

褐煤树脂醇类化学组成与分布特征

李宝才,张健,周梅村,张惠芬

(昆明理工大学 生物与化学工程学院,云南 昆明 650224)

摘要:对云南濠浒及寻甸褐煤树脂中醇类化学成分进行了GC-MS研究,探索褐煤树脂醇类作为药用资源的可能性.实验结果表明,树脂醇由正构烷醇、正构酮(甲基酮)、甾醇类、五环三萜醇及五环三萜酮所组成.褐煤树脂醇中均存在24-甲基-5(H)-胆甾烷-3-醇($C_{28}H_{50}O$, MW. 402), 24-乙基胆甾-5,22-二烯-3-醇($C_{29}H_{48}O$, MW. 412), 24-乙基-5(H)-胆甾烷-3-醇($C_{29}H_{52}O$, MW. 416), 23,24-二甲基胆甾-5-烯-3-醇($C_{29}H_{50}O$, MW. 414), C_{29} -5(H),3(OH)-甾醇($C_{29}H_{52}O$, MW. 416), 24-异丙基胆甾-5,24(28)E-二烯-3-醇($C_{30}H_{50}O$, MW. 426)等甾类物质.化学组成表明褐煤树脂作为药用资源是可能的.

关键词:褐煤树脂;树脂醇;生物活性物质;化学组成;药用资源

中图分类号:TQ351.473 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-855X(2004)03-0082-05

Chemical Constituents and Distributive Characteristics of "the Alcohols" in Brown Coal Resins Separated from Montan Waxes from Liaohu and Xundian Brown Coals

LI Bao-cai, ZHANG Jian, ZHOU Mei-cun, ZHANG Hui-fen

(Faculty of Biological and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: To explore the possibilities of brown coal resins as Chinese medicine, is made on "the alcohols" in brown coal resins isolated from brown coal waxes extracted from Liaohu and Xundian (Yunnan province) brown coals the study. The experimental results show that "the alcohols" in brown coal resins mainly consist of normal long chain alcohols with carbon number from C_{15} to C_{30} (C_{22} , C_{24} , C_{26} as major compositions for the series), long chain ketones with carbon number C_{18} , C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29} and 15-hentriacotanone, sterols, pentacyclic triterpene alcohols and pentacyclic triterpene ketones. In Xundian and Liaohu alcohol fraction, there exist 24-methyl-5(H)-cholestane-3-ol ($C_{28}H_{50}O$, MW. 402), 24-ethyl-cholest-5,22-dien-3-ol ($C_{29}H_{48}O$, MW. 412), 24-ethyl-5(H)-cholestane-3-ol ($C_{29}H_{52}O$, MW. 416), 23,24-dimethyl-cholest-5-en-3-ol ($C_{29}H_{50}O$, MW. 414), C_{29} -5(H),3(OH)-sterol ($C_{29}H_{52}O$, MW. 416), 24-isopropyl-cholest-5, and 24(28)E-dien-3-ol ($C_{30}H_{50}O$, MW. 426), etc. Xundian and Liaohu brown coal resins will be served as resources of the Chinese medicine based on their chemical constituents.

Key words: brown coal resin; alcohol fraction of resin; sterols; terpanoids; medicine resource

0 引言

褐煤树脂的存在,严重影响褐煤蜡应用性能及浅色蜡的生产^[1~2],需将其脱出.褐煤树脂源于植物,由烃类^[3],游离酸类^[4],结合酸类^[5],及醇类^[6]组成.卢冰等^[7~9]对多环芳烃进行了研究,提及褐煤树脂作为药用资源,认为具有高含量 C_{28} -A,B,C,D环-四芳乌散烷和 C_{25} -A,B,C,D环-四芳奥利烷的舒兰树脂作为抑制皮肤癌的理想医药制剂.作者认为,褐煤树脂作为药物利用,应该是树脂醇部分.首先树脂醇在褐煤树脂中含量高,寻甸为45.99%,濠浒45.99%,昭通46.56%,舒兰36.22%^[1];其次或更重要的是具

收稿日期:2003-08-20. 基金项目:煤炭科学基金和云南省应用基础基金资助项目(项目编号:97加21714).

