

## AVALIAÇÃO DO ESTÁGIO DE MATURAÇÃO E ESTABILIDADE RELATIVA DE COMPOSTOS GEOQUÍMICOS ATRAVÉS DA MECÂNICA MOLECULAR

Sérgio de Paula Machado, Juan Omar Machuca Herrera e Jari Nóbrega Cardoso

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - Cidade Universitária - Ilha do Fundão - CT - Bloco A  
CEP 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 9/3/93; cópia revisada em 22/10/93

Until now, the application of geochemical parameters to help oil exploitation has been based on experimental thermodynamic stability data. In this work we show the use of molecular mechanics to calculate the stability of geochemical compounds like hopanes and geoporphyrins. The results are in good agreement with the available data.

**Keywords:** molecular mechanics; geoporphyrins; geochemistry.

## INTRODUÇÃO

A teoria denominada "Método do Campo de Força Empírico ou Mecânica Molecular" não é um campo de estudos recente, os primeiros trabalhos datam de 1967<sup>1</sup>. Este método baseia-se na formulação empírica da aproximação de Born-Oppenheimer, caracterizando-se por considerar os átomos ligados entre si por funções de energia potencial. Dentro desta aproximação, considera-se que os núcleos movimentam-se livremente e que todas as interações internucleares são aditivas. Isto permite avaliar a energia do sistema como a soma das funções de energia potencial. O conjunto destas funções é conhecido como "Campo de Força Empírico". Esta metodologia de cálculo apresenta como objetivos:

- 1) Otimização da geometria molecular até que se atinja a energia mínima, ou seja, a geometria mais estável.
- 2) Análise vibracional.
- 3) Cálculos das propriedades termodinâmicas.

Apesar da existência de vários tipos de métodos de cálculo, vale a pena ressaltar que, ao nível do estudo de moléculas que apresentam interesse geológico, a Mecânica Molecular possui um lugar de destaque devido a maior simplicidade, quando comparada com os métodos quânticos, e, conseqüentemente, menor tempo de computação, o que implica em menor custo. Na ausência de resultados experimentais, Mecânica Molecular torna-se uma atraente ferramenta para estimar energia estérica e entalpia de formação em fase gasosa. De uma forma resumida, as funções de energia potencial do campo de força empírico reproduzem a energia estérica, associando estas com as variações geométricas da estrutura (comprimentos e ângulos de ligação, ângulos de torção, interações entre átomos não ligados, etc.). Através do campo de força também é possível obter valores de frequências vibracionais dos sistemas, que podem ser calculados com a aproximação do oscilador harmônico. Devido a estes fatores, este modelo tem sido preferencialmente aplicado no estudos de sistemas geoquímicos.

O estudo sistemático de compostos orgânicos existentes na crosta terrestre (geoquímica orgânica) é relativamente recente, e vem sofrendo uma grande aceleração, principalmente devido ao avanço das técnicas analíticas. Entre outros aspectos, este ramo da ciência se propõe a estudar os constituintes orgânicos de materiais geológicos, seus possíveis precursores e as transformações químicas que contribuem para a formação destes fósseis químicos em uma escala geológica de tempo. Histori-

amente, os primeiros resultados foram a caracterização de porfirinas em sedimentos<sup>2,3</sup>, evidenciando que estruturas orgânicas poderiam manter uma estrutura muito próxima da estrutura precursora, por milhões de anos, incorporadas a rochas e sedimentos. As estruturas orgânicas encontradas em ambientes geológicos foram chamadas de biomarcadores, pois a sua estrutura mantinha características intrínsecas das moléculas que as geraram, propiciando, desta forma, a correlação entre as espécies de partida e as encontradas em sedimentos. Além de possibilitar a correlação com o material de partida, estes compostos também são largamente empregados na avaliação do estágio de maturação dos sedimentos, na ocorrência de biodegradação e em estudos da migração de óleo em bacias petrolíferas, através da correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora. A correlação óleo-óleo permite elaborar um paralelo entre óleos, ou seja, permite estabelecer uma correlação entre estes óleos a fim de identificar se eles foram gerados a partir de uma mesma rocha ou não, enquanto que a correlação óleo-rocha geradora serve para identificar qual das rochas foi responsável pela acumulação de um determinado reservatório de óleo. Para que as moléculas orgânicas apresentem interesse geoquímico, é necessário contudo que sejam preenchidos os seguintes pré-requisitos:

- 1) Apresentar origem biológica, ou seja, possuir uma especificidade estrutural que permita a sua associação inequívoca a organismos vivos.
- 2) Apresentar um esqueleto que resista, ao menos em parte, às condições de formação e maturação do sedimento.

Um levantamento dos principais tipos de substâncias que são, normalmente, utilizadas como biomarcadores, revela que três classes se destacam:

- a) Hidrocarbonetos Saturados
- b) Hidrocarbonetos Aromáticos
- c) Porfirinas

Uma abordagem mais detalhada da utilização de substâncias que são usadas como biomarcadores pode ser encontrada em vários trabalhos<sup>4,5,6</sup>.

## DISCUSSÃO

Esteranos são uma das principais classes de hidrocarbonetos saturados, no que diz respeito a sua aplicação na exploração de petróleo. A investigação da aplicação destes compostos é detalhada em vários artigos<sup>7,8,9,10</sup>, onde, através de resultados de análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espec-

trometria de Massas, foi possível investigar ou confirmar, parâmetros como migração, maturação e outros, largamente, utilizados em trabalhos de correlação.

