

УДК 537.635:538.113:548.737:552.578.3

**СПЕКТРЫ ЭПР КОМПЛЕКСОВ V(IV) И СТРУКТУРА
НЕФТЯНЫХ ПОРФИРИНОВ**

© 2008 Л.Г. Гилинская*

*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 19 июня 2007 г.*

В природных битумоидах изучено влияние структуры ванадилпорфириновых комплексов на спектры ЭПР. Неоднозначность проявления суперсверхтонкой структуры от четырех атомов азота в спектрах нефтяных ванадилпорфиринов (ее присутствие либо отсутствие) коррелирует с изменениями во второй координационной сфере ближайшего окружения иона металла, а именно в метиновых мостиках.

Ключевые слова: структура порфиринов, комплексы ванадил-иона, спектры ЭПР, фракции природных битумоидов.

ВВЕДЕНИЕ

Природное органическое вещество (ОВ) осадочных пород, концентрированное (нефть) и рассеянное (битумоид), является сложным соединением, в котором основную массу составляют углеводороды (80—87 % — углерод, 11—14 % — водород) и меньшую — гетероатомы (ГА, %: сера — 0,01—5, азот — 0,04—6, кислород — 0,2—3). Другие элементы, в том числе металлы, составляют в сумме менее 1 %. К ним относится большая часть элементов периодической системы элементов Д.И. Менделеева (~60), названных В.И. Вернадским "микроэлементами": V, Ni, Fe, Co, Cr, Zn, As и др., содержание которых в ОВ мало (10^{-1} — 10^{-7} %). Наряду с активным изучением основного молекулярного состава ОВ, микроэлементы являются постоянным объектом пристальных исследований, необходимость которых диктуется несколькими аспектами: геолого-геохимическим, промышленно-сырьевым, технологическим и экологическим [1, 2].

Ванадий занимает первое место среди присутствующих в нефти "биогенных" элементов; количество его, как и двух других элементов первой тройки (V, Ni, Fe), относительно больше остальных (10^{-1} —V, Ni, 10^{-2} —Fe). Ванадий и никель тесно связаны с органическим веществом, из которого образовалась нефть; их концентрации, как показывают исследования, зависят от типа ОВ, возраста и его состава, изменяются при вторичных процессах нефтеобразования — катагенезе, биодеградаци и миграции [3]. Т.е. ванадий и никель являются важными генетическими метками при решении геолого-генетических проблем нефтяной геологии.

В 1934 г. А. Трейбсом [4] было высказано предположение о нахождении ванадия в нефтях в виде порфириновых комплексов. После открытия метода ЭПР (1944 г.) достоверно была установлена форма вхождения ванадия в нефть — это V^{4+} , образующий с кислородом комплекс — ванадил ($V^{4+} + O^{2+} \rightarrow VO^{2+}$, $3d^1$, $S = 1/2$), и его местоположение — порфирины [5]. До сих пор ванадилпорфирины являются единственными структурно идентифицированными металлосодержащими компонентами нефтей.

Типичный спектр ЭПР ванадилпорфириновых комплексов в растворах является изотропным и состоит из восьми сверхтонких линий от ядра ^{51}V ($J = 7/2$). В замороженных растворах (77 К) и в твердых компонентах нефтей (асфальтенах, смолах) спектр имеет аксиальную сим-

* E-mail: lgilinskaya@uiggm.nsc.ru

метрию и состоит из 16 линий сверхтонкой структуры (СТС). Во многих публикациях приведены спектр VO^{2+} и его параметры и показано, что последние практически не изменяются у нефтей и их фракций с существенно отличающимися свойствами — разным групповым углеводородным составом и физико-химическими особенностями; различия не превышают абсолютных погрешностей определения [6—11].

Кроме ванадила в нефти регистрируется свободный органический радикал (СР), представленный в спектре ЭПР одиночной изотропной линией ($S = 1/2$) с неразрешенной сверхтонкой структурой, возникающей в результате взаимодействия неспаренного электрона с окружающими протонами. Величина g -фактора органического радикала чаще всего близка к $g_e = 2,0023$, а ширина линии изменяется в пределах $\Delta H = 0,4—0,7$ мТл для образцов разного состава. Второй изменяющейся величиной СР является интегральная интенсивность поглощения (концентрация) — N_x (спин/г).

По современным представлениям парамагнетизм СР обусловлен электроном, локализованным на разорванной связи в боковых ответвлениях конденсированных углеродных колец ароматических структур [11]. Разрыв связей в ароматических структурах можно представить как результат термического расщепления связи углерод-водород в процессе образования углеродных колец. Отрыв боковых групп от кольца приводит к образованию новых связей С—С, что способствует росту системы колец. В качестве причин отрыва боковых групп можно назвать следующие процессы: дегидроксилирование — отрыв ОН-групп, деметилирование — отрыв метильных групп, разрыв алифатических цепей при тепловых колебаниях связей углерод—водород и др.

