

ПОРФИРИНЫ НЕФТИ: ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ**А.С. Малясова, Ф.А. Абиева, О.И. Койфман**

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, г. Иваново, Ивановская область, 153000
E-mail: bubnalla@yandex.ru

Порфирины – самые распространенные пигменты в природе. К ним относятся гемоглобины, хлорофиллы, цитохромы и другие ферменты. Они также присутствуют в выделениях животных, оперении птиц, раковинах моллюсков, в нефти. Порфирины обнаружены не только в нефтях, но и в метеоритах, в осадочных (изверженных) горных породах, минералах эндогенного происхождения, а также в асфальтитах, углях, торфе, сланцах, карбонатах, глубинных водах и т.д.

Порфирины служат свидетелями геохимической истории той или иной осадочной породы, а также генезиса горючих полезных ископаемых. Данные о составе металлопорфиринов могут быть использованы для нахождения основного источника органического вещества, установления окислительно-восстановительных условий накопления и диагенеза осадков, воссоздания термической эволюции отложений.

Открытие в нефтях порфириновых молекул берет свое начало с конца 19 века. В представленной работе прослежен путь открытия и идентификации этих макрогетероциклических соединений в природных горючих ископаемых.

Ключевые слова: нефть, геопорфирины, история открытия, схема Трайбса

PORPHYRINS OF OIL: RESEARCH AND THE HISTORY OF DISCOVERY**A.S. Malyasova, F.A. Abieva, O.I. Koifman**

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky av.7, Ivanovo, Russian Federation, 153000
E-mail: bubnalla@yandex.ru

Porphyryns are the most common pigments in nature. These include hemoglobins, chlorophylls, cytochromes and other enzymes. They are also present in animal secretions, bird plumage, shellfish shells, and oil. Porphyrins are found not only in oils, but also in meteorites, sedimentary (igneous) rocks, minerals of endogenous origin, as well as in asphaltites, coals, peat, shales, carbonates, deep waters, etc.

Porphyryns serve as witnesses to the geochemical history of a particular sedimentary rock, as well as the genesis of combustible minerals. Data on the composition of metalloporphyrins can be used to find the main source of organic matter, establish redox conditions for accumulation and diagenesis of sediments, and recreate the thermal evolution of sediments.

The discovery of porphyrin molecules in oils dates back to the late 19th century. The presented work traces the path of discovery and identification of these macroheterocyclic compounds in natural fossil fuels.

Key words: oil, geoporphyrins, the history of discovery, the Tribes scheme

Для цитирования:

Малясова А.С., Абиева Ф.А., Койфман О.И. Порфирины нефти: исследования и история открытия. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 3. С. 104–113. DOI: 10.6060/RCJ.2023673.15.

For citation:

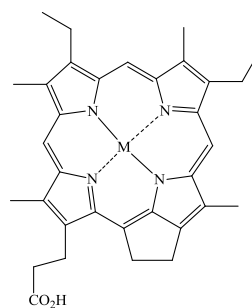
Malyasova A.S., Abieva F.A., Koifman O.I. Porphyrins of oil: research and the history of discovery. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 3. P. 104–113. DOI: 10.6060/R CJ.2023673.15.

Впервые порфирины в нефтяных объектах обнаружил немецкий химик Келер¹ в 1879 г. Он представил снимки спектров поглощения экстрактов из нефтей, на которых были запечатлены полосы поглощения этих пигментов, однако расшифровать их ему не удалось. В 1934 г. А. Трайбс² обнаружил порфирины в нефтях и породах, расшифровал их спектры, идентифицировал эти соединения как ванадиевые и железные порфирины и выдвинул первую гипотезу относительно их биологического происхождения [1–5]. В это же время Барлот и Радиль также обнаружили в экстрактах горючих сланцев присутствие «нескольких порфиринов» методом флуоресцентной спектроскопии [6, 7].

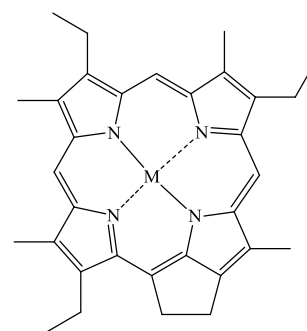
Трайбс извлек порфирины из большого числа разного рода пород (сланцы, угли, бурые угли, фосфориты), экстракты которых охарактеризованы методом UV-Vis спектроскопии. В некоторых отложениях он обнаружил до 0,4% порфиринов от общей массы. Обработка экстрактов отложения (осадка) и сырой нефти ледяной уксусной кислотой, вследствие деме­таллизации давала порфириновые свободные основания. Их разделение он проводил, используя способность порфиринов растворяться в соляной кислоте определенной концентрации (число соляной кислоты – концентрация раствора соляной кислоты, экстрагирующая 2/3 растворенного в эфирном растворе порфирина). В 1934 [1] году Трайбс, исследуя структуру порфиринов, содержащихся в горючих сланцах из Верхнего Триасового образования Альп, предположил, что это дезоксофиллоэритрин и его декарбоксилированный аналог дезоксиофиллоэритроэтиопорфирин (ДФЭП).

В этом же году Трайбс в своей следующей

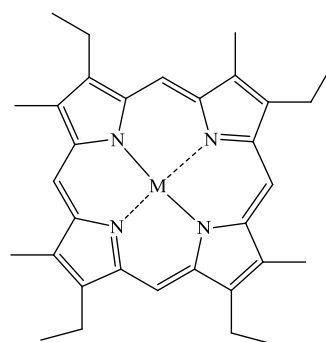
статье [3] представил структуру «мезоэтиопорфина» (ЭТИО), более известную как этиопорфирин III, а также обнаружил следы мезопорфирина IX, и это позволило ему предположить происхождение обоих соединений из гема. Наблюдая присутствие в геологических образцах карбоновых кислот и их декарбоксилированных аналогов, Трайбс предложил использовать термическое декарбоксилирование порфиринов, данный факт был подтвержден им экспериментально. В 1935 году он определил [2], что комплексообразующим металлом является ванадий, металл, который часто находили в золе пиролизатов сырой нефти или сланца. В следующем году он расширил свои исследования до углей [4], в которых содержались только небольшие порфирины типа «этио».



