

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ (β -ГИДРОКСИ-, β -АЦЕТОКСИ)СУЛЬФИДОВ И -СУЛЬФОНОВ 1,3-ДИОКСЕПАНОВОГО РЯДА ПРИ ЭЛЕКТРОННОЙ ИОНИЗАЦИИ

© 2023 г. Л. Р. Шамсутдинова^{1,*}, Р. З. Мусин¹, Р. С. Павельев²,
И. Х. Ризванов¹, М. Н. Димухаметов¹

¹ Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420008 Россия

*e-mail: leisan.shamsutdinova@iopc.ru

Поступило в редакцию 9 февраля 2023 г.

После доработки 17 февраля 2023 г.

Принято к печати 18 февраля 2023 г.

Изучены масс-спектры электронной ионизации замещенных (β -гидроксисульфидов, -сульфонов и их соответствующих ацетатов 1,3-диоксепанового ряда. Выявлены основные закономерности в путях фрагментации их молекулярных ионов. Показано, что при электронной ионизации главные направления распада исследуемых соединений обусловлены отщеплением заместителей при 1,3-диоксепановом цикле. Для 6-фенилтио-1,3-диоксепанов и 6-фенилсульфонил-1,3-диоксепанов наблюдается образование ионов, связанных с разрывом связей C–S с локализацией заряда на серосодержащем фрагменте.

Ключевые слова: 1,3-диоксепаны, сульфиды, сульфоны, стереоизомеры, масс-спектрометрия, электронная ионизация

DOI: 10.31857/S0044460X23040066, **EDN:** ATTCCH

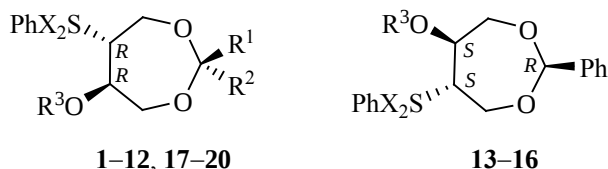
Интерес к β -гидроксисульфидам и β -гидроксисульфонам обусловлен их широким применением в органическом синтезе. Известно использование β -гидроксисульфидов для получения аллиловых спиртов [1], циклических сульфидов [2], тиокетон [3]. β -Гидроксисульфоны могут служить для получения лактонов [4], замещенных тетрагидрофуранов [5] и винилсульфонов [6]. В то же время среди β -гидроксисульфидов найдены вещества, проявляющие широкий спектр биологической активности [7–9].

Ранее *транс*-раскрытием эпоксидного кольца производных 3,5,8-триоксабицикло[5,1,0]октана тиофенолом и последующей их модификацией

(окислением атома серы оксоном до сульфонов и ацилированием гидроксильной группы ангидридом уксусной кислоты) были получены [β -гидроксис(ацетокси)]сульфиды 1,3-диоксепанового ряда и продукты их окисления – сульфоны **1–20** [10–14]. В этих работах для соединений **1–4**, **6–8**, **17–20** приведены лишь значения m/z молекулярных ионов. В настоящей работе мы приводим обобщенные результаты масс-спектральных исследований соединений **1–20** (схема 1) с учетом характерных для них фрагментаций ионов.

Все изученные соединения **1–20** представляют собой смесь стереоизомеров. Соединения **1–8**, **17–20**, содержащие одинаковые заместители во

Схема 1.



$R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{НЭП}^*$ (**1**); $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{O}$ (**2**); $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**3**); $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{O}$ (**4**); $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**5**); $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{O}$ (**6**); $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**7**); $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{O}$ (**8**); $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**9**), **O** (**10**); $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**11**), **O** (**12**); $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**13**), **O** (**14**); $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**15**), **O** (**16**); $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**17**), **O** (**18**); $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Ac}$, $\text{X} = \text{НЭП}$ (**19**), **O** (**20**). *НЭП – неподеленная электронная пара атома серы.