Практическое использование данных ЭПР при анализе нефтей и нефтепродуктов сводится к определению концентраций ванадилпорфиринов и органического радикала, которые коррелируют с условиями образования, палеоклиматическими данными, а также с наложенными преобразованиями. Однако до сих пор имеется ряд невыясненных вопросов, разногласий при анализе спектров ЭПР ванадилпорфиринов, решение которых представляет интерес с точки зрения теории радиоспектроскопии и химии координационных соединений, а также, на наш взгляд, может расширить применение данных метода в нефтяной геологии. 1) До сих пор не конкретизировано, с какими видами порфириновых структур (гомологами) связан ванадий в природных образованиях. Эти знания важны, так как каждому нефтеносному району свойственна определенная металлопорфириновая характеристика. 2) В ванадилпорфиринах отмечается неоднозначность проявления суперсверхтонкого расщепления линий спектра ЭПР ванадила от четырех атомов азота, которое можно было ожидать, исходя из его структурной позиции в порфиринах. В природных образцах (асфальтенах) оно не наблюдалось, как показали многочисленные исследования [6, 9, 10, 12, 13]. Только специальное обогащение природных асфальтенов синтетическими порфиринами позволило зарегистрировать характерную картину расщепления линий спектра ванадила от атомов азота и определить параметр a_N [14]. В модельных порфиринах суперсверхтонкая структура (ССТС) также наблюдалась не всегда [5, 15]. Настоящее исследование было предпринято с целью решения этих проблем, возникших при анализе природных объектов.

Исследования показали, что не только сами нефти и битумоиды, но и их гетероциклические компоненты — асфальтены, асфальтогеновые кислоты, смолы (бензолные, спиртобензолные) — являются носителями генетической информации, и поэтому используются при решении проблем поиска, добычи и переработки нефти, а также при теоретических построениях [16—19]. Известные к настоящему времени методики позволяют выделять эти компоненты в виде поликристаллических твердых тел, изучение спектров ЭПР которых исключает зависимость формы и ширины линии от вязкости образца, дает возможность наблюдать более информативные анизотропные спектры при комнатной температуре, тем самым повысить достоверность и надежность результатов, особенно при оценке концентрации парамагнитных центров.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения индикаторных особенностей спектров ЭПР комплексов ванадия в четырех твердых компонентах (фракциях) рассеянного органического вещества (битумоидов) из нефтепроизводящих пород Западной и Восточной

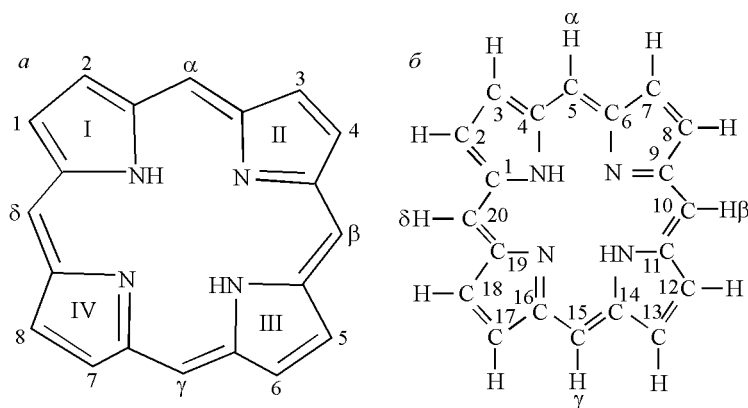


Рис. 1. Структурная формула порфина: *a* — I—IV — пиррольные кольца в ядре порфина, 1—8 — атомы ядра, α , β , γ , δ — атомы метиновых мостиков, соединяющих пиррольные кольца; *b* — углеводородное обрамление

Сибири, выделенные по известным методикам [20—22] в лаборатории органической геохимии ИНГГ СО РАН и проходящие ЭПР-анализ в АЦ ИГМ СО РАН.

СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕФТЕЙ

В основе структуры порфина лежит порфин — структура из четырех колец пиррола, соединенных друг с другом ненасыщенными метиновыми мостиками (рис. 1, *a*). Нефтяные порфирины представляют собой смесь порфириновых молекул, различающихся между собой, по крайней мере, двумя показателями — степенью цикличности связанного с порфинным ядром углеводородного обрамления и количеством алкильных атомов углерода в молекуле (см. рис. 1, *b*). Вариации степени цикличности заместителей у порфинного ядра нефтяных порфиринов весьма ограничены. Основная масса порфиринов (80—95 %) практически в любой нефти представлена двумя структурами — алкилпорфинами, ряд М, I, рис. 2, и моноциклоалканопорфинами, ряд М-2, II, см. рис. 2), имеющими массу на 2 единицы меньше и содержащими углеродный мостик, соединяющий пиррольное и соседнее с ним мезоположение. Соотношение соединений с такими структурными различиями меняется, как правило, от нефти к нефти, концентрация их выражается величинами одного порядка.

Гораздо меньше порфиринов (5—10 %) имеют в своей основе более конденсированные порфириновые соединения — так называемые второстепенные (minor) гомологические ряды с дефицитом в 4, 6 и 8 единиц массы по отношению к алкилпорфинам (I). Этим соединениям приписаны структуры бициклоалканопорфиринов (III), бензопорфиринов (IV), циклоалканомобензопорфиринов (V) [1, 23]. Среди порфиринов биологического происхождения соединения с такими структурными особенностями не обнаружены.

Металлопорфирины, имеющие в основе все пять перечисленных структур, представлены в нефти в виде непрерывных изобарических серий. Начальные их члены содержат обычно 5—7 алкильных атомов углерода в боковых заместителях порфинного цикла, конечные — до 25—30. Максимальное содержание в каждом ряду приходится обычно на гомологи с 10—13 алкильными углеродными атомами [1].

