

Т. К. МОЗЖЕЛИНА, О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА, О. А. БЕЙКО

СОСТАВ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ  
ПОВЕДЕНИЕ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ  
ДИКТИОНЕМОВОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Порфириновые соединения очень широко распространены в биосфере Земли. Они присутствуют и в осадочной толще, где обнаружены на различной глубине как в современных, так и в древних отложениях. Порфирины встречаются в рассеянных разностях органического вещества осадочных пород, нефтях, горючих сланцах, угле. Основная масса порфириновых соединений, присутствующих в древних геологических отложениях, представлена комплексами с никелем и ванадилем (последние обычно преобладают).

При исследовании ванадилпорфиринов, содержащихся в различных нефтях, методами электронной спектроскопии, масс-спектрометрии низкого разрешения и аналитической тонкослойной хроматографии (ТСХ) установлено, что нефтяные ванадилпорфирины представляют собой сложную смесь соединений, относящихся, в основном, к двум гомологическим рядам [1—3]. Порфирины ряда М (рис. 1, а) являются алкилзамещенными соединениями типа этиопорфирина с различным количеством углеродных атомов в боковых алкильных цепях. Гомологи серии М—2 отличаются тем, что содержат дополнительное циклопентановое кольцо (рис. 1, б) [4]. Характерная особенность нефтяных порфиринов — широкое молекулярно-массовое распределение. Количество метиленовых групп в боковых заместителях порфинного цикла в пределах ряда М меняется от 6 до 25, ряда М—2 — от 9 до 25 и более [1—3].

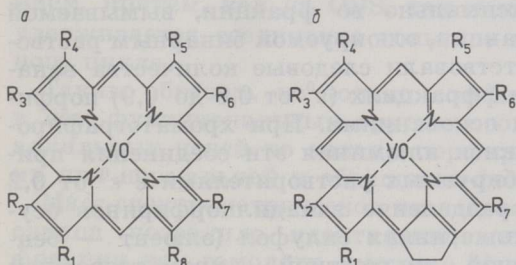


Рис. 1  
Структура порфиринов серий М (а)  
и М—2 (б). R — алкильный  
заместитель

Ванадилпорфирины имеют характерный двухполосный спектр поглощения в видимой области (рис. 2). Соединения серий М и М—2 отличаются по относительной интенсивности полос поглощения: для серии М величина соотношения  $\alpha/\beta$  приблизительно равна 1,7, для серии М—2 — 1,4. При хроматографировании на силикагеле нефтяные ванадилпорфирины проявляются в виде дискретных вытянутых пятен. Увеличение хроматографической подвижности происходит по мере увеличения средней молекулярной массы гомологов нефтяных порфиринов, количество соединений серии М—2 уменьшается.

Порфириновые соединения битуминозных компонентов горючих сланцев близки по составу к нефтяным порфиринам. С помощью электронной спектроскопии установлено, что в горючих сланцах, так же, как и в нефтях, порфирины представлены никелевыми и ванадиевыми комплексами [5, 6], но, в отличие от нефтей, в сланцах имеются и свободные порфириновые основания. По данным масс-спектрометрии, порфирины сланцев, как и порфирины нефтей, содержат соединения серий М и М-2, но с более узким, чем у порфиринов нефтей, молекулярно-массовым распределением [6].

В настоящей работе исследовано хроматографическое поведение ванадилпорфиринов эстонского диктионемового сланца.

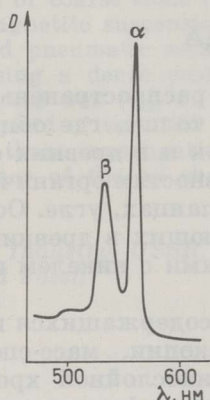


Рис. 2  
Электронный спектр  
ванадилпорфиринов

Ванадилпорфирины выделяли из смеси спиртобензольного и хлороформного экстрактов битумоидов ступенчатым элюированием: вначале на дезактивированном 13,4% воды силикагеле марки КСК, затем хроматографированием фракций, содержащих ванадилпорфирины, на окиси алюминия, дезактивированной 4% воды. Присутствие ванадилпорфиринов в хроматографических фракциях устанавливали спектрофотометрически — по появлению в спектре характерной для ванадилпорфиринов полосы поглощения при 570 нм.

