

## INTRODUÇÃO

O estudo dos biomarcadores tem sido de grande importância para o desenvolvimento da indústria petrolífera, principalmente no trabalho de prospecção de petróleo. A importância destes compostos na Geoquímica Orgânica do petróleo baseia-se no fato que as estruturas moleculares dos organismos vivos (vegetais, plâncton, fungos e bactérias), quando incorporados aos sedimentos, sofrem modificações em seus grupos funcionais e ligações, preservando seus esqueletos básicos de carbono [1;4].

Com esses estudos o número de biomarcadores encontrados em óleos e outras amostras de interesse Geoquímico Orgânico têm aumentado nos últimos anos.

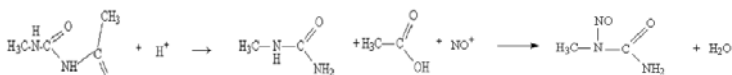
## OBJETIVOS

O programa de trabalho consiste no desenvolvimento de síntese de padrões de biomarcadores de estrutura esteroidal (**Fluxograma 1**) para serem utilizados em co-injeções na confirmação de substâncias identificadas em amostras geológicas. Treinamento em técnicas geoquímicas, inclusive cromatografia de gás acoplada à espectrometria de massa-GC/EM.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação do Diazometano

Para a síntese do diazometano, preparou-se previamente em laboratório a nitrosometiluréia, como esquematizado abaixo:



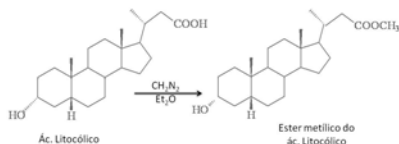
Preparada a nitrosometiluréia, iniciou-se a síntese de diazometano. Como esse composto é extremamente explosivo e tóxico, foi necessário um treinamento para que fosse devidamente preparado. A reação está esquematizada abaixo:



## RESULTADOS

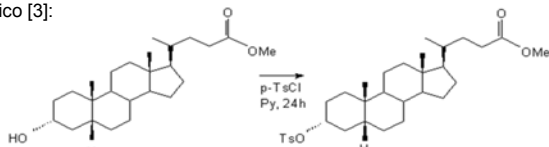
### Esterificação do Ácido Litocólico com Diazometano

Com o diazometano preparado, realizou-se a esterificação do ácido litocólico, segundo a reação abaixo [2]:



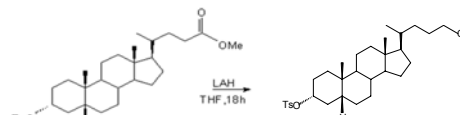
### Tosilação do Éster do Ácido Litocólico

O fluxograma 1 representa uma seqüência de reações para a produção dos compostos (3) e (5). O processo iniciou-se com a tosilação do Éster do Ácido Litocólico. Para realizar essa reação, foi necessário tratar a Piridina e o Cloreto de Tosila, uma vez que esse composto sempre contém uma quantidade considerável de ácido p-toluenosulfônico [3]:

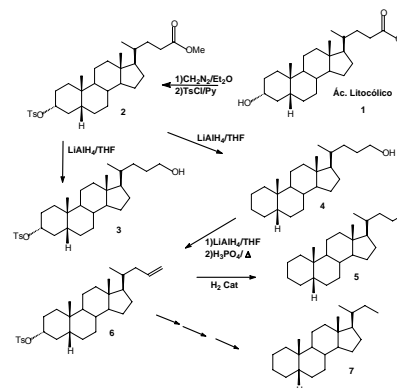


### Eliminação do tosil com a redução com hidreto de lítio e alumínio

A reação redução do éster tosilaado (2), com hidreto de Lítio e Alumínio, pode produzir dois compostos (3) e (4), em função do tempo em condições da reação (fluxograma1):



Após 18 horas obteve-se o composto (3), que possui ainda o grupo tosil, fato esse que foi comprovado através da preparação de uma placa analítica, onde foi possível observar que não houve a formação do composto (4). Para a preparação de (4) é necessário um tempo de reação de 36 horas.

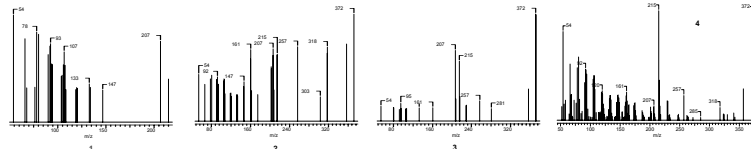


Fluxograma 1: Seqüência de reações

## CG/EM

A análise da reação de esterificação foi realizada por cromatografia de gás acoplada à espectrometria de massa-CG/EM, o que permitiu identificar a estrutura dos diferentes compostos obtidos e verificar as suas concentrações relativas. Pode-se verificar que no cromatograma o pico 4 predomina com mais de 95% e corresponde, no espectro de massa, ao fragmento m/z 372 relativo ao P.M – 18 uma do ester metílico do ácido litocólico (P.M. 390). Este fragmento refere-se à perda de uma molécula de água referente ao álcool secundário na posição C3.

Cromatograma da amostra do Éster do Ácido Litocólico



Espectros de massa correspondentes aos picos 1, 2, 3 e 4

## CONCLUSÕES

A primeira parte do plano de pesquisa foi realizado com sucesso, sendo possível obter o composto (3), através do roteiro de pesquisa proposto. Estes resultados demonstram potencial deste projeto de síntese de biomarcadores esteroidais do tipo colano.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mello, M. R.; Maxwell, J. R.; "Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin", in B. J. Katz, ed, Lacustrine basin exploration – case studies and modern analogs: AAPG Memoir 50, (1990), p. 77.
  - [2] Lutfun Nahar; Satyajit D. Sarker And Alan B. Turner. (2006) Synthesis and spectroscopic data analyses of 5b-cholane derivatives. *Acta Pharm.* 56 (2006) 369–374
  - [3] T. Lida, T. Momose, F. C. Chang, J. Goto and T. Nambara, Potencial bile-acid metabolites. 15. Synthesis of 4β-hydroxylated bile-acids – unique bile-acids in humal-fetal bile, *Chem. Pharm. Bull.* 37
  - [4] M. Casey, J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, Blackie – Advanced Practical Organic Chemistry – 1990
- Organicum – Practical Handbook of Organic Chemistry – English translation by B.J. Hazzard, Edited by P.A. Ongley – 1973, Addison – Wesley Publishing Company, Inc.