Кроме того, в нефти обнаружены ванадилпорфирины с еще большей степенью конденсированности. Соединения ряда М-10 соответствуют, вероятно, по мнению авторов работы [24], циклоалканопорфинам, содержащими нафтено-ароматический фрагмент (VI), либо бициклоалканобензопорфинам (VII). Соединения ряда М-12 представляют собой дибензопорфирины с соседним (VIII) и / или противоположным расположением бензоциклов. Эти порфирины с повышенной ароматичностью, так же как и в других рядах, представлены непрерывными наборами гомологов.

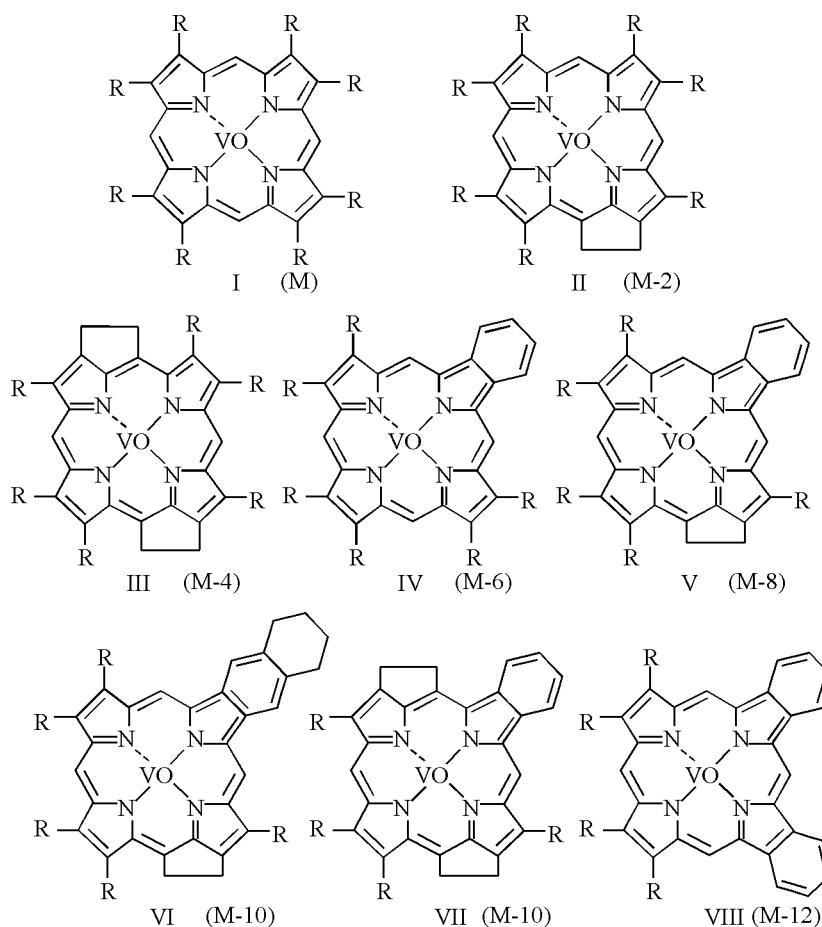


Рис. 2. Структуры нефтяных порфиринов. R — атом водорода или алкильный заместитель с длиной углеродной цепи от C₁ до C₁₂₋₁₅ [24]

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследования были представлены твердыми гетероциклическими компонентами битумоидов из нефтепроизводящих пород различных месторождений Западной и Восточной Сибири — асфальтенами, асфальтогеновыми кислотами, смолами (спирто-бензольными и бензольными). Спектры ЭПР изучены при $T = 77, 290$ К на радиоспектрометре Radiopan SE/X 2544 ($\lambda = 3,2$ см, $f_{\text{мод}} = 100$ кГц) с двойным резонатором. В один резонатор помещали исследуемый образец, а в другой — эталон MgO с Mn^{2+} , позволяющий контролировать условия записи спектра и вводить корректирующие коэффициенты при расчете концентрации регистрируемых парамагнитных центров, которую определяли с помощью эталона $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с известным количеством спинов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3, а представлен спектр ЭПР, зарегистрированный в изученных фракциях битумоидов. Характерный анизотропный, аксиально-симметричный спектр комплексов ванадила из 16 сверхтонких линий имел во всех четырех фракциях одинаковые параметры ЭПР (табл. 2), совпадающие с ранее определенными для природных образцов, но различную интенсивность.

В табл. 1 приведены концентрации (N_x) комплексов ванадила и всегда сопутствующего ему в природных образцах свободного органического радикала (CP). Наибольшие значения N_x иона ванадила отмечены в асфальтогеновых кислотах, близкие к ним в асфальтенах и существенно меньшие в смолах, особенно (иногда на порядок) в бензольных. Такое распределение ванадилпорфиринов по фракциям встречается чаще всего в природных образцах, но иногда наибольшая

