

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.34:537.635:548.737:549.753.1

СТАБИЛЬНЫЙ ПЕРИНАФТЕНИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ В ПРИРОДНЫХ АПАТИТАХ

© 2010 Л. Г. Гилинская *

*Учреждение Российской академии наук Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 8 июня 2009 г.*

Методом ЭПР в природных апатитах отождествлен перинафтенильный радикал с параметрами спектра: $g = 2,0018 \pm 0,0002$, $A_1 (^1\text{H}) = 0,62 \pm 0,01$ мТл, $A_2 (^1\text{H}) = 0,2 \pm 0,01$ мТл. Радикал образуется при отжиге образцов на воздухе в диапазоне $T = 300\text{--}500$ °С, стабилен во времени в течение нескольких месяцев после образования. Регистрируется только в одном генетическом типе этого полигенного минерала — в гипергенных островных апатитах из гуанофосфатных руд.

Ключевые слова: перинафтенильный радикал, спектр ЭПР, природные островные апатиты.

Соединения некарбонатного углерода (углеродистое вещество) присутствуют во всех породах (осадочных, изверженных, метаморфических) и в продуктах гидротермальной деятельности, что является свидетельством его участия во всем многообразии геологических процессов, включая эндогенное и экзогенное рудообразование. Тесная геохимическая связь углеродистого (органического) вещества со всеми природными процессами образования минералов и последующими преобразованиями придает ему значение важного информационного параметра при геолого-генетических исследованиях.

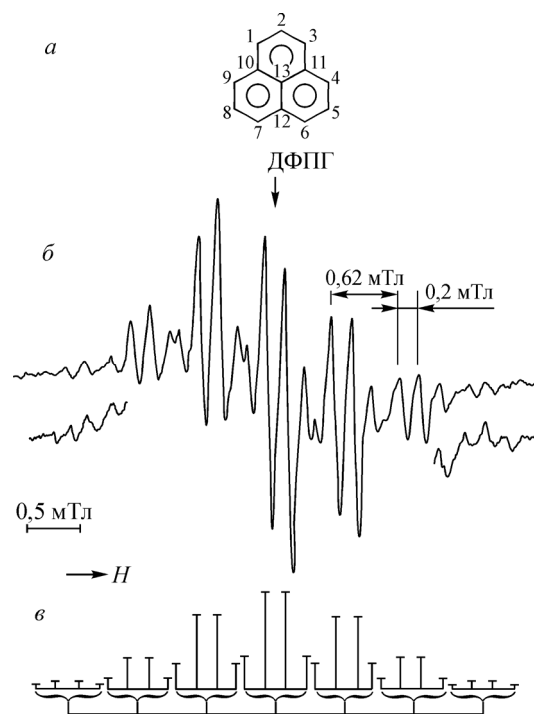
В большинстве случаев количество органического вещества (ОВ) в минералах и других природных образованиях невелико. Постоянно ОВ присутствует в осадочных породах морского генезиса в небольших количествах, в частности, в фосфоритовых рудах в среднем 1 % [1]. Преобразование ОВ, как правило, идет по свободнорадикальному механизму (разорванные связи С—С, С—Н и др.) [2]. Поэтому в исследованиях успешно используется метод ЭПР, с помощью которого выполняется идентификация ОВ через отождествление свободных радикалов (СР), анализ его состояния, степень преобразованности в природных объектах под влиянием термохимических и радиационных факторов [3].

В настоящей работе методом ЭПР исследованы осадочные островные апатиты из гуанофосфатных руд. Изучены образцы из месторождений островов Рождества (Индийский океан), Науру (Тихий океан) и Кюрасао (Карибское море, Атлантический океан), которые являются относительно крупными по запасам гуанофосфатных руд по сравнению с малоостровными и пещерными. По данным рентгенографического и химического анализа исследуемые поликристаллические образцы представлены карбонатсодержащими F,ОН-апатитами с содержанием $\text{CO}_2 = 1,78\text{--}4,01$ %, хорошо окристаллизованными, аналитические данные для которых приводились нами ранее при исследовании геохимии карбонатного углерода [4], а также в работе [5]. По составу они диагностически не выделяются среди апатитов из других типов руд. Методом термического анализа в них установлено присутствие органического вещества (1—3,6 %).

ЭПР исследование выполнено на радиоспектрометре Radiopan SE/X 2544 ($\lambda = 3,2$ см, $f_{\text{мод}} = 100$ кГц) с двойным резонатором. Были изучены исходные образцы, а затем прокаленные

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

Рис. 1. Структура перинафтенильного радикала (а) и его спектр ЭПР в природном апатите с о. Рождества после прогрева образца на воздухе при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 30 мин (б); два типа сверхтонкого взаимодействия с протонами представлены схематично двумя группами линий (в). Положение опорного сигнала ДФПГ (дифенилпикрилгидразила) отмечено стрелкой



на воздухе поэтапно с $\tau = 30$ мин в температурном интервале $T = 20\text{—}800^\circ\text{C}$.

