

МАСС-СПЕКТРЫ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ. XXVII. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ 4,4'-ДИПИРРОМЕТАНОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ ИОНИЗАЦИИ

© 2024 г. Л. В. Клыба*, Е. Р. Санжеева, Н. А. Недоля, О. А. Тарасова

ФГБУН ФИЦ “Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН”,
Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1
*e-mail: klyba@irioch.irk.ru

Поступила в редакцию 27.03.2024 г.

После доработки 11.04.2024 г.

Принята к публикации 13.04.2024 г.

Впервые изучены свойства ряда полизамещенных 4,4'-дипиррометанов, а именно 1,1'-бис{1-[2-(винилокси)этил]-2-амино-5-сульфанил-1*H*-пиррол-4-ил}этанов, синтезированных в одну препаративную стадию из пропаргиламинов, 2-(винилокси)этилизоотиоцианата и алкилирующих агентов, в условиях электронной ионизации (70 эВ). Исследуемые соединения образуют устойчивый молекулярный ион (за исключением 5,5'-ди[(аллил-, пропаргил- и цианометил)сульфанил]дипиррометанов), первичная фрагментация которого протекает по 3 направлениям с образованием 4 ключевых катионов. Два направления связаны с разрывом связей C–S в сульфанильном заместителе и пиррольным циклом. В первом случае образуются ионы $[M - R^1]^+$, во втором – ионы $[M - SR^1]^+$. Третье направление обусловлено расщеплением связи C–C между пиррольным циклом и метиленовым мостиком, связывающим пиррольные циклы. При этом образуются 2 катиона, в масс-спектрах которых интенсивность пиков колеблется от 3 до 100% в зависимости от строения заместителей. Наивысшую интенсивность (до 100%) имеют пики катион-радикалов $[(M - R^1) - SR^1]^+$. Образующиеся осколочные ионы стабилизируются в результате циклизации с участием винилоксиэтильного заместителя.

Ключевые слова: 4,4'-дипиррометаны, электронная ионизация, масс-спектры, молекулярные ионы, фрагментация

DOI: 10.31857/S0514749224110011 EDN: QNHODA

ВВЕДЕНИЕ

Дипиррометаны занимают центральное место в ряду важнейших производных пиррола и находят широкое применение в качестве основных строительных блоков в синтезе различных функциональных порфиринов и их макроциклических аналогов (корролов, хлоринов, каликс[4]пирролов и др.) [2–6], а также красителей BODIPY [7], которые в настоящее время привлекают все большее внимание благодаря своим ценным свойствам (применяются в качестве хемосенсоров, фотосен-

сбилизаторов в фотодинамической терапии, флуоресцентных биометок, маркеров, лазерных сред, материалов для сверхбыстрого переноса заряда, интеркаляторов ДНК, а так же светоизлучающих диодов, нелинейной оптики датчиков, материалов с переносом заряда, солнечных элементов и др.) [7–11]. Кроме того, дипиррометаны и макроциклы на их основе используются в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии гиперпролиферативных заболеваний, например, рака и псориаза [12–15], мономеров для проводящих гомополимеров и сополимеров, в том числе с оптоэлектрохромными свойствами [16, 17], оптических датчиков, катализаторов [18, 19] и т.д.

*Сообщение XXVI см. [1].

Исключительная важность дипиррометанов способствует интенсивной разработке многочисленных стратегий их синтеза. Однако в основном все методы включают кислотно-катализируемую реакцию конденсации альдегида/кетона с пирролом или его производными, наиболее серьезным недостатком которой является необходимость использования большого избытка пиррола (вплоть до 100-кратного) [20].

Нами найден принципиально новый метод быстрой однореакторной самосборки полифункционализированных 4,4'-дипиррометанов, а именно 1,1'-бис{1-[2-(винилокси)этил]-2-амино-5-сульфанил-1*H*-пиррол-4-ил}этанов **1–9** из пропаргиламинов, 2-(винилокси)этилизоотиоцианата и алкилирующих агентов в суперосновной среде (схема 1) [21]. В настоящей работе в продолжение исследований масс-спектров новых классов функционализированных пирролов [22–27] впервые изучен распад 4,4'-дипиррометанов **1–9** в условиях электронной ионизации (70 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью исследуемых соединений **1–9** является наличие в их структуре большого числа гетероатомов (от 8 до 12) и функциональных заместителей: 1-[2-(винилокси)этильных], 2-амино- и 5-[(алкил-, аллил-, пропаргил-, цианометил-, 1,3-диоксоланилметил- и алкилацетил)сульфанильных], которые могут оказывать существенное влияние как на направление распада молекулярного и осколочных ионов, так и на их стабильность.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что фрагментация как молекулярного, так и осколочных ионов находится в прогнозируемой сильной зависимости от строения заместителей, преимущественно сульфанильных. Поэтому интенсивность пиков ионов колеблется в очень широком интервале

— от 0 (когда пик соответствующего иона отсутствует) до 100%.

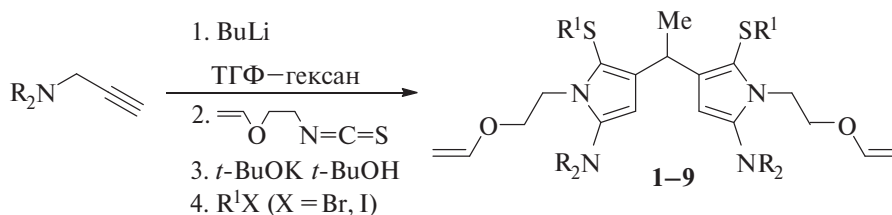
При ионизации электронами 5,5'-ди(алкилсульфанил)- и 5,5'-ди[(1,3-диоксоланилметил)сульфанил]замещенные дипиррометаны (**1–4** и **8** соответственно) образуют устойчивый молекулярный ион ($I_{\text{отн}}$ 49–100%). В то же время в масс-спектрах 5,5'-ди[(аллил-, пропаргил- и цианометил)сульфанил]дипиррометанов **5–7** пик молекулярного иона отсутствует. Интенсивность пика молекулярного иона дипиррометана **9**, содержащего метил(сульфанил)ацетатные заместители, составляет 11% (табл. 1).