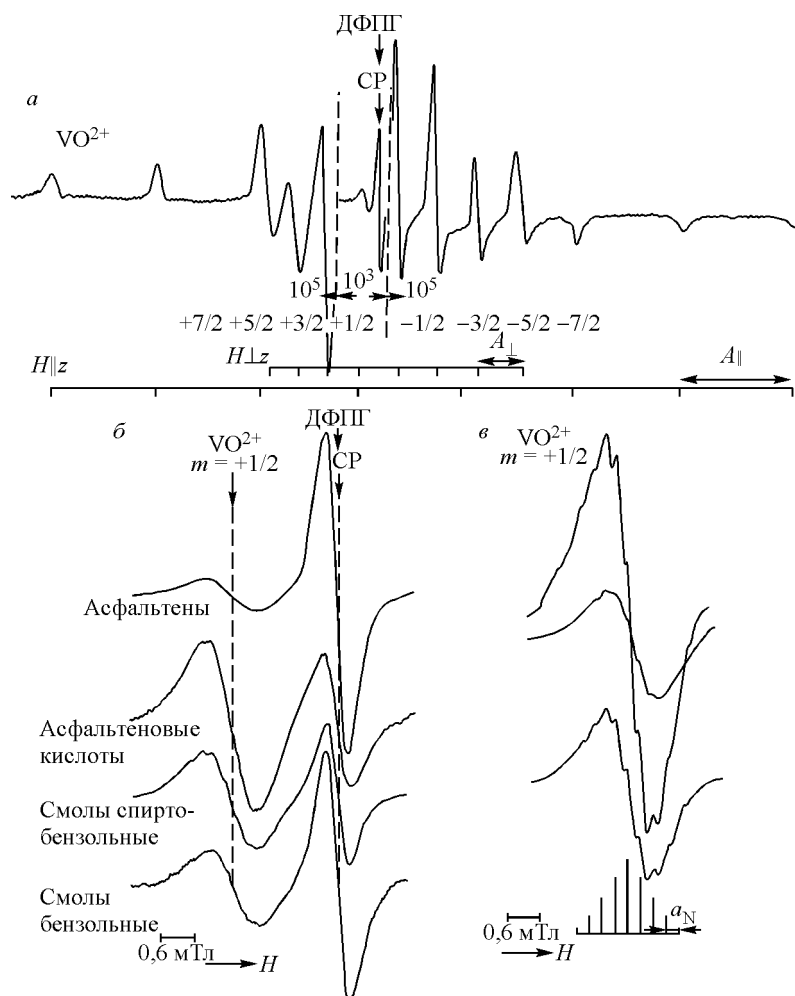


Рис. 3. Спектр ЭПР комплексов V(IV) во фракциях битумоидов — *a*; фрагменты спектров — соотношение линии $m = +1/2$ спектра ванадила и линии CP в четырех фракциях — *б*; линия $m = +1/2$ спектра VO^{2+} в спирто-бензольных смолах при разных условиях записи и теоретическая схема ССТС от четырех атомов ^{14}N — *в*

концентрация ванадила наблюдается в асфальтенах, что, по-видимому, обусловлено отличиями литологических параметров.

Изменение интенсивности CP обнаружило закономерность — уменьшение в ряду асфальтенов (А) → асфальтогеновая кислота (А.к.) → смола спирто-бензольная (С. с.-б.) → смола бензольная (С. б.). Наибольшая величина N_x CP отмечается всегда для асфальтенов; особенно существенно ее изменение при переходе А → А. к. (чаще всего от 5 до 10 раз). Такое характерное соотношение между фракциями для CP наблюдается всегда независимо от литологии, места взятия пробы и типа ОВ. Это приводит к изменению соотношения интенсивностей линии $m = +1/2$ спектра ванадила и CP во фракциях, как показано на рис. 3, *б*.

В спектрах смолистых фракций обнаружена характерная особенность — ССТС от четырех атомов азота, что проявилось как расщепление самой интенсивной линии спектра $m = +1/2$ иона ванадила на девять с отношением интенсивностей 1:4:10:16:19:16:10:4:1 с изотропной константой ССТС $a_N = 0,28$ мТл (см. рис. 3, *в*). На других линиях спектра расщепление не проявлялось. Эта особенность спектра свидетельствует о локализации иона ванадила в порфириновом кольце, где, согласно структуре последнего, его ближайшими соседями являются четыре атома азота ^{14}N . Такой "достоверно порфириновый", с отчетливым расщеплением линий спектр всегда наблюдался в спирто-бензольных смолах при комнатной температуре. В асфальтенах, асфальтогеновых кислотах и бензольных смолах наблюдались только нерасщепленные линии спектров

Т а б л и ц а 1

Концентрация комплексов VO^{2+} ($N_x \cdot 10^{18}$, отн. ед.)* и органического радикала CP ($N_x \cdot 10^{18}$ спин/г) в четырех фракциях битумоидов из нефтепроизводящих пород

Номер образца	Асфальтены		Асфальтогеновые кислоты		Смолы Спирто-бензольные		Смолы Бензольные	
	VO^{2+} (I тип)	CP	VO^{2+} (I тип)	CP	VO^{2+} (II тип)	CP	VO^{2+} (I тип)	CP
1	3,70	3,53	3,30	0,34	1,49	0,26	+	0,27
2	5,89	4,37	12,39	0,75	2,24	0,49	+	0,33
3	5,35	5,62	7,16	1,03	3,73	0,11	+	0,45
4	17,69	0,44	13,86	0,05	0,10	0,50	0,26	0,05
5	4,99	3,42	7,24	0,36	2,91	0,26	0,04	0,18
6	5,51	2,37	11,95	0,62	5,68	0,30	+	0,32
7	2,82	2,79	6,04	0,75	3,12	0,12	+	0,16
8	1,13	5,47	1,88	0,72	0,56	0,27	+	0,15
9	6,12	5,18	13,03	0,71	5,21	1,44	+	0,48
10	5,59	4,08	5,57	1,34	1,55	0,67	0,09	0,29

* Оценка интегральной интенсивности по линии $m = -7/2$ ($\times 8$) ориентации $H \perp z$, Образцы № 1-6 из месторождения Западной, № 7-10 — Восточной Сибири.

