

5. COMPOSTOS SOFRATS

5. COMPOSTOS ORGÀNICS SOFRATS (COS)

Els compostos òrgano-sofrats estan amplament distribuïts en la geoesfera, els quals es formen per incorporació de sofre a lípids biosintetitzats específics, preservant l'esquelet de cadena carbonada, i per tant donant informació sobre la posició i el nombre de grups funcionals. En conseqüència els COS són indicadors moleculars amb excel·lent potencial per l'avaluació del paleoambient (*Sinninghe Damsté et al., 1990 ; Kohnen et al., 1990; Kohnen et al., 1992*). Els COS són més estables front l'atac microbià que els lípids funcionalitats originals. Aquest fet confereix major atractiu als COS en l'avaluació del paleoambient.

La major proporció de sofre s'incorpora a la matèria orgànica, en el sediment de la superfície. Si bé es podria incorporar sofre als hidrocarburs saturats, en estadis avançats de l'enfonsament (*Schmid, 1986*). Es desconeixen els mecanismes de formació d'aquests compostos però s'apunta als polisulfurs com les principals espècies claus en el procés de sulfurització. En condicions altament sulfato-reductores, part del ferro roman com ió fèrric metaestable (*Mossmann et al., 1991*). D'altra banda en sediments anòxics és on hi ha major producció bacteriana d'espècies reduïdes de sofre i si aquestes excedeixen la quantitat de ferro disponible, poden reaccionar amb la matèria orgànica (*Kohnen et al, 1989*). *Els paràmetres determinants de la formació de COS, podrien ser l'abundància de ferro actiu, la matèria orgànica i la relació sulfat/sulfur.*

Quan la incorporació de sofre és via *intramolecular*, es formen *COS de baixa massa molar*. Si la incorporació de sofre es fa via *intermolecular*, es formen *COS d'elevada massa molar* (*Sinninghe Damsté et al, 1988; Kohnen et al, 1993*). Aquests compostos presents en el querògen poden donar informació addicional.

Tots els resultats que es mostren més endavant corresponen al carbó de Mequinensa

ja que l'estudi dels compostos de sofre mostra major diversitat i quantitat de COS que les altres mostres estudiades, encara que no sempre són prou abundants com per poder

elucidar clarament les estructures, fet agreujat per una elevada coelució deguda a la diversitat de compostos presents.

5.1 TIOLANS I TIANS

5.1.1 SUMARI

Tiolans i Tians de cadena lineal

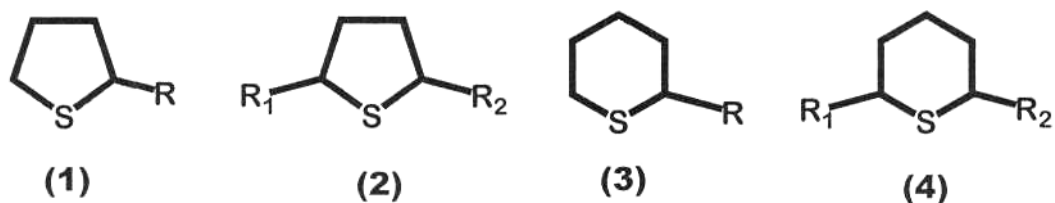


Figura 5.1 (1) 2-alkiltiolà
 (2) 2,5-dialkiltiolà [R₁ = metil, etil, propil, butil,...(m carbonis); R₂=alquil (n carbonis); (m+n+4)=nombre de carbonis totals]
 (3) 2-alkiltià
 (4) 2,6-dialkiltià [R₁ = metil, etil, propil, butil,...(m carbonis); R₂=alquil (n carbonis); (m+n+5)=nombre de carbonis totals]

Se suposa els tiolans com compostos intermedis en el procés de formació dels tiofens i per tant se l'hi suposa el mateix origen (*Schmid, 1986*) (*figura 5.2*). En quant a la formació dels tians no hi ha res descrit, però se'ls hi suposa la mateixa procedència que els seus homòlegs tiolans, formats majoritàriament en les primeres etapes de la diagènesi per reacció de la matèria orgànica amb espècies inorgàniques sofrades.

S'han descrit els 2-n-alkiltiolans (1), 2,5-di-n-alkiltiolans (2), 2-n-alkiltians (3) i 2,6-di-n-alkiltians(4) en petrolis, l'estructura dels quals es mostra en la *figura 5.1* (*Schmidl, 1986*).

Els tiolans es poden reconèixer amb els fragmentogrames $m/z 87+14n$ i els tians amb els fragmentogrames $m/z 101+14n$. En ambdues famílies, els compostos 2,5- i 2,6-di-n-

alquil- amb l'anell més centrat, surten a temps de retenció inferiors. Aquests compostos, els di-n-alkiltians i tiolans respectivament, poden donar dos isòmers geomètrics: cis i trans, difícilment distingibles (Schmid, 1986). Els homòlegs 2-alkil (tià i/o tiolà) surten a temps de retenció més alts. La família dels tiolans d'un nombre donat de carbonis surt a temps de retenció més alts que la família dels tians. Això comporta la coelució d'alguns membres dificultant la seva identificació.

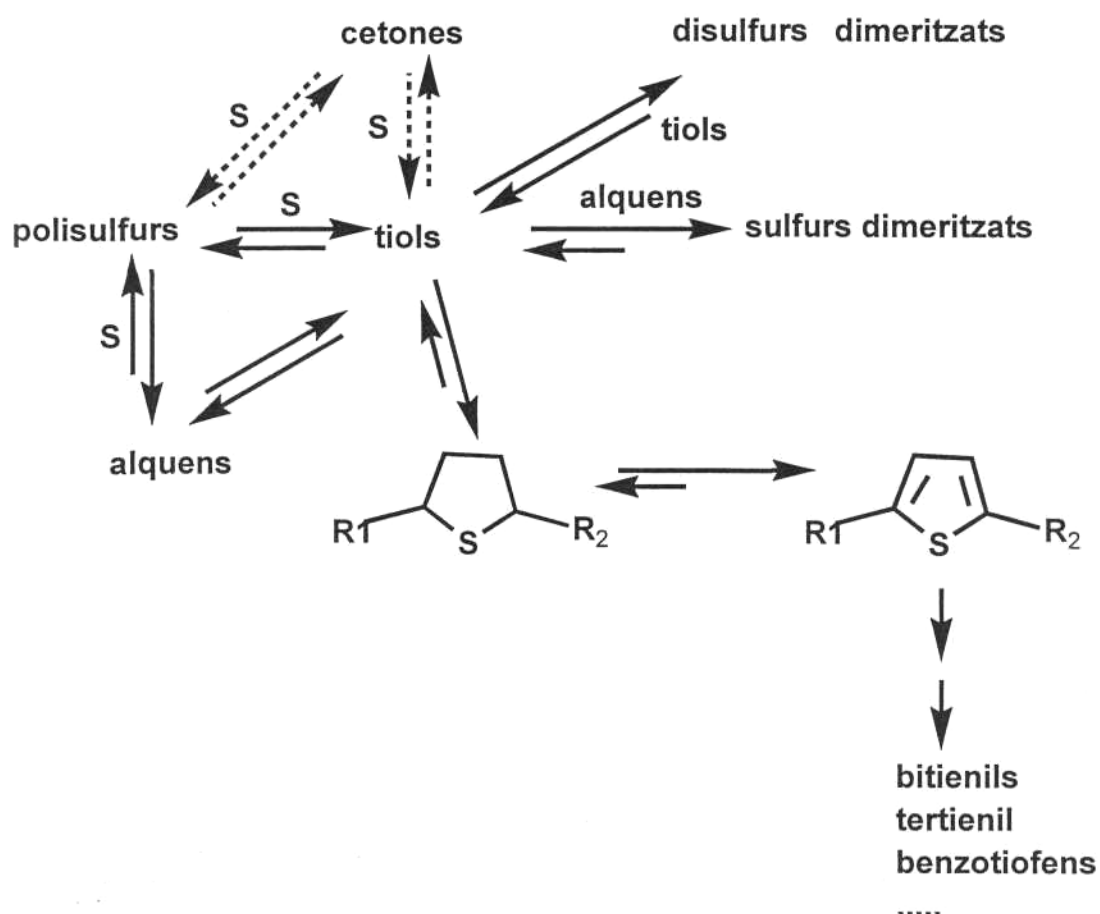


Figura 5.2. Hipòtesi de formació de diferents compostos sofrats, obtinguda de la reacció d'alquens amb sofre (després de Schmid, 1986 i Schouten, 1995).

Tians i tiolans de cadena isoprenoide

Si la formació d'aquests compostos és per incorporació intramolecular de sofre als biomarcadors presents, implica que aquests compostos sofrats podrien mostrar cert paral·lelisme. La formació del tiolà amb esquelet fitanil és el cas més emblemàtic, el qual es mostra en la *figura 5.3*.

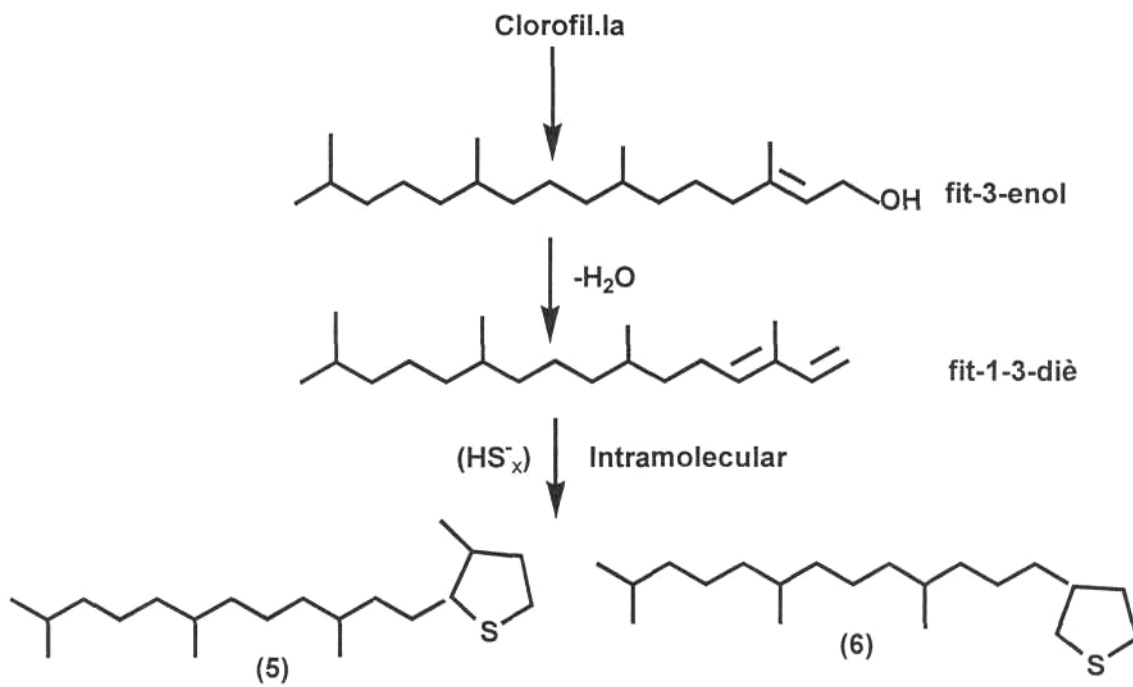


Figura 5.3. Procés diagenètic d'incorporació de sofre al fitol i/o fitadiè via intramolecular

5.1.2 RESULTATS

El carbó de Mequinensa es caracteritza per la quantitat i diversitat de COS que s'hi troba, entre aquests, els compostos sofrats cíclics i saturats són bastant significatius, predominant els 2,6-dialquiltians de cadenes lineals.

Tians de cadena lineal

El rang C₁₇-C₃₃ és el més significatiu encara que és difícil l'assignació ja que molts d'ells coelueixen. A la *figura 5.4* es pot comprovar pels homòlegs de 21 àtoms de carboni. En aquesta figura també s'observa que l'homòleg 2-alquiltià (**0/x**) apareix a temps de retenció més alts que el centrat. El més centrat (2,6-dialquiltià (**n/x-n**)) és el que surt a temps de retenció inferiors. Destaca la significació d'aquests isòmers amb l'anell centrat, en gairebé igual significació s'hi troben els 2-metil- i 2-etil-(5-alquiltià) (**n/x-n**) seguit del 2-alquiltià (**0/x**), tal com es posa de manifest en *Xa. figura 5.4*. En la *figura 5.5* s'hi mostra la distribució dels homòlegs de 20, 21 i 23 àtoms de carboni. A partir de l'homòleg de 24 àtoms de carboni en amunt, queda reduït a uns pocs isòmers.

S'hi ha trobat *tians insaturats*, sobresurtin el C₂₈ i diversos isòmers C₃₀, en quantitats prou significatives respecte els homòlegs saturats. En la *figura 5.6* es mostra l'espectre de masses del 2,6-dialquiltià de cadena lineal saturada i el seu homòleg de cadena insaturada, ambdós de 30 àtoms de carboni.

A la *figura 5.7* es mostren fragmentogrames corresponents al tià C₃₃. L'existència de pics *m/z* (101+14*n*) es justificaria en base a la migració de l'anell a posicions més interiors. En la *figura 5.8* es mostra l'espectre de masses on es constata la coelució de diversos isòmers C₃₃ 2,6-dialquiltians amb l'anell més centrat.