На силикагеле ванадилпорфирины обнаружены во фракциях, десорбируемых растворителем с элюирующей силой  $\epsilon^0$  от 0,2 до 0,5. Содержание ванадилпорфиринов максимально во фракции, вымываемой элюентом с  $\epsilon^0$ , равной 0,3. Во фракции, элюируемой бинарным растворителем с  $\epsilon^0$ , равной 0,5, присутствовали следовые количества ванадилпорфиринов, а в последующих фракциях ( $\epsilon^0$  от 0,6 до 0,9) порфирины представлены свободными основаниями. При хроматографировании ванадилпорфиринов на окиси алюминия эти соединения присутствовали во фракциях, десорбируемых растворителями с  $\epsilon^0$  от 0,2 до 0,4. Дальнейшая очистка и разделение ванадилпорфиринов осуществлялись методом ТСХ на пластинках силуфол (элюент — бензол) и затем высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ). Анализ и разделение ванадилпорфиринов методом ВЭЖХ проводили на хроматографе L 4000 W фирмы «Янако» (Япония) с УФ-детектором при 570 нм на колонке с обращенной фазой (ODS-T) 250 × 4 мм.

Молекулярный состав ванадилпорфиринов исследовали методом масс-спектрометрии низкого разрешения на масс-спектрометре МАТ-311 «Вариан» (энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура испарения образца 225°C).

Тонкослойная хроматография четко разделяет концентрат ванадилпорфиринов на две основные зоны (на рис. 3, а — 1 и 2). Эти зоны

(в дальнейшем будем называть их фракциями ТСХ 1 и 2) были собраны и проанализированы методами электронной спектроскопии, масс-спектрометрии и ВЭЖХ. Электронная спектроскопия не выявила каких-либо различий в спектрах этих фракций: в обоих случаях наблюдается двухполосный спектр поглощения в видимой области с соотношением интенсивностей полос поглощения  $\alpha/\beta$  1,50. ВЭЖХ (рис. 3, б, в) позволила установить, что, во-первых, порфирины обеих зон представляют собой многокомпонентные смеси, и во-вторых, порфирины, сильнее удерживаемые силикагелем, слабее удерживаются на колонке с обращенной фазой.

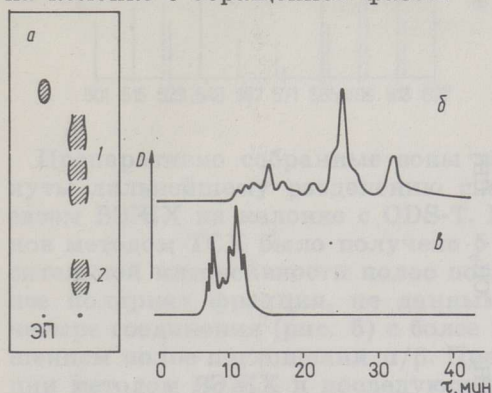


Рис. 3  
Хроматограмма ТСХ концентрата ванадилпорфиринов (а): 1 и 2 — зоны (фракции) 1 и 2, ЭП — ванадиловый комплекс этиопорфирина; хроматограммы ВЭЖХ фракций ТСХ 1 (б) и 2 (в)

Для выявления основных закономерностей поведения порфириновых соединений при хроматографировании был изучен порядок выхода ряда синтетических ванадилпорфиринов.