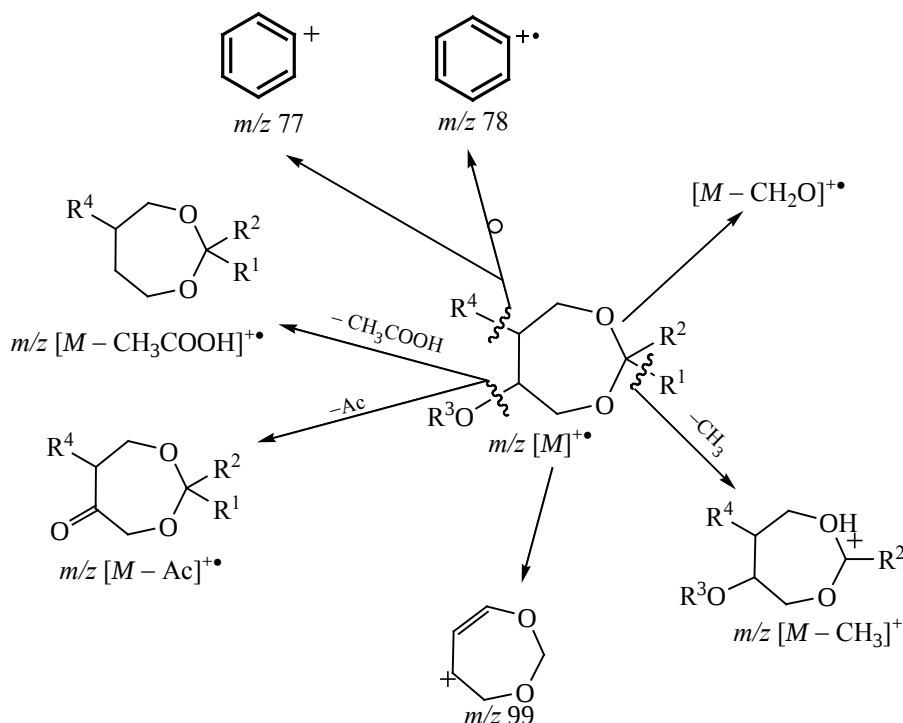
положении 2 семичленного цикла ($R^1 = R^2$), в том числе имеющие спиро-структуру, или не содержащие заместителей ($R^1 = R^2 = \text{H}$) представляют собой смесь двух энантиомеров с R,R - и S,S -конфигурациями хиральных центров в положениях

5 и 6 1,3-диоксепанового цикла (показаны только R,R -энантиомеры). В то же время соединения **9–16**, содержащие Ph-группу во втором положении цикла ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$), попарно (**9** и **13**, **10** и **14**, **11** и **15**, **12** и **16**) представляют собой смеси двух

Таблица 1. Основные характеристичные ионы соединений **1–20**

№	M^{+*} ($I_{\text{отн}}$, %)	Значения m/z осколочных ионов и их интенсивности (I , %)							
		m/z 77	m/z 99	m/z 105	m/z 106	m/z 107	$[M - \text{CH}_2\text{O}]^{++}$	$[M - \text{Ac}]^+$, $[M - \text{CH}_3\text{COOH}]^{1+}$	$[M - \text{CH}_3]^+$
1	254 (13)	6	0.14	—	—	—	2.26	—	0.35
2	286 (—)	72	0.45	—	—	—	—	—	0.03
3	296 (4)	14	15	—	—	—	0.03	0.01, 69	4.54
4	328 (—)	100	87	—	—	—	—	—	16.53
5	294 (7)	19	34	—	—	—	1	—	—
6	326 (6)	71	50	—	—	—	3	—	—
7	336 (4)	11	73	—	—	—	6	89, 52	—
8	368 (16)	86	90	—	—	—	13	95, 3	—
9	302 (4)	88	1	100	81	34	0.53	—	—
13	302 (3)	84	0.5	100	74	17	0.57	—	—
10	334 (3)	66	0.25	60	25	100	2	—	—
14	334 (5)	72	0.57	84	31	100	0.5	—	—
11	344 (1)	60	8	55	16	37	0.01	0.01, 5	—
15	344 (1)	62	7	60	18	34	0.01	—, 3	—
12	376 (2)	100	11	87	21	35	—	—	—
16	376 (3)	100	19	85	20	69	—	0.44, 0.01	—
17	226 (54)	8	3	—	—	—	4	—	—
18	258 (0.5)	95	83	—	—	—	46	—	—
19	268 (4)	4	9	—	—	—	0.03	0.02, 71	—
20	300 (0.5)	96	100	—	—	—	1	1, 14	—

Схема 2.



рацемических диастереомеров (показаны только 2*S*,5*R*,6*R*-диастереомер для соединений **9–12** и 2*R*,5*S*,6*S*-диастереомер для соединений **13–16**).

