

地质体中脱金属卟啉的研究—— 付克乙酰化反应的应用

彭平安 傅家谟 盛国英

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

G. Eglinton

(英国布里斯托尔大学化学系有机地球化学实验室)

摘要 本文用付克乙酰化反应; TLC、Probe-MS 方法对地质卟啉进行了研究。结果表明本文所采用的方法可以粗略地分离卟啉的同分异构体; 也可以比较清楚地研究 β - (H) 未取代卟啉的特征, 如一海相样品 (Lmk6) 中的 A-4 类主要以 β - (H) 未取代形式存在; β - (H) 未取代卟啉富含低碳数的化合物; A-8 类卟啉主要为 β - (H) 全烷化卟啉等。这一研究还指出了不同类型铜卟啉的 TLC 行为。

关键词 卟啉的付克乙酰化反应 β - (H) 未取代卟啉的特征

第一作者简介 彭平安 男 30岁 博士研究生 有机地球化学

地质卟啉中含有各种不同系列的 β - (H) 未取代化合物, 其中有些已被 CI-MSH/NMR 以及 FAB 鉴定出来, 如 C_{29} 、 C_{30} 、 β -单- (H) 未取代 aetio; $C_{31}\beta$ -单- (H) 未取代 13, 15-环乙基 CAP (Cycloalkanoporphyrins); C_{29} 、 C_{31} 、17'-甲基-15, 17-环丙基 CAP; C_{31} 、 C_{32} 、15'-甲基-15, 17-环丙基 CAP 和 C_{30} 、 C_{31} 、 C_{32} -15, 17-环丁基 CAP。除 β -单- (H) 未取代之外, C_{28} 、 $C_{29}\beta$ -双 (H) 未取代 aetio 也存在于 Julia Greek 和 Messel 油页岩中。尽管如此, 人们对 β - (H) 未取代卟啉的特征还了解得很少。分离 β - (H) 未取代卟啉最有效的方法就是付克反应 (Friedel-Crafts), Chicarelli 等 (1985) 借助这一方法分离出 15'-甲基-15, 17-环丙基 CAPS 和 15, 17-环丁基 CAPS。这一反应的产率是相当高的, 都在 85% 以上。

地质卟啉经付克反应后 β - (H) 带上乙酰基, 大大提高了卟啉/HNMR 谱的质子分辨率, 使烷基侧链的空间位置更容易确定。

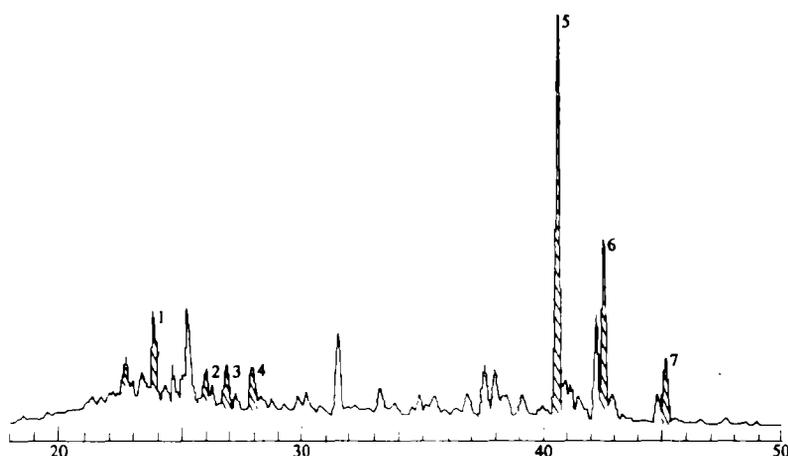
Lmk6 中的钒卟啉相当复杂, 本文采用付克反应, TLC 和 Probe-MS (直接进样质谱) 对这一样品进行了分离分析, 旨在了解卟啉的组成、分布和铜卟啉的 TLC 行为。

样品与实验

样品

Lmk6 为二叠系海相硅质碳酸盐岩样品, 取自四川广元。徐濂等 (1982) 曾研究过该样

品, 金属卟啉主要为 $V=O$ (39000ppm)、 Ni (1800ppm)。由图 1 可见 $V=O$ 卟啉馏份的组成相当复杂。



1: C_{12} 全烷化 aetio; 2: C_{31} 全烷化 aetio; 3: $C_{20\beta}$ - (H) 未取代 aetio; 4: C_{30} 全烷化 aetio; 5: $C_{12}13$, 15-环乙基 CAP; 6: $C_{31}13$, 15-环乙基 CAP; 7: C_{33} 苯并[9]13, 15-环乙基 CAP

图 1 Lmk6 脱钒卟啉的 HPLC 图 (正相)。

Fig.1 HPLC Trace of demetallated geoporphyryns in Lmk6, a marine carbonate sample.