Распад молекулярного иона соединений **1–9** при электронной ионизации является общим и характеризуется образованием 4 ключевых катионов. Первые 2 из них связаны с разрывом связи C–S и с образованием иона $[M - R^1]^+$ (ион **A**, $I_{\text{отн}}$ 12–51%) и минорного иона $[M - SR^1]^+$ (ион **B**, $I_{\text{отн}}$ 4–11%) (кроме соединений **3–6** и **9**). Другие 2 катиона образуются при разрыве связи C–C между пиррольным циклом и метиленовым мостиком, соединяющим пиррольные циклы (ионы **C** и **D**, схема 2, табл. 1).

Дальнейший распад иона **A** связан с отрывом второй группы SR^1 , а иона **B** — с выбросом радикала R^1 , что приводит к общему иону **E** ($I_{\text{отн}}$ 30–100%) с последующим элиминированием последним метильного радикала [ион **F** ($I_{\text{отн}}$ 9–100%), схема 3]. При этом образуются ионы (кроме соединения **7**), пики которых в масс-спектрах обладают максимальной или высокой интенсивностью (схема 3, табл. 1).

Поскольку образование иона **B** для соединений **3–6** и **9** нехарактерно, то присутствие в их спектрах высокоинтенсивных пиков иона **E**, очевидно, обусловлено вкладом иона $[A - SR^1]^+$ (схема 3, табл. 1).

Схема 1



$R = \text{Et}$, $R^1 = \text{Me}$ (**1**), $R = \text{Pr}$, $R^1 = \text{Me}$ (**2**), $R = \text{Et}$, $R^1 = \text{Et}$ (**3**), $R = \text{Et}$, $R^1 = \text{Bu}$ (**4**),

$R = \text{Et}$, $R^1 = \text{CH}_2\text{CHCH}_2$ (**5**), $R = \text{Et}$, $R^1 = \text{NCCH}_2$ (**6**), $R = \text{Pr}$, $R^1 = \text{HC}\equiv\text{CCH}_2$ (**7**),

$R = \text{Et}$, $R^1 = \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2$ (**8**), $R = \text{Et}$, $R^1 = \text{MeOC(O)CH}_2$ (**9**)

