

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.45:543.51

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРАЗИНОВ  
С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ МЕТОДАМИ ХРОМАТОГРАФИИ  
И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2021 г. А. В. Ульянов<sup>а</sup>, К. Е. Полунина<sup>а</sup>, И. А. Полунина<sup>а</sup>, А. К. Буряк<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,  
119071 Москва, Россия

\*e-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г.

Принята к публикации 17.07.2020 г.

Методом масс-спектрометрии в режимах электронной ионизации и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации в сочетании с методами газовой и жидкостной хроматографии изучены продукты взаимодействия алкилгидразинов с этил-, аллил- и фенилизотиоцианатами. Оптимизированы условия хроматографического разделения реакционных смесей и масс-спектрометрической идентификации целевых соединений в on-line и off-line режимах. Определены физико-химические характеристики сорбции тиосемикарбазидов. Изучены процессы распада и фрагментации их метастабильных протонированных молекул. Предложены схемы образования фрагментных и характеристических ионов тиосемикарбазидов в различных режимах ионизации.

*Ключевые слова:* алкилгидразины, изотиоцианаты, тиосемикарбазиды, хроматография, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044453721050319

Соединения с изотиоцианатной группой широко используются при хроматографическом анализе аминов [1]. В [2, 3] было предложено использовать изотиоцианаты в качестве дериватирующих реагентов при проведении хроматографических анализов алкилгидразинов в объектах окружающей среды. Дериватизация алкилгидразинов позволяет превратить эти полярные и чрезвычайно токсичные соединения, которые характеризуются крайней неустойчивостью на воздухе, в стабильные гидрофобные производные [3]. Преимуществом изотиоцианатов по сравнению с другими типами дериватирующих реагентов (ангидридами и галоидангидридами карбоновых кислот, карбонильными соединениями) является отсутствие образования в процессе реакции побочных продуктов и воды, осложняющих анализ. S,N-дериваты гидразинов, или тиосемикарбазиды, представляют и самостоятельный интерес как биологически активные соединения, проявляющие фунгицидную, инсектицидную и гербицидную активность [4].

Жидкостная хроматография на сегодняшний день может считаться одним из наиболее совершенных методов определения алкилгидразинов в различных природных объектах. Но существующие хроматографические методы их анализа име-

ют ряд недостатков: неэффективное хроматографическое разделение пары реагент–продукт, низкая чувствительность и селективность, необходимость долгой и трудоемкой пробоподготовки, невозможность прямого определения гидразинов спектрофотометрическими методами, сложности при исследовании мало летучих и термолabile соединений [5]. Применение масс-спектрометра в качестве детектора позволяет увеличить чувствительность и селективность методов анализа алкилгидразинов и значительно упростить пробоподготовку за счёт исключения стадии очистки образца. Для масс-спектрометрической идентификации термолabile и мало летучих соединений эффективно использование методов “мягкой” ионизации, в частности, лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ) [6]. В методе ЛДИ импульсы лазерного излучения приводят к испарению и переводу анализируемого вещества с поверхности мишени в газовую фазу. Добавление матрицы (метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации, МАЛДИ) позволяет обеспечить эффективное поглощение лазерного излучения и ионизацию анализируемых соединений [7]. МАЛДИ-МС можно использовать как отдельный аналитический метод, а также в сочетании с хроматографическими методами

разделения в режиме *off-line*. Это обеспечивает экспрессный и надежный метод анализа смесей, позволяет существенно увеличить его чувствительность.

Целью работы являлось исследование продуктов взаимодействия алкилгидразинов с изотиоцианатами (тиосемикарбазидов) методами хроматографии и масс-спектрометрии, определение физико-химических характеристик их сорбции и сравнение характеристической масс-фрагментации тиосемикарбазидов в режимах электронной ионизации и МАЛДИ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-Этил-, 4-аллил- и 4-фенил-1,1-диметилтиосемикарбазиды (**I**, **II** и **III**, соответственно) были получены по методике [2] путем добавления свежеперегнанного несимметричного диметилгидразина (НДМГ) (Нефтеоргсинтез, Салават) к растворам этил-, аллил- или фенилизотиоцианатов в дихлорметане (Aldrich, США). S,N-производные 1-метил- и 1,1-метилэтил-гидразинов (Aldrich, США) получали аналогичным образом. Реакции дериватизации протекают при 20°C без доступа воздуха за 1 ч.

