

GEOQUÍMICA ORGÀNICA
DE CONQUES LACUSTRES FÒSSILS

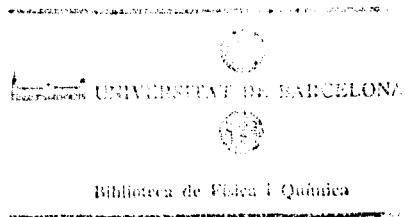
Memòria presentada per F. Xavier de las Heras i Cisa
per tal d'accedir al grau de Doctor en Ciències Químiques

Revisada:

Dr. Joan Grimalt i Obrador
Director de la Tesi

Vist-i-plau:

Dr. Francesc Trull i Borràs
Professor Ponent



Manresa, desembre de 1988

Dedicada als qui m'han donat confiança.

Tant com puc.

(B. Powell)

AGRAÏMENTS

El perill que suposa l'existència d'un capítol obligat d'agraïments a disposició de l'aspirant a doctor, és l'estructuració d'una llista inacabable que vagi d'Adam i Eva, passant per les dotze tribus de Judà, fins acabar amb el jardiner del Consell. Es prou patent i manifesta la inviabilitat d'aquest projecte; d'aquí que la redacció que opto per fer sigui de ben segur inexacta, incompleta i amb el greu perill de ser injusta, sobretot als qui dec un agraïment quotidià.

En merescut primer lloc i també per ordre alfabètic, agraeixo a Joan Albaigés que confià "cegament" en les meves aptituds com a "tractant de roques". Ja no en corren gaires avui en dia i en el món de la ciència també es poden comptar amb els dits d'una mà dels qui a part dels inacabables curriculum donin confiança sense res a canvi, i sàpiguen engrescar amb el fità i alguna cosa més.

I amb ell a tot l'equip que en aquests anys l'han acompanyat, amb el seu bon humor van ser capaços d'engrescar-me inicialment i m'han mantingut les ganes durant els cinc anys que porto al laboratori.

Primer el Joan Grimalt perquè amb ell he discutit i après la geoquímica des del C14 fins a la darrera T, no deu haver estat fàcil per a ell, anant sempre de bòlit. Però quan ha calgut, un quart o una hora més tard, hem pogut parlar; a ell gràcies per l'acolliment que des del primer dia m'ha fet i a la paciència que ha prodigat durant la llarga correcció de la present tesi, he estat massa indisciplinat, ja ho sé.

També al Josep M^a Bayona, durant un bon temps també inversor de l'ATSA, amb qui hem compartit cartes, espectres i discussions. I al Damià Barceló, el més nou del grup i el més vell, un bon jan.

Ja s'ho devien pensar però els "matxaques" o per dir-ho més poèticament els becaris, han d'anar després, encara que saben que sempre hem anat de costat.

En primer lloc el "Nacho" Gomez, que sempre que m'ha calgut i quan dic sempre vull dir sempre, m'ha donat un cop de mà en aquelles foteses: cromatògraf, metòdiques, ... sense les quals ja ho sabem prou bé tots, cap treball científic podria anar endavant, moltes gràcies a ell, i també a la fiancée. Gràcies també als de la vella guàrdia, ara a la indústria; la geoquímica orgànica trigarà a donar bons sous.

La resta a part del Leandro amb que he compartit lleixa i l'espai vital (que s'exprimeix massa) és la secció femenina, així de cru a la qual l'hi he d'agrair les visites, per ordre d'aparició la Cinta especialista en bèsties mortes, la Montse

duradora companya dels àpats, l'Angels mestressa en síntesi i la Pilar, l'única de la Central. També la Soledat que fa bona companyia i amb ella el nou laboratori amb el Pepe autèntic tortosí, i el Rafel, Imma, Toni, Montse i Jaume i els/les que han vingut des de la darrera impressió d'aquests agraïments, ja se sap, el creixement ha passat d'aritmètic a geomètric i les edicions van molt més lentes.

Abans de canviar de planta anomeno a part, per subratllar-ne la quotidianitat, a qui he d'agrair l'haver compartit tots els dies allò que també és important: la taula, les inquietuds polítiques i socials i allò de més estructural i històric del centre, al Francesc Casadó.

També un esment especial a la Mercè Aceves -sé que així l'hi agradarà més- amb qui he compartit exili de les nostres comarques interiors, i viscut d'allò més intensament la divisió territorial. I al Quim Olivé també infiltrat d'Escola Universitària, que intenta dignificar-la.

I parlant d'exilats amb més raó he d'agrair a Inmaculada Yruela la facilitat i vàlua de la informació intercanviada sobre llacs, i les atencions mostrades per la Lourdes de Donosti, i d'encara més enllà la Gaël.

A la resta de companys de planta amb qui he compartit molts bons dies i adéus, també gràcies.

Més avall, als límits del Consell he d'agrair a la gent que al "masses" m'ha suportat amb paciència, la Rosi Alonso, el Francesc Artigas i l'Emili Martínez, així com la Pilar Domènec, per la cura de les anàlisis elementals.

Un seriós agraïment al Francesc Trull que m'ha fet d'eficaç professor ponent.

Als qui m'han ensenyat i dels qui he après gràcies.

No podia acabar sense agrair res als de Manresa. No agrairé res, com algú de ben segur deu pensar, als conductotrs de l'ATSA, sinó en primer lloc als alumnes que pacientment han suportat les meves impertinències a les vuit del matí o a les vuit del vespre, quan la feina de la tesi m'apretava massa, als companys de Departament i molt especialment de despatx per la mateixa paciència, si bé en acabades les classes, quan de segur estava encara més carregat. Al Josep Mª Mata que m'ajudà a arrencar la tesi, al Josep Riu amb qui esmerçarem uns bons caps de setmana recollint mostres. Molt especialment als amics de la colla, als quals he desviat varies vegades del camí ràpid de tornada de cap de setmana, per recollir alguna mostra, i sobretot a l'Agustí amb qui vaig compartir el risc d'entrar a la primera mina abandonada.

I per acabar als qui em van al davant: els geòlegs, sobretot al Pere Anadón que a més de la feinada de recollir mostres, ha tingut la "feineta" de perseguir-me i contrastar tots i cadascun dels meus resultats amb santa paciència donada la lentitud de la metòdica emprada; li agraiixo ben sincerament tot el temps que m'ha dedicat. També al Ramon Julià i a tots els qui m'han introduït al cantallut món de la geologia.

També agrair l'espera callada d'En Ramon Margalef, Lluís Cabrera i Albert Saez i amb ells, a tots els qui encara dec una explicació en el retard del tractament de les mostres que m'han proporcionat.

Algú deu pensar si encara queda algú per agrair, algun descendent de la tribu de Judà. Doncs si, als de casa, per damunt de tot.

Gràcies finalment, per suportar les impertinències dels meus agraïments.

Nota aclaridora. Per dificultats de composició els subíndexs apareixen incorporats dins de les línies del text. Per exemple C14 s'ha de llegir C .

ÍNDEX

Introducció general	9
Objectius de la tesi	17
Capítol I. Descripció dels lípids sedimentaris utilitzats com a biomarcadors a la present tesi.	
Estratègia analítica	20
Hidrocarburs	22
Compostos oxigenats	33
Compostos sofrats	78
Sesquiterpenoides	92
Diterpenoides	95
Triterpenoides Esteroides	103
Hopanoides	118
Oleanoides i ursanoides .	145
Lupanoides	177
Capítol II. Estudi geoquímic de les conques lacustres terciàries dels Països Catalans.	
Plantejament de l'estudi	187
Conca de Ribesalbes	189
Conca de Libros	215
Conca de Campins	234
Conca de Rubielos de Mora	266
Conca de la Cerdanya	302
Part experimental	337
Conclusions	342
Bibliografia	349

INTRODUCCIÓ GENERAL

Els cicles de la geosfera

La distribució de carboni orgànic a la geosfera depèn de dos cicles principals. El bioquímic i el geoquímic. El primer comprèn els processos de la biosfera i el segon els de la litosfera.

El cicle bioquímic consisteix, fonamentalment, en l'extracció del carboni que es troba a l'atmosfera com a diòxid de carboni i la seva utilització per a la formació de la biomassa, mitjançant processos de reducció i condensació. Això és dut a terme pels organismes autòtrofs, tot aprofitant l'energia solar a través de la fotosíntesi. Al mateix temps, els processos de respiració i fermentació són responsables del retorn d'aquest carboni a l'atmosfera, amb el que es reposa el diòxid de carboni consumit a la fotosíntesi. Ara bé aquest cicle no és totalment tancat. Una petita part del carboni de la biomassa no retorna a l'atmosfera sinó que s'acumula en els sediments. Així, al mateix temps, es produeix un petit increment de la concentració d'oxigen a la biosfera. Aquest efecte, acumulat al llarg de la història de la Terra, ha estat responsable del canvi de la composició de l'atmosfera del planeta, tot passant d'unes condicions ambientals inicialment anòxiques a un medi oxidant. Paral·lelament, els dipòsits de carboni orgànic dels sediments han donat lloc a l'emmagatzemament d'una quantitat de l'ordre de les 6.4×10^{15} tones, mentre que la massa total de carboni orgànic de la biosfera és aproximadament 3×10^{12} tones. És evident aleshores que l'estudi de la matèria orgànica de la geosfera exigeix la inclusió dels "productes naturals" sedimentaris.

La matèria orgànica sedimentària és la inclosa dins del cicle geoquímic, que comprèn dos tipus fonamentals de processos: els diagenètics i els catagenètics. Els primers abasten tant la metabolització microbiana produïda als primers estadis de sedimentació com les transformacions fisico-químiques que tendeixen a la desfuncionalització, polimerització i insolubilització d'estructures. Els segons només es produeixen si la corresponent capa sedimentària és escalfada a una temperatura convenient ($>50^{\circ}\text{C}$) i comprenen diversos mecanismes de trencament d'enllaços C-C mitjançant l'efecte catalític de la matriu inorgànica. La resultant d'aquests dos tipus de transformacions pot donar lloc, excepcionalment, a acumulacions de carbó o petroli. En general, s'obté matèria orgànica sedimentària amb un grau de maduració variable. La seqüència de processos de transformació associats a la diagènesi i catagènesi es representa a la figura 1.

Un altre aspecte a considerar és el de la complexitat de la matèria orgànica sedimentària. Tal com es pot observar a la figura 1, aquesta està formada majoritàriament ($> 95\%$) per fraccions polimèriques insolubles en dissolvents orgànics. Entre

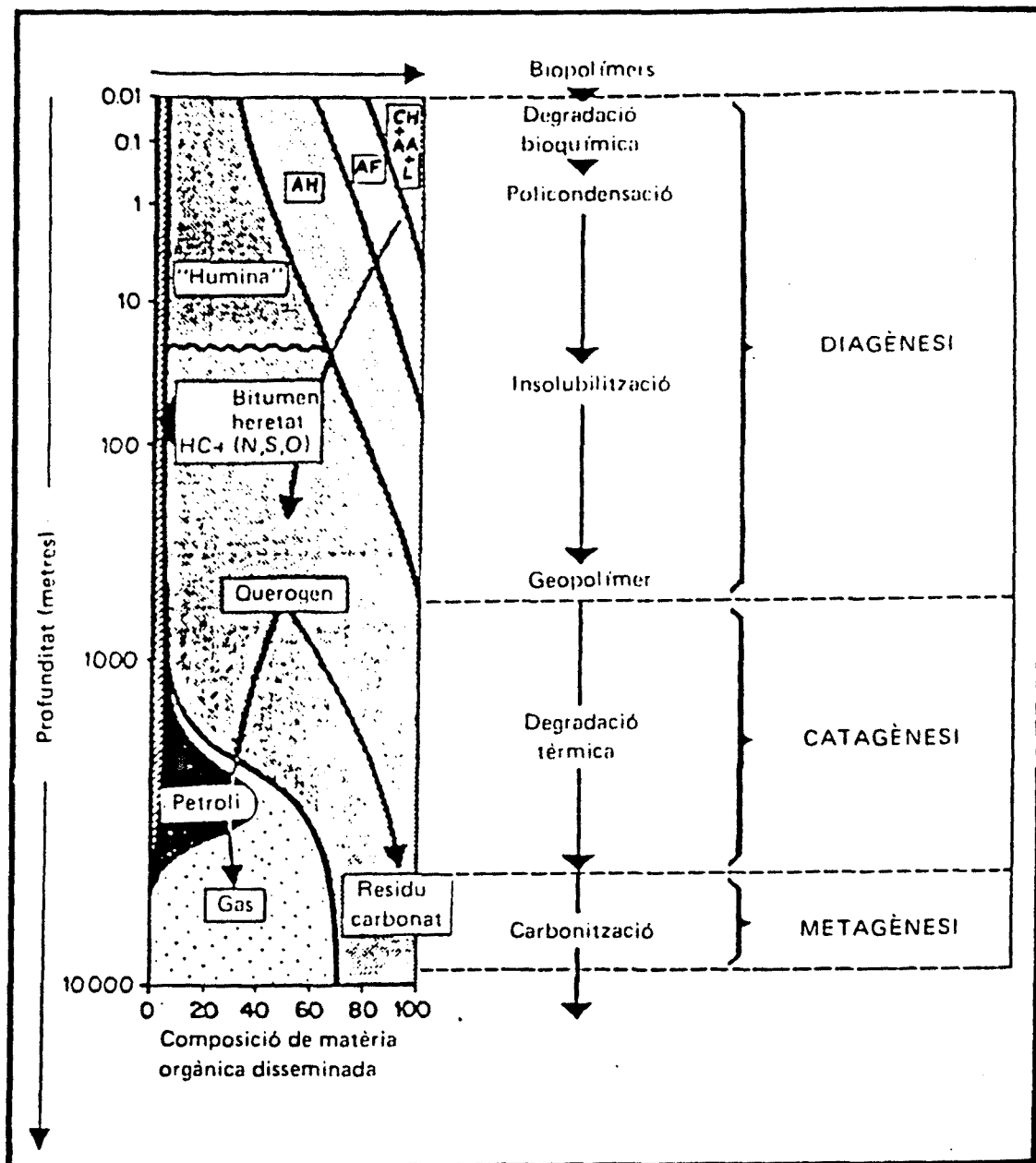


Figura 1. Evolució de la matèria orgànica, des del sediment dipositat recentment fins a la zona metamòrfica. CH: carbohidrats, AA: aminoàcids, AF: àcids fúlvics, AH: àcids húmics, L: lípids, HC: hidrocarburs, N,S,O: compostos de nitrogen, sofre i oxigen. (Tret de Tissot i Welte, 1984).

aquestes es distingeixen els àcids fúlvics (pes molecular 10^4 - 10^5), els àcids húmics (Pm 10^5 - 10^6) i la humina (Pm $>10^6$). L'estructura química corresponent a aquests polímers és desconeguda. Fins i tot la distinció entre uns i altres és operacional, basada en el protocol analític, no en paràmetres relacionats amb la seva composició. D'altra banda, pel cas de sediments que no han sofert processos de catagènesi importants, la fracció soluble en dissolvents orgànics, representa com a màxim un 5% del total de la matèria orgànica. Dins d'aquesta, els compostos analitzables per cromatografia de gasos es troben en una proporció de l'ordre del 5-10%.

Per tant, les tècniques analítiques actualment disponibles ens obliguen a centrar els estudis en un conjunt de compostos que en el cas més favorable només representa una quantitat de l'ordre del 0.5% de la mescla complexa que constitueix la matèria orgànica sedimentària. No obstant, aquesta fracció lipídica presenta una estabilitat química important durant els processos de diagènesi, mentre que la part polimèrica és profundament alterada. En aquest sentit, el punt final dels processos de diagènesi es defineix en el moment de la desaparició d'àcids húmics i fúlvics per incorporació al querogen, que és el geopolímer format a partir de la humina. El bon grau de preservació de la fracció lipídica ha permès establir un dels conceptes fonamentals en geoquímica orgànica, el de biomarcador.

Biomarcador és tot compost orgànic sedimentari amb una estructura prou específica i estable com per a permetre una relació directa amb els organismes dels quals procedeix. Normalment també es coneix l'estructura química dels seus precursors i, per tant, es poden esbrinar les transformacions que el biomarcador ha experimentat durant i després del procés de sedimentació.

Per tant, l'estudi d'aquests compostos permet: a) la identificació dels aports principals de matèria orgànica a la conca sedimentària, b) el coneixement de les condicions ambientals de deposició i c) la reconstrucció dels principals processos de transformació després de la sedimentació. El desenvolupament del concepte de biomarcador ha representat un avenç fonamental dins les ciències de la Terra. Ha permès un aprofundiment molt important en el coneixement dels mecanismes de transformació de la matèria orgànica sedimentària, entre els que cal incloure els processos que condueixen a la formació de carbó i petroli (Albrecht i Ourisson, 1971; Tissot i Welte, 1984).

La utilitat del concepte de biomarcador (Philp, 1985) no es limita al cicle del carboni. L'estudi de la matèria lipídica sedimentària també pot representar una font d'informació per altres elements, com per exemple el sofre i el fósfor.

El sofre és un element essencial pels organismes vius. Per exemple es troba en els aminoàcids metionina i cisteïna, a les vitamines tiamina i biotina, i al coenzim A. No obstant, la seva presència entre la matèria orgànica sedimentària, no es deu a la seva importància metabòlica, sinó a la seva utilització en els processos de respiració. Així en zones sedimentàries anòxiques alguns microorganismes transformen els sulfats a espècies reduïdes del sofre, tot generant quantitats importants de sofre elemental

i sulfur d'hidrogen. Els metalls pesants, especialment el ferro, es combinen fàcilment amb aquestes espècies de sofre tot atrapant aquest element en forma de sulfurs. Ara bé, si aquests no es troben presents, les espècies reduïdes del sofre es combinen amb la matèria orgànica sedimentària i segueixen amb aquesta durant els processos de diagènesi i catagènesi. D'aquesta manera es troben carbons i petrolis amb elevats continguts de sofre. La utilització del concepte de marcador geoquímic en l'estudi d'aquest tipus de materials, està obligant al replantejament de totes les teories fins ara acceptades sobre els processos d'incorporació de sofre a la matèria orgànica sedimentària (Brassell et al., 1986; Sinninghe Damsté, 1988).

Els processos i condicions deposicionals per a la generació de fosfats representen un tema prou controvertit. A part de situacions molt específiques com són les acumulacions d'ossos de peixos o de guano, actualment es considera que molts jaciments importants es corresponen amb antigues zones costaneres d'aflorament, on la diagènesi de la matèria orgànica, juntament amb els processos de dispersió d'altres elements, han permès la seva acumulació (Veeh et al., 1973). En aquest sentit, l'aplicació del concepte de biomarcador a aquestes conques està posant en evidència la importància de diversos processos de transformació microbiana de la matèria orgànica que es produeixen paral·lelament a la generació de fosfats (Belayouni i Trichet, 1984; de las Heras et al., 1989).

Els sistemes lacustres

Òbviament els biomarcadors són útils per a l'estudi de qualsevol sistema deposicional, tant marí com lacustre. Ara bé els ambients lacustres, presenten una sèrie d'avantatges. En general, en els llacs la velocitat de sedimentació més gran i, per tant, la quantitat d'aports acumulada als sediments és superior a la produïda en conques marines. Així, les conques lacustres evolucionen més fàcilment cap a condicions de deposició anòxiques, amb el que la composició original dels aports de matèria orgànica tendeix a ésser més ben preservada. Les conques lacustres són, per tant, un medi idoni per a la investigació dels aports predominants de matèria orgànica que s'hi acumulen i per a l'estudi dels principals processos de transformació en condicions reductores (Gaskell i Eglinton, 1976; Cranwell, 1980; Boon et al., 1983; Robinson et al., 1986; Huc, 1987).

D'altra banda els llacs constitueixen els sistemes deposicionals més importants de la regió nordoriental de la Península Ibèrica durant el Terciari. En aquest sentit, tots els llacs de la present tesi (Figures 2 i 3) corresponen al Terciari i tenen un mateix origen, els moviments tectònics causats per l'orogènia dels Pirineus durant l'Eocè.

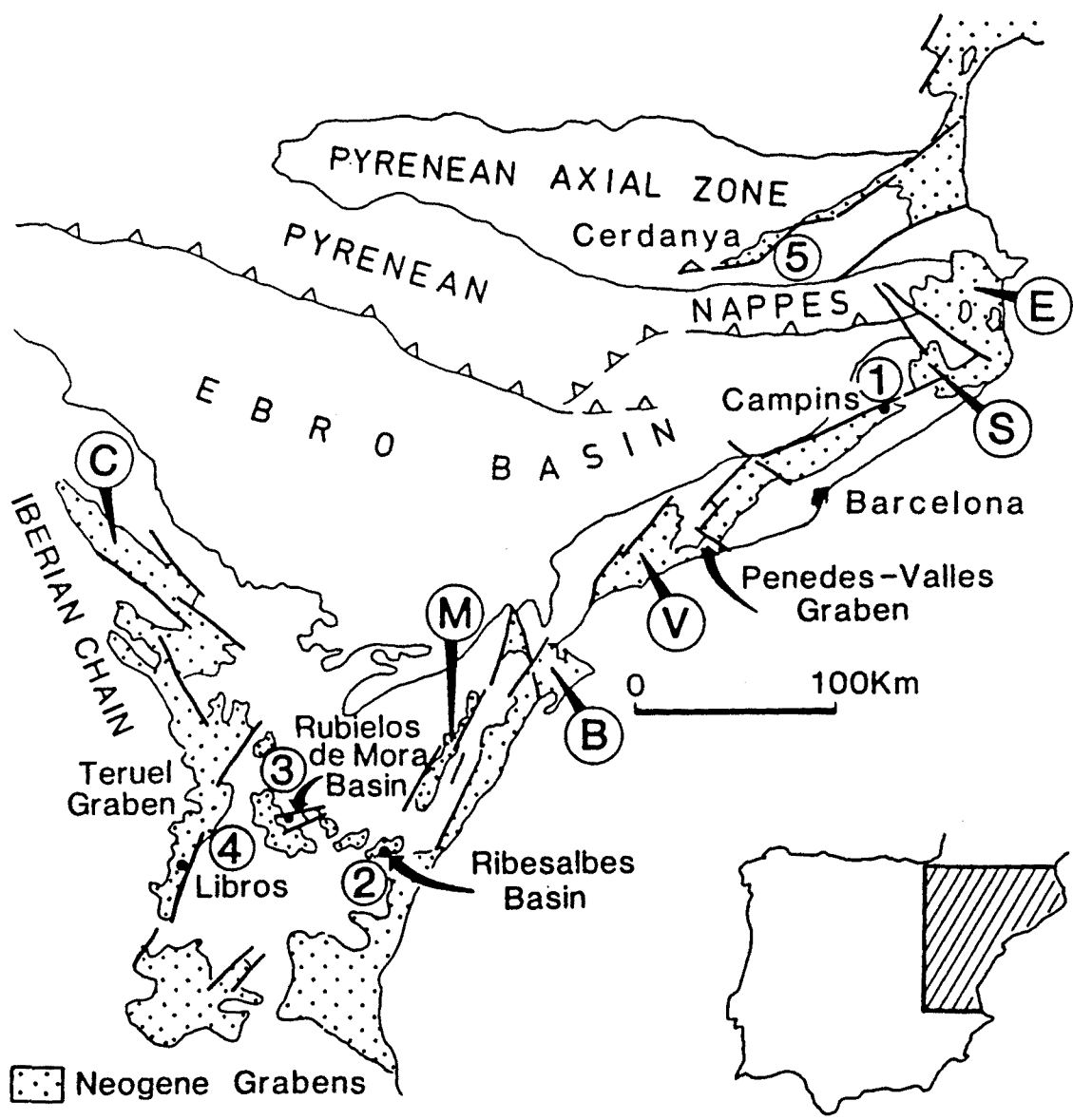


Figura 2. Situació geològica de les conques lacustres terciàries de la present tesi. (Extret d' Anadón et al., 1989).

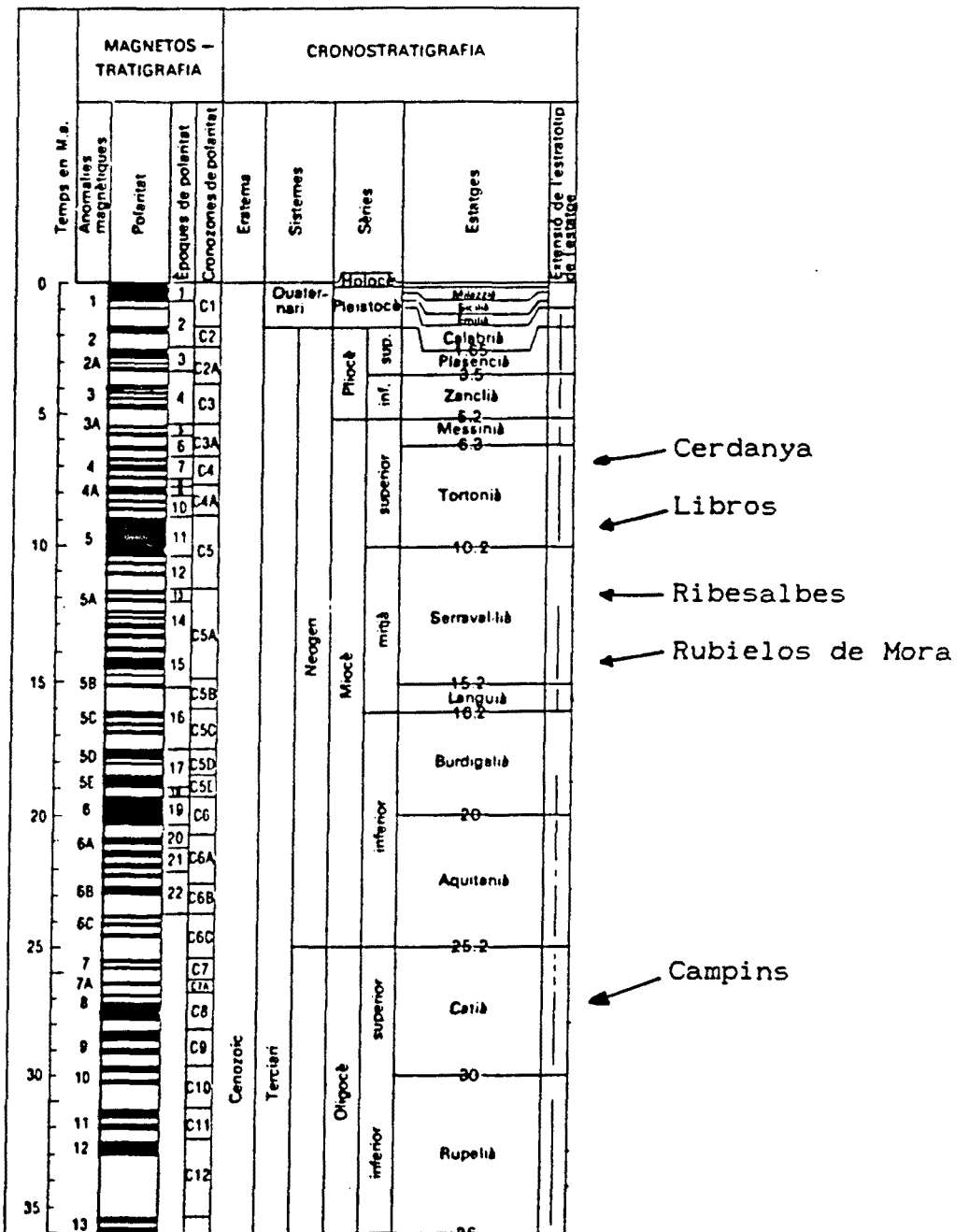


Figura 3. Situació cronoestratigràfica de les conques lacustres estudiades a la present tesi. (Extret de la Hª Natural dels Països Catalans, 1988).

Durant aquest període, la zona objecte d'estudi donà lloc a una estructura geològica molt semblant a la que avui coneixem. A començaments de l'Eocè, l'actual Catalunya i Aragó estava ocupada per un mar, mentre que la conca mediterrània estava ocupada pel Massís Catalano-Balear. Els moviments tectònics iniciaren l'orogènia que formà els Pirineus i la Serralada Costero-Catalana, tot originant-se a la Depressió Central un llac residual que durant l'Oligocè s'anà reduint i formà els carbons de Calaf i Mequinensa i les sals potàssiques de Sallent, Súria i Cardona. En aquesta època, entremig de les falles del Vallès Oriental, es formà la conca lacustre de Campins. Al mateix temps, el llac de la Depressió Central es va anar omplint de materials detrítics. Durant el Miocè tingué lloc l'eixugament total del llac i l'enfonsament del Massís Catalano-Balear que s'obrí a la Mar Mediterrània. En aquest període es produeix la formació de les conques lacustres de Ribesalbes, Libros i Rubielos de Mora, en zones més o menys properes al gran llac que ja es trobava quasi sec. Posteriorment, en el Miocè superior, s'originaren zones de rifting que provocaren la formació de la Depressió Prelitoral i, al mig dels Pirineus, la conca lacustre de la Cerdanya.



OBJECTIUS DE LA TESI



L'objectiu general de la present tesi consisteix en l'estudi de la matèria orgànica lipídica de les conques lacustres dels Països Catalans abans esmentades. D'aquesta manera es procedeix a la identificació dels biomarcadors que poden proporcionar informació sobre les mateixes. D'acord amb aquesta, es procedeix a la descripció dels aports de matèria orgànica predominants, a l'estudi de les condicions ambientals deposicionals i a la investigació de les principals transformacions diagenètiques, especialment les relacionades amb els cicles del sofre i del fósfor.

D'acord amb aquest plantejament la present tesi s'estructura en dos capítols.

El primer tracta dels diferents biomarcadors que s'han trobat a les conques lacustres estudiades. Alguns d'aquests compostos no s'havien trobat prèviament en mostres geològiques i per tant es desconeixia la seva utilitat com a indicadors paleoambientals. Pel que fa als compostos ja identificats en altres ambients deposicionals, la seva descripció a les conques lacustres estudiades, representa una extensió del seu camp d'aplicació com a biomarcadors.

Com a referència, per a cadascun dels compostos descrits es fa un breu recull del tipus de mostres geològiques on ja s'han trobat (petrolis, carbons, pissarres bituminoses, sediments recents: lacustres, marins). A continuació, tant pels nous com pels prèviament descrits, es mostra algun o alguns dels espectres de masses característics, i es presenta, sempre que s'hagi estudiat, l'origen dels fragments principals. S'acaba cadascun d'aquests apartats amb la descripció del tipus d'aport del qual són indicatius (plantes superiors, bacteris, algues), del tipus d'ambient en el que s'han originat (òxic-anòxic, lacustre-marí, aigües dolces o salabroses) i finalment, de l'estadi d'evolució diagenètica que representen.

L'ordenació dels compostos s'ha fet en base al tipus d'esquelet hidrocarbonat. En primer lloc, es descriuen els compostos acíclics -els lineals i després els ramificats- i en segon lloc, els cíclics. L'altre criteri d'ordenació es basa en la funcionalitat. D'aquesta manera primer es descriuen els compostos sense heteroàtoms, els hidrocarburs alifàtics i després els aromàtics. A continuació els compostos oxigenats, seguint un ordre creixent de grau d'oxidació i finalment, els compostos sofrats.

En el segon capítol s'estudien les conques lacustres abans esmentades mitjançant els biomarcadors descrits al primer capítol. S'analitzen els compostos presents a la fracció lipídica de les mostres escollides i en cada cas, se seleccionen els biomarcadors més útils per a la descripció de la conca, que s'estudien d'acord amb l'ordre descrit al primer capítol. D'aquesta manera es determinen els aports principals, l'ambient deposicional i la seva evolució diagenètica. Aquests proporcionen una informació acurada de les característiques de la matèria orgànica que es troba a cadascuna de les conques, tant pel que fa al seu origen com per la seva posterior evolució.

CAPÍTOL I

DESCRIPCIÓ DELS LÍPIDS SEDIMENTARIS

UTILITZATS COM A BIOMARCADORS

DINS DE LA PRESENT TESI

Estratègia analítica

La caracterització estructural dels compostos orgànics es duu a terme habitualment mitjançant tècniques espectroscòpiques tals com: difracció de raigs X, ressonància magnètica nuclear, absorció infraroja o ultraviolada i espectrometria de masses. Totes aquestes, a excepció de l'espectrometria de masses requereixen disposar de quantitats de l'ordre dels 1-10 mg de compost pur.

La quantitat de compostos lipídics en mostres sedimentàries és molt variable, si bé es poden considerar com a valors habituals concentracions de l'ordre dels $\mu\text{g-ng/g}$ de sediment. Això vol dir que per ultrapassar els límits de sensibilitat necessaris per les tècniques abans esmentades seria necessari extreure quantitats superiors als 1-10 kg de mostra, la qual cosa és lluny de la realitat. A aquesta dificultat cal afegir-hi el problema de la selectivitat, necessària per la complexitat de les mesclures que formen els lípids sedimentaris.

A escala de laboratori el tamany de mostra manejable és d'uns 30-100 grams. Per això la tècnica analítica imprescindible per a la identificació d'aquests compostos és l'espectrometria de masses. A més, la complexitat dels extractes, obliga a dur a terme fraccionaments previs per cromatografia de columna i a utilitzar l'espectrometria de masses en combinació amb tècniques d'elevat poder de resolució, com la cromatografia de gasos amb columna capil·lar. Per això el treball realitzat dins de la present tesi es basa en l'aplicació exhaustiva d'aquesta tècnica amb un sistema d'adquisició de dades per ordinador. Aquesta estratègia, que ve limitada solament per la volatilitat dels compostos és la que ofereix un major potencial i normalment l'única possibilitat d'anàlisi en Geoquímica Orgànica.

D'acord amb aquest plantejament, a continuació es descriuen les dades analítiques que han permès la identificació dels compostos lipídics que s'han utilitzat com a marcadors geoquímics dins de la present tesi. A més dels espectres de masses, en moltes ocasions es presenten fragmentogrames (representació d'intensitats de trencaments específics, versus temps) que faciliten la utilització del paràmetre temps de retenció.

Per tant, per a cada biomarcador, es mostra el seu espectre de masses i s'expliquen els principals fragments. Aquesta informació es complementa amb una breu descripció dels principals tipus de mostres geològiques on s'ha trobat, siguin sediments lacustres o marins, pissarres bituminoses, carbons, petrolis, etc. Es descriu també el seu origen biològic, i d'aquesta manera es pot esbrinar el paleoambient; és a dir aspectes com el clima, la salinitat, potencial redox, etc. Així com els processos diagenètics soferts pel biomarcador; aquesta darrera informació dona una idea de l'evolució experimentada pels sediments.

Com a mètode de treball, els biomarcadors s'han ordenat en els següents grups:

Hidrocarburs	Lineals Ramificats Isoprenoides	
Compostos oxigenats	Cromans Alcanols Alcandiols Aldèhids Acetals Cetones Cetoalcohols Àcids carboxílics Lactones Hidroxiàcids Àcids dicarboxílics	
Compostos sofrats	Tiolans Tians Tiofens Benzotiofens	
Sesquiterpenoides		
Diterpenoides		
	Esteroides	Esterans Esterens Diasterens A-aromàtics Antrasteroides Estanols Estanones
	Hopanoides	Hopans Hopens Aromàtics Benzohopans Hopanol Hopanals Hopanones
Triterpenoides		Àcids hopanoics Hopatiolans Hopatiofens
	Oleanoides	
	Ursanoides	
	Lupanoides	

HIDROCARBURS

ALCANS LINEALS

Els alcans lineals que es troben en sediments, comprenen una àmplia distribució d'homòlegs, des de C1 fins a C60. No obstant, la fracció que ara per ara proporciona més informació sobre l'origen i processos de transformació de la matèria orgànica sedimentària és la compresa entre C13-C40; aquesta és la que habitualment s'analitza per cromatografia de gasos. I serà la considerada dins de la present tesi.

L'origen d'aquests compostos està relacionat amb la longitud de la cadena hidrocarbonada. Així quan la distribució dels n -alcans està centrada en les cadenes de més de 22 àtoms de carboni i predominen els homòlegs de nombre parell d'àtoms de carboni, es considera que provenen de les ceres epicuticulars de plantes superiors (Eglinton i Hamilton, 1963); les distribucions dels alcans amb màxim a C23-C27 són representatives de maresmes i les distribucions centrades entre C29-C31 usualment corresponen a vegetació de prades o pantans (Nishimoto, 1974; Simoneit et al., 1984). En canvi les cadenes amb una longitud de 15, 17 o 19 àtoms de carboni, són pròpies de membranes de microorganismes, habitualment algues o bacteris (Weete, 1976; Albro, 1976) i les de 14, 16, 18 i 20 de bacteris (Grimalt i Albaigés, 1987).

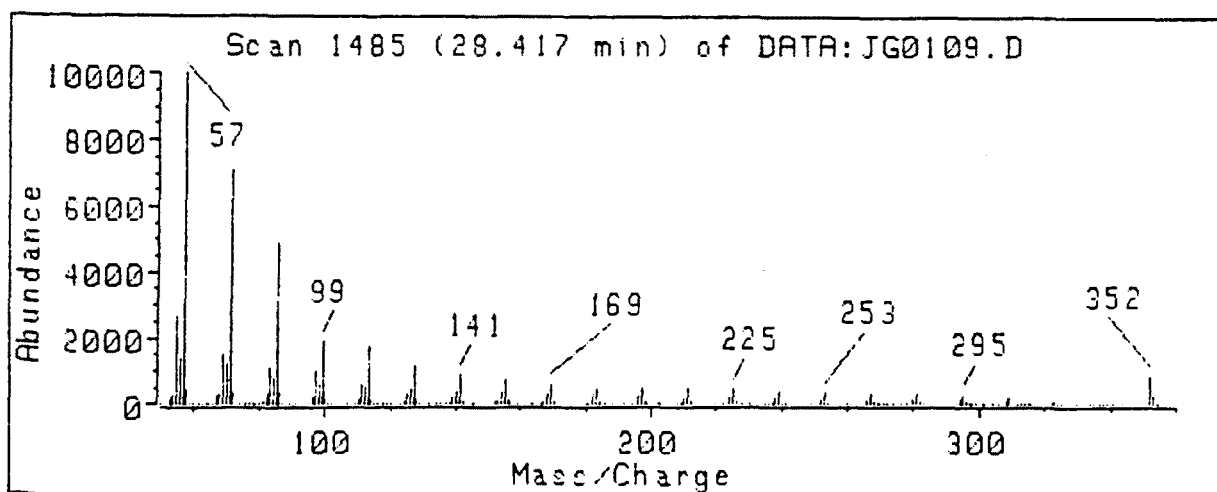


Figura 1. Espectre de masses del pentacosà.

L'espectre de masses dels alcans, tal com s'exemplifica pel cas del pentacosà a la figura 1, es caracteritza per un pic molecular (m/z 352) de poca intensitat (10%), i pels fragments m/z $15+14n$ ($n=0,1,2,3,\dots$) dels quals el pic base es situa a m/z 57, ja que habitualment tan sols es registra l'espectre de masses a partir de m/z 50.

Quan s'utilitza cromatografia de gasos acoblada amb espectrometria de masses, la representació de les intensitats dels fragments m/z 85 o 99 (fragmentograma) permet destacar el perfil dels n -alcans d'entre la mescla de compostos.

Alquens lineals

Els alquens lineals comprenen usualment homòlegs de 14 a 30 àtoms de carboni.

L'origen d'aquests compostos prové d'aports específics de determinades algues (Weete, 1976), de plantes superiors (Tulloch, 1976) o bé de la deshidratació d'alcohols (Philp i Gilbert, 1986).

L'espectre de masses dels alquens té una distribució de pics anàloga a l'espectre dels alcans, si bé difereix en dues unitats de massa menys (m/z $55+14n$). Quan la funció insaturada es troba en posició 1, el fragment M-28 destaca d'entre l'esmentada sèrie.

ISOPRENOIDES LINEALS

Els isoprenoides de 18, 19 i 20 àtoms de carboni, es troben en més o menys quantitat a totes les mostres geològiques. L'isoprenoide de 19 àtoms de carboni (pristà) elueix just darrera de l'heptadecà i el de 20 (fità) just darrera de l'octadecà.

Quan la relació d'abundàncies pristà/fità és inferior a la unitat es considera que el medi de deposició del sediment és reductor, mentre que si el valor és superior a la unitat es considera que el medi és oxidant (Didyk et al., 1978). Aquesta correspondència es basa en la transformació del radical fitil de la clorofil·la segons les condicions de deposició (Brooks et al., 1969; Dastillung, 1976; Didyk et al., 1978). Així, en medi reductor o anòxic el fitol es redueix a dihidrofitol i aquest a fitè, que posteriorment dona lloc a fità. En canvi en condicions oxidants o òxiques el fitol es transforma en àcid fitènic i aquest a àcid fitànic que descarboxila a pristè del qual s'obté pristà (Ikan et al., 1975). Diversos autors (Goossens et al., 1984; ten Haven, 1986) consideren que el tocoferol, àmpliament distribuït a la natura, també pot ser precursor del fità. També s'ha indicat que el fità es pot produir a partir de fosfatidil glicerofosfat que és abundant als bacteris halofílics (Nissenbaum et al., 1972). El pristà d'altra banda és produït pel zooplancton (Blumer et al., 1964).

L'espectre de masses d'aquests isoprenoides és molt semblant al dels alcans ja que conté els mateixos fragments de masses, però amb una distribució d'intensitats diferent. Així en els isoprenoides apareixen destacats els fragments de trencament al costat de la ramificació. Així per exemple, l'espectre de masses del 2,6,10,14-tetrametilhexadecà (fità) (I) (Fig. 2) té uns fragments m/z 113 i 127, 183 i 197, la intensitat dels quals és superior a la intensitat dels pics adjacents m/z $15+14n$. De manera semblant en el cas del 2,6,10,14-tetrametilpentadecà (pristà) tan sols apareixen amb una intensitat destacada els fragments m/z 113 i 183.

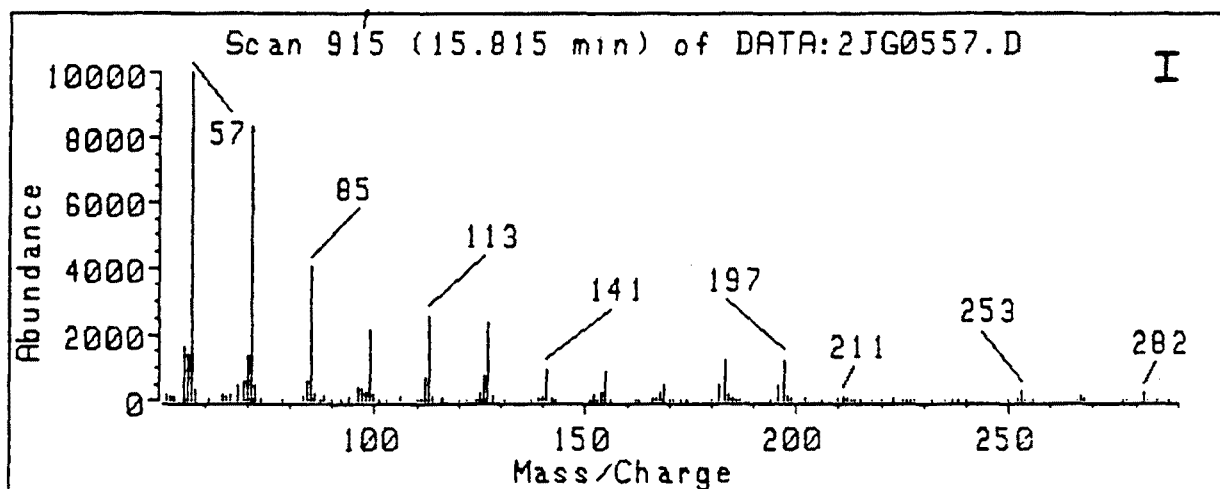
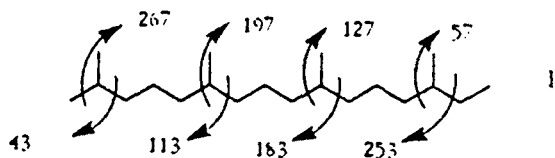
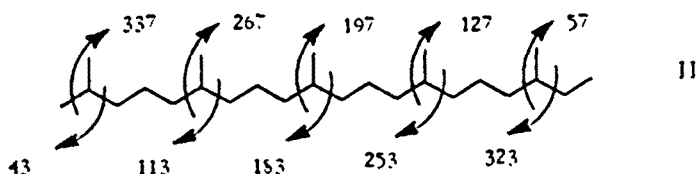


Figura 2. Espectre de masses del fità (I).

A més d'aquests isoprenoides, se n'han descrit d'altres com l'homòleg regular (cap-cua) de 25 àtoms de carboni, que es troba als bacteris termoacidòfils (Holzer et al., 1979; Risatti et al., 1984). O bé els homòlegs irregulars (cua-cua) que es troben en els bacteris metanògens (Brassell et al., 1981; Rowland et al., 1982). També hi ha isoprenoides regulars de cadenes més llargues de 30, 35 i 40 àtoms de carboni (Albaigés, 1980). L'espectre de masses que es mostra a continuació, acompanyat del corresponent esquema de fragmentació (Fig. 3), mostra l'isoprenoide regular de 25 àtoms de carboni (2,4,6,10,14,18-pentametileicosà, II). Tal com s'ha indicat anteriorment, en els espectres de masses dels isoprenoides destaquen els fragments de trencament corresponents als punts de ramificació, que difereixen en 70 unitats de massa. Així pel 2,6,10,14,18-pentametileicosà (II) sobresurt la sèrie m/z $127+70n$ i la sèrie m/z $113+70n$.



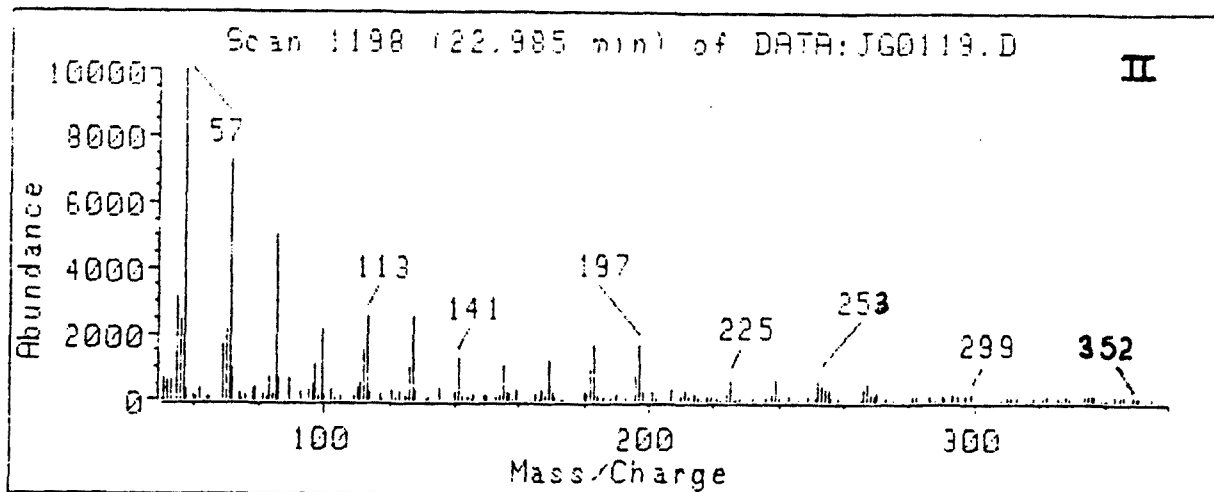


Figura 3. Espectre de masses del 2,6,10,14,18-pentametilicosà (II).

Isoprenoides lineals insaturats

L'exemple més característic d'aquest grup de compostos és l'esqualè (III) on la unió central de les cadenes d'isoprè ha tingut lloc de forma irregular (cua-cua) en comptes de l'habitual cap-cua.

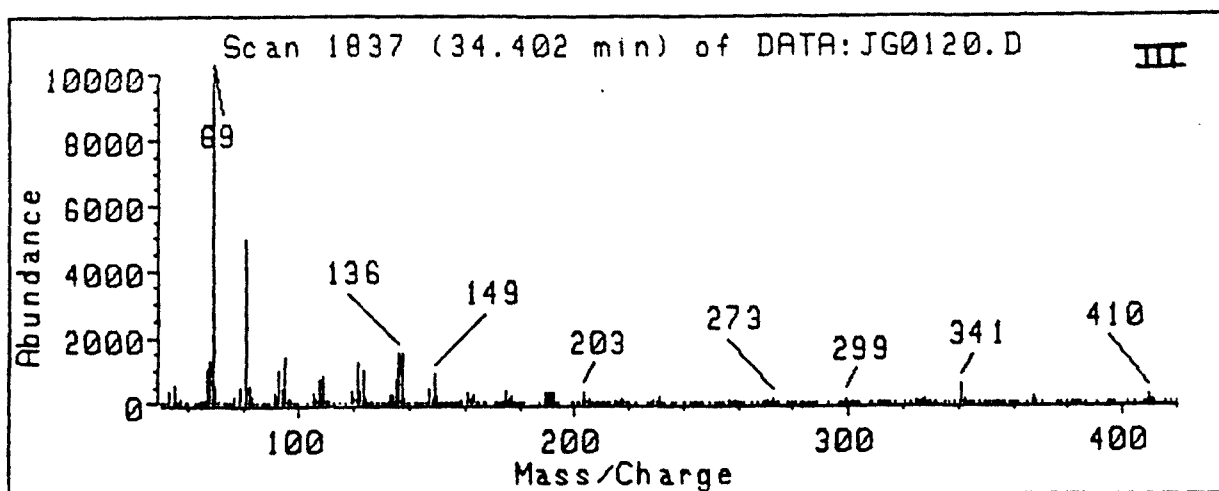
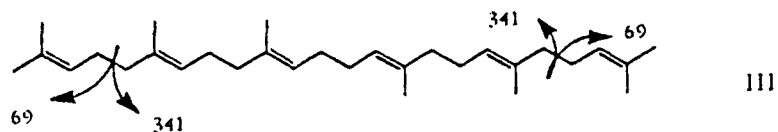


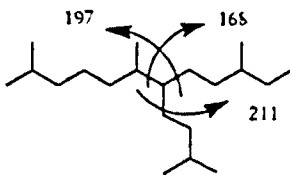
Figura 4. Espectre de masses de l'esqualè (III).

La figura 4 mostra el seu espectre de masses i a l'esquema adjunt s'indiquen les corresponents fragmentacions d'entre les que cal destacar els pics m/z 341 i el pic base m/z 69 deguts al trencament en posició al·lilica. El pic molecular és m/z 410.

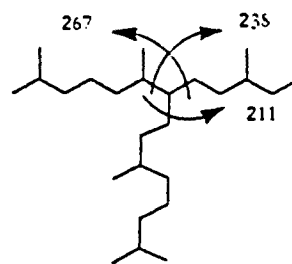
ISOPRENOIDES RAMIFICATS (TIPUS T)

El 2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecà, el 2,6,10,14-tetrametil-7(-3-metilpentil)pentadecà i el 2,6,10,14,18-pentametil-7(-3-metilpentil)nonadecà, són compostos isoprenoides altament ramificats d'àmplia distribució en sediments recents (Albaigés et al., 1984; Rowland et al., 1985; Robson i Rowland, 1986), que també s'han trobat en pissarres bituminoses (Brassell et al., 1986). Malgrat que els compostos més coneguts són els isoprenoides de 20, 25 i 30 àtoms de carboni, també hi poden haver homòlegs de longitud de cadena més llarga (Dunlop i Jefferies, 1985). La identificació estructural completa del 2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecà (IV) ha estat feta per Yon et al., (1982). El 2,6,10,14-tetrametil-7(-3-metilpentil)pentadecà (V) ha estat sintetitzat recentment (Robson i Rowland, 1986).

L'origen d'aquests compostos és ara per ara una mica fosc. Tan sols s'ha pogut identificar el 2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecà a l'alga verda Enteromorfa prolifera (Rowland et al., 1985) i en unes algues diatomees (Nichols et al., 1988).



IV



V

A la figura 5 es presenten els espectres de masses dels isoprenoides altament ramificats de 20 i 25 àtoms de carboni (IV i V). L'espectre de masses de tots aquests compostos es caracteritza per l'existència d'un doblet d'una abundància relativa del 25% a m/z 168-169 (pel de 20 àtoms de carboni), m/z 238-239 (pel de 25) i m/z 308-309 (pel de 30). A més d'aquest, es troben dos parells de doblets més d'escassa abundància (5%), m/z 196-197 i 210-211 (pel de 20 àtoms de carboni), m/z 210-211 i 266-267 (pel de 25) i m/z 210-211 i 336-337 (pel de 30), que són deguts als altres dos trencaments del carboni terciari pels dos costats on no hi ha tanta ramificació; per això l'abundància és més petita. Tots tres compostos tenen el pic molecular molt poc abundant. En canvi el fragment M-112, que correspon al pic parell més important (m/z 168, 238 i 308) permet reconèixer-los fàcilment.

Pel que fa als alquens, la gran quantitat d'isòmers no ha permès fins ara la seva identificació estructural, malgrat els intents duts a terme (Boehm i Quinn, 1978; Requejo i Quinn, 1983; Rowland et al., 1985; Dunlop i Jefferies, 1985).

A continuació es mostren alguns espectres de masses dels isoprenoides insaturats ramificats trobats a les conques estudiades dins de la present tesi. Els de 20 àtoms de carboni (pic molecular m/z 280) es mostren a la figura 6 i els de 25 (pic molecular m/z 350) a la figura 7, el darrer dels quals té la insaturació en posició 6(6'). Aquests mantenen el paral·lelisme amb els espectres dels compostos saturats, però no obstant, no es pot assenyalar ara per ara la localització exacta del doble enllaç.

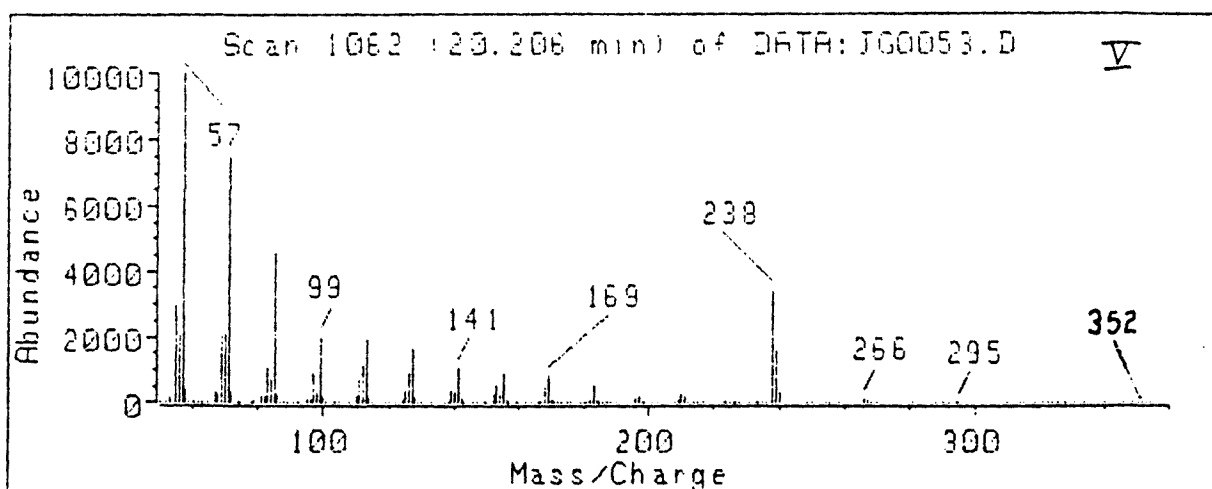
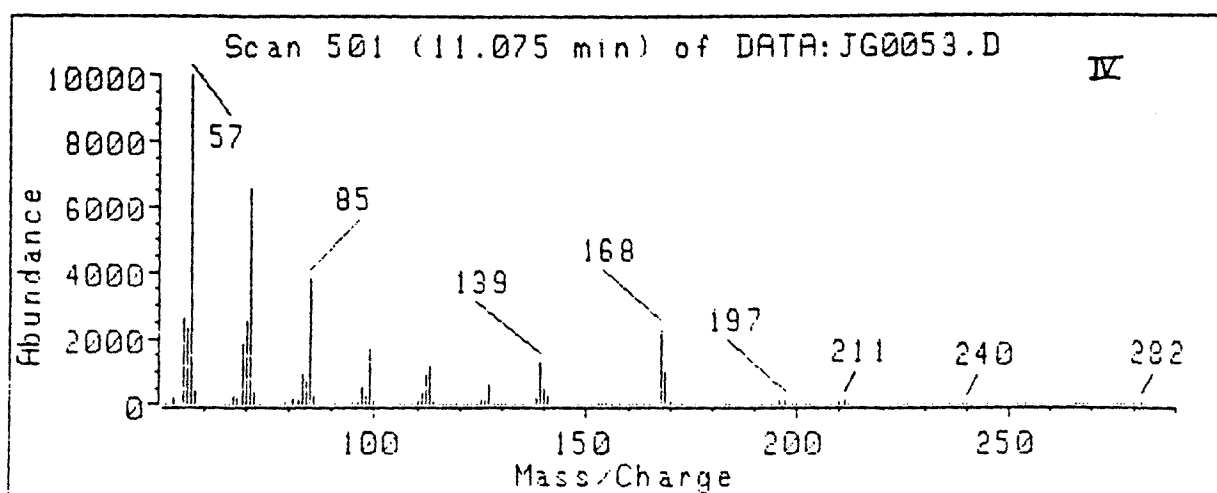


Figura 5. Espectres de masses del 2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil)dodecà (IV) i 2,6,10,14-tetrametil-7-(3-metilpentil)pentadecà (V).

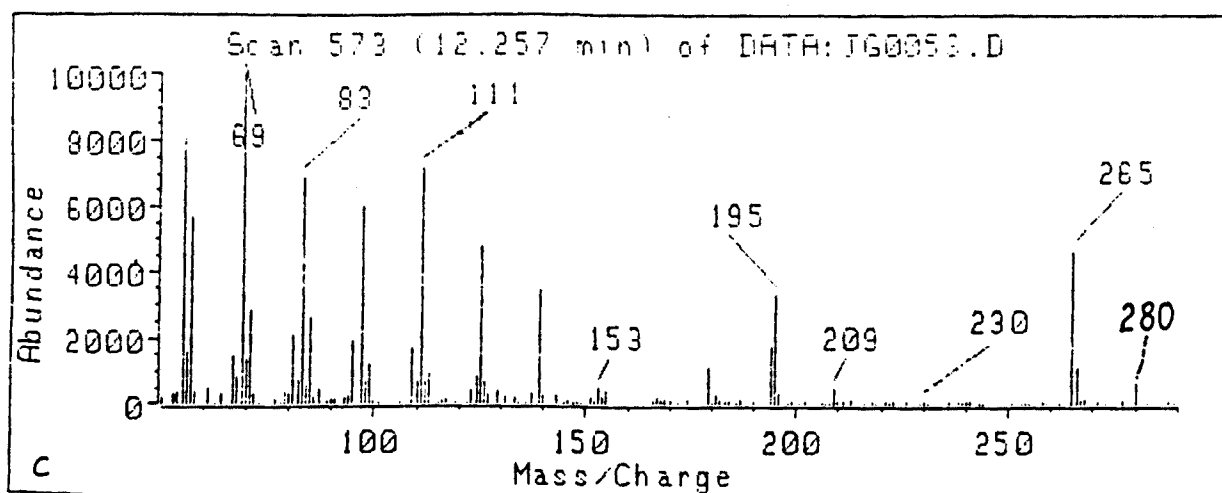
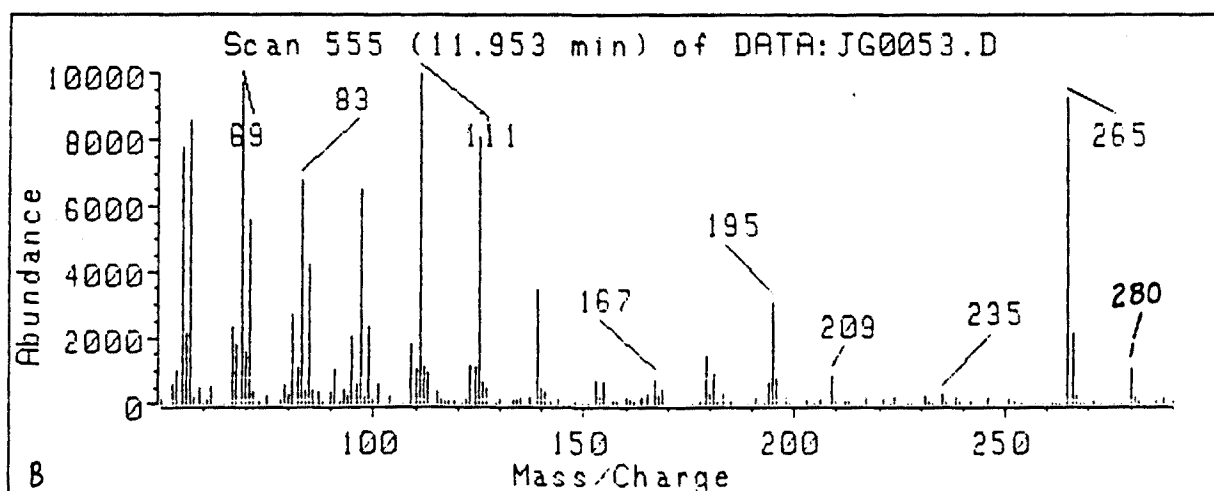
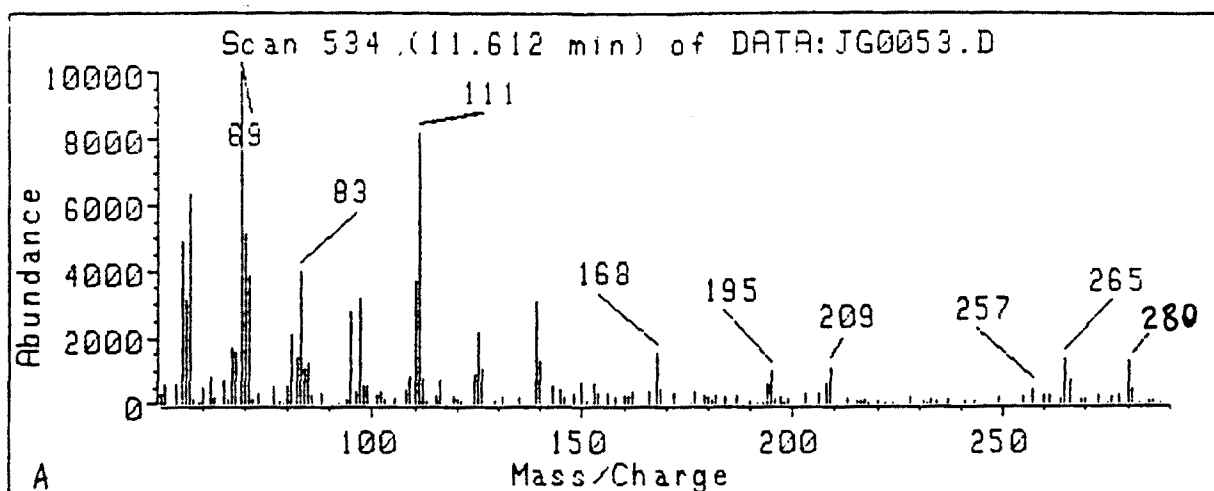


Figura 6A, B i C.

(Continua)

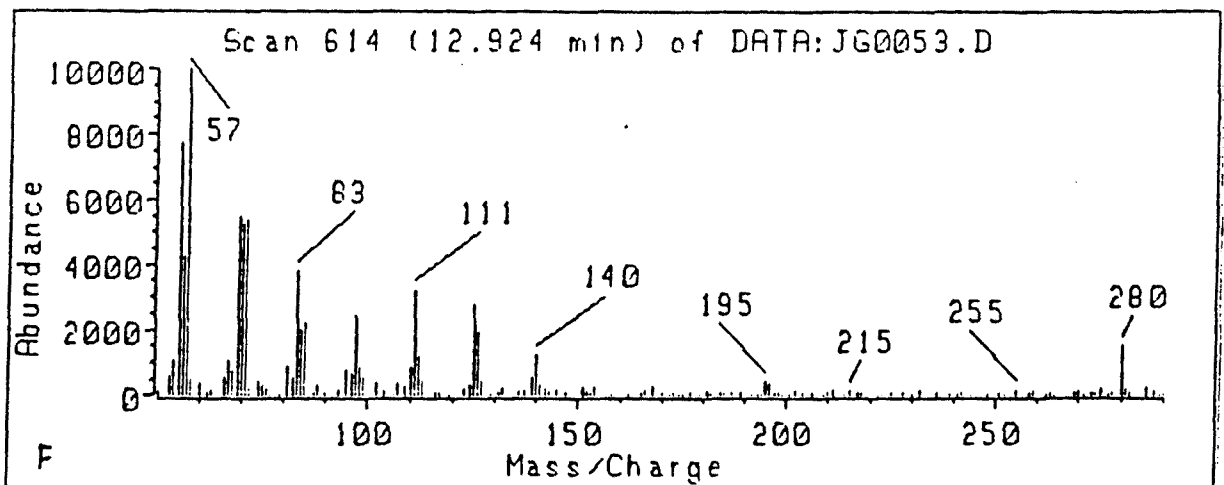
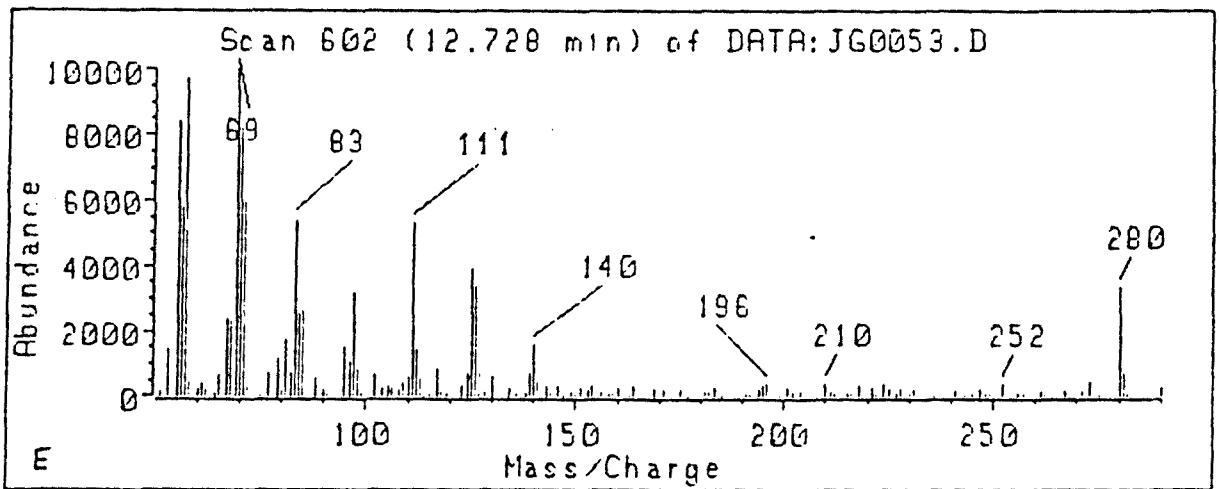
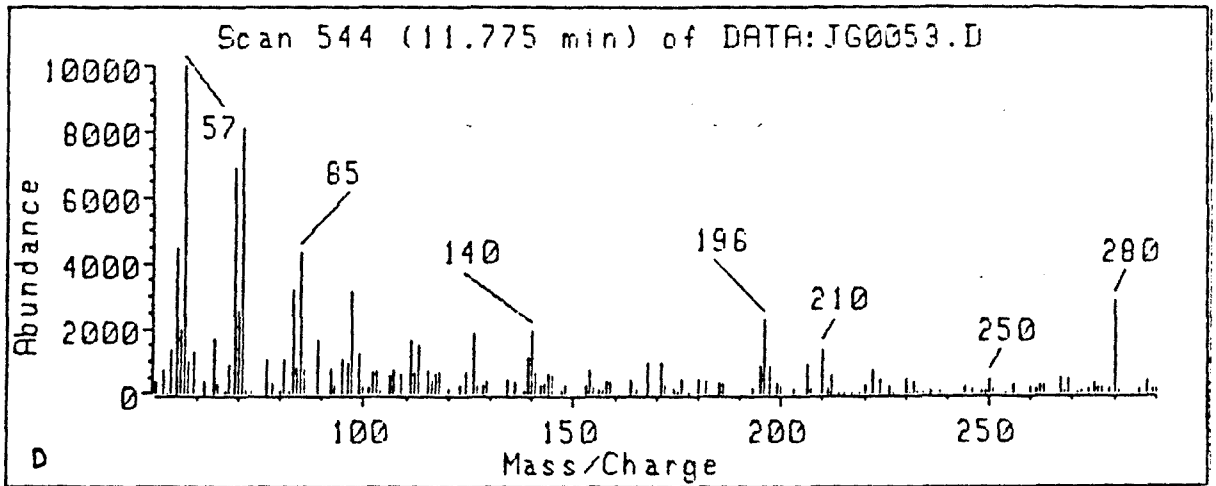


Figura 6D, E i F.

