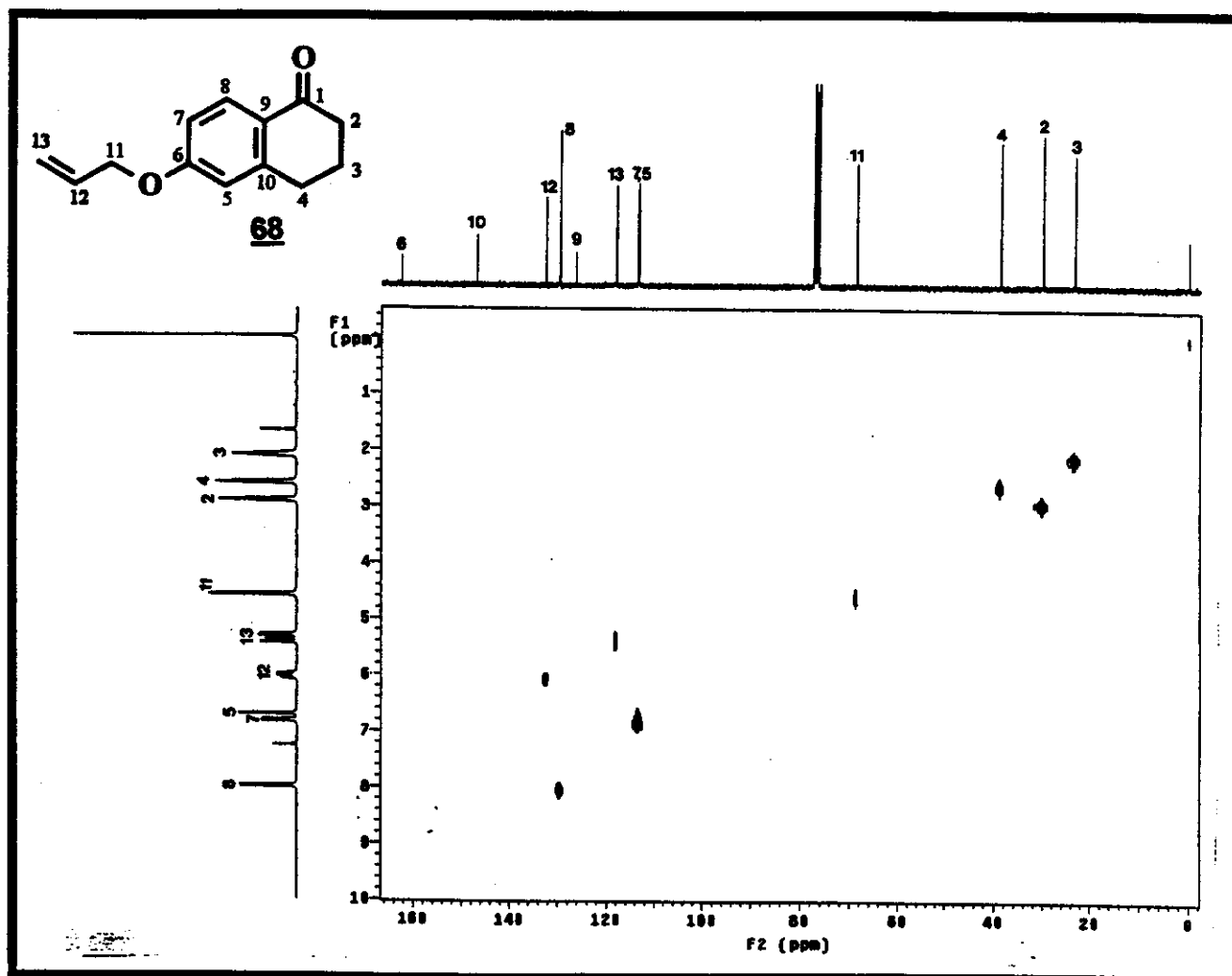


E197 - Espectro de ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) da 6-aliíoxi-tetralona

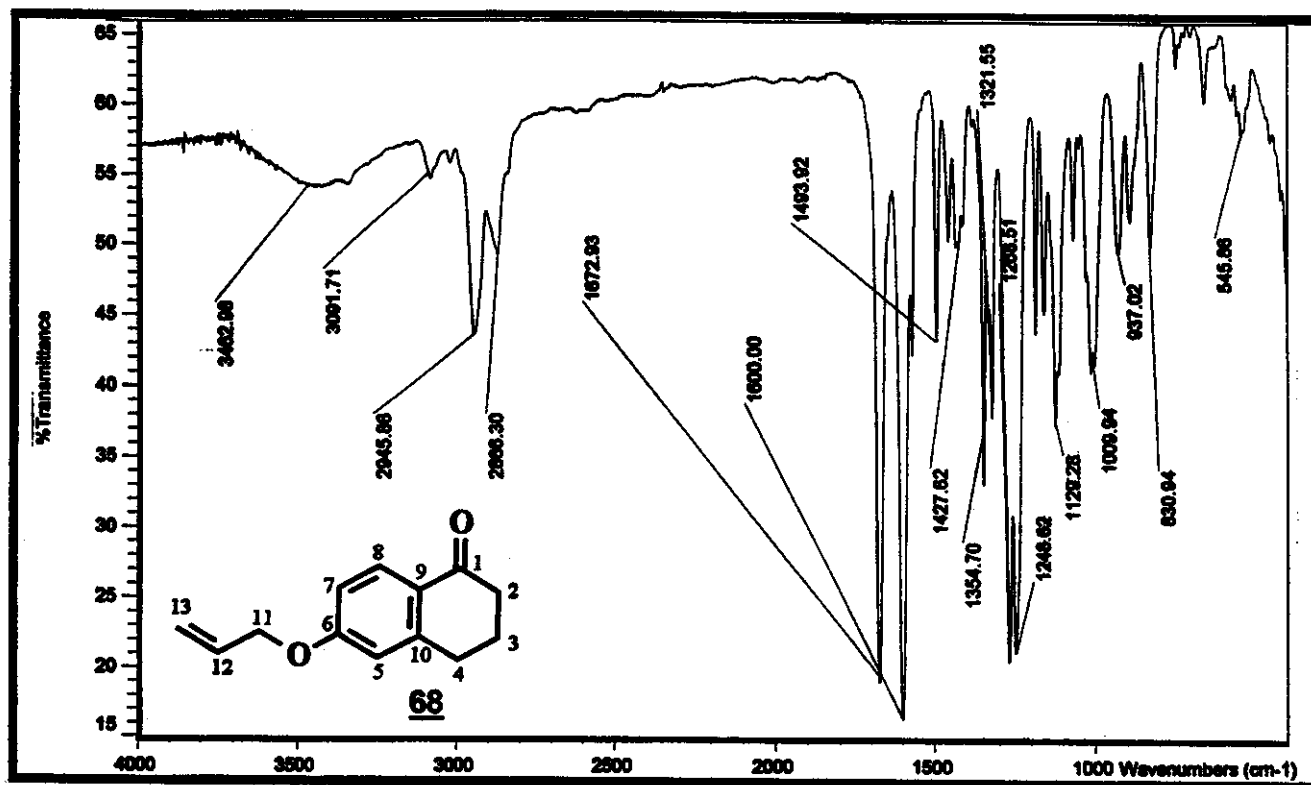
E198 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) da 6-aliloxi-tetralonaE199 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) da 6-aliloxi-tetralona



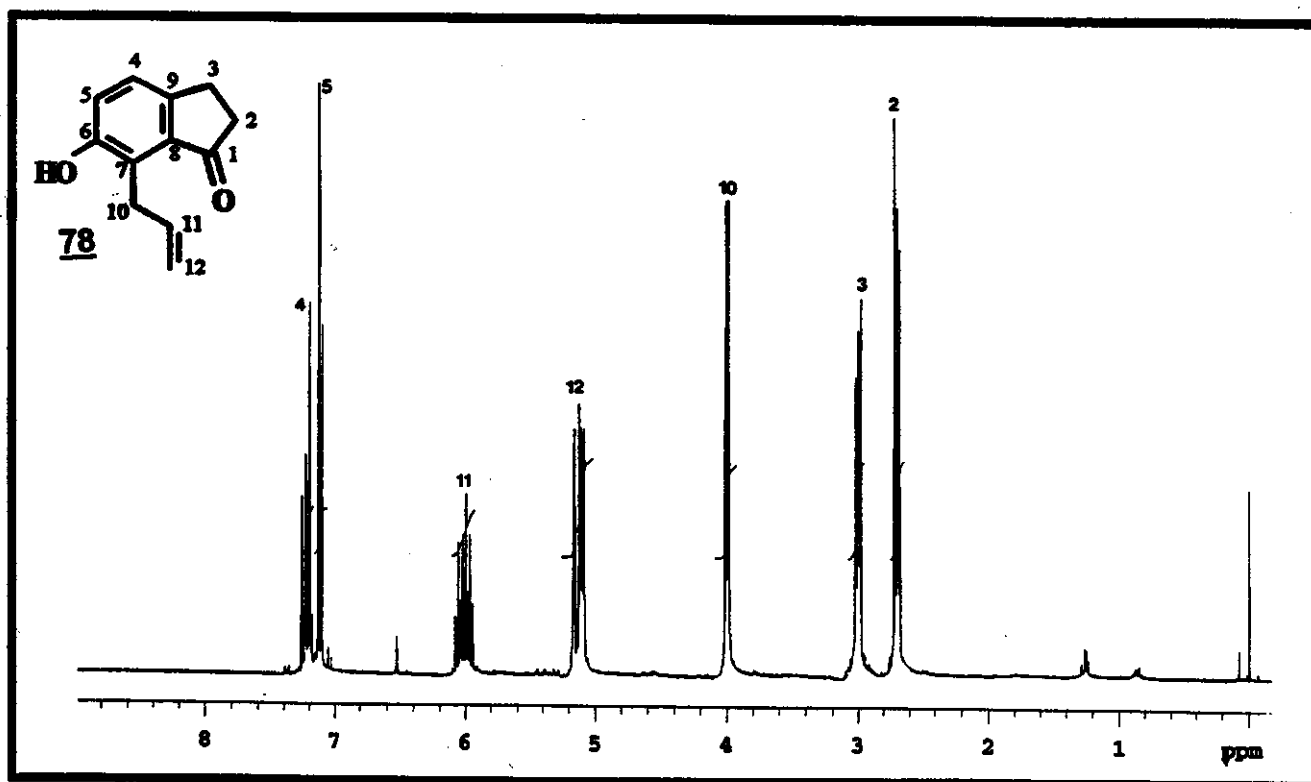
E200 – Espectro de RMN-2D (500 MHz, ^1H , ^1H – COSY, CDCl_3) da 6-aliíoxi-tetralona