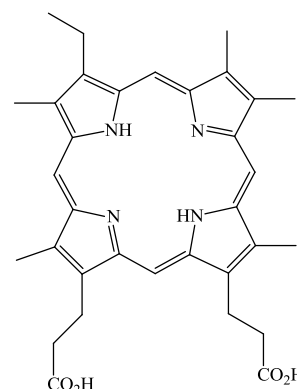
Дезоксофиллоэритрин



Дезоксофиллоэритроэтиопорфирин (ДФЭП)



Этиопорфирин III



Мезопорфирин IX

¹ В литературных источниках практически нет сведений о данном ученом.

² Альфред Трайбс немецкий органический химик, которому приписывается создание области органической геохимии. Родился в 1899 г. в Оберштейне (Рейнланд, Германия). Окончил Мюнхенскую высшую техническую школу. Он получил степень PhD под руководством Ганса Фишера в Мюнхенском техническом университете. Фишер получил Нобелевскую премию по химии за выяснение структуры порфиринов. В 1930-х годах Трайбс обнаружил металлопорфирины в нефти. Это открытие позволило подтвердить биологическое происхождение нефти, которое ранее было спорным. А. Трайбс умер в 1983 году. В 1986 году состоялся симпозиум к юбилею Трайбса [8], на котором выступали ведущие ученые в области нефтей.

В 1936 году Трайбс представил свои результаты в обзоре в журнале «*Angewandte Chemie*» [5] и поэтапно обсудил путь деградации порфиринов, начиная с хлорофилла *a* и гема. Эта схема в настоящее время известна как гипотеза «Трайбса» и суммирована в «схеме Трайбса» (схема 1).

Данная схема предполагает, что предше-

ственным VO (II) ДФЭП является хлорофилл *a*, самый распространенный из растительных пигментов. Однако, как отмечает ряд авторов^{3,4} [8–11], хлорофилл *a* не является единственным предшественником ДФЭП, и диагенетические пути (диагенез - преобразование осадка в собственно осадочную породу), подобные таковым в «схеме Трайбса», могут быть предложены и для хлорофиллов *b*, *c* (рис. 1), бактериохлорофилла *a*, и других хлорофиллов.

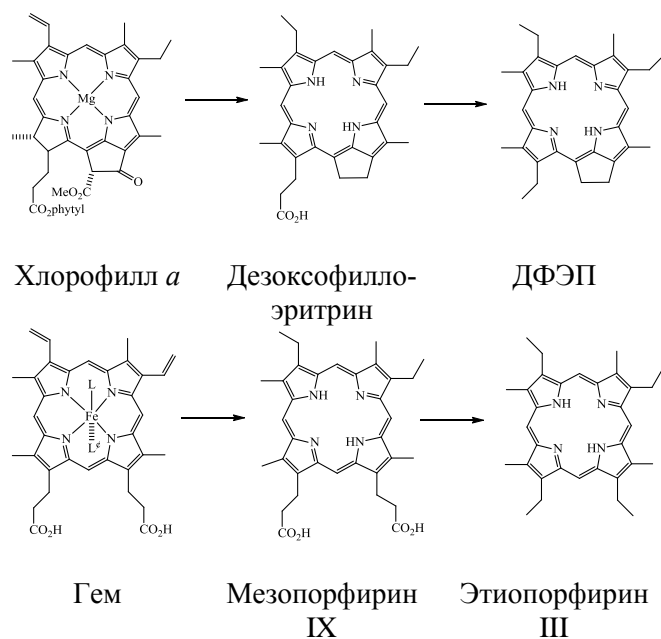


Схема 1. «Схема Трайбса»

В исходной схеме Трайбса диагенетическое превращение хлорофилла *a* в VO (II) ДФЭП включало демеаллирование Mg, гидролиз фитильных и карбометокси групп, восстановление, ароматизацию и декарбоксилирование с получе-

нием ДФЭП, который металлизирован ионом VO²⁺ или Ni²⁺ (схема 2). Считалось, что эти реакции происходят при увеличении теплового напряжения в результате уплотнения и захоронения осадков. Эти диагенетические стадии перекрываются и их последовательность осложняется конкурирующими реакциями или альтернативными путями (например, раннее расщепление изоциклического кольца [12] и т. д.), которые не являются частью оригинальной схемы Трайбса.

В 1948 году Е.А. Глебовская и М.В. Волькенштейн⁵ [13], впервые применив методику объективной спектрофотометрии и из данных изучения эмиссионных спектров, впервые полученных не из зол битума в целом, а для экстрактов, содержащих порфирины, доказали, что принимаемый ранее Трайбсом комплекс порфирина с железом оказался на самом деле никелевым.

Дж. Эрдман⁶ [14] уточнил, что в нефтях порфирины связаны в комплексные соединения с ионом VO²⁺, а такой комплекс правильнее называть не ванадиевым, а ванадилловым.

В 1966 году Бейкер⁷ получил первые до-



⁵ Михайл Владимирович Волькенштейн - советский физико-химик и биофизик, член-корреспондент РАН. Заведовал лабораторией физики биополимеров Института молекулярной биологии АН СССР, возглавлял отдел в Институте биофизики АН СССР, являлся профессором кафедры физики живых систем Московского физико-технического института.