комплексов ванадила. Съемка спектров при 77 К не изменила по существу наблюдаемую картину — параметры остались прежними, расщепления линий от четырех ядер атомов азота появилось также только в спирто-бензольных смолах. Отмеченные особенности позволяют говорить о существовании в изученных фракциях двух спектров иона ванадила в подобных структурных комплексах (константы СТС одинаковы), имеющих в своей основе молекулу порфирина, но отличающихся, по-видимому, второй сферой окружения.

При изучении модельных (синтетических) ванадилпорфиринов разных типов также была отмечена неоднозначность проявления в спектрах ССТС от атомов азота: в этиопорфинах I [5] и II [25] она не наблюдалась, а в тетрафенилпорфинах, в разных замороженных растворах (CS_2 , $CHCl_3$, THF) отчетливо было зарегистрировано суперсверхтонкое расщепление и определены его параметры: $A_{\parallel}^{(N)} = 2,9 \pm 0,05$ Гс, $A_{\perp}^{(N)} = 2,8 \pm 0,05$ Гс [15]. Структуры этих порфиринов различаются между собой (см. рис. 1, а) заместителями в пиррольных кольцах (ЭП I, ЭП II) и в метиновых мостиках (ТФП), как представлено в табл. 2, т.е. во второй сфере окружения иона ванадила.

Т а б л и ц а 2

Структура порфиринов*

Порфирины	Заместители в пиррольных кольцах								Заместители в метиновых мостиках			
	1	2	3	4	5	6	7	8	α	β	γ	δ
Порфин	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Этиопорфин I	М	Э	М	Э	М	Э	М	Э	Н	Н	Н	Н
Этиопорфин II	М	Э	Э	М	М	Э	Э	М	Н	Н	Н	Н
Тetraфенилпорфин	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Ф	Ф	Ф	Ф

* Данные из табл. 1 ссылки [23], М-метил ($-CH_3$), Э-этил ($-CH_2CH_3$), Ф-фенил ($-C_6H_5$ OH), Н-водород.

Т а б л и ц а 3

Параметры спектров ЭПР ванадилпорфиринов

Соединение	$A_{\parallel}(\text{см}^{-1})$	$A_{\perp}(\text{см}^{-1})$	g_{\parallel}	g_{\perp}	ССТС от ^{14}N	Ссылка	
ЭП I	0,0159	0,0052	$1,948 \pm 0,009$	$1,987 \pm 0,005$	—	5	
ЭП II	0,0158	0,0054	$1,947 \pm 0,004$	$1,989 \pm 0,005$	—	25	
ТФП* {	CS ₂	$0,0159 \pm 1,6$	(0,0058)	$1,961 \pm 0,001$	$1,988 \pm 0,001$	+	15
	ТНФ	$0,0159 \pm 1,5$	$0,0054 \pm 0,6$	$1,964 \pm 0,001$	$1,989 \pm 0,001$	+	
	СНCl ₃	$0,0161 \pm 0,6$	(0,00517)	$1,964 \pm 0,001$	$1,988 \pm 0,001$	+	
Нефть. асф.	0,0156	0,0056	1,945	1,985	—	6	
Нефть. асф.	0,0156	0,00528	1,9637	1,9837	—	9	
Нефть	0,0159	0,00523	1,9529	1,9817	—	10	
Нефть. асф., см.	0,0157	0,0056	1,968	1,987	—	12	
Битумоид	$0,0159 \pm 1,8$	$0,0051 \pm 1,8$	$1,966 \pm 0,002$	$1,988 \pm 0,002$	—	26	
Битумоид {	Асф.	$0,0157 \pm 1,5$	$0,0054 \pm 1,5$	$1,964 \pm 0,002$	$1,983 \pm 0,002$	—	Наст. раб.
	Асф. кисл.					—	
	См. сп.-бенз.					+	
	См. бенз.					—	

Сокращения: ЭП — этиопорфирин, ТФП* — тетрафенилпорфирин в замороженных растворах CS₂, СНCl₃, ТНФ, Асф. — асфальтены, Асф. кисл. — асфальтогеновые кислоты, См. сп.-бенз. — смолы спирто-бензолные, См. бенз. — смолы бензолные.

Детальный анализ электронной структуры первоначально ванадил-иона, выполненный Бальхаузенем и Греем [27] в рамках теории кристаллического поля и методом МО ЛКАО, а затем и ванадилпорфирина методом МО ЛКАО, приведенный в работе Кивелсона и Ли [15], позволил объяснить экспериментальные параметры ЭПР и оптических спектров. Была предложена схема энергетических уровней МО орбиталей ванадилпорфиринового комплекса, преобразующихся по неприводимым представлениям группы симметрии C_{4v} .