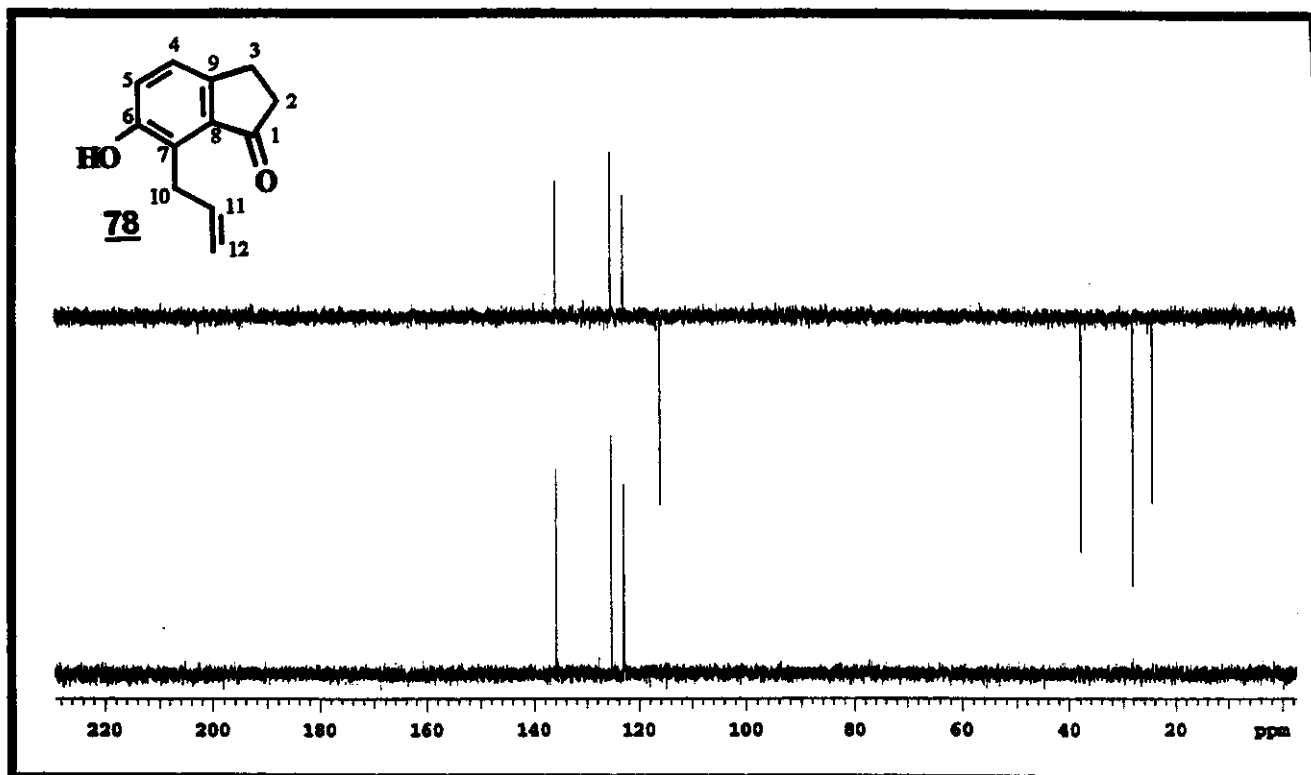
E201 – Espectro de RMN-2D (7,05 Tesla, ^1H , ^{13}C - HETCOR, CDCl_3) da 6-aliíloxi-tetralona



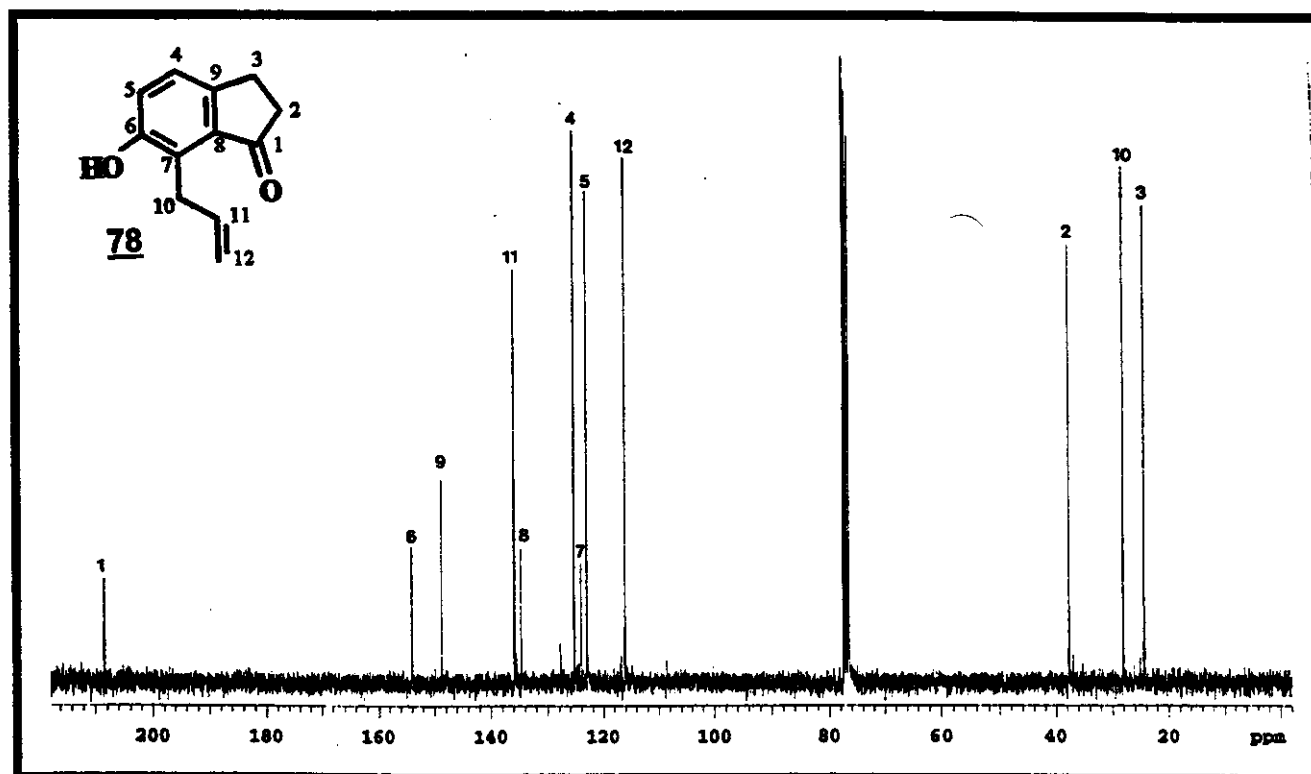
E202 - Espectro no Infra Vermelho (filme) da 6-aliiloxy-tetralona



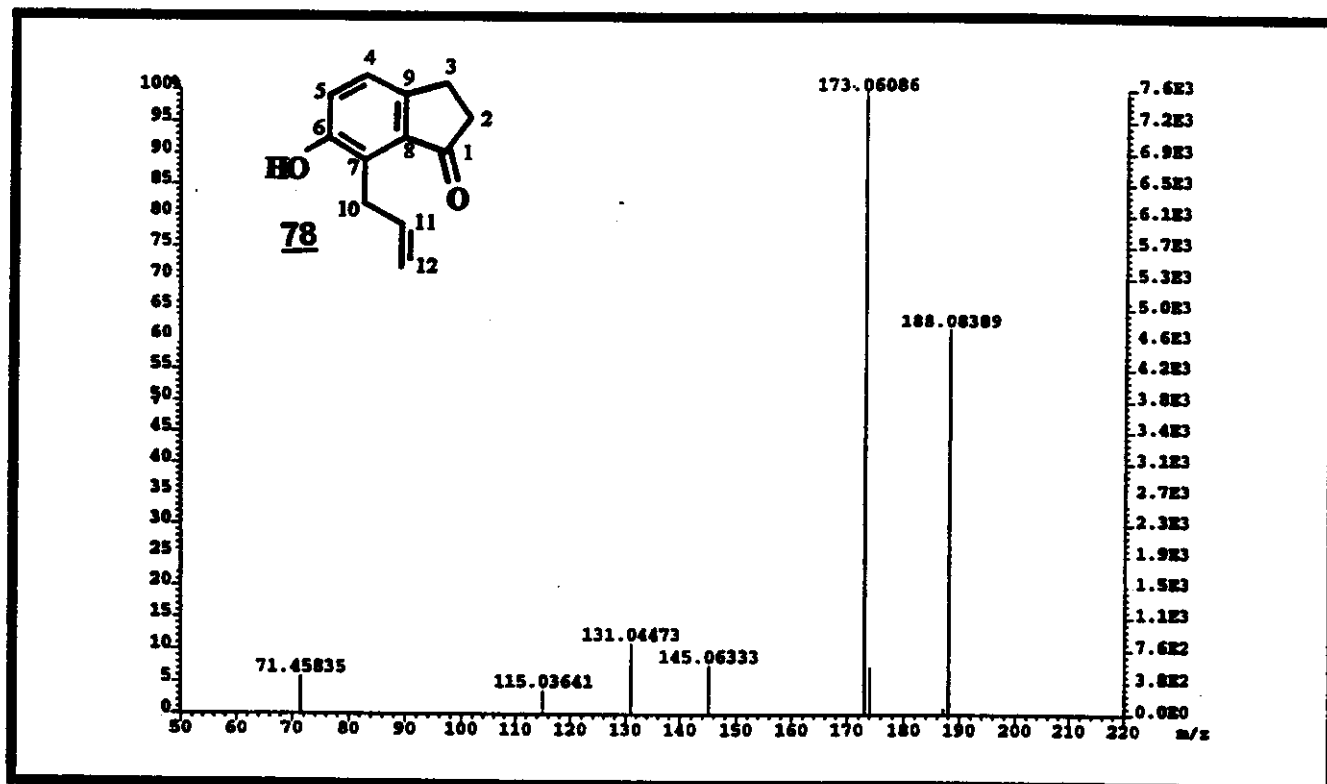
E203 - Espectro de ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) da 7-aliil-6-hidroxi-indan-1-ona



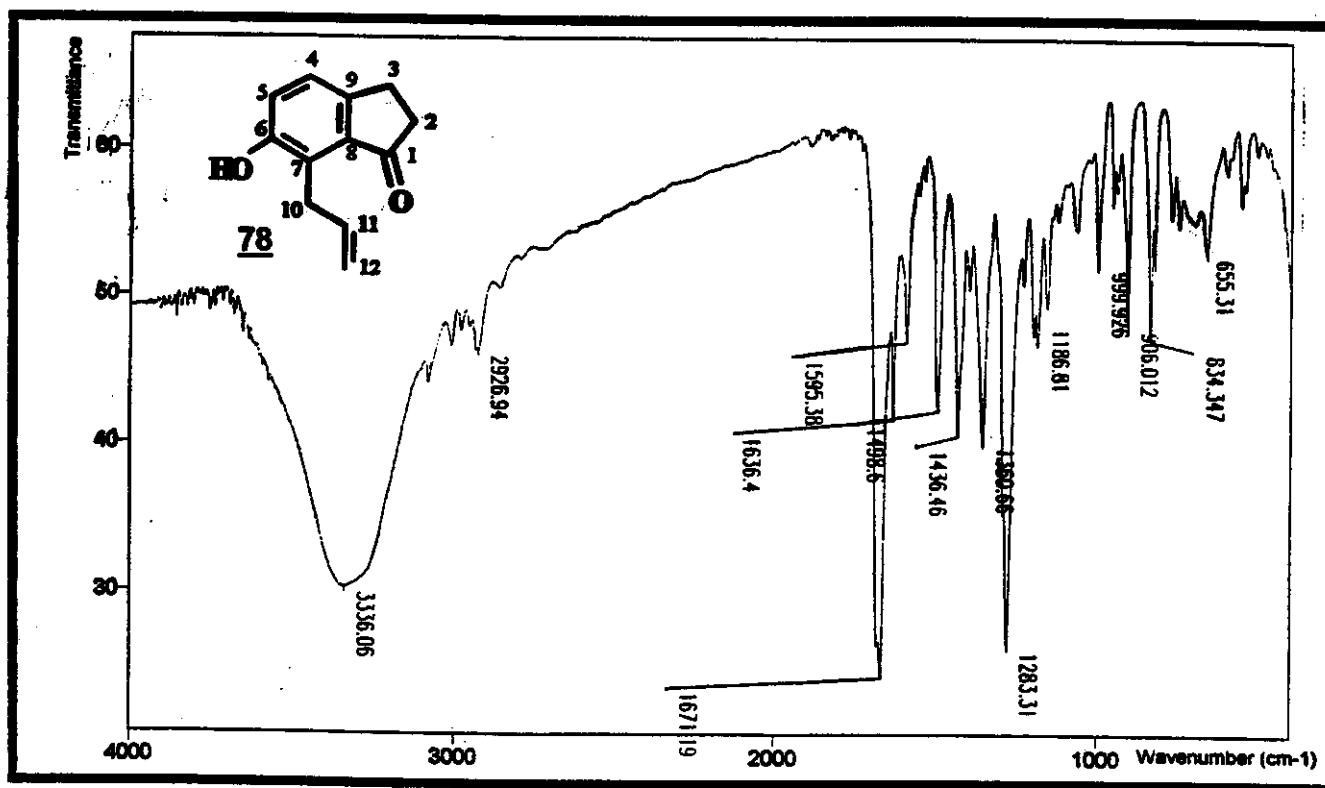
E204 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) da 7-alil-6-hidroxi-indan-1-ona