На рис. 1 представлен спектр ЭПР, который начинает проявляться в образцах, отожженных при $T = 300^\circ\text{C}$, а наиболее отчетлив при $T = 400\text{—}450^\circ\text{C}$. Это характерный спектр перинафтенильного радикала, который впервые был получен "попутно" авторами работы [6] при анализе реакций изомеризации перинафтена в четыреххлористом углероде. Раствор в процессе опыта окрасился в желтый цвет и показал спектр ЭПР этого радикала. Позднее он был получен и детально исследован в различных соединениях органической химии [7, 8], но присутствие такого радикала в природном образовании нам известно только одно, причем в породе, кремнистом известняке (flints) [9].

Спектр состоит из семи линий с соотношением интенсивностей 1:6:15:20:15:6:1, причем каждая линия расщеплена на квадруплет 1:3:3:1. Это нейтральный π -радикал круговой формы, включающий соединенные вместе три бензольных кольца с неспаренным электроном, делокализованным симметрично по всей π -системе (см. рис. 1, а). Имеется шесть эквивалентных сильно связанных протонов в позициях 1, 3, 4, 6, 7 и 9 с $A_1(^1\text{H}) = 0,62$ мТл и три слабо связанных протона в позициях 2, 5 и 8 с $A_2(^1\text{H}) = 0,2$ мТл. Линии спектра — изотропные, с величиной $\Delta H = 0,07$ мТл между точками максимального наклона, что больше наблюдаемой в кремнях (0,02 мТл). Общая протяженность спектра составляет 4,26 мТл. Радикал стабилен во времени при наблюдении за ним в течение десяти месяцев. Параметры соответствуют ранее определенным в различных химических соединениях и в кремнистом известняке.

Анализ температурного диапазона существования перинафтенильного радикала в природном апатите показал, что перестройка присутствующего в образцах органического вещества начинается при $T = 300^\circ\text{C}$ — появляются следовые количества на спектре ЭПР. Максимальная интенсивность и оптимальное разрешение линий спектра (см. рис. 1, б) достигается при $T = 400\text{—}450^\circ\text{C}$, а при $T = 500^\circ\text{C}$ происходит ее значительное уменьшение. При $T = 600^\circ\text{C}$ перинафтенильный радикал уже отсутствует, но регистрируется одиночная симметричная линия с $\Delta H = 0,51$ мТл, обусловленная, по-видимому, неспаренным электроном на разорванной связи углерода в системе ароматических колец. Интенсивность этого центра к $T = 800^\circ\text{C}$ уменьшается до минимальных регистрируемых значений.

Представляет интерес выяснение природы органического вещества — предшественника неожиданного для природного минерала перинафтенильного радикала. Значимо то, что радикал регистрируется только в определенной группе осадочных апатитов, а именно в апатитах из гуанофосфатных руд, которые расположены на островах и в пещерах. Нами изучены апатиты с месторождений крупных островов трех океанов, разделенных пространственно по Земному шару, расположенных на экваторе и вблизи, практически в одинаковом климатическом поясе с теплым сухим климатом [10].