Анализ реакционных смесей проводили на хромато-масс-спектрометре JEOL JMS-D300 (Jeol, Япония) с газовым хроматографом HP-5890 (Hewlett-Packard, США) и кварцевой капиллярной колонкой с неподвижной фазой DB-5 (J&W Scientific Inc., США) размером 30 м × 0.35 мм. Температура инжектора повышалась до 300°C со скоростью 5°C/мин, скорость газа-носителя (гелия) – 5 мл/мин, деление потока 1:10.

Хроматографический анализ методом ВЭЖХ проводили на хроматографе Agilent 1200 (Agilent Technologies, США) с УФ диодно-матричным детектором Agilent G1315B, программным обеспечением ChemStation A.10.02. и колонками: Zorbax-C18 Eclipse XDB (Agilent Technologies, США), Zorbax-CN (DuPont Instruments, США) размерами 4.6 × 150 мм, Hypercarb (Thermo Scientific, США) размером 2.1 × 100 мм. Удельная поверхность по БЭТ силикагелей с привитыми группами –C18 и –CN, составляла 180 м<sup>2</sup>/г, размер зерна 5 мкм, диаметр пор 80 и 70 Å, соответственно. Удельная поверхность пористого графитированного углерода ПГУ – 120 м<sup>2</sup>/г, размер зерна 5 мкм, диаметр пор 250 Å. Хроматографические разделения проводили в изократическом режиме при скорости элюента 0.5 мл/мин. В качестве элюентов использовали 50% раствор метанола в воде и 30% раствор пропанола-2 в *n*-гексане. Все растворители от Sigma-Aldrich (США) имели квалификацию HPLC. Идентификацию соединений проводили по поглощению при 240 нм.

Расчет индексов удерживания  $I_r$  соединений проводили в соответствии с инкрементами функциональных групп их молекул [8]. Фактор липофильности  $\log P$  оценивали с помощью алгоритма XLogP [9].

Масс-спектры электронной ионизации (ЭИ) получены на масс-спектрометре JEOL JMS-D300 с прямым вводом образца в режиме положительных ионов в диапазоне масс 40–450 Да. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, ток ионизации 300 мкА. Идентификацию соединений осуществляли с помощью программы библиотечного поиска и на основании расшифровки масс-спектров с использованием основных закономерностей фрагментации [10].

Масс-спектрометрические эксперименты с ЛДИ выполнены на масс-спектрометре Ultraflex II TOF (Bruker Daltonics, Германия) с азотным лазером ( $\lambda = 337$  нм, энергия лазера 110 мкДж, частота импульса 20 Гц, количество импульсов 25–50, время между импульсами 1 мкс) и времяпролетным масс-анализатором с рефлектроном. Ускоряющее напряжение и напряжение на рефлектроне – 25 и 26.5 кВ, соответственно. Спектры получены в режиме регистрации положительных ионов и обработаны с помощью программного обеспечения FlexControl 3.4 и FlexAnalysis 3.4. (Bruker, Германия). Калибровку масс осуществляли по методам внешнего и внутреннего стандарта, используя значения масс пиков ионов матриц. Для изучения фрагментации исходных метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов применяли режим распада за пределами ионного источника. Масс-спектры ионов-продуктов регистрировали с помощью метода FAST (Bruker Daltonics).

Раствор матрицы DNB – 2,5-дигидроксibenзойной кислоты (Bruker Daltonics, Германия), с концентрацией 1 мг/мл готовили в 80% растворе метанола в воде. На поверхность металлической мишени AnchorChip 600 мкм (Bruker) наносили 1 мкл матрицы и после ее высушивания при комнатной температуре добавляли 1 мкл анализируемого раствора.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В газовой хроматографии разделение смесей обусловлено селективным взаимодействием между веществами и неподвижной фазой. Как видно на хроматограмме реакционной смеси (рис. 1а), молекулы тиосемикарбазидов сильнее взаимодействуют с полисилоксановой неподвижной фазой, чем более полярные молекулы изотиоцианатов, причем время удерживания  $t_R$  плоской молекулы аллилтиосемикарбазида **II** ( $sp^2$ -гибридизация атома углерода) больше, чем  $t_R$  молекулы этилтиосемикарбазида **I** ( $sp^3$ -гибриди-

