第40卷 第12期
1982年12月

化 学 学 报
ACTA CHIMICA SINICA

Vol. 40, No. 12
Dec., 1982

吐鲁番风化煤黄腐酸的结构研究 II.

张德和* 刘登良** 张文信 王光辉
(中国科学院化学研究所,北京)

吐鲁番风化煤黄腐酸经 CH_2N_2 甲基化和分级后，取其大分子量级分 G6～G12($\overline{M}_n$=663～6601)用 $KMnO_4$ 氧化降解. 降解物再经甲基化后用 GC 分离成 24 个组分. 经 GC/MS 分析结果与标准化合物对照，确定其中 17 种组分和同一黄腐酸样品中的小分子量级分所含的化合物相同，此外还有 1, 2, 3-苯三甲酸、1, 2, 3, 4-苯四甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸及少量 n-$C_{18}H_{38}$, $C_{19}H_{36}$ 和 10-甲基十九酸. 与其它来源的黄腐酸和黑腐酸不同，吐鲁番黄腐酸具有极为明显的芳香结构特征.

在前两项工作中我们曾对吐鲁番风化煤黄腐酸(吐 FA)进行了全面的结构表征[1]，并将甲基化黄腐酸(吐 MFA)中的小分子量级分(G1～G6)用 GC/MS 和标准化合物对照的方法，确定了 17 个多元苯羧酸和酚酸及两个含氮化合物[2]. 它们占吐 MFA 总量的 30%. 吐 MFA 中分子量较大的级分 G6～G12($\overline{M}_n$=663～6601)在 GC 条件下不挥发，因而不能直接用 GC/MS 进行组分的分离和鉴定.

$KMnO_4$ 氧化是目前腐植酸(HA)结构研究中较为有效与应用广泛的化学降解法[3,4]. 通过对降解物的分析，可比较出不同来源的 HA 和 FA 结构上的差异. 例如，Schnitzer 等[5～8]及 Ogner 等[9,10]曾应用该方法表征了不同的土壤 HA 和 FA. 他们的结果表明，由于土壤上的植物种类不同，以及它们生长的地方、气候、土壤的酸碱度等条件不同，作为 HA 降解物的脂肪酸、多元取代苯羧酸、酚酸、α, ω-二元脂肪酸等的相对含量和比例都有所差别. Maximov 等[11,12]广泛地表征了褐煤、烟煤和风化煤 HA，确证它们的降解物差别很大，其中煤类 HA 具有较显著的芳香结构特征. Martin 等[13]降解一种褐煤，发现其主要降解物是直链烷烃、脂肪酸、甲基直链酮、二元脂肪酸和多元苯羧酸，并证明这种 HA 在结构上更接近于页岩的油母质. Ishiwatari[14] 用非降解和氧化降解的方法研究海洋和湖泊沉积物中的 HA，确证其具有显著的脂肪结构特征.

用 $KMnO_4$ 氧化降解研究甲基化的风化煤 FA 尚未见报道. 本工作在前两项工作[1,2]的基础上，对吐 MFA 中的 G6～G12 级分用改良的和较温和的 $KMnO_4$ 氧化条件降解，然后用 GC/MS 对降解物进行组分的分离和鉴定，从而对吐 FA 的结构有了进一步的了解.

实 验

样品的来源和制备

吐 FA 为新疆吐鲁番地区化工厂提供的药用 FA，含量达 98% 以上. 吐 MFA[1] 由

1981年11月9日收到.
* 通讯联系人.
** 中国科技大学研究生院 78 级研究生. 本文为他的毕业论文的一部分.

吐 FA 溶于无水甲醇后用 CH_2N_2 乙醚溶液于 0°C 重复甲基化三次，至甲氧基含量不变而得. GC 鉴定时所用的标准化合物的来源和制备方法详见前一工作[2]. $KMnO_4$ 为北京化工厂的分析纯药品.

吐 MFA 的分级[1]

吐 MFA 用氯仿-己烷梯度淋洗分成 12 个级分(G1～G12). 回收率达 99%.