Специалист в области молекулярной спектроскопии, физики макромолекул, молекулярной биофизики. Руководитель общемосковского теоретического семинара по проблемам биофизики (1967-1991). Избран членом-корреспондентом АН СССР 1 июля 1966 года. В 1950-е годы заложил основы применения методов статистической физики в науку о полимерах. Автор теории интенсивностей в колебательных спектрах молекул; развил статистическую физику макромолекул на основе, так называемой поворотной-изомерной теории; провёл теоретические и экспериментальные исследования строения и свойств молекул, полимеров и биополимеров. С начала 1960-х занялся исследованиями в области молекулярной биологии и биофизики. Здесь он сделал значительный вклад в физику катализа белками-ферментами и фактически стал одним из основоположников биоинформатики. Основал научные школы в области физики макромолекул и биологической физики.

⁶ Дж. Гордон Эрдман - университет Карнеги - Меллон, Питтсбург (штат Пенсильвания, США)

⁷ Эрл Бейкер - университет Карнеги - Меллон, Питтсбург (штат Пенсильвания, США)

³ Мария Инес Чикарелли (порт. Chicarelli, I. M.) – в 1985 защитила докторскую степень в Бристольском Университете по теме « Порфирины горючих сланцев Серпиано: структура и значимость». Руководитель – Джеймс Р. Максвелл. Области исследований: органическая химия, порфирины нефти, химия и геохимия порфиринов.



⁴ Джеймс Р. Максвелл – старший научный сотрудник и профессор органической химии Бристольского Университета. Соредактор журнала «Organic Geochemistry». Области исследований: молекулярные и изотопные разработки в современных и древних отложениях.

стоверные масс-спектральные данные порфиринов, выделенных из нефтей. Он считал что, схема преобразования хлорофилла, предложенная Трайбсом (схема 2), приводит только к одному конечному продукту, то есть к ДФЭП. Эта схема не учитывает наличие ряда гомологов, которые, как показали Бейкер и другие авторы присутствуют в нефти [15].

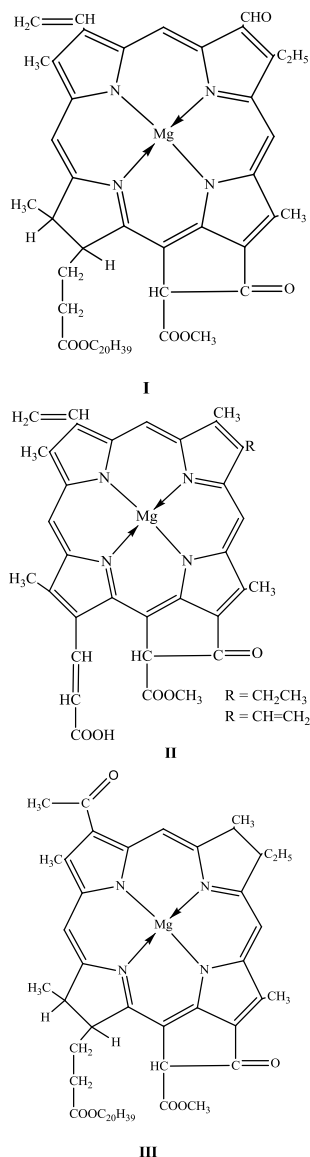


Рис. 1. Структурные формулы хлорофиллов б I, с II и бактериохлорофилла а III

А в 1978 году, Бейкер и Палмер написали главу «Геохимия порфиринов» для книги Долфина «Порфирины» [16], отразив ситуацию в конце 1970-х годов: идентификация ряда соединений согласно уровню ненасыщенности и UV- vis спектроскопии, с использованием отношения ДФЭП / ЭТИО в качестве индикатора возраста осадочного органического вещества. Они провели подробное

обсуждение последовательности реакций по схеме Трайбса (схема 2).

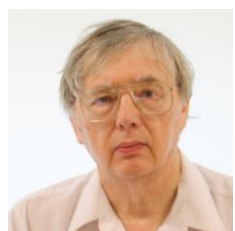
Значительная часть имеющейся информации о диагенезе хлорофилла была получена Бейкером и его группой из исследования морских отложений в ходе проекта глубоководного бурения. (Deep Sea Drilling Project). Эти исследования были всесторонне рассмотрены Бейкером и Лауда⁶ [8, 10], которые считали, что геохимическая эволюция порфиринов начинается с форбидов. Таким образом, начальные стадии разложения хлорофилла на феофорбид а (предшественник пиреофорбида а) (схема 2) являются химическими или биологическими и происходят в водном столбе или верхнем осадочном слое. Начальные стадии диагенеза феофорбида во вновь образованном осадке включают дефункционализацию, которая может происходить химически или микробиологически опосредованной, с получением дигидропорфиринов. Исследования авторов^{7,8} [18–20] поддерживали идею раскрытия изоциклического кольца во время



⁶ Дж. У. Лауда – преподаватель кафедры химии и биохимии Флоридского атлантического университета. Области исследований: пигменты хлорофилла, производных хлорофилла, каротиноидов и некоторых полиароматических углеводородов. С конца 70-х до начала 90-х годов занимался органическими геохимическими исследованиями глубоководных, озерных и прибрежных отложений, геопорфиринами нефтяных сланцев и нефтей.



⁷ Ричард А. Йост – профессор химической кафедры Университета Флориды. Специалист в области аналитической масс-спектрометрии. Занимается разработкой инструментария первой системы MS / MS с лазерным микрозондом, способным отображать уровни следов лекарств и биомолекул в образцах тканей.



⁸ Джеймс М. Квикке – профессор Международного университета Флориды. Области исследований: органическая химия, химия и геохимия порфирина, масспектрометрический анализ.

ранних диагенетических стадий.