第一作者简介:李宝才(1957~),男,博士,教授.主要研究方向:天然药物化学及年青煤利用. E-mail:baocaili@hotmail.com

有生理活性物质集中在这一馏分,如甾醇类,甾酮类,二十八醇以及五环三萜氧化物等.因此,为探索作为药物的化学物质基础,有必要对树脂醇化学组成和分布进行研究.

1 实验部分

1.1 树脂醇的分离

将一定量的寻甸、濠浒树脂溶于二氯甲烷-异丙醇(2:1)中,分别通过 Cartridge (-NH₂)柱,用 DCM-异丙醇淋洗 Cartridge (-NH₂)柱,流出物真空旋转浓缩,浓缩物氮气下吹干,为中性物;用 CHCl₃将其转移至具螺旋盖20 mL小瓶中,氮气吸干,加入用 CHCl₃萃取过的5% KOH的甲醇-水(4:1)的溶液10 mL,置超声波水浴中作用1 min,调至 pH12~14.用氮气冲满小瓶,扭紧瓶盖,于80℃恒温加热2 h.皂化后,加入3 mL H₂O,用每次3 mL正己烷-氯仿(4:1)萃取4次.每次加入溶剂后,振荡,离心,然后用吸管取上层溶液,合并所有萃取液,氮气吹干,得到非皂化部分(树脂烃和醇);将非皂化物用正己烷全部转移至已填充快冲硅胶(Flush silicagel)的色谱柱上,氮气加压,依序用正己烷,正己烷-二氯甲烷(6:1),二氯甲烷-甲醇(1:1)快速淋洗,分别得到“烷烃”,“芳烃”,“醇”三个部分.

1.2 树脂醇的衍生化

取约2 mg树脂醇,加入100 μL的2 mg/mL正三十六烷烃标准溶液,以0.5 mL吡啶溶解,加入40 μL的BSTFA(N,N-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide)进行反应,生成三甲基硅醚(TMS),氮气吹干,正己烷溶解,供GC-MS分析.

1.3 GC-MS分析

树脂醇三甲基硅醚的GC-MS分析.色谱:Carlo Erba Mega气相色谱仪,柱上进样,熔融毛细管柱,CHROMPACK,Cp sil-5CB,50 m ×0.32 mm(i.d),程温为60(1 min)/180(10 min)/300(4 min)(25 min.).质谱条件:质谱仪Finnigan4500,载气为氮气,离子源温度250℃,加速电压2.4 kV,灯丝电流350 μA.

化合物鉴定:按PBM法与NIST谱库化合物质谱图进行计算机检索,依据置信度或相似度决定化合物的结构^[10].部分依据Katherin Ficken博士(英国Swansea大学)收集的有关醇,甾醇衍生物(TMS)等质谱数据和质谱特征离子资料与样品质谱图对照.

2 结果与讨论

图1,图2出示了濠浒树脂醇,寻甸树脂醇(TMS)的总离子质量色谱图.

