

Т. К. МОЗЖЕЛИНА, О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА,  
Л. И. КРАСОВСКАЯ

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРФИРИНОВ ЭСТОНСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Геопорфирины — это ископаемые биомолекулы, которые унаследовали основные черты строения от биологических предшественников. Изучая особенности их состава можно проследить изменения органических остатков в процессе захоронения и уточнить условия образования отдельных скоплений органического вещества (ОВ).

В горючих сланцах порфириновые соединения представлены разнообразными наборами форм. Так, эоценовый мессельский сланец (ФРГ), а также меловой сланец месторождения Джулия Креек (Австралия) содержат порфирины в виде никелевых комплексов, причем в эоценовом сланце, наряду с алкилзамещенными соединениями, присутствуют также порфирины с карбоксильными группами [1, 2]. Триасовый сланец месторождения Серпиано (Швейцария) содержит ванадилпорфирины, свободные порфириновые основания и хлорины [3]. Ванадилпорфирины ордовикского диктионемового горючего сланца — это алкилзамещенные порфирины и соединения со сложноэфирной группировкой [4]. Однако ванадилпорфирины не единственные представители порфириновых соединений в диктионемовом сланце, поэтому в настоящей работе более подробно исследован компонентный состав порфиринов диктионемового горючего сланца (нижний ордовик), а также еще одного сланца Эстонского месторождения — кукерсита, залегающего в карбонатной толще среднего ордовика.

Для выделения битуминозных компонентов предварительно измельченные образцы горючих сланцев подвергали горячей экстракции хлороформом, а затем обрабатывали смесью этиловый спирт—бензол 1 : 1 в аппарате Сокслета. Исследование образцов методом электронной спектроскопии проводили на спектрофотометре *Specord UV-Vis* в области 350—700 нм. Концентрацию порфиринов определяли по интенсивности полос поглощения 570 нм (для ванадиловых комплексов), 550 нм (для никелевых комплексов) и 400 нм (для свободных порфириновых оснований). В расчетах использовали коэффициенты экстинкции  $2,9 \cdot 10^4$ ,  $2,7 \cdot 10^4$  и  $3,0 \cdot 10^5$  л/(моль · см) соответственно. Масс-спектры низкого разрешения и метастабильных ионов были получены на масс-спектрометре MAT-311 *Varian* при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре системы напуска 225°C. Дифференцировали порфириновые соединения, последовательно обрабатывая полученные экстракты 2 н., затем 6 н.-HCl. Хроматографическую очистку полученных фракций проводили на колонках с оксидом алюминия II степени активности, используя в качестве элюентов растворители и их смеси по возрастающей полярности.

Исследование фракций методом электронной спектроскопии показало, что в диктионемовом сланце присутствуют свободные порфириновые основания в количестве 0,07 мкмоль/г битумоида (экстракт 2 н.-HCl), следы хлоринов (экстракт 6 н.-HCl), а также ванадилпорфи-

рины (остаток) — 5,82 мкмоль/г. В кукурсите были обнаружены только порфириновые комплексы никеля — 2,4 мкмоль/г.

В электронном спектре свободных порфириновых оснований — четыре полосы поглощения, относительная интенсивность которых позволяет отнести его к серии филло (рис. 1). Подобный тип спектра наблюдается у мезозамещенных порфиринов, но может быть и наложением спектров этио- и ДФЭП-типов.\*