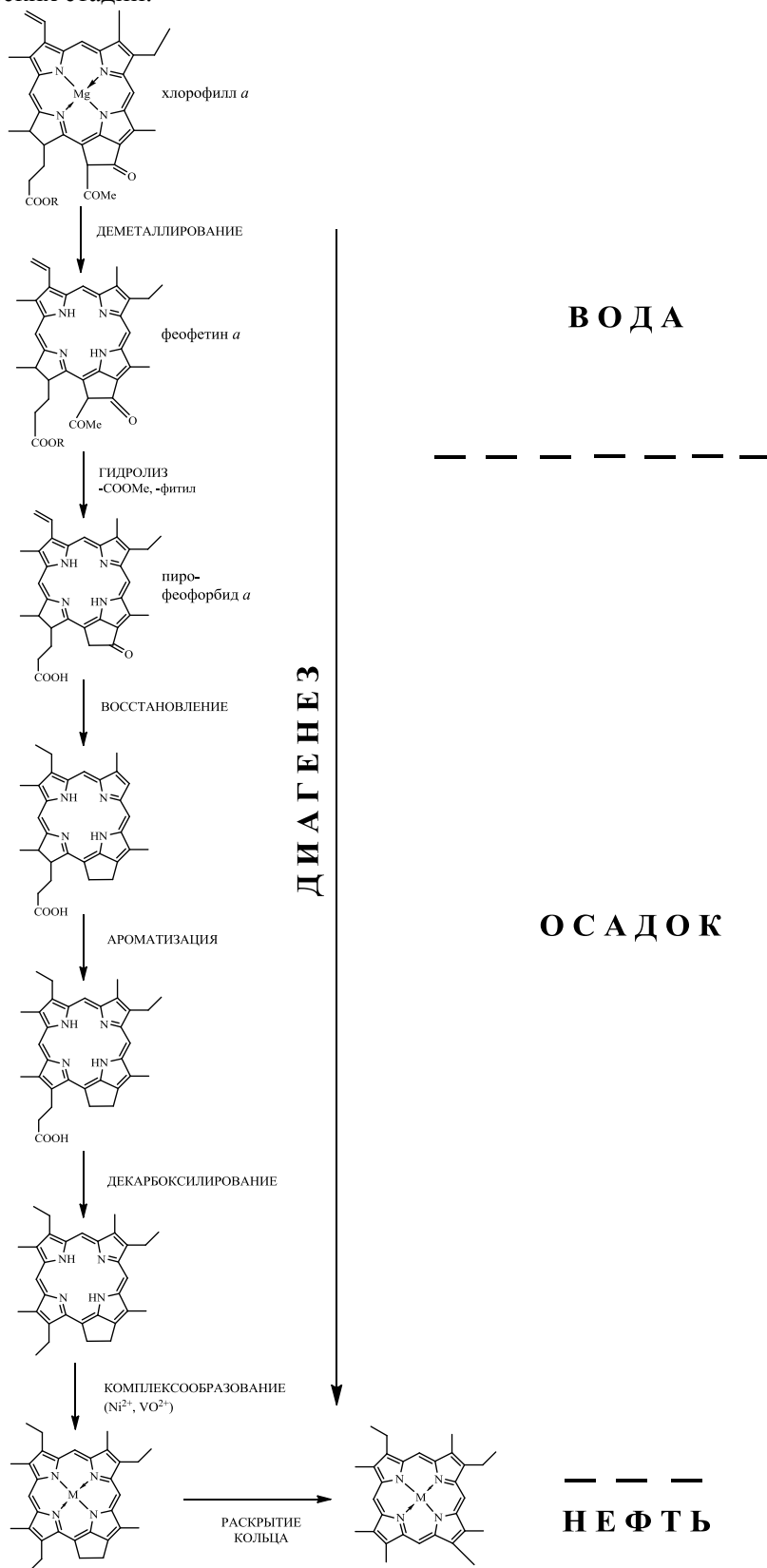


Схема 2. Схема Траубса – Корвинаба для геохимического преобразования хлорофилла *a* в металлопорфирины [4, 8, 10, 16, 17]

Преобладание Ni (II) и VO (II) среди геопорфиринов интерпретировалось как свидетельство биологического происхождения никеля и ванадия в комплексах [21]^{9,10}. Однако Леван и Мей-



⁹Манская София Моисеевна (1899-1989 гг.) – доктор биологических наук, старший научный сотрудник. Училась и работала в Государственном Ленинградском университете на биологическом факультете по специальности «физиология и биохимия растений». С 1941 г. работала в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского.

В течение своей научной деятельности работала в области физиологии и биохимии растений под руководством академика В.И. Палладина, академика А.Н. Баха и академика А.И. Опарина. Основные положения теории окислительных процессов, созданной этими учеными, дали направление работам С.М. Манской. Ею разработан вопрос об образовании лигнина в растениях и сохранению его в ископаемых породах, представление о миграции металлов с органическим веществом в форме комплексов различной прочности, в зависимости от состава органического вещества и условий образования комплексов.

С.М. Манская автор 110 научных статей и 2 монографий в соавторстве с Дроздовой Т.В.

С.М. Манская награждена Орденом В.И. Ленина (1953 г.).



¹⁰Дроздова Татьяна Васильевна (1918-1980 гг.) – доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР.

Т.В. Дроздова занималась изучением органического вещества остатков древних организмов в осадочных породах и также органического вещества в современных морских осадках.

Занималась изучением форм соединений металлов с ископаемым органическим веществом в углях и породах, образованием высокополимерных соединений, миграцией микроэлементов в породах и почвах. В 1966 г. Дроздова Т.В. получила премию им. В.И. Вернадского как соавтор монографии «Геохимия органического вещества». Она опубликовала более 70 научных работ, две монографии в соавторстве с Манской С.М.

нард¹¹ [22] пришли к выводу, что обогащение никеля и ванадия в осадочных битумах по сравнению с типичными источниками морской биоты показывает, что, за редким исключением источник никеля и ванадия не может быть эндемическим и что водный столб наложения осадка был вероятным источником металлов для образования комплексов. Таким образом, для эффективной металлизации потребуется «открытый» осадок, т. е. диффузия ионов металлов из вышележащего слоя воды.

