

吐哈盆地侏罗系褐煤中脱 A 环芳香 三萜烃类的检出及其成因

王春江 夏燕青

(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

提 要 利用 GC-MS 技术,在吐哈盆地中侏罗统褐煤中下检出了一类脱 A 环芳香三萜类烃化合物,碳数范围为 $C_{20}-C_{24}$;通常以 m/z (M^+-15)峰为基峰,D. E 环开裂及重排类碎片峰具有较高丰度;根据质谱解析,裂解机理分析及对比研究,确定其具有甾的基本骨架结构,但甲基取代数量及位置各异,通常 B 环为芳环,C、D 环各含一个双键,C-14 位含有甲基。该类化合物的形成与母质和沉积环境有关,浅水淡水氧化性泥炭沼泽,有利于细菌等微生物的繁殖及其对类脂组分的改造与富集,高等植物三萜烯类母质易于通过光化学反应及/或微生物参与的脱 A 环和芳构化作用而形成此类化合物,此类化合物首次检出于中生代沉积有机质,表明其并非仅来源于第三纪以来的被子植物,裸子植物如针叶类也可能是重要母源之一。

关键词 褐煤 脱 A 环芳香三萜类烃 光化学反应 微生物作用

第一作者简介 王春江 男 31 岁 助理研究员 有机地球化学

引 言

近年来,作为煤成烃理论研究的一个重要组成部分,煤岩中生物标志化合物的研究已取得了一系列成果,这方面的工作已由 Chaffee 等进行了较全面的总结^[1]。其中,对各种地质样品(包括石油,近代与古代沉积物及煤岩)中源于高等植物中 C-3 位连接含氧基团的五环三萜烯类先质的五环及四环芳烃衍生物的检出与研究已有了较多的报道^[2-11],Trendel 等还对脱 A 环三萜烯类衍生物进行了合成研究^[9]。

吐哈盆地中下侏罗统煤岩通常具有较高的类脂组分含量。可溶有机质中含有丰富的卡达烯,二氢化茛等树脂倍半萜烯及萜烯、西蒙内利烯和脱氢松香烷类等芳构化或部分芳构化的二萜类,并检出了一类脱 A 环三萜烯类衍生物,本文将研究这一系列化合物的结构特征,形成机理及其地球化学意义。

1 实 验

煤岩样品粉碎(80 目)后,用精制三氯甲烷溶剂抽提(48h),可溶有机质用精制石油醚沉淀沥青质后,采用 $SiO_2-Al_2O_3$ 柱色谱,分别用精制石油醚,二氯甲烷分离烷烃和芳烃馏分,用无水乙醇分离非烃馏分。

采用惠普 5880A 气相色谱仪进行色谱分析,升温程序:烷烃为 $60^{\circ}C-290^{\circ}C$, $4^{\circ}C/min$;芳烃为 $90^{\circ}C-290^{\circ}C$, $3^{\circ}C/min$ 。GC/MS 分析采用 TSQ70 型色谱质谱联用仪,DBI 色谱柱,EI;分

析程序为 50℃ —290℃, 3℃/min。

2 结果与讨论

2.1 化合物质谱特征与裂解机理

图 1 为中侏罗统褐煤可溶有机质烷烃(含低分子量芳烃和部分氢化芳烃如二氢化茚、卡达烯及西蒙内莉烯等)总离子流图,峰号为 1,2,3,4,5 和 6 的化合物即为所研究的系列化合物,表 1 为其鉴定表。另外,在另一个下侏罗统褐煤的原始抽提物和热模拟(360℃/72 小时)产物中也检出了此系列化合物,它们具有完全一致的质谱特征,此文仅以中侏罗统褐煤为例进行研究。