实验

地质卟啉的分离、HPLC 分析见彭平安等 (1990), 这里仅介绍自由基卟啉铜嵌入和乙酰化方法。

铜的嵌入 脱金属卟啉 (大约 50mg) 溶解在氯仿中 (10cm^3)、加热回流, 加入甲醇饱和的乙酸铜 (3cm^3)、回流 3—4 小时。反应液用 CH_2Cl_2 稀释 (20ml), 然后用蒸馏水洗三次 ($3 \times 25\text{cm}^3$)、以除去无机盐, 尔后用 Na_2SO_4 干燥。

乙酰化 上述铜卟啉溶解在二氯甲烷和乙酰酐溶液中 (2:1), 冷却至 0°C (冰浴), 然后在氮气保护下加入 Sn(IV)Cl_4 10 滴, 用磁力搅拌器搅拌 20 分钟。然后产物用 CH_2Cl_2 稀释 10 倍, 注入碎冰块中, 绿色溶液转变成红色, 继续搅拌二个小时, 再用水洗去无机物 ($3 \times 20\text{ml}$)、含产物的有机溶液用 Na_2SO_4 干燥。

TLC 反应物用 TLC 展开 (硅胶, Merck), 展开液 CH_2Cl_2 : C_6H_{14} = 3:1, 10 条带状物出现在板上, 按照 R_f 值大小将这些带状物割下 (表 1)。这些条带中 1 至 5 为铜卟啉, 6 至 10 为乙酰化铜卟啉。除第五条带由于含量很低没有做 Probe-MS 外, 其余条带都作 Probe-MS 分析。

Probe-MS Probe-MS 在 Finnigan-MAT4500 中进行。在 EI, 70eV, $0.25\mu\text{A}$, 离子室温度 180°C 条件下, 采集的质量范围为 300—850amu。进样头先以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 200°C , 然后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 急升至 350°C , 恒温至卟啉峰出完。这里的 2、3 是设置在仪器上的温度控制器数码, 与真正的温度速率没有线性关系。

铜、钒卟啉的质谱峰经校正后进行相对含量的计算。假设钒、铜卟啉的分子离子峰为

M^+ , 其峰高为 N , 则钒卟啉 M^+ 同位素峰可以使具有 M^+-2 分子峰的另一卟啉增高 $N \times 71.98\%$; 铜卟啉的 M^+ 同位素峰可以使具有 M^+ 同位素峰可以使具有 M^+-2 、 M^+-4 分子峰的另外二个卟啉分别增加 $N \times 516.62\%$ 和 $N \times 31.96\%$ 。乙酰化后的铜卟啉 M^+ 同位素可以使具有 M^+-2 、 M^+-4 分子峰的另外二个卟啉分别增加 $N \times 527.79\%$ 和 $N \times 37.22\%$ 。

UV UV 在 PERKIN ELEFR555 中进行, 样品皿厚 1cm。铜卟啉的 α 吸收峰为 560nm (消光系数 24500), β 吸收峰 522nm (消光系数 13000), 索莱特峰 399nm (消光系数 305000)、乙酰化后, α 、 β 峰红移 9nm, 且 β 消光系数明显增大。UV 谱图都在 DCM 中记录。

