

ESCOLA UNIVERSITÀRIA POLITÈCNICA DE MANRESA

Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals

**ESTUDI DELS MARCADORS
BIOMARCADORS DE CONQUES
ALTAMENT REDUCTORES**

Autor: Miquel Cabrera Ortega
Director: F. Xavier de las Heras i Cisa

Juny, 1999

4.4.5.5 HOPANOIDES OXIGENATS

4.4.5.5.1 HOPANONES

S'han identificat un total de tres sèries d'hopانونes, que difereixen en la localització del grup carbonil (en la cadena lateral o en el cicle E de l'esquelet hopanoide) i en el grau d'insaturacions.

HOPANONES SATURADES

En la mostra **Rib-3** s'ha trobat una sèrie d'hopانونes saturades, amb el grup carbonil localitzat a la cadena lateral. La distribució està formada per l'hopانونa C₂₇, l'adiantona, la isoadiantona i les metilhopanilcetones, entre C₃₀-C₃₅, de les sèries αβ, βα i ββ. La **figura 38 (taula 5)** mostra el cromatograma de masses m/z 191 de les hopانونes. Com es pot observar a la **figura**, les cetones de la sèrie ββ són més abundants i el màxim de la sèrie es localitza en l'homòleg de 32 àtoms de carboni.

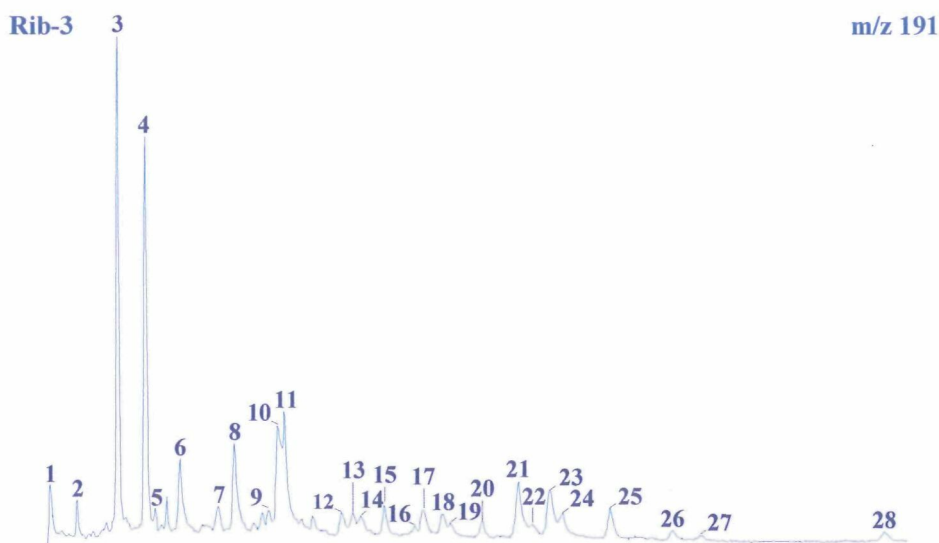


Figura 38: Fragmentograma de masses de les cetones d'estructura hopanoide m/z 191 de la mostra **Rib-3**. Els pics numerats s'identifiquen en la **taula 5**.

El predomini de les hopانونes de la sèrie ββ indica l'escassa maduresa d'aquesta mostra (Ensminger *et al.*, 1974).

Les hopانونes constitueixen un grup de derivats oxigenats que formen una sèrie homòloga de C₃₀ a C₃₅. Aquestes cetones són productes de degradació bacteriana dels hopantetrols. La norhopانونa amb configuració ββ (adiantona) s'ha identificat en falgueres (Berti i Bottari, 1968; Shiojima i Ageta, 1994). La isoadiantona és un producte de diagènesi que deriva del compost natural i presenta configuració βα. La

trisorhopanona ha estat considerada un producte de diagènesi del diplopterol (Albaigés i Albrecht, 1979).

Les hopanones s'han trobat en pissarres bituminoses, en materials geològics marins i lacustres (Dastillung, 1976; Simoneit, 1977; Dastillung *et al.*, 1980b; ten Haven, 1986; Cranwell *et al.*, 1987; de las Heras, 1989; Barakat i Yen, 1990; Schaeffer, 1993; Logan i Eglinton, 1994; Cabrera *et al.*, 1997) i en carbons (Chaffee *et al.*, 1986; de las Heras, 1989).

Taula 5: Identificació de les hopanones de la **figura 38**.

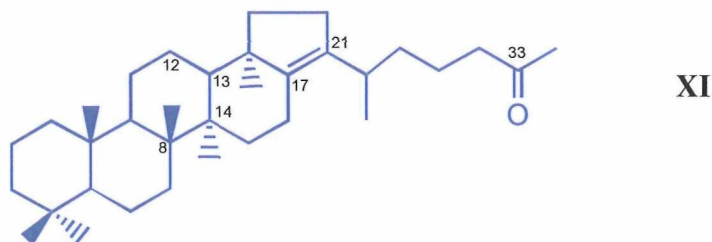
Nº de pic	Nom del compost
1	22,29,30-17 α (H)-trisorhopanona
2	22,29,30-17 β (H)-trisorhopanona
3	Adiantona
4	Isoadiantona
5	12-ursen-3-ona
6	17 β (H),21 α (H)-30-homohopanona + 17(21)-hopen-20-ona
7	17 α (H),21 β (H)-31-bishomohopanona (S)
8	17 α (H),21 β (H)-31-bishomohopanona (R) + 17(21)-homohopen-20-ona
9	17 β (H),21 β (H)-30-homohopanona
10	17 β (H),21 α (H)-30-bishomohopanona + 17(21)-bishomohopen-20-ona (S)
11	17(21)-bishomohopen-20-ona (R)
12	17(21)-trishomohopen-20-ona (S)
13	17(21)-trishomohopen-20-ona (R)
14	17 α (H),21 β (H)-32-trishomohopanona (S)
15	17 α (H),21 β (H)-32-trishomohopanona (R)
16	17 β (H),21 β (H)-31-bishomohopanona
17	17 β (H),21 α (H)-32-trishomohopanona + 17(21)-tetraquishomohopen-20-ona (S)
18	17(21)-tetraquishomohopen-20-ona (R)
19	17 α (H),21 β (H)-33-tetraquishomohopanona (S)
20	17 α (H),21 β (H)-33-tetraquishomohopanona (R)
21	17(21)-pentaquishomohopen-20-ona (S)
22	17 β (H),21 α (H)-33-tetraquishomohopanona + 17 β (H),21 β (H)-32-trishomohopanona
23	17(21)-pentaquishomohopen-20-ona (R)
24	17 α (H),21 β (H)-34-pentaquishomohopanona (S)
25	17 α (H),21 β (H)-34-pentaquishomohopanona (R)
26	17 β (H),21 α (H)-34-pentaquishomohopanona
27	17 β (H),21 β (H)-33-tetraquishomohopanona
28	17 β (H),21 β (H)-34-pentaquishomohopanona

HOPANONES INSATURADES

En la mostra **Rib-3** s'ha trobat l'hopanona amb el grup carbonil localitzat a la cadena lateral i un doble enllaç a la posició 17(21). Tan sols s'ha pogut identificar l'hopenona de 34 àtoms de carboni de les sèries $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$. Novament, l'homòleg de la sèrie $\beta\beta$ és el més abundant, la qual cosa confirma la immaduresa de la mostra (Ensminger *et al.*, 1974).