Как видно из табл. 1, наименьшим временем удерживания на ODS-T обладает диметилловый эфир дейтеропорфирина. В то же время это соединение наиболее прочно сорбируется силикагелем, что связано с присутствием в нем кислородсодержащих группировок. Для алкилзамещенных порфиринов 2—4 время удерживания увеличивается с ростом суммы углеродных атомов в боковых алкильных цепях, т. е. по мере увеличения алифатического обрамления порфиринового цикла. При хроматографировании этих соединений на полярном сорбенте наблюдается обратная картина. В то же время порфирины 2 и 5, имеющие в обрамлении одинаковое количество метиленовых групп, в значительной степени различаются хроматографическим поведением, причем, как на ODS, так и на силикагеле в большей степени удерживается соединение только с метильным окружением порфиринового цикла.

Таким образом, не только алифатичность соединения и наличие в нем функциональных группировок, но и размер и распределение алкильных цепей по кольцу порфирина определяют порядок выхода их при нормальной и обращенно-фазовой хроматографии.

Масс-спектрометрическое исследование указанных зон порфиринов сланца позволило идентифицировать соединения менее полярной фракции как гомологи структур М и М-2 (рис. 1) с преобладанием порфиринов серии М-2 (рис. 4). Порфирины полярной фракции имеют бимодальное молекулярно-массовое распределение. В низкомолекулярной части спектра они представлены сериями М и М-2, а в высокомолекулярной — М и М+2. По совокупности данных хроматографического и масс-спектрометрического исследований, можно предложить для этих соединений структуры, приведенные на рис. 1, где на месте одной из алкильных цепей присутствует сложноэфирная группировка. Наличие в масс-спектре пиков низкомолекулярных серий М и М-2 может быть обусловлено декарбоксилированием этих соединений при электронном ударе.

Параметры удерживания ванадиловых комплексов порфиринов на колонке с ODS-T при элюировании 5%-ным раствором хлороформа в метаноле и на силуфоле (элюент — бензол—хлороформ 1 : 1)

Соединение (номер)	Алкильный заместитель R								С*	ВЭЖХ, время удерживания, мин	ТСХ, R <sub>f</sub>
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>			
Диметилловый эфир дейтеропорфирина (1)	CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	5,2	0,03
Диэтил-тетраметилпорфирин (2)	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	12,8	0,51
Этиопорфирин (3)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	13,8	0,70
Октапропилпорфирин (4)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	18,0	0,87
Октаметилпорфирин (5)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	35,2	0,44

\* Суммарное количество атомов углерода в боковых алкильных цепях.

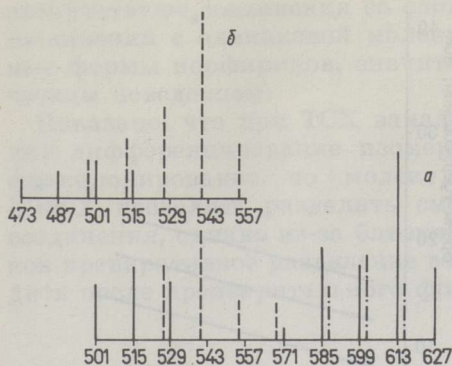


Рис. 4  
 Масс-спектры фракций ТСХ:  
 а — фракция 1, б — фракция 2. Условные обозначения:  
 сплошная линия — ряд М,  
 пунктирная линия — ряд М-2,  
 точки и тире — ряд М+2

Препаративно собранные зоны ванадилпорфиринов были подвергнуты дальнейшему разделению сначала методом ТСХ на силуфоле, затем ВЭЖХ на колонке с ODS-T. В результате разделения порфиринов методом ТСХ было получено 5 фракций, отличающихся по относительной интенсивности полос поглощения (табл. 2). Первая, наименее полярная фракция, по данным ВЭЖХ, содержит как минимум четыре соединения (рис. 5) с более высоким, чем у концентрата, отношением полос поглощения  $\alpha/\beta$ . Препаративное разделение этой фракции методом ВЭЖХ и последующий масс-спектрометрический анализ компонентов хроматографических пиков позволили идентифицировать их состав.