吐 MFA 的 $KMnO_4$ 氧化降解

将 1 g G6～G12 级分混合物和 1 g Na_2CO_3 加到 150 mL 热水中，加热至 90°C. 在剧烈搅拌下，于 6 小时内滴入 100 mL 4% 的 $KMnO_4$ 水溶液，至反应液的紫红色在 2 小时内不褪才停止反应. 加入数 mL 甲醇，使过量的 $KMnO_4$ 分解. 滤除 MnO_2，MnO_2 分别用 5% KOH 溶液和热水洗涤一次. 滤液和洗涤液合并，用浓盐酸中和至 pH 2～3，然后在旋转蒸发器内减压浓缩至 30 mL 左右. 分别用 50 mL 乙醚和 50 mL 1:1 氯仿-丙酮各提取两次. 水层酸化至 pH 2，浓缩至干. 残渣分别用 60 mL 丙酮和 60 mL 甲醇回流萃取各一次. 合并萃取液，减压蒸去溶剂. 用 20 mL 甲醇溶解残留物，再用过量的 CH_2N_2 甲基化. 在 0°C 左右除去剩余的 CH_2N_2 和溶剂. 甲基化物在真空干燥器中干燥至恒重，用 GC/MS 分离和鉴定.

氧化降解物的 GC/MS 分析

氧化降解物的 GC/MS 定性、定量分析应用与前一工作[2]相同的实验方法和条件.

结果与讨论

$KMnO_4$ 氧化法是结构研究中常用的一种深度氧化方法. 当它应用于结构复杂的 HA 和 FA 时，从氧化降解物中可分离和鉴定的组分仅是在 GC 条件下可以挥发的小分子化合物. 它们在氧化物中的含量一般低于 20%. 降解物中有相当一部分难挥发的组分无法分离、鉴定. 因此单根据这些简单化合物是难以直接推导出 HA 和 FA 结构的. $KMnO_4$ 氧化降解所用的反应条件直接影响产物的产量和组成[19]. 在常温下 1% $KMnO_4$ 溶液中氧化，产物中大部分是不挥发的组分. 此外，除了多元苯羧酸外，脂肪酸和酚酸的相对含量较高. 在 90°C 的 4% $KMnO_4$ 溶液中反应时，产物的大部分是可挥发成分，但脂肪酸和酚酸的相对含量下降[15]. 不同作者使用不同来源的 HA 和 FA，同时又使用不尽相同的反应条件，因而对所得的结果难以作定量比较. 我们认为，反应条件应根据 HA 和 FA 的结构特点来选择. 吐 FA 是一种分子量较小、结构也较为单纯的风化煤 FA，所以我们选择在弱碱条件下，通过滴加 $KMnO_4$ 溶液的办法，使反应在很低的 $KMnO_4$ 浓度下进行. 从产物中分出较多的酚酸和少量烷烃、脂肪酸和酮等化合物来看，可以确证该反应条件是相当温和的，从而避免了 MFA 被过度氧化的可能.

在氧化产物的提取和分离方面，目前一般都用单一的有机溶剂，如乙醚[3]、乙酸乙酯[6]、1:1 氯仿-丙酮[16]和丁酮[19]等，从酸化后的反应液中长时间提取氧化产物. 由于产物的组分很复杂，它们在有机溶剂中的溶解度差别很大，而且多元酸在水中的溶解度相当大，所以上述的提取方法很容易造成组分的丢失和回收率的下降. 由此得到的产物并不能反映它们的真实组成. 另外，Maximov 等还指出[19]，用乙酸乙酯长时间提取有可能产

生游离基型的乙酯化反应，使产物的 GC 分离增加困难．考虑到上述因素，我们先浓缩去水，再用不同极性的溶剂（乙醚、氯仿-丙酮、丙酮和甲醇）分步提取，由此得到的产物的重量收率达 33.6%．

1 g G6～G12 级分经 $KMnO_4$ 氧化和 CH_2N_2 甲基化后可得 0.336 g 甲基化的氧化产物．采用 Schnitzer 称重法[15] 测定产物在进入色谱柱前后的重量改变，求得其中可挥发部分占 95%，即 0.319 g．通过 GC 定量测出被鉴定的化合物的总量为 0.299 g，略低于色谱柱上可挥发部分的量．这是由于氧化产物组成复杂，有几个色谱峰未能分离、鉴定及 GC 定量的内在误差所致．Schnitzer 等[3~8] 报道的被鉴定物的量一般只有百分之几到十几，所以我们得到 30% 的鉴定量是相当高的了，说明改进反应条件是有效的．