Схема 2

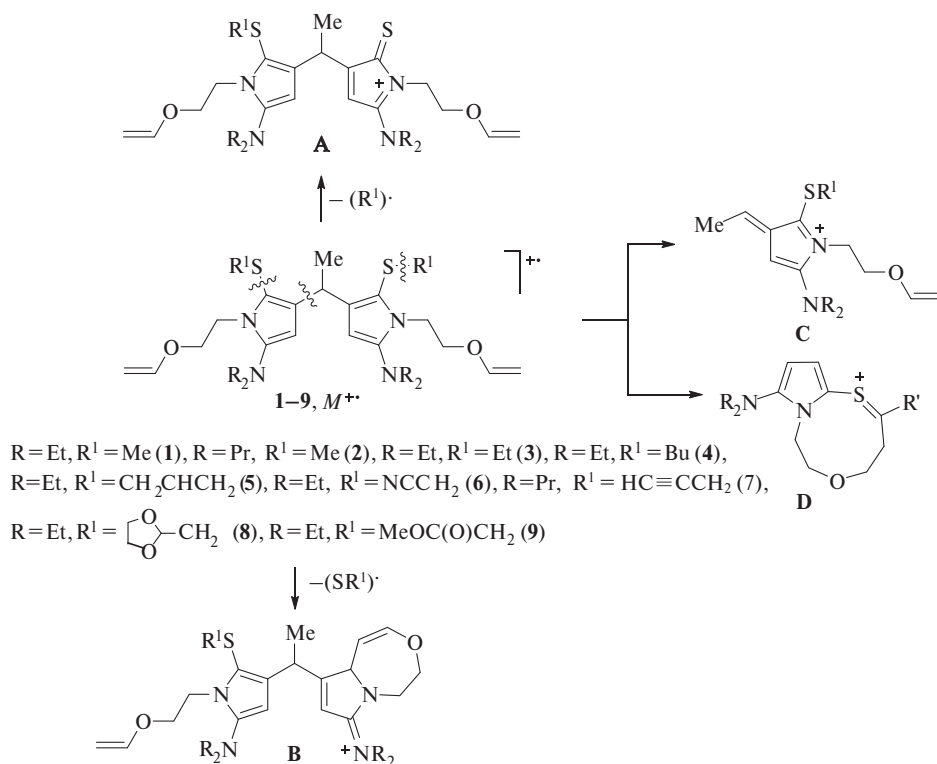


Схема 3

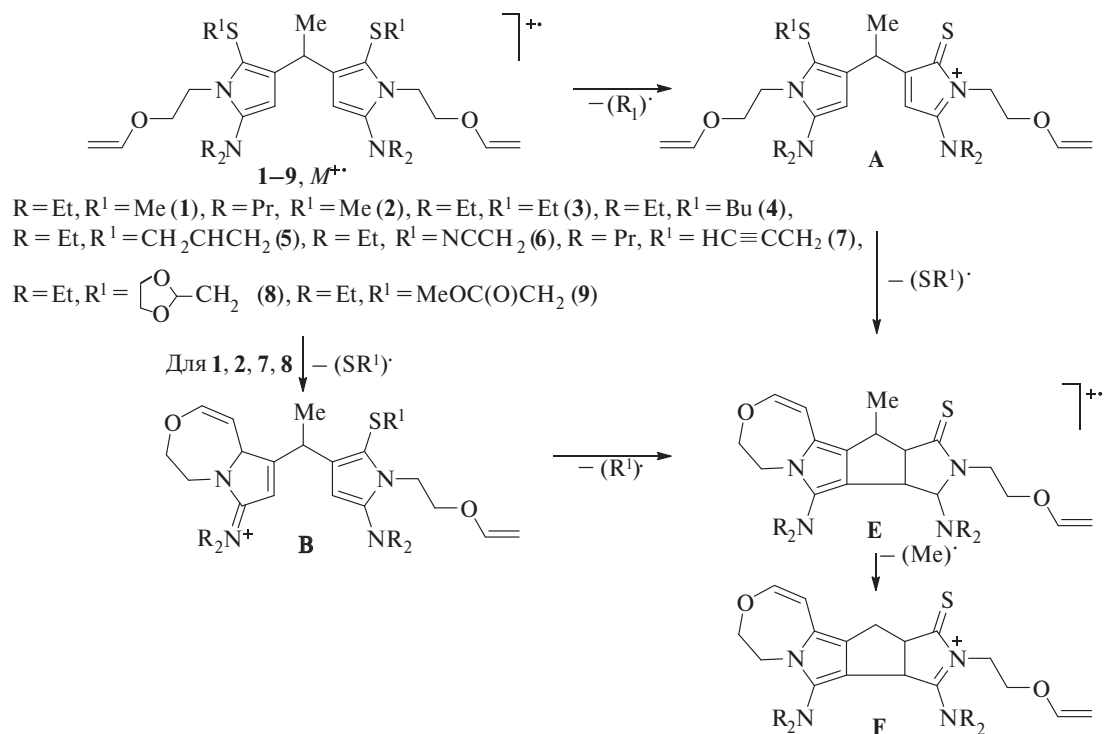


Таблица 1. Молекулярные и основные характеристические ионы в масс-спектрах дипиррометанов **1–9** (ионизация электронами, 70 эВ)

Ион	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$M^{+\bullet}$	534 (100)	590 (92)	562 (57)	618 (68)	586 (–)	584 (–)	638 (–)	678 (49)	650 (11)
$[M - R^1]^+$, A	519 (12)	575 (19)	533 (22)	561 (23)	545 (51)	544 (50)	599 (25)	591 (21)	577 (39)
$[M - SR^1]^+$, B	487 (8)	543 (11)	501 (–)	529 (–)	513 (–)	512 (–)	567 (7)	559 (4)	545 (–)
C	281 (7)	309 (9)	295 (10)	323 (8)	307 (31)	306 (5)	333 (68)	353 (3)	339 (17)
D	253 (12)	281 (16)	267 (57)	295 (14)	279 (21)	278 (3)	305 (100)	325 (6)	311 (6)
$[B - SR^1]^{+\bullet}$	440 (12)	496 (15)	440 (–)	440 (5)	440 (–)	440 (–)	496 (–)	440 (7)	440 (–)
$[B - HSR^1]^+$	439 (9)	495 (10)	439 (–)	439 (8)	439 (–)	439 (–)	495 (–)	439 (6)	439 (9)
$[A - SR^1]^{+\bullet}$ и/или $[B - R^1]^{+\bullet}$, E	472 (89)	528 (100)	472 (100)	472 (100)	472 (69)	472 (71)	528 (30)	472 (100)	472 (100)
$[E - Me]^+$, F	457 (100)	513 (78)	457 (87)	457 (82)	457 (27)	457 (34)	513 (9)	457 (73)	457 (83)
$[A - (D + H)]^+$, G	267 (26)	295 (29)	267 (57)*	267 (37)	267 (17)	267 (16)	295 (12)	267 (45)	267 (62)

*По массе совпадает с ионом **D**.

Ранее [22] нами установлено, что при электронной ионизации 5-сульфанил-1-[2-(винилокси)этил]пиррол-2-аминов образующиеся катион-радикалы и катионы стабилизируются в результате циклизации винилоксиэтильного заместителя по атому серы или азота. Поскольку дипиррометаны **1–9** состоят из 2 молекул 5-сульфанил-1-[2-(винилокси)этил]пиррол-2-амина, связанных между собой метиленовым мостиком, то можно ожидать протекания аналогичного процесса и для исследуемых соединений **1–9**. То есть, образующиеся из них ионы могут стабилизироваться за счет формирования различных полициклических структур, отличающихся местом локализации заряда: на атоме серы (**A**¹), атомах азота пиррольного цикла (**A**², **A**³), аминного заместителя (**A**⁴, **A**⁵) и атоме кислорода винилоксиэтильного заместителя (**A**⁶). На схеме 4 представлены примеры наиболее вероятных продуктов циклизации иона **A**.