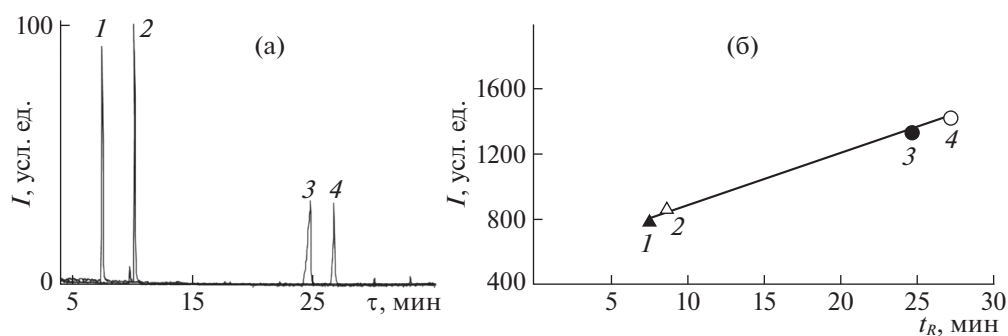


Рис. 1. Хроматограмма реакционной смеси (а) и корреляционная зависимость времени и индексов хроматографического удерживания (б) этил- и аллилизотиоцианатов (1 и 2) и тиосемикарбазидов I, II (3 и 4 соответственно).

зация атома углерода). Обнаружена линейная зависимость между экспериментально измеренными значениями  $t_R$  тиосемикарбазидов и изотиоцианатов и теоретически рассчитанными индексами их удерживания  $I_r$  (рис. 1б), которая может быть описана уравнением  $y = 32.113x + 561.55$  с коэффициентом корреляции  $r^2 = 0.9976$ . Небольшая разница между индексами удерживания тиосемикарбазидов I и II (1351 и 1439 соответственно) может затруднить полное разделение этих соединений методом газовой хроматографии.

Алкильный заместитель обеспечивает более высокую летучесть этилтиосемикарбазида I. Фенильный заместитель фенилтиосемикарбазида III вносит большой вклад в его значение  $I_r = 1824$  на полисилоксановой неподвижной фазе, однако это мало летучее и термолабильное соединение полностью разлагается в хроматографической системе на диметилгидразин и фенилизотиоцианат.

В масс-спектре ЭИ тиосемикарбазида I (табл. 1) присутствуют интенсивный пик молекулярного иона с  $m/z$  147 и пики характеристических ионов с  $m/z$  59 и 60, образовавшихся, предположительно, в результате элиминирования иона диметилгидразина с  $m/z$  60 и его фрагмента с  $m/z$  59.

В масс-спектре II помимо мало интенсивного пика молекулярного иона с  $m/z$  159 присутствует две пары интенсивных пиков характеристических ионов с  $m/z$  59, 60 и 115, 116, которые удобно использовать при идентификации микроколичеств II. Их образование, вероятно, можно объяснить внутримолекулярной циклизацией молекулярного иона в 2-имидазолдинтионовый цикл с последующим элиминированием из молекулярного иона диметиламиногруппы и метилимина формальдегида (схема 1). Предполагается, что структуры фрагментных ионов стабилизированы за счет внутримолекулярной водородной связи либо таутомерных переходов.

Дополнительным критерием идентификации соединений I и II может служить время их удерживания или индексы удерживания.

Таким образом, метод газовой хроматографии позволяет эффективно разделить тиосемикарбазиды I, II и отделить их от избытка исходных реагентов. Однако этот метод не применим для анализа мало летучих и термолабильных соединений типа фенилтиосемикарбазида III. Более перспективным для исследования всех синтезированных тиосемикарбазидов является метод жидкостной хроматографии с масс-спектрометрической идентификацией соединений в режиме *off-line*.

На рис. 2 приведены результаты разделения смесей трех тиосемикарбазидов на ПГУ и модифицированных силикагелях с полярным элюентом (50 об. % метанола в воде). Тиосемикарбазиды I–III имеют одинаковый набор функциональных групп и отличаются только углеводородным радикалом, поэтому их факторы хроматографического удерживания при одинаковом составе элюента преимущественно будут определяться гидрофобными взаимодействиями с сорбентом. Во всех случаях эти взаимодействия усиливаются с увеличением количества атомов углерода в гидрофобном радикале тиосемикарбазидов: Et–All–Ph (рис. 2). В той же последовательности увеличиваются факторы липофильности тиосемикарбазидов  $\lg P$ : 1.11–1.30–2.35, которые характеризуют способность вещества к переходу из неполярной фазы в полярную; и времена удерживания тиосемикарбазидов на Zorbax-CN из неполярно-

Таблица 1. Масс-спектры ЭИ молекул тиосемикарбазидов

$m/z$		
Et-тиосемикарбазид I	All-тиосемикарбазид II	Ph-тиосемикарбазид III
44, 45, 59, 60, 104, <b>147</b>	44, 45, 59, 60, 115, 116, <b>159</b>	44, 45, 59, 60, 77, 93, 152, 161, <b>195</b>