(Continua)

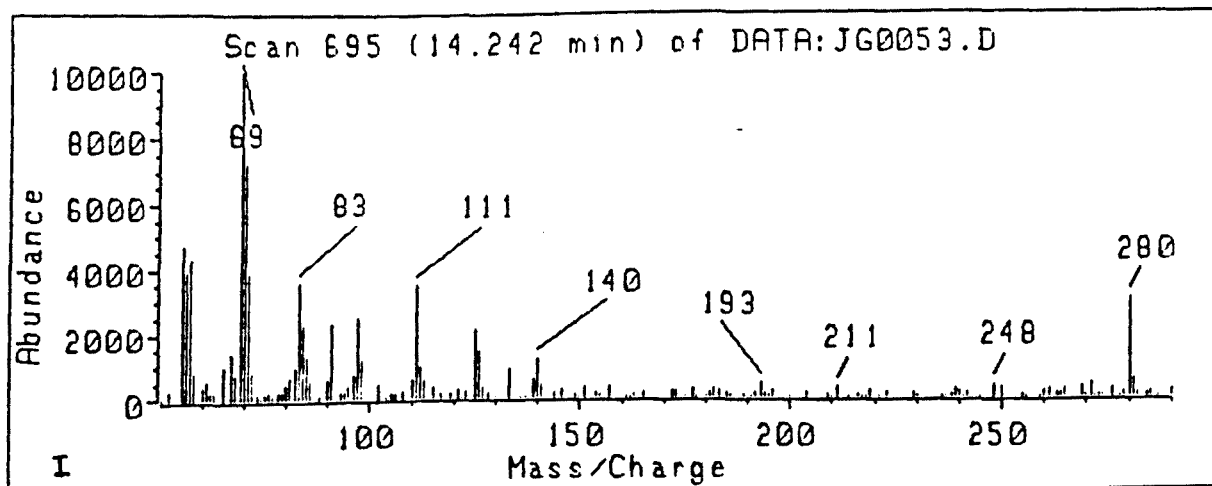
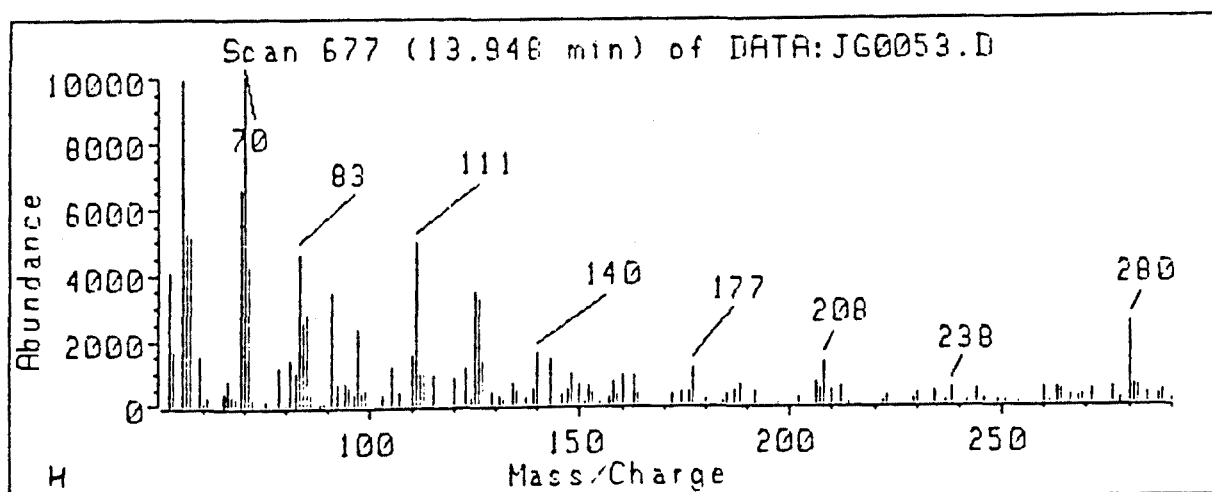
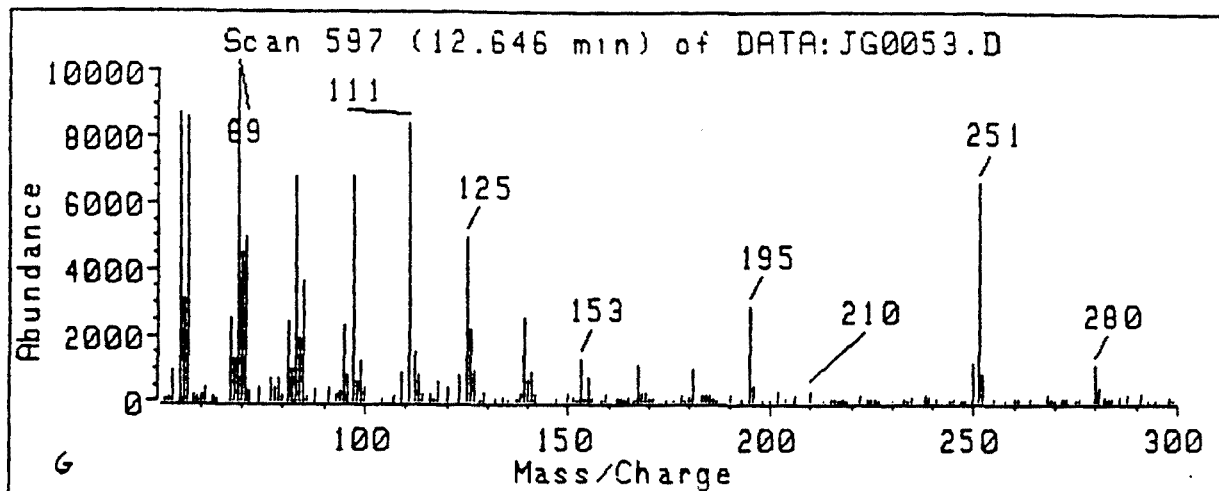


Figura 6G, H i I. Alguns espectres de masses d'isoprenoides ramificats insaturats C₂₀:1.

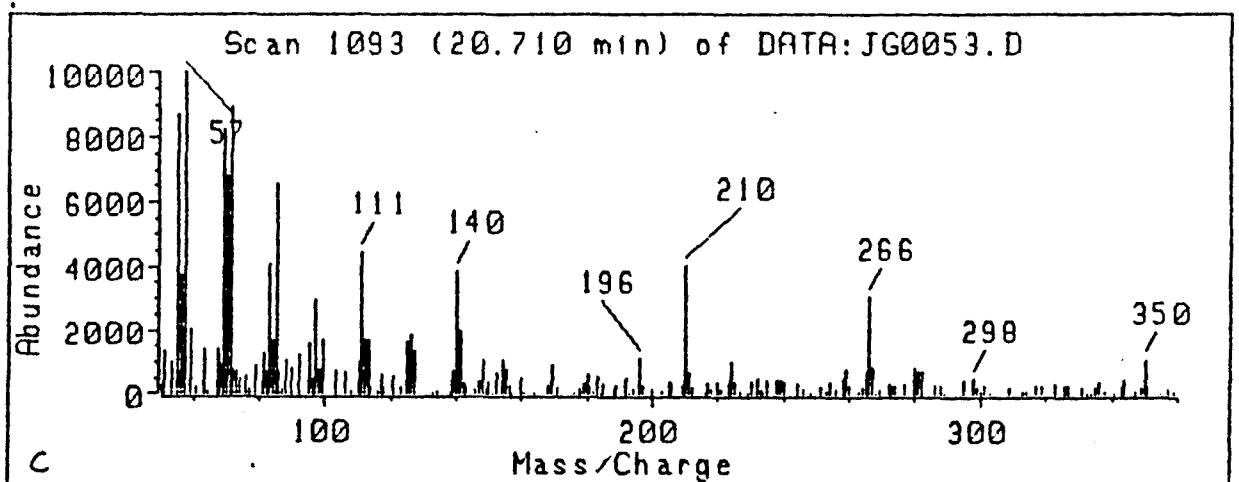
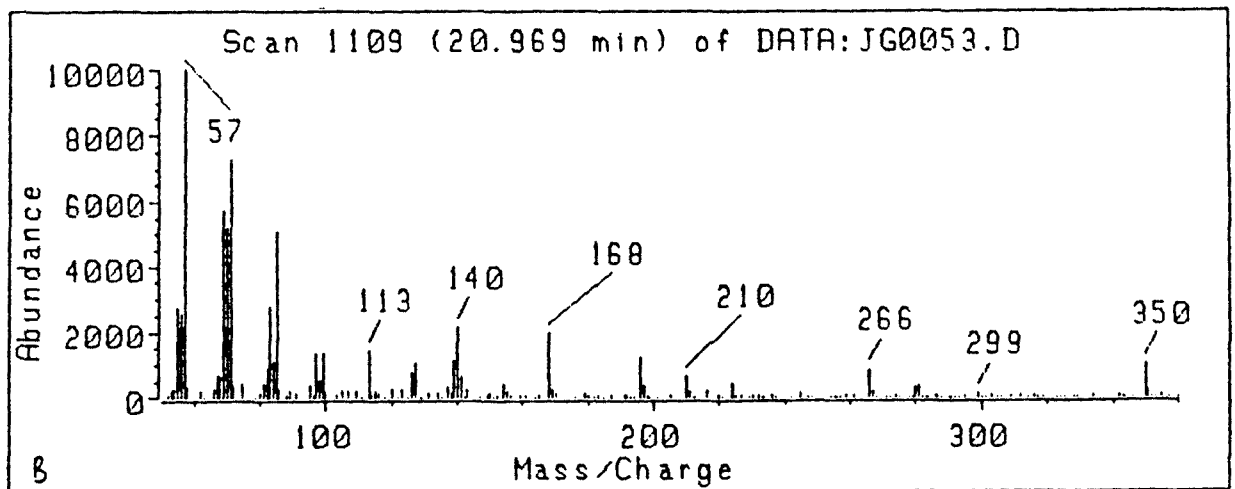
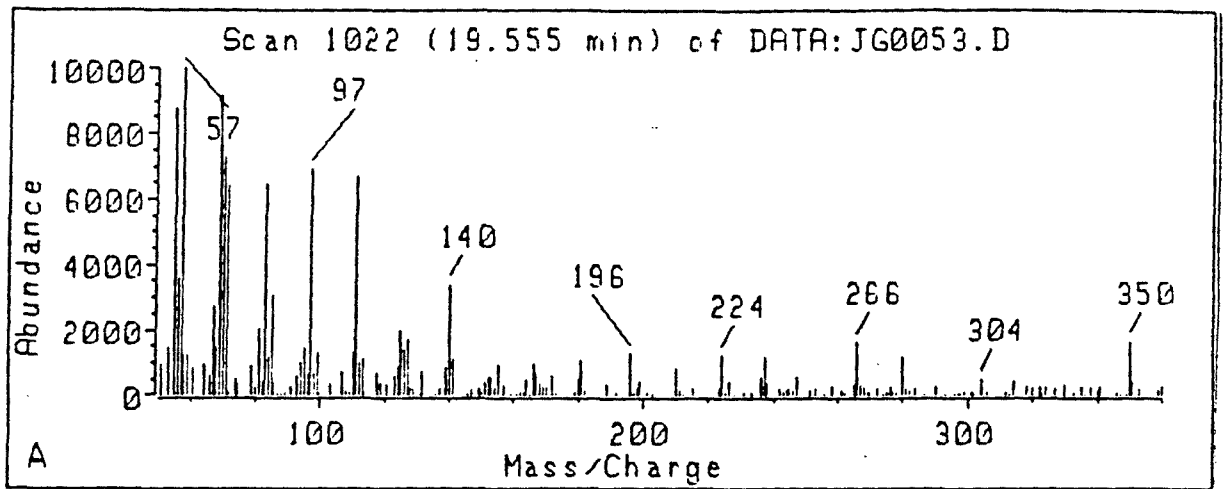
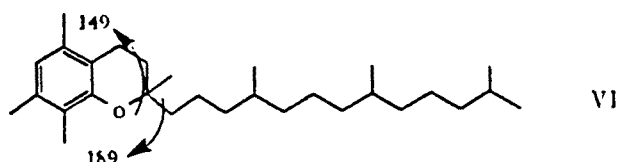


Figura 7A, B i C. Espectre de masses d'uns isoprenoides ramificats insaturats C25:1.

COMPOSTOS OXIGENATS

CROMANS

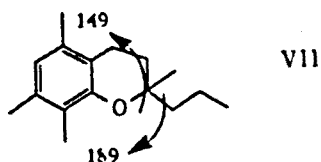
Els cromans trobats a la geosfera comprenen sèries de compostos amb una cadena isoprenoide que substitueix el carboni 2 de l'anell de cromà i un grau divers de substitució metilica a l'anell aromàtic, tal com es mostra a la següent estructura (VI):



Els cromans tenen estructures i distribucions d'homòlegs paral·leles a les dels α , β i γ tocoferols, que s'han identificat en una gran varietat de sediments, plantes superiors, algues i bacteris (Goossens et al., 1984). De fet els tocoferols podrien ser precursors dels cromans si tingués lloc una pèrdua del grup hidroxil de l'anell aromàtic, però això no sembla fàcil, ja que representa un procés molt energètic que potser modificaria l'estructura del compost (Sinninghe Damstè et al., 1987b). Aquests compostos permeten reconèixer ambients deposicionals hipersalins.

L'espectre de masses dels cromans identificats en mostres geològiques es caracteritza pel pic molecular força abundant (60%), m/z 386, 400 o 414 segons hi hagi com a substituents un, dos o tres grups metil. El pic base és m/z $121+14n$ on n correspon al nombre de metils de l'anell aromàtic. Aquest pic és degut a la pèrdua d'un grup propè C_3H_4 de l'anell de cromà. A 40 unitats de massa més hi ha el fragment corresponent a l'anell de cromà per pèrdua de la cadena isoprenoide.

A la figura 8 es mostra l'espectre de masses del 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà que té una cadena lateral isoprenoide de 16 àtoms de carboni i pic molecular m/z 414. El pic base és m/z 149 i el fragment de 40 unitats de masa més és m/z 189. A la mateixa figura 8 també hi ha l'espectre del 2,5,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà de pic molecular m/z 400. La figura 9 mostra l'espectre de masses d'un cromà identificat a la present tesi per primera vegada, aquest es caracteritza per un pic molecular m/z 232 i el pic base m/z 149, acompanyat del de 40 unitats de massa més, m/z 189. També s'indica l'estructura proposada temptativament (VII).



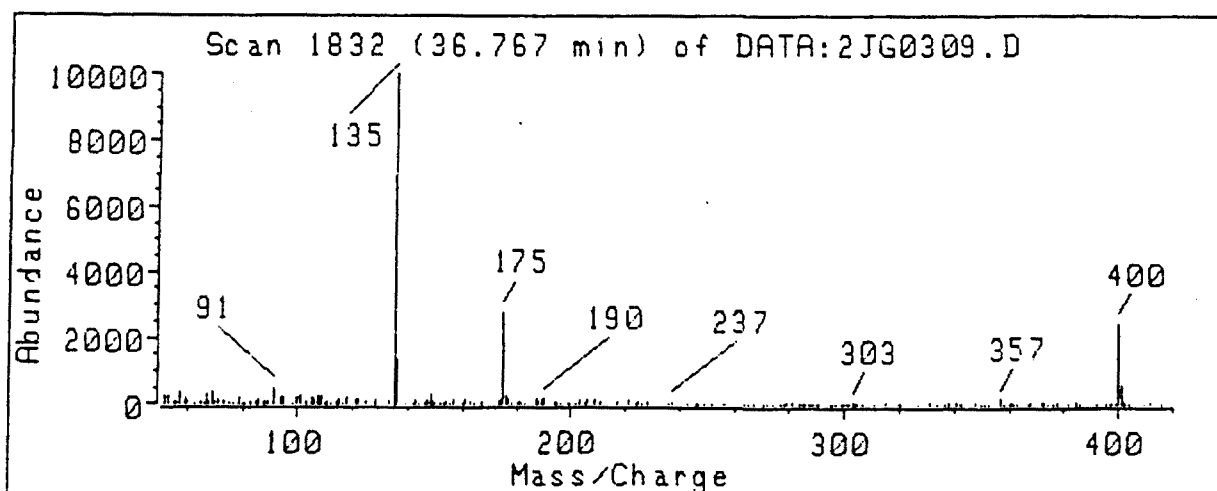
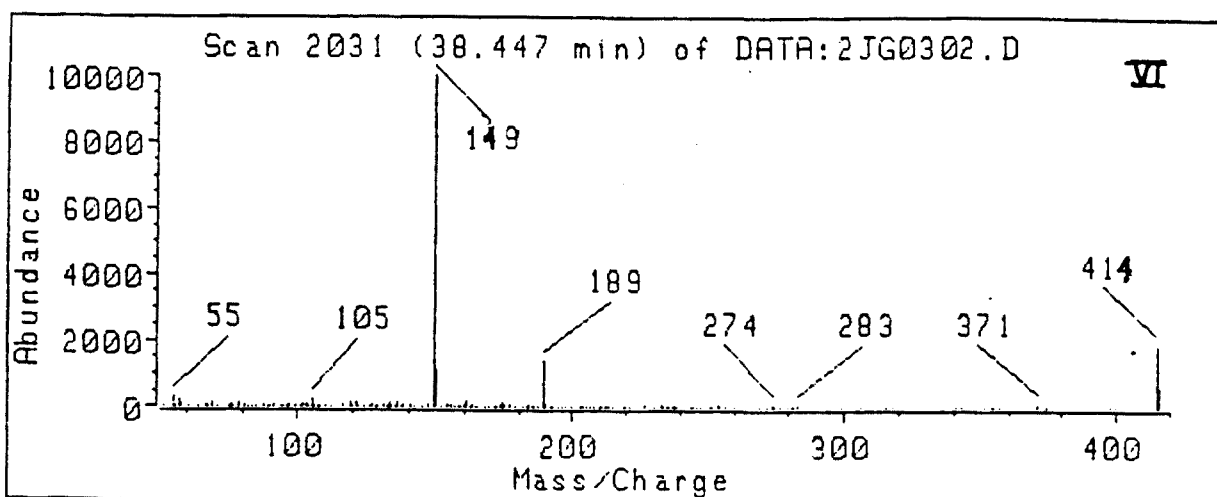


Figura 8. Espectre de masses del 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà (VI) i del 2,5,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)cromà.

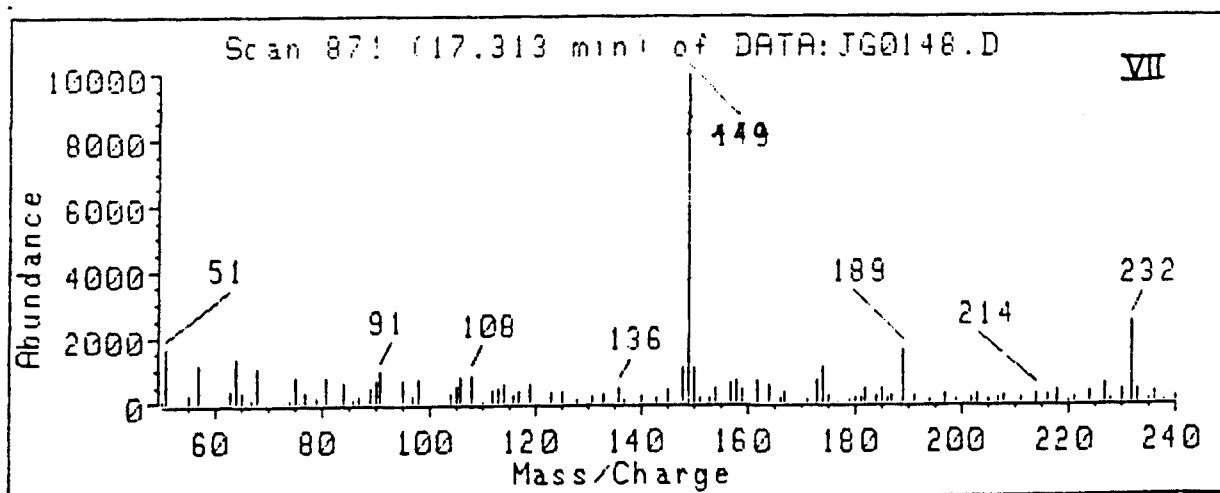


Figura 9. Espectre de masses del 2,5,7,8-tetrametil-2-propilcromà (VII).

A més dels cromans descrits anteriorment s'han trobat altres compostos, l'espectre de masses dels quals s'adjunta a la figura 10. Probablement tinguin una estructura similar a la descrita pels cromans.

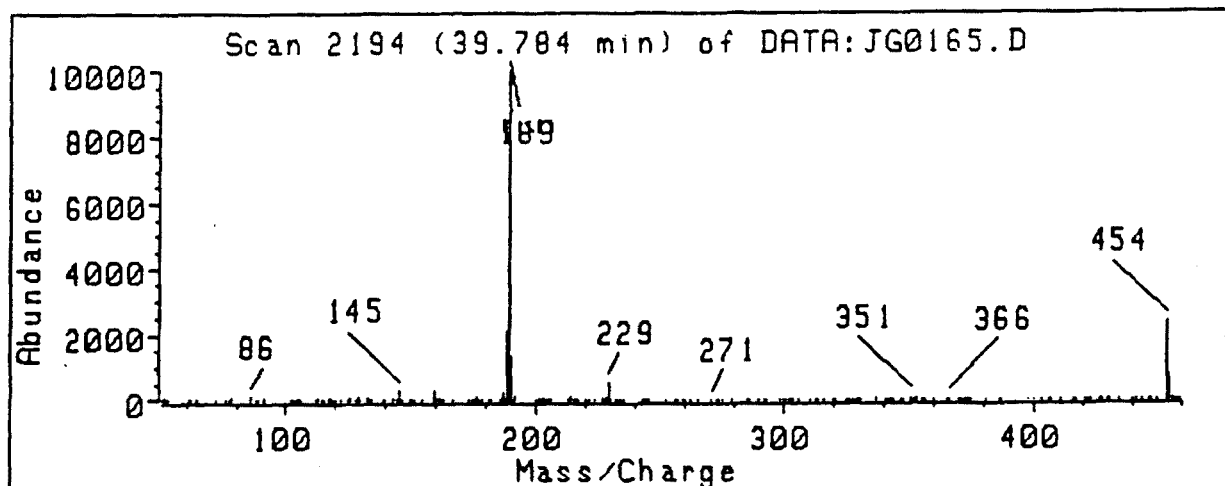
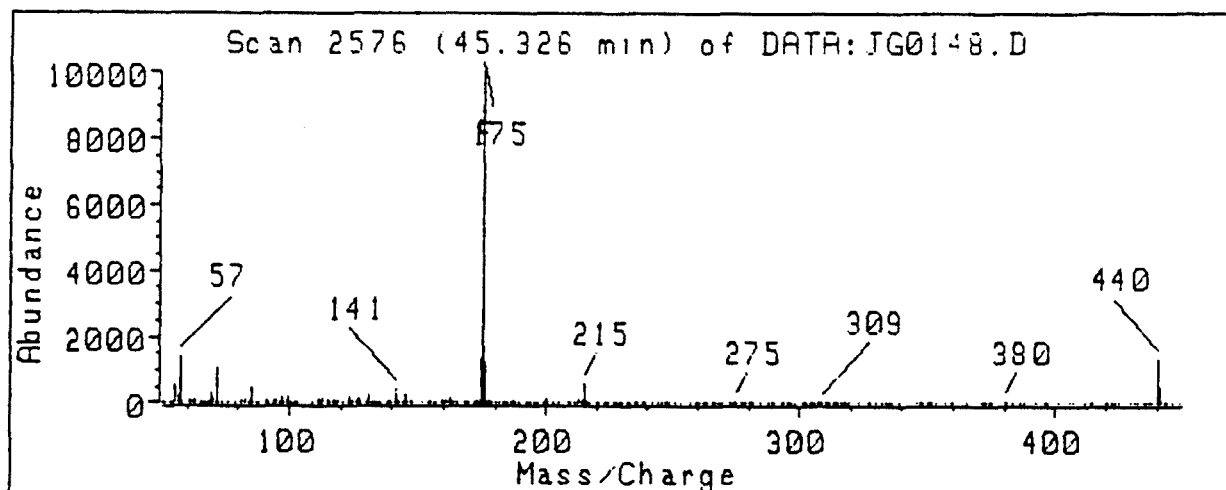
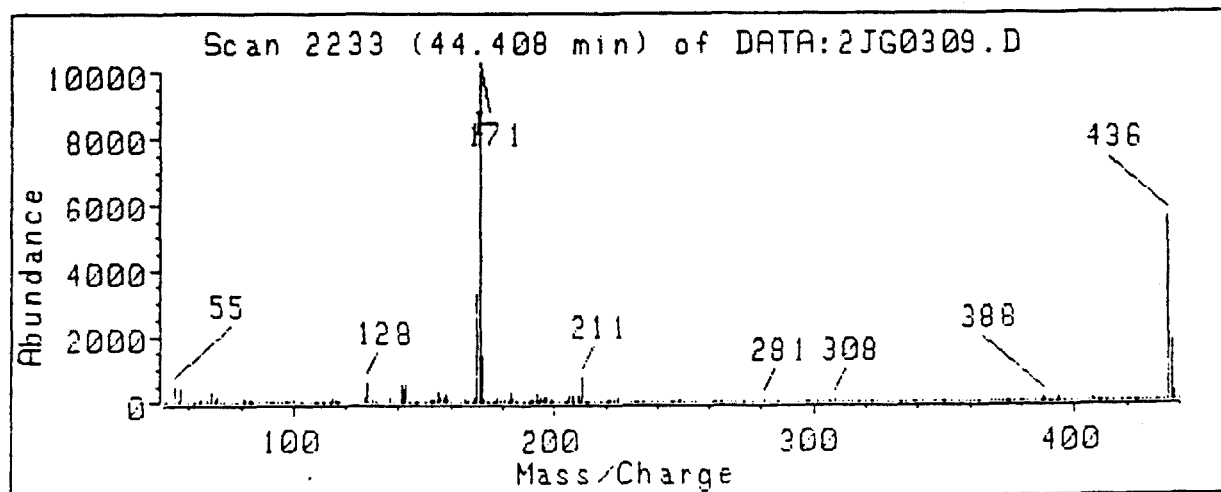


Figura 10A, B i C. Espectres de masses dels compostos desconeguts amb probable estructura de cromà.

ALCOHOLS

1-Alcanols

Els alcohols lineals es troben tant en sediments recents (Sever i Parker, 1969; Ikan et al., 1975; Cranwell, 1978, 1984a) com antics (Arpino et al., 1970; Aizenshtat et al., 1973; Chaffee i Johns, 1985). Normalment comprenen distribucions d'homòlegs entre 14 i 34 àtoms de carboni, amb predomini dels de longitud de cadena parell. Els *n*-alcanols de cadena curta presenten distribucions centrades al voltant de l'hexadecanol i provenen dels esters cèrids de bacteris (Albro, 1976) i algues (Weete, 1976). Les distribucions centrades al voltant de l'alcohol de 22 àtoms de carboni es troben en microorganismes que descomposen les algues (Johns et al., 1980; Cranwell, 1981b). Finalment els alcohols de cadena llarga, centrats al voltant de C26 provenen de plantes superiors. Originàriament es troben en forma d'esters cèrids (Tulloch, 1976) o com a alcohols lliures (Eglinton i Hamilton, 1967). Els alcohols centrats al voltant de C32 també estan relacionats amb la vegetació continental (Morrison i Bick, 1967; Nip et al., 1986).

A fi d'aconseguir una millor elució a les columnes cromatogràfiques, abans de l'anàlisi per cromatografia de gasos, es protegeix la funció alcohol amb els trimetilsilil derivats (veure part experimental). Els espectres de masses obtinguts i que es presenten a continuació corresponen, per tant, als derivats sililats.

A la figura 11A es mostra l'espectre de masses del trimetilsilil éter del *n*-tetracosanol (VIII), representatiu d'aquest tipus de compostos. Aquest es caracteritza per un pic m/z 75 degut al fragment (Me_2SiOH), el pic m/z 103 degut al fragment $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ i el pic base corresponent a la pèrdua d'un grup metil de la funció trimetilsilil.



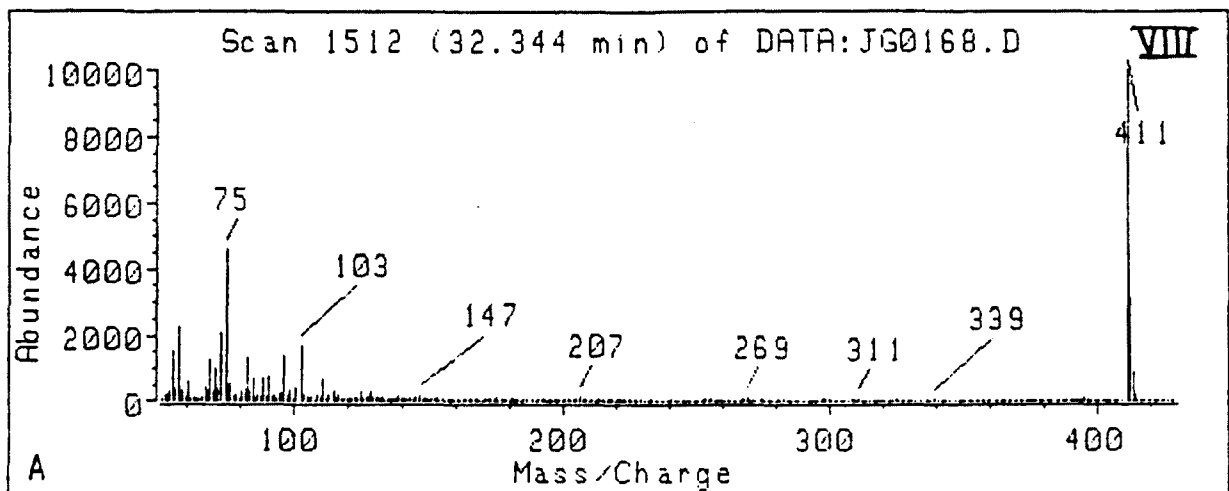


Figura 11A. Espectre de masses del trimetilsilil derivat del 1-tetracosanol (VIII).

2-Alcanols

En general, aquests compostos mostren una distribució d'homòlegs del mateix rang que els *n*-alcanols i un predomini de les cadenes amb nombre parell d'àtoms de carboni. Les distribucions amb predomini dels homòlegs C16-C20 provenen dels lípids de les parets cel·lulars dels bacteris (Cranwell, 1980). Això es basa en observacions fetes sobre cultius aeròbics d'*Escherichia Coli* (Naccarato et al., 1972). D'altra banda els centrats al voltant de C16 s'han identificat a l'alga *Rotifera*, protozoos ciliats i bacteris fotosintetitzadors vermells (Robinson et al., 1984) microbacteris (Reeves i Anderson, 1937; Pangborn i Anderson, 1936) i a la cera epicuticular de la civada (gramínia) (Wettstein-Knowles i Netting, 1976). A la present tesi, tan sols s'han trobat les distribucions de predomini senar. Donada la similitud del perfil dels 2-alcanols i els alcans, tot fa pensar que aquells són producte d'una oxidació bacteriana específica sobre els alcans (Kester i Foster, 1963; Forney et al., 1968; Killinger, 1970; Allen et al., 1971; Hayasaka i Klishe, 1971).

Tal com es mostra a la figura 11B, l'espectre de masses dels trimetilsilil derivats d'aquests compostos es caracteritzen per a) un pic base m/z 117 degut al fragment $\text{CH}_3\text{CHOSiMe}_3$, b) un pic m/z 73 propi del grup SiMe_3 , c) el fragment m/z 75 ja esmentat propi dels trimetilsililoxi derivats i d) el fragment corresponent a la pèrdua del grup metil, que en aquest cas és un fragment d'intensitat baixa (10 %) en comparació a la del corresponent espectre dels *n*-alcanols (Úbik et al., 1975).

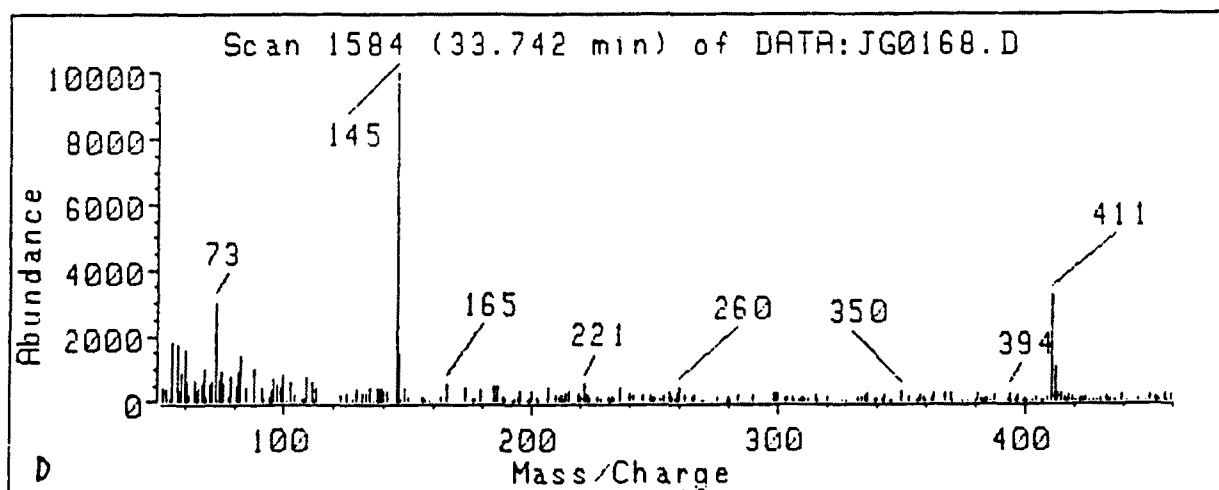
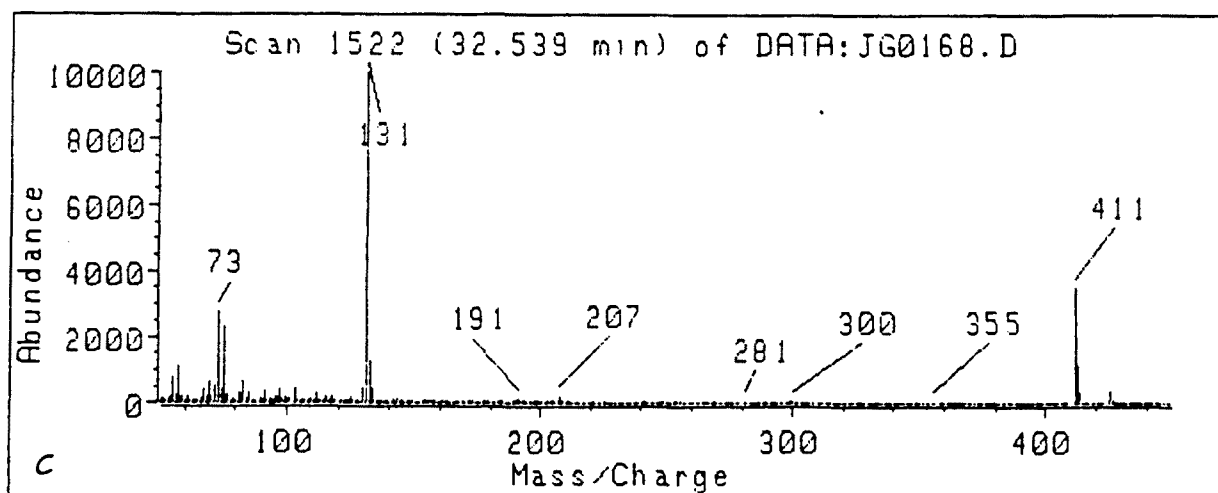
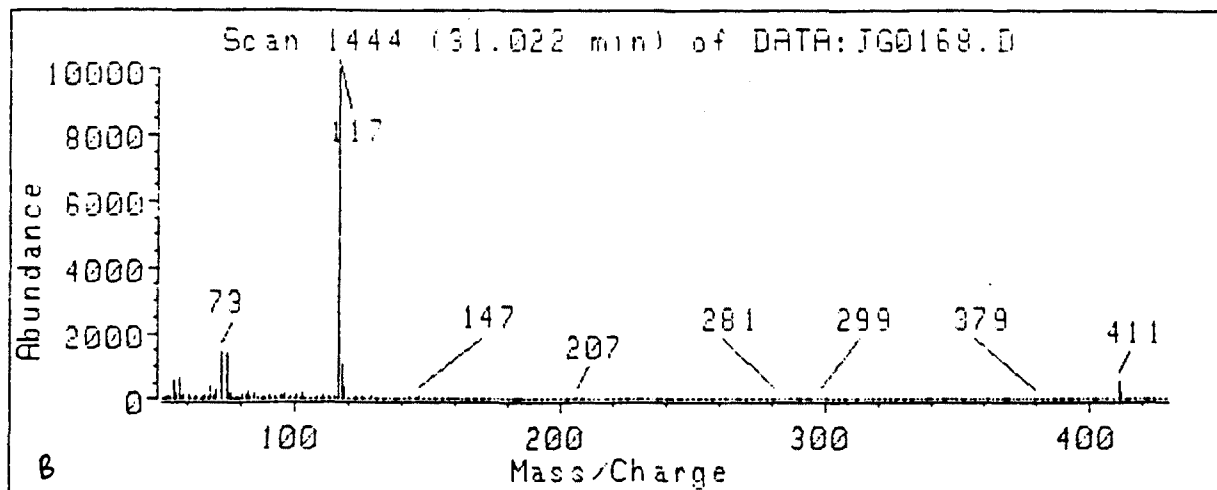


Figura 11B, C i D. Espectre de masses dels trimetilsilil derivats del 2-tetracosanol (B), 3-pentacosanol (C) i 4-hexacosanol (D).

3-Alcanols

Aquests alcohols, identificats per primera vegada en mostres geològiques dins de la present tesi, comprenen una distribució d'homòlegs anàloga als alcohols anteriorment descrits, és a dir amb predomini de les cadenes amb nombre senar d'àtoms de carboni.

Tal com es mostra a la figura 11C, l'espectre de masses d'aquests compostos es caracteritza per la presència dels pics m/z 73 i 75 anteriorment descrits, el pic base m/z 131 degut al fragment $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOSiMe}_3$, el pic de pèrdua del grup etil (35%) i el fragment de pèrdua del grup metil d'intensitat baixa (5%).

Altres alcohols lineals

El grup hidroxil també es pot situar en posició 4, 5 o 6 tal com s'ha trobat en mostres de la present tesi. Els homòlegs identificats comprenen el mateix rang i predomini senar que els alcohols anteriorment descrits. Pel que fa al seu origen, degut a l'analogia de distribucions cal pensar que sigui també l'atac bacterià descrit pels anteriors alcohols secundaris.

A la figura 11D es mostra l'espectre de masses d'un d'ells, el 4-hexacosanol, que té el mateix tipus de fragmentació ja descrita pels altres però amb el pic base de 14 unitats de massa més que el del 3-hexacosanol. Tal com ja s'ha vist en els casos anteriors, aquest és característic de la posició del grup hidroxil a l'esquelet hidrocarbonat. D'altra banda, el temps de retenció dels isòmers posicionals disminueix a mesura que el grup hidroxil es troba situat en posicions més centrals de la cadena hidrocarbonada. A la figura 12 es presenta un fragmentograma il·lustratiu de totes aquestes sèries d'alcanols.

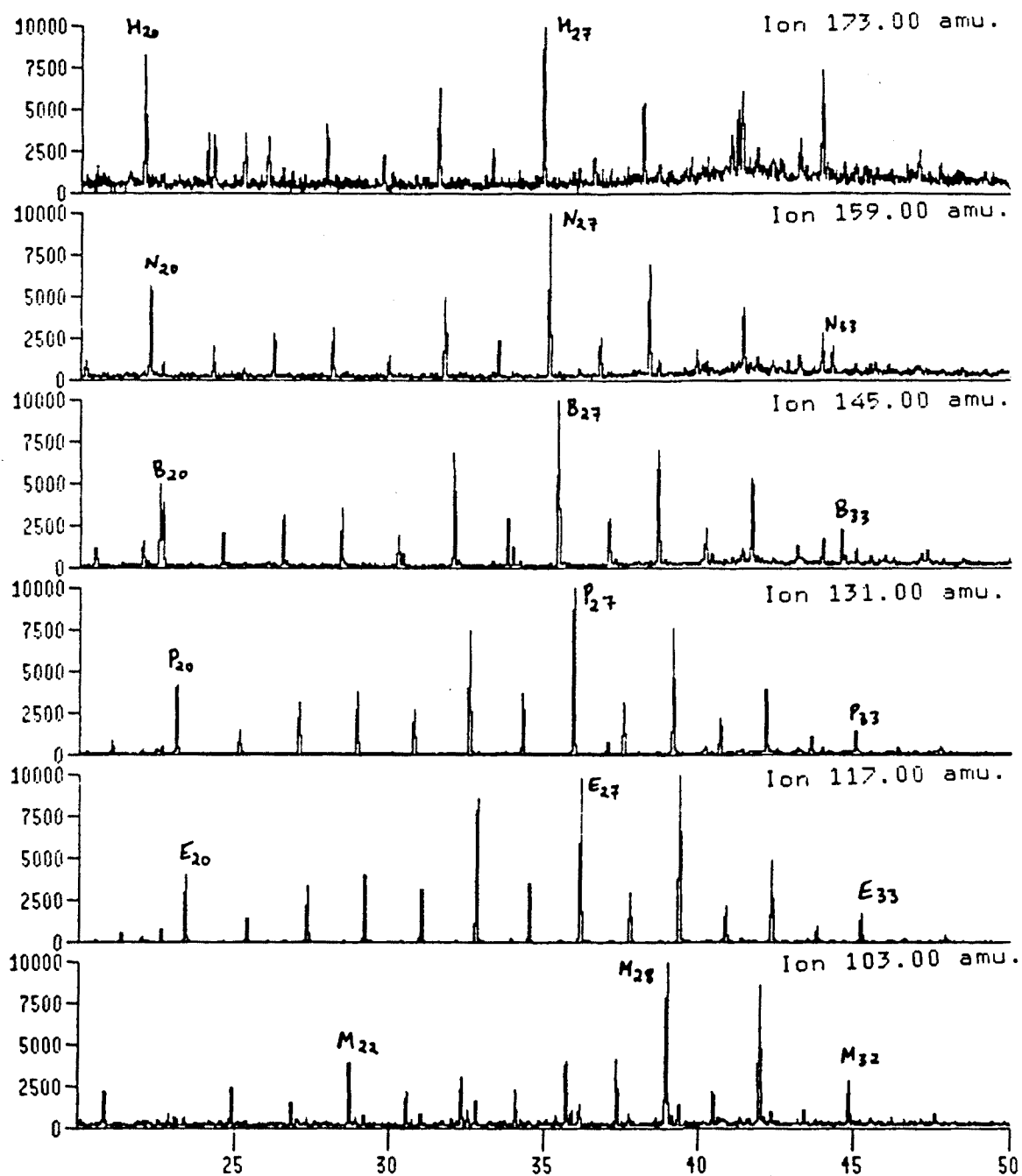


Figura 12. Fragmentogramas correspondentes als 1-alkanols (m/z 103), 2-alkanols (m/z 117), 3-alkanols (m/z 131), 4-alkanols (m/z 145), 5-alkanols (m/z 159) i 6-alkanols (m/z 173).

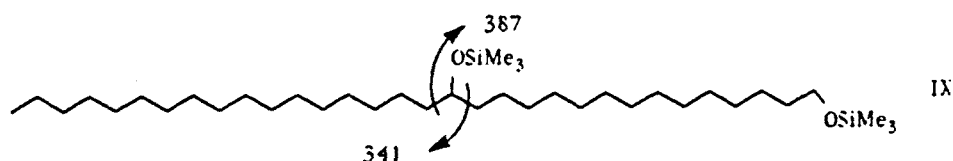
ALCANDIOLS

La majoria d'aquests compostos constitueixen sèries homòlogues de 28 a 32 àtoms de carboni amb predomini de les cadenes de nombre parell i els dos grups hidroxil en posició 1,15. Aquests diols foren descrits i identificats per primera vegada per de Leeuw et al. (1981) en sediments del Mar Negre. Posteriorment el nombre d'alcandiols identificats s'amplià fins als homòlegs de 24 a 32 àtoms de carboni i amb els dos grups hidroxil en posicions relatives 1,14, 1,13 i 1,12 (Smith et al., 1983; ten Haven, 1986).

A la present tesi, a part dels alcandiols descrits, s'han trobat nous compostos com l'homòleg de 30 àtoms de carboni amb els grups hidroxil en posició relativa 1,13; 1,14; 1,16 i 1,17; els C31 amb els grups hidroxils en posició 1,13 i 1,14; el C32 amb els grups hidroxil a 1,16 i 1,17 i el C36 amb els grups hidroxil en posició 1,19.

Els alcandiols han estat identificats en sediments marins (de Leeuw et al., 1981; Smith et al., 1983; ten Haven, 1986) i lacustres (Robinson et al., 1986). En general, s'admet que provenen d'algues coccolitoforals (de Leeuw et al., 1981) o cianofícies (ten Haven, 1986). Si bé compostos semblants s'han trobat a l'àcid micòlic de bacteris (Bordet i Michel, 1969; Yano et al., 1978).

A la figura 13 es mostra l'espectre de masses del 1,15-dotriacontadiol (IX) en forma de trimetilsilil derivat. La característica principal d'aquest consisteix en els dos trencaments contigus al grup trimetilsilil éter del centre de la cadena (m/z 341 i 387) i els pics m/z 73 i 75 propis dels silil derivats.



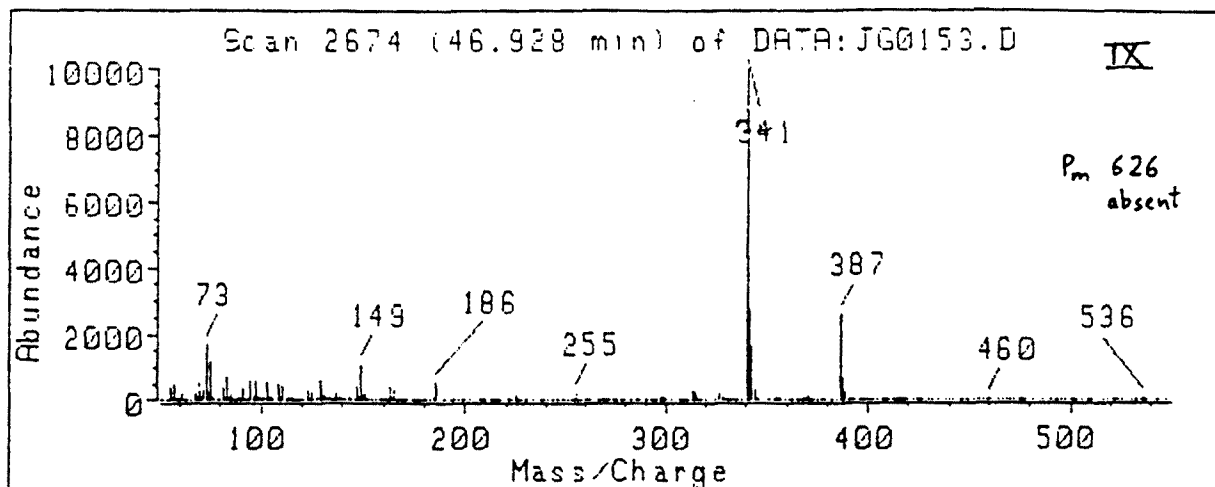


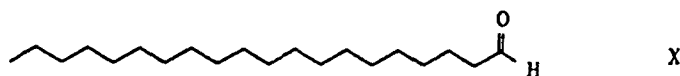
Figura 13. Espectre de masses del 1,15-dotriacontadiol (IX).

ALDÈHIDS

Els *n*-alcanals de cadena llarga i predomini parell, homòlegs de 16 a 32 àtoms de carboni, han estat descrits en pissarres bituminoses (Costa Neto et al., 1980); Cardoso i Chicarelli, 1983) i sediments marins costaners (Dastillung et al., 1980a; Albaigés et al., 1984; Prahl i Pinto, 1987).

Els *n*-alcanals de longitud de cadena superior a C22 i predomini dels homòlegs amb nombre parells d'àtoms de carboni, es considera que provenen de les plantes superiors, siguin gimnospermes o angiospermes (Prahli i Pinto, 1987), on els aldèhids són l'intermedi biosintètic d'oxidació d'alcohols a àcids dins de les ceres epicuticulars. En canvi, les distribucions entre C14 i C24 sense predomini parell-senar s'han trobat en bacteris (Peterson et al., 1966; Killinger, 1970).

L'espectre de masses dels aldèhids es reconeix pel pic base m/z 43 o 57, segons la llargària de la cadena, i sobretot per la sèrie de fragments de massa parell deguts al grup (C_nH_{2n-2}) . Entre aquests, el pic amb $n=6$ (m/z 82) té una intensitat elevada i és idoni per destacar aquests compostos per fragmentografia de masses. Donada l'escassa abundància del pic molecular s'utilitza el pic de pèrdua d'aigua ($M-18$) i el pic de pèrdua del grup CH_3CHO ($M-34$) per a obtenir el pes molecular dels homòlegs. A la figura 14 es descriu l'espectre de masses de l'eicosanal (X), on apareixen els pics anteriorment descrits.



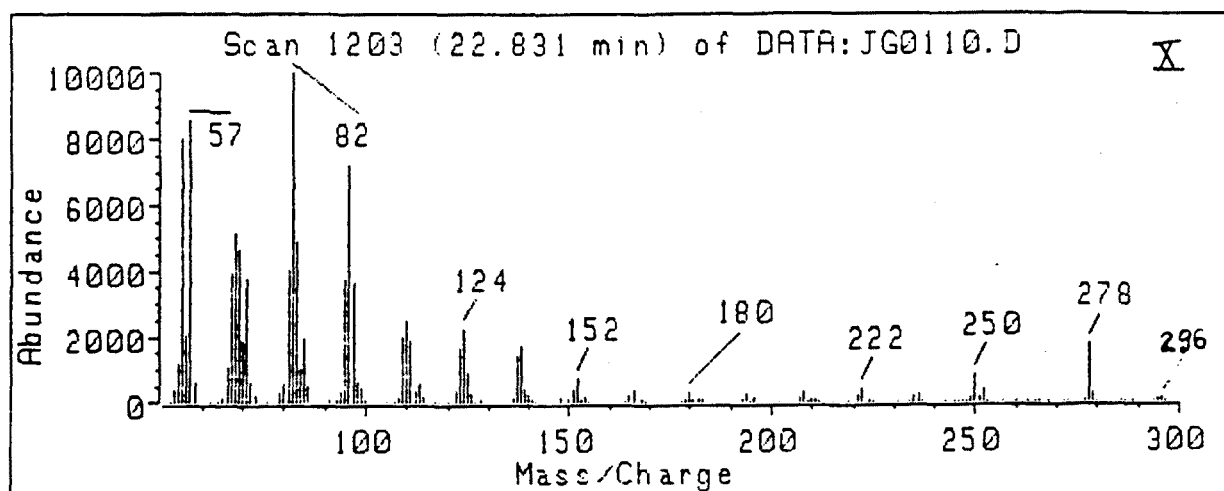


Figura 14. Espectre de masses de l'eicosanal (X).

Dins d'aquesta serie s'han trobat també aldèhids d'estructura isoprenoide. A la figura 15 es mostra l'espectre de masses del fitanal (XI) que és un aldèhid de 20 àtoms de carboni que apareix com a producte de diagènesi del fitol en medis de deposició oxidants.

L'espectre de masses (Figura 15) es caracteritza per un pic base m/z 72 corresponent al trencament per la ramificació i uns altres fragments de molt poca abundància, d'entre els quals destaquen els corresponents a trencaments per les restants ramificacions.

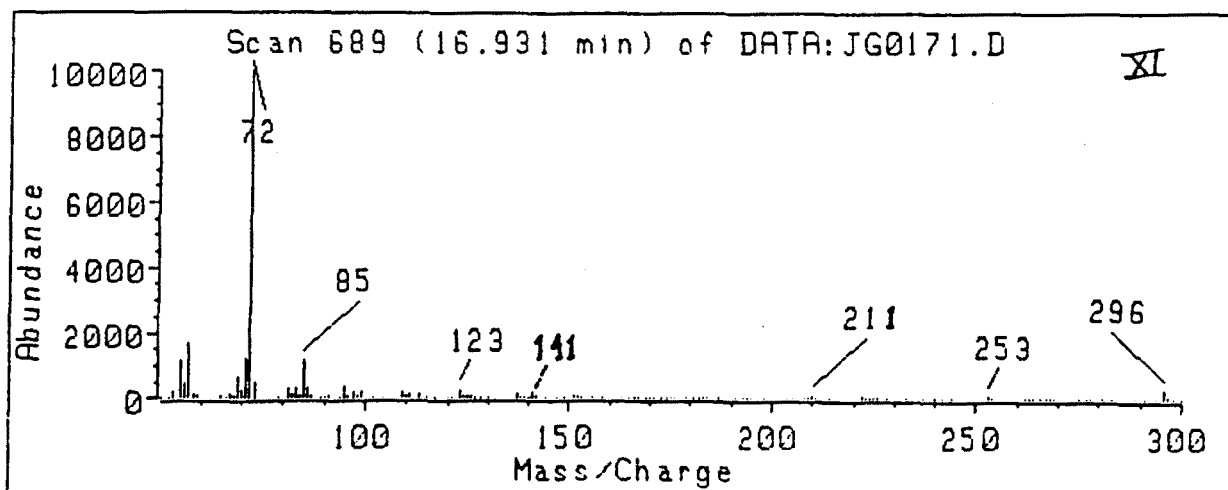
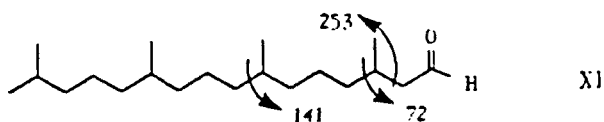


Figura 15. Espectre de masses del fitanal (XI).

ACETALS

Paral·lelament a les distribucions d'aldèhids acabades d'esmentar s'han trobat també sèries d'acetals metílics la presència dels quals hem interpretat com un artefacte experimental. En efecte, a l'etapa d'extracció i en concret després de la saponificació es fa una acidificació en presència de metanol fins a pH=2. Aquesta reacció, produeix la transformació parcial dels aldèhids als corresponents acetals metílics.

El seu espectre de masses es caracteritza per un pic a M-31 de pèrdua del grup OCH₃, un fragment de massa parell per pèrdua de 64 unitats de massa (2xCH₃OH), i el pic base m/z 75 degut al grup CH(OCH₃)₂. A la figura 16 es mostra l'espectre de masses del 1,1-dimetoxitricosà (XII).

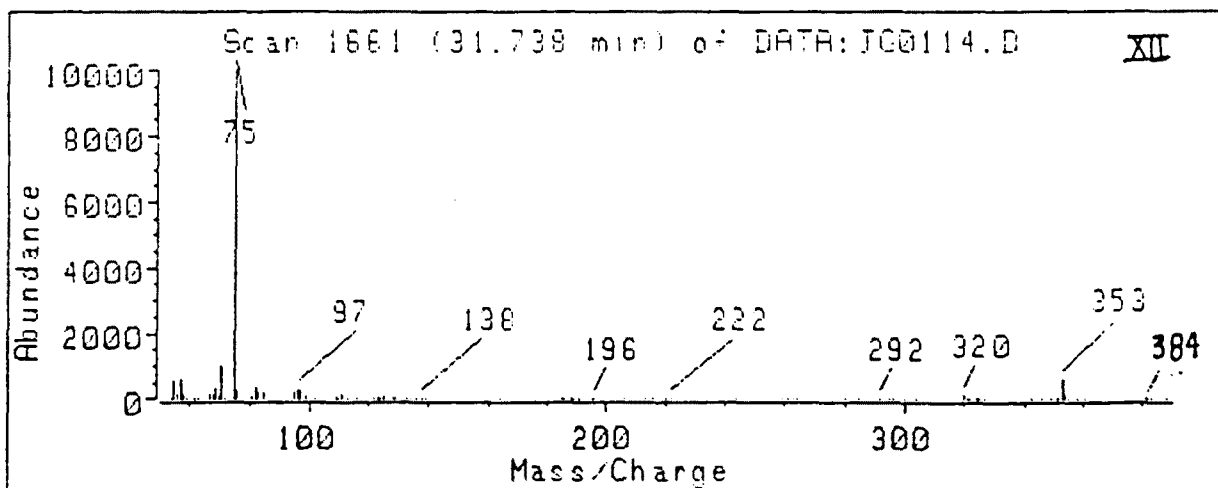
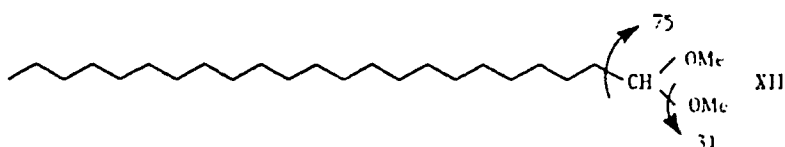


Figura 16. Espectre de masses del 1,1-dimetoxitricosà (XII).

En el fraccionament per cromatografia de columna dels extractes, aquests compostos s'elueixen juntament amb els esters i cetones (veure part experimental). La utilització de fragmentografia de masses facilita el seu estudi. Això es mostra a la figura 17. El fragmentograma corresponent a l'ió m/z 75 destaca el perfil dels acetals, en el qual també s'observen els esters metílics dels àcids carboxílics lineals. No obstant, aquests es destaquen de manera més selectiva en representar els pics que tenen el fragment m/z 74. El fragmentograma m/z 96 correspon als aldèhids, on també hi apareixen entremig les metilcetones. Aquestes es representen millor pel fragmentograma

m/z 59, on hi figura tota la sèrie homòloga de les 2-alcanones de forma quasi exclusiva.

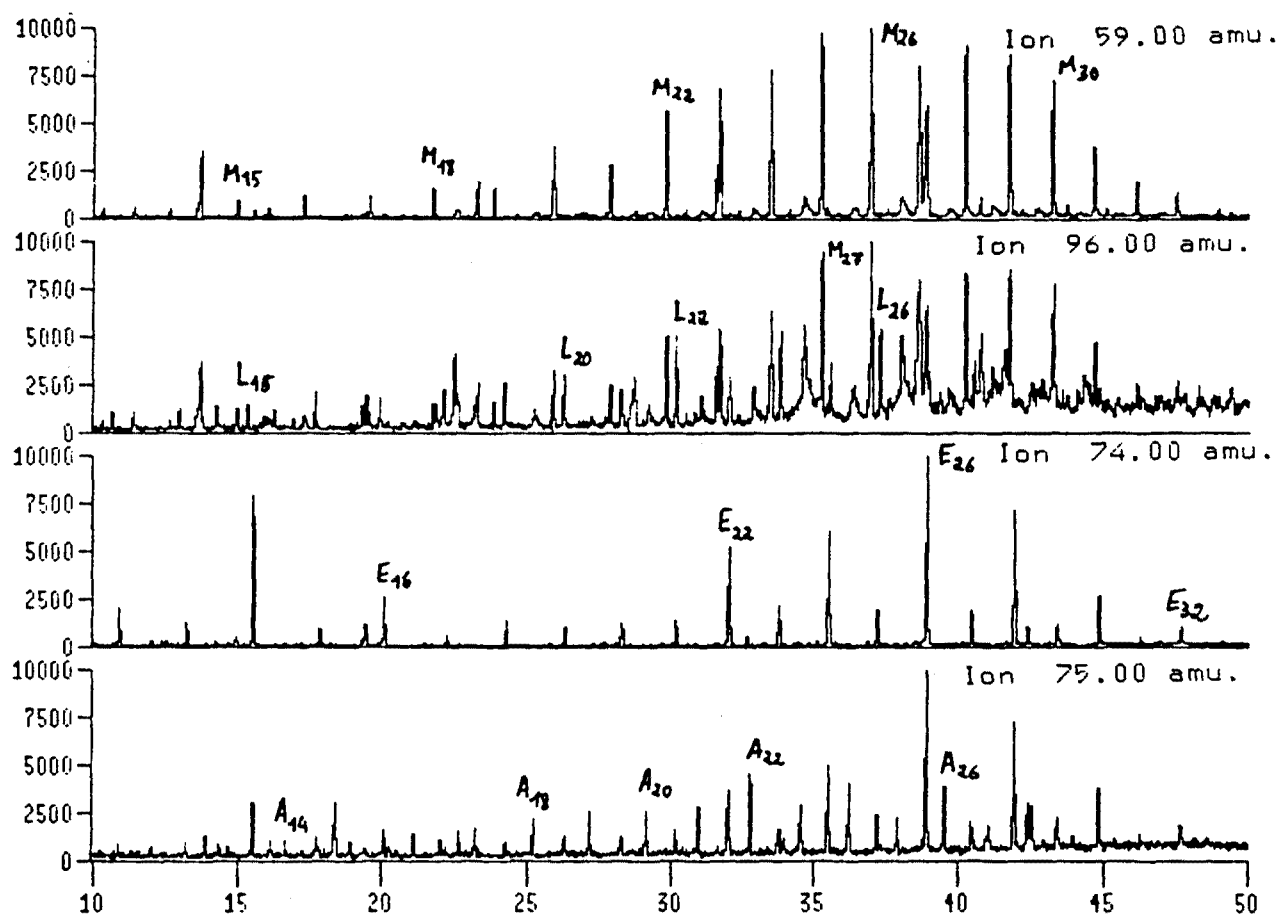


Figura 17. Fragmentogrames corresponents als acetals (A, m/z 75) i esters metílics (E, m/z 74), així com aldèhids (L, m/z 96) i metilcetones (M, m/z 59).

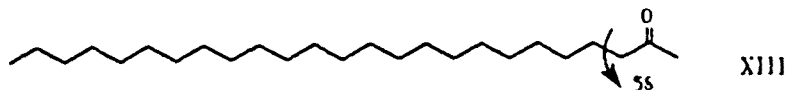
CETONES

2-Alcanones

Les cetones identificades en mostres geològiques tenen el grup carbonil localitzat en diverses posicions si bé la més freqüent és la posició 2. La primera vegada que s'aïllen les metilcetones és en una torba (Morrison i Bick, 1966), després s'han identificat en diferents tipus de sediments (Dastillung, 1976, Dastillung et al., 1980a; Cranwell, 1977, 1981b; Johns et al., 1980; Brassell, 1980; Volkman et al., 1981, 1983; Cardoso i Chicarelli, 1983; Albaigés et al., 1984; Prahl i Pinto, 1987). En general es troben mesclades d'homòlegs amb predomini dels de longitud de cadena senar i amb el màxim localitzat entre el C27, C29 i C31.

L'oxidació microbiana en posició β dels alcans, àmpliament reconeguda com a procés biosintètic dels microorganismes, és el procés més important pel que se suposa que es formen les metilcetones (Arpino et al., 1970; Allen et al., 1971; Brassell et al., 1980; Volkman et al., 1983). Ara bé, aquest procés pot tenir lloc a la mateixa columna d'aigua (in situ), quan les distribucions d'alcans i cetones és paral·lela en el predomini parell-senar (Brassell, 1980) o bé en el sòl quan les distribucions no són paral·leles (Volkman et al., 1983). Una via alternativa és la constituïda per la descarboxilació dels β -cetoàcids provinents de materials terrestres (Morrison i Bick, 1966; Arpino et al., 1970; Dastillung et al., 1980a; Cranwell, 1981b). Finalment l'origen podria no ser bacterià ja que també s'han identificat metilcetones en plantes superiors (Scora et al. 1986), i homòlegs superiors a C36 en coccolitofòrids (Volkman et al., 1980a; de Leeuw et al., 1980).

L'espectre de masses de les metilcetones es caracteritza sobretot per l'ió diagnòstic m/z 58, provinent de la transposició de McLafferty. El pic molecular és poc abundant. També s'observen el pic de pèrdua del grup metil unit al carbonil (M-15) i el de pèrdua d'aigua (M-18). Aquest darrer, junt amb l'anterior, forma un doblet característic. L'altre doblet diagnòstic correspon als pics M-58 i M-60, originats per la pèrdua del trencament de McLafferty i dos àtoms d'hidrogen addicionals (Carpenter et al., 1968). A la figura 18 es mostra l'espectre de masses corresponent a la 2-pentacosanona (XIII).



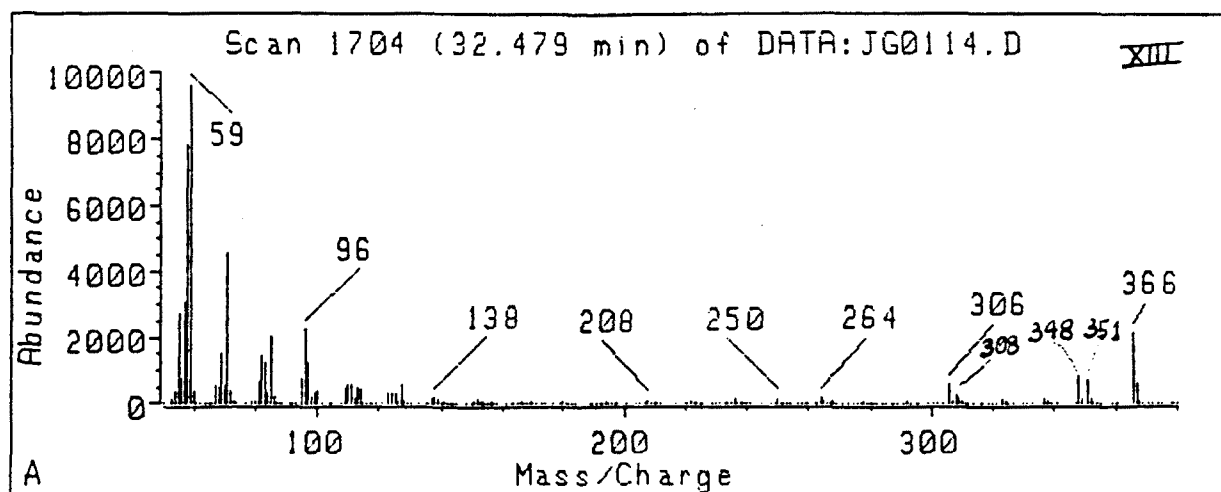


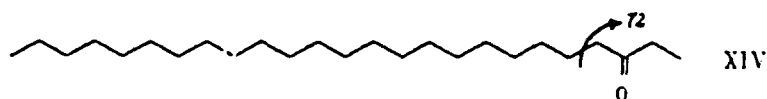
Figura 18A. Espectre de masses de la 2-pentacosanona (XIII).

3-Alcanones

Les etilcetones lineals i saturades s'identifiquen per primera vegada en una mostra geològica dins la present tesi. Comprenen els homòlegs de 17 a 31 àtoms de carboni, amb predomini senar.

Pel que fa al seu origen, la similitud de distribució dels homòlegs de la sèrie de les metil i etilcetones a les mostres estudiades sembla indicar que provenen de l'oxidació microbiana dels alcans (Allen et al., 1971).

Els fragments diagnòstic són el m/z 72, originat per la transposició de McLafferty, que apareix junt amb els pics de trencament en β respecte del carbonil: m/z 71 i $M-71$. També s'observa el trencament corresponent a la pèrdua del grup etil unit al carbonil ($M-29$). D'altra banda apareix el doblet corresponent als fragments de trencament $M-72$ i dos hidrogens addicionals ($M-74$), aquests fragments s'il·lustren a l'espectre de masses de la 3-pentacosanona (XIV) (Figura 18B).



Altres cetones lineals

El grup carbonil també es pot situar en posició 4, 5 i 6, tal com s'ha identificat per primera vegada en mostres geològiques dins de la present tesi. Aquestes cetones es caracteritzen per tenir els mateixos homòlegs que la sèrie de les 3-alcanones, amb un predomini també senar.

La similitud en les distribucions de les metil i etilcetones abans descrites i aquestes altres cetones lineals fa pensar que tinguin un origen comú, relacionat amb l'oxidació a diverses posicions dels mateixos precursors, molt probablement alcanes o alcanols (Allen et al., 1971).

Els espectres de masses corresponen al mateix esquema de fragmentació ja descrit per les 3-alcanones. A més del fragment característic de transposició de McLafferty, es troba el doblet corresponent al pic molecular menys el fragment de transposició de McLafferty i el de dos hidrogens menys. També apareixen els fragments relatius als trencaments en β respecte del carbonil unit a la cadena més llarga i la pèrdua del grup alquil de la cadena curta. Tots aquests pics queden reflectits en els espectres de la 3-pentacosanona, 4-pentacosanona i 5-pentacosanona (Fig. 18) il·lustratius del tipus de fragmentació anteriorment descrit.

La combinació de les dades espectroscòpiques i cromatogràfiques facilita l'estudi de les distribucions d'aquestes cetones. Així, a la figura 19 es mostren els fragmentogrames obtinguts per representació del trencament corresponent a la transposició de McLafferty, $m/z 58+14n$, on $n=0$ per les metilcetones, $n=1$ per les etil i $n=2$ per les propil, etc. Semblantment al que passava amb els alcohols, a mesura que el grup carbonil avança cap al centre de la molècula els temps de retenció dels corresponents homòlegs són inferiors.

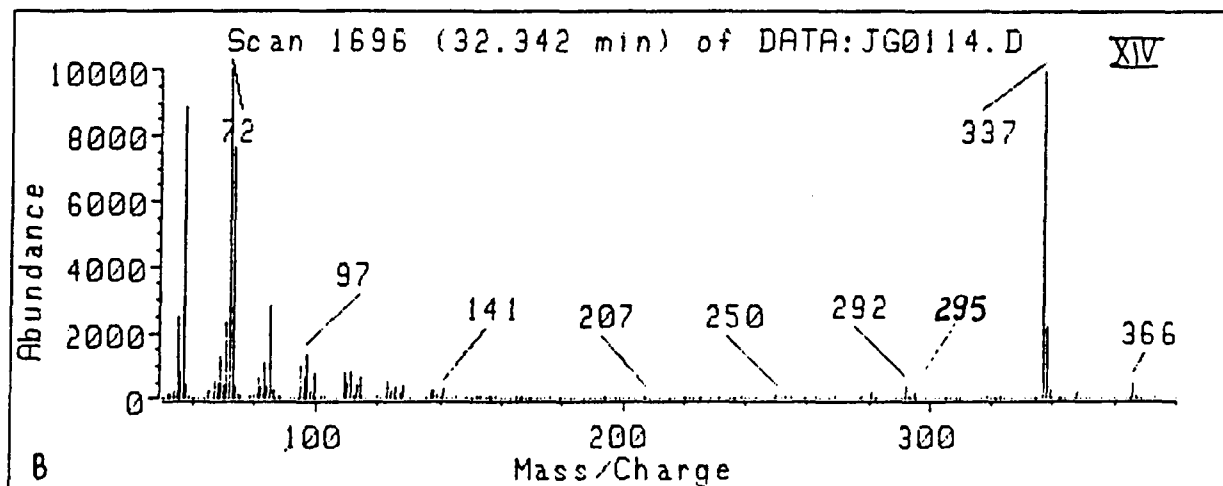


Figura 18B.