В табл. 1 и на схеме 2 приведены данные об основных характеристичных ионах, образующихся под действием электронной ионизации соединений **1–20**. В масс-спектрах исследованных соединений (за исключением соединений **2, 4**) наблюдаются пики молекулярных ионов $M^{+\bullet}$, имеющие относительную интенсивность от 0.5 до 54%.

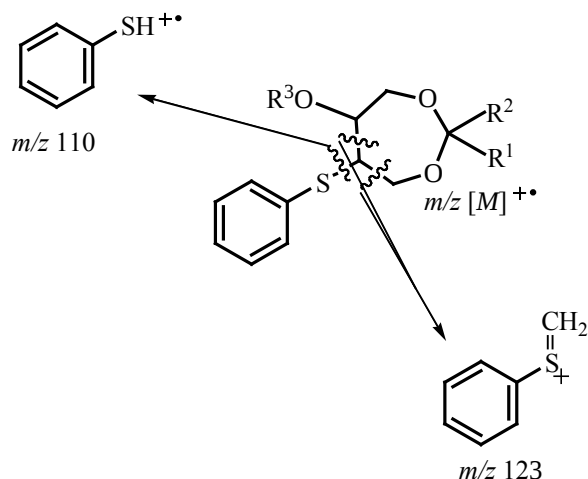
Наиболее информативным для соединений является отщепление заместителей с образованием ионов в области больших масс [15]. Это подтверждает наличие метильных заместителей для соединений **1, 3, 4** ($[M - \text{CH}_3]^+$); ацетильной группы для соединений **3, 7, 8, 11, 15, 16, 19, 20** ($[M - \text{Ac}]^+$ и $[M - \text{CH}_3\text{COOH}]^{+\bullet}$). В масс-спектрах соединений (кроме соединений **2, 4, 12, 16**) присутствует пик иона $[M - \text{CH}_2\text{O}]^{+\bullet}$.

В масс-спектрах всех исследуемых соединений присутствует ион с m/z 77 $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ и перегруппировочный ион с m/z 78 $[\text{C}_6\text{H}_6]^{+\bullet}$, указывающие на на-

личие в структуре фенильного фрагмента. Причем в спектрах сульфонов интенсивность пика иона с m/z 77 заметно выше, чем в спектрах сульфидов. В масс-спектрах соединений **9–16** наблюдается высокая интенсивность пика иона с m/z 77, что объясняется присутствием фенильного заместителя в 1,3-диоксепановом цикле при атоме углерода C^2 , который вносит дополнительный вклад в масс-спектр. Следует отметить, что наличием в диоксепановом цикле фенильного заместителя при атоме углерода C^2 (соединения **9–16**) объясняется и присутствие осколочных ионов с высокой интенсивностью пиков ионов с m/z 105 $[\text{PhCO}]^+$, 106 $[\text{PhCHO}]^{+\bullet}$, 107 $[\text{PhCH}_2\text{O}]^+$ [16]. При этом, вероятно, при электронной ионизации происходит миграция одного или двух атомов водорода, что объясняет наличие групп пиков (перегруппировочных ионов) в масс-спектрах исследуемых соединений.

При наличии в структуре бензильной группы (соединения **9–16**) в масс-спектре наблюдается ион с m/z 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, образование которого возможно в результате разрыва связи $\text{C}-\text{O}$. Данный ион имеет структуру тропилиевого иона [15]. В

Схема 3.



масс-спектрах соединений наблюдается ион с m/z 65 $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$, что объясняется элиминированием молекулы ацетилена из тропилиевого иона [15–17].

В масс-спектрах соединений **1–20** присутствует пик иона с m/z 99, который, вероятно, соответствует иону состава $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2]^+$ и обусловлен наличием 1,3-диоксепанового цикла. Образование данного иона может происходить на более глубоких стадиях распада молекулярного иона. В масс-спектрах соединений **9–16** небольшая интенсивность данного пика иона объясняется тем, что в конкурентном направлении распада наиболее выгодно

образование более стабильного иона бензоила с m/z 105.

Масс-спектры для каждой пары соединений в основном идентичные. Таким образом, для данных соединений пространственное расположение заместителей относительно друг друга в молекуле, вероятно, не влияет на пути фрагментации. Основные пути фрагментации, характерные для всех исследуемых соединений, обобщены на схеме 2.