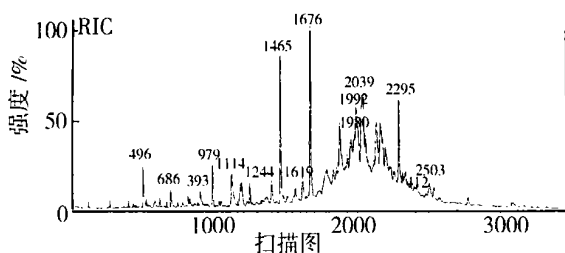


图1 濠浒树脂醇(TMS)GC-MS总离子质量色谱图

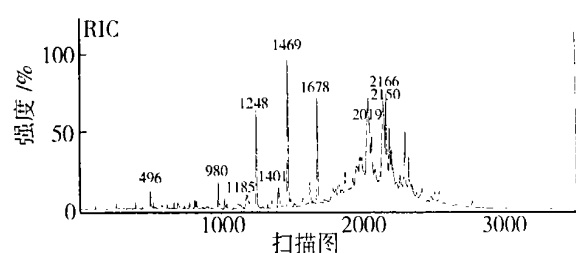


图2 寻甸树脂醇(TMS)GC-MS总离子质量色谱图

表1,表2则给出了相应树脂醇中检测出来的化合物.分子式为减去衍生化基团后的分子,分子量则为测定态化合物,即醇衍生物(TMS)为ROSi(CH₃)₃,酸性物质为RCOOSi(CH₃)₃.在正构醇衍生物(TMS)的质谱图中,分子离子峰M/Z是很弱的,M-CH₃离子峰则非常强,M/Z 75为基峰,其次M/Z 103.对于正构烷酸衍生物,分子离子峰M/Z始终出现,其特征离子为M/Z 73,117,129,132,145,M-CH₃,M,其中M/Z 73为基峰.甲基酮的特征离子峰为M/Z 58,其它碎片离子的分布类似于正构烷烃.甾醇类(TMS)的质谱图,展现一定丰度的M⁺离子,[M-15]⁺,三甲基硅醇1,2-消除产物,即[M-90]⁺,以及M/Z 129(TMS基团与A环C-1,C-2和C-3的碎片离子),M-129(为⁵甾醇的特征),M-131(^{5,7}甾醇的特征),[M-CH₃-TMSOH]⁺,[M-CH₃]⁺.根据其它碎片离子和相对丰度,可确定化合物的基本结构和类型.由于谱图复杂,难于对每一个峰编号,故按扫描数(Scan number)的顺序,给出对应的化合物.