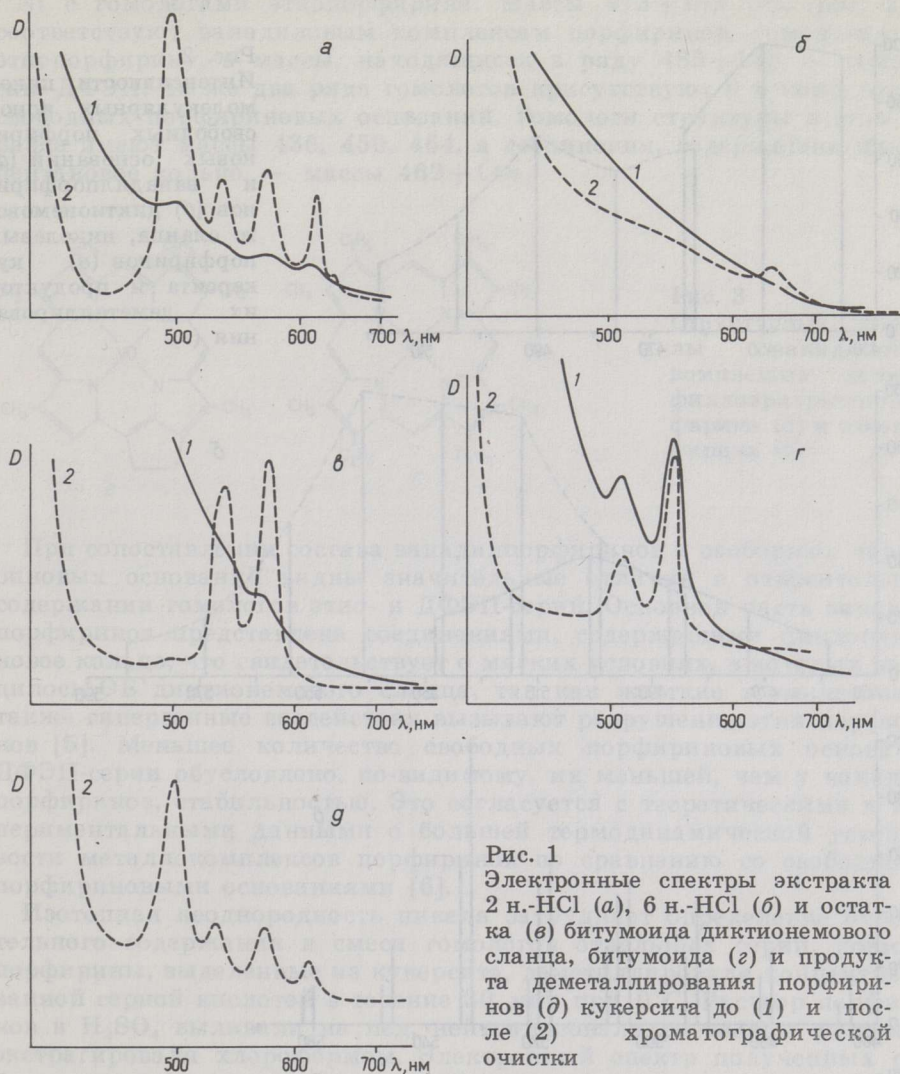


Рис. 1  
Электронные спектры экстракта 2 н.-HCl (а), 6 н.-HCl (б) и остатка (в) битумоида диктионемового сланца, битумоида (г) и продукта деметаллирования порфиринов (д) кукурсита до (1) и после (2) хроматографической очистки

Экстракт 6 н.-HCl дополнительно очищали методом тонкослойной хроматографии на закрепленном слое силикагеля ЛС 5/40 м (элюент — хлороформ). Соединения с максимумом поглощения при 660 нм проявлялись на хроматограмме в виде узкой полосы, флуоресцирующей при облучении пластины ультрафиолетовым светом. Узкое хроматографическое распределение этих соединений указывает на то, что хлорины в исследованном образце представлены либо единичным соединением, либо весьма ограниченным набором компонентов, имеющих одинаковую хроматографическую подвижность на силикагеле.