Состав и хроматографическое поведение ванадилпорфиринов

Таблица 2

Фракция	$R_f$ на силуфоле	$\alpha/\beta$	Время удерживания на ODS-T, мин	Масса	Серия	C*
1	0,67	1,70	12,2	515	М	10
			16,6	529	М	11
			25,6	555	М-2	13
2	0,62	1,46	11,0	487	М	8
			15,0	501	М	9
			20,8	515	М	10
			24,8	541	М-2	12
3	0,56	1,40	13,8	473	М	7
			18,8	487	М	8
			24,0	513	М-2	10
			31,8	527	М-2	11
4	0,31	1,78	7,0—8,5	573—601	М+2	
			43,2	513	М-2	10
5	0,26	1,50	9,0—13,0	571—627	М	

\* Количество углеродных атомов в боковых алкильных цепях.

Так, первому пику со временем удерживания 12,2 мин соответствует порфирин с массой 515, т. е. соединение серии М (рис. 1, а) с 10 метиленовыми группами в боковых алкильных цепях, на 16,6 мин удерживается соединение ряда М с 11 атомами углерода в боковых цепях, а на 25,6 мин — порфирин с изоциклическим кольцом (ряд М-2, рис. 1, б) с 13  $\text{CH}_2$ -группами в обрамлении порфинного цикла.

Как видно из табл. 2, при разделении порфиринов методом ТСХ на силуфоле происходит частичное фракционирование их по массам и сериям. Кроме того, разделяются изомеры с одинаковой массой.

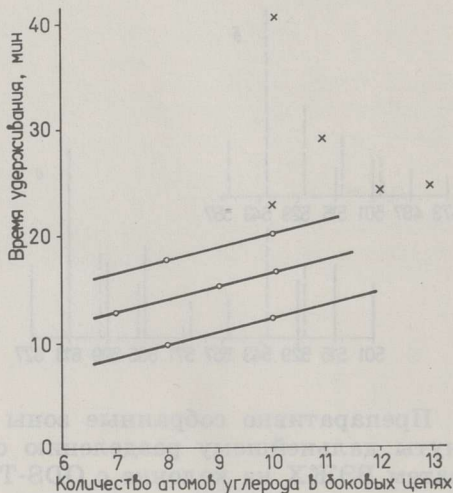
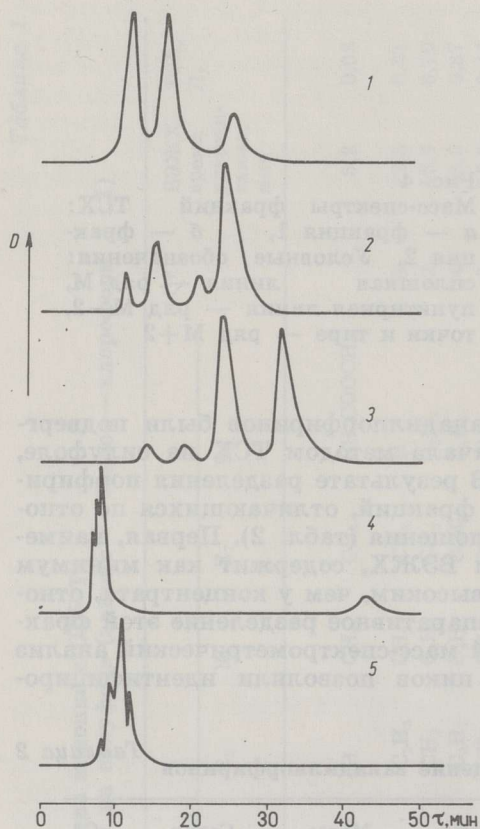


Рис. 6  
Зависимость времени удерживания ванадилпорфиринов от количества атомов углерода в боковых цепях. Условные обозначения: кружочки — серия М, крестики — серия М-2

Рис. 5  
Хроматограммы ВЭЖХ фракций ванадилпорфиринов:  
1—5 — номера фракций

Так, порфирин с массой 515 присутствует как во фракции 1, так и во фракции 2, причем соединение, имеющее большую подвижность на силикагеле, слабее удерживается и на обращенной фазе. То же наблюдается у порфиринов с массами 487 и 513. Таким образом, применение ВЭЖХ на колонке с обращенной фазой обеспечивает разделение смеси на индивидуальные компоненты.