Внутримолекулярная циклизация ионов **A**, вероятно, обусловила высокую устойчивость поли-

циклических структур к дальнейшей деградации. Следует отметить еще один общий для всех исследуемых соединений **1–9** ион, образующийся из иона **A** при разрыве связи C–C между пиррольным циклом и метиленовым мостиком (с переносом протона), с m/z 267 ($I_{\text{отн}}$ 17–62%, R = Et) или m/z 295 ($I_{\text{отн}}$ 12–29%, R = *n*-Pr) (ион **G**, схема 5, табл. 1). Этот ион может также стабилизироваться в результате реакции циклизации с участием винилоксиэтильной группы, аналогично иону **A** (схема 5), чем объясняется высокая интенсивность его пика в спектрах.

Другие 2 иона **C** и **D**, образующиеся из молекулярного иона, вероятно, стабилизируются аналогично иону **A** (схемы 6 и 7).

Хотя и ионы **C** (схема 6), и ионы **D** (схема 7) способны циклизироваться с участием винилоксиэтильной группы, вклад образующихся бициклических структур из ионов **D** в полный ионный ток, по-видимому, больше, чем аналогичный вклад бицикли-

Схема 4

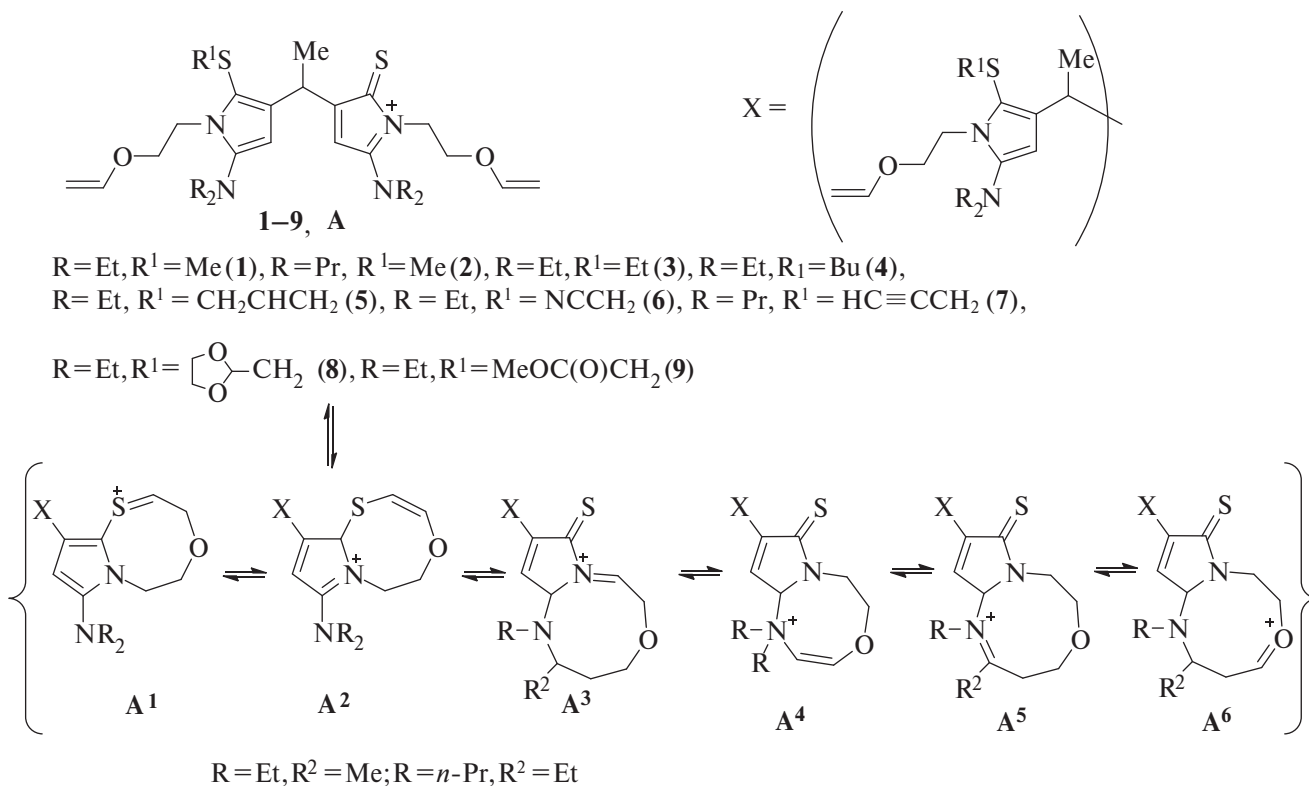
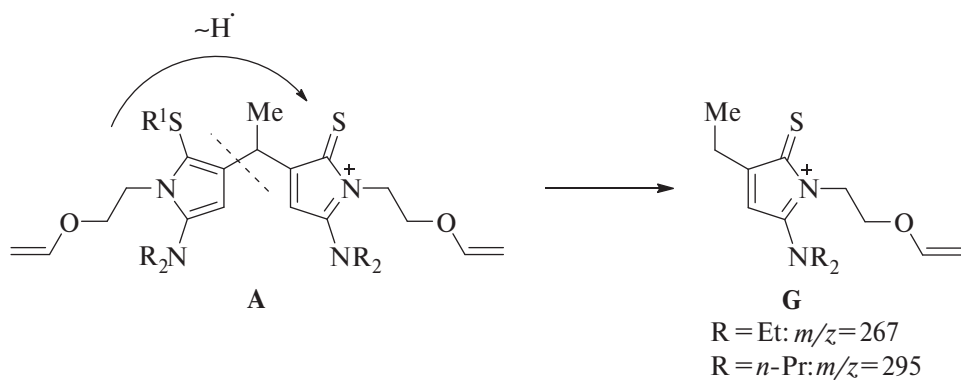


Схема 5



ческих структур из ионов **C**, что подтверждается более высокой интенсивностью пиков ионов **D** по сравнению с интенсивностью пиков ионов **C** (табл. 1). Серия осколочных ионов, образующихся при деградации 9-членного гетероцикла иона **D** с локализацией заряда на атоме серы, является общей для всех исследуемых соединений **1–9** (схема 8, табл. 2).