Les hopanones insaturades han estat identificades en mostres geològiques antigues d'origen lacustre i marí (Schaeffer, 1993; Cabrera *et al.*, 1997).

A la **figura 39** s'il·lustren els espectres de masses de les cetones: $17\alpha,21\beta(H)$ - i $17\beta,21\beta(H)$ - $17(21)$ -tetraquishomohopen-33-ona (**XI**).



L'espectre de masses d'aquesta sèrie es caracteritza pel pic base m/z 191, propi dels hopanoides, el fragment m/z 259 degut al trencament de l'enllaç C-12/C-13 i C-8/C-14, el pic m/z 367 produït per pèrdua de la cadena lateral i indicatiu de la presència d'un doble enllaç en l'esquelet hopanoide. Altres fragments són el pic molecular i el pic $[M-15]^+$, per pèrdua d'un grup metil.

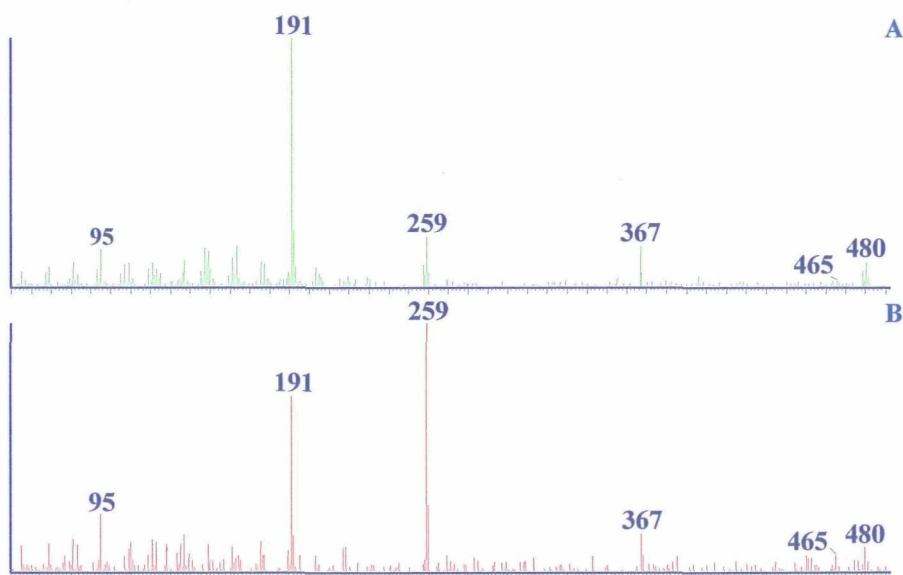


Figura 39: Espectres de masses de les cetones: (A) $17\alpha,21\beta(H)$ - i (B) $17\beta,21\beta(H)$ - $17(21)$ -tetraquishomohopen-33-ona.

ALTRES HOPANONES

En les mostres **Rib-3** i **Rib-6** s'ha identificat una nova sèrie d'hopanones, que també es troben en la mostra carbonatada de la conca de Mequinensa. Aquesta sèrie la formen els homòlegs de C₃₀-C₃₅ i es caracteritza per presentar un doble enllaç a la posició 17(21) i un grup carbonil a l'àtom de carboni 20 (anell E).

La primera vegada que es van trobar aquests compostos va ser en unes roques sorrenques del Pleistocè procedents dels dipòsits de sofre de Be'eri, Israel (Perry Burhan *et al.*, 1995). A la **figura 40** es pot observar el fragmentograma de masses de les hopanones.

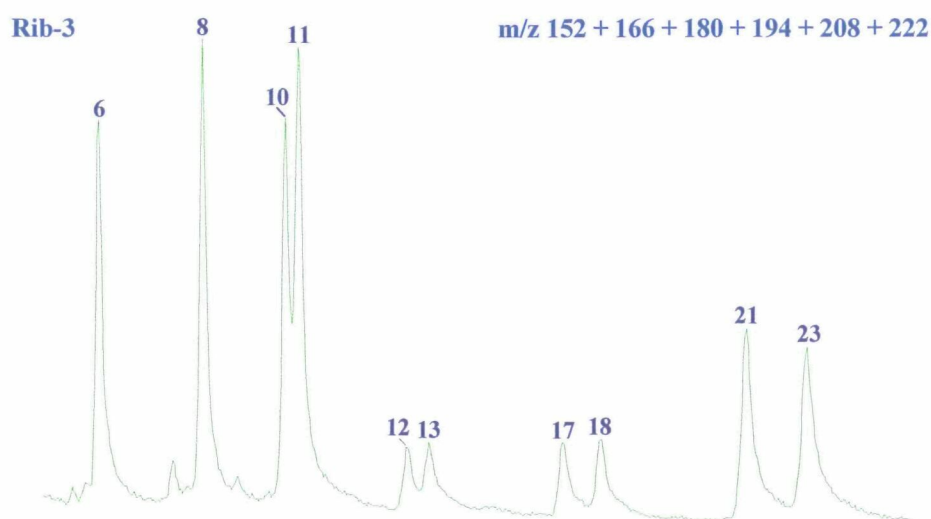
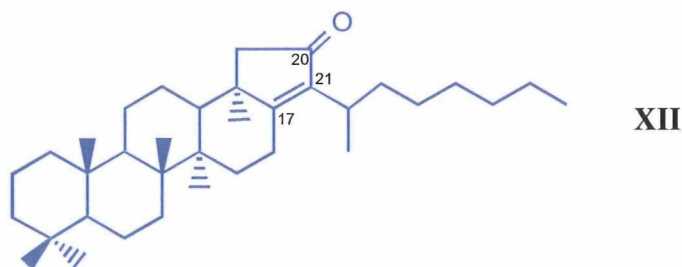


Figura 40: Fragmentograma de masses de les 17(21)-hopen-20-ones de C₃₀ a C₃₅ de la mostra de **Rib-3**. A la **taula 5** s'identifiquen els pics numerats.

Els precursors d'aquestes hopanones probablement siguin els mateixos que les que contenen el grup carbonil a la cadena lateral. La diferència possiblement es degui al microorganisme que permet l'oxidació selectiva de la posició 20 de l'esquelet hopanoide.

A la **figura 41** es presenta l'espectre de masses de les 17(21)-hopen-20-ones de 30, 32 i 35 àtoms de carboni (**XII**).



L'espectre de masses d'aquests hopanoides es caracteritza per un pic base $152 + 14n$ que prové de la transposició de McLafferty del grup carbonil. Els valors de n oscil·len entre el zero, per a l'hopanona de 30 àtoms de carboni, fins al 5, per a l'hopanona de 35 àtoms de carboni. Per tant, la cetona de 32 àtoms de carboni hauria de presentar un pic base m/z 180. El fragment m/z 191, provinent del trencament de l'anell C, l'ió corresponent a la massa molecular i el que prové d'aquest, per pèrdua d'un metil. Altres fragments significatius menys abundants són el de pèrdua de la cadena lateral (m/z 381) i el fragment m/z $231 + 14n$.

