

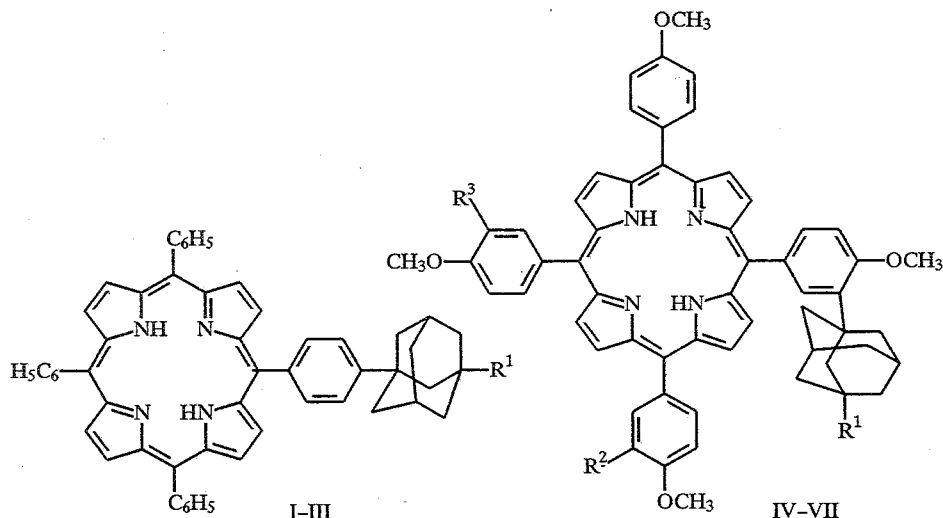
И. М. Карнаух, А. С. Московкин, Г. В. Пономарев

ПОРФИРИНЫ

29*. МАСС-СПЕКТРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ

Изучено масс-спектральное поведение функционально замещенных мезо(*n*-адамантилфенил) трифенилпорфиринов и их *n*-метоксизамещенных аналогов. Распад ионов M^+ этих соединений протекает главным образом с потерей функционального заместителя в адамантовом ядре с образованием ионов, которые позволяют определить природу этого заместителя.

В работе [2] был описан простой и доступный метод получения мезотетрафенилпорфиринов, содержащих в *n*-положении одного из ароматических колец 3-карбокси-, 3-аминометил- и 3-ацетамидометил-1-адамантильные заместители (соединения I—III), а также их *n*-метоксифенильные аналоги (соединения IV—VII). Так как в литературе, за исключением работы [3], практически нет данных, касающихся масс-спектрального поведения производных порфирина, содержащих адамантильный радикал, представлялось интересным изучить масс-спектры соединений I—VII и установить основные закономерности их распада под действием электронного удара. Следует отметить, что большинство масс-спектров электронного удара производных порфирина было получено при использовании систем прямого ввода образца в масс-спектрометр и нагреве их до температур 250...350 °С. Однако для некоторых производных порфирина, например мезотетраарилпорфиринов, получение масс-спектров в этих



I, IV $R^1 = COOH$; II, V $R^1 = CH_2NH_2$; III, VI, VII $R^1 = CH_2NHC(=O)CH_3$; IV, V $R^2 = R^3 = H$;
VI $R^2 = AdCH_2NHC(=O)CH_3$; $R^3 = H$; VII $R^2 = H$; $R^3 = AdCH_2NHC(=O)CH_3$,
где Ad — адамантильный радикал

* Сообщение 28 см. [1].

Характеристические пики ионов и их интенсивность
в масс-спектрах соединений I—VII

Молекулярный и фрагментар- ные ионы	Значения m/z (интенсивность, %)						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
M^+	792(100)	777(100)	819(100)	912(100)	897(100)	1144(100)	1144(100)
$[M-CH_3]^+$	—	—	804(2)	897(3)	882(2)	1129(3)	1129(4)
$[M-OCH_2]^+$	—	—	—	882(1)	867(2)	1114(0,4)	1114(1)
$[M-(R^1-H)]^+$	748(2)	748(6)	748(6)	868(25)	868(0,5)	1073(3)	1073(1)
$[M-R^1]^+$	747(0,3)	747(7)	747(2)	867(2)	867(2)	1072(3)	1072(6)
$[M-C_4H_8R^1]^+$	691(0,1)	691(2)	691(1)	811(1)	811(0,1)	1016(0,4)	1016(0,2)
$[M-AdR^1]^+$	613(3)	613(1)	613(4)	733(1)	—	938(0,1)	938(0,1)
$[M-ArAdR^1]^+$	537(0,7)	537(0,2)	537(2)	—	—	—	—
M^{2+}	396(4)	388,5(0,6)	409,5(3)	456(8)	448,5(0,5)	572(1)	572(1)
$[M-R^1]^{2+}$	373,5(0,2)	373,5(0,3)	373,5(6)	433,5(2)	433,5(0,7)	536(1)	536(0,3)