Связь V—O в комплексе является определяющей; это сильная σ -связь (симметрия a_1) между sp_{σ} -гибридной орбиталью кислорода и $(4s + 3d_z^2)$ -гибридной орбиталью ванадия. Неспаренный электрон в комплексе находится в антисвязывающей b^*_{2g} -орбитали, которая полностью локализована на ванадии в его d_{xy} -атомной орбитали (в приближении слабой π -связи в плоскости атомов азота). Первым и вторым возбужденными состояниями являются МО e^x_{π} и b^*_{1g} соответственно [15]. Как видно из табл. 3 спиновая плотность на атомах азота отсутствует, и ССТС от них в спектрах ЭПР не должна наблюдаться, что и отмечалось в большинстве экспериментальных случаев (в природных асфальтенах, в модельных этиопорфинах I, II). Регистрация изотропной ССТС от азота в тетрафенилпорфинах объясняется конфигурационным взаимодействием, присутствием электрона в возбужденных состояниях, с главным вкладом от возбуждения $b^2_{1g} b^*_{2g} \rightarrow b_{1g} b^*_{1g} b^*_{2g}$, где МО орбитали b_{1g} и b^*_{1g} (связывающая и антисвязывающая) включают атомную орбиталь ванадия $d_{x^2-y^2}$ и гибридные (sp^2) σ_i — орбитали атомов азота, направленные к ядру ванадия [15].

В структуре тетрафенилпорфиринов в метиновых мостиках присутствуют четыре фенильных (C₆H₅OH) кольцевых группы, которые, по-видимому, влияют на параметры ванадилпорфирина, изменяют расстояния между атомами, в частности, от ванадия до эквивалентных пиррольных атомов азота, $d(\text{V—N})$. Расстояние V—O = 1,59 Å в ионе ванадила, а между ванадием

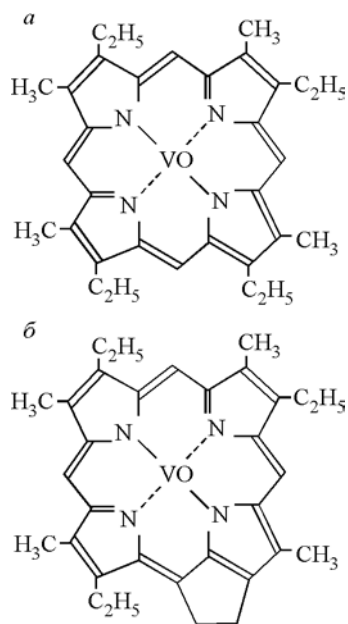


Рис. 4. Структурные формулы комплексов ванадила: а — этиопорфирина (М), б — дезоксофиллоэритропорфирина (М-2)

и пиррольными атомами азота в порфиринах $d(V-N) = 1,9 \text{ \AA}$ [15]. Исследователи отмечали, что молекула порфирина способна незначительно расширяться в случае вхождения в структуру крупного иона металла (платина) [28] или сжиматься при введении небольшого катиона (Mg, Ni и др.) [29]. Сообщалось об изменении величины $d(V-N)$ от 0,28 до 0,65 \AA в хелатах [14]. Все четыре пирроловых кольца в молекуле находятся в одной плоскости, однако появление пятого карбоциклического кольца (как в случае хлорофилла) деформирует основное порфириновое ядро [30]. Коэффициенты в волновых функциях МО, интегралы перекрывания S являются функциями величины $d(V-N)$, т.е. можно полагать, что изменения во второй сфере окружения в порфириновом комплексе изменяют картину распределения спиновой плотности неспаренного электрона, обуславливают появление возбужденных конфигураций, так что наблюдение ССТС от атомов азота становится возможным.

В природных нефтях основная часть порфириновых комплексов, как указано выше, приходится на два ряда — алкилпорфирины (М) и циклоалканпорфирины (М-2), содержащие изоциклическое кольцо (рис. 4). Литературные данные масс-спектрометрического анализа нефтяных порфиринов, электронные спектры поглощения свидетельствуют о том, что доля этих двух рядов нефтяных порфиринов является наибольшей по сравнению с долей более конденсированных порфириновых соединений, второстепенных гомологических рядов (М-4, М-6 и др.) [13, 31]. Именно они имеют биологических предшественников (хлорофилл, гемин). Соотношение порфиринов гомологических рядов М и М-2 в нефтях различное, зависит от состава, но чаще всего $(M-2)/M < 1$ [32]. Оценка относительного содержания гомологов М и М-2 в нефтях по интенсивности полосы Core (398 нм) в электронных спектрах поглощения дает соответственно 60 и 40 % [31]. Принимая во внимание данные этих исследований, можно полагать, что спектр ЭПР без ССТС, нерасщепленный в асфальтенах, асфальтогеновых кислотах и бензольных смолах обусловлен комплексами ванадила в этиопорфиринах (М), а отчетливо расщепленный в спирто-бензольных смолах — комплексами в дезоксофиллоэритроэтиопорфиринах (М-2). Ближайшее окружение комплексов VO^{2+} в них аналогичное (см. рис. 4) — отсюда идентичность параметров СТС, а дополнительная ССТС проявляется только в одном из них (как при 290 К, так и при 77 К), что может быть обусловлено отличием во второй координационной сфере, присутствием изоциклического кольца в порфиринах (М-2). В табл. 1 спектры VO^{2+} обозначены как тип I и II в гомологах М (нерасщепленный) и М-2 (расщепленный) соответственно.

