

5.4 TIOLANILESTERANS

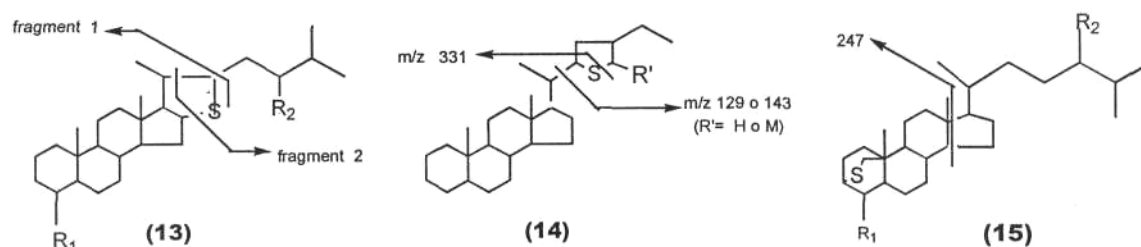


Figura 5. 22 Es mostren els tres grups d'esterolides amb anell tiolà caracteritzats pel pic molecular m/z 402 (C₂₇), 416 (C₂₈) o 430 (C₂₉) i els fragmentogrames:

- (13) m/z 99,
 m/z 331 (R₁=H) o 245 (R₁=Me) *fragment 1*
 m/z 115 (R₂=H) o 129 (R₂=Me) o 143 (R₂=Et) *fragment 2*
- (14) m/z 331
 m/z 129 (R'=H) o 143 (R'=Me)
- (15) m/z 247 i 262 (R₁=H) o 261 i 276 (R₁=Me)

5.4.1 SUMARI

La resolució dels tiolanilesteroides pot ser complexa donat que la introducció d'un àtom de sofre en un esterà pot arribar a multiplicar per quatre el nombre d'isòmers d'altra banda el sofre pot incorporar-se en diferents punts de l'esterà.

Les estructures dels esteroides amb anell tiolà es van poder determinar per desulfurització amb Ni Raney {Schmid, 1986} restant per determinar les estereoquímiques exactes.

Els esteroides amb anell tiolà s'han descrit en diverses mostres, quantitativament importants en el petroli de Rozel Point {Schmid 1986} i en pissarres bituminoses

(Monterrey, Jurf ed Darawish) i en menor significació en la mostra evaporítica de Gibellina (margues dipositades entre carbonats i guixos).

En aquestes mostres l'homòleg C_{28} és més significatiu que el C_{29} , els quals tenen l'estructura del compost (14) de la *figura 5.22*.

5.4.2 RESULTATS

Els tiolanilesteroides s'han trobat a Mequinensa tal com s'esperava donat que els seus lignits contenen molt sofre orgànic (*Gorchs et al, 1995*).

S'han assignat d'acord al fragmentograma sumatori m/z 331+247 i els espectres de masses descrits per els diferents homòlegs (*Schmid 1986*).

Tal com es mostra en la *figura 5.23*, s'hi troben els C_{28} i C_{29} tiolanilesteroides amb estructures del tipus (14) i (15) encara que amb escassa significació i els C_{27} del tipus (15) a nivell de traces.

No es detecten els homòlegs amb estructura del tipus (13).

En la *figura 5.24* es mostren els espectres de masses dels isòmers més significatius. Es caracteritzen els d'estructura (14) pel pic base corresponent al trencament de la cadena lateral (m/z 129, 143), el fragment m/z 331 i el corresponent pic molecular (M^+). Els tiolanilesterans amb estructura (15) es caracteritzen pel pic base m/z 247 i el pic molecular (M^+).

5.4.3 DISCUSSIÓ

Els tiolanilesteroides es descriuen per primera vegada en un carbó, concretament el de Mequinensa, característic pel fet de ser bastant immadur i amb alt contingut de sofre.

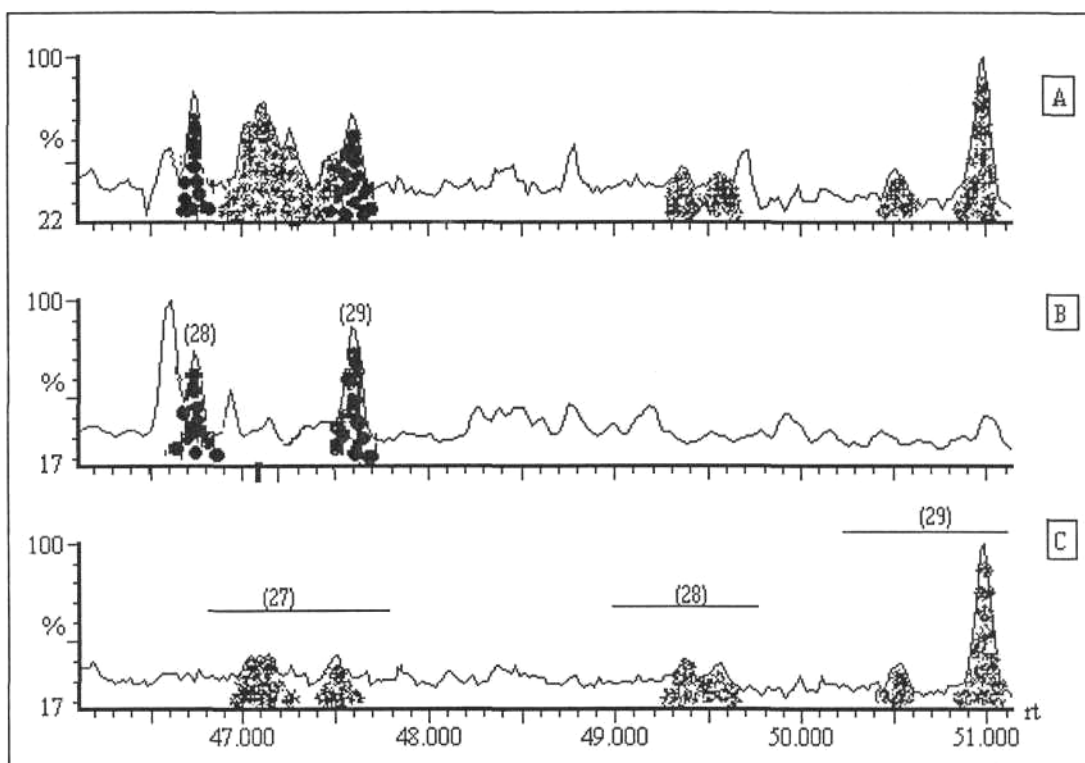


Figura 5.23 Els fragmentogrames (A) m/z 331+247, (B) m/z 129+143 i (C) m/z 247 permeten mostrar la distribució de tiolanilesteroides.

Els homòlegs amb estructura tipus (14) tenen els fragmentogrames m/z 331 i 129 (C_{28}) o bé m/z 331 i 143 (C_{29}) a diferència dels que tenen probablement estructura tipus (15) que els caracteritza el fragmentograma m/z 247, el pic molecular M^+ i $M-15$. Els espectres de masses es mostren en la figura 5.24 a i b respectivament.

(x) Els números del fragmentograma indiquen el nombre de carbonis del tiolanilesteroides



tiolanilesteroides probablement amb estructura a tipus (15)



tiolanilesteroides amb estructura a tipus (14)

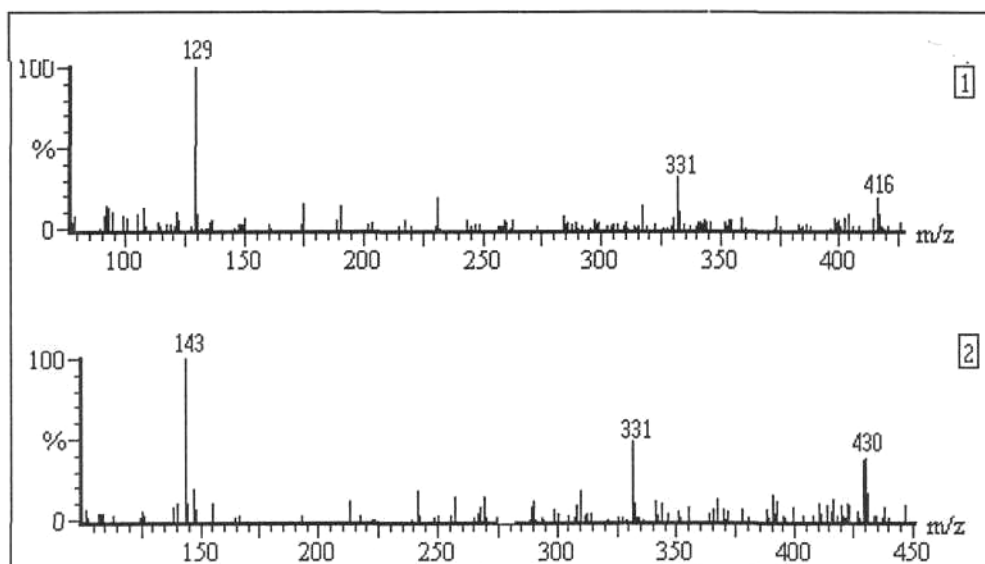


Figura 5.24a Els espectres de masses (1) i (2) corresponen als C₂₈ i C₂₉ tolanilesteroides amb estructura tipus (14)