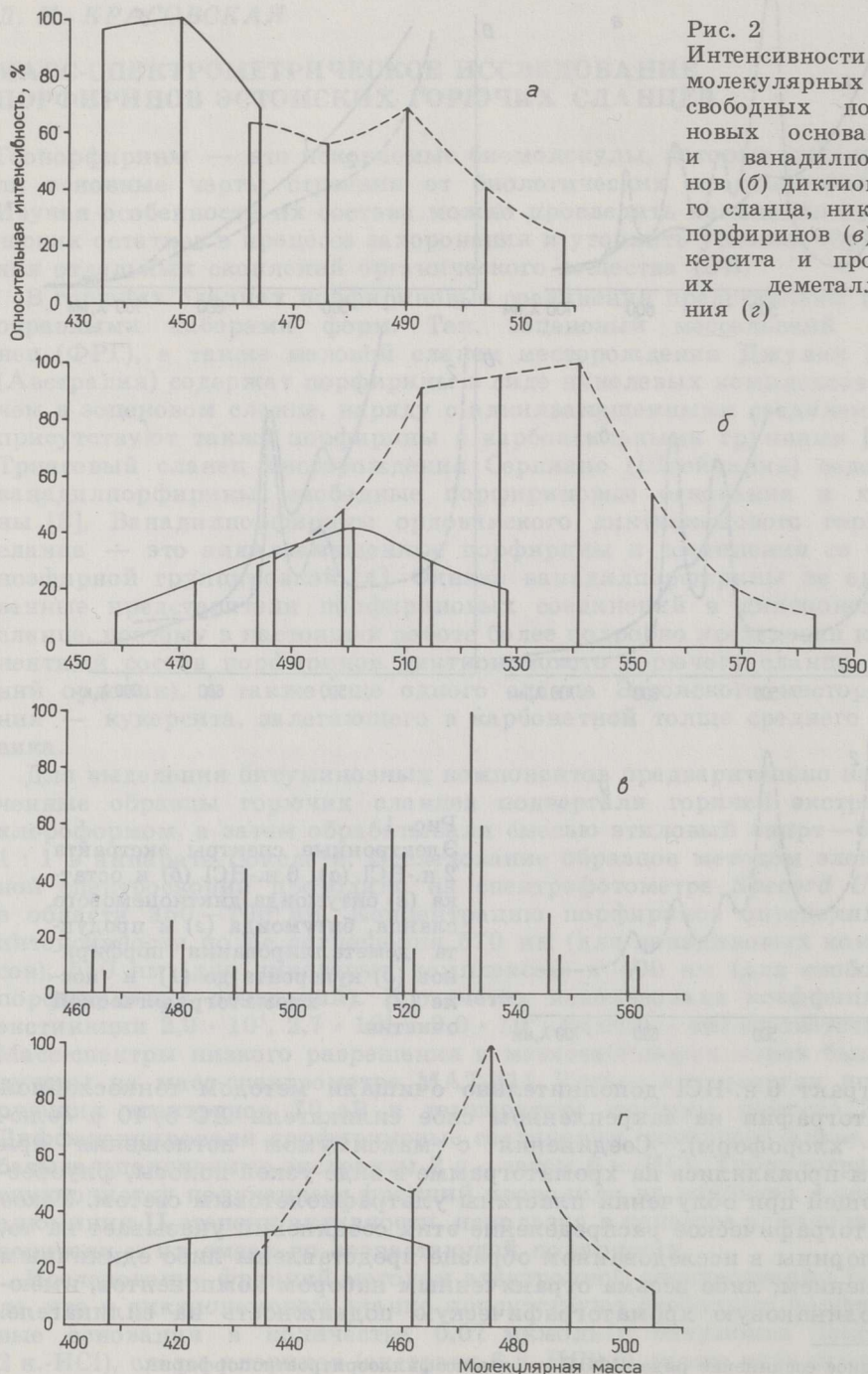
\* Исходное соединение ряда ДФЭП — дезоксофиллоэритроэтиопорфирин.

Хроматографическая подвижность этих соединений довольно высока, по-видимому, из-за отсутствия в их структуре полярных функциональных группировок.

Масс-спектрометрический анализ концентратов металлокомплексов и свободных порфириновых оснований показал, что порфирины всех исследованных образцов представляют собой смесь соединений двух гомологических серий, отличающихся степенью ненасыщенности (рис. 2). В масс-спектре концентрата никелевых порфиринов при-

Рис. 2

Интенсивности пиков молекулярных ионов свободных порфириновых оснований (а) и ванадилпорфиринов (б) диктионемового сланца, никелевых порфиринов (в) кукерсита и продуктов их демеаллирования (г)



сутствуют три серии пиков, что обусловлено изотопным составом никеля, представленного в природной смеси в основном двумя изотопами  $^{60}\text{Ni}$  — 68% и  $^{58}\text{Ni}$  — 26%. Рассматривая с этой точки зрения масс-спектр порфиринов кукуерсита, можно заключить, что массы  $490+14n$  представлены комплексами  $^{58}\text{Ni}$  с порфиринами, содержащими дополнительное цикlopentanовое кольцо (рис. 3, а),  $464+14n$  — этими же порфиринами с  $^{60}\text{Ni}$ , а также комплексами  $^{58}\text{Ni}$  с соединениями типа этиопорфирина (рис. 3, б),  $466+14n$  — комплексами  $^{60}\text{Ni}$  с гомологами этиопорфирина. Массы  $473+14n$  (см. рис. 2, б) соответствуют ванадиловым комплексам порфиринов, гомологичных этиопорфиру, а массы, находящиеся в ряду  $485+14n$  — гомологам ДФЭП. Те же два ряда гомологов присутствуют и в концентрате свободных порфириновых оснований. Гомологи структуры в этом образце имеют массы 436, 450, 464, а соединения, содержащие цикlopentanовое кольцо, — массы  $462+14n$ .