Как отмечалось ранее [9], близость параметров СТС в спектрах ЭПР (различия в пределах ошибки измерений, см. табл. 3) не позволяет использовать их для идентификации типов порфиринов в исследуемых природных образцах. Однако изучение фракций показало, что причина неоднозначности проявления в спектрах ЭПР различных ванадилпорфиринов ССТС от атомов азота (ее присутствие либо отсутствие) заключена в их структурных особенностях, изменениях во второй сфере окружения иона ванадила, т.е. присутствием его в разных гомологах, а именно в М-2 и М соответственно.

Заметим, что замена лигандов ванадила в первой сфере окружения, например, двух атомов азота на два атома кислорода, как, например, в случае модельных β -кетаминнов, изменяет параметры СТС существенно ($A_{\parallel} = 18,3-17,6$ $A_{\perp} = 6,4-6,1$ мТл) [33].

Характер изменения параметров спектров ЭПР иона ванадила при изменении его координационного окружения рассмотрен в многочисленных публикациях [34, 35]. Это второй после Cu(II) наиболее изученный комплекс переходных ионов-металлов в водных растворах. Кстати, отмечено, что ион ванадила в окружении четырех атомов азота в разных замороженных раство-

рах также не обнаруживает ССТС от ^{14}N [15], что соответствует предложенной для него схеме энергетических уровней [27]. Исследования же ванадилпорфиринов в различных средах (растворах) немногочисленны, чем можно объяснить неразрешенность вопроса об ССТС на ядрах ^{14}N до сих пор.

Изученные нефтяные ванадилпорфириновые комплексы входят в состав сложных природных органических соединений (нефть, битумоиды), что предполагает их взаимодействие по π -типу с различными молекулярными структурами, в частности, с ароматическими слоями [14, 15]. Предполагалось, что этим взаимодействием можно объяснить изменение величины $d(\text{V}-\text{N})$ и, как следствие, наблюдение ССТС в спектре ЭПР [14]. Однако сравнительный анализ концентраций органического СР, отражающих степень ароматичности образцов, и комплексов ванадилпорфиринов в четырех фракциях (см. табл. 1) показал, что индикаторные особенности спектра — проявление ССТС обусловлены изменениями в структуре, а именно во второй координационной сфере, наличием изоциклического кольца в гомологах М-2 природных порфиринов и фенильной группы в метиновых мостиках синтетических тетрафенилпорфиринов [15]. Даже самое существенное (~ 10 и более раз) различие концентраций СР в асфальтенах и асфальтогеновых кислотах не сопровождается изменениями параметров спектра, проявлением ССТС в асфальтенах. При анализе элементного состава фракций и наблюдаемого эффекта в спектрах ЭПР корреляции с величиной атомного отношения Н/С в них нами также не обнаружено.

Исследования нефтей, битумоидов и их фракций (асфальтенов в большинстве опубликованных случаев), керогенов методом ЭПР показали взаимосвязь парамагнитных центров с составом матрицы. Параметры ЭПР органического радикала (величина g -фактора, ΔH , N_x) изменяются в зависимости от типа органического вещества, от степени его преобразованности, от количества алифатических и ароматических мотивов (отношение Н/С), используются для оценки палеогеотермальных градиентов и др. [36, 37].

Спектры комплексов V^{4+} (ванадила VO^{2+}) свидетельствуют о присутствии в матрице порфиринов, которые являются биомаркерами, используемыми для диагностики нефтематеринских отложений. Ванадилпорфирины являются устойчивыми, стабильными комплексами, поэтому данные об их количественном содержании, в первую очередь, успешно используются при решении многих задач нефтяной геологии: при относительной оценке продуктивности залежей, изучении их геологического строения, для определения гидродинамической связи между пластами, стратификации нефтей, а также других задач, возникающих при поисках, разведке и разработке нефтяных месторождений [31].

Полученные в настоящей работе результаты дают возможность по наличию либо отсутствию в спектре ССТС от атомов азота определять тип порфиринов во фракциях (М, М-2), а главное, оценивать их соотношение (М-2)/М, которое характеризует окислительно-восстановительные условия генерации нефтей либо изменение температуры на стадии катагенеза. Заметим, что все отмеченные в настоящей работе особенности спектров ЭПР, а именно, распределение порфиринов по фракциям, регистрация ССТС от атомов азота в спектре ванадила в спирто-бензольных смолах, характеристичное изменение концентрации органического радикала, коррелирующей с ароматичностью фракций, наблюдаются и для фракций природных нефтей. Установленные закономерности в спектрах ЭПР были апробированы на большой коллекции фракций природных битумоидов и нефтей (~ 600 образцов), результаты анализа которых вместе с геолого-геохимическими данными образцов составят предмет соответствующей публикации. Можно полагать, что экспериментальные результаты настоящей работы получат практическое применение в геолого-геохимических исследованиях, а также послужат основой для дальнейших теоретических расчетов сложных координационных комплексов, какими являются природные ванадилпорфирины.

ВЫВОДЫ

1. Структура порфириновых комплексов коррелирует с характерной особенностью спектра ЭПР ванадил-иона в природных битумоидах — наличием или отсутствием суперсверхтонкого расщепления на ядрах четырех атомов азота.