图 1 是甲基化的氧化降解产物的 GC 图．应用 GC/MS 和标准化合物对照的方法确定了 22 个色谱峰所代表的 24 个化合物（其中三个色谱峰是混合物峰）的结构．所有这些化合物的 GC 和 MS 数据列于表 1．从表 1 可以看出，降解物中的主要组成与以前从小分子量级分中的分离物[9] 是一样的．其主要结果的比较示于表 2．降解物中多元苯羧酸的相对含量增多，主要来自新产生的间苯二甲酸、对苯二甲酸、1, 2, 3-苯三甲酸和 1, 2, 3, 4-苯四甲酸等异构体．从而也就导致酚酸的相对含量下降．降解物中还出现少量长链脂肪酸和烃类，说明这些大分子量级分中含有较多的脂肪链结构．这与吐 FA 各级分的 IR 和 ^1H NMR 中反映出的一些表征脂肪结构吸收带和共振峰的强度随级分分子量的增大而增强的结果[1] 是一致的．煤的风化过程实质上就是强烈的自然氧化降解过程，它与 $KMnO_4$ 氧化在本质上可以相互比拟，因而 $KMnO_4$ 氧化产物中的大部分组分会存在于非降解的小分子量级分中就不足为奇了．

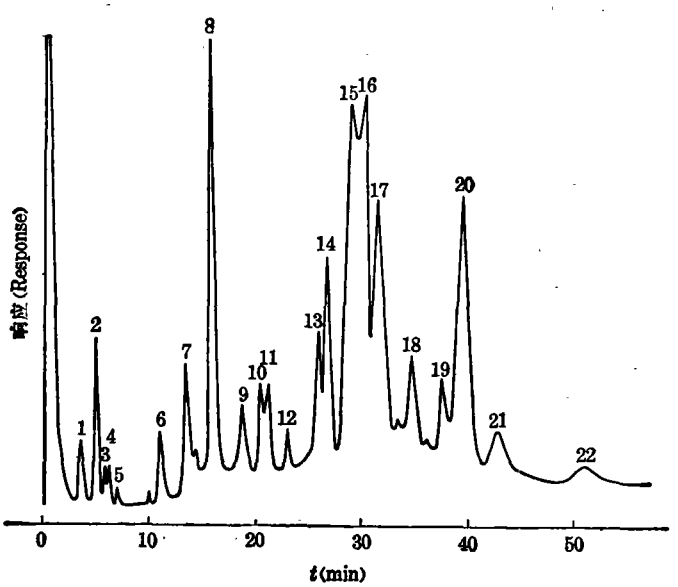

图 1　吐 MFA 中 G6～G12 级分的 $KMnO_4$ 氧化降解物的 GC 图

(Typical chromatogram of $KMnO_4$ oxidative degradation products of fractions G6～G12 of methylated FA)

色谱柱：1200×3 mm 不锈钢柱，填装涂有 4%OV-11 的 60～80 目 Chromosorb W(AW)　DMCS；T：150～250°C，2°C/min；检测器：FID；载气：Ar，1.5 kg/cm²，25 mL/min，各峰编号同表 1

表 1 1 g 吐 MFA 的 G6～G12 级分的 $KMnO_4$ 氧化降解产物的 GC/MS 分析结果

(GC/MS analytical results of $KMnO_4$ oxidative degradation products of 1 g of fractions G6～G12 of methylated FA)