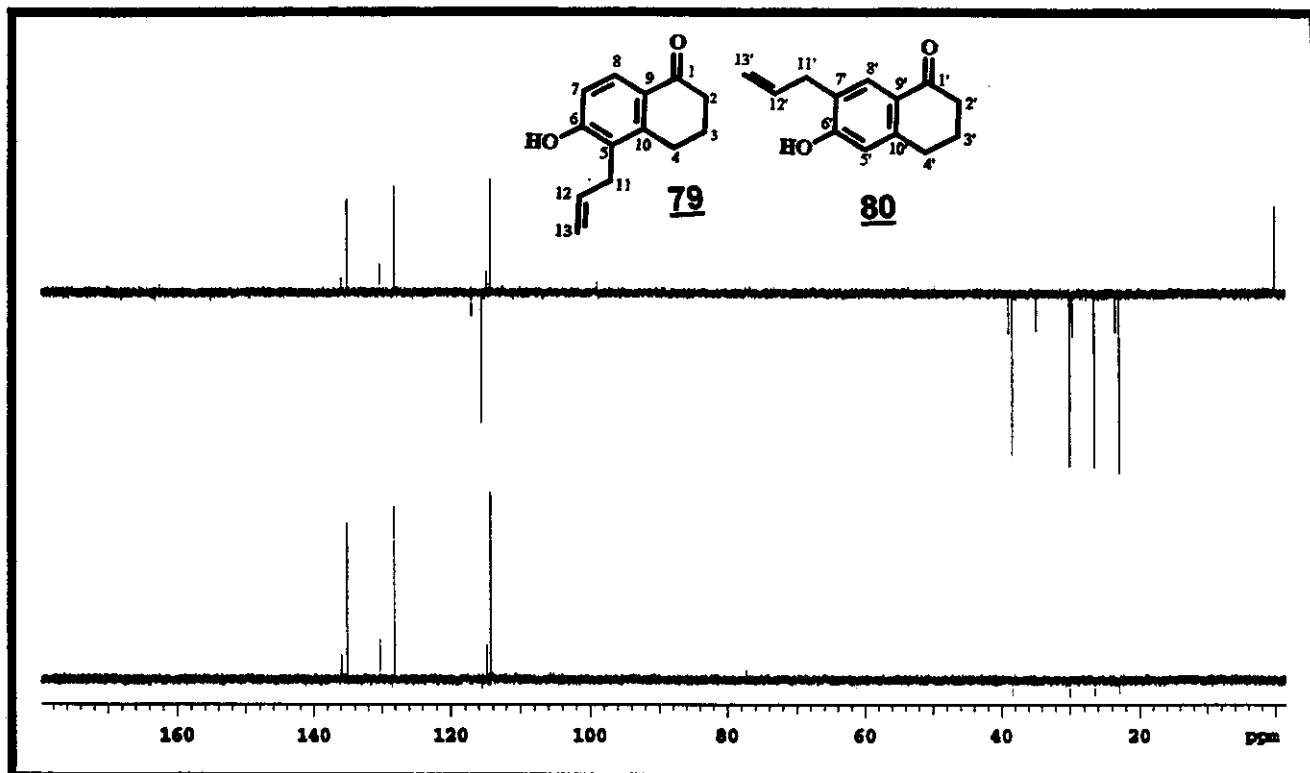
E205 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) da 7-alil-6-hidroxi-indan-1-ona



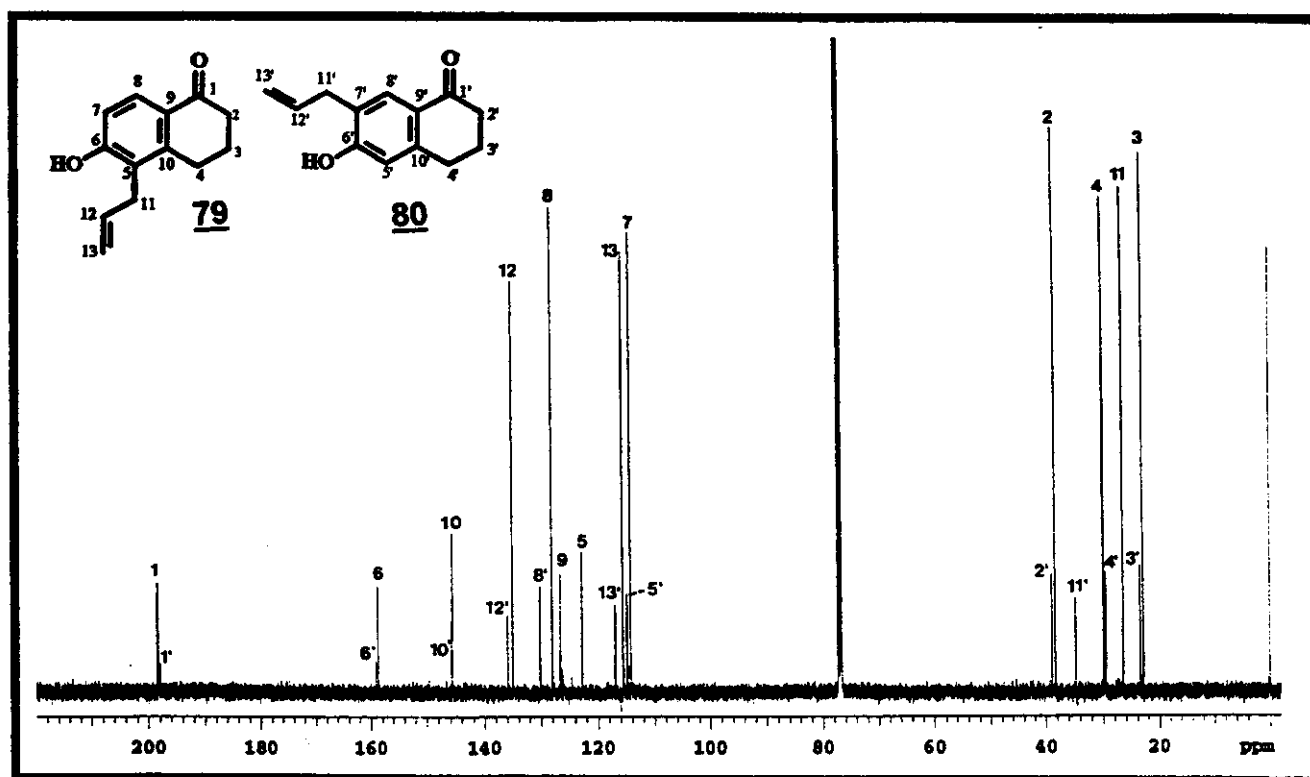
E206 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 7-aliil-6-hidroxi-indan-1-ona



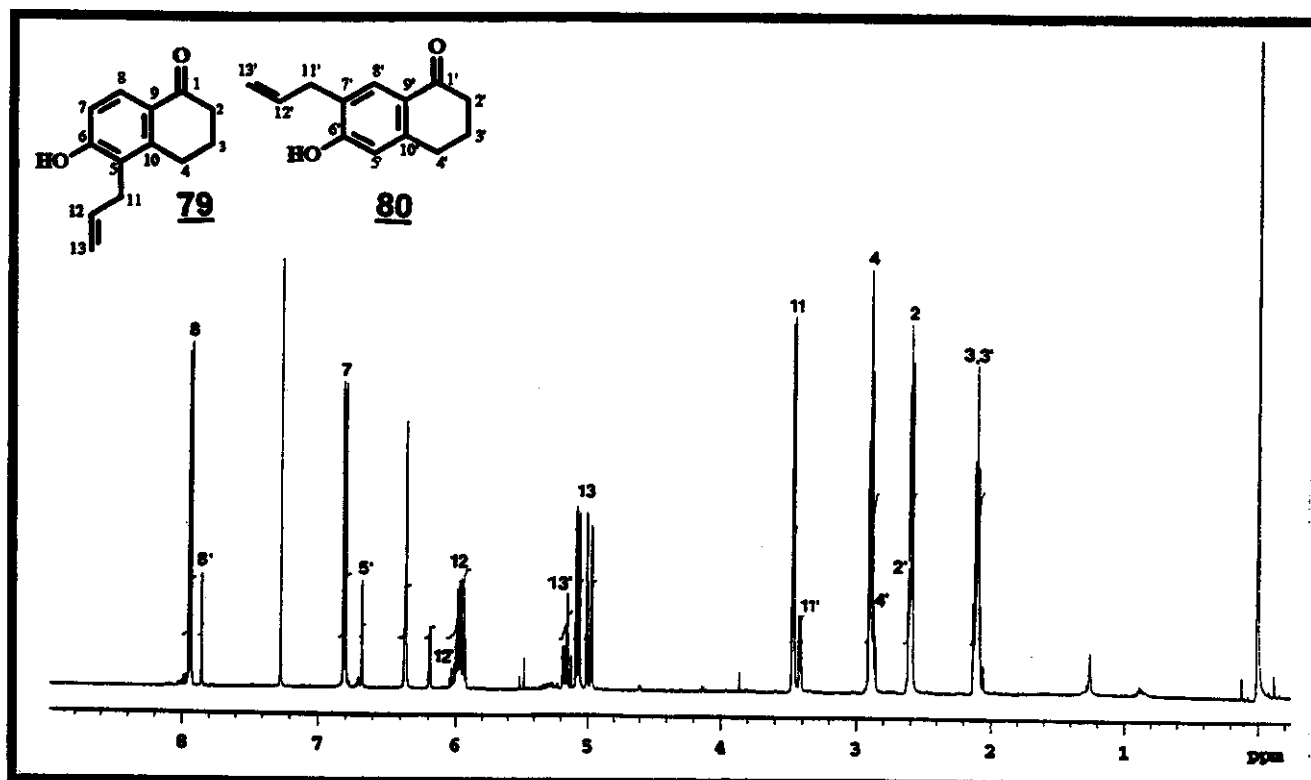
E207 - Espectro no Infra Vermelho (filme) da 7-aliil-6-hidroxi-indan-1-ona



