



УДК 543.51/547.748

## О МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ЛИНЕЙНЫХ ТРИПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

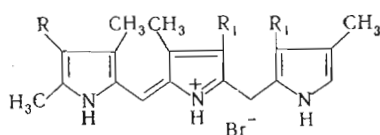
Розынов Б. В., Богданова И. А., Луняк Ю. С., Мионов А. Ф.,  
Евстигнеева Р. П.

Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина  
Академии наук СССР, Москва

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Изучены особенности масс-спектрометрического поведения ряда 1-метил-14-незамещенных трипирренов. Масс-спектры этих соединений в сильной степени зависят от температуры. При температурах до 100° получаются практически индивидуальные масс-спектры трипирренов, при повышении температуры на них налагается масс-спектр порфирина, который образуется в результате термической циклизации трипирренов.

В отличие от линейных ди- и тетрапиррольных структур, поведение которых при электронном ударе достаточно хорошо изучено [1], трипиррольные соединения, являющиеся важными промежуточными продуктами в синтезе порфиринов [2], масс-спектрометрически не исследовались. Настоящая работа посвящена изучению особенностей масс-спектрометрического поведения ряда 1-метил-14-незамещенных трипирренов (I) — (IV).



(I) R = H, (II) CH<sub>3</sub>, (III) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и (IV) CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

В масс-спектрах, полученных при температуре 100° (табл. 1), наблюдаются малоинтенсивные пики молекулярных ионов  $M^+$  с  $m/e$  451 (I), 465 (II), 479 (III) и 551 (IV). Кроме того, в спектрах всех соединений присутствуют пики ионов  $(M + H)^+$  и  $(M + 2H)^+$ , а также ионов  $(M + 14)^+$ , образование которых связано с межмолекулярным метилированием трипирренов в условиях масс-спектрометрирования [3]. Основные фрагментные ионы в масс-спектрах этих соединений образуются либо в результате элиминирования боковых цепей от  $M^+$ , либо в результате разрыва связей между пиррольными кольцами. Элиминирование остатка метилового эфира пропионовой кислоты приводит к ионам  $(M - Me)^+$ ,  $(M - OMe)^+$ ,  $(M - COOCH_3)^+$ ,  $(M - CH_2COOCH_3)^+$  и  $(M - CH_2CH_2COOCH_3)^+$ . Наблюдаются также ионы, отвечающие элиминированию этих же группиро-