色谱峰序号 (Peak no.)	t_R^* (min)	化合物 (Compound)	MS M+ 与基峰 (M+ & base peak)	W (mg)	W (%)
1	3.50	3-CH_3-$C_6H_3(OCH_3)COCH_3$**	164, 149	2.4	0.8
2	5.16	o-$C_6H_4(CO_2CH_3)_2$	194, 163	4.2	1.3
3	6.08	m-$C_6H_4(CO_2CH_3)_2$	194, 163	2.0	0.6
4	6.60	p-$C_6H_4(CO_2CH_3)_2$	194, 163	1.3	0.4
5	8.10	n-$C_{18}H_{38}$	254, 43	0.8	0.3
6	13.20	3-CH_3O-o-$C_6H_3(CO_2CH_3)_2$	224, 193	3.6	1.1
7	15.30	4-CH_3O-o-$C_6H_3(CO_2CH_3)_2$ & a mixture of two unknown compounds	224, 193	7.0	2.2
8	18.05	1, 2, 3-$C_6H_3(CO_2CH_3)_3$	252, 221	39.4	12.4
9	20.95	1, 2, 4-$C_6H_3(CO_2CH_3)_3$	252, 221	11.8	3.7
10	23.20	1, 3, 5-$C_6H_3(CO_2CH_3)_3$ 3-CH_3O-1, 2, 4-$C_6H_2(CO_2CH_3)_3$	252, 221 282, 251	10.2	3.2
11	23.76	10-CH_3-n-$C_{18}H_{37}CO_2CH_3$	298, 74	8.0	2.5
12	25.80	2-CH_3O-1, 3, 5-$C_6H_2(CO_2CH_3)_3$ & trace $C_{19}H_{36}$	282, 251 264, 43	7.4	2.3
13	29.13	5-CH_3O-1, 2, 4-$C_6H_2(CO_2CH_3)_3$	282, 251	17.0	5.3
14	30.20	4-CH_3O-1, 2, 3-$C_6H_2(CO_2CH_3)_3$	282, 251	18.6	5.8
15	32.30	1, 2, 3, 4-$C_6H_2(CO_2CH_3)_4$	310, 279	35.0	11.0
16	33.00	1, 2, 4, 5-$C_6H_2(CO_2CH_3)_4$	310, 279	41.2	12.9
17	34.50	1, 2, 3, 5-$C_6H_2(CO_2CH_3)_4$	310, 279	40.6	12.7
18	38.17	5-CH_3O-1, 2, 3, 4-$C_6H(CO_2CH_3)_4$	340, 309	16.4	5.1
19	42.23	4-CH_3O-1, 2, 3, 5-$C_6H(CO_2CH_3)_4$	340, 309	9.2	2.9
20	44.75	$C_6H(CO_2CH_3)_5$	368, 337	23.6	7.4
21	47.80	CH_3O-$C_6(CO_2CH_3)_5$	398, 367	10.0	3.1
22	56.42	$C(CO_2CH_3)_6$	426, 395	9.0	2.8

* 本工作使用一根新填装的色谱柱，因而与 G1～G6 级分分离物的 t_R[2] 不完全相同.

** 甲氧基的取代位置未确定.

表 2 G1～G6 级分中[2]和 G6～G12 级分的降解物中的组分比较

(A comparison of components between fractions G1～G6 and degradation products of fractions G6～G12)

组分的类型 (Type of components)	G6～G12 级分的氧化降解物 (Oxidative degradation products of fractions G6～G12) (%)	G1～G6 级分的组分 (Components of fractions G1～G6) (%)
多元苯羧酸类 (I, benzene polycarboxylic acids)	69.1	58.7
酚酸类 (II, phenolic acids)	29.1	41.3
脂肪酸类和烃类 (III, fatty acids and alkanes)	1.8	0.0
I/II	2.4	1.4

我们将甲基化的土壤 FA[17]、褐煤 HA[12]、烟煤 HA[12]、风化煤 HA[11]、水下沉积物 HA[14] 及风化煤吐 FA 的 $KMnO_4$ 氧化降解结果一并汇列于表 3.

表 3　不同来源的甲基化 HA 和 FA 的 $KMnO_4$ 氧化降解物中的主要组分

(The main degradation products obtained from $KMnO_4$ oxidative degradation of methylated HA's and FA's of different origins)

MHA & MFA	降解的条件 (Conditions of degradation)	主要的降解产物 (Main degradation products) (%)				
		I	II	III	α, ω-di-basic acids	I/II
土壤 MFA (Soil MFA)	4% $KMnO_4$ 溶液, 回流 8 小时	58.9	41.1	—	—	1.43
褐煤 MHA (Lignite MHA)	同上	59.5	38.8	—	1.7	1.53
烟煤 MHA (Bituminite MHA)	同上	63.6	36.1	—	0.3	1.76
风化烟煤 MHA (Weathered bituminite MHA)	1% KOH, 0.5*N* $KMnO_4$, 90°C	100	—	—	—	—
沉积物 MHA (Sediment MHA)	3% KOH, 逐渐加入 $KMnO_4$, 60°C, 6 小时	70.6	—	15.4	14	—
风化煤吐 MFA (Weathered coal, Tulufan MFA)	1% Na_2CO_3, 滴加 $KMnO_4$ 溶液, 90°C, 6 小时	69.1	29.1	1.8	—	2.4