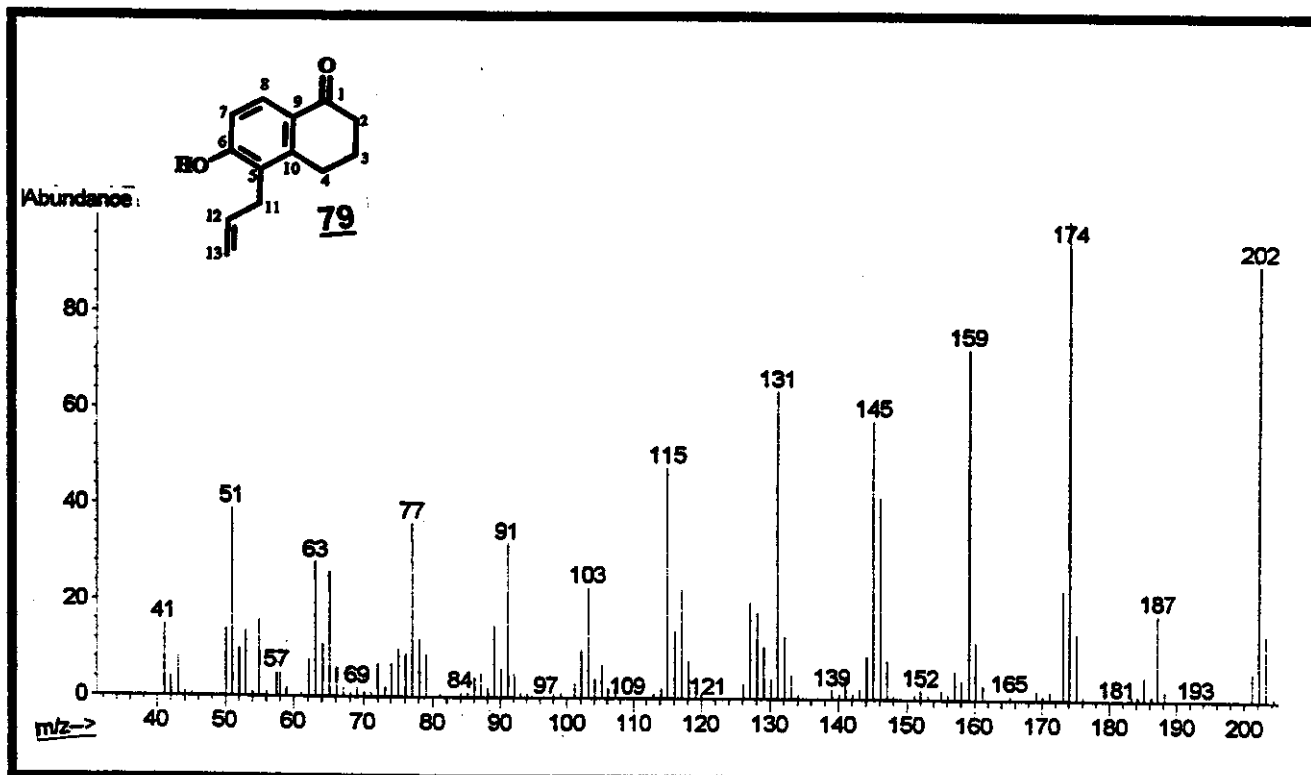
E208 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) da mistura dos compostos 5-alil-6-hidroxi-tetralona e 7-alil-6-hidroxi-tetralona



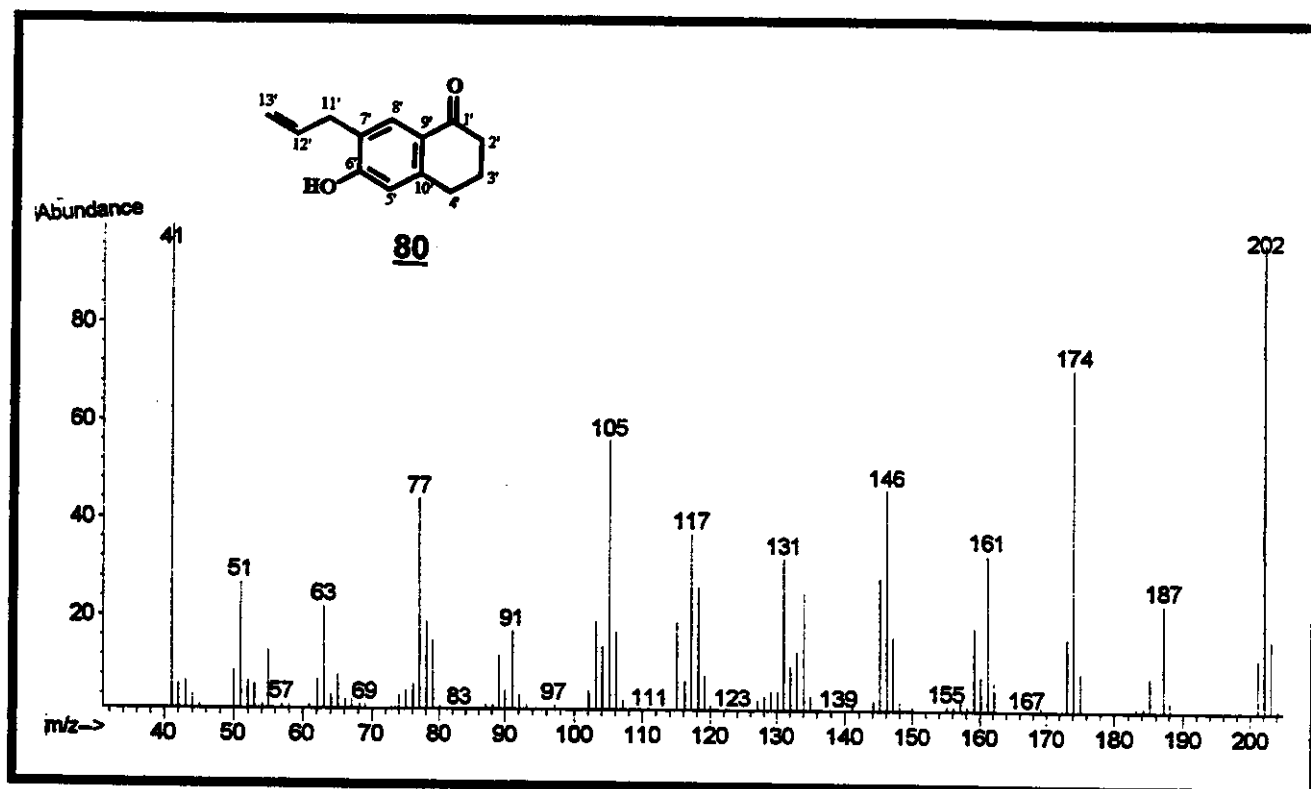
E209 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) da mistura dos compostos 5-alil-6-hidroxi-tetralona e 7-alil-6-hidroxi-tetralona



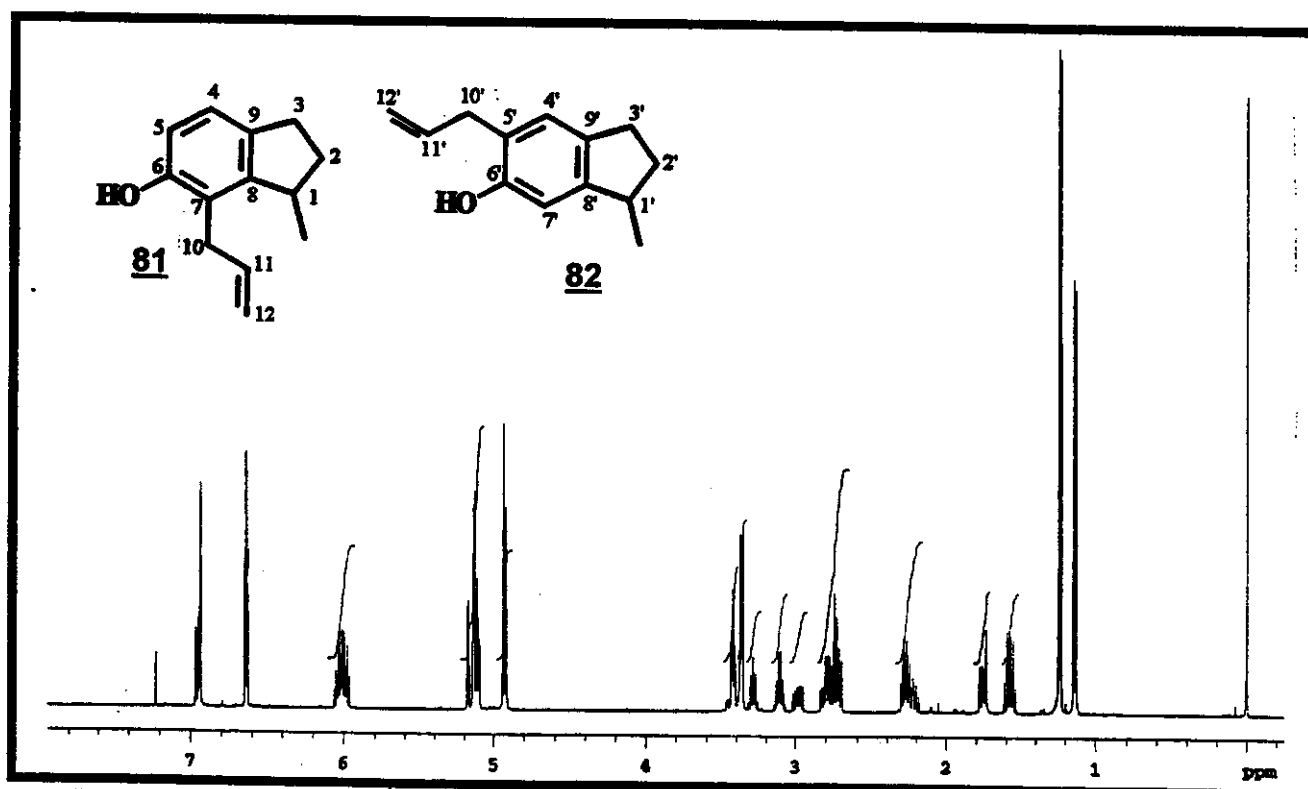
E210 - Espectro de ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) da mistura dos compostos 5-
alil-6-hidroxi-tetralona e 7-alil-6-hidroxi-tetralona

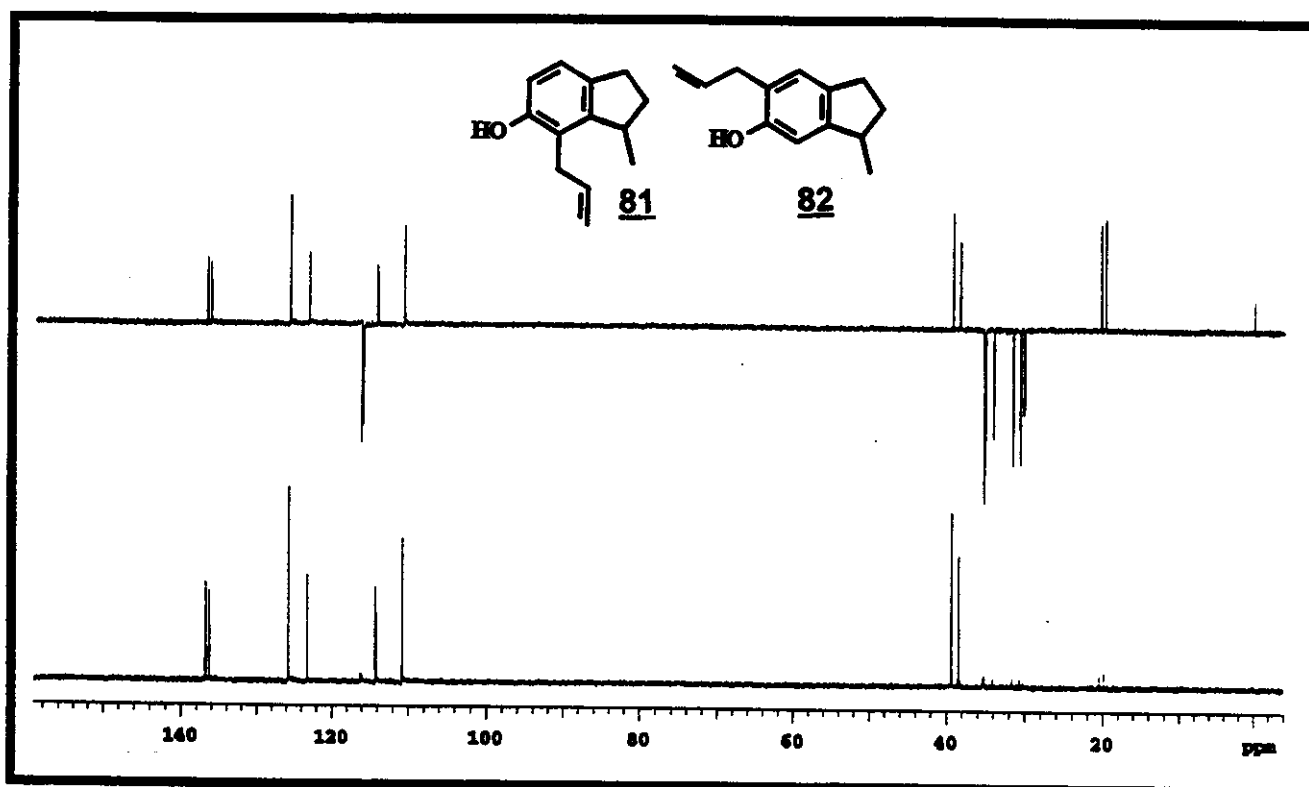


E211 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 5-alil-6-hidroxi-tetralona