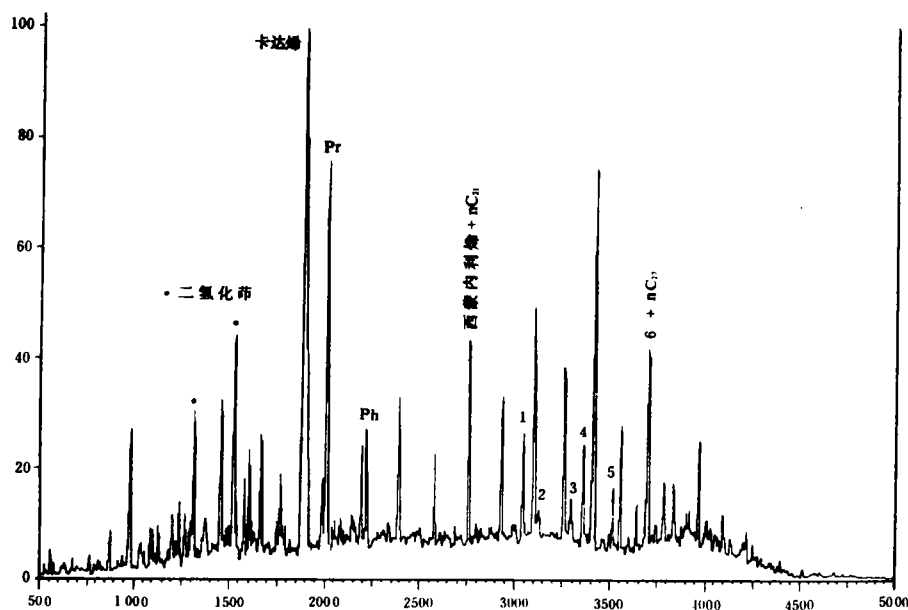


图 1 煤岩可溶有机质烷烃总离子流图

Fig. 1 TIC of alkane fraction of a Middle Jurassic coal extract

化合物 1 和 2(图 2b、c)的分子量均为 264,但基峰分别为 m/z 249(M^+-15)和 264(即分子离子峰);化合物 3 和 4(图 3a、b)分子量为 292,基峰均为 m/z 277(M^+-15 碎片);化合物 5(图 3c)分子量为 306,基峰为 m/z 291(M^+-15);化合物 6(3d)分子量为 320,基峰为 m/z 305(M^+-15)。以上 6 个化合物,除化合物 2 外,均以 M^+-15 碎片为基峰;另外,它们都具有一致的主要质谱特征碎片,如 m/z 193,195,207,209,178,179,181,165,155,189,191,202,205,101,102,119,55,69,83,109,111 等,因此,该类化合物应为同系列化合物,即具有相同的结构骨架。通过与文献资料对比和质谱碎片解释,初步确认它们为一类脱 A 芳香三萜类烃,即具有甾的基本结构骨架,甲基数量及取代位置各不相同。与文献中报道的化合物的最大差异,在于此类化合物多具有 m/z (M^+-15)基峰,故认为其结构中应存在一个易于丢失的甲基,根据化学稳定