(Continua)

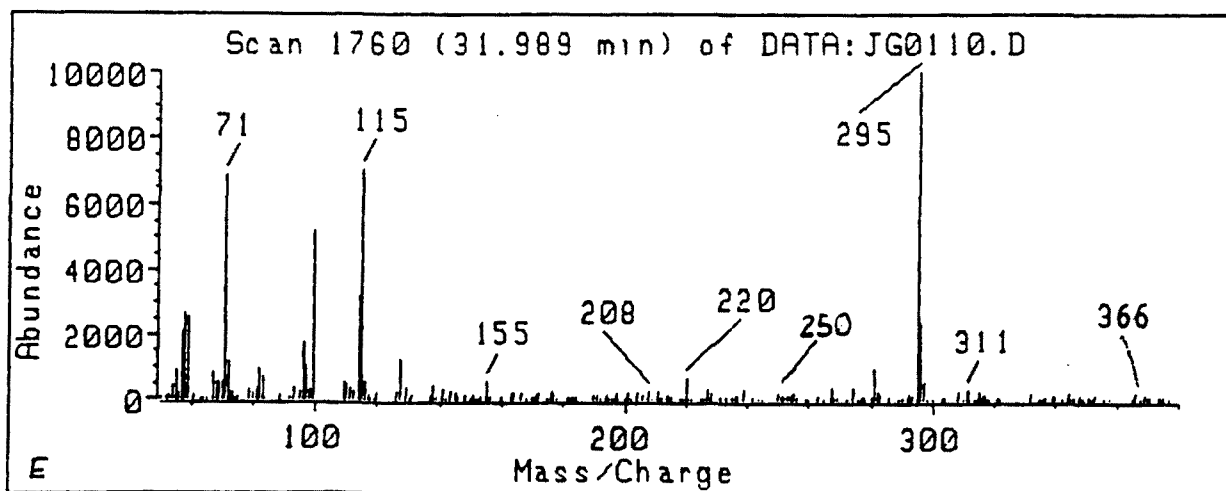
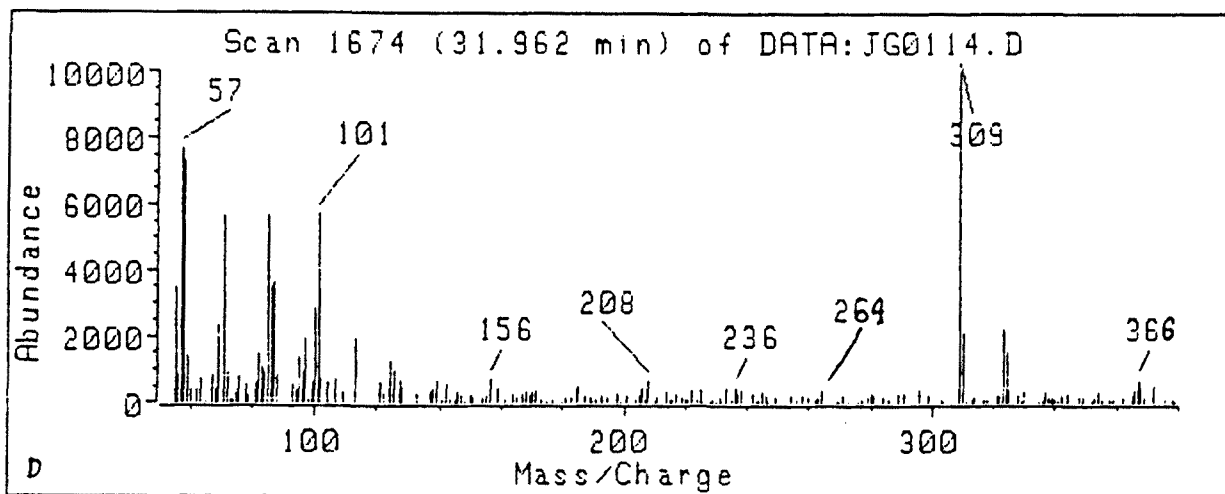
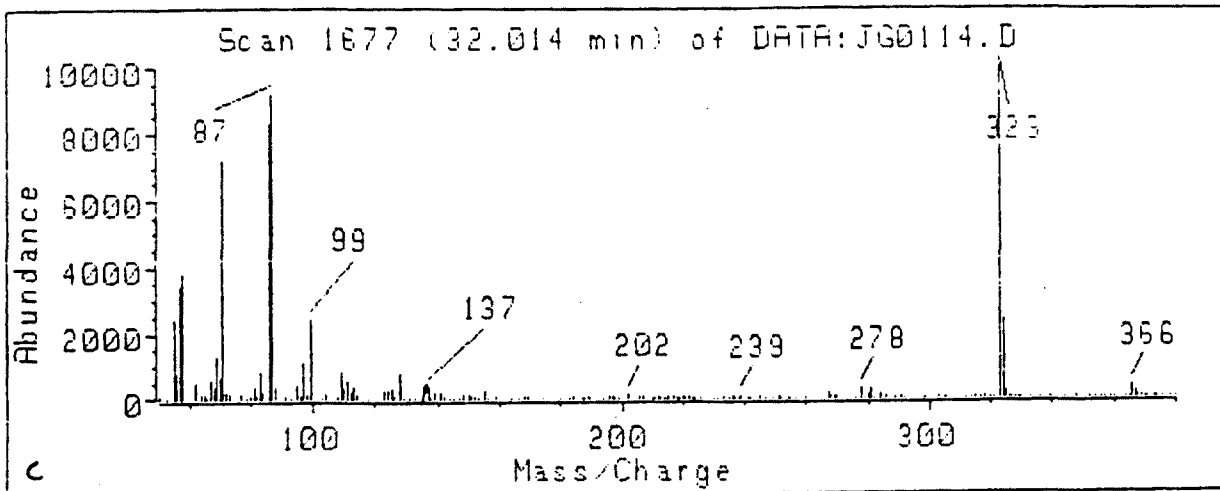


Figura 18C, D i E. Espectres de masses de les 3-, 4-, 5- i 6-pentacosanones.

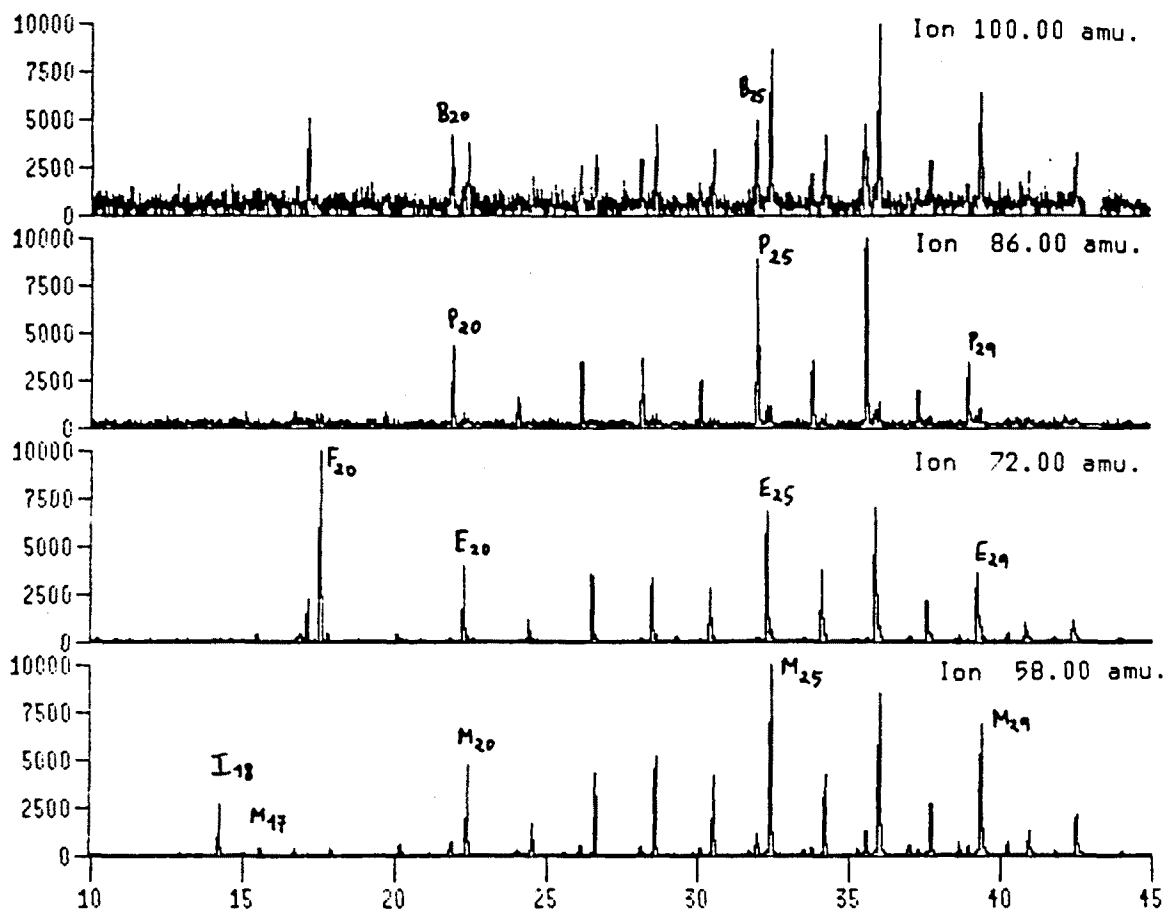


Figura 19. Fragmentogrames de les metil (M), etil (E), propil (P) i butil (B) cetones.

CETONES ISOPRENOIDES

Un altre tipus de cetones àmpliament difoses en mostres sedimentàries són les d'estructura acíclica isoprenoide, usualment relacionades amb productes de degradació del fitol, la part acíclica de la clorofil·la (Ikan et al., 1973).

No obstant, cal esmentar que la 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona també pot ser un artefacte generat a partir del fitol durant el procés de saponificació dels extractes (veure part experimental).

A la figura 20 es mostra l'espectre de masses de 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona (XVa) caracteritzat pel pic base m/z 58, el pic M-58 i la sèrie C_nH_{2n-3} de m/z $95+14n$. També conté el fragment M-15 (3%), el M-18 (20%) i el pic molecular molt poc abundant (3%).

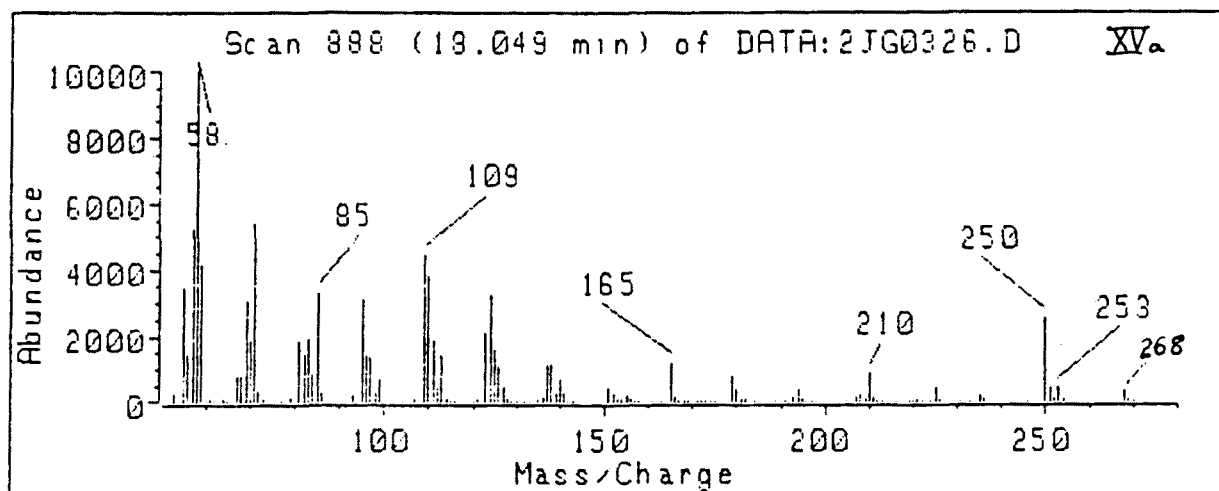
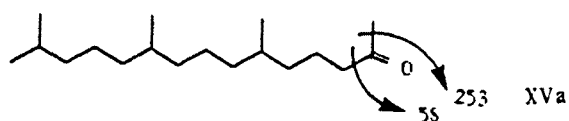
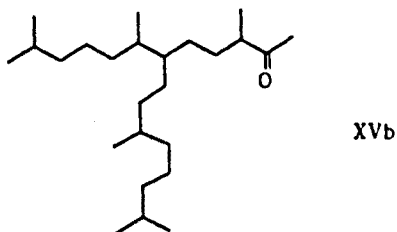


Figura 20. Espectre de masses de la 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona (XVa).

Finalment, es mostren unes cetones trobades per primera vegada a la present tesi, a la conca de Ribesalbes. Aquestes, per similitud als compostos majoritaris allí identificats són probablement cetones ramificades. Els seus espectres de masses apareixen a la figura 21. El primer espectre (Fig. 21A) correspon a la 3,9,13-trimetil-6-(1',5'-dimetilhexil)-2-tetradecanona d'estructura XV b .



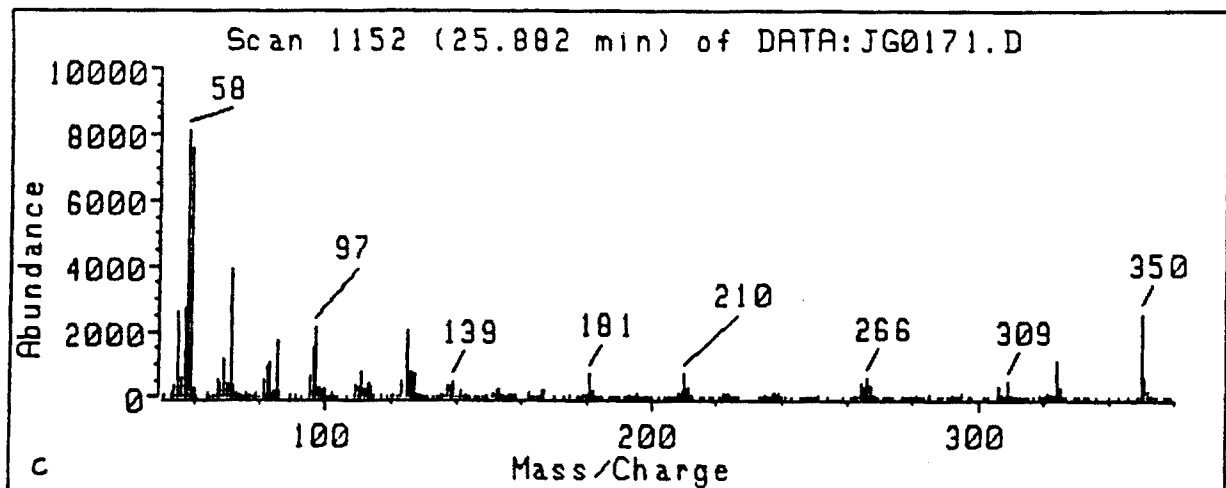
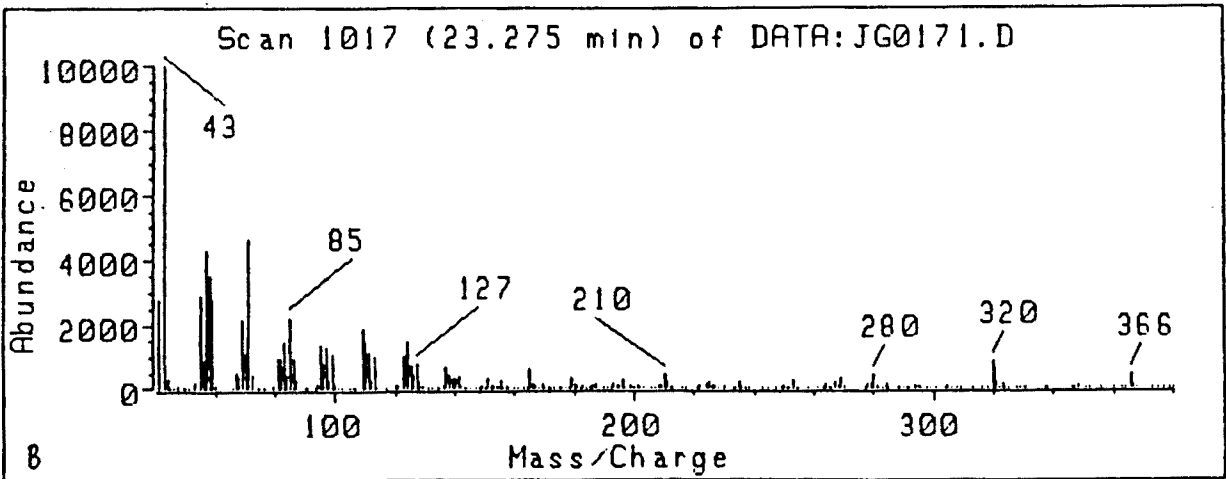
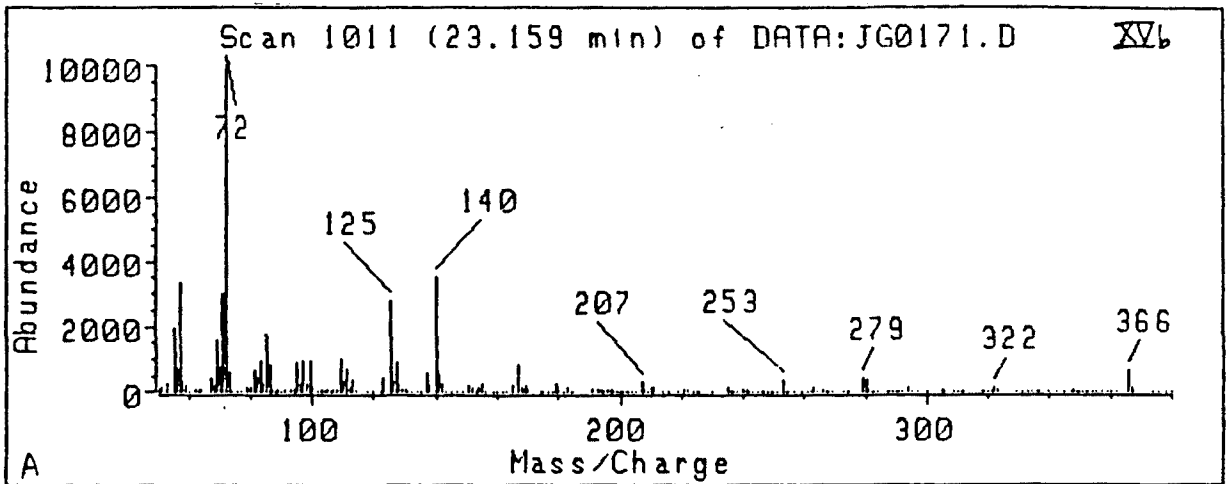


Figura 21A, B i C.

(Continua)

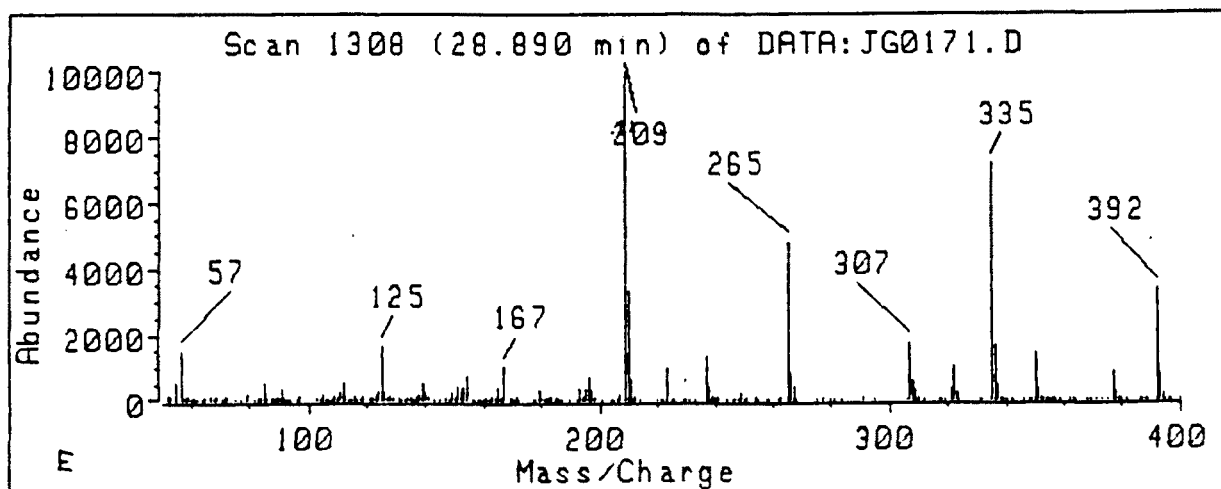
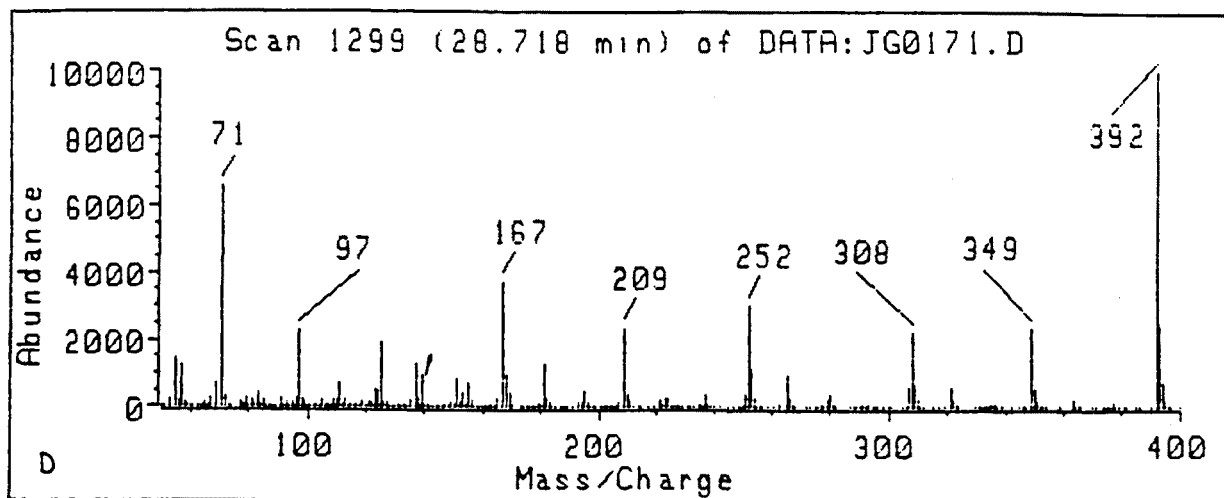


Figura 21D i E. Espectres de masses d'algunes cetones isoprenoides altament ramificades.

CETOALCOHOLS

Els cetoalcohols han estat identificats junt amb els alcandiols (de Leeuw et al., 1981) en sediments marins. A més dels compostos ja descrits per altres autors en mostres geològiques, com són els 1,15 cetoalcohols de 30, 31 i 32 àtoms de carboni (de Leeuw et al., 1981), els de 28, 29; i el de 32 amb una insaturació addicional (Smith et al., 1983); a la present tesi s'han trobat les 1-hidroxi-15-dotriacontanones amb el grup carbonil en posició 11, 12, 13 i 14 pel C30, en posició 16 pel C32 i finalment en posició 17, 19 i 21 pel C34.

L'origen d'aquests compostos se suposa comú al dels diols tal com ho reflexa la bona correlació trobada per Shaw et al. (1986).

Els fragments més importants de l'espectre de masses dels trimetilsilil derivats es recullen a l'esquema de fragmentació del trimetilsilil éter de la 1-hidroxi-15-dotriacontanona (XVI), l'espectre de masses del qual apareix a la figura 22.

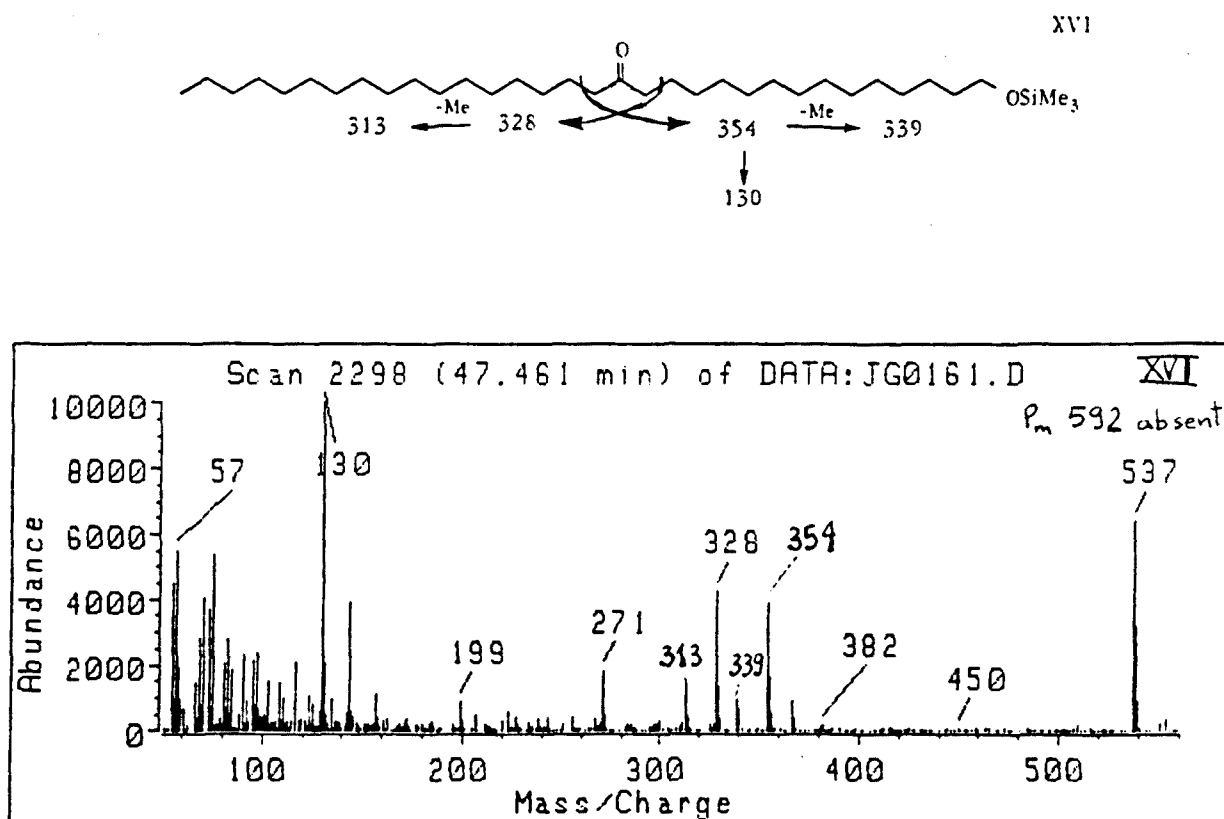


Figura 22. Espectre de masses del trimetilsilil derivat de la 1-hidroxi-15-dotriacontanona (XVI).

ÀCIDS CARBOXÍLICS

En mostres sedimentàries, els compostos amb un grup carboxil es poden trobar fonamentalment en forma d'àcids carboxílics lliures, esters metílics, esters cèrids (combinats amb un alcohol de cadena llarga) i triglicèrids. Normalment s'estudien com a esters metílics mitjançant hidròlisi de la mostra, extracció i posterior metilació (veure part experimental). Només en casos molt especials s'estudien les distribucions d'aquests compostos en la seva funcionalitat original (Cranwell, 1981b).

Els àcids carboxílics de cadena lineal ja s'identificaren en mostres geològiques recents i antigues, a les primeres etapes de desenvolupament de la geoquímica orgànica (Cooper i Bray, 1963). La sèrie homòloga comprèn des de l'àcid de 14 àtoms de carboni fins al de 32, amb un predomini parell. Les distribucions d'àcids de longitud de cadena inferior a 20 àtoms de carboni són d'origen algal o bacterià (Volkman et al., 1980b; Kawamura i Ishiwatari, 1984a i b) i les distribucions amb predomini dels homòlegs de C24, C26 i C28 són degudes a plantes superiors (Nip et al., 1986).

A la figura 23 es mostra l'espectre de masses de l'octadecanoat de metil (XVII), que conté les següents fragmentacions:

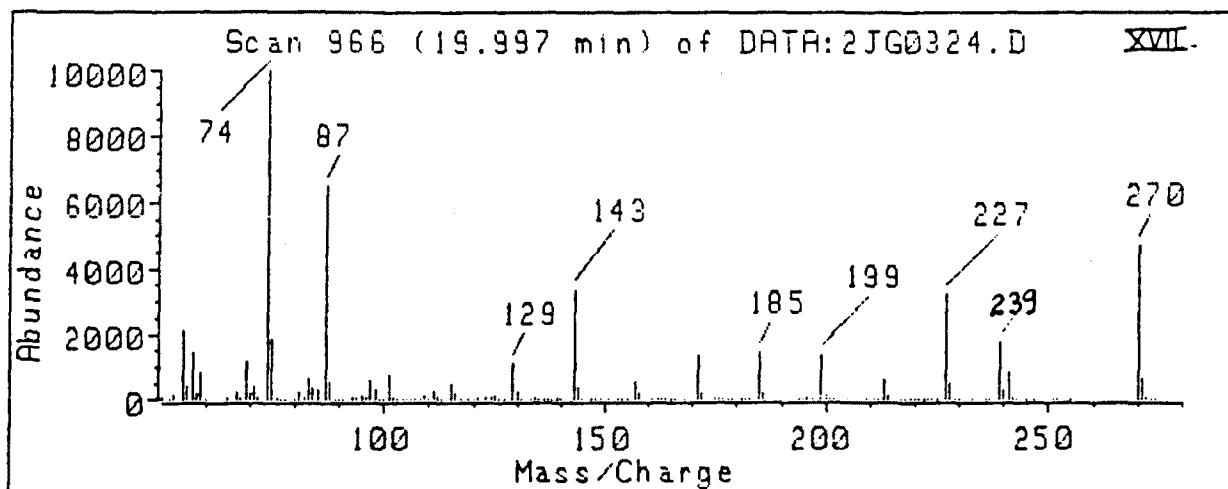
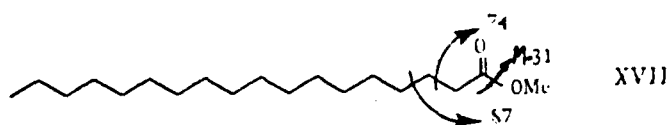


Figura 23. Esquema de fragmentació i espectre de masses de l'octadecanoat de metil (XVII).

Destaca com a pic base el fragment m/z 74 de transposició McLafferty i el m/z 87 que correspon al trencament en γ respecte del grup carbonil. A més el pic molecular i el de pèrdua del grup CH30 (M-31) són bastant intensos.

Aquests àcids però, es poden derivatitzar amb el grup trimetilsilil i aleshores l'espectre de masses es caracteritza pels fragments que es descriuen a la figura 24 per l'octadecanoat de trimetilsilil (XVIII): el pic base a M-15, degut a la pèrdua d'un metil del grup trimetilsilil, un pic a m/z 117 (OCOSiMe₃) junt amb el m/z 132 de transposició McLafferty i el m/z 145 del trencament en γ del carbonil. Finalment els pics m/z 73 i 75, anteriorment descrits, propis dels trimetilsililoxi derivats.

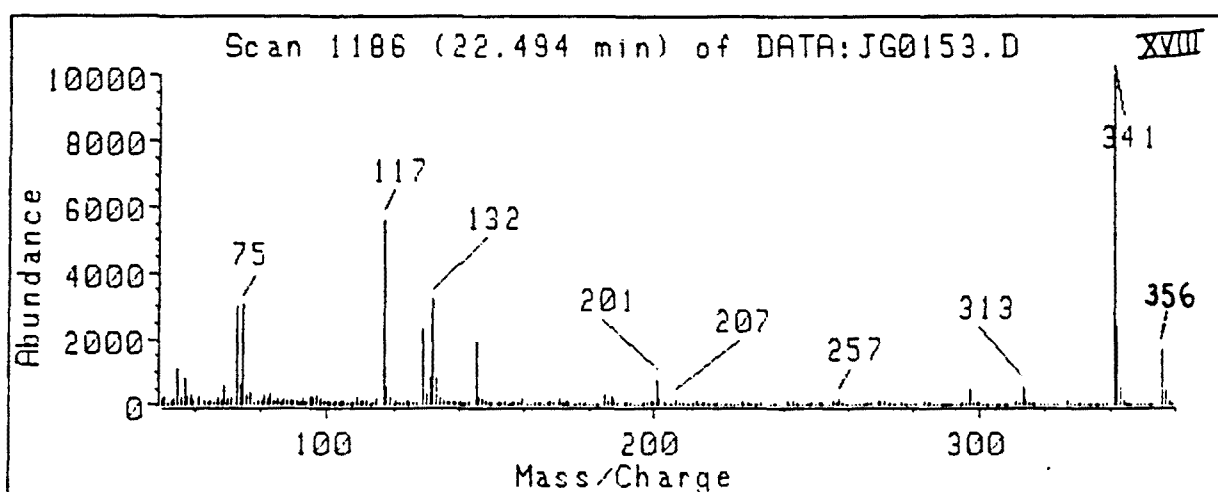
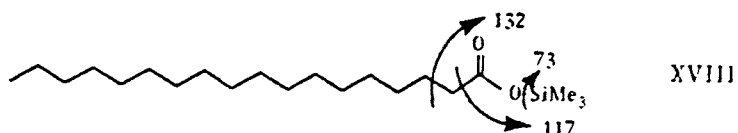


Figura 24. Espectre de masses de l'octadecanoat de trimetilsilil (XVIII).

El trimetilsilil derivat de l'àcid insaturat (Fig. 25) té el mateix pic molecular i el de pèrdua del grup metil (M-15), però amb dues unitats de massa menys. La resta de l'espectre és idèntica, llevat de l'absència del pic m/z 132 degut a la transposició de McLafferty que el derivat α,β -insaturat no pot donar.

Junt amb els àcids lineals apareixen els àcids ramificats. Fonamentalment, els derivats iso i anteiso, i els α i β metil substituïts. Aquests darrers es caracteritzen per tenir uns espectres de masses dominats pels trencaments m/z 88 i 101 en el cas dels compostos α substituïts, i els trencaments m/z 74 i 101 pels β substituïts. Els corresponents derivats sililats presenten un pic base m/z 145 i 159 pels isòmers α i β respectivament (CH₃CHCOOSiMe₃ i CH₃CHCH₂COOSiMe₃).

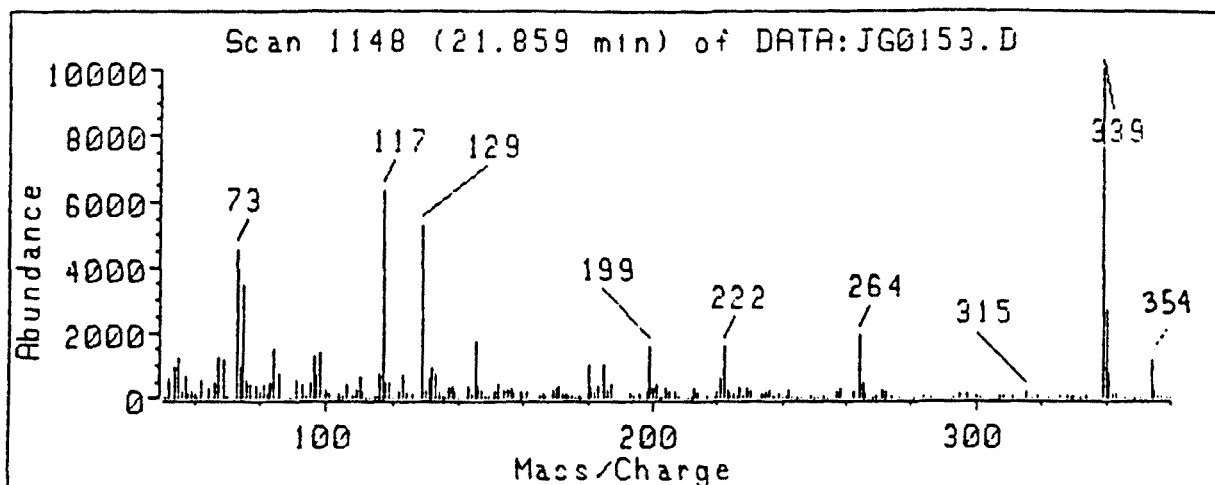
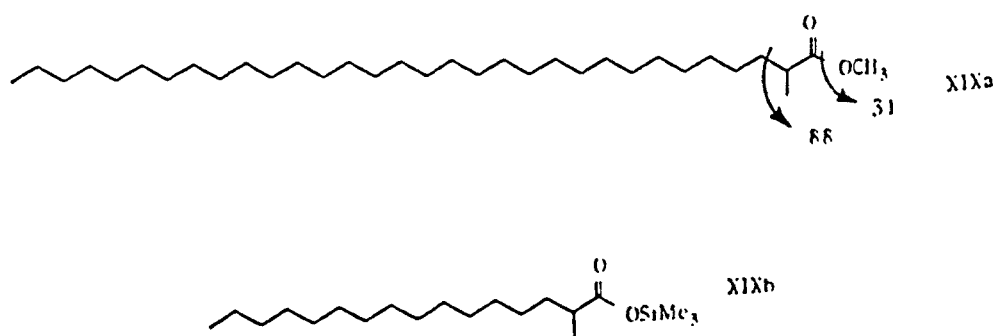


Figura 25. Espectre de masses de l'octadecenoat de trimetilsilil.

A la figura 26A es mostra l'espectre de masses de l'àcid 2-metiltritriacontanoic en forma d'ester metílic (XIXa). El pic molecular és m/z 522 i el pic base m/z 88. A la figura 26B es mostra l'espectre de masses del trimetilsilil derivat de l'àcid 2-metilhexadecanoic (XIXb).



La distribució dels àcids n -alcanoics de predomini parell entorn de C14-C20 s'atribueix a aportis bacterians i algals (Cranwell, 1974). Mentre que el predomini d'àcids saturats parells entorn de C22-C30 és indicatiu de ceres cuticulars de plantes superiors (Kolattukudy, 1980) i per tant va associada a aportis al·lòctons (Farrington i Quinn, 1973).

Els compostos ramificats, més minoritaris, s'han identificat fonamentalment en bacteris (Boon et al., 1977b; Perry et al., 1979; Volkman et al., 1980b). Així els derivats iso i anteiso C15 i C17 són emprats com a indicadors microbians (Leo i Parker, 1966; Perry et al., 1979).

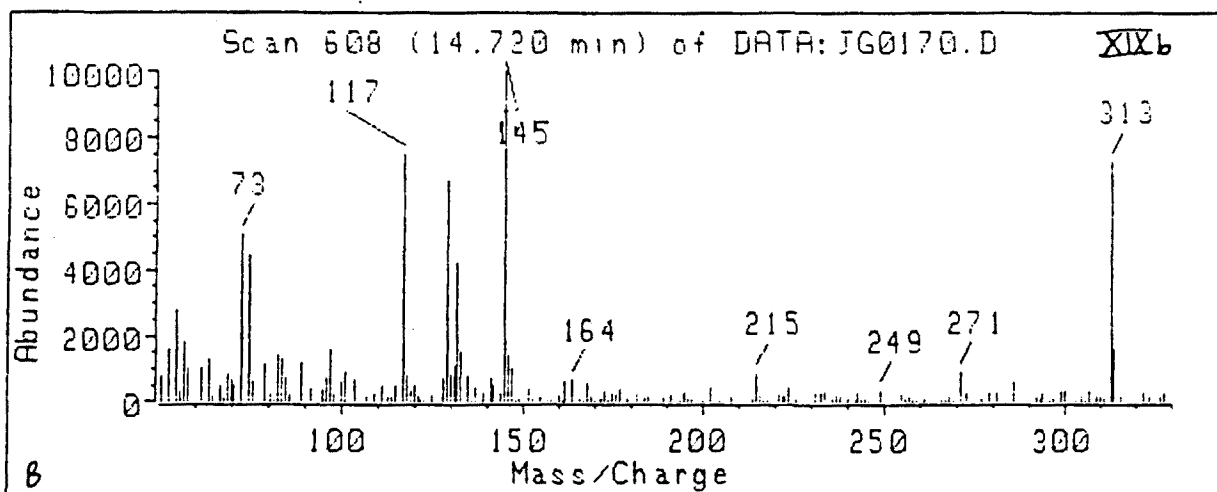
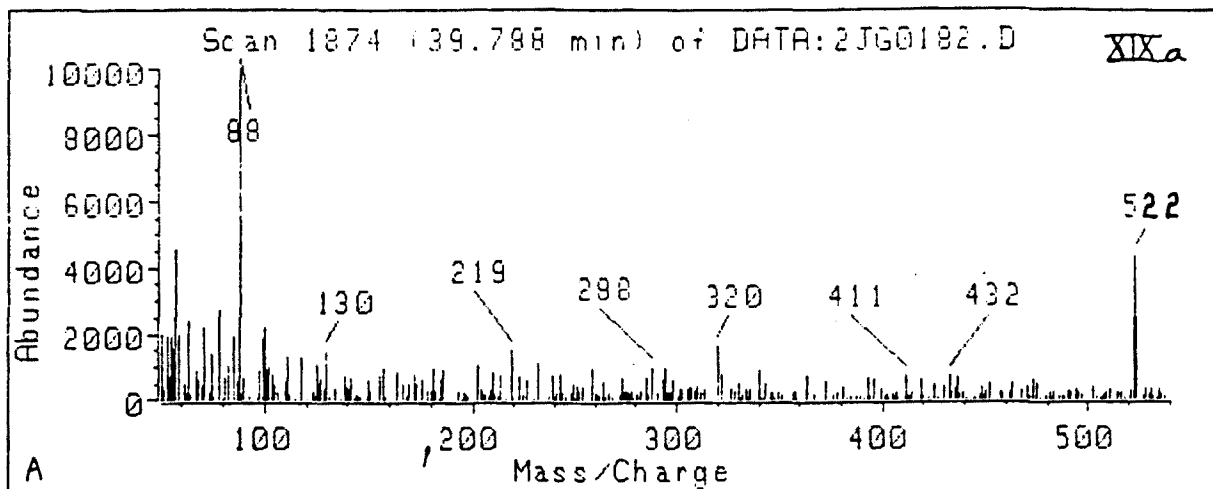


Figura 26A i B. Espectre de masses del 2-metiltriacontanoat de metil (XIXa) i del 2-metilhexadecanoat de trimetilsilil (XIXb).

ÀCIDS ISOPRENOIDES

Altres àcids ramificats són els d'estructura isoprenoide. Com a exemple s'ha escollit l'ester metílic de l'àcid fitanoic (XX) (Fig. 27) que es caracteritza pels fragments m/z 101, 171 i 241, mentre que els fragments del trimetilsilil derivat (XXI) són m/z 159, 229 i 299. De manera paral·lela a l'observat entre els hidrocarburs isoprenoides lineals, els àcids isoprenoides tenen un temps de retenció molt inferior al dels corresponents àcids lineals.

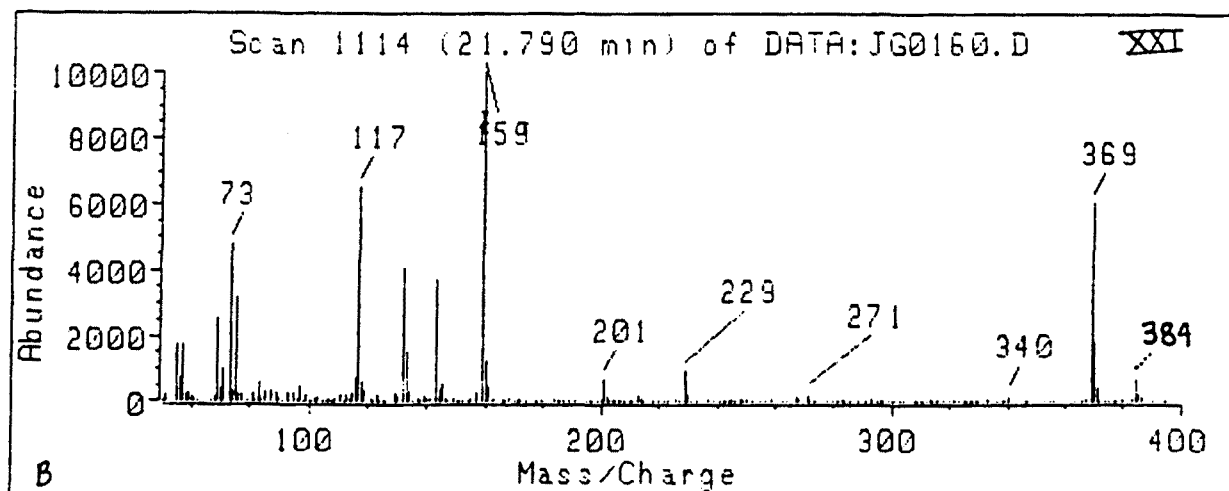
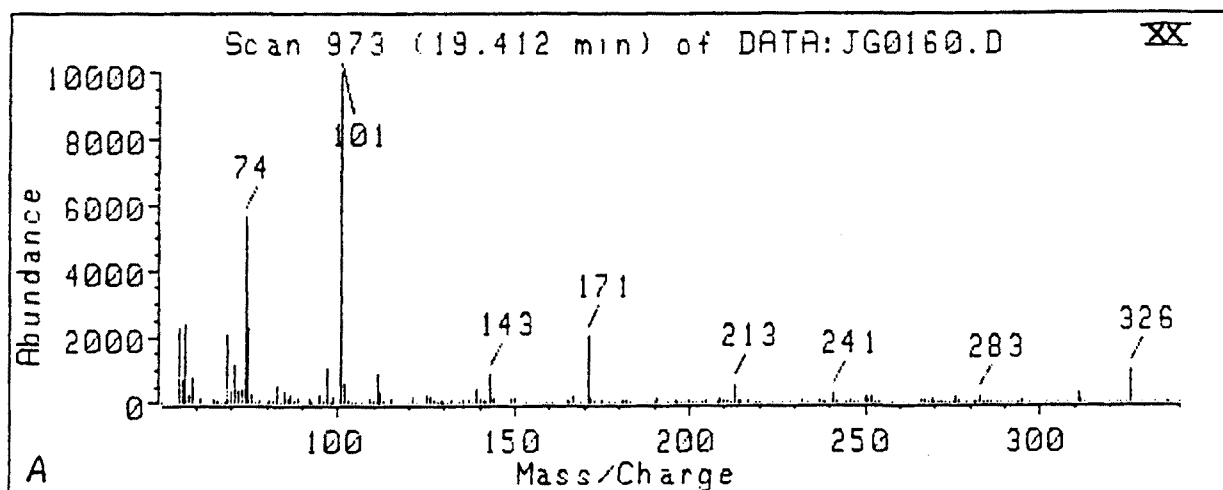
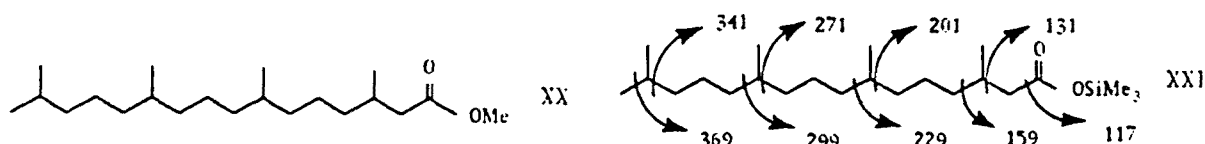


Figura 27A i B.

(Continua)

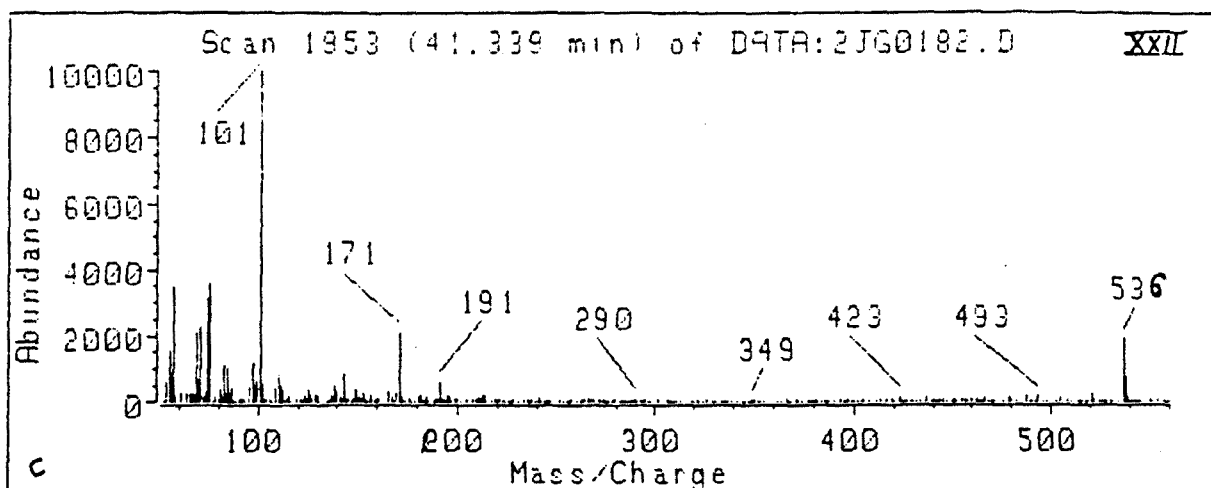
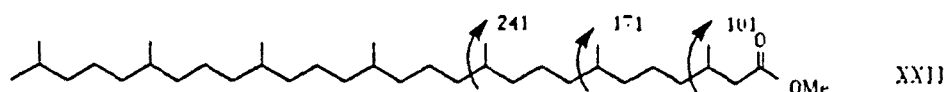


Figura 27C. Espectres de masses del fitanoat de metil (XX)(A) del fitanoat de trimetilsilil (XXI)(B) i del 3,7,11,15,19,23,27-heptametiloctacosanoat de metil (XXII)(C).

L'àcid fitanoic (àcid 3,7,11,15-tetrametilhexadecanoic) prové de l'oxidació del fitol en medi oxidant (espectre de masses a la figura 27). A la present tesi s'ha identificat a més dels àcids isoprenoides de 15 i 20 àtoms de carboni, el de 35 (àcid 3,7,11,15,19,23,27-heptametiloctacosanoic, XXII), ara per ara encara mai trobat en cap mostra geològica. El seu espectre de masses es mostra a la figura 27, on s'indiquen els principals fragments. D'entre ells cal destacar el pic base m/z 101 i el fragment a 70 unitats de massa més (m/z 171), propis dels isoprenoides. El pic molecular (m/z 536) també és important.



Tal com ja s'ha descrit pels alcohols i les cetones, la representació dels fragmentogrames corresponents als trencaments diagnòstic facilita l'estudi d'aquests compostos. Així, pel cas dels àcids es mostren a la figura 28 els fragmentogrames m/z 74, m/z 117 i 132 que corresponen fonamentalment a les distribucions d'àcids en forma de metil i trimetilsilil esters.

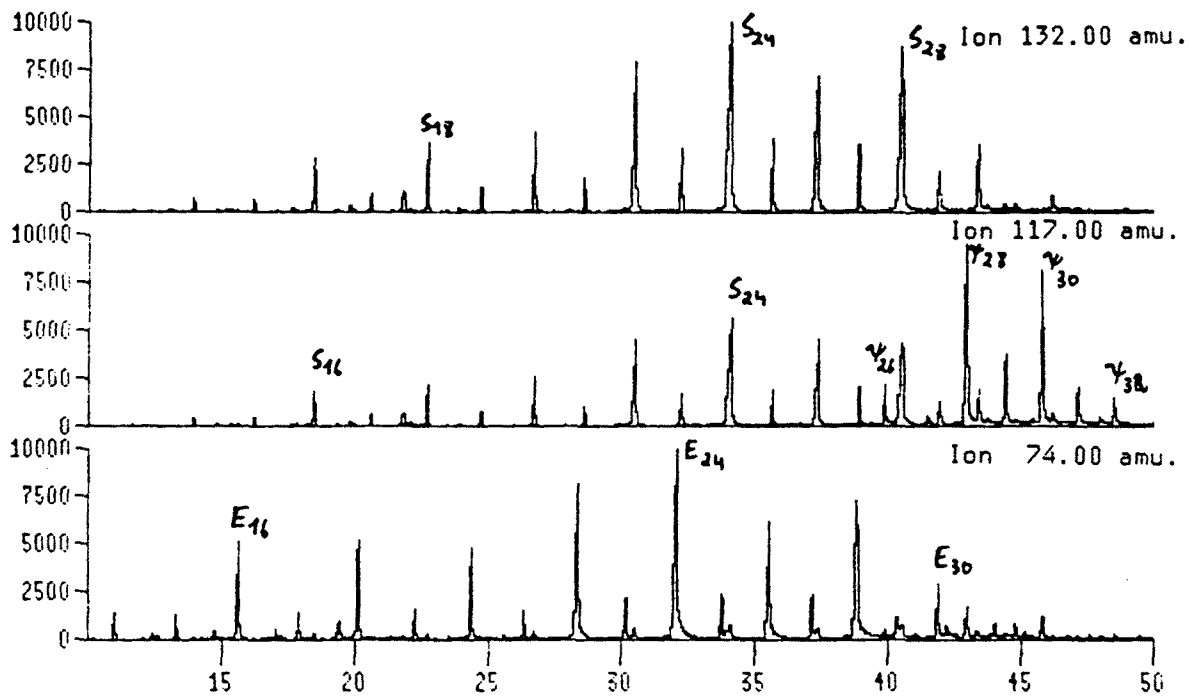


Figura 28. Fragmentogrames corresponents als àcids carboxílics en forma de metil (E, m/z 74) i trimetilsilil esters (S, m/z 132). Fragmentogrames dels trimetilsilil àcids (S) i ($w-1$)-hidroxiàcids (γ) (ambdós a m/z 117).

LACTONES

A la figura 29 es mostren els espectres de masses de dues lactones, una amb el pic molecular m/z 370 i pic base 99, corresponent a una γ -lactona amb una insaturació, i l'altra de pic molecular m/z 338 i pic base m/z 113, corresponent a una δ -lactona de 22 àtoms de carboni. Enlloc del pic molecular s'observa el trencament a M-15.

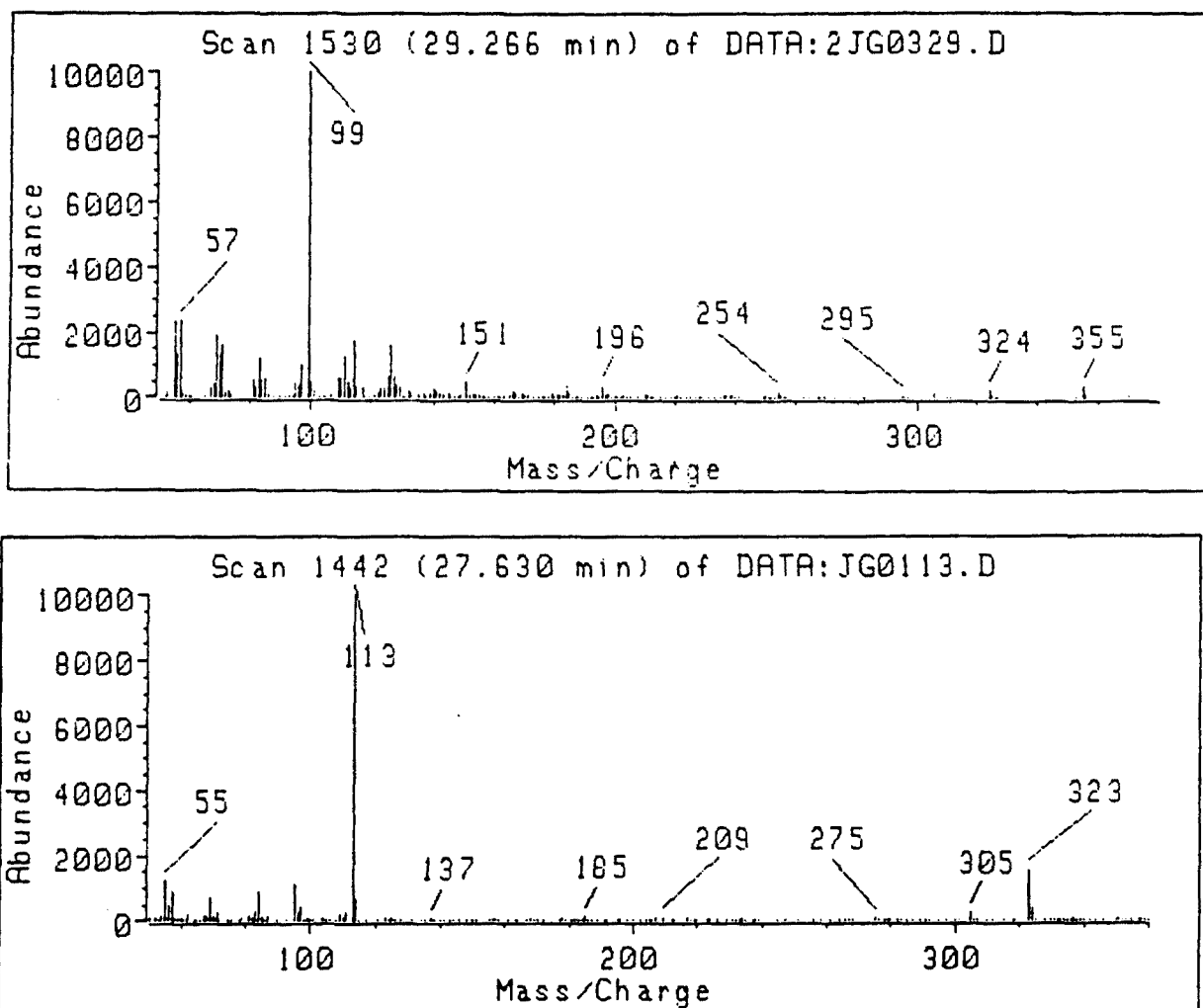


Figura 29. Espectre de masses d'una γ i δ -lactona desconegudes.

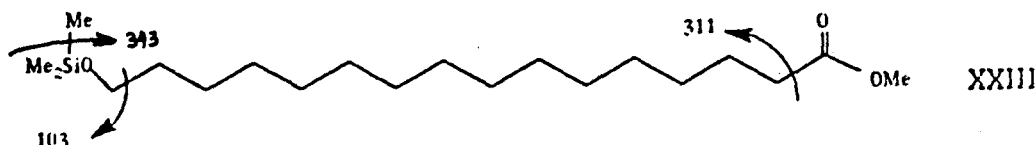
HIDROXIÀCIDS

w-hidroxiàcids

Aquests compostos s'han trobat en diferents conques lacustres i zones costaneres marines (Eglinton et al., 1968a; Cardoso et al., 1977; Cardoso i Eglinton, 1983; Boon et al., 1977b; Cranwell, 1977; Volkman et al., 1980b; Kawamura i Ishiwatari, 1984a i b; Mendoza et al., 1987a; Goossens et al., 1986), així com en carbons (Hunneman i Eglinton, 1969).

Les seves distribucions comprenen cadenes de 12 a 34 àtoms de carboni amb predomini parell (Eglinton i Hunneman, 1968). La seva presència en mostres sedimentàries es relaciona amb aportes d'origen terrestre. Així a la cutina predominen els homòlegs de 16 i 18 àtoms de carboni (Baker i Martin, 1963; Brieskorn i Boss, 1964; Eglinton i Hunneman, 1968; Holloway, 1972a i b, 1973; Hunneman i Eglinton, 1972; Kolattukudy i Walton, 1972; Kolattukudy, 1980; Franich i Volkman, 1982) i a la suberina es troba una distribució amb màxim a l'homòleg de 22 àtoms de carboni (Matic, 1956; Seoane et al., 1953, 1959; Holloway 1972, 1982; Kolattukudy i Agrawal, 1974). Els homòlegs de cadena parell més llarga es troben en algues (Pohl i Wagner, 1972, Boon et al., 1977b; Volkman et al., 1980b; Nichols et al., 1982) i briòfits (molses) (Karunen i Ekman, 1982) i plantes superiors (Murray i Schoenfeld, 1955; Duhamel, 1963). Finalment els w-hidroxiàcids també s'han relacionat amb medis rics en bacteris, ja que alguns microorganismes aeròbics poden hidroxilar la posició w els àcids carboxílics (Stodola et al., 1967; Heinz et al., 1969; Caldicott i Eglinton, 1976; Cardoso et al., 1977).

L'espectre de masses dels w-hidroxiàcids sililats (veure figura 30) es caracteritza per la presència dels següents fragments: m/z 75 del grup OSiMe_2 , m/z 146 degut a la transposició del grup trimetilsilil al grup ester $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OMe}$, M-15 i M-47 (pics d'abundància màxima), M-32 de pèrdua del grup CH_3OH i el m/z 103 propi dels trimetilsilil derivats amb el grup hidroxil terminal. A més d'aquests, es troben dos pics en augmentar el nombre d'àtoms de carboni es van fent més significatius (veure espectre del derivat sililat de 28 àtoms de carboni (XXIII) a la figura 30) com són el pic M-90 i M-122 (Eglinton et al., 1968a; Boon et al., 1977b).



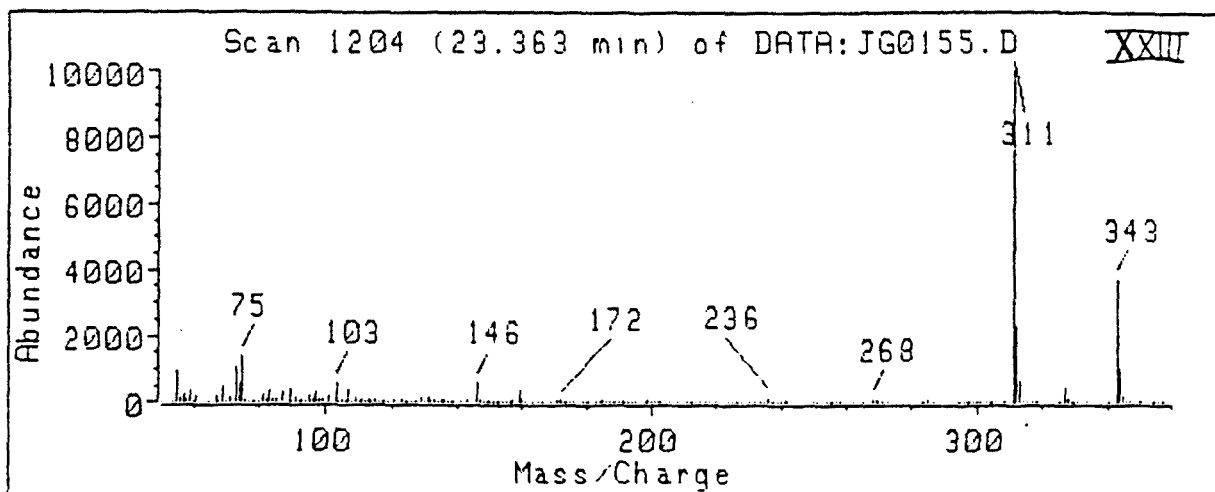


Figura 30. Espectre de masses del 16-trimetilsililoxi hexadecanoat de metil (XXIII).

A la figura 31 es mostra l'espectre del mateix àcid hexadecanoic anteriorment descrit, amb les funcions hidroxil i carboxil trimetilsilil derivades (XXIV). L'espectre es caracteritza pel pic base de pèrdua d'un grup metil (M-15), el pic de pèrdua del grup metoxi (M-31) i el pic m/z 311, idèntic al de l'espectre de la figura 30, que representa la pèrdua addicional del fragment SiMe₂. Els pics m/z 204 i m/z 217 del trimetilsilil derivat corresponen respectivament als m/z 146 i 159 de l'ester metílic, però amb 58 unitats de massa més degudes al fragment SiMe₂ esmentat. Finalment els pics m/z 75 i 103 també s'hi troben presents.

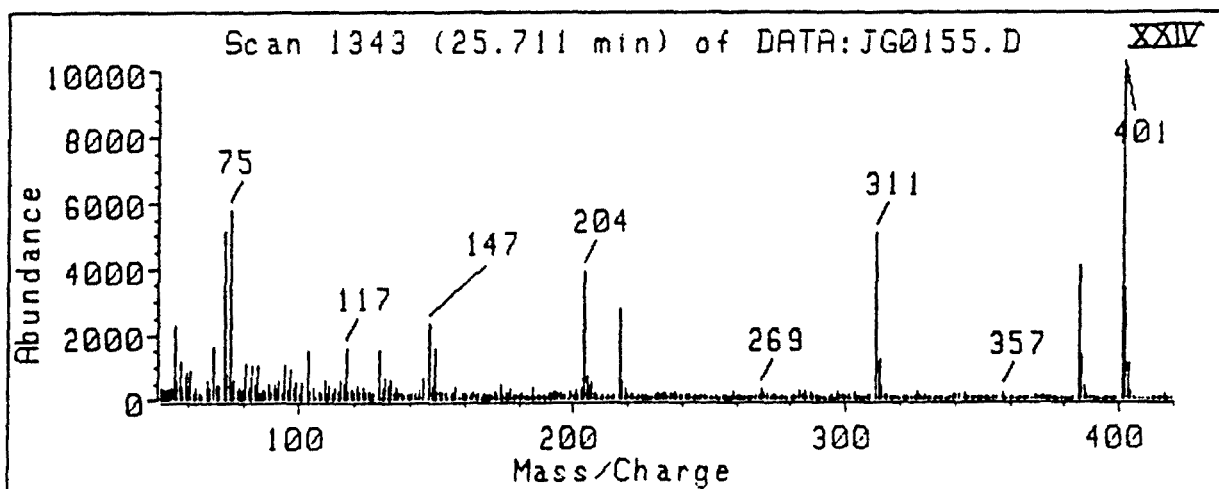
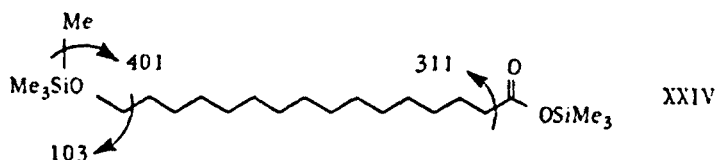


Figura 31. Espectre de masses del 16-trimetilsililoxi hexadecanoat de trimetilsilil (XXIV).

En darrer terme es mostren a la figura 32 els espectres de masses del trimetilsilil éter de l'ester metílic de l'àcid triacontanoic (XXV) i el seu anàleg α,β -insaturat. En ambdós casos, els pics característics són: M-15, M-47 i M-122. Obviament difereixen en dues unitats de massa degudes a la presència d'una insaturació en el darrer compost.

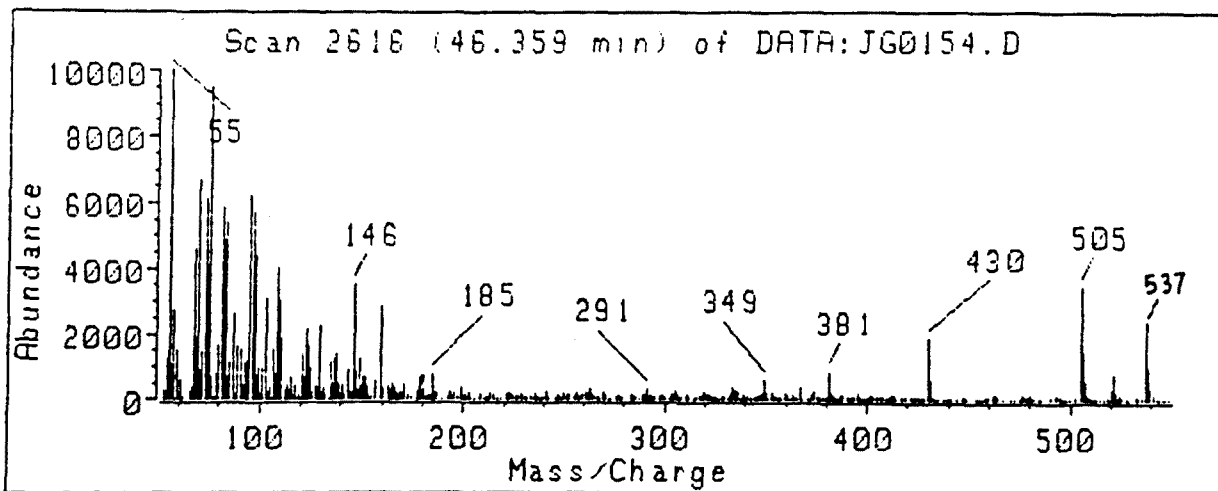
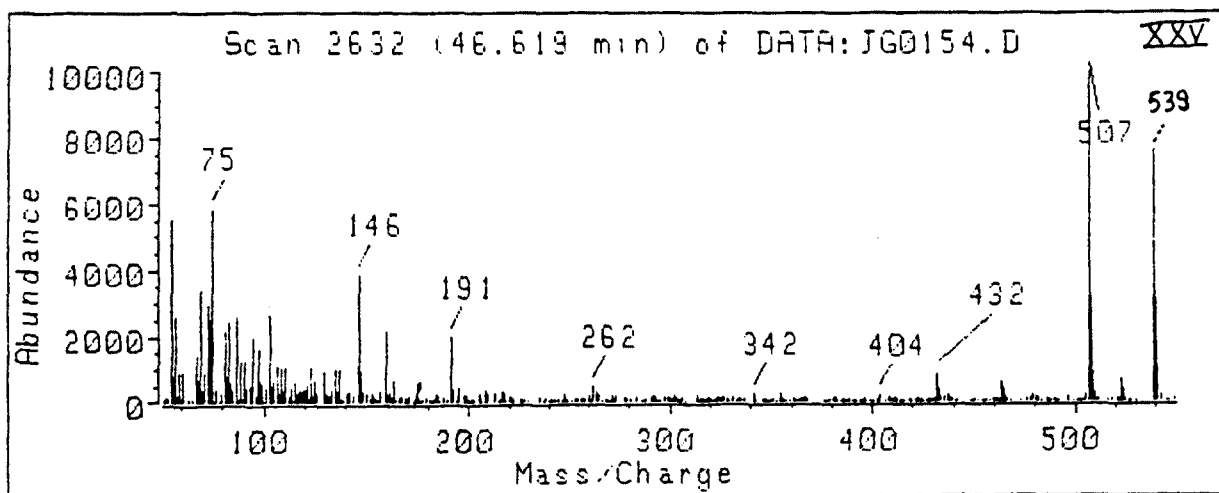
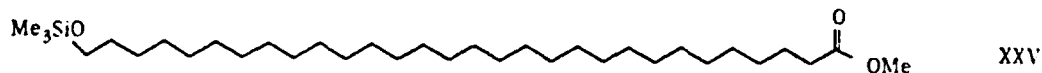


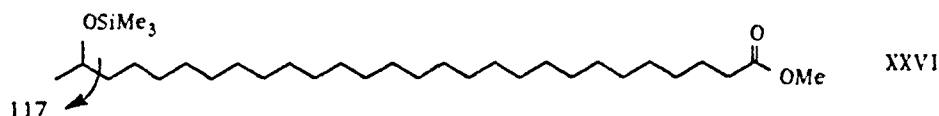
Figura 32. Espectre de masses del trimetilsilil derivat del 30-hidroxitriacontanoat de metil (XXV) i del 30-hidroxi-2-triacontenoat de metil.

(w-1)-Hidroxiàcids

Aquests compostos s'han trobat en sediments marins costaners (Boon et al., 1977b; Shaw i Johns, 1985) i en sediments lacustres (Mendoza et al., 1987a). La seva síntesi i caracterització estructural ha estat feta per Hamberg i Björkem (1971).

Distribucions de (w-1) hidroxiàcids amb màxim a l'homòleg de 16 àtoms de carboni s'han identificat a la cutina dels briòfits (Caldicott i Eglinton, 1976) i algues (Shaw i Johns, 1985). Els homòlegs de més de 26 àtoms de carboni, tal com també és característic dels w-hidroxiàcids, poden provenir o bé de cianobacteris (Matsumoto et al., 1987) o bé de la hidroxilació d'alcans i àcids grassos en posició (w-1) originada per alguns microorganismes aeròbics (Tulloch et al., 1962; Kester i Foster, 1963; Heinz et al., 1969; Björkem i Hamberg, 1971; Boyd, 1972; Fulco, 1974; Miura i Fulco, 1975). A les mostres estudiades s'han trobat els hidroxiàcids de 24, 26, 28, 30, 32 i 34 àtoms de carboni que predominen i els de cadena senar de 25, 27 i 29.

Els fragments característics del seu espectre de masses són m/z 117, i m/z 73 i 75 propis dels silil derivats; junt amb aquests fragments hi ha el de M-15 i M-122 i el m/z 146 i 159 que també apareixen en els w-hidroxiàcids. Finalment es troba un doblet característic dels (w-1)-hidroxiàcids: M-44 i M-47. Com a exemple es mostra a la figura 33 l'espectre de masses de l'homòleg C28 (XXVI).



A la mateixa figura 33 es mostra l'espectre del (w-1)-hidroxiàcid de 28 àtoms de carboni amb una insaturació. Té el pic molecular m/z 524, així com els pics de pèrdua de 15, 47 i 122 Daltons, que corresponen als mateixos pics del derivat saturat, si bé surten desplaçats dues unitats de massa menys.

Com a resum del que s'ha explicat fins ara, a la figura 28 es mostren els fragmentogrames, corresponents als fragments m/z 132 i 117, que representen els àcids no substituïts i aquests junt amb els w-1 hidroxiàcids trimetilsilil derivats.

