

Т. К. МОЗЖЕЛИНА, О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА, А. М. ШУЛЬГА,
М. А. КУЛИШ

СТРОЕНИЕ C_{31} - И C_{32} -ГОМОЛОГОВ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ КЕМБРИЙСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ЯКУТИИ

Особенности строения порфириновых соединений, обнаруживаемых в древних породах, обусловлены составом ископаемого биогенного органического вещества (ОВ), а также условиями его накопления и трансформации в осадочной толще. Поэтому изучение структуры индивидуальных геопорфиринов и анализ условий и путей их возникновения в различных каустобиолитах способствуют расширению наших представлений о генезисе этих природных образований и таким образом дают информацию о факторах, обусловивших различия в составе ОВ сходных по термической преобразованности разновозрастных пород, таких, как горючие сланцы куонамского горизонта (кембрий, Якутия), отдельные пласты которого различаются по типу керогена [1], а битуминозные компоненты керогена — по содержанию и групповому составу ванадилпорфиринов [2].

В предлагаемом сообщении идентифицируются два гомолога порфиринов, содержащихся в виде ванадиловых комплексов в куонамском сланце с керогеном первого типа (рис. 1).

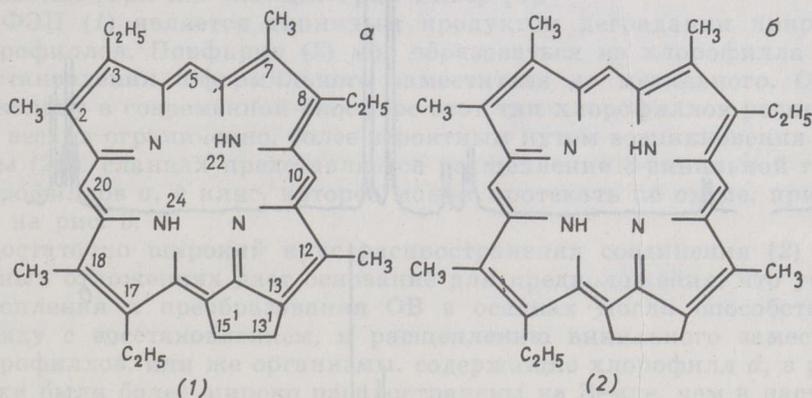


Рис. 1

Строение деметаллированных порфиринов, выделенных из кембрийского горючего сланца куонамского горизонта: *a* — C_{32} — дезоксифиллоэритроэтиопорфирин (соединение (1)), *б* — C_{31} — 13,15-этан-8,18-диэтил-2,3,7,12,18-пентаметилпорфирин (соединение (2))

Концентрат ванадилпорфиринов, полученный из хлороформного битумоида методом, описанным в работе [2], разделяли тонкослойной хроматографией на силуфоле. Затем фракции, содержащие C_{31} и C_{32} -гомологи, разделяли жидкостной хроматографией на хроматографе

Характеристика деметаллированных порфиринов

C ₃₂ -ДФЭП (1), молекулярная масса 476			C ₃₁ -порфирин (2), молекулярная масса 462		
Химические сдвиги δ, м. д.	Заместитель		Химические сдвиги δ, м. д.	Заместитель	
	Характер	Положение		Характер	Положение
3,70 с	—CH ₃	18	3,70 с	—CH ₃	18
3,69 с	—CH ₃	7	3,69 с	—CH ₃	7
3,60 т (<i>J</i> = 1,3)	—CH ₃	12	3,60 т (<i>J</i> = 1,3)	—CH ₃	12
3,57 с	—CH ₃	2	3,55 с (2)	—CH ₃ —	2 и 3
4,14 к, 1,88 т	—C ₂ H ₅	8	4,14 к, 1,89 т	—C ₂ H ₅	8
4,14 к, 1,79 т	—C ₂ H ₅	17	4,14 к, 1,79 т	—C ₂ H ₅	17
4,02 к, 1,85 т	—C ₂ H ₅	3	4,11 м	—CH ₂ —	13 ¹
4,12 м	—CH ₂ —	13 ¹	5,48 м	—CH ₂ —	15 ¹
5,48 м	—CH ₂ —	15 ¹	10,05 с	—Н	20
10,07 с	—Н	20	10,01 с	—Н	5
10,01 с	—Н	5	10,00 с	—Н	10
9,99 с	—Н	10	—2,92	—Н	22
—2,92	—Н	22	—3,70	—Н	24
—3,70	—Н	24			

L-4000W фирмы „Янако” (колонка с обращенной фазой ODS-T, элюент — 5% хлороформа в метаноле, объемная скорость элюирования 1 мл/мин). Масс-спектрометрический анализ проводили на масс-спектрометре „МАТ-311 Вариан” (энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура системы напуска 250 °С). C₃₁- и C₃₂-ванадилпорфирины деметаллировали концентрированной серной кислотой при комнатной температуре (время контакта 2 ч), затем деметаллированные порфирины очищали хроматографией на Al₂O₃ IV степени активности.