Таблица 1

## Масс-спектры трипиренов (I) — (IV) при 100°

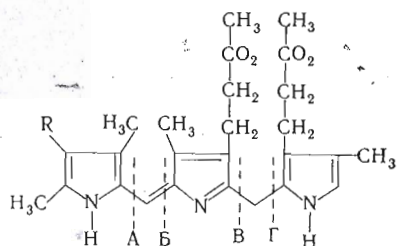
<i>m/e</i>	Интенсивность, % от максимальной				<i>m/e</i>	Интенсивность, % от максимальной			
	(I)	(II)	(III)	(IV)		(I)	(II)	(III)	(IV)
93	11,5	5,3	12,3	27,2	301	—	3,4	15,7	—
94	100,0	39,8	25,7	75,4	312	1,2	—	—	4,7
95	31,3	7,3	12,2	23,5	313	3,3	—	19,5	5,6
107	35,2	12,2	24,7	32,3	314	—	—	75,4	3,2
108	69,5	100,0	100,0	100,0	315	—	—	18,3	—
109	29,7	48,7	35,4	28,6	328	—	—	9,8	—
120	25,2	8,3	15,4	32,4	332	—	—	18,7	8,3
121	15,7	6,5	10,3	29,7	333	—	—	—	3,7
122	51,3	15,4	49,7	47,3	345	9,3	5,4	3,6	—
123	12,5	4,8	25,3	28,8	346	35,4	12,6	13,5	8,3
135	4,2	4,5	3,5	15,4	347	9,5	4,5	4,2	2,5
136	9,8	5,3	10,5	62,3	348	8,3	—	—	—
137	3,5	3,6	9,2	31,5	357	25,4	—	6,3	3,3
148	5,4	2,3	—	—	358	17,6	—	3,2	5,4
149	2,5	6,5	—	24,6	359	8,3	8,5	3,1	2,5
150	7,6	3,4	—	17,8	360	15,7	12,5	7,8	4,3
166	7,5	3,2	9,5	9,3	361	7,8	2,3	2,5	3,8
167	45,3	11,6	25,6	31,2	364	3,2	—	—	—
168	6,8	1,3	7,8	11,5	372	3,2	—	9,6	35,6
180	16,5	15,7	25,2	33,5	373	1,5	—	8,5	12,5
181	75,6	9,5	85,4	46,4	374	—	—	6,4	5,4
194	15,3	12,7	19,3	36,8	377	—	2,5	—	—
195	13,9	8,6	15,7	31,2	378	4,7	5,4	—	—
197	17,6	7,3	—	—	381	—	—	—	9,5
198	7,3	7,5	—	—	382	—	—	—	3,2
199	10,4	—	—	—	385	—	—	—	9,3
207	—	—	—	9,8	386	—	—	—	11,7
208	—	—	—	13,5	387	—	—	—	8,5
209	—	—	18,2	—	391	—	5,8	—	—
210	—	—	15,7	—	392	3,3	7,9	8,5	—
211	15,7	8,6	79,6	—	393	1,5	3,1	3,5	—
212	11,5	5,4	35,4	—	399	—	—	—	6,7
213	—	8,2	19,8	—	400	—	—	—	8,3
214	2,5	19,5	—	—	405	—	3,2	—	—
215	—	—	32,3	—	406	—	2,5	9,5	—
223	—	—	—	11,4	407	—	—	5,4	—
224	—	—	—	3,2	412	—	—	—	3,5
225	9,3	—	—	7,3	420	4,5	—	15,3	—
226	3,5	—	—	—	421	2,4	—	19,7	—
239	5,4	3,3	2,5	9,4	422	1,6	9,3	—	—
240	2,5	1,2	12,4	3,5	434	—	2,4	—	—
241	—	—	29,5	—	435	1,3	1,5	7,3	—
242	—	—	8,3	—	436	5,7	—	4,5	—
251	—	—	8,3	9,7	447	—	—	8,1	—
256	—	—	15,4	—	448	—	—	9,3	—
259	6,3	15,4	12,3	—	449	—	—	5,4	—
260	12,5	5,8	—	12,3	450	1,9	2,7	—	2,7
261	3,7	—	—	2,5	451	8,5	1,6	—	3,4
271	15,4	6,3	—	—	(M <sup>+</sup> )	—	—	—	—
272	9,3	2,5	—	—	452	3,2	—	—	1,5
273	12,5	5,3	—	9,4	453	1,5	—	—	—
274	6,7	—	15,4	6,3	464	—	2,3	8,7	4,3
283	—	—	15,3	—	465	2,5	32,4(M <sup>+</sup> )	5,2	3,2
284	—	—	12,4	—	466	1,2	15,7	—	2,5
285	15,2	3,4	38,5	8,2	467	—	5,6	—	—
286	22,5	6,7	12,3	—	478	—	—	5,3	3,6
287	6,3	4,2	12,8	11,5	479	—	3,5	12,6(M <sup>+</sup> )	4,3
288	—	6,5	38,9	4,3	480	—	2,1	5,5	1,5
289	—	—	12,5	—	481	—	1,5	3,8	—
297	—	—	12,1	—	491	—	—	—	1,7
298	3,5	3,4	15,3	6,2	492	—	—	—	4,8
299	9,4	6,3	87,5	11,2	493	—	—	9,4	2,3
300	3,3	5,8	35,4	8,5	494	—	—	5,3	—



Таблица 1 (окончание)

<i>m/e</i>	Интенсивность, % от максимальной				<i>m/e</i>	Интенсивность, % от максимальной			
	(I)	(II)	(III)	(IV)		(I)	(II)	(III)	(IV)
495	—	—	1,2	—	550	—	—	—	1,5
504	—	—	—	1,5	551	—	—	—	7,8( <i>M</i> <sup>+</sup> )
505	—	—	—	2,4	552	—	—	—	2,4
520	—	—	—	3,3	553	—	—	—	1,3
521	—	—	—	2,7	565	—	—	—	2,5
536	—	—	—	3,4	566	—	—	—	1,2
537	—	—	—	2,2	567	—	—	—	0,5