Следует отметить особый характер перераспределения интенсивностей пиков ионов при сохранении общей картины фрагментации молекулярного иона 5,5'-ди[(пропаргил)сульфанил]дипиррометана **7**. В отличие от масс-спектров соединений **1–6**, **8** и **9**, в масс-спектре соединения **7** максимальной интенсивностью ($I_{\text{отн}} 100\%$) обладает пик иона **D**, а интенсивность пика иона **C** составляет 68% (табл. 1). Тогда как для остальных соединений ин-

Схема 6

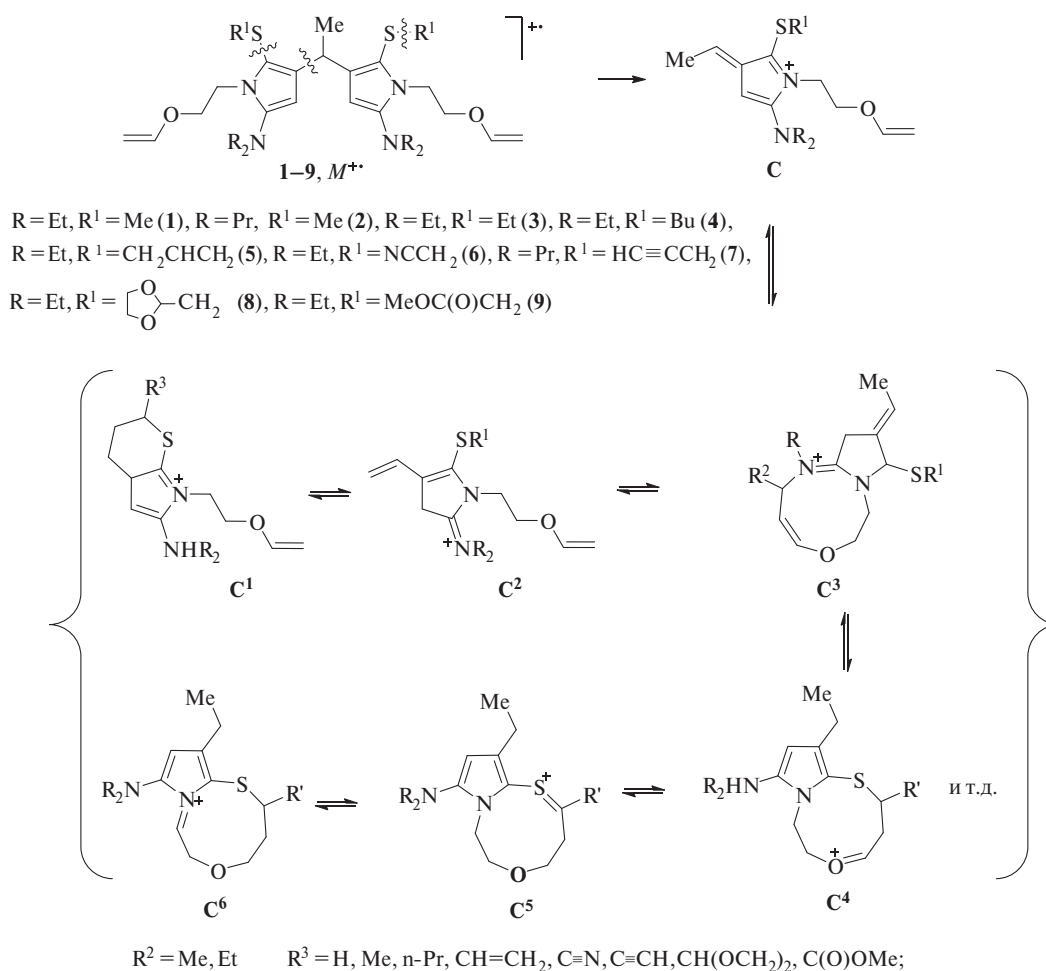


Схема 7

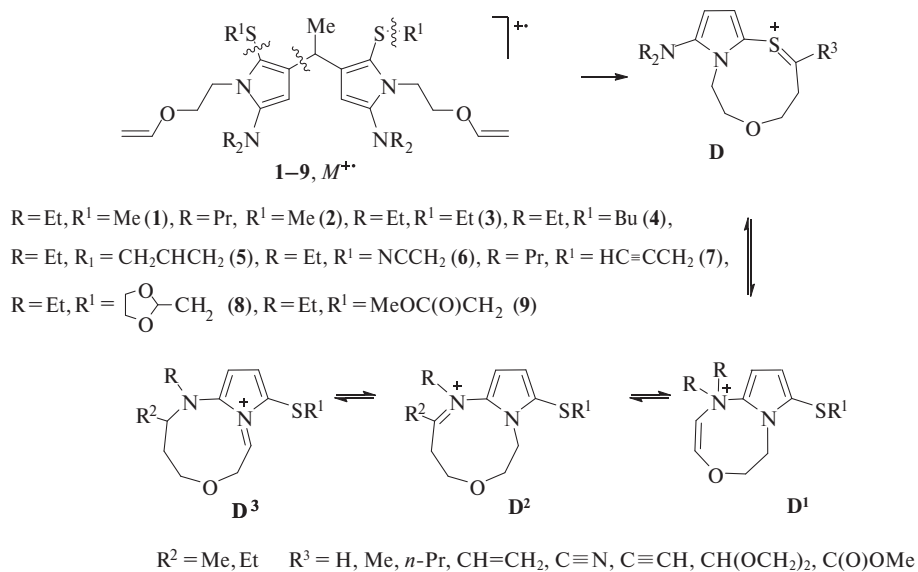
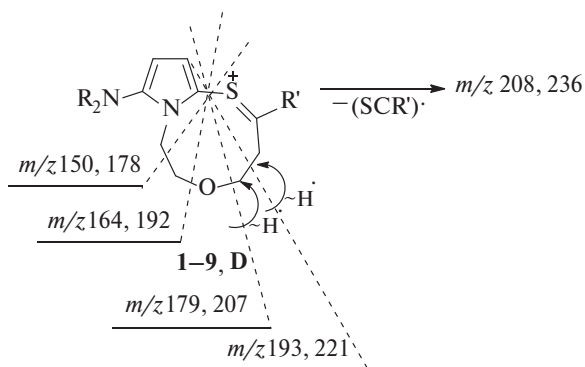


