

TABELA II

Dados de RMN de ^{13}C de derivados do 1- β -fenetilciclohexanol substituídos na posição 2, registrados a 25,2 MHz, em CDCl_3 e TMS como referência interna, os deslocamentos químicos foram anotados em δ (ppm). As multiplicidades dos sinais observados nos espectros em acoplamento residual estão descritos entre parênteses (s = singlete, d = duplete, t = tripleto, q = quarteto)

C	III	V	VII	VIII	IX
1	72,8(s)	73,2(s)	86,5(s)	72,5(s)	81,9(s)
2	38,4(d)	43,3(d)	38,8(d)	41,2(d)	41,3(d)
3	30,1(t) ^a	31,0(t)	20,7(t)	31,8(t)	22,5(t)
4	25,7(t)	25,3(t)	26,0(t)	25,3(t)	27,2(t)
5	21,9(t)	21,8(t)	21,7(t)	21,9(t)	22,5(t)
6	43,0(t)	42,9(t)	39,6(t)	42,7(t)	40,2(t)
7	149,9(q)	33,8(t) ^b	34,6(t)	26,8(t)	30,8(t)
8	—	138,1(d)	176,3(s)	59,4(t)	64,6(t)
9	—	115,7(t)	—	—	—
10	36,0(t)	36,3(t)	32,1(t)	35,8(t)	31,6(t)
11	30,6(t) ^a	30,1(t)	29,7(t)	30,0(t)	30,2(t) ^c
12	142,8(s)	142,6(s)	141,4(s)	142,6(s)	143,2(s)
13,17	128,3(d)	128,2(d)	128,1(d)	128,1(d)	128,3(d)
14,16	128,3(d)	128,2(d)	128,3(d)	128,3(d)	128,3(d)
15	125,7(d)	128,6(d)	125,9(d)	125,4(d)	125,5(d)

a) os sinais podem estar trocados;

b) aparece um sinal (t) em 35,3 ppm que poderia ser correspondente a C-7 de V,

c) aparece um sinal (t) em 29,8 ppm que poderia ser correspondente a C-11 de IX.

¹³ BREITMAIER, E. e VOELTER, W. (1978) ^{13}C -NMR Spectroscopy, 2nd. Ed. Verlag Chemie, New York, p. 140.

¹⁴ LEVY, G.C. e NELSON, G.L. (1972). Carbon-13 Nu-

clear Magnetic Resonance for Organic Chemists. Wiley Interscience, New York, 1972.

¹⁵ WEHRLI, F.W. e WIRTHLIN, T. (1976). Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra. Heiden & Son Ltd.

ARTIGO

ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA DE ORIGEM SEDIMENTAR.

I. ISOLAMENTO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E AROMÁTICOS

Maria Regina Bastos Loureiro, Francisco Radler de Aquino Neto e
Jari Nóbrega Cardoso

In Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
C. Postal 1573; 21910 – Rio de Janeiro (RJ)

INTRODUÇÃO

O estudo sistemático da composição da matéria orgânica fóssil (sedimentos, carvões, petróleos) está associado ao crescente interesse em assuntos como, por exemplo, a prospecção de petróleo, que pode ser enormemente auxiliada pelo uso de indicadores geoquímicos (hidrocarbonetos saturados)¹, e a tentativa de estabelecer a evolução de estru-

ras biológicas e, conseqüentemente, as próprias origens da vida no nosso planeta, através do exame de rochas e sedimentos antigos².

Um grande impulso vem sendo dado a esse estudo pelo desenvolvimento de novas técnicas analíticas instrumentais, que permitem a caracterização de misturas extremamente complexas dos compostos presentes nos extratos orgânicos, geralmente em quantidades muito pequenas.