Os esteranos encontrados em sedimentos imaturos apresentam, preferencialmente, a configuração 14 $\alpha$ ,17 $\beta$ ,20R (biológica). Não existe uma evidência conclusiva a respeito do significado da configuração 5 $\alpha$  ou 5 $\beta$ , sendo esta determinada por vários parâmetros tais como: ambiente de sedimentação, potencial de hidrogenação, etc<sup>11,12</sup>.

Durante o processo de maturação, a configuração inicial 14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,20R sofre várias reações de isomerização. Diversos isômeros tem sido identificados em sedimentos: 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,20S; 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20(R+S)<sup>13</sup> e 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ ,20(R+S)<sup>14,15</sup> (Figura 1). Estes compostos também estão presentes na isomerização do colestano obtida em laboratório. Assim, foram relatados os seguintes compostos: 5 $\beta$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,20(R+S); 5 $\beta$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ ,20(R+S); 5 $\beta$ ,14 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20(R+S) e 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,20R.

A natureza progressiva do processo de isomerização de esteranos pode ser usada também para avaliação do estágio de maturação de seqüências sedimentares. Um estudo sistemático

realizado por Mackenzie<sup>16</sup>, com xistos da Bacia de Paris, mostrou um aumento da proporção relativa dos isômeros 20S, em relação aos 20R, 5 $\beta$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$  C<sub>29</sub>-esteranos, e dos 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ , 20(R+S) relativa a outros C<sub>29</sub>-esteranos, além de um decréscimo dos 5 $\beta$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$  C<sub>29</sub>-esteranos em relação aos 5 $\alpha$ , com o aumento da maturação. Observações similares foram feitas por Seifert e Moldowan<sup>17</sup> com relação a razão 20S/20R em 14 $\alpha$ ,17 $\alpha$  C<sub>29</sub>-esteranos presentes em óleos e betumes.

Com o objetivo de avaliar a estabilidade relativa de diversos esteranos, Van Graas *et alii*<sup>18</sup> estudaram, utilizando dois campos de força de valência simples em mecânica molecular, MM2<sup>19</sup> e EAS<sup>20</sup>, treze esteranos presentes nos trabalhos de Petrov *et alii*<sup>14</sup> e Moldowan<sup>15</sup>, os resultados dos cálculos, realizados nestes dois campos de força, são listados, na Tabela 1. A diferença de energia entre os diversos compostos mostra uma boa correlação entre os dois campos de força usados para os cálculos termodinâmicos dos esteranos, considerando que os calores de formação calculados mostram diferença de 11-15 kJ/mol.

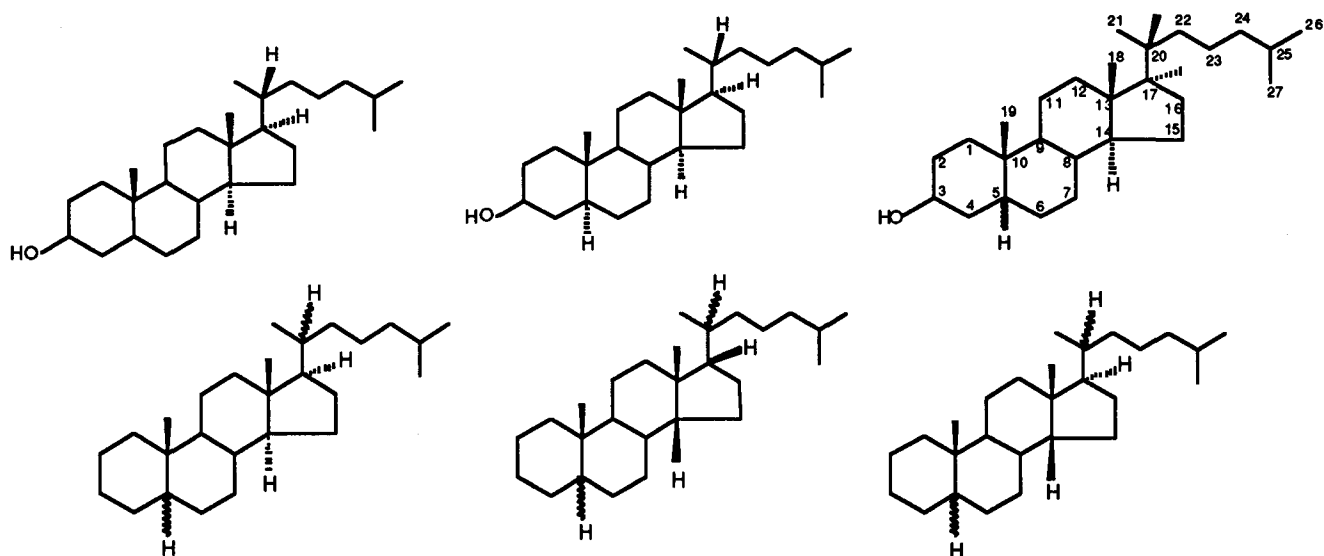


Figura 1. Colestanos encontrados em sedimentos maduros e seus respectivos precursores<sup>18</sup>.

Tabela 1. Comparação da estabilidade relativa de diversos esteranos<sup>18</sup>.