Схема 8



$R = \text{Et}, n\text{-Pr}; R' = \text{H}, \text{Me}, n\text{-Pr}, \text{CN}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{CH}, \text{CH}(\text{OCH}_3)_2, \text{C}(\text{O})\text{OMe}$

интенсивность пиков этих ионов составляет 3–57 и 3–31% соответственно (табл. 1). И напротив, интенсивность пиков ионов **E** и **F** для соединений **1–6**, **8** и **9** составляет 69–100 и 27–100% соот-

ветственно, а для соединения **7** — только 30 и 9% (табл. 1). Неожиданно высокую стабильность иона **D** для соединения **7** можно объяснить участием в реакции циклизации не только винилоксиэтильной, но и пропаргильной группы сульфанильного заместителя с образованием трициклического иона **D'**. Косвенным подтверждением данного предположения служит наличие в масс-спектре соединения **7** достаточно интенсивных пиков ионов $[\text{D} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}]^+$ с m/z 235, $[\text{D} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}]^+$ с m/z 247 и $[\text{D} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}]^+$ с m/z 263, отсутствующих в спектрах других соединений (схема 9). Ион с m/z 263 совпадает по массе с ионом $[\text{D} - \text{C}_3\text{H}_6]^+$.

Более низкая интенсивность пиков ионов **C** [кроме соединений **5** (m/z 307, $I_{\text{отн}}$ 31%) и **7** (m/z 333, $I_{\text{отн}}$ 68%)] по сравнению с интенсивностью пиков ионов **D**, а также отсутствие в спектрах пиков ионов значимой интенсивности, связанных с деградацией ионов **C** и **D**, вероятно, объясняется не только меньшим вкладом образующихся из них бициклических структур в полный ионный ток, но и легкостью перехода иона **C** в ион **D** (схема 10).

Схема 9

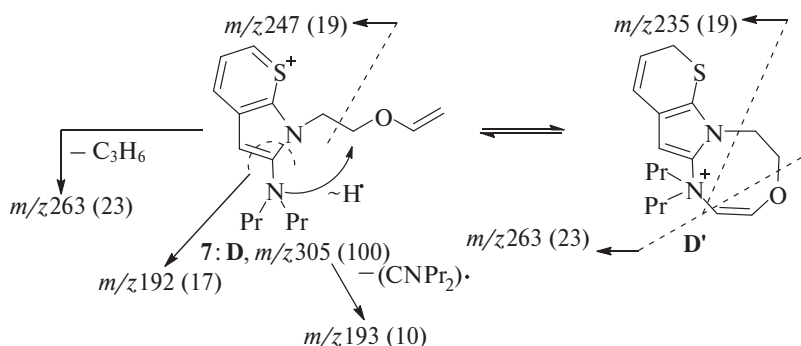
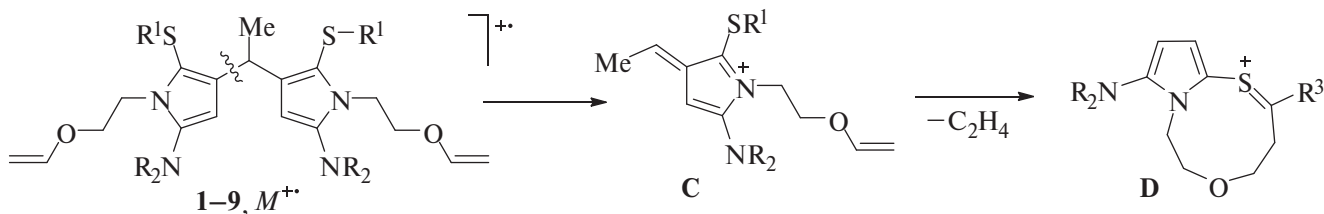


Схема 10



$R = \text{Et}, R^1 = \text{Me}$ (**1**), $R = \text{Pr}, R^1 = \text{Me}$ (**2**), $R = \text{Et}, R^1 = \text{Et}$ (**3**), $R = \text{Et}, R^1 = \text{Bu}$ (**4**),

$R = \text{Et}, R^1 = \text{CH}_2\text{CHCH}_2$ (**5**), $R = \text{Et}, R^1 = \text{NCCH}_2$ (**6**), $R = \text{Pr}, R^1 = \text{HC}\equiv\text{CCH}_2$ (**7**),

$R = \text{Et}, R^1 = \text{CH}_2$ (**8**), $R = \text{Et}, R^1 = \text{MeOC}(\text{O})\text{CH}_2$ (**9**)

