**Особенности синтеза дисульфониевых солей и их поведения в условиях масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением: эффекты изомерии**

Козлов А.В.\*, Борисов Р.С., Заикин В.Г.

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, 119991 Москва, Россия, a.kozlov@ips.ac.ru

В настоящее время для изучения полярных органических веществ широко применяется масс-спектрометрия, основанная на ионизации электрораспылением (ИЭР). При определенных условиях она применима и для анализа неполярных и малополярных соединений. Для этого используются различные способы пробоподготовки таких аналитов, среди которых наиболее распространенным является предварительная химическая модификация. Особенно эффективным представляется метод дериватизации с введением фрагмента с фиксированным зарядом, в результате чего формируются солеобразные продукты, обладающие высокой склонностью к десорбции ионов за счет уже заготовленного заряженного фрагмента. В настоящем докладе описывается применение предварительного S-алкилирования дибромидами для изучения органических сульфидов, в частности, тиацикланов методом ИЭР с упором на установление влияния структурных особенностей дисульфониевых солей на их фрагментацию в условиях активации соударением.

Для исследования были взяты различные 2- и 3-алкилзамещенные тианы и тиоланы, изомерные 2- и 3-тиабицикло[4.4.0]деканы, 7- и 8-тиабицикло[4.3.0]нонаны, а также их алкилзамещенные аналоги. Их S-алкилирование дибромалканами и дибромксилиленами, как правило, приводило к образованию соответствующих дисульфониевых солей. Реакцию проводили путем смешивания сульфида и дибромида в ацетонитриле при 70 °С в соотношении 2:1 в присутствии перхлората натрия. Было установлено, что дисульфониевые соли не образуются в случае дибромалканов с короткой углеводородной цепочкой и близким расположением атомов брома (например, 1,2-диброэтана, 1,3-дибропропана, 1,4-дибромбутана).

Масс-спектры ИЭР регистрировали на масс-спектрометре Shimadzu LCMS-8040, оснащенном тройным квадрупольным масс-анализатором. Раствор образца в абсолютном ацетонитриле вводили, минуя хроматографическую колонку. При неколичественном прохождении реакции использование колонки с обращенной фазой Chromolith HighResolution RP-18 (50 мм х 4,6 мм, MilliporeSigma, Германия) с мобильной фазой ацетонитрил (30%): вода (70%) позволяло разделять монокатионные и дикатионные продукты. Тандемные масс-спектры получали в условиях активации соударением (газ активации - аргон) при энергии 20 и 30 эВ.

Полученные дисульфониевые соли ранее масс-спектрометрическими методами не исследовались. Их масс-спектры содержали пики, соответствующие их катионным частям, с массовыми числами, равными половинам их реальных молекулярных масс. МС/МС спектры, зарегистрированные для дикатионов, содержали пики осколочных ионов, в основном катионов углеводородов с четным количеством электронов и катионов, содержащих серу. В характере фрагментации этих спектров имеются определенные отличия от спектров однозарядных сульфониевых катионов. Были отмечены качественные различия в МС/МС спектрах солей изомерных тиацикланов с разным положением алкильных групп и атома серы в цикле, что позволяет в определенных случаях использовать данный подход для дифференциации региоизомеров. Также было отмечено значительное различие в спектрах дисульфониевых солей, синтезированных на основе орто-дибромксилилена и его мета- и пара-изомеров.