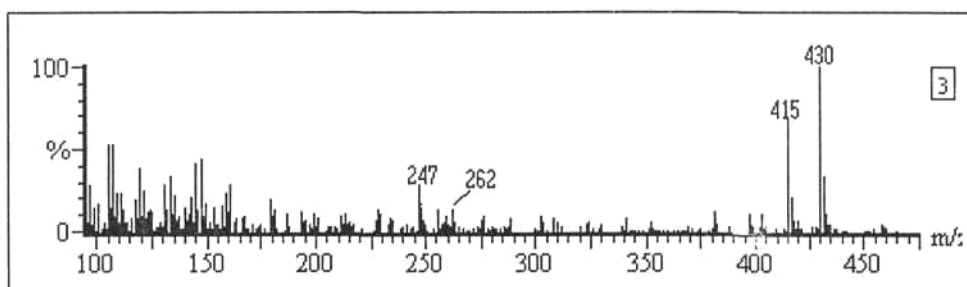


Figura 5.24b Espectre de masses (3) corresponen a un dels C₂₉ tolanilesteroides, probablement amb estructura tipus (15)

5.5 TIOLANILHOPANS

5.5.1 SUMARI

Els homòlegs C₃₅ són els únics detectats significativament en la majoria de mostres on s'hi han trobat els tiolanilhopans amb estructura tipus (16), descrits per *De las Heras (1991)* i *Schaeffer (1993)* en pissarres bituminoses.

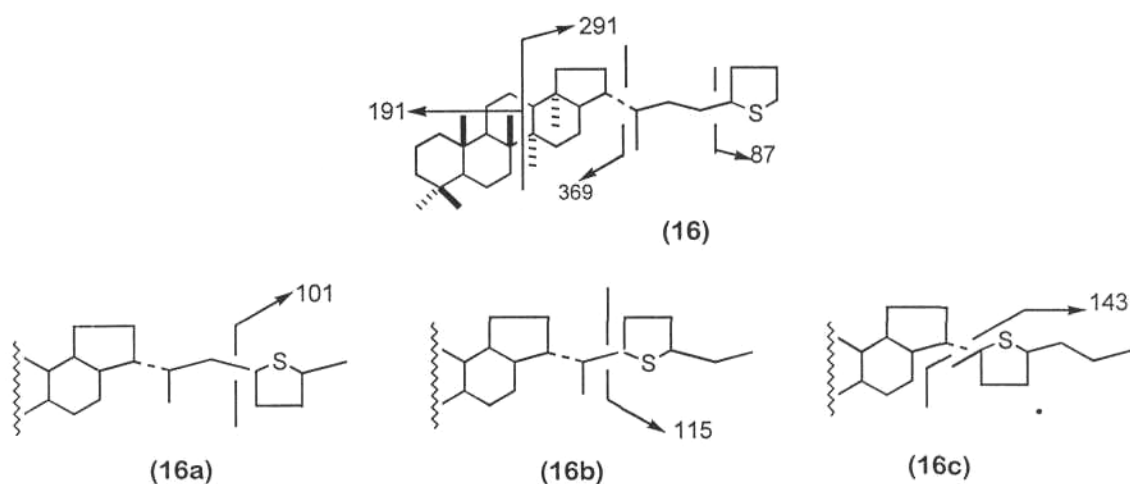


Figura 5.25 Tiolanilhopans descrits per *De las Heras (1991)*. Es mostren les estructures dels homòlegs C₃₅ els quals tenen un pic molecular m/z 512. Els fragments m/z 191, 369, 291 caracteritzen als hopans amb un anell tiolà en la cadena lateral i en funció del punt on s'ha format aquest anell de tiolà tindrà la m/z 87, 101, 115 o 143.

En la *figura 5.25* es mostren les estructures dels homòlegs C₃₅, els quals tenen un pic molecular m/z 512. Els fragmentogrames amb m/z 191, 369 i 291 caracteritzen als C₃₅ hopans amb un anell tiolà en la cadena lateral. Segons el trencament en a respecte l'anell de tiolà s'obtenen els fragments m/z 87, 101, 115 o bé 143 indicatius de la posició de l'anell de tiolà a la cadena lateral.

Els homòlegs C_{34} , C_{33} i C_{32} es podrien caracteritzar a partir dels fragments m/z 369 i 191 donat que són els més intensos, junt al pic molecular (M^+) 498, 484 i 470 respectivament però no s'han trobat en quantitats prou significatives.

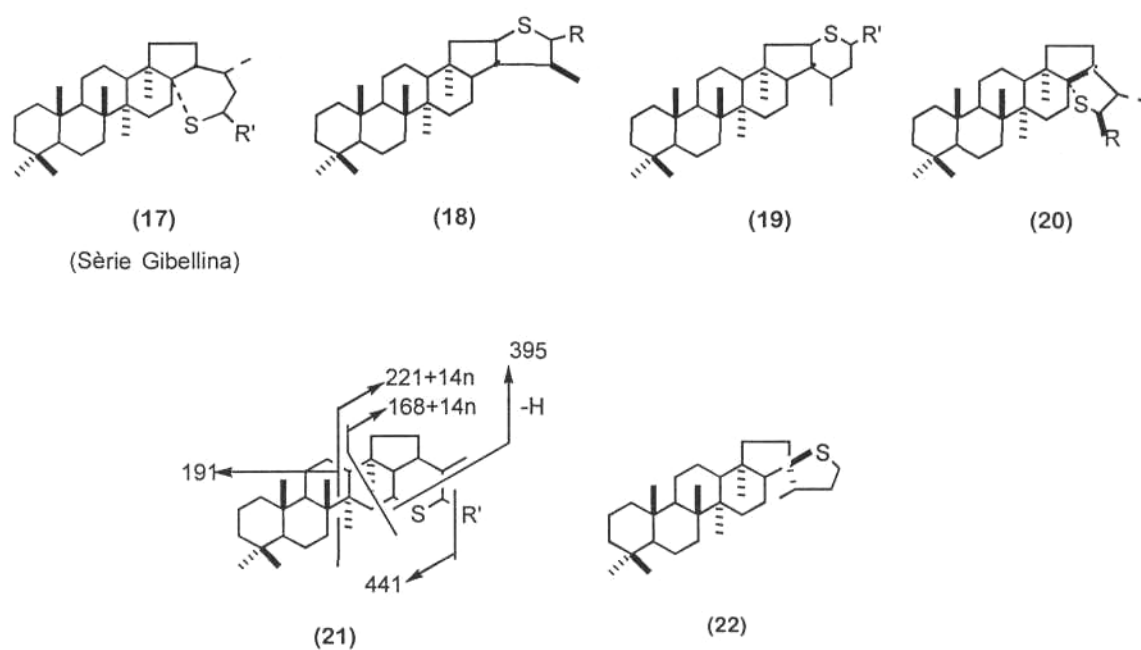


Figura 5.26 Es mostren altres estructures d'hopatiolans. Les de tipus (17, 18, 19, 20 i 21) s'han descrit en mostres evaporítiques.

R= H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁
R'= H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉

Els tianilhopans (18) i (19) resulten de la ciclació entre el carboni C-20 i el C-30 o bé el C-31 formant-se un anell de tiolà o tià respectivament.

Els tianilhopans (17) i (20) mantenen una relació semblant. Ciclació entre el C-17 i el C-31 o bé el C-30 formant un anell de tià o tiolà respectivament.

El tianilhopà (21) resulta de la ciclació entre els carbonis C-16 i C-30 formant-se un anell de tià.

