

## 苯并噻吩系列化合物的成因模拟 及其地球化学意义

夏燕青 孟仟祥 王红勇 杜丽 王春江

**摘要** 在硫和  $\beta$ -胡萝卜素反应产物中有丰富的苯并噻吩系列化合物, 在硫与饱和链状化合物反应产物中既有噻吩系列化合物也有苯并噻吩系列化合物。所以推断苯并噻吩系列是硫作用于噻吩系列或含侧链的苯而形成的。噻吩系列和苯并噻吩系列的相对含量可以指示成熟度: 在沉积条件相同的前提下, 前者多后者少指示成熟度低, 反之则指示成熟度高。

**关键词** 苯并噻吩系列化合物 形成 模拟

**第一作者简介** 夏燕青 男 35岁 研究员 博士 有机地球化学

### The Simulation of the Formation of Benzothiophene Series Compounds and their Significance

Xia Yanqing<sup>1</sup> Meng Qianxiang<sup>1</sup> Wang Hongyong<sup>1</sup>

Du Li<sup>1</sup> Wang Chunjiang<sup>2</sup>

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

2(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

**Abstract** There are abundant benzothiophene series compounds in the product of the reaction of sulphur with  $\beta$ -carotene, and both thiophene and benzothiophene series compounds in the products of reactions of sulphur with saturate chain compounds, implying that benzothiophenes series were formed by the reaction of sulphur with thiophenes or the benzenes containning side chain. The relative contents of thiophene series and benzothiophene series may indicate the maturity: in the case of same sedimental environment, that the content of thiophenes is high and that of benzothiophenes is low, indicating the low maturity, conversely indicating the high maturity.

**Key words** benzothiophene series compounds formation simulation

苯并噻吩系列在原油中是常见的组分〔1〕, 与其它含硫芳烃相比, 苯并噻吩系列的研究程度更低, 因而目前无法充分利用其所携带的地球化学信息。本系列化合物的核心是一个芳环并一个噻吩环。对噻吩系列化合物成因研究已很多〔2, 3〕, 认为是硫进入有机分子而成, 那么苯并噻吩系列是在噻吩系列的基础上还是在烷基苯的基础上

形成的呢?模拟实验对此做了回答。

## 1 实验与测试

### 1.1 样品

选择了以下五种物质为原始样品：

-胡萝卜素 代表具有共轭烯键链的化合物。

正十八醇 代表普通链状化合物。

联苯 代表简单芳烃。

正二十二烷 代表链状烷烃。

硬脂酸 代表普通链状化合物。

### 1.2 模拟实验和产物分析

实验分A、B两组进行。在A组中把分析纯的 -胡萝卜素、正十八醇、联苯和正二十二烷分别装入玻璃管中，标号分别为A-1、A-2、A-3和A-4(在以下叙述中A-1、A-2、A-3和A-4分别代表仅是 -胡萝卜素、正十八醇、联苯和正二十二烷加热的实验及其产物)，用氦气冲洗几次以除去空气，抽真空后焊封制成安瓿瓶，置于马福炉中在350 温度条件下恒温72 h，取出待冷却后击碎安瓿瓶，用氯仿抽提24 h，抽出物先用石油醚沉淀出沥青质，之后在硅胶/氧化铝(4 : 1)填充色谱柱上进一步分离，用石油醚冲洗出烷烃，用二氯甲烷冲洗出芳烃，用乙醇冲洗出非烃；B组实验有六个，其中第一、第二、第三和第五个的过程与A组基本一样，不同的是 -胡萝卜素、正十八醇、联苯和正二十二烷中混入了一定比例的硫，标号分别为B-1、B-2、B-3和B-5。第四个实验过程与A组及B组其他四个有明显的差异，先是把分析纯联苯装入玻璃管中，用氦气冲洗几次后抽成真空，再充入高纯氧气并焊封制成安瓿瓶，标号为B-4，加热抽提分离等后续过程与A组一样，第六个实验和B-1等的过程基本相同，是硬脂酸混入一定比例的硫，所不同的是加热温度为300 、时间为8 h(在以后的叙述中B-1、B-2、B-3、B-4、B-5和B-6分别代表 -胡萝卜素加硫、正十八醇加硫、联苯加硫、联苯加氧、正二十二烷加硫和硬脂酸加硫的热模拟实验及其产物)。两组实验的芳烃组份进行色谱和色谱 - 质谱分析。