$R^3 = \text{H}, \text{Me}, n\text{-Pr}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{N}, \text{C}\equiv\text{CH}, \text{CH}(\text{OCH}_2)_2, \text{C}(\text{O})\text{OMe}$

Таблица 2. Серия осколочных ионов, генерируемых из иона **D** при деградации 9-членного гетероцикла, исследуемых соединений **1–9**

Ион	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)								
	соединений								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$[\mathbf{D} - \mathbf{R}^1\text{C}=\text{S}]^{+\bullet}$	208 (7)	236 (4)	208 (5)	208 (10)	208 (3)	208 (5)	236 (7)	208 (6)	208 (8)
$[\mathbf{D} - \mathbf{R}^1\text{C}(=\text{S})\text{Me}]^+$	193 (14)	221 (6)	193 (16)	193 (20)	193 (11)	193 (24)	221 (8)	193 (19)	193 (41)
$[\mathbf{D} - \mathbf{R}^1\text{C}(=\text{S})\text{Et}]^+$	179 (12)	207 (6)	179 (12)	179 (15)	179 (11)	179 (19)	207 (18)	179 (17)	179 (36)
$[\mathbf{D} - \mathbf{R}^1\text{C}(=\text{S})(\text{CH}_2)_2\text{O}]^{+\bullet}$	164 (17)	192 (3)	164 (15)	164 (20)	164 (11)	164 (24)	192 (16)	164 (15)	164 (33)
$[\mathbf{D} - \mathbf{R}^1\text{C}(=\text{S})(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2]^{+\bullet}$	150 (14)	178 (3)	150 (9)	150 (13)	150 (4)	150 (7)	178 (6)	150 (15)	150 (30)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1–9** синтезированы по разработанной нами методике [21]. Масс-спектры положительных ионов электронной ионизации (70 эВ) исследуемых соединений **1–9** зарегистрированы на приборе Shimadzu GCMS-QP5050A (Япония) с системой прямого ввода образца DI-50 (масс-анализатор квадрупольный, диапазон детектируемых масс 34–850 Да). Температуру ионного источника и ввода образца подбирали так, чтобы обеспечить получение качественного масс-спектра, исключив при этом термическую деструкцию вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При ионизации электронами 5,5'-ди(алкилсульфанил)- и 5,5'-ди[(1,3-диоксоланилметил)сульфанил]замещенные дипиррометаны (**1–4** и **8** соответственно) образуют устойчивый молекулярный ион ($I_{\text{отн}}$ 49–100%). В то же время в масс-спектрах 5,5'-ди[(аллил-, пропаргил- и цианометил-)сульфанил]дипиррометанов **5–7** пик молекулярного иона отсутствует. Интенсивность пика молекулярного иона дипиррометана **9**, содержащего метил(сульфанил)ацетатные заместители, составляет 11%. Распад молекулярного иона соединений **1–9** является общим и характеризуется образованием 4 ключевых катионов. Первые 2 из них связаны с разрывом связи C–S и образованием иона $[\mathbf{M} - \mathbf{R}^1]^+$ (ион **A**, $I_{\text{отн}}$ 12–51%) и минорного иона $[\mathbf{M} - \mathbf{SR}^1]^+$ (ион **B**, $I_{\text{отн}}$ 4–11%) (кроме соединений **3–6** и **9**). Другие 2 катиона образуются при разрыве связи C–C между пиррольным циклом и метиленовым мостиком, соединяющим пиррольные циклы

(ионы **C** и **D**), интенсивность пиков которых сильно зависит от строения заместителей ($I_{\text{отн}}$ 3–100%). Наиболее интенсивными (до 100%) являются пики катион-радикалов $[(\mathbf{M} - \mathbf{R}^1) - \mathbf{SR}^1]^{+\bullet}$ (ионы **E**). Установлено, что в осколочных ионах протекает процесс циклизации с участием винилоксиэтильного заместителя. Кроме этого, для соединений **5** ($\mathbf{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) и **7** ($\mathbf{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) возможна циклизация и по атому C⁴ пиррольного цикла с локализацией заряда на атоме серы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН и Межрегионального научно-образовательного центра “Байкал”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Клыба Людмила Васильевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5521-3201>

Санжеева Елена Ринчиновна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9776-2794>

Недоля Нина Алексеевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2614-7265>

Тарасова Ольга Анатольевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4895-3217>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клыба Л.В., Санжеева Е.Р., Недоля Н.А., Тарасова О.А. *ЖОрХ*. **2023**, 59, 895–903. [Klyba L.V., Sanzheeva E.R., Nedolya N.A., Tarasova O.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2023**, 59, 1136–1143.] doi 10.1134/S1070428023070035
2. Lindsey J.S. *Synthesis of meso-Substituted Porphyrins*, In: *The Porphyrin Handbook*; Eds. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Academic Press: San Diego, **2000**, 1, Chapter 2, 45–118.
3. Sessler J.L., Gebauer A., Weghorn S.J. *Expanded porphyrins*, In: *The Porphyrin Handbook*; Eds. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Academic Press: San Diego, **2000**, 2, Chapter 9, 55–124.
4. Paolesse R. *Syntheses of Corroles*, In: *The Porphyrin Handbook*. Eds. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Academic Press: San Diego, **2000**, 2, Chapter 11, 201–232.
5. Panda P.K., Lee C.-H. *Org. Lett.* **2004**, 6, 671–674. doi 10.1021/ol0360750
6. Sessler J.L., Gale P.A. *Calixpyrroles: Novel anion and neutral substrate receptors*, In: *The Porphyrin Handbook*, Eds. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Academic Press: San Diego, **2000**, 6, Chapter 45, 257–278.
7. Loudet A., Burgess K., *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4891–4932. doi 10.1021/cr078381n.
8. Haugland R.P. *The Handbook. A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*, 10th Edn.; Molecular Probes, Inc.: Eugene, Oregon, **2005**.
9. Sobenina L.N., Vasil'tsov A.M., Petrova O.V., Petruschenko K.B., Ushakov I.A., Clavier G., Meallet-Renault R., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. *Org. Lett.* **2011**, 13, 2524–2527. doi 10.1021/ol200360f
10. Pan Z.-H., Luo G.-G., Zhou J.-W., Xia, J.-X., Fang K., Wu R.-B. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 8499–8507. doi 10.1039/C4DT00395K.
11. Kosswattarachchi A.M., Friedman A.E., Cook T.R. *Chem. Sus. Chem.* **2016**, 9, 3317–3323. doi 10.1002/cssc.201601104.
12. Lazzeri D., Durantini E.N. *ARKIVOC* **2003**, (x), 227–239. doi 10.3998/ark.5550190.0004.a23
13. Abrahamse H., Hamblin M.R. *Biochem. J.* **2016**, 473, 347–364. doi 10.1042/BJ20150942.
14. Bonnett R. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 19–33. doi 10.1039/CS9952400019
15. Pass H.I. *J. Natl. Cancer Inst.* **1993**, 85, 443–456. doi 10.1093/jnci/85.6.443
16. Ak M., Gancheva V., Terlemezyan L., Tanyeli C., Toppare L. *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 2567–2573. doi 10.1016/j.eurpolymj.2008.06.027
17. Susmel S., Comuzzi C. *RSC Adv.* **2015**, 5, 78379–78388. doi 10.1039/C5RA16129K
18. Sharma A., Obrai S. *Chem. Sinica*, **2015**, 6, 57–66.
19. Gale P.A., Lee C.-H. *Top. Heterocycl. Chem.* **2010**, 24, 39–73. doi 10.1007/7081_2010_30
20. Pereira N.A.M., Pinho e Melo T.M.V.D. *Org. Prepar. Proced. Int.* **2014**, 46, 183–213. doi 10.1080/00304948.2014.903140
21. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Klyba L.V., Trofimov B.A. *J. Org. Chem.* **2024**, 89, 864–881. doi 10.1021/acs.joc.3c01732
22. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Тарасова О.А., Санжеева Е.Р. *ЖОрХ*. **2013**, 49, 398–404. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Sanzheeva E.R. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, 49, 384–390.] doi 10.1134/S1070428013030123
23. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Тарасова О.А., Санжеева Е.Р. *ЖОрХ*. **2014**, 50, 43–51. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Sanzheeva E.R. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, 50, 35–44.] doi 10.1134/S1070428014010072
24. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р., Тарасова О.А., Шагун В.А. *ЖОрХ*. **2019**, 55, 1857–1869. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Sanzheeva E.R., Tarasova O.A., Shagun V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, 55, 1853–1863.] doi 10.1070428019120078
25. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р., Тарасова О.А. *ЖОрХ*. **2020**, 56, 711–718. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Sanzheeva E.R. Tarasova, O.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, 56, 768–774.] doi 10.1134/S1070428020050073
26. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р., Тарасова О.А. *ЖОрХ*. **2021**, 57, 363–372. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Sanzheeva E.R., Tarasova O.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, 57, 347–354.] doi 10.1134/S1070428021030040
27. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р., Тарасова О.А. *ЖОрХ*. **2021**, 57, 1669–1683. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Sanzheeva E.R., Tarasova O.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, 57, 1901–1912.] doi 10.1134/S1070428021120022

Mass Spectra of New Heterocycles: XXVII. Investigation of Polysubstituted 4,4'-Dipyrromethanes by Electron Ionization

L. V. Klyba*, E. R. Sanzheeva, N. A. Nedolya, and O. A. Tarasova

*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Favorsky St., 1, Irkutsk, 664033 Russia*

**e-mail: klyba@irioch.irk.ru*

Received March 27, 2024; revised April 11, 2024; accepted April 13, 2024

Behavior of a wide range of previously unknown polysubstituted 4,4'-dipyrromethanes, namely 1,1'-bis{1-[2-(vinylloxy)ethyl]-2-amino-5-sulfanyl-1*H*-pyrrole-4-yl}ethanes, synthesized in one preparative stage from propargylamines, 2-(vinylloxy)ethyl isothiocyanate, and alkylating agents, under the action of electron ionization (70 eV) was studied for the first time. The studied compounds form a stable molecular ion {with the exception of 5,5'-di[(allyl-, propargyl-, and cyanomethyl)sulfanyl]dipyrromethanes}, the primary fragmentation of which proceeds in three directions with the formation of four key cations. Two of them (ions $[M - R^1]^+$ and $[M - SR^1]^+$) are associated with the breaking of C–S bonds in the sulfanyl substituent and between the latter and the pyrrole cycle. The third direction is due to the cleavage of the C–C bond between the pyrrole cycle and the methylene bridge linking the pyrrole cycles. In this case, two cations are formed, the peak intensity of which in the mass spectra ranges from 3 to 100% (depending on the structure of the substituents). The peaks of cation radicals $[(M - R^1) - SR^1]^{\bullet+}$ have the highest intensity (up to 100%). The resulting fragmentation ions are stabilized as a result of cyclization with the participation of a vinylloxyethyl substituent.

Keywords: 4,4'-dipyrromethanes, electron ionization, mass-spectra, molecular ions, fragmentation