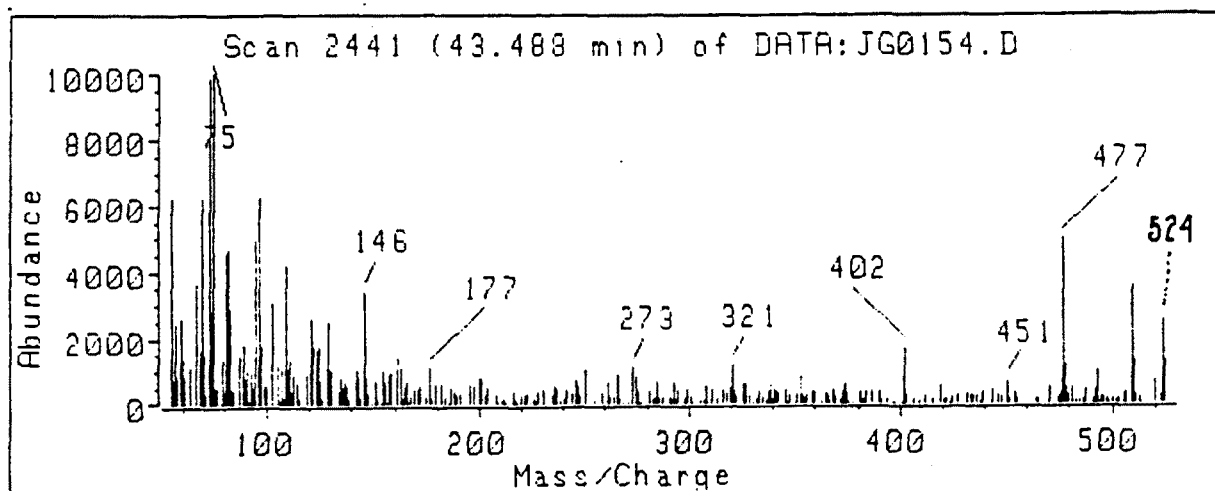
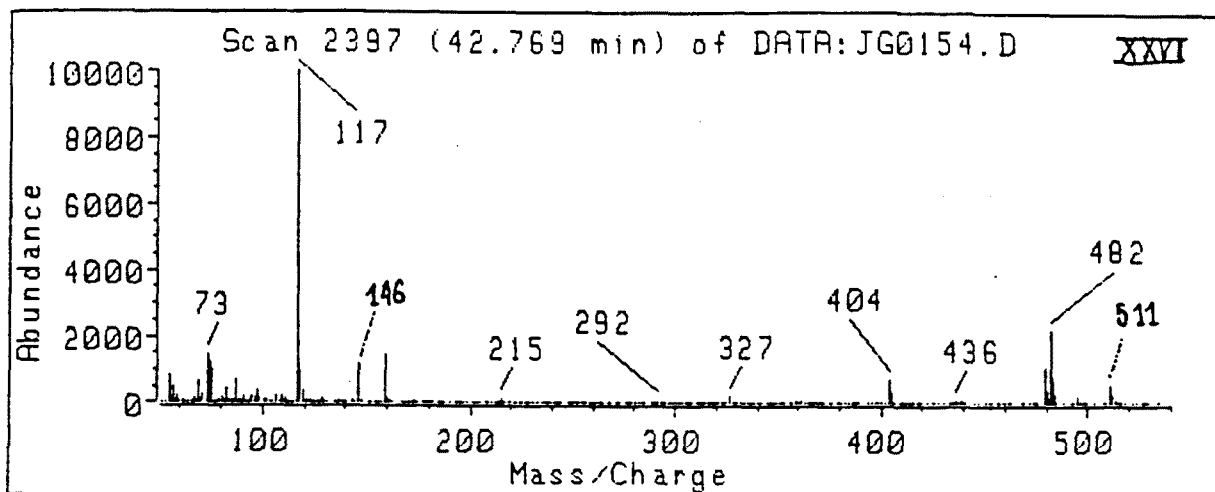


Figura 33. Espectre de masses del 27-hidroxi-octacosanoat (XXVI) i del 27-hidroxi-2-octacosenoat de metil ambdós trimetilsilil derivats.

Hidroxiàcids a les posicions centrals de la cadena

Entre els àcids carboxílics amb grups hidroxil al mig de la cadena s'han descrit dos tipus fonamentals de compostos. El primer grup està format pels hidroxiàcids amb dos grups hidroxil, un dels quals és a l'extrem i l'altre està centrat, també anomenats àcids cutínics i suberínics (Cardoso i Eglinton, 1983). Aquests es consideren indicadors de plantes superiors, ja que apareixen a l'escorça dels arbres.

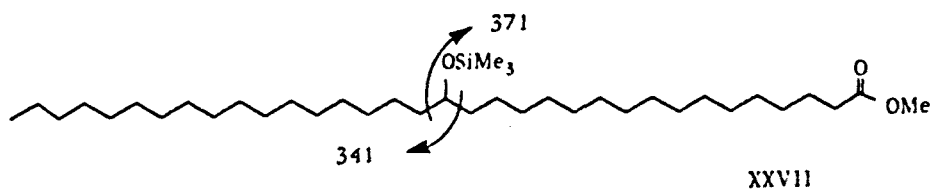
El segon tipus el formen els àcids carboxílics amb un sol grup hidroxil al mig de la cadena. Han estat descrits per primera vegada per ten Haven (1986) i es consideren d'origen bacterià (Pearson et al., 1974; Thomas, 1972).

A la present tesi s'han identificat per primera vegada en mostres geològiques, els següents hidroxiàcids amb el grup hidroxil en posicions centrals de la cadena:

Homòleg	Posició del grup hidroxil
C36	18, 19, 20, 21, 22 i 23
C35	17, 18 i 19
C34	16, 17, 18 i 19
C33	15, 16, 17, 18 i 19
C32	15, 16 i 17
C31	14, 15 i 16
C30	13, 14 i 15
C29	12, 13 i 14
C28	11, 12, 13 i 15
C27	8, 9 i 10
C26	13

La majoria d'aquests es mostren en els fragmentogrames de la figura 34, on es representa la posició del grup hidroxil respecte del carboxil i el nombre d'àtoms de carboni del corresponent hidroxiàcid.

Els espectres de masses d'aquests compostos es caracteritzen pels fragments m/z 73 i 75 propis dels derivats sililats, el pic m/z 146 de transposició del grup trimetilsilil i els pics corresponents als fragments d'intensitat molt elevada TMSO-CH-(CH₂)_n-COOMe i el CH₃-(CH₂)_m-CH-OTMS, que permeten localitzar la posició del grup hidroxil. Això es mostra a la figura 35 on hi ha les fragmentacions de l'àcid 17-hidroxitetratricosanoic. La funció àcid carboxílic es troba en forma d'ester metílic i el grup hidroxil com a trimetilsilil derivat (XXVII).



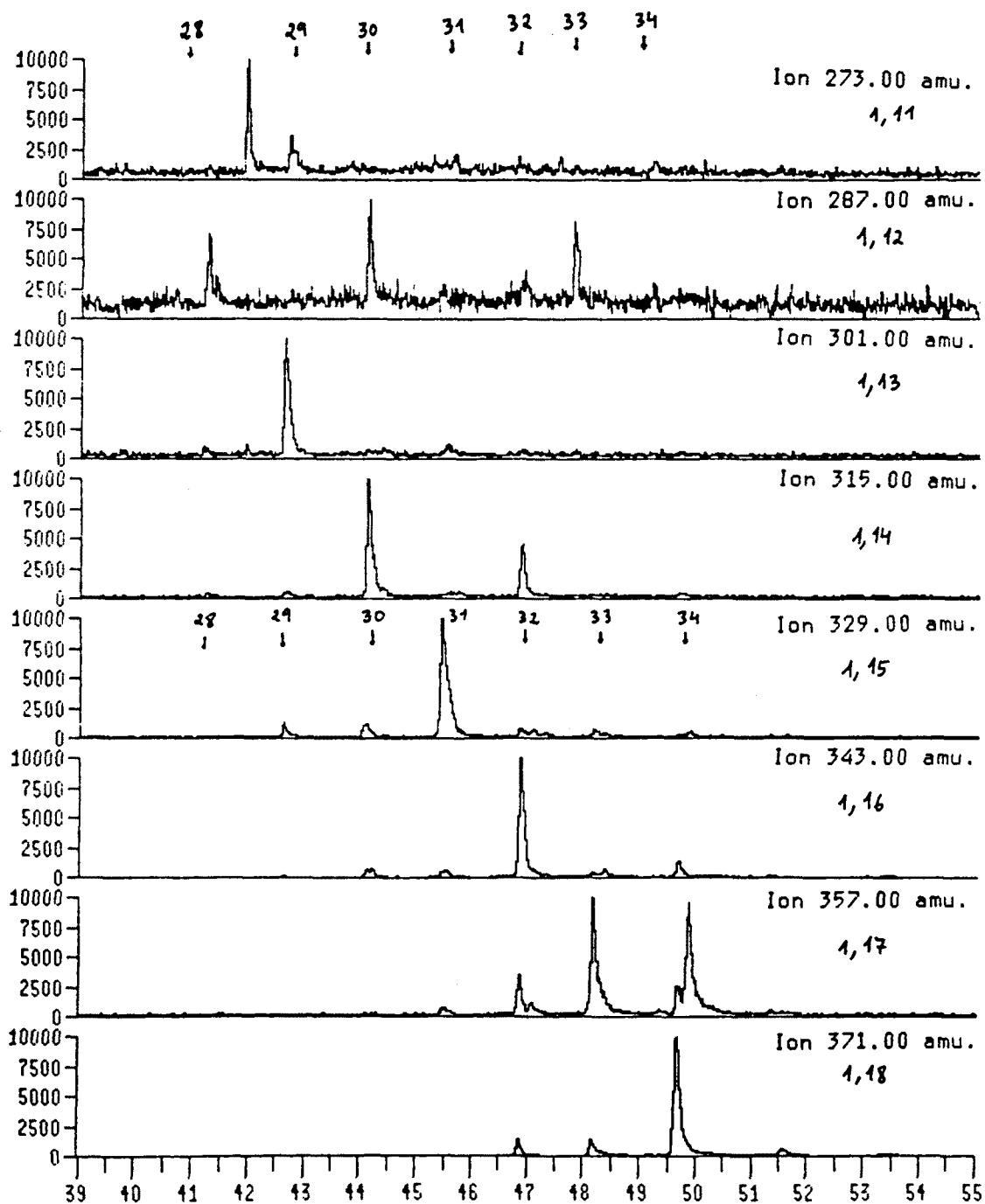


Figura 34. Fragmentogrames corresponents als hidroxiaïcids centrats al mig de la cadena, a la part superior s'indica el nombre de carbonis dels homlegs i a cada fragmentograma la disposició del grup carboxil i hidroxil.

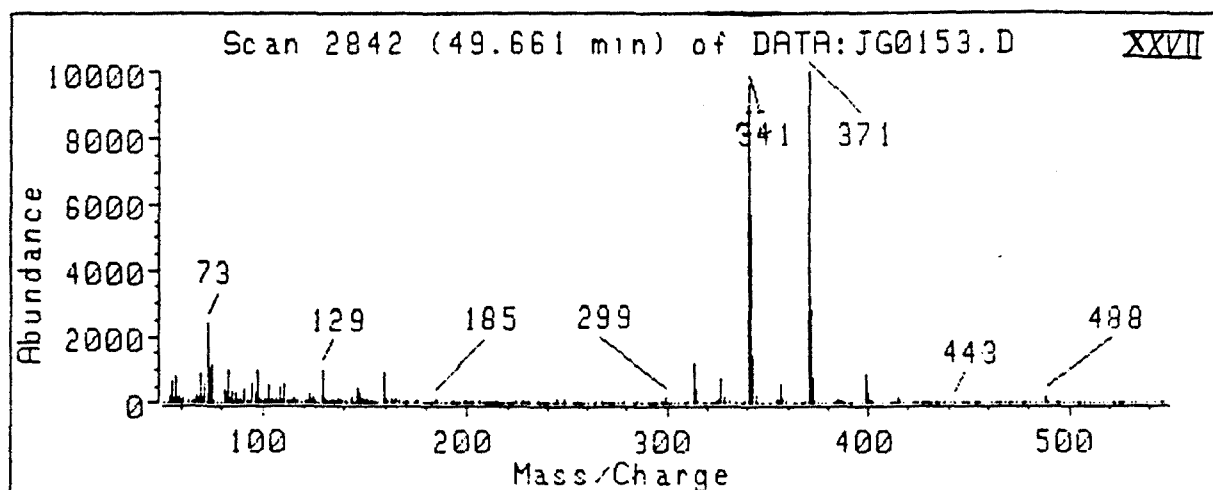


Figura 35. Espectre de masses del 17-hidroxitetracosanoat de metil trimetilsilil derivat (XXVII).

Oxoàcids centrats al mig de la cadena

A més dels hidroxiàcids s'han identificat per primera vegada a la present tesi alguns oxoàcids centrats al mig de la cadena. Aquests es caracteritzen pels pics de transposició de McLafferty $\text{CH}_2=\text{COH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOMe}$ i $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m-\text{COH}=\text{CH}_2$ intensos, i el pic molecular d'intensitat molt baixa. Com a exemple, a la figura 36 queda reflectit l'espectre de masses del 17-oxotetratricosanoat de metil, en el qual el pic base m/z 312 i el fragment m/z 282 corresponen als dos trencaments en β del grup carbonil central, anteriorment descrits.

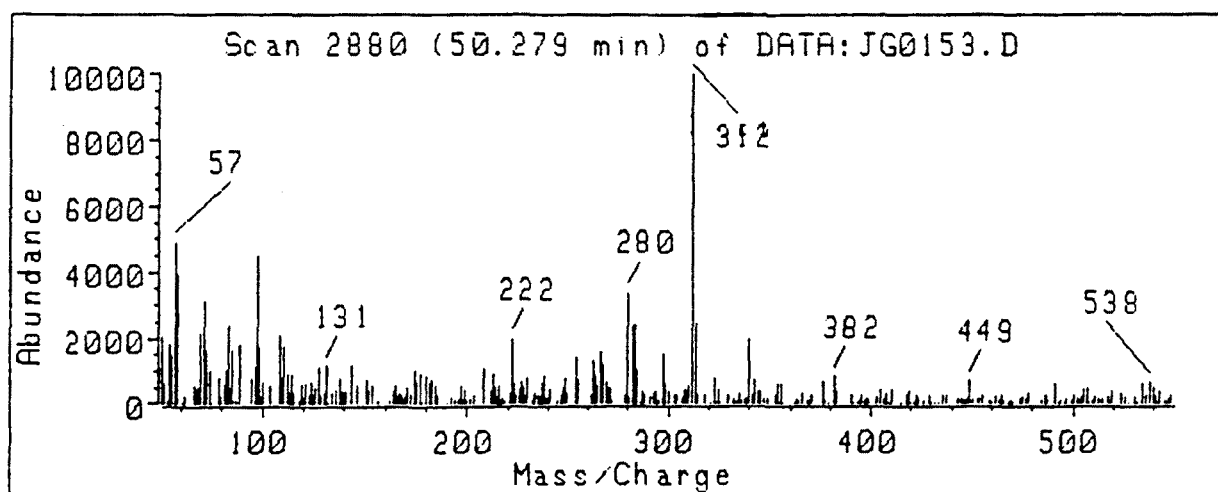


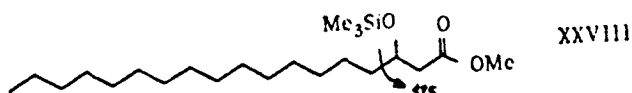
Figura 36. Espectre de masses del 17-oxotetratricosanoat de metil.

β -Hidroxiàcids

Des que Eglinton et al. (1968b) identificaren aquests compostos en sediments d'un llac, aquest grup d'hidroxiàcids ha estat el més estudiat, tant en medis lacustres (Cardoso et al., 1977; Cranwell, 1981a, 1984b; Kawamura i Ishiwatari 1982, 1984a i b; Cardoso i Eglinton, 1983, Boon et al., 1983) com en medis marins (Boon et al., 1977b; Barnes et al., 1979; Volkman et al., 1980b; Cardoso i Eglinton, 1983; Klok et al., 1984; Shaw i Johns, 1985; ten Haven, 1986; Goossens et al., 1986) i en tapisos algals i cianobacterians (Cardoso et al., 1977; Boon et al., 1983). La confirmació estructural mitjançant síntesi de compostos de referència fou duta a terme per Boon et al. (1977b).

El seu origen s'atribueix a l'oxidació microbiana dels àcids grassos (Eglinton et al., 1968b; Cranwell, 1981a). Els hidroxiàcids de 10 a 20 àtoms de carboni amb predomini parell provenen de bacteris (Park i Berger, 1967; Lüderitz, 1970; Rietschel et al., 1972; Braun i Hantke, 1974; Shaw, 1974; Boon et al., 1977a; Wollenweber et al., 1980; Goossens et al., 1986; Mendoza et al., 1987b), mentre que els de cadenes més llargues provenen de l'oxidació bacteriana dels àcids grassos presents de les plantes superiors (Stumpf i Bakery, 1960).

L'espectre de masses d'aquests compostos (XXVIII) es caracteritza pel fragment M-15 i el m/z 175 corresponent al fragment TMS-OCHCH₂COOMe.



Cal esmentar, no obstant, que junt amb els β -hidroxiàcids apareixen indefectiblement artefactes com els àcids α,β -insaturats productes de la deshidratació motivada per l'escalfament durant l'extracció; β -cloroàcids deguts al tractament hidrolític de la fracció àcida amb àcid clorhídric i β -metoxiàcids que apareixen com a producte de la saponificació metanòlica.

α -hidroxiàcids

Identificats per primera vegada per Eglinton et al. (1968b) es troben també en medis marins i lacustres (Boon et al., 1977b; Cardoso i Eglinton, 1983; Goossens et al., 1986; Mendoza et al., 1987b). A les mostres estudiades dins de la present tesi s'han identificat els homòlegs de 22, 24 i 26 àtoms de carboni.

Els hidroxiàcids de cadena curta C10-C20 i predomini parell provenen de bacteris gram-negatius (Eglinton et al., 1968b; Jantzen, 1984; Goossens et al., 1986) i microalgues (Matsumoto et al., 1984). Els de cadena més llarga d'aquests s'han identificat en llevats (Fulco, 1967; Nurminen i Suomalainen, 1971) i algues (Volkman et al., 1980b). També apareixen com a producte de degradació d'àcids carboxílics de cadena llarga mitjançant bacteris (Yano et al., 1971) i fins i tot en les mateixes ceres de plantes superiors (de Pascual et al., 1966; Kolattukudy, 1970).

Tal com es mostra en el següent espectre de masses (Fig. 37) la fragmentació dels α -hidroxiàcids (XXIX) dona com a pics característics la pèrdua d'un grup metil i del grup CO₂CH₃ (m/z 59), que són els pics de major abundància. També es troba el trencament m/z 129 emprat en la recerca per fragmentografia dels α -hidroxiàcids.

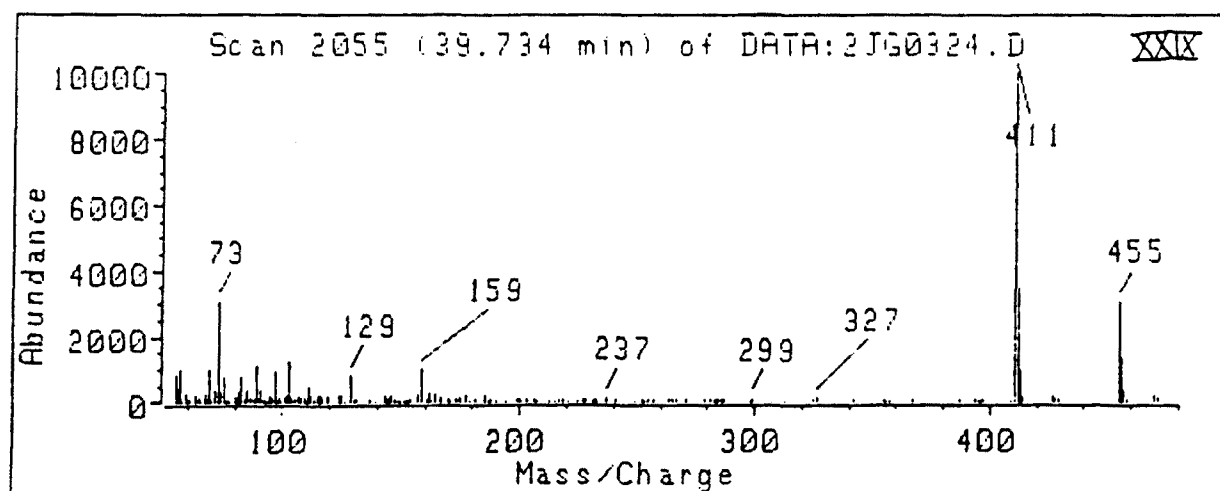
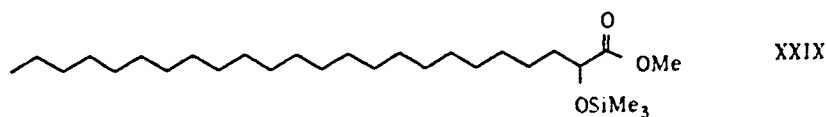


Figura 37. Espectre de masses del 2-hidroxihexacosanoat de metil, trimetilsilil derivat (XXIX).

Àcids dicarboxílics

Els àcids dicarboxílics s'han identificat en ambients molt diferents (Boon et al., 1977b; Volkman et al., 1980b; ten Haven, 1986) si bé fonamentalment lacustres (Haug et al., 1967; Eglinton et al., 1968b; Douglas et al., 1970a; Ishiwatari i Hanya, 1975; Cranwell, 1977). La seva distribució compren els homòlegs de 12 a 34 àtoms de carboni i predomini parell. A les mostres analitzades a la present tesi s'han trobat els de cadena lineal des de 12 a 36 àtoms de carboni.

Aquests compostos provenen de l'oxidació microbiana dels àcids carboxílics (Kusunose et al., 1964; Ishiwatari i Hanya, 1975), o dels ω -hidroxiàcids (Eglinton et al., 1968b; Cranwell, 1977) originats per l'oxidació bacteriana d'alcans (Kester i Foster, 1963). Els homòlegs de 14 a 19 àtoms de carboni sense predomini s'han identificat en el *Botryococcus braunii* (Douglas et al., 1968). O bé pels homòlegs de cadena superior a C22, si el predomini és parell s'originen a les plantes superiors (Lamberton i Redcliffe, 1960; Lamberton, 1961; Kolattukuddy, 1972).

El seu espectre de masses es caracteritza pel pic base m/z 98 degut al fragment cíclic C₆H₁₀ (trencament diagnòstic); així com els fragments propis dels àcids carboxílics m/z 74 i 87 i els fragments de pèrdua de 31 i 73 unitats de massa deguts a grups C_nH_{2n-102} (Ryhage i Stenhagen, 1964). A la figura 38 es mostra l'espectre de masses del 1,19-nonadecandioat de dimetil (XXX).

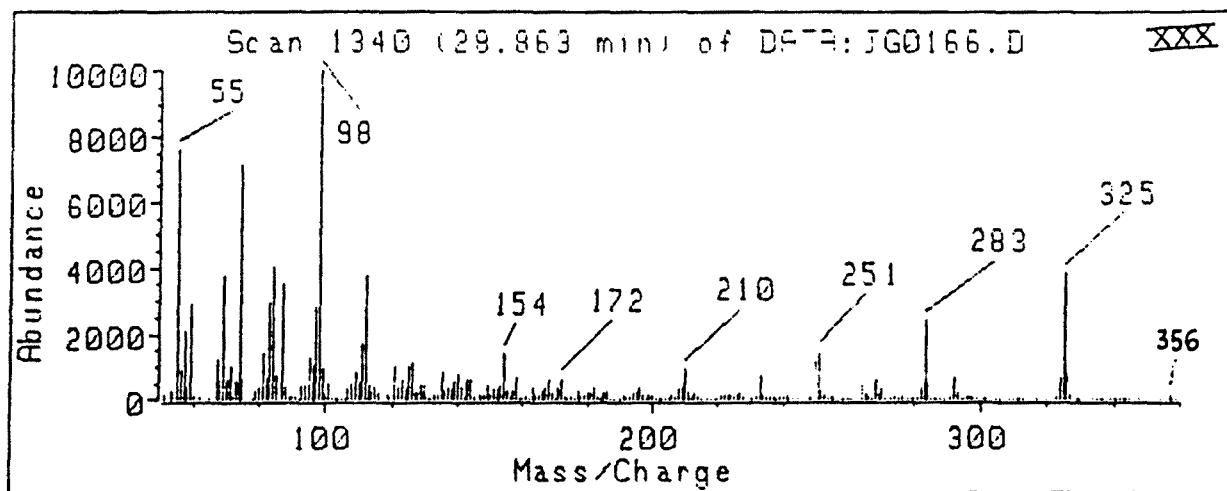
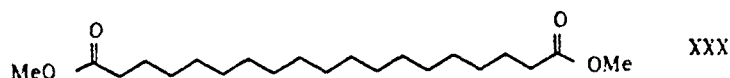


Figura 38. Espectre de masses del 1,19-nonadecandioat de dimetil (XXX).

A més d'aquests compostos s'han identificat els àcids dicarboxílics hidroxilats en posicions centrals de la cadena (XXXI)(Figura 39), que es caracteritzen pel pic base m/z 98 propi dels dicarboxilats de dimetil, i pel fragment que conté la funció hidroxil trimetilsilil $\text{CHOTMS}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOMe}$, que també apareix en els hidroxiaïcids centrats:

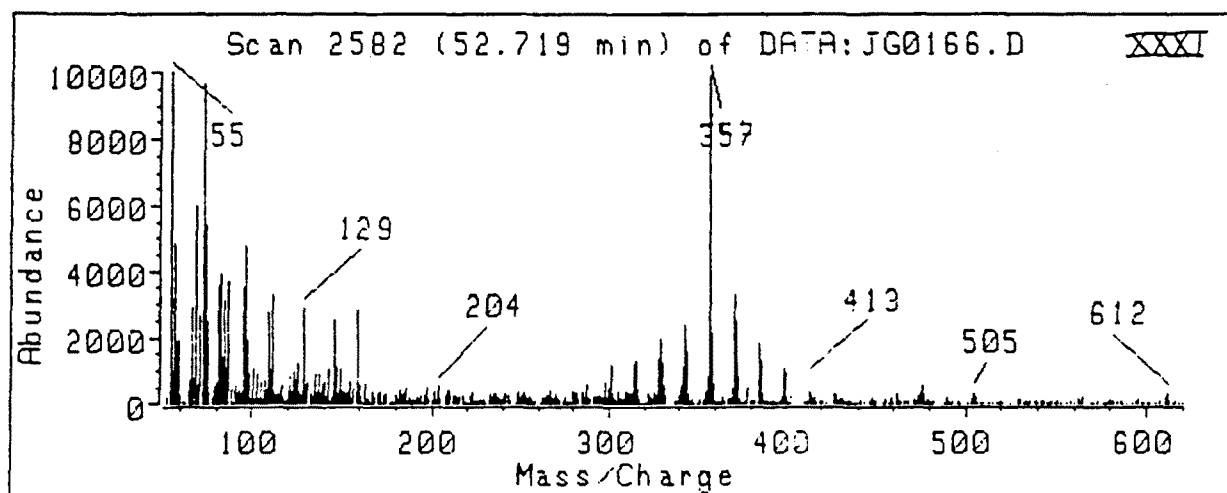
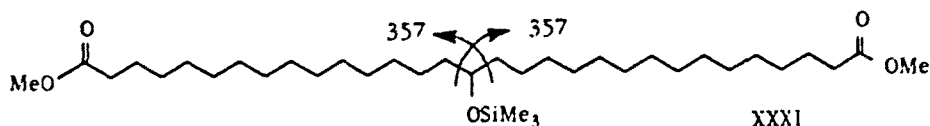
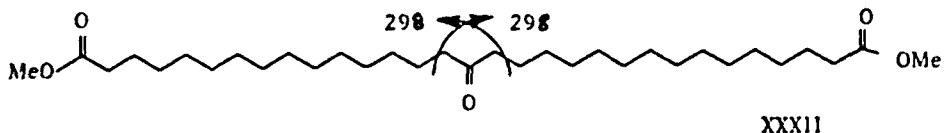


Figura 39. Espectre de masses del 16-hidroxiaïcid dicarboxílic trimetilsililderivat (XXXI).

Finalment a la figura 40 es mostra un oxoàcid dicarboxílic centrat al mig de la cadena (XXXII), que es caracteritza pels fragments de massa parell de transposició de McLafferty degut als fragments $\text{CH}_2=\text{CHOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOMe}$ i també pel fragment m/z 98 propi dels àcids dicarboxílics. El pic molecular té una intensitat molt baixa.



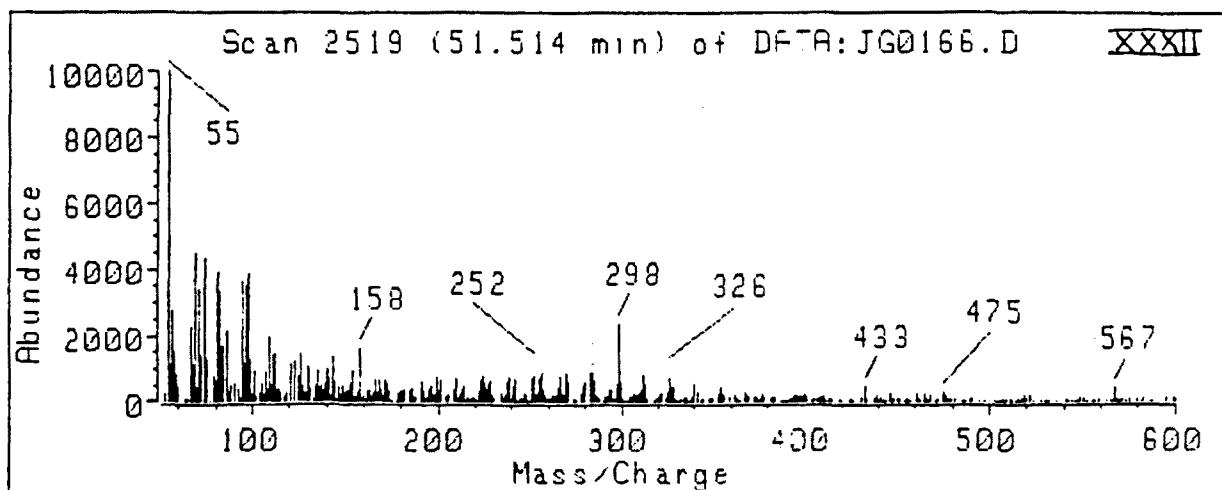


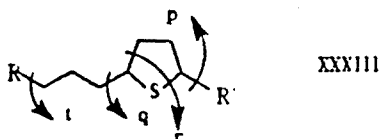
Figura 40. Espectre de masses del 16-oxohentriacontandioat de dimetil (XXXII) trimetilsilil derivat,

COMPOSTOS SOFRATS



TIOLANS LINEALS

Els tiolans que s'han identificat en mostres sedimentàries (Sinninghe Damsté et al., 1986 i 1987a) presenten distribucions d'homòlegs de 14 a 34 àtoms de carboni, amb la següent estructura (XXXIII) i fragmentacions:



Aquests compostos se suposa que provenen dels *n*-alcans tot reaccionant amb sofre elemental. Els tiolans són propis de sediments immadurs, ja que en mostres més madures desapareixen donant pas als derivats tiofènics.

L'espectre de masses dels tiolans té els fragments indicats a l'esquema XXXIII: el fragment p correspon al trencament de la cadena curta (intensitat semblant a la del pic molecular) i el q al trencament de la cadena llarga. Per a tots els tiolans s'acompleix que $p+q-86=M$. Hi ha dos fragments més, r equivalent al fragment $p-42$ i t corresponent a $q+42$. A aquests quatre fragments cal afegir-hi el pic base que habitualment correspon a $m/z 87+14n$, on n correspon al nombre de carbonis de la cadena lateral R'. Altres aspectes a considerar són el temps de retenció, així quan més centrat està el cicle, el compost elueix abans; l'estereoisomer cis apareix abans que el trans i els cicles de 6 (tians) abans que els cicles de 5 (tiolans) (Schmid et al., 1987).

A la figura 41 es mostren els espectres de masses de diferents isòmers del nonacosiltiolà: el 2-propil-5-hexacosiltiolà, el 2-butil-5-pentacosiltiolà i el 2-pentil-5-tetracosiltiolà.

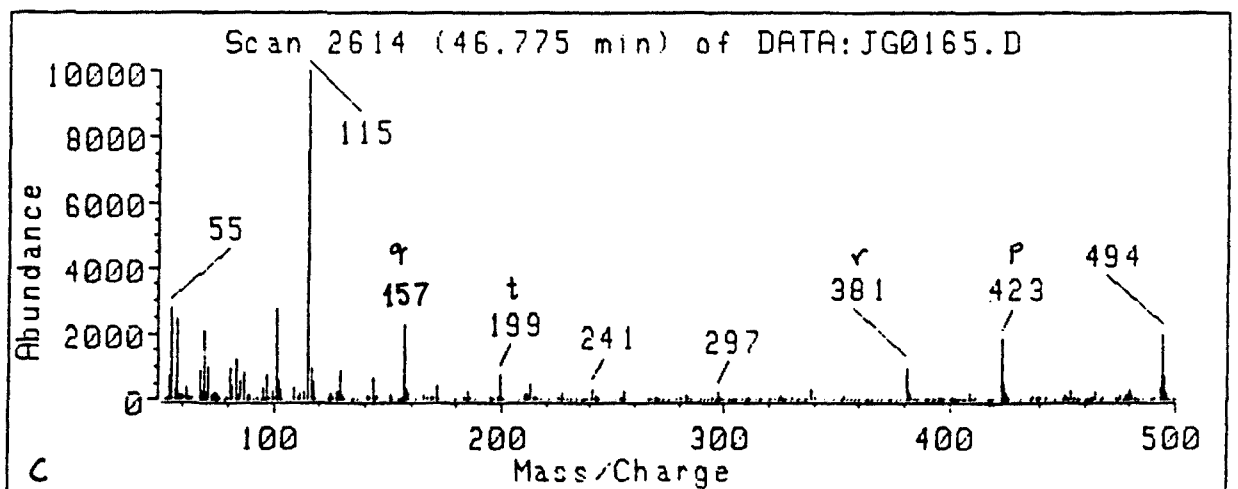
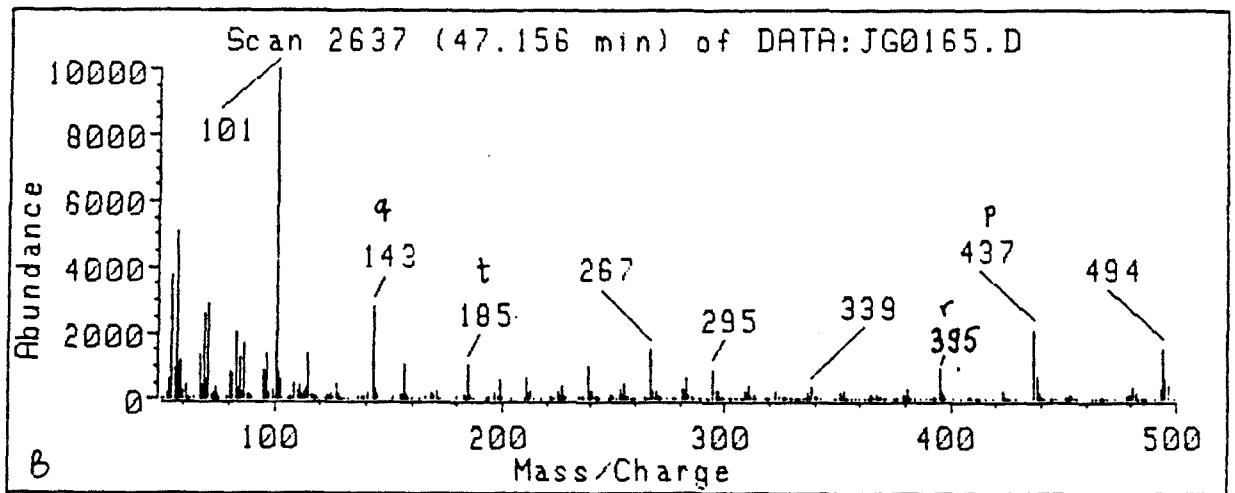
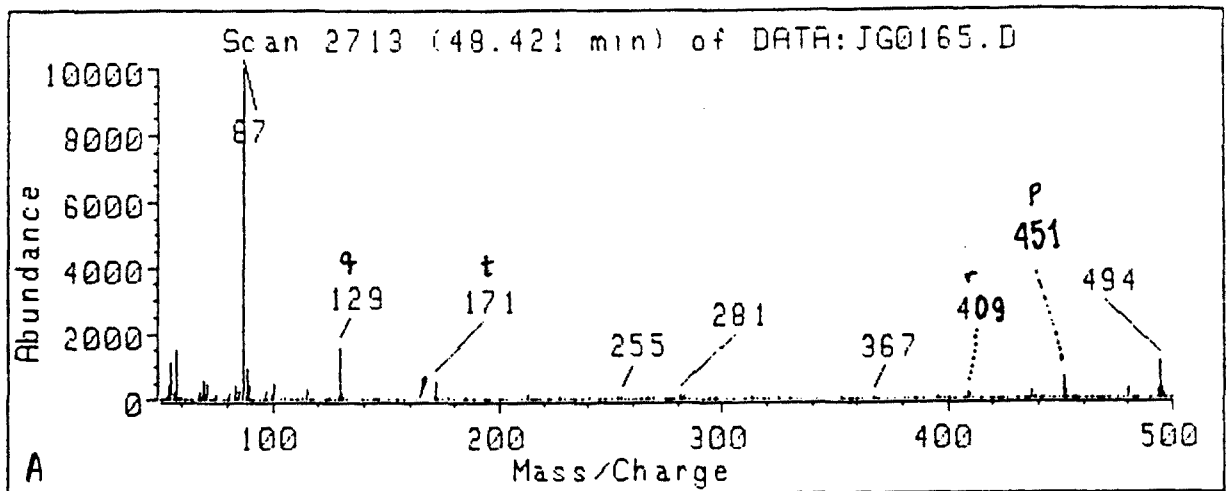


Figura 41A, B i C. Espectres de masses de tres isòmers del tiolà C33, el 2-propil-5-hexacosiltiolà (A), 2-butil-5-pentacosiltiolà (B) i 2-pentil-5-tetracosiltiolà (C).

TIOLANS ISOPRENOIDES

Els tiolans també poden presentar cadenes isoprenoides regulars, fins ara s'han identificat les de 20, 21, 22, 25 i 30 àtoms de carboni.

En aquests compostos s'afavoreixen els trencaments contigus a les ramificacions de l'esquelet hidrocarbonat, els quals tenen una intensitat elevada (>50%). Això es mostra a la figura 42 corresponent als espectres de masses dels isoprenoides de 20 àtoms de carboni 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil)tiolà (XXXIVa) i 3-metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiolà (XXXIVb). Així pel darrer compost destaquen els fragments indicats a l'esquema de fragmentació: el pic molecular (m/z 312), el fragment p de pèrdua del grup metil (m/z 297), el fragment t junt a la ramificació (m/z 157), el fragment q (m/z 101) que és el pic base i el fragment r (m/z 255). Els altres isòmers (XXXIVa) presenten els mateixos fragments (p, q, r, t) amb diferent relació m/z.

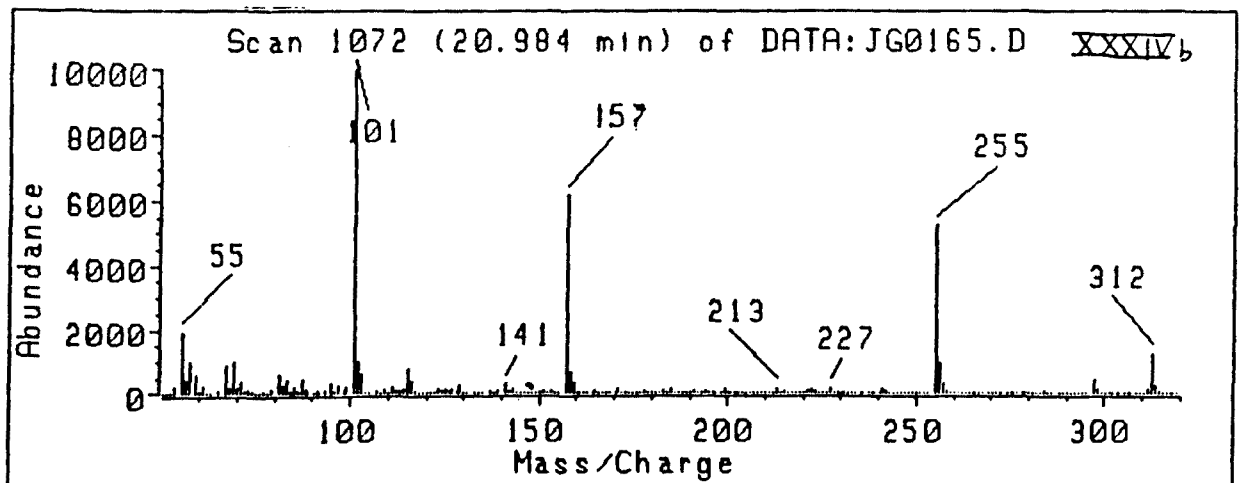
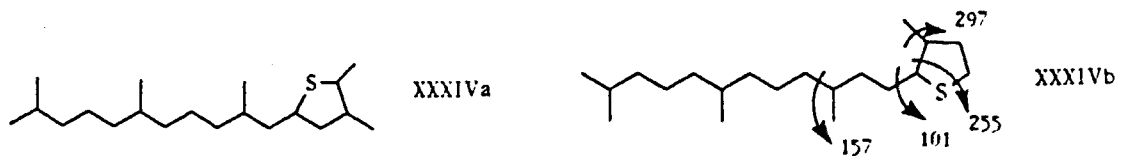


Figura 42A.

(Continua)

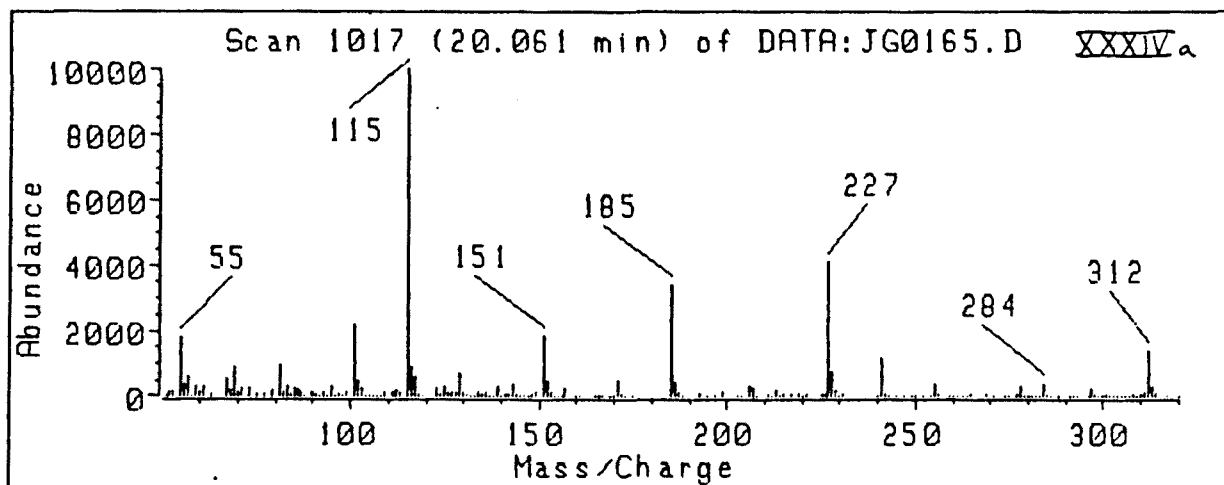
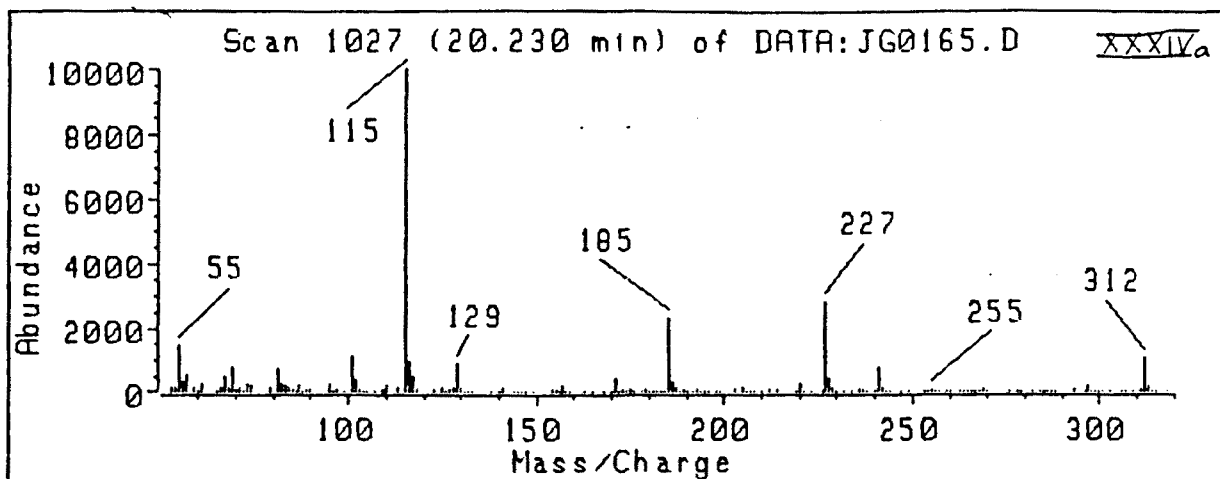
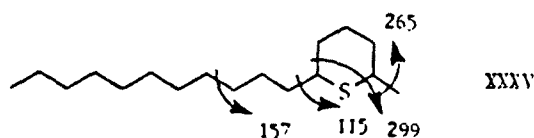


Figura 42B i C. Espectres de masses del 3-metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiolà (XXXIV_b) (A) i dels 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil)tiolans (XXXIV_a) (B i C).

TIANS LINEALS

Altres compostos sofrats són els di-n-alkiltians que estan substituïts en posició 2 i 6 i tenen l'estructura (XXXV) indicada a continuació:



Els tians com els tiolans es considera que provenen d'un estadi evolutiu anterior al dels tiofens, i s'obtenen per reacció dels alcans o alquens amb sofre elemental si bé en condicions molt restrictives (Sinninghe Damsté et al., 1987a).

L'espectre de masses té el fragment p de pèrdua de la cadena lateral curta (posició 2) de l'anell de tià i el fragment q de pèrdua de la cadena lateral llarga (posició 6), els quals compleixen la regla $p+q-100=M$. A aquests fragments cal afegir-hi r que en aquest cas és igual a $p-56$ perquè constitueixen un cicle de 6, mentre que t és igual a $q+42$. L'espectre de masses del 2-metil-6-undeciltià (XXXV) de la figura 43 correspon a les consideracions fetes anteriorment.

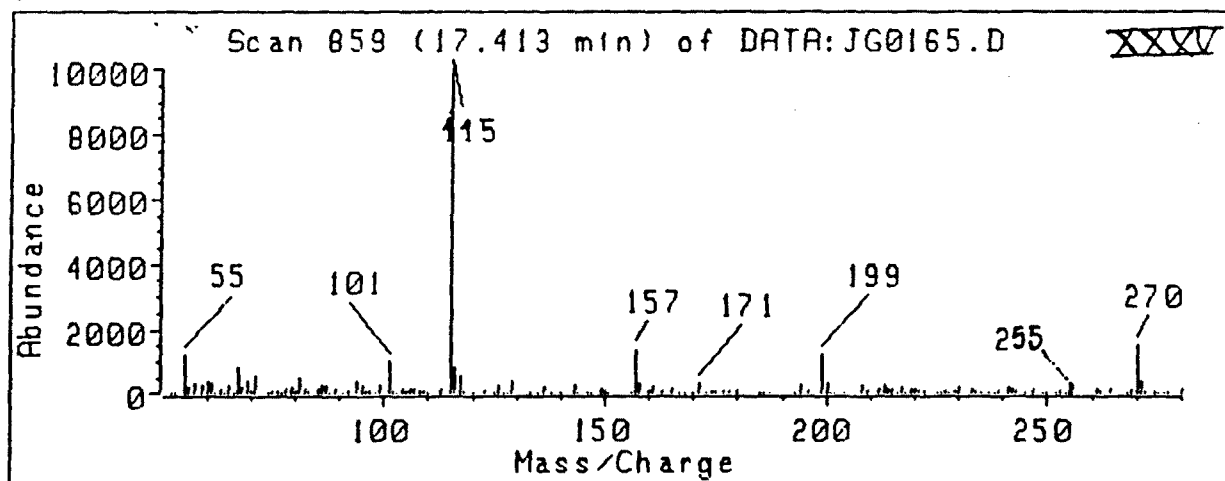
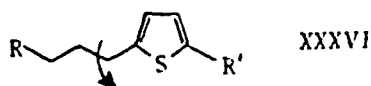


Figura 43. Espectre de masses del 2-metil-6-undeciltià (XXXV).

TIOFENS LINEALS

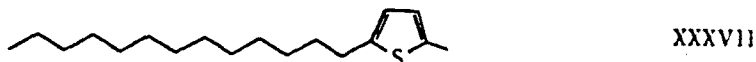
Els tiofens lineals comprenen els homòlegs de 14 a 34 àtoms de carboni amb predomini dels de cadena parell, i es caracteritzen per la següent estructura (XXXVI):



En mostres geològiques s'han identificat a petrolis (Sinninghe Damsté et al., 1987a, Schmid et al., 1987) i sediment marins antics (ten Haven, 1986).

Aquests compostos s'originen en ambients deposicionals de gran producció de matèria orgànica on s'estableixen condicions anaeròbies. En aquests ambients la presència de bacteris sulfatorreductors dóna lloc a la producció de grans quantitats d'espècies reduïdes de sofre, fonamentalment sofre elemental i àcid sulfhídric. En absència de ferro o altres metalls pesants, aquestes es combinen amb la matèria orgànica formant una gran diversitat de compostos organosofrats. Malgrat que els mecanismes de formació d'aquests compostos no estan clars, Schmid et al. (1987) consideren que els compostos tiofènics provenen de la reacció de sofre elemental amb alcans; Sinninghe Damsté et al. (1987a) postulen una incorporació de sulfhídric, polisulfurs i alquiltiols sobre alcohols o alquens i finalment Lalonde et al. (1987) suposen la seva formació a partir de cetones insaturades i polisulfurs.

A la figura 44 es mostra l'estructura i espectre de masses del 2-metil-5-trideciltiofè (XXXVII) i 2-metil-5-undeciltiofè, de 20 i 18 àtoms de carboni respectivament, trobats a les mostres estudiades a la present tesi i inicialment descrits per Sinninghe Damsté et al. (1987a) i Schmid et al. (1987). El pic molecular té una intensitat força baixa (25%), i dels altres tan sols cal destacar el pic base m/z 111, ja que la resta de pics tenen unes abundàncies insignificants (inferiors al 5%). El pic base correspon a un trencament en β respecte l'anell de tiofè, aquest pic es caracteritza per un m/z $97+14n$ on $n=0$ si $R=H$, $n=1$ si $R=Me$ i així successivament. A mesura que el cicle de tiofè apareix en posicions més interiors de la cadena lineal, el temps de retenció disminueix.



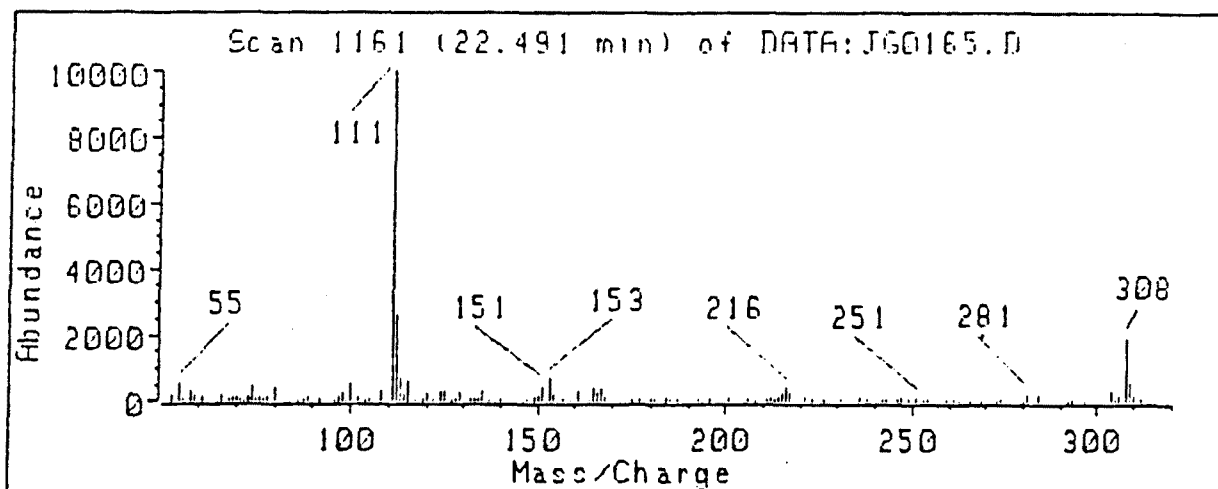
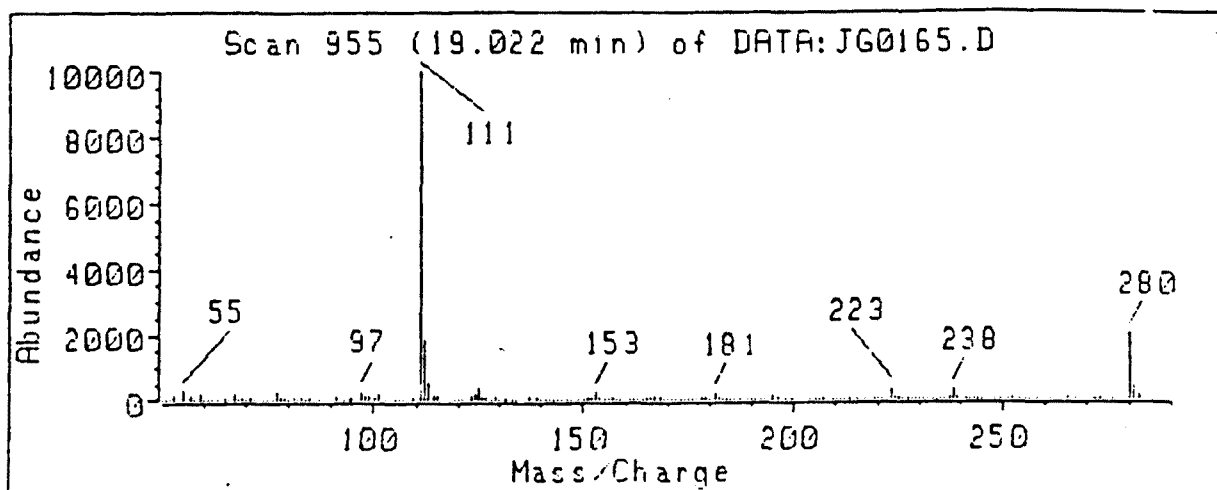


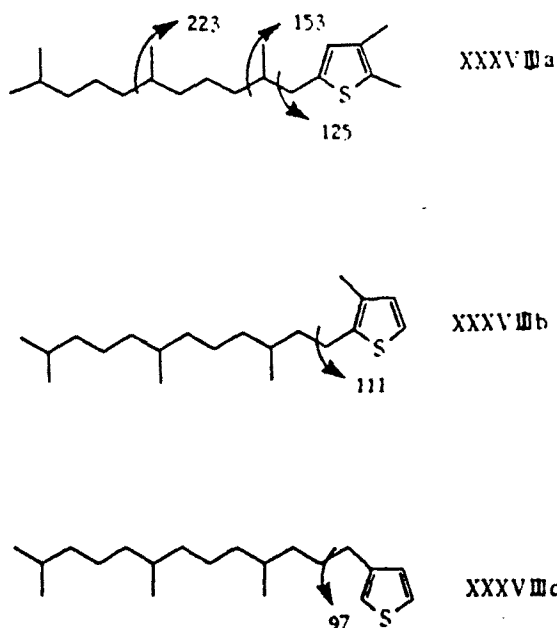
Figura 44. Estructura i espectre de masses dels tiofens lineals 2-metil-5-trideciltiofè (XXXVII) i 2-metil-5-undeciltiofè.

TIOFENS ISOPRENOIDES

Els tiofens isoprenoides identificats en mostres geològiques comprenen els homòlegs de 15 a 40 àtoms de carboni, essent predominants els que tenen un esquelet regular cap-cua amb nombre d'àtoms de carboni múltiple de 5. Si bé també apareixen els d'esquelet irregular cua-cua i cap-cap, així com els altament ramificats (tipus T) (Brassell et al., 1986; ten Haven 1986; Sinninghe Damsté et al., 1987a; Sinninghe Damsté i de Leeuw 1987).

En els ambients sulfatorreductors descrits anteriorment, la gran abundància de lípids isoprenoides provinents dels arqueobacteris i bacterioclorofil·les afavoreix la reacció d'aquests amb els compostos de sofre tot donant lloc als derivats organosofrats (Sinninghe Damsté et al., 1986; Schmid et al., 1987).

D'entre els diferents isoprenoides regulars cap-cua identificats a la present tesi, a la figura 45 es mostren els espectres de masses del 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil)tiofè (XXXVIIa) i del 3-metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiofè (XXXVIIb) i 3-(4,8,12-trimetiltridecil)tiofè (XXXVIIc) també identificat i sintetitzat per Rullkötter et al., (1988). El pic molecular dels tres isòmers és m/z 308, i els pics base són respectivament m/z 125, 111 i 97 corresponents al trencament en β respecte l'anell de tiofè.



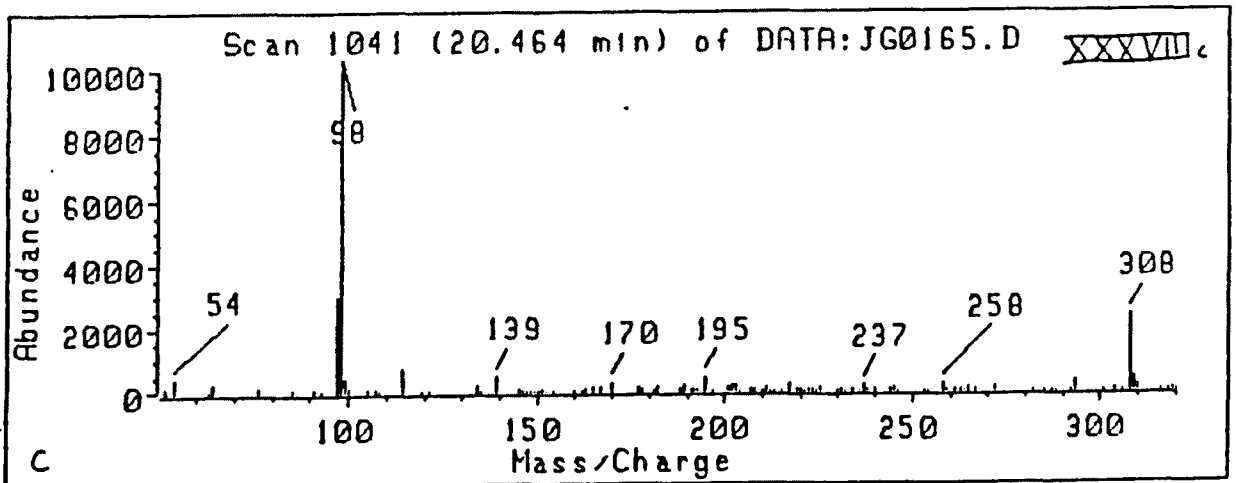
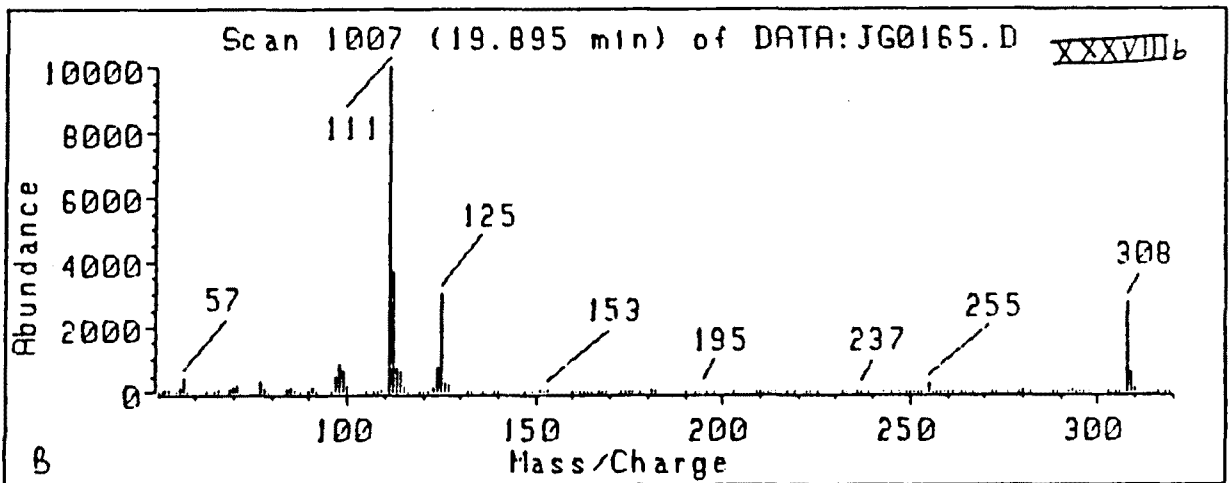
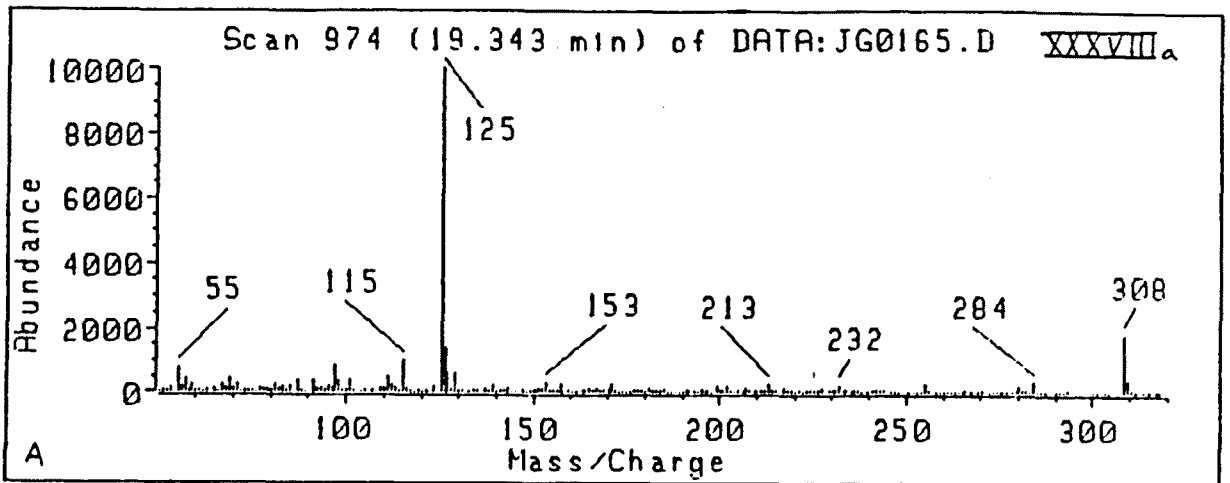


Figura 45A, B i C. Espectre de masses del 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil)tiofè (XXXVIIIa) (A) i del 3-metil-2-(3,7,11-trimetil dodecil)tiofè (XXXVIIIb) (B) i del 3-(4,8,12-trimetiltridecil)tiofè (XXXVIIIc) (C).

Finalment a la figura 46 es mostren els espectres de masses dels 2,4-dialquiltiofens: 2-isobutil-4-[5'-(2',8'-dimetil)decil]tiofè (XXXIXa) i 2-isobutil-4-[6'-(3',9',13'-trimetil)tetradecil]tiofè (XXXIXb), el darrer dels quals és identificat per primera vegada a la present tesi. Aquests espectres s'acompanyen amb dos més corresponents a tiofens isoprenoides altament ramificats de 25 i 26 àtoms de carboni, d'acord amb els respectius pics moleculars m/z 378 i 392.

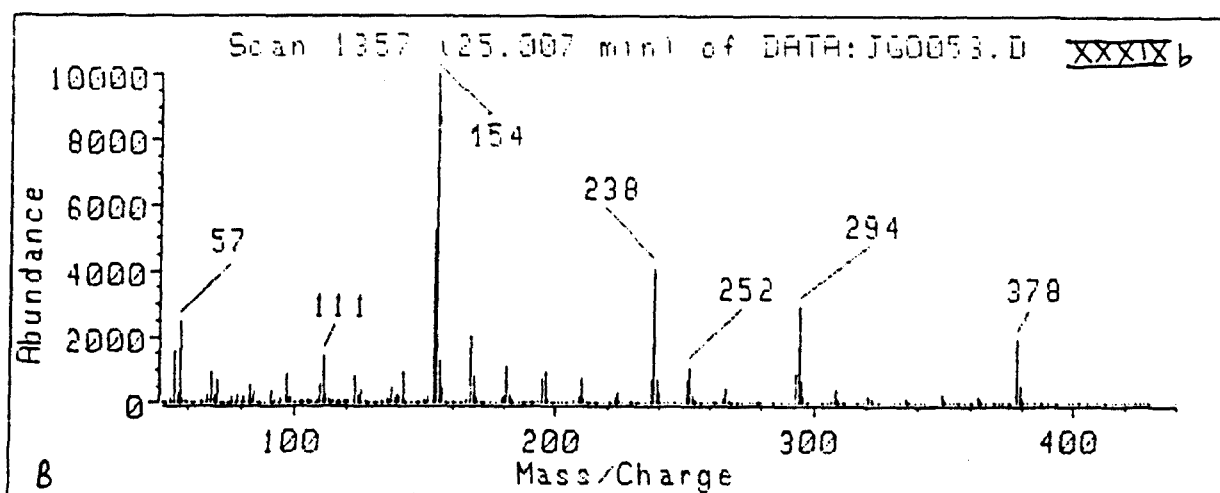
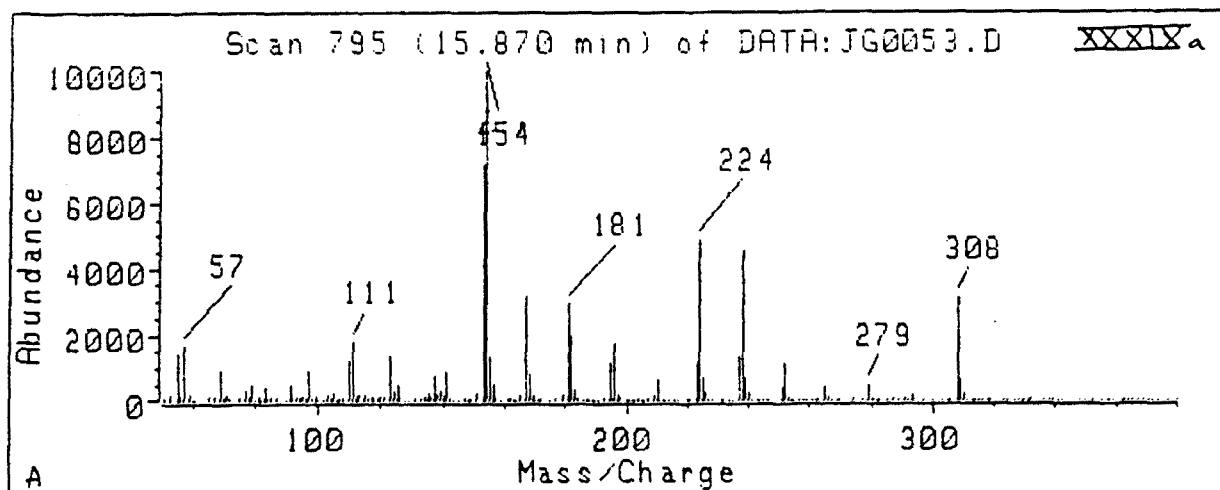
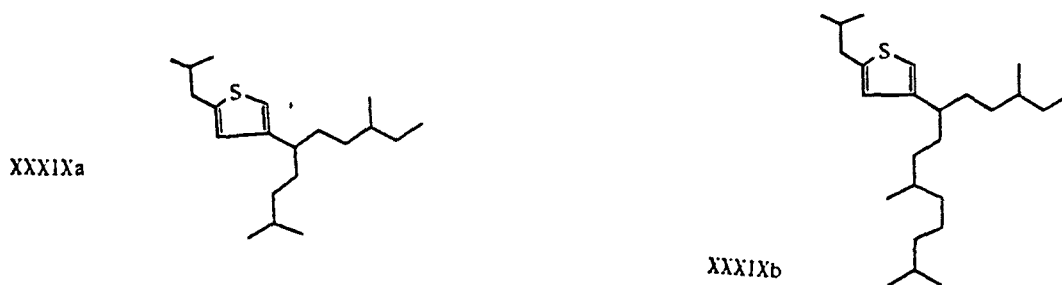


Figura 46A i B.

(Continua)

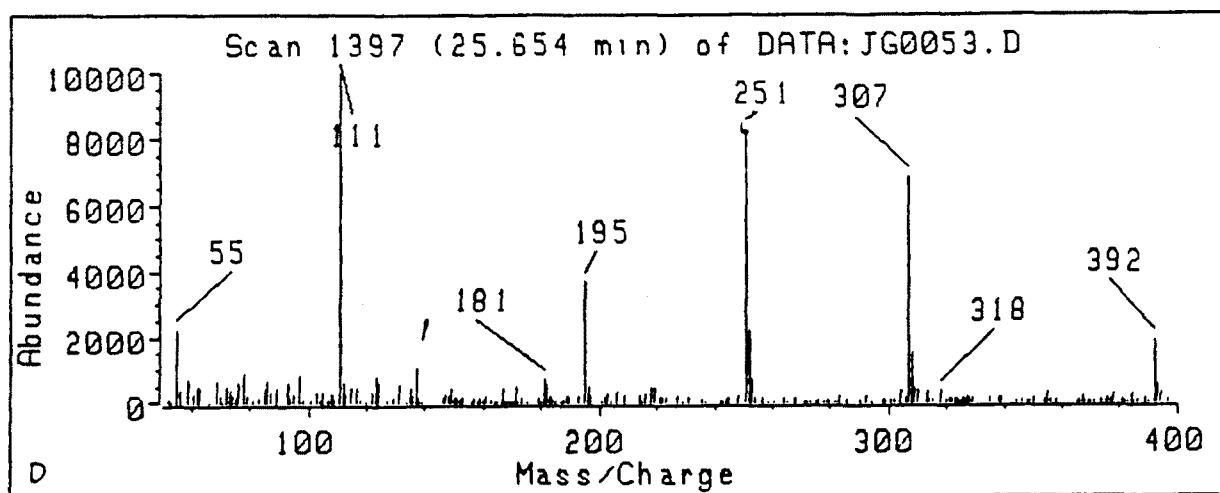
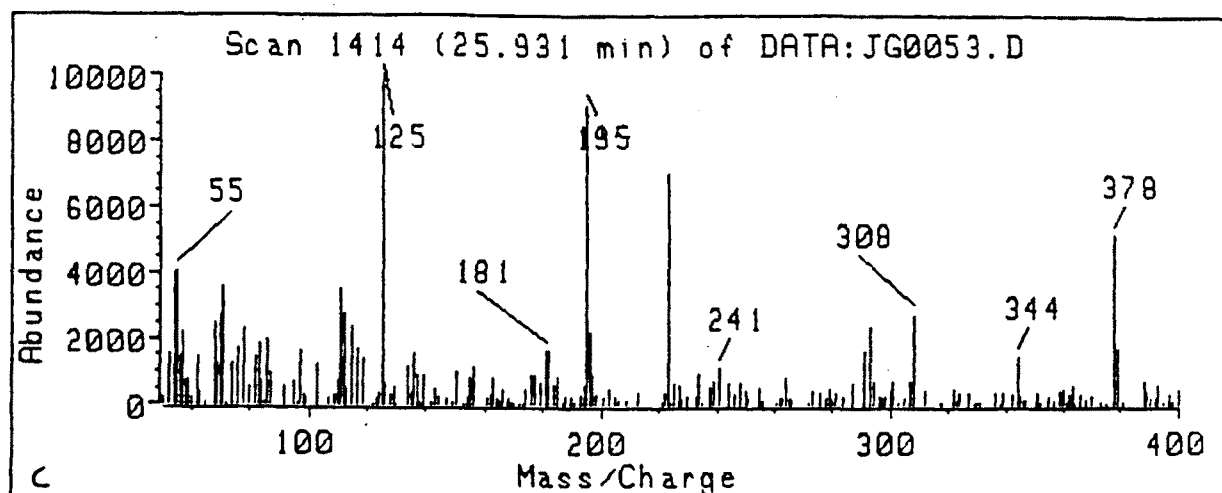


Figura 46C i D. Espectre de masses del 2-isobutil-4-[5'-(2',8'-dimetil)decil]tiofè (XXXIXa) (A) i 2-isobutil-4-[6'-(3',9',13'-trimetil)tetradecil]tiofè (XXXIXb) (B) i dos tiofens isoprenoides altament ramificats desconeguts (C i D).