表1 潦浒树脂醇(TMS)的化学组成

扫描数	化合物	分子式	分子量	主要离子峰
108	十六酮酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₃	342	342, 117, 73, 58
257	十七酮酸	C ₁₇ H ₃₂ O ₃	356	356, 117, 73, 58
390	十八酮酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	370	370, 355, 117, 73, 58
496a	C ₁₈ - 甲基酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268	268, 253, 85, 71, 58
496b	C ₁₅ - 烷醇	C ₁₅ H ₃₂ O	300	300, 285, 75
612	C ₁₆ - 烷醇	C ₁₆ H ₃₄ O	314	314, 299, 75
686a	C ₁₆ 烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	328	328, 313, 132, 117, 73
686b	C ₁₇ - 烷醇	C ₁₇ H ₃₆ O	328	328, 313, 75
734	C ₁₇ - 烷酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	342	342, 327, 117, 73
769	C ₁₇ 不饱和醇	C ₁₇ H ₃₄ O	326	326, 311, 269, 75, 69
808	C ₁₈ - 烷醇	C ₁₈ H ₃₈ O	342	342, 327, 75
893a	C ₁₈ - 烷酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	356	356, 343, 327, 132, 117, 73
893b	C ₁₉ - 烷醇	C ₁₉ H ₄₀ O	356	356, 341, 75
979	C ₁₆ - 1,15 - 二醇	C ₁₆ H ₃₄ O ₂	402	402, 387, 371, 103, 75
1 024	C ₂₀ - 烷醇	C ₂₀ H ₄₂ O	370	370, 355, 103, 75
1 038	支链烃	—	—	85, 71, 57
1 114	C ₂₀ - 烷酸	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	384	384, 369, 145, 132, 117, 73
1 174	C ₂₃ - 甲基酮	C ₂₃ H ₄₆ O	338	338, 323, 85, 71, 58
1 185	未知化合物	—	—	328, 279, 167, 149, 70, 57
1 244	C ₂₂ - 烷醇	C ₂₂ H ₄₆ O	398	398, 383, 103, 75
1 399	C ₂₅ - 甲基酮	C ₂₅ H ₅₀ O	366	366, 351, 308, 306, 85, 71, 58
1 465	C ₂₄ - 烷醇	C ₂₄ H ₅₀ O	426	426, 411, 395, 103, 75, 57
1 567	C ₂₅ - 烷醇	C ₂₅ H ₅₂ O	440	440, 425, 103, 75, 57
1 619	C ₂₇ - 甲基酮	C ₂₇ H ₃₄ O	394	394, 379, 85, 71, 58
1 676	C ₂₆ - 烷醇	C ₂₆ H ₅₄ O	454	454, 439, 103, 75, 57
1 778a	C ₂₆ - 烷酸	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	468	468, 453, 145, 132, 117, 73
1 778b	C ₂₇ - 烷醇	C ₂₇ H ₅₆ O	468	468, 453, 103, 75
1 829	C ₂₉ - 甲基酮	C ₂₉ H ₅₈ O	422	422, 407, 85, 71, 58
1 852	含氧萜烷	—	—	502, 487, 277, 237, 73
1 875	C ₂₈ - 烷醇	C ₂₈ H ₅₈ O	482	482, 467, 103, 75
1 955a	24 - 甲基 - 5 - 胆甾烷 - 3 - 醇	C ₂₈ H ₅₀ O	474	474, 384, 369, 225, 215, 75
1 955b	Taraocolean - 12 - en - 3 - one	C ₃₀ H ₄₈ O	424	424, 409, 218(100), 203, 189
1 955c	C ₂₉ - 烷醇	C ₂₉ H ₆₀ O	496	496, 481, 103, 75
1 979a	24 - 乙基胆甾 - 5,22 - 二烯 - 3 - 醇	C ₂₉ H ₄₈ O	484	484, 355, 255, 213, 129, 69
1 979b	C ₂₈ - ⁵ - sterol (?)	C ₂₈ H ₄₈ O	472	472, 382, 343, 255, 129, 73
1 992	15 - 三十一烷酮, 萜氧化物等	—	—	490, 450, 424, 97, 83, 71, 57
2 039a	24 - 乙基 - 5 - 胆甾烷 - 3 - 醇	C ₂₉ H ₅₂ O	488	488, 431, 473, 398, 383, 305, 215
2 039b	23,24 - 二甲基胆甾 - 5 烯 - 3 - 醇	C ₂₉ H ₅₀ O	486	486, 396, 357, 255, 129, 57
2 047	C ₂₉ - 5 (H), 3 (OH) - 甾醇	C ₂₉ H ₅₂ O	488	488, 473, 431, 398, 383, 215, 75
2 061a	C ₃₀ - 烷醇	C ₃₀ H ₆₂ O	510	510, 495, 103, 75
2 061b	乌散 - 12 - 烯	C ₃₀ H ₅₀	410	410, 218
2 139a	Lupan - 3 - one	C ₃₀ H ₅₀ O	426	426, 411, 381, 274, 259, 205
2 139b	Friedelan - 3 - one	C ₃₀ H ₅₀ O	426	426, 411, 302, 273, 246, 218, 205
2 164a	C ₂₇ - 不饱和酸	C ₂₇ H ₅₂ O ₂	480	480, 130, 73
2 164b	C ₂₉ - 烷酸	C ₂₉ H ₅₈ O ₂	510	510, 495, 132, 130, 117
2 183	不饱和直链酸	—	—	145, 132, 130, 117
2 199	C ₂₈ - 不饱和酸	C ₂₈ H ₅₄ O ₂	494	494, 132, 130, 145, 117

(续表 1)

扫描数	化合物	分子式	分子量	主要离子峰
2 295	三十六烷(外加样品)	C ₃₆ H ₇₄ O ₂	506	506, 85, 71, 57
2 311	不饱和直链酸	—	—	132, 130, 117, 85, 71, 57
2 340	直链多烯烃	—	—	494, 97, 83, 69, 54
2 503	- 二升藿烷 - 33 - 酮	C ₃₃ H ₅₆ O	468	468, 453, 384, 369, 247, 229, 205, 191
2 550	- 二升藿烷 - 32 - 醇	C ₃₂ H ₅₆ O	528	528, 513, 423, 383, 369, 191, 163, 73

