

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

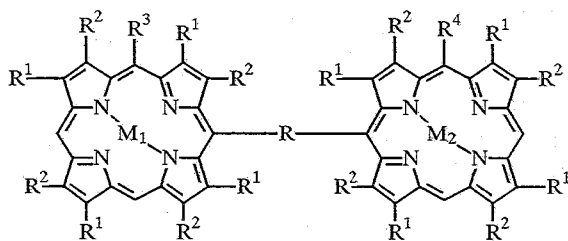
ПОРФИРИНЫ

30*. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭТАН- И ЭТИЛЕНБИСПОРФИРИНОВ

Изучено масс-спектральное поведение при ионизации электронным ударом и бомбардировке ускоренными атомами 1,2-ди(мезоэтиопорфиринил)- и 1,2-ди(мезооктаэтилпорфиринил)этанов и этиленов, их Cu и Ni комплексов, а также оснований Шиффа Ni комплексов 1,2-ди(мезооктаэтилпорфиринил)этана. В масс-спектрах электронного удара всех этих соединений зарегистрированы пики молекулярных ионов, для которых на основании анализа родительских и дочерних ионов установлены основные направления распада.

Синтез и получение биспорфиринов — одно из интенсивно развивающихся направлений современной химии порфиринов. Подробный анализ литературы по ковалентно связанным биспорфиринам приведен в обзоре Дольфина [2], из которого следует, что изучение подобных структур представляет исключительный интерес для создания каталитических систем с целью фиксации простых молекул типа O_2 , CO , CO_2 , NO_x , для установления процессов обратимого связывания кислорода и первичного акта фотосинтеза.

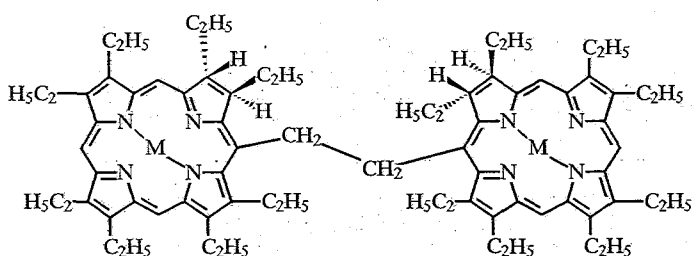
Начиная с первых работ по синтезу этанбиспорфиринов и хлоринов [3, 4] использование для подтверждения строения получаемых димеров масс-спектрометрии электронного удара встречает определенные трудности, связанные с регистрацией пиков молекулярных ионов M^{+} . Неясность происхождения в масс-спектрах этих димеров наиболее интенсивных пиков ионов, относящихся к мономерным производным соответствующих порфиринов и их мезометилзамещенным аналогам, вызывает необходимость с целью надежной идентификации соединений данного класса установить основные закономерности их распада под электронным ударом.



I - XVIII

I, II, XIII, XVIII $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$; III—IX, XII, XIV—XVI $R^1 = R^2 = C_2H_5$; X $R^1 = R^2 = C_3H_7$; XI, XVII $R^1 = CH_3$, $R^2 = CH_2CH_2COOC_2H_5$; I—XI A $= CH_2CH_2$; XII A $= CH_2OCH_2$; XIII—XVII A $= -CH=CH$; XVIII A $= CH=N-(CH_2)_6-N=CH$; I, III $M_1 = 2H$, $M_2 = Cu$; II, IV, XII, XV $M_1 = M_2 = Cu$; V, VII $M_1 = 2H$, $M_2 = Ni$; VI, VIII, IX, XI, XVI $M_1 = M_2 = Ni$; X, XIII, XIV, XVII, XVIII $M_1 = M_2 = -2H$; VII, VIII $R^3 = CH=NCH_3$, $R^4 = H$; IX $R^3 = R^4 = CH=NCH_3$. Неуказанные R^3 и $R^4 = H$

* Сообщение 29 см. [1].