从表 3 可以粗略地看出, 吐 MFA 的降解物中不存在 α, ω-二元酸, 说明本工作所用的氧化降解条件是很温和的, 因为腐植酸在更强烈的氧化剂(如 H_2O_2)的作用下, 它的芳环被氧化水解而开环成草酸、丙二酸和丁二酸等二元酸[18,19]. 少量脂肪酸可能来自芳环上侧链的氧化断链. 氧化降解物中含有较多的苯二甲酸、苯三甲酸和苯四甲酸异构体, 说明苯环上的取代烷基或环间的短 $(CH_2)_n$ 链被氧化断裂成相应的酸. 另一可能是 G6～G12 级分中含有多核芳烃结构, 它们被氧化后生成 1, 2, 3-苯三甲酸和 1, 2, 3, 4-苯四甲酸的可能性最大. 考虑到降解物中苯五甲酸和苯六甲酸的含量不高, 而且级分 G1～G12 主要由分子量 600～1000 的组分所组成, 所以这些芳环的缩合度应该较低, 极有可能是 2～3 个骈环的芳香酸. 结合以前的表征结果, 我们可以推测 G6～G12 级分主要由单苯环和少量简单骈环的芳香酸和酚酸(环上可能还有烷基、酮基、醌基等取代基)通过短酯链, —CH_2—, —O—及其它化学键结合而成的分子量不同的化合物, 它们正是吐 FA 的主要组分, 是其中更为复杂的一个结构层次. 而且可以预料, 它们必然具有比简单的多元苯羧酸和酚酸更多的同分异构体和同系物. 对于这些化合物的分离和鉴定还需探索新的研究手段和途径.

参 考 文 献

[1] 张德和, 刘登良, 燃料化学学报 **10**, 121 (1982).

[2] 张德和, 刘登良, 张文信, 王光辉, 化学学报 **40**, 932 (1982).

[3] M. Schnitzer, S. U. Khan, *"Humic Substances in the Environment"*, New York, Marcel Dekkar, 1972.

[4] *Idem*, *"Soil Organic Matter"*, Amsterdam, Wiley-Interscience, 1978.

[5] M. Schnitzer, M. I. Ortiz de Serra, *Can. J. Chem.* **51**, 1554 (1973).
[6] *Idem, Soil Biol. Biochem.* **5**, 287 (1973).
[7] S. M. Griffith, M. Schnitzer, *Can. J. Soil Sci*. **55**, 251 (1975).
[8] J. A. Neyroud, M. Schnitzer, *Can. J. Chem.* **52**, 4123 (1974).
[9] G. Ogner, E. T. Gjessing, *Geoderma* **14**, 139 (1975).
[10] G. Ogner, *Soil Sci.* **116**, 93 (1973).
[11] O. B. Maximov, V. E. Schapovalov, T. V. Shvets, *Fuel* **51**, 185 (1972).
[12] O. B. Maximov, T. V. Shvets, Yu. N. Elkin, *Geoderma* **19**, 63 (1977).
[13] F. Martin, C. Saiz-Jimenez, *Fuel* **57**, 353 (1978).
[14] R. Ishiwatari, in "*Humic Substances, Its Structure and Function in the Biosphere*", ed. by D. Povoledo, H. L. Golterman, p. 87, Wageningen, Center for Agriculture Publication and Documentation, 1975.
[15] M. Schnitzer, *Geoderma* **21**, 239 (1978).
[16] G. Ogner, *Acta Chem. Scand.* **27**, 1601 (1973).
[17] S. U. Khan, M. Schnitzer, *Can. J. Chem.* **49**, 2302 (1971).
[18] N. C. Mehta, P. Dubach, H. Deuel, *Z. Pflanzenernahr. Dung. Bodenk.* **101**, 147 (1963).
[19] S. Savage, F. J. Stevenson, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **25**, 35 (1961).

STUDY ON THE STRUCTURE OF FULVIC ACID FROM WEATHERED COAL OF TULUFAN II.

ZHANG DE-HE* LIU DENG-LIANG
ZHANG WEN-XIN WANG GUANG-HUI
(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Fulvic acid extracted from weathered coal (Tulufan, Xinjiang) was methylated with CH_2N_2 and was then fractionated. The higher molecular weight fractions G6~G12 ($\overline{M}_n = 663 \sim 6601$) were oxidatively degraded with $KMnO_4$. The degradation products thus obtained were again methylated and were then separated into 24 components by GC, 17 of which were identified as the same compounds which had been separated from the low molecular weight fractions as reported previously. The other identified compounds are 1, 2, 3-benzene-tricarboxylic acid, 1, 2, 3, 4-benzene-tetracarboxylic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, as well as a small amount of n-$C_{18}H_{38}$, $C_{19}H_{36}$ and 10-methyl-nonadecanoic acid. Differing from fulvic and humic acids from other origins, the fulvic acid now studied has very remarkable aromatic structural characteristics.