Образование порфиринов Ni (II) и VO (II) в созревающем осадке является результатом сочетания факторов, включая численность и видообразование металлов в осадочной среде и термодинамическую и кинетическую стабильность металлопорфиринов в определенное геологическое время [22].

Леван и Мейнард [22] пришли к нашему взгляду к абсолютно правильному выводу, что обилие порфиринов Ni (II) и VO (II) по сравнению с другими металлопорфиринами должно быть связано с высокой термодинамической и кинетической устойчивостью макроцикла Ni²⁺ и VO²⁺ порфирина в осадочной среде. Термодинамическая и кинетическая устойчивость этих комплексов была показана в исследованиях [22–29] и детально обсуждена Б.Д. Березиным и О.И. Койфманом [30].

Как правило, содержание в нефтях ванадилпорфиринового комплекса выше, чем никельпорфиринового. Их соотношение колеблется от 1,59 до 6,00 в нефтях Таджикской депрессии [31]. Никелевый комплекс практически отсутствует во многих нефтях Пермского Прикамья [32]. Имеются сведения также о существовании свободных (некомплексированных) порфиринов. Например, они были обнаружены в сланцах из Серпяно [33]. Нефти Пермского Прикамья являются наиболее «порфиринемкими» и содержат от 0,1 до 520 мг/100 г нефти ванадилового комплекса и от 0,25 до 20 мг/100 г нефти никелевого комплекса порфиринов [32]. Для нефтей Западной Сибири эти цифры соответственно равны от 0,05 до 20 мг/100 г нефти и от 0,01 до 0,8 мг/100 г нефти [34]. В нефтях Башки-



¹¹Дж. Барри Мейнард – профессор университета Цинциннати (США). Интересы исследования: химия металлов на поверхности Земли, металлосодержащие отложения, породы и руды.

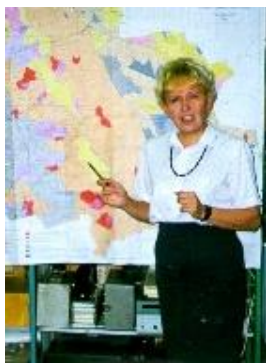
рии (арланская нефть) суммарное содержание порфиринов в среднем составляет 30 мг/100 г нефти [32].

В исследованиях [15, 33, 35]^{12,13} было показано, что порфирины нефти представляют собой очень сложную смесь гомологов, относящихся к пяти рядам, причем наибольшее количество порфиринов (80 – 95%) приходится на два основных ряда. Соединения первого ряда (М) соответствуют алкилпорфиринам с различным количеством углеродных атомов в боковых алкильных цепях (рис. 2, I). Молекулярный вес этих гомологов под-



¹²Антипенко Владимир Родионович - ведущий научный сотрудник, доктор химических наук института ИХН СО РАН.

Область научных интересов: состав, структура компонентов нефтей и нетрадиционных источников углеводородного сырья (природные битумы, горючие сланцы) и продуктов их термической и термокаталитической переработки. Термические методы анализа нефтяных компонентов. Анализ состава структурных фрагментов, связанных через эфирные и сульфидные мостики в масляных компонентах нефтей и природных битумов методами термической и селективной химической деструкции.



¹²Серебренникова Ольга Викторовна - доктор химических наук, профессор кафедры геологии и разведки месторождений полезных ископаемых и кафедры геологии и разработки нефтяных месторождений Института природных ресурсов Томского политехнического университета, заведующая лабораторией природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, специалист в области органической геохимии и нефтехимии.

Область научных интересов: органическая геохимия и нефтехимия, выявление закономерностей в составе, химическом строении и распределении в осадочной толще отдельных классов хемофоссилий, зависимости их состава от источника, обстановок накопления исходного нефтематеринского вещества и условий трансформации в процессе нефтеобразования. Награждена медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени, присвоено звание «Почетный нефтяник».

Автор монографии «Геохимия порфиринов».

чиняется выражению $310 + 14n$, где n – число групп $-CH_2-$ в алкильных заместителях порфиринового цикла, а масса 310 соответствует молекулярной массе порфирина ($C_{20}H_{14}N_4$). Гомологи второго ряда (М-2) – моноциклоалканопорфирины отличаются на две единицы в сторону уменьшения молекулярного веса и представляют собой соединения, гомологичные ДФЭП. Эти соединения содержат углеводородный мостик, который соединяет пиррольное и соседнее с ним местоположение (рис. 2, II). Соотношение соединений с такими структурными различиями меняется от нефти к нефти; как правило, концентрация их выражается величинами одного порядка. Гораздо меньшее количество порфиринов (5-10%) имеют в своей основе, бициклоалканопорфириновую структуру, отличающуюся от алкилпорфиринов на 4 единицы массы (ряд М-4) (рис. 2, III). Порфирины рядов (М-6) и (М-8) с массой меньшей на 6 и 8 единиц, чем масса алкилпорфиринов, содержатся в нефти в незначительном количестве и образуют так называемые минорные ряды.

Металлопорфирины, имеющие в основе все пять перечисленных структур, представлены в нефти в виде непрерывных изобарных серий. Начальные их члены содержат обычно 5-7 алкильных атомов углерода в боковых заместителях порфиринового цикла, конечные – до 25-30 углеродных атомов. Максимальное содержание в каждом ряду приходится обычно на гомологи с 10-13 алкильными углеродными атомами [15, 36].

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ПОРФИРИНОВ ИЗ НЕФТЕЙ

Приемы выделения металлосодержащих соединений из нефтей и нефтяных компонентов подразделяются на три группы [35]¹⁴:

1. Обработка нефти кислотами с целью демеаллирования порфиринов и перевода свободных порфириновых оснований в кислотную фазу с последующей нейтрализацией кислоты и экстракцией демеаллированных порфиринов органическими растворителями [36].