Isômeros do colestano	$\Delta H_f^0$ (298K)		Ordem de		Composição da mistura no equilíbrio (mol %)					
	kJ/mol		estabilidade		Resultados do MM2					Exp.
	MM2	EAS	MM2	EAS	298K	375K	450K	525K	573K	573K
5 $\alpha$ 14 $\beta$ 17 $\beta$ 20R	0 <sup>a</sup>	0 <sup>b</sup>	1	1	29,8	24,4	21,1	18,8	17,0	20
5 $\alpha$ 14 $\beta$ 17 $\beta$ 20S	1,12	0,48	2	2	19,0	16,9	15,4	14,3	13,7	20
5 $\beta$ 14 $\beta$ 17 $\beta$ 20R	2,41	1,39	3	3	11,2	11,4	11,2	11,0	10,7	5
5 $\beta$ 14 $\beta$ 17 $\beta$ 20S	3,53	1,87	6	4	7,2	7,9	8,2	8,4	8,6	6
5 $\alpha$ 14 $\alpha$ 17 $\alpha$ 20R	3,37	5,18	5	8	7,6	8,2	8,5	8,6	8,5	12
5 $\alpha$ 14 $\alpha$ 17 $\alpha$ 20S	2,89	5,28	4	9	9,3	9,7	9,8	9,7	9,5	14
5 $\beta$ 14 $\alpha$ 17 $\alpha$ 20R	6,17	6,95	10	11	2,5	3,4	4,1	4,6	5,0	4
5 $\beta$ 14 $\alpha$ 17 $\alpha$ 20S	5,68	7,03	8	12	3,0	4,0	4,7	5,2	5,5	4
5 $\alpha$ 14 $\beta$ 17 $\alpha$ 20R	6,08	4,84	9	7	2,6	3,6	4,3	4,9	5,3	5
5 $\alpha$ 14 $\beta$ 17 $\alpha$ 20S	4,39	2,22	7	5	5,1	6,1	6,7	7,1	7,6	6
5 $\beta$ 14 $\beta$ 17 $\alpha$ 20R	8,69	6,47	12	10	0,9	1,6	2,2	2,7	3,2	1
5 $\beta$ 14 $\beta$ 17 $\alpha$ 20S	6,99	3,85	11	6	1,8	2,7	3,4	4,0	4,6	2
5 $\alpha$ 14 $\alpha$ 17 $\beta$ 20R	10,97	14,59	13	13	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1

a) Energia estérica = 205,25 kJ/mol e  $\Delta H_f^0$  = -416,10 kJ/mol; b) Energia estérica = 185,46 kJ/mol e  $\Delta H_f^0$  = -450,17 kJ/mol.

Embora os valores de calor de formação obtidos no cálculo possam apresentar diferenças de apenas alguns kJ/mol, é conveniente lembrar que as diferenças de energia entre os compostos apresentam boa precisão. Na Tabela 1, também é possível comparar a composição dos isomerizados obtidos experimentalmente nos trabalhos de Petrov *et alli*<sup>14</sup> e Seifert e Moldowan<sup>15</sup>.

Os valores listados na Tabela 1 também se ajustam a outras observações relacionadas na literatura:

1) A grande estabilidade dos isômeros 14 $\beta$ 17 $\beta$ , quando comparada a dos 14 $\alpha$ 17 $\alpha$  esteranos, notada por Seifert e Moldowan<sup>15</sup> e apoiada pelos trabalhos de Dreiling<sup>21</sup> e Peterson *et alli*<sup>22</sup>.

2) A estabilidade calculada dos 14 $\beta$ 17 $\alpha$  esteranos, é comparável a dos isômeros 14 $\alpha$ 17 $\alpha$ . Estes compostos podem ser formados durante o processo de maturação em petróleo, conforme sugerido por Mulheirn e Ryback<sup>23</sup>.

3) Os esteranos 14 $\alpha$ 17 $\beta$  são instáveis, como sugerido por Hanack<sup>24</sup>, e Mitra *et alli*<sup>25</sup>. Os resultados teóricos justificam o fato destes compostos nunca terem sido encontrados em amostras de interesse geológico.

Os cálculos consideram as estruturas em fase gasosa, ape-

sar de processos tais como solvatação serem de extrema importância, em alguns casos. Como uma primeira aproximação, foi assumido que estes efeitos contribuem de maneira pouco significativa para compostos com pequena polaridade.

Mais recentemente, Kolaczek<sup>26</sup> focalizou, em um trabalho, uma série de 22,29,30-trisnorhopanos 1a e 1b (Figura 2), que são epímeros na posição C-17. Os resultados obtidos, com a utilização do MM2, acompanham a tendência observada de, em sedimentos com alto grau de maturação, se encontrar predominantemente a configuração 17 $\alpha$  (H). Com o aumento do tamanho do substituinte na posição C-21 $\beta$ , quando se passa do hidrogênio para o grupo isopropila, ocorre, todavia, uma inversão da estabilidade relativa do epímero em C-17, com o isômero 17 $\beta$  (H),21 $\alpha$  (H) (3a Figura 2), passando a ser mais estável que o correspondente 17 $\alpha$  (H),21 $\alpha$  (H) (4a Figura 2). Entretanto, no caso dos substituintes na posição C-21 $\alpha$ , a preferência original é mantida para o epímero 17 $\alpha$  (H),21 $\beta$  (H) (2a Figura 2), em relação ao 17 $\beta$  (H),21 $\beta$  (H) (1a Figura 2). Estes resultados são concordantes com o esperado pelos resultados de análise conformacional. A Tabela 2 lista os valores das energias estéricas calculadas, usando MM2, para vários hopanos e moretanos.