XIX - XX

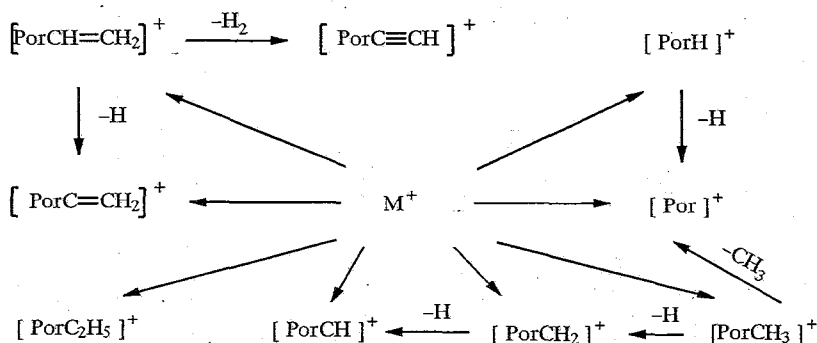
XIX M = 2 H, XX M = Cu

Благодаря обнаруженным нами новым методам синтеза этан- и этиленбиспорфиринов [5—11] и хлоринов [12] удалось получить целый ряд димеров порфиринов I—VI, X, XI, XIII—XVI и хлоринов XIX, XX. Кроме того, формилированием димеров V и VI с последующей обработкой продуктов реакции 25% водным раствором MeNH₂ по методу [13] получен ряд оснований Шиффа VII—IX, а взаимодействием избытка мезо-(N,N'-диметилиминометиленид)этиопорфирина-I [14] с 1,6-гександиаминном получен димерный продукт XVIII.

В масс-спектрах электронного удара всех изученных соединений I—XVII зарегистрированы пики ионов M⁺⁺ (табл. 1), интенсивность которых, однако, не превышает 5%. Исключение составляют этиленбиспорфирины XIII, XIV и XVII, в масс-спектрах которых пики ионов M⁺⁺ имеют значительную интенсивность. Сравнение масс-спектров этанбиспорфиринов I—IX показывает, что устойчивость к электронному удару комплексов с двумя атомами металла в порфириновых циклах на порядок выше, чем у аналогичных комплексов с атомом металла в одном порфириновом цикле. Напротив, металлокомплексы этиленбиспорфиринов XV, XVI значительно менее устойчивы к электронному удару по сравнению со своим деметаллированным аналогом XIV.

Наиболее интенсивные пики в масс-спектрах изученных соединений I—XVII обусловлены ионами* [PorCH₃]⁺, [PorH]⁺. Анализ родительских и дочерних ионов в масс-спектрах соединений IV, XIII, XIV показал, что по крайней мере часть этих ионов образуется непосредственно при распаде ионов M⁺⁺. На схеме 1 приведены основные направления распада ионов M⁺⁺ изученных этан- и этиленбиспорфиринов.

Схема 1



* Здесь в тексте, таблицах и на схеме Por обозначает радикал соответствующего порфирина.

