

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.*

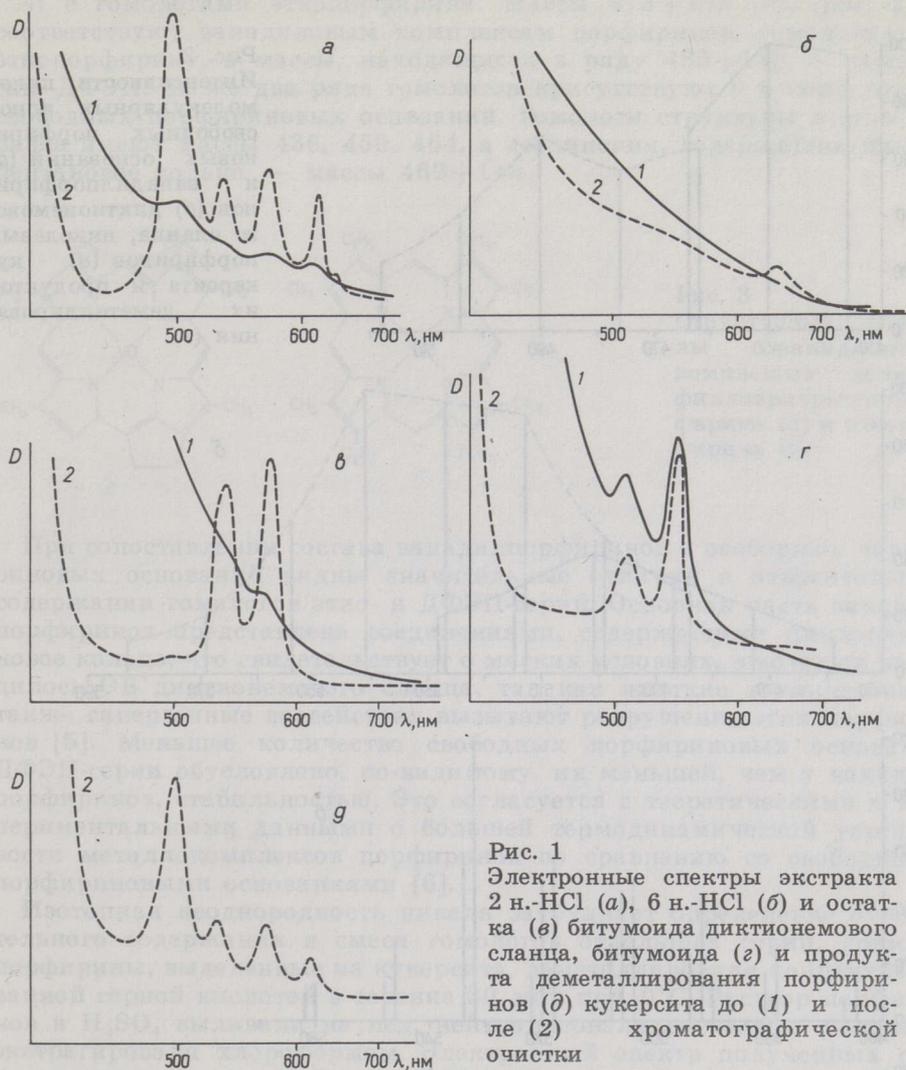


Рис. 1
Электронные спектры экстракта 2 н.-HCl (а), 6 н.-HCl (б) и остатка (в) битумоида диктионемового сланца, битумоида (г) и продукта деметаллирования порфиринов (д) кукурсита до (1) и после (2) хроматографической очистки

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.

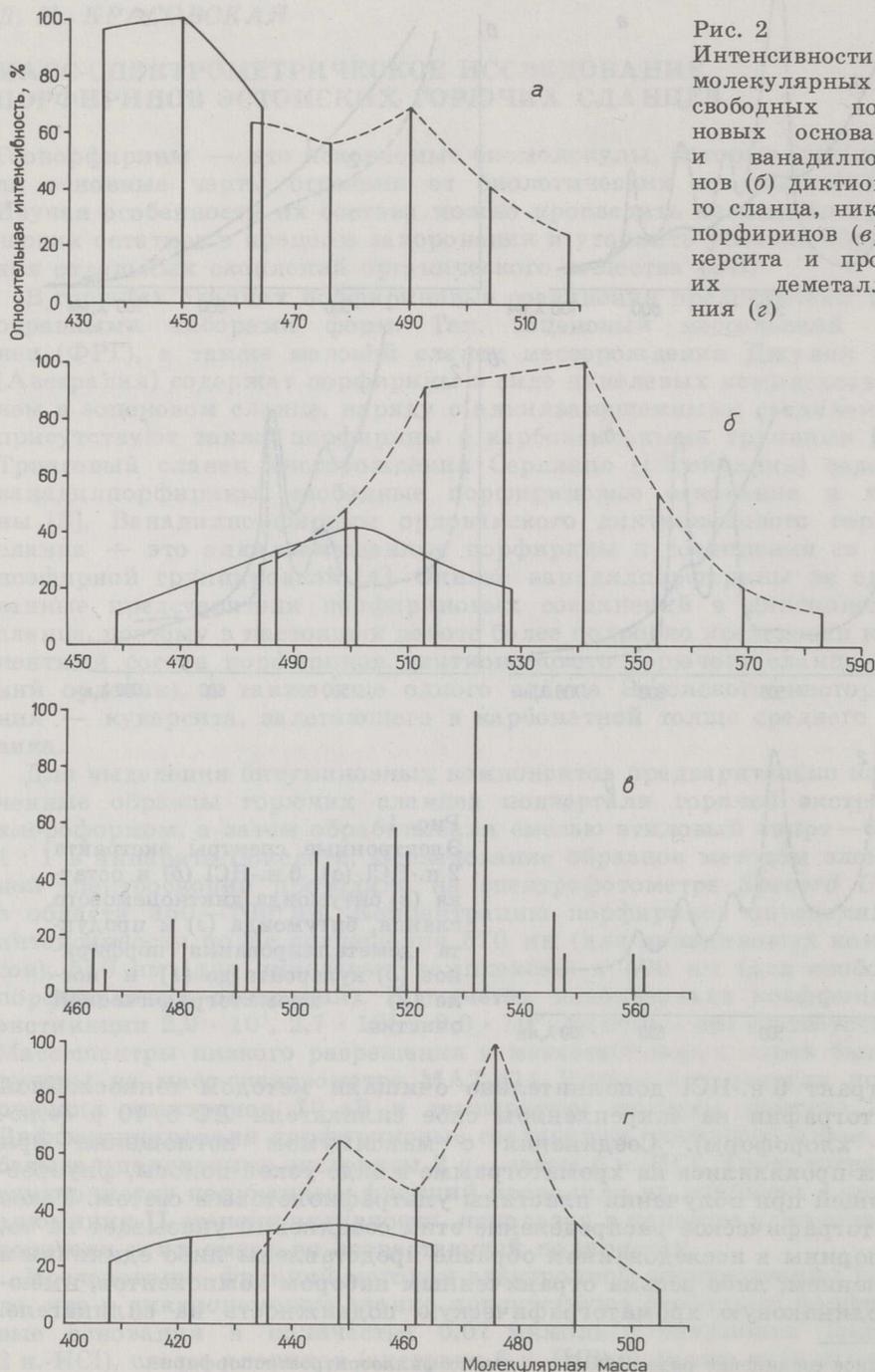
* Исходное соединение ряда ДФЭП — дезоксофиллоэритроэтипорфирин.