性机理,初步确定该类化合物中存在C-14位角甲基,C、D环各含一个双键,D环上双键位于C-15(16)。

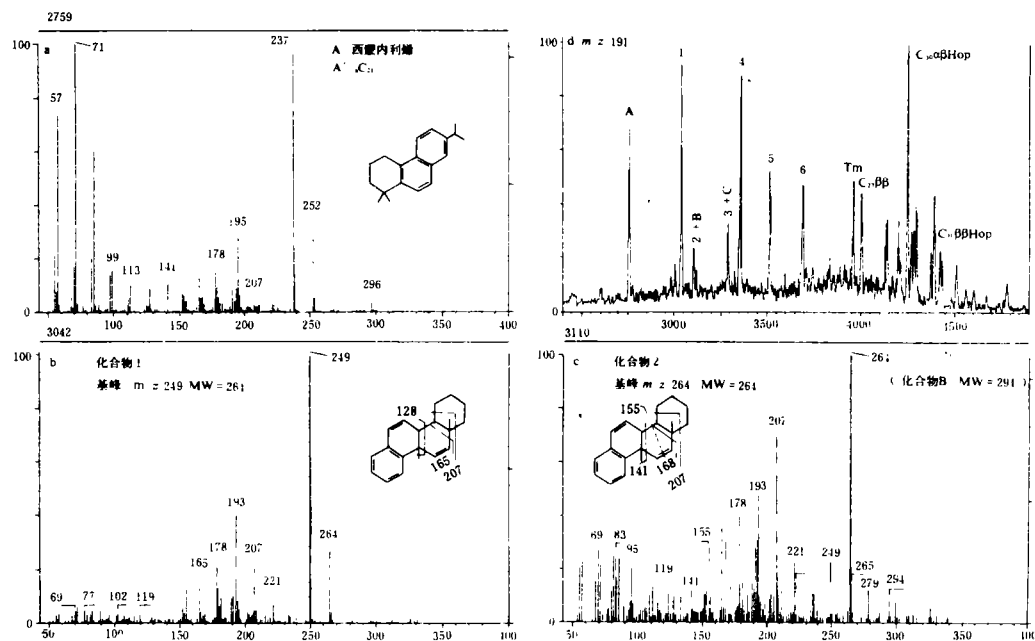


图2 化合物A、1、2质谱图和 m/z 191 质量色谱图

Fig. 2 Mass chromatogram (m/z 191) and mass spectra of compound A, 1 and 2

根据所推测结构的化合物的质谱裂解机理解析并与化合物质谱图进行对比,表明这类化合物的推测结构是成立的。主要特征碎片 m/z 55, 69, 83, 97, 155, 165, 181, 193, 195, 207, 221, 235, 249 等可由直接裂解产生。有些碎片也可由开环重排裂解形成,如,重排裂解可产生 m/z 221/223, 207/209, 193/195, 179/181, 165/167, 109/111 和 95/97 等(见图4、5)。

该系列化合物最初根据 m/z 191 质量色谱图检出(图2d),在这些化合物中, m/z 189, 191 有一定丰度,另外,非常有意义的是 m/z 215, 217, 202, 203, 205, 169, 117, 119, 102 等碎片的存在,图4说明了这些特征碎片的形成机理,显然,这些碎片的存在,证实了该类化合物的结构特征,即B、C两环各含一个双键于C-11(12)、C-15(16)位,而不是B、C环完全芳构化。C-11(12)、C-15(16)双键的存在,也有利于D、E环直接开裂和开环重排,这与中等质量数碎片 m/z 155— m/z 221 碎片的高丰度出现是吻合的。

图5显示了D、E环开裂及重排的可能途径。裂解中产生的 m/z 222, 208, 194, 180, 166, 110, 96 等偶数碎片也将分别形成 m/z 221, 207, 193, 179, 165, 109, 95 等更稳定的形式。

2.2 化合物分子结构

该类化合物的甲基取代位置和双键位置已基本确定,但由于缺乏合成标样资料及核磁数据,还不能确定化合物的构型(如D/E环的顺反式连接方式),因此,推测该类化合物的分子结

构可能为:

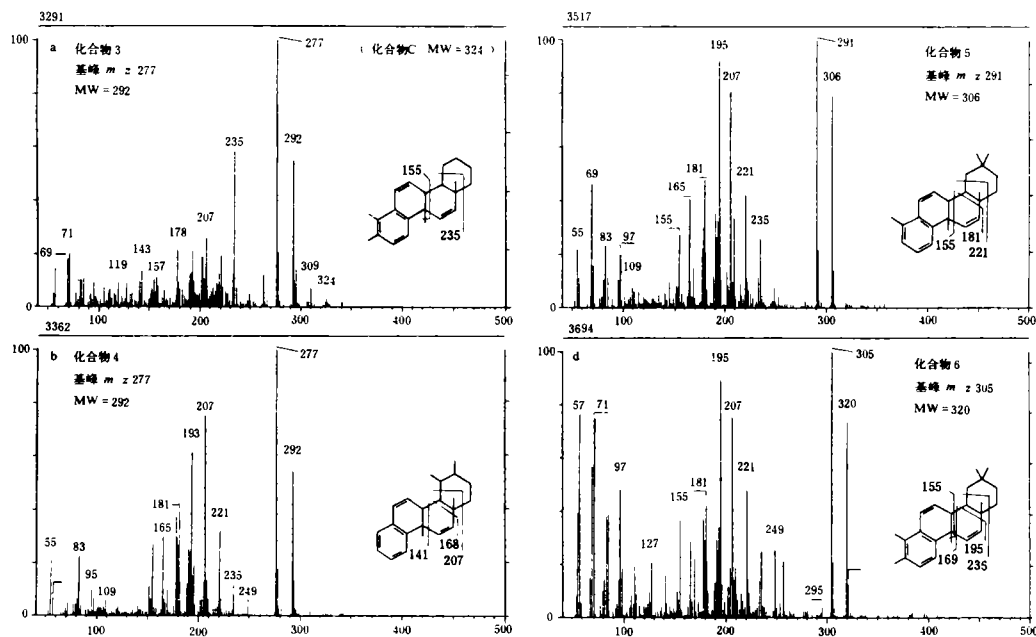


图3 化合物3、4、5及6质谱图

Fig. 3 Mass spectra of compound 3, 4, 5 and 6

化合物1和2为一对异构体,即D/E环可能有顺反异构,化合物1为反式,2为顺式,反式者可能使 C_{27} 和 C_{38} 甲基取向相同,斥力增强,有利于 C_{27} 甲基丢失,故 m/z 249(即 M^+-15)为基峰,而2则相反,使得 m/z 249丰度较低,且 m/z 207碎片为高峰,表明由于D、E顺式,而使其环稳定性降低,易于开环。化合物1则与之相反,使得 m/z 193 $>$ m/z 207。化合物1、2可能为脱A-25,26,29,30-四降奥利-5,7,9,11,15-五烯异构体。

化合物3和4为一对异构体, $MW=292$,基峰均为 m/z 277(M^+-15)离子碎片,但3表现出 m/z 235丰度高,可能为脱A-5-甲基-26,29,30-三降奥利-5,7,9,11,15-五烯,即在脱A环过程中B环上 C_{25} 甲基保留,并在C-5位上保留一个甲基。化合物4与其它化合物之差异处在于其低质量碎片丰度不同(见图3b),即 m/z 55 $>>$ m/z 69 $<<$ m/z 83,表明其E环甲基取代可能为乌散烷型,分子结构可能为脱A-25,26-二降乌散-5,7,9,11,15-五烯。

以上两个化合物可能为两个新的异构体,已发现的其它异构体为3,4,7,12a-四甲基-1,2,3,4,4a,11,12,12a-八氢蒎及3,3,7,12a-四甲基-1,2,3,4,4a,11,12,12a-八氢蒎^[2,4,11],它们的特征是分子离子峰为基峰,B、C两环为芳环以及基峰为 m/z 207,B、C两环为芳环的化合物^[7]。

化合物5(图3c), $MW=306$,基峰为 m/z 291,其特征则 m/z 195峰为次高峰,近于基峰,可能为脱A-26-降奥利-5,7,9,11,15-五烯。

表1 吐哈盆地褐煤中检出的脱A环三萜烯类化合物

Table 1 Des-A-triterpenoid hydrocarbons identified in Jurassic coals from the Turpan-Hami Basin