Таблица 1

Характеристические ионы в масс-спектрах соединений I—XVII

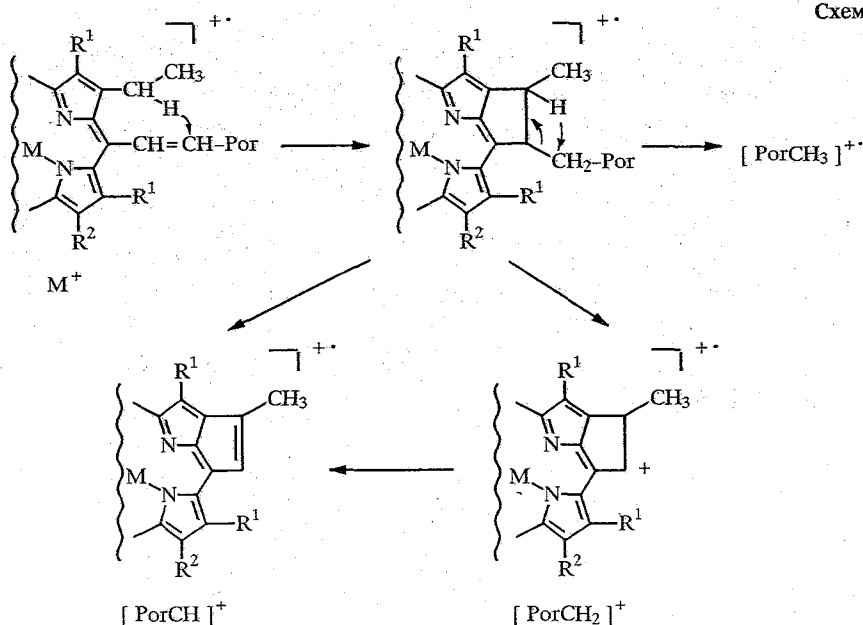
Соединение	m/z ($I_{\text{отн.}}$ %)*									
	M^+	$[\text{P or C}_2\text{H}_5]^+$	$[\text{P or CHCH}_2]^+$	$[\text{P or CCH}_2]^+$	$[\text{P or CCH}]^+$	$[\text{P or CH}_3]^+$	$[\text{P or CH}_2]^+$	$[\text{P or CH}]^+$	$[\text{P or H}]^+$	$[\text{P or}]^+$
I	1043 (0,8)	567 (4) 506 (3)	565 (2) 504 (2)	—	—	553 (100) 492 (77)	552 (18) 491 (10)	551 (5) 490 (3)	539 (34) 478 (22)	538 (15) 477 (10)
II	1104 (5)	567 (7)	565 (2)	—	—	553 (100)	552 (25)	551 (3)	539 (61)	538 (14)
III	1155 (0,2)	623 (6) 562 (3)	621 (4) 560 (1)	—	—	609 (100) 548 (84)	608 (12) 547 (6)	607 (8) 546 (5)	595 (36) 534 (28)	594 (11) 533 (11)
IV	1216 (4)	623 (20)	621 (6)	—	—	609 (100)	608 (63)	607 (12)	595 (92)	594 (18)
V	1150 (2)	618 (3) 562 (2)	616 (3) 560 (3)	—	—	604 (45) 548 (100)	603 (24) 547 (18)	602 (4) 546 (5)	590 (8) 534 (40)	589 (5) 533 (5)
VI	1206 (0,5)	618 (7)	616 (9)	—	—	604 (100)	603 (16)	602 (11)	590 (37)	589 (11)
VII* ²	1191 (0,02)	659 (0,4) 562 (5)	657 (0,1) 560 (2)	—	—	645 (3) 548 (100)	644 (0,4) 547 (14)	643 (0,1) 546 (3)	631 (0,7) 534 (62)	630 (1) 533 (13)
VIII	1247 (0,3)	659 (0,9) 618 (20)	657 (0,4) 616 (30)	—	—	645 (13) 604 (100)	644 (5) 603 (13)	643 (1) 602 (13)	631 (3) 590 (17)	630 (3) 589 (9)
IX* ³	1288 (0,1)	659 (3)	657 (2)	—	—	645 (14)	644 (15)	643 (4)	631 (8)	630 (10)
X	1319 (0,4)	674 (1)	672 (0,6)	—	—	660 (100)	659 (17)	658 (5)	646 (9)	645 (7)
XI	1670 (0,2)	850 (15)	848 (7)	—	—	836 (100)	835 (9)	834 (7)	822 (75)	821 (9)
XII* ⁴	1232 (3)	—	—	—	—	609 (100)	608 (25)	607 (14)	595 (30)	594 (8)
XIII	980 (64)	—	504 (11)	503 (8)	502 (5)	492 (67)	491 (41)	490 (33)	478 (100)	477 (21)
XIV	1092 (45)	—	560 (3)	559 (2)	558 (2)	548 (100)	547 (25)	546 (7)	534 (27)	533 (13)
XV	1214 (2)	—	621 (5)	620 (2)	619 (1)	609 (100)	608 (26)	607 (13)	595 (68)	594 (14)
XVI	1204 (1)	—	616 (3)	615 (1)	614 (3)	604 (100)	603 (11)	602 (8)	590 (30)	589 (9)
XVII	1556 (45)	—	792 (36)	791 (14)	790 (17)	780 (34)	779 (41)	778 (27)	766 (100)	765 (10)

* В спектрах соединений I—IV, XII, XV и V—IX, XI, XVI приведены значения m/z соответственно для изотопов ^{63}Cu и ^{58}Ni .

