

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

**VO-ДЕЗОКСОФИЛЛОЭРИТРОЭТИОПОРФИРИН —  
ОСНОВНОЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ПОРФИРИНОВ  
ДИКТИОНЕМОВОВОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА**

Установление структуры индивидуальных геопорфиринов и распределения их отдельных заместителей по порфириновому кольцу, а также сопоставление выявленных особенностей с характером замещения тетрапиррольных пигментов различных биологических систем позволяет получить информацию о генезисе отдельных скоплений органического вещества в осадочной толще.

Исследование состава ванадилпорфиринов битуминозных компонентов диктионемового горючего сланца методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии показало, что основным компонентом смеси порфиринов является соединение с молекулярной массой 541 а.е.м. [1] и временем удерживания на колонке с обращенной фазой 24,8 мин [2]. Молекулярная масса этого соединения соответствует формуле  $C_{32}H_{34}N_4VO$  и дает основание предположить, что в молекуле имеется дополнительное изоциклическое кольцо, характер которого определяется источником и условиями захоронения органического вещества. Так, в меловом сланце месторождения Джулия Крик идентифицированы никелевые комплексы  $C_{32}$ -порфиринов с пяти- и семичленным изоциклическими кольцами [3, 4]. Соединение с циклопентановым кольцом обнаружено также в пермском сланце [5]. В триасовом горючем сланце месторождения Серпиано идентифицированы  $C_{32}$ -порфирины с шестичленным, метилзамещенным шестичленным и семичленным изоциклическими кольцами [6, 7].

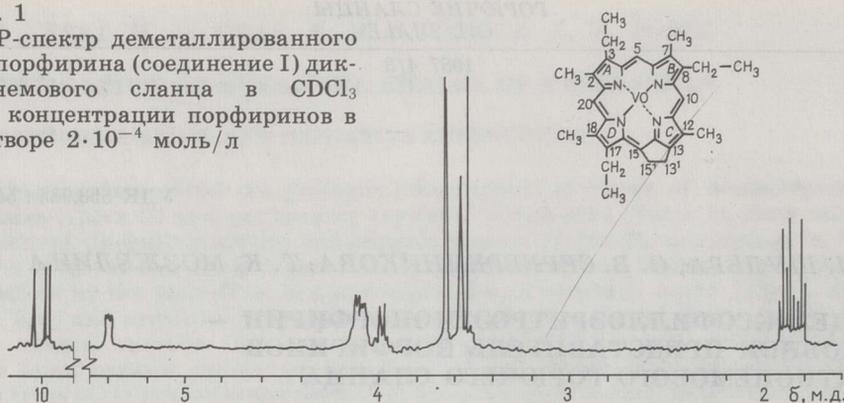
В настоящей работе  $C_{32}$ -порфирин ордовикского диктионемового сланца выделяли по методике, описанной в [2], и деметаллировали обрабатывая концентрированной серной кислотой. Полученное свободное порфириновое основание исследовали методом ПМР-спектрометрии с использованием данных по ядерному эффекту Оверхаузера (ЯЭО) и двойному резонансу.

ПМР-спектры были получены на спектрометре WM-360 фирмы «Брукер» (рабочая частота 360 МГц) в растворе дейтерохлороформа с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта. Во избежание заметной концентрационной зависимости химических сдвигов, концентрация порфиринов в растворе была невысокой —  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Накопление проводили в память 16К с последующим заполнением нулями до 32К для разверток 6024 Гц и 1600 Гц. ЯЭО измеряли при концентрации  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л методом разностной спектроскопии по стандартной программе. Для каждой частоты облучения (с ослаблением 47 dB от общей мощности 0,2 Вт и временем насыщения 2 с) использовали свой спектр сравнения. Накопление спектров с 6—10-кратным усреднением для различных сигналов проводили, используя 90°-ный импульс (7 мкс) в память 16К при ширине развертки 6024 Гц.