Tiolans de cadena lineal

Els tiolans 2-alquil o bé 2,5-dialquil, de cadena lineal, haurien d'aparèixer més a la dreta dels tians, també de cadena lineal tal com es mostra a *la figura 5.7* en la qual els 2,5-dialquiltiolans marcats amb un (■) apareixen juntament amb els dialquiltians. Tot i que s'hi troben alguns homòlegs de 17, 18, 19, 20 i 28 àtoms de carboni, són gairebé insignificants. A nivell de traces s'hi detecten els 2-metil- i 2-etil- (5-alquiltiolà). Els 2,5-dialquiltiolans C₂₈ són igual de significatius que els seus homòlegs 2,6-dialquiltians.

Tians i tiolans de cadena isoprenoide

Els compostos sofrats cíclics i saturats de cadena isoprenoide van des de 18 fins a 25 àtoms de carboni.

La identificació de ***tians isoprenoides*** C₂₂ i C₂₃ es fonamenta en que surten a temps de retenció propers als de cadena lineal C₂₁. En el fragmentograma *m/z 354* de la *Figura 5.5* s'hi mostren els homòlegs C₂₃ on els tians lineals apareixen a temps de retenció més alts que els tians isoprenoides.

Els homòlegs C₂₀ com a més significatius, seguit dels C₁₈, C₂₄ i C₂₅ s'atribueixen a ***tiolans de cadena isoprenoide***. De fet fa pensar que pertanyen a la família dels tiolans ja que en referència als tians de cadena lineal, apareixen a diferències de temps de retenció inferiors que els assenyalats com a tians isoprenoides C₂₃ i C₂₂. Els tiolans C₂₀ de cadena isoprenoide són els més significatius, els quals es mostren en la *figura 5.5*. Alguns dels isòmers C₂₀ s'han pogut identificar pels seus espectres. Dos d'ells assenyalats com (a) tenen el pic base *m/z 115*, 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil)tiolà, suposadament el cis i el trans. L'assenyalat com (b) de pic base *m/z 101*, 3-metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiolà (5) i un de desconegut assenyalat com (?) té el pic base *m/z 115* i *m/z 312*.

5.1.3 DISCUSSIÓ

Rang semblant al descrit per *Sinninghe Damsté (1988)* en petrolis rics en sofre.

Es caracteritza per l'abundància dels 2-metil-6-alkiltians així com els homòlegs amb l'anell centrat, originats per la incorporació de sofre en un ambient deposicional sulfato-reductor.

La presència de tians insaturats fins ara no s'havia descrit i això confirma que aquests compostos poden ser formats en una diagènesi primerenca (*Sinninghe Damsté, 1988*). Els isoprenoides de 20 àtoms de carboni es relacionen amb l'abundància de fitol en ambients fortament reductors. Pel que fa als C₂₃, els ha descrit *Peakman et al., (1989)* amb esquelet de tiolà, mentre que els d'esquelet de tià seria el primer cop que es descriuen. A similitud dels tiofens isoprenoides podrien estar associats a ambients carbonato evaporítics, si bé l'origen dels precursors podria estar associat als arqueobacteris (*Peakman et al., 1989*).

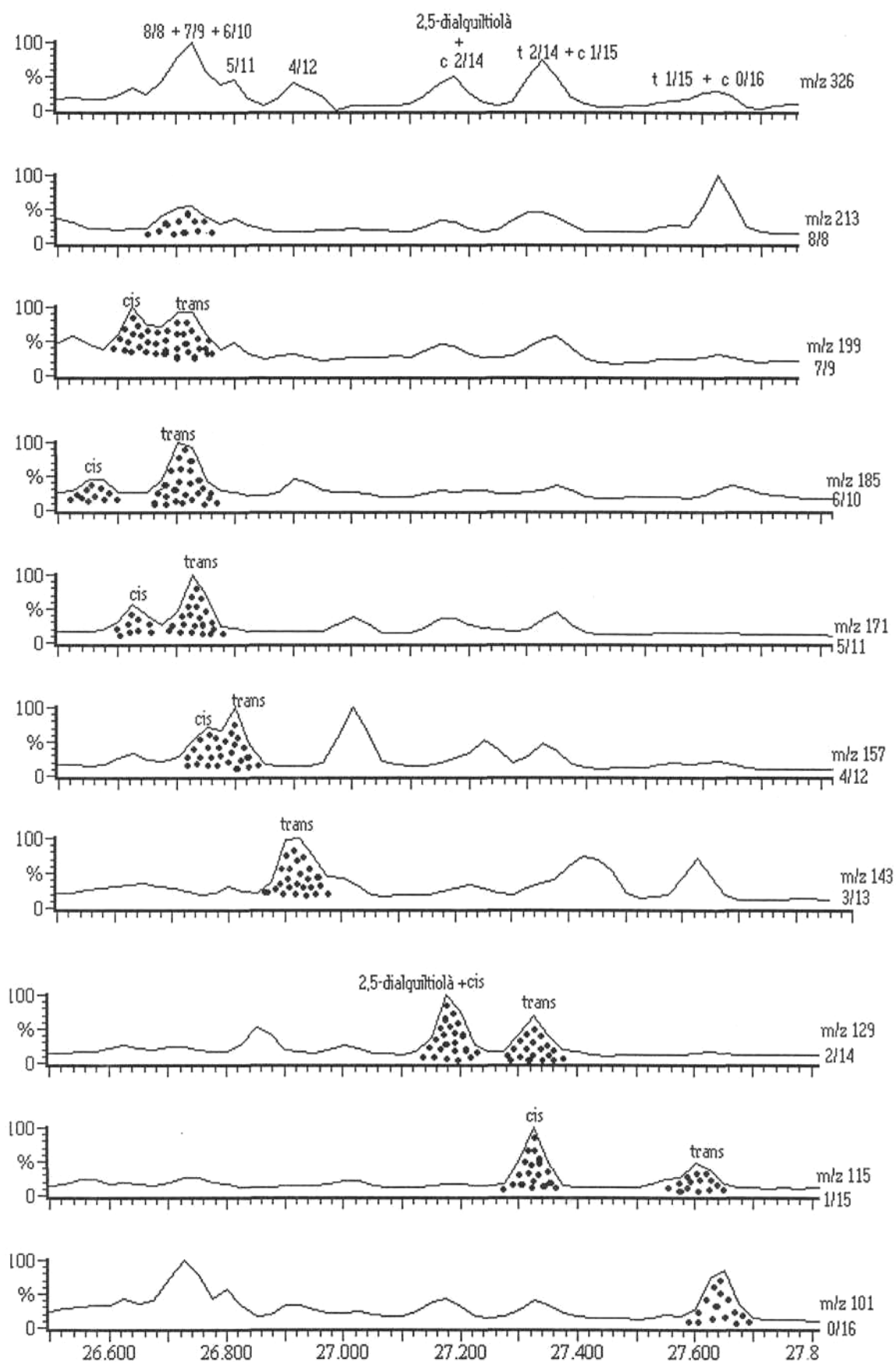


Figura 5.4 Fragmentogrames corresponents als homòlegs C_{21} , 2,6-dialquitiàns. (c) cis, (t) trans, (n/m) nombre de carbonis de les cadenes alquil.

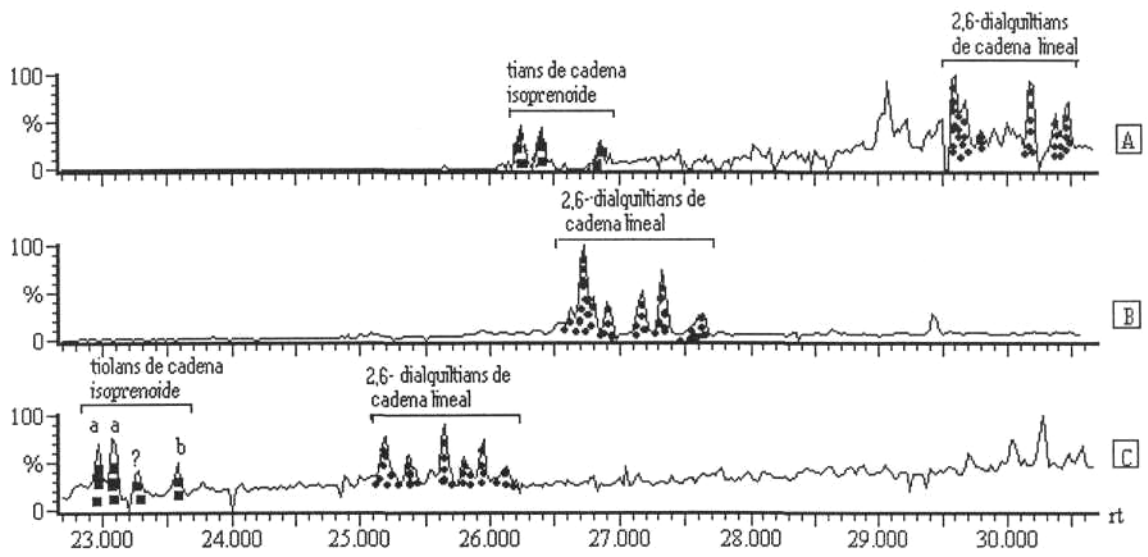


Figura 5.5 Fragmentogrames m/z 354 (A), 326 (B) i 312 (C) corresponents a 2,6-dialquilians i 2,5-dialquiltiols de 23, 21 i 20 àtoms de carboni respectivament.

- 2,6-dialquilians de cadena lineal
- tiolans i tiolans de cadena isoprenoide

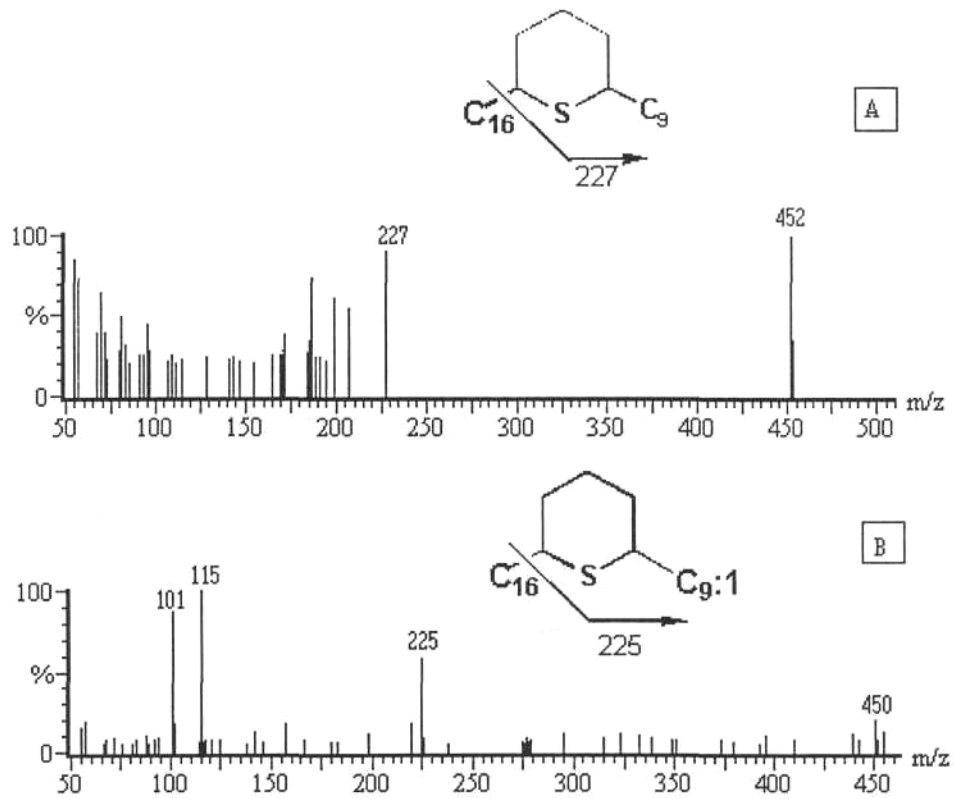


Figura 5.6 Espectres de masses corresponents a C_{30} 2,6-dialquilians (A) saturat i (B) insaturat