ПМР-спектры были получены на ПМР-спектрометре „Bruker WM-360” с рабочей частотой 360 МГц в растворе дейтерохлороформа

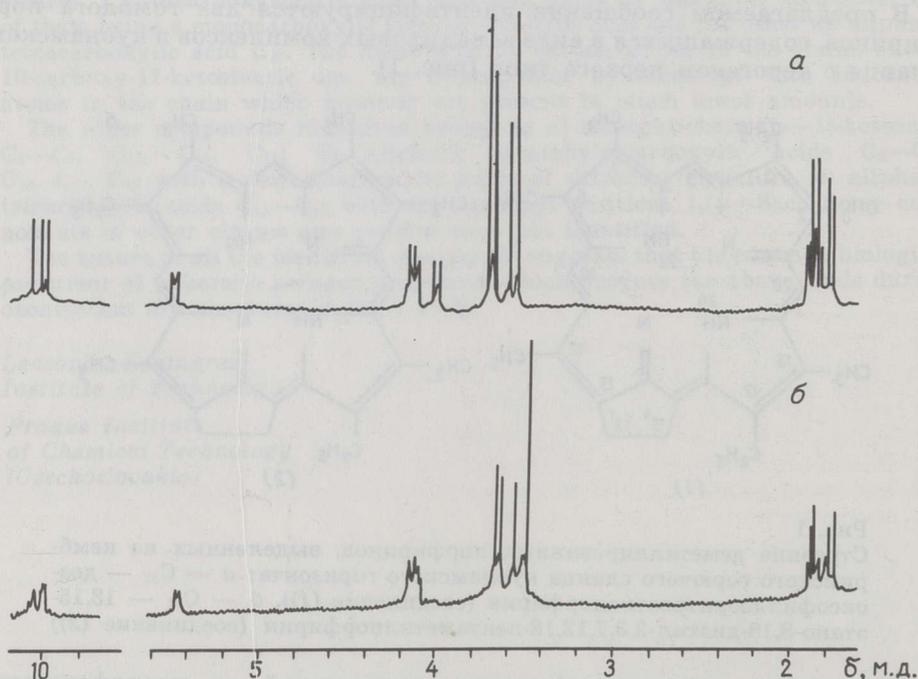


Рис. 2

ПМР-спектры исследованных ванадилпорфиринов: а — соединение (1), б — соединение (2)

при концентрации порфиринов $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; ядерный эффект Оберхаузера (ЯЭО) измеряли при концентрации $6,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Подробности получения спектров описаны в работе [3].

Относительное содержание C_{32} - и C_{31} -порфиринов в концентрате, по данным ВЭЖХ, составляет соответственно 34,8 и 13,1 %, время удерживания на колонке ODS-T — 24,8 и 31,8 мин. Результаты масс-спектрометрического анализа (m/e 541 для C_{32} и 527 для C_{31}) показали наличие в молекулах исследуемых соединений изоциклического кольца. Эта структурная особенность выявляется и при ПМР-спектрометрическом исследовании — по наличию неразрешенных мультиплетов 15^1-CH_2 -группы в области 5,4 м. д. (таблица; рис. 2). Сигнал 13^1-CH_2 перекрывается квартетами этильных групп в области 4,1 м. д. и доказывается методом двойного резонанса. Следует отметить идентичность ПМР-спектров C_{32} -порфирина и дезоксофиллоэритроэтиопорфирина (ДФЭП), обнаруженного в ордовикском горячем сланце [3] и ряде нефтей [4]. Эксперименты по ЯЭО позволили однозначно отнести сигналы отдельных заместителей и идентифицировать C_{32} -порфирин из куонамского сланца как ДФЭП (соединение (1)).

В отличие от спектра соединения (1) в ПМР-спектре C_{31} -гомолога отсутствует сигнал протонов β -этильной группы, зато появляется сигнал в сильном поле при δ 3,55 м. д., который по интегральной интенсивности соответствует двум метильным группам. Основываясь на выявленных ранее закономерностях в химических сдвигах заместителей порфиринов с изоциклическим кольцом [3, 4], можно сделать вывод о наличии в молекуле C_{31} -порфирина из кембрийского горячего сланца двух метильных групп в кольце 1 и идентифицировать это соединение как 13,15-этан-8,18-диэтил-2,3,7,12,18-пентаметилпорфирин (соединение (2)).