В ПМР-спектре деметаллированного  $C_{32}$ -гомолога порфиринов диктионемового сланца (рис. 1) наличествуют сигналы трех  $\beta$ -этильных и

Рис. 1

ПМР-спектр деме­талли­ро­ван­но­го  $S_{32}$ -порфирина (соединение I) дик­ти­онемового сланца в  $CDCl_3$  при кон­цен­тра­ции порфиринов в рас­тво­ре  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л



четы­рех  $\beta$ -мети­ль­ных за­мес­ти­те­лей, трех *мезо*-H и двух  $CH_2$ -груп­п изоциклического кольца. Величины химических сдвигов, наблюдаемых в ПМР-спектре, и измерений ЯЭО суммированы в таблице. Методом двойного резонанса удалось установить, что метильная группа с  $\delta=3,60$  м.д. (3,57 м.д. при концентрации порфирина в растворе  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л) присоеди­нена в положении 12 порфиринового цикла. Сигнал этой группы проявляется в виде триплета ( $J=1,40+0,1$  Гц) из-за дальней спи­н-спиновой связи с протонами  $CH_2$ -группы изоциклического кольца. Эксперименты по ЯЭО продемон­стрировали, что данный сигнал усиливается при насыщении сигнала *мезо*-протона с  $\delta=9,97$  м.д. Одновременно наблюдается сигнал метиленовых протонов этильного заместителя в положении 8 ( $\delta=4,13$  м.д.). Облучение синглета при 3,68 м.д. приводит к усилению известного уже сигнала с  $\delta=4,13$  м.д. и сигнала *мезо*-протонов с  $\delta=9,99$  м.д. В свою очередь, насыщение последнего приводит к усилению сигналов при 3,68 и 4,01 м.д. Следовательно, вторая этильная группа находится в положении 3.

#### Химические сдвиги, м. д., по ПМР-спектрам и измерениям ЯЭО

Заместитель	Концентрация порфиринов, моль/л		ЯЭО*
	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	
20-H	10,07с	10,03	3,56, 3,66
5-H	10,01с	9,99	4,01, 3,68
10-H	9,99с	9,97	4,13, 3,57
$115^1-CH_2$	5,48м	5,37	4,05, 4,03
$8-C_2H_5$	4,15к, 1,89г	4,13, 1,88	-
$17-C_2H_5$	4,14к, 1,79г	4,05, 1,75	-
$13^1-CH_2$	4,10м	4,03	-
$3-C_2H_5$	4,02к, 1,85г	4,01, 1,85	-
18- $CH_3$	3,70с	3,66	10,03, 4,05
7- $CH_3$	3,69с	3,68	999, 4,13
12- $CH_3$	3,60г ( $J=1,4$ Гц)	3,57	-
2- $CH_3$	3,57с	3,56	10,03, 4,01

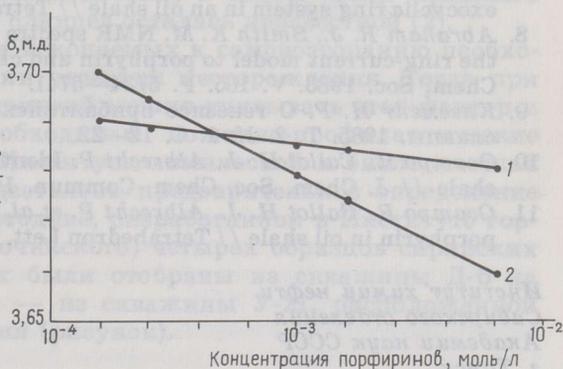
\*Приведены химические сдвиги сигналов, усиливающихся при облучении сигнала соответствующего заместителя в первой колонке.

Облучение сигнала с  $\delta=3,56$  м.д. вызывает усиление сигнала квартета при 4,01 м.д. и *мезо*-H при 10,03 м.д., а облучение последнего — синглетов при 3,56 и 3,66 м.д. Насыщение сигнала с  $\delta=3,66$  м.д. вызывает усиление сигналов с  $\delta$  10,03 и 4,05 м.д. Последний наблюдается также

при насыщении сигнала  $15^1\text{-CH}_2$ -группы изоциклического кольца (5, 37 м.д.) и, следовательно, принадлежит этильной группе в положении 17. Таким образом, полученные данные однозначно соответствуют структуре 13,15-этан-2,7,12,18-тетраметил-3,8,17-триэтилпорфирина, иначе дезоксофиллоэритроэтиопорфирина (соединение I).

По данным ЯЭО можно не только судить о характере распределения отдельных заместителей по кольцу порфирина, но и установить некоторые закономерности, связанные с изменением концентрации порфирина. Кроме общего сдвига сигналов в сильное поле, при повышении концентрации порфирина изменяется относительное положение сигналов 7- и 18- $\text{CH}_3$ -групп. Изучение концентрационной зависимости химических сдвигов показало, что наиболее чувствительны к изменению концентрации заместители в кольцах *C* и *D*, включая цикlopентановое кольцо. Приведенная на рис. 2 зависимость подтверждает правильность отнесения 7- и 18- $\text{CH}_3$ -групп. Вероятно, стерические взаимодействия при наличии алкильного заместителя в положении 17 приводят к отклонению от плоскости колец *C* и *D*. Вследствие магнитной анизотропии кольцевого тока соседние молекулы будут сильнее экранировать протоны заместителей этих колец [8]. Полученные данные указывают также на то, что сигналы алкильных заместителей в кольце *A* в пределах применяемых концентраций сдвинуты в более сильное поле по сравнению с другими.