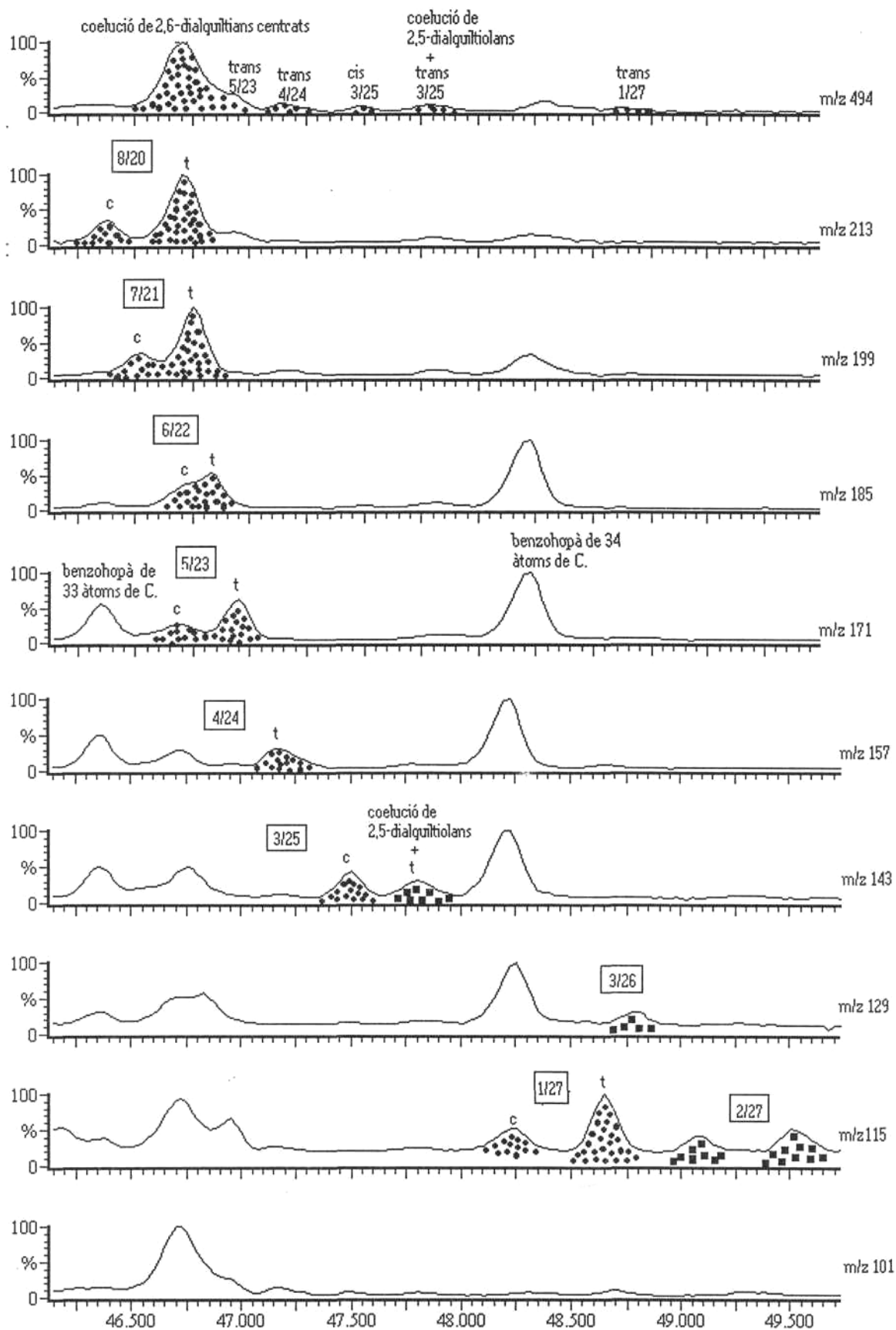


Figura 5.8. Fragmentogrames corresponents a compostos cíclics sofrats i saturats de 33 àtoms de carboni (m/z 494), predominantment 2,6-dialquiltians (•), i 2,5-dialquiltiolans (■) en menor significació. Es mostra els benzohopans de 33 i 34 àtoms de carboni.

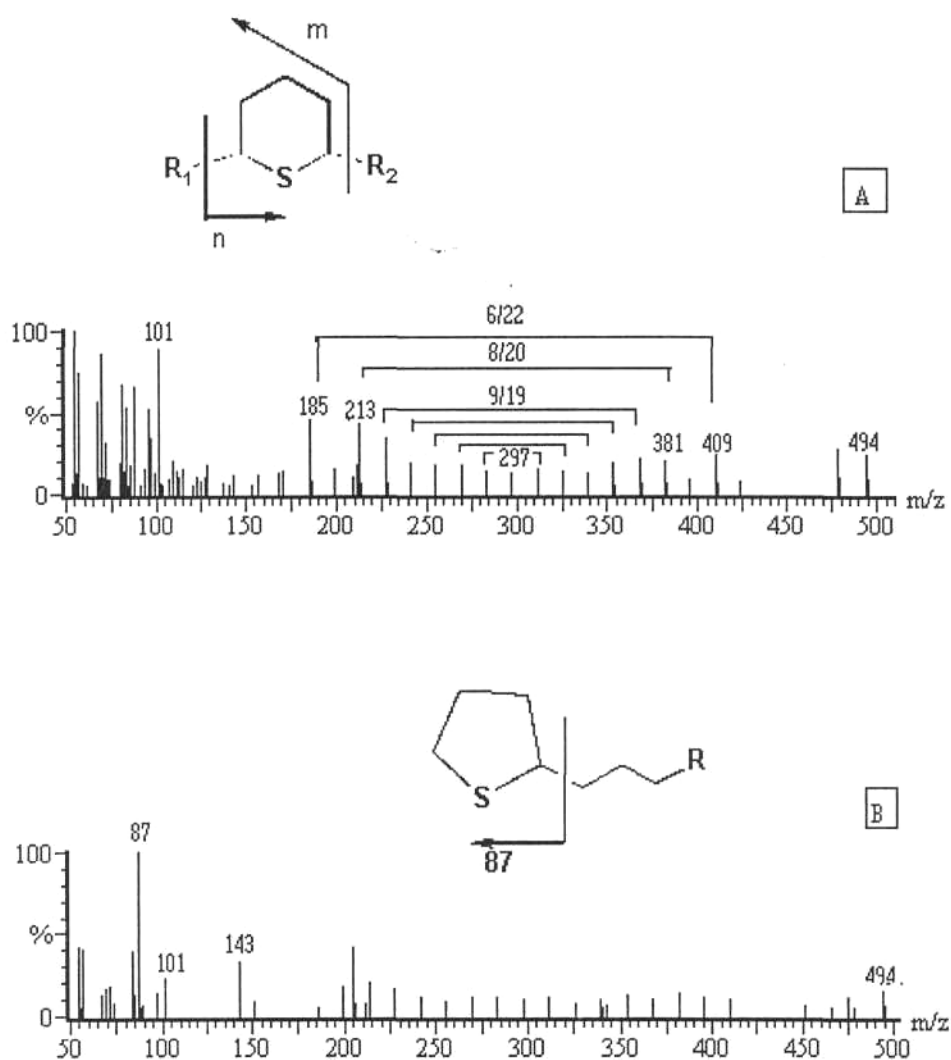


Figura 5.8 Espectres de masses referits al fragmentograma m/z 494 de la figura 5.7.

(A) Corresponen al pic que surt a temps de retenció més baix on s'hi veu coelució de diversos isòmers **C_{33} 2,6-dialquitiàns**.

(a) **m/n** indica la relació entre les m/z , atenent el nombre de carbonis de les cadenes alquil

(b) **x/y** indica el nombre de carbonis de les cadenes alquil.

| m/n | x/y |
|-------------------------|-------------------------|
| 297/297 | (14/14) |
| 283/311 | (13/15) |
| 269/324 | (12/16) |
| 255/338 | (11/17) |
| 241/352 | (10/18) |
| 185/409 | (6/22) |
| 227/367 | (9/19) |
| 213/381 | (8/20) |
| 199/395 | (7/21) |

(B) Espectre de masses corresponent al **C_{33} 2-alkultiolà**

5.2 TIOFENS

5.2.1 SUMARI

Tiofens de cadena lineal

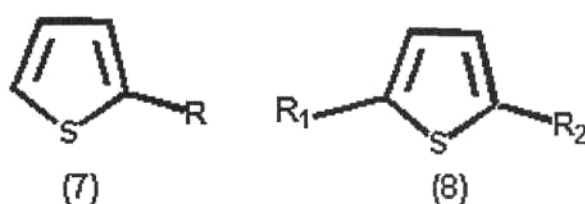


Figura 5.9 (7) 2-n-alkiltiofè
 (8) 2,5-di-n-alkiltiofè
 R_1 = metil, etil, ..., m (àtoms de C)
 R_2 = n-alkil n (àtoms de carboni)
 $(m+n+4)$ = nombre total d'àtoms de carboni

El fragment m/z 97+98 permet identificar els 2-n-alkiltiofens i els sumatoris m/z (111+112, 125+126) permeten identificar els 2,5-di-n-alkiltiofens, ..., segons sigui R_1 =metil, etil o d'altres. El principal fragment dels 2,5-di-n-alkiltiofens és (m/z 111+112) (Sinninghe Damsté et al., 1987b; Koopmans et al., 1993). A semblança dels tians i tiolans, els homòlegs de cadena més centrada elueixen a temps de retenció inferiors, i els 2-n-alkiltiofens són els de temps de retenció més alts.

Per incorporació de sofre, via intramolecular, s'obtenen els COS de baixa massa molar (figura 5.9): 2-n-alkil (7) o 2,5-di-n-alkiltiofens (8) i 2-n-alkil o 2,4-di-n-alkilbenzo[b]tiofens (Perakis, 1986; Sinninghe Damsté et al., 1987b).

No s'ha trobat alkiltiofens en extractes de carbó, mentre que són freqüents en petrolis, pirolisats de carbó, asfaltens i querògens (Sinninghe Damsté et al., 1988).

La maduresa de la mostra pot afectar la distribució dels alquiltiofens, ja que els 2-n-alquil o 2,4-di-n-alquilbenzo[b]tiofens es formen per ciclació dels 2-n-alquil o 2,5-di-n-alquiltiofens, on la cadena lineal té com a mínim 4 àtoms de carboni (*Sinninghe Damsté et al., 1987b*).

Radke (1987, 1988) proposa reaccions de transferència de metil que explicarien reaccions d'hidrocarburs aromàtics i COS, i que probablement podria utilitzar-se per discernir nivells de maduresa (*White et al., 1990*). D'altra banda s'ha constatat que la relació $S_{\text{orgànic}}/C$ disminueix amb la maduresa del querogen, alhora que augmenten els alquilbenzo[b]tiofens respecte els alquiltiofens.

Tiofens isoprenoides

Per incorporació de sofre al fitol, derivat de la clorofil·la de procedència algal o de plantes vasculars, es forma tiofens isoprenoides (*figura 5.10*) de tipus I i II caracteritzats pels fragments m/z (97 i 111) respectivament. D'altra banda, per reacció de derivats sofrats amb fitens poliinsaturats procedents de fitenols diinsaturats i el geranilgeraniol, típics de bacteris de sofre-fotosintètics i arqueobacteris respectivament, es produeixen els IIIa-IIIe. La distribució dels homòlegs C_{20} s'explica per l'abundància de les diferents espècies, les quals responen als canvis de salinitat de l'ambient deposicional. Mentre que la presència dels tiofens I i II es considera indicadora de paleoambients no hipersalins, els homòlegs IIIa-e són indicatius de paleoambients hipersalins (*Sinninghe Damsté et al., 1989; de Leeuw i Sinninghe Damsté, 1990*). Valors inferiors a 0,5 en la següent relació de tiofens C_{20} amb cadena isoprenoide, indiquen paleoambients hipersalins.

$$\text{Relació de tiofens isoprenoides} = \frac{\text{I+II}}{\text{IIIa+IIIb+IIIc+IIId+IIIe}}$$

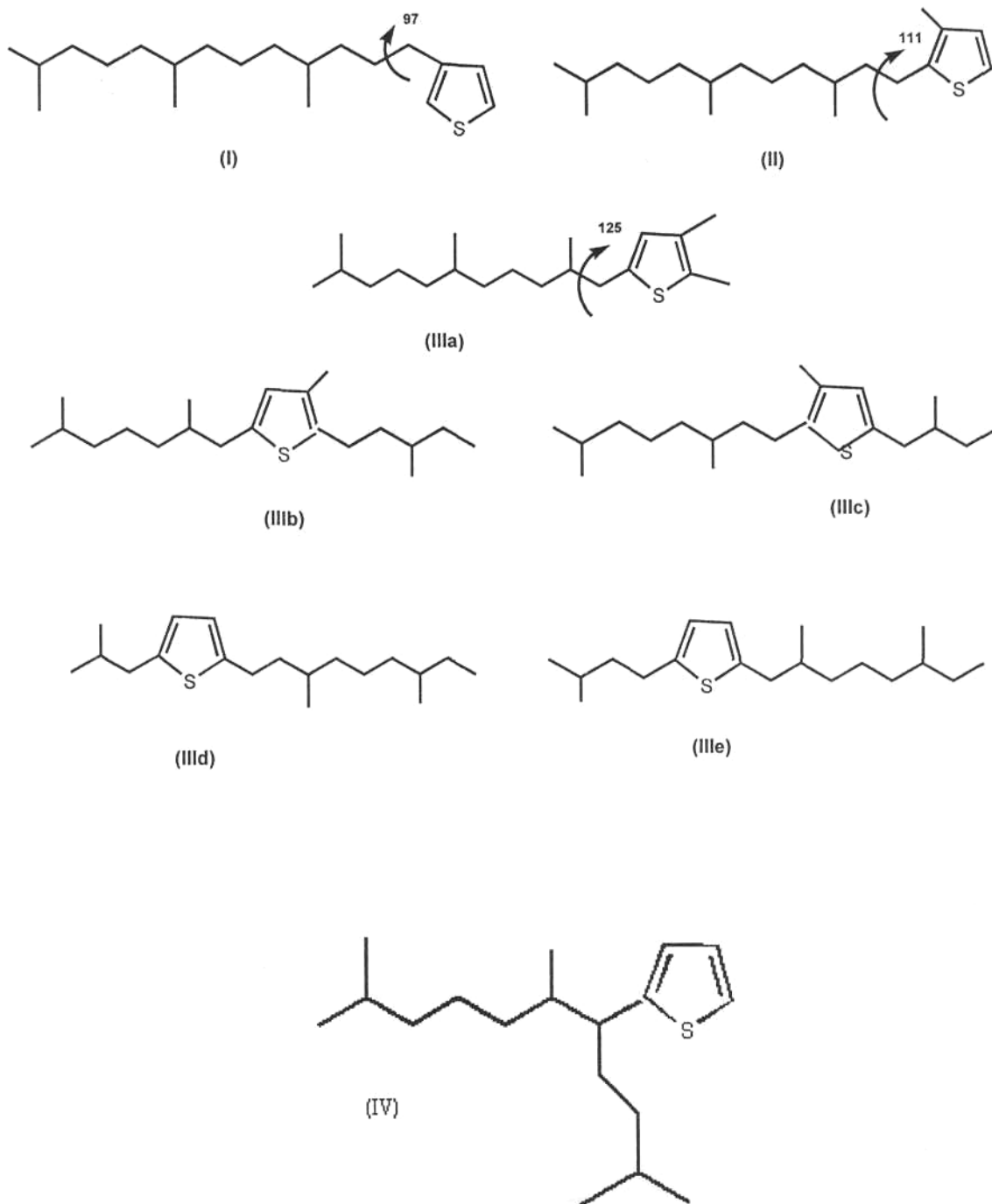
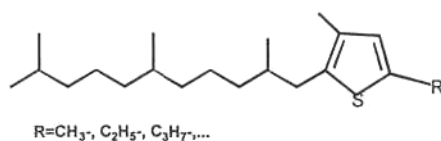