结果与讨论

卟啉 TLC 行为

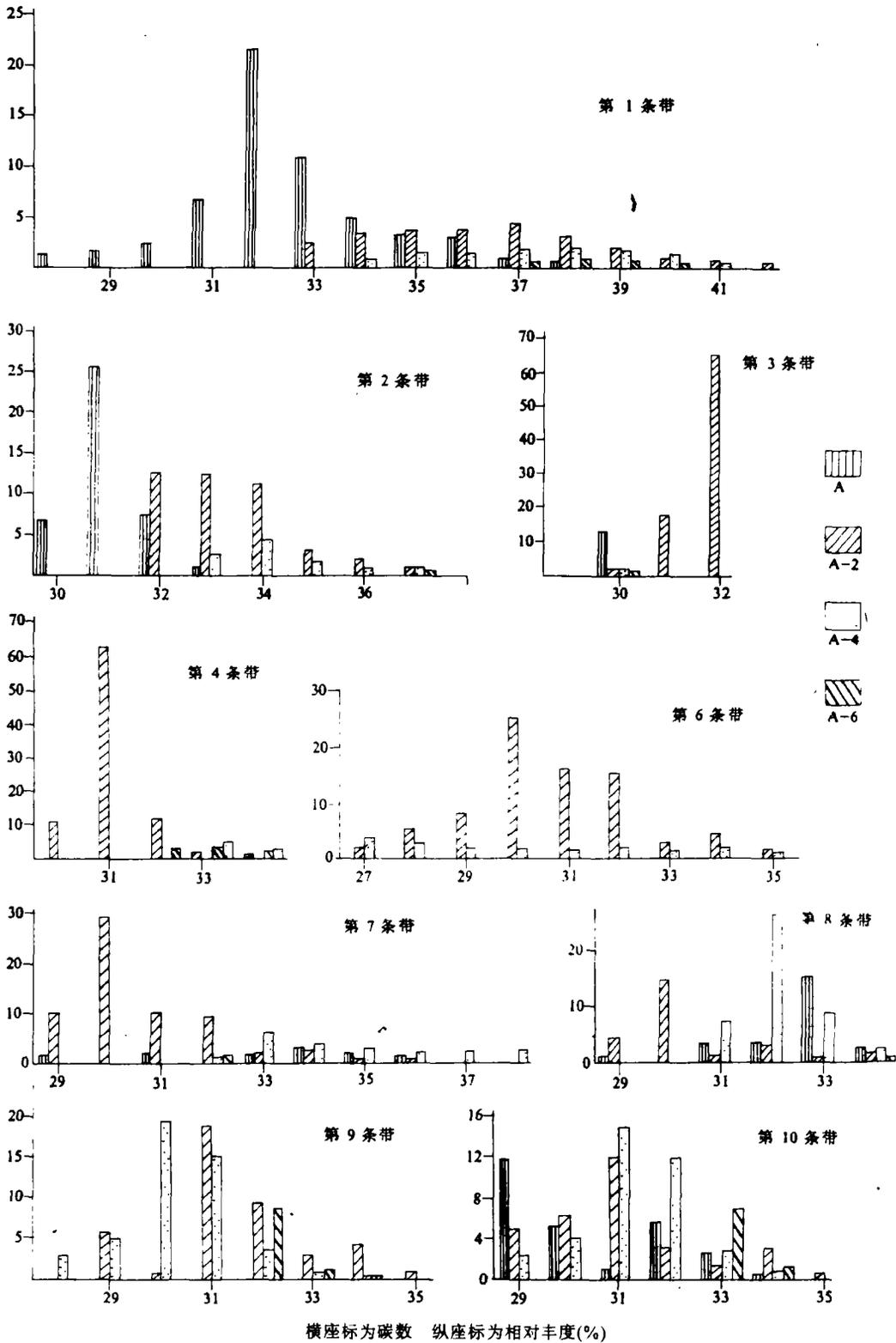
第一条带主要为全烷化 aetio 和高碳数的 A-2、A-4 和 A-6 类化合物 (图 2)。随着 R_f 的减少, 带状物中出现的 A、A-2、A-4、A-6 主峰碳降低 (表 1)。A-8 类化合物只在第四带状物中出现。

