

文章编号: 1000-0550(1999)04-0655-04

芴系列化合物的成因^①

夏燕青¹ 孟仟祥¹ 王红勇¹ 王春江² 杜丽¹

1(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000) 2(石油大学 北京昌平 102200)

摘要 模拟实验揭示出: 芴系列化合物的形成并不依赖于具有相同碳骨架的生物前身物质, 在一定温度条件下, β -胡萝卜素可以转化成芴系列, 而硫和链状化合物反应可以形成更为丰富的芴系列化合物。 β -胡萝卜素在芳构化过程中会出现部分甲基脱落、甲基转移等变化, 而且甲基上的活泼氢也会部分脱离, 这样形成的自由基就可能结合成键形成芴系列; β -胡萝卜素在热演化过程中生成的二苯甲烷系列可进一步转化成芴系列; 硫在和链状化合物反应时也可能先形成一些二苯甲烷系列化合物, 硫继续和这些产物反应会夺取两个苯环上的 α 位氢形成自由基, 当一个苯环上的自由基和另一个苯环上的自由基结合时就可能形成芴系列。 芴系列虽然具有生物骨架, 但不能被认为是生物标志化合物, 因为其地球化学合成作用形成的可能占多数。

关键词 芴系列 成因 硫作用 模拟

第一作者简介 夏燕青 男 1962年出生 研究员 博士 有机地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

“三芴参数”(芴、硫芴和氧芴相对百分比)是一个重要的地球化学指标, 广泛用于成油环境的判识——淡水湖相原油中芴系列含量较高, 海相及咸水湖相原油中硫芴含量较高, 而沼泽相原油及煤成油中氧芴含量较高^[1]。实际上“三芴”的成因及“三芴”之间的关系问题长期以来并未很好解决。关于“三芴”的成因有种种推测: Hoffmann 和 Rathkamp 在研究香烟中芴的来源时, 认为茛和 1,3-戊二烯产生了芴系列^[2]; 黄光辉认为植物内赤霉素和经过某些菌类合成的赤霉素(GA)转变成了“三芴”^[3]。关于“三芴”之间的关系, 比较流行的观点是, 芴系列的9位碳易受进攻, 硫或氧原子可以取而代之形成硫芴系列或氧芴系列。这些推测均未得到有力证据的支持。通过模拟实验发现: 在硫的作用下, 普通链状化合物可以大量形成芴系列, 萜烯类也可以转化成芴系列; 硫芴系列和氧芴系列的直接前身物质之一是联苯系列。关于硫芴系列和氧芴系列的成因已另有文探讨, 本文主要涉及芴系列的相关问题。

1 实验与测试

1.1 样品

选择了以下四种物质为原始样品:

β -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。

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 β -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 β -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 72h, 取出待冷却后击碎安瓿瓶, 用氯仿抽提 24h, 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 组实验有五个, 其中第一、第二、第三和第五个实验是把 β -胡萝卜素、正十八醇、联苯和正二十二烷混入一定比例的硫装入玻璃管中, 用氦气冲洗几次后抽真空制成安瓿瓶, 标号分别为 B-1、B-2、B-3 和 B-5。第四个实验过程与 B 组其它四个有明显的差异, 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

① 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。

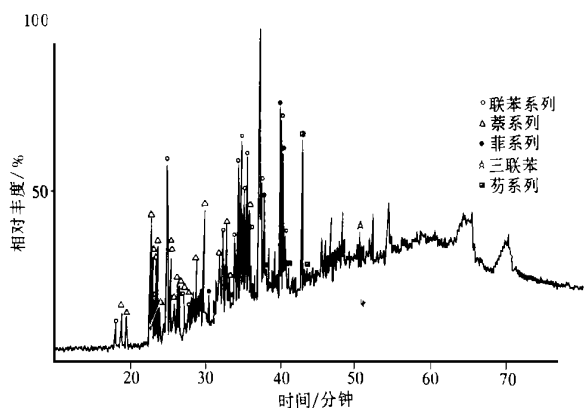


图1 A-1中芳烃馏份的GC/MS总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram (TIC) of the aromatic fraction GC/MS of A-1