Figura 5.10 Paleoambients no-hipersalins: I i II; Paleoambients hipersalins: IIIa-e i IV

- | | | | |
|--------|--|--------|--|
| (I) | 3-(4,8,12-trimethyltridecyl)tiofè | (II) | 3-metil-2-(3,7,11-trimetildodecyl)tiofè |
| (IIIa) | 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil)tiofè | (IIIb) | 3-metil-2-(3-metilpentil)-4-(2,6-dimetilheptil)tiofè |
| (IIIc) | 3-metil-5-(2-metilbutil)-2-(3,7-dimetiloctil)tiofè | (IIId) | 5-(2-metilpropil)-2-(3,7-dimetilnonil)tiofè |
| (IIIe) | 5-3-metilbutil-2-(2,6-dimetiloctil)tiofè | (IV) | 5-(2,6-dimetil-1-(3-metilbutil)-heptil)-2,3-dimetiltiofè |

S'ha identificat tiofens i tiolans C₂₀-C₂₂ de cadena isoprenoide en margues dipositades en condicions de salinitat del tipus carbonato-evaporític. Aquests compostos s'expliquen per incorporació de sofre a alcans funcionalitzats de procedència arqueobacteriana i/o algal (*Sinninghe Damsté et al., 1988; Tissot i Welte, 1984*). La distribució dels homòlegs C₂₀ amb cadena isoprenoide depent de les condicions de salinitat en l'ambient deposicional.

Entre els compostos de baixa massa molar, en les fraccions d'aromàtics d'alguns bitumens i petrolis, s'hi troba unes sèries ***d'alquiltiofens amb l'esquelet fitanil i una cadena lineal (9)***. Aquests compostos es poden determinar a partir dels *fragmentogrames m/z 125, 139, 153, 167, 181 i 195*. Es pensa amb la incorporació de sofre a alquens isoprenoides, per exemple fitadiens o alquens C₂₅, possiblement biosintetitzats per arqueobacteris (*Sinninghe Damsté et al., 1986*) la qual podria explicar l'origen dels homòlegs 5-n-alkil-3-metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiofens (C₂₁-C₂₆) isoprenoides. Aquests es troben en algunes mostres, per incorporació de sofre, molt probablement abiogènic, a lípids de cadena lineal i esquelet fitanil possiblement biosintetitzats per arqueobacteris halòfils (*Peakman et al., 1989*). Però no es descarta que aquests compostos sofrats (H₂S, CH₃SH, C₂H₅SH) els produeixin certs microorganismes (*Kadota i Ishida, 1972; Wakeham et al., 1984*). No es descarta que es formin per alquilació (Friedel-Crafts) del C₂₀ tiofè amb cadena fitanil com tampoc no es descarta que el farnesol sigui l'agent alquilant del 4-metil-2-alkiltiofè (*Peakman et al., 1989*).



(9)

Alguns *tiofens de cadenes mitjanes isoprenoides centrades*, podrien ser el resultat de la incorporació de sofre als fitadienols insaturats en el centre de la cadena, tal com $\Delta^{2,10}$ - i $\Delta^{2,6}$ -fitadienol. Aquests alcohols s'han trobat en bacteris fotosintètics halofílics (*Steiner et al., 1981; de Leeuw et al., 1985*) o en bacteris sofre-verds (*Caple et al., 1978*).

Els *tiofens de cadena isoprenoide altament ramificats (IV)*, poden resultar de la incorporació de sofre a 2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecè, compost procedent de l'alga verda *Enteromorpha prolifera* (*Rowland et al., 1985*). Aquests tiofens isoprenoides altament ramificats s'han trobat en diversos sediments hipersalins i en conseqüència podrien formar-se per incorporació de sofre a lípids d'origen arqueobacterià i/o algal.

5.2.2 RESULTATS

Tiofens lineals

Mostren un rang C₁₂-C₃₆ semblant als alcans. La sèrie més significativa és molt probablement la 2,5-di-n-alkiltiofè, descrita en la majoria de mostres, però també apareixen altres sèries difícils d'elucidar. Els més significatius són els metilalquiltiofens i etilalquiltiofens. L'hi segueix en ordre de significació els propilalquiltiofens. En la *figura 5.11* es mostra la relació m/z (97+98+111+112+125+126+139) corresponents a dialquiltiofens de cadenes lineals, ja que a partir de C₂₆ els isoprenoides no apareixen.

(a) un únic isòmer *2-alkiltiofè* (m/z 97+98)

(b) dos isòmers *metilalquiltiofens* (m/z 111+112). S'assigna com (2,5-) al més significatiu.

(c) *etilalquiltiofens* o bé *dimetilalquiltiofens* (m/z 125+126). S'hi troben fins a 4 isòmers. A més de la sèrie 2-alkil-5-metiltiofè, es podria tractar de la 2-alkil-4-metiltiofè que probablement coelueix amb la 2-alkil-3-metiltiofè, la 4-alkil-2-metiltiofè probablement coeluint amb la 3-alkil-2-metiltiofè i la sèrie 3,4-dialquiltiofè. Es podria atribuir com dimetilalquiltiofè a l'isòmer que surt a menor temps de retenció.

(d) *propilalquiltiofè* (m/z 139) de les sèries esmentades entre altres. Efectivament apareixen diversos isòmers però sols el que s'atribueix com 2-alquil-5-propiltiofè és prou significatiu.

En la *figura 5.12* també es mostra la diversitat de isòmers. En el fragmentograma (C) de m/z 125 és on n'apareixen més de significatius i en el fragmentograma (D) de m/z 139 també hi són encara que gairebé insignificants.

Tiofens isoprenoides regulars i de cadena centrada

El rang d'aquests compostos és C_{13} - C_{24} . Els homòlegs C_{20} regulars (IIIa) de m/z 125 són els més significatius de tot el rang fins i tot més que els homòlegs de cadena lineal i els també isoprenoides però de cadena més centrada (IIIb-e) tal com es pot veure en la *figura 5.13*. Aquest perfil s'ha obtingut a partir del sumatori m/z ($97+98+111+112+125+126+139$). També s'hi troba l'homòleg (II) de cadena fitanil i (I) ja quasi insignificant.

En el rang de baix nombre de carbonis (C_{13} - C_{20}), s'hi troben homòlegs de cadena isoprenoide més centrada. També els C_{25} hi són.

En significació igual o en algun cas bastant més elevada, hi ha homòlegs insaturats. Les insaturacions estarien localitzades en la cadena (*figura 5.13(B)*).

En la *figura 5.14* es mostren espectres d'alguns tiofens. Els espectres (1) i (5) de pic base m/z 125 corresponen a tiofens de cadena isoprenoide regular que tenen l'estructura IIIa, l'espectre (2) correspon a un tiofè de cadena isoprenoide centrada coeluint amb un tiofè que conté una insaturació en la cadena. També conté una insaturació en la cadena l'alquiltiofè de pic base m/z 97 corresponen a l'espectre (3). ***És el tiofè més significatiu en tot el rang.*** L'espectre (4) correspon a un tiofè C_{18} de cadena isoprenoide centrada que surt a temps de retenció inferior que el tiofè de cadena isoprenoide regular (5). Els

espectres (6) i (7) corresponen a tiofens C₁₈ de cadena lineal, assignats com (b) i (a) respectivament en *la figura 5.11*.

Els homòlegs més ramificats C₁₅ i C₂₀ de cadena isoprenoide altament ramificats (9) (tipus "T") no es poden veure.

5.2.3 DISCUSSIÓ

Tiofens lineals

Ja que el rang manté paral·lelisme amb els alcans, respon al que s'ha descrit sobre el procés de formació d'aquests compostos per incorporació de sofre a lípids insaturats.

Tiofens de cadena isoprenoide

Ja que l'homòleg C₂₀ (IIIa) és en escreix més significatiu que els isòmers (I) i (II), implica un baix valor de "la relació de tiofens de cadena isoprenoide", encara que els (IIIb-e) tenen significació semblant als d'estructura (I) i (II). Aquesta baixa relació és indicativa d'un paleoambient hipersalí. Donat que el rang d'aquests compostos de cadena isoprenoide no va més enllà dels homòlegs C_{25, 26} indica clarament que depèn dels lípids que es trobaven en la matèria orgànica dipositada. De fet reflecteix la distribució d'isoprenoides regulars acíclics típics d'ambients anòxics i més concretament els generats per l'activitat d'arqueobacteris.

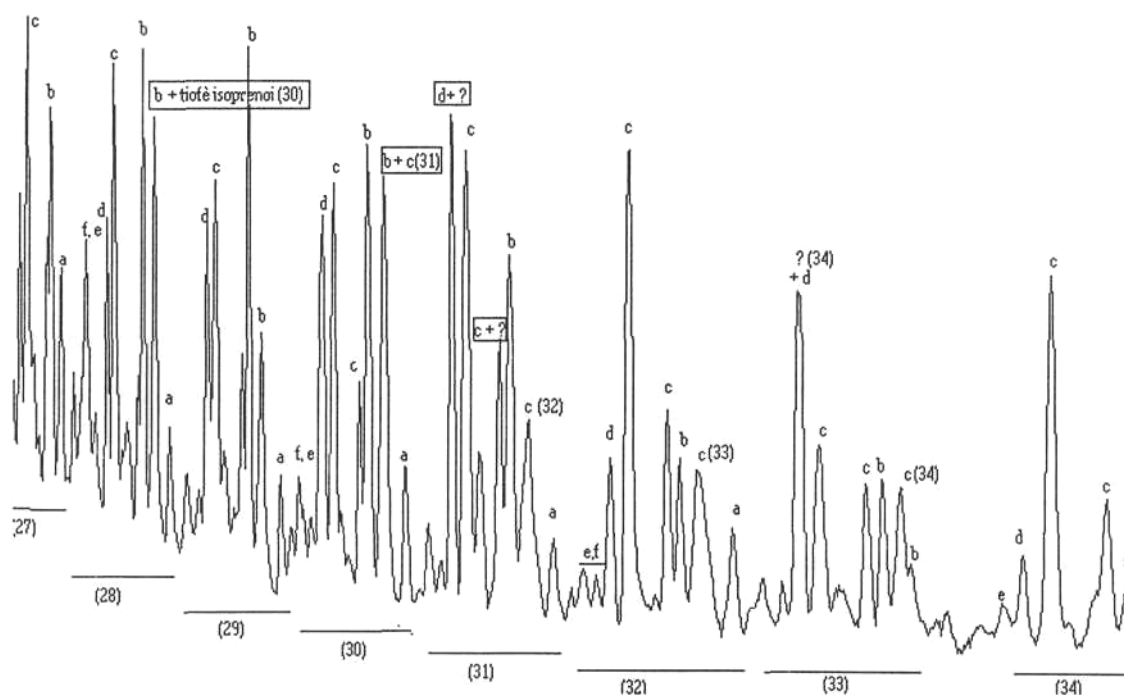


Figura 5.11 Aquest perfil de tiofens s'ha obtingut a partir de la suma m/z ($97+99+111+112+125+126+139$), la qual permet mostrar la distribució relativa de tiofens. S'observa la distribució de homòlegs de cadena lineal donat que gairebé no se'n veuen de cadena isoprenoide amb més de 26 àtoms de carboni.