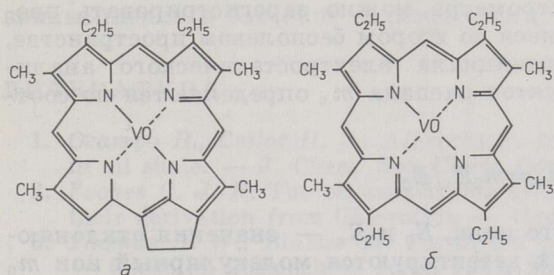


Рис. 3  
Структурные формулы ванадиловых комплексов дезоксиэритропорфирина (а) и этиопорфирина (б)

При сопоставлении состава ванадилпорфиринов и свободных порфириновых оснований видны значительные отличия в относительном содержании гомологов этио- и ДФЭП-серий. Основная часть ванадилпорфиринов представлена соединениями, содержащими цикlopentanовое кольцо, что свидетельствует о мягких условиях, в которых находилось ОВ диктионемового сланца, так как жесткие термические, а также гипергенные воздействия вызывают разрушение этих порфиринов [5]. Меньшее количество свободных порфириновых оснований ДФЭП-серии обусловлено, по-видимому, их меньшей, чем у ванадилпорфиринов, стабильностью. Это согласуется с теоретическими и экспериментальными данными о большей термодинамической устойчивости металлокомплексов порфиринов по сравнению со свободными порфириновыми основаниями [6].

Изотопная неоднородность никеля затрудняет определение относительного содержания в смеси гомологов отдельных серий, поэтому порфирины, выделенные из кукуерсита, демедалировали концентрированной серной кислотой в течение 30 мин при  $0^\circ\text{C}$ . Раствор порфиринов в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выливали на лед, нейтрализовали раствором щелочи и экстрагировали хлороформом. Электронный спектр полученных свободных порфириновых оснований приведен на рис. 1, д. В масс-спектре низкого разрешения (рис. 2, г) наблюдаются две серии пиков, массы которых соответствуют соединениям ДФЭП- и этио-ряда. В битуминозных компонентах кукуерсита, как и в смеси ванадилпорфиринов диктионемового сланца, больше соединений с цикlopentanовым кольцом. Однако в отличие от ванадилпорфиринов, имеющих унимодальное молекулярно-массовое распределение гомологов, в смеси порфиринов ДФЭП-серии кукуерсита преобладают соединения с четным числом атомов углерода в молекуле. Среди порфиринов кукуерсита наиболее представлено соединение, содержащее цикlopentanовое кольцо, а также десять групп метилена, распределенных по семи оставшимся  $\beta$ -пиррольным положениям порфинного цикла. По массе

это соединение соответствует ДФЭП-продукту декарбоксилирования производных хлорофилла, но может иметь иное распределение заместителей по кольцу. Чтобы установить характер боковых заместителей для порфиринов, имеющих массу 532, получали масс-спектр метастабильных ионов.

Известен метод получения масс-спектра метастабильных ионов путем дополнительного электростатического анализа пучка ионов, выходящих из магнитного масс-анализатора [7]. Таким образом в нефтях были установлены порфирины с длинными алкильными заместителями до  $C_8$  [8]. В частности, среди порфиринов с циклопентановым кольцом и десятью атомами углерода в боковых цепях были обнаружены соединения, одним из заместителей у которых является гексильная группа. Молекулярный ион порфирина находится в метастабильном состоянии в бесполовом пространстве между магнитным секторным полем и электростатическим анализатором (второе бесполовое пространство). При настройке на этот ион ускоряющего напряжения и магнитного поля масс-спектрометра можно зарегистрировать продукты его распада, образующиеся во втором бесполовом пространстве, разверткой отклоняющего потенциала электростатического анализатора. Массовые числа продуктов распада  $m_n$  определяются из соотношения

$$m_n = m_0 E_n / E_0,$$

где  $m_0$  — масса молекулярного иона,  $E_0$  и  $E_n$  — значения отклоняющего потенциала, при которых детектируются молекулярный ион  $m_0$  и продукты его распада  $m_n$ .