El tianilhopà (22) resulta de la ciclació entre els carbonis C-21 i C-31 amb formació d'un anell tiolà

En les mostres evaporítiques de Sicília (Schaeffer, 1993) es van trobar distribucions C_{30} - C_{35} de tianilhopans amb estructures dels tipus (17, 18, 19 i 20) representades en la figura 5.26.

Mentre que el C₃₅ tiolanilhopà amb estructura de tipus (17), és el més significatiu en una mostra evaporítica dominada pel guix, l'homòleg C₃₁ ho és en altres mostres d'aquesta mateixa formació (margues), probablement dipositades en ambients menys anòxics.

Les estructures de tipus (18) i (20) ja s'havien caracteritzat anteriorment (*Cyr et al., 1986* i *Adam et al., 1991* respectivament) i aquesta última s'ha descrit en mostres evaporítiques (margues de Sainte Cécile; Oligocè de Camarga, França), amb predomini de l'homòleg C₃₁.

Els tiolanilhopans C₃₁-C₃₅ amb estructura del tipus (21) han estat descrits en el petroli de Marvejols (*Schmid, 1986*) i Alberta (*Cyr et al., 1986*).

Els anells tià de 6 àtoms ((17) corresponents a la sèrie Gibellina) es podrien formar preferentment als tiolà de 5 àtoms ((20) o bé sèrie "C") en l'inici de la diagènesi, però per degradació dels primers en el transcurs de la diagènesi i basant-se en experiències de modelització molecular, es formarien els més estables(20) (*Schaeffer, 1993*).

En la *figura 5.27* es mostra la hipotètica via de formació dels tiolanilhopans amb estructures (17), (20) i (22) (anomenades sèries "Gibellina", "C" i "B" respectivament), a partir de l'hop-17(21)-è (*Adam et al., 1991*) encara que no es descarta del tot altres possibles precursors. L' hop-17(21)-è és també el precursor proposat pels hopatiolans amb l'anell tiolà en la cadena lateral (16) (*De las Heras, 1991*).

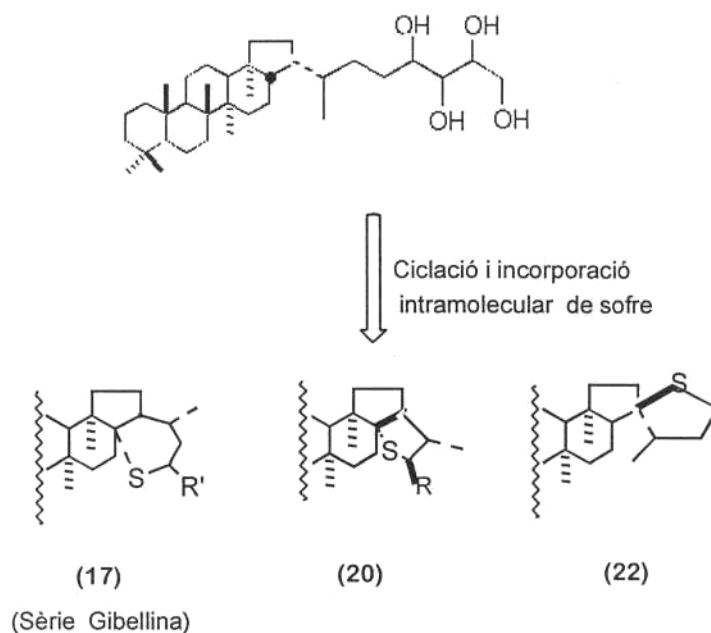


Figura 5.27 Hipòtesi de formació dels hopatiolans amb estructures (17), (20) i (22) a partir del precursor hop-17(21)-è (Adam *et al.*, 1991).

5.5.2 RESULTATS

Els compostos hopanoides amb anell de tiolà o tià citats a continuació, s'han trobat en el carbó de Mequinensa, caracteritzat per un alt contingut de sofre associat orgànicament.

Els C₃₅ hopatiolans amb l'anell tiolà en la cadena lateral (*estructura tipus (16)*), són els més significatius en termes quantitius. En la *figura 5.28a* es mostren els fragmentogrames *m/z* 87, 101, 115, 143 acompanyats del sumatori *m/z* 291+369 que caracteritzen els homòlegs C₃₅ on s'hi observen diversos isòmers. En la *figura 5.28b* es mostren espectres de masses d'alguns isòmers i com es pot observar no hi ha diferències notòries que permetin diferenciar-los de manera que es fa difícil l'elucidació d'aquests diastereoisòmers. Hi ha diversos isòmers C₃₄ i C₃₃ els quals hi són a nivell de traces, fet que dificulten la identificació d'aquests homòlegs.

En ordre decreixent de significació s'hi troben els C₃₅, C₃₄ i C₃₃ tianilhopans (17) i tiolanilhopans (20). En la *figura 5.29a* es mostren el fragmentograma *m/z 191* junt als *m/z 223+225*, *209+211* i *195+197* que caracteritzen als tianilhopans C₃₅, C₃₄ i C₃₃ respectivament. En la mateixa figura s'hi observen els tiolanilhopans ja que es caracteritzen pel fragment *m/z 191* junt als pic base dels homòlegs C₃₅, C₃₄ i C₃₃, *m/z (238, 225)*, *(224, 211)* o *(210, 197)* i el corresponent pic molecular. S'observa que els hopans amb anell tià són més significatius que amb l'anell tiolà. En la *figura 5.29b* s'hi mostren els corresponents espectres de masses.

En igual significació i també en ordre decreixent s'hi troben diversos isòmers dels C₃₅, C₃₄ i C₃₃ tiolanilhopans (22) tal com es mostra en la *figura 5.30a*. En els fragmentogrames de la *figura 5.30a* s'observa que l'isomer C₃₅ (d) coelueix amb el C₃₄ (a) i el mateix fet s'observa entre el C₃₄ (d) i el C₃₃ (a). En la *figura 5.30b* es mostren els espectres dels isòmers C₃₅ (a), (b), (c) i (d). En l'espectre 12 es manifesta la coelució de l'isomer C₃₅ (d) amb el C₃₄ (a).

Es detecten tianil- o tiolanilhopans no descrits. Probablement es tracta de tianil- o tiolanil-17(21)-hopans caracteritzats pel fragments *m/z 161, 191, 205, 231, 289, 367* i la massa molar *m/z 510*. En la *figura 5.31* s'hi mostra l'espectre de masses d'un d'aquests isòmers.

5.5.3 DISCUSSIÓ

El predomini dels homòlegs C_{3J} indica un considerable grau d'anoxicitat a Mequinensa d'acord amb les consideracions fetes prèviament per altres autors (*Schaeffer et al., 1993* i *Adam et al., 1991*).

Es descriuen per primera vegada els homòlegs (17) i (20) en un carbó. Probablement la (22) també es descriu per primera vegada en un carbó. La seva presència reafirma l'ambient deposicional anòxic.

La presència de tianilhopans en el carbó de Mequinensa, encara que insignificant, podria estar relacionada amb la baixa maduresa d'aquest carbó.

També es nova la presència d'un hopà sofrat amb una insaturació, molt probablement tianil- o tiolanil-17(21)-hopè (Cabrerà *et al.*, 1998). La presència d'homòlegs insaturats en el carbó de Mequinensa expliquen la seva immaduresa.