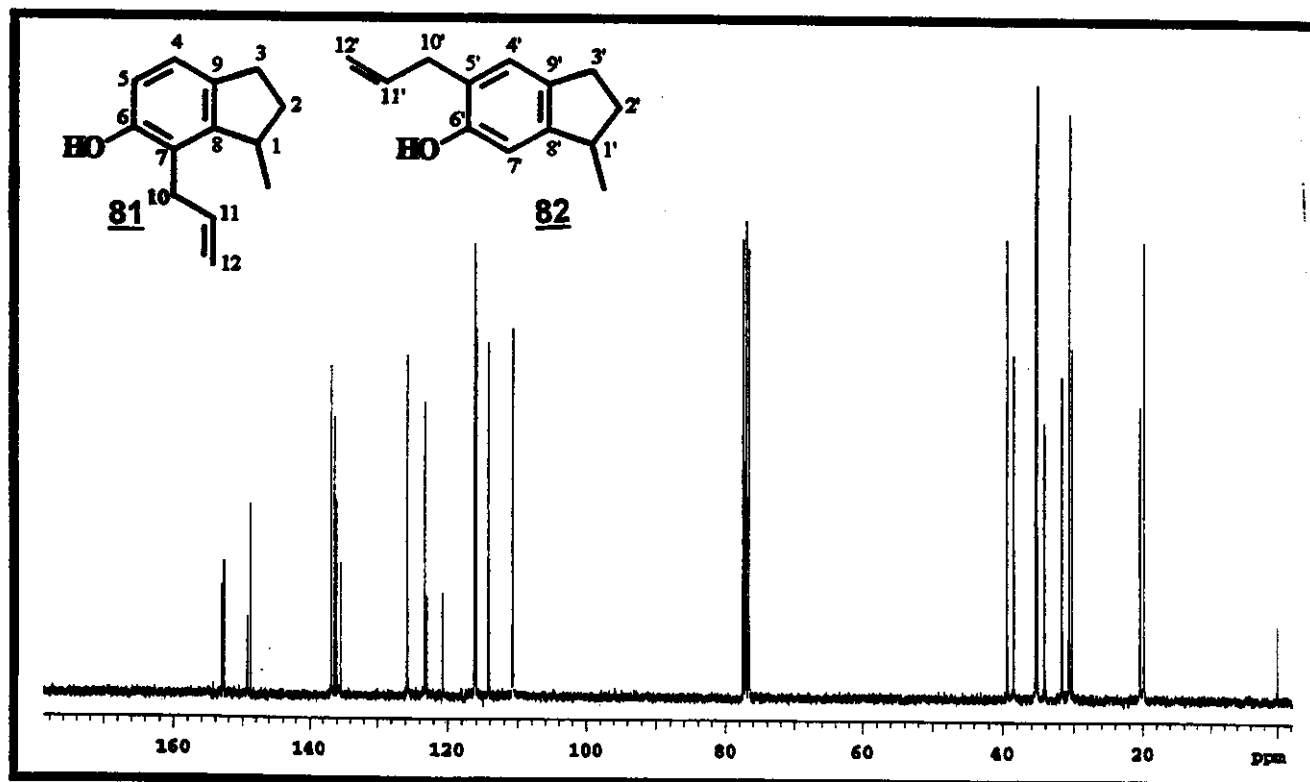


E212 - Espectro de Massas (EI 70 eV) da 7-alil-6-hidroxi-tetralona

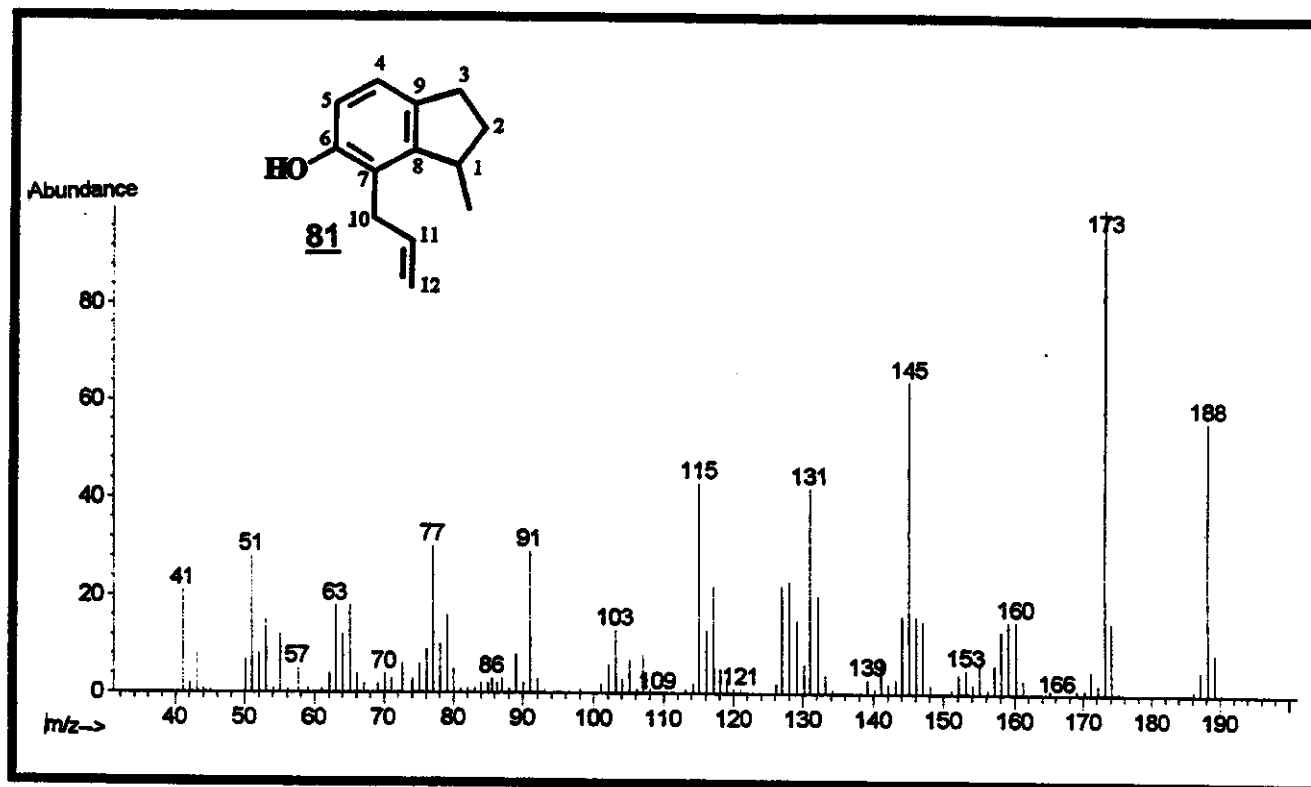
E213 - Espectro de ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) da mistura dos compostos 7-alil-6-hidroxi-1-metil-indano e 5-alil-6-hidroxi-1-metil-indano



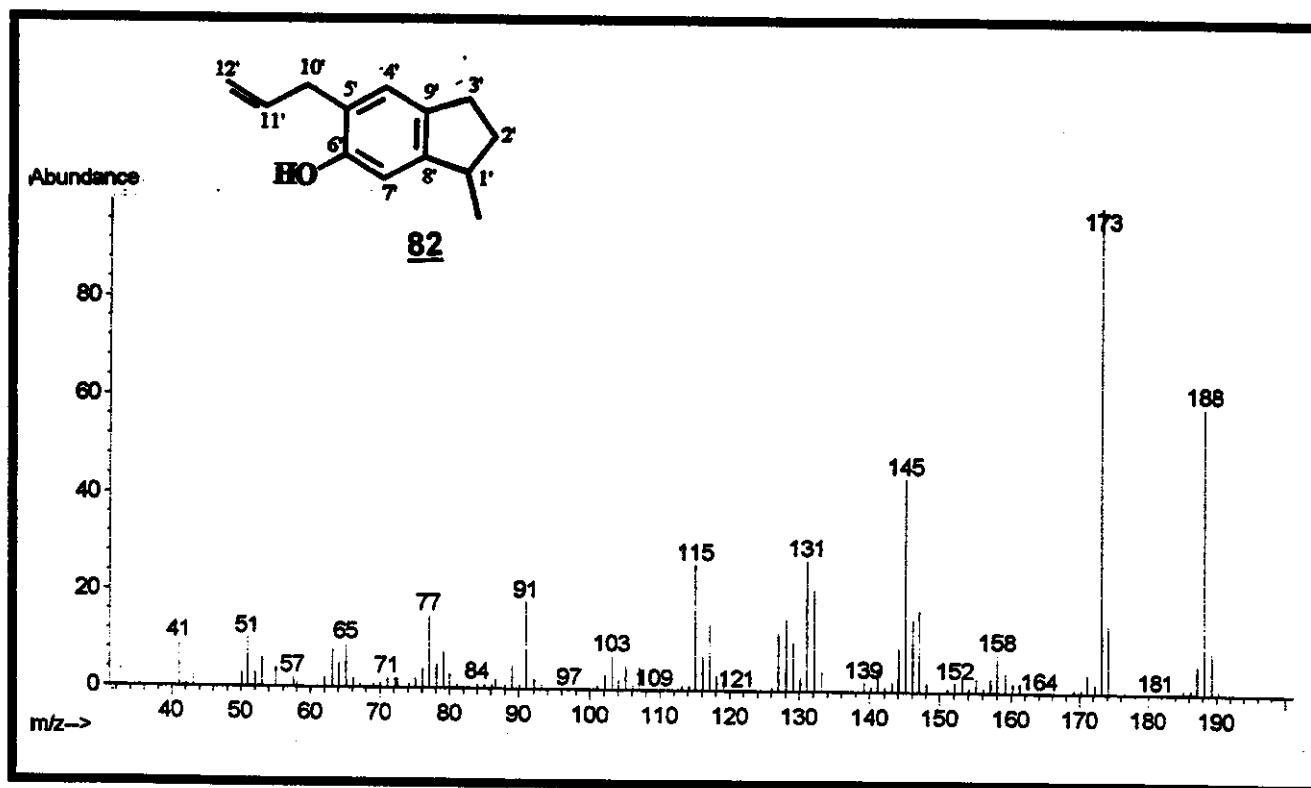
E214 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) da mistura dos compostos 7-alil-6-hidroxi-1-metil-indano e 5-alil-6-hidroxi-1-metil-indano