表 1 不同 TLC 带状物中的卟啉分布特征
Table 1 Porphyrins occurring in different TLC bands

条带	R_f 值	A 系列 范围 ¹ 最高值 ²	A-2 系列 范围 ¹ 最高值 ²	A-4 系列 范围 ¹ 最高值 ²	A-6 系列 范围 ¹ 最高值 ²	A-8 系列 范围 ¹ 最高值 ²	百分比 ³
1	0.80-0.75	C ₂₇ -C ₂₈ C ₃₂ (22.7%)	C ₃₃ -C ₄₂ C ₃₆ (3.9%)	C ₃₄ -C ₄₁ C ₃₇ (1.9%)	C ₃₇ -C ₄₀ C ₃₉ C ₄₀ (0.6%)	— —	14.86
2	0.75-0.71	C ₃₀ -C ₃₃ C ₃₁ (26.1%)	C ₃₂ -C ₃₈ C ₃₃ (16.7%)	C ₃₃ -C ₃₉ C ₃₄ (4.5%)	C ₃₇ -C ₄₀ C ₃₇ (0.5%)	— —	16.33
3	0.71-0.67	C ₃₀ C ₃₀ (13%)	C ₃₀ -C ₃₂ C ₃₂ (64.5%)	C ₃₀ -C ₃₂ C ₃₀ (1.6%)	C ₃₀ -C ₃₂ C ₃₀ (0.8%)	— —	19.68
4	0.67-0.63	— —	C ₃₀ -C ₃₄ C ₃₁ (61.6%)	— C ₃₂ (0.1%)	C ₃₂ -C ₃₄ C ₃₂ (2.7%)	C ₃₂ -C ₃₅ C ₃₃ (4.7%)	15.05
6	0.50-0.46	— —	C ₂₇ -C ₃₁ C ₃₀ (25.8%)	C ₂₇ -C ₃₀ C ₂₇ (3.7%)	— —	— —	2.72
7	0.46-0.42	C ₂₉ -C ₃₁ C ₃₁ (3.1%)	C ₂₉ -C ₃₆ C ₃₀ (31%)	C ₃₂ -C ₃₄ C ₃₃ (6.1%)	C ₃₂ C ₃₂ (1.8%)	— —	3.15
8	0.42-0.37	C ₂₉ -C ₃₄ C ₃₃ (15.5%)	C ₂₉ -C ₃₄ C ₃₀ (15.5%)	C ₃₁ -C ₃₄ C ₃₂ (26.6%)	C ₃₄ C ₃₄ (1.0%)	— —	8.17
9	0.37-0.30	— —	C ₂₉ -C ₃₆ C ₃₁ (18.4%)	C ₂₈ -C ₃₄ C ₂₉ (19.4%)	C ₃₂ -C ₃₄ C ₃₂ (8.8%)	— —	8.81
10	0.30-0.24	C ₂₉ -C ₃₄ C ₂₉ (11.8%)	C ₂₉ -C ₃₆ C ₃₁ (12%)	C ₂₉ -C ₃₅ C ₃₁ (14.6%)	C ₃₃ -C ₃₅ C ₃₃ (6.6%)	— —	9.61

1: 碳数范围 2: 主峰碳及其在该带状物中的丰度 3: 总卟啉中的百分比

铜卟啉化合物在 TLC 板上出现的顺序主要受卟啉化合物极性的影响, 而影响卟啉化合物极性的因素有: ①化合物的结构 (如不同的 CAP 等); ②化合物的系列 (如 A, A-2 等); ③碳数的大小。由于 Probe-MS 不能对卟啉的同分异构体进行分离, 故这里不能讨论化合物的结构这一因素的影响。表 1 的特征表明同一系列的全烷化铜卟啉, 高碳数的 R_f 值大, 低碳数的 R_f 值小。同一碳数的卟啉 A 系列的 R_f 值高于 A-2 系列。全烷化 A-4 类化合物的



横座标为碳数 纵座标为相对丰度(%)

图 2 不同 TLC 带状物中的卟啉分布

Fig. 2 Porphyrin distribution in different TLC bands.

最高含量出现于第二条带内。故它的 R_f 值可能与 A-2 相当。A-8 只存在于第四条带内, 故它的 R_f 值在全烷化卟啉中最小。

乙酰化后的铜卟啉(第六至第十条带)表明 A-2 化合物先在 TLC 展开(图 2), 而后才是 A 和 A-4 类化合物。A-4 类的 R_f 值分布很广, 从第六条带直至第十条带都有, 但在第八条带内最为富集(表 1)。A 类化合物分别在第七、八、十条带中检出, 而九条带不含 A 类, 这可能是因为在第七、八条带中出现的为 β -单(H)未取代 aetio, 而第十条带中的 A 为 β -双(H)未取代 aetio 的缘故。A-6 类化合物在九、十条带中含量最高, 故其 R_f 值较 A-2、A-4 小一些。

卟啉的分布特征

利用铜卟啉的消光系数测出 Lmk6 中 β -(H)未取代卟啉的含量为 32.45%。

由图 3 可知全烷化卟啉与 β -(H)未取代卟啉分布相差很大, 全烷化中长侧链化合物较 β -(H)未取代要多, 而 β -(H)未取代卟啉含有较多的低碳数的化合物。A 和 A-2 主要存在于全烷化的馏份当中, 而 A-4 在 β -(H)未取代馏份中含量很高。已知的 A-4 类化合物都是全烷化的, 可见许多 β -(H)未取代 A-4 类化合物尚未鉴定出来。

