

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

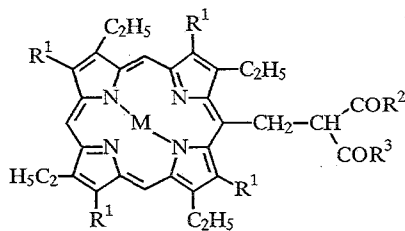
ПОРФИРИНЫ

28*. МАСС-СПЕКТРЫ ПОРФИРИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКИ β -ДИКЕТОНОВ

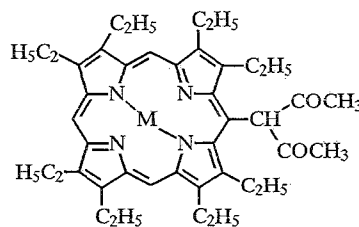
Проведено масс-спектрометрическое исследование хлоринов, порфиринов и их металлокомплексов, содержащих остатки β -дикетонов в мезо- и β -пиррольных положениях. Для порфиринов, содержащих в мезоположении ацетил(бензоил)-этильные группы, характерным является потеря ионом M^+ радикала β -дикетона и далее алкильных заместителей порфиринового ядра. Для диацетилциклопропил-хлоринов характерна последовательная потеря ионом M^+ ацетильного радикала и молекулы кетена.

Одним из перспективных методов модификации порфиринов и хлоринов для создания биологически активных соединений является разработанный нами способ, основанный на взаимодействии порфиринов, содержащих мезодиметиламиноэтильную [2], β -(1-алкоксиэтильную) [3], β -окси- или вицинальную диольную группу [4] с СН-кислотами, в частности с ацетилацетоном в присутствии $Zn(OAc)_2$. Развивая данный метод, мы нашли, что и другие β -дикетоны (например, дибензоилметан или бензоилацетон) могут быть использованы для модификации порфиринов. Наличие в молекуле порфирина или хлорина остатка β -дикетона, возможно, создаст предпосылки для образования внесферных металлокомплексов.

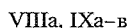
В настоящей работе рассмотрено масс-спектрометрическое поведение β -дикетонов, содержащих вместо одного или двух атомов водорода остатки порфиринов или хлоринов, а также их металлокомплексов. Нами исследован следующий ряд соединений: порфирины, содержащие в мезоположении ацетил(бензоил)этильные (соединения I—V) и диацетилметильную группы (соединение VI), 3-(октаэтилпорфиринил-5)пентадион-2,4 (VII), а также ацетилацетонатные производные диметилового эфира гематопорфирина IX (соединения VIII, IX), диацетилзамещенные циклопропилэтиохлорина I (соединение X) и тетраэтилового эфира циклопропилкопрохлорина I (соединение XI). По литературным данным [5, 6], масс-спектральный распад функций ально замещенных порфиринов в значительной степени зависит от природы заместителя и его положения в порфириновом ядре. Особенно это проявляется в масс-спектрах мезозамещенных порфиринов [7, 8], для которых существенную роль оказывают стерические факторы.



I - Va - в



VIa - в


$$\text{IXa} - \text{B } R^4 = \text{CH}(\text{COCH}_3)_2; \text{I} - \text{XIa } M = 2\text{H}; \text{I} - \text{XI6 } M = \text{Zn}; \text{I} - \text{XI8 } M = \text{Cu}$$

Образование максимальных по интенсивности пиков ионов M_1^+ и M_2^+ , присутствующих в спектрах соединений IIa, III—Va—в, объясняется термическим распадом мезозамещенных порфиринов до этилпорфирина (октаэтилпорфирина) и их мезометильных аналогов. Тот факт, что эти ионы не образуются из ионов M^+ , был доказан [8] при изучении масс-спектров мезоаминозамещенных порфиринов. Их происхождение, по-видимому, обусловлено межмолекулярным взаимодействием соответствующих порфиринов в ионном источнике до ионизации [9].