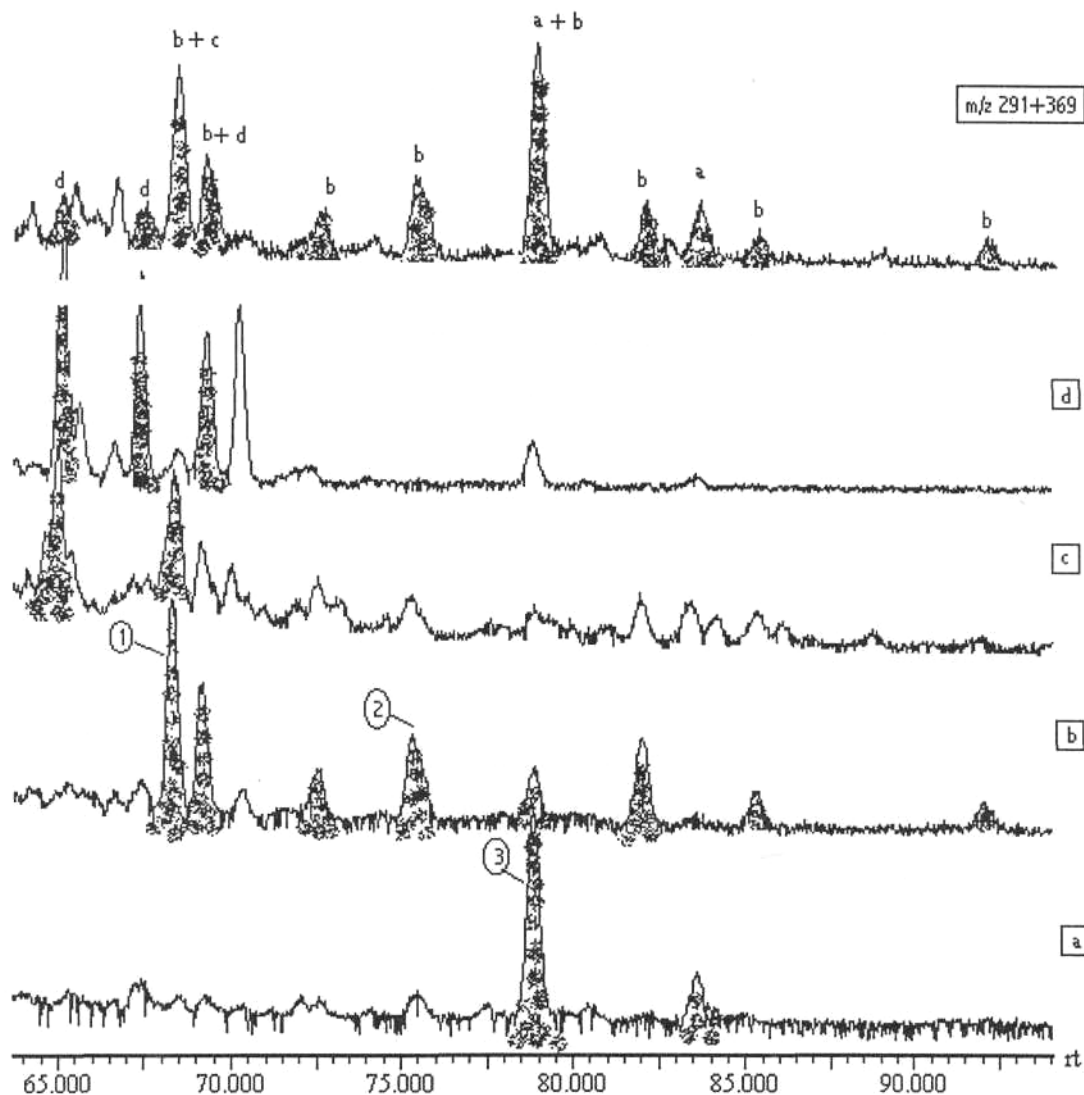


Figura 5.28a En el sumatori m/z 291+369 s'observa la significació dels tiolanilhopans que tenen l'anell tiolà en la cadena lateral on les m/z que els caracteritzen són: (a) 87, (b) 101, (c) 115 i (d) 143, les quals concorden amb els compostos (16) de la figura 5.25. Els números (1), (2) i (3) corresponen als espectres de masses detallats en la figura 5.28b.

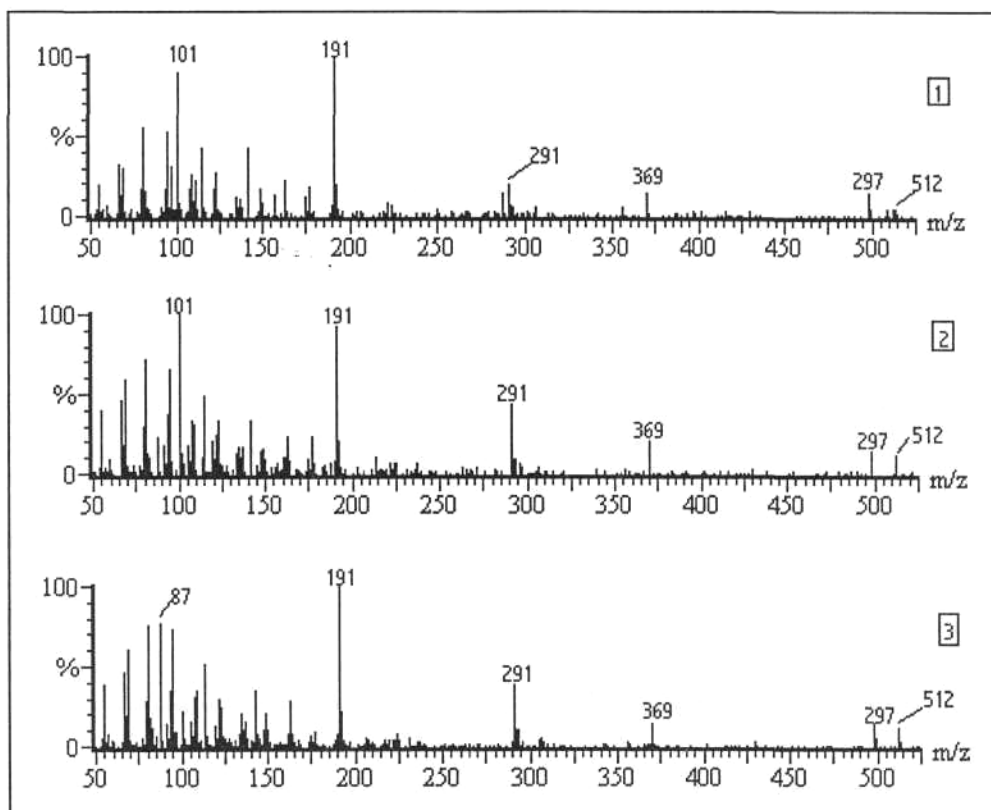


Figura 5.28b Els espectres de masses (1), (2) i (3) corresponen als pics assenyalats en la figura 5.28a en la qual l'(1) i el (2) corresponen a tianilhopans amb m/z 101 i el (3) a m/z 87.

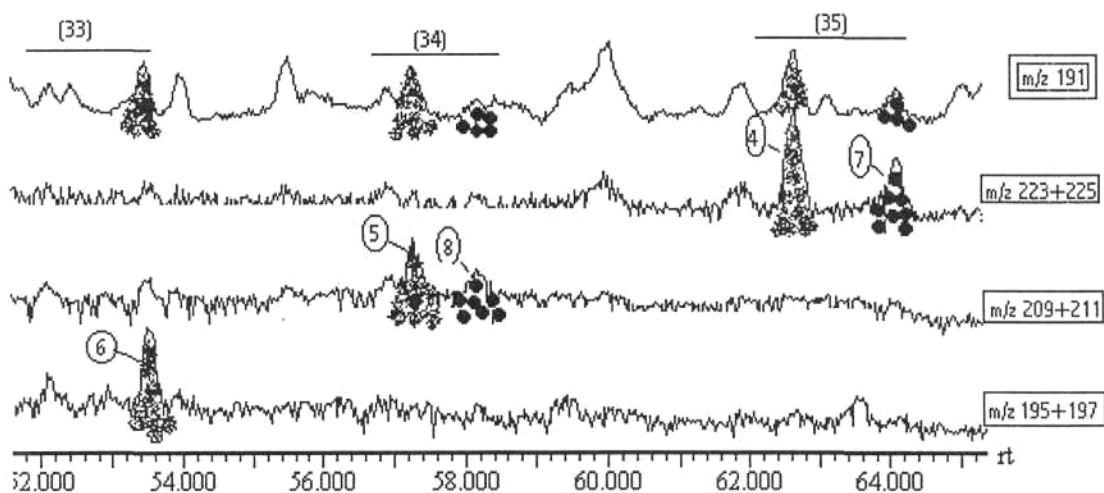


Figura 5.29a En el fragmentograma m/z 191 es mostren els tianilhopans amb estructura tipus (17) resultant de la ciclació entre els carbonis C-17 i C-31 i els tiolanilhopans amb estructura (20) com a resultat de la ciclació entre el C-17 i C-30.



(17) Tianilhopans



(20) Tiolanilhopans

En els fragmentogrames de m/z 223+225, 209+211 i 195+197 es mostren els homòlegs tianilhopans i tiolanilhopans C₃₅, C₃₄ i C₃₃ respectivament.