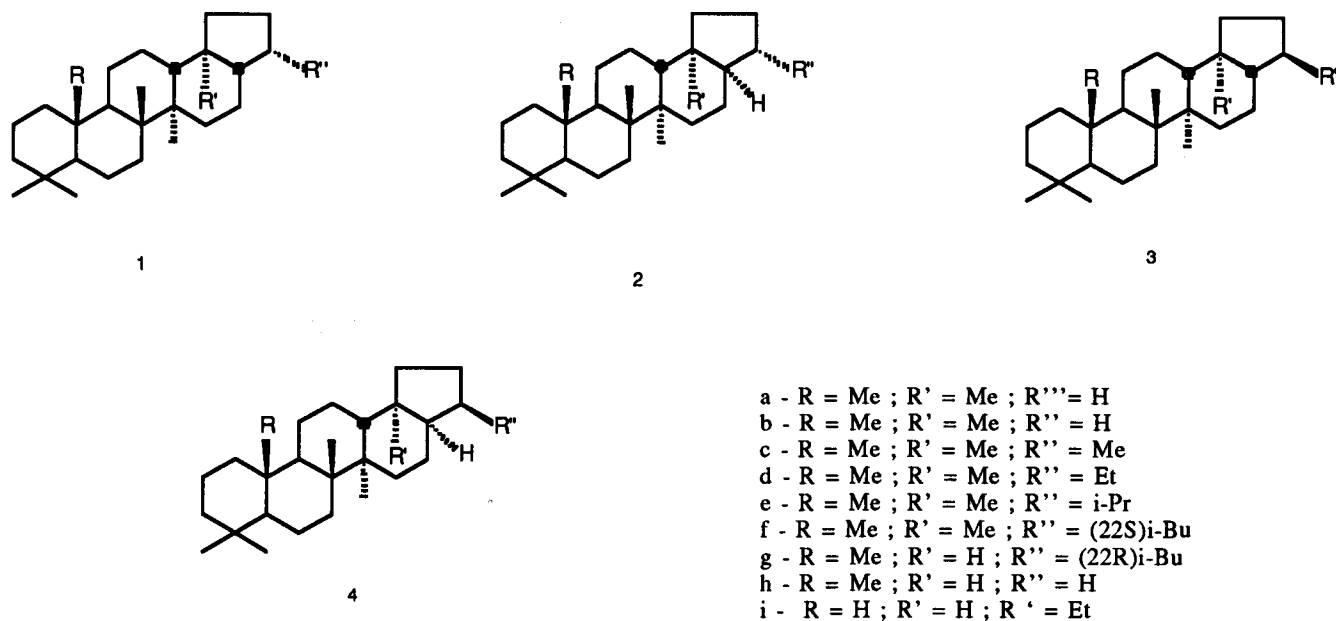


Figura 2. Alguns esqueletos de Hopanos e Moretanos comuns em sedimentos<sup>26</sup>.

Tabela 2. Energias estéricas calculadas pelo MM2, em Kcal/mol, para Hopanos e Moretanos<sup>26</sup>.

Série	R	R'	R''	1	2	3	4
a	Me	Me	H	80,9	77,9	80,9	77,9
b	Me	Me	Me	83,9	78,6	81,4	81,2
c	Me	Me	Et	85,1	79,8	82,4	83,0
d	Me	Me	i-Pr	89,2	82,2	84,8	87,5
e	Me	Me	i-Bu(22R)	91,6	84,0	87,9	89,1
f	Me	Me	i-Bu(22S)	91,8	83,5	88,9	89,9
g	Me	H	H	70,1	71,3	70,1	71,3
h	Me	H	Et	73,3	73,2	71,6	75,9
i	H	H	Et	59,7	59,7	58,0	62,4

Comparando os isômeros 17 $\alpha$  (H), 21 $\beta$  (H) (2 Figura 2) e o 17 $\beta$  (H), 21 $\alpha$  (H) (3 Figura 2), é notado que o epímero C-22S do 30-metil-17 $\alpha$  (H)-hopano (2f Figura 2) é mais estável (0,5 Kcal/mol) do que o epímero C-22R (2e Figura 2), enquanto que o epímero C-22R do 30-metil-17 $\beta$  (H) - moretano (3e Figura 2) é mais estável (1,0 Kcal/mol) do que o epímero C-22S (3f Figura 2), concordando com as observações experimentais relatadas por Lacher *et alli*<sup>27</sup>. De um modo geral, amostras de óleo maturos possuem razões C22-S/C22-R na faixa de 1,4-1,6, que, de certa forma, podem ser consideradas como valores de equilíbrio termodinâmico. Se forem calculadas as razões no equilíbrio para todos os quatro epímeros (2e, 2f, 4e e 4f) a 300<sup>o</sup> C, usando a energia estérica obtida pelo MM2 (Tabela 2), podemos notar que os epímeros C22-S (2f+4f) predominam sobre os C22-R (2e+4e), com uma razão de 1,5:1, que está plenamente de acordo com o observado experimentalmente. O cálculo da razão de equilíbrio para todos os epímeros C22-S e C22-R dos compostos C<sub>31</sub>, ou seja, (1f+2f+3f+4f)/(1e+2e+3e+4e), fornecem valores similares (1,5 a 300<sup>o</sup> C). Finalmente, as razões 2f/(2f+2e) e 3f/(3f+3e) a 300<sup>o</sup> C foram de 0,3 e 0,5, respectivamente, concordando com as razões observadas nos trabalhos de Sefert e Moldowan<sup>28</sup> e de Lacher *et alli*<sup>27</sup>.