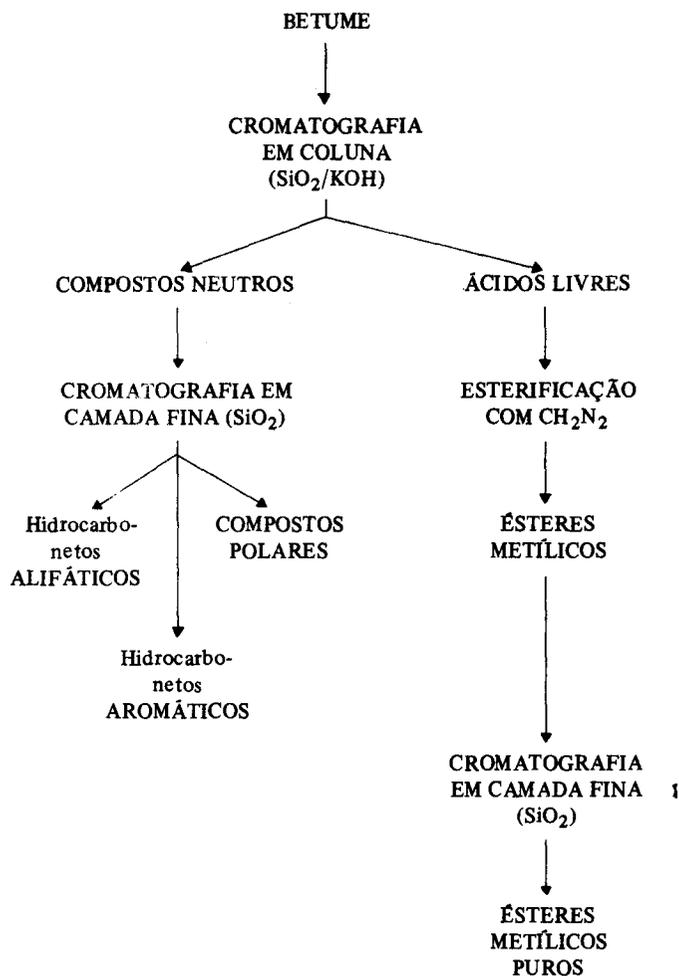


Fig. 1 — Fluxograma do procedimento utilizado na obtenção das frações de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos e ésteres metílicos.

O fracionamento prévio dos extratos em frações isofuncionais é, evidentemente, de fundamental importância neste tipo de avaliação, e o presente trabalho consiste na descrição detalhada do procedimento experimental utilizado neste laboratório para o isolamento de concentrados de hidrocarbonetos alifáticos, de hidrocarbonetos aromáticos e de ácidos carboxílicos presentes em betumes de xistos (Figura 1).

Este procedimento é baseado em técnicas já conhecidas, mas cujos detalhes experimentais não são habitualmente descritos na literatura. Por esse motivo, acreditamos que este texto possa ser de grande utilidade para pesquisadores que estejam se iniciando na análise de lipídeos presentes não apenas em sedimentos, mas também em amostras de carvões e petróleos, ou até mesmo em extratos de materiais biológicos.

O primeiro tratamento sofrido pelo extrato orgânico envolve a sua separação em duas frações, uma de compostos neutros e outra de componentes ácidos, e baseia-se no método de McCarthy e Duthie³, que consiste na retenção dos ácidos em uma coluna de sílica impregnada de hidróxido de potássio; a fração de neutros é obtida pela eluição com éter etílico puro e a fração de ácidos é obtida pela eluição poste-

rior com solução de ácido fórmico em éter. Os ácidos assim obtidos são geralmente transformados nos ésteres metílicos correspondentes, que são purificados por cromatografia em camada fina preparativa antes de serem analisados por cromatografia com fase gasosa. A fração de neutros é submetida à cromatografia preparativa em cromatoplaças analíticas⁴, dando origem às frações de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares.

As técnicas utilizadas no fracionamento dos hidrocarbonetos alifáticos em hidrocarbonetos saturados e insaturados, assim como no fracionamento dos hidrocarbonetos saturados e dos ésteres metílicos em compostos lineares e cíclicos/ramificados, serão descritos na 2ª parte deste trabalho, em preparação.

DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS DE ANÁLISE

Como os processos de análise de sedimentos envolvem a concentração de grandes quantidades de solventes, as impurezas presentes em solventes de grau de pureza "pro análise" (P.A.) contribuem com quantidades significativas de contaminantes na análise de materiais geológicos: assim, todos os solventes P.A. utilizados devem ser cuidadosamente destilados. Além disso, o algodão, a areia, a sílica empregadas nas tulipas (vide infra), devem ser extraídos em Soxhlet com clorofórmio, durante 48 horas, para eliminar impurezas orgânicas porventura presentes. Pelo mesmo motivo, todas as cromatoplaças devem ser previamente lavadas com acetato de etila (proceder à eluição até 30 minutos após o solvente atingir o topo das placas), e só então ativadas a 90-100°C, durante 1-2 horas.