*² Соединение VII и изомерное ему основание Шиффа с заместителем в β -положении порфиринового цикла имеют идентичные масс-спектры.

*³ m/z 616 (100).

*⁴ В спектре соединения XII аналогами ионов $[\text{P or C}_2\text{H}_5]^+$ и $[\text{P or CHCH}_2]^+$ являются ионы $[\text{P or CH}_2\text{OCH}_3]^+$ 639 (0,6); $[\text{P or CH}_2\text{OH}]^+$ 625 (48) и $[\text{P or CH=O}]^+$ 623 (15).



Возможный механизм образования ионов $[\text{PorCH}_3]^+$ и $[\text{PorCH}_2]^+$ в спектрах изученных соединений, по-видимому, аналогичен перегруппировочному процессу (схема 2), изученному при распаде оснований Шиффа мезоформилпорфиринов [15, 16] и мезо(2-метилбутенил-1)порфиринов [17]. В масс-спектре соединения XII аналогами ионов $[\text{PorC}_2\text{H}_5]^+$ и $[\text{PorCH}=\text{CH}_2]^+$ являются ионы $[\text{PorCH}_2\text{OCH}_3]^+$, $[\text{PorCH}_2\text{OH}]^+$ и $[\text{PorCHO}]^+$ соответственно. Масс-спектры этан- и этиленбис(этиопорфиринов) и -(октаэтилпорфиринов) содержат также пики ионов, обусловленные отрывом метильных и этильных радикалов от ионов, приведенных на схеме 1. Для октаэтиловых эфиров димерных производных копропорфирина XI, XVII характерно присутствие в масс-спектрах пиков ионов, связанных соответственно с отрывом радикалов OC_2H_5 , COOC_2H_5 и $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. Масс-спектры оснований Шиффа VII—IX содержат также пики ионов $[\text{PorCH}_3-\text{NH}_2\text{CH}_3]^+$, механизм образования которых был описан ранее [16].

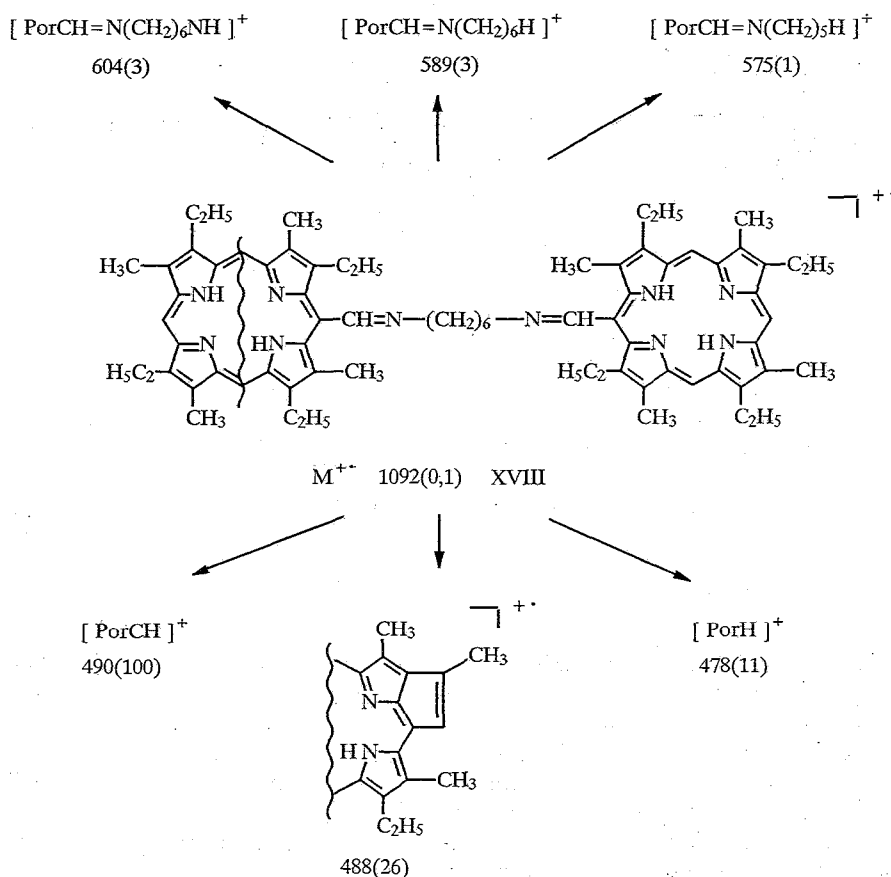
В масс-спектрах электронного удара хлоринов XIX, XX зарегистрированы малоинтенсивные пики ионов M^{2+} 1098(4)* и 1220(1) соответственно.