Анализ масс-спектров метастабильных ионов никелевых порфиринов кукурсита (молекулярная масса 532), а также ванадилпорфири-

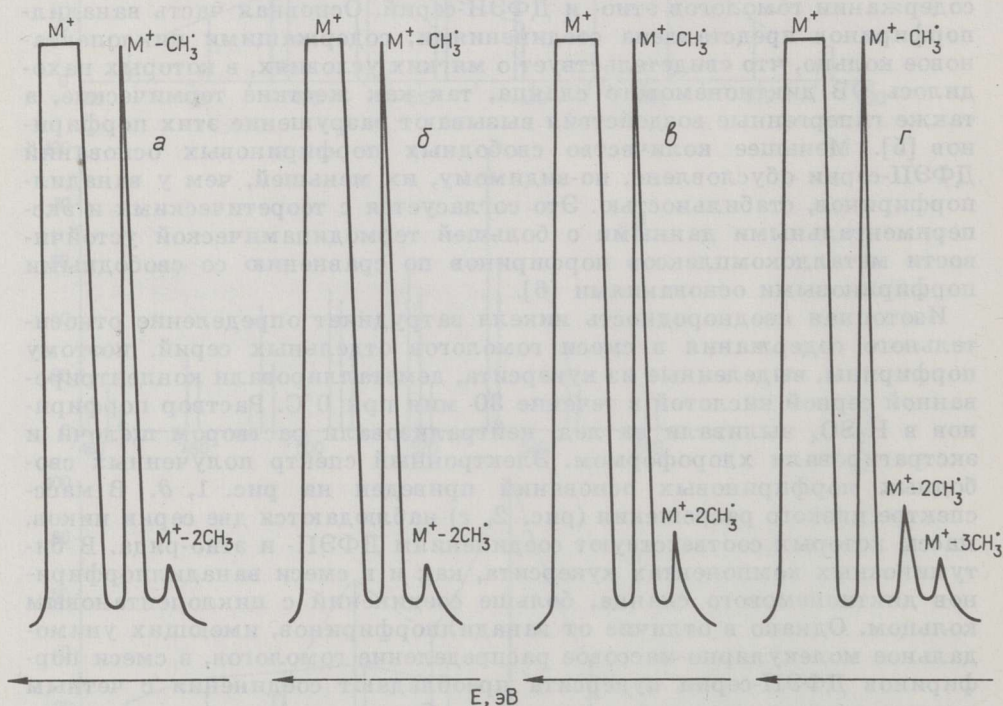


Рис. 4

Масс-спектры метастабильных ионов никелевых порфиринов кукурсита с массой 532 (а) и ванадилпорфиринов диктионемового сланца с молекулярными массами 529 (б), 541 (в), 555 (г)

нов ряда молекулярных масс диктионемового сланца (рис. 4) показал, что, в отличие от ОВ нефтей, ОВ горючих сланцев не содержит порфиринов с длинными алкильными цепями. Никелевые порфирины кукурсита и ванадилпорфирины диктионемового сланца представлены метил- и этилзамещенными соединениями.