由图 1 和表 1 可知, 潦浒树脂醇(TMS)存在下列分布和结构特征: 正构烷醇从十五碳到三十碳烷醇都存在, 且二十六碳烷醇和二十四碳烷醇(扫描数 1 465 和 1 676)是该系列的主要成分, 在整个树脂醇中其含量也是比较高的, 如此高含量的 C₂₄, C₂₆醇在树脂醇中出现, 这是此类络合物与低分子结合酸或萜类酸性物质结合, 分离时进入褐煤树脂中所致^[6]. 其次, 树脂醇中存在 C₁₈ - 甲基酮, C₂₃ - 甲基酮, C₂₅ - 甲基酮, C₂₇ - 甲基酮, C₂₉ - 甲基酮, 羽扇 - 3 - 酮(lupan - 3 - one), 梓木 - 3 - 酮(Friedelan - 3 - one), - 二升藿烷 - 33 - 酮等化合物. 由于分离方法的原因, 一部分饱和酸, 不饱和酸从皂化液中萃取出来, 混入树脂醇中, 说明皂化 - 萃取的方法对分离酸性物和非皂化物不是最好的方法, 应该用阴离子交换树脂法除去结合酸^[1, 6]. 在潦浒树脂醇中最显著的特点是, 从扫描数 1 850 后, 存在总量可观的各种甾醇和萜类含氧化合物(五环三萜酮和五环三萜醇). 这一区域的化合物未能很好地分开, 形成肩并峰, 难于确定每一个化合物的精细结构, 但依据分子量, 特征离子及其相对丰度, 存在下列物质: 24 - 甲基 - 5 (H) - 胆甾烷 - 3 - 醇(扫描数 1 955, C₂₈H₅₀O); 24 - 乙基胆甾 - 5, 22 - 二烯 - 3 - 醇(扫描数 1 979, C₂₉H₄₈O), 24 - 乙基 - 5 (H) - 胆甾烷 - 3 - 醇(扫描数 2 039a, C₂₉H₅₂O), 23, 24 - 二甲基胆甾 - 5 - 烯 - 3 - 醇(扫描数 2 039b, C₂₉H₅₀O), 胆甾 - 5 烯 - 3 - 醇(扫描数 2 039c, C₂₇H₄₆O); C₂₉ - 5 (H), 3 (OH) - 甾醇(扫描数 2 047, C₂₉H₅₂O). 扫描数为 2 000 以后, 则分布着各种各样的五环三萜氧化物, 据特征离子 M/Z 218, 191 等分析, 推测还存在香树脂烷和藿烷类氧化物. 在扫描数为 1 992 ~ 2 013 之间, 存在着分子量为 490, 480, 440, 424, 410, 450 的含氧化合物, 其中分子量为 450 的被鉴定为 15 - 三十一烷酮, 其它为五环三萜类.

在寻甸树脂醇中(图 2, 表 2), 化合物的分布与潦浒树脂醇基本相似. 正构烷醇从 C₁₅ - C₃₀均有分布, 但 C₂₂烷醇(扫描数 1 248)的峰也非常强, C₂₄醇(扫描数 1 469)含量是最高的, C₂₂, C₂₄, C₂₆构成了该同系物的特征分布. 由 C₁₈, C₂₃, C₂₅, C₂₇, C₂₉, C₃₁构成的甲基酮系列, 与正构烷醇比较, 其含量较低. C₁₆ - C₃₀烷酸及不饱和酸也被检出. 甾醇类, 主要检出: 24 - 甲基 - 5 (H) - 胆甾烷 - 3 - 醇; 24 - 乙基 - 5 (H) - 胆甾烷 - 3 - 醇, 24 - 乙基胆甾 - 5 - 烯 - 3 - 醇, 24 - 异丙基胆甾 - 5, 24(28)E - 二烯 - 3 - 醇. 此外, 一些五环三萜烷醇, - 三升藿烷 - 32 - 酮, - 二升藿烷 - 32 - 醇, () - Amyrin 也都存在于该组成中. 从色谱峰的相对强度可知, 寻甸树脂醇中的五环三萜氧化物高于潦浒树脂醇.