вок из (*M* + *H*)<sup>+</sup> и (*M* + 2*H*)<sup>+</sup>. Возможные разрывы связей между пиррольными кольцами обозначены штриховыми линиями и буквами А, Б, В и Г:



Фрагментация типа А приводит к дипиррольному иону с *m/e* 360, который распадается далее путем разрыва связи между пиррольными коль-

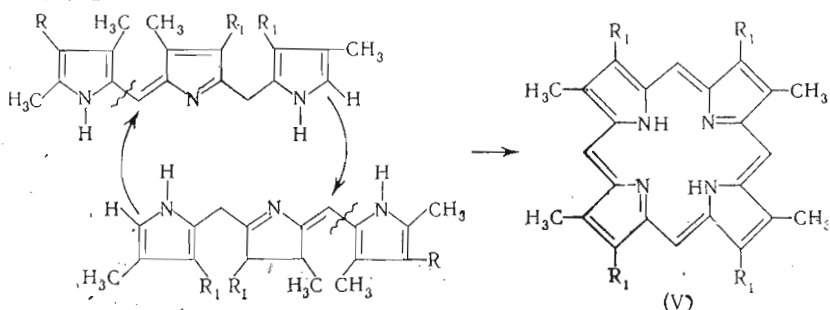
Таблица 2

Частичные масс-спектры трипирренов (I) — (IV) и копропорфирина II (V) при 260°

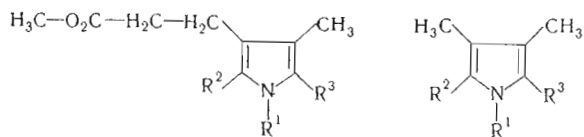
<i>m/e</i>	Интенсивность, % от максимальной				
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
622	4,3	4,6	3,7	4,3	2,4
623	5,2	5,3	9,5	8,5	3,2
624	4,7	4,2	7,1	6,7	1,5
625	1,5	2,5	1,2	2,5	0,5
636	2,5	3,2	4,3	4,2	2,4
637	19,6	49,7	37,2	45,7	29,7
638	9,8	32,6	35,8	38,4	13,5
639	5,5	19,5	15,6	12,6	4,9
640	1,8	5,8	5,3	3,3	1,5
650	1,5	3,2	2,5	3,5	2,3
651	7,3	13,7	15,7	17,2	11,4
652	6,2	19,4	17,6	18,5	5,7
653	2,5	12,3	8,3	9,8	1,5
654	1,6	5,2	2,5	2,6	1,8
678	2,8	3,5	2,4	3,7	2,5
679	7,5	9,7	9,8	8,2	7,3
680	5,3	7,6	8,5	5,4	3,1
681	1,4	1,5	1,4	2,3	1,2
695	9,8	11,2	19,3	28,6	2,5
696	7,3	8,5	22,5	25,4	1,6
697	2,6	4,7	11,3	12,3	0,5
708	3,4	4,5	2,8	1,5	3,2
709	5,2	5,7	4,3	3,4	5,7
710	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0( <i>M</i> <sup>+</sup> )
711	45,3	49,3	49,7	49,5	49,8
712	15,2	15,5	12,8	9,4	13,2

цами с образованием ионов с  $m/e$  180, 181 и 194, 195. Пик дипиррольного иона с  $m/e$  346 обусловлен разрывом типа Б в ионе  $(M + 2H)^+$ . В результате разрывов А и Б образуются также ионы  $(94 + 14 + R)^+$  и  $(94 + R)^+$ . Фрагментация типа В сопровождается появлением ионов  $(M - 179)^+$  с  $m/e$  272 (I), 286 (II), 300 (III) и 372 (IV) и пиррольного иона с  $m/e$  181. Разрыв Г приводит к иону пиррола с  $m/e$  167 и дипиррольным ионом с  $m/e$  286 (I), 300 (II), 314 (III) и 381 (IV). Указанная фрагментация, как правило, сопровождается миграцией атомов водорода к элиминируемым незаряженным фрагментам. Дальнейший распад всех рассматриваемых ионов связан с потерей боковых заместителей.