Рис. 2  
Концентрационная зависимость химических сдвигов: 1 — 7- и 2 — 18- $\text{CH}_3$ -группа порфирина (соединение I)



Тот факт, что основным представителем порфиринов диктионемового горючего сланца является соединение I, в общих чертах сохранившее строение углеродного скелета хлорофилла *a*, свидетельствует о преобладании в ордовикском бассейне седиментации биологических систем, которые в основном содержали этот фотосинтезирующий пигмент. К таким системам в первую очередь относятся синезеленые водоросли, в состав которых из тетрапиррольных пигментов входит только хлорофилл *a*. Следует отметить, что, согласно общепринятой точке зрения, именно синезеленые водоросли были главным источником органического вещества диктионемового сланца [9].

Маловероятно, что в образовании диктионемового сланца активно участвовали такие планктонные организмы, как динофлагелляты, диатомеи или бурые водоросли, поскольку тогда фоссилизованное органическое вещество должно было бы содержать преимущественно производные хлорофилла *c*, подобные недавно идентифицированным в месельском горючем сланце [10, 11]. Не исключена возможность участия иного водорослевого материала, в котором, наряду с хлорофиллом *a*, в небольших концентрациях имеются другие виды пигментов. Дальнейшее исследование строения порфириновых соединений, присутствующих в диктионемовом сланце в подчиненных количествах, даст воз-

возможность более достоверно судить об участии отдельных представителей ордовикского биоценоза в образовании органического вещества этого сланца.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Мозжелина Т. К., Серебренникова О. В., Красовская Л. И.* Масс-спектрометрическое исследование порфиринов эстонских горючих сланцев // Горючие сланцы. 1986. Т. 3. № 3. С. 276—282.
2. *Мозжелина Т. К., Серебренникова О. В., Бейко О. А.* Состав и хроматографическое поведение ванадилпорфиринов диктионового горючего сланца // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 3. С. 271—278.
3. *Fookes C. J. R.* Structure determination of nickel (II) deoxophylloerythroetioporphyrin and a C<sub>30</sub> homologue from an oil shale: evidence that petroporphyrins are derived from chlorophyll // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 1472—1473.
4. *Fookes C. J. R.* Identification of a homologous series of nickel (II) 15,17-butanoporphyrins from an oil shale // Ibid. P. 1474—1476.
5. *Krane J., Skjetne T., Ternes N.* Nuclear magnetic resonance spectroscopy of petroporphyrins // Tetrahedron. 1983. V. 39. P. 4109—4119.
6. *Wolff G. A., Murray M., Maxwell J. R. et al.* 15,17-butano-3,8-diethyl-2,7,12,18-tetramethylporphyrin — a novel naturally occurring tetrapyrrole // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 922—924.
7. *Chicarelli M. J., Wolff G. A., Murray M. et al.* Porphyrins with a novel exocyclic ring system in an oil shale // Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 4033—4039.
8. *Abraham R. J., Smith K. M.* NMR spectra of porphyrins. 21. Applications of the ring-current model to porphyrin and chlorophyll aggregation // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5734—5741.
9. *Клесмент И. П.* О генезисе прибалтийских горючих сланцев // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 1. С. 12—22.
10. *Osampo R., Callot H. J., Albrecht P.* Identification of polar porphyrins in oil shale // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 198—200.
11. *Osampo R., Callot H. J., Albrecht P. et al.* A novel chlorophyll related petroporphyrin in oil shale // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 2589—2592.

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

*Представил К. Э. Уров  
Поступила в редакцию  
5.01.1987*

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

### **VO-DESOXOPHYLLOERYTHROETHIOPORPHYRIN — THE MAJOR REPRESENTATIVE OF PORPHYRINS OF DICTYONEMA SHALE**

By using double resonance and Oberhauser nuclear effect data and PMR-spectroscopy the structure of the major representative (C<sub>32</sub>) of vanadyl porphyrins of dictyonema shale was established. The peculiarities of the C<sub>32</sub> structure indicate its formation from chlorophyll whose source material may have been blue-green algae.

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