Todo material de vidro deve ser cuidadosamente lavado com detergente, água, mistura sulfocrômica ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$), solução de bicarbonato de sódio (para retirar centros ácidos residuais), água e, finalmente, água destilada; após secagem em estufa (reservada apenas para material sulfocromado), estocar esse material envolvido com folhas de alumínio.

I. OBTENÇÃO DAS FRAÇÕES DE COMPOSTOS NEUTROS E DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS: CROMATOGRAFIA DE MCCARTHY E DUTHIE

O adsorvente utilizado é preparado pela agitação manual vigorosa, em erlenmeyer com rolha esmerilhada, de uma mistura de sílica (Merck, 70-230 mesh), éter e solução de hidróxido de potássio em isopropanol nas seguintes proporções: 5g/30ml/10ml. Antes da introdução na coluna, o adsorvente é deixado em repouso durante 10 minutos (Nota 1).

Para o preparo da coluna cromatográfica (Nota 2), coloca-se algodão compactado na extremidade inferior e por cima deste uma pequena quantidade de areia. Adicionam-se alguns mililitros de éter e a seguir o adsorvente, sendo mantido a partir de então um pequeno fluxo de solvente para permitir uma boa compactação da sílica. Terminada a adição do adsorvente, colocar um pouco mais de areia e, antes de aplicar a amostra, eluir com excesso de éter etílico (a quantidade deve ser no mínimo igual a três vezes o volu-

me do adsorvente na coluna) a fim de retirar o isopropanol e o excesso de potassa, sendo que todo o solvente eluído até então é rejeitado, o que garante a remoção de possíveis impurezas contidas na sílica. Sobre um leito de solvente de 0,5 cm (sempre o éter etílico!), depositar a amostra previamente dissolvida em uma quantidade mínima de diclorometano. Proceda-se à eluição (fluxo gota a gota) com éter puro, seguido de solução a 10% de ácido fórmico em éter (Nota 3), para a obtenção, respectivamente, das frações de neutros e de ácidos, que são recebidas em balões previamente tarados. O solvente é eliminado com auxílio de evaporador rotatório (sob pressão reduzida), após o que os balões são novamente pesados e, por diferença, tem-se os pesos das duas frações.

II. ISOLAMENTO DOS HIDROCARBONETOS: CROMATOGRAFIA EM CAMADA FINA

45 mg da fração de neutros dissolvidos em diclorometano são uniformemente aplicados em três placas analíticas (20 x 20 cm) de sílica (0,25 mm de espessura – Nota 4) com indicador fluorescente – Kieselgel 60 F₂₅₄ –, sendo que em uma das placas são também aplicados tetralina (hidrocarboneto monoaromático) e perileno (hidrocarboneto tetraromático) como padrões de referência (Figura 2a). Depois de submetidas à eluição em câmara de vidro contendo hexano como solvente, as cromatoplasacas são visualizadas sob luz ultra-violeta (254 nm). São identificadas três regiões nas placas, posicionadas da seguinte forma com relação aos compostos padrões: fração de hidrocarbonetos alifáticos, de polaridade inferior à da tetralina; fração de hidrocarbonetos aromáticos, de polaridade intermediária entre a da tetralina e a do perileno; e fração de compostos polares, de polaridade superior à do perileno (Figura 2b).

As regiões são raspadas e transferidas para três pequenas "tulipas" de vidro (Nota 5). A fração aromática é recuperada pela lavagem da sílica com 150 ml de éter, e as duas outras, com 50 ml do mesmo solvente. As três frações são concentradas em evaporador rotatório até resíduo de 0,5-1 ml e transferidas para pequenos frascos de 3 ml previamente tarados (Nota 6). Após evaporação do solvente sob fluxo de nitrogênio, e pesagem dos frascos, têm-se o peso dos três concentrados, sendo que os hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos são finalmente analisados por cromatografia com fase gasosa.

III. ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

A esterificação é feita pela adição de excesso de solução etérea de diazometano (recém preparado), segundo procedimento descrito por De Boer & Baker⁵, a partir do Diazald (N-metil-N-nitroso-p-tolueno sulfonamida). Uma vez adicionado o reagente, a mistura é deixada em repouso durante cerca de 30 minutos, após o que o excesso de diazometano é evaporado em capela sob fluxo de nitrogênio, sendo o solvente eliminado em evaporador rotatório.

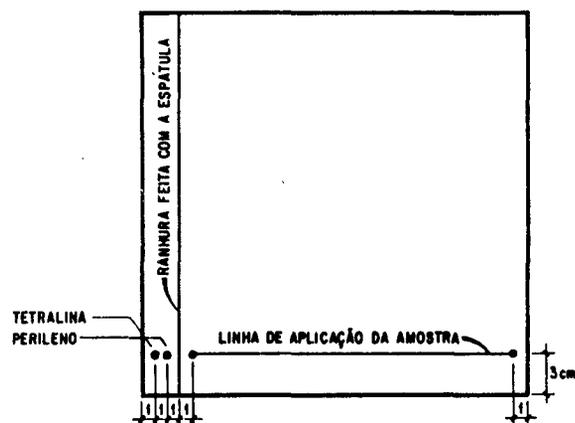


FIGURA 2a

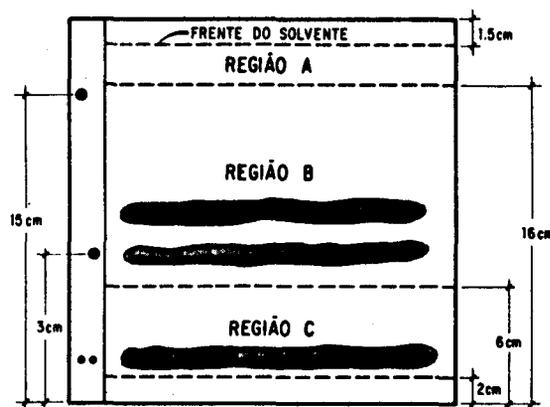


FIGURA 2b

Fig. 2 – Cromatografia em camada fina da fração de neutros.

- Procedimento para aplicação da amostra e dos padrões de referência.
- Cromatograma típico da separação da fração de neutros.
 - Região A – hidrocarbonetos alifáticos
 - Região B – hidrocarbonetos aromáticos
 - Região C – compostos polares
 - Em hachurado: regiões visualizadas sob lux UV

IV. PURIFICAÇÃO DA FRAÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS

O concentrado bruto de ésteres metílicos é ressolubilizado em diclorometano e submetido à cromatografia em camada fina (eluente hexano: diclorometano 7:3), em cromatoplasacas preparativas (20 x 20 cm) de sílica (1 mm de espessura – Nota 7) com indicador fluorescente – Kieselgel 60 F₂₅₄.

Depois da eluição as placas são visualizadas sob luz U.V. (254 nm) (Figura 3) e a região de polaridade semelhante a do padrão (abietato de metila) é raspada, transferida para uma "tulipa" (Nota 5), e lavada com 100 ml de éter. Após a evaporação da maior parte do solvente, o resíduo (0,5-1,0 ml) de ésteres metílicos é transferido para frasco de 3 ml, previamente tarado (Nota 6). Após evaporação do solvente por fluxo de nitrogênio, tem-se o peso do concentrado, que é então analisado em cromatografia com fase gasosa.



Fig. 3 – Cromatograma típico da purificação da fração de ésteres
 Região A – ésteres metílicos
 Região B – outros produtos
 Em hachurado: regiões visualizadas sob lux UV

DISCUSSÃO

Uma das vantagens do isolamento dos ácidos carboxílicos pelo método de McCarthy e Duthie é que o mesmo óleo, já sem os ácidos, pode ser usado na obtenção de todas as outras frações de interesse (alcanos, alquenos, aromáticos, polares), ao contrário da sistemática tradicionalmente utilizada de extração por solução alcalina, que faz uso de duas amostras de betume, cada qual tratada diferentemente, para obter as mesmas frações⁶. Outro problema que ocorre com o procedimento tradicional é que os sais de ácidos carboxílicos de peso molecular elevado (ácidos graxos), presentes em quantidades significativas nos betumes, formam emulsões que são dificilmente quebradas, o que torna bastante laboriosa e ineficiente a sua recuperação, fato aliás exaustivamente discutido por Carvalhaes⁷. Na cromatografia de McCarthy esse problema é evitado, pois toda a operação é realizada em fase sólida, evitando-se a água e usando-se apenas éter etílico, um bom solvente para os ácidos carboxílicos.