* В табл. 1—3 и в тексте в спектрах соединений I—VIб и I—VIв приведены значения m/z соответственно для изотопов ^{64}Zn и ^{63}Cu .

Характеристические пики ионов и их интенсивность в масс-спектрах соединений Ib, в, IIa, III—VIa—в

Фрагмент	Значения m/z (интенсивность, %)														
	Ib	Iв	IIa	IIIa	IIIб	IIIв	IVa	IVб	IVв	Va	Vб	Vв	VIa	VIб	VIв
M^+	652(36)	651(32)	652(32)	714(4)	776(7)	775(55)	708(50)	770(44)	769(61)	770(26)	832(25)	831(37)	632(100)	694(100)	693(100)
Φ_1	610(2)	609(3)	610(2)	—	—	—	666(2)	—	—	—	—	—	590(4)	652(3)	651(3)
Φ_2	609(1)	608(2)	609(3)	—	—	—	665(4)	—	—	—	—	—	589(3)	651(1)	650(1)
Φ_3	—	—	547(6)	609(2)	—	670(4)	603(8)	665(1)	664(1)	665(11)	727(2)	726(3)	—	—	—
Φ_4	553(100)	552(100)	491(78)	491(8)	553(16)	552(62)	547(63)	609(90)	608(66)	547(42)	609(47)	608(52)	533(60)	595(48)	594(44)
Φ_5	524(11)	523(11)	462(6)	462(2)	524(5)	523(10)	518(5)	580(9)	579(13)	518(4)	580(8)	579(10)	504(5)	566(8)	565(7)
Φ_6	509(10)	508(9)	447(6)	447(4)	509(8)	508(12)	503(5)	565(6)	564(9)	503(4)	565(7)	564(7)	489(5)	551(6)	550(5)
Φ_7	495(7)	494(5)	433(3)	433(3)	495(5)	494(8)	489(3)	551(6)	550(6)	489(2)	551(6)	550(5)	—	—	—
Φ_8	539(13)	538(10)	477(14)	477(7)	539(16)	538(13)	533(11)	595(10)	594(14)	533(11)	595(19)	594(11)	—	—	—
Φ_9	—	—	161(11)	223(28)	223(36)	223(47)	161(13)	161(10)	161(9)	223(9)	223(11)	223(24)	—	—	—
Φ_{10}	100(4)	100(2)	162(16)	224(31)	224(48)	224(52)	162(23)	162(18)	162(11)	224(7)	224(8)	224(15)	100(1)	100(6)	100(2)
Φ_{11}	85(6)	85(4)	147(15)	147(14)	147(18)	147(29)	147(21)	147(17)	147(9)	147(1)	147(4)	147(6)	85(3)	85(7)	85(3)
Φ_{12}	—	—	85(4)	—	—	—	85(6)	85(10)	85(2)	—	—	—	—	—	—
$[C_6H_5CO]^+$	—	—	105(43)	105(46)	105(23)	105(67)	105(50)	105(34)	105(20)	105(3)	105(11)	105(16)	—	—	—
$[C_6H_5]^+$	—	—	77(27)	77(20)	77(13)	77(47)	77(30)	77(19)	77(12)	77(3)	77(7)	77(9)	—	—	—
$[CH_3CO]^+$	43(19)	43(12)	43(14)	—	—	—	43(14)	43(14)	43(4)	—	—	—	43(4)	43(17)	43(12)
M_1^{2+}	554(74)	553(59)	492(100)	492(42)	554(100)	553(71)	548(100)	610(100)	609(100)	548(100)	610(100)	609(100)	534(34)	596(38)	595(31)
M_2^{2+}	540(47)	539(37)	478(31)	478(100)	540(34)	539(100)	534(41)	596(51)	595(28)	534(16)	596(48)	595(28)	—	—	—
M^{2+}	326(2)	325,5(2)	326(1)	357(0,1)	388(0,3)	387,5(0,4)	354(1)	385(1)	384,5(1)	385(0,2)	416(0,1)	415,5(0,1)	316(4)	347(5)	346,5(2)
M_1^{2+}	277(9)	276,5(5)	246(8)	246(5)	277(15)	276,5(6)	274(10)	305(15)	304,5(8)	274(9)	305(8)	304,5(10)	267(7)	298(9)	297,5(8)
M_2^{2+}	270(10)	269,5(7)	239(4)	239(11)	270(8)	269,5(13)	267(6)	298(12)	297,5(3)	267(2)	298(6)	297,5(3)	—	—	—
$[M_1^{2+}-C_2H_5]^+$	525(17)	524(16)	463(7)	463(14)	525(9)	524(24)	519(5)	581(9)	580(10)	519(2)	581(10)	580(8)	—	—	—