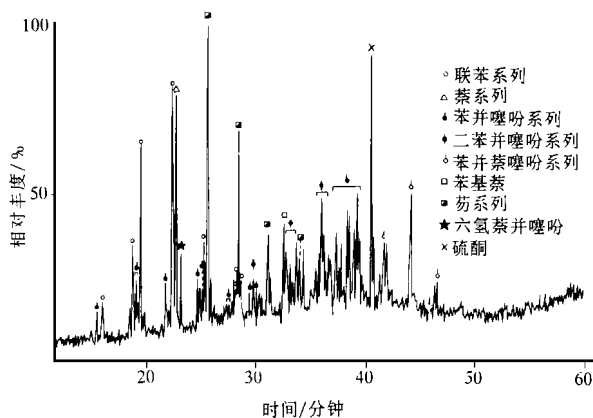


图2 B-2中芳烃馏份的GC/MS总离子流图

Fig.2 Total ion chromatogram (TIC) of the aromatic fraction GC/MS of B-2

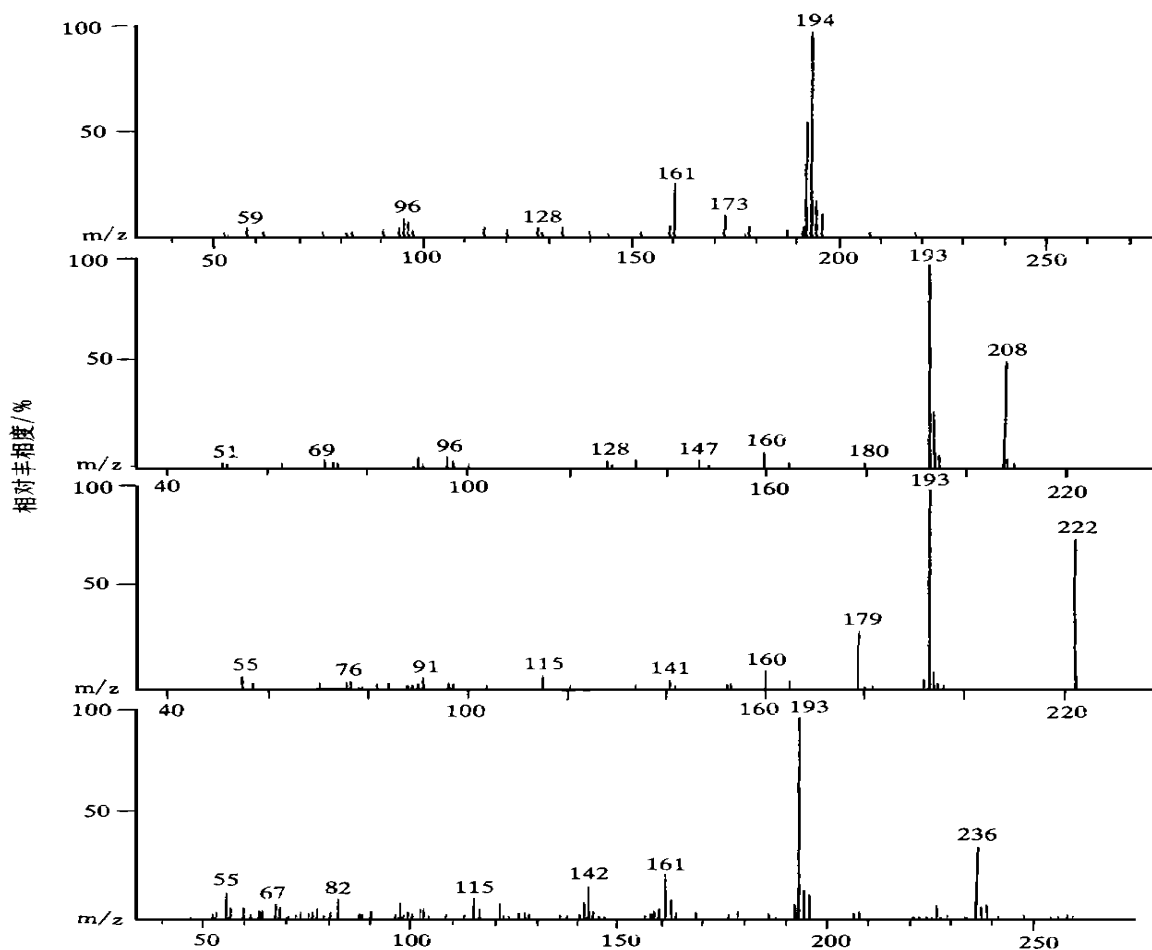


图3 B-2中芴系列化合物质谱图

Fig.3 Mass spectra of fluorene series compounds of B-2

高纯氧气并焊封制成安瓿瓶, 标号为B-4。B组加热、抽提和分离等后续过程与A组一样(在以后的叙述中B-1、B-2、B-3、B-4和B-5分别代表 β

一胡萝卜素加硫、正十八醇加硫、联苯加硫、联苯加氧和正二十二烷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。

2 结果与讨论

2.1 芴系列的生成

A-3 和 B-3、B-4 的实验样品是联苯, 所以不可能形成芴。A-1 和 B-1 中生成了少量芴系列(图 1)。A-2 和 A-4 中没有芳烃生成, 而 B-2 和 B-5 中却有包括芴系列在内的大量芳烃生成(图 2), B-2 中芴系列具有很高的丰度, 共鉴定出了以 m/z 193(194) 为基峰的 C_2 -芴系列化合物 4 种(图 3)。