A rapidez, a facilidade de visualização e a eficiência da separação dos neutros por cromatografia preparativa em cromatoplasas analíticas, são características indiscutíveis do procedimento, o que o torna bem mais interessante para a separação de misturas polifuncionais que a cromatografia em coluna, de uso muito difundido na análise de lipídeos.

Devido à polaridade do grupamento carboxila, os ácidos graxos geralmente são transformados nos ésteres metílicos correspondentes antes de serem submetidos aos métodos convencionais de análise por cromatografia com fase gasosa. A esterificação com diazometano é uma reação rápida e de rendimento total, tendo como únicos inconvenientes os fatos do reagente ser muito tóxico, explosivo, e de não poder ser estocado por muito tempo. Esses problemas podem ser contornados pela esterificação com $\text{BF}_3\text{-MeOH}$ embora existam evidências de que certas estruturas possam ser alteradas devido ao caráter ácido do trifluoreto de boro. Vor-

bek e colaboradores⁸ demonstraram que, nos sistemas por ele estudados, ácidos metilados com diazometano ou $\text{BF}_3\text{-MeOH}$ conduzem a misturas idênticas de ésteres, qualitativa e quantitativamente.

Notas

Nota 1 – A quantidade de adsorvente a ser utilizada depende da massa de amostra disponível e da quantidade de ácidos carboxílicos nela contida. No caso específico da análise de betumes de xistos de até 1 g, as quantidades recomendadas são 10 g de sílica, 60 ml de éter e 20 ml de solução de hidróxido de potássio para amostras pesando entre 1 e 2 g, usa-se o dobro destas quantidades.

A solução básica é preparada pela dissolução do hidróxido de potássio pastilhas na razão de 25 g para 400 ml do solvente, a 50-60°C, com ligeira agitação, o que pode ser feito com auxílio de um evaporador rotatório e o respectivo banho de aquecimento (essa solução pode ser conservada na geladeira durante algum tempo, para ser usada diversas vezes).

Nota 2 – Como não se trata de uma cromatografia verdadeira, é usual empregar colunas de grande diâmetro a fim de reduzir o tempo de eluição; para a análise de até 5 g de betumes recomenda-se uma coluna de vidro de 23 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro, com torneira de teflon para evitar quaisquer vazamentos.

Nota 3 – Os volumes de éter puro e de solução etérea de ácido fórmico recomendados nas eluições das frações de neutros e de ácidos, para amostras de betumes de xisto de até 1 g, são 150 ml e 50 ml, respectivamente. Para 1 a 2 g de betumes, recomenda-se o dobro destes volumes.

Nota 4 – A separação dos neutros é feita através de cromatografia preparativa em placas analíticas, o que permite uma separação mais eficiente do que em placas preparativas. Como, entretanto, a capacidade das placas analíticas é de no máximo 15 mg de amostra, é recomendável que sejam usadas pelo menos três delas, para ser possível a aplicação de uma quantidade de amostra (45 mg) tal que permita a obtenção de quantidades significativas dos concentrados de hidrocarbonetos.

Nota 5 – “Tulipas” são pequenas colunas utilizadas na recuperação do material retido na sílica raspada de uma cromatoplasa. Elas consistem simplesmente de um tubo de vidro de parede espessa (maior resistência), em geral de 2,5-3,0 cm de diâmetro e 20-30 cm de comprimento, afunilado na extremidade inferior, e são usadas da seguinte maneira: a saída é obstruída por algodão compactado, por cima deste adiciona-se uma camada de areia de 0,5-1,0 cm, e a seguir uma camada de sílica da mesma espessura.