ALQUILBENZO(b)TIOFENS ISOPRENOIDES

Els alquilbenzotiofens es troben usualment en distribucions de cadena alquíllica lineal de 14 a 34 àtoms de carboni (Sinninghe Damsté et al., 1987a). A més d'aquests, també es troben alguns compostos isoprenoids com els isòmers de 20 àtoms de carboni, que es consideren producte de diagènesi per ciclació del corresponent compost tiofènic (Sinninghe Damsté i de Leew, 1987).

A la present tesi s'ha identificat per primera vegada els dos compostos isoprenoides de 15 (3,6-dimetil-2-(3-metilbutil)benzotiofè, XL) i també el de 35 àtoms de carboni (3,6-dimetil-2-(3,7,11,15,19-pentameteicosanil)benzotiofè. A la figura 47 es mostren els corresponents espectres de masses, en els quals destaca el pic molecular, respectivament m/z 232 i 512 i els pics m/z 175 i 161 que contenen l'agrupació benzotiofè.

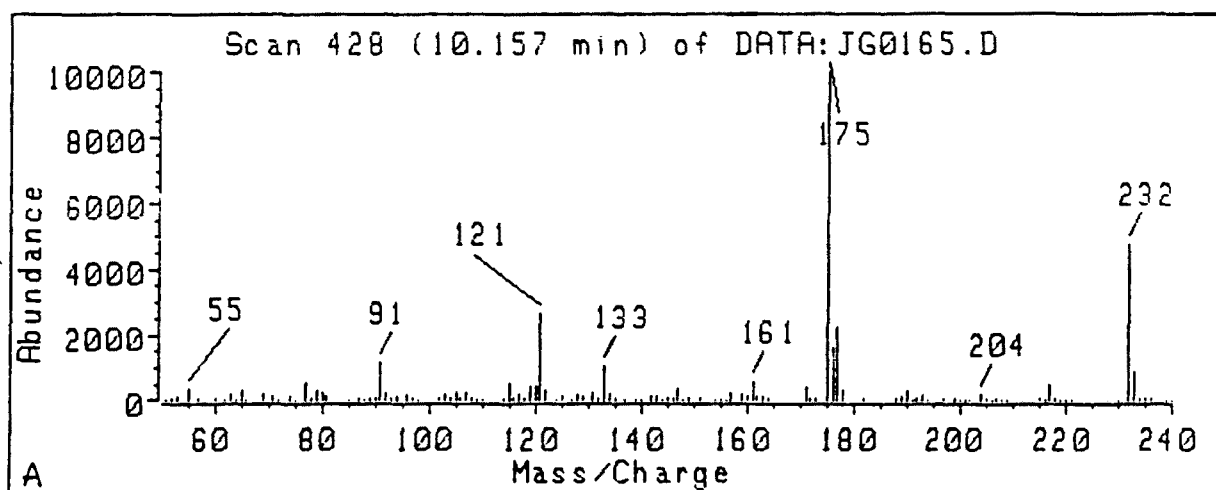
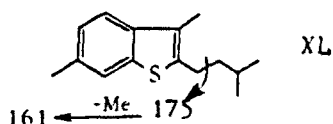


Figura 47A.

(Continua)

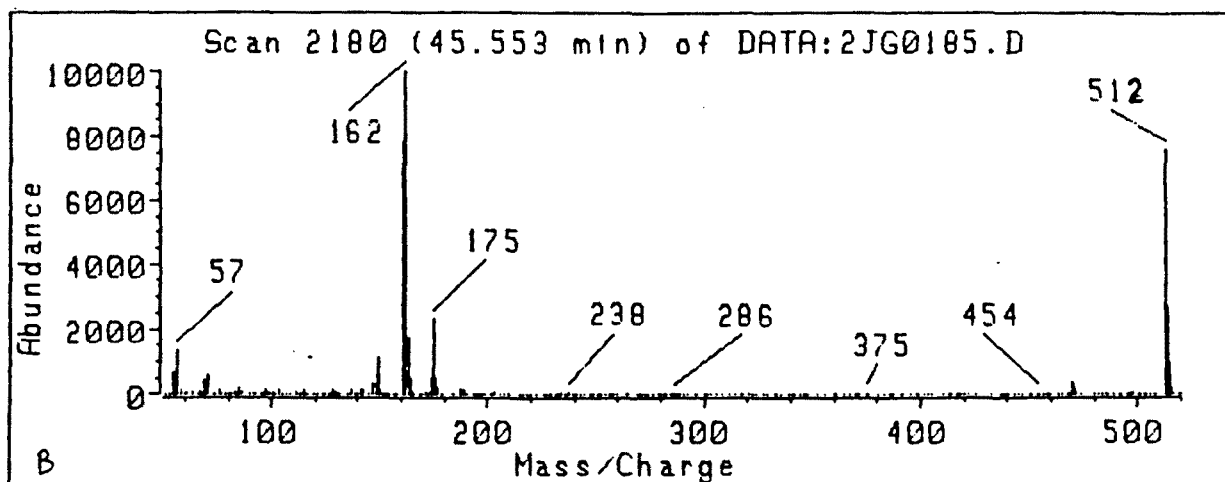


Figura 47B. Espectre de masses del 3,6-dimetil-2-(3-metil butil)benzotiofè (XL) (A) i el (3,6-dimetil-2-(3,7,11,15,19-pentametileicosanil)benzotiofè (B).

SESQUITERPENOIDES

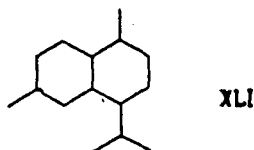


Els sesquiterpenoides són els terpenoides presents en mostres geològiques que tenen una major varietat d'isòmers estructurals.

Els sesquiterpenoides s'han identificat en petrolis (Bendoraitis, 1974), resines, fustes fòssils i carbons (Simoneit et al., 1986), aerosols (Simoneit i Mazurek, 1982), material particulat de l'aigua (Bayona, 1985) o sediments marins (Simoneit, 1979, 1980; Simoneit i Mazurek, 1979). D'aquests els més abundants i àmpliament distribuïts són els cadinoides (Simoneit, 1986) que es descriuen a continuació.

ALICÍCLICS

Els cadinoides són terpenoides de 15 àtoms de carboni amb l'estructura bàsica del cadinà (XLI). L'estructura terpènica dels cadinoides prové de la ruta del mevalonat que s'origina amb la ciclació del corresponent pirofosfat de farnesil.

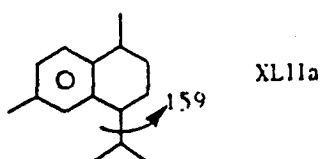


AROMÀTICS

Els sesquiterpenoides que s'han trobat a la present tesi són cadinoides aromatitzats, en un o tots dos cicles.

Aquests compostos provenen del corresponent alcohol (cadinol) o del derivat insaturat (cadinè), que es troben a les resines i olis essencials de plantes superiors, especialment en coníferes si bé ocasionalment també es troben en algunes algues marines (Simoneit, 1986; Simoneit et al., 1986).

Els dos anàlegs possibles amb un anell aromàtic tenen un pic molecular m/z 202 i són el calamanè (XLIIa) o (1,6-dimetil-4-isopropil)-1,2,3,4-tetrahidronaftalè i el tetrahidrocadalè o (2,5-dimetil-8-isopropil)-1,2,3,4-tetrahidronaftalè. L'espectre de masses del calamanè es caracteritza pel fragment m/z 159, originat per pèrdua del grup isopropil que està en posició al·lílica respecte de l'anell aromàtic, aquest fragment és el pic base tal com es mostra a la figura 47.



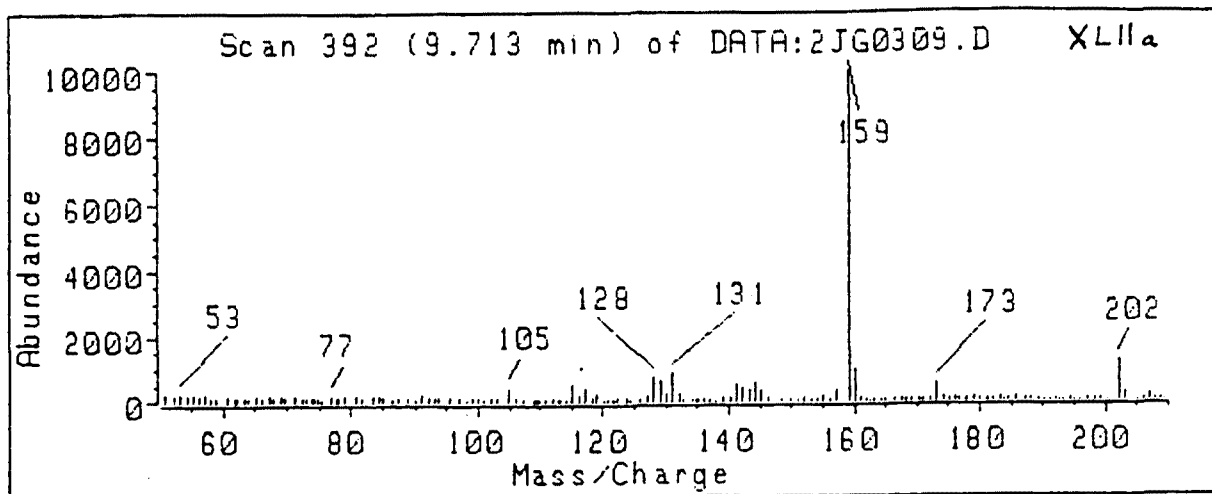


Figura 47. Espectre de masses del calamènè (XLIIa).

El cadalè (XLIIb) o 1,6-dimetil-4-(2-propil)naftalè és el sesquiterpenoide aromatitzat als dos cicles (Fig. 48). Es caracteritza per un pic molecular m/z 198 i el pic base m/z 183 de pèrdua d'un grup metil.

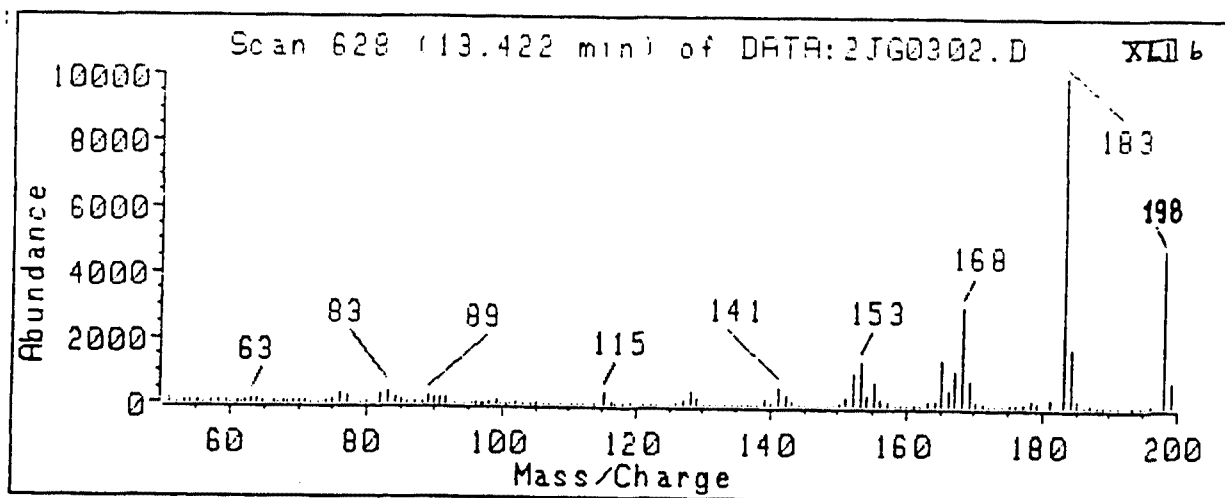
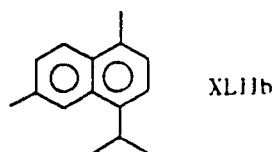


Figura 48. Espectre de masses del cadalè (XLIIb).

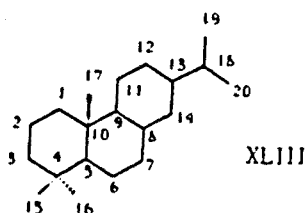
DITERPENOIDES



Un dels grups de diterpenoides més abundants en mostres geològiques són els abietanoides, localitzats en molt diversos tipus de mostres: fustes fòssils (Simoneit, 1977; Simoneit et al., 1986), aerosols (Simoneit i Mazurek, 1982), lignits (White i Lee, 1980; Simoneit et al., 1986), sòls (Laflamme i Hites, 1978; Simoneit et al., 1986), sediments recents (Wakeham et al., 1980; Barnes i Barnes, 1983; Albaigés et al., 1984) i fins i tot cendres volcàniques (Pereira i Rostad, 1983). En menor ordre d'abundància es troben els kaurans, filocladans, podocarpans, pimarans i labdans.

ALICÍCLICS

L'abietà (XLIII) prové de la ruta del mevalonat per ciclació del pirofosfat de fitil.



A la geosfera, els abietans provenen dels abietens així com dels àcids abiètic i dehidroabiètic que abunden a les plantes superiors, en concret a les resines de la majoria de coníferes (Thomas, 1969).

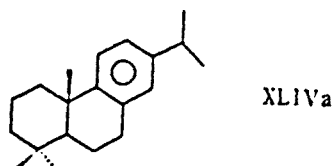
El seu espectre de masses es caracteritza pel pic molecular m/z 276 i el pic base m/z 123. El norderivat anomenat fichtelita té la mateixa estructura que l'abietà però li falta el metil 18 i per tant el pic molecular és m/z 262.

AROMÀTICS

Aquests compostos s'han trobat en mostres de sòls (Simoneit et al., 1986), sediments recents (Barnes i Barnes, 1983; Albaigés et al., 1984), carbons (Simoneit et al., 1986), petrolis (Philp et al., 1981, 1983), aerosols (Simoneit i Mazurek, 1982) i coníferes (Barnes i Barnes, 1983).

Amb un cicle aromàtic

El dehidroabietà o 1,1,4a-trimetil-7-isopropil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantrè (XLIVa) té el cicle C aromatitzat.



L'espectre de masses del dehidroabietà es mostra a la figura 49 i es caracteritza pel pic molecular m/z 270, el fragment que correspon a la pèrdua d'un grup metil m/z 255 (pic base) i el fragment de pèrdua del grup isopropil (m/z 227). Altres pics significatius corresponen a l'estructura de tetralina m/z 159 i aquesta amb un metil més (m/z 173).

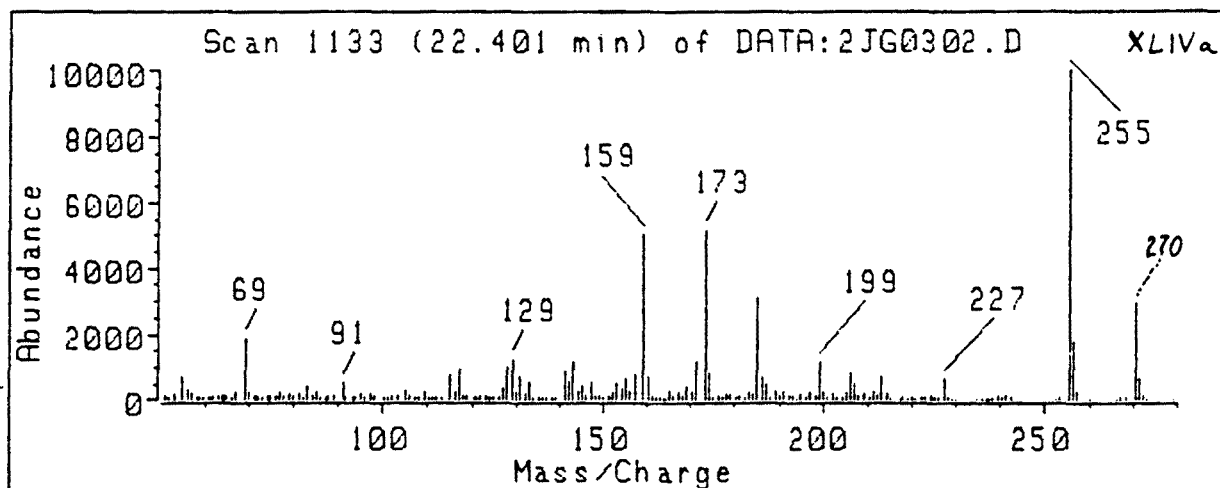
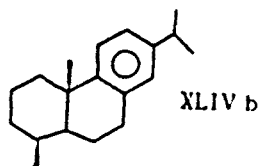


Figura 49A. Espectre de masses del dehidroabietà (XLIVa).

A la figura 49B es mostra l'espectre de masses del 18-nordehidroabietà, dehidroabietina o 1,4a-dimetil-7-isopropil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantrè (XLIVb) (pic molecular m/z 256). Aquest compost té un esquema de fragmentació semblant a l'anterior, amb 14 unitats de massa menys. El pic base és m/z 241 i el pic de pèrdua del fragment isopropil és m/z 213. En canvi el fragment corresponent a l'agrupació tetralina es manté ja que no es modifica l'estructura dels cicles B i C (veure estructura XLIVb).



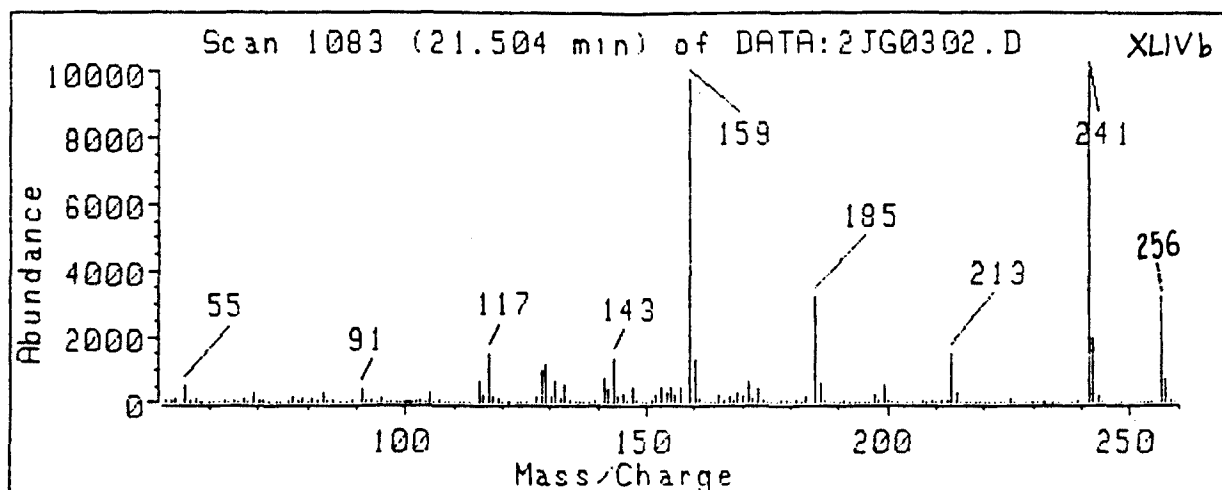
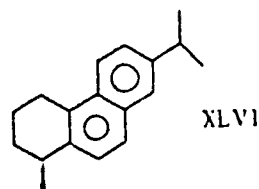
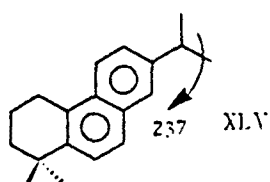


Figura 49B. Espectre de masses la dehidroabietina (XLIVb).

Amb dos cicles aromàtics

El compost més representatiu d'aquesta sèrie és la simonelita (1,1-dimetil-7-isopropil-1,2,3,4-tetrahidrofenantrè) que té la següent estructura (XLV).



L'espectre de masses es caracteritza pel pic molecular m/z 252 i el pic base corresponent a la pèrdua d'un grup metil m/z 237. Així com el pic de pèrdua d'un fragment isobutil de l'anell A que origina el pic m/z 195 (Simoneit, 1977) (Figura 50).

Un altre derivat és la norsimonelita o 1-metil-7-isopropil-1,2,3,4-tetrahidrofenantrè amb l'estructura (XLVI).

El seu espectre de masses difereix de l'anterior en 14 unitats de massa menys (Fig. 50). Aquest té un pic molecular m/z 238, i el pic base de pèrdua d'un grup metil m/z 223.

Finalment també s'ha identificat en les mostres abans indicades la bisnorsimonelita de pic molecular m/z 224.

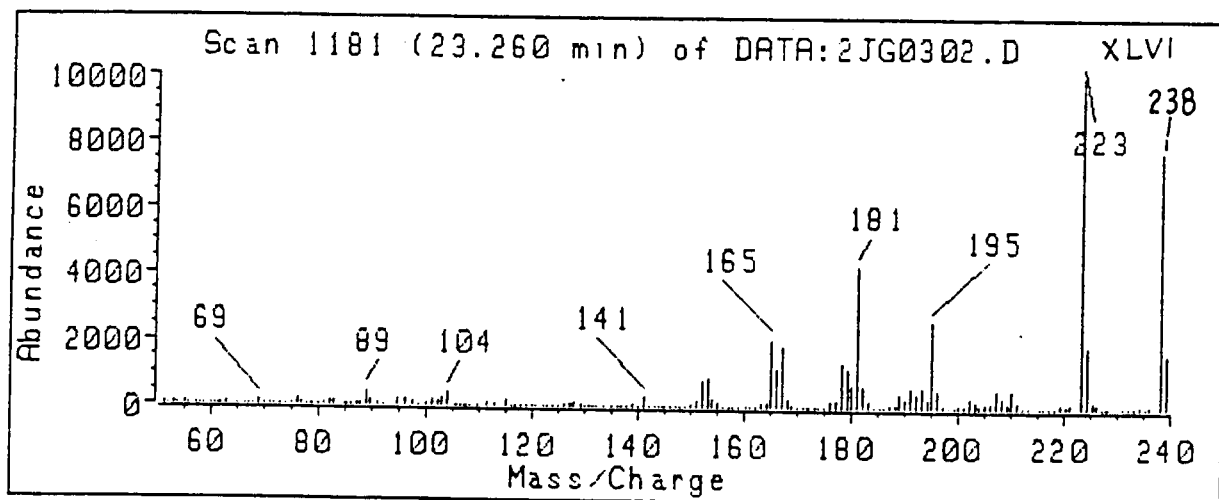
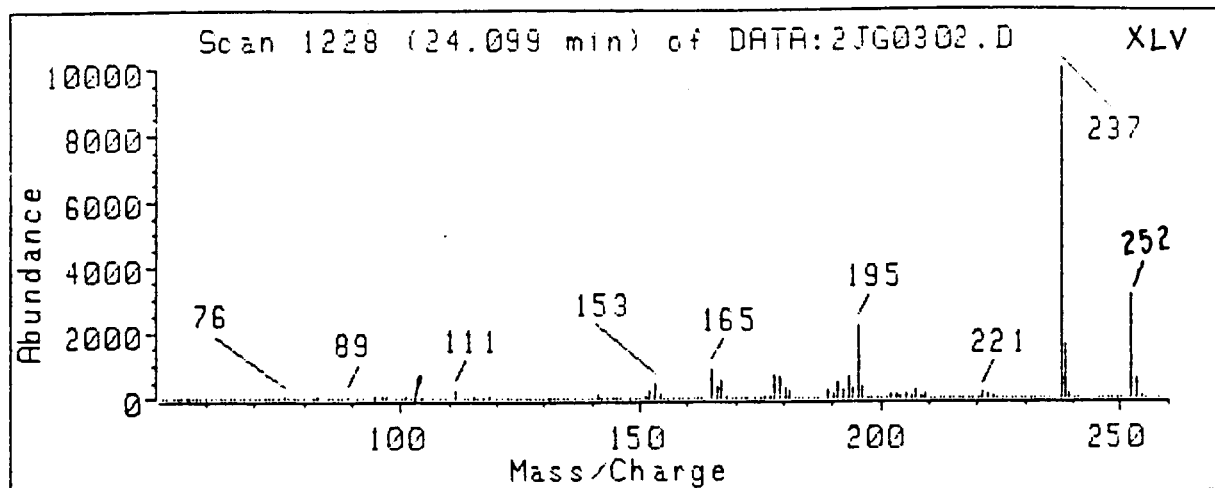
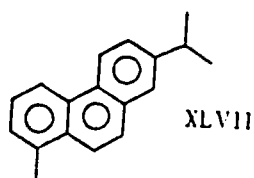


Figura 50. Espectre de masses de la simonelita (XLV) i la norsimonelita (XLVI).

Amb tres cicles aromàtics

El retè o 1-metil-7-isopropilfenantrè (XLVII) és un dels diterpenoides totalment aromatitzats més abundants en mostres geològiques, habitualment es considera que prové de la diagènesi dels abietans si bé pot provenir d'altres diterpenoides com els kaurans o filocladans, dels quals també n'és el darrer esglau de la cadena diagenètica (Alexander et al., 1987).



L'espectre de masses es caracteritza pel pic molecular m/z 234 (Simoneit, 1986; Alexander et al., 1987) el pic base que correspon a la pèrdua d'un metil m/z 219 i el fragment m/z 178 propi de l'estructura fenantrènica (Figura 51).

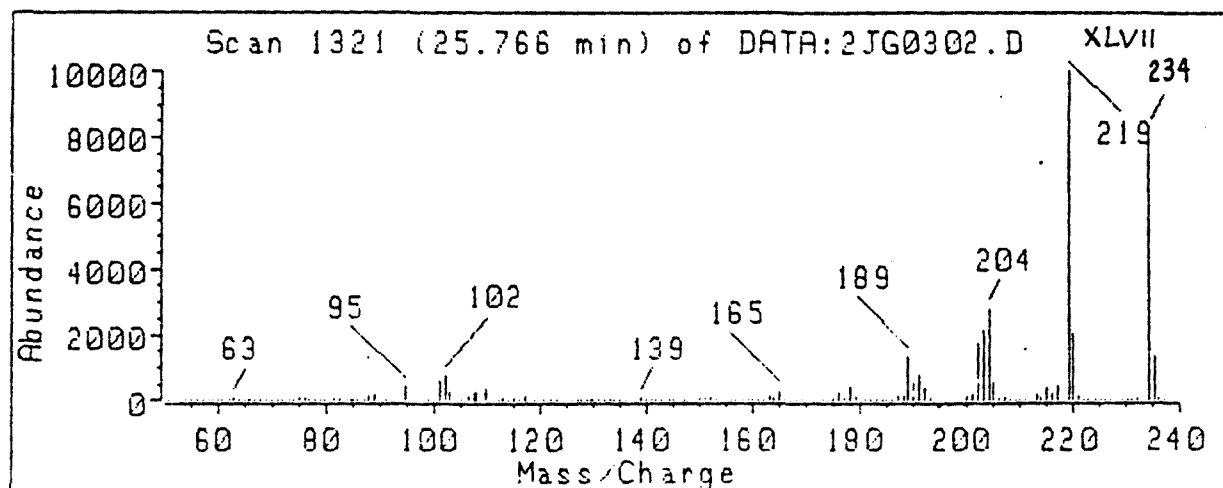
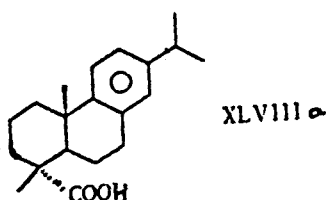


Figura 51. Espectre de masses del retè (XLVII).

Àcids

L'àcid dehidroabiètic (XLVIIIa) es troba a les resines, sovint a les cèl.lules del parènquima de la fusta de les coníferes (Mahood i Rogers, 1975) així com en altres resines i teixits de suport de plantes superiors (Simoneit, 1977).



Quan s'identifica en forma d'ester metílic té un espectre de masses amb un pic molecular m/z 314, el fragment de pèrdua de metil i el pic base, m/z 239, corresponent a la pèrdua del grup $\text{COOCH}_3 + \text{CH}_3$. L'espectre de masses del derivat sililat (veure figura 52) es caracteritza pel pic molecular m/z 372, el fragment de pèrdua del metil m/z 357 i el mateix pic base m/z 239, en aquest cas originat per la pèrdua dels substituents de la posició 4.

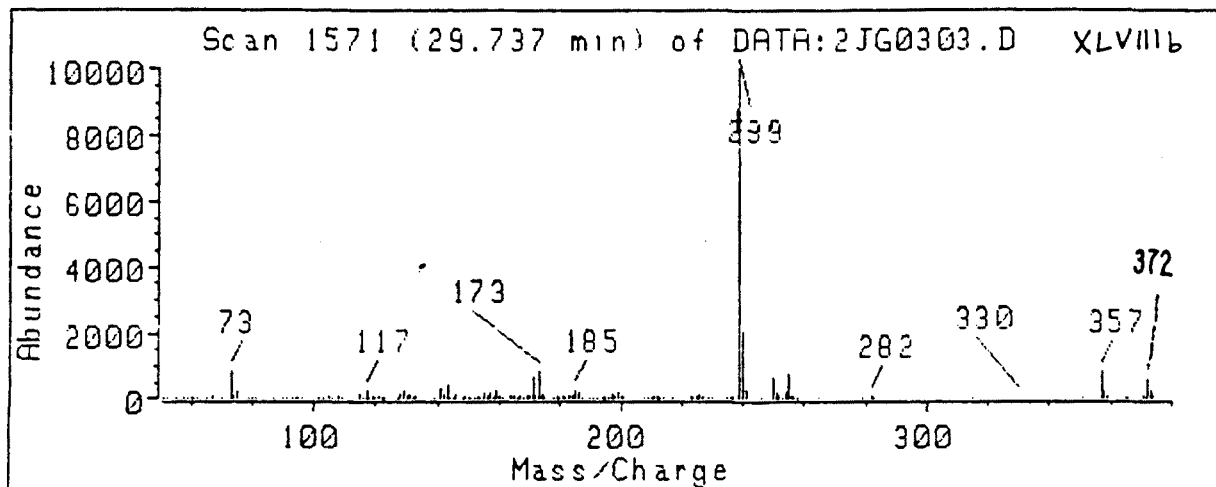
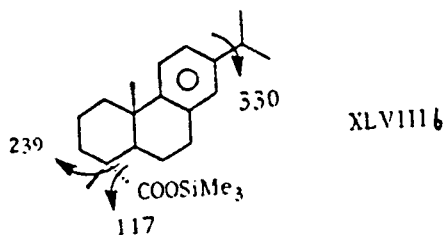


Figura 52. Espectre de masses de l'àcid dehidroabiètic trimetilsilil derivat (XLVIIIb).



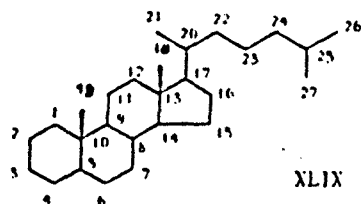
TRITERPENOIDES

ESTEROIDES



ESTERANS

Els esterans (veure estructura XLIX) són àmpliament difosos a les mostres geològiques (Seifert i Moldowan, 1981). Els esterans formen mescles complexes d'homòlegs de 27, 28, 29 i 30 àtoms de carboni, segons els substituents alquílics de les posicions 4 i 24. La molècula té diversos centres quirals que durant els processos de diagènesi i catagènesi formen els corresponents epimers a les posicions 5, 14 i 17. Així, a partir dels compostos sintetitzats pels éssers vius -preferentment els isòmers 5 α ,14 α ,17 α (H)- aquests processos produïts durant la maduració de la matèria orgànica donen lloc a l'epimerització d'aquestes posicions (Seifert i Moldowan, 1979). En aquest sentit són importants les mescles d'esterans $\alpha\beta$ amb les unions dels anells C i D de forma cis, com també els $\beta\alpha\alpha$ amb la unió dels anells A i B de forma cis i tota la resta trans. Aquest apareix com a majoritari en les mostres geològiques més madures. L'epimerització d'aquests centres es combina amb la isomerització del C-20, que pot passar de la configuració R (biosintètica) a la S, quan hi ha una maduració progressiva. Altres possibilitats d'epimerització menys importants inclouen la posició 24 dels etilcolestans.



Els esterans s'originen per reducció dels derivats oxigenats (esterols) provinents de plantes superiors i inferiors. Estan àmpliament distribuïts a la natura. Així els homòlegs de 29 àtoms de carboni predominen quan la matèria orgànica és d'origen terrestre, mentre que els de 27 predominen entre la matèria algal dels medis lacustres o marins (Volkman, 1986).

L'espectre de masses del 5 α ,14 α ,17 α (H)-colestà es caracteritza per un pic base m/z 217 produït per trencament de l'enllaç C-13/C-17 i C-14/C-15 (Ryhage i Stenhagen, 1960; Patterson et al., 1984); el pic m/z 149 degut al trencament dels anells A i B (Tökes i Amos, 1972) i el m/z 262 de trencament de l'anell B (Tökes et al., 1968) (Figura 53).

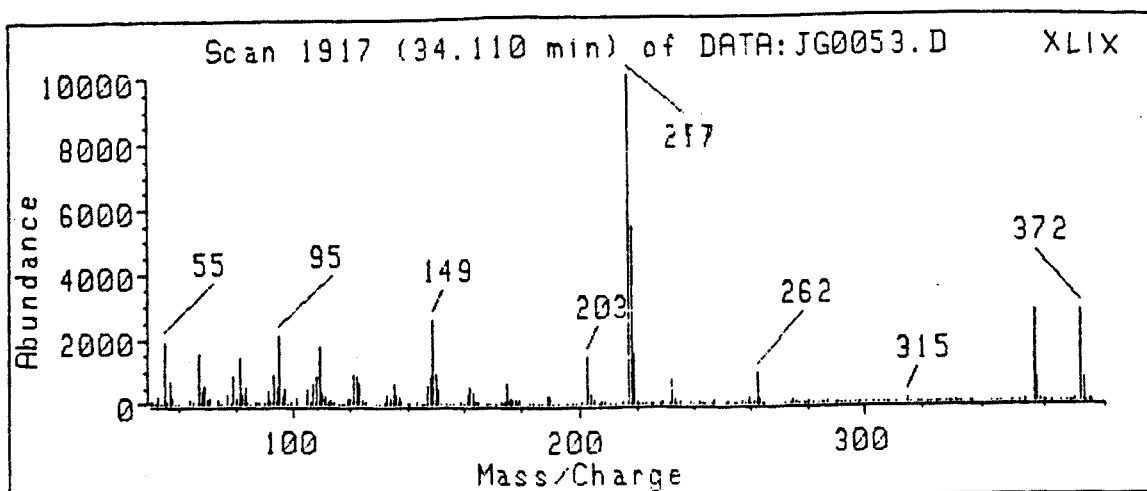
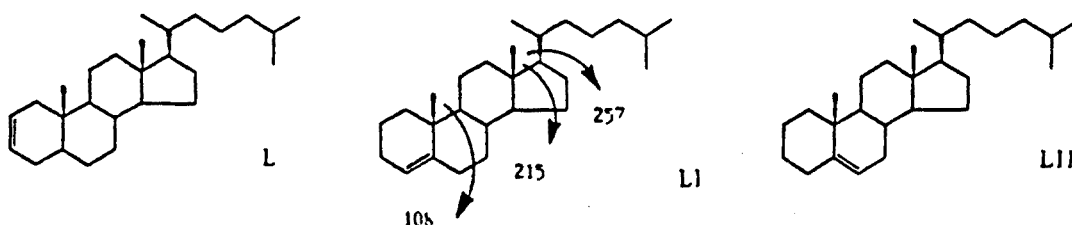


Figura 53. Espectre de masses del $5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ -colestà (XLIX).

ESTERENS

Els esterens són compostos esteroidals que també comprenen un rang de 27 a 29 (i en ocasions 30) àtoms de carboni. Les insaturacions habitualment estan localitzades en posició 2, 4 o 5 (Giger i Schaffner, 1981). Aquests compostos provenen de la diagènesi dels $5\alpha(H)$ -estanols (Rubinstein et al., 1975; Sieskind et al., 1979). La isomerització transforma el $5\alpha(H)$ -2-esterè en esterens insaturats en posició 4 i 5, probablement a través del 3-esterè que és un intermedi poc estable i de vida curta (Brassell, 1980). Els esterens són productes biogènics o diagenètics de deshidratació dels alcohols i es consideren intermedis en la via diagenètica que duu als diasterens.

Alguns dels esterens que s'han identificat a les mostres de la present tesi figuren a continuació en el fragmentograma de la figura 54. En la qual es representen els compostos amb el pic molecular m/z 370 que correspon als esterens de 27 àtoms de carboni. Per ordre d'elució, el primer té la insaturació en posició 4 seguit del 2-colestè i finalment l'esterè amb el doble enllaç en posició 5. Els fragmentogrames dels homòlegs de 28 i 29 àtoms de carboni mostren el mateix ordre d'elució pels esterens de major pes molecular.



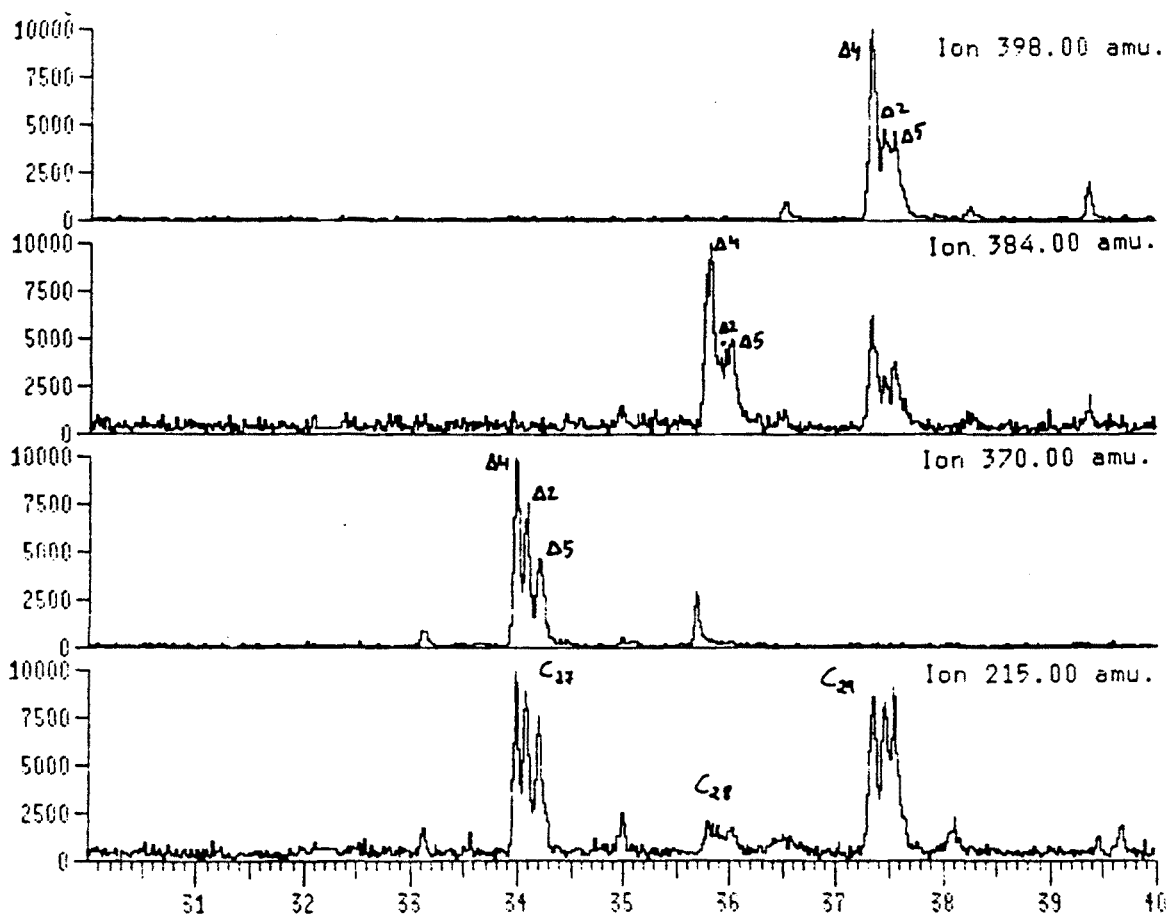


Figura 54. Fragmentogrames dels esterens (m/z 215), de 27 (m/z 370), 28 (m/z 384) i 29 (m/z 398) àtoms de carboni.

L'espectre de masses del 2-esterè (L) es representa a la figura 55. Es caracteritza pel fragment m/z 215 que comprèn els cicles A, B i C i pel pic M-54 corresponent a la fragmentació retro Diels-Alder característica dels 2-esteroides (Budzikiewicz, 1972).

A la mateixa figura es mostra l'espectre de masses del 4-colestè (LI) que fou descrit per Brassell (1980) i es caracteritza pel pic molecular (pic base) i els pics corresponents als fragments m/z 108, 215 i 257 representats a l'estructura LI.

El darrer espectre de masses de la figura 55 correspon al 5-colestè (LII). Els fragments característics són els m/z 257, 215 i 301; els dos primers també es troben al 4-colestè.

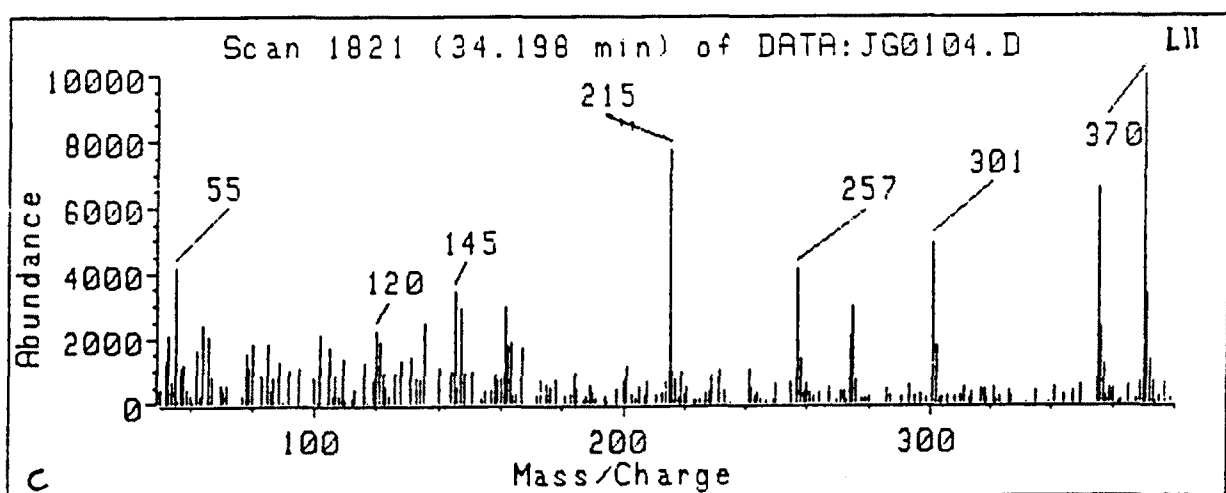
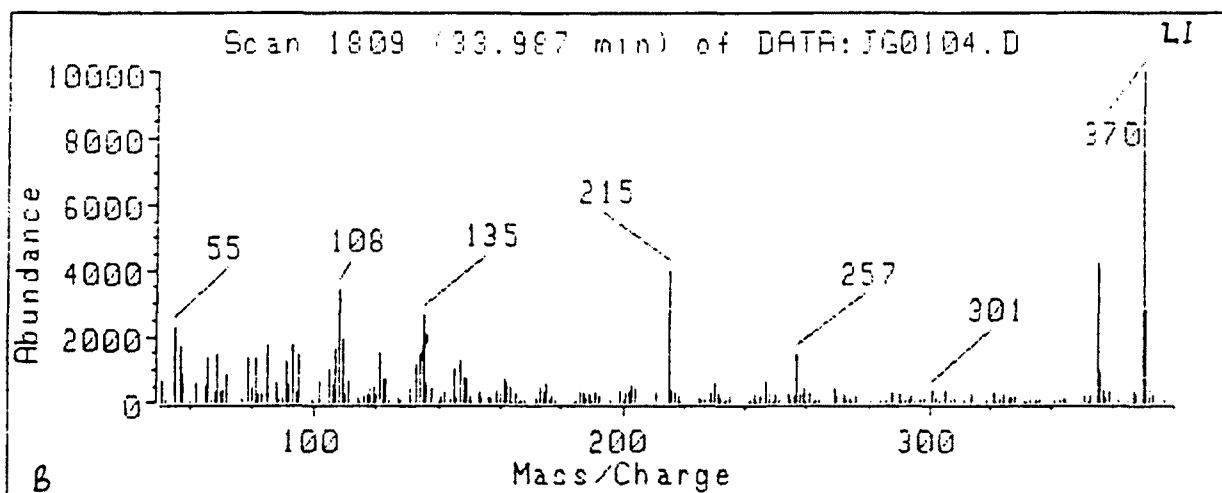
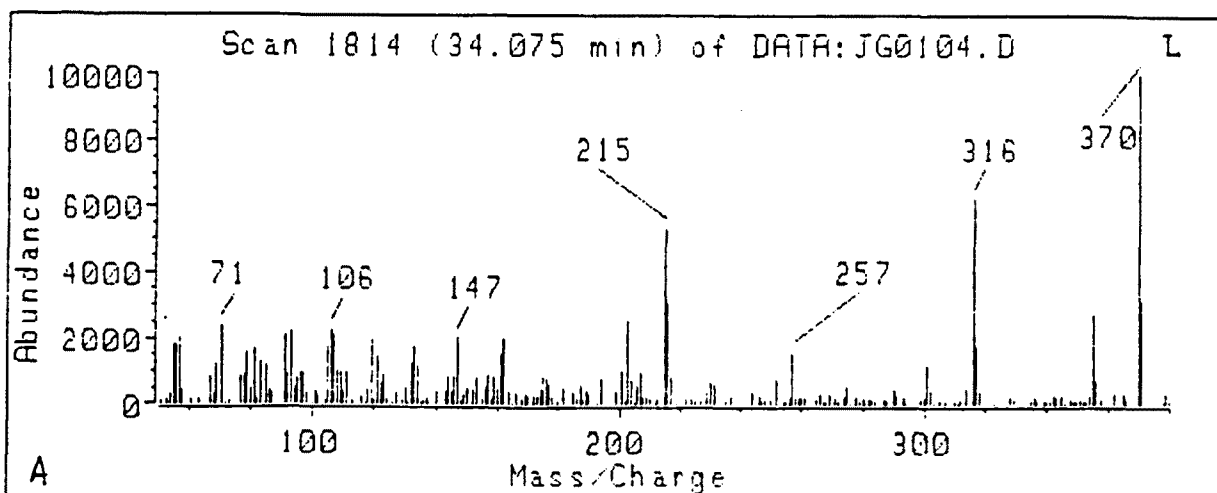


Figura 55A, B i C. Espectres de masses del 2-colestè (A), 4-colestè (B) i 5-colestè (C).

DIASTERENS

Els 13(17)-diasterens (LIII) han estat identificats en nombrosos sediments recents (Rubinstein et al., 1975; Brassell, 1980; Wardroper, 1979; Brassell et al., 1984). Es formen per reordenament estructural mitjançant transposició dels metils de la posició 13 a la 14 i de la 10 a la 5, via intermedis insaturats (Akporiaye et al., 1981). Aquest reordenament està catalitzat pels centres superàcids que contenen habitualment els materials argilosos, per exemple la montmorillonita (Sieskind et al., 1979).

A la figura 56 es mostra l'espectre de masses del 24-etil-13(17)-diacolestè. Aquest es caracteritza per un destacat pic molecular m/z 398 i els fragments m/z 383 (M-15), m/z 257 (pic base, corresponent a la pèrdua de la cadena lateral) i m/z 285 (trençament de l'enllaç C-20/C-22) que s'assenyalen al següent esquema de fragmentació (LIII).

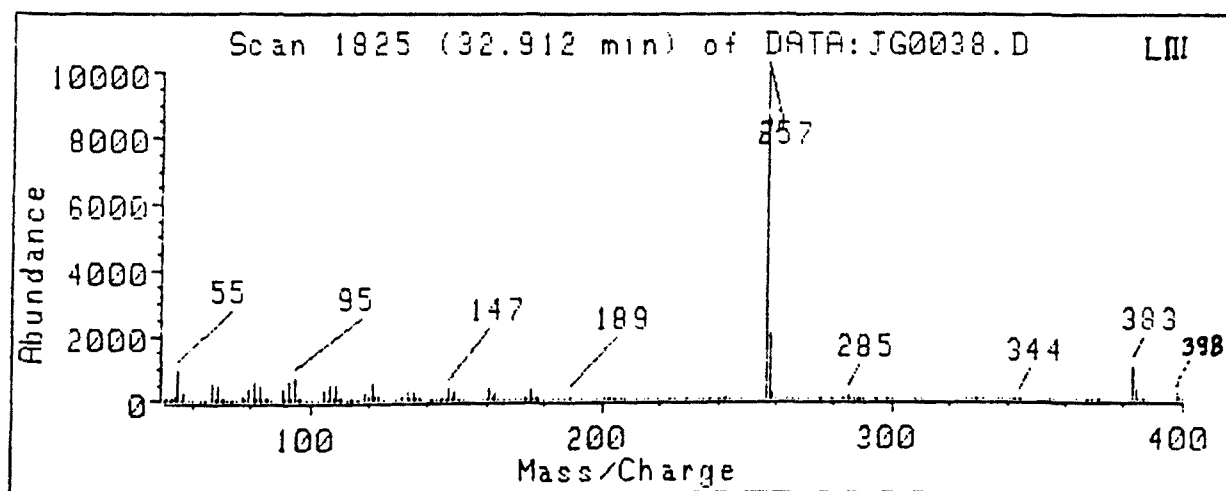
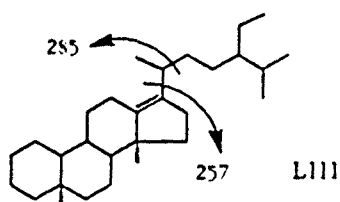


Figura 56. Espectre de masses del 13(17)-diacolestè (LIII).

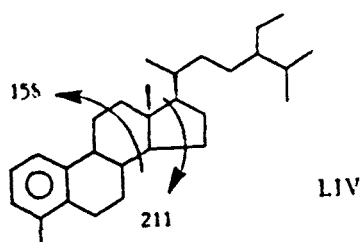
ESTERANS AROMATITZATS

Amb el cicle A aromàtic

Els esterans amb el cicle A aromàtic compren fonamentalment dues sèries d'esteroides que poden tenir el grup metil en posició 1 o 4 i la corresponent substitució alquílica a la posició 24. Així es troben mescles d'homòlegs de 27, 28 i 29 àtoms de carboni. S'han identificat en pissarres negres i sediments recents del DSDP (Hussler et al., 1981; van Graas et al., 1982b). A la present tesi s'ha trobat tota la sèrie amb el grup metil en posició 4; i per primera vegada es caracteritza el derivat amb l'anell A desmetilat.

Aquests esterans es formen a les primeres etapes de diagènesi, a partir dels esterols, per acció d'un medi fortament àcid (montmorillonita). Durant la diagènesi té lloc la isomerització de C-14 que passa d'una configuració α a la configuració β (Hussler et al., 1981).

L'espectre de masses dels 4-metil derivats es caracteritza per un pic base m/z 211 i el pic molecular m/z $366+14n$ amb $n=0, 1$ o 2 segons l'esquelet sigui de 27, 28 o 29 àtoms de carboni. Quan la relació d'abundàncies dels pics m/z 199/197 és aproximadament 1 o la proporció 226/199 és >1 tenim l'isomer 14β , mentre que si la relació 199/197 és >2 o bé 226/199 és <1 aleshores tenim l'isomer 14α . L'elucidació de la posició del grup metil a l'anell A (1 o 4) es pot fer a partir de la relació m/z 158/157; quan és aproximadament 1 tenim els 1-metil derivats, mentre que quan és >1 aleshores el derivat és 4-metil. A la figura 57 es mostra l'espectre del 4-metil-24-etil- 14β (H)-19-norcolesta-1,3,5(10)-triè (LIV).



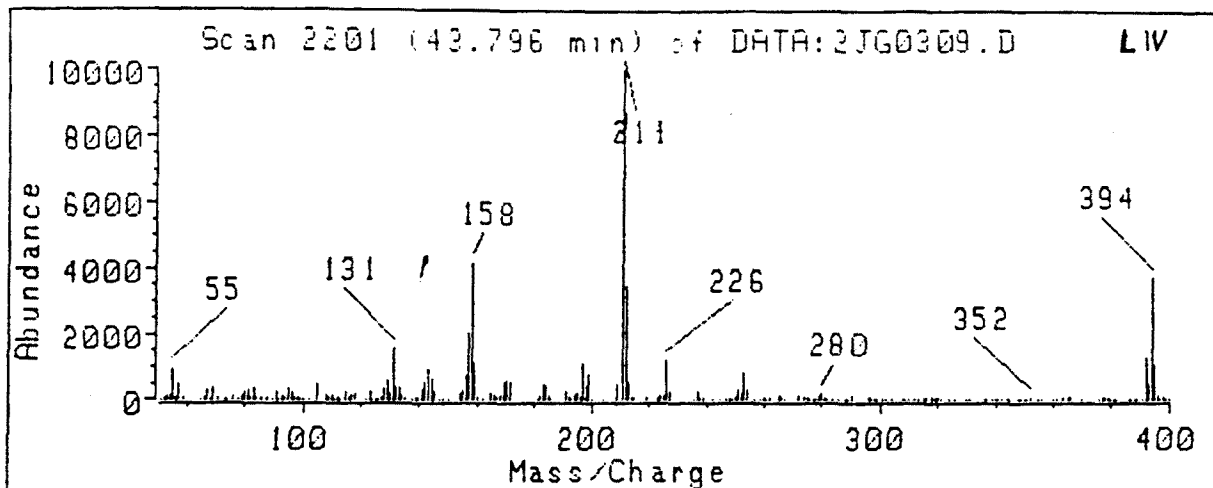


Figura 56. Espectre de masses del 24-etil-13(17)-diacolestè (LIII).

L'homòleg desmetilat probablement prové dels compostos anteriorment esmentats, en un estadi d'evolució diagenètica més avançat. El seu espectre de masses es mostra a la figura 57 i és semblant al del compost de la figura 56 però amb 14 unitats de massa menys. El pic base és m/z 197 i el pic molecular m/z 380. L'espectre de masses de la figura 57 es pot diferenciar del corresponent antrasteroide per les abundàncies dels fragments m/z 185, 212 i 380, que són inferiors al 40% en els esterans amb l'anell A aromatitzat mentre que pels antrasteroides són clarament superiors.

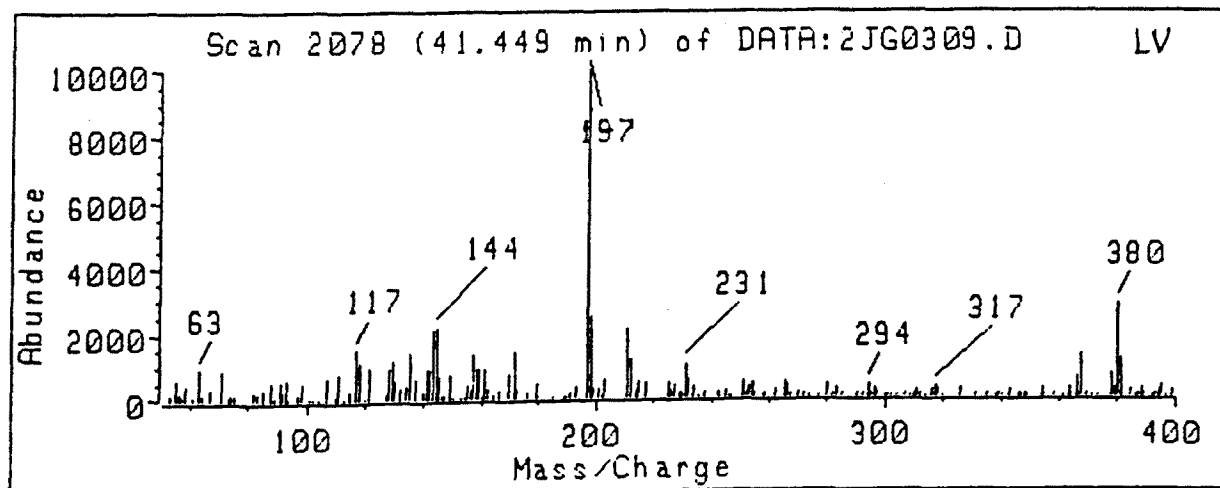
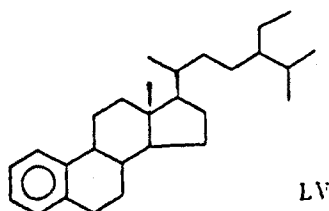


Figura 57. Espectre de masses del 24-etil-14β(H)-19-norcolesta-1,3,5(10)-triè (LV).

Antrasteroides

Aquests compostos es troben a mostres geològiques que corresponen a un estadi diagenètic semblant a l'anteriorment descrit pels esterans amb l'anell A aromatitzat, (Hussler i Albrecht, 1983; Brassell et al., 1984; Peakman et al., 1986). Paral·lelament al cas anterior presenten una configuració $14\alpha(H)$ que esdevé $14\beta(H)$ en un estadi diagenètic més evolucionat.

La propera figura 58 mostra l'espectre de masses del 24-etil- $14\alpha(H)$ -1-(10 \rightarrow 6)-abeocolesta-5,7,9(10)-triè (LVI) que té la següent estructura:

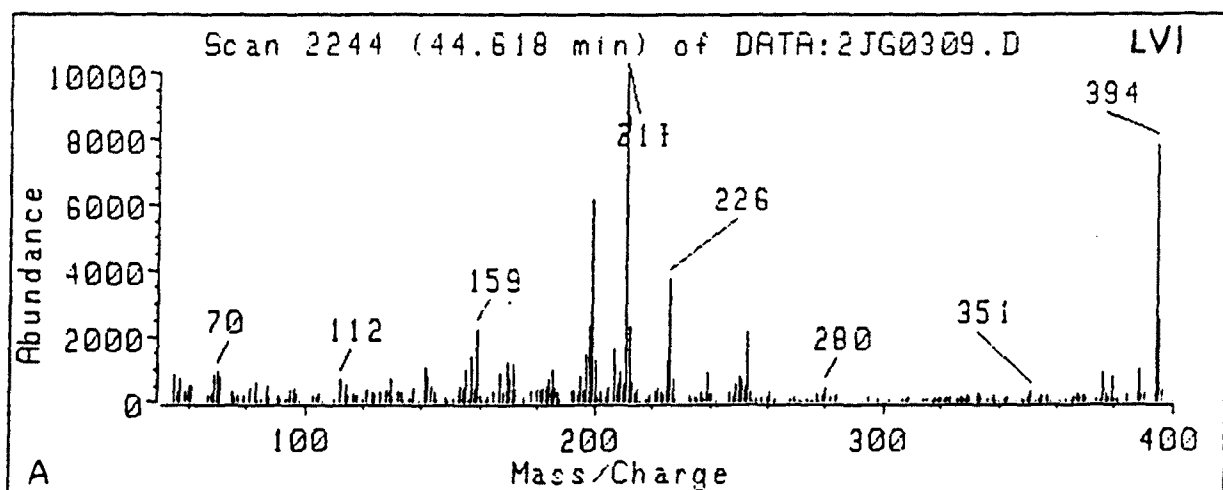
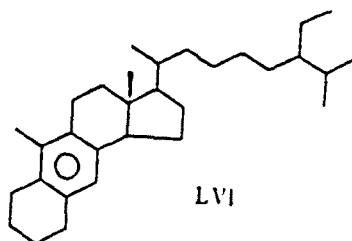


Figura 58A.

(Continua)

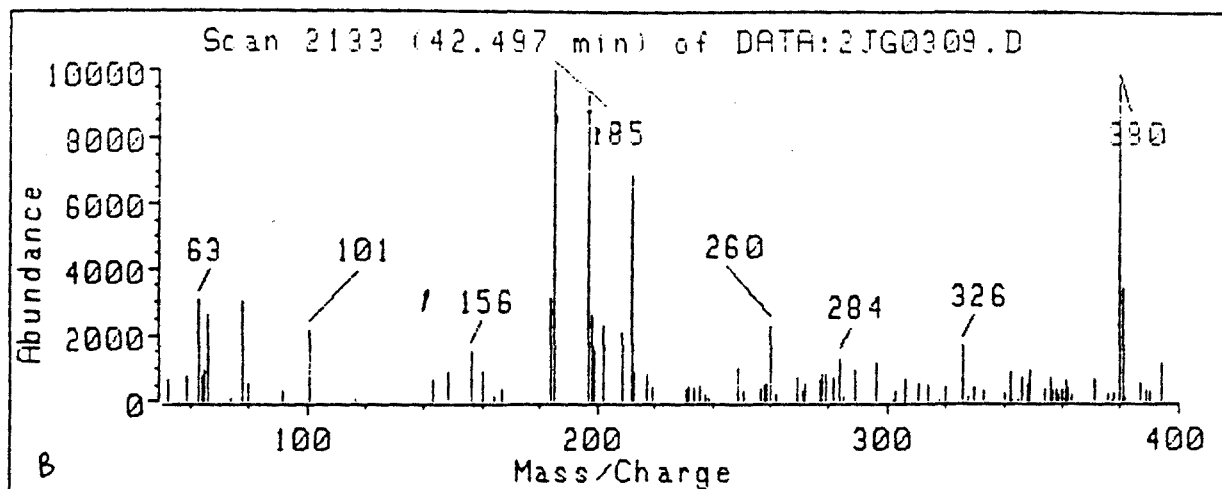


Figura 58B. Espectre de masses del 24-etil-14 α (H)-1-(10 \rightarrow E)-abeocholesta-5,7,9(10)-triè (LVI) (A) i de l'homòleg desmetilat (B).

La sèrie dels antrasteroides es caracteritza per un pic molecular i uns pics de fragmentació m/z 226 i 199 d'intensitat elevada (40-60%) que contrasta amb la baixa intensitat (10%) dels mateixos fragments en el cas dels esterans amb l'anell A aromatitzat. L'estereoisomer 14 α es caracteritza per una relació de masses m/z 199/226 > 1, en canvi quan la relació és inferior a la unitat tenim el 14 β . De manera similar, la relació entre els fragments m/z 199 i 197 permet distingir l'isomer 14 β del 14 α (Peakman et al., 1986). Per m/z 199/197 > 2 l'isomer és 14 α mentre que si les dues intensitats són quasi idèntiques el compost és 14 β . A la figura 58 es mostra l'espectre de masses de l'antrasteroide de 29 àtoms de carboni de configuració 14 α (LVI).

Junt amb aquests compostos també s'ha identificat l'homòleg amb l'anell aromatitzat desmetilat. A la mateixa figura 58 es mostra l'antrasteroide de 28 àtoms de carboni, que probablement prové del 29 metil derivat, ja que tan sols li falta el metil de la posició 10. Es de configuració 14 α degut a les raons m/z 185/212 > 1 i 185/183 > 2 i aquesta és la primera vegada que es troba aquest compost en una mostra geològica.

Tal com ja s'ha indicat anteriorment, la fragmentografia de masses facilita l'estudi de les sèries homòlogues de compostos o de mescles de productes amb el mateix pes molecular. Així, a la figura 59 es mostren els fragmentogrames m/z 394, 380 i 366. En primer lloc elueixen els esterans aromatitzats a l'anell A i, a temps de retenció més grans, els antrasteroides aromatitzats a l'anell B. Primer els isòmers de configuració 14 β i després els 14 α .

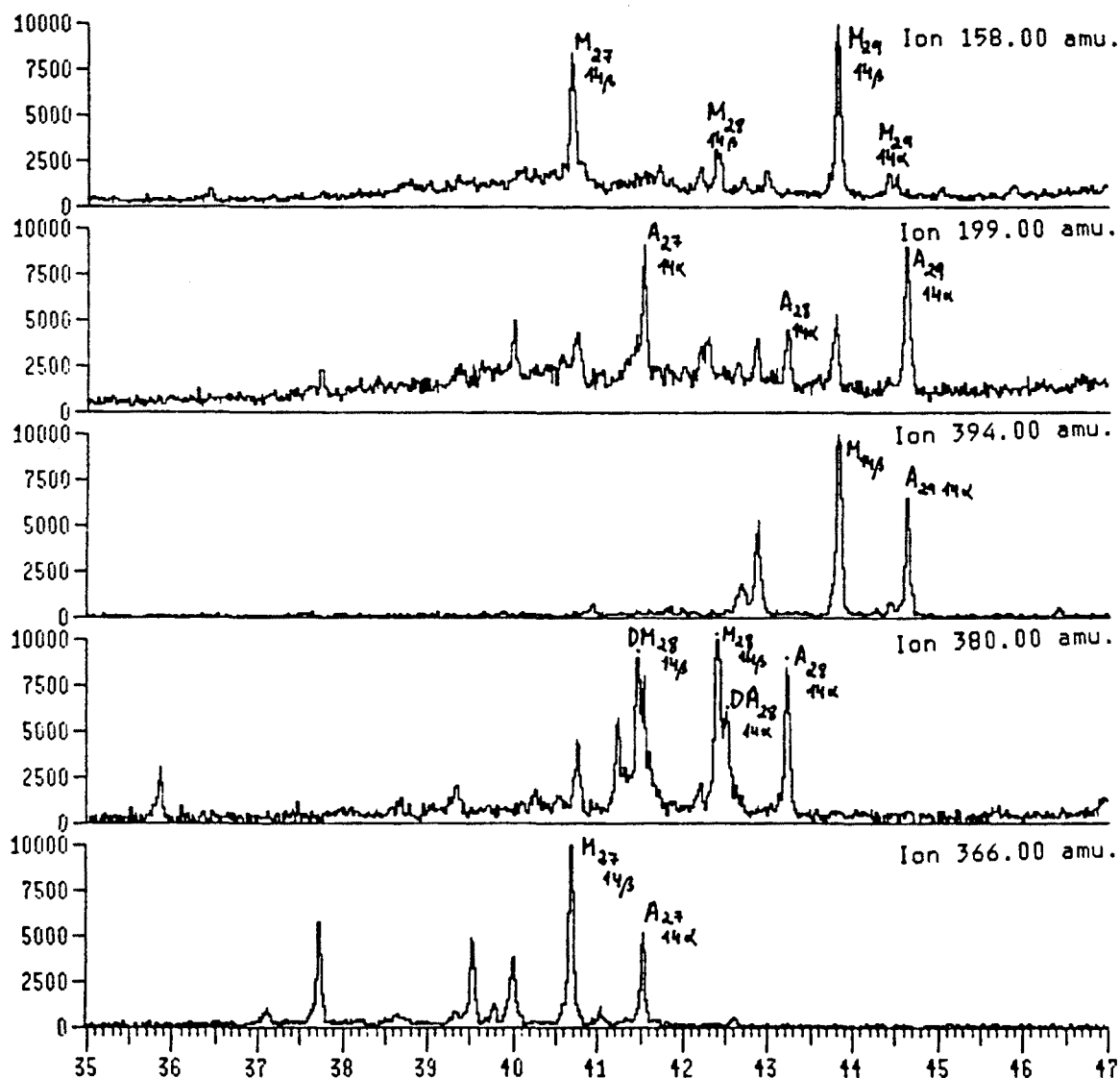


Figura 59. Fragmentograma dels 4-metilesterans (M, m/z 158) i antrasteroides (A, m/z 199) aromàtics i els homòlegs desmetilats (D) de 29 (m/z 394), 28 (m/z 380) i 27 (m/z 366) àtoms de carboni.

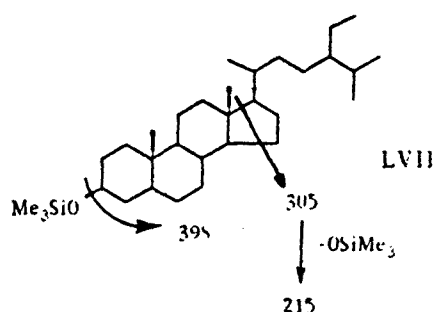
ESTEROIDES OXIGENATS

ALCOHOLS

Els compostos d'estructura esteroidal més abundants en mostres geològiques poc madures són els esterols, amb la funció hidroxil en posició 3 i una insaturació addicional, habitualment en posició 5. L'origen d'aquests compostos és molt divers. Veure per exemple els treballs de revisió de Leeuw i Baas (1986) i Volkman (1986). Ara bé, en general els de 27 àtoms de carboni predominen entre el fito i zooplancton, mentre que els de 29 són majoritaris a les plantes superiors.

Els alcohols més abundantament distribuïts en mostres geològiques són els estanols, que tenen el grup hidroxil en posició 3 i són saturats. L'origen d'aquests compostos és idèntic al considerat pels esterols anteriorment descrits, si bé els estanols són el darrer estadi de la diagènesi microbiològica que conserva la funció oxigenada. Els esterols, via intermedis del tipus estanona, es converteixen en els corresponents estanols (de Leeuw i Baas, 1986).

A la figura 60 es mostra l'espectre d'un estanol, en concret el 24-etil-5 α (H)-colestan-3 β -ol (LVII).



Els fragments més característics d'aquest espectre de masses són el pic molecular m/z 488, el pic M-15 (m/z 473), M-90 corresponent a la pèrdua del fragment OSiMe₃ (m/z 398) i M-105 de pèrdua d'un grup metil addicional (m/z 383). Finalment cal destacar el fragment de pèrdua de la cadena lateral i l'anell D (m/z 215).