各种系列的全烷化卟啉和 β -(H)未取代卟啉分布极不相同(图 3), 表明了它们成因的多种多样。 β -(H)未取代卟啉中 β -(H)有两种可能的形成机理: ①早期成岩作用阶段叶绿素官能团的除去(如乙烯基、羰基、羧丙基和外环); ②在成岩作用后期由全烷化卟啉的热成熟作用而形成, 这里②是不大可能的, 因为热成因的 β -(H)未取代卟啉与全烷化卟啉应该有相似的分布; 而且 A-4 类化合物也不可能在 β -(H)未取代中特别富集。这些都说明①的成因可能性较大。 β -(H)未取代卟啉在样品中的含量可能具有指示沉积环境的意义(彭平安等, 1990)。

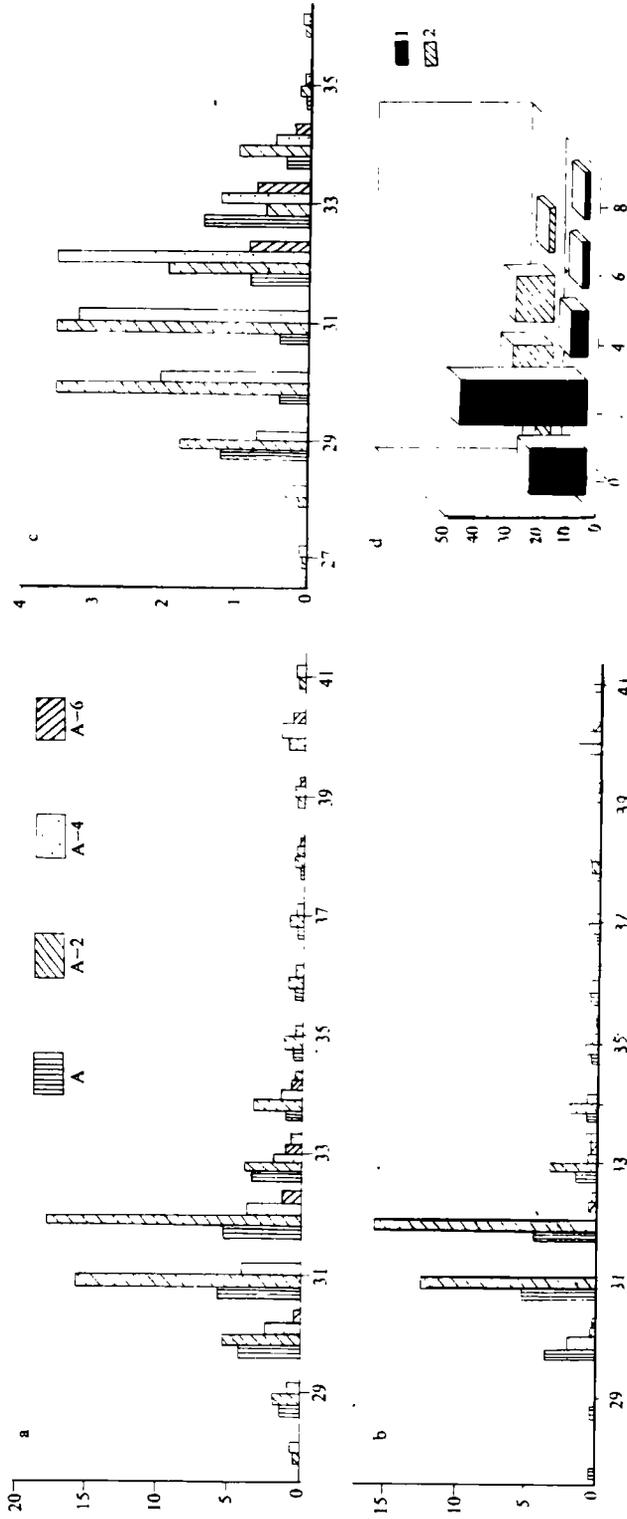
β -(H)未取代卟啉不存在 A-8 类化合物, 证明这一类化合物具有全烷化的 β 位。较早的文献报道苯并卟啉中的苯并环并不发生付克反应, 其可能的原因是苯并环与卟啉大环并合后苯环电子云密度显著降低, 因而不易发生亲电取代反应; 另一个原因是吡咯环比苯环更易发生亲电取代反应。