Outra classe de compostos importantes em avaliações geoquímicas é a das porfirinas. Dentro da geoquímica, a importância desta classe de compostos data da década de 30, quando Alfred Treibs<sup>2,3</sup> identificou metaloporfirinas em petróleo e xistos. Ao realizar a identificação destes pigmentos, era dado início a todo um ramo da ciência conhecido hoje como Geoquímica Orgânica. Treibs também correlacionou a existência destas porfirinas com a degradação da Clorofila *a* e do Heme da hemoglobina.

Apesar de terem sido um dos primeiros compostos na geosfera a ser correlacionado com materiais biológicos de partida, sua utilização sistemática como biomarcadores data da década de 80, principalmente devido a dificuldade de se analisar substâncias tão polares, presentes, de um modo geral, sob forma de agregados moleculares. Esta dificuldade passou a ser contornada a partir do aprimoramento das técnicas analíticas, principalmente da CLAE<sup>29,30</sup> e CGAR<sup>31,32,33,34</sup>.

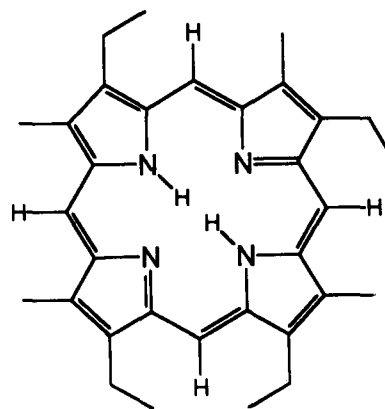
Ao nível de sistemas geoquímicos, duas classes de porfirinas se destacam devido a maior abundância destas em óleos e sedimentos (Figura 3).

Classe A - C<sub>20n</sub> H<sub>14</sub> + 2n N<sub>4</sub> (Aetio)  
Classe A-2 - C<sub>20n</sub> H<sub>12</sub> + 2n N<sub>4</sub> (DPEP)

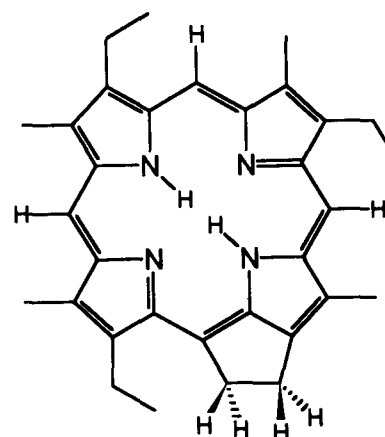
Entretanto, apesar do conhecimento experimental adquirido com a análise e utilização destes compostos, na avaliação do estágio de maturação em diversos tipos de óleos e sedimentos, as variações das concentrações relativas entre estas duas classes de compostos não eram explicadas de forma satisfatória.

Com o objetivo de melhor compreender estas variações, Machado *et alli*<sup>35,36</sup> iniciaram um estudo, utilizando Mecânica Molecular como metodologia de cálculo, das principais classes de geoporfirinas. Para tal foi utilizado o programa FORCES<sup>37</sup>, que consiste no uso do Campo de Força de Boyd<sup>38</sup> modificado. Enquanto o Campo de Força proposto por Boyd é de valência simples, o usado no programa FORCES é de valência generalizada, o qual fornece melhores resultados, principalmente no cálculo das propriedades vibracionais, quando comparado ao de valência simples. As modificações existentes entre o Campo de força de Boyd e o usado nos trabalhos de Machado *et alli*<sup>35,36</sup> são as seguintes:

- Inclusão, na função de energia potencial, dos termos cruzados, que consideram interações do tipo estiramento - estiramento, estiramento - deformação angular e deformação angular - deformação angular.
- Separação dos movimentos translacionais e rotacionais das vibrações moleculares.



Aetio



DPEP

Figura 3. Estrutura de porfirinas representativa das classes Aetio e DPEP.

A porfina (Figura 4), apesar de não ser encontrada em óleos e sedimentos, foi o sistema molecular utilizado para a parametrização do Campo de Força, não apenas pelo fato de conter o anel principal de qualquer porfina, como também por ser a porfina mais estudada, o que facilitaria a comparação com resultados experimentais, a fim de verificar se o Campo de Força escolhido se mostrou apropriado para reproduzir estes sistemas tetrapirrólicos.

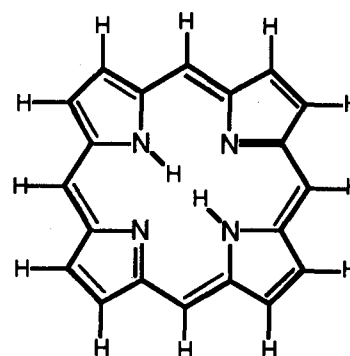


Figura 4. Estrutura da Porfina.

Na parametrização do campo de força da porfina, foram introduzidos termos cruzados do tipo estiramento-estiramento (Figura 5), com o objetivo de reproduzir a deslocalização da nuvem  $\pi$ , na função da energia potencial.

Os resultados obtidos com a otimização da geometria<sup>39</sup> mostraram que os valores de distâncias e ângulos concordam com os valores experimentais obtidos por difração de Raios-X<sup>40</sup> e também apresentaram resultados um pouco superiores aos obtidos por Pople *et alii*<sup>41</sup>, usando cálculos de Orbitais Moleculares ao nível *ab initio* com base mínima (STO-3G, Tabela 3). Outro ponto importante é o fato do momento de dipolo calculado ser de  $9 \times 10^{-5}$  debye, concordando com a simetria D<sub>2h</sub> da porfina, que apresenta momento de dipolo igual a zero Debye.