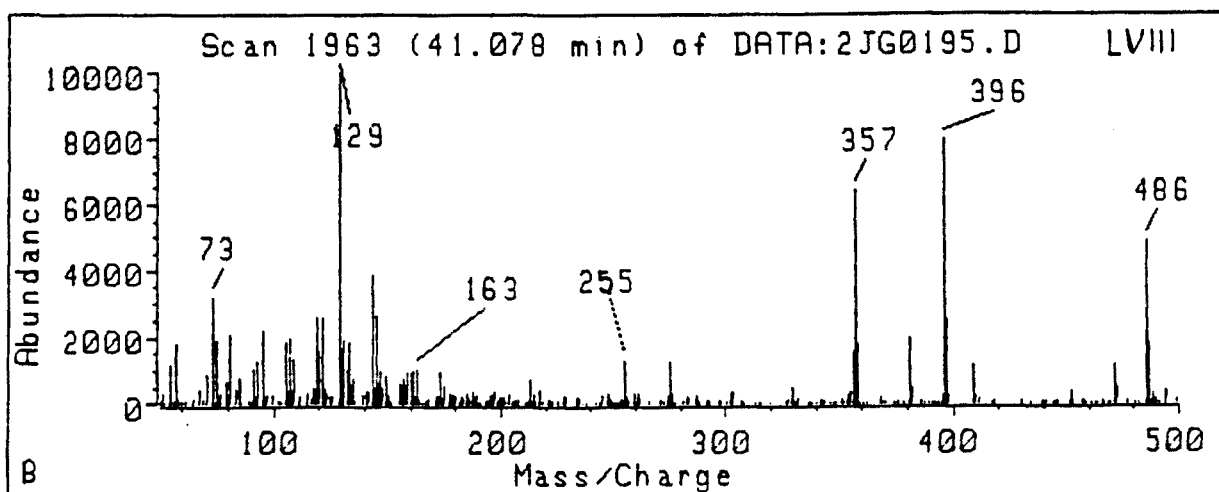
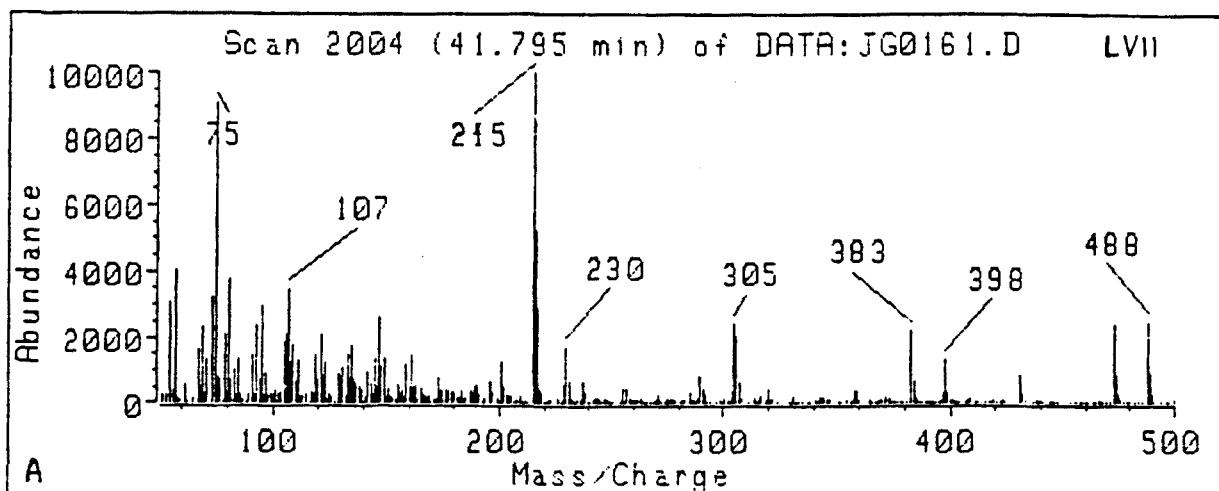
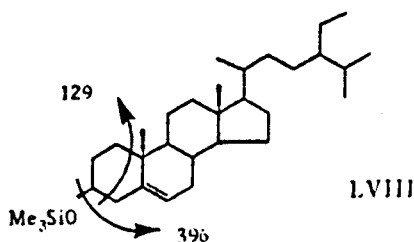


Figura 60A i B. Espectre de masses del 24-etil-5 α (H)-colestan-3 β -ol (LVII) (A) i del 24-etil-5-colesten-3 β -ol (sitosterol) (LVIII) (B).

L'espectre de masses dels esterols, s'exemplifica pel cas del 24-etil-5-colesten-3 β -ol (sitosterol) (LVIII) que té un pic molecular important (m/z 486), el pic de pèrdua del grup metil (m/z 471); així com el fragment de pèrdua de 90 unitats de massa (m/z 396) i el pic M-105 (m/z 381). Finalment són de destacar el pic base m/z 129 i el pic m/z 255 que correspon a la pèrdua de la cadena lateral i el grup trimetilsililoxi.

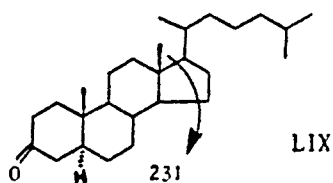


CETONES

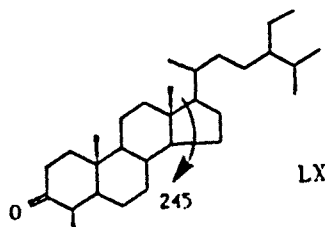
Les cetones esteroidals s'han identificat en mostres de sediments recents (Mattern et al., 1970; Gagosian i Smith, 1979; Wardroper, 1979; Brassell, 1980). Les (5α i 5β) estanones i les 4-metilestanones comprenen dues de les sèries més usuals en mostres geològiques.

Aquestes provenen dels esterols per transformació microbiològica en medis sedimentaris tant òxics com anòxics (Gaskell i Eglinton, 1976). Les 4-metilestanones es consideren indicadores d'aports directes d'organismes vius generalment dinoflagel.lats (Gagosian et al., 1980).

A l'esquema LIX es mostra l'estructura de la $5\alpha(H)$ -3-colestanona. L'espectre de masses es presenta a la figura 61 caracteritzat pel pic molecular m/z 386 i el pic de pèrdua del grup metil m/z 371. Junt amb aquests hi ha el pic base m/z 231 que conté els cicles A, B i C, amb el corresponent pic de pèrdua del grup metil m/z 217. Les estanones de la sèrie 5β es caracteritzen per uns espectres de masses semblants als de les 5α -estanones però amb el pic molecular i el fragment de transposició m/z 316 (pèrdua de 70 unitats) més abundants. A més elueixen abans que les 5α -estanones.



Finalment també a la figura 61 es mostra l'espectre de masses de la 4-metil-24-etil- $5\alpha(H)$ -3-colestanona (LX) amb un pic molecular m/z 428; i el fragment m/z 245 que correspon a la pèrdua del cicle D i la cadena lateral, com en el cas anterior hi figuren els pics corresponents a la pèrdua de sengles grups metil.



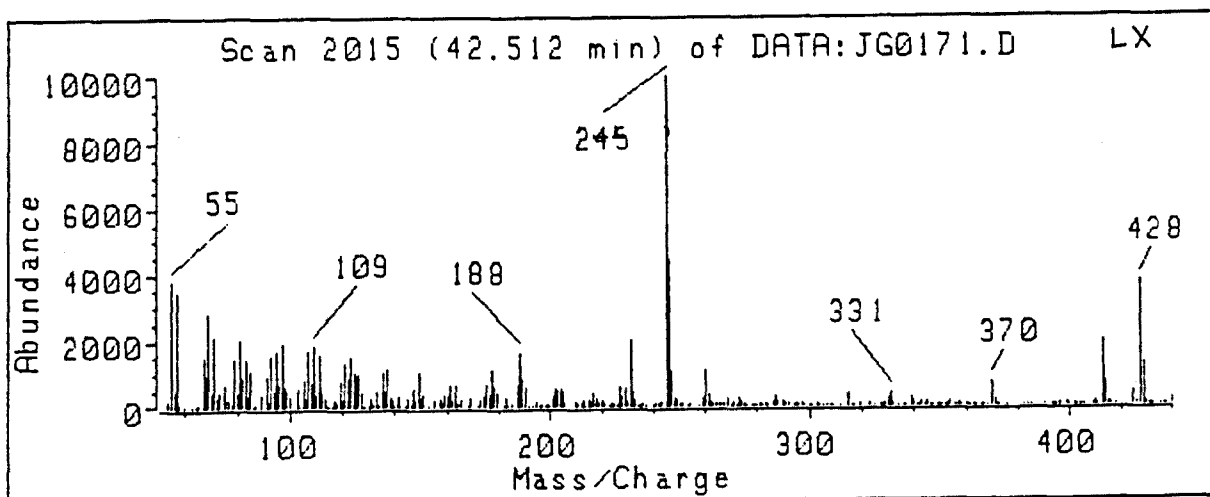
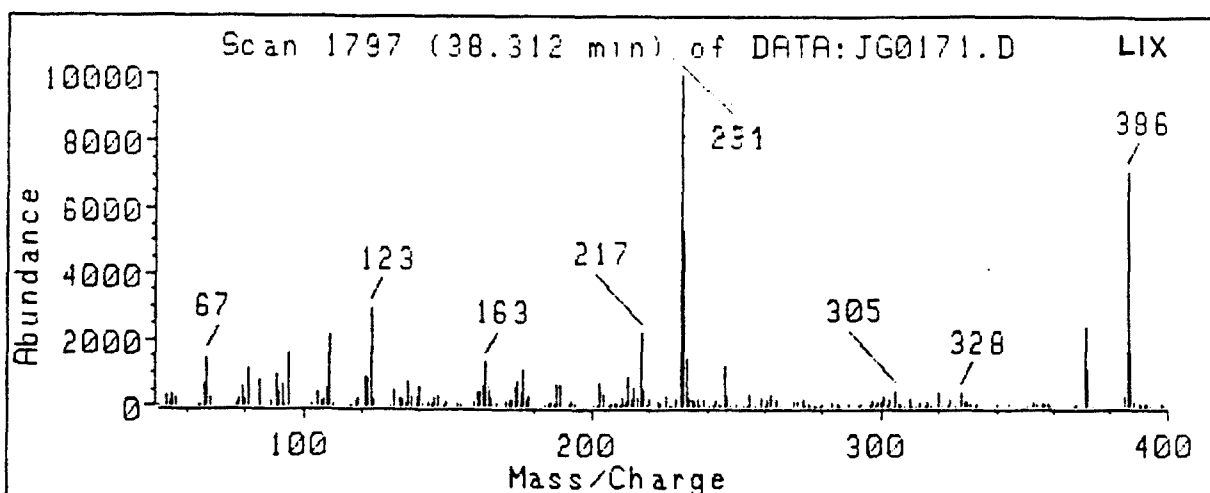
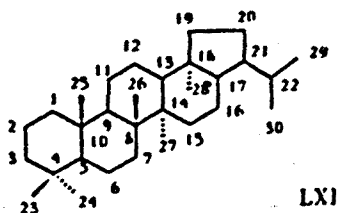


Figura 61. Espectre de masses de la $5\alpha(H)$ -3-colestanona (LIX) i la 4-metil-24-etil- $5\alpha(H)$ -3-colestanona (LX).

HOPANOIDES

HOPANS

Els compostos hopanoïdes són àmpliament distribuïts en mostres geològiques (van Dorsselaer et al., 1974; Ourisson et al., 1979, 1984) l'estructura de l'hopà (LXI) és la següent:



Els hidrocarburs d'estructura hopanoïde es poden classificar en dos grups, els norderivats (menys de 30 àtoms de carboni) i els homoderivats (més de 30). Els norderivats són presents a la majoria de mostres, excepte els norhopans de menys de 27 que són productes de degradació de l'anell E i el bisnorhopà. El segon grup comprèn els homoderivats, de 31 a 35 àtoms de carboni i excepcionalment fins a 40.

De manera semblant als compostos d'estructura esteroidal, els hopans en mostres geològiques es troben en forma de mescleres complexes d'estereoisòmers. Els éssers vius normalment sintetitzen els hopans de configuració $17\beta, 21\beta(H)$ i en el cas dels homohopans la configuració del centre quiral C-22 és R. Durant els processos de maduració (diagenètica o catagenètica), aquesta estructura evoluciona cap a les espècies termodinàmicament més estables, en una primera etapa es formen els moretans o diastereoisòmers $17\beta, 21\alpha(H)$, i finalment, els compostos de major estabilitat termodinàmica, els $17\alpha, 21\beta(H)$ -hopans. Paral·lelament a aquest procés, el centre quiral C-22 racemitza fins a l'estat d'equilibri amb lleuger predomini (60%) de l'isòmer 22S (Ensminger, 1974; Allan et al., 1977; Mackenzie et al., 1980).

L'espectre de masses dels hopans es caracteritza pels fragments m/z 191 i el corresponent a la cadena lateral $148+R$, si R és el radical unit a C-21; aquests destaquen pel $17\beta, 21\beta(H)$ -homohopà (LXII).

L'espectrometria de masses permet distingir els diferents estereoisòmers. El $\beta\beta$ es caracteritza pel predomini del fragment m/z $148+R$ sobre el m/z 191. En canvi, en els moretans (sèrie $\beta\alpha$) ambdós fragments es troben en proporcions d'intensitat semblant i en els $\alpha\beta$ -hopans predomina el fragment m/z 191 sobre el m/z $148+R$.

(Henderson et al., 1968; Kimble, 1972; van Dorsselaer, 1974; Ensminger, 1974). En canvi, els espectres de masses dels epimers 22R i 22S són indistingibles.

Tots els hopans tenen com a fragment diagnòstic el m/z 191 que conté els anells A i B. A continuació s'adjunta una taula que inclou els següents fragments: el pic molecular M i el fragment que conté la cadena lateral R. Aquests, juntament amb el trencament m/z 191 constitueixen els ions més adequats per a l'estudi d'aquests compostos (dels quals nC correspon al nombre d'àtoms de carboni).

M	148+R	nC
370	149	27
384	163	28
398	177	29
412	191	30
426	205	31
440	219	32
454	233	33
468	247	34
482	261	35

A títol d'exemple, la figura 62 mostra l'espectre de masses del $17\beta,21\beta(H)$ -homohopà (LXII). Els fragments principals corresponen al pic molecular m/z 426, al fragment de pèrdua de la cadena lateral m/z 369, i al trencament per l'anell C que donen lloc, a m/z 191 i 205. D'entre aquests dos darrers predomina el segon sobre el primer ja que es tracta d'un $\beta\beta$ estereoisòmer.

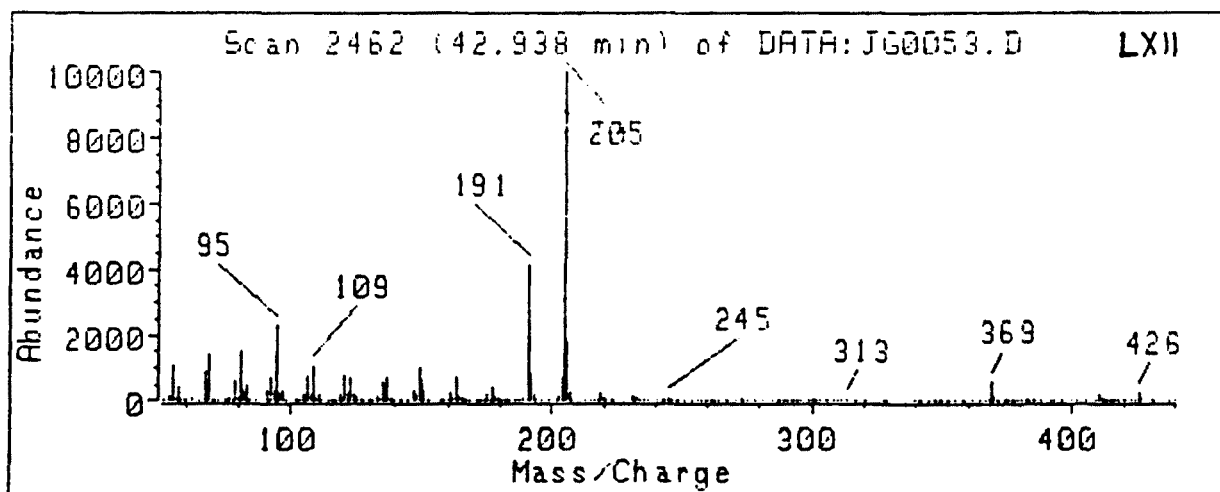
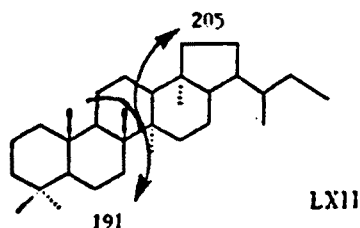
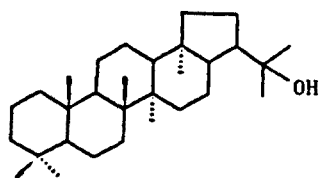


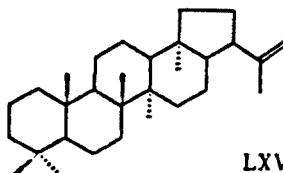
Figura 62. Espectre de masses del $17\beta,21\beta(H)$ -homohopà (LXII).



Aquests triterpanoides es troben preferentment a les membranes dels bacteris procariotes i provenen de la ciclació de l'esqualè (III). Ara bé, els hidrocarburs de la sèrie dels norhopans poden provenir, a més de l'hopatetrol, de la diagènesi del diplopterol (LXIV) o del diploptè (22(29)-hopè, LXV) que també apareixen junt amb l'hopatetrol com a components majoritaris dels bacteris procariotes (Rohmer, 1975).

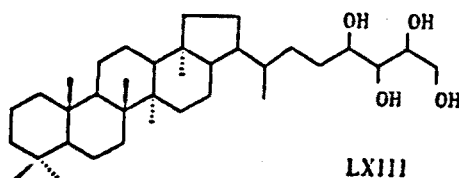


LXIV



LXV

Els homohopans s'originen per la degradació de l'hopatetrol (LXIII) trobat en diversos organismes procariotes (Rohmer, 1975; Ourisson et al., 1979) el qual segons el medi deposicional, durant la diagènesi pot donar lloc a hopans, hopens o hopans aromatitzats així com a derivats oxigenats, hopanols, hopanals, hopanones i àcids hopanoics; o derivats sofrats, hopatiolans i hopatiofens. Tots ells es descriuen a continuació.



LXIII

SECO-E-HOPANS

Aquests compostos es caracteritzen per la pèrdua progressiva dels àtoms de carboni de l'anell E. S'han identificat en sediments recents i petrolis (Trendel et al., 1982). A la present tesi s'han trobat els homòlegs de 24, 25 i 26 àtoms de carboni. L'origen d'aquests compostos s'atribueix a la degradació oxidativa dels hopans.

A la figura 63 es mostra l'espectre de masses del 17β(H)-21,22,29,30-tetraquisnorhopà (LXVI) que és el seco-E-hopà de 26 àtoms de carboni. Es caracteritza pel pic molecular m/z 358, el fragment de pèrdua del grup etil m/z 329, i el pic base m/z 191.

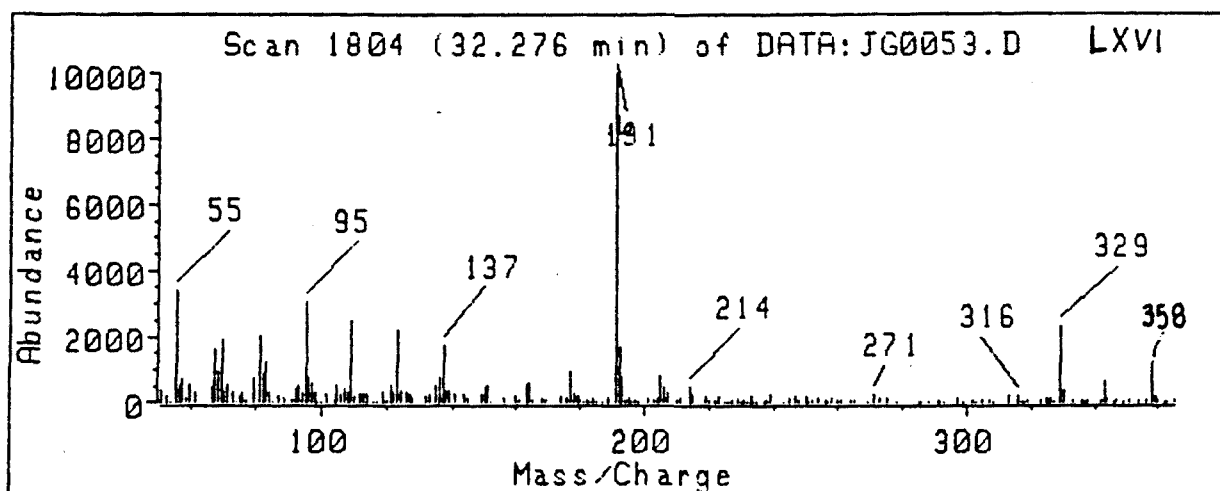
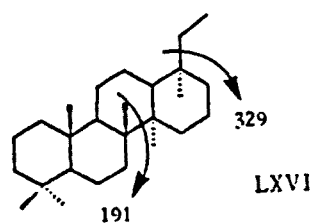


Figura 63. Espectre de masses del 17 β (H)-21,22,29,30-tetraquisnorhopà (LXVI)

HOPENS

La identificació estructural de la majoria dels hopens ha estat duta a terme per Ensminger (1974) i van Dorsselaer (1974). En medis sedimentaris els hopens provenen de dues sèries de diagènesi: la primera, pròpia de sediments recents, s'origina a partir del diploptè o 17 β (H)-22(29)-hopè que per successives transposicions, dona lloc al 21(22)-hopè i d'aquesta posició a la 17(21), 13(18) i finalment la 12(13) (Grimalt, 1983). A partir d'aquest darrer estadi comença l'aromatització dels cicles. La segona sèrie de diagènesi comprèn els 17(21)-homohopens, provinents de la degradació de l'hopantetrol, que s'han trobat en ambients carbonato-evaporítics (McEvoy i Giger, 1986; ten Haven, 1986; Goossens et al., 1986).

A la figura 64 es mostra l'espectre de masses del 17 β ,21 β (H)-17(21)-homohopè (LXVII) de pic molecular m/z 424 i pic base m/z 231. El fragment m/z 367, és característic dels 17(21)-hopens amb la insaturació entre C17 i C21, tal com es mostra a l'esquema.

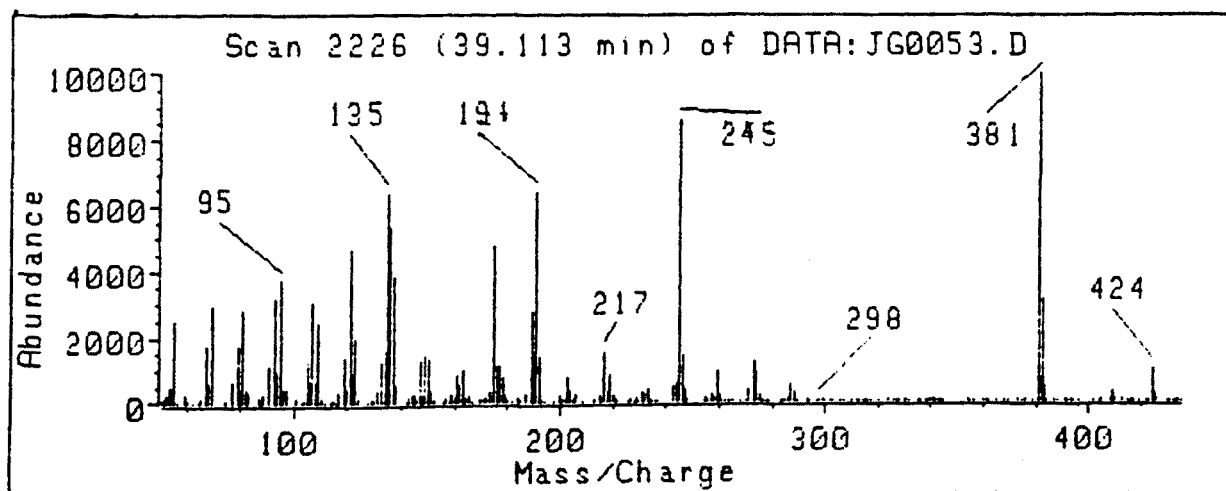
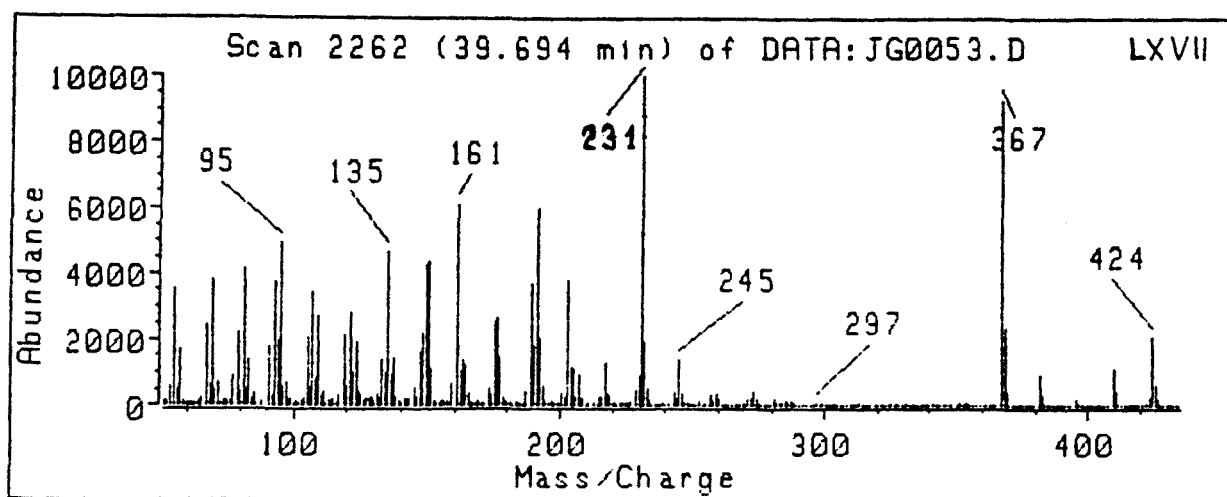
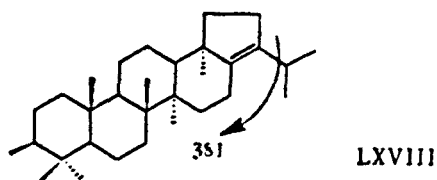
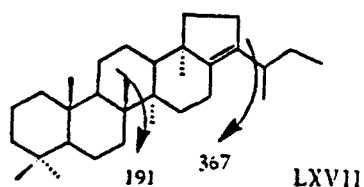


Figura 64. Espectre de masses del $17\beta,21\beta(H)$ - $17(21)$ -homohopè (LXVII) i d'un metilhopè desconegut.

A la figura 65 es mostren els fragmentogrames corresponents als $17(21)$ -hopens. El fragment m/z 231 representa tots els compostos. A la part superior es mostren els fragmentogrames corresponents als pics moleculars dels $17(21)$ -hopens de 31, 32, 33, 34 i 35 àtoms de carboni, que evidencien els doblats corresponents als isomers 22R i 22S de cada homòleg. En el fragmentograma corresponent al fragment m/z 452, hi figuren tres parells de doblats, el darrer per ordre d'elució correspon al pics isotòpics dels hopens C34, el doblet més abundant correspon als homòlegs de 33 àtoms de carboni i el primer als 3-metil- $17(21)$ -bishomohopens.

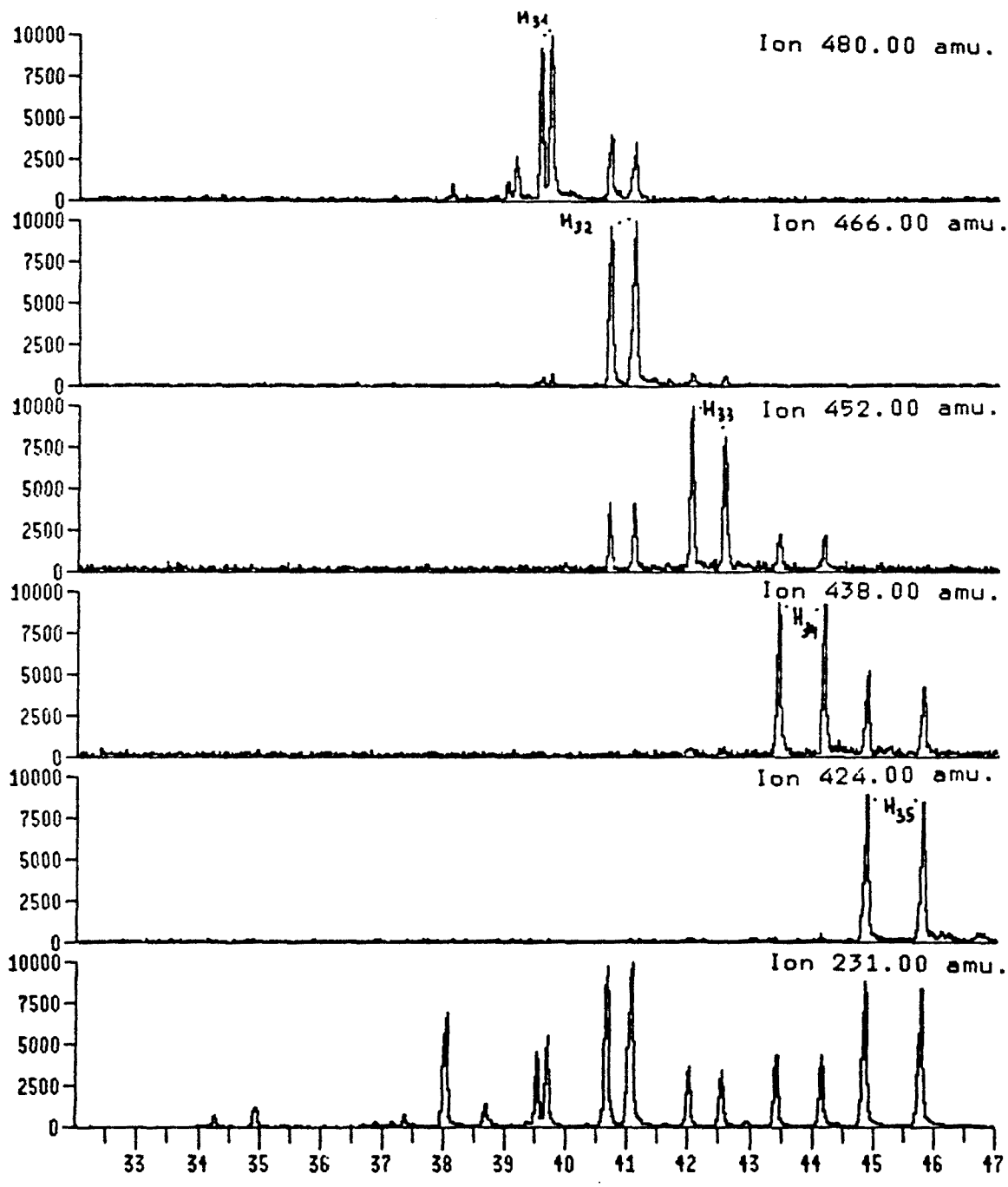


Figura 65. Fragmentogrames dels 17(21)-hopens (H).

Els 3-metil-17(21)-homohopans, es descriuen per primera vegada en la present tesi. L'espectre del 3-metil-17 β ,21 β (H)-17(21)-hopè (LXVIII) es caracteritza per un desplaçament a 14 unitats de massa més donant lloc als fragments m/z 245, 381 i 424. L'origen d'aquest compostos també ha de ser bacterià donat que els 3-metilhopans s'han atribuït a bacteris metilòtrofs (McEvoy i Giger, 1986).

El diploptè s'ha trobat en organismes procariotes (Rohmer, 1975) i la seva sèrie d'isòmers amb el doble enllaç en diferents posicions de fora cap a dins de l'anell, fins a la posició 12(13) provenen de la diagènesi primera durant la sedimentació.

La presència majoritària de 17(21)-homohopans usualment associada a ambients hipersalins (ten Haven, 1986) si bé excepcionalment en algun cas s'han trobat a d'altres tipus d'ambients (McEvoy, 1983). L'origen concret d'aquesta sèrie amb màxim a l'homohopè de 35 àtoms de carboni encara és desconegut.

Finalment a la figura 65 s'adjunta l'espectre de masses d'un isomer del diploptè encara no identificat.

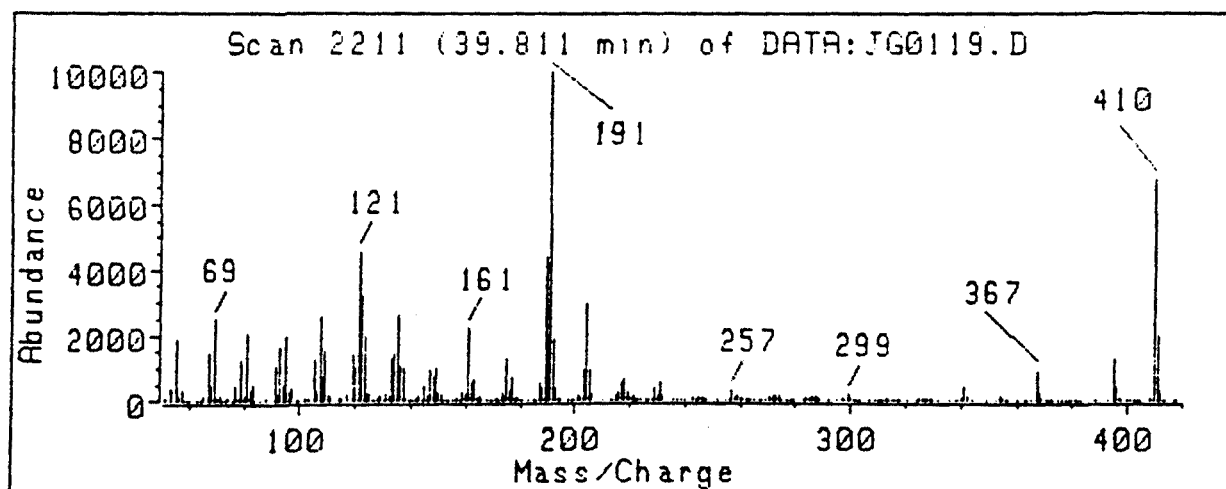
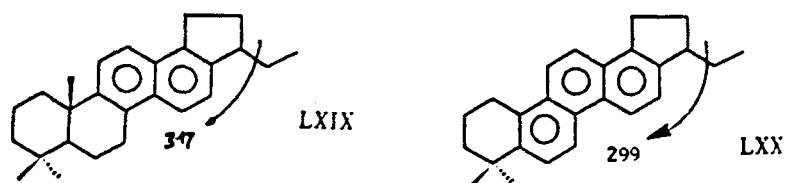


Figura 65. Espectre de masses d'un hopè desconegut.

HOPANS AROMATITZATS

La identificació estructural d'aquests compostos ha estat duta a terme per Greiner et al. (1977) i Spyckerelle et al. (1977 b). L'aromatització dels hopans comença pel cicle D i avança del cicle D fins al A. En aquest sentit s'han trobat els diferents intermedis de la diagènesi com el derivat naftalènic amb els cicles C i D aromatitzats (LXIX); el fenantrènic amb els cicles B, C i D aromatitzats (LXX) i finalment el derivat crisènic amb els cicles A, B, C i D també aromatitzats (LXXI). Tots ells, s'han trobat en molt diferents tipus de sediments, com per exemple els recollits dins del Deep Sea Drilling Project (DSDP).



A la figura 66 es mostra l'espectre de masses del derivat naftalènic, amb un pic molecular m/z 346 i el pic m/z 317.

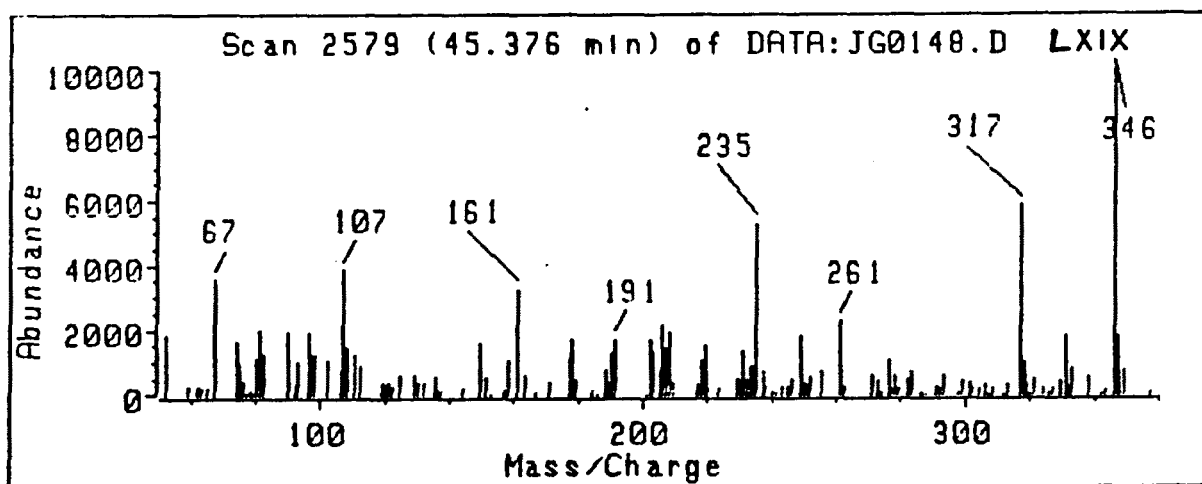


Figura 66. Espectre de masses de l'hopà aromatitzat (LXIX).

L'espectre corresponent al derivat fenantrènic apareix a la figura 67, d'entre els fragments destaca el pic molecular m/z 328 i els pics corresponents a la pèrdua del grup metil m/z 313 i el pic base degut a la pèrdua del grup etil m/z 299.

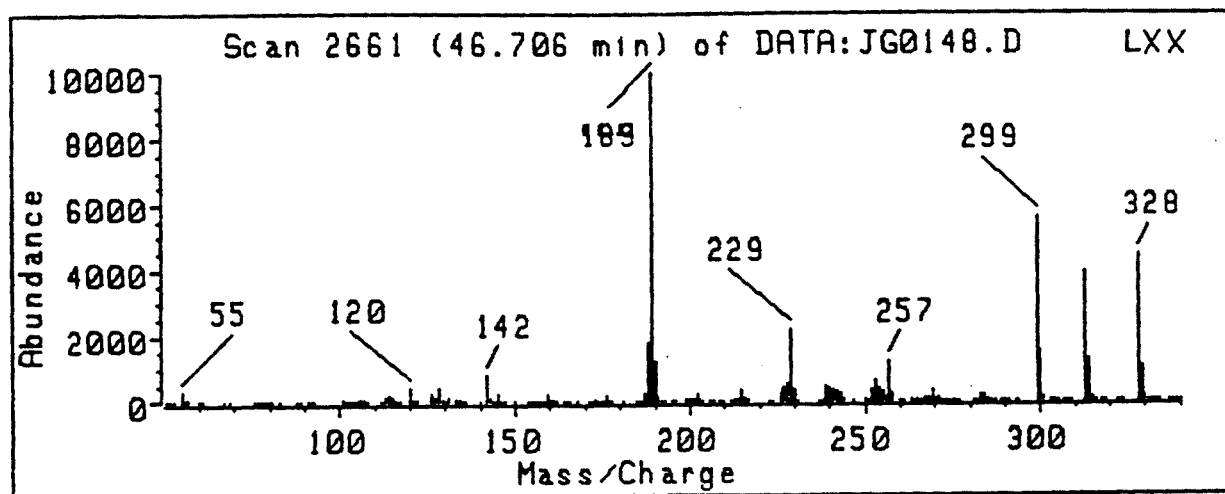
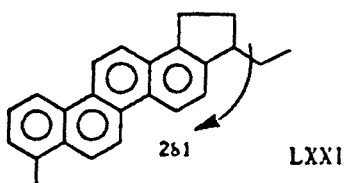


Figura 67. Espectre de masses de l'hopà aromatitzat (LXX).

L'espectre de masses que es mostra a la figura 68 correspon al derivat crisènic que té la següent estructura:



L'espectre de masses es caracteritza pel pic molecular m/z 310 i el pic base m/z 281 corresponent a la pèrdua del grup etil de la cadena lateral de l'anell de ciclopentà (E).

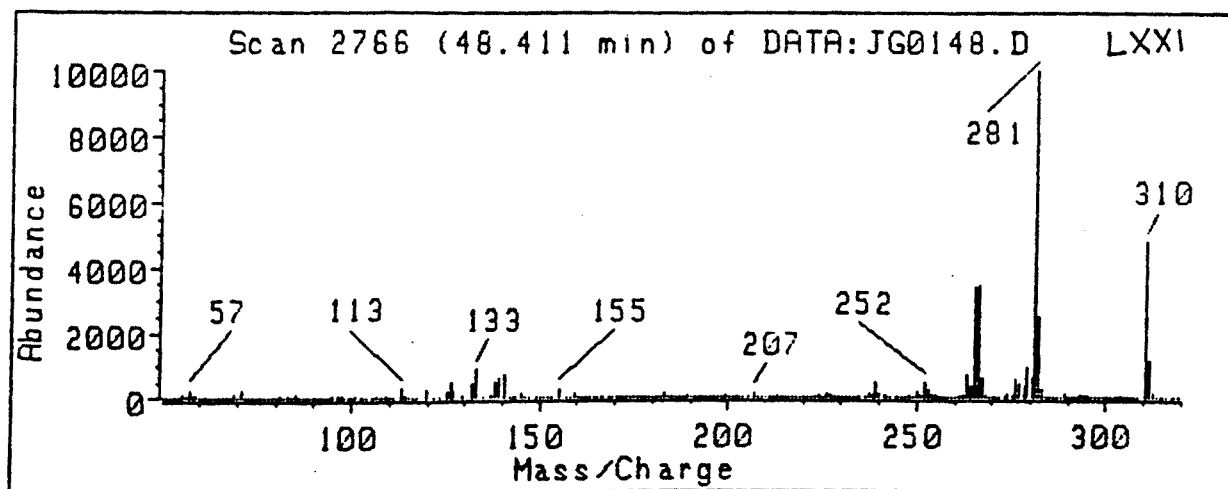


Figura 68. Espectres de masses de l'hopà aromatitzat (LXXI).

Aquests compostos provenen dels corresponents derivats oxigenats, via deshidratació i formació dels alquens. Quan la insaturació entra dins l'estructura policíclica es produeix una aromatització progressiva que avança del cicle D al A. Una via alternativa consisteix en la formació prèvia de l'hopanona que indueix l'aromatització (Albaigés i Albrecht, 1979; Spyckerelle, 1975) que avança de l'anell D al A.

BENZOHOPANS

Els benzohopans comprenen els homòlegs de 32 a 35 àtoms de carboni de la sèrie dels 20,32-ciclo-(32-alkil)-17 α (H)-20,22,31-bishomohopatriens. La seva identificació estructural completa ha estat duta a terme per Hussler et al., (1984). Junt amb aquesta sèrie han estat descrits els 3-metilbenzohopans (McEvoy i Giger, 1986).

L'espectre dels benzohopans es caracteritza pel pic base m/z 191 propi dels hopans, un pic molecular intens i els pics m/z $211+14n$ i $226+14n$ ($n=0,1,2,3$) característics del fragment que conté els anells D, E i el benzè condensat. A més d'aquests es troben els pics m/z $144+14n$ i $157+14n$ ($n=0,1,2,3$), característics de l'agrupació indè pròpia d'aquests compostos.

A la figura 69 es mostra l'espectre de masses del 20,32-ciclo-32-propil-20,22,31-bishomohopatriè (LXXII).

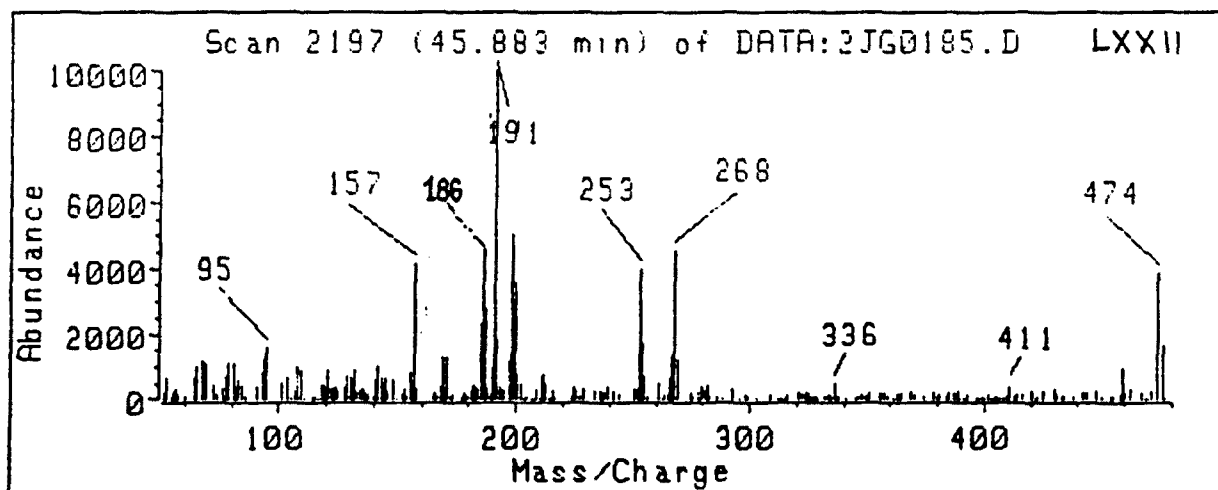
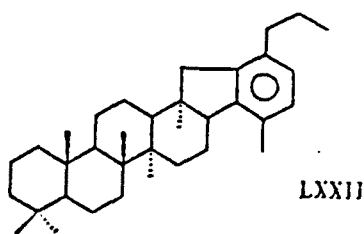


Figura 69. Espectre de masses dels 20,32-ciclo-(32-propil)-17 α (H)-20,22,31-bishomohopatriè (LXXII).

Pel que fa als 3-metilbenzohopans, aquests es caracteritzen pel pic base a 205 propi del grup metil a l'anell A (o ocasionalment a B). La resta de l'espectre és idèntica als anteriors, ja que l'anell D, E i el benzè condensat mantenen la mateixa estructura que els benzohopans descrits abans.

Als benzohopans se'ls hi atribueix un origen diagenètic ja que no s'han trobat fins ara en cap tipus d'organisme i apareixen en els primers estadis de maduració dels sediments (Hussler et al., 1984). s'han identificat en pissarres negres i bituminoses, petrolis i sediments d'ambients molt anòxics o carbonatats (Hussler et al., 1984; McEvoy i Giger, 1986).

HOPANOIDES OXIGENATS

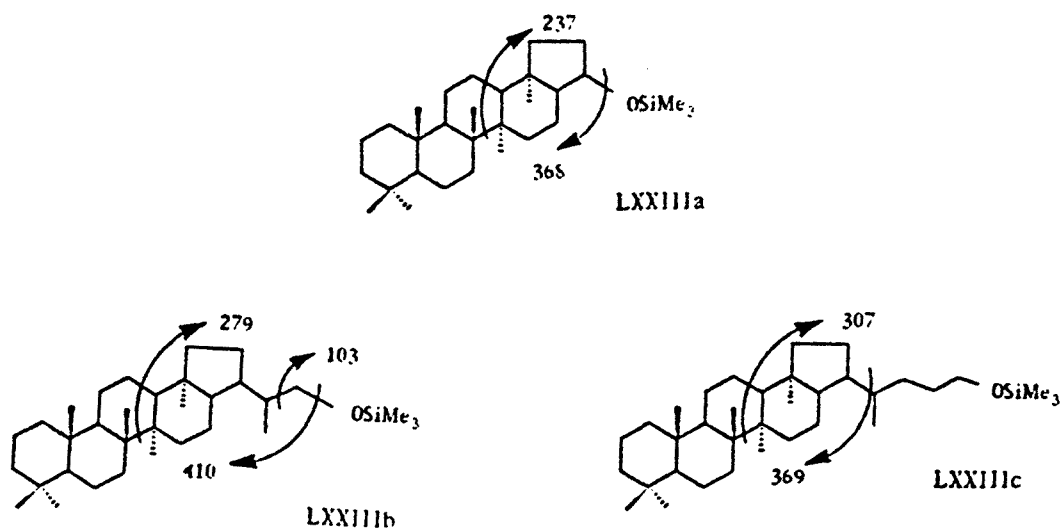
HOPANOLS

Els hopanols s'han trobat en carbons (Chaffee et al., 1986) llacs (Dastillung, 1976; Quirk, 1978; Cranwell, 1984a) i sediments marins recents (Dastillung, 1976; Venkatesan, 1988).

Aquests compostos comprenen les sèries homòlogues entre 27 i 33 àtoms de carboni, amb predomini de la configuració 17 β ,21 β (H),22R. La seva identificació estructural s'ha dut a terme a partir del 17 β ,21 β (H)-hopanol (van Dorsselaer, 1974; Ensminger, 1974) i els seus homòlegs, en forma d'acetil derivats (Dastillung, 1976). També s'han trobat hopanols de la sèrie $\alpha\beta$ (van Dorsselaer, 1974; Dastillung, 1976; Cranwell, 1984a). Així com els 3-metilhopanols (Dastillung et al., 1980b). Darrerament s'han descrit els trimetilsilil derivats del diplopterol (LXIV) (ten Haven, 1986) i dels $\beta\beta$ -hopanols (Venkatesan, 1988). A la figura 70 es mostren els espectres de masses del trisnorhopanol (LXXIIIa), hopanol (LXXIIIb) i bishomohopanol (LXXIIIc) de la sèrie $\beta\beta$. En general els hopanols es caracteritzen per l'ió m/z 191, que és comú a tots els hopanoides i pels següents fragments: Msil (pic molecular del compost sililat) i Rsil (fragment corresponent al trencament de l'anell C de la cadena lateral).

Msil	Rsil	nC
458	237	27
500	279	30
514	293	31
528	307	32
542	321	33

Hi ha dos hopanols isòmers de 30 àtoms de carboni: el diplopterol (22-hopanol) (LXIV) i el 30-hopanol (LXXIIIb). L'espectre de masses del silil derivat del diplopterol (ten Haven, 1986) es caracteritza pel pic base m/z 131 de pèrdua de la cadena lateral i el pic m/z 191 propi de l'estructura hopànica. L'espectre de masses del 30-hopanol trimetilsilil derivat es mostra a la figura 70 i es caracteritza per un pic molecular m/z 500, el pic de pèrdua del fragment OSiMe₃ m/z 410 i els pics corresponents a la pèrdua de sengles grups metil m/z 485 i m/z 395. També es troba el pic base m/z 191 propi dels hopanoides i el fragment m/z 279 corresponent al trencament de la cadena lateral. A la mateixa figura 70 es mostren també els espectres de masses del 21-trisnorhopanol (LXXIIIa) i del 32-bishomohopanol (LXXIIIc), tots ells trimetilsilil derivats.



Els hopanoides oxigenats provenen de la transformació de l'hopatetrol (Rohmer, 1975), com a resultat de l'activitat microbiana en els sediments (Quirk, 1978). No obstant, alguns d'aquests compostos són sintetitzats directament per organismes, per exemple el diplopterol (bacteris; Rohmer, 1975), el $\beta\alpha$ moretenol (fongs; Galbraith et al., 1965) i el neriifoliol (falgueres; Berti i Bottari, 1968).

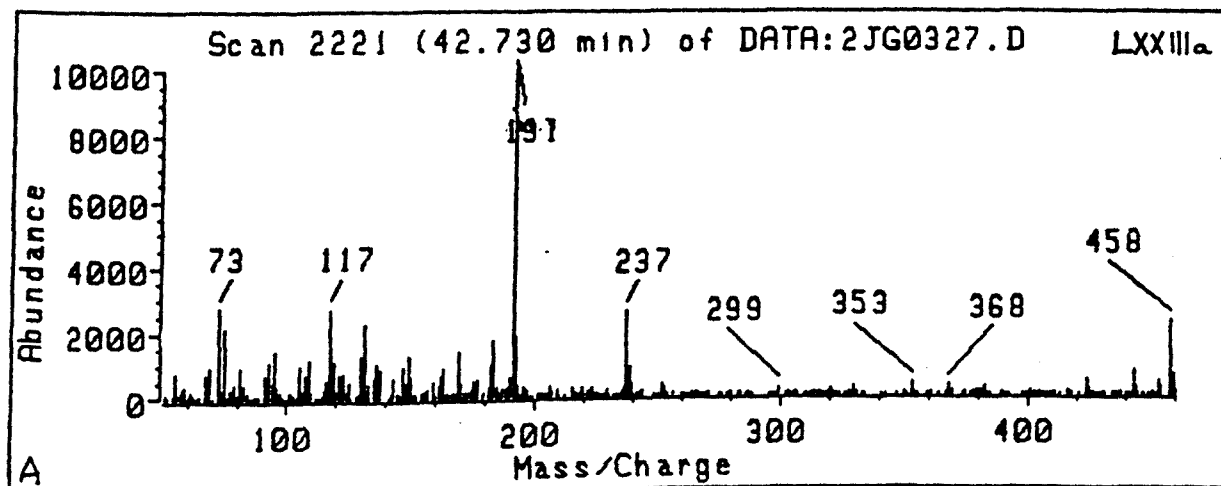


Figura 70A.

(Continua)

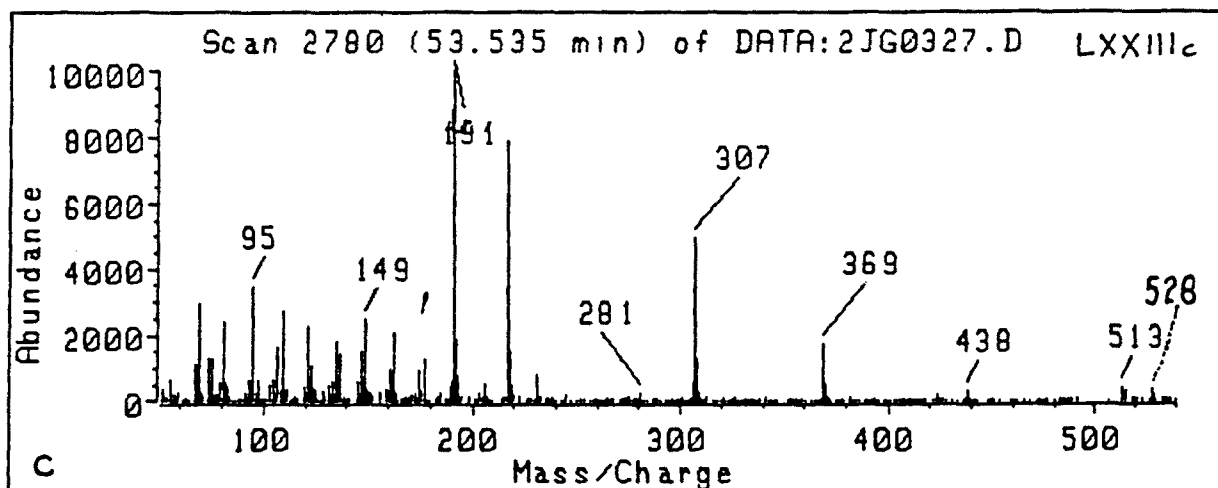
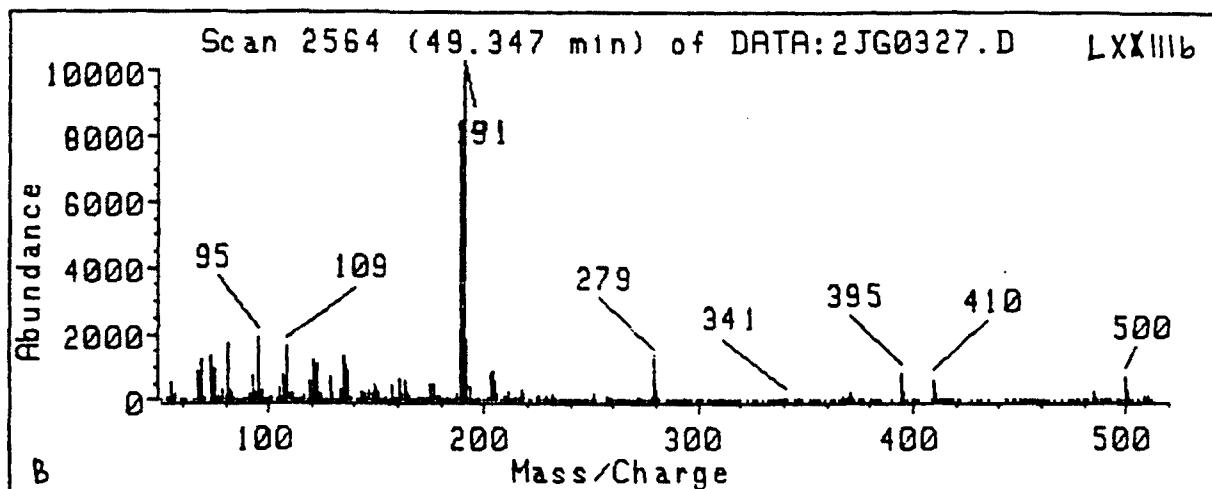


Figura 70B i C. Espectre de masses dels trimetilsililderivats de la sèrie BB del 21-trisnorhopanol (LXXIIIa) (A), 30-hopanol (LXXIIIb) (B) i 32-bishomohopanol (LXXIIIc) (C).

HOPANALS

Aquests compostos s'han descrit en esquistos bituminosos (Dastillung, 1976; Dastillung et al., 1980a) i també en sediments marins (Brassell, 1980). Se suposa que són intermedis de reacció entre els alcohols i els àcids.

La síntesi i caracterització per espectrometria de masses de l'hopanal fou duta a terme formant el derivat dioxolànic (van Dorsselaer, 1974; Ensminger, 1974).

A la figura 71 es mostra l'espectre de masses del 17 β ,21 β (H)-bishomohopanal (LXXIV). Destaquen el pic molecular m/z 454 i el pic de pèrdua de metil m/z 439. Com és habitual a tots els compostos d'esquelet hopanoide, també es troben els pics corresponents a la fragmentació de l'anell C, en aquest cas m/z 191 i 233.

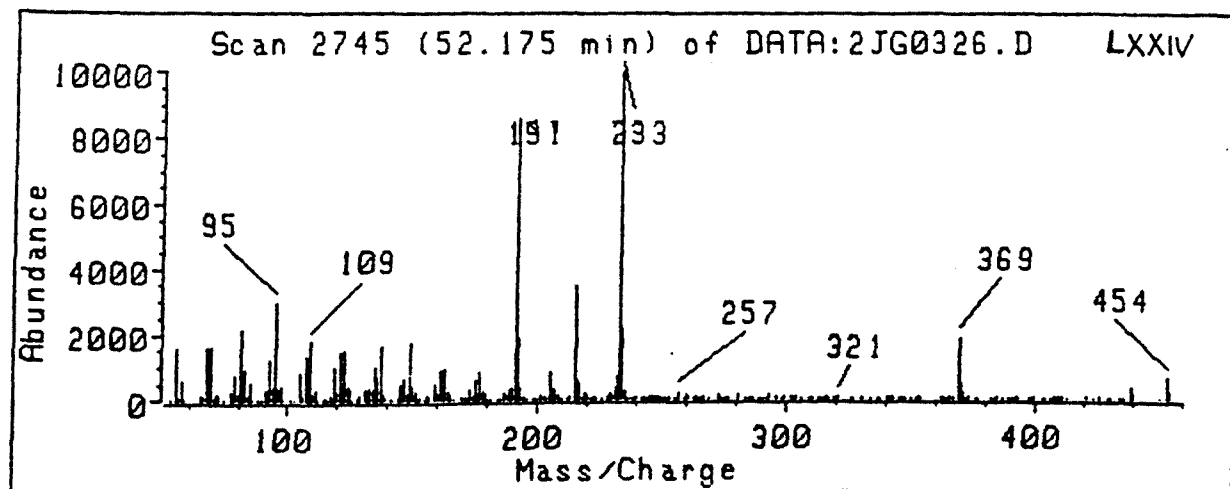
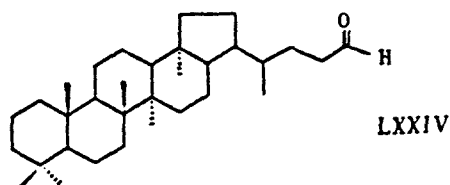


Figura 71. Espectre de masses del 17 β ,21 β (H)-bishomohopanal (LXXIV).

Pel que fa als fragments específics d'alguns hopanals, val la pena esmentar els corresponents als hopanals de 30 i 31 àtoms de carboni, que presenten transposicions de McLafferty degudes a l'existència d'un hidrogen en posició γ respecte del carbonil (Budzikiewicz et al., 1963).

HOPANONES

Les hopanones s'han trobat en pissarres bituminoses, sediments marins (Dastillung, 1976; Dastillung et al., 1980a; Simoneit, 1977; ten Haven, 1986) i carbons (Chaffee et al., 1986).

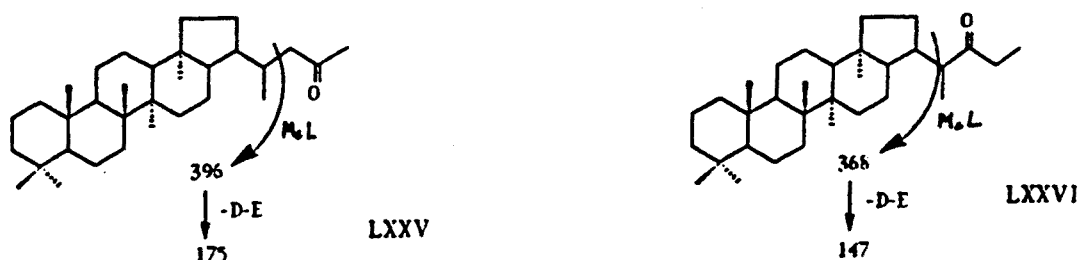
Els homòlegs de 30 a 35 àtoms de carboni són producte de la degradació microbiana dels hopatetrols. En canvi, la norhopanona amb configuració $\beta\beta$ (adiantona) s'ha trobat a falgueres (Berti i Bottari, 1968). La isoadiantona isomer de l'anterior amb configuració $\beta\alpha$, és un producte de la diagènesi del corresponent compost natural. Finalment la trisnorhopanona es considera producte de diagènesi del diplopterol (Albaigés i Albrecht, 1979).

Per a compostos del mateix pes molecular, el temps de retenció disminueix a mesura que el grup carbonil es troba localitzat en posicions més interiors de l'esquelet hopanoide. Això es mostra als fragmentogrames m/z 440 i 454 de la figura 72. El darrer pic correspon a l'hopanal amb el grup carbonil terminal, el pic anterior correspon a la metilhopilcetona i el tercer, també començant pel final, correspon a l'etilhopilcetona. Els altres fragmentogrames de la mateixa figura 72 comprenen les hopanones de 29 a 35 àtoms de carboni. En el registre a m/z 191 també s'observen els hopanals ja que aquest fragment és característic de tots els derivats hopanoïdes.

Els fragments diagnòstic d'aquests compostos es resumeixen a la taula que es presenta a continuació, on M és el pic molecular, R el fragment corresponent a la cadena lateral, McL el pic de transposició McLafferty (la descripció es fa a l'apartat anterior dels hopanals) i nC indica el nombre d'àtoms de carboni del derivat hopanoide.

M	R	McL	nC
384	163		27
412	191		29
426	205		30
440	219	368	31
454	233	396	32
468	247		33
482	261		34
496	275		35

A la figura 73 apareixen els espectres de masses de la 17 β ,21 β (H)-31-bishomohopanona (LXXV) i la 17 β ,21 β (H)-30-bishomohopanona (LXXVI).



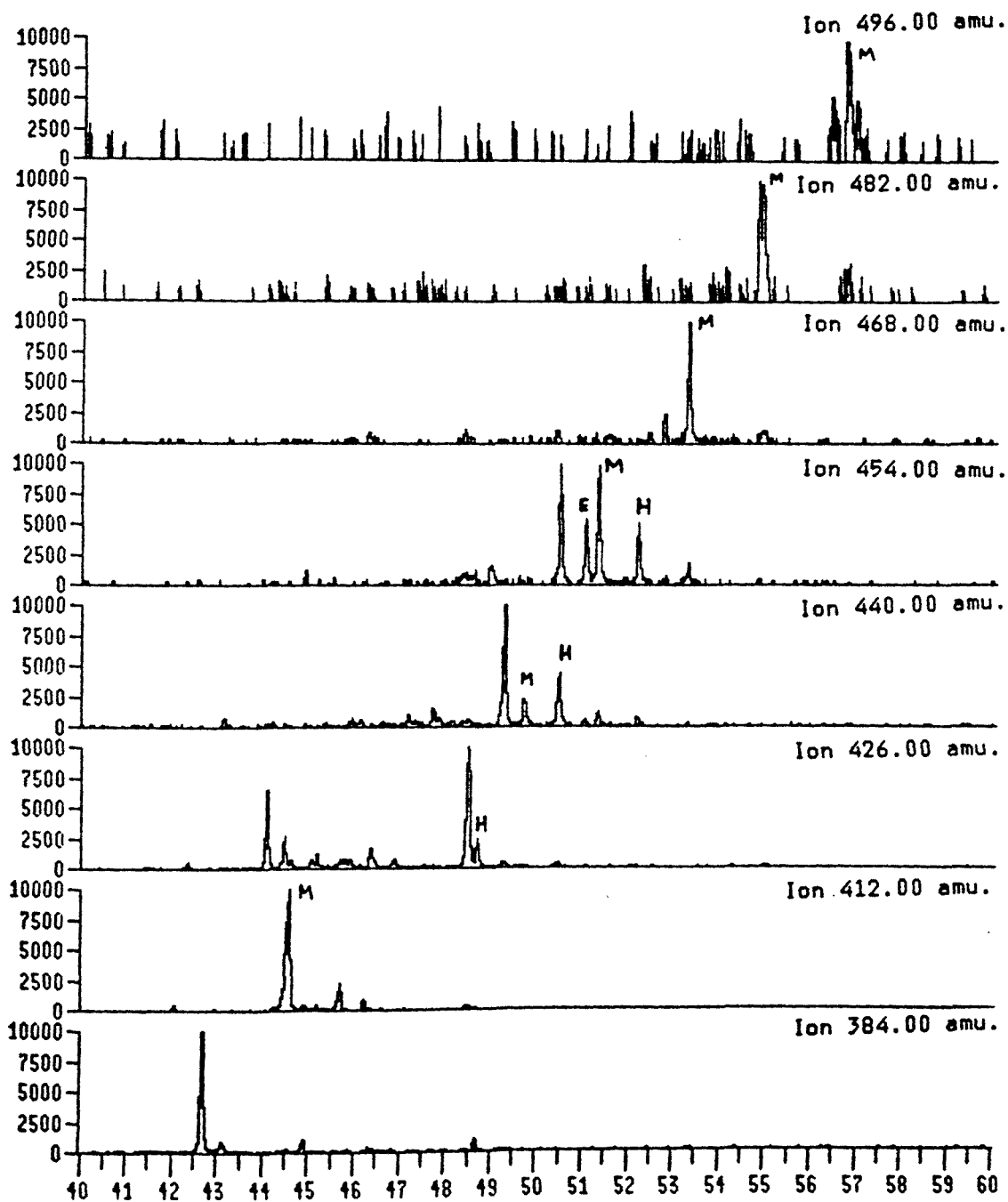


Figura 72. Fragmentogrames de les hopenones (metil (M) i etil (E) hopilcetonas) i hopenals (H).

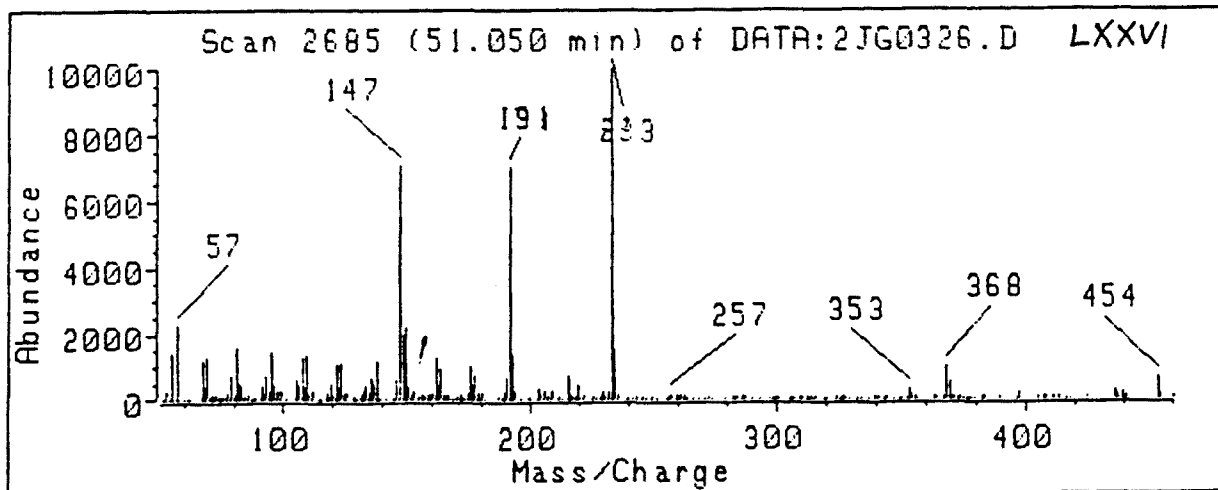
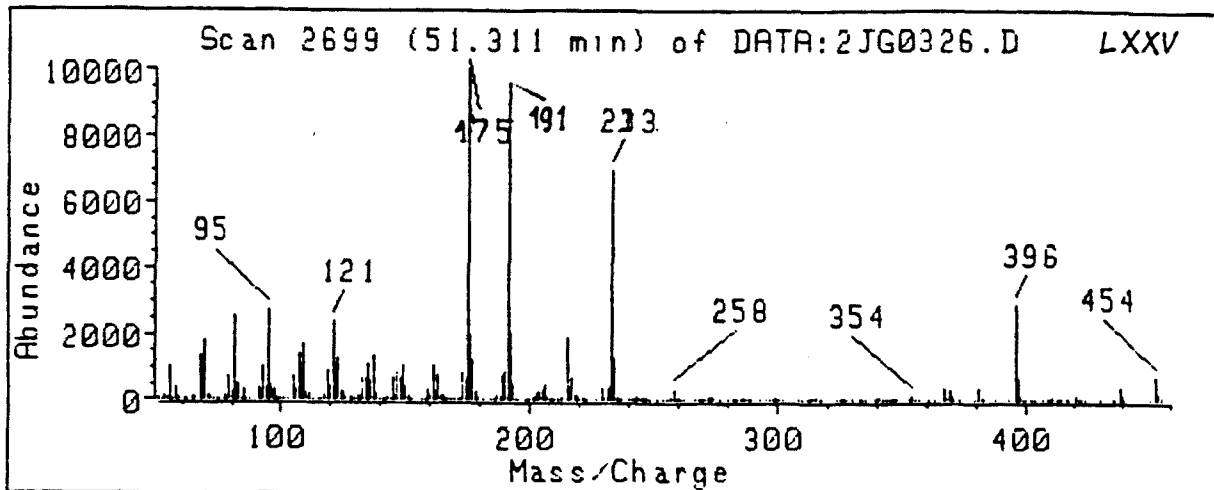


Figura 73. Espectre de masses de la 17 β ,21 β (H)-31-bishomohopanona (LXXV) i la 17 β ,21 β (H)-30-bishomohopanona (LXXVI).