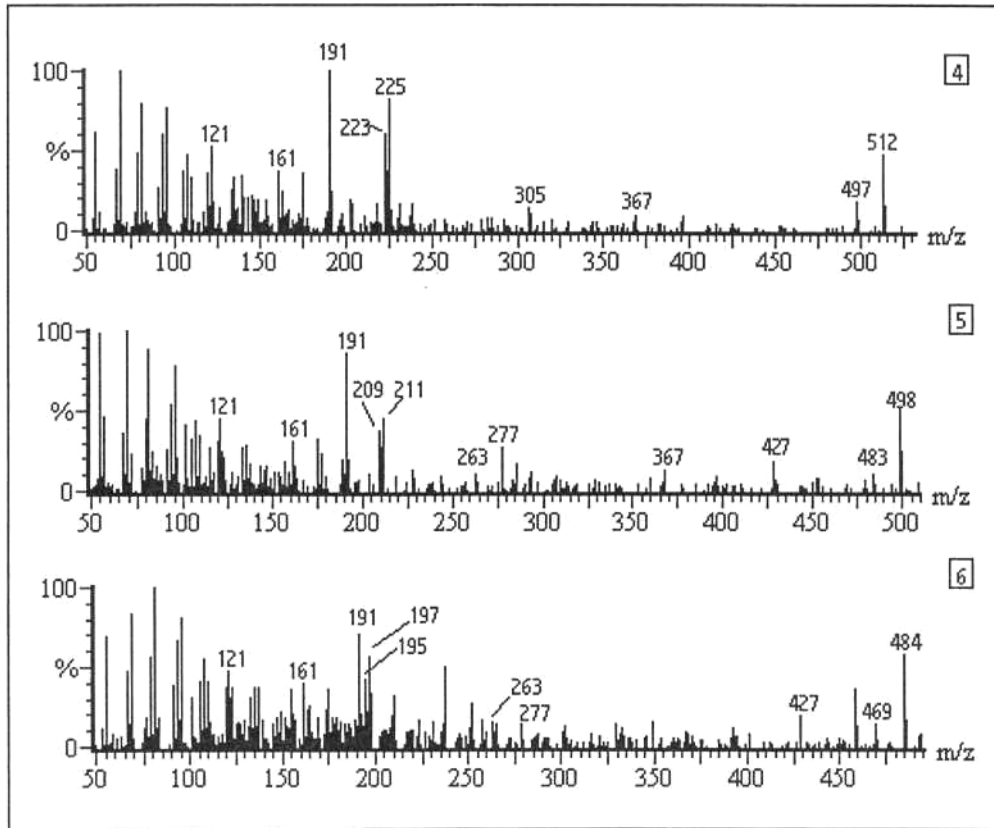


Figura 5.29b. Els espectres de masses 4, 5 i 6 corresponen a C₃₅, C₃₄ i C₃₃ triarilhopans (17) respectivament, els quals estan assenyalats en la figura 5.29a

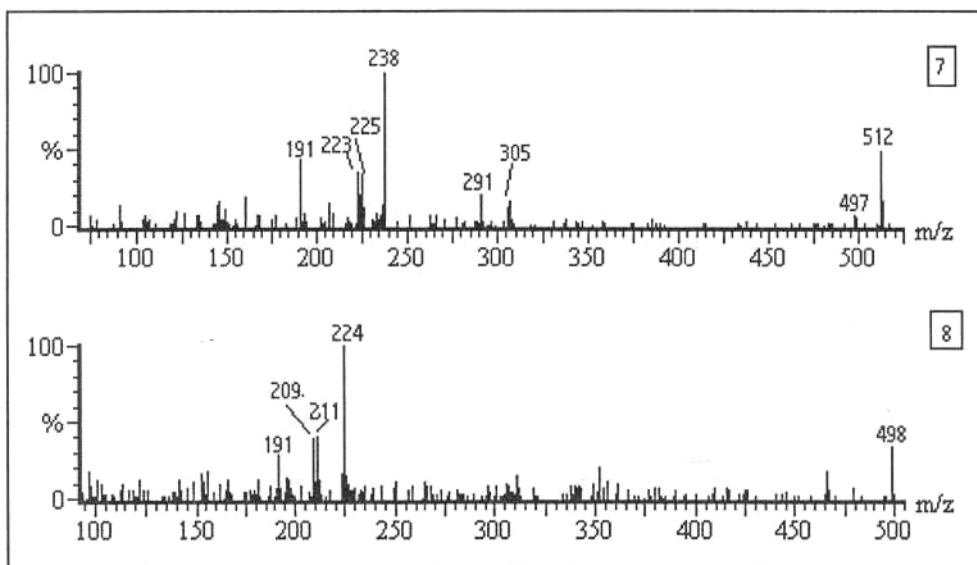


Figura 5.29c. Els espectres de masses 7 i 8 corresponen a C₃₅ i C₃₄ tetraarilhopans (20) respectivament

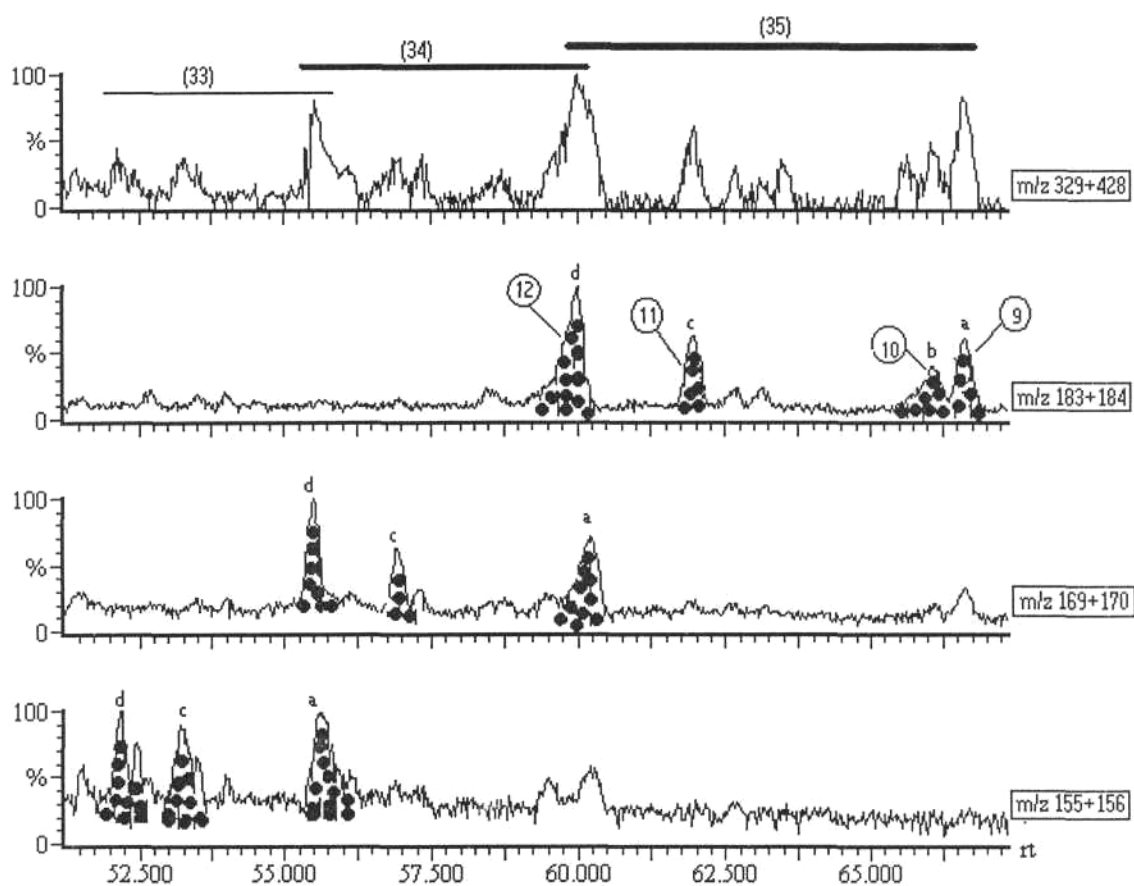


Figura 5.30a El fragmentograma m/z 329+428 caracteritza els tiolanilhopans (22) resultants de la ciclació entre els carbonis C-21 i C-31 i els fragmentogrames suma m/z 183+184, 169+170 i 155+156 són característics dels homòlegs C₃₅, C₃₄ i C₃₃ respectivament. S'ha diferenciat entre els isòmers amb les lletres a, b, c i d i els números encerclats corresponen als espectres que es mostren en la figura 5.31b i c.