2. Изменения во второй координационной сфере окружения иона ванадила, а именно замещения в метиновых мостиках порфиринов по сравнению с замещениями в пиррольных кольцах, наиболее существенно изменяют картину распределения спиновой плотности неспаренного электрона, способствуют появлению возбужденных конфигураций, приводящих к ССТС в спектре.

3. По наличию или отсутствию ССТС в спектрах ЭПР фракций природных битумоидов и нефтей можно определять тип порфирина (М, М-2), соотношение которых является важным параметром окислительно-восстановительных условий генерации нефтей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф. и др. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях. – Алма-Ата: Наука, 1984.
2. Пунанова С.А. // Геохимия. – 2004. – № 8. – С. 959.
3. Пунанова С.А. // Там же. – 1998. – № 9. – С. 893.
4. Treibs A. // Ann. Chem. – 1934. – **Bd. 509**. – S. 103.
5. O'Reilly D.E. // J. Chem. Phys. – 1958. – **29**, – N 5. – P 1188.
6. Ильясов А.В., Гарифьянов Н.С., Рыжманов Ю.М. // Химия и технология топлив и масел. – 1961. – № 1. – С. 28.
7. Saraceno A.J., Fanale D.T., Coggeshall N.D. // Anal. Chem. – 1961. – **33**, N 4. – P. 500.
8. Roberts E.M., Rutledge R.L., Wehner A.P. // Ibid. – 1961. – **33**, N 13. – P. 1879.
9. Маров И.Н., Беляева В.К., Герлит Ю.Б. и др. // Геохимия. – 1972. – № 1. – С. 20.
10. Савкевич С.С., Богачев Ю.В., Дергачева Л.П., Драпкин В.З. // Труды ВНИГРИ. – Л., 1980.
11. Алексеев Б.Ф., Белоногов А.М., Богачев Ю.В. Магнитный резонанс при изучении природных образований. – Л.: Недра, 1987.
12. Алтухова З.П., Антипенко В.Р., Марченко С.П. Изучение состава и свойств компонентов нефтей Нижневартовского свода. / Сб. научн. труд. Ред. Г.Ф. Большаков – Томск, 1984.
13. Yen T.F., Vocher L.J., Dickie J.P. et al. // J. Inst. Petrol. London. – 1969. – **55**, N 542. – P. 87.
14. Yen T.F. // Naturwissenschaften. – 1971. – **58**, N 5. – S. 267.
15. Kivelson D., Lee S.K. // J. Chem. Phys. – 1964. – **41**, N 7. – P. 1896.
16. Конторович А.Э., Борисова Л.С., Стрелетова Е.П. // Геохимия. – 1995. – № 6. – С. 853.
17. Конторович А.Э., Борисова Л.С. // Геология и геофизика. – 1989. – № 3. – С. 28.
18. Конторович А.Э., Борисова Л.С. // Геохимия. – 1994. – № 11. – С. 1660.
19. Вагг М., Акията М., Sanada Y., Yokono T. // Org. Geochem. – 1986. – **9**, N 6. – P. 321.
20. Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород (для лабораторий геологоразведочных организаций). / Под ред. В.А. Успенского, К.Ф. Родионовой, А.И. Горской, А.П. Шишковой. – Л.: Недра, 1966.
21. Современные методы анализа в органической геохимии. / Ред. А.Э. Конторович. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 1973.
22. Методы битуминологических исследований. / Под ред. В.А. Успенского. – Л.: Недра, 1975.
23. Абызильдин Ю.М., Михайлюк Ю.И., Яруллин К.С., Ратовская А.А. Порфирины и металлопорфириновые комплексы нефтей. – М.: Наука, 1977.
24. Антипенко В.Р., Певнева Г.С., Титиов В.И. // Докл. АН СССР. – **283**, № 3. – С. 626.
25. Roberts E.M., Koski W.S., Caughey W.S. // J. Chem. Phys. – 1961. – **34**. – P. 591.
26. Чиченов В.А., Маров И.Н., Беляева В.К. и др. // Геохимия. – 1975. – № 1. – С. 112.
27. Ballhausen C.J., Gray H.V. // Inorg. Chem. – 1962. – **1**, N 1. – P. 111.
28. Tomonura S. // Chem. Ind. – 1955. – **8**. – P. 505.
29. Crute M.V. // Acta Cris. – 1959. – **12**. – P. 24.
30. Серебренникова О.В., Белоконь Т.В. Геохимия порфиринов. – Новосибирск: Наука, 1984.
31. Насиров Р.Н. Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. – М.: Недра, 1993.
32. Шилоносова Н.И., Серебренникова О.В. Изучение состава и свойств нефтей Нижневартовского свода. / Сб. научн. труд. Ред. Г.Ф. Большаков – Томск, 1984.
33. Boucher L.J., Tynan E.C., Yen T.F. // Inorg. Chem. – 1968. – **7**, T 4. – P. 731.
34. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. – М.: Наука, 1979.
35. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. – М.: Мир, 1970.
36. Aizenshtat Z., Pinsky I., Spiro B. // Org. Geochem. – 1986. – **9**, N 6. – P. 321.
37. Nansheng Q., Jiyang W. // Ibid. – 1998. – **28**, N 1/2. – P. 77.