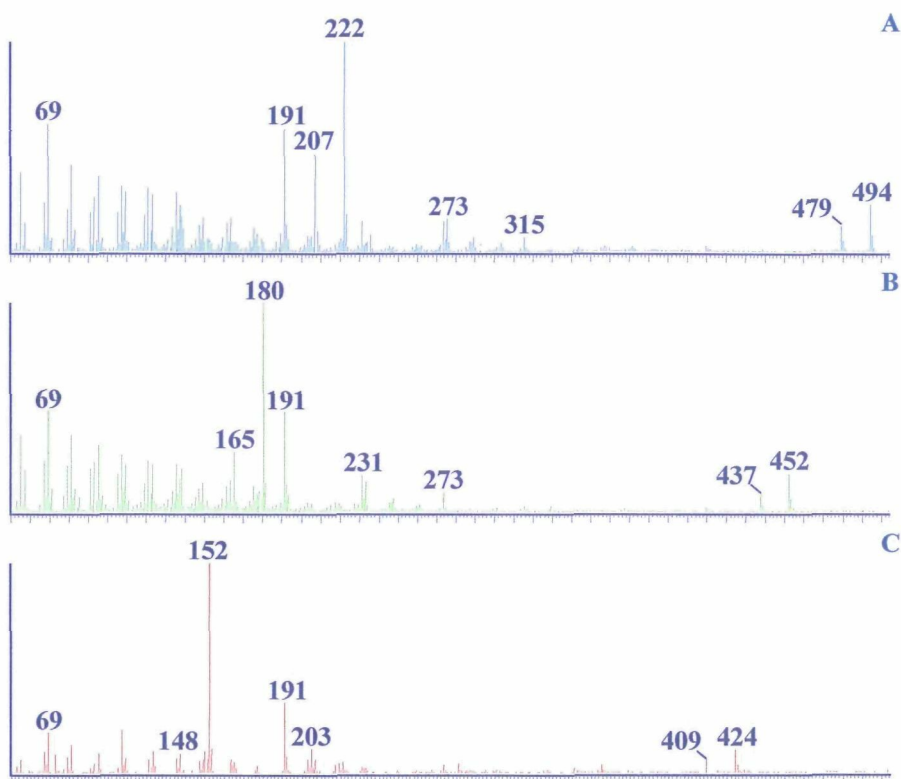


Figura 41: Espectres de masses de les 17(21)-hopen-20-ones de: (A) C_{35} , (B) C_{32} i (C) C_{30} .

4.4.5.5.2 ESTERS METÍLICS DELS ÀCIDS HOPANOICS

Els derivats metilats dels àcids hopanoics han estat trobats a les mostres **Rib-3** i **Rib-6**. A la mostra **Rib-3** han estat identificats els homòlegs de la sèrie $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ de C_{31} a C_{33} (figura 42), mentre que a la mostra **Rib-6** només s'hi ha trobat els derivats de C_{32} i C_{33} . A les dues distribucions hi dominen els derivats àcids de 32 àtoms de carboni de configuració $\beta\beta$, la qual cosa s'atribueix a l'escassa maduresa de les mostres (Waples i Machihara, 1990; Peters i Moldowan, 1991).

Els àcids hopànics identificats en els sediments es formen per diagènesi dels polihidroxibacteriohopans (Ourisson *et al.*, 1979; Rohmer i Ourisson, 1976a; Ourisson i

Albrecht, 1992; Rohmer *et al.*, 1992), els quals s'han mostrat com els principals constituents d'eubacteris i cianobacteris (Rohmer i Ourisson, 1976a; Ourisson i Rohmer, 1992).

Aquests compostos han estat identificats en mostres geològiques marines, lacustres i en materials fòssils: pissarres bituminoses i carbons (van Dorsselaer, 1974; Dastillung, 1976; Simoneit, 1977; Boon *et al.*, 1978b; Cranwell, 1978, 1984; Quirk, 1978; Ourisson *et al.*, 1979; Hatcher *et al.*, 1982; Cardoso *et al.*, 1983; Chaffee *et al.*, 1986; ten Haven, 1986; Cranwell *et al.*, 1987; de las Heras, 1989; Barakat i Yen, 1990; Grimalt i Albaigés, 1990; Grimalt *et al.*, 1991b; Jaffé *et al.*, 1992, 1993, 1996a,b; Wolff *et al.*, 1992; Hormes i Rullkötter, 1993; Schaeffer, 1993; Logan i Eglinton, 1994; Barakat i Rullkötter, 1995, 1998; Huang *et al.*, 1995, 1996; Madureira *et al.*, 1995; Schouten, 1995; Innes *et al.*, 1997; Yamamoto *et al.*, 1997). També han estat trobats en sòls (Ambles *et al.*, 1993), llots d'algues diatomees (Boon *et al.*, 1978b) i torbes (Quirk *et al.*, 1984; Gramberg *et al.*, 1995).

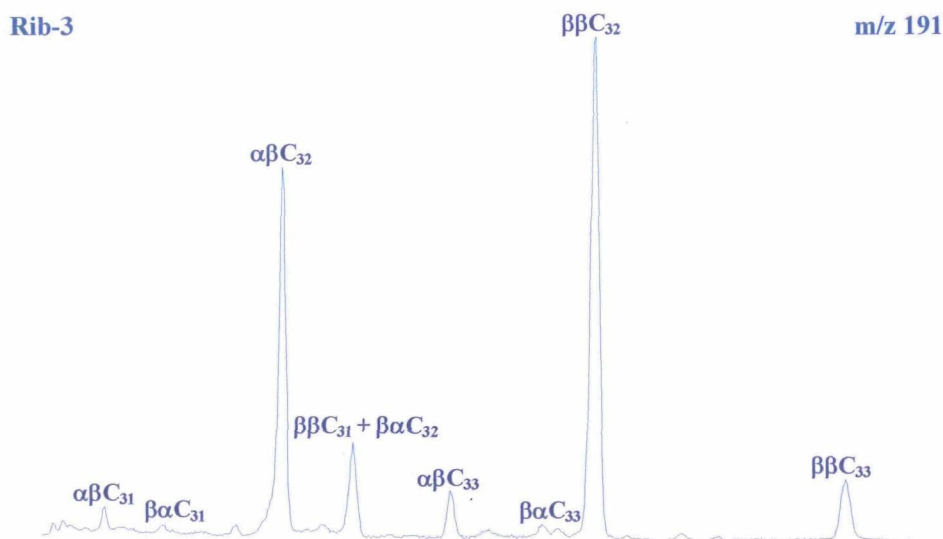


Figura 42: Fragmentogrames de masses m/z 191 dels àcids hopanoics de C_{31} , C_{32} i C_{33} de les sèries $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ de la mostra de **Rib-3**.

4.4.6 ALTRES TRITERPENOIDES

4.4.6.1 GAMMACERÀ I 2-GAMMACERÈ

En les mostres **Rib-3** i **Rib-6** s'han trobat petites quantitats de gammacerà i gammacerè tal i com es pot observar en el fragmentograma de masses m/z 191 de la **figura 33**. La presència del gammacerà normalment s'associa a la hipersalinitat del medi deposicional, malgrat les objeccions plantejades per Sinninghe Damsté *et al.* (1995a), aquesta es veuria recolzada en part pel predomini dels hopans de 35 àtoms de carboni (ten Haven *et al.*,

1985; de Leeuw i Sinninghe Damsté, 1990) i, probablement també, per la presència dels cromans (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987b; 1993a).