При повышении температуры характер масс-спектрометрической фрагментации (I) — (IV) резко изменяется. В масс-спектрах появляются интенсивные пики ионов с массовыми числами, большими массовых чисел соответствующих молекулярных ионов. Наибольшей интенсивностью в этих областях спектров всех трипирренов обладает пик иона с  $m/e$  710. По характеру распада ион с  $m/e$  710 отвечает молекулярному иону копропорфина. Сравнение полученных при температуре  $260^\circ$  частичных масс-спектров трипирренов (I) — (IV) и копропорфина (II), (V) (см. табл. 2) показало, что в области больших значений  $m/e$  в спектрах всех соединений присутствуют пики ионов с  $m/e$  710, 695, 679, 651, 637 и 623, интенсивности которых примерно одинаковы. Этот факт легко объяснить, если предположить, что в условиях масс-спектрометрирования две молекулы трипиррена подвергаются термической циклизации с образованием соответствующего порфирина:

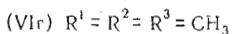
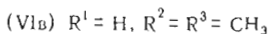
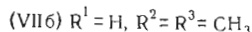
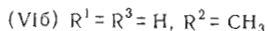
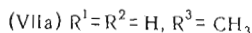
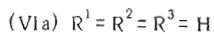


Для подтверждения этого предположения мы подвергли термической обработке при  $250^\circ$  в вакууме соединение (III). В продуктах термоллиза этого трипиррена наряду с копропорфирином (данные ТСХ, электронный спектр и масс-спектр) обнаружена смесь пирролов, которые идентифицировали методом комбинирования ГЖХ и масс-спектрометрии. Найдены пирролы (VIa) — (VIr) и (VIIa), (VIIб):



(VIa) — (VIr)

(VIIa), (VIIб)



Образование пиррола (VIr) обусловлено термическим метилированием атома азота.

Полученные результаты показывают, что поведение  $\alpha$ -незамещенных трипирреновых систем в условиях масс-спектрометрирования в очень силь-

ной степени зависит от температуры. При нагревании образца до 100° получаются практически индивидуальные масс-спектры трипирренов, а при повышении температуры на них налагается масс-спектр порфирина, образование которого объясняется термической циклизацией (I) — (IV).

Исследования проводили на хромато-масс-спектрометре LKB 9000 (Швеция) при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температурах ионизационной камеры и системы напуска 50—300°. Смесь пирролов разделяли на стеклянной колонке 3 × 150 мм, содержащей 3% SE-30 на хромосорбе W в режиме программирования температуры 3°/мин от 70 до 250°.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Jackson A. M., Kenner G. W., Budzikiewicz H., Djerassi C., Wilson J. M. (1967) *Tetrahedron*, 23, 603—632.
2. Евстигнеева Р. П., Миронов А. Ф., Флейдерман Л. И. (1973) Докл. АН СССР, 210, 1090—1093.
3. Milne C. W. A., Kiryushkina A. A., Alakhov Yu. B., Lipkin V. M., Ovchinnikov Yu. A. (1970) *Tetrahedron*, 26, 299—304.

Поступила в редакцию \*  
19.XI.1974

#### MASS-SPECTROMETRIC PROPERTIES OF LINEAR TRIPYRROLE COMPOUNDS

ROSYNOV B. V., BOGDANOVA I. A., LUNYAK Yu. S.,  
MIRONOV A. F., EVSTIGNEEVA R. P.

*M. M. Shemyakin Institute of Bioorganic Chemistry,  
Academy of Sciences of the USSR, M. V. Lomonosov Institute  
of Fine Chemical Technology, Moscow*

Mass-spectrometry studies were made of tripyrrenes which are important intermediates in the synthesis of porphyrins. Their spectral properties were shown to be strongly temperature-dependent. At 50-150°, the individual mass-spectra of tripyrrenes are obtained. However, if the temperature is raised, there is a superposition of the mass-spectrum of porphyrin which is formed on thermal cyclization of tripyrrenes. Above 250°, the mass-spectrum is almost entirely due to the presence of porphyrin.

---

\* Статья из портфеля редакции «Журнал общей химии»; дата поступления — 8.VII.1974 г.