Схема 1

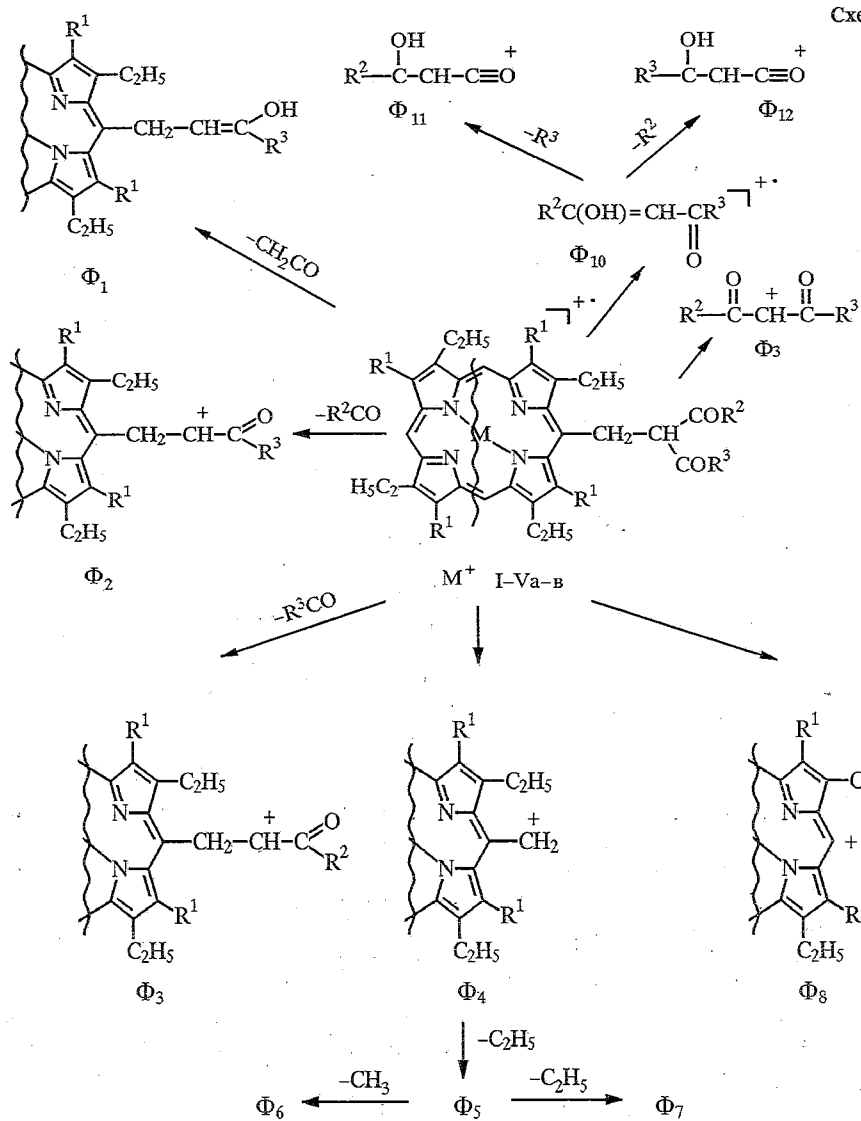


Схема 2

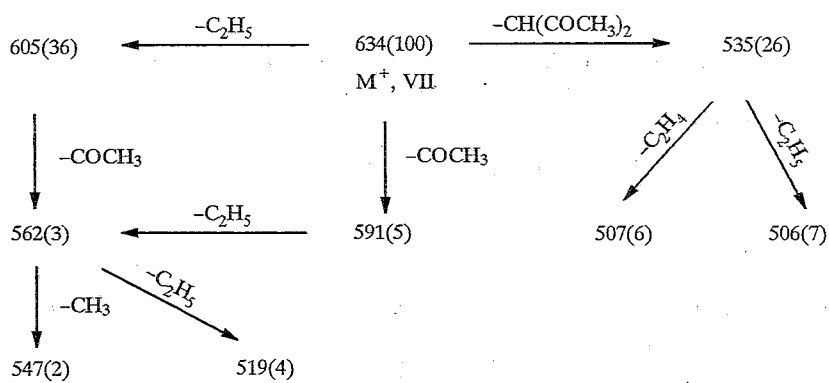


Таблица 2

Характеристические пики ионов и их интенсивность
в масс-спектрах соединений VIIa, IXa—в

Фрагмент	Значения m/z (интенсивность, %)			
	VIIa	IXa	IXb	IXв
M^+	706 (100)	790 (100)	852 (100)	851 (100)
$[M-CH_3]^+$	—	775 (0,3)	837 (0,1)	836 (0,2)
$[M-OCH_3]^+$	675 (2)	759 (4)	821 (2)	820 (2)
$[M-COCH_2]^+$	664 (2)	748 (8)	810 (8)	809 (12)
$[M-COCH_3]^+$	663 (1)	747 (3)	809 (1)	808 (1)
$[M-R^4]^+$	649 (18)	691 (56)	753 (50)	752 (46)
$[M-COCH_2-OCH_3]^+$	633 (1)	717 (1)	779 (1)	778 (1)
$[M-COCH_2-COOCCH_3]^+$	605 (1)	689 (5)	751 (1)	750 (1)
$[M-COCH_2-R^4]^+$	—	649 (5)	711 (5)	710 (7)
$[M-2R^4]^+$	592 (2)	592 (14)	654 (16)	653 (17)
$[M-R^4-HR^4]^+$	591 (4)	591 (13)	653 (13)	652 (10)
$[M-2R^4-CH_2COOCCH_3]^+$	519 (1)	519 (4)	581 (5)	580 (4)
$[M-2HR^4-CH_2COOCCH_3]^+$	517 (1)	517 (2)	579 (3)	578 (3)
$[HR^4]^+$	58 (4)	100 (5)	100 (16)	100 (3)
$[HR^4-CH_3]^+$	43 (10)	85 (8)	85 (21)	85 (3)
$[CH_3CO]^+$	—	43 (5)	43 (56)	43 (6)
M^{2+}	353 (2)	395 (5)	426 (3)	425,5 (2)

Для соединений VIIa, IXa—в характерно присутствие в спектрах небольшого числа интенсивных пиков ионов (табл. 2). Основным процессом распада ионов M^+ этих соединений является образование ионов $[M-R^4]^+$ и $[M-2R^4]^+$. В спектрах данных соединений присутствуют также малоинтенсивные пики ионов, обусловленных типичным для производных гемато-порфирина [10] распадом метилпропионатных заместителей (отрыв радикалов $OSCH_3$, $COOSCH_3$, $CH_2COOSCH_3$).

Практически лишь два интенсивных пика содержатся в спектрах соединений IXa—в и XI (табл. 3): максимальный по интенсивности пик иона M^+ и пик иона, образующийся в результате потери ацетильного радикала. Интенсивность остальных пиков ионов не превышает 10%.