En qualsevol cas, la identificació d'aquests compostos suggereix l'estratificació de la columna d'aigua deguda probablement a la salinitat (Schoell *et al.*, 1994; Kenig *et al.*, 1995b; Sinninghe Damsté *et al.*, 1995a; Pancost *et al.*, 1998). La presència de 2-gammacerè podria ser un indicatiu més de l'escassa maduresa d'aquestes mostres (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995a).

El gammacerà és un triterpà de 30 àtoms de carboni que va ser identificat, per primera vegada, en el bitumen de les pissarres de Green River (Hills *et al.*, 1966). S'acostuma a trobar en ambients deposicionals hipersalins d'origen marí i lacustre (Peters i Moldowan, 1993), per aquest motiu tradicionalment s'ha fet servir com a indicador de la hipersalinitat (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995a). El precursor del gammacerà molt probablement sigui el tetrahimanol, el qual està àmpliament distribuït en sediments marins (ten Haven *et al.*, 1989; Venkatesan, 1989), en materials geològics d'origen lacustre (Mallory *et al.*, 1963) i en organismes ciliats marins (Mallory *et al.*, 1963; Harvey i McManus, 1991). El tetrahimanol també ha estat descrit en el bacteri anaerobi fotosintètic de sofre *Rhodopseudomonas palustris* (Kleemann *et al.*, 1990) i en la falguera *Oleandra wallichii* (Zander *et al.*, 1969).

Ten Haven *et al.* (1989) van proposar un mecanisme de formació del gammacerà a partir del tetrahimanol, el qual consistia en la deshidratació i subsegüent hidrogenació del tetrahimanol. Aquesta hipòtesi va ser recolzada per la identificació de l'intermedi gammacerè en els materials geològics de Nördlinger Ries (ten Haven *et al.*, 1989).

Sinninghe Damsté *et al.* (1995a) van proposar una nova via diagenètica en base als experiments de piròlisi de mostres d'origen evaporític riques en sofre. En lloc de la deshidratació del tetrahimanol, proposada per ten Haven *et al.* (1989), van suggerir que el gammacerà es podria formar com a conseqüència de la reacció entre el tetrahimanol i el sofre, i el posterior trencament de l'enllaç C-S. La presència del 2-gammacerè la justifiquen per la reacció d'eliminació del sofre enllaçat al gammacerà, donat que apareix com un producte important en els experiments de piròlisi de mostres geològiques evaporítiques. Una evidència circumstancial d'aquesta hipòtesi és aportada pels resultats de les anàlisis dels materials geològics de Nördlinger Ries, en els quals el gammacerè va ser identificat.

El contingut en ^{13}C del gammacerà alliberat per desulfuració de mostres de la Formació Gessoso-solfífera indiquen que aquest deriva dels ciliats bacterívors que s'alimenten en part dels bacteris verds de sofre. Més recentment, s'ha comprovat que aquests organismes poden viure en ambients anaerobis i que la seva dieta també la formen els bacteris porpra de sofre i els bacteris oxidants de sofre (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995a; Behrens *et al.*, 1998).

El tetrahimanol és sintetitzat pels ciliats quan a la seva dieta hi són absents els esterols (Harvey i MacManus, 1991). La presència de bacteris, i sobretot l'exclusió d'aquells organismes que continguin esterol, és més important en ambients anaerobis i en les interfases aeròbica-anaeròbica, on els bacteris quimiòtrofs es poden desenvolupar. Com va suggerir Schoell *et al.* (1994), el gammacerà es pot considerar un indicador per a l'estratificació de la columna d'aigua. En aquest sentit, la presència del gammacerà en materials dipositats en condicions hipersalines és producte de l'estratificació de la columna d'aigua per efecte de la densitat i la seva presència no es restringeix només a dipòsits hipersalins, donat que també els materials geològics d'origen lacustre poden

contenir importants quantitats de gammacerà (per exemple les pissarres de Green River, Collister *et al.*, 1992) degut a l'estratificació estacional de la columna d'aigua dels llacs de les zones més temperades (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995a).

4.4.6.2 OLEANOIDES I URSANODES

Els derivats oxigenats dels triterpenoides pentacíclics: oleanoides, ursanoides i lupanoides han estat identificats exclusivament a la mostra **Rib-10**. Aquests compostos són poc abundants, d'un ordre lleugerament inferior als esteroides. La identificació d'aquests compostos s'ha fet per comparació dels espectres de masses i dels temps de retenció amb els publicats per diferents autors (Djerassi *et al.*, 1962; Budzikiewicz *et al.*, 1963; Karliner i Djerassi, 1966; Shiojima *et al.*, 1992; Killops i Frewin, 1994). Al fragmentograma de masses m/z 191 de la **figura 38** es pot observar tan sols la presència de la 12-ursen-3-ona. També s'han identificat en la mateixa mostra l' α i la β -amirina.

La presència dels alcohols pentacíclics s'associa a aportos terrestres, provinents de plantes superiors. Els triterpenols han estat descrits en les ceres epicuticulars de plantes superiors (Wannigama *et al.*, 1981; Ghosh *et al.*, 1985; Hauke *et al.*, 1992; Bennett *et al.*, 1993; Akashi *et al.*, 1994; Tanaka *et al.*, 1995), a les flors d'algunes plantes de l'espècie *Calendula officinalis* (Kasprzyk i Pyrek, 1968) i *Compositae* (Akihisa *et al.*, 1996), a les escorces d'algunes plantes (Hisham *et al.*, 1996; Duan *et al.*, 1997), en algues marines (Gillan *et al.*, 1984; Nichols i Johns, 1985; Hai *et al.*, 1996) i en bacteris (Jaffé i Hausmann, 1995).

La β -amirina s'ha trobat a les flors de l'espècie *Calendula officinalis* (Kasprzyk i Pyrek, 1968) i es coneix per ser un biomarcador d'angiospermes monocotiledònies i dicotiledònies, que es pot presentar en estat lliure o combinat (Bianchi *et al.*, 1993; Akashi *et al.*, 1994; Gülz, 1994; Killops i Frewin, 1994; Otto *et al.*, 1994; Rieley *et al.*, 1995; Akihisa *et al.*, 1996). Recentment, ha estat identificada, per primera vegada, en cianobacteris (Hai *et al.*, 1996). També s'han descrit en mostres geològiques, fonamentalment en carbons (Villar *et al.*, 1988), en sediments lacustres recents (Chaffee *et al.*, 1986; Grimalt *et al.*, 1991b; Frewin *et al.*, 1993), en mostres geològiques antigues (Huang *et al.*, 1995; Logan i Eglinton, 1994; Logan *et al.*, 1995), en sediments fluvials (Jaffé *et al.*, 1995, 1996b), en sediments marins (ten Haven *et al.*, 1992; Killops i Frewin, 1994; Rullkötter *et al.*, 1994; Shanchun *et al.*, 1994; van der Smissen *et al.*, 1995) i també en altres resines (Anderson i Botto, 1993).

L' α -amirina també s'ha trobat a les flors de l'espècie *Calendula officinalis* (Kasprzyk i Pyrek, 1968), en plantes angiospermes (Bianchi *et al.*, 1993; Akashi *et al.*, 1994; Gülz, 1994; Rieley *et al.*, 1995; Akihisa *et al.*, 1996), en cianobacteris (Hai *et al.*, 1996) i sembla que es pugui formar a partir de la β -amirina. També s'ha descrit en diferents mostres sedimentàries: torba, carbó, sediments recents (Grimalt *et al.*, 1991b; Jaffé *et al.*, 1996b), sediments antics (Logan *et al.*, 1995), aerosols (Simoneit, 1986), en conques marines (Dastillung, 1976; ten Haven *et al.*, 1992; Shanchun *et al.*, 1994) i en resines (Anderson i Botto, 1993).