- (n) nombre de carbonis totals
- a 2-alkilthiòfens
- b metilalkilthiòfens
- c etilalkilthiòfens o bé dimetilthiòfens
- d propilalkilthiòfens
- e,f coelució de butil i/o pentilalkilthiòfens

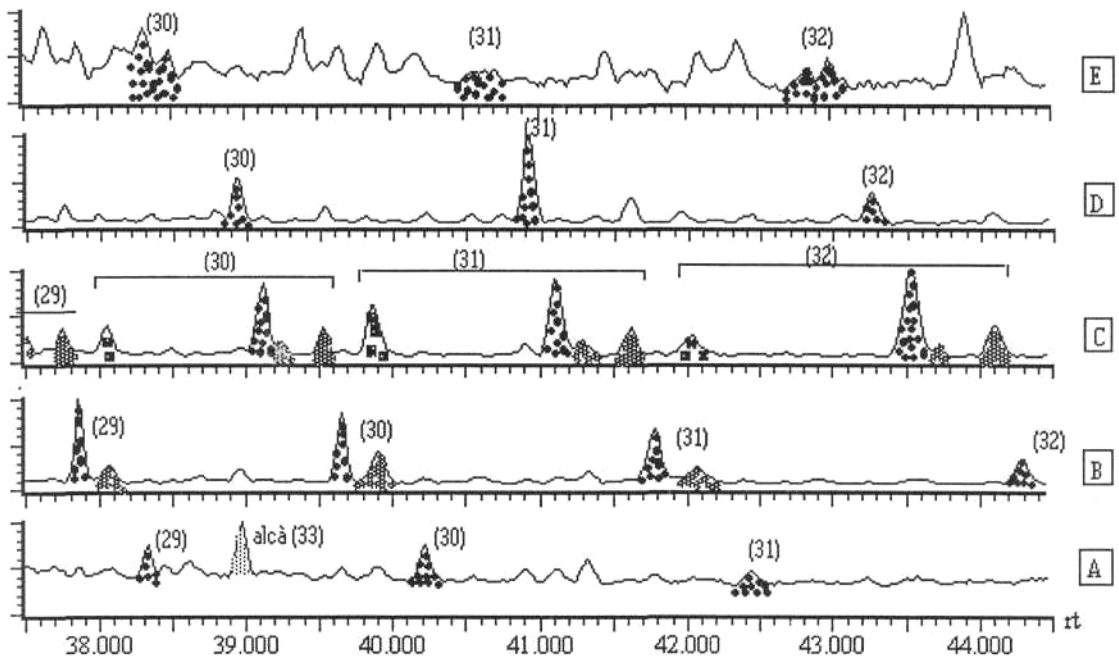


Figura 5.12 Fragmentogrames que mostren 2,5-dialquiltiofens amb cadenes lineals i de (n) àtoms de carboni totals. Compren el rang C₂₉-C₃₂.

- (A) *m/z*: 97 2-alkiltiofens
- (B) *m/z* 111 + 112 5-metil-2-alkiltiofè i isomer
- (C) *m/z* 125

| | |
|--|----------------------------------|
| | probable sèrie 2,5-dialquiltiofè |
| | isomer |
| | isomer |

- (D) *m/z* 139 2-propil-5-alkiltiofens
- (E) *m/z* 153+167+181 coelució de 2,5-dialquiltiofens

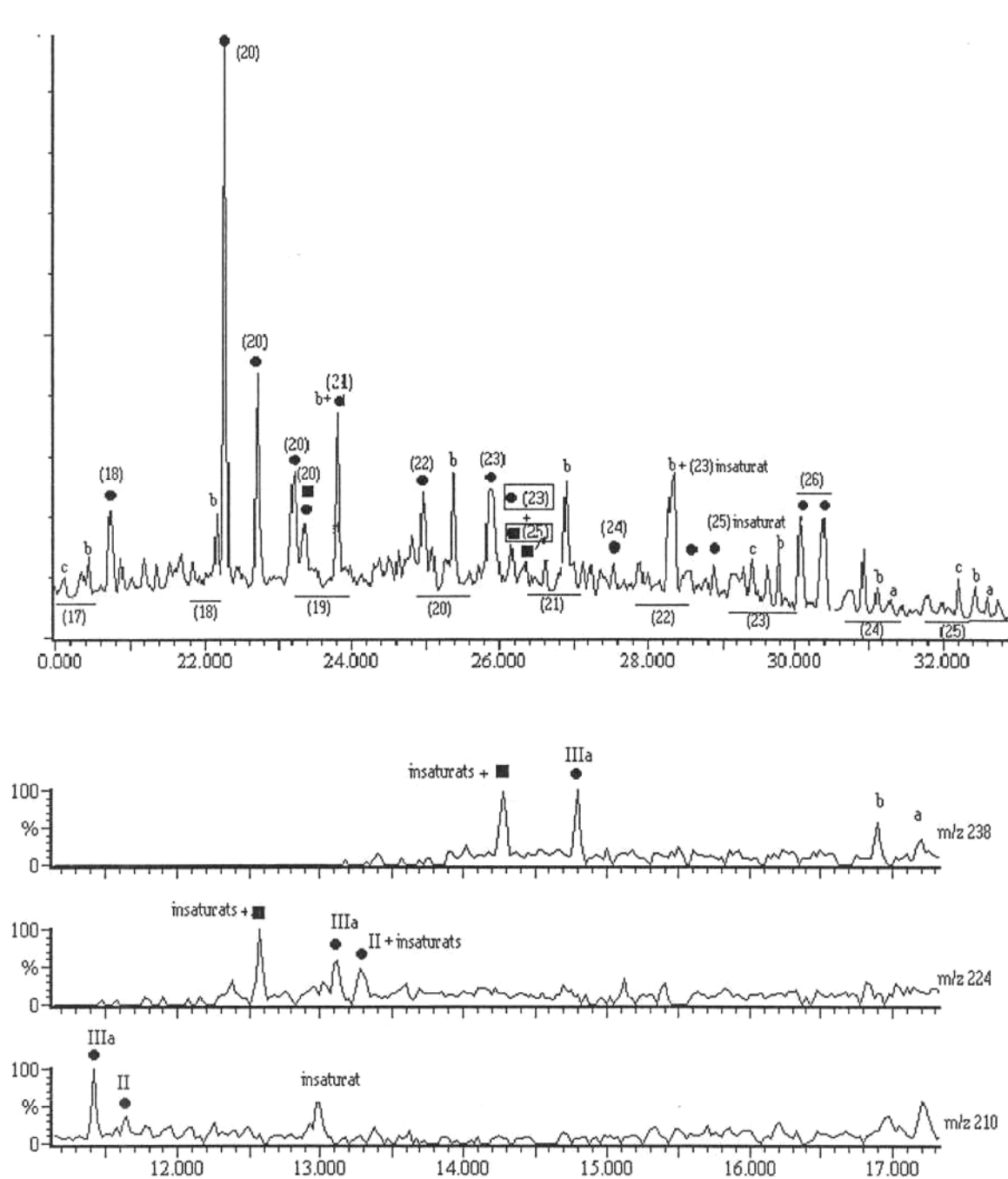


Figura 5.13 (A) Perfil de tiofens obtingut a partir del sumatori m/z (97+98+111+112+125+126+139) el qual permet mostrar la seva significació relativa. Es pot observar que els homòlegs de cadena isoprenoide predominen sobre els de cadena lineal.

(n) tiofens de cadena lineal o isoprenoide de n àtoms de carboni

a 2-alkiltiofens

b probable sèrie 2-alkil-5-metiltiofè

c probable sèrie 2-alkil-5-etiltiofè

● tiofens de cadena isoprenoide regular

■ tiofens de cadena isoprenoide centrada

(B) En aquesta figura es mostra els alkiltiofens de m/z 238, 224 i 210 corresponents a homòlegs de 13, 14 i 15 àtoms de carboni. L'estructura dels tiofens de cadena isoprenoide regular assenyalats com IIIa i II es corresponen amb els de la figura 5.10.

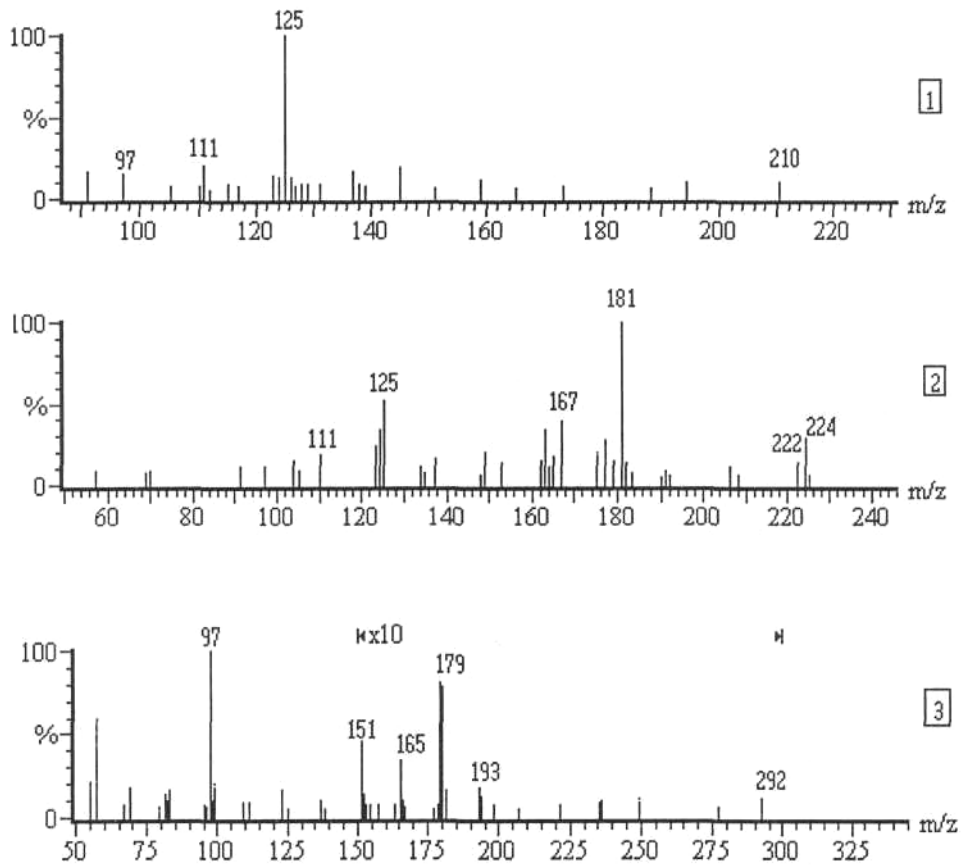
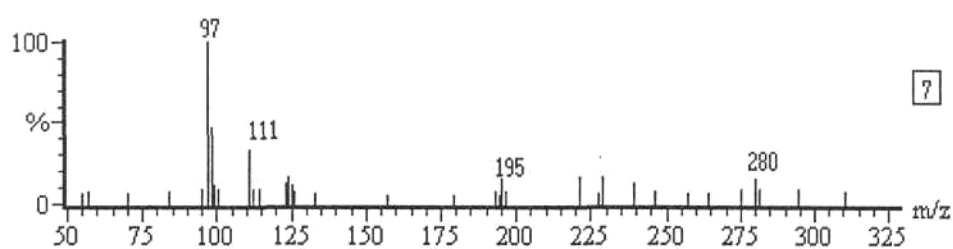
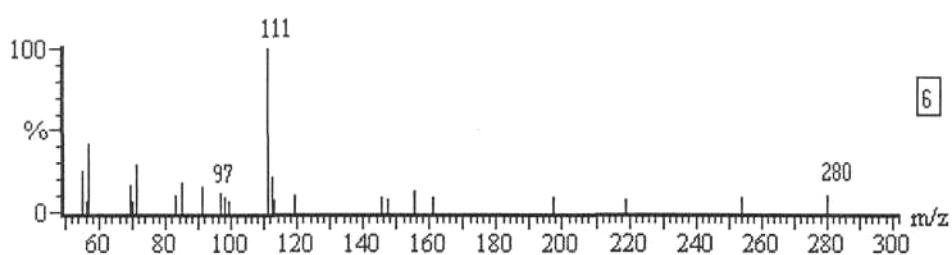
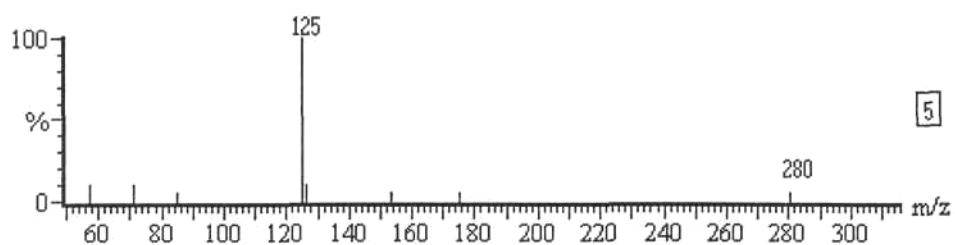
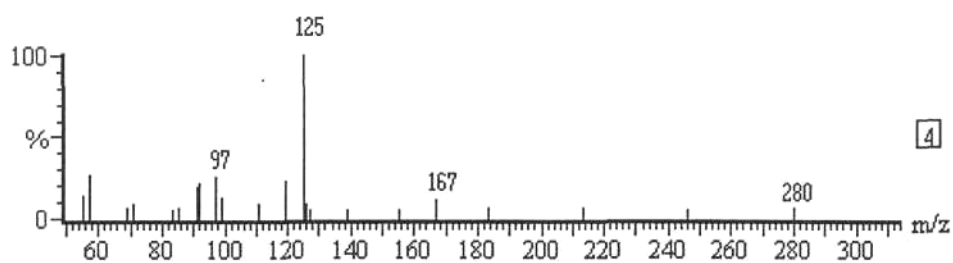


Figura 5.14 Espectres de masses corresponents a:

- 1: tiofè de 13 àtoms de carboni amb estructura IIIa (assenyalat en el fragmentograma m/z 210 de la figura 5.13 (B))
- 2: tiofè de 14 àtoms de carboni, de cadena isoprenoide centrada (assenyalat amb ■ en el fragmentograma m/z 224 de la figura 5.13 (B))
- 3: tiofè de 19 àtoms de carboni amb probable insaturació en la cadena

Continua en l'altre full.