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}Ni — 68% и ^{58}Ni — 26%. Рассматривая с этой точки зрения масс-спектр порфиринов кукуерсита, можно заключить, что массы $490+14n$ представлены комплексами ^{58}Ni с порфиринами, содержащими дополнительное цикlopentanовое кольцо (рис. 3, а), $464+14n$ — этими же порфиринами с ^{60}Ni , а также комплексами ^{58}Ni с соединениями типа этиопорфирина (рис. 3, б), $466+14n$ — комплексами ^{60}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 $462+14n$.

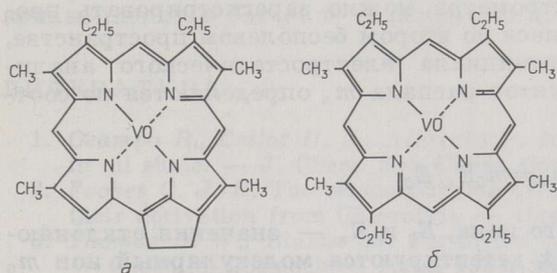


Рис. 3
Структурные формулы ванадиловых комплексов дезоксиэритропротопорфирина (а) и этиопорфирина (б)

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°C . Раствор порфиринов в H_2SO_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 β -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-

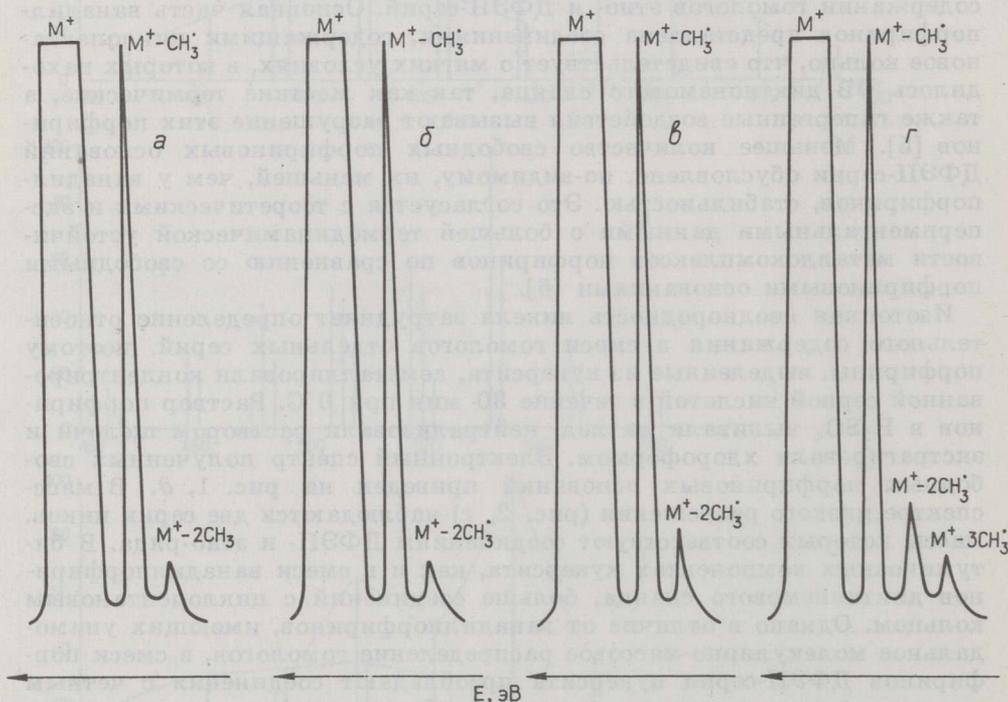


Рис. 4

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