2.2 芴系列的成因探讨

A-1 中生成了—些芴系列, 这是由于 β -胡萝卜素直接转化的。 β -胡萝卜素具有特殊的结构——六员环、共轭烯侧链和甲基取代基, 在六员环芳构化和侧链环化形成联苯系列的过程中会出现部分甲基脱落、甲基转移等变化, 而且甲基上的氢也比较活泼, 容易脱落, 这都可能形成自由基, 如果没有氢及时作用于此消除这些自由基, 就可能结合成键形成芴系列。A-1 中有大量联苯系列化合物生成, 有文专门讨论。

在 A-1 中有丰富的二苯甲烷系列生成(图 4), 这可能也是形成芴系列的直接前身物质, 由于二苯甲烷两个苯环上的氢比较活泼, 容易脱落, 所以当两个位出现自由基时, 就可能结合成一个键而形成芴系列。

B-2 和 B-5 中均检出了比较丰富的芴系列, 这说明硫作用于链状化合物是形成芴系列的重要方式, 推测其机理是这样的: 当硫“改造”普通链状化合物时, 可以“造就”一个大的共轭体系进而关环形成联苯系列等, 也可以“造就”两个小一些的不连续的共轭体系进而关环形成二苯甲烷系列, 硫进一步作用就更容易形成芴系列(以及其他化合物):

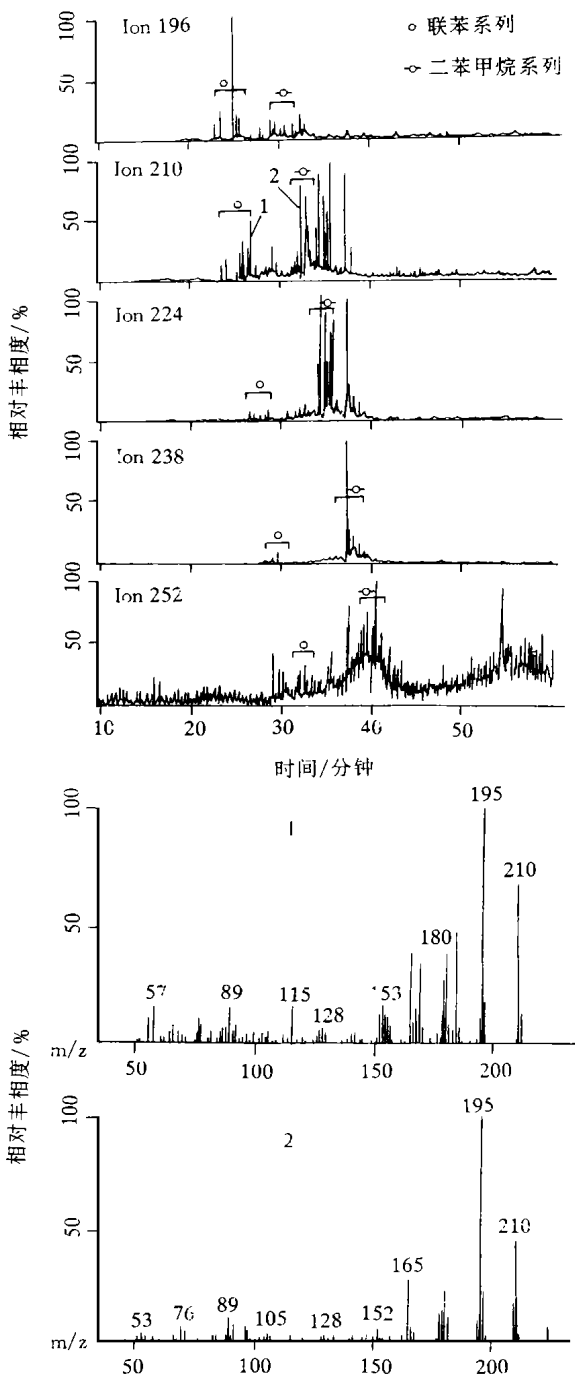
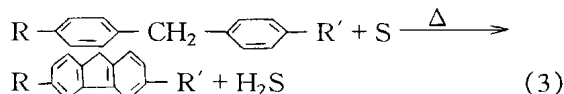
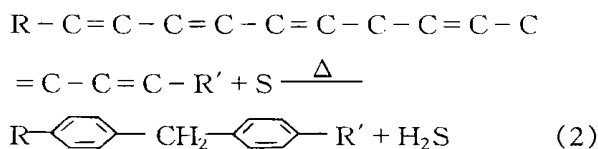
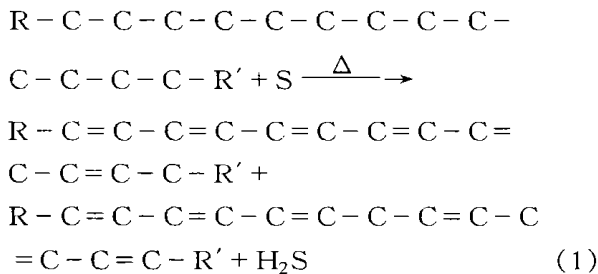