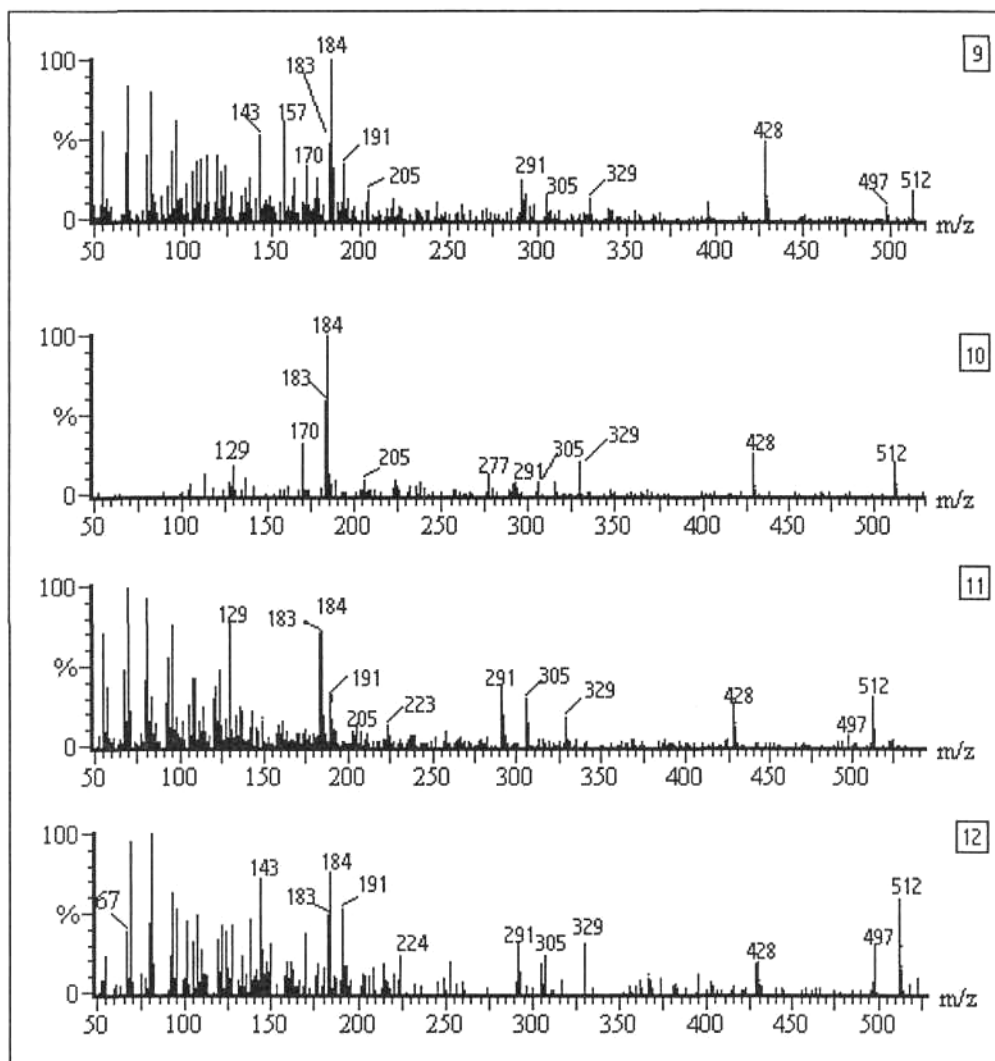


Figura 5.30b Els espectres de masses 9, 10, 11 i 12 corresponen als C_{35} tiolanilhopans (22) assenyalats en el fragmentograma suma m/z 183+184 de la figura 5.30a. Aquests fragments junt als m/z 191, 329, 428 i el corresponent pic molecular caracteritzen als tiolanilhopans (22).

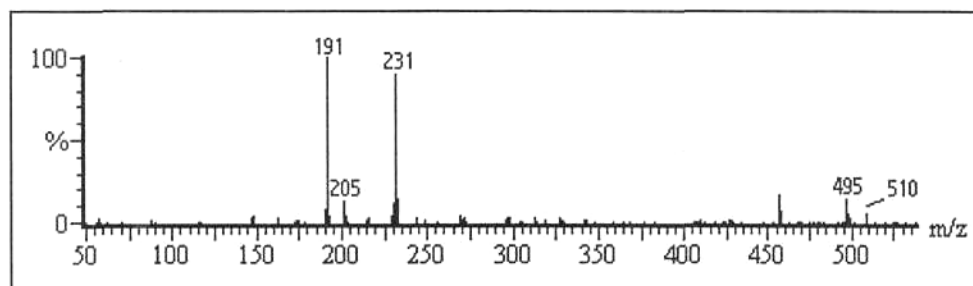


Figura 5.31 Espectre de masses corresponent a un C_{35} tianol- o tiolanilhopè desconegut amb una insaturació donat el pic molecular (M^+ , 510).

5.6 TIENILHOPANS

5.6.1 SUMARI

En la figura 5.32 es mostra l'estructura dels tienilhopans, els quals s'han descrit en pissarres bituminoses, petrolis i sediments immadurs (*Valisolalao et al, 1984, Sinninghe Damsté et al, 1987 i de las Heras, 1991*).

Els fragments més característics són m/z 191, ($231+14n$) i el m/z 97 (23), 111 (24) i el corresponent pic molecular.

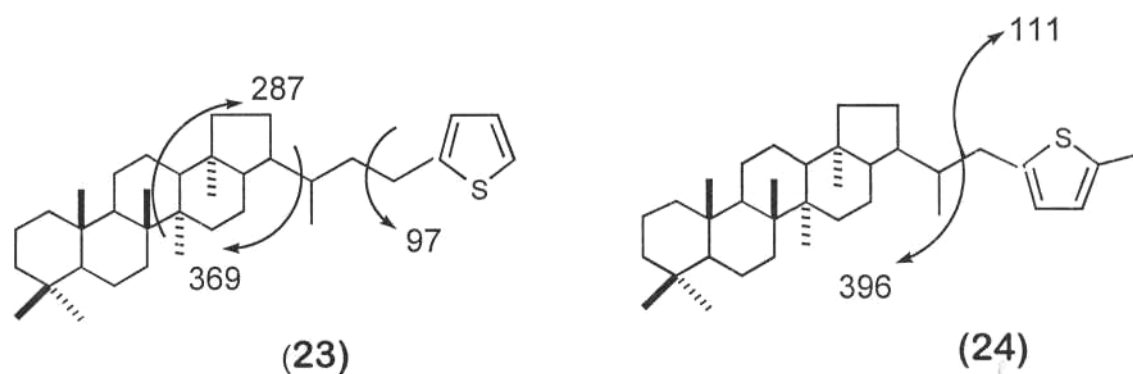


Figura 5.32 C₃₅ Tienilhopans 17 α (H),21 β (H); 17 β (H),21 α (H) i 17 β (H),21 β (H) (*Valisolalao et al., 1984, Sinninghe Damsté et al., 1987b i de las Heras, 1991*). Mostren isomeria al C-22 (R/S).

Són compostos d'origen diagenètic, formats en les primeres etapes de sedimentació per incorporació de sofre a l'hopatetrol i 3-metilhopatetrol jugant un paper important l'ambient deposicional (*Valisolalao et al, 1984*), la presència dels quals suposa un estadi més evolucionat que pels seus homòlegs tianil- i tiolanilhopans.

5.6.2 RESULTATS

S'observa que en els lignits amb alt contingut de sofre total però relativament baix contingut de sofre orgànic, no s'hi veuen tienilhopans.

A Mequinensa i Fígols s'hi troben els homòlegs C₃₅ tienilhopans en quantitats més significatives que els homòlegs C₃₄.

En la *figura 5.33*, corresponent al carbó de Mequinensa i en la *figura 5.34* corresponent al carbó de Fígols, s'hi mostren els fragmentogrames *m/z 191* característic dels hopans en general i el *97, 111 o 139* indicatiu d'un anell tiofè en les diferents posicions de la cadena lateral tot i que aquest últim no ha estat descrit fins ara. S'hi troben diversos isòmers tienil- i metiltienilhopans. Els assignats com etiltienilhopans també tenen diversos isòmers.

El carbó de Fígols té diferències importants en quant a la significació dels isòmers. En els fragmentogrames de *m/z 97* i *m/z 111* s'observa que a Mequinensa són més significatius els isòmers (1a) i (1b) contràriament els pics (1a') i (2a') que surten a l'esquerra dels seus isòmers (1a) i (1b) respectivament, són més significatius a Fígols. Tot i que no s'han assignat estructures als pics de *m/z 139*, comparativament els assenyalats com (3a) i (3b) són més significatius a Fígols.