综述全文, 树脂醇是由正构烷醇、甲基酮系列、胆甾醇类系列物质、五环三萜醇及五环三萜酮所组成, 具体的样品存在不同程度差别. 显而易见, 除了已检测到的化合物以外, 一些极性更强, 分子量高的化合物的存在是肯定的, 但具有什么样的结构和特征, 还需进一步的研究工作.

褐煤树脂药学方面的研究, 仍是一片空白. 萜类、甾类化合物广泛地存在于植物中, 或一切中草药中均含上述成分. 甾类和萜类化合物数目繁多, 结构复杂^[11, 12], 有些是构效关系明确的“有效成分”, 有些则是“指标成分”, 五环三萜类型至少有 15 种以上, 如齐墩果烷型(oleanane)或 - 香树脂型(- amyrene); 乌苏烷型(ursane)或 - 香树脂型(- amyrene), 何伯烷和异何伯烷型(hopane and isohopane); 羽扇豆烷型(lupane); 其它类型主要是上述 5 种的立体异构体, 甲基移位异构体, 扩环衍生物, 降解衍生物或裂环衍生物等. 甾类化合物属于四环三萜(tetracyclic triterpanoids), 主要类型为羊毛甾烷型(lanostane); 达玛甾烷型(danmarane); 原萜烷型(protostane); 葫芦烷型; 其它类型楝苦素类(meliacine)和苦木苦素类(quassinoids). 三萜及其甙类的生物活性极为广泛, 各种成分相互协同作用, 构成治疗不同疾病的物质基础. 相比之下褐煤树脂的甾醇类, 萜类(包括三环二萜和五环三萜), 含量是比较高的(高度富集), 但结构是比较复杂的, 如五环三萜主要是何伯烷型和齐墩果烷型, 是否有三萜皂甙化合物, 至今尚不清楚. 故是否具有某些药理作用, 需进行药效学实验. 据文献[8]提及, 一些芳构的二萜、三萜类化合物可用于治疗皮肤癌症. 按药物的筛选规律, 应对褐煤树脂总提取物进行荷瘤动物模型实验, 若有活性, 则进一步对树脂中的游离酸、结合酸、