图 4 A-1 中联苯系列和二苯甲烷系列质量色谱图和质谱图

Fig. 4 Mass chromatogram and mass spectra of biphenyls and diphenyl methanes of A-1

二苯甲烷系列活性较高, 两个苯环及其之间亚甲基上的氢都活泼, 容易发生各种化学反应, 所以在

硫存在的条件下很难保存,这可能就是在 B-2 和 B-5 中有大量芴系列生成而基本无二苯甲烷系列存在的原因。

芴系列不仅在古今沉积物中常见,而且在现代人为污染物中也普遍存在。研究表明,在不充分燃烧的气体(包括香烟烟雾)中有很高的芴系列含量^[2],这说明氧对形成芴系列起了重要作用。氧和硫属同族元素,化学性质相似,在芴系列形成过程中的作用机理也应相似。然而,在地质体有机质演化的全过程中氧的作用仅仅发生在沉积表层,这一阶段温度很低,加之由于有机质腐败的消耗,氧的数量一般也很少,氧对芴系列形成的贡献是很小的。硫则不同,在各种沉积物中均有分布,特别是在海相及咸水湖相沉积中,硫的含量常常很高,甚至多于有机质,它在芴的形成过程中无疑起决定性作用。

需要指出,虽然模拟实验证明了主要是硫作用于普通链状化合物及带环萜烯类转化生成了芴系列,并不否认还可能其它的方式形成芴系列,如具有相同或相似骨架的生物物质的转化,但是这样的生物物质数量是很有限的,不足以解释沉积有机质中芴系列的含量,而普通链状化合物和硫很丰富,它们相互作用形成芴系列可能最具普遍意义。

2.3 芴系列的地球化学意义

在沉积有机质演化过程中,可能主要的是硫作用于普通链状化合物生成芴系列,所以硫的数量与芴系列生成相关。如果硫很少,生成的芴系列不会太多。但并不是说硫越多越利于芴系列生成,因为硫作用下的产物不只是芴系列,高硫环境会使更多的硫进入碳骨架形成含硫化合物,这样会抑制芴系列形成。所以偏低的含硫环境有利于芴系列的生成,因而可据此判断沉积环境。有些地方现代沉积物中芴的含量较高,这很可能不是地质作用的产物,而是人为污染造成的。

尽管芴系列具有生物碳骨架,但不能称之为生物标志化合物,因为地球化学作用合成的这类化合物可能占多数。

参 考 文 献

- 1 罗斌杰,李新宇. 原油中芳烃化合物特征[J]. 地球化学, 1993, 22(2): 127~135
- 2 Hoffmann D, Rathkam p G. Quantitative determination of fluorenes in cigarette smoke and their formation by pyrosynthesis. Ana[J]. Chem. 1972, 44: 899~905
- 3 黄光辉. 矿物燃料中芴及其衍生物的地球化学意义与成因初探. 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报(1987)[C], 北京: 科学出版社, 1988: 211~220

The Mechanism on Formation of Fluorene Series Compounds

XIA Yan-qing¹ MENG Qian-xiang¹ WANG Hong-yong¹
WANG Chun-jiang² DU Li¹

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

2(University of Petroleum, Beijing Changpin 102200)

Abstract

Based on the simulation experiment it is discovered that the generation of fluorene series compounds on the biological precursors with the same structure. At a certain temperature, β -carotene can transform into fluorene series and the reaction of sulphur with chain organic compounds can form more abundant fluorene series. While aromatizing, some changes such as methyl coming off, methyl removing and hydrogen of methyl coming off may take place in β -carotene, which will form a great deal of free radicals, and the fluorene series will be formed when the free radicals form bond; The diphenyl methanes formed by β -carotene may transform into fluorene series compounds; The reaction of sulphur with chain compounds forms possibly some diphenyl methanes at first, then sulphur acts on the products and seizes the α -H of the two aromatic nuclei to form free radicals. When the free radical of one aromatic nucleus combines another one's, fluorene is formed. Although fluorene series have the biological carbon skeleton, they should not be referred to as biomarkers for they were mainly formed by geochemical synthesis.

Key words fluorene series formation simulation