4.4.7 COMPOSTOS SOFRATS

4.4.7.1 TIOCROMANS

Els tiocromans, semblantment als cromans, han estat identificats en petites quantitats en la mostra **Rib-3**. El cromatograma de masses m/z ($177+191+205$) de la **figura 43a** revela la presència dels tiocromans descrits per primera vegada per Adam (1991) en mostres evaporítiques de l'Oligocè de Camargue (França): 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà i 2,5,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà.

La semblança observada en les distribucions dels cromans i dels tiocromans de la mostra **Rib-3** (**figura 43b**) confirmaria la hipòtesi d'Adam (1991) i Schaeffer (1993), segons la qual els tiocromans es podrien formar per la substitució de l'àtom d'oxigen dels cromans per un de sofre amb la participació de l'àcid sulfhídric i un catalitzador àcid. Malgrat que els experiments de laboratori duts a terme amb cromans i espècies inorgàniques amb sofre no permeten confirmar la hipòtesi de la substitució de l'àtom d'oxigen per sofre (Kok *et al.*, 1995).

Rib-3

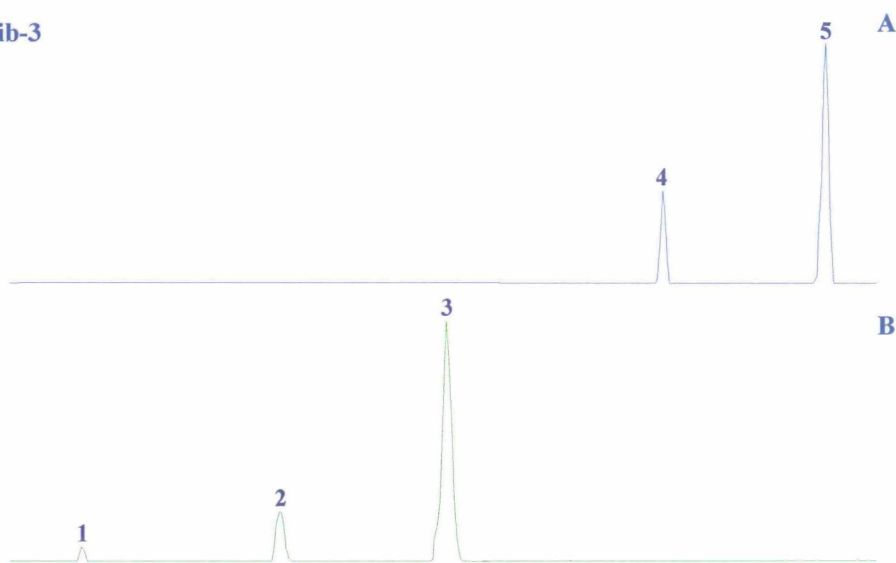
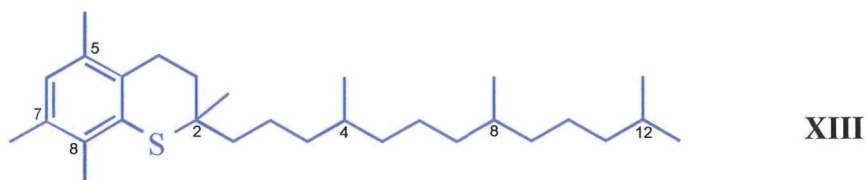


Figura 43: Fragmentograma de masses dels tiocromans m/z ($177 + 191 + 205$) (A) i dels cromans m/z ($121 + 135 + 149$) (B) de la mostra **Rib-3**. Els tiocromans identificats són el 2,5,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà (4) i el 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà (5). La sèrie dels cromans la formen els homòlegs 2,8-dimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà (1), 2,7,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà (2) i 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà (3).

La presència d'aquests compostos es podria associar amb l'anoxicitat del medi deposicional, probablement també amb la contribució dels bacteris sulfato-reductors i de forma indirecta la salinitat del medi.

Els tiocromans han estat identificats en materials geològics antics d'origen lacustre i marí (Adam, 1991; Schaeffer, 1993; Gorchs, 1998).

A la **figura 44** es presenta l'espectre de masses del 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà (**XIII**, Adam, 1991) i del 2,7,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà.



L'espectre de masses dels tiocromans es caracteritza per presentar la mateixa fragmentació que els cromans identificats per Sinninghe Damsté *et al.* (1987b), però difereixen en què cada fragment té 16 unitats de massa més que els homòlegs oxigenats (Adam, 1991). Així, els espectres de masses dels tiocromans presenten un pic molecular d'intensitat relativament gran, m/z 402, 416 o 430, segons el nombre de radicals metil substituïts en l'anell aromàtic. També destaquen els fragments m/z 137 + 14n i m/z 177 + 14n, els quals es formen per la pèrdua d'un grup propè de l'anell de tiocromà i pel trencament de la cadena isoprenoide, respectivament. On n correspon al nombre de radicals metil units a l'anell tiocromà (Schaeffer, 1993).

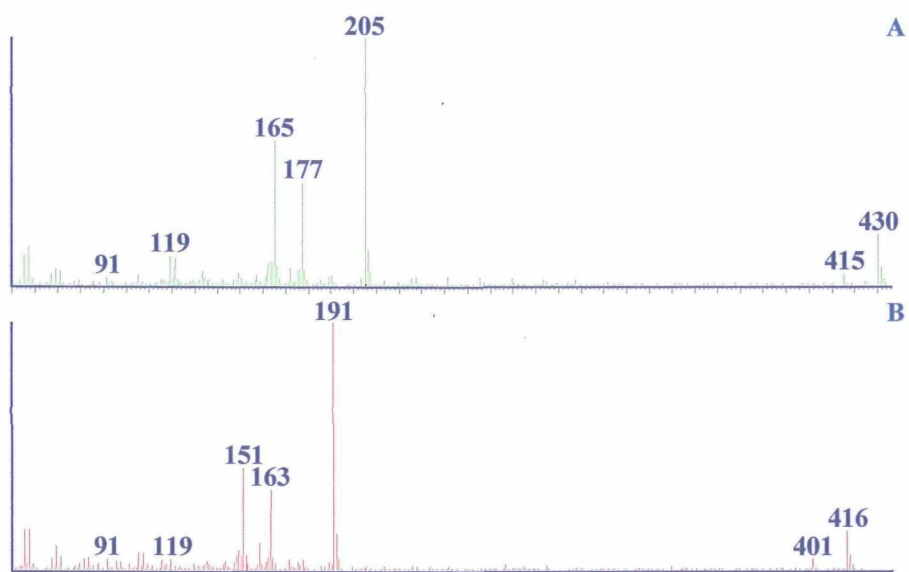


Figura 44: Espectres de masses de: (A) 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà i (B) 2,7,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)tiocromà.

4.4.7.2 TIOLANS ISOPRENOIDES

Els tiolans isoprenoides altament ramificats de C₂₀ i de C₂₅ han estat detectats en la sisena fracció de la mostra **Rib-3**. Es tracta dels compostos: 4-[5-(2,8-dimetildecil)]-2-(2-metilpropil)tiolà i 4-[9-(2,6,12-trimetiltetradecil)]-2-(2-metilpropil)tiolà.