Изучение хроматографического поведения порфиринов сланцев на неполярном сорбенте ODS-T показало, что сильнее удерживаются соединения с изоциклическим кольцом. Гомологи ряда М с четным количеством атомов углерода в боковых алкильных цепях делятся по хроматографическому поведению на две группы. Промежуточное место по подвижности занимают соединения с нечетным количеством метиленовых групп в заместителях порфинного цикла (рис. 6). По отдельным сериям время удерживания порфириновых соединений возрастает с увеличением количества алифатических цепей. У порфиринов, содержащих изоциклическое кольцо, выявить какую-либо закономерность в хроматографическом поведении на колонке с обращенной фазой не удалось. Порфирины со сложноэфирными группировками ведут себя при хроматографировании так же, как и алкилпорфирины. Среди них сильнее удерживаются сорбентом соединения с изоциклическим кольцом, причем это наблюдается как при нормальной, так и при обращенно-фазовой хроматографии.

Итак, проведенное исследование выявило новые особенности состава ванадилпорфириновых компонентов диктионемового горючего сланца. Установлено, что наряду с алкилзамещенными порфиринами в сланце

присутствуют соединения со сложноэфирными группировками. Среди соединений с одинаковой молекулярной массой обнаружены изомерные формы порфиринов, значительно различающиеся хроматографическим поведением.

Показано, что при ТСХ ванадилпорфиринов на силуфоле происходит дифференцирование изомерных форм порфиринов и частичное фракционирование по молекулярной массе. Обращенно-фазовая ВЭЖХ позволяет разделять смесь порфиринов на индивидуальные соединения, однако из-за близких времен удерживания отдельных пиков препаративное разделение ванадилпорфиринов желательнее проводить после предварительного фракционирования смеси методом ТСХ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бейкер Е. В. Порфирины. — В кн.: Органическая геохимия. Л., 1974, с. 356—388.
2. Антипенко В. Р., Серебренникова О. В., Титов В. И. Состав и химическая структура нефтяных порфиринов. — Нефтехимия, 1979, 19, № 3, с. 323—335.
3. Серебренникова О. В., Белоконь Т. В. Геохимия порфиринов. — Новосибирск, 1984.
4. Шульга А. М., Мозжелина Т. К., Серебренникова О. В., Титов В. И. О структуре ванадилпорфиринов нефти. — Нефтехимия, 1980, 20, № 2, с. 283—286.
5. Серебренникова О. В., Буркова В. Н., Титов В. И. Порфирины в горючих сланцах. — В кн.: Всесоюз. совещ. по геохимии горючих сланцев: Тез. докл. Таллин, 1978, с. 87.
6. Серебренникова О. В., Мозжелина Т. К. Порфириновые структуры в органическом веществе горючих сланцев. — В кн.: III Всесоюз. совещ. по геохимии горючих сланцев. Таллин, 1982, с. 158.

*Представил А. Я. Аарна*

*Институт химии нефти  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
г. Томск*

*Поступила в редакцию  
19. 12. 1984*

**COMPOSITION AND CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOUR  
OF VANADYL PORPHYRINS OF DICTYONEMA SHALE**

New properties of vanadyl porphyrin components of dictyonema shale are found out. Compounds with ester groups are shown to be present in the shale along with alkyl-substituted porphyrins. Among compounds with the same molecular masses isomeric forms of different chromatographic behaviour are found. Differentiation of isomeric porphyrins and partial molecular mass fractionation is shown to occur with thin layer chromatography (ThLCh) on silufol. Highly efficient liquid chromatography (an inverse phase column) enables the mixture of porphyrins to be separated, but due to close periods of holding up some peaks the preparative separation of porphyrins should be carried out after the preliminary fractionation of the mixture by the ThLCh method.

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