Continuació Figura 5.14 Espectres de masses corresponents a:

- 4: tiofè de 18 àtoms de carboni amb cadena isoprenoide centrada
- 5: tiofè de 18 àtoms de carboni amb cadena isoprenoide regular d'estructura IIIa
- 6: 5-metil-2-trideciltiofè de cadena lineal (18 àtoms de carboni), assenyalat com (b) en la figura 5.13)
- 7: 5-tetradeciltiofè de cadena lineal (18 àtoms de carboni, assenyalat com (a) en la figura 5.13)

5.3 BENZOTIOFENS (BT)

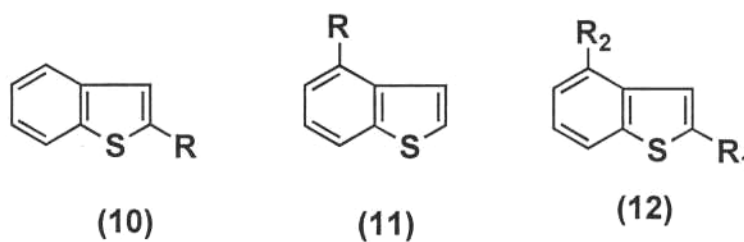


Figura 5.15 (10) 2-alkilbenzotiofè
 (11) 4-alkilbenzotiofè
 (12) 2,4-dialkilbenzotiofè
 R₁ (metil, etil,...,octil) i R₂ (metil, etil,..., pentadecil)

Els benzotiofens (BT) s'han identificat a partir dels sumatoris:

| | |
|---------------------|-------------|
| Alquilquiltiofens | m/z 147+148 |
| Metilalquiltiofens | m/z 161+162 |
| Etilalquiltiofens | m/z 175+176 |
| Butilalquiltiofens: | m/z 189+190 |
| Pentilalquiltiofens | m/z 203+204 |
| Hexilalquiltiofens | m/z 217+218 |
| Heptilalquiltiofens | m/z 231+232 |
| Octilalquiltiofens: | m/z 245+246 |

5.3.1 SUMARI

L'abundància d'un sèrie donada de BT es pot explicar en funció dels precursors biogènics, per incorporació de sofre i formació de tiofe i posterior ciclació i aromatització i la seva distribució d'isòmers depèn de la cinètica de la reacció (*Ramanampisoa i Radke, 1995*). En petrolis s'ha descrit la sèrie 2-n-alquil-, 4-n-alquil- i les 2,4-di-n-alquilbenzo[b]tiofens (*Sinninghe Damsté, 1987; Grimalt et al., 1991*). En roques mare de petroli (formacions argiloses) s'ha descrit diversos dimetilbenzo[b]tiofens (*Ramanampisoa i Radke, 1995*), els (2,7-), (2,5- +2,6-), (2,4-) i (2,3-) dimetilbenzotiofens, llistats en temps de retenció creixent, que podrien correspondre a sèries, algunes d'elles no descrites en mostres.

En el petroli d'Amposta es va trobar correspondència entre els benzo[b]tiofens amb cadena isoprenoide i els fitanilbenzens metilats (metil-, dimetil- i trimetil-) (*Grimalt et al., 1991*).

En petrolis que corresponen a fonts carbonatades es dona major grau d'alquilació. Tot i que l'alquilació també es manifesta en mostres silíciques s'atribueix a l'ambient hipersalí (*Chakhmakhchev i Suzuki, 1995*).

La biodegradació deixa selectivament els 2-n-alquil i 2-n-alquil-4-metilbenzo[b]tiofens (*Grimalt et al., 1991*). Els alquilbenzo[b]tiofens així com els derivats que tenen cadena isoprenoide, són junt als arilisoprenoides més resistents a l'atac microbial que els alquiltiolans i alquiltiofens (*Grimalt et al., 1991*). De fet en referència als COS, ho corrobora *Ramanampisoa i Radke (1995)* ja que els alquilbenzo[b]tiofens junt amb els alquildibenzotiofens són els més resistents entre la fracció aromàtica.

5.3.2 RESULTATS

En totes les mostres estudiades el rang de benzo[b]tiofens amb cadena lineal que predomina és C₉-C₂₃ amb predomini de cadena senar. Predomina la sèrie 2,4-dialquilbenzo[b]tiofè descrita per *Sinninghe Damsté (1988)*.

S'ha assignat els 2-n-alkil, 4-n-alkil- i els 2,4-di-n-alkilbenzo[b]tiofens d'acord a *Sinninghe Damsté (1988)* i *Grimalt et al. (1991)*.

En la *figura 5.16* es mostren els homòlegs de 23 àtoms de carboni per la mostra de Mequinensa. En aquest carbó els homòlegs 4-n-alkilbenzo[b]tiofens predominen sobre els 2-n-alkilbenzo[b]tiofens i els 2-metil-4-alkilbenzo[b]tiofens són els més significatius seguit dels di-n-alkilbenzo[b]tiofens més centrats.

També apareix una nova sèrie atribuïda a la sèrie (2,7-) d'acord els temps de retenció que la descriuen a l'esquerra de les sèries (2,5-), (2,6-) i la (2,4-) tot i que no s'ha descrit per cadenes llargues (*Romanampisoa i Radke, 1995*). S'observa en la *figura 5.16* que aquesta sèrie adquireix major importància a mesura que l'anell de benzo[b]tiofe és més centrat.

En la *figura 5.17* es mostren els fragmentogrames *m/z 147+148* que caracteritza els n-alkilbenzo[b]tiofens. En els carbons de Camps, Calaf i Fígols predominen els 2-n-alkilbenzo[b]tiofens sobre els 4-n-alkilbenzo[b]tiofens perdent significació els di-n-alkilbenzo[b]tiofens més centrats mentre que a Mequinensa i Utrilles predominen els 4-n-alkilbenzo[b]tiofens. En la *figura 5.18* s'observa paral·lelisme entre el predomini d'un n-alkilbenzo[b]tiofè donat i el corresponent metilalkilbenzo[b]tiofe.

El fet d'haver-se identificat isoprenoides a temps de retenció inferiors, d'acord amb les identifications dels altres COS, permet descartar l'assignació de *Sinninghe Damsté* (1988) i suggerir la nova sèrie 2,7.

En general hi ha lleugeres diferències segons el nombre de carbonis, en concret el C₂₃ el que més la manifesta.

En la mostra carbonatada de Mequinensa no apareixen els 2,4-di-n-alquilbenzo[b]tiofens i la sèrie assignada com 2,7-di-n-alquilbenzo[b]tiofè.

És notòria la presència dels C₂₇, C₂₈ i C₂₉ benzo[b]tiofens amb cadena isoprenoide a Mequinensa i en menor significació a Fígols. Aquests compostos s'han assignat d'acord *Grimalt et al.* (1991). Es mostren els fragmentogrames *m/z* 203+204, 189+190 i 175+176 en la *figura 5.19a* acompanyats dels espectres dels diferents isòmers (*figura 5.19b*). S'ha trobat dos isòmers isoprenoides C₂₃, significativament poc importants, amb un pic base *m/z* 189 corresponent a una unitat menys d'isoprè els qual es mostren en la *figura 5.19c*.

Per similitud als isoprenoides anteriors s'han assignat el C₁₅ i el C₁₈ benzo[b]tiofens de cadena isoprenoide els quals tenen més significació a Mequinensa i en menor grau a Fígols. En la *figura 5.20a* es mostra el fragmentograma *m/z* 189+190, pic base d'aquests compostos isoprenoides trobats, acompanyat del fragmentograma *m/z* 147+148. En aquesta figura s'observa la diferència de temps de retenció respecte els homòlegs de cadena lineals, que augmenta progressivament de manera que l'homòleg C₁₅ surt a temps de retenció dels (n-1), el C₁₈ benzo[b]tiofè surt amb els (n-2) i els C₂₇, C₂₈ i C₂₉ surten amb els (n-3) 2- i 4-alquilbenzo[b]tiofens de cadena lineal. En la *figura 5.20b* es mostren els seus espectres de masses dels C₁₅ i el C₁₈ benzo[b]tiofens de cadena isoprenoide.

En la *figura 5.21* es mostren els fragmentogrames de m/z 203+204, 189+190 i 175+176 que podrien correspondre a derivats C₃₀, C₃₁ i C₃₂ insaturats ja que mostren un pic molecular *M-2* respecte els dialquilbenzo[b]tiofens. També s'hi mostren els seus espectres.

5.3.3 DISCUSSIÓ

S'ha trobat una sèrie desconeguda que surt a l'esquerra de la 2,4-di-n-alkuilbenzo[b]tiofè descrita en mostres (*Sinninghe Damsté, 1988; Grimalt et al, 1991*) *atribuïda a la 2,7-di-n-alkuilbenzo[b]tiofè* per similitud als metilbenzo[b]tiofens descrits per *Sinninghe Damsté et al. (1992)*.

Es confirma l'ambient sulfato-reductor a Mequinensa i a Fígols a partir de l'estudi dels C₂₇, C₂₈ i C₂₉ benzo[b]tiofens metilats amb cadena isoprenoide. Aquests compostos no es troben a Camps i Calaf. En aquestes mostres de l'Anoia, però, hi ha dos isòmers C₂₃ benzo[b]tiofens de cadena isoprenoide poc abundants que *es descriuen per primera vegada* en aquesta tesi.

Hi ha predomini dels 2- o bé dels 4-alkuilbenzo[b]tiofens, segons la mostra, encara que no se'n sap les causes.

És comú l'abundància dels homòlegs de cadena curta amb significació disminuint a partir dels homòleg C₁₁ i C₁₂.

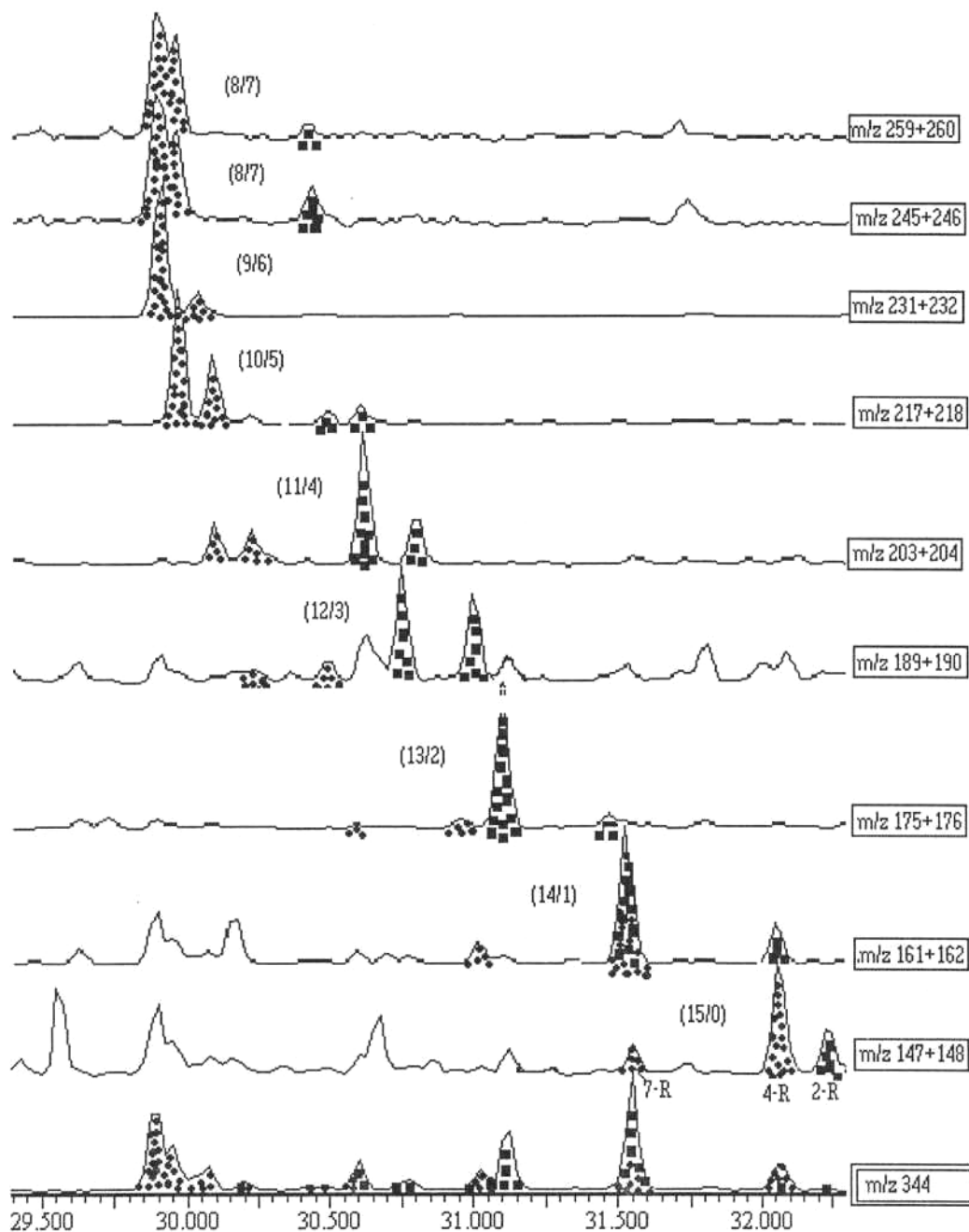


Figura 5.16 Fragmentogrames corresponents als benzotiofens de 23 àtoms de carboni amb pic molecular m/z 344. S'hi mostren dues sèries de dialquilbenzo[b]tiofens:



Probablement sèrie 2,7-dialquilbenzo[b]tiofè descrita per primera vegada en aquesta tesi



Sèrie 2,4-dialquilbenzo[b]tiofè descrita per S. D.