峰号	保留时间	基峰	分子量	分子式	化合物名称	参考文献
A	2759	237	252	C ₁₉ H ₂₄	西蒙内莉烯(树脂二萜类衍生物)	4,11
1	3043	249	264	C ₂₀ H ₂₄	脱A-25,26,29,30-四降奥利-5,7,9,11,15-五烯	11
2	3110	264	264	C ₂₀ H ₂₄	脱A-25,26,29,30-四降奥利-5,7,9,11,15-五烯	11
B	3110	(?)	294	C ₂₂ H ₃₀	脱A-25,26-二降奥利-5,7,9,12-四烯(?)	11
3	3291	277	292	C ₂₂ H ₂₈	脱A-5-甲基-26,29,30-三降奥利-5,7,9,11,15-五烯	4,7,8,9,11
C	3291	(?)	324	C ₂₄ H ₃₆	脱A-奥利-5(10),7,12-三烯(?)	8,9,11
4	3362	277	292	C ₂₂ H ₂₈	脱A-25,26-降乌散-5,7,9,11,15-五烯	4,7,8,9,11
5	2517	291	306	C ₂₃ H ₃₀	脱A-26-降奥利-5,7,9,11,15-五烯	8,9,11
6	3694	305	320	C ₂₄ H ₃₂	脱A-5-甲基-26-降奥利-5,7,9,11,15-五烯	8,9,11

化合物6(图3d,与nC₂₇共逸),MW=320,m/z 305为基峰,碎片特征与化合物5非常相近,表明其结构的一致性,该化合物可能为脱A-5-甲基-26-降奥利-5,7,9,11,15-五烯。值得指出的是,Stout 检出了分子量为320的两个未知化合物^[11],但未发表谱图,它们可能为化合物6的异构体。

化合物B、C分别与化合物2和3共逸,故难以对其结构作出确切解释。其质谱特征如下:

化合物B,MW=294,基峰可能为m/z279,特征碎片为m/z279,265,217,209,211,205,202,203,199,189,191,185,171,157,169,155,141,128,133,119,105,106,97,77等。推测其结构可能为脱A-25,26二降奥利-5,7,9,12-四烯。

化合物C,MW=324,基峰可能为m/z202/203,特征碎片为239/241,225/227,211/213,218/219,295,202,203,197/198,173/171,157/158,143,131/133,119,105/107等,其结构可能为脱A-奥利-6,10,12-三烯。

2.3 该类化合物的母源及形成机理

一般认为,脱A环三萜烯衍生物的母质为高等植物(特别是被子植物)中的C-3位连接含氧基团的三萜烯类,如α-香树素,β-香树素、桦木醇、别桦木醇、氧别桦木醇、无羁烷醇、薄公英赛醇和乌素酸等。已报道的各类脱A三萜烯类衍生物检出于始新世梅赛尔页岩及波罗的海近代沉积物^[2],华盛顿湖等现代沉积物^[4],澳大利亚维多利亚褐

煤^[6],美国新英格兰布兰登褐煤^[11]及伊比利亚岛第三系褐煤^[12]。但上述发现仅限于第三纪至现代沉积物,而在侏罗系煤岩中检出尚属首次。其意义在于证实了该类化合物有更广的来源,并不限于被子植物,针叶树类等裸子植物也可能为重要母源之一。

吐哈盆地褐煤中同时含有不同数量甲基取代并不同程度芳构化的脱A-三萜类衍生物,表明热成熟作用对该类化合物的形成影响不大,而更可能形成于沉积早期阶段,与光化学反应或加之微生物参与的生化过程有直接的成因关系。因此,本文的研究支持了前人的看法,即:脱

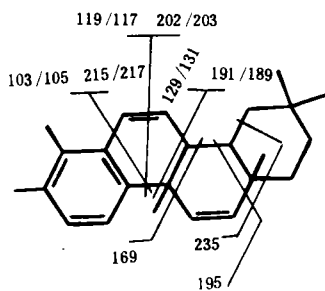


图4 特征碎片形成机理

Fig. 4 Mass spectral fragmentations proposed for the formation of some characteristic fragments

A 环作用是一种快速的反应,可能早在沉积之前就已在生物体内通过光化学反应形成^[13]或在成岩早期阶段由微生物改造形成^[8,9]。Chaffee 等在研究 C 环开裂的三萜烯衍生物的成因时认为,酸催化和光化学反应是这类化合物形成的重要途径,并以后者更为重要,它非常类似于麦角固醇向维生素 D₂ 转化,并认为在微生物改造的中间产物如五环单芳二烯的基础上,由于(a)双键体系的延伸(b)持续的低能光——满足于色基激发及(c)自由基中间产物的稳定性的增加等三个因素的作用而使得光化学反应更易发生^[6]。Heras 等对 C 环开裂的三环三萜烯衍生物的研究^[12]也支持了 Chaffee 的上述观点。因此,微生物参与的生化过程及光化学反应对于各种不同甲基取代及不同程度芳构化的化合物的共存是最为可能的反应机理。