Таким образом, порфирины кукурсита и диктионемового сланца представлены в основном алкилзамещенными структурами, не содержат соединений с длинными алкильными цепями, в смеси преобладают порфирины с циклопентановым кольцом. Если в диктионемовом сланце присутствуют ванадилпорфирины, свободные порфириновые основания и следы хлоринов, то в кукурсите порфирины представлены никелевыми комплексами, что, вероятно, является следствием окислительной обстановки раннедиагенетической стадии его преобразования [9], затрудняющей введение в молекулу порфирина ванадия [10]. Это подтверждает данные [11] о зависимости распределения в ОВ осадочных пород никелевых и ванадиловых порфиринов от условий осадконакопления в бассейне седиментации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Osampo R., Callot H. J., Albrecht P.* Identification of polar porphyrins in oil shale. — *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, p. 198—200.
2. *Fookes C. J. R.* The etioporphyrins of oil shale: structural evidence for their derivation from Chlorofyll. — *Ibid.*, p. 706—708.
3. *Thomas D. W., Blumer M.* Porphyrin pigments of a Triassic sediment. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, 28, p. 1147—1153.
4. *Мозжелина Т. К., Серебренникова О. В., Бейко О. А.* Состав и хроматографическое поведение ванадилпорфиринов диктионемового горючего сланца. — *Горючие сланцы*, 1985, 2, № 3, с. 271—277.
5. *Серебренникова О. В., Белоконь Т. В.* Геохимия порфиринов. — Новосибирск, 1984.
6. *Rosscup R. J., Bowman D. H.* Thermal stabilities of vanadium and nickel petroporphyrins. — *Div. of Pet. Chem., Am. Chem. Soc.*, 1967, 12, N 2, p. 77—81.
7. *Джонстон Р.* Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. — М., 1975.
8. *Субоч В. П., Антипенко В. Р., Титов В. И., Гуринович Г. П.* Применение масс-спектрометрии метастабильных ионов для установления химической структуры нефтепорфиринов. — *Ж. прикл. спектроскопии*, 1976, № 4, с. 637—642.
9. *Побуль Л., Мянник А., Фомина А., Салусте С.* О влиянии фациальных изменений при накоплении слоев промышленной пачки кукурсита на химическую структуру керогена кукурсита. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1978, № 2, с. 96—102.
10. *Деменкова П. Я., Захаренкова Л. Н.* Порфирины нефтей и битуминозных компонентов органического вещества пород как показатель генетической связи. — В кн.: *Геохимические исследования нефтей*. Л., 1971, с. 20—34.
11. *Дроздова Т. В., Чиненов В. А.* Закономерности распределения металлопорфиринов в осадочных породах Восточного Предкавказья. — В кн.: *Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков*. М., 1976, с. 242—250.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию

2. 07. 1985

Повторно 28. 04. 1986

Институт химии нефти  
Сибирского отделения  
Академии наук СССР  
г. Томск

### MASS SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF PORPHYRINS OF ESTONIAN OIL SHALES

Porphyrins of kukersite and dictyonema shale have been represented by two series of alkyl substituted homologues. The porphyrins contain no compounds with a long alkyl chain, while those with a cyclopentane ring prevail in the mixture. As distinct from dictyonema shale containing vanadyl porphyrins, free porphyrin bases and chlorine traces, porphyrins of kukersite have been represented by nickel complexes.

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

1. Gurnee, R., Cator, E. A. *Abstracts of Identification of polar porphyrins in oil shale*. — *J. Chem. Soc. London*, 1968, p. 198—200.  
2. Foster, C. R. *The porphyrins in oil shale: structural evidence for their derivation from porphyrin*. — *ibid.*, p. 198—198.  
3. Gurnee, R. W., Cator, E. A. *Structural evidence for the derivation of porphyrins from porphyrin*. — *ibid.*, p. 198—198.  
4. Matushina, T. E., Gurnee, R. W., Cator, E. A. *Structural evidence for the derivation of porphyrins from porphyrin*. — *ibid.*, p. 198—198.  
5. Gurnee, R. W., Cator, E. A., Matushina, T. E. *Structural evidence for the derivation of porphyrins from porphyrin*. — *ibid.*, p. 198—198.  
6. Gurnee, R. W., Cator, E. A., Matushina, T. E. *Structural evidence for the derivation of porphyrins from porphyrin*. — *ibid.*, p. 198—198.  
7. Gurnee, R. W., Cator, E. A., Matushina, T. E. *Structural evidence for the derivation of porphyrins from porphyrin*. — *ibid.*, p. 198—198.  
8. Gurnee, R. W., Cator, E. A., Matushina, T. E. *Structural evidence for the derivation of porphyrins from porphyrin*. — *ibid.*, p. 198—198.  
9. Gurnee, R. W., Cator, E. A., Matushina, T. E. *Structural evidence for the derivation of porphyrins from porphyrin*. — *ibid.*, p. 198—198.  
10. Gurnee, R. W., Cator, E. A., Matushina, T. E. *Structural evidence for the derivation of porphyrins from porphyrin*. — *ibid.*, p. 198—198.  
11. Gurnee, R. W., Cator, E. A., Matushina, T. E. *Structural evidence for the derivation of porphyrins from porphyrin*. — *ibid.*, p. 198—198.