- (x/0) S'hi troben els probablement 7- alquil, 2-alquil i 4-alquil, en ordre creixent de temps de retenció, destacats en el fragmentograma m/z 147+148
- (x/y) Indica el nombre de carbonis de les cadenes alquil unides al benzotiofè i l'ordre d'elució en temps de retenció creixent és: 2-Et/7-C₁₃, 7-Et/2-C₁₃, 2-Et/4-C₁₃, 4-Et/2-C₁₃ destacats en el fragmentograma m/z 175+176. Aquest ordre és aplicable a tots els dialquilbenzo[b]tiofens a excepció dels (14/1) m/z 161+162 que coelueix 7-Me/2-C₁₄ i el 2-Me/4-C₁₄

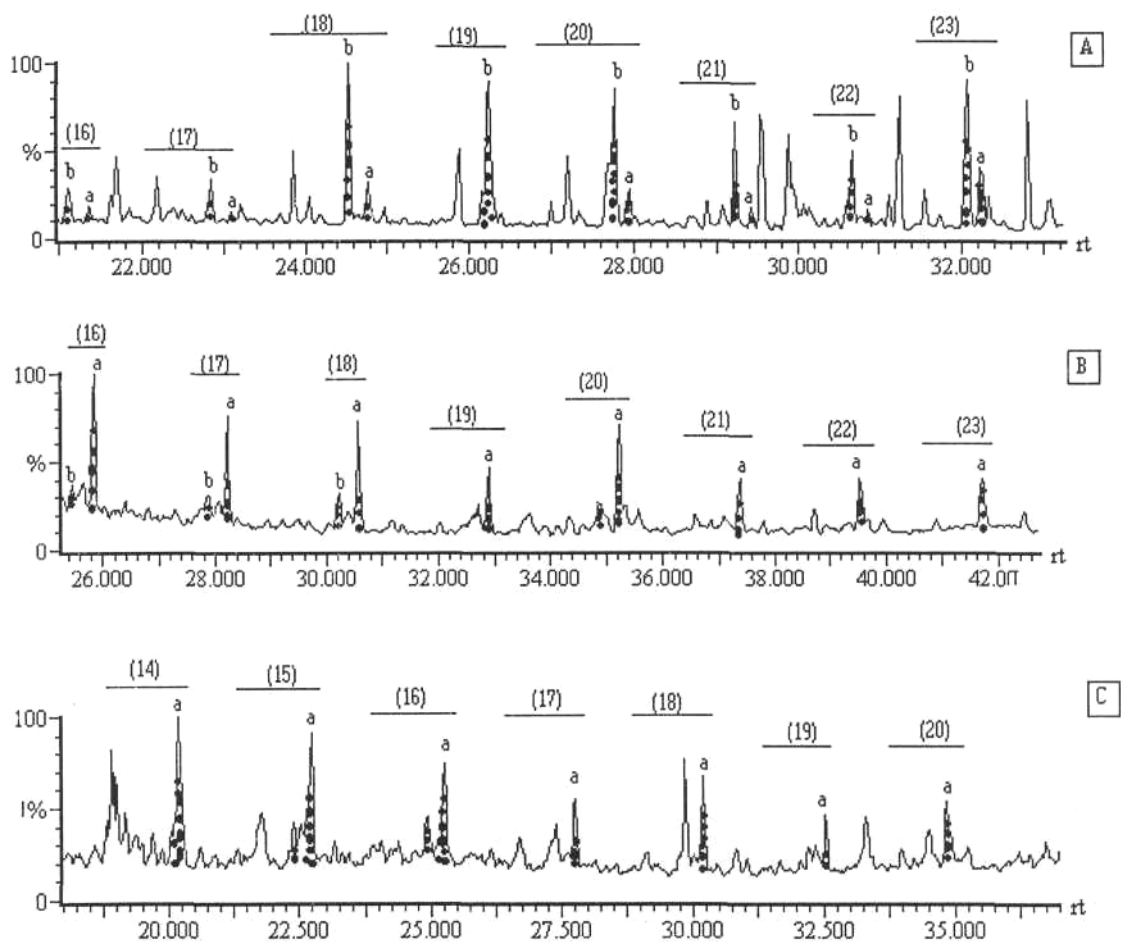


Figura 5.17 Els fragmentogrames A, B i C de m/z 147+148 corresponen a Mequinensa, Figols i Camps respectivament. Els pics assenyalats són alquilbenzo[b]tioxens: (b) 4- alquilbenzo[b]tioxens (a) 2- alquilbenzo[b]tioxens. Els números indiquen el nombre d'àtoms de carboni. S'observa que els homòlegs (b) predominen a Mequinensa mentre que els (a) són més significatius a Figols i Camps. A Calaf també predominen els homòlegs (a).

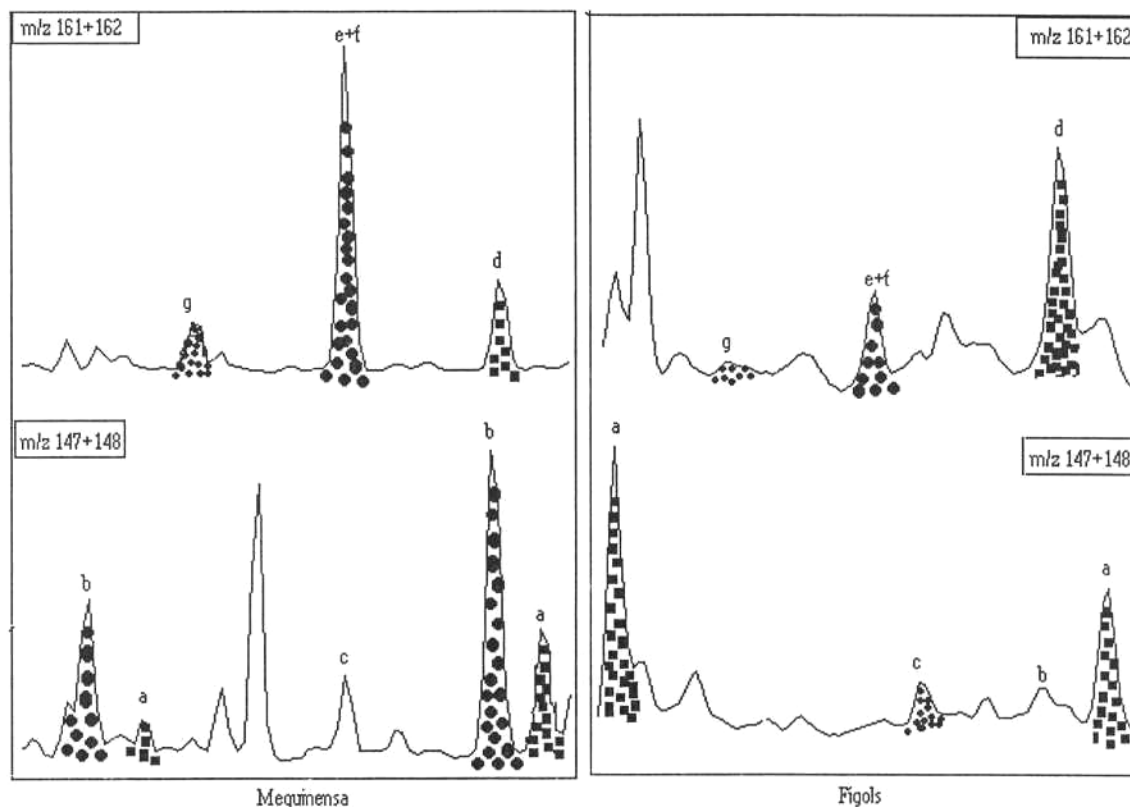


Figura 5.18 Es mostren els fragmentogrames de m/z 147+148 i 161+162 característics del C_{22} i sobretot dels C_{23} pentadecilbenzo[b]tiofens i metiltetradecilbenzo[b]tiofens respectivament corresponents a Mequinensa i Figols. Mentre a Mequinensa els 4-n-alquilbenzo[b]tiofens (**b**) predominen sobre els 2-n-alquilbenzo[b]tiofens (**a**) a Figols són aquests últims els més significatius, tal com s'observa en els fragmentogrames m/z 147+148. A partir del fragmentograma m/z 161+162 i per comparació a l'anterior s'observa paral·lelisme entre el predomini dels pentadecilbenzo[b]tiofens i metiltetradecilbenzo[b]tiofens.

- (a) 2-alquilbenzo[b]tiofens de 22 i 23 àtoms de carboni
- (b) 4-alquilbenzo[b]tiofens de 22 i 23 àtoms de carboni
- (c) 7-alquilbenzo[b]tiofè de 23 àtoms de carboni
- (d) 2-tetradecil-4-metilbenzo[b]tiofè
- (e) 4-tetradecil-2-metilbenzo[b]tiofè
- (f) 2-tetradecil-7-metilbenzo[b]tiofè
- (g) Probablement 7-tetradecil-2-metilbenzo[b]tiofè, assignat per similitud a la sèrie 2,4 descrita per *Sinninghe Damsté (1988)*

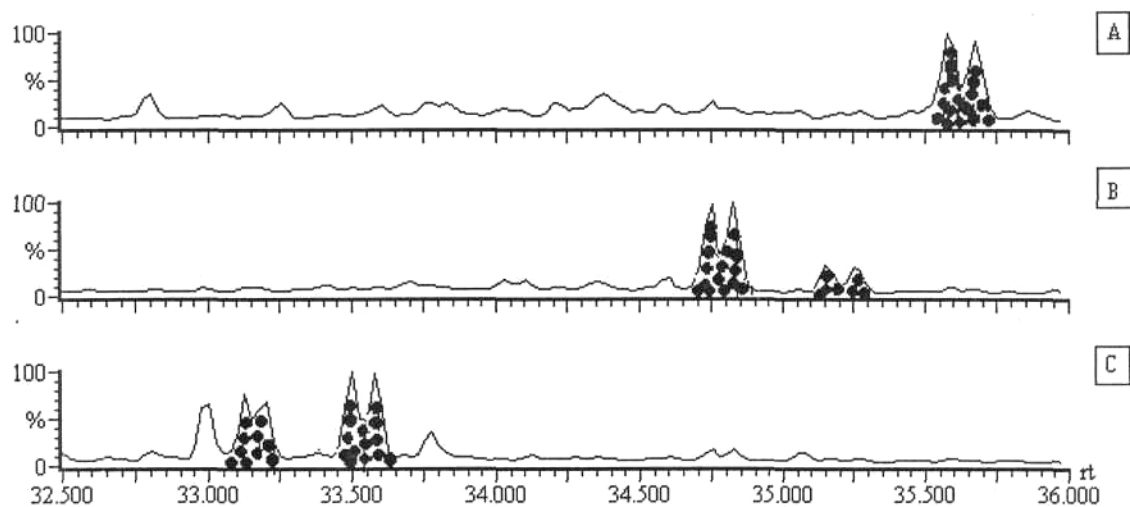


Figura 5.19a En els fragmentogrames m/z 203+204 (A), 189+190 (B) i 175+176 (C) corresponents al carbó de Mequinensa, s'hi mostren els isòmers C_{27} , C_{28} i C_{29} benzo[b]tiofens isoprenoides descrits per *Grimalt et al. (1991)*. En la figura 5.19b es mostren els respectius espectres de masses.

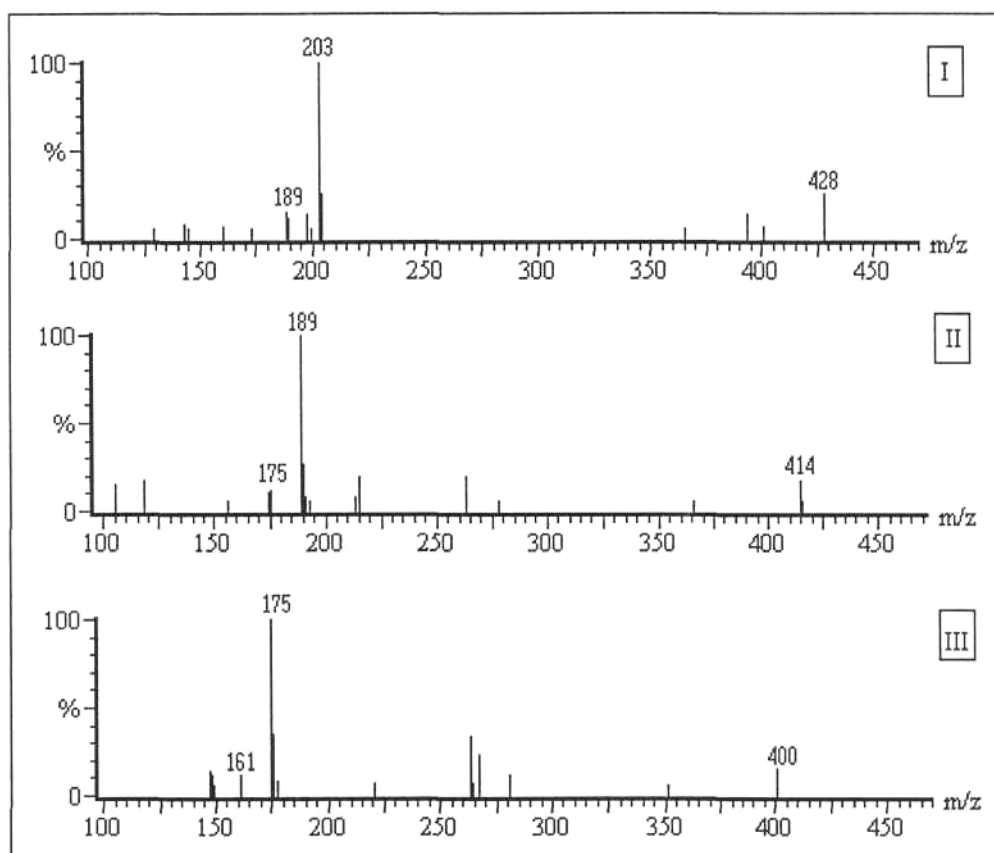


Figura 5.19b Espectres de masses dels isòmers C_{27} , C_{28} i C_{29} benzo[b]tiofens isoprenoides descrits per *Grimalt et al. (1991)*.