B-6实验是后来补做的，目的主要是为了研究苯并噻吩系列的直接前身物质。

## 2 结果与讨论

### 2.1 苯并噻吩系列的生成

A组中由于没有加硫，不会形成含硫化合物。B-3和B-4分别是联苯加硫和加氧的实验，也不可能形成苯并噻吩系列。

B-2和B-5中都形成了丰富的苯并噻吩系列，检出了以 $m/z$  147、161和175为基峰的一系列化合物(图1)。B-1中也检出了这些化合物,但数量不太多。

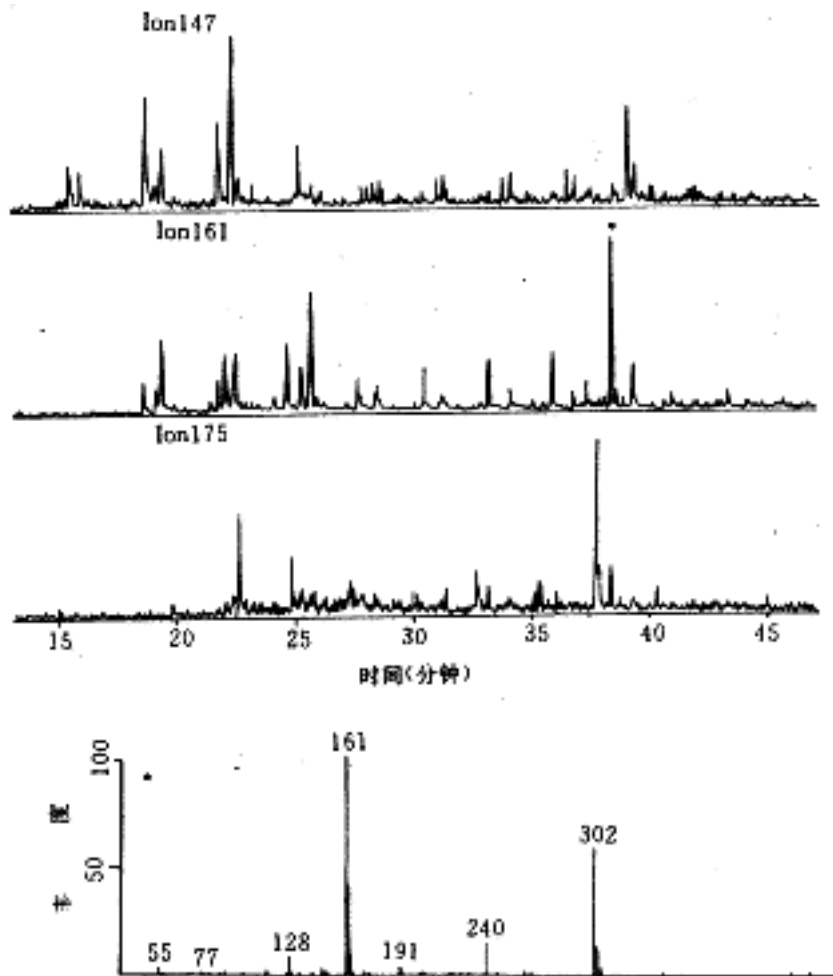
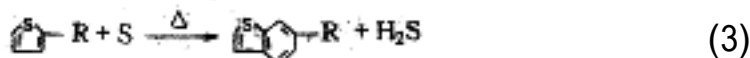
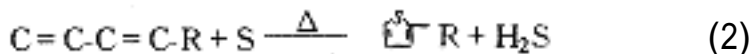
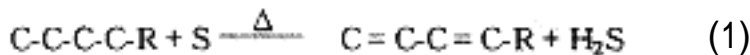