树脂醇、树脂烃进行实验,筛选出“有效部位”,是否具有抗炎、抗菌、抗病毒、抗癌作用或其它药理作用,必须建立动物模型实验以确定之。

表2 寻甸树脂醇(TMS)的化学组成

扫描数	化合物	分子式	分子量	主要离子峰
496a	C ₁₈ -甲基酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268	268,253,85,71,58
496b	C ₁₅ -烷醇	C ₁₅ H ₃₂ O	300	300,285,75
612	C ₁₆ -醇	C ₁₆ H ₃₄ O	314	314,299,75
686a	C ₁₆ 烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	328	328,313,132,117,73
686b	C ₁₇ -烷醇	C ₁₇ H ₃₆ O	328	328,313,75
734	C ₁₇ -酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	342	342,327,117,73
769	C ₁₇ ³ /不饱和醇	C ₁₇ H ₃₄ O	326	326,311,269,75,69
808	C ₁₈ -烷醇	C ₁₈ H ₃₈ O	342	342,327,75
820	支链 C ₁₈ -烷酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	356	356,341,117,73
980	C ₁₆ -1,15-二醇	C ₁₆ H ₃₄ O ₂	402	402,387,371,103,75
1024	C ₂₀ -烷醇	C ₂₀ H ₄₂ O	370	370,355,103,75
1038	支链烃	—	—	85,71,57
1114	C ₂₀ -烷酸	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	384	384,369,145,132,117,73
1174	C ₂₃ -甲基酮	C ₂₃ H ₄₆ O	338	338,323,85,71,58
1185	环烯烃	—	328	328,279,167,149,70,57
1248	C ₂₂ -烷醇	C ₂₂ H ₄₆ O	398	398,383,103,75
1330	C ₂₁ -烷酸	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	398	398,383,145,132,117,73
1353	C ₂₃ -烷醇	C ₂₃ H ₄₈ O	412	412,397,103,75
1401	C ₂₅ -甲基酮	C ₂₅ H ₅₀ O	366	366,351,308,306,85,71,58
1469	C ₂₄ -烷醇	C ₂₄ H ₅₀ O	426	426,411,395,103,75,57
1567	C ₂₅ -烷醇	C ₂₅ H ₅₂ O	440	440,425,103,75,57
1620	C ₂₇ -甲基酮	C ₂₇ H ₅₄ O	394	394,379,85,71,58
1678	C ₂₆ -烷醇	C ₂₆ H ₅₄ O	454	454,439,103,75,57
1778	C ₂₇ -烷醇	C ₂₇ H ₅₆ O	468	468,453,103,75
1808	C ₂₆ -烷酸	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	468	468,453,145,132,117,73
1828	C ₂₉ -甲基酮	C ₂₉ H ₅₈ O	422	422,407,85,71,58
1852	含氧萜烷	—	—	502,487,277,237,73
1875	C ₂₈ -烷醇	C ₂₈ H ₅₈ O	482	482,467,103,75
1960a	24-甲基-5-胆甾烷-3-醇	C ₂₈ H ₅₀ O	474	474,384,369,225,215,75
1960b	Taracolean-12-en-3-one	C ₃₀ H ₄₈ O	424	424,409,218(100),203,189
1992	15-三十一烷酮,五环三萜氧化物	—	—	490,450,424,97,83,71,57
2041a	24-乙基-5-胆甾烷-3-醇	C ₂₉ H ₅₂ O	488	488,431,473,398,383,305,215
2041b	24-二甲基胆甾-5烯-3-醇	C ₂₉ H ₅₀ O	486	486,396,471,381,357,255,129
2041c	24-异丙基胆甾-5,24(28)E-二烯-3-醇	C ₃₀ H ₅₀ O	498	498,408,386,296,129
2064a	C ₃₀ -烷醇	C ₃₀ H ₆₂ O	510	510,495,103,75
2064b	乌散-12-烯	C ₃₀ H ₅₀	410	410,218
2150a	五环三萜烷	C ₃₁ H ₅₄	426	426,411,369,205,191,163,109,95
2150b	五环三萜烷醇	C ₃₀ H ₅₂ O	500	500,485,410,368,191,163,137,95,81,69,55
2166a	C ₂₇ -不饱和酸	C ₂₇ H ₅₂ O ₂	480	480,130,73
2166b	C ₂₉ -烷酸	C ₂₉ H ₅₈ O ₂	510	510,495,132,130,117,73
2189	C ₂₈ -不饱和酸	C ₂₈ H ₅₄ O ₂	494	494,145,132,130,85,71,57
2295	三十六烷(外加标样)	C ₃₆ H ₇₄	506	506,85,71,57
2508	-二升藿烷-33-酮	C ₃₃ H ₅₆ O	468	468,453,384,369,247,229,205,191
2552	-二升藿烷-32-醇	C ₃₂ H ₅₆ O	528	528,513,438,423,383,369,307,217,191,163

(下转第90页)

