

На правах рукописи



Мастерова Юлия Юрьевна

**СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЁННЫХ
СУЛЬФОНОВ БИЦИКЛО[3.1.1]ГЕПТАНОВОГО РЯДА**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

Научный руководитель: **Кострюков Сергей Геннадьевич**
кандидат химических наук, доцент,
заведующий кафедрой органической химии

Официальные оппоненты: **Осипова Виктория Павловна**
доктор химических наук, доцент, ведущий
научный сотрудник ФГБУН «Федеральный
исследовательский центр Южный научный
центр Российской академии наук» (ЮНЦ
РАН)

Османов Владимир Кимович
доктор химических наук, доцент, профессор
кафедры производственной безопасности,
экологии и химии ФГБОУ ВО «Ниже-
городский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева»

Ведущая организация: Федеральное государственное образова-
тельное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова»

Защита диссертации состоится «25» 12 2020 г. в 14 часов на
заседании объединённого диссертационного совета Д 999.130.02 на базе
Национального исследовательского Нижегородского государственного
университета им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр.
Гагарина, 23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследова-
тельского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачев-
ского и на сайте: <https://diss.unn.ru/files/2020/1065/diss-Masterova-1065.pdf>

Автореферат разослан « » 20 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Гущин

А.В. Гущин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Сульфоны являются важным классом серасодержащих органических синтонов и применяются в синтезе многих природных и биологически активных соединений. Широкое использование сульфонов в синтезе обусловлено сильным электроноакцепторным влиянием сульфонильной группы, что позволяет проводить депротонирование соседнего углеродного атома и вводить полученные стабилизированные карбанионы в разнообразные трансформации. С другой стороны, сульфонильная группа может быть легко и в мягких условиях удалена восстановительным десульфонилированием. Несмотря на то что сульфоны принадлежат к синтетически доступным соединениям, в последние годы наблюдается значительный рост количества публикаций, посвящённых синтезу сульфопроизводных с помощью реакций гомолитического сульфонирования как ненасыщенных, так и напряжённых циклических углеводородов.

В настоящее время изучено большое количество реакций гомолитического сульфонирования с участием различных сульфопроизводных и непредельных соединений. Так, ретроспективный поиск в библиографической базе Scopus по ключевому термину «sulfonyl radical» выдаёт более 400 результатов за последние 10 лет. Чаще всего в качестве сульфонирующих реагентов используются сульфонилгалогениды, тогда как об использовании для этих целей, например, ацетиленовых сульфонов и диазосульфонов имеются единичные упоминания.

Несомненный интерес в качестве объектов исследования представляют производные трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана, обладающие уникальным строением и необычными химическими свойствами, в частности, высокой склонностью к раскрытию центральной бициклобутановой связи C–C под действием радикальных реагентов. Ожидается, что высокая реакционная способность трициклогептановых субстратов по отношению сульфонильным радикалам, генерированным из различных сульфопроизводных, позволит получать новые функциональнозамещённые сульфоны бицикло[3.1.1]гептанового (норпинанового) ряда. Сульфонилзамещённые норпинаны, являющиеся сравнительно малоизученными соединениями, представляют интерес в качестве синтетических аналогов биологически активных природных терпенов пинанового ряда и строительных блоков в многостадийных синтезах полициклических структур. Высокая реакционная способность и значительный синтетический потенциал норпинансульфонов обусловлены акцепторным свойством сульфо-группы, которая эффективно стабилизирует α -карбанион, образующийся при действии оснований и участвующий в дальнейших превращениях, например, в реакциях элиминирования и внутримолекулярной циклизации.

Цель исследования состояла в изучении возможности прямого сульфонирования соединений трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда в реакциях свободнорадикального присоединения и получения на этой основе новых

функциональнозамещённых сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда с исследованием возможности их дальнейшей трансформации.

Для осуществления поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Подобраны и синтезированы исходные соединения – 1-Х-замещённые трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаны, а также сульфонизирующие реагенты – (фенилэтинил)- и (фенилдиазенил)сульфоны, (арилсульфонилэтинил)силаны, 2-бромэтансульфобромид.

2. Проведены реакции сульфонизирующих реагентов с трициклогептанами, выделены и охарактеризованы соответствующие аддукты – сульфоны бицикло[3.1.1]гептанового (норпинанового) ряда, изучена регио- и стереохимия присоединения.

3. Отработаны методики для различных направлений функционализации полученных сульфонилзамещённых норпинанов с вовлечением в данные превращения этинильного, диазенильного и 2-бромэтильного фрагментов.

Методология и методы исследования. При выполнении диссертационного исследования были использованы методы классической синтетической органической химии. Для характеристики и подтверждения строения новых полученных соединений применены инструментальные методы исследования (ИК и ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, РСА).

Научная новизна и практическая значимость работы:

– впервые изучены регио-, стереохимия и механизм реакций присоединения (фенилэтинил)- и (фенилдиазенил)сульфонов, (арилсульфонилэтинил)силанов к 1-Х-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанам, выделены и охарактеризованы сульфонилзамещённые *син*- и *анти*-аддукты бицикло[3.1.1]гептановой структуры;

– осуществлена дальнейшая функционализация норпинанилсульфонов с этинильным фрагментом, при этом получены кетоны и дикетоны, а также новая система 3,3-диоксо-3-тиатрицикло[5.4.0.0^{2,8}]ундецена-5;

– изучены превращения аддуктов с диазенилсульфонами, приводящие к сульфонилзамещённым бицикло[3.1.1]гептанонам-6 и их фенилгидразонам;

– впервые в качестве реагента гомолитического сульфонирования был использован 2-бромэтансульфобромид и изучены регио-, стереохимия и механизм его присоединения к 1-Х-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанам;

– показано, что продукты присоединения 2-бромэтансульфобромиды могут быть