Um outro estudo realizado com a porfina, foi a discussão das estabilidades relativas das porfinas cis e trans (Figura 6).

Os resultados obtidos para as entalpias de formação mostram que a porfina trans apresenta um  $\Delta H_f = 195,0$  Kcal/mol contra  $\Delta H_f = 211,0$  Kcal/mol para a porfina cis. Estes resultados são concordantes com os valores obtidos por Smedarchina *et alii*<sup>42</sup> com cálculo de Orbitais Moleculares ao nível semiempírico, usando o programa MNDO, 193,0 Kcal/mol para a trans e  $\Delta H_f = 250,0$  Kcal/mol para a cis. As energias estéricas também mostram que a porfina trans é duas vezes mais estável que a porfina cis. A instabilidade da cis está relacionada com a interações entre átomos de hidrogênios dos anéis pirrólicos, que conferem alta energia a estrutura. As frequências vibracionais calculadas por mecânica molecular, para a porfina, também reproduzem bem os valores experimentais (Tabela 4), mostrando que o campo de força escolhido foi apropriado para estudar as propriedades desta classe de compostos.

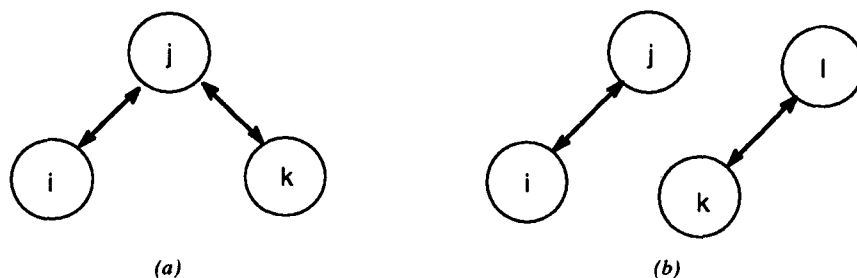


Figura 5. Esquema mostrando os tipos de termos cruzados usados para a porfina; a) estiramento-estiramento entre átomos ligados; b) estiramento-estiramento entre átomos não ligados.

Tabela 3. Comparação dos ângulos e distâncias de ligação da porfina, obtidas por Mecânica Molecular, *ab initio* com base mínima e difração de raios-X.

	FORCES <sup>39</sup>	AB INITIO <sup>41</sup>	EXPERIMENTAL <sup>40</sup>
C $\alpha$ - N	1,373 Å	1,375 Å	1,371 Å
C $\alpha$ - C $\beta$	1,437 Å	1,478 Å	1,439 Å
C $\beta$ - C $\beta$	1,343 Å	—	1,344 Å
C $\beta$ - H	1,061 Å	1,079 Å	1,070 Å
C $\alpha$ - C $m$	1,403 Å	1,395 Å	1,398 Å
C $\alpha$ - N - C $\alpha$	109,1°	—	109,3°
H - N - C $\alpha$	125,3°	—	—
C $m$ - C $\alpha$ - N	125,4°	125,6°	125,1°
C $\alpha$ - C $\beta$ - C $\beta$	108,1°	—	108,0°
C $\beta$ - C $\beta$ - H	125,3°	—	—

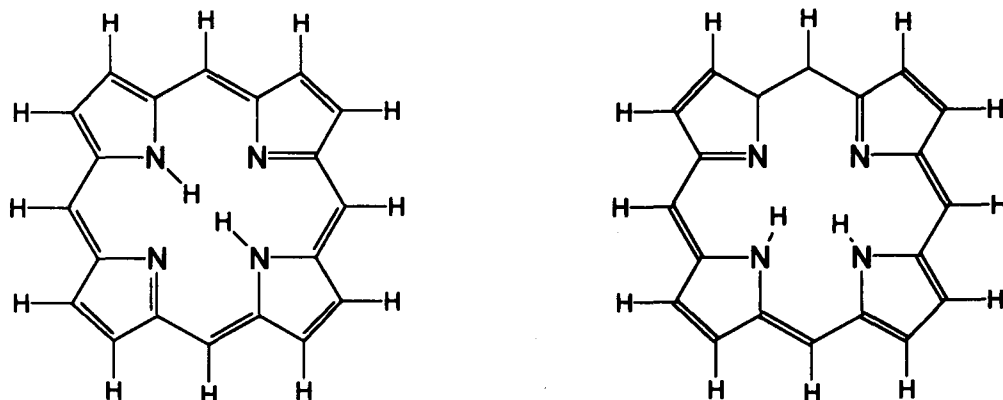
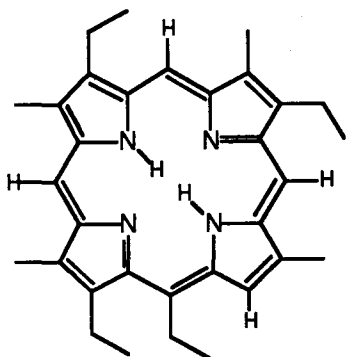


Figura 6. Estrutura da Porfina Trans e Cis, respectivamente.

**Tabela 4.** Comparação das principais frequências vibracionais calculadas por mecânica molecular e observadas experimentalmente.