- [6] Berker J, Pyneuberg R, Kossbaug R. Determination of Thermodynamic, Kinetic and Interfacial Properties for the Li/LiMn₂O₄ System by Electrochemical Techniques[J]. J Power Sources, 1994, 52:185.
- [7] Guyomard D, Tarascon J M. Li Metal - free Rechargeable LiMn₂O₄/ Carbon Cells: Their Understanding and Optimization[J]. J Electrochem Soc, 1992, 139:937.
- [8] Liu W, Kowal, Farrington G C. Mechanism of the Electrochemical Insertion of Lithium into LiMn₂O₄ Spinel[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145:460.
- [9] Barboux P, Manthrim J M, Schokoohi F K. The Use of Acetates as Precursors for the Low - temperature Synthesis of LiMn₂O₄ and LiCoO₂ Intercalation Compounds[J]. J Solid State Chem., 1991, 94(1):185 ~ 196.
- [10] Hwang K T, Um W S, Lee H S, et al. Powder Synthesis and Electrochemical Properties of LiMn₂O₄ Prepared by an Emulsion - drying Method[J]. J Power Sources, 1998, 74(2):169 ~ 174.
- [11] Myung S T, Chung H T. Preparation and Characterization of LiMn₂O₄ Powders by the Emulsion Drying Method[J]. J Power Sources, 1999, 84(1):32 ~ 38.
- [12] Xia Yong - jia, Yasufumi H, Masamisum N, et al. Studies on Li - Mn - O Spinel System (Obtained from Melt - impregnation Method) as a Cathode for 4 V Lithium Batteries[J]. J Power Sources, 1998, 24:24 ~ 28.
- [13] Robertson A D, Lush, Howard W F, et al. M³⁺ Modified, LiMn₂O₄ Spinel Intercalation Cathodes[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144:3505 ~ 3512.
- [14] Tarascon J M, Mckinnon W R, Coowar F, et al. Synthesis Condition and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into Spinel LiMn₂O₄[J]. J Electrochem Soc, 1994, 141:1421.
- [15] Mehrens M W, Butz, Oestenr. The Influence of Doping on the Operation of Lithium Manganese Oxide Spinel[J]. J Power Sources, 1997, 68:582 ~ 585.
- [16] 赵铭姝, 张国范, 翟玉春, 田彦文. 锂离子蓄电池正极材料尖晶石型锰酸锂的制备[J]. 电源技术, 2001, 25(3):246 ~ 250.
- [17] Amatucci G G, Blyr A, Sigala C, et al. Electrochemical and Structure of Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ Spinel for Improved Elevated Temperature Performance[J]. Solid State Ionics, 1997, 104(1):13 ~ 25.
- [18] Amatucci G G, Tarascon J M. Patent Us 5 705 291[P], 1998.

(上接第 86 页)

致谢 英国 Bristol 大学教授, 皇家学会会员 Geoffery Eglinton, Swansea 大学 Katherine Ficken 博士在树脂醇 GC - MS 测试及谱图解析等方面提供的帮助表示致谢; 中科院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室及广东省环境利用与保护重点实验室, 傅家谟院士, 博导盛国英, 张干研究员提供了一流的实验条件, 煤炭科学研究总院, 杭州环境保护研究所卜贻孙在项目中提出了很好建议, 在此, 一并致谢。

参考文献:

- [1] 李宝才, 孙淑和, 吴奇虎, 等. 阴离子交换色谱和硅胶柱色谱用于褐煤蜡族组成的分离[1]. 燃料化学学报, 1988, 16(1):30 ~ 34.
- [2] 李宝才, 张惠芬. 云南褐煤蜡氧化精制的研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(3):277 ~ 281.
- [3] 李宝才, Katherine Ficken, Geoffery Eglinton, 等. 褐煤树脂烃化学组成及结构特征[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(1):80 ~ 90.
- [4] 李宝才, 卜贻孙, 张惠芬, 等. 褐煤树脂中游离酸的化学组成与结构特征[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(2):162 ~ 169.
- [5] 李宝才, 卜贻孙, 傅家谟, 等. 蒙旦树脂中结合酸的化学组成与结构特征[J]. 昆明理工大学学报, 2000, 25(3):79 ~ 84.
- [6] 李宝才, 孙淑和, 吴奇虎, 等. 褐煤树脂化学组成的研究[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(4):429 ~ 434.
- [7] 姚龙奎, 唐运千. 舒兰褐煤树脂组分中某些分离物化学研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(1):86 ~ 88.
- [8] 卢冰, 唐运千, 姚龙奎, 等. 褐煤蜡树脂中多环芳烃组成的研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(2):170 ~ 175.
- [9] 卢冰, 唐运千. 褐煤蜡中树脂组分的化学研究 - 生物标志物[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(3):262 ~ 267.
- [10] Hamilton R J, Hamilton S. Lipid Analysis, A Practical Approach[M]. Oxford University press, 1992, 293 ~ 298.
- [11] 林启寿. 中草药成分化学[M]. 北京: 科学出版社, 1977. 56 ~ 454.
- [12] 姚新生. 天然药物化学: 第三版[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000. 276 ~ 420.