Характерные для масс-спектров замещенных порфиринов [18] пики двухзарядных ионов присутствуют и в спектрах всех изученных соединений I—XVII в виде ионов $[\text{PorC}_2\text{H}_5]^{2+}$, $[\text{PorCH}=\text{CH}_2]^{2+}$, $[\text{PorCH}_3]^{2+}$ и $[\text{PorH}]^{2+}$. Пики двухзарядных ионов M^{2+} присутствуют только в спектрах этиленбиспорфиринов XIII, XIV, XVII.

Для подтверждения предложенных направлений распада ионов M^{2+} соединений I—XII (схема 1) был получен масс-спектр электронного удара мезо,мезобис(N,N-гексаметиленформальдиминэтиопорфирина-I) (XVIII). Оказалось, что увеличение длины мостика между двумя порфириновыми ядрами практически не сказывается на общих закономерностях распада, установленных для ионов M^{2+} изученных этан- и этиленбиспорфиринов (схема 1), и основные пики в спектре соединения XVIII отвечают ионам мезозамещенных мономерных этиопорфиринов (схема 3).

Масс-спектры, полученные при ионизации бомбардировкой ускоренными атомами (БУА) некоторых этан- и этиленбиспорфиринов (табл. 2), наряду с

* Здесь в тексте и на схеме 3 приведены значения m/z и интенсивность (в скобках).



пиками протонированных молекулярных ионов содержат пики ионов $[\text{PorCHCH}_2+\text{H}]^+$, $[\text{PorCH}_2]^+$, $[\text{Por}]^+$ (этанбиспорфирины) и $[\text{PorC}=\text{CH}_2]^+$, $[\text{PorCH}_3+\text{H}]^+$, $[\text{PorCH}_2]^+$, $[\text{PorH}+\text{H}]^+$ (этиленбиспорфирины). Интересно отметить, что если для этанбиспорфиринов характерно присутствие в масс-спектрах интенсивных пиков ионов $[\text{PorCH}_2]^+$, то для этиленбиспорфиринов более вероятным является образование в масс-спектрах ионов $[\text{PorCH}_3+\text{H}]^+$.

Таблица 2

Характеристические пики ионов в масс-спектрах БУА соединений II, IV, V, VII, IX, XIII, XIV, XVI

Соединение	m/z (относ. %)					
	$[\text{M}+\text{H}]^+$	$[\text{PorCHCH}_2+\text{H}]^+$	$[\text{PorCCH}_2]^+$	$[\text{PorCH}_3+\text{H}]^+$	$[\text{PorCH}_2]^+$	$[\text{PorH}+\text{H}]^+$
II	1105 (29)	566 (29)	—	—	552 (100)	538 (51)
IV	1217 (23)	622 (44)	—	—	608 (80)	594 (75)
V	1151 (57)	617 (5) 561 (12)	—	—	603 (100) 547 (51)	589 (9) 533 (27)
VII	1192 (18)	658 (5) 558 (10)	—	—	644 (21) 547 (100)	630 (6) 533 (29)
IX	1289 (16)	658 (4)	—	—	644 (100)	630 (18)
XIII	981 (100)	—	503 (11)	493 (11)	491 (25)	479 (26)
XIV	1093 (67)	—	559 (8)	549 (100)	547 (80)	535 (43)
XVI	1205 (2)	—	615 (5)	605 (100)	603 (48)	591 (25)