热成熟作用可以使 CAPS 向 aetio 转变, 但全烷化 CAP 向 β -(H)未取代 aetio 的转变可能性小, 因为要除去与卟啉大环相连的甲基而由 H 取而代之需要很高的活化能。但全烷化 CAPS 向全烷化 aetio 的转变可能性较大。同理 β -(H)未取代 CAPS 向 β -(H)未取代 aetio 的转变也较容易。所以笔者认为用全烷化 aetio / 全烷化 CAPS 或 β -(H)未取代 aetio / β -(H)未取代 CAPS 衡量沉积物的成熟度更准确, 样品之间的成熟度可比性强一些。Lmk6 中两者的比值分别为 2.29 和 2.63。

结 论

1. 付克反应是分离 β -(H)未取代卟啉和全烷化卟啉有效的方法, 结合 TLC 和直接进样质谱可以研究 β -(H)未取代卟啉的特征, 也可以对卟啉的同分异构体作初步分离。

2. Lmk6 中 A-4 类化合物主要以 β -(H)未取代的形式存在, A-8 类化合物以 β -全烷化形式存在。TLC 分带能更清晰地观察到高碳数卟啉的分布。 β -(H)未取代卟啉以低碳数的为主。



a: 卟啉总分布; b: 全乙酰化卟啉分布; c: β -(H)乙酰化卟啉分布; d: β -(H)未取代和全乙酰化卟啉的含量差别;

1. 全乙酰化卟啉; 2. β -(H)未取代卟啉

图 3 Lmk6 的卟啉分布特征

Fig. 3 Total distribution of porphyrins

3. 相同碳数的铜卟啉 A 系列 R_f 最大; A-2、A-4 次之, 而 A-8 最小。而乙酰化铜卟啉 A-2 的 R_f 最大, A-4、A 次之。相同系列的卟啉, 低碳数 R_f 值小, 而高碳数的 R_f 值大。

参 考 文 献

- (1) 中国科学院地球化学与沉积学研究室, 1982, 有机地球化学, 科学出版社, 121—134页
- (2) Barwise A. J. G. and Roberts I., 1984, *Org. Geochem.* V.6, p.167—176
- (3) Boreham J. C., Fookes J.R.C., Popp B.N. and Hayes J. M., 1989, *Geochim. Cosmochim. Acta* V.53, p.2451—2455.
- (4) Chicarelli M. I., 1985, The porphyrins of Serpiano oil shale: Structure and significance. Ph. D. thesis, University of Bristol.
- (5) Machenzie A. S., Quirk J.M.E. and Maxwell J. R., 1980, in "Advances in organic Geochemistry, 1979" Eds. Douglas A.G. and Maxwell J. R. eds., Pergamon Press, Oxford, p.239—248.
- (6) Ocampo R., Collot H. J., Albrecht P., 1987, Porphyrins of Bacterial and Algal Origin. In *Metal Complexes in Fossil Fuels*. ACS Symposium Series 344 (Fiby R. H. and Branthaver J. F., eds.), American Chemical Society, Washington, D.C., p.68—73.
- (7) Quirke J. W. E., 1983, Fridel-Crafts acetylation of petroporphyrins. A valuable method for structural elucidation and correlation studies, In "Organic Geochemistry 1981", Bjoeroy M., Wiley & Sons, Chichester, eds., p.733—745.
- (8) Verne-ismier J., Ocampo R., Collot H. J. and Albrecht P., 1987, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* p.1581—1583.

Investigation of Demetallated Geoporphyrins: An Application of Friedel–Crafts Acetylation

Peng Ping'an Fu Jiamo Sheng Guoying

(Guangzhu Branch of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

G. Eglinton

(Organic Geochemistry Unit, School of Chemistry, University of Bristol,
Cantock's Close, BS8 1TS, England)

Abstract

It is well-known that β -(H) unsubstituted porphyrins present in sediments exclusively. Recently, several β -(H) unsubstituted porphyrins have been isolated by HPLC and identified by CI-MS and ¹H-NMR. However, many aspects of their characterisation remain unresolved. In the present papers, Friedel–Crafts acetylation, thin layer chromatography and Probe-MS are used for investigation of geoporphyrins in Lmk6. Ten red bands were obtained from TLC plate. The results show the methods could separated the porphyrin isomers roughly, and are able to reveal the characterisation of β -(H) unsubstituted porphyrins. For instance, A-4 series mainly occurs in β -(H) unsubstituted fraction and A-8 series only appears in fully alkylated fraction. Normally, β -(H) unsubstituted porphyrins are rich in the compounds of low carbon numbers.

Results also show the TLC behaviour of Cu porphyrins. For fully alkylated porphyrins, R_f of A series > that of A-2 and A-4 > that of A-8. However, for β -(H) unsubstituted porphyrins, R_f of A series < that of A-2 series.