Valores calculados	Valores observados <sup>43</sup>	
3301,7 cm <sup>-1</sup>	Estiramento N-H	3305 cm <sup>-1</sup>
3072,7 cm <sup>-1</sup>	Estiramento C-H	3036 cm <sup>-1</sup>
1663,4 cm <sup>-1</sup>	Estiramento do anel	1589 cm <sup>-1</sup>
1065,2 cm <sup>-1</sup>	Deformação do anel	1048 cm <sup>-1</sup>
894,4 cm <sup>-1</sup>	Deformação do anel	853 cm <sup>-1</sup>
837,3 cm <sup>-1</sup>	Deformação do anel	841 cm <sup>-1</sup>
746,6 cm <sup>-1</sup>	Deformação do anel	771 cm <sup>-1</sup>

As duas classes de porfirinas mais abundantes em amostras de interesse geoquímico (Aetio e DPEP) apresentam, da mesma forma que hopanos, variações das concentrações relativas, de acordo com o estágio de maturação do óleo ou sedimento. Experimentalmente se tem conhecimento de que as porfirinas do tipo DPEP predominam em sedimentos imaturos, enquanto que as porfirinas do tipo Aetio predominam nos sedimentos maduros. Duas teorias foram postuladas para este fato: a primeira sugere que, inicialmente, havia a formação preferencial das porfirinas do tipo DPEP, em virtude destes compostos serem gerados a partir da Clorofila em uma proporção de 100.000:1, em relação ao Heme da hemoglobina<sup>44</sup> e que, com o passar do tempo, haveria a abertura do anel exocíclico, gerando, desta forma as porfirinas do tipo Aetio. Entretanto, se esta teoria estivesse correta, deveria haver porfirinas com o grupamento etila na posição meso (Figura 7). Entretanto, porfirinas com estas características nunca foram encontradas em óleos e sedimentos.

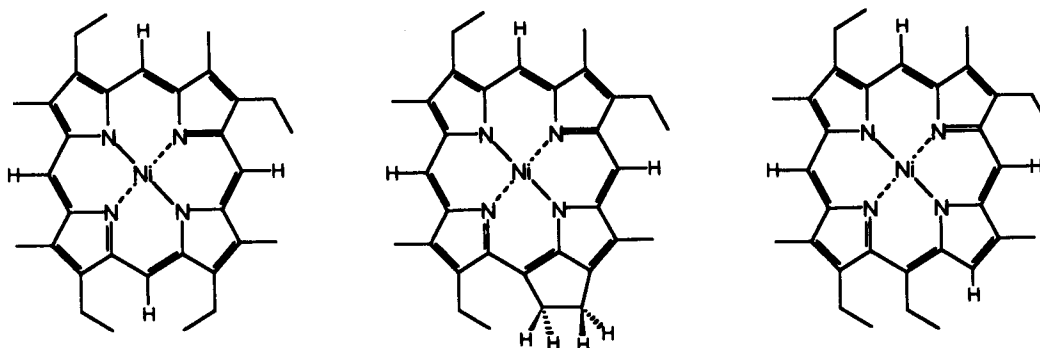


**Figura 7.** Estrutura de uma meso-etil-porfirina (nunca encontrada em óleos e sedimentos).

A segunda teoria afirma que as duas classes de porfirinas são geradas simultaneamente e que, devido a menor estabilidade da porfirina do tipo DPEP, ocorre uma degradação preferencial desta, a medida que aumenta a maturação do material. Partindo deste ponto, Machado *et alli*<sup>45</sup> realizaram cálculos de mecânica molecular, para estas duas estruturas, que representam as duas principais classes de geoporfirinas, utilizando o campo de força previamente testado na porfina. Os resultados obtidos mostram que as porfirinas do tipo Aetio são mais estáveis do que as porfirinas do tipo DPEP. Partindo das estruturas que melhor representam cada classe e que são mais abundantes em materiais de interesse geoquímico (Aetio III e C<sub>32</sub>-DPEP, Figura 3), foram obtidos calores de formação de 477 Kcal/mol para a Aetio III e 533 Kcal/mol para a C<sub>32</sub>-DPEP. O valor de calor de formação obtido para a meso-alkil porfirina, nunca encontrada em sedimento ou óleos, (Figura 7) foi de 606 Kcal/mol, mostrando que, apesar desta pertencer a classe Aetio, (porfirinas alquiladas) é menos estável que a C<sub>32</sub>-DPEP, sugerindo que a teoria proposta da geração da Aetio a partir da DPEP seria pouco provável de ocorrer. Esta tendência também é observada quando se analisa as energias estéricas dos complexos com níquel (Figura 8), associados as estas 3 estruturas, ou seja, a AetioIII é mais estável que a C<sub>32</sub>-DPEP, que por sua vez é mais estável que a porfirina com o grupamento metila na posição meso.

## CONCLUSÃO

Com a utilização de Mecânica Molecular, é possível estimar a estabilidade relativa de diversos compostos de interesse geoquímico, como as porfirinas e os hopanos, fazendo com que se disponha de uma ferramenta rápida, de baixo custo, capaz de fornecer bons resultados na avaliação destes sistemas, que de uma forma geral são estruturas complexas, com grande número de átomos e presentes sob a forma de isômeros.