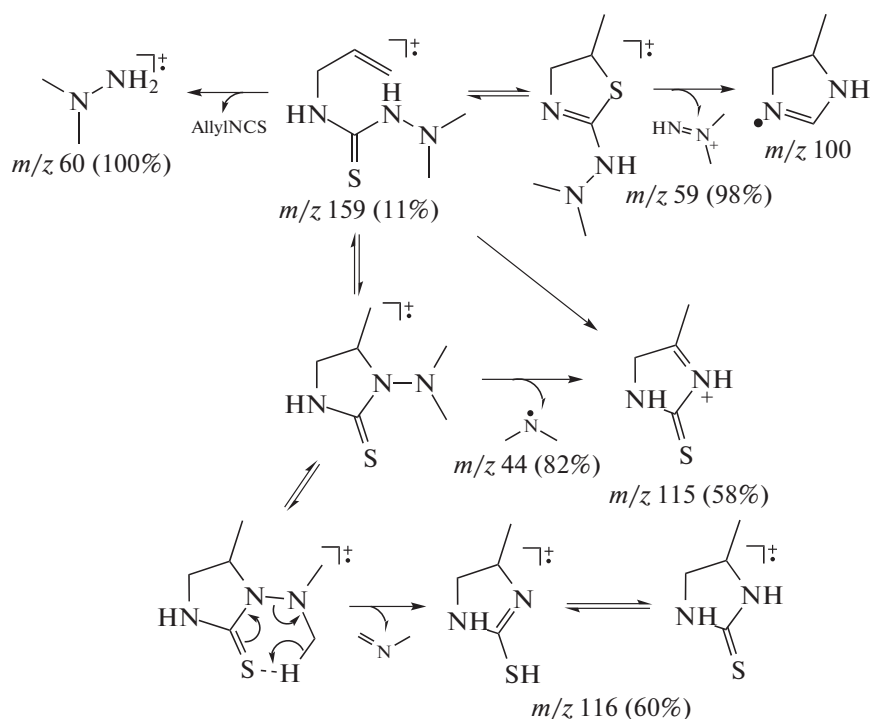


Схема 1. Фрагментация молекулярного иона аллилтиосемикарбазида II с  $m/z$  159.

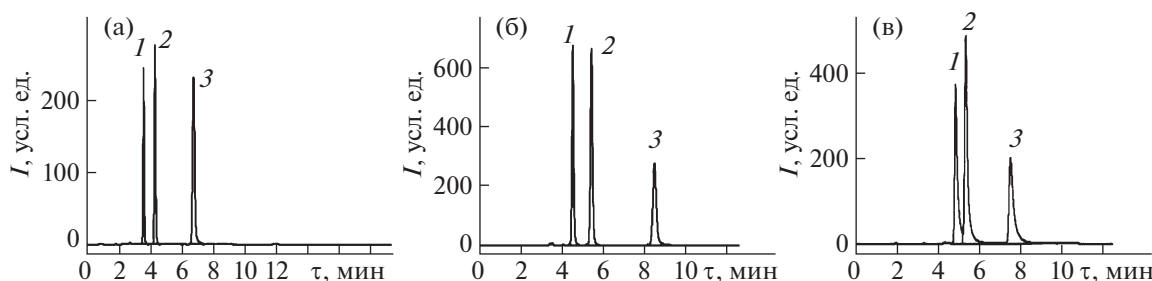


Рис. 2. Хроматограммы разделения смеси тиосемикарбазидов I (1), II (2) и III (3) на колонках Hupercarb (а), Zorbax-C18 (б) и Zorbax-CN (в). Элюент: 50 об. % метанола в воде.

го элюента (30% раствор пропанола-2 в *n*-гексане) при разделении смесей в режиме НФ ВЭЖХ. В условиях ОФ ВЭЖХ на колонках Hupercarb и Zorbax-C18, а также в условиях НФ ВЭЖХ на колонке Zorbax-CN достигается хорошее разделение компонентов реакционных смесей и выделение целевых соединений.

При увеличении температуры удерживание соединений I–III закономерно снижается, но изменения порядка выхода веществ не происходит. В интервале температур 298–318 К для всех использованных сорбентов зависимости факторов удерживания тиосемикарбазидов  $\ln k'$  от обратной температуры близки к линейным (коэффициенты корреляции  $r^2 = 0.9874–0.9993$ ). Приведенный в табл. 2 температурный коэффициент

сорбции  $V = [(k'_1 - k'_2) - 1]/(T_2 - T_1)$  позволяет определить изменение фактора удерживания вещества при изменении температуры на 1 К. Минимальное влияние температура оказывает на удерживание тиосемикарбазидов I и II на колонке Zorbax-C18.