условиях имеет определенные трудности. Для получения масс-спектров соединений I—VII нами была применена система высокотемпературного ввода образцов в масс-спектрометр, позволяющая осуществлять очень быстрый нагрев образцов до 400 °C.

Согласно работам [4, 5], для масс-спектров мезотетраарилпорфиринов характерны максимальные по интенсивности пики молекулярных ионов M^+ . Фрагментация этих соединений под действием электронного удара незначительна и обусловлена главным образом отрывом атомов водорода и заместителей от ароматического ядра в виде радикала. Высокая стабильность к электронному удару соединений I—VII приводит к тому, что пики ионов M^+ являются основными в спектрах, а интенсивность большинства остальных ионов в спектрах всех изученных соединений не превышает 8% (табл.). Фрагментация ионов M^+ протекает преимущественно с отщеплением функциональной группы в виде радикала R^1 (соединения II, V—VII) или нейтральной молекулы (R^1-H) (соединения I, III—IV). Ионы M^+ могут также терять радикалы AdR^1 и $ArAdR^1$.

Типичный для 1-ариладамантанов [6] процесс образования иона $[M-C_4H_8R^1]^+$ в случае соединений I—VII приводит к появлению в их масс-спектрах малоинтенсивных пиков ионов.

Характерные для масс-спектров замещенных порфиринов [7] пики двухзарядных ионов присутствуют и в спектрах соединений I—VII в виде ионов M^{2+} и $[M-R^1]^{2+}$. Кроме того, в спектрах мезотетра(4-метоксифенил)порфиринов IV—VII имеются пики ионов $[M-CH_3]^+$ и $[M-OCH_2]^+$, характерные для масс-спектров алкилариловых эфиров [8]. Для соединений III, VI, VII отрыв метильного радикала возможен также от ацетамидной группы.

Таким образом, несмотря на то, что масс-спектры соединений I—VII оказались малоинформативными, по присутствию в них пиков ионов $[M-R^1]^+$, $[M-(R^1-H)]^+$, M^{2+} и $[M-R^1]^{2+}$ можно определить природу функциональной группы в адамантильном заместителе и установить структуру замещенных тетраарилпорфиринов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры получены на приборе MAT-90 фирмы Finnigan при энергии ионизирующих электронов 70 эВ при использовании системы высокотемпературного ввода образцов в источник ионов. Температура испарения образцов 300...400 °C. Чистота и индивидуальность образцов порфиринов подтверждены данными элементного анализа и ТСХ на силикагеле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карнаух И. М., Московкин А. С., Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 11. — С. 1478.
2. Пономарев Г. В., Лаврова Л. Н., Шульга А. М., Московкин А. С., Карнаух И. М. // ХГС. — 1991. — № 10. — С. 1428.
3. Пономарев Г. В., Субоч В. П., Ляшко А. Н. // ХГС. — 1978. — № 6. — С. 773.
4. Adler A. D., Green J. H., Mautner M. // Org. Mass Spectrom. — 1970. — Vol. 3. — P. 955.
5. Meot-Ner M., Adler A. D., Green J. H. // Org. Mass Spectrom. — 1974. — Vol. 9. — P. 72.
6. Шарбатян П. А., Терентьев П. Б., Ковалев В. Б., Шокова Э. А. // ЖОрХ. — 1980. — Т. 16. — С. 308.
7. Porphyrins and Metalloporphyrins/ Ed. Smith K. M. — Amsterdam: Elsevier Scien. Publ. Comp., 1975. — P. 381.
8. Вульфсон Н. С., Зашкин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. — М.: Химия, 1986. — С. 184.

Специализированный центр экстренной
медицинской помощи «Защита»
Министерства здравоохранения России,
Москва 123182

Поступило в редакцию 30.11.93