Соединение аналогичного строения обнаружено ранее в меловом сланце Джулия Крик [5], где этот порфирин присутствует в виде комплекса с никелем и среди нефтяных ванадилпорфиринов [4]. Кроме того, было установлено, что из Ni(II)-13,15-этан-8,17-диэтил-2,3,7,12,18-пентаметилпорфирина состоит абельсонит — порфириновые «выпоты» в пластах горячих сланцев Грин Ривер [6].

ДФЭП (1) является типичным продуктом деградации природных хлорофиллов. Порфирин (2) мог образоваться из хлорофилла *d* при восстановлении β -формильного заместителя до метильного. Однако, поскольку в современной биосфере этот тип хлорофиллов распространен весьма ограниченно, более вероятным путем возникновения структуры (2) в сланцах представляется расщепление β -винильной группы хлорофиллов *a*, *b* или *c*, которое может протекать по схеме, приведенной на рис. 3.

Достаточно широкий круг распространения соединения (2) в осадочных отложениях дает основание для предположения, что условия накопления и преобразования ОВ в осадках могли способствовать, наряду с восстановлением, и расщеплению винильного заместителя хлорофиллов, или же организмы, содержащие хлорофилл *d*, в ранние эпохи были более широко распространены на Земле, чем в настоящее время.

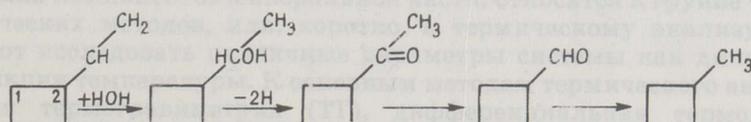


Рис. 3

Гипотетическая схема образования метильного заместителя из винильного

1. Серебrenникова О. В., Мозжелина Т. К. Особенности состава нерастворимого органического вещества куонамских горючих сланцев // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 2. С. 166—169.
2. Рядовая Л. В., Серебренникова О. В. Ванадилпорфирины кембрийских горючих сланцев Якутии // Там же. 1986. Т. 3, № 2. С. 174—179.
3. Шульга А. М., Серебренникова О. В., Мозжелина Т. К. VO-дезоксофиллоэритроэтиопорфирин — основной представитель порфиринов диктионового горючего сланца // Там же. 1987. Т. 4, № 3. С. 229—232.
4. Шульга А. М., Серебренникова О. В., Мозжелина Т. К. Исследование ПМР-спектров гомологов нефтяных порфиринов // Нефтехимия. 1986. № 3. С. 309—314.
5. Fookes C. J. R. Structure determination of nikeldeoxophylloeritroporphyrin and a C₃₀ homologue from an oil shales evidence that petroporphyrins are derived from chlorophyll // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983. N 24. P. 1472—1473.
6. Brauthaver J. F., Storm C. B., Baker E. W. An investigation of the structure of abelsonites from the Unita Basin of Utah // Org. Geochem. 1983. V. 4, N 3. P. 134—144.

Институт химии нефти
Сибирского отделения
Академии наук СССР
г. Томск

Представил К. Э. Уров
Поступила в редакцию
29.09.1987

T. K. MOZZHELINA, O. V. SEREBRENNIKOVA,
A. M. SHULGA, M. A. KULISH

THE STRUCTURE OF C₃₁- AND C₃₂-HOMOLOGS OF VANADYL PORPHYRINS OF THE CAMBRIAN OIL SHALE OF YAKUTIA

The structure of two homologs of porphyrins present in the Kuonamka shale in the form of vanadyl complexes with kerogen of type I has been established. The concentrate of vanadyl porphyrins obtained from chloroform-extracted bitumen was separated by thin-layer chromatography on Silufol. The fractions containing C₃₁- and C₃₂-homologs were separated on inversed phase column (ODS-T) on a „Yanaka L-4000W” liquid chromatograph. By using mass spectrometry, PMR spectroscopy and Oberhauser's nuclear effect the C₃₂-homolog was identified as desoxphylloerythroethioporphyrin, but C₃₁ as 13,15-ethano-8,18-diethyl-2,3,7,12,18-pentamethylporphyrin.

Institute of Oil Chemistry,
Academy of Sciences of the USSR,
Siberian Branch
Tomsk