Наибольшие значения энтальпии сорбции соединений I–III наблюдаются на ПГУ (колонка Hupercarb). Сравнительный анализ влияния сорбентов на изменение термодинамических функций аллил- и фенилтиосемикарбазидов II и III относительно этилтиосемикарбазида I (выбранного стандартом) позволил обнаружить, что значение  $\delta(\Delta S^\circ)$  при переходе от соединения II к тиосемикарбазиду III на ПГУ увеличивается в 28 раз, тогда как на других сорбентах значение  $\delta(\Delta S^\circ)$

**Таблица 2.** Значения энтальпии, энтропийной константы и температурного коэффициента сорбции тиосемикарбазидов I–III в условиях ОФ ВЭЖХ

Колонка	Вещество	$-\Delta H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$-\Delta S^\circ/R +$ $+\ln\phi^*$	$V \times 10^3$ , К <sup>-1</sup>
Hypercarb	I	13.3	5.5	21
	II	14.5	5.4	23
	III	16.0	4.1	26
Zorbax-C18	I	4.2	2.0	6
	II	5.3	2.1	7
	III	8.8	2.5	12
Zorbax-CN	I	7.4	3.8	10
	II	8.6	4.0	12
	III	11.6	4.6	18

\* Неопределенность, связанная с тем, что производитель не указал свободный объем хроматографических колонок.

уменьшается (табл. 3). Эта аномалия указывает на существенные различия в механизмах сорбции тиосемикарбазидов на ПГУ и модифицированных силикагелях.

Основной вклад в удерживание соединений на ПГУ и модифицированном силикагеле вносят неспецифические межмолекулярные взаимодействия молекул сорбатов с поверхностью. Вместе с тем на поверхности ПГУ реализуются специфические межмолекулярные взаимодействия сорбатов с базисной гранью графита и остаточными функциональными группами [11]. Поверхность ПГУ характеризуется высокой чувствительностью к особенностям электронного строения молекул тиосемикарбазидов с различной стереохимией, что значительно увеличивает диапазон его селективности в отношении различных органических соединений. Селективность сорбента ПГУ по отношению к тиосемикарбазидам почти в 1.5 раза выше, чем селективность SiO<sub>2</sub> с привитыми группами –C18 и –CN:  $\alpha = 1.9, 1.4$  и  $1.3$  соответственно.

**Таблица 3.** Влияние сорбентов на изменение термодинамических функций тиосемикарбазидов II и III относительно соединения I ( $T = 298$  К, элюент: 50 об. % метанола в воде)

№	Тип сорбента					
	Hypercarb		Zorbax-C18		Zorbax-CN	
	$-\delta(\Delta H^\circ)$ , Дж моль <sup>-1</sup>	$\delta(\Delta S^\circ)$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\delta(\Delta H^\circ)$ , Дж моль <sup>-1</sup>	$\delta(\Delta S^\circ)$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$-\delta(\Delta H^\circ)$ , Дж моль <sup>-1</sup>	$\delta(\Delta S^\circ)$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
I	<i>Стандартное вещество</i>					
II	-1219.6	0.4	-1064.2	-0.5	-1229.6	-1.9
III	-2686.2	11.0	-3964.1	-4.5	-4229.8	-6.2

Время нахождения сорбата в неподвижной фазе зависит не только от природы сорбента, но и от используемого элюента. Изучение влияния состава подвижной фазы позволило обнаружить, что удерживание тиосемикарбазидов на всех сорбентах закономерно увеличивается по мере снижения объемной доли  $\phi$  органического модификатора (метанола) в воде. Соединение III с метанолом взаимодействует слабее I и II. Для него уравнения зависимости  $1/k' = f(\phi)$  на колонках Hypercarb, Zorbax-C18 и Zorbax-CN выглядят следующим образом:

$$1/k' = 0.0004\phi^2 - 0.0291\phi + 0.6096$$

$$(r^2 = 0.9996),$$

$$1/k' = 0.0020\phi^2 - 0.1486\phi + 2.8378$$

$$(r^2 = 0.9926),$$

$$1/k' = 0.0014\phi^2 - 0.0856\phi + 1.5330$$

$$(r^2 = 0.9993).$$

Состав полярного элюента влияет на удерживание III на сорбенте ПГУ значительно слабее, чем на модифицированных силикагелях. Вероятно, это следствие того, что поверхность ПГУ нельзя рассматривать как полностью гидрофобную неполярную, а основным механизмом адсорбции не являются гидрофобные взаимодействия.