Nota 6 – Para assegurar a completa transferência do material para o frasco de 3 ml, recomenda-se a lava-

gem do balão contendo o resíduo com cerca de 0,5 ml de solvente, por duas ou três vezes.

Nota 7 – Ao contrário das cromatoplasmas analíticas utilizadas para a separação da fração de neutros em concentrados de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares, a purificação dos ésteres metílicos obtidos pela diazotação deve ser feita em cromatoplasmas preparativas, pois estas comportam facilmente a aplicação de maiores quantidades de amostra; o número de placas a serem utilizadas depende do peso de ésteres obtido, sendo que o recomendável é aplicar no máximo 50 mg de amostra em cada placa.

AGRADECIMENTOS:

Ao CNPq e Convênio FINEP/FUJB-IQ-UFRJ, pelo apoio recebido.

ARTIGO

NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS – PARTE IV – COMPOSTOS ORGÂNICOS FUNCIONALIZADOS – UMA PROPOSTA SIMPLIFICADA

R. Bicca de Alencastro e Laura F. Wircker

*Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
C. Postal 1573; 21910 – Rio de Janeiro (RJ)*

Recebido em: 16/01/85

1. INTRODUÇÃO

A idéia da presente proposta teve origem na necessidade de resolver certos problemas de nomenclatura química relacionados à atividade de tradução de livros-texto^{1,2}. Na ocasião, não sendo possível organizar o trabalho de forma sistemática e completa, procurou-se acompanhar certos princípios da nomenclatura da IUPAC³⁻⁴. O presente trabalho, atualizado até 1983⁸⁻¹⁰, é uma expansão das normas e procedimentos então adotados e não tem a pretensão de ser completo e nem de longe definitivo. Um de nossos objetivos é provocar o debate em torno do assunto e eventualmente uma decisão, que já tarda, da comunidade química de língua portuguesa sobre a matéria. Sempre que possível apontamos o procedimento utilizado em Portugal¹¹, a título de comparação. Para tornar o presente trabalho o mais útil possível, nos limitamos ao menor número de Regras que formasse um todo coerente, eliminando, por enquanto, a consideração de elementos menos comuns, como o selênio e o telúrio, e algumas funções menos comuns incluídas na Seção C das Regras da IUPAC⁶⁻⁸. Com o mesmo objetivo,

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ F.R. de Aquino Neto, *Química Nova* 7, 79 (1984).
- ² J.N. Cardoso e I.T. Gabardo, *Química Nova* 4, 72 (1981).
- ³ R.D. McCarthy e A.H. Duthie, *J. Lipid Res.* 3, 117 (1962).
- ⁴ J.M. Trendel, *Comunicação Pessoal* (1982).
- ⁵ T.J. De Boer e H.J. Baker, em "Organic Synthesis", volume 4, editado por N. Rabjohn, New York, 1963, 250-253.
- ⁶ M.I. Chicarelli, Tese de Mestrado – Univ. Fed. Rio de Janeiro, Inst. Quím., Dep. Quím. Org., 1982, 248p.
- ⁷ S.F. Carvalhaes, Tese de Doutorado – Univ. Fed. Rio de Janeiro, Inst. Quím., Dep. Quím. Org., 1979, 447p.
- ⁸ M.L. Vorbeck, L.R. Mattick, F.A. Lee, C.S. Pederson, *Anal. Chem.* 33, 1512 (1961).

não entramos nos detalhes de conceitos como regras de precedência ("seniority") de cadeias e anéis e de tipos de nomenclatura (nomenclaturas aditiva, radicofuncional, etc.). Uma breve explicação de interesse didático, entretanto, sobre a construção dos nomes químicos e regras de precedência de cadeias e anéis foi incluída, na forma do Apêndice I.

Visando não sobrecarregar em demasia o texto, restringimos os exemplos ao mínimo necessário a sua compreensão (exemplos mais completos e abundantes poderão ser encontrados em trabalho didático em andamento).

2. PRINCÍPIOS GERAIS:

Os mesmos princípios gerais que nortearam a versão das Partes A e B da Nomenclatura da IUPAC^{4,5,10} foram aplicados à Seção C. É preciso deixar claro, porém, que no caso de compostos orgânicos funcionalizados é aceitável uma grande diversidade de procedimentos. Procuramos seguir os