També s'ha trobat el 2-[2-(6-metilheptil)]-2-(3-metilbutil)-5-etil-5-metiltiolà, 2-(3,7-dimetiloctil)-2-[2-(6-metilheptil)]-5-etil-5-metiltiolà.

Els tiolans de C₂₀ i C₂₅ d'estructura isoprenoide es formen per la incorporació del sofre en els alquens homòlegs poliinsaturats (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989b; Kohnen *et al.*, 1991a). Els alquens altament ramificats es creu que els biosintetitzen les algues diatomees (Kohnen *et al.*, 1992; Summons *et al.*, 1993; Volkman *et al.*, 1994a, 1998; Schouten *et al.*, 1997b).

Aquests compostos organosofrats han estat descrits en petrolis (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989b), pissarres bituminoses (de las Heras, 1989), lignits (Gorchs, 1998) i en diferents materials geològics (Mar Negre, Naples Beach, Shark Bay; Schouten *et al.*, 1997b), entre altres referències.

4.4.7.3 SULFOXITOLANS ISOPRENOIDES

Els tiolans descrits també apareixen en forma de sulfòxids en la mostra **Rib-3**. L'espectre de masses presenta els principals fragments trobats en els tiolans, entre d'altres, destaca un pic de gran intensitat m/z 325 i el pic base m/z 381, per pèrdua del grup hidroxil. El fragment iònic [M-17]⁺ és característic dels sulfoxitiolans isoprenoides altament ramificats (Kohnen *et al.*, 1990b). La presència d'un àtom d'oxigen en la posició 1 es reflecteix en un trencament més accentuat dels grups alquil units al cicle, incloent aquelles posicions menys pròximes a l'àtom de sofre (de las Heras *et al.*, 1997). En aquest sentit, s'observa el fragment m/z 159 el qual correspon al fragment 1-oxo-2-(2'-metilpropil)tiolà, que s'obté per pèrdua del grup alquil de la posició 4. Els fragments iònics corresponents a la pèrdua de [3'metilpentil + 2H] i [3',7'-dimetiloctil + 2H], així com els pics m/z 311 i 255 (de las Heras *et al.*, 1997).

Els sulfoxitiolans probablement no s'hagin format per oxidació dels extractes, ja que el temps que transcorre entre la preparació de la mostra i l'anàlisi amb el cromatògraf de gasos-espectròmetre de masses és molt petit (de las Heras *et al.*, 1997). Per altra banda, els tiolans apareixen en la tercera fracció, mentre que els tiolans oxidats es troben a la sisena fracció. Aquest fet indica que els sulfoxitiolans es podrien formar per acció de l'aigua en l'aflorament de la pissarra bituminosa o potser originalment es podien trobar com a tals (Schouten *et al.*, 1995b).

4.4.7.4 TIOFENS ISOPRENOIDES

Els tiofens amb estructura isoprenoide es presenten en les mostres **Rib-3** i **Rib-6**. Les estructures d'aquests compostos han estat caracteritzades (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989c; Sinninghe Damsté i Rijpstra, 1993) i es formen per incorporació del sofre en

hidrocarburs isoprenoides insaturats altament ramificats en ambients deposicionals sulfato-reductors (Sinninghe Damsté *et al.*, 1986; Schmid *et al.*, 1987), constituint uns marcadors de l'activitat d'algunes algues o diatomees (Kohnen *et al.*, 1992; Summons *et al.*, 1993; Volkman *et al.*, 1994a). L'isoprenoide 4-[9-(2,6,12-trimetiltetradecil)]-2-(2-metilpropil)tiofè de C₂₅ és més abundant que l'homòleg 4-[5-(2,8-dimetildecil)]-2-(2-metilpropil)tiofè de C₂₀ en la primera fracció de les mostres de Ribesalbes. En canvi, s'ha observat, en la mateixa fracció, que l'hidrocarbur altament ramificat de 20 àtoms de carboni és molt més abundant que el de 25. Aquest fet es podria explicar per la possible absència de funcions (diè, triè) dels precursors de C₂₀ per a la incorporació del sofre (de las Heras *et al.*, 1997).

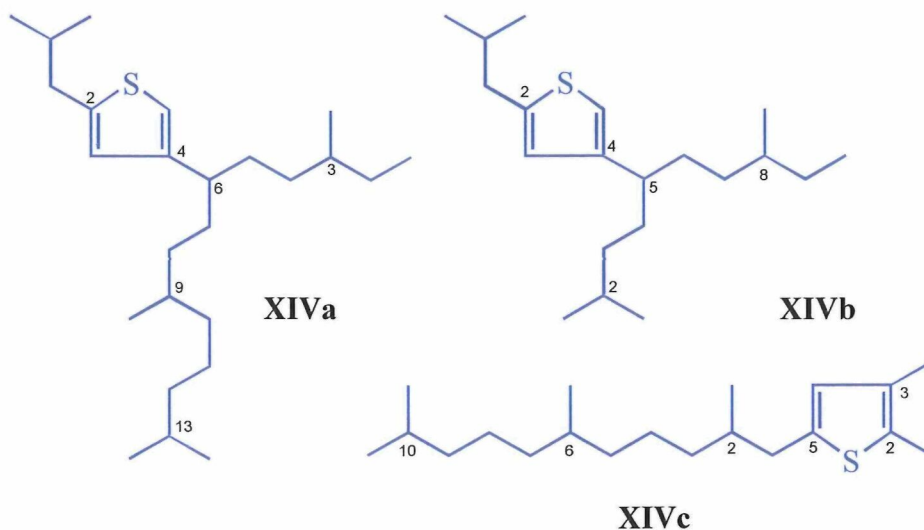
El tiofè isoprenoide altament ramificat de C₂₀ ha estat identificat per comparació del seu temps de retenció i de l'espectre de masses amb les dades publicades per Sinninghe Damsté *et al.* (1989b).

El tiofè altament ramificat de 25 àtoms de carboni s'ha pogut identificar a partir de les dades espectrals de Sinninghe Damsté i Rijpstra (1993), les quals van confirmar l'estructura que havien proposat de las Heras (1989) i Kohnen *et al.* (1990b).

Molts isòmers tiofens isoprenoides mostren un esquelet de fità. Segons Sinninghe Damsté *et al.* (1989b) i de Leeuw i Sinninghe Damsté (1990), aquestes distribucions són representatives d'ambients hipersalins. Aquests tiofens provenen de la incorporació del sofre en els precursors del tipus fitadienols o geranilgeraniols provinents de bacterioclorofil·les.

Els tiofens isoprenoides descrits en mostres geològiques comprenen els homòlegs de 15 a 40 àtoms de carboni, amb predomini dels homòlegs d'esquelet regular cap-cua i nombre d'àtoms de carboni múltiple de 5, tot i que també apareixen els d'esquelet irregular cua-cua i cap-cap així com els altament ramificats (Brassell *et al.*, 1986; ten Haven, 1986; Sinninghe Damsté *et al.*, 1987a; Sinninghe Damsté i de Leeuw, 1987).

La **figura 45** mostra els espectres de masses de 2-isobutil-4-[6-(3,9,13-trimetil)tetradecil]tiofè (XIVa), del 2-isobutil-4-[5-(2,8-dimetil)decil]tiofè (XIVb) i 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil)tiofè (XIVc).