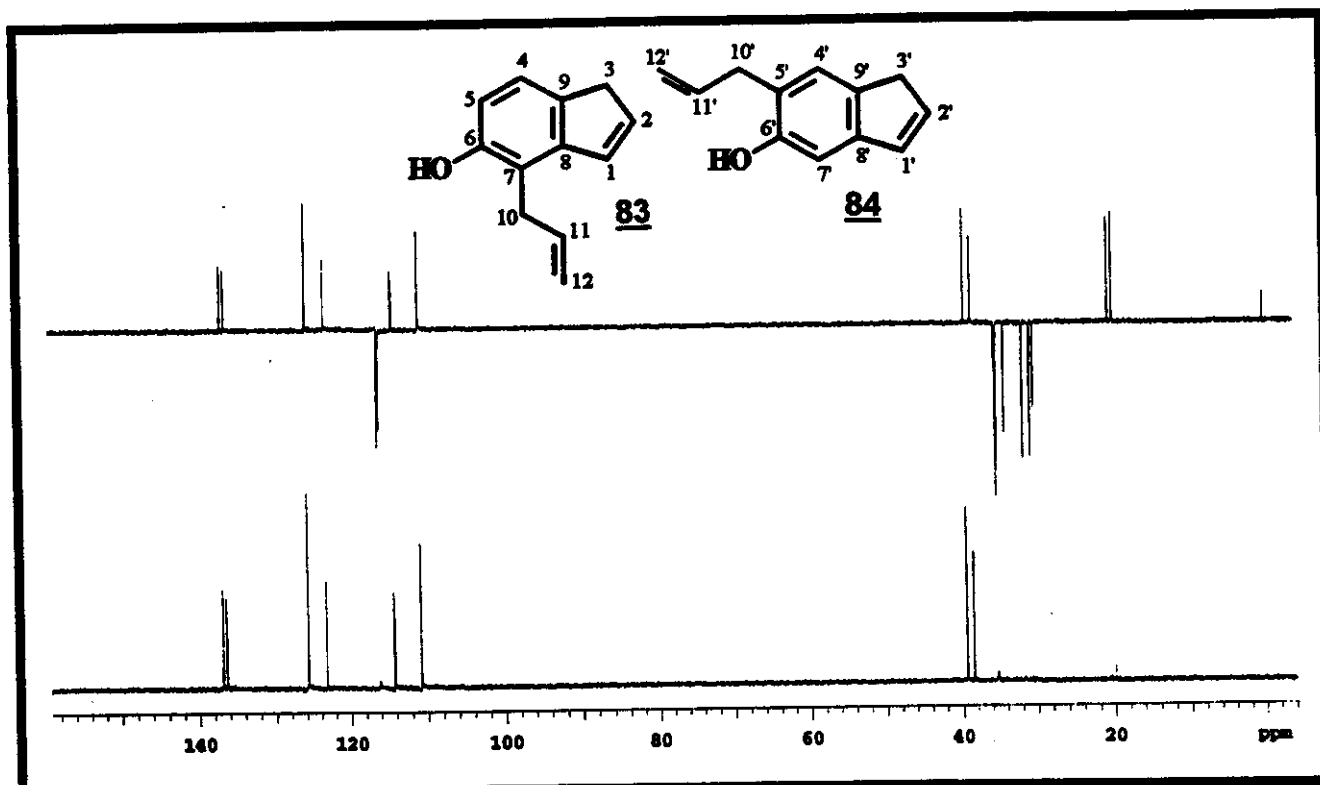
E215 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) da mistura dos compostos 7-alil-6-hidroxi-1-metil-indano e 5-alil-6-hidroxi-1-metil-indano



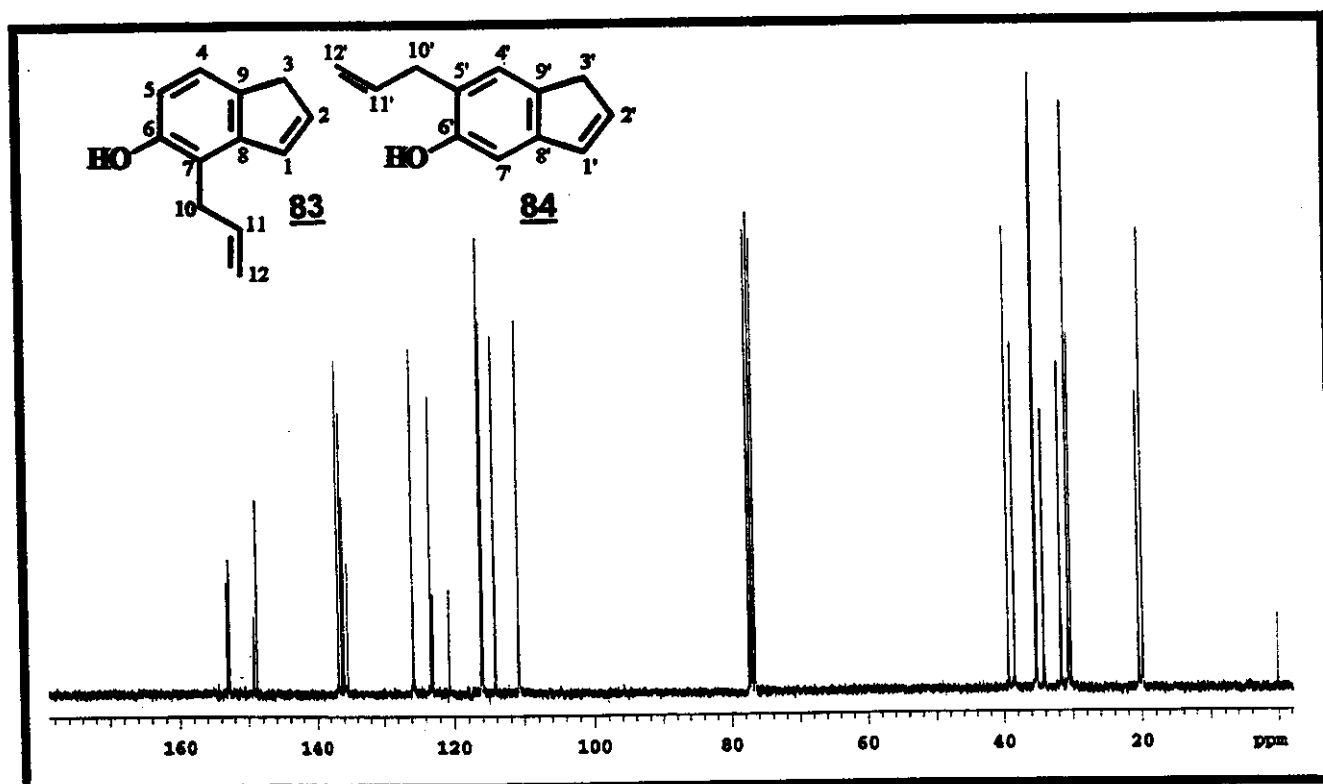
E216 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do 7-alil-6-hidroxi-1-metil-indano



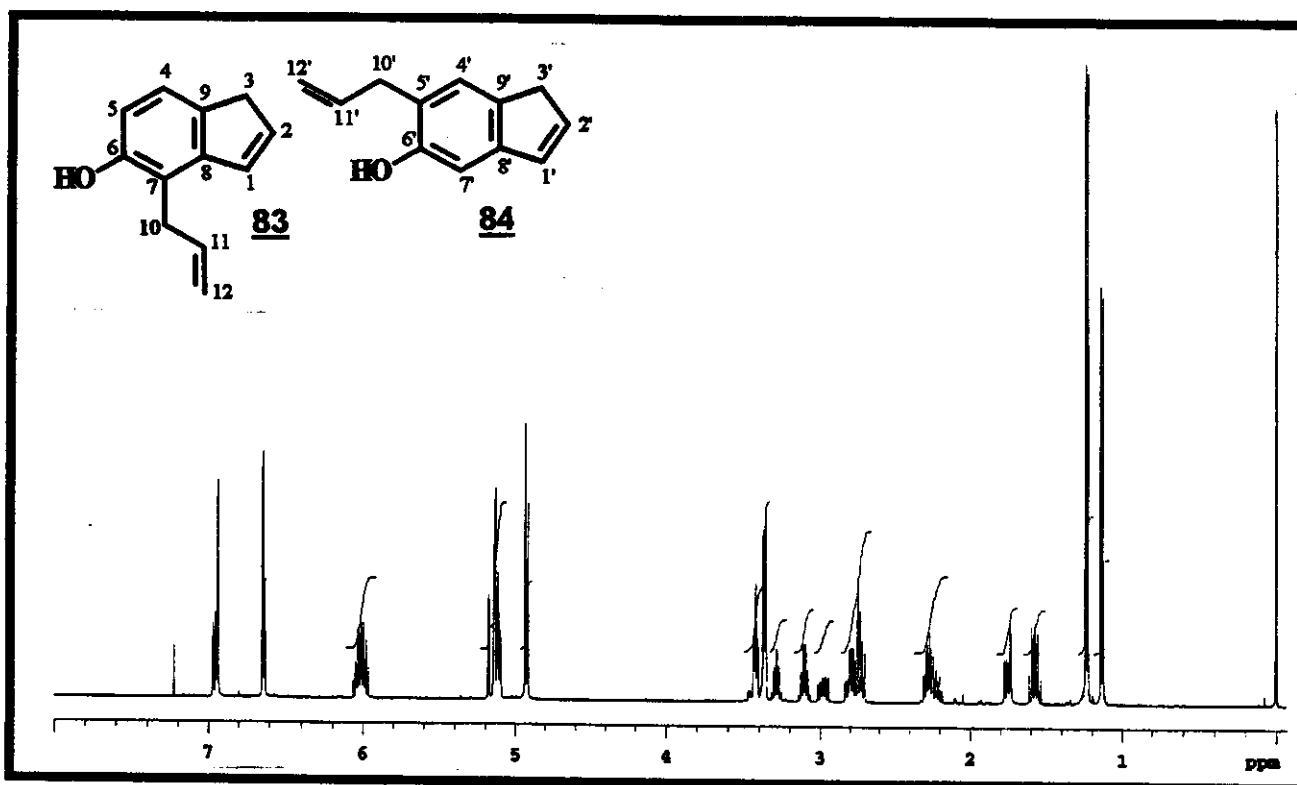
E217 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do 5-alil-6-hidroxi-1-metil-indano



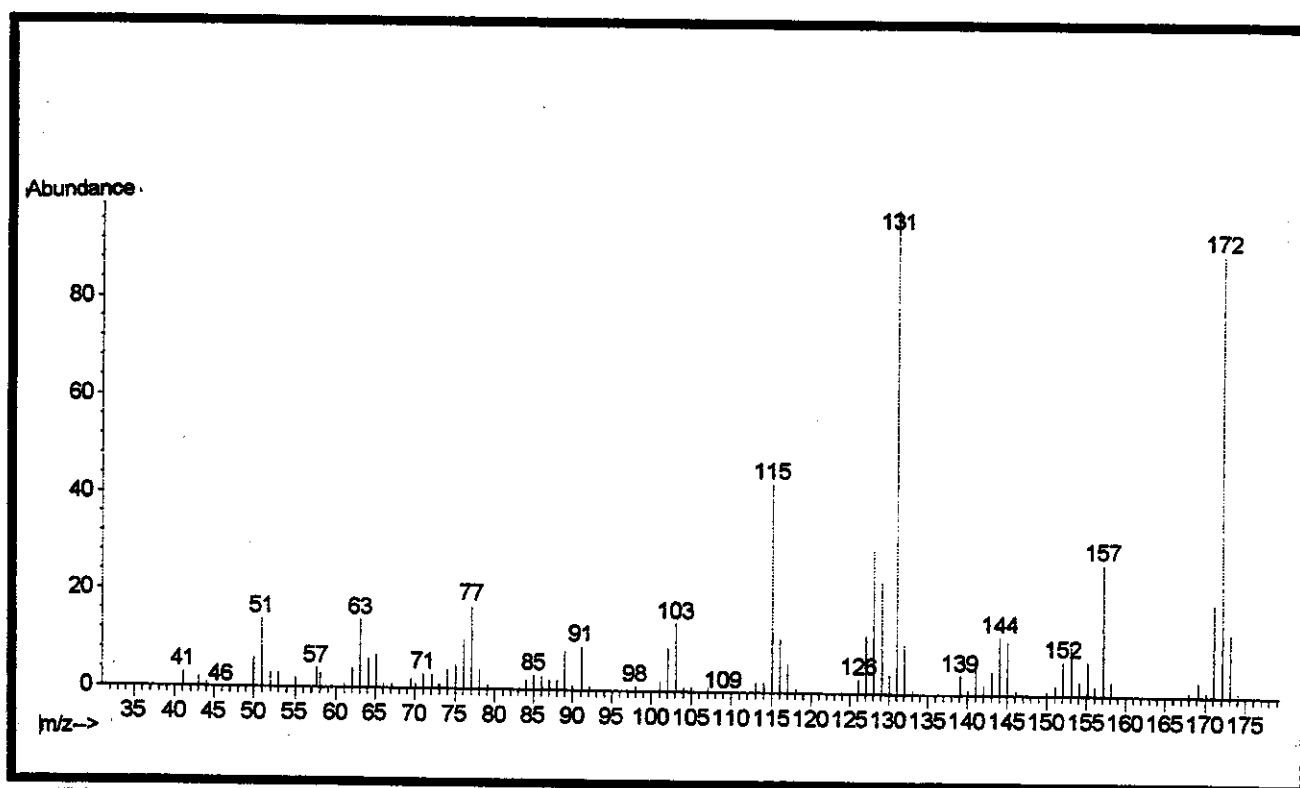
E218 - Espectro de DEPT 135° e 90° (75 MHz, CDCl₃) da mistura dos compostos 7-alil-6-hidroxi-indeno e 5-alil-6-hidroxi-indeno