Кроме того, в масс-спектрах всех изученных соединений содержатся пики двухзарядных ионов M^{2+} , а в спектрах соединений I—VIa—в пики ионов M_1^{2+} и M_2^{2+} . Присутствующие в спектрах соединений IXa—в, XI пики ионов M_3^+ имеют соответственно структуру октаэтилпорфирина и копропорфирина; их происхождение объяснено выше.

Таблица 3

Характеристические пики ионов и их интенсивность
в масс-спектрах соединений IXa—в, XI

Фрагмент	Значения m/z (интенсивность, %)			
	IXa	IXb	IXв	XI
M^+	576(100)	638(100)	637(100)	864(100)
$[M-COCH_3]^+$	533(48)	595(58)	594(55)	821(140)
$[M-COCH_3-COCH_2]^+$	491(2)	553(6)	552(3)	779(1)
M_3^+	478(8)	540(16)	539(7)	766(3)
$[COCH_3]^+$	43(2)	43(4)	43(2)	43(2)
M^{2+}	288(9)	319(10)	318,5(8)	432(2)

Масс-спектры изученных порфиринов и их Zn- и Cu-комплексов практически идентичны; т. е. присутствие металла не сказывается на основных процессах распада ионов M^+ .

Таким образом, в результате изучения масс-спектров соединений I—XI установлено, что для мезоацетил(бензоил)этилпорфиринов характерна потеря ионом M^+ радикала β -дикетона и далее алкильных заместителей порфиринового ядра. Основные процессы распада ионов M^+ ацетилацетонатных производных гематопорфирина IX связаны с отрывом одного или двух радикалов β -дикетона. Фрагментация диацетилциклопропилхлоринов под действием электронного удара сопровождается главным образом образованием ионов, обусловленных последовательной потерей ацетильного радикала и молекулы кетена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения II—Va получены нагреванием мезодиметиламинотетраэтилпорфирина I и мезодиметиламинотетраэтилпорфирина с ацетилацетоном или же дибензоилметаном или бензоилацетоном в CCl_4 в присутствии избытка ацетата цинка по методу [2], с последующим деме-таллированием Zn-комплексов конц. HCl. Порфирин IXa получен по методу [3], порфирин VIa и хлорины Xa и XI — по методу [4]; хлорин VII получен исходя из 1,1,7,8,12,13,17,18-октаэтил-2-оксихлорина по методу [2]; порфирин VIIIa получен нагреванием порфирина IXa с КОН в метаноле с последующей этерификацией промежуточной дикислоты с помощью 3% H_2SO_4 в метаноле. Чистота и индивидуальность образцов порфиринов и хлоринов подтверждены данными элементного анализа и ТСХ на силикагеле.

Масс-спектры получены на приборе MAT-90 фирмы Finnigan MAT при энергии ионизирующих электронов 70 эВ методом прямого ввода образца в источник. Температура испарения образцов 250...300 °C, температура ионизационной камеры 220 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1339.
2. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1980. — № 7. — С. 943.
3. Пономарев Г. В., Кириллова Г. В., Шульга А. М. // ХГС. — 1991. — № 11. — С. 1564.
4. Пономарев Г. В., Шульга А. М. // ХГС. — 1992. — № 1. — С. 126.
5. Gallegos E. J., Sundaraman P. // Mass Spectrom. Rev. — 1985. — Vol. 4. — P. 55.
6. The Porphyrins/ Ed. D. Dolphin. — N. Y.: Academic Press, 1978. — Vol. 3. — P. 395.
7. Jackson A. N., Kenner G. W., Smith K. M., Aplin R. T., Budzikiewicz H., Djerassi C. // Tetrahedron. — 1965. — Vol. 21. — P. 2913.
8. Пономарев Г. В., Субоч В. П., Ляшко А. Н. // ХГС. — 1978. — № 6. — С. 773.
9. Porphyrins and Metalloporphyrins/Ed. K. M. Smith. — Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Comp., 1975. — P. 381.
10. Moller J., With T. K. // Org. Mass Spectrom. — 1974. — Vol. 9. — P. 443.