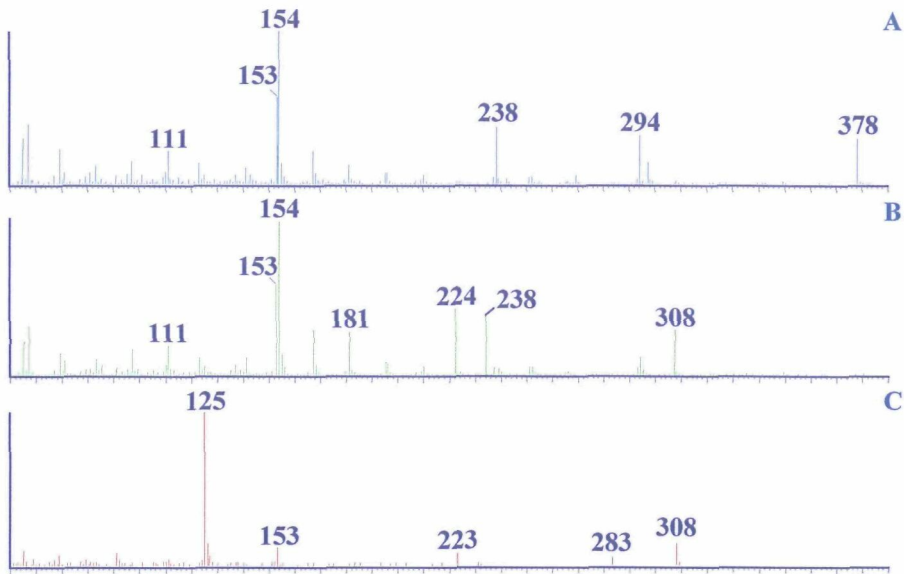


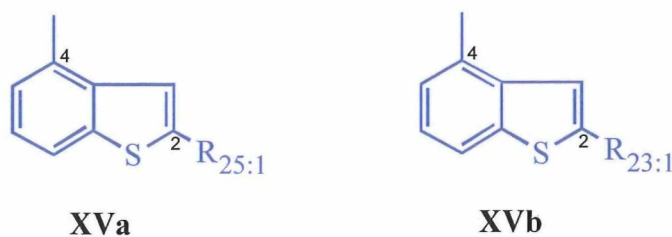
Figura 45: Espectres de masses del 2-isobutil-4-[6-(3,9,13-trimetil)tetradecil]tiofè (A), del 2-isobutil-4-[5-(2,8-dimetil)decil]tiofè (B) i 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil)tiofè (C).

4.4.7.5 ALQUILBENZO[b]TIOFENS

En les mostres **Rib-3** i **Rib-6** s'ha trobat l'alquilbenzotiofè saturat de cadena isoprenoide 6-metil-3-(4,8,12,16,20-pentametileicosanil)benzotiofè. També s'ha trobat a la mostra **Rib-3** l'homòleg insaturat del 4-metil-2-tricosanil benzotiofè (Cabrera *et al.*, 1997) i el 4-metil-2-pentacosanilbenzotiofè amb una insaturació a la cadena lineal, aquest darrer compost és descrit, per primera vegada, en una mostra geològica en aquesta tesi.

Els alquilbenzotiofens acostumen a presentar-se en forma de distribucions de cadena lineal de 14 a 34 àtoms de carboni (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987a). No obstant, també han estat identificats alguns compostos de cadena isoprenoide com és el cas dels isòmers de 20 àtoms de carboni, que probablement es formen durant el procés de diagènesi a partir de l'homòleg tiofènic (Sinninghe Damsté i de Leeuw, 1987; Sinninghe Damsté *et al.*, 1989a; Grimalt *et al.*, 1991a). De las Heras (1989) va descriure, per primera vegada, en mostres geològiques els compostos isoprenoides de 15 i 35 àtoms de carboni: 3,6-dimetil-2-(3-metilbutil)benzotiofè i 3,6-dimetil-2-(3,7,11,15,19-pentametileicosanil)benzotiofè.

La **figura 46** il·lustra els espectres de masses del 4-metil-2-pentacosanilbenzotiofè insaturat (**XVa**) i del 4-metil-2-tricosanilbenzotiofè amb una insaturació a la cadena lineal (**XVb**).



L'espectre de masses dels alquilbenzotiofens lineals insaturats es caracteritza per presentar un pic molecular d'intensitat molt gran i, juntament, amb el fragment m/z 161 de l'agrupació benzotiofè, constitueix el pic base. Entre altres pics també destaquen els fragments minoritaris m/z 55, 69, 147, 173, 175 i 215.

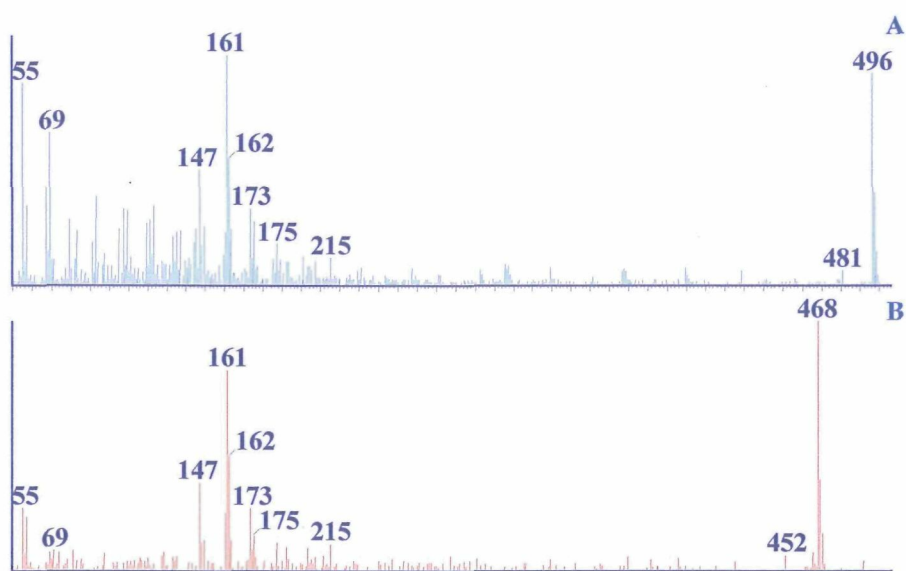


Figura 46: Espectre de masses del 4-metil-2-pentacosanilbenzotiofè insaturat (A) i del 4-metil-2-tricosanilbenzotiofè amb una insaturació a la cadena lineal (B).

4.4.7.6 DIARIL ISOPRENOIDES AMB UN ÀTOM DE SOFRE

La presència de derivats sofrats de l'isorenieratè en les mostres **Rib-2** i **Rib-3** suggereix que la deposició de la matèria orgànica probablement es va produir en períodes amb una gran estratificació de la columna d'aigua, i, que la llum solar podria arribar a la columna d'aigua anaeròbica per tal de què es desenvolupés la comunitat de bacteris anaeròbics fotosintètics de sofre (Requejo *et al.*, 1992; Repeta, 1993; Sinninghe Damsté *et al.*, 1993d, 1995c; Hartgers *et al.*, 1994; de Wit i Caumette, 1995; Kenig *et al.*, 1995b).