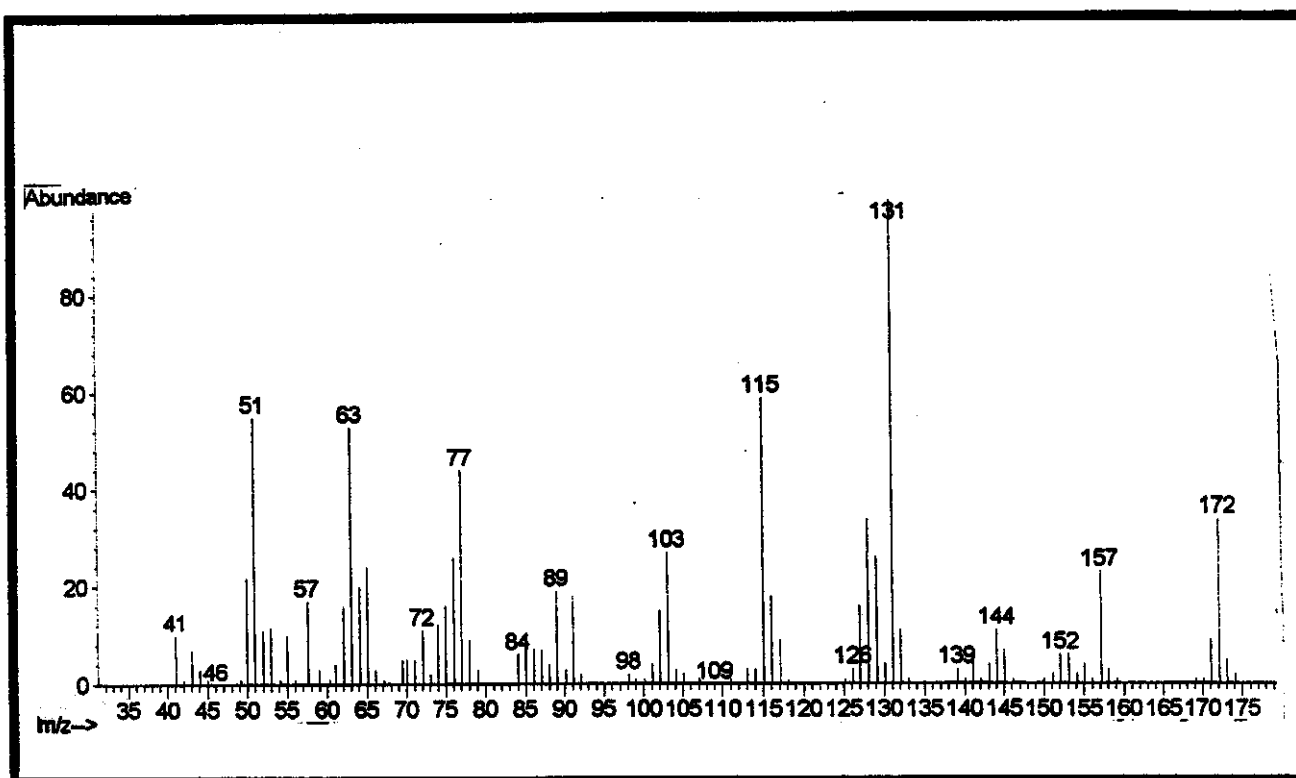
E219 - Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) da mistura dos compostos 7-alil-6-hidroxi-indeno e 5-alil-6-hidroxi-indeno



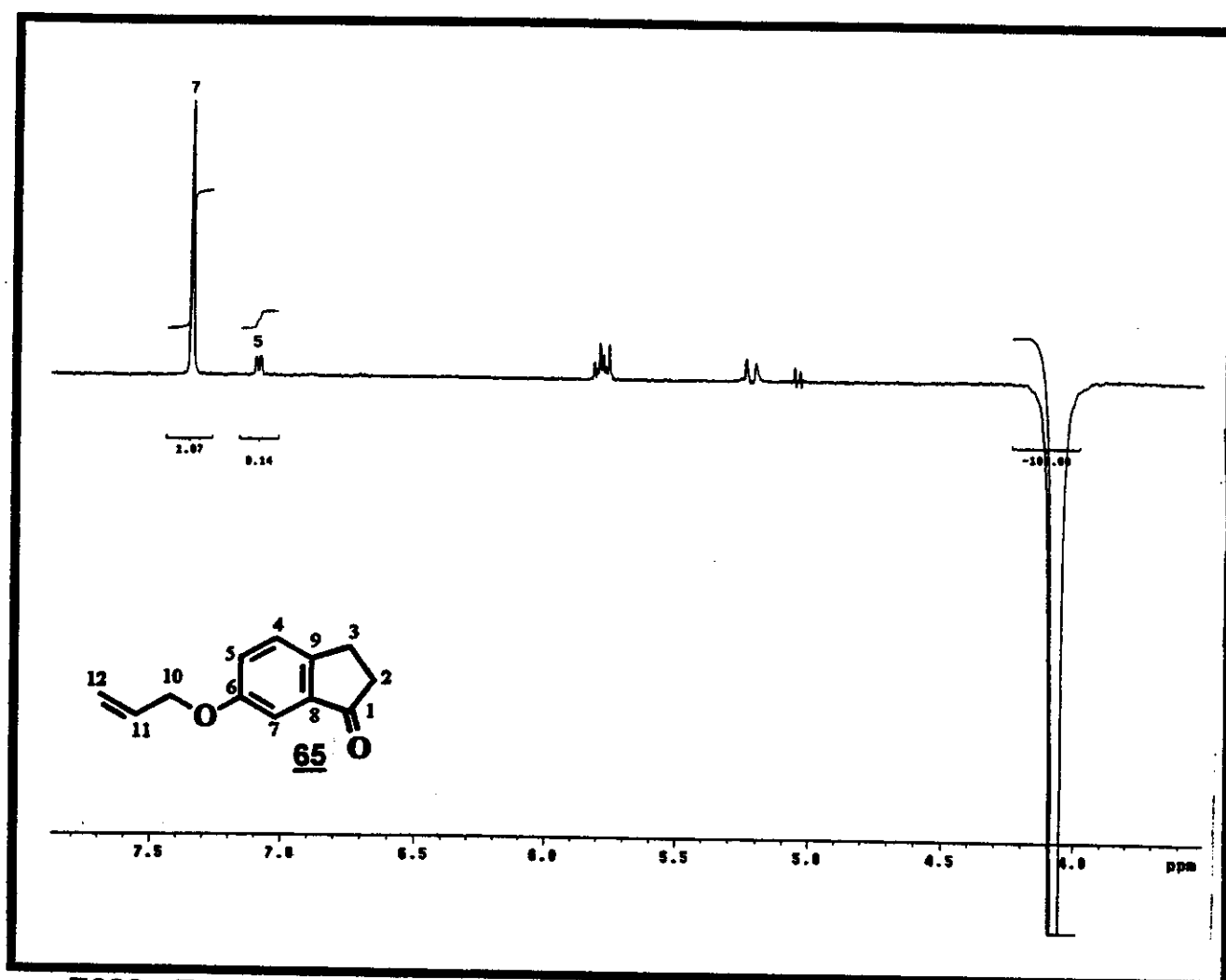
E220 - Espectro de ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) da mistura dos compostos 7-alil-6-hidroxi-indeno e 5-alil-6-hidroxi-indeno



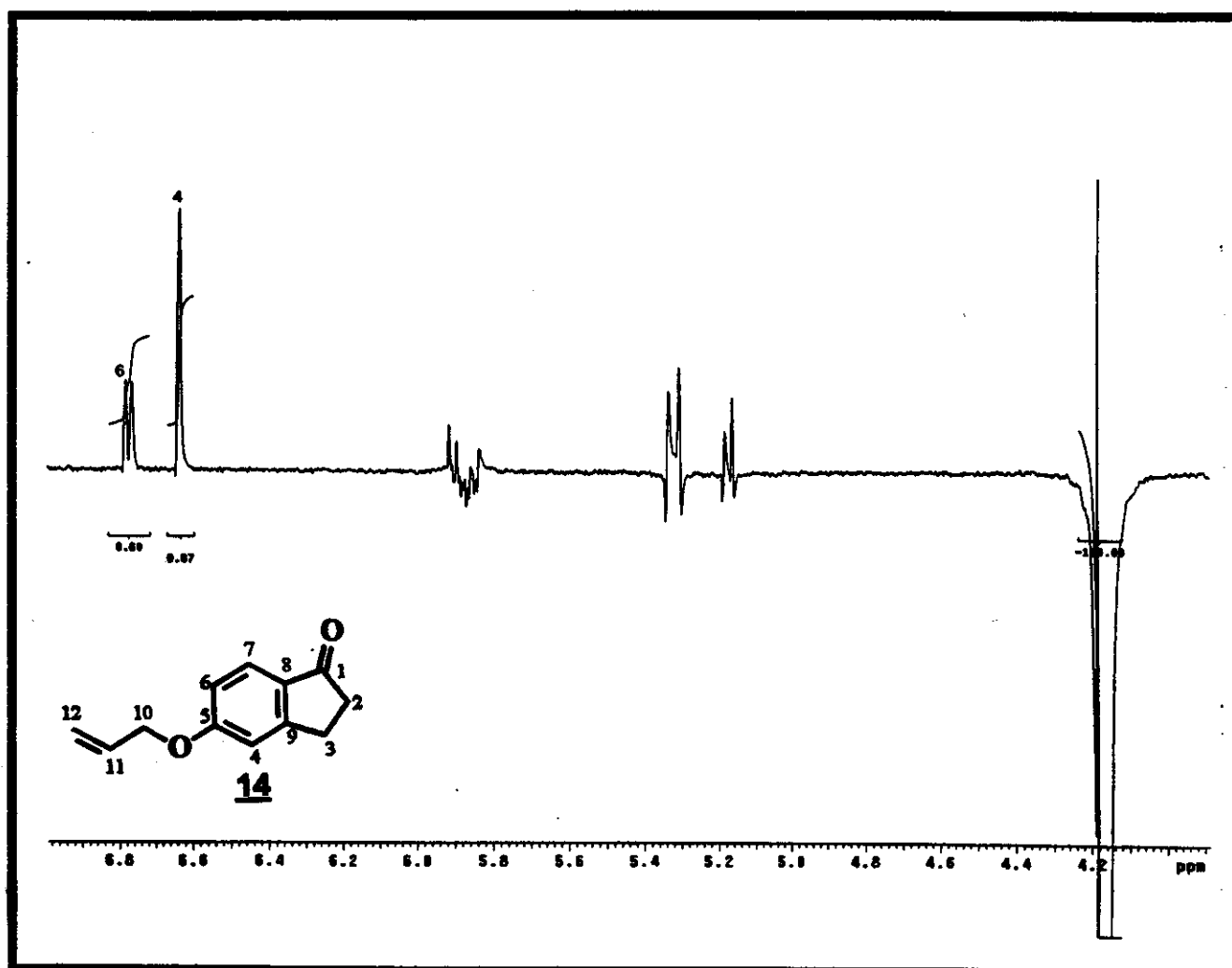
E221 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do 7-alil-6-hidroxi-indeno ou do 5-alil-6-hidroxi-indeno