ÀCIDS HOPANOÏCS

Aquests compostos s'han identificat en sediments marins i lacustres així com en materials fòssils com pissarres bituminoses i carbons (van Dorsselaer, 1974; Dastillung, 1976; Boon et al., 1978; Quirk, 1978; Ourisson et al., 1979; Cardoso et al., 1983; Cranwell, 1984a; ten Haven, 1986; Chaffee et al., 1986). També s'han trobat en llots d'algues diatomees (Boon et al., 1978) i torbes (Quirk et al., 1984).

L'àcid que primer se sintetitzà fou el 17 β ,21 β (H)-bishomohopanoic (Ensminger, 1974). Posteriorment Taylor et al., (1980) sintetitzaren l'isomer 17 β ,21 β (H),22R del compost anterior.

L'espectre de masses dels compostos amb configuració 17 β ,21 β (H) es caracteritza per un pic m/z 148+R, d'abundància superior al m/z 191, on R és la cadena lateral que conté el grup carboxil i m/z 191 és el trencament característic dels anells A i B dels hopanoides. A la sèrie $\alpha\beta$ es troben els mateixos fragments però la seva abundància relativa s'inverteix i m/z 191 \gg 148+R. Finalment, a la sèrie $\beta\alpha$ m/z 191 és lleugerament més gran que 148+R. Pel que fa als temps de retenció, els isòmers de la sèrie $\alpha\beta$ són els que elueixen primer, després venen els $\beta\alpha$ i finalment els $\beta\beta$.

D'acord amb això, segons la cadena lateral i el pes molecular tenim els següents fragments: M és la massa de l'ester metílic, Msil la del trimetilsilil derivat, R i Rsil idèntica simbologia pels fragments de cadena lateral i McL la massa del fragment de transposició de McLafferty. nC es refereix al nombre de carbonis de l'àcid hopanoic.

M	M	R	R	McL	nC
	sil		sil		
428	486	207	265		29
456	514	235	293	368	30
470	528	249	307	396	31
484	542	263	321		32
498	556	277	335		33

Aquest esquema de fragmentació s'il.lustra a la figura 74 on es mostra l'espectre de masses de l'àcid 17 β ,21 β (H)-bishomohopanoic. Es presenta com a metil ester (LXXVII) i com a trimetilsilil ester (LXXVIII).

Finalment, a la figura 75 es mostra una sèrie de fragmentogrames corresponents als ions R descrits anteriorment. Aquests es representen amb el fragmentograma m/z 191 que és propi dels àcids hopanoics.

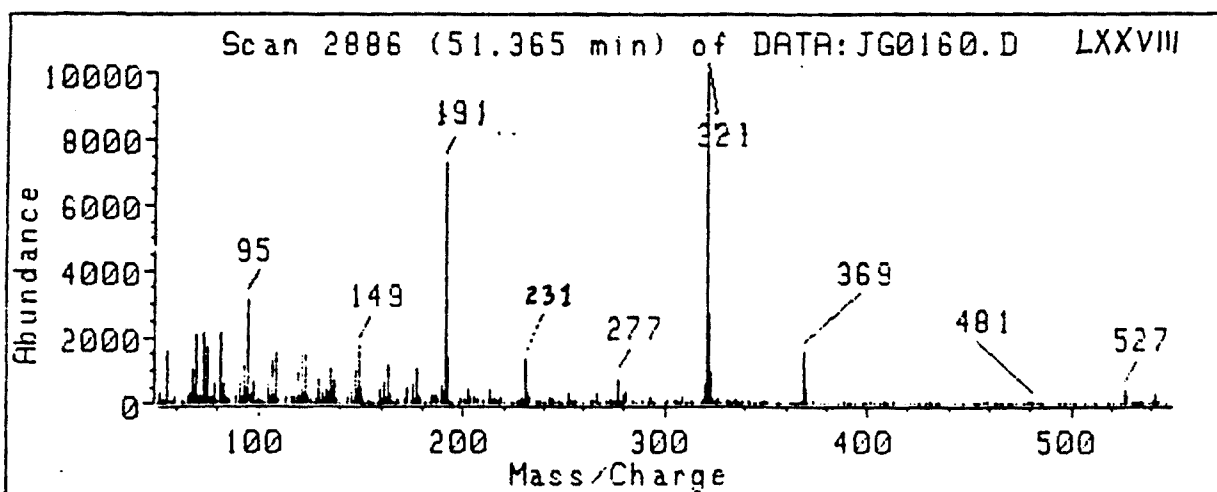
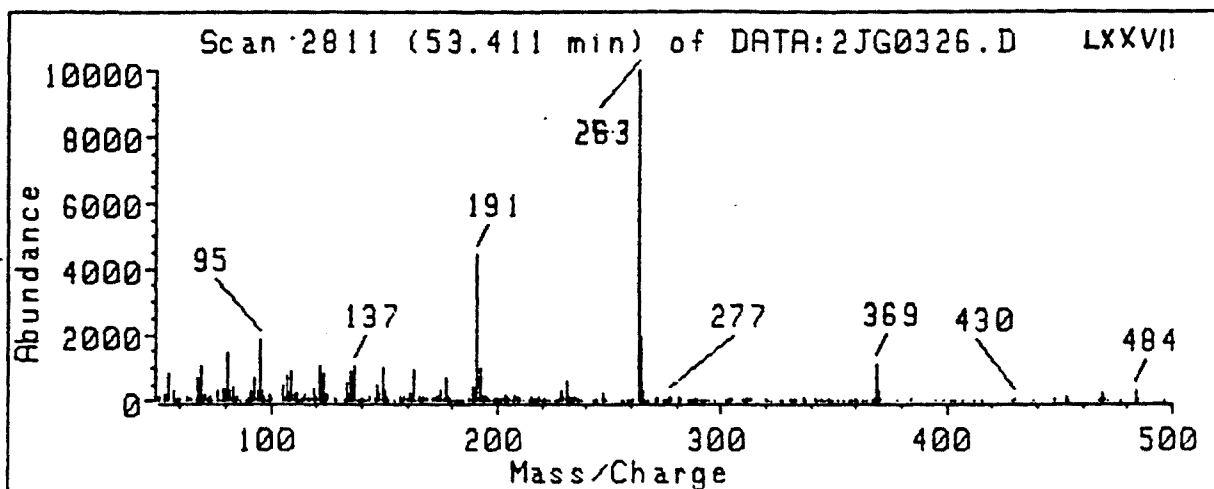
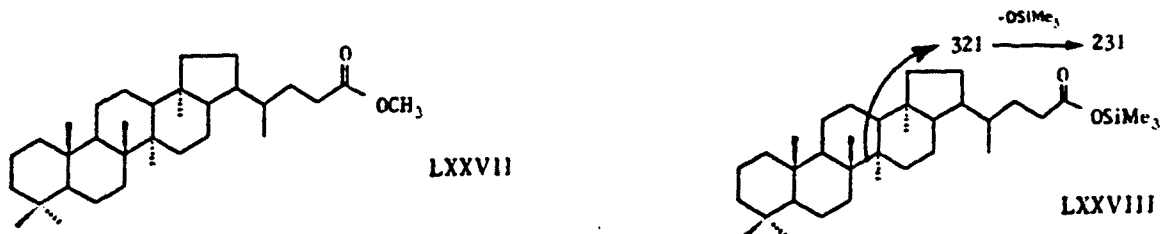


Figura 74. Espectre de masses del 17 β , 21 β (H)-bishomohopanoat de metil (LXXVII) i trimetilsilil (LXXVIII).

Aquests compostos provenen de la degradació oxidativa microbiana de l'hopatetrol (Rohmer, 1975), si bé no cal descartar l'oxidació abiòtica (Förster et al., 1973; Ensminger, 1974; van Dorsselaer, 1974; Rohmer i Ourisson, 1976; Ourisson et al., 1979; Rohmer et al., 1980). S'han trobat a mostres de molses degradades (*Sphagnum cuspidatum*) a alguns bacteris i líquens (*Cladonia arbutcula*) (Quirk et al., 1984) i a algues també degradades (*Microcystis aeruginosa*) (Cardoso et al., 1983). Organismes procarïotes no fotosintètics són probablement els responsables de l'aparició d'aquests productes de degradació (ten Haven, 1986).



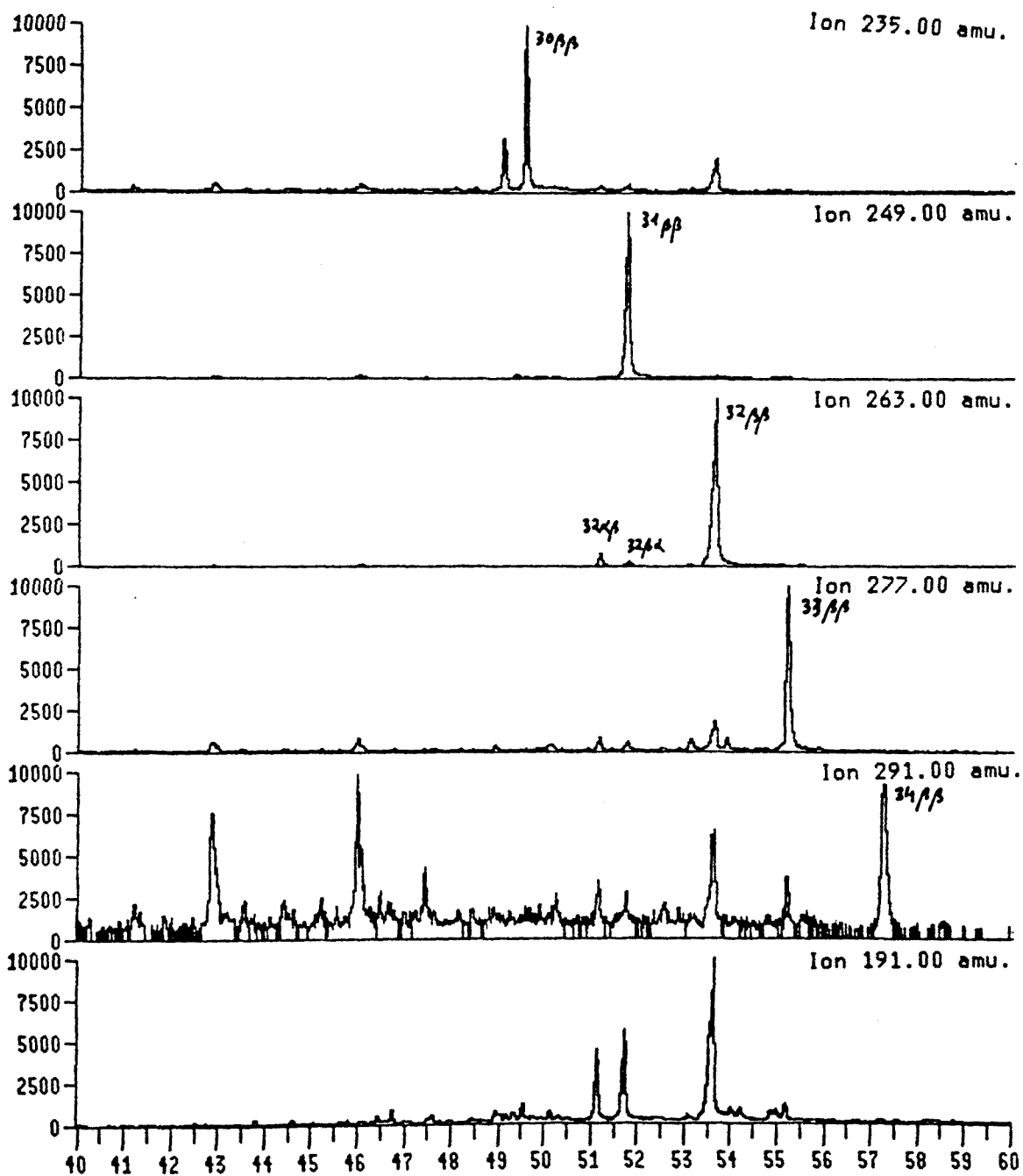
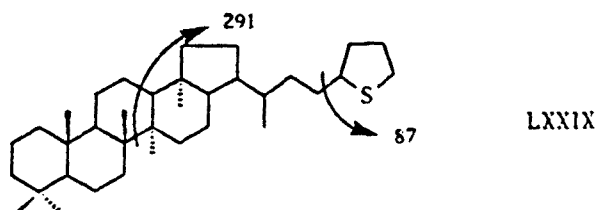


Figura 75. Fragmentograma dels àcids hopàncics, metil ester derivats.

HOPANOIDES SOFRATS

HOPATIOLANS

Alguns compostos amb l'anell de tiolà condensat a l'anell ciclopentànic han estat descrits per Cyr et al., (1986). A la present tesi s'identifiquen per primera vegada els derivats amb l'anell de tiolà terminal (monosubstituïts) o bé interior (disubstituïts) amb configuracions diferents. El primer que es mostra és el 30-(2-metilentiolanil)-17 β ,21 β -hopà (2-hopiltiolà, LXXIX) i té la següent estructura:



El seu espectre de masses (Figura 76A) es caracteritza pel pic molecular m/z 512, el pic propi dels derivats hopanoides m/z 191 (pic base), el pic corresponent a la cadena lateral m/z 291 i el m/z 369. La relació d'intensitats entre el fragment m/z 191 i el m/z 291, fa pensar que es tracta de l'isomer 17 α ,21 β .

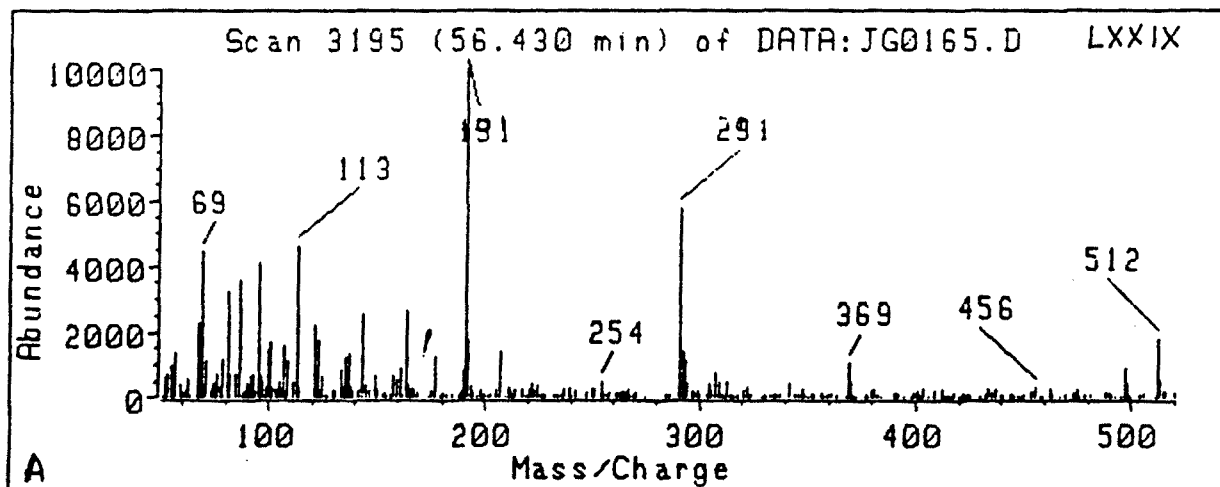


Figura 76A.

(Continua)

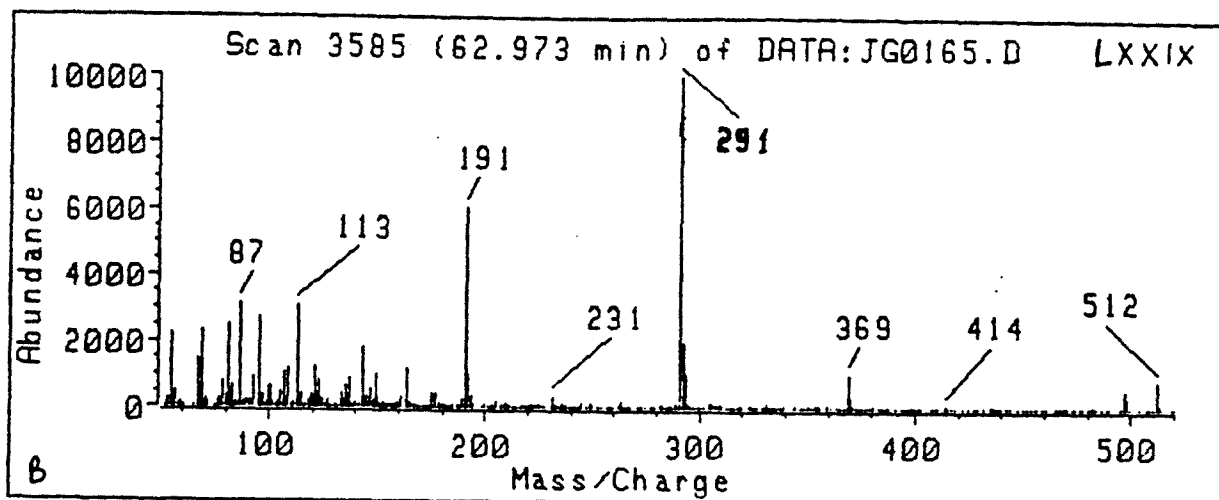
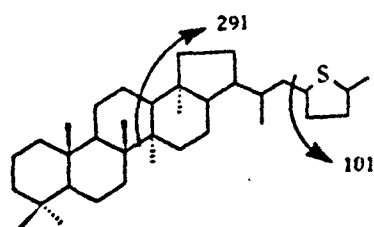


Figura 76B. Espectres de masses dels isòmers $17\alpha,21\beta$ (A) i $17\beta,21\beta$ (B) del 30-(2-metilentiolanil)- $17\beta,21\beta$ -hopà (LXXIX).

També s'ha identificat l'isomer de configuració $17\beta,21\beta$ (Figura 76B), que té els mateixos fragments indicats anteriorment així com el m/z 87 propi dels alquiltiolans. La diferència fonamental entre ambdós epimers rau en la relació d'intensitats dels fragments m/z 191 i 291.

Finalment, a la figura 77 es mostra l'espectre de masses del 30-[2'-(5'-metiltiolanil)]- $17\beta,21\beta$ -hopà (LXXX) també identificat per primera vegada a la present tesi com tots els hopatiolans anteriorment esmentats. Els ions de l'espectre de masses tan sols difereixen en l'absència del fragment m/z 87 i l'aparició per contraposició del fragment m/z 101 propi dels metil alquil tiolans.



LXXX

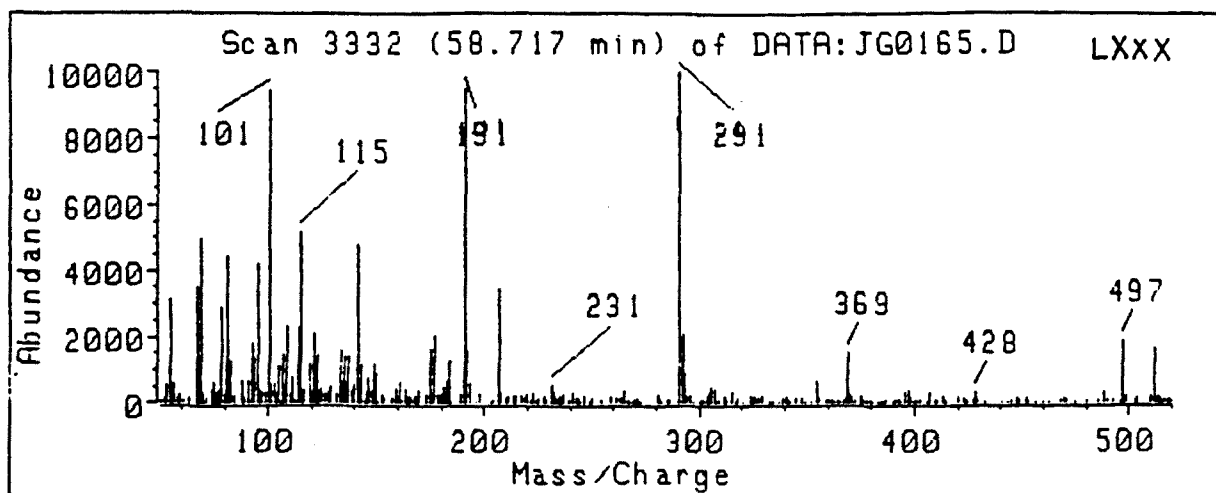
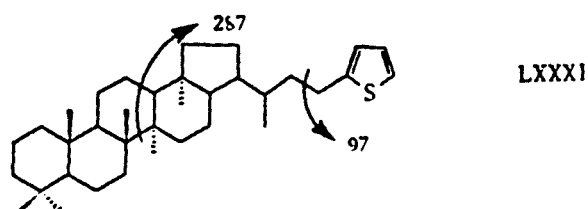


Figura 77. Espectre de masses del 30-[2'-(5'-metiltiolanil)]-17 β ,21 β -hopà (LXXX).

HOPATIOFENS

Aquests compostos han estat trobats en pissarres negres (Valisolalao et al., 1984) i petrolis (Sinninghe Damsté et al., 1987a).

A la figura 78 es mostra l'estructura, amb els fragments més significatius, de l'espectre de masses del 30-(2'-metilentiènil)-17 β ,21 β (H)-hopà (2-hopiltiofè, LXXXI). Destaquen el pic molecular m/z 508, el pic m/z 191 i el pic base m/z 287 que correspon al trencament de la cadena lateral. La relació m/z 191/287 és < 1 tal com és propi dels homòlegs de configuració 17 β ,21 β .



L'altre espectre de masses de la figura 78 correspon al 30-(2'-metilentiènil)-17 β ,21 α (H)-hopà, 2-hopiltiofè que es descriu a la present tesi per primera vegada. En aquest cas la intensitat del fragment m/z 191 és molt més gran que no pas la del m/z 287 tal com correspon a la configuració 17 β ,21 α .

Un altre compost tampoc descrit prèviament és el 30-[2'-(5'-metiltiènil)]-17 β ,21 β -hopà, 2-hopil-5-metiltiofè (LXXXII). El seu espectre de masses es mostra a la figura 79, es caracteritza pel mateix pic molecular m/z 508 i un pic base m/z 111 corresponent als metil alquil tiofens. També es troba el fragment de transposició McLafferty degut al doble enllaç del tiofè en posició γ .

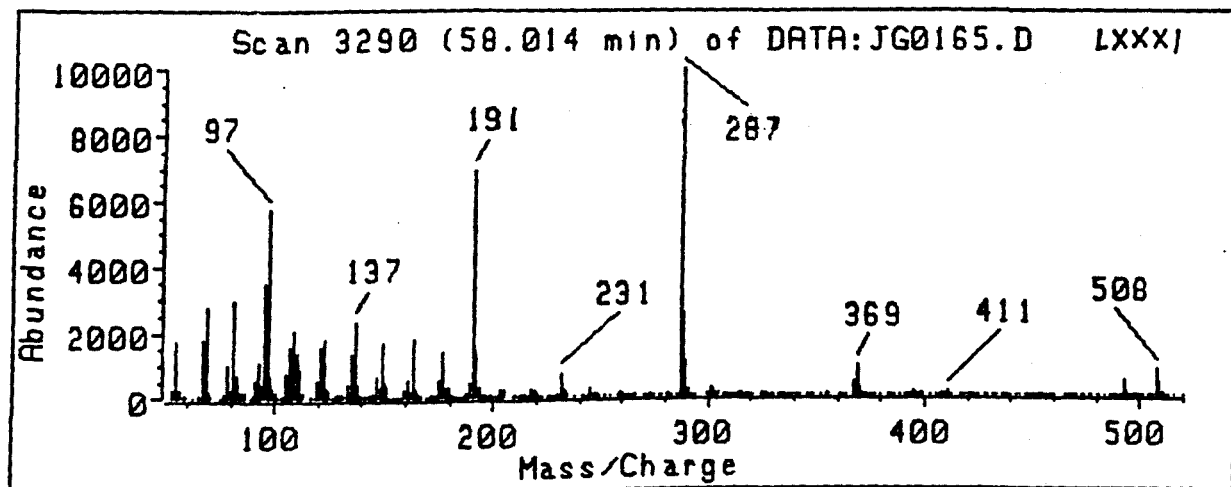


Figura 78A.

(Continua)

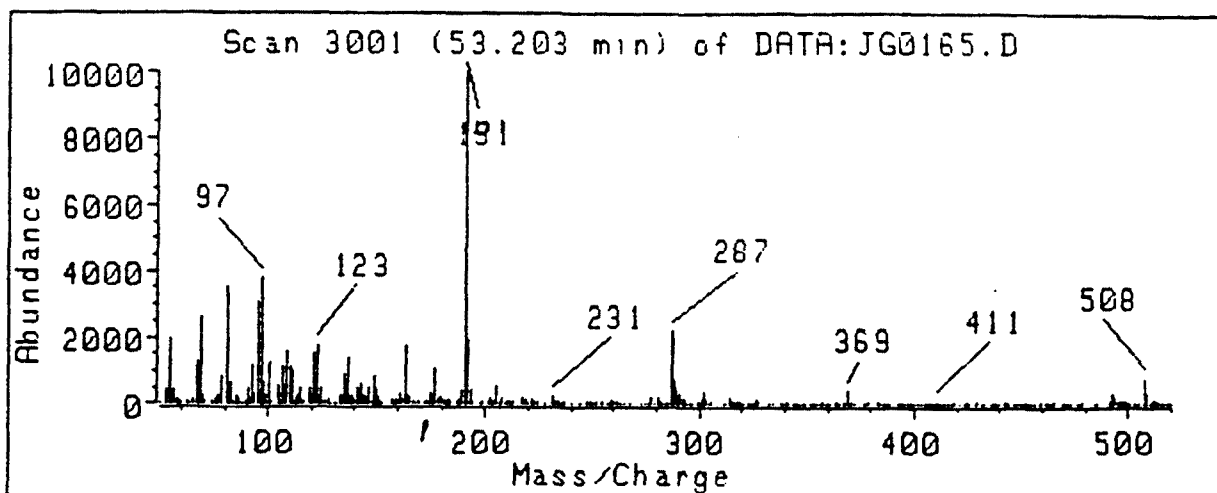


Figura 78B. Espectre de masses del 30-(2'-metiltienil)-17 β ,21 β (H)- (A) i 17 β ,21 α - (B) hopà (LXXXI).

Tots aquests compostos semblen originar-se durant el procés de diagènesi de l'hopatetrol en presència d'àcid sulfhídric provinent de l'acció bacteriana (Valisolalac et al., 1984).

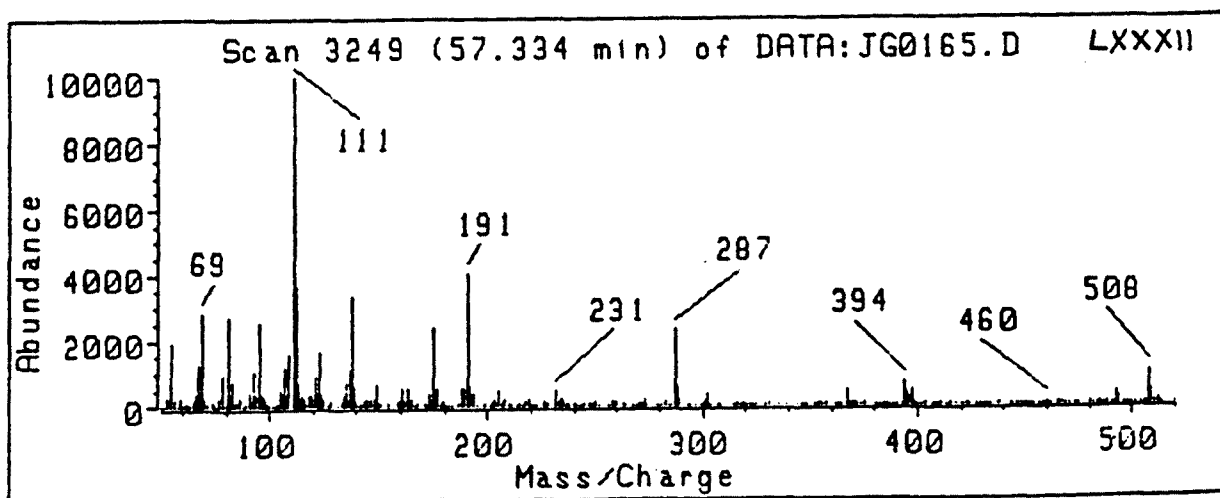
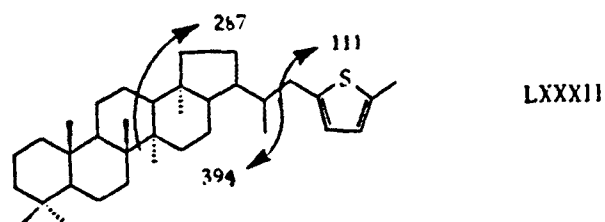


Figura 79. Espectre de masses del 30-[2'-(5'-metiltienil)]-17 β ,21 β -hopà (LXXXII).

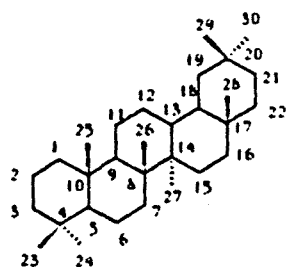
OLEANOIDES I URSANOIDES

OLEANÀ I URSÀ

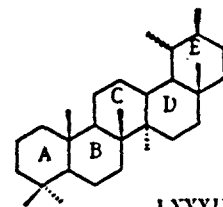
L'oleanà fou aïllat i caracteritzat per primera vegada per Smith et al., (1970) en base a l'espectre de difracció de raigs X. S'ha trobat sobretot en carbons (Hollerbach, 1980), però també en petrolis d'origen terrestre (Ekweazor et al., 1979a; Hills i Whitehead, 1979) així com en sediments recents (Corbet, 1980).

Mentre que l'ursà s'ha identificat preferentment en carbons (Hollerbach, 1980).

L'estructura de l'oleanà (LXXXIII) i de l'ursà (LXXXIV) són les següents:



LXXXIII



LXXXIV

Tant l'oleanà com l'ursà es troben a les plantes superiors; sobretot a les angiospermes dicotiledònies, si bé també s'han trobat als briòfits (molses) (Chaffee et al., 1986). Per tant són indicadors característics d'aports terrestres.

L'espectre de masses de l'oleanà (Kimble, 1972; Kimble et al., 1974) es caracteritza pel pic molecular, el fragment de pèrdua de metil (M-15), el fragment m/z 191 propi del trencament d'enllaços 8,14 i 11,12 anàleg al dels hopans. En canvi el pic m/z 369 és absent ja que l'oleanà té el cicle E ciclohexànic i aquest fragment és propi dels compostos amb l'anell E ciclopentànic.

L'espectre de masses de l'ursà és molt semblant al de l'oleanà, llevat del pic m/z 95 que té una abundància inferior i l'absència dels pics m/z 259 i 273 (Kimble, 1972). Pel que respecta a l'ordre d'elució, l'ursà apareix després de l'oleanà (Kimble et al., 1974).

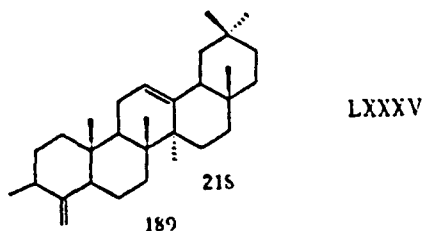
OLEANENS I URSENS

Els compostos oleanoides i ursanoides insaturats trobats a la geosfera comprenen estructures amb el doble enllaç en posició 13 i 18 (Karlner i Djerassi, 1966) o bé 12 i 13 (Ekweazor et al., 1979b; Budzikiewicz et al., 1963; Djerassi et al., 1962). Tots

ells es considera que són productes de degradació de la α i β -amirina (descrites més endavant a l'apartat d'alcohols) durant el procés de diàgenesis. S'han aïllat a ceres cuticulars (Croteau i Fagerson, 1971).

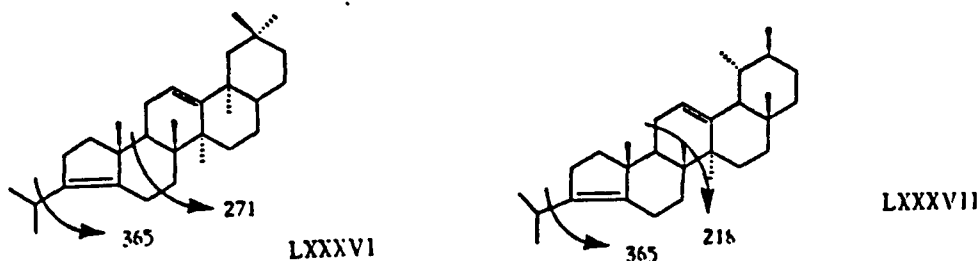
En general, els compostos d'estructura oleanoide amb un doble enllaç en posició 13(18) tenen uns espectres de masses que es caracteritzen pel fragment m/z 218, pel fragment de pèrdua del grup metil m/z 203, i a més pel de pèrdua de 70 unitats del pic molecular m/z 410, degut al trencament de l'anell E (Budzikiewicz et al., 1963); mentre que els insaturats a la posició 12(13) tenen uns espectres que es caracteritzen pel pic m/z 109. Els espectres de masses dels corresponents ursens tan sols difereixen en les relacions d'abundàncies dels fragments m/z 218/203.

A la figura 80 es descriuen els espectres de masses de diferents productes de degradació de la α i β -amirina. El primer compost té l'estructura (LXXXV) amb el metil 23 que està en posició 3 en comptes de 4 i té un doble enllaç entre els carbonis 4 i 24 (Elgamal et al., 1969). L'espectre de masses té a més del pic m/z 408, el pic de transposició de McLafferty m/z 218 i els fragments respectius de pèrdua del grup metil m/z 393 i 203. El fragment corresponent als cicles A i B és el m/z 189, que s'acompanya del pic de pèrdua del grup metil m/z 175.



Abeoleanens i abeoursens

A la mateixa figura 80 es mostra un segon producte de deshidratació (LXXXVI), originat per transposició. El seu espectre de masses descrit per Elgamal et al., (1969) conté els pics ja descrits m/z 218 i 203 així com els 189 i 175. El pic base és el m/z 365 originat per la pèrdua del grup isopropil de l'anell A; a més d'aquest també resulta característic el fragment m/z 271, per trencament de l'anell B entre el carboni 9,10 i el 6,7. Finalment el darrer espectre de la figura 80 correspon a l'abeoursè (LXXXVII) isomer del compost anteriorment descrit.



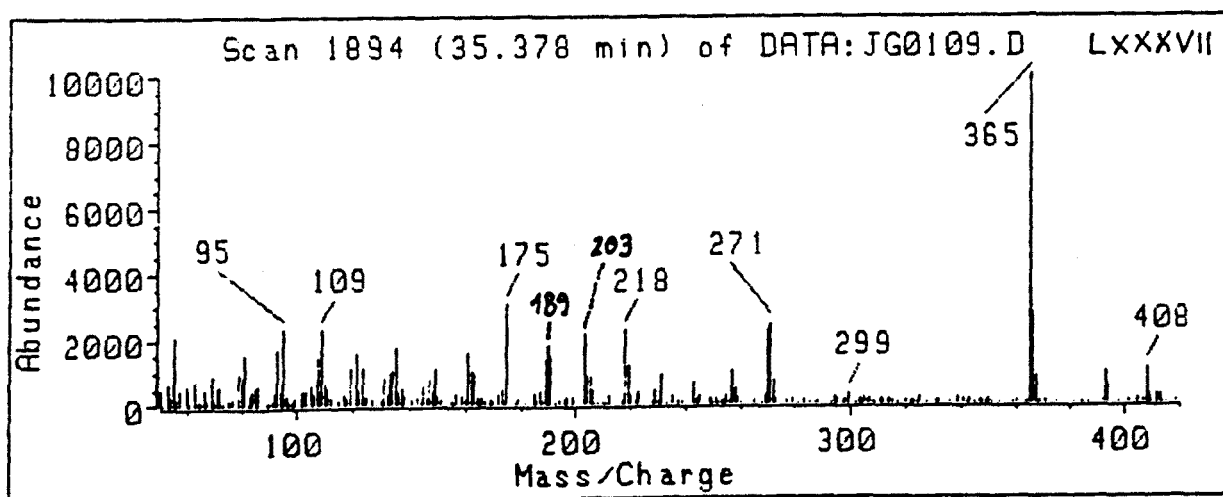
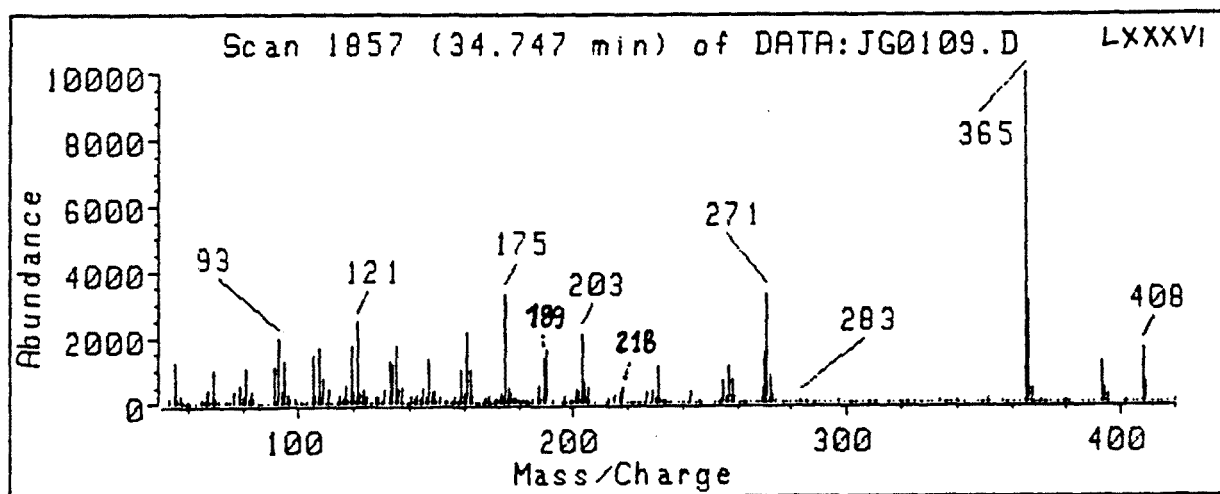
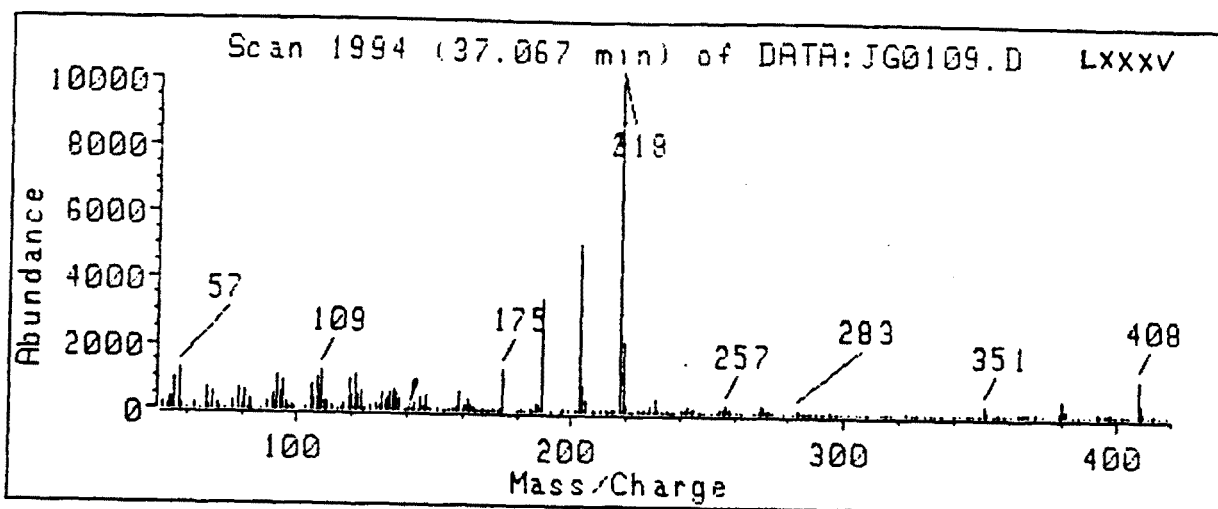
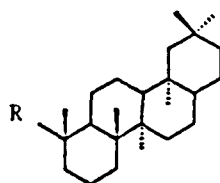


Figura 80. Espectre de masses dels productes de deshidratació de les amirines (LXXXV, LXXXVI i LXXXVII).

Noroleanens i norursens

A la figura S1 es mostra l'espectre de masses d'un compost d'estructura oleanica descrit a la present tesi per primera vegada. Aquest correspon a la degradació parcial per desalquilació de l'anell A, i paral·lelament al descrit per Corbet et al., (1980) en l'estudi de la degradació de l'anell A en la α -amirina, es pot suposar que prové de la diagènesi fotoquímica o fotomimètica de la β -amirina.

L'espectre de masses del noroleanè de 26 àtoms de carboni (LXXXVIII, R=CH₂-CH₃) té com a pic base el m/z 218 -a més del pic corresponent a la pèrdua d'un grup metil m/z 203- que com ja s'ha indicat anteriorment, és característic d'una insaturació a l'anell C en posició 11,12. El pic molecular m/z 356 i el M-15 indiquen que el grup R ha d'ésser etil. De forma anàloga s'ha identificat el que té R com a grup metil amb un pic molecular m/z 342 i els mateixos fragments.



LXXXVIII

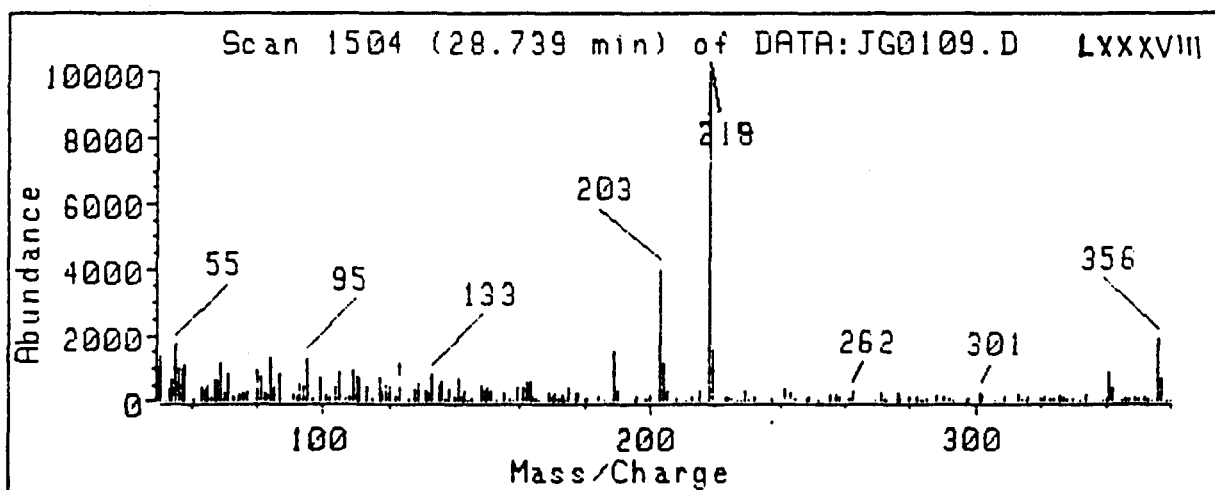
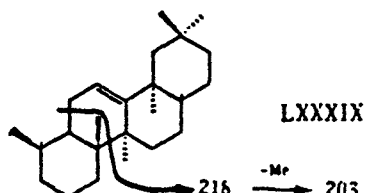


Figura 81. Espectre de masses del noroleanè (LXXXVIII, R=etil).

Des-A-oleanens i des-A-ursens

En el procés de pèrdua de grups alquil iniciat en la formació dels noramirens té lloc la pèrdua total de l'anell A, que dona lloc als diferents des-A-amirens. Prèviament només s'havia trobat un des-A-ursè (Corbet, 1980). Tot sembla indicar que el compost que ara es descriu per primera vegada també correspon a la seqüència de transformació diagenètica dels oleanens (LXXXIX).



D'acord amb l'ordre d'elució en columnes apolars o semipolars aquest surt abans de l'ursè. Probablement el seu origen també està relacionat amb la diagènesi fotoquímica o fotomimètica de les oleanones (Corbet et al., 1980).

L'espectre de masses de la figura 82A té el pic molecular m/z 328 i el fragment de pèrdua de metil (M-15). El pic base és m/z 218 i es troba un trencament que correspon a la pèrdua d'un grup metil respecte de l'anterior. L'elevada intensitat d'aquest fragment contrasta amb la ja descrita de l'ursè (el seu isomer) que és més baixa.

A la mateixa figura 82B hi ha un altre des-A-derivat que també s'identifica per primera vegada, com és el des-A-oleanè (XC), de pic molecular m/z 326, amb un doble enllaç addicional localitzat en el cicle A (si fos en un altre cicle no apareixeria el pic base m/z 218).

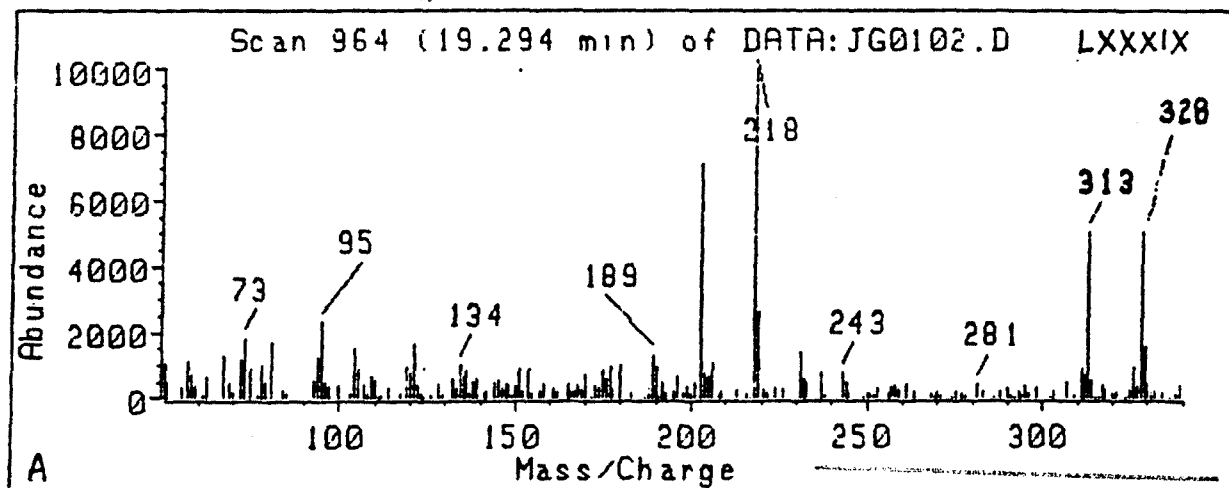
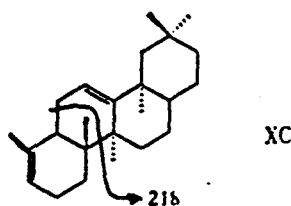


Figura 82A.

(Continua)
UNIVERSITAT DE BARCELONA

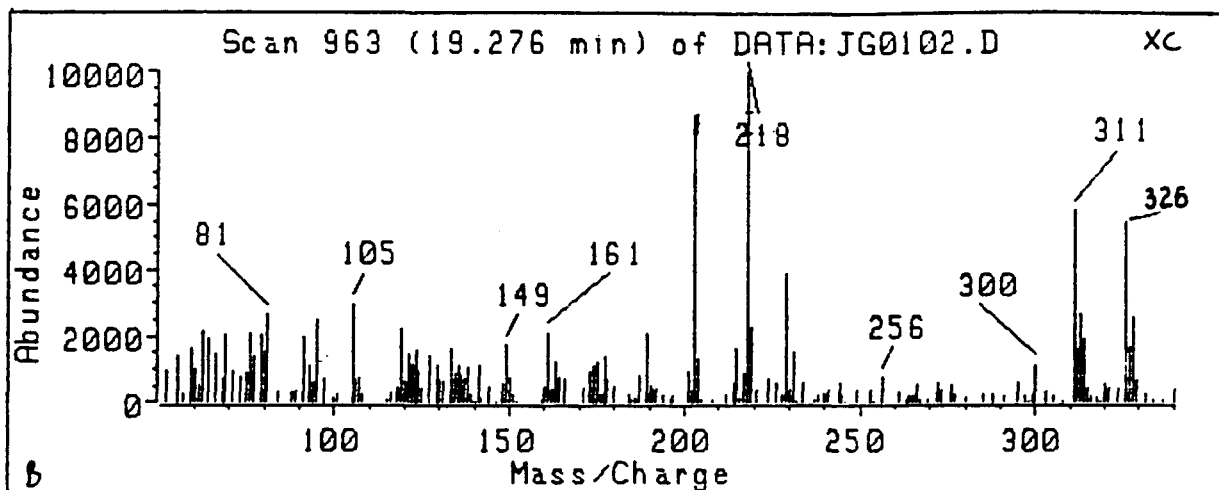


Figura 82B. Espectres de masses del des-A-oleanè (LXXXIX) (A) i el des-A-oleanè amb una insaturació addicional (XC) (B).

DERIVATS AROMATITZATS

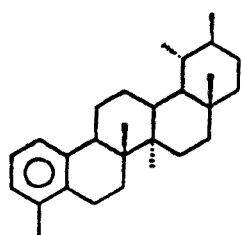
Els oleanans i ursans amb anells aromàtics s'han trobat fonamentalment en sediments recents que reben importants aporsts terrestres (Laflamme i Hites, 1979) i també en carbons (Chaffee i Johns, 1983; Hazai et al., 1986).

Aquests compostos, a diferència dels hopans, comencen a aromatitzar-se per l'anell A (Wolff et al., 1987), on es troba la funció oxigenada. Posteriorment l'aromatització avança progressivament fins a l'anell E. El procés comprèn la pèrdua de metils angulars i formació de dobles enllaços. A continuació es descriuen alguns d'aquests compostos corresponents a diversos estadis de l'evolució diagenètica. Només es comenten els espectres de masses dels més representatius, ordenats en funció del progressiu grau d'aromatització.

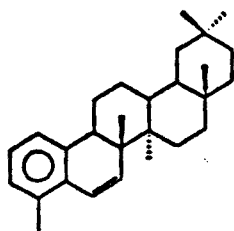
Amb l'anell A aromatitzat

Els oleanans i ursans aromatitzats únicament a l'anell A han estat descrits recentment per Hazai et al., (1986) i també s'han trobat a les mostres analitzades dins de la present tesi. Així a la figura 83 es representa l'espectre de masses corresponent al 1,2,4a,6a,6b,9-hexametil-1,2,3,4,4a,5,6,6a,6b,7,8,12b,13,14,14a,14b-hexadecahidropicè (ursà amb l'anell A aromàtic, XCI); aquest es caracteritza pel pic molecular m/z 378 i tres pics (m/z 145, 157 i 172) que corresponen a l'agrupació tetralina amb cap, un o dos grups metils respectivament.

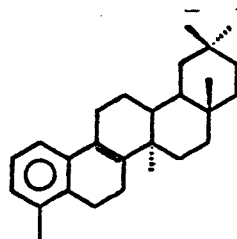
També s'han identificat compostos similars a l'anteriorment descrit com són el 2,2,4a,6a,6b,9-hexametil-1,2,3,4,4a,5,6,6a,6b,12b,13,14,14a,14b-tetradecahidropicè que té una insaturació addicional en posició 6,7 (XCII) i el compost 2,2,4a,6a,3-pentametil-1,2,3,4,4a,5,6,6a,7,8,13,14,14a,14b-tetradecahidropicè sense el grup metil situat en posició 26 i una insaturació addicional en posició 8(9) (XCIII). Els seus espectres de masses també es representen a la figura 83. Els seus pics moleculars són respectivament m/z 376 i 362 i en ambdós casos s'observen els pics corresponents a l'agrupació tetralina. Tots aquests compostos han estat descrits per Hazai et al., (1986) per analogia amb espectres de masses ja descrits (Zubenko et al., 1979).



XCI



XCII



XCIII

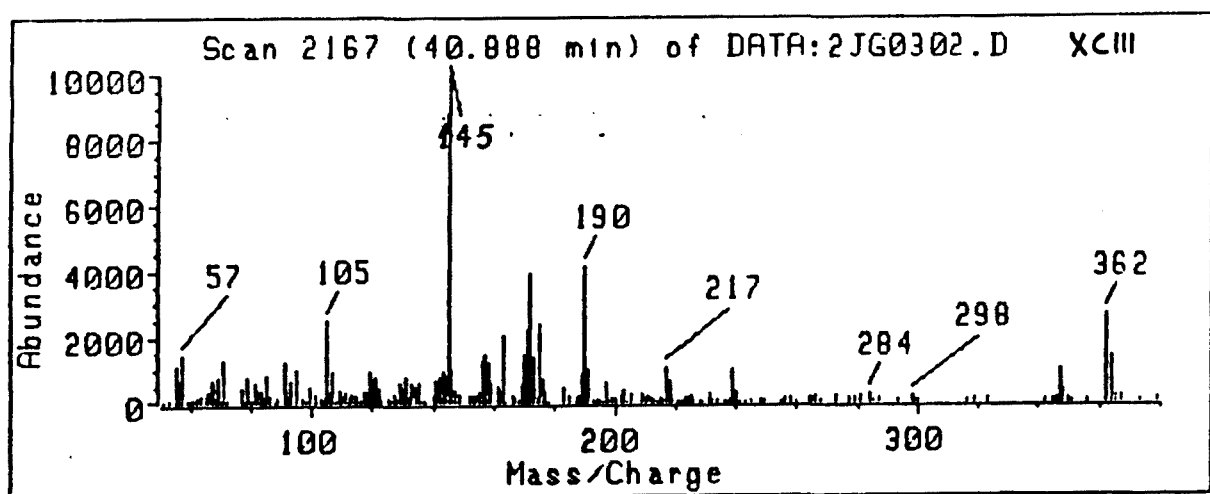
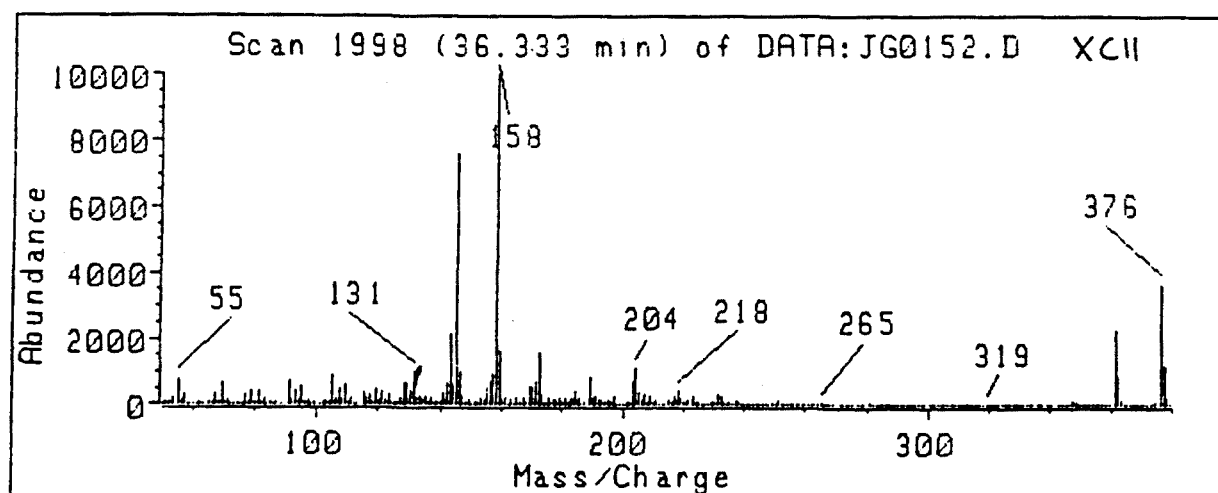
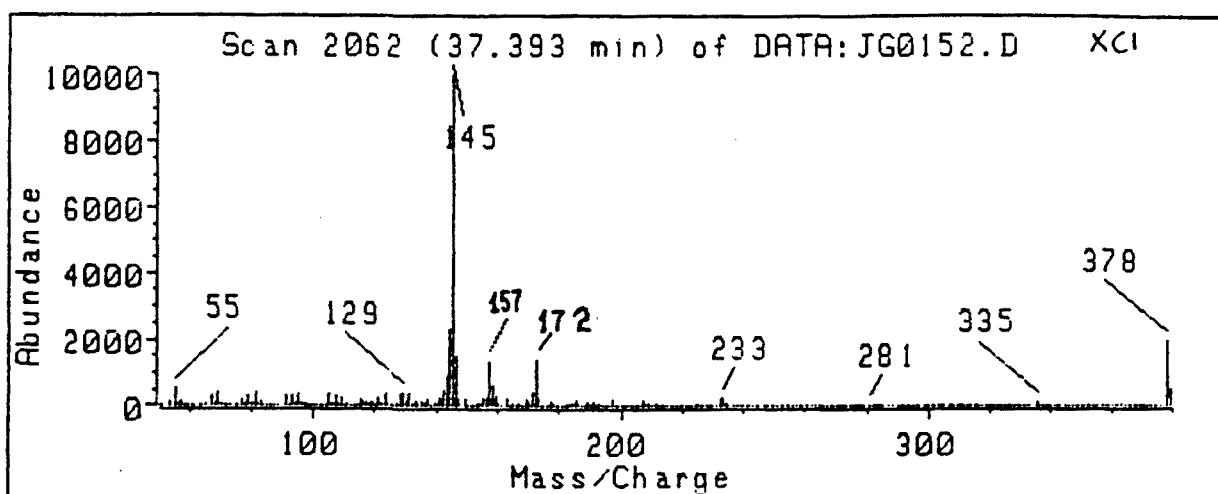


Figura 83 Espectre de masses dels oleanans amb l'anell A aromàtic XCI, XCII i XCIII.

Amb els cicles A i B aromatitzats

Aquests compostos encara no s'han trobat en mostres geològiques, a la figura 84 es mostra l'espectre de masses d'un compost amb un pes molecular m/z 360 que temptativament es pot assignar a un triterpenoide amb els anells A i B aromatitzats. A més d'aquest també s'ha trobat un homòleg amb un metil addicional molt probablement a l'anell A (pic molecular m/z 374).

Un altre compost que també s'ha identificat és el 2,2,4a,6a,9,10-hexametil-1,2,3,4,4a,5,6,6a,14a,14b-decahidropicè (XCIV) que té els cicles A i B aromatitzats amb una insaturació addicional al cicle C. Aquest té un pic molecular m/z 344 i el pic de pèrdua del grup metil M-15 (Figura 84) i fou descrit per Chaffee et al. (1985).

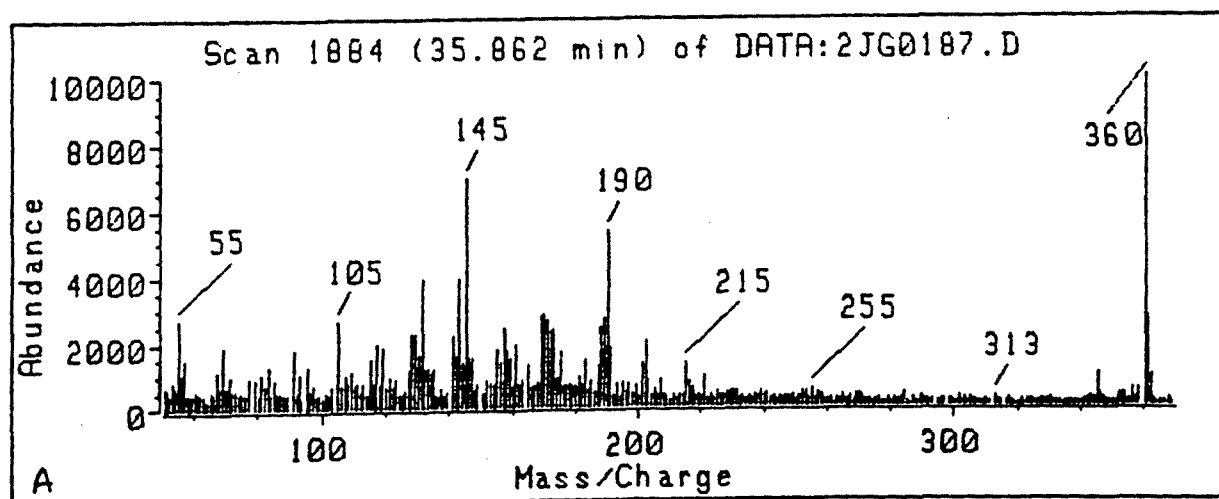
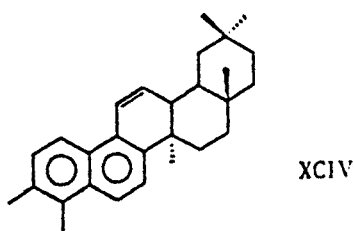


Figura 84A.

(Continua)

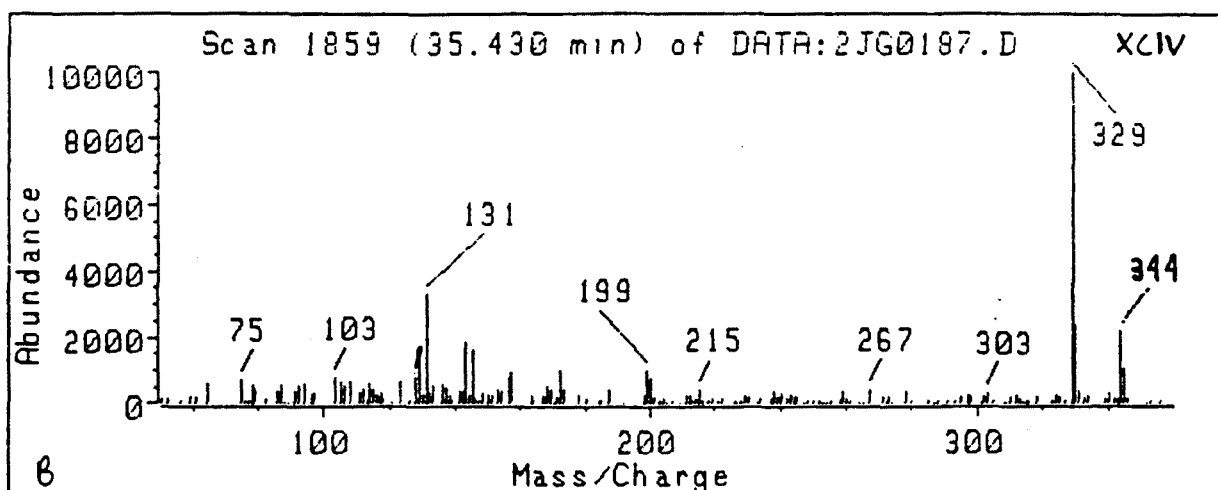
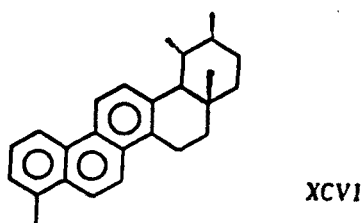
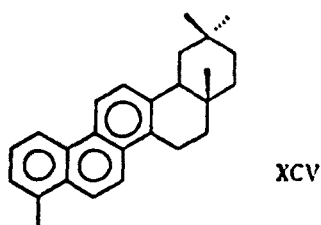


Figura 84B. Espectre de masses d'un amirà amb els anells A i B aromàtics (A) i del compost d'estructura XCIV (B).

Amb els cicles A, B i C aromatitzats

D'aquest grup de compostos s'ha trobat el 2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-octahidropicè (XCV). El seu espectre de masses es caracteritza perquè el pic base és el pic molecular (m/z 342), la resta de pics té una intensitat molt baixa (Figura 85).

El seu isomer 1,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-octahidropicè d'estructura ursencide (XCVI) ha estat descrit per Wakeham et al., (1980) i Chaffee i Fookes (1983). L'espectre de masses del qual (veure Fig. 85) destaca a més del pic molecular m/z 342, pel pic base de pèrdua del grup metil m/z 327.



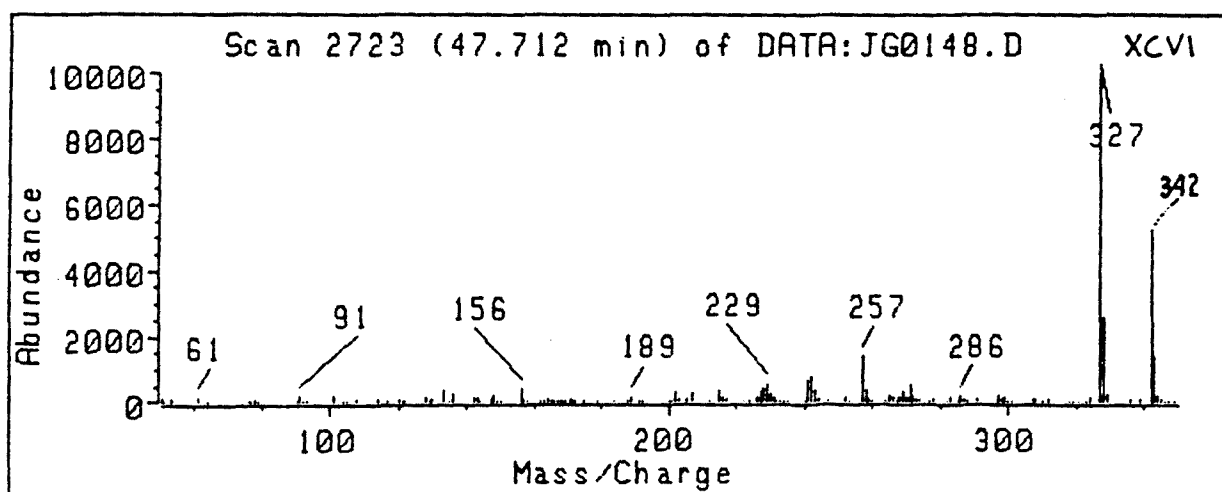
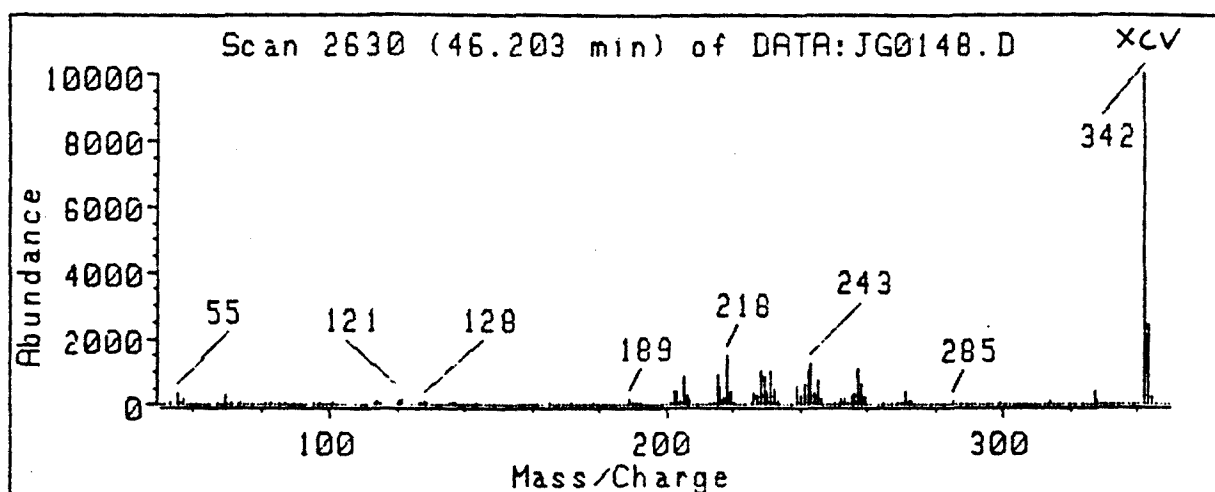
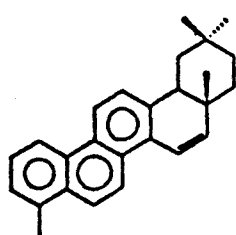
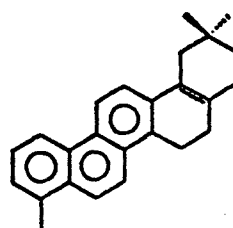


Figura 85. Espectre de masses de l'oleanà amb els anells A, B i C aromàtics (XCV) i del seu isomer ursà (XCVI).

També s'ha trobat el 2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,14b-hexahidropicè (XCVII) de pic molecular m/z 340 el qual ja ha estat descrit (Chaffee i Johns, 1984; Hazai et al., 1986) i que correspon al derivat amb una insaturació addicional a l'anell D en posició 15(16). L'espectre de masses es mostra a la figura 86. Junt amb aquest s'ha identificat per primera vegada el 2,2,9-trimetil-1,2,3,4,5,6-hexahidropicè de pic molecular m/z 326 que correspon a la pèrdua del metil angular en posició 28 i corresponent formació d'insaturació entre el carboni 17 i 18 (XCVIII). El seu espectre de masses comporta un fragment característic de pèrdua del grup isobutè (retro Diels-Alder) característica d'aquests compostos (Spyckerelle et al., 1977) (Fig. 86).



XCVII



XCVIII

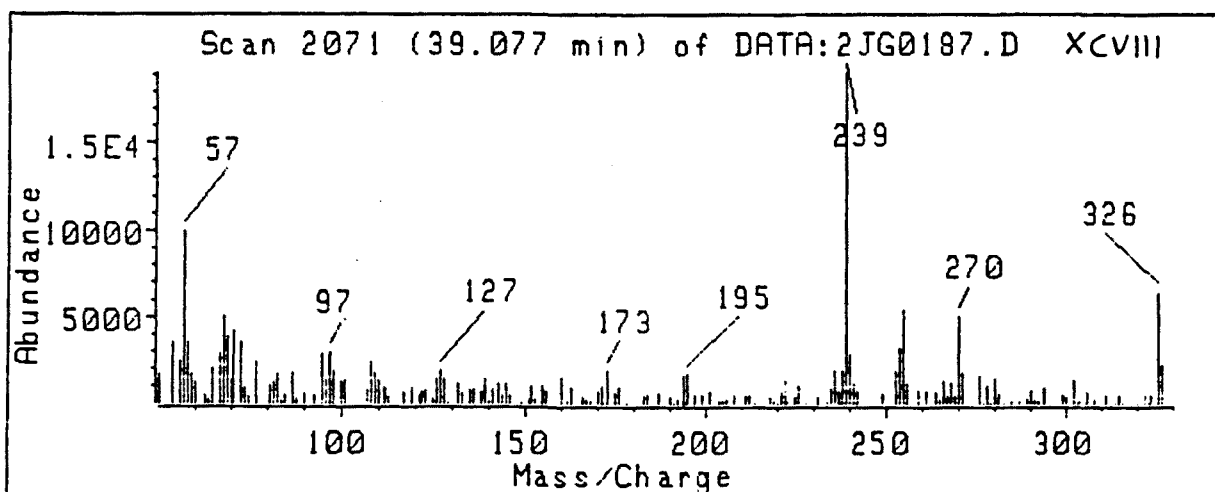
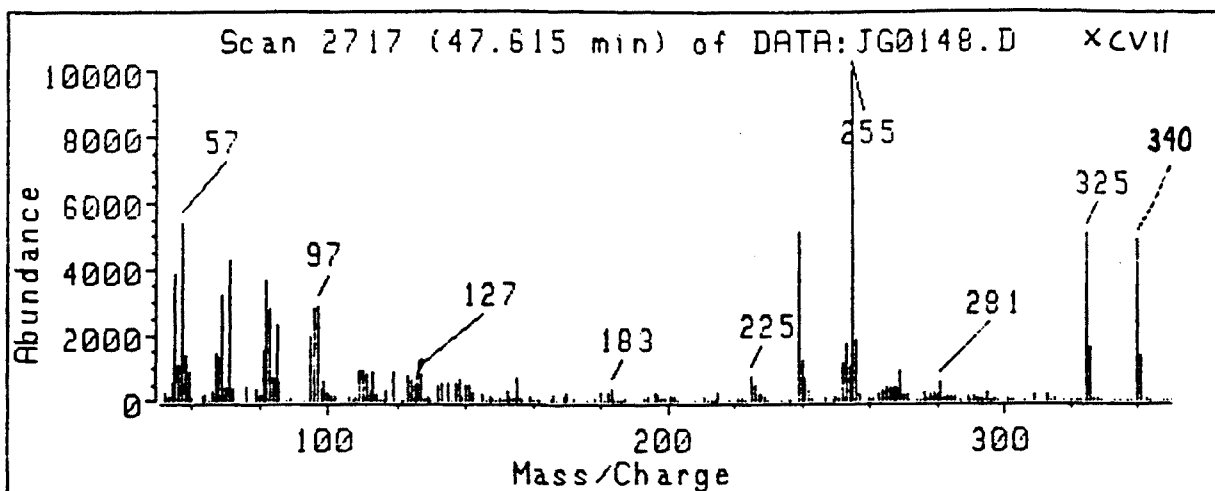
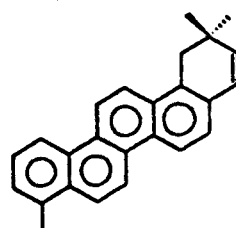
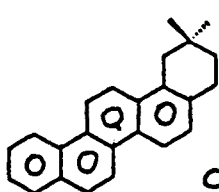
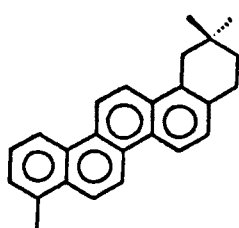


Figura 86. Espectre de masses dels oleanoides aromatitzats (XCVII i XCVIII).