En la *figura 5.35a* es mostren els espectres de masses d'alguns tienilhopans amb pic base *m/z 97* i en la *figura 5.35b* s'hi mostren espectres de masses d'alguns metiltienilhopans amb pic base *m/z 111*, En la *figura 5.35c* s'hi mostren els espectres de masses dels pics assenyalats en els fragmentograma *m/z 139* d'ambdues mostres, assignats com etiltienilhopans.

S'hi troben a nivell de traces homòlegs insaturats en ambdues mostres. En la *figura 5.35d* es mostra l'espectre de masses corresponent al pic assenyalat com 1-1 en els fragmentogrames m/z 191 de les *figures 5.33 i 5.34*.

5.6.3 DISCUSSIÓ

El predomini dels homòlegs C₃₅ indica un considerable grau d'anoxicitat a Mequinensa i Fígols, tal com està descrit pels seus homòlegs saturats, els tiolanilhopans.

Fins ara aquests compostos no s'havien descrit en carbons i els homòlegs amb m/z 139 que tenen l'anell de tiofè en la cadena lateral no s'havien descrit en cap altra tipus de mostra.

A Fígols s'hi troben els tienilhopans i no els seus homòlegs saturats, els tiolanilhopans, molt probablement degut a que és un carbó més madur que el de Mequinensa.

La major maduresa del carbó de Fígols també es posa de manifest amb la major significació d'alguns isòmers que a Mequinensa hi són tan sols a nivell de traces.

S'han trobat homòlegs desconeguts amb una insaturació en ambdues mostres.

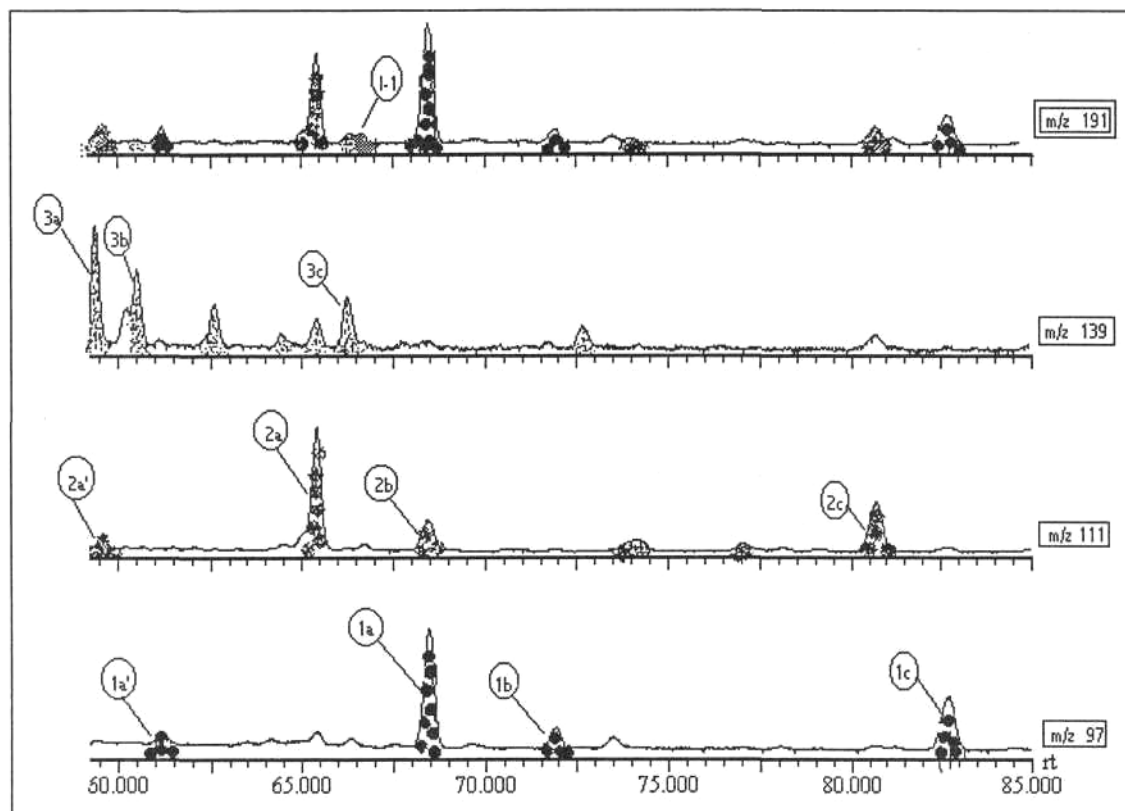


Figura 5.33 Aquests fragmentogrames pertanyen al carbó de **Mequinsa**. En el fragmentograma m/z 191 s'observa els C_{35} tiofenilhopans més significatius i en els fragmentogrames m/z 139, 111 i 97 s'hi mostren els diversos isòmers dels etiltiofenil-, metiltiofenil- i tiofenilhopà respectivament.

	etiltiofenilhopà		tiofenilhopà
	metiltiofenilhopà		diversos tiofenilhopans insaturats

En la figura 5.35a, b, c i d es mostren els espectres de masses d'alguns pics assenyalats amb un número encerclat.

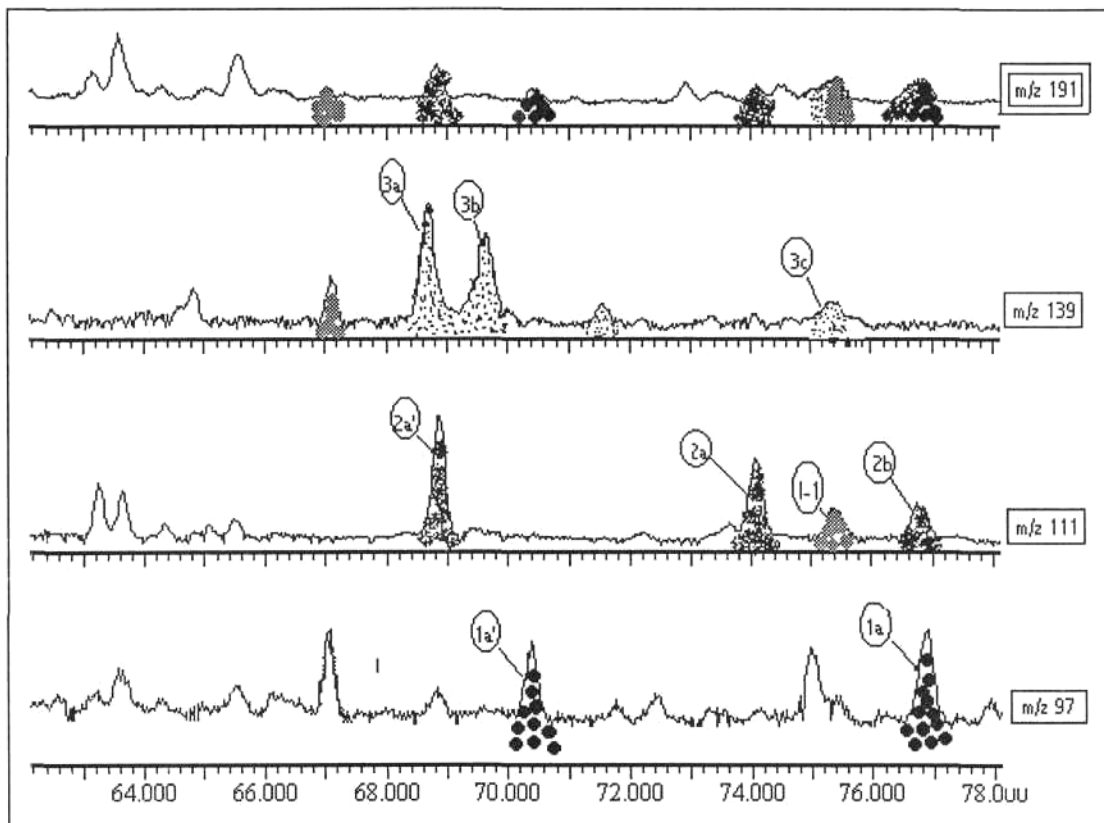


Figura 5.34 Aquests fragmentogrames pertanyen al carbó de **Fígols**. En el fragmentograma m/z 191 s'observa els C_{35} tienilhopans més significatius i en els fragmentogrames m/z 139, 111 i 97 s'hi mostren els diversos isòmers dels etiltienil-, metiltienil- i tienilhopà respectivament.