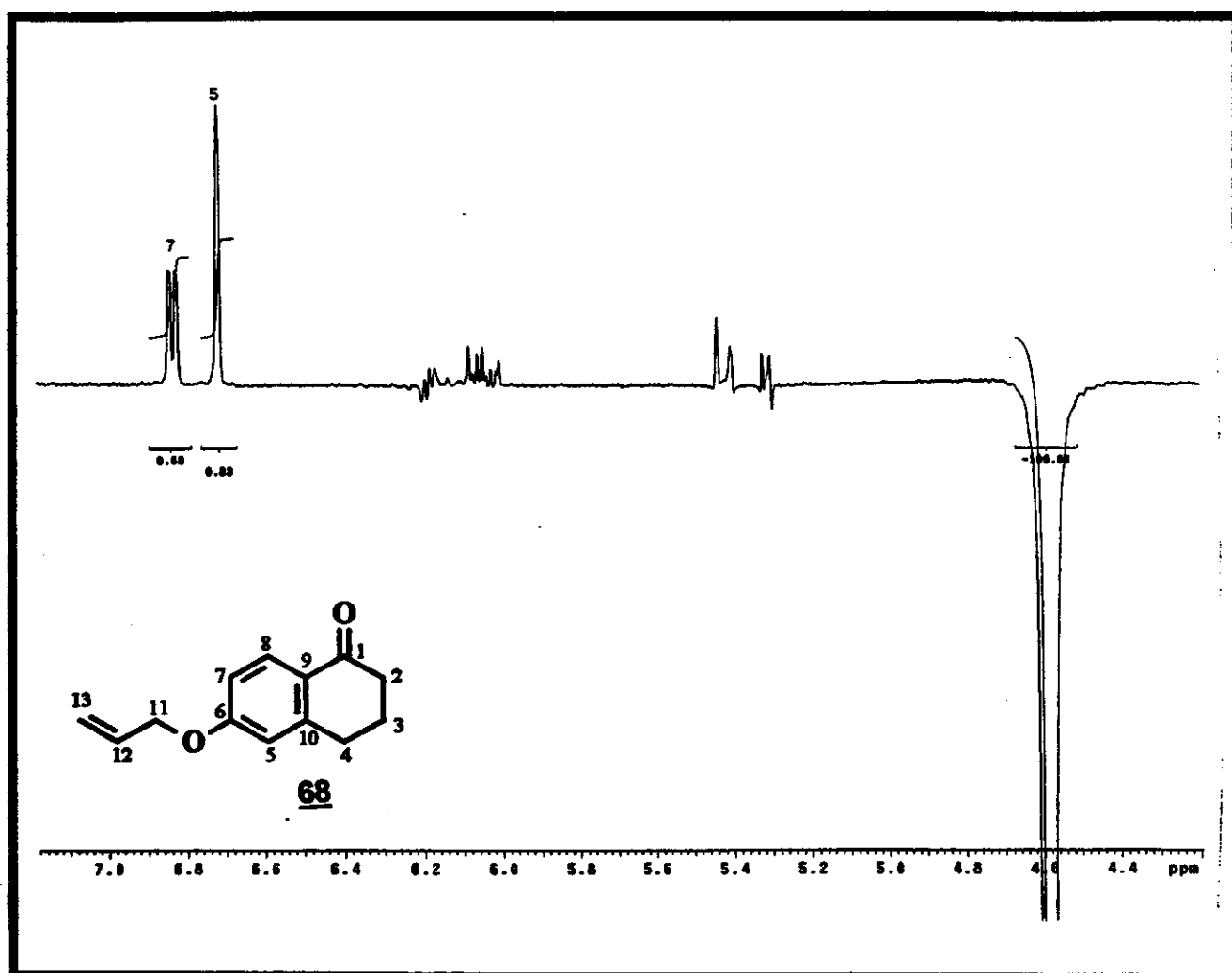
E222 - Espectro de Massas (EI 70 eV) do 7-alil-6-hidroxi-indeno ou do 5-alil-6-hidroxi-indeno



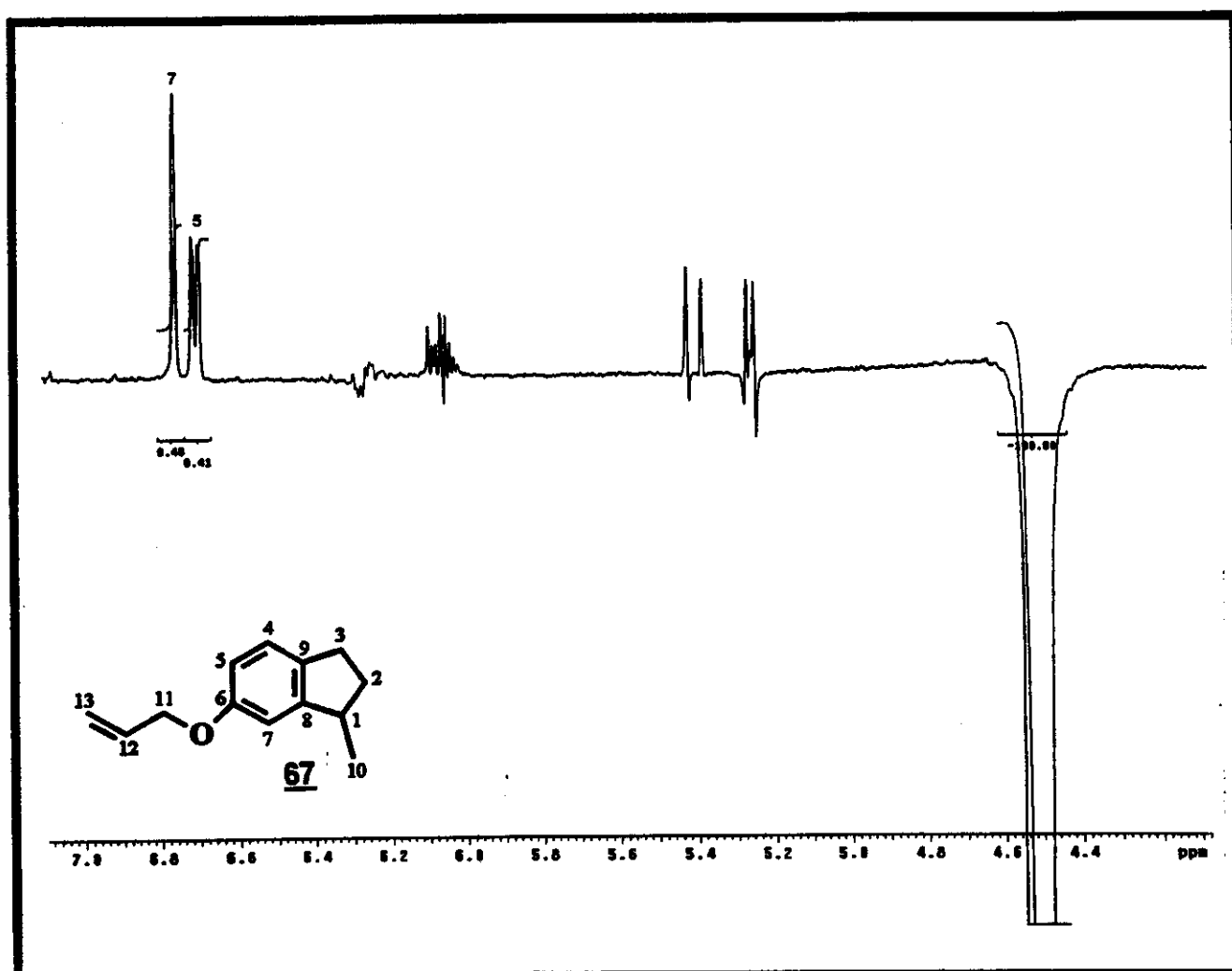
E223 - Espectro de diferença de NOE – experimento NOESY 1D (500 MHz, C_6D_6) da 6-aliiloxi-indan-1-ona



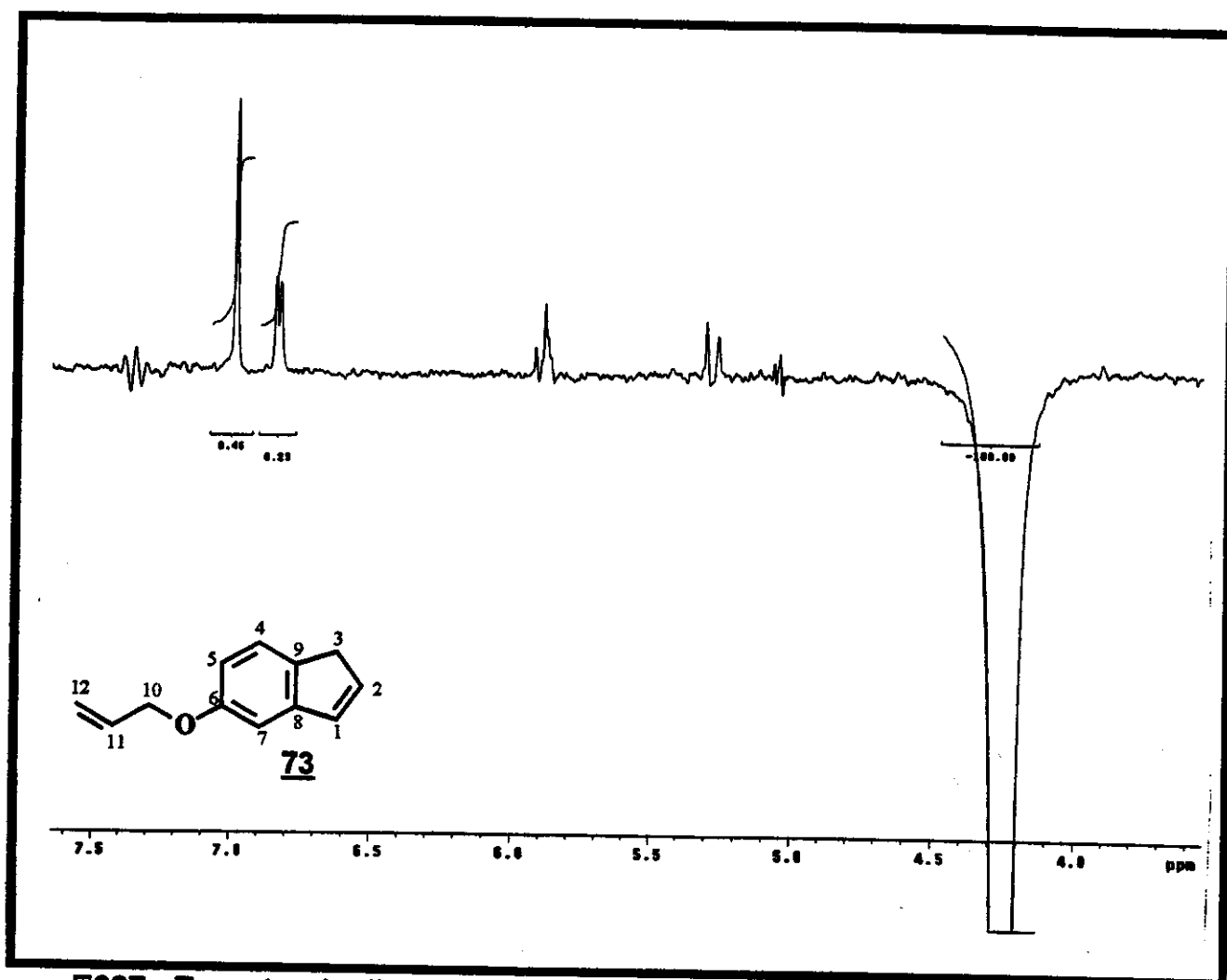
E224 - Espectro de diferença de NOE – experimento NOESY 1D (500 MHz, C_6D_6) da 5-aliíoxi-indan-1-ona



E225 - Espectro de diferença de NOE – experimento NOESY 1D (500 MHz, C_6D_6) da 6-aliíoxi-tetralona



E226 - Espectro de diferença de NOE – experimento NOESY 1D (500 MHz, C_6D_6) do 1-metil-6-aliloxi-indano



E227 - Espectro de diferença de NOE – experimento NOESY 1D (500 MHz, C_6D_6) do 6-aliloxi-indeno