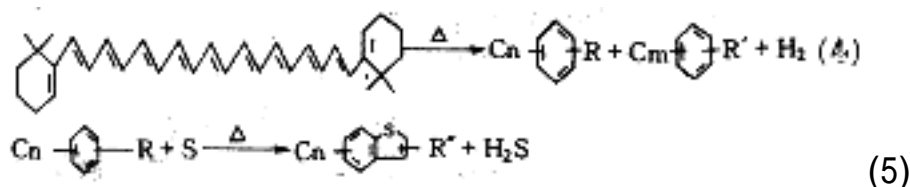
图1 B-2中苯并噻吩系列化合物质量色谱图和质谱图  
 Fig 1 Mass chromatogram and mass spectra of benzothiophene series compounds of B-2

## 2.2 苯并噻吩系列的形成机制

B-5中有丰富的噻吩系列和苯并噻吩系列,这似乎说明两者之间可能有成因联系,苯并噻吩系列很有可能是在噻吩系列的基础上转化而来的,为此又做了B-6实验。之所以选用硬脂酸为实验样品,主要是基于以下考虑:根据正十八醇和正二十二烷加硫反应实验结果来看,链状非烃化合物和链状烷烃与硫反应形成芳烃化合物的过程是很相似的,为了使实验的覆盖面更广,这次针对苯并噻吩系列形成机制的实验不再用正十八醇或正二十二烷,而是选用了硬脂酸。实验温度和时间分别定为300 和8 h是基于这样的推测:如果苯并噻吩系列的前身是噻吩系列,那么在早期就应先生成噻吩系列,硫继续作用于噻吩系列形成苯并噻吩系列。B-6中噻吩系列占芳烃的大多数。其他含硫化合物数量很少,这就证明噻吩系列确实是苯并噻吩系列的前身物质:



B-1实验所用的反应物为  $\beta$ -胡萝卜素，具备了六员环和侧链，可以想见，这是不可能形成普通噻吩化合物的，然而其产物中却检出了苯并噻吩系列，可以肯定不是从噻吩系列的基础上变化而来的，也就是说形成苯并噻吩系列还有别的方式，根据实验样品的特征来看，可能是从含侧链的苯的基础上形成的：



那么为什么B-1中苯并噻吩系列数量不多呢？这可能与苯并噻吩系列的转化有关。实验已证明，从噻吩系列和烃基苯的基础上可以转化成苯并噻吩系列，也就是说，在硫的作用下可以在芳环上并上一个噻吩环，也可以在噻吩环上并上一个芳环。那么既然如此，已生成的苯并噻吩系列也就应可以再在噻吩环上并上一个芳环从而变成二苯并噻吩(即硫茱)系列。B-1中所用反应物是  $\beta$ -胡萝卜素，由于六员环上带有侧链，因而六员环芳构化后侧链在硫继续作用下又可以环化，在芳环上并上噻吩环形成苯并噻吩系列，如此形成的苯并噻吩系列其核心的芳环靠边，噻吩环上连着侧链，硫可以作用于侧链使噻吩环上再并上一个芳环形成二苯并噻吩系列。由于B-1中形成的苯并噻吩系列均属此类，故而可继续转变，所以(残留下来的)苯并噻吩系列就少。B-2和B-5则不同，它们所用的实验反应物为正十八醇和正二十二烷，先在硫的作用下形成噻吩系列，然后形成苯并噻吩系列，如此形成的苯并噻吩系列其核心部分的噻吩环靠边，芳环上连着侧链，要在此基础上形成二苯并噻吩系列就不可能了。当然，由链状化合物变成噻吩系列，噻吩环形成也不一定是在边部，或许在中间，因而也可能有一部分苯并噻吩系列的芳环和噻吩环上都有侧链，这部分苯并噻吩就可以进一步转化成二苯并噻吩系列。但这毕竟是一部分(很可能是少部分)，因而在B-2和B-5中苯并噻吩系列较多。