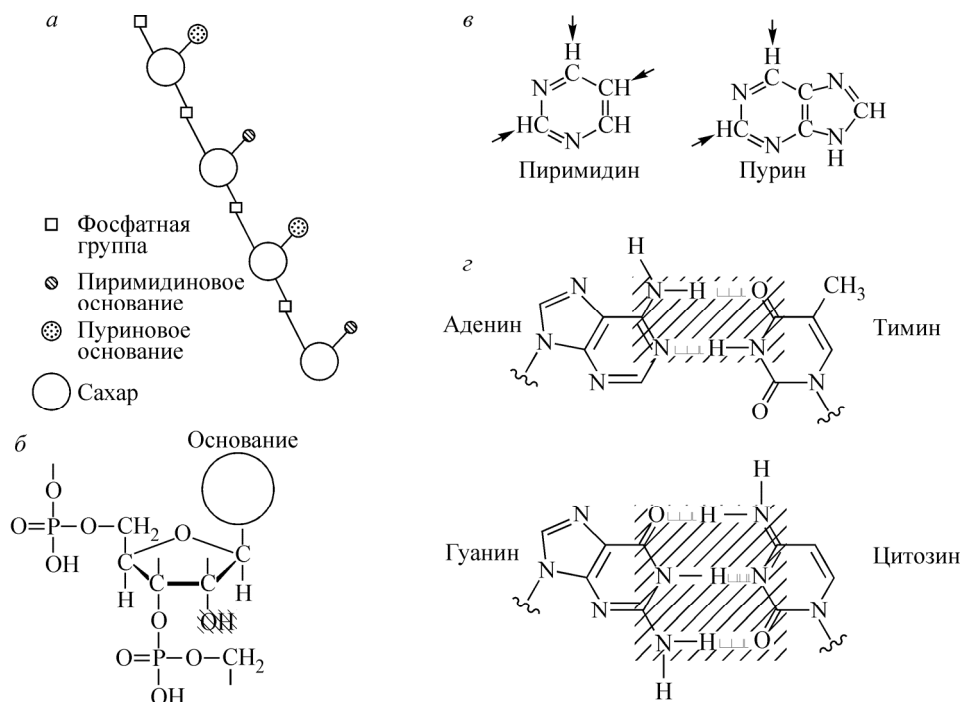


Рис. 2. Структура молекулы нуклеиновой кислоты: *а* — схематическое изображение, *б* — остов РНК; замена групп OH на атом водорода превращает эту структуру в остов ДНК; *в* — соединения, являющиеся исходными для входящих в состав РНК и ДНК оснований; стрелками отмечены атомы водорода, которые могут быть замещены на группы $-\text{OH}$, $-\text{NH}_3$ или $-\text{CH}_3$; *г* — четыре основания, преобладающие в молекулах РНК и ДНК; соединение оснований при образовании водородной связи по принципу "замок и ключа" (рис. из работы [10])

Известно, что гуано — разложившийся в условиях сухого климата помет крупных морских птиц — применяется как азотное и фосфорное удобрение. Составной его частью является гуанин — органическое соединение, широко распространенное в животном и растительном мире, входит в состав нуклеиновых кислот [11]. Нуклеиновые кислоты содержат гетероциклические азотистые основания (пиримидины и пурины), углеводы (рибозу или дезоксирибозу), а также остатки ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (рис. 2). Анализируя структуру, можно предположить, что при термическом воздействии нуклеиновые кислоты, входящие в апатиты из гуанофосфатных руд, преобразуются в перинафтен с последующим образованием стабильного перинафтенильного радикала при отрыве одного атома водорода, однозначно идентифицируемого методом ЭПР. Однако, по-видимому, нельзя исключить непосредственное образование радикала в процессе преобразования.

Отметим, что в осадочных апатитах из других фосфоритовых руд методом ЭПР отождествлены органические радикалы других типов: в зернистых — алифатические ($\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{R}$, $\text{HO}\dot{\text{C}}\text{HR}$, $(\text{CH}_3)_2-\dot{\text{C}}\text{R}$), а в желваковых — ароматические ($-\dot{\text{C}}_{\text{орг}}$) в соответствии с составом присутствующего в образцах органического вещества — сапропелевого или гумусового [12].

Таким образом, стабильный перинафтенильный радикал, впервые обнаруженный в природном минерале — апатите (только островного происхождения), может служить надежным генетическим признаком. Предшественником его являются нуклеиновые кислоты, присутствующие в апатитах из гуанофосфатных руд. Установленный экспериментально температурный диапазон существования радикала дает представление о динамике превращения нуклеиновой кислоты при термическом воздействии. Не вызывающее сомнений отождествление радикала по характеристичному спектру ЭПР дает в руки исследователей надежный инструмент в поисках геолого-геохимической истины.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность д.г.-м.н. Ю.Н. Занину, предоставившему коллекцию островных апатитов для исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 08-05-64680.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блисковский В.З. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд. – М.: Недра, 1983.
2. Hedges J.I., Oades J.M. // *Org. Geochem.* – 1997. – **27**. – P. 319.
3. Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Галеев А.А. и др. // *Георесурсы.* – 2006. – **2**, № 19. – С. 40.
4. Гилинская Л.Г., Григорьева Т.Н., Занин Ю.Н. и др. // *Геохимия.* – 2001. – № 3. – С. 279.
5. Миртов Ю.В., Занин Ю.Н., Красильникова Н.А. и др. Ультрамикроструктуры фосфоритов (атлас фотографий). – М.: Наука, 1987.
6. Sogo P.B., Nakazaki M., Calvin M. // *J. Chem. Phys.* – 1957. – **26**. – P. 1343.
7. Gerson F. // *Helv. Chim. Acta.* – 1966. – **49**. – P. 1463.
8. Glarum S.H., Marshall J.H. // *J. Chem. Phys.* – 1966. – **44**, N 8. – P. 2884.
9. Chandra H., Symons M.C.R., Griffiths D.R. // *Nature.* – 1988. – **332**. – P. 526.
10. Cook P.J. *Phosphate Minerals* / Ed. J.O. Nriagu, P.B. Moore. – Berlin—Heidelberg—N. Y.—Tokyo: Springer-Verlag, 1984. – P. 242.
11. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. – М.: Мир, 1973.
12. Гилинская Л.Г. // *Журн. структур. химии.* – 2010. – **51**, № 3. – С. 491.