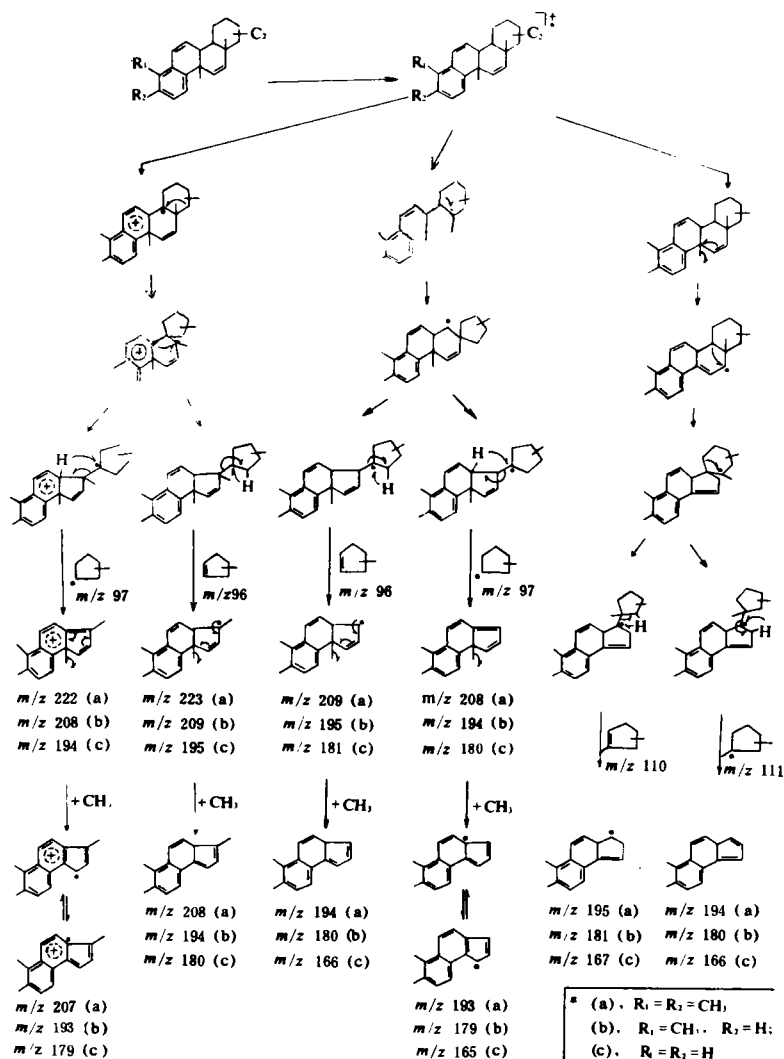


图 5 可能的甲基丢失,环开裂及重排机理

Fig. 5 Proposed mass spectral fragmentations by loss of methyl, C/D-ring cleavage and rearrangement of the des-A-triterpenoid hydrocarbons

另外,酸催化在甲基转移和重排过程中起重要作用,而且微生物酶也可能影响甲基转移^[5],因此,本文中所报道的化合物 6 进一步补充了 Chaffee 和 Johns 关于五环三萜烯衍生的 A 环两甲基多环芳烃的成因^[5],而化合物 1,2 的发现也是对 A 环无甲基的五环或四环芳烃化合物的存在^[4,5]的又一补正。对于芳构化机理,微生物作用也可能是重要因素之一,因为越来越多的不同程度芳构化的五环及四环萜类被检出于现代及未成熟沉积物中。