**Figura 8.** Estruturas dos complexos de Níquel Porfirinas (Aetio, DPEP e Meso-Alquil, respectivamente).

## REFERÊNCIAS

- Bartel, L.S.; Jacob, E.J e Thompson, H.B.; *J.Chem.Phys.*, (1967), **47**, 3736.
- Treibs, A. ; *Ann.Chem.*, (1934), **509**, 193.
- Treibs, A.; *Ang.Chem.*, (1936), **517**, 682.
- Madureira, L.A.S.; Tese de Mestrado, Instituto de Química, UFRJ, 1989.
- Cardoso, J.N. e Gabardo, I.T.; *Quím. Nova*, (1981), **4**, 72.
- Tissot, B.P. e Welte, D.H.; *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag, 1984.
- Demir, A.S.; Sabol, M.R.; Jeganathan, A.; Dolence, E.K.; Watt, D.S. e Moldolwan, J.M.; *Org.Prep.Proc.Int.*, (1987), **19**, 197.
- Bauer, P.E.; Dunlap, N.K.; Arsenvadis, S.; Watt, D.S.; Seifert, W.K. e Moldolwan, J.M.; *J.Org.Chem.*, (1983), **48**, 4493.
- Bauer, P.E.; Dunllap, N.K.; Arsenvadis, S.; Watt, D.S.; Seifert W.K. e Moldolvan, J.M.; *J.Org.Chem.*, (1985), **50**, 5460.
- Dunlap, N.K.; Sabol, M.R.; Bauer, P.E.; Watt, D.S.; Seifert, W.K.; Reibenspies, J.H.; Andersen, O.P. e Moldolvan J.M.; *J.Org.Chem.*, (1985), **50**, 1826.
- Eglinton, G. e Gaskel, S.J.; *Geochim. Cosmochim. Acta* , (1976), **43**, 1221.
- Ginger, W. e Schaffer, L.; *Naturwissenschaften*, (1981), **68**.
- Mulheirn, L.J. e Ryback, G.; *Nature*, (1975), **30**, 301.
- Petrov, A.A.; Pustilnikova, S.D. e Abriuta, N.N. ; *Neftekhimia*, (1976), **16**, 411.
- Seifert, W.K. e Moldowan, J.M.; *Advances in Organic Geochemistry*, (1979), 229.
- Mackenzie, A.S.; Patience, R.L.; Maxwell, J.R. e Durand, B.; *Geochim. Cosmochim. Acta.*, (1980), **44**, 1709.
- Seifert, W.K. e Moldowan, J.M.; *Geochim. Cosmochim. Acta.*, (1981), **45**, 783.
- Van Grass, G.; Bass, J.M.; Van Graff, B. e Leeuw, J.W.; *Geochim. Cosmochim. Acta.*, (1982), **46**, 2399.
- Allinger, N.J.; *J.Am.Chem.Soc.*, (1977), **99**, 8127.
- Enger, E.M.; Andose, J.D. e Scheyer, P. Von R.; *J.Am.Chem.Soc.*, (1973), **95**, 8005.
- Dreiding, A.S.; *Chem. Ind.*, (1954), 992.
- Patterson, D.G.; Djerassi, C.; Yuh, Y. e Allinger N.; *J. Org. Chem.*, (1977), **42**, 2365.
- Mulheirn, L.J. e Ryback, G.; *Nature*, (1975), **30**, 301.
- Hanack, M.; *Conformation Theory*, Academic Press, 1965.
- Mitra, N.N. e Elliot, N.; *J.Org.Chem.*, (1969), **34**, 2170.
- Kolaczowka, E.; Nacer, E.S.; David, S.W.; Robert, E.M. e Moldowan J.M.; *Organic Geochemistry*, (1989), **4**, 1033.
- Lacher, A.V.; Alexander, R. e Kagi, R.I.; *Org.Geochem.*, (1987), **11**, 59.
- Seifert, W.K. e Moldowan, J.M.; *Meth. Geochem. Geophys.*, (1986), **24**, 261.
- Chicarelli, M.I. e Maxwell, J.R.; *Tetrahedron Lett.*, (1984), **85**, 4701.
- Chicarelli, M.I.; Wolff, G. e Maxwell, J.R.; *J. Chromatography*, (1986), **368**, 4.
- Machado, S.P.; Damasceno, L.M. e Cardoso, J.N. ; *IV Encontro Nacional de Química Analítica*, São Paulo, 1987.
- Machado, S.P. Tese de Mestrado, Instituto de Química, UFRJ, 1989.
- Machado, S.P. e Cardoso, J.N.; *Proceedings of the 10th International Symposium on Cappillary Chromatography Vol.II*, 812, 1989.
- Blum, W.; *JHRC & CC.*, (1987), 148.
- Machado, S.P. ; Cardoso, J.N. e Machuca-Herrera, J.O.; *Quím. Nova*, (1991), **13**, suplemento, QO-151.
- Machado, S.P.; Cardoso, J.N. e Machuca-Herrera, J.O.; *VI Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, 1991.
- Machuca-Herrera, J.O.; Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1988.
- Boyd, H.D.; *J. Chem. Phys.*, (1968), **49**, 2574.
- Machado, S.P.; Cardoso, J.N. e Machuca-Herrera, J.O.; *Quím. Nova*, (1992), **14**, suplemento, QO-163.
- Betty, M.L.C. e Tulinsky, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1972), **94**, 4144.
- Pople, J.A.; Foresman, J.B.; Gordon, M. e Frish, M.J.; *J. Phys. Chem.*, (1992), **96**, 135.
- Smedarchind, Z.; Siebrand, W. e Zerbetto, F.; *Chem. Phys.*, (1989), **136**, 285.
- Mason, S.F.; *J. Chem. Soc.*, (1958), 976.
- Corwin, A.H.; 5th World Petroleum Congress, New York, Vol.10, 472, 1960.
- Machado, S.P.; Cardoso, J.N. e Machuca-Herrera, J.O.; *XVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 1993, QO-092.
- Barwise, A.J.G. *Metal Complexes in Fossil Fuel, ACS Symposium Series*, (1987), 100.