En la figura 5.35d es mostren els espectres de masses dels pics assenyalats amb un número encerclat

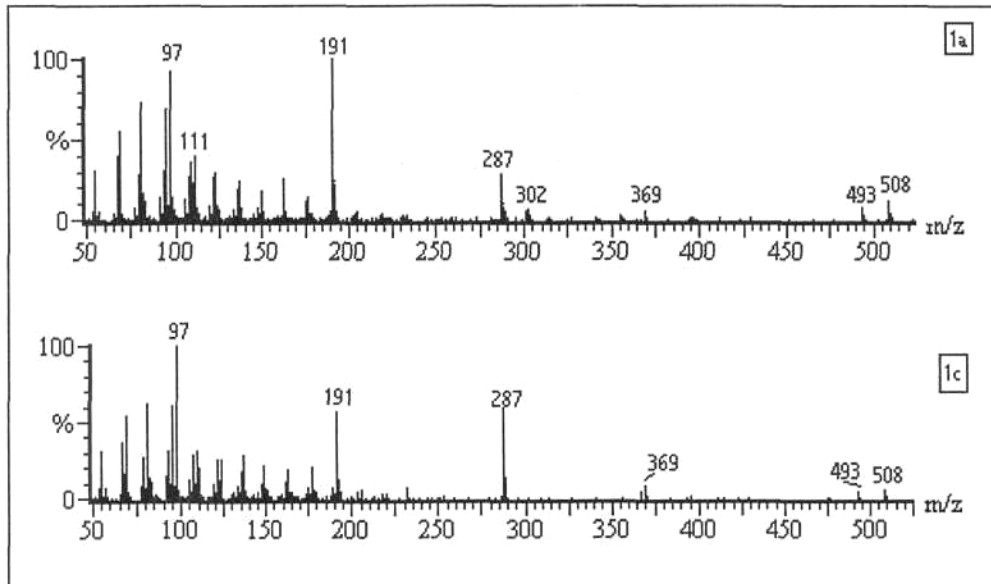


Figura 5.35a Es mostren els espectres de masses amb pic base m/z 97 corresponents al carbó de Mequinensa. Els números corresponen als dels pics assenyalats en el fragmentograma m/z 97 de la figura 5.33.

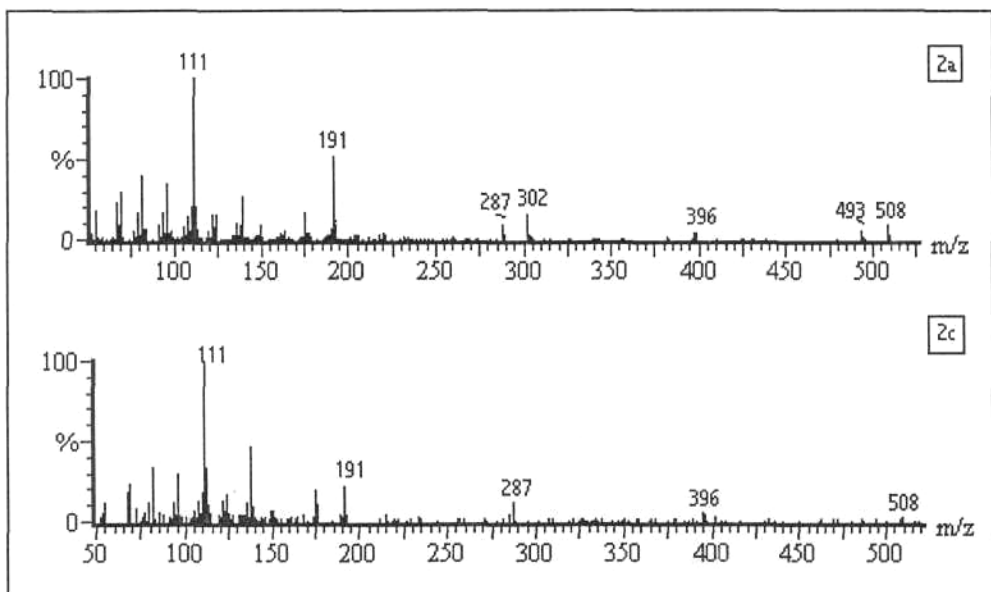


Figura 5.35b Es mostren els espectres de masses amb pic base m/z 111 corresponents al carbó de Mequinensa. Els números corresponen als dels pics assenyalats en el fragmentograma m/z 111 de la figura 5.33.

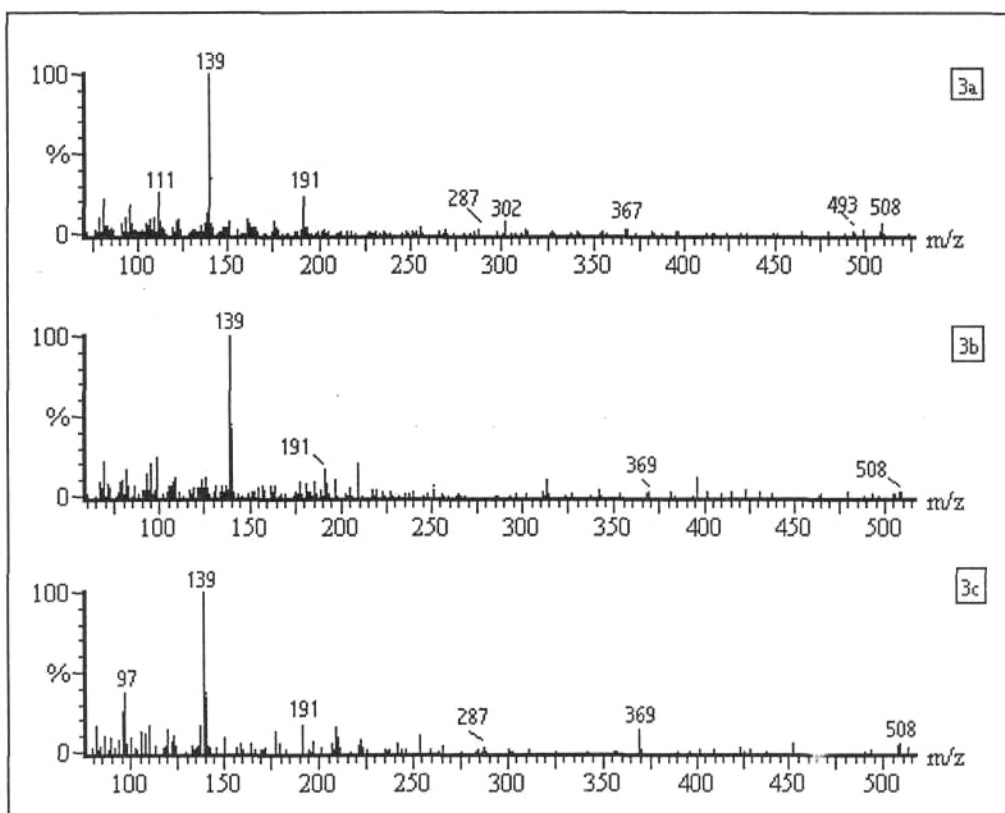


Figura 5.35c Es mostren els espectres de masses amb pic base m/z 139 corresponents al carbó de Mequinensa. Els números corresponen als dels pics assenyalats en el fragmentograma m/z 139 de la figura 5.33.

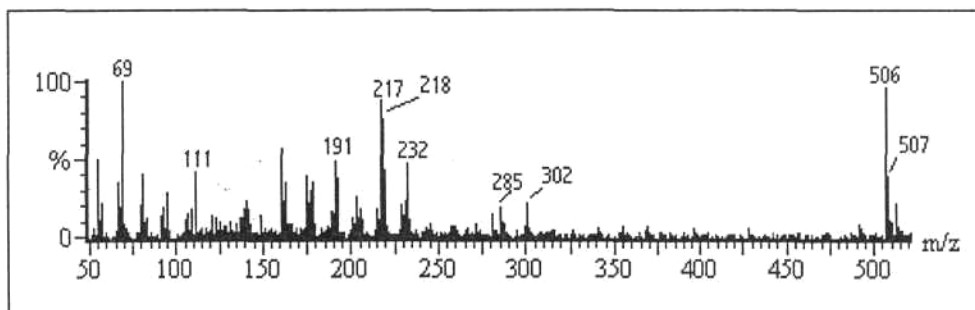


Figura 5.35d Aquest espectre de masses corresponent a un C_{35} tienilhopè desconegut assenyalat com I-1 en els fragmentogrames m/z 191 de les figures 5.33 i 5.34.