2. Образование нерастворимых в углеводородных системах молекулярных комплексов нефтяных металлопорфиринов с кислотами Льюиса с последующим разрушением комплексов и регенерацией металлопорфиринов.

3. Селективная экстракция металло-

¹⁴ Плюснин Анатолий Николаевич – кандидат химических наук, с 1978 по 1981 г. исполнял обязанности директора Института химии нефти СО РАН. Специалист в области гетероатомных соединений. Исследования А. Н. Плюснина и его учеников были посвящены разработке сольвентно-координационного способа очистки нефтяного сырья.

порфиринов полярными, несмешивающимися с экстракта. нефтью растворителями с последующей очисткой

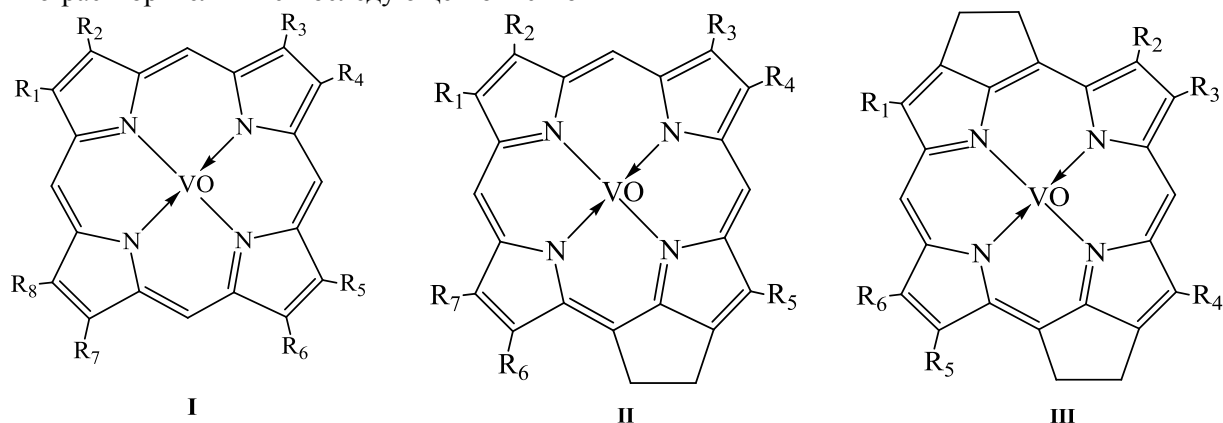


Рис. 2. Структурные формулы нефтяных ванадилпорфиринов
I – алкилпорфирин, II – моноциклоалканопорфирин, III – бициклоалканопорфирин

В первой группе методов в качестве деме-таллирующих агентов используются такие кислоты, как уксусная и муравьиная, насыщенные бромистым водородом [1, 37, 38], сульфокислоты [39, 40], серная [41] и фосфорная кислоты [42]. Для деме-таллизации всей массы порфиринов нефти обычно используют обработку газообразным бромистым водородом, растворенным в ледяной уксусной кислоте. Обработка соляной кислотой [42], хотя и не вызывает разрушения порфиринового ядра, но и не приводит к образованию свободных оснований. Для деме-таллизации фосфорной кислотой по условиям метода требуется довольно высокая температура (180 °C) [42].

Наиболее удачные результаты были полу-чены авторами [41] при деме-таллизации выделен-ных металлокомплексов концентрированной сер-ной кислотой. Реакция происходит при понижен-ной температуре (13-15 °C) за 3-5 минут. Хотя при этом небольшая часть порфиринов остается в виде металлокомплексов, основная масса (80-90%) превращается в свободные основания. Раз-рушение свободных порфириновых оснований за короткое время контакта с кислотой ничтожно.

Однако при использовании данного мето-да выделения происходит значительное разруше-ние самих порфириновых структур (выход 20-60%), которое не позволяет разделять выделен-ные комплексы ванадила и никеля. К тому же опи-санный выше метод ограниченно применим к нефтям с малым содержанием порфиринов. К преимуще-ствам выделения посредством кислотного деме-таллирования можно отнести малую трудоемкость и в некоторых случаях возможность получать сразу сравнительно чистые концентраты порфирино-вых соединений [36].

Вторая группа методов – выделение ком-плексообразованием – применима в основном для легких нефтей, содержащих небольшие количе-ства асфальтосмолистых веществ, а также для нефтяных фракций [43, 44] и позволяет полностью выделить нефтяные порфирины даже при содер-жании их в малых количествах.

Третья группа методов выделения – экс-тракционная является более перспективной. В качестве растворителей, используемых для экстрак-ции, применяются этиловый спирт [45], ацетонит-рил [46], пиридин [47], ДМФА [48]. Авторы рабо-ты [49] в качестве экстрагентов использовали аце-тонитрил, ацетон, *n*-бутанол, этанол, а также смесь бензола с метанолом. К преимуществам данной группы выделения относятся: мягкие условия процессов, отсутствие каких-либо пре-вращений, что полностью гарантирует неизмен-ность выделенных из нефти порфиринов.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Большинство геопорфиринов растворимы в растворителях с низкой полярностью, в частно-сти хлорированных и ароматических растворите-лях, и могут быть подвергнуты классическим хро-матографическим методам. Широко использу-ется колонка с силикагелем и тонкослойная хро-матография, иногда в процедуру очистки вклю-чают хроматографию на оксиде алюминия. Часто используются смеси углеводородов и хлориро-ванных растворителей. Существует, по меньшей мере, один пример использования сверхкритиче-ской жидкости в качестве элюента [50].