### 2.3 地球化学意义

由于自然界生物体中链状化合物远比胡萝卜素等具有六员环和侧链的化合物多，因而苯并噻吩系列的形成方式主要是：硫先作用于链状化合物形成噻吩系列，再作用于噻吩系列形成苯并噻吩系列。无疑，温度的高低将影响噻吩系列向苯并噻吩系列的转变。在沉积条件相同的前提下，温度高会使较多的噻吩系列变成苯并噻吩系列，而温度低就会残留较多的噻吩系列，所以二者相对含量可以指示成熟度。

国家自然科学基金资助项目(批准号：49572111)和气体地球化学国家重点实验室资助项目

作者单位：夏燕青 孟仟祥 王红勇 杜丽 中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000

王春江 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640

### 参考文献

- 1 罗斌杰, 李新宇. 原油中芳烃化合物特征. 地球化学, 1993, 22(2): 127 ~ 135

- 2 Eitan B, Krein Zeev Aizenshtat. The formation of isoprenoid sulphur compounds during diagenesis: simulated sulphur incorporation and thermal transformation. *Org .Geochem.*, 1994, 21(10/11):1 015 ~ 1 025
- 3 Rowland S. 早期成岩作用阶段元素硫加入植醇衍生物的模拟. 马柯阳译. *石油地质*, 1994 , 10(2) : 224 ~ 228

收稿日期：1998-03-04

# 苯并噻吩系列化合物的成因模拟及其地球化学意义

作者: 夏燕青 孟任祥, 王红勇, 杜丽, 王春江, Xia Yanqing, Meng Qianxiang Wang Hongyong Du Li  
Wang Chunjiang  
作者单位: 夏燕青, 孟任祥, 王红勇, 杜丽, Xia Yanqing, Meng Qianxiang, Wang Hongyong, Du Li (中国科学院兰州地质研究所, 兰州, 730000), 王春江, Wang Chunjiang (中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640)  
刊名: 沉积学报   
英文刊名: ACTA SEDIMENTOLOGICA SINICA  
年, 卷(期): 1999, 17(1)  
被引用次数: 4次

## 参考文献(3条)

1. 罗斌杰;李新宇 原油中芳烃化合物特征[期刊论文]-地球化学 1993(02)
2. Eitan B;Krein Zeev Aizenshtat The formation of isoprenoid sulphur compounds during diagenesis: simulated sulphur incorporation and thermal transformation 1994(10/11)
3. Rowland S;马柯阳 早期成岩作用阶段元素硫加入植醇衍生物的模拟 1994(02)

## 引证文献(5条)

1. 岳长涛, 李术元, 徐明, 钟宁宁 水介质对有机硫化物形成影响的模拟实验[期刊论文]-应用化学 2011(5)
2. 赵红静, 尹凡举, 张敏, 张春明, 梅博文 利用芳烃化合物预测生物降解原油的粘度[期刊论文]-沉积学报 2002(3)
3. 郑朝阳, 柳益群, 段毅, 王传远, 吴保祥, 张学军 塔里木盆地塔河油田原油芳烃地球化学特征及其成因[期刊论文]-地质科技情报 2011(1)
4. 郑朝阳, 柳益群, 段毅, 王传远, 吴保祥, 张学军 塔里木盆地塔河油田原油芳烃地球化学特征及其成因[期刊论文]-地质科技情报 2011(1)
5. 高志农 天然沥青的结构组成、成因类型及开采[学位论文]博士 1999

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_cjxb199901020.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_cjxb199901020.aspx)