综上,陆源三萜烷烯类化合物的脱 A 环作用及 B 环保存不同数量甲基的(光)化学反应机理可能如图 6 所示。

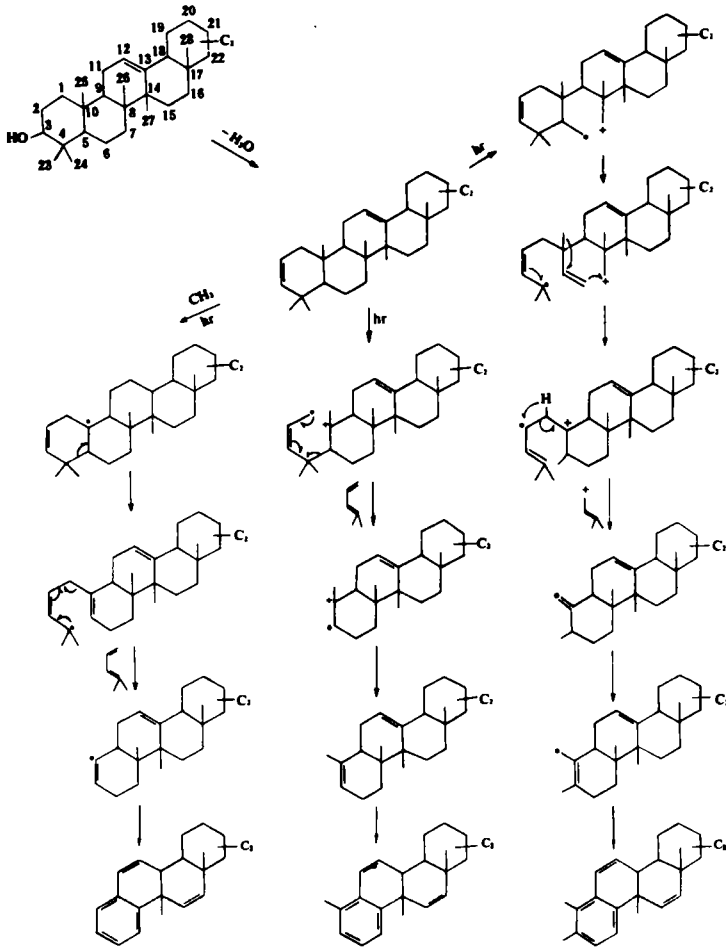


图 6 可能的陆源三萜烯类脱 A 环及 B 环保存不同数量甲基的(光)化学反应机理

Fig. 6 Proposed photochemical mechanisms for the des-A-triterpenoid hydrocarbons formation from higher plant triterpenoids

对该种煤岩中其它生物标志物的研究表明,芳烃馏分中萜烯较丰富;卡达烯三个异构体在烷烃馏分中为最强峰;Pr/Ph 值为 3.62;高等植物三萜烯的五环衍生物含量甚微而脱 A 环化合物之丰富则可能说明脱 A 环作用较强烈。这些生物标志物的组合,反映了泥炭堆积初期为氧化性淡水浅水沼泽环境,有利于细菌等微生物的繁殖及其对木质素的分解和对类脂组分的改造及富集,有利于高等植物三萜烯类母质的光化学反应及微生物参与的脱 A 环和芳构化作用。

4 结 论

(1)通过与文献资料进行对比和质谱裂解机理分析,初步研究了 6 个四环化合物的基本化学结构,它们具有屈的结构骨架,含 C-14 位角甲基,C、D 环各含一个双键, m/z (M^+-15)为质谱基峰,它们是脱 A 环芳香三萜烃类,来源于高等植物中的 C-3 位连接含氧基团的三萜烯类化合物,在泥炭沼泽环境中,通过微生物生化过程和光化学反应而形成。

(2)脱 A 环三萜烯类衍生物在侏罗纪褐煤中的检出,表明此类化合物不仅来源于第三纪以来的被子植物,而中生代以来的裸子植物如针叶类植物也可能是重要来源之一,其形成和保存主要与沉积环境有关。