Amb els cicles A, B, C i D aromatitzats

D'entre aquests compostos s'ha identificat (Chaffee i Johns, 1984) el 2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicè d'estructura oleanoide (XCIX). El seu espectre de masses (Figura 87A) es caracteritza pel pic molecular m/z 324 i el pic m/z 268, que correspon a la pèrdua del grup isobutè (m/z 56) de l'anell E. Junt amb aquest s'ha identificat l'homòleg sense el grup metil de la posició 9 (2,2-dimetil-1,2,3,4-tetrahidropicè, C), amb un pic molecular base m/z 310. El tercer espectre de masses de la figura 87A correspon al 2,2,9-trimetil-1,2-dihidropicè (CI), els fragments a destacar són el pic molecular m/z 322, el pic base m/z 307 (M-15) i el fragment m/z 232.



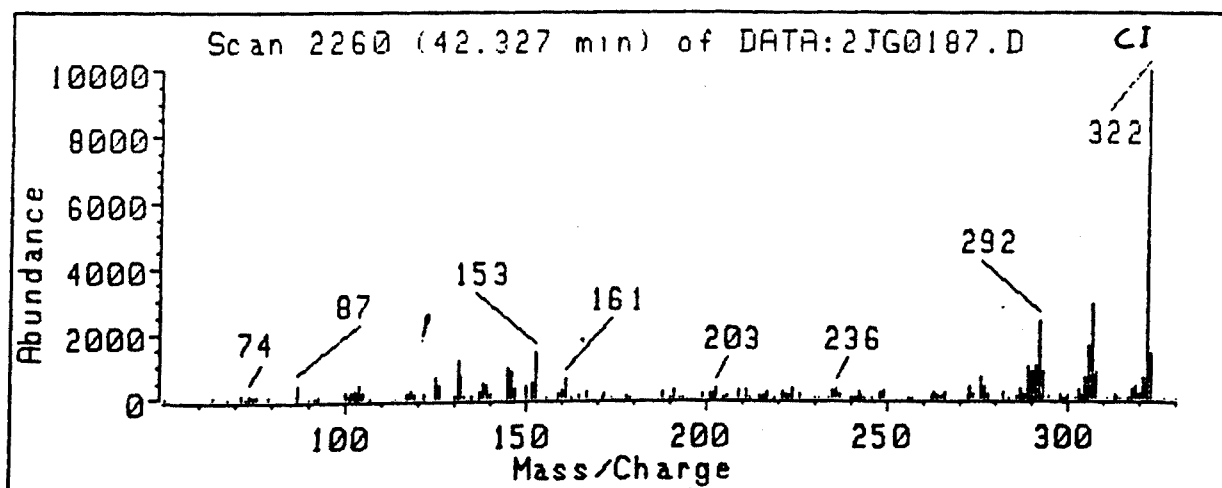
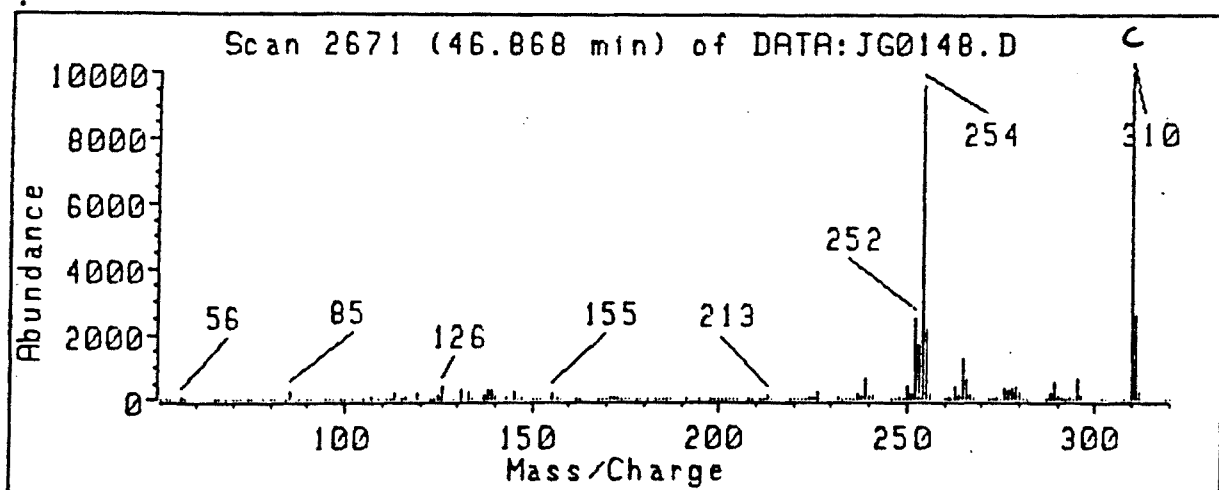
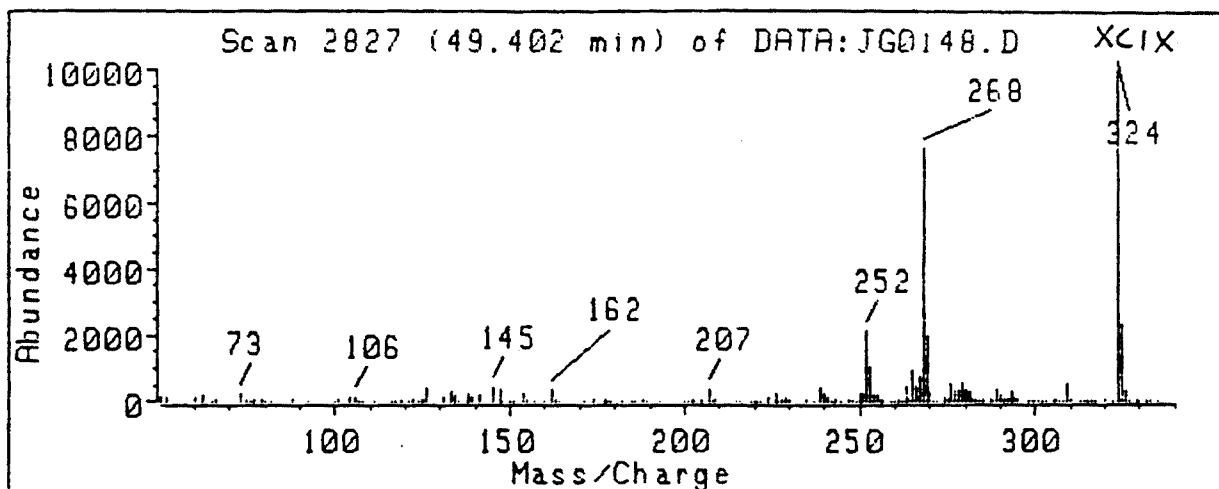
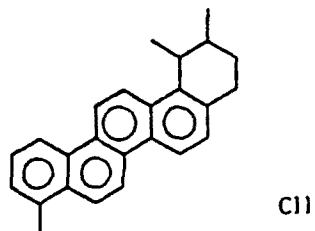
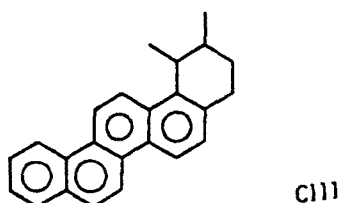


Figura 87A. Espectres de masses dels oleanoides aromatitzats (XCIX, C i CI).

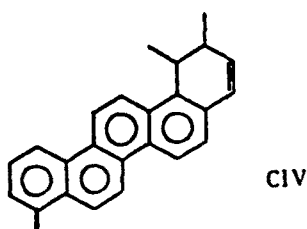
L'espectre de masses de l'ursà amb quatre anells aromàtics (1,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicè, CII) (Wakeham et al., 1980) es caracteritza pel pic molecular m/z 324 que és el pic base i el pic m/z 309 de pèrdua del grup metil (veure figura 87).



També s'ha identificat l'homòleg sense el grup metil de la posició 9 (1,2-dimetil-1,2,3,4-tetrahidropicè, CIII), que té l'espectre de masses molt similar a l'anterior diferint en el desplaçament dels pics en 14 unitats de massa menys (Wakeham et al., 1980).



Finalment el darrer espectre de masses de la figura 87b correspon a l'ursà quasi del tot aromàticat (1,2,9-trimetil-1,2-dihidropicè, CIV) idèntic al CIII però amb una insaturació addicional a l'anell E. El seu espectre de masses es caracteritza pel pic molecular, que també és pic base (m/z 322), el fragment de pèrdua del grup metil i el fragment m/z 292. Aquest compost a la present tesi s'identifica per primera vegada en una mostra geològica.



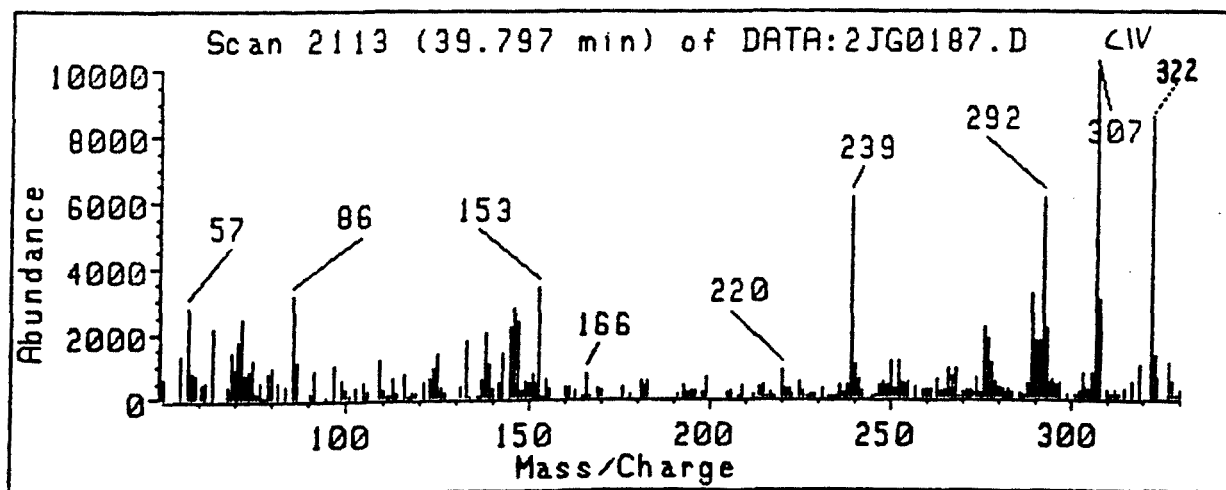
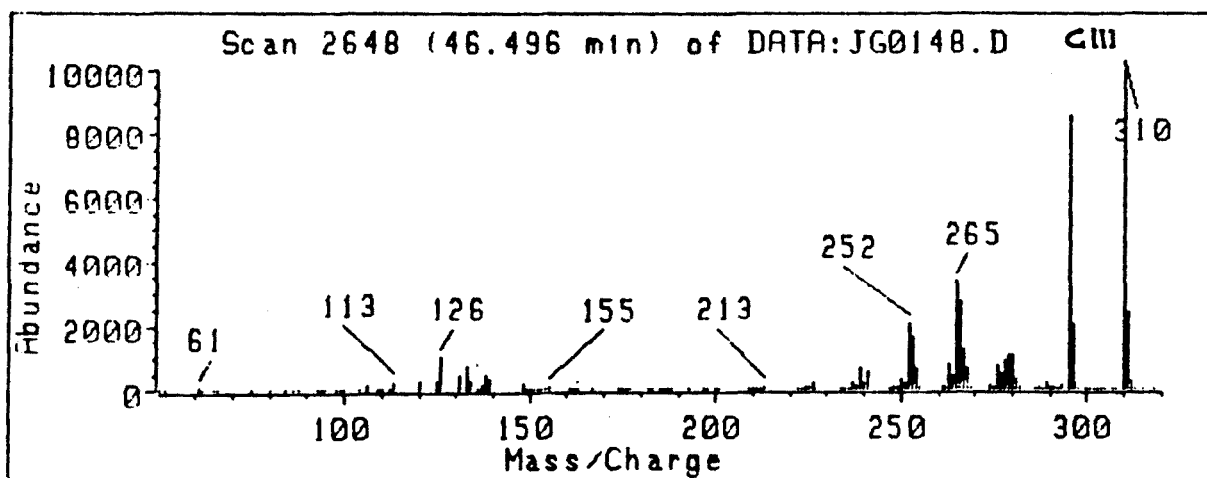
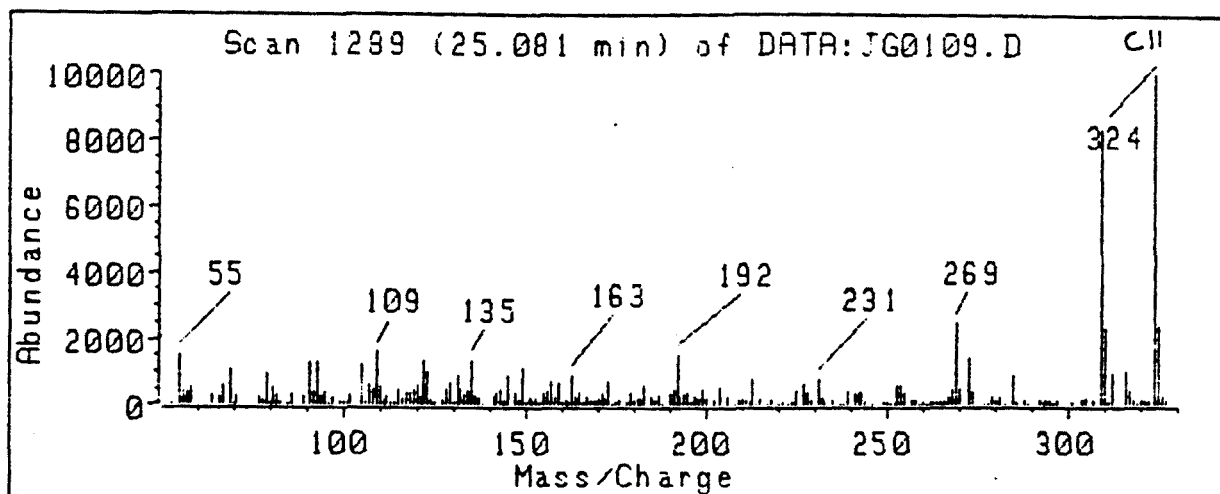


Figura 87B. Espectres de masses dels compostos (CII, CIII i CIV).

Amb anells A, B, C, D i E aromatitzats

Finalment en el darrer estadi de diagènesi es troben els picens, derivats totalment aromatitzats. L'espectre de masses del 1,2,9-trimetilpicè (CV) té un pic molecular m/z 320 els seus homòlegs amb dos, un i cap metil tenen respectivament els pics moleculars m/z 305, 292 i 278. A tots aquests casos el pic base és el pic molecular (Figura 88).

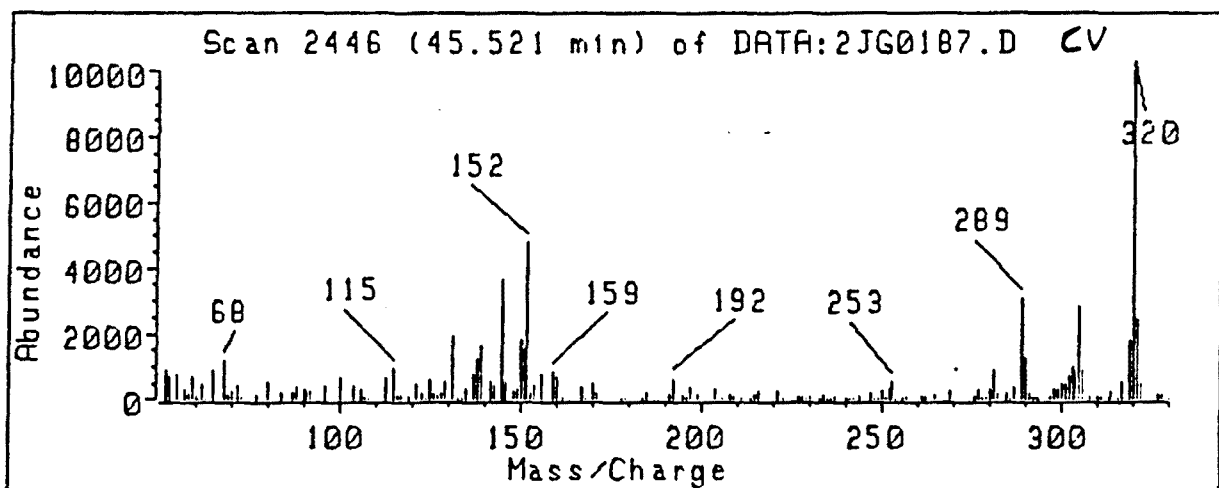
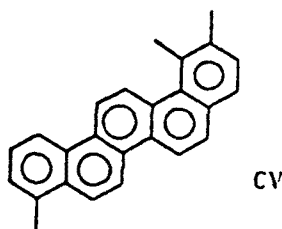


Figura 88. Espectre de masses del 1,2,9-trimetilpicè (CV).

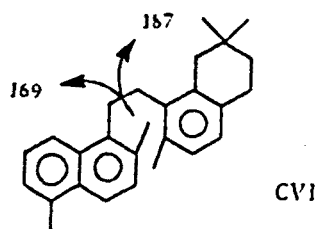
Els compostos aromàtics anteriorment descrits són considerats productes de la diagènesi de la α o β -amirina (Laflamme i Hites, 1979; Chaffee i Johns, 1933; Hayatsu et al., 1937) i per tant provinents de plantes superiors. El grau d'oxidació (aromatització) augmenta a mesura que la mostra és més madura. En el cas de fustes fòssils i carbons aquesta aromatització és paral·lela a l'augment del grau de carbonització.

Seco-C-oleanans i seco-C-ursans

Els compostos aromàtics d'estructura oleanoide o ursanoide amb el cycle C obert es considera que provenen de processos de degradació microbiana fotomimètica que indueixen l'obertura de l'anell C i la progressiva aromatització de la molècula (Chaffee et al., 1984; Püttman i Villar, 1987).

A continuació es descriuen els seco-C-oleanans i ursans trobats a la tesi. S'han identificat els secoderivats que tenen dos cycles (A i D) aromatitzats (Hayatsu et al., 1987) que segons el nombre de metil substituents tenen de pic molecular m/z 300, 314, 328, 342 i 346. A més del pic molecular, l'espectre de masses d'aquests secoderivats es caracteritza pels dos fragments corresponents al trencament de la molècula pel cycle obert. Aquests fragments són el pic m/z 145 corresponent a l'agrupació tetralina o els seus homòlegs metilats m/z 159, 173 i 187. Finalment, també es troba un fragment corresponent a l'agrupació naftalè, m/z 169 o 183, segons quin sigui el nombre de metils (Chaffee et al., 1984).

A més dels anteriors, dins de la present tesi també s'han trobat els seco-C-oleanans amb tres anells aromatitzats A, B i D. El 1-(2,5-dimetil-1-naftil)-2-(2,7,7-trimetil-1-(5,6,7,8-tetrahidronaftil))età (CVI), té un espectre de masses amb un pic molecular m/z 356, i els fragments corresponents al grup naftil (m/z 169) i tetralina (m/z 187). El seu espectre de masses es mostra a la figura 29.



També s'han trobat hidrocarburs d'estructura ursanoide amb tres anells aromatitzats com el 1-(2,5-dimetil-1-naftil)-2-(2,7,8-trimetil-1-(5,6,7,8-tetrahidronaftil))età (CXVII). Aquest es caracteritza pel pic molecular m/z 356 i els fragments m/z 169 i 187 provinents del trencament del cycle obert C i la presència del fragment M-15 (m/z 341).

Tal com passava amb la resta de derivats de l'ursà, també elueix després del seu isomer l'oleanà. Els espectres de masses d'aquests compostos amb tres anells aromàtics foren inicialment descrits per Chaffee et al., (1984).

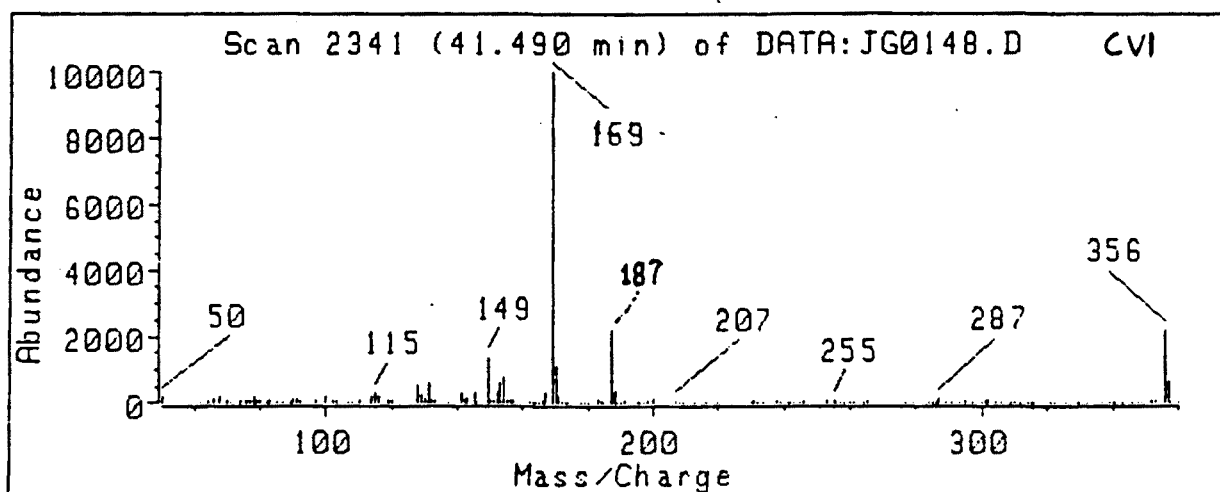
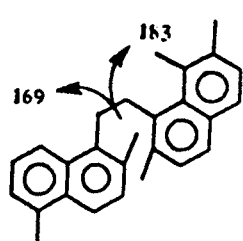
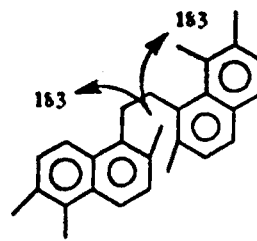


Figura 89. Espectre de masses del seco-C-oleanà (CVI).

Dins de la present tesi s'han identificat per primera vegada alguns seco-C-amirans totalment aromatitzats. D'entre ells cal destacar el 1-(2,5-dimetil-1-naftil)-2-(2,7,8-trimetil-1-naftil)età (CVIII) de pic molecular m/z 352 i fragments característics a m/z 183 i 169 (veure figura 90). També s'ha trobat el 1-(2,7,8-trimetil-1-naftil)-2-(2,7,8-trimetil-1-naftil)età (CIX) amb un pic molecular m/z 366 i pic base m/z 183. En aquest cas només hi ha un fragment característic degut a la simetria de la molècula. Finalment també s'ha identificat l'homòleg amb un metil addicional. La identificació d'aquests compostos s'ha fet en base als espectres de masses descrits per Chang et al. (1987).



CVIII



CIX

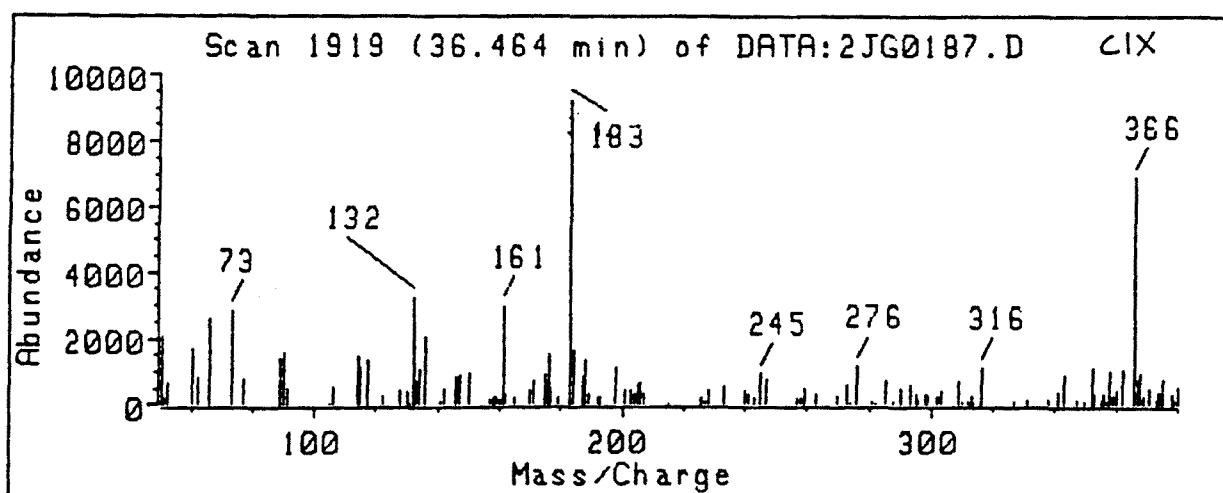
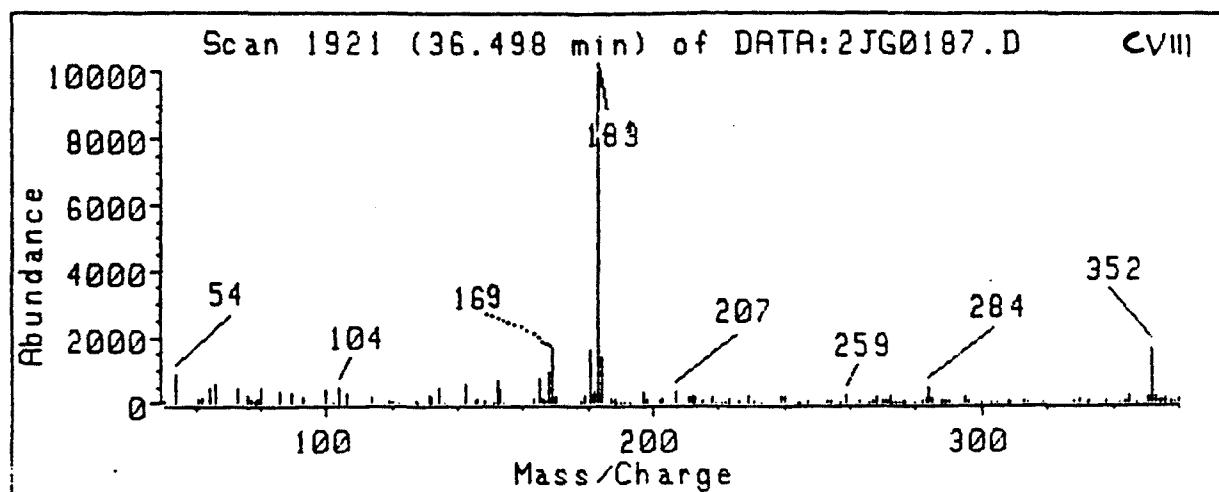


Figura 90. Espectre de masses dels seco-C-amirans (CVIII i CIX).

Des-A-oleanans i des-A-ursans

A la figura 91 es mostra l'espectre de masses del 3, 3, 7, 10b, 12a- pentametil- 1,2,3,4,4a,4b,5,6,10b,11,12,12a- dodecahidrocrisè (CX) que té tan sols el cicle B aromatitzat. El seu espectre de masses es caracteritza pel pic molecular m/z 310 i els fragments m/z 131 i 157 corresponents a l'agrupació tetralina (Spyckerelle, 1975; Hayatsu et al., 1987).

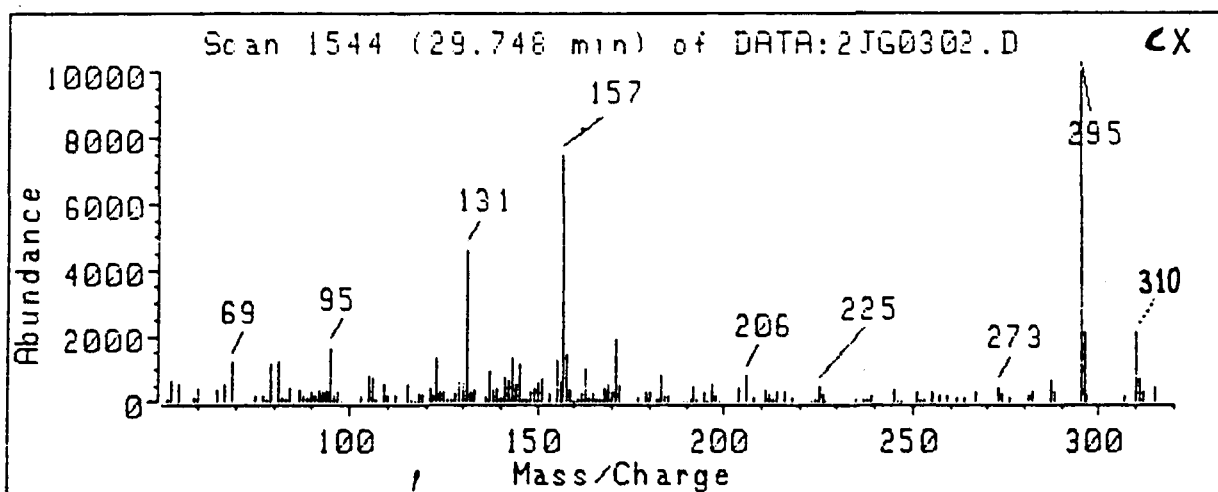
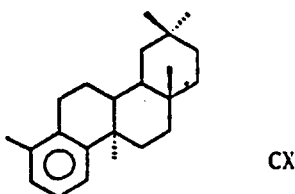
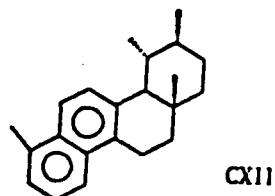
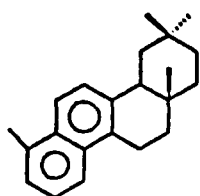


Figura 91. Espectre de masses del des-A-oleanà (CX).

El compost amb dos anells, el B i C, aromatitzats més característic és el 3,3,7,12a- tetrametil- 1,2,3,4,4a,11,12,12a- octahidrocrisè (CXI). L'espectre de masses (Figura 92) té un pic molecular m/z 292. El pic base és el pic molecular mentre que la resta de fragments són molt poc abundants.

Amb els cicles B i C aromatitzats també s'ha trobat el des-A- ursà: 3,4,7,12a- tetrametil- 1,2,3,4,4a,11,12,12a- octahidrocrisè (CXII) descrit per Spyckerelle (1975), que té el pic molecular com a pic base (m/z 292).



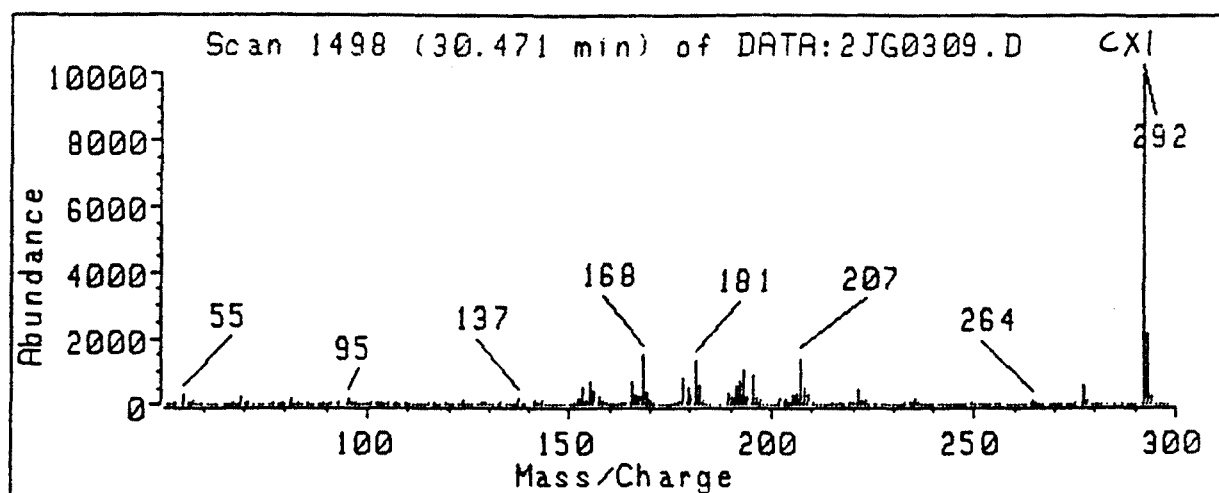
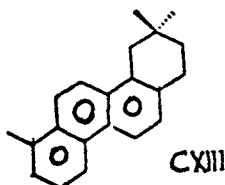
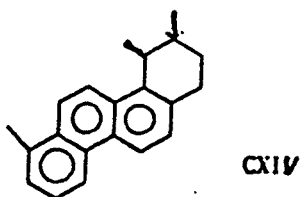


Figura 92. Espectre de masses del des-A-oleanà (CXI).

El compost amb els tres anells aromàtics (B, C i D) més significatiu és el 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrocrisè (CXIII). El seu espectre de masses es mostra a la figura 93. Té el pic molecular m/z 274, el fragment M-15 i el pic de pèrdua de 56 unitats que correspon a la pèrdua del grup isobutè propi de l'anell E de l'oleanà (Spyckerelle et al., 1977 a, b)



A la mateixa figura 93 també es mostra el derivat amb els cicles B, C i D aromatitzats (3,4,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrocrisè, CXIV). L'espectre de masses té el pic molecular a m/z 274 i el pic base a m/z 259, degut a la pèrdua del grup metil.



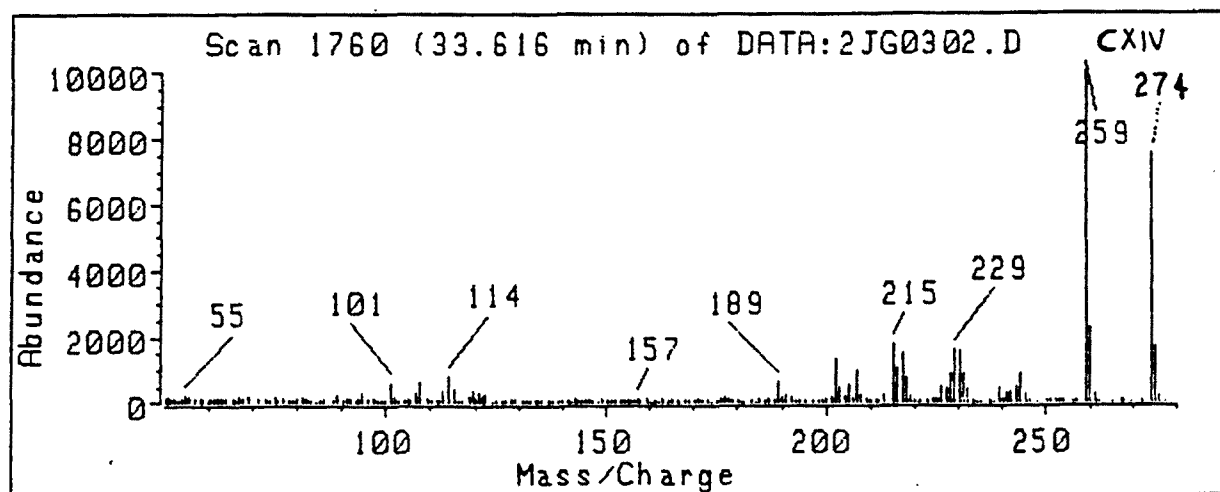
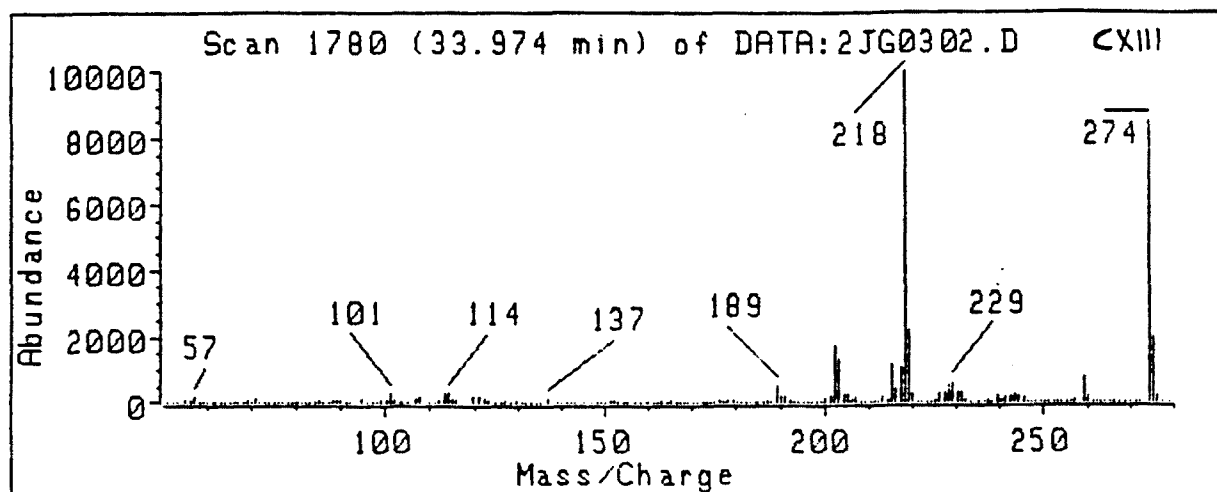
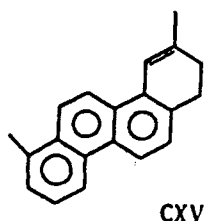


Figura 93. Espectre de masses del des-A-oleanà (CXIII) i del des-A-ursà (CXIV).

En relació amb aquest grup de compostos, a la present tesi s'han identificat temptativament per primera vegada dos isòmers, un d'ells molt probablement el 3,7-dimetil-1,2-dihidrocrise (CXV) que, a més dels tres anells aromàtics, tenen una insaturació addicional a l'anell E probablement deguda a la pèrdua d'un grup metil de l'estructura amirànica original. Aquests compostos ténen idèntic espectre de masses (Figura 94) i es distingeixen pel diferent temps de retenció. Probablement corresponen a isòmers amb diferents posicions del doble enllaç, si bé no es pot descartar que corresponguin a les diferents posicions del grup metil a C-3 o C-4.



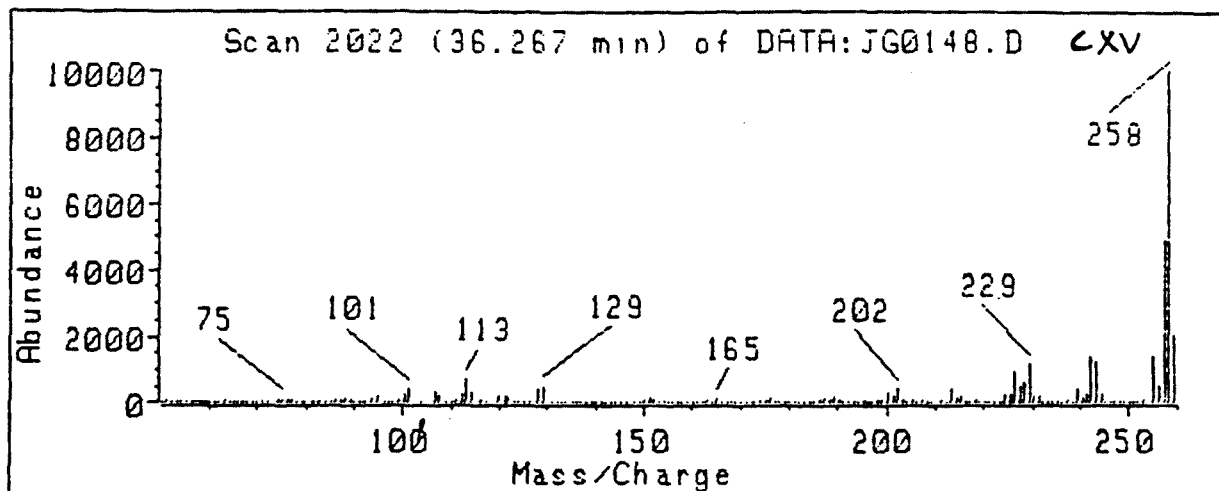


Figura 94. Espectre de masses del des-A-amirà (CXV).

Els compostos totalment aromatitzats de la sèrie de diagènesi dels des-A-oleanans i dels des-A-ursans són el crisè i els seus homòlegs amb un, dos i tres metils (pics moleculars m/z 228, 242, 256 i 270) descrits per White i Lee (1980). A la figura 95 es mostra l'espectre de masses del 1,9,10-trimetilcrisè (CXVI) així com el d'un dimetilcrisè.

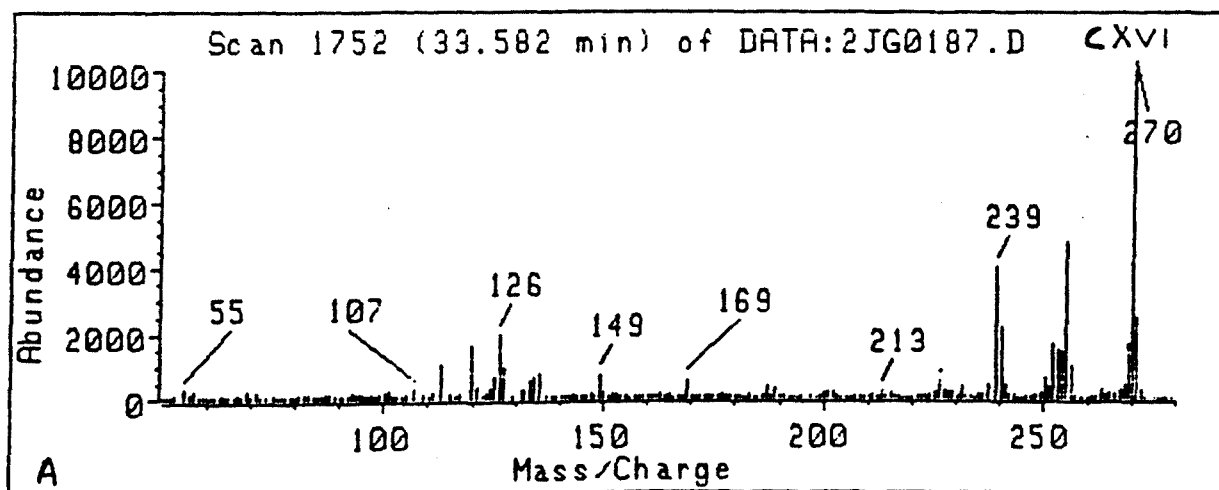
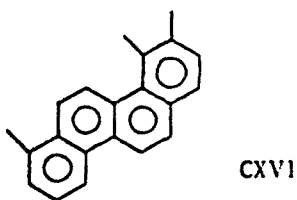


Figura 95A.

(Continua)

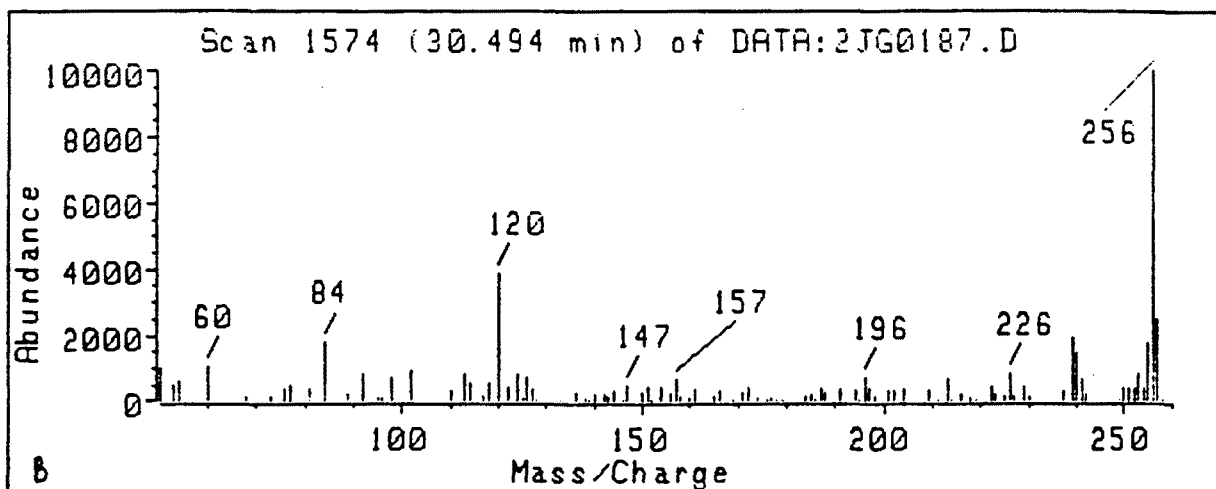
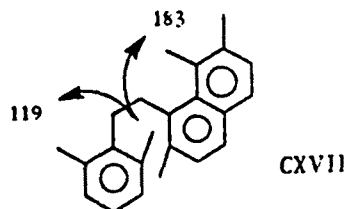


Figura 95B. Espectre de masses del trimetilcrisè (CXVI) (A) i un dimetilcrisè (B).

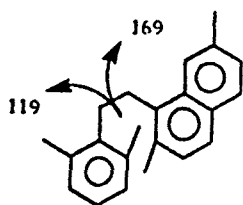
Seco-C-des-A-oleanans

Aquests compostos s'han trobat en mostres geològiques en forma totalment aromatitzada (anells B, D i E) per primera vegada dins la present tesi.

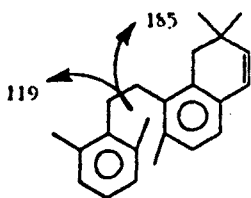


L'espectre de masses del compost majoritari 1-(2,6-dimetil-1-benzil)-2-(2,7,8-trimetil-1-naftil)età (CXVII) es caracteritza pel seu pic molecular (m/z 302) (veure figura 96). Com tots els seco-C-triterpenoides té lloc un trencament per l'anell C, del qual en surten dos fragments, el m/z 183 (anells D i E) propi dels naftalens tetrasubstituïts i el fragment m/z 119 (anell D) propi dels benzens trisubstituïts.

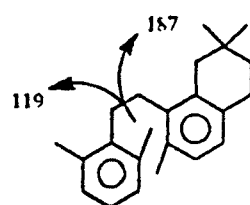
De manera semblant s'ha trobat un homòleg del mateix amb un grup metil menys 1-(2,6-dimetil-1-benzil)-2-(2,7-dimetil-1-naftil)età (CXVIII). El pic base és m/z 169, també apareix el pic m/z 119 i el pic molecular (m/z 288) (Figura 96). També s'ha identificat l'antecedent diagenètic 1-(2,6-dimetil-1-benzil)-2-(2,7,7-trimetil-1-(7,8-dihidronaftil)età (CXIX) amb els fragments m/z 119, el pic base m/z 185 i el pic molecular m/z 304. Així com el seco-C-derivat 1-(2,6-dimetil-1-benzil)-2-(2,7,7-trimetil-1-(5,6,7,8-tetrahidronaftil)età (CXX) de pic molecular m/z 306 que correspon a l'antecedent diagenètic del darrer compost descrit.



CXVIII



CXIX



CXX

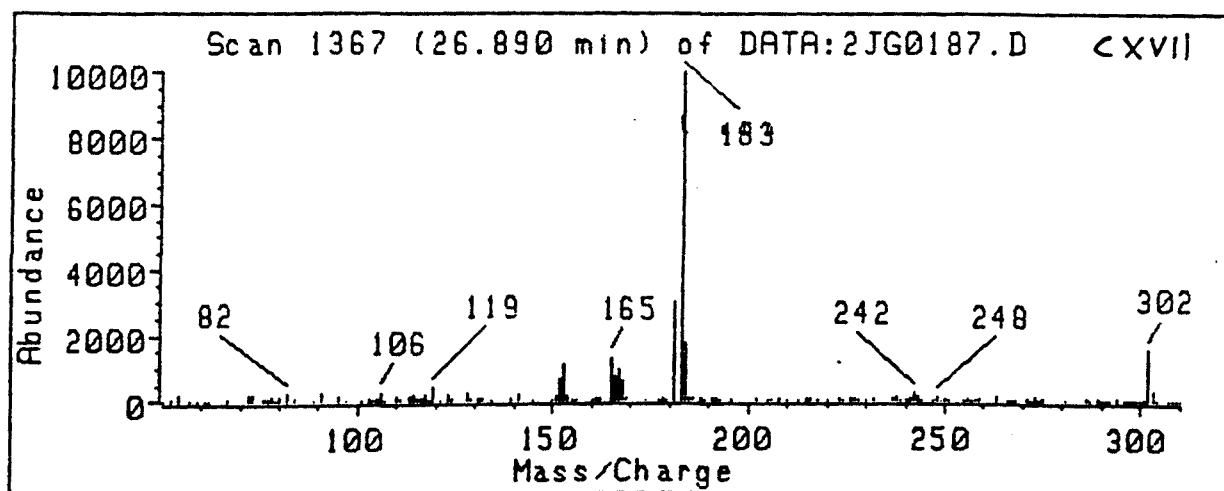
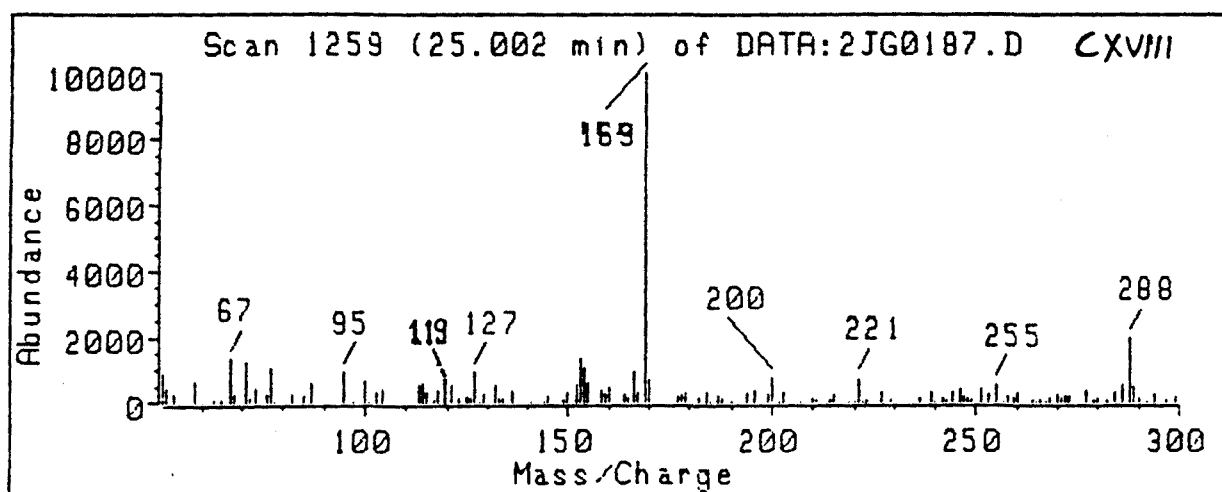
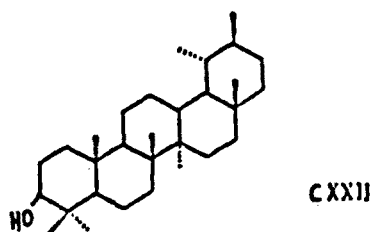
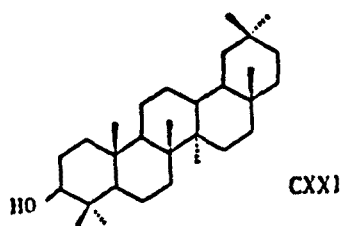


Figura 96. Espectres de masses dels seco-C-des-A-oleanans (CXVII, CXVIII).

TRITERPENOIDES OXIGENATS

ALCOHOLS (AMIRINES)

La β -amirina (CXXI) s'ha trobat als grans d'oleaginoses i cereals, també al làtex, (Boiteau et al., 1964). Corbet (1980) ha fet un treball de revisió de les plantes on es troba, constatant que està molt extesa. Així es troba en angiospermes dicotiledònies i briòfits (Devon i Scott, 1972). En mostres geològiques ha estat identificada fonamentalment en carbons i sediments recents de llacs (Chaffee et al., 1986).

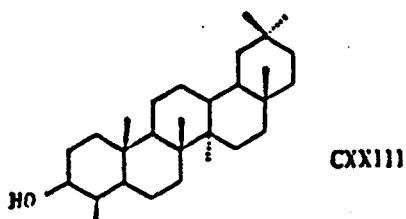


La α -amirina (CXXII) s'ha identificat en diferents mostres geològiques: torba, carbó, sediments recents, aerosols (Simoneit, 1986) i en conques marines (Dastillung, 1976).

Es troba també a les plantes superiors, als grans d'oleaginoses i en el làtex (Corbet, 1980 i cites d'allí). Sembla que també pugui provenir de la β -amirina en un estadi evolutiu més avançat.

L'espectre de masses de les amirines es caracteritza pel pic base m/z 218 i el de pèrdua de 15 (m/z 203) i 29 (m/z 189) unitats de massa addicionals. Els espectres de la α i β -amirina es distingeixen per la relació d'intensitats dels fragments m/z 203/189, superior per la β -amirina. A més s'elueix després de la α -amirina en columnes apolars i semipolars (Dastillung, 1976).

L'espectre de masses descrit a continuació a la figura 97 és el de la nor- β -amirina (CXXIII). El pic molecular és m/z 412; també té els trencaments M-15, i els pics m/z 218 i 203, propis de la insaturació en posició 13(18).



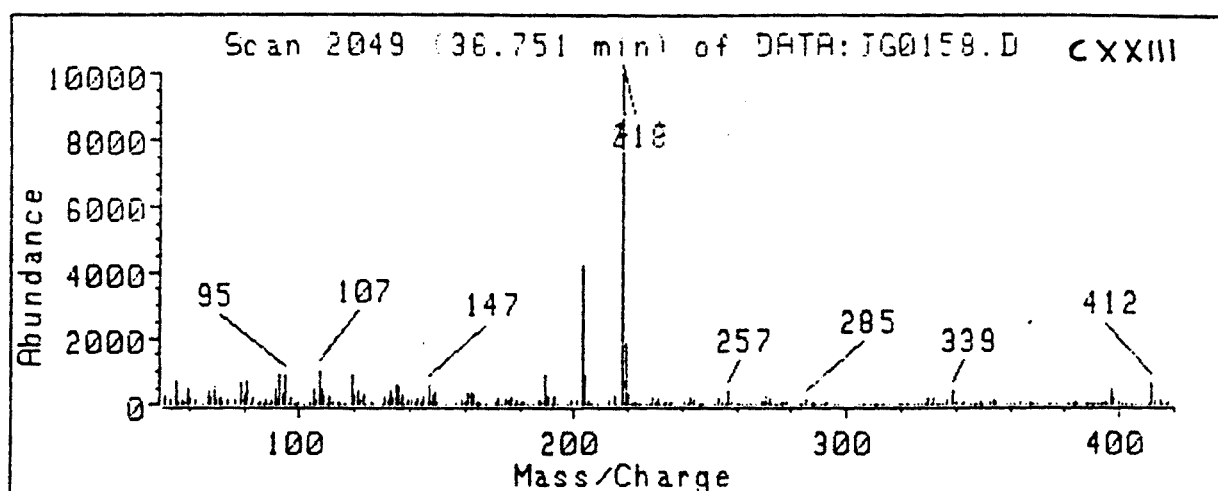


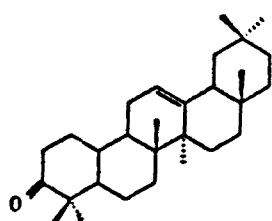
Figura 97. Espectre de masses de la nor- β -amirina (CXXIII).

CETONES

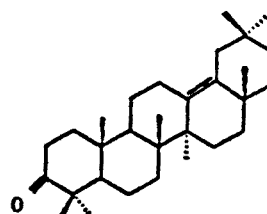
Amirenones

Les β -amirenones s'han descrit com a productes d'oxidació dels oleanols en mostres de petroli (Schmitter, 1978) i sediments recents (Wardroper, 1979; Brassell, 1980).

La 12-oleen-3-ona (CXXIV), té un espectre de masses (Fig. 98) que es caracteritza pel pic molecular m/z 424, pel pic base base m/z 218 i el pic de pèrdua de metil del fragment anterior m/z 203. Respecte les seves característiques cromatogràfiques, elueix abans que la ursenona (Budzikiewicz et al., 1963; Djerassi et al., 1962).



CXXIV



CXXV

L'espectre de masses de la 13(18)-oleen-3-ona (CXXV) descrita per Corbet (1980) es mostra a la figura 9. Són característics el pic molecular m/z 424 i el de pèrdua del grup metil m/z 409, junt amb el pic base corresponent als anells A i B (m/z 205) i el fragment de pèrdua del grup metil (m/z 189) (Budzikiewicz et al., 1963).

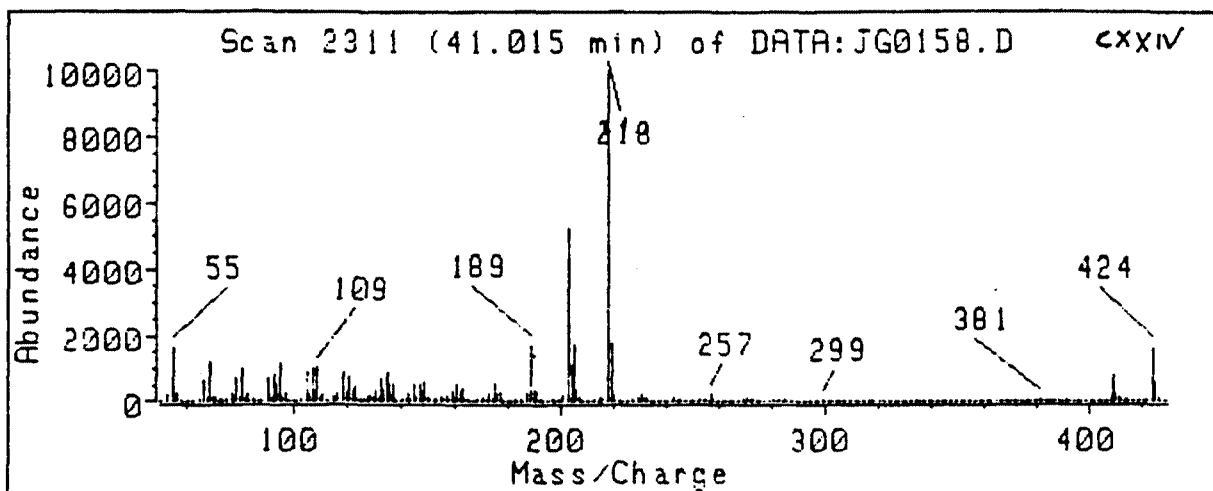
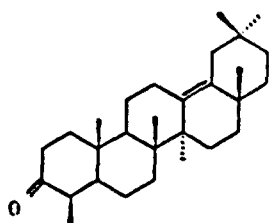


Figura 98. Espectre de masses de la 12-oleen-3-ona (CXXIV).

Finalment dins de la present tesi també s'ha identificat un homòleg desmetilat de la 13(18)-oleen-3-ona (CXXVI), amb un pic molecular m/z 410. D'acord amb l'observat entre els compostos cadinoides i abietanoides, el primer metil que es perd durant la diagènesi és el 23 o 24. Aquesta transformació també és probable que tingui lloc a les oleanones trobades a la present tesi, ja que el pic base és m/z 218 i correspon a una estructura amb els cicles C, D i E de l'oleanona amb una insaturació en posició 13(18) i també apareix el fragment de pèrdua del grup metil m/z 203.



CXXVI

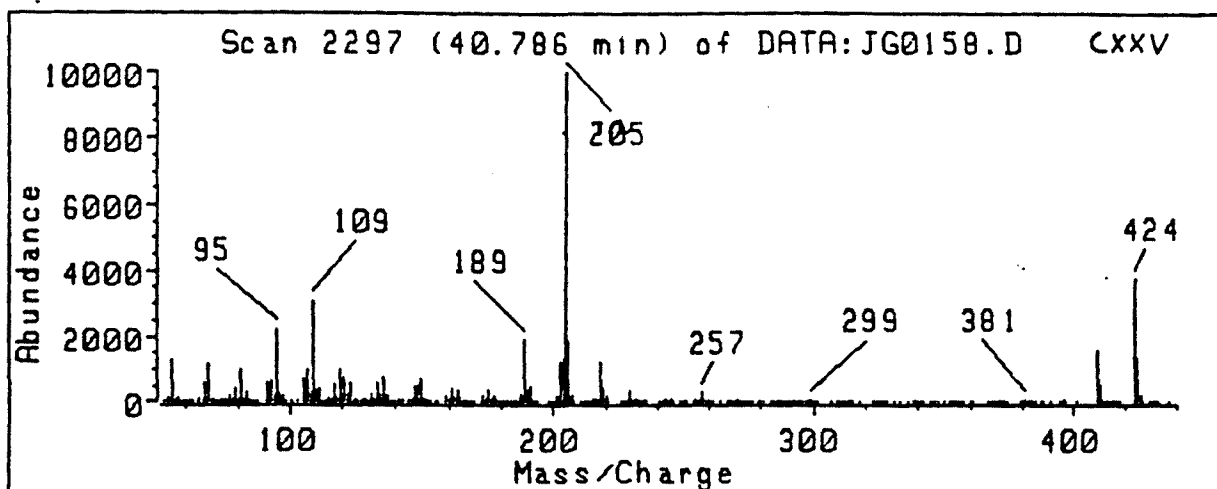


Figura 99. Espectre de masses de la 13(18)-oleen-3-ona (CXXV).

La 12-ursen-3-ona (CXXVII) s'ha identificat en sediments marins i torbes (Wardroper, 1979; Brassell, 1980; Corbet, 1980). Té un pic base a m/z 218 i el fragment de pèrdua del grup metil, m/z 203, és menys intens que el corresponent a l'espectre de masses de l'oleanà (Djerassi et al., 1962; Budzikiewicz et al., 1963, Wardroper, 1979). L'espectre de masses es mostra a la figura 100.

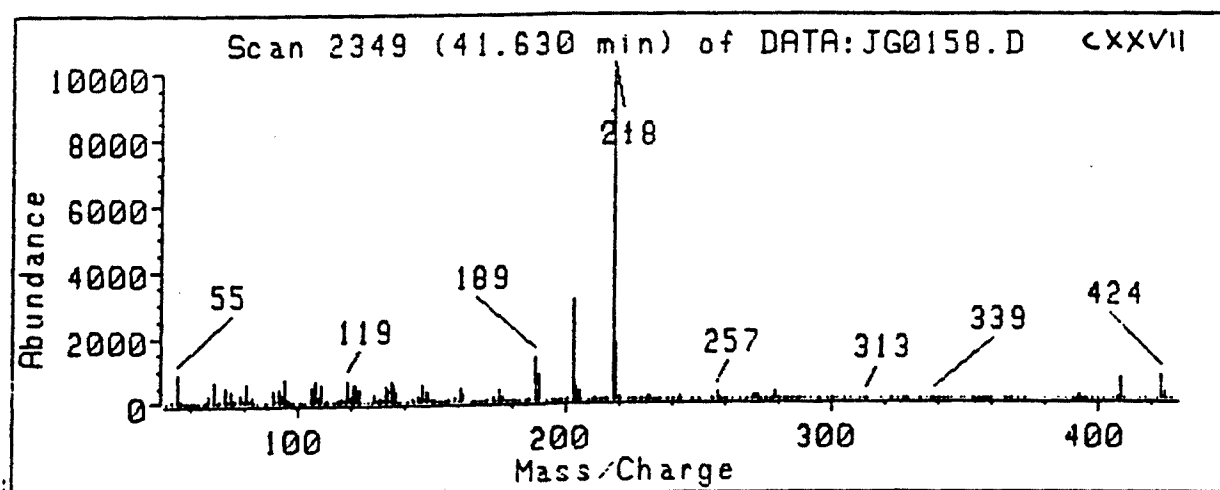
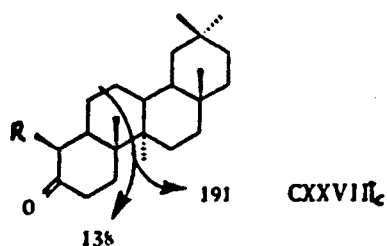
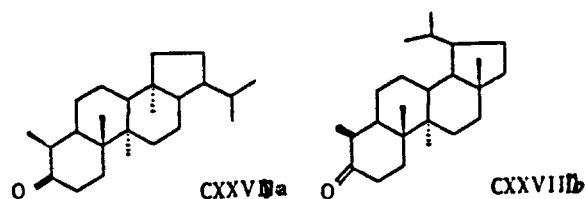


Figura 100. Espectre de masses de la ursenona (CXXVII).

Noramirenones

A més de les amirenones anteriors, dins de la present tesi s'han identificat per primera vegada en una mostra geològica dues noramirenones, de 23 i 24 àtoms de carboni. A la figura 101 es mostren els seus espectres de masses. Aquesta assignació temptativa es recolza en el paral·lelisme dels espectres de masses de les noramirenones amb les nortriterpanones sintetitzades per Aquino Neto et al., (1986). D'acord amb aquest estudi les nortriterpanones tenen el pic molecular m/z 344 i el fragment m/z 191 corresponent als cicles D i E. La norhopanona (CXXVIIIa) es caracteritza pel pic base m/z 81, mentre que la norlupanona (CXXVIIIb) té de pic base m/z 123. Les nortriterpanones (CXXVIIIc) trobades a la present tesi tenen com a pic base m/z 191 i el pic 138 i 124 corresponents a l'anell que conté el grup carbonil (veure figura 101).



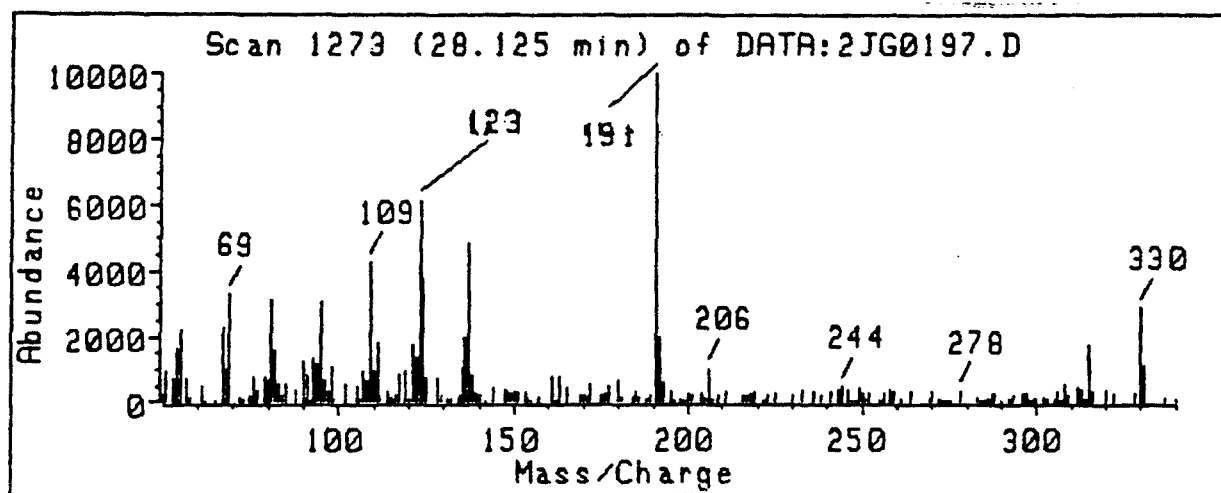
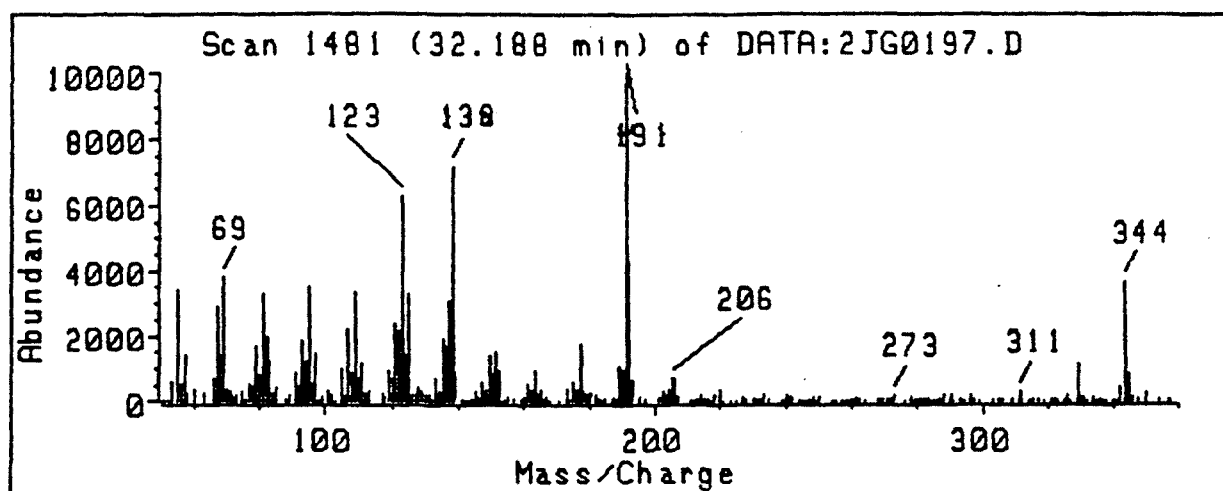


Figura 101. Espectre de masses de les nortriterpanones (CXXVIIc, R=CH₃, H).