L'isorenieratè el biosintetitzen exclusivament els bacteris anòxics fotosintètics verds de sofre *Chlorobiaceae* (Grice *et al.*, 1998). Aquests microorganismes fototròfics es troben en ambients estrictament anaerobis i requereixen llum i àcid sulfhídric. La presència d'aquests organismes corrobora que la llum solar arriba fins a la columna d'aigua anòxica.

Els bacteris fotosintètics *Chlorobiaceae* produeixen dos tipus característics de pigments (bacterioclorofil·les i isorenieratè) que es poden fer servir per identificar la presència d'aquestes en les mostres geològiques.

Des del punt de vista estructural, l'isorenieratè es caracteritza per una cadena isoprenoide irregular (cua-cua) amb nou dobles enllaços conjugats i un model de substitució específica 1-alkil-2,3,6-trimetil en ambdós anells aromàtics. El gran nombre d'insaturacions de l'isorenieratè el fan susceptible de poder reaccionar amb espècies químiques que continguin sofre inorgànic reduït (de Graaf *et al.*, 1992; Schouten *et al.*, 1994), aquestes són abundants en la zona anòxica de la columna d'aigua i en la part més exterior del sediment. El sofre es pot incorporar segons un procés intermolecular i/o intramolecular. Quan la via d'incorporació és intermolecular es generen estructures entrecreuades que formen part de geomacromolècules. En canvi, quan aquesta és intramolecular es poden formar els derivats de l'isorenieratè amb un o més àtoms de sofre. No obstant, sembla més probable que ambdós processos es donin simultàniament (Koopmans *et al.*, 1996).

De la unió d'un àtom de sofre en les posicions 13 i 14' es pot formar el diaril isoprenoide amb un anell de tià. Aquest apareix en el cromatograma de masses en forma de dos pics que corresponen als isòmers *cis-trans*. S'accepta que l'ordre d'elució dels isòmers sigui el mateix que en els 2,6-di-*n*-alquiltians, és a dir, que l'isòmer *cis* elueixi abans que el *trans* (Sinninghe Damsté *et al.*, 1987a).

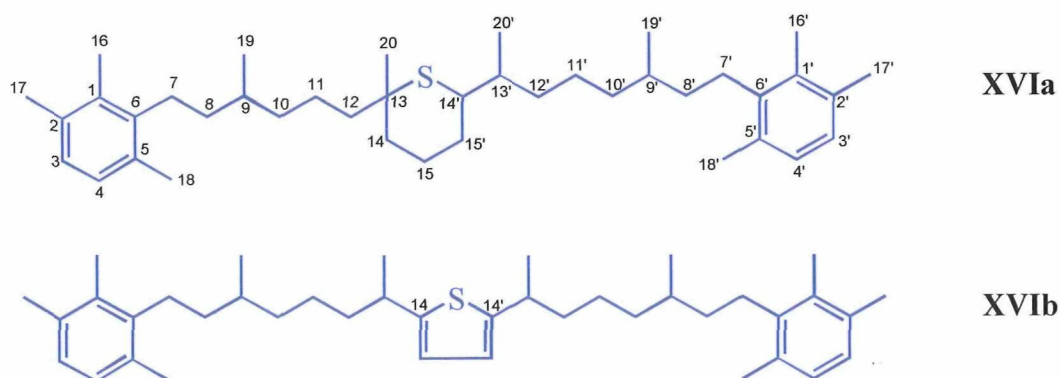
Si l'àtom de sofre s'incorpora entre les posicions 14 i 14' de l'estructura de l'isorenieratè, es pot formar un diaril isoprenoide amb un anell tiofè. Aquest compost ha estat identificat només en la mostra **Rib-2**; en canvi, l'homòleg tià s'ha trobat tant en la mostra **Rib-2** com en la **Rib-3**.

Els productes de diagènesi de l'isorenieratè són uns biomarcadors que permeten definir el caràcter anòxic d'un ambient deposicional i donen una indicació sobre la posició de l'oxiclina en la columna d'aigua (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993c, 1995c)

L'isorenieratè ha estat identificat en l'aigua del llac Sisó, Espanya (Abella *et al.*, 1980) i en mostres geològiques immadures d'origen marí (Brassell *et al.*, 1983; Repeta, 1993; Keely *et al.*, 1995; Grice *et al.*, 1998; van Kaam-Peters *et al.*, 1998).

Els derivats sofrats de l'isorenieratè han estat identificats en materials geològics de diferents orígens (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995b,c; Koopmans *et al.*, 1996; van Kaam-Peters *et al.*, 1998).

A la **figura 47** es presenten els espectres de masses del diaril isoprenoide amb un anell tiànic (**XVIa**) i l'homòleg amb un anell tiofè (**XVIb**).



L'espectre de masses del diaril isoprenoide amb un anell tiànic es caracteritza pel pic base m/z 133, propi del trencament en β respecte a l'anell benzènic, els fragments m/z 331 i m/z 359, que es formen pel trencament en α i en β , respectivament, respecte a l'anell de tià. Finalment, destaca la baixa intensitat del fragment $[M-133]^+$, del pic molecular m/z 576 i del fragment m/z 115, que prové del doble trencament en alfa de l'anell de tià (Koopmans *et al.*, 1996).

L'espectre de masses de l'homòleg diaril isoprenoide amb un anell tiofè també presenta el pic base m/z 133, el fragment m/z 355, propi del trencament en β de l'anell tiofènic, els pics de baixa intensitat $[M-133]^+$ i el pic molecular m/z 572.

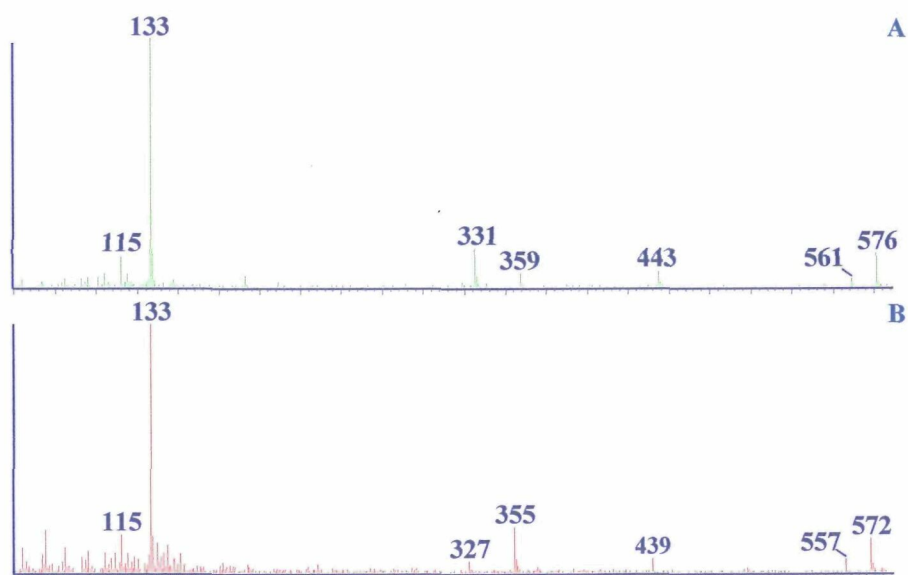


Figura 47: Espectres de masses del diaril isoprenoide amb un anell tiànic (A) i l'homòleg amb un anell tiofè (B).