致谢:样品的色谱——质谱分析在有机地球化学国家重点开放室完成,刘智春副研究员及向同寿先生给予了热情的帮助,特此致谢。

收稿日期:1994 年 12 月 8 日

参 考 文 献

- [1]Chaffee A. L., Hoover D. S., Johns R. B. and Schweighardt F. K. 《沉积记录中的生物标志物》,科学出版社,1991,183-204.
- [2]Spyckerelle C., Greiner A. Ch., Albrecht P. and Ourisson G., Aromatic hydrocarbons from geological sources. N. A octahydrochrysene, derived from triterpenes, in oil shale; 3,3,7,13-tetramethyl-1,2,3,4,11,12,13,14-octahydrochrysene, J. Chem. Res. <M>, 1977, 3801-3228.
- [3]Laflamme R. E. and Hites R. A., Tetra- and pentacyclic, naturally-occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments, Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, 43, 1687-1691.
- [4]Wakeham S. G., Schaffner C. and Giger W., Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments - II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis, Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, 44, 415-429.
- [5]Chaffee A. L. and Johns R. B., Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals - I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetraaromatic components of victoria brown coals, Geochim. Cosmochim. Acta, 1983, 47, 2141-2155.
- [6]Chaffee A. L., Strachan M. G. and Johns R. B., Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals - II. Novel tetracyclic components from victoria brown coal, Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, 48, 2037-2043.
- [7]傅家谟、盛国英、陈德玉、刘德汉, S. C. Brasell, G. G. Eglinton, 一种可能的煤成油母质——泥炭藓煤的有机地球化学特征,地球化学, 1987, 1, 1-9.
- [8]Wolff G. A., Trendel J. M. and Albrecht P., Novel monoaromatic triterpenoid hydrocarbons occurring in sediments, Tetrahedron, 1989, 45, 6721-6728.
- [9]Trendel J. M., Lohmann F., Kintzinger J. P. and Albrecht P., Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments, Tetrahedron, 1989, 45, 4457-4470.
- [10]Chaffee A. L., Molecular indicators of diagenesis in lignite diastereomeric configuration of triterpenoid derived aromatic hydrocarbons, Org Geochem., 1990, 15, 485-488.
- [11]Stout S. A., Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite, Org. Geochem.,

1992, 18, 51-66.

[12] Delas Heras X., Grimalt J. O. and Albaiges J., Novel C-ring deaved triterpenoid-derived aromatic hydrocarbons in Tertiary brown coals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55, 3379-3385.

[13] Corbet B., Albrecht P. and Ourisson G. J., Photochemical or photomimetic fossil terpenoids in sediments and petroleum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 1171-1173.

Aromatic Des-A-triterpenoid Hydrocarbons in Jurassic Coals from the Turpan-Hami Basin

Wang Chunjiang and Xia yanqing

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000)

Abstract

A series of aromatic des-A-triterpenoid hydrocarbons were identified in some Jurassic coals from the Turpan-Hami Basin. Their carbon numbers are of C₂₀ to C₂₄, with molecular weights of 264~320. These compounds are characterized by m⁺-15 base peaks and same mass spectral fragments such as m/z 193, 195, 207, 209, 178, 179, 181, 165, 155, 189, 191, 205, 102, 119, 55, 69, 83, 109 and 111. Based on mass spectral characteristics, cleavage mechanism analysis and comparison to the published mass spectra, these compounds are confirmed to be of structural skeleton of chrysenes; with different amounts and positions of methyl groups; and with B-ring aromatized but C and D-ring containing one double-bond respectively. M⁺-15 base peaks are suggested to be caused by loss of C-14 methyl. These compounds are suggested to be derived mainly from higher plant 3-oxygenated pentacyclic triterpenoids (oleanane and ursane series) by photochemically and/or microbially mediated loss of ring A and subsequent aromatisations. Their identifications in the Jurassic coals may suggest that these compounds are derived not only from angiosperms but also from gymnosperms.

Key words: coal aromatic des-A-triterpenoid hydrocarbons photochemically microbially mediated