Таким образом, в результате изучения масс-спектров димерных соединений I—XX установлено, что, несмотря на низкую интенсивность пиков ионов M^{++} этанбиспорфиринов в масс-спектрах электронного удара, последние также, как и масс-спектры, полученные при ионизации бомбардировкой ускоренными атомами, являются достаточно информативными для установления структуры этих соединений, причем для определения порфириновых циклов в димерах могут быть использованы пики ионов $[PorC_2H_5]^+$, $[PorCH_3]^+$ и $[PorH]^+$ в масс-спектрах электронного удара и пики ионов $[PorCH_2+H]^+$, $[PorCH_2]^+$ и $[Por]^+$ в масс-спектрах БУА. Спектры БУА наряду со спектрами метастабильных ионов и картиной изотопного распределения (расчетной и экспериментальной) позволяют оценить вклад в характеристические пики ионов, образующихся соответственно при термическом распаде и под действием электронного удара. В масс-спектрах изученных нами соединений вклады таких ионов (например, $[PorCH_3]^+$ и $[PorH]^+$) в интенсивность пиков оказались в основном сопоставимыми.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры электронного удара получены на приборе с двойной фокусировкой MAT-90 фирмы Finnigan MAT при энергии ионизирующих электронов 70 эВ методом прямого ввода. Температура испарения образцов составляла 280...340 °С, температура ионизационной камеры — 200 °С. Масс-спектры БУА получены на том же приборе при использовании атомов ксенона с энергией 7...8 кВ. В качестве матрицы была выбрана смесь дитиозеритрита и дитиотрита в соотношении 1 : 3 («magic bullet»). Использование в качестве матрицы глицерина не привело к удовлетворительным результатам. Исследуемый димер наносили на поверхность матрицы и затем смазывали трифторуксусной кислотой. Анализ метастабильных ионов проводили в первом и втором бесполовых пространствах, причем первое оказалось более информативным и для родительских, и для дочерних ионов.

Авторы выражают искреннюю благодарность доктору Эрнсту Шредеру (Финниган МАТ, Бремен, ФРГ) за подробную консультацию по методу БУА и за любезно предоставленную матрицу «magic bullet».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карнаух И. М., Московкин А. С., Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1642.
2. Dolphin D., Hiom J., Paine III. J. B. // Heterocycles. — 1981. — Vol. 16. — P. 417.
3. Arnold D., Johnson A. W., Winter M. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1977. — N 14. — P. 1643.
4. Smith K. M., Bisset G. M. F., Bushell M. J. // Bioorg. Chem. — 1980. — Vol. 9. — P. 1.
5. А. с. 1172922 СССР / Г. В. Пономарев, А. М. Шульга // Б. И. — 1985. — № 30.
6. А. с. 1172923 СССР / Г. В. Пономарев, А. М. Шульга // Б. И. — 1985. — № 30.
7. Пономарев Г. В., Шульга А. М. // ХГС. — 1986. — № 2. — С. 278.
8. Шульга А. М., Пономарев Г. В. // ХГС. — 1988. — № 3. — С. 339.
9. Ponomarev G. V., Borovkov V. V., Sugiura K., Sakata Y., Shulga A. M. // Tetrah. Lett. — 1993. — Vol. 34. — P. 2153.
10. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1339.
11. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1430.
12. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1693.
13. Пономарев Г. В., Шульга А. М. // ХГС. — 1984. — № 4. — С. 478.
14. Лазукова Л. Б., Бабушкина Т. А., Пономарев Г. В., Маравин Г. Б. // ХГС. — 1980. — № 6. — С. 769.
15. Пономарев Г. В., Субоч В. П., Ляшко А. Н. // ХГС. — 1978. — № 6. — С. 773.
16. Пономарев Г. В., Шульга А. М., Розынов Б. В. // ХГС. — 1993. — № 2. — С. 180.
17. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1984. — № 7. — С. 928.
18. Porphyrins and Metalloporphyrins. / Ed. Smith K. M. — Amsterdam: Elsevier Scien. Publ. Comp., 1975. — P. 381—398.