Высокоэффективная жидкостная хро-матография (ВЭЖХ) является единственным методом, позволяющим выделять чистые отдельные соеди-

нения. Когда используется нормальная фаза (силикагель), основные порфирины свободного основания имеют тенденцию к медленному элюированию и было рекомендовано добавление пиридина [51, 52]. Обратенно-фазовая ВЭЖХ [53, 54] используется чаще, но требует полярных растворителей. Это является серьезным ограничением, если речь идет о комплексах с низкой полярностью, в частности никеля, по крайней мере, с точки зрения количества продукта, который можно обрабатывать за один проход, поскольку алкильные или циклоалкилпорфирины имеют низкую растворимость в обычных полярных растворителях, таких как смеси на основе метанола [55].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ПОРФИРИНОВ

Для исследования нефтяных порфиринов в основном используют методы электронной спектроскопии в видимом и УФ-диапазоне и масс-спектрометрию.

В работе [56]¹⁵ сделана попытка дать по возможности наиболее полный обзор работ по спектроскопии порфиринов. В ходе изложения авторы стремились изложить с единой точки зрения конкретные достигнутые результаты и отметить еще не решенные проблемы. Изучение ИК-спектров органических соединений позволяет получать важные сведения о строении и оптических свойствах молекул. Вместе с тем применение методов ИК-Фурье спектроскопии к очень сложным молекулам приносит зачастую весьма ограниченные сведения. Порфирины с этой точки зрения являются весьма сложными соединениями. Поло-

са поглощения порфина, соответствующая N-H валентным колебаниям, расположена у 3305 см⁻¹, тетрафенилпорфина – 3315 см⁻¹, мезопорфина – 3305 см⁻¹. Смещение полосы происходит закономерно по мере усложнения молекулы. Рассмотрение частот деформационных колебаний N-H группы показывает ту же закономерность (920-1010 см⁻¹) [55].

Для определения концентрации металлопорфиринов в нефтях и нефтяных компонентах широко используется метод электронной спектроскопии в видимой области.

Для определения концентрации ванадил- и никельпорфиринов в нефтях с низким их содержанием необходимо их предварительное концентрирование. Для выделения концентратов металлопорфиринов из нефтей применяется два основных метода – горячая спирто-ацетоновая экстракция или экстракция диметилформамидом [57]¹⁶.

Авторами работы [58] был разработан и запатентован способ ускоренного способа определения концентрации ванадил- и никельпорфиринов в битумоидах. Для этого нефтяные образцы разделяются при помощи адсорбционной хроматографии, используя в качестве неподвижной фазы силикагель

АСКГ, на три фракции и спектрофотометрируют полученные растворы фракций в области 450 – 650 нм. Концентрацию ванадил- и никельпорфиринов считают по интенсивности полос поглощения при 570 нм и 550 соответственно [55].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 20-13-00285П.

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии кон-

¹⁵ Гуринович Георгий Павлович – советский и белорусский физик. Академик Национальной академии наук Белоруссии, доктор физико – математических наук, профессор. Работал в институте физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Белоруссии (Институт физики НАН Белоруси). В 1965 году он возглавил Лабораторию фотохимии (с 1992 года — в составе института молекулярной и атомной физики НАН Белоруссии). В 1992—1994 годах Гуринович занимал должность главного редактора «Журнала прикладной спектроскопии». Научные работы Гуриновича посвящены вопросам спектроскопии, люминесценции, фотохимии биологически активных соединений. Он получил ряд принципиальных результатов по спектроскопии хлорофиллоподобных молекул: выявил зависимость степени поляризации люминесценции растворов этих соединений от частоты возбуждающего света, развил экспериментальные методы исследования спектров этих веществ, измерил квантовые выходы всех стадий их основных фотореакций. Цикл работ «Фотоника биологически важных пигментов и их аналогов» был удостоен Государственной премии БССР в 1980. Гуринович является автором 25 изобретений и более 280 научных работ.

¹⁶ Колганова Маргарита Матвеевна – сотрудник Сибирского научно – исследовательского института геологии, геофизики и минерального сырья (СНИИГГиМСе). После защиты кандидатской диссертации (30.05.75) – стала заведующей лабораторией битуминологии. Ее работы связаны с изучением нефтей Западной и Восточной Сибири. Ей принадлежит создание методики определения ванадия, никеля и порфиринов в нефтях. В коллективных работах с другими специалистами института в области геологии и геохимии она выявляла условия накопления и особенности геохимии органического вещества верхнепермских отложений Вилуйской синеклизы, параметры нефтегазоносности севера Сибирской платформы, определила геохимические особенности состава битумоидов газонсых толщ в краевых депрессиях Сибирской платформы. Опубликовала в соавторстве более 40 работ.

фликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. Treibs A., Lieb J. Anal. Chem. 1934. V. 509. P. 103–108.
2. Treibs A. Justus Lieb. Annal. Chem. 1935. V.517. P. 72–196.
3. Treibs A. Liebigs Ann. Chem. 1934. 510. p. 42.
4. Treibs A. Liebigs Ann. Chem. 1936. V. 520. p. 144.
5. Treibs A. Angew. Chem. 1936. V. 49. p. 682.
6. Barlot J., Hradil G. XIVe Congres Chim. Ind., Paris. 1934. V. 92. p. 291.
7. Hradil G., Dhere C., Barlot J. Abstr. Congres Int. Mines, Met. Geol. 1934. 14. p. 515.
8. Filby H., Royston H. II, Jan F. ACS symposium series. - New York. p. 436.
9. Baker E.W., Louda J. W. John Wiley. - London, 1983. P. 401–421.
10. Baker E.W., Louda J.W., John R. B. Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1986. P. 125–225.
11. Chicarelli I. M., Kaur S., Maxwell J. R. ACS Symposium series 344. - New York. 1987. – p.345.
12. Barwise A.J.G., Roberts I. Org. Geochem. 1984. V. 6. P. 167–76.
13. Глебовская Е.А., Волькештейн М.В. Журн. общ. химии. 1948. № 18. С. 1440–1443.
14. Эрдман Д.Г. Геохимия высокомолекулярных неуглеводородных фракций нефти. - В кн.: Органическая геохимия / Д.Г. Эрдман // - М.: Недра. 1967. С. 105-120.
15. Baker E. W. J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 2311.
16. Baker E.W., Palmer S.E. Academic Press., New York, 1978. V. 1. P. 485–551.
17. Corwin A.H., Baker E.W. A report to Petroleum Research Fund of Am. Chem. Soc. Jan. 1959. V. 10. P. 257.
18. Ocampo R., Callot H.J., Albrech P.J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985. P. 198–200.
19. Quirke J. M. E., Yost R. A., Trichet E.D. Gordon and Breach Publishers. – London, 1986. – p. 278.
20. Shiobara M., Taguchi K. Eds.; ENADISMA: Madrid, 1977. P. 237–251.
21. Manskaya S.M., Drozdova T.V. Pergamon Press: Oxford, 1968.
22. Lewan M.D., Maynard J.B. Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. P. 2547–2560.
23. Березин Б.Д., Дробышева А.Н. ЖФХ. 1966. №. 40. С. 719.
24. Березин Б.Д., Дробышева А.Н. ЖФХ. 1967. №. 41. С. 719.
25. Березин Б.Д., Дробышева А.Н. ЖФХ. 1968. №. 42. С. 2092.
26. Березин Б.Д., Дробышева А.Н. Ж. неорг. Химии. 1968. №. 13. С. 2720.
27. Дробышева А.Н., Березин Б.Д. Ж. неорг. Химии. 1971. № 16. С. 622.
28. Березин Б.Д., Дробышева А.Н. ЖФХ. 1971. № 44. С. 2804.
29. Березин Б.Д., Клопова Л.В., Дробышева А.Н. Ж. неорг. Химии. 1971. № 14. С. 2053.
30. Березин Б.Д., Коифман О.И. Успехи химии. 1973. № 42. С. 1073.
31. Нуманов И.У., Насыров И.М. Гетероатомные компоненты нефтей Таджикской депрессии - Душанбе: Дониш, 1973. 260 с.
32. Нефти, газы и битумоиды Пермского Прикамья и сопредельных районов: Каталог физико-химических свойств / Под ред. С.А. Винниковского, А.З. Кобловой. Пермь: Всесоюз. н.-и. геол.-развед. нефт. ин-т, 1977. 568с.
33. Серебренникова О.В. Геохимия порфиринов / О. В. Серебренникова, Т. В. Белоконов. – Новосибирск: Наука, 1984. 87 с.
34. Антипенко В.Р., Серебренникова О.В., Тутов В.И. Нефтехимия. 1979. № 3. С. 323–333.
35. Baker E.W., Yen T.F., Dickie J.P. J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 3631.
36. Надиров Н.К. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях / Н.К. Надиров [и др.]; - Алмата: Наука, 1984. С. 448.
37. Gronnings S. Anal. Chem. 1953. V 25. P. 938.
38. Sugihara J.M., Garvey R.G. Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 2374.
39. Erdman J.G. Пат. 22.06.65. 190. 829 (США). Process for removing metals from a mineral oil with an alkyl sulfonic acid.
40. Baker E.W. J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 2311.
41. Dean R.A., Girdler R.B. Chem. Indust. 1960. V. 14. P. 100–101.
42. Caughey W.S., Corwin A.H. J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1509–1513.
43. Богомолов А.И. Современные методы исследования нефтей. /А.И. Богомолов, М.Б. Темяноко, Л.И. Хотынцова // Л. - Недра, 1984.
44. Гуляева Л.А. Микроэлементы в нефтях и породах нижнего кембрия и венда Иркутского амфитеатра / Л. А. Гуляева, Е.С. Иткина // В кн. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. М., 1970. С. 43–47.
45. Конторович А.Э. Органическая геохимия мезозойских нефтегазоносных отложений Сибири / под общ. ред. А. Э. Конторовича; М.: Недра, 1974. 256 с.
46. Berti V., Ilardi A., Nuzzi M., Massara A. Riv. Combust. 1968. V. 22. P. 78.
47. Beach L.K., Shewmaker J.E. Ind. Engng Chem. 1957. V. 49. P. 1157.
48. Серебренникова О.В., Иваницкая Р.Ф., Тутов В.И. Геохимия. 1974. № 7. С. 1111.
49. Галимов Р.А., Кривоножкина Л.Б., Абушаева В.В., Романов Г.В. Нефтехимия. 1993. Т. 33. С. 539–543.
50. Wright B.W.; Smith R.D. Org. Geochem. 1989. V. 14. P. 227.
51. Barwise A.J.G., Evershed R.P., Wolff G.A., Eglinton G., Maxwell J.R.J. Chromatogr. 1986. V. 368. P. 1–9.
52. Chicarelli M.I., Wolff G.A., Maxwell J.R.J. Chromatogr. 1986. V. 368. P. 11–19.
53. Aizenshtat Z., Sundararaman P. Geochim. Cosmochim. Acta 1989. V. 53. p. 3185.
54. Sundararaman P., Vestal C. Org. Geochem. 1993. V. 20. p. 1099.
55. Милордов Д.В. Состав и свойства порфиринов тяжелых нефтей и нефтяных остатков с повышенным содержанием ванадия и никеля: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Милордов Дмитрий Валерьевич. – Казань, 2016. – с. 18–22.
56. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Успехи физических наук. 1963. Т. LXXIX. Вып. 2. С. 173–200.
57. Колганова М.М., Берман Е.Л. Труды ВНИГНИ. 1970. Вып. 97. С. 71–74.
58. Галимов Р.А. Способ экспрессного определения концентрации петропорфиринов в нефтяном сырье / Р.А. Галимов, Л.Б. Кривоножкина, Г.В. Романов // Патент РФ №2054670 МКИ5 С I G 01 №30/06 БИ 1996. № 5.

Поступила в редакцию (Received) 21.08.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 06.11.2023