Идентификацию тиосемикарбазидов при их исследовании методом ВЭЖХ проводили спектрофотометрически по интенсивной полосе поглощения в области 240 нм. Относительно поглощения изотиоцианатов она сдвинута в длинноволновую область, поэтому даже большой избыток реагентов не мешает определению целевых компонентов. Однако в присутствии буферов, примесей и других соединений в хроматографической системе возможно наложение полос поглощения компонентов смесей. В этом случае, а также при хроматографическом исследовании малолетучих и термолабильных соединений для их идентификации применяли метод МАЛДИ-МС в режиме *off-line*, т.е. после полного заверше-

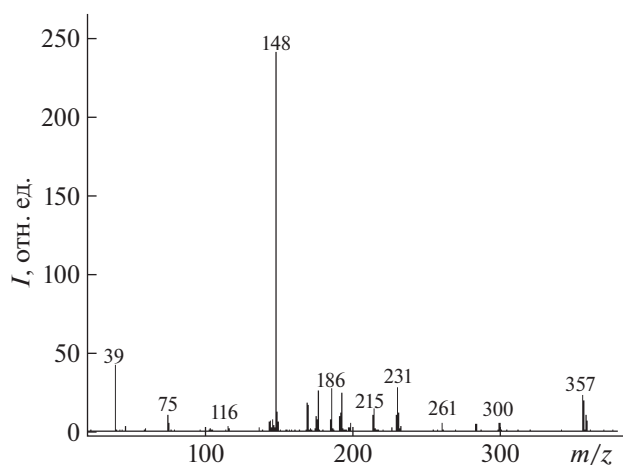


Рис. 3. Масс-спектр МАЛДИ тиосемикарбазида I ( $m/z$  148) с матрицей ДНВ.

ния процесса разделения [7]. Поскольку тиосемикарбазида практически не поглощают излучение азотного лазера с  $\lambda = 337$  нм, к ним добавляли матрицу ДНВ, которая способна поглощать лазерное излучение масс-спектрометра, переносить протоны в ходе процесса ионизации, обладает низкой летучестью в условиях вакуума, инертна по отношению к тиосемикарбазидам и способна к сокристаллизации с ними. В МАЛДИ масс-спектре тиосемикарбазида I с этой матрицей помимо пиков протонированных и катионированных молекул I ( $[M + H]^+$ ,  $[M + Na]^+$ ,  $[M + K]^+$  с  $m/z$  148, 171, 183, соответственно), присутствуют пики их молекулярных ассоциатов с матрицей и кластерных ионов матрицы с  $m/z$  155, 177 и 193 (рис. 3).

Максимальная интенсивность пиков протонированной молекулы тиосемикарбазида I достигается при соотношении матрица/аналит  $Mt/A = 100$ , тиосемикарбазида II – при  $Mt/A = 1$ , фенилтиосемикарбазида III при  $Mt/A = 1000$ . Причиной влияния концентрации матрицы (органической кислоты) на эффективность ионизации молекул I–III, отличающихся только приро-

Таблица 4. Масс-спектры фрагментации метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов  $[M + H]^+$  в режиме распада за пределами источника (МАЛДИ)

$m/z$		
Et-тиосемикарбазид I	All-тиосемикарбазид II	Ph-тиосемикарбазид III
46, 61, 78, 103, 114, 146, <b>148</b>	46, 58, 61, 78, 103, 115, 126, 158, <b>160</b>	46, 61, 78, 103, 152, 162, 192, 194, <b>196</b>

\* Примечание. Жирным шрифтом выделены протонированные молекулы.

дой заместителя, по данным [7], является различие в их основности в газовой фазе.

Надежно идентифицировать тиосемикарбазида методом масс-спектрометрии ЭИ позволяет присутствие в их масс-спектрах не только молекулярных, но и характеристических ионов (табл. 1). В связи с этим были исследованы процессы фрагментации метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов, ускоренных в ионном источнике, в условиях МАЛДИ (табл. 4). Необходимо отметить, что распаду за пределами ионного источника подвергаются также и кластерные ионы матрицы ДНВ, что несколько осложняет проведение масс-спектрометрического анализа в диапазоне масс 20–200 Да.

В масс-спектрах фрагментации исходных ионов тиосемикарбазидов I–III присутствуют пики их протонированных молекул  $[M + H]^+$  и пики характеристических ионов с  $m/z$  46, 61, 78, 103. Анализ обнаруженных фрагментов позволяет предположить, что распад метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов происходит в результате разрыва химических связей, ближайших к атому азота, после присоединения к нему протона (схема 2). Распад молекул I–III приводит к элиминированию нейтральных аминосоединений (этиламина, аллиламина, анилина и диметилгидразина), а также молекулы сероводорода. Это соответствует данным [12] об основных схемах фрагментации аминов в процессе ЛДИ в растворах и газовой фазе.

Особое значение в идентификации методом МАЛДИ-МС 1,1-диметилгидразина в виде S,N-производного имеет фрагментный ион с  $m/z$  78, образование которого не зависит от природы заместителя R в тиосемикарбазидах I–III и связано только с наличием в их структуре остатка 1,1-диметилгидразина. В масс-спектрах ЭИ ион с  $m/z$  77 наблюдается только у соединения III (табл. 1). Обнаружено сходство фрагментации тиосемикарбазида III в режимах ЭИ и МАЛДИ. В режиме ЭИ (табл. 1) наблюдается элиминирование молекулы сероводорода и образование иона с  $m/z$  161, соответствующего 1-диметиламино-4-фенилкарбодиимиду, элиминирование фрагментов 1,1-диметилгидразина с  $m/z$  60, анилина с  $m/z$  93 и расщепление связи N–N с образованием иона диметиламина с  $m/z$  45. В условиях ионизации МАЛДИ (табл. 4) осколочные ионы детектируются в соответствующей протонированной форме.

Кроме вышеуказанных ионов в масс-спектрах МАЛДИ тиосемикарбазидов, полученных в режиме распада после ионного источника, присутствуют пики ионов  $[M + H - 2]^+$  и  $[M + H - 4]^+$  (табл. 4). Их образование, вероятно, обусловлено протекающими в условиях ионизации МАЛДИ процессами дегидрирования протонированных молекул аминов, которые наблюдались в [11]. До-

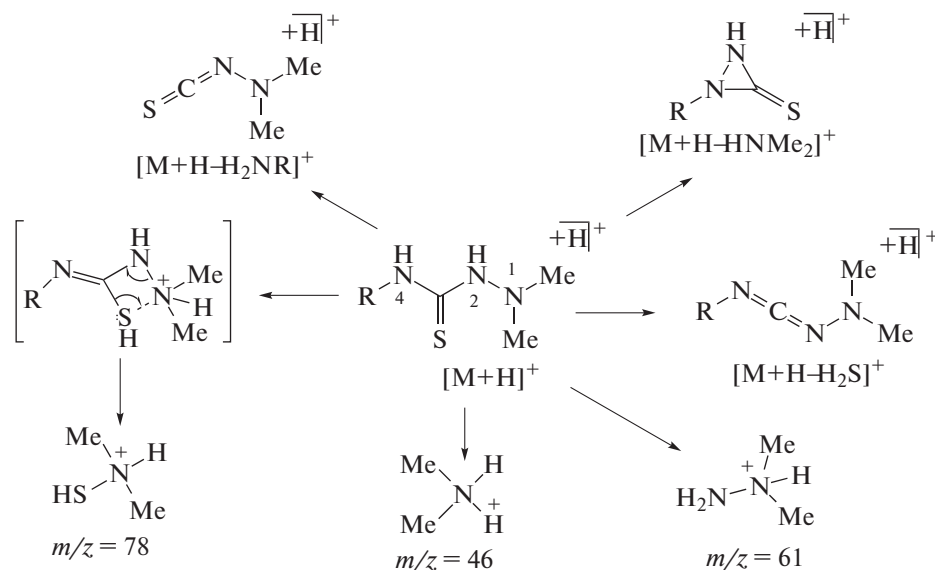


Схема 2. Фрагментация метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов I–III.

ля дегидрированных ионов  $[M + H - 4]^+$  увеличивается на 40% при увеличении энергии лазера с 35 до 40%.

Масс-спектры МАЛДИ фрагментации метастабильных протонированных аллил- и фенил-S, N-производных 1,1-метилэтилгидразина близки масс-спектрам S,N-производных 1,1-диметилгидразина I–III и отличаются на гомологическую разность 14 Да (табл. 5). Масс-спектры фрагментации ионов  $[M + H]^+$  аллил- и фенил-S,N-производных 1-метилгидразина содержат пики ионов метилгидразиния с  $m/z$  47, протонированного N-метиламиноизотиоцианата с  $m/z$  89 и аллиламмония с  $m/z$  58 (схема 3). Распад всех аллилсодержащих тиосемикарбазидов сопровождается образованием ионов аллиламмония с  $m/z$  58;

Таблица 5. Масс-спектры ЭИ и МАЛДИ фрагментации S, N-производных алкилгидразинов

S,N-производные алкилгидразинов	$m/z$	
	ЭИ	МАЛДИ
4-All-1-Me-тиосемикарбазид	46, 56, 128, 128, <b>145</b>	47, 58, 89, 144, <b>146</b>
4-Ph-1-Me-тиосемикарбазид	45, 58, 59, 74, 101, 116, <b>173</b>	58, 60, 73, 75, 92, 117, 170, 172, <b>174</b>
4-All-1-Me-1-Et-тиосемикарбазид	46, 77, 109, 135, 136, <b>181</b>	47, 89, 165, <b>182</b>
4-Ph-1-Me-1-Et-тиосемикарбазид	58, 59, 74, 77, 93, 153, 176, <b>209</b>	58, 60, 73, 75, 92, 94, 117, 151, 176, 206, 208, <b>210</b>

\*Примечание. Жирным шрифтом отмечены молекулярные и квазимолекулярные ионы.

фрагментация всех фенилсодержащих тиосемикарбазидов строго индивидуальна и зависит от состава исходных алкилгидразинов.

Таким образом, проведенные исследования продуктов дериватизации алкилгидразинов с помощью изотиоцианатов позволяют эффективно разделять компоненты реакционных смесей и надежно идентифицировать S,N-производные алкилгидразинов на основе хроматографических параметров удерживания и масс-фрагментации в режимах ЭИ и МАЛДИ.

Таким образом, методами масс-спектрометрии в режимах ЭИ и МАЛДИ в сочетании с методами газовой и жидкостной хроматографии изучены продукты взаимодействия алкилгидразинов с этил-, аллил- и фенилизотиоцианатами. Оптимизированы условия разделения реакционных смесей методами газовой и жидкостной хроматографии, а также идентификации целевых соединений в *on-line* и *off-line* режимах. Определены физико-химические характеристики сорбции тиосемикарбазидов. Изучены процессы распада и фрагментации их метастабильных протонированных молекул, ускоренных в ионном источнике. Предложены схемы образования фрагментных и характеристических ионов тиосемикарбазидов в различных режимах ионизации.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-01224а).

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

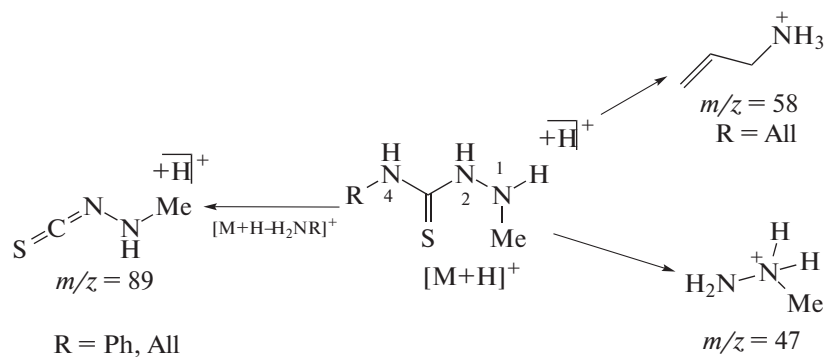


Схема 3. Фрагментация метастабильных протонированных аллил- и фенил- S,N-производных 1-метилгидразина.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blau K., Halket J.M. Handbook of Derivatives for Chromatography. Chichester: Wiley, 1993.
2. Пармонов С.А., Ульянов А.В., Буряк А.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. Т. 59. С. 517.
3. Полунин К.Е., Матюшин Д.Д., Ульянов А.В. и др. // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. № 4. С. 493. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19030104>
4. Газиева Г.А., Кравченко А.Н. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 6. С. 494. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH004235>
5. Буряк А.К., Сердюк Т.М. // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 369. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004304>
6. Алимниев С.С., Гречников А.А., Никифоров С.М. // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. С. 207. <https://doi.org/10.3367/UFNr.201502f.0207>
7. Karas M., Krüger R. // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 2. P. 427. <https://doi.org/10.1021/cr010376a>
8. Cheng T., Zhao Y., Li X. et al. // J. Chem. Information and Modeling. 2007. V. 47. № 6. P. 2140. <https://doi.org/10.1021/ci700257y>
9. Stein S.E., Babushok V.I., Brown R.L., Linstrom P.J. // J. Chem. Information and Modeling. 2007. V. 47. № 3. P. 975. <https://doi.org/10.1021/ci600548y>
10. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, 2003. 493 с.
11. Милушкин А.Л., Лактюшина А.А., Буряк А.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 1. С. 56. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1699-6>
12. Xianwen L., Spiering A.J.H., de Waal B.F.M. et al. // J. Mass Spectrom. 2008. V. 43. № 8. P. 1110.