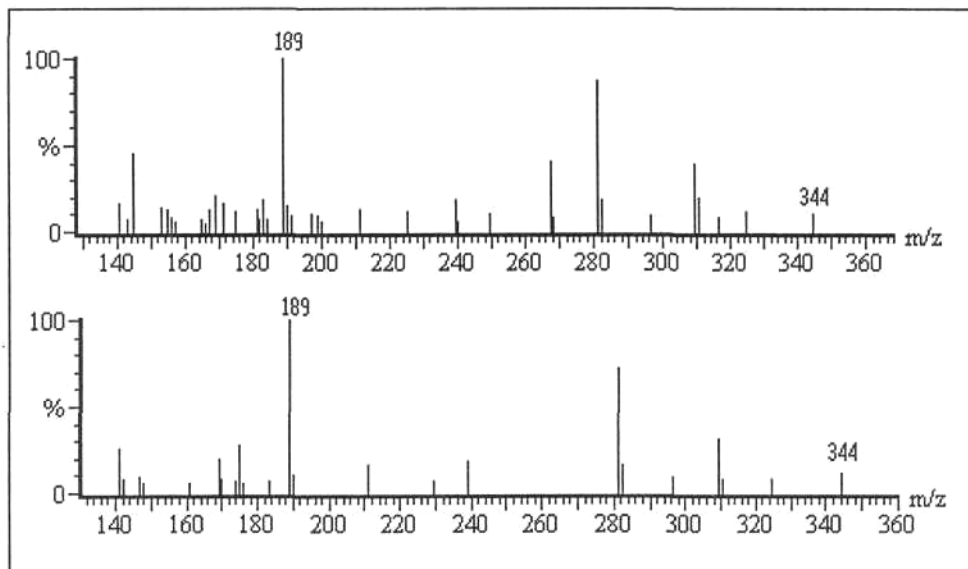


Figura 5.19c Espectres de masses de dos isòmers C_{23} de cadena isoprenoide corresponents a una unitat menys d'isoprè que els descrits per Grimalt et al. (1991).

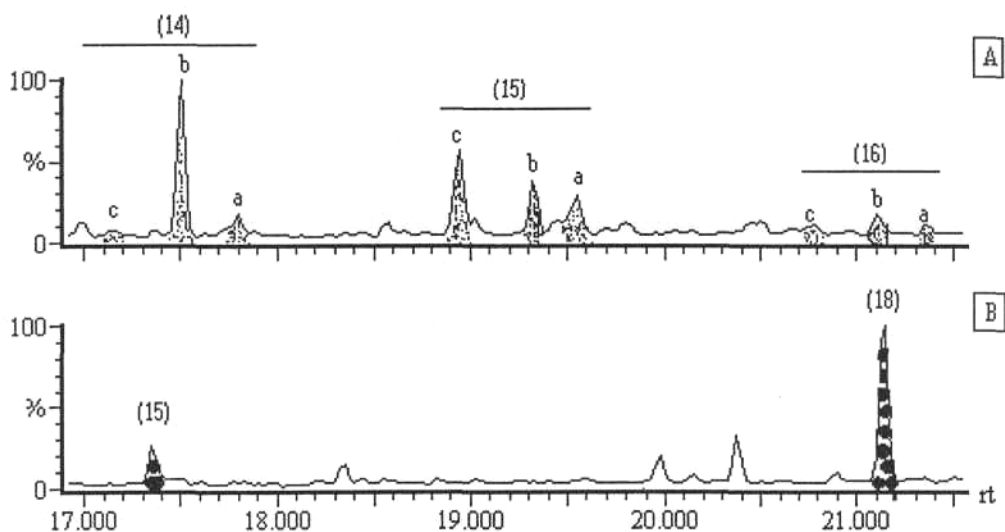


Figura 5.20a En el fragmentograma **A** de m/z 147+148 s'hi mostren els alquilbenzo[b]tيوفens de cadena lineal de 14, 15 i 16 àtoms de carboni i en el **B** de m/z 189 +190 els homòlegs C_{15} i C_{18} desconeguts de cadena isoprenoide, els seus espectres de masses es mostren en la figura 5.20b. Es pot observar que el de 18 àtoms de carboni surt a igual temps de retenció que els homòlegs lineals n-2. Les lletres es refereixen als homòlegs n- alquilbenzo[b]tيوفè: (c) 7- alquilbenzo[b]tيوفè, (b) 4- alquilbenzo[b]tيوفè i (a) 2- alquilbenzo[b]tيوفè

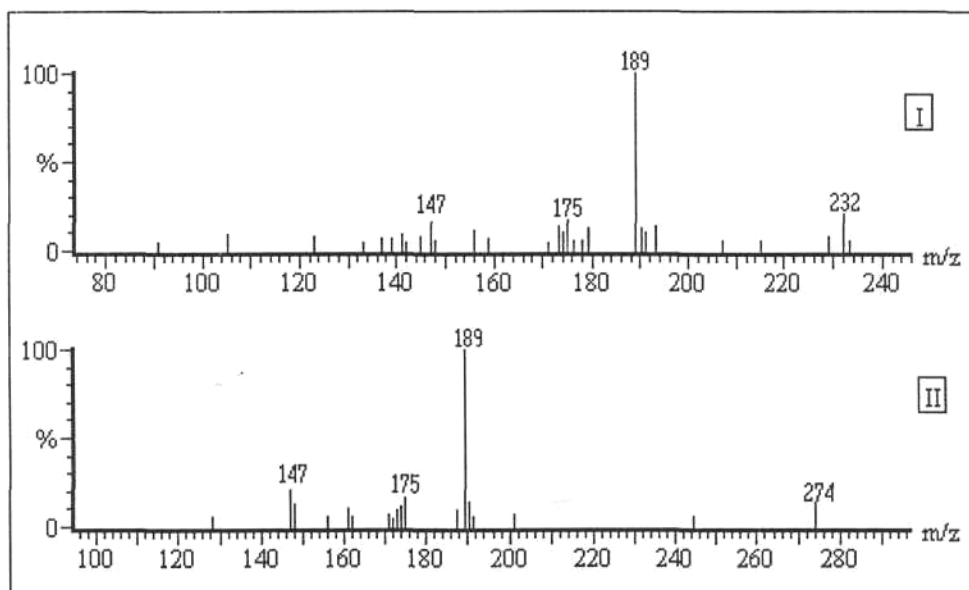


Figura 5.20b Espectres de masses dels isòmers C_{15} (I) i C_{18} (II) assenyalats en la figura 5.20a corresponents a benzo[b]tيوفens isoprenoides desconeguts

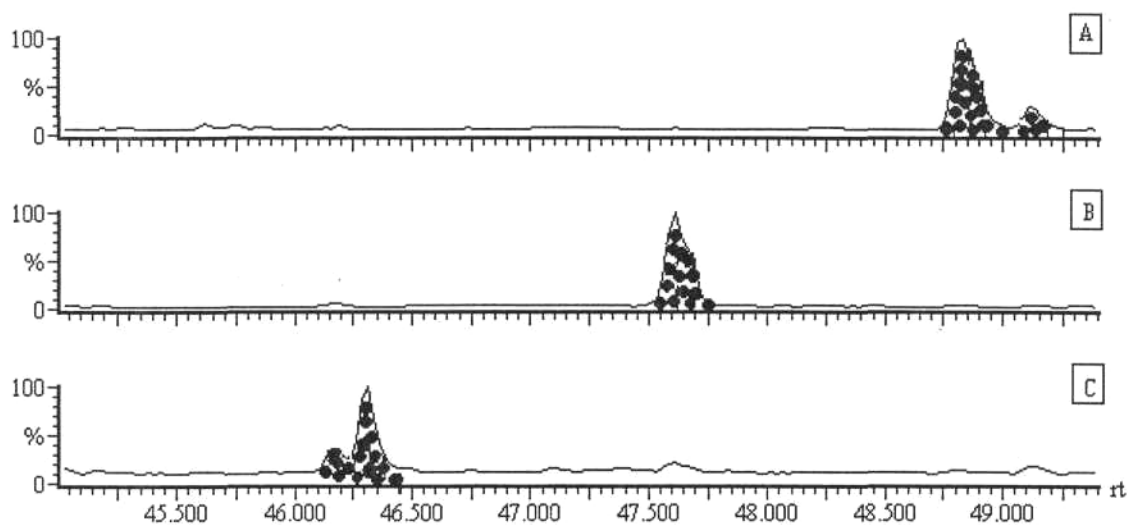


Figura 5.21 En els fragmentogrames m/z 203+204 (A), 189+190 (B) i 175+176 (C) corresponents al lignit de Mequinensa, s'hi mostren els isòmers C_{32} , C_{31} i C_{30} respectivament, molt probablement benzo[b]tiofens **insaturats** i els seus espectres es mostren en la figura 5.21b.

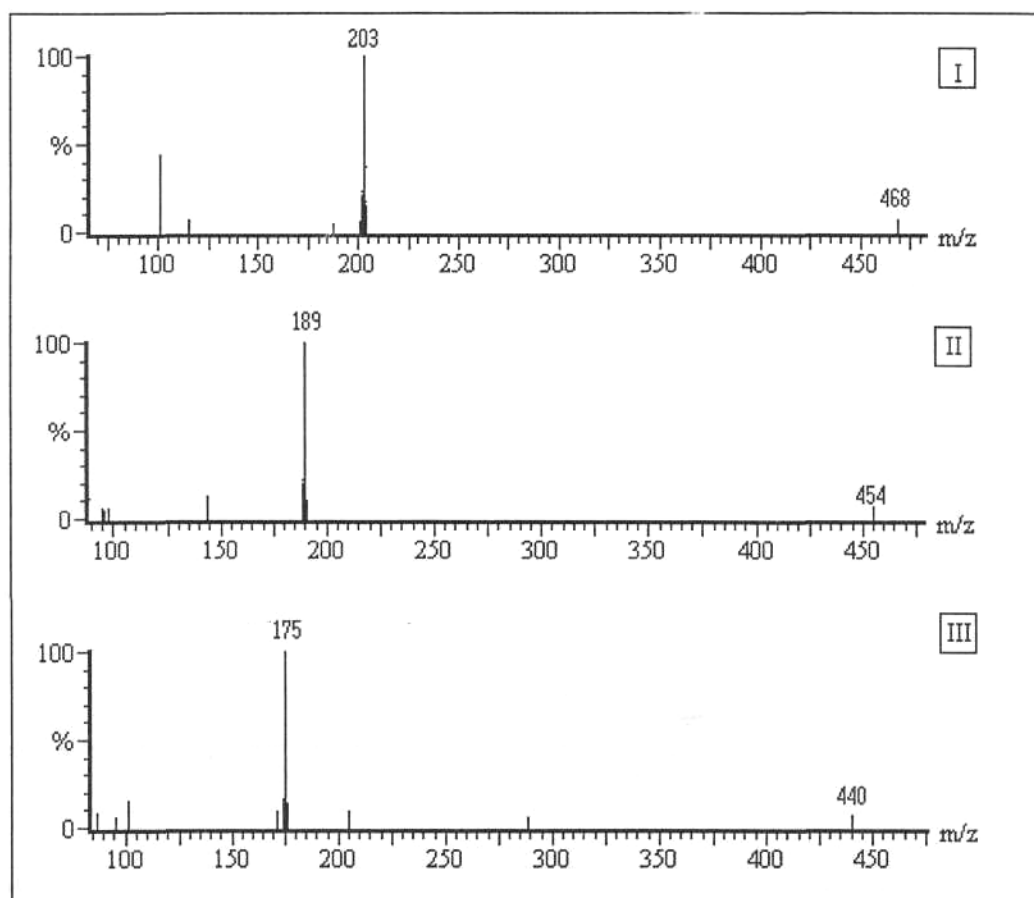


Figura 5.21b Els espectres de masses I, II i III corresponen als isòmers assenyalats en la figura 5.21a, molt probablement benzo[b]tiofens **insaturats**