

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

**VO-ДЕЗОКСОФИЛЛОЭРИТРОЭТИОПОРФИРИН —
ОСНОВНОЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ПОРФИРИНОВ
ДИКТИОНЕМОВОГО 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].

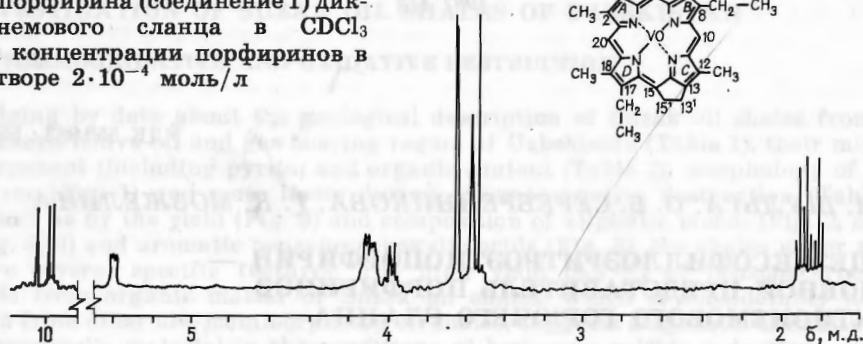
В настоящей работе C_{32} -порфирин ордовикского диктионемового сланца выделяли по методике, описанной в [2], и демедалировали обрабатывая концентрированной серной кислотой. Полученное свободное порфириновое основание исследовали методом ПМР-спектрометрии с использованием данных по ядерному эффекту Оверхаузера (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 демедалированного C_{32} -гомолога порфиринов диктионемового сланца (рис. 1) наличествуют сигналы трех β-этильных и

Рис. 1

ПМР-спектр деметаллированного С₃₂-порфирина (соединение I) диктанионового сланца в CDCl₃ при концентрации порфиринов в растворе 2 · 10⁻⁴ моль/л



четырех β-метильных заместителей, трех мезо-Н и двух СН₂-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 δ=3,60 м.д. (3,57 м.д. при концентрации порфирина в растворе 7 · 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 СН₂-группы изоциклического кольца. Эксперименты по ЯЭО продемонстрировали, что данный сигнал усиливается при насыщении сигнала мезо-протона с δ=9,97 м.д. Одновременно наблюдается сигнал метиленовых протонов этильного заместителя в положении 8 (δ=4,13 м.д.). Облучение синглета при 3,68 м.д. приводит к усилению известного уже сигнала с δ=4,13 м.д. и сигнала мезо-протонов с δ=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 · 10 ⁻⁴	7 · 10 ⁻³	
20-Н	10,07с	10,03	3,56, 3,66
5-Н	10,01с	9,99	4,01, 3,68
10-Н	9,99с	9,97	4,13, 3,57
115'-СН ₂	5,48м	5,37	4,05, 4,03
8-С ₂ H ₅	4,15к, 1,89г	4,13, 1,88	-
17-С ₂ H ₅	4,14к, 1,79г	4,05, 1,75	-
13'-СН ₂	4,10м	4,03	-
3-С ₂ H ₅	4,02к, 1,85г	4,01, 1,85	-
18-СН ₃	3,70с	3,66	10,03, 4,05
7-СН ₃	3,69с	3,68	999, 4,13
12-СН ₃	3,60г ($J=1,4$ Гц)	3,57	-
2-СН ₃	3,57с	3,56	10,03, 4,01

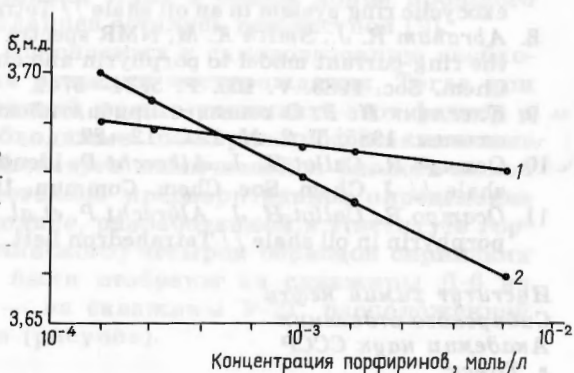
*Приведены химические сдвиги сигналов, усиливающихся при облучении сигнала соответствующего заместителя в первой колонке.

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

при насыщении сигнала 15^1 - 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 дезоксофиллоэритропорфирина (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- CH_3 -групп. Изучение концентрационной зависимости химических сдвигов показало, что наиболее чувствительны к изменению концентрации заместители в кольцах *C* и *D*, включая циклопентановое кольцо. Приведенная на рис. 2 зависимость подтверждает правильность отнесения 7- и 18- 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- 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 фоссилизированное 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 диктионемового горючего сланца // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 3. С. 271—278.
3. *Fookes C. J. R.* Structure determination of nickel (II) deoxyphylloerythroetioporphyrin and a C₃₀ 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., Telnes 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. *Ocampo R., Callot H. J., Albrecht P.* Identification of polar porphyrins in oil shale // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 198—200.
11. *Ocampo 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 (C₃₂) of vanadyl porphyrins of dictyonema shale was established. The peculiarities of the C₃₂ 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*