Для β -гидроксисульфидов и их ацетатов 1,3-диоксепанового ряда характерно образование следующих ионов (табл. 2). В масс-спектрах всех изу-

Таблица 2. Относительные интенсивности пиков ионов в масс-спектрах сульфидов

№	$[M]^{+\bullet}$ (I, %)	Значения m/z осколочных ионов и их интенсивности (I, %)							
		m/z 110	m/z 123	m/z 135	m/z 136	m/z 137	m/z 165	m/z 166	m/z 167
1	254 (13)	100	8	7	8	3	2	18	2
3	296 (4)	100	23	43	8	86	71	13	4
5	294 (7)	100	20	20	10	6	3	13	2
7	336 (4)	100	33	36	9	97	77	15	9
9	302 (4)	71	10	11	10	3	2	4	0.5
13	302 (3)	31	5	5	4	2	1	3	0.5
11	344 (1)	100	14	29	9	52	28	5	2
15	344 (1)	100	13	26	8	48	24	5	1
17	226 (54)	91	9	41	100	13	4	2	0.5
19	268 (4)	100	9	55	16	14	5	1	0.4

Таблица 3. Относительные интенсивности пиков ионов в масс-спектрах сульфонов

№	[M] ⁺ (I, %)	Значения m/z осколочных ионов и их интенсивности (I, %)					
		m/z 125	m/z 141	m/z 142	m/z 143	m/z 94	m/z 97
2	286 (–)	100	6	2	5	5	8
4	328 (–)	60	20	14	23	4	8
6	326 (6)	91	13	3	9	19	14
8	368 (16)	93	48	7	30	4	14
10	334 (3)	20	7	3	7	3	3
14	334 (5)	23	5	3	7	2	2
12	376 (2)	20	6	2	6	2	8
16	376 (3)	31	12	5	13	3	4
18	258 (0.5)	87	76	65	79	39	31
20	300 (0.5)	94	93	86	79	35	29

ченных сульфидов присутствует пик иона с m/z 123 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2]^+$, образованный, по-видимому, за счет разрыва связей C–C в диоксепановом цикле с локализацией заряда на серосодержащем фрагменте. Характеристичным для сульфидов является пик иона с m/z 110 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}]^{++}$, наличие которого обусловлено разрывом C–S связи с миграцией атома водорода к серосодержащему фрагменту. Образование ионов с m/z 135 и 165 состава $[\text{C}_8\text{H}_7\text{S}]^+$ и $[\text{C}_9\text{H}_9\text{SO}]^+$ соответственно, и перегруппировочных ионов с m/z 136 и 137 $[\text{C}_8\text{H}_8\text{S}]^{++}$, $[\text{C}_8\text{H}_9\text{S}]^+$ и m/z 166 и 167 $[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{SO}]^{++}$, $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}]^+$ для сульфидов происходит на глубоких стадиях распада молекулярного иона. Основные пути фрагментации, характерные для исследуемых сульфидов и их ацетатов, представлены на схеме 3.

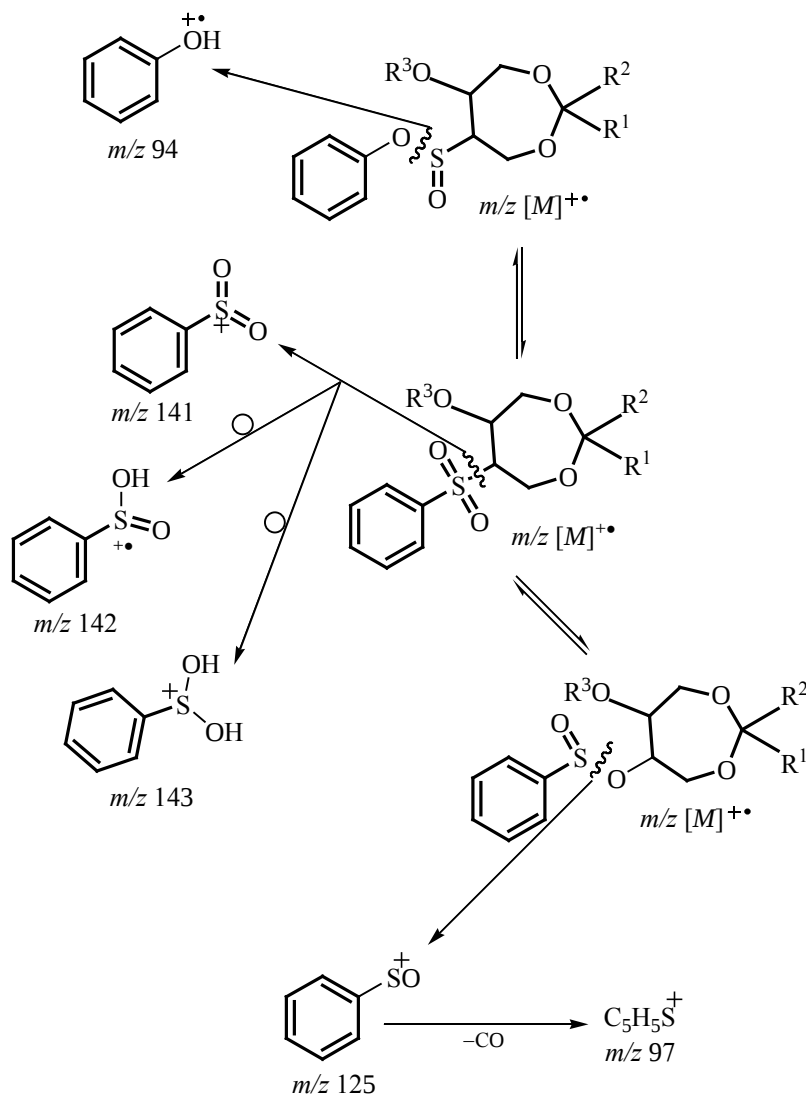
Данные о характеристичных ионах для β -гидроксисульфонов и их ацетатов 1,3-диоксепанового ряда представлены в табл. 3. Ионы $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]^{++}$ m/z 94 и $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}]^+$ m/z 125 образованы в результате изомеризации молекулярного иона до его распада. Ион $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}]^+$ m/z 125 распадается с выбросом молекулы CO до иона $[\text{C}_5\text{H}_5\text{S}]^+$ m/z 97. Кроме того, ион $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}]^+$ m/z 125 имеет высокую интенсивность в масс-спектрах сульфонов. Данный механизм образования ионов для сульфонов согласуется с литературными данными [17]. Исключением являются соединения 10 и 14, 12 и 16. Для них основной путь распада связан с наличием фенильного заместителя при 1,3-диоксепановом цикле.

В масс-спектрах сульфонов наблюдается наличие иона $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2]^+$ m/z 141 и перегруппировочных ионов $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}]^{++}$ и $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}_2]^+$ m/z 142 и 143 соответственно. Образование этих ионов происходит за счет разрыва 1,3-диоксепанового цикла. При этом, вероятно, происходит миграция одного и двух атомов водорода к заряженному осколку.

На схеме 4 представлены пути фрагментации сульфонов. Основные направления согласуются с данными, представленными в литературе для простых сульфонов [17].

Выявлены основные закономерности фрагментации молекулярных ионов 1,3-диоксепанов: гидроксисульфидов (соединения 1, 5, 9, 13, 17), гидроксисульфонов (соединения 2, 6, 10, 14, 18), ацетоксисульфидов (соединения 3, 7, 11, 15, 19) и ацетоксисульфонов (соединения 4, 8, 12, 16, 20), полученных на основе 3,5,8-триоксабицикло[5.1.0]октанов. Для всех изученных соединений при электронной ионизации наблюдаются пики молекулярных ионов M^{++} (за исключением соединений 2, 4). Показано, что главные направления распада исследуемых соединений связаны с отщеплением заместителей в 1,3-диоксепановом цикле. Образование ионов с выбросом нейтральных частиц происходит как за счет разрыва связей диоксепановом цикле, так и за счет их выброса на более глубоких стадиях распада осколочных ионов. Для фенилтиодиоксепанов и фенилсульфонилдиоксепанов наблюдается образование ионов, обу-

Схема 4.



ловленных разрывом C–S связей с локализацией заряда на серосодержащем фрагменте. В области низких масс образуются ионы, содержащие ароматический заместитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1–20** получены по известным методикам [10–14], константы соответствуют литературным данным.

Масс-спектрометрическое исследование проводили на приборе DFS Thermo Electron Corporation (Германия). Метод ионизации – электронная ионизация. Энергия ионизирующих электронов состав-

ляла 70 эВ, температура источника ионов – 280°C. Использовали систему прямого ввода веществ в источник. Температура ампулы-испарителя изменялась от 50 до 350°C. Обработку масс-спектральных данных проводили с использованием программы XCalibur.

2,2-Диметил-6-(фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ол (1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 254 (13) $[M]^+$, 166 (18), 110 (100), 109 (12), 59 (25), 57 (10).

2,2-Диметил-6-(фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ол (2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 286 $[M]^+$, 125 (100), 110 (10), 78 (33), 77 (72), 65 (10).

2,2-Диметил-6-(фенилтио)-1,3-диоксепан-5-илацетат (3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 296 (4) $[M]^+$, 236 (69), 179 (21), 178 (74), 166 (13), 165 (71), 152 (16), 150 (21), 149 (22), 147 (24), 138 (10), 137 (86), 135 (43), 134 (19), 129 (11), 123 (23), 116 (11), 111 (20), 110 (100), 109 (64), 101 (11), 99 (15), 97 (41), 91 (13), 77 (14), 69 (28), 65 (18), 59 (34).

2,2-Диметил-6-(фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-илацетат (4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 328 $[M]^+$, 313 (17), 184 (10), 182 (12), 143 (23), 142 (14), 141 (20), 125 (60), 101 (97), 99 (87), 78 (23), 77 (100), 69 (47), 59 (34), 51 (24).

10-(Фенилтио)-7,12-диоксаспиро[5.6]додекан-9-ол (5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 294 (7) $[M]^+$, 179 (12), 166 (13), 141 (16), 137 (10), 135 (20), 123 (20), 111 (11), 110 (100), 109 (31), 99 (34), 98 (13), 91 (17), 84 (10), 83 (10), 81 (28), 77 (19), 70 (12), 69 (30), 66 (23), 65 (22), 57 (17), 55 (90), 53 (10), 51 (20), 45 (17), 44 (14), 43 (27), 42 (34), 41 (51), 39 (37).

10-(Фенилсульфонил)-7,12-диоксаспиро[5.6]-додекан-9-ол (6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 326 (6) $[M]^+$, 283 (18), 141 (13), 125 (91), 99 (50), 98 (33), 97 (14), 94 (19), 91 (10), 83 (10), 81 (22), 79 (14), 78 (24), 77 (71), 70 (19), 69 (34), 68 (20), 65 (11), 57 (12), 56 (10), 55 (100).

10-(Фенилтио)-7,12-диоксаспиро[5.6]додекан-9-илацетат (7). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 336 (4) $[M]^+$, 294 (15), 293 (89), 276 (52), 179 (42), 178 (99), 166 (15), 165 (77), 161 (15), 151 (23), 150 (16), 149 (28), 148 (14), 147 (15), 141 (11), 138 (10), 137 (97), 135 (36), 134 (13), 129 (10), 123 (33), 115 (16), 111 (17), 110 (100), 109 (60), 99 (73), 91 (11), 81 (16), 77 (11), 69 (43), 65 (12), 55 (41).

10-(Фенилсульфонил)-7,12-диоксаспиро[5.6]-додекан-9-илацетат (8). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 368 (16) $[M]^+$, 339 (13), 326 (17), 325 (95), 265 (11), 253 (11), 143 (30), 141 (48), 125 (93), 113 (12), 99 (90), 98 (21), 97 (14), 81 (17), 78 (16), 77 (86), 70 (17), 69 (70), 55 (100).

2-Фенил-6-(фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ол (9). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302 (4) $[M]^+$, 136 (10), 135 (11), 123 (10), 110 (71), 109 (16), 108 (10), 107 (34), 106 (81), 105 (100), 91(43), 79 (14), 78 (25), 77 (88), 55 (13).

2-Фенил-6-(фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ол (10). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 334 (3)

$[M]^+$, 145 (13), 125 (20), 107 (100), 106 (25), 105 (60), 91 (12), 79 (23), 78 (24), 77 (66), 69 (11), 57 (21), 51 (21).

2-Фенил-6-(фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ил ацетат (11). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 344 $[M]^+$, 178 (16), 165 (28), 163 (10), 162 (73), 161 (10), 149 (19), 147 (27), 145 (32), 137 (52), 135 (28), 134 (16), 129 (31), 123 (14), 116 (17), 115 (12), 111 (12), 110 (100), 109 (58), 107 (37), 106 (16), 105 (55), 91 (35), 79 (18), 78 (16), 77 (60), 71 (20), 69 (36), 66 (11), 65 (26), 59 (15), 51 (32), 50 (10).

2-Фенил-6-(фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ил ацетат (12). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 376 (2) $[M]^+$, 175 (14), 149 (14), 145 (14), 125 (19), 107 (35), 106 (21), 105 (87), 79 (14), 78 (32), 77 (100), 69 (35), 51 (42), 50 (14).

2-Фенил-6-(фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ол (13). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302 (3) $[M]^+$, 110 (31), 107 (17), 106 (74), 105 (100), 91(17), 78 (19), 77 (84).

2-Фенил-6-(фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ол (14). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 334 (5) $[M]^+$, 175 (19), 145 (11), 125 (22), 107 (100), 106 (31), 105 (84), 91 (12), 79 (28), 78 (30), 77 (82), 69 (14), 57 (27), 51 (28).

2-Фенил-6-(фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ил ацетат (15). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 344 (1) $[M]^+$, 178 (16), 165 (24), 162 (67), 149 (17), 147 (25), 145 (29), 137 (48), 135 (26), 134 (14), 129 (27), 123 (13), 116 (15), 115 (12), 111 (11), 110 (100), 109 (57), 107 (34), 106 (18), 105 (60), 91 (33), 79 (17), 78 (15), 77 (62), 71 (18), 69 (34), 66 (12), 65 (24), 59 (13), 51 (32), 50 (11).

2-Фенил-6-(фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ил ацетат (16). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 376 (3) $[M]^+$, 175 (28), 149 (48), 145 (37), 143 (13), 141 (12), 125 (31), 113 (11), 107 (69), 106 (20), 105 (85), 99 (19), 91 (13), 79 (17), 78 (32), 77 (100), 69 (52), 51 (30).

6-(Фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ол (17). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 226 (54) $[M]^+$, 137 (13), 136 (100), 135 (41), 110 (91), 109 (24), 91 (12), 57 (22).

6-(Фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ол (18). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 258 $[M]^+$, 227 (46), 198 (63), 197 (53), 182 (56), 169 (52), 168 (23), 144 (14), 143 (79), 142 (65), 141 (76), 127 (13), 126 (43),

125 (87), 117 (33), 116 (10), 115 (13), 109 (11), 99 (83), 97 (31), 94 (39), 91 (27), 87 (60), 86 (26), 85 (14), 79 (33), 78 (89), 77 (95), 76 (14), 75 (12), 74 (13), 73 (24), 71 (23), 70 (15), 69 (90), 68 (16), 66 (11), 65 (23), 64 (12), 59 (10), 58 (36), 57 (100), 55 (50), 53 (12), 52 (17), 51 (83), 50 (50).

6-(Фенилтио)-1,3-диоксепан-5-ол ацетат (19).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 268 (4) $[M]^+$, 208 (71), 178 (72), 150 (21), 146 (10), 137 (14), 136 (16), 135 (55), 134 (18), 111 (15), 110 (100), 109 (55), 91 (11), 77 (10), 69 (36), 65 (12).

6-(Фенилсульфонил)-1,3-диоксепан-5-ол ацетат (20). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 300 $[M]^+$, 240 (14), 227 (25), 210 (28), 198 (16), 197 (69), 192 (11), 185 (11), 184 (36), 183 (17), 182 (88), 169 (26), 159 (63), 145 (14), 144 (20), 143 (79), 142 (86), 141 (93), 136 (14), 129 (29), 128 (21), 127 (20), 126 (47), 125 (94), 117 (25), 116 (13), 115 (24), 109 (10), 105 (41), 103 (13), 100 (32), 99 (100), 98 (11), 97 (29), 94 (35), 91 (19), 87 (12), 86 (15), 85 (14), 79 (22), 78 (86), 77 (96), 76 (12), 73 (11), 71 (22), 70 (20), 69 (93), 68 (47), 65 (13), 60 (25), 57 (39), 55 (25), 52 (10), 51 (75), 50 (25).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шамсутдинова Лейсан Ринатовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5654-8839>

Павельев Роман Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3195-1218>

Ризванов Ильдар Хамидович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7417-7106>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030) с использованием оборудования Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kesavan V., Bonnet-Delpon D., Begue J.-P. // *Tetrahedron Lett.* 2000. Vol. 41. N 16. P. 2895. doi 10.1016/S0040-4039(00)00305-1
2. Ozaki S., Matsui E., Yoshinaga H., Kitagawa S. // *Tetrahedron Lett.* 2000. Vol. 41. N 15. P. 2621. doi 10.1016/S0040-4039(00)00231-8
3. Begue J.-P., Bonnet-Delpon D., Kornilov A. // *Synthesis.* 1996. N 4. P. 529. doi 10.1055/s-1996-4235
4. Tanikaga R., Hosoya K., Kaji A. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1987. Vol. 1. P. 1799. doi 10.1039/p19870001799
5. Otera J., Misawa H., Sugimoto K. // *J. Org. Chem.* 1986. Vol. 51. N 20. P. 3830. doi 10.1021/jo00370a016
6. Achmatowicz B., Baranowska E., Daniewski A.R., Pankowski J., Wicha J. // *Tetrahedron.* 1988. Vol. 44. N 15. P. 4989. doi 10.1016/s0040-4020(01)86203-7
7. Furutani T., Imashiro R., Hatsuda M., Seki M. // *J. Org. Chem.* 2002. Vol. 67. N 13. P. 4599. doi 10.1021/jo025647b
8. Sato T., Okumura Y., Itai J., Fujisawa T. // *Chem. Lett.* 1988. Vol. 17. N 9. P. 1537. doi 10.1246/cl.1988.1537
9. Пат. RU 2122745 (2015).
10. Pavelyev R.S., Gnevashev S.G., Vafina R.M., Gnezdi-
lov O.I., Dobrynin A.B., Lisovskaya S.A., Nikitina L.E.,
Klimovitskii E.N. // *Mendelev Commun.* 2012. Vol. 22.
P. 127. doi 10.1016/J.MENCOM.2012.05.003
11. Pavelyev R.S., Vafina R.M., Balakin K.V., Gnezdi-
lov O.I., Dobrynin A.B., Lodochnikova O.A., Musin R.Z.,
Chmutova G.A., Lisovskaya S.A., Nikitina L.E. // *J. Chem.* 2018. Vol. 2018. Article ID 3589342. doi 10.1155/2018/3589342
12. Павельев Р.С., Климовицкий Е.Н., Никитина Л.Е. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2010. Т. 18. Вып. 6. С. 6.
13. Павельев Р.С., Гневашев С.Г., Вафина Р.М., Гнезди-
лов О.И., Мусин Р.З., Никитина Л.Е. // *Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки.* 2011. Т. 153. Кн. 3. С. 9.
14. Мусин Р.З., Мусин Р.Р., Бабаев В.М., Павельев Р.С.,
Климовицкий Е.Н. // *Тезисы докл. 4 Всерос. конф. с междунар. участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы».* Москва, 2011. С. 39.
15. Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. М.: Мир, 1975. 236 с.
16. Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. Спектральные методы исследования в органической химии. Томск: ТПУ, 2013. Ч. 2. 88 с.
17. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.

Mass-Spectrometric Study of Substituted (β -Hydroxy-, β -Acetoxy)sulfides and -Sulfones of 1,3-Dioxepane Series Using Electron Ionization

L. R. Shamsutdinova^{a,*}, R. Z. Musin^a, R. S. Paveliev^b,
I. Kh. Rizvanov^a, and M. N. Dimukhametov^a

^a *A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center
“Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420088 Russia*

^b *Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia*

*e-mail: leisan.shamsutdinova@iopc.ru

Received February 9, 2023; revised February 17, 2023; accepted February 18, 2023

The electron ionization mass spectra of substituted (β -hydroxy)sulfides, -sulfones, and their corresponding acetates of the 1,3-dioxepane series were studied. The main regularities in the pathways of fragmentation of their molecular ions were revealed. It was shown that during electron ionization, the main directions of decomposition of the studied compounds are due to the elimination of substituents in the 1,3-dioxepane ring. For 6-phenylthio-1,3-dioxepanes and 6-phenylsulfonyl-1,3-dioxepanes, the formation of ions associated with the breaking of C–S bonds with charge localization on the sulfur-containing fragment is observed.

Keywords: 1,3-dioxepanes, sulfides, sulfones, stereoisomers, mass spectrometry, electron ionization