

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

1 (65)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

Т. В. ХАРЛАМОВА, С. Ж. ЖУМАГАЛИЕВ

АО « Институт химических наук имени А.Б.Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

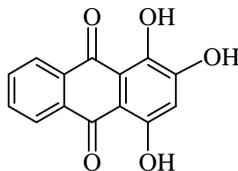
АНАЛИЗ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО РАСПАДА МОЛЕКУЛЫ ПУРПУРИНА

Аннотация. Представлен анализ масс-спектрометрического распада 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина) при электронной ионизации. Охарактеризованы и показаны особенности фрагментации молекулярного иона (МИ). Установлено, что первичные акты распада молекулы обусловлены элиминированием атома водорода, молекулы CO и имеющегося в структуре заместителя.

Ключевые слова: масс-спектр, молекулярный ион, фрагментация, ионизация электронами, элиминирование, производные 9,10-антрахинона.

Производные 9,10-антрахинона являются одними из важнейших классов органических соединений, нашедших применение в различных областях, в том числе и в медицине за счет разнообразной фармакологической активности. Достаточно большое число соединений антрахинонового ряда содержится в растениях, животных, а также микроорганизмах и представлены соединениями, содержащими в качестве заместителей гидроксид-, метокси-, гидроксиметильные группы, углеводные заместители [1] и др. Пурпурин (1) представляет собой важное биологически активное производное 9,10-антрахинона, обнаруженное, наряду с другими гидроксиантрахинонами, в различных растениях семейств *Rubiaceae*. Он идентифицирован в *Rubia tinctorum* [2,3], *R. cordifolia* [4-7], *R. peregrina* [8, 9] и других растениях.

В продолжение работ по исследованию масс-спектрометрической фрагментации производных антрахинона [10-15], нами рассматривается масс-спектр 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина) (1).



1

В таблице 1 представлен масс-спектр 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина) (1) и наиболее характерные пики осколочных ионов. Стабильность МИ к электронной ионизации ($W_{ми}$), а также интенсивности основных фрагментных ионов (F_1-F_7) от полного ионного тока представлены в таблице 2.

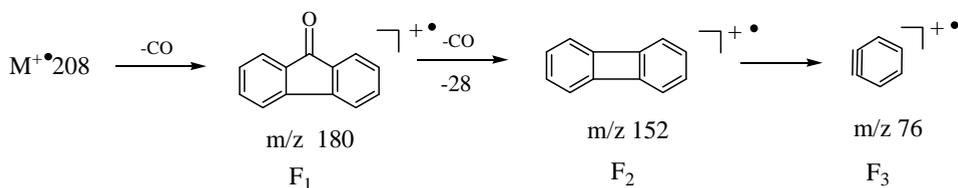
Таблица 1 – Масс-спектр 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина)

№	Название соединения	Масс-спектр: M ⁺ , m/z (I _{отс} в %)*
1	1,2,4-Тригидрокси-9,10-антрахинон (пурпурин)	257 (13), M ⁺ 256 (100), 255 (1), 229 (4), 228 (39), 199 (1), 186 (2), 182 (2), 171 (1), 158 (1), 154 (1), 143 (1), 131 (3), 130 (9), 129 (2), 128 (5), 127 (2), 126 (14), 115 (12), 114 (2), 105 (8), 103 (3), 102 (14), 101 (5), 100 (3), 77 (11), 76 (7), 75 (7), 74 (3), 69 (6), 66 (1), 63 (4), 53 (3), 51 (4), 50 (3).

Таблица 2 – Стабильность молекулярного иона (W_{ми}) и характеристических ионов (F₁-F₉) (W_ф) в области m/z 228-102 от полного ионного тока 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина)

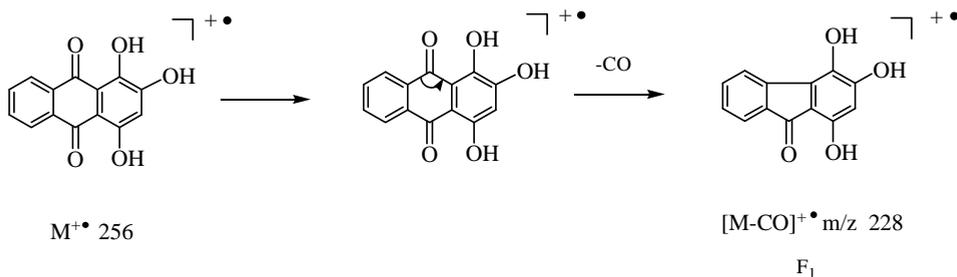
№	W _{ми} , %	m/z (W _ф)								
		F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇	F ₈	F ₉
1	37,8	12,6	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3	2,9	3,9	4,5

Для масс-спектрометрического распада 9,10-антрахинона [16] характерно наличие четырех интенсивных пиков, которые соответствуют МИ (M⁺ 208), а также фрагментным ионам [M-CO]⁺ (m/z 180) и [M-CO-CO]⁺ (m/z 152), образование которых происходит после последовательного элиминирования двух молекул оксида углерода, и пику иона 1,2-дегидробензола с m/z 76. Самый интенсивный пик по своему массовому числу соответствует иону флуоренена - F₁ [M-CO]⁺ с m/z 180, который образуется за счет потери одной молекулы оксида углерода и сопровождается замыканием кольца. Далее из иона флуоренена F₁ происходит элиминирование второй молекулы CO, с образованием иона о-бифенилена F₂ [M-CO-CO]⁺ (m/z 152). Другие интенсивные пики в масс-спектре антрахинона отвечают фрагментам, образующимся на счет элиминирования групп атомов C₂HNO₂ (фрагмент с m/z 151) и C₂H₂O₂ (фрагмент с m/z 150). В области низких массовых чисел имеется четвертый интенсивный пик иона F₃ с m/z 76, принадлежащий иону 1,2-дегидробензола, который образуется при разрыве цикла о-бифенилена (m/z 152). Следует отметить, что в полном масс-спектре антрахинона имеются также небольшие пики ионов [M-H]⁺ (m/z 207), [M-H-CO]⁺ (m/z 179) и [M-H-CO-CO]⁺ (m/z 151). Фрагментация МИ 9,10-антрахинона выглядит следующим образом [16]:



В масс-спектре 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина) (2) доминирует стабильный молекулярный ион (МИ) $M^{+\bullet}$ 256 ($I = 100\%$), образующийся за счет выброса n -электронов кислорода, стабильность к электронной ионизации (ЭИ) которого составляет $W_{\text{ми}} = 37,8\%$.

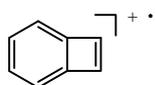
Наличие в структуре 9,10-антрахинона заместителей приводит к изменению масс-спектральной фрагментации и наряду с последовательным отрывом CO групп в спектрах наблюдаются дополнительные каналы распада МИ с появлением других характеристичных ионов. Основная реакция масс-спектрометрической фрагментации МИ 1,2,4-тригидроксиантрахинона (1) связана с расщеплением хиноновой части молекулы и первоначальным элиминированием молекулы оксида углерода, как и в случае незамещенного 9,10-антрахинона, в результате чего образуется второй по интенсивности ион, который соответствует катион-радикалу тригидроксифлуоренона F_1 $[M-CO]^{+\bullet}$ с m/z 228, являющийся вторым по интенсивности. Его образование протекает по схеме:



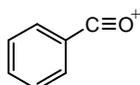
Далее, в отличие от моно- и дизамещенных [10-13] аналогов 9,10-антрахинона, ион F_1 $[M-CO]^{+\bullet}$ с m/z 228 выбрасывает группу атомов C_2H_2O с образованием малоинтенсивного катион-радикала F_3 $[M-CO-C_2H_2O]^{+\bullet}$ с m/z 186, который далее превращается в ион F_5 $[M-CO-C_2H_2O-CO]^{+\bullet}$ с m/z 158, F_7 $[M-CO-C_2H_2O-2CO]^{+\bullet}$ с m/z 130 и F_9 $[M-CO-C_2H_2O-3CO]^{+\bullet}$ с m/z 102, за счет последовательного элиминирования трех молекул оксида углерода (таблица 1).

В результате более глубокого распада МИ 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина) (1) в области средних и низких массовых чисел в масс-спектре наблюдаются более интенсивные пики ионов. Так, в области m/z 140-200 массовых чисел имеются незначительные пики с m/z 143, 158, 171, 186 и 199 (таблица 1), отвечающие нестабильным ионам, возникающим в результате дальнейших реакций распада МИ и фрагментного иона F_1 $[M-CO]^{+\bullet}$.

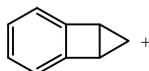
В среднемoleкулярных областях масс-спектра в области m/z 140-200 присутствуют значительные пики ионов $[C_8H_6]^{+\bullet}$ со значением m/z 102 ($I=14\%$), $[C_7H_5O]^{+\bullet}$ с m/z 105 ($I=8\%$), $[C_9H_7]^{+\bullet}$ с m/z 115 ($I=12\%$), $[C_{10}H_6]^{+\bullet}$ с m/z 126 ($I=14\%$) и ион $[C_9H_6O]^{+\bullet}$ с m/z 130:



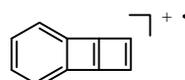
m/z 102



m/z 105

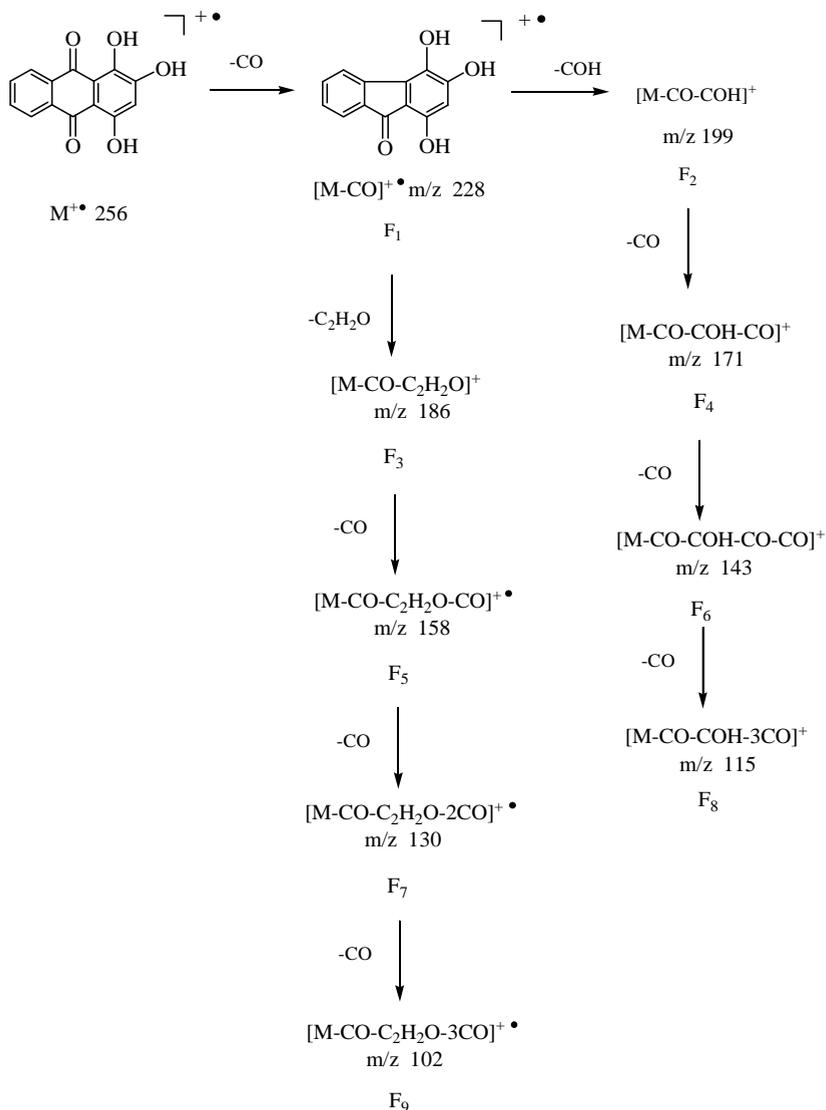


m/z 115



m/z 126

В низкомолекулярной области масс-спектра имеют заметные пики ионов $[C_6H_3]^+$ (m/z 77), $[C_6H_4]^{+•}$ (m/z 76), $[C_6H_3]^+$ (m/z 75), $[C_5H_3]^+$ (m/z 63), $[C_4H_3]^+$ (m/z 51), $[C_4H_2]^{+•}$ (m/z 50) характерные также для масс-спектра 9,10-антрахинона [10] и некоторых производных бензола [17].



Фрагментация молекулярного иона 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (1)

Другое направление распада основного фрагментного катион-радикала $F_1 [M-CO]^+$ с m/z 228 происходит за счет последовательного элиминирования групп атомов COH $F_2 [M-CO-COH]^+$ со значением m/z 199 и трех молекул CO с образованием ионов $F_4 [M-CO-COH-CO]^+$, $F_6 [M-CO-COH-2CO]^+$ и $F_8 [M-CO-COH-3CO]^+$.

Работа выполнена по проекту «Поиск новых лекарственных веществ на основе доступных синтетических аналогов природных производных антрахинона» (ИРН: AP05131788) (договор № 83 с КН МОН РК от 02.03.2018 г. (приложение 1.7)).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Thomson R.H. Naturally Occuring Quinones III. – New York: Chapman & Hall, 1987. – P. 345-524.
- [2] Стихин В.А., Баньковский А.И. Химическое изучение антрахинонов и антрагликозидов марены грузинской // В кн.: Поиски и химическое изучение биологически активных веществ. – М.: ВИЛР, 1973. – Вып. 6. – С. 64-88.
- [3] Ford L., Rayner C.M., Blackburn R.S. Isolation and extraction of ruberythric acid from *Rubia tinctorum* L. and crystal structure elucidation // *Phytochemistry*. – 2015. – Vol. 117. – P. 168-173.
- [4] Murti V.V.S., Seshadri T.R., Sivakumaran S. Anthraquinones of *Rubia cordifolia* // *Phytochemistry*. – 1972. – Vol. 11, Issue 4. – P. 1524.
- [5] Singh, Geetanjali, Isolation and synthesis of anthraquinones and related compounds of *Rubia cordifolia* // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 70, N 7. – P. 937-942.
- [6] Mischenko N.P., Fedoreyev S.A., Glazunov V.P., Chernoded G.K., Bulgakov V.P., Zhuravlev Y.N. Anthraquinone production by callus cultures of *Rubia cordifolia* // *Fitoterapia*. – 1999. – Vol. 70, Issue 6. – P. 552-557.
- [7] Мищенко Н.П., Федореев С.А., Брюханов В.М., Зверев Л.Ф., Лампатов В.В., Азарова О.В., Шкрыль Ю.Н., Чернодед Г.К. Химический состав и фармацевтическая активность антрахинонов из клеточной культуры *Rubia cordifolia* // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2007. – Т. 41, № 11. – С. 38-41.
- [8] Usaia M., Marchetti M. Anthraquinone distribution in the hypogeeal apparatus of *Rubia peregrina* L. growing wild in Sardinia // *Nat. Prod. Res.* – 2010. – Vol. 24, N 7. – P. 626-632.
- [9] Ozgen U., Kazaz C., Secen H., Calis I., Coskun M., Houghton P.J. A novel naphthoquinone glycoside from *Rubia peregrina* L. // *Turk. J. Chem.* – 2009. – Vol. 33, N 4. – P. 561-568.
- [10] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж., Пралиев К.Д. Сравнительный анализ масс-спектров некоторых мономзамещенных производных 9,10-антрахинона // *Химический журнал Казахстана*. – 2017. – № 1. – С. 73-92.
- [11] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектры и характеристика фрагментации молекулярных ионов некоторых дизамещенных производных 9,10-антрахинона. Сообщение 1 // *Химический журнал Казахстана*. – 2017. – № 2. – С. 179-190.
- [12] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектры и характеристика фрагментации молекулярных ионов некоторых дизамещенных производных 9,10-антрахинона. Сообщение 2 // *Химический журнал Казахстана*. – 2017. – № 3. – С. 15-27.
- [13] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектры и характеристика фрагментации молекулярных ионов некоторых дизамещенных производных 9,10-антрахинона. Сообщение 3 // *Химический журнал Казахстана*. – 2017. – № 3. – С. 73-88.
- [14] Kharlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Characteristic of mass-spectrometric fragmentation molecular ions of emodine and its methyl ethers // *Chemical Journal of Kazakhstan*. – 2018. – № 3. – С. 89-97.
- [15] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Особенности масс-спектрометрического распада молекулярных ионов некоторых производных хризазина // *Химический журнал Казахстана*. – 2018. – № 4. – С. 130-138.

[16] Будзикевич Г.Б., Джерасси К., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. – М.: Мир, 1966. – С. 248-250.

[17] Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Техносфера, 2015. – 704 с.

REFERENCES

[1] Thomson R.H. Naturally Occuring Quinones III. New York: Chapman & Hall, 1987. P. 345-524.

[2] Stihin V.A., Ban'kovskij A.I. Himicheskoe izuchenie antrahinonov i antraglikozidov marenjy gruzinskoj //V kn.: Poiski i himicheskoe izuchenie biologicheski aktivnyh veshhestv. M.: VILR, 1973. Vyp. 6. P. 64-88.

[3] Ford L., Rayner C.M, Blackburn R.S. Isolation and extraction of ruberythric acid from *Rubia tinctorum* L. and crystal structure elucidation. // *Phytochemistry*. 2015. Vol. 117. P. 168-173.

[4] Murti V.V.S., Seshadri T.R., Sivakumaran S. Anthraquinones of *Rubia cordifolia* // *Phytochemistry*. 1972. Vol. 11, Issue 4. P. 1524.

[5] Singh, Geetanjali, Isolation and synthesis of anthraquinones and related compounds of *Rubia cordifolia* // *J. Serb. Chem. Soc.* 2005. Vol. 70, N 7. P. 937-942.

[6] Mischenko N.P., Fedoreyev S.A., Glazunov V.P., Chernoded G.K., Bulgakov V.P., Zhuravlev Y.N. Anthraquinone production by callus cultures of *Rubia cordifolia* // *Fitoterapia*. 1999. Vol. 70, Issue 6. P. 552-557.

[7] Mishhenko N.P., Fedoreev S.A., Brjuhanov V.M., Zverev L.F., Lampatov V.V., Azarova O.V., Shkryl' Ju.N., Chernoded G.K. Himicheskij sostav i farmacevticheskaja aktivnost' antrahinonov iz kletочноj kul'tury *Rubia cordifolia* // *Himiko-farmaceuticheskij zhurnal*. 2007. Vol. 41, N 11. P. 38-41.

[8] Usaia M., Marchetti M. Anthraquinone distribution in the hypogeeal apparatus of *Rubia peregrina* L. growing wild in Sardinia // *Nat. Prod. Res.* 2010. Vol. 24, N 7. P. 626-632.

[9] Ozgen U., Kazaz C., Secen H., Calis I., Coskun M., Houghton P. J. A novel naphthoquinone glycoside from *Rubia peregrina* L. // *Turk. J. Chem.* 2009. Vol. 33, N 4. P. 561-568.

[10] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh., Praliev K.D. Sravnitel'nyj analiz mass-spektrov nekotoryh monozameshennyh proizvodnyh 9,10-antrahinona // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. 2017. N 1. P. 73-92.

[11] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Mass-spektry i harakteristika fragmentacii molekulyarnykh ionov nekotoryh dizameshennyh proizvodnyh 9,10-antrahinona. Soobshhenie 1 // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. 2017. N 2. P. 179-190.

[12] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Mass-spektry i harakteristika fragmentacii molekulyarnykh ionov nekotoryh dizameshennyh proizvodnyh 9,10-antrahinona. Soobshhenie 2 // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. 2017. N 3. P. 15-27.

[13] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Mass-spektry i harakteristika fragmentacii molekulyarnykh ionov nekotoryh dizameshennyh proizvodnyh 9,10-antrahinona. Soobshhenie 3 // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. 2017. N 3. P. 73-88.

[14] Kharlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Characteristic of mass-spectrometric fragmentation molecular ions of emodine and its methyl ethers // *Chemical Journal of Kazakhstan*. 2018. N 3. P. 89-97.

[15] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Osobennosti mass-spektrometricheskogo raspada molekulyarnykh ionov nekotoryh proizvodnyh hrizazina. // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. – 2018. – #4. – S. 130-138.

[16] Будзикевич Г.Б., Джерасси К., Уил'ямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. М.: Мир, 1966. P. 248-250.

[17] Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Техносфера, 2015. 704 p.

Резюме

Т. В. Харламова, С. Ж. Жұмағалиев

ПУРПУРИН МОЛЕКУЛАСЫНЫҢ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ҮДЫРАУ САРАПТАМАСЫ

Пурпурин (1,2,4-үшгидрокси-9,10-антрахинон) 9,10-антрахиноның биологияның белсенді туындыларының қатарына жатады. Ол *Rubiaceae* тобына жататын әртүрлі өсімдіктедің құрамына басқа гидроксидантрахинондырмен қатар табылған. Мақалада 1,2,4-үшгидрокси-9,10-антрахиноның электронмен ионизациялау әдісімен масс-спектрометриялық ыдырау сараптамасы келтіріген және оның молекула-ның ионның фрагментация ершіліктері көрсетілген.

Түйін сөздер: масс-спектр, молекулалық ион, фрагментациялау, ионизациялау электрондармен, элиминирлеу, 9,10-антрахинон туындылары.

Summary

T. V. Kharlamova, S. Zh. Zhumagaliyev

ANALYSIS OF THE MASS SPECTROMETRIC DECAY MOLECULES OF PURPURINE

Purpurine (1,2,4-trihydroxy-9,10-anthraquinone) is a biologically active derivative of 9,10-anthraquinone, found, along with other hydroxyanthraquinones, in various plants of the Rubiaceae families. The article presents an analysis of the mass spectrometric decay of 1,2,4-trihydroxy-9,10-anthraquinone (purpurin) with electron ionization and shows the features of the fragmentation of its molecular ion (MI).

Key words: mass spectrum, molecular ion, fragmentation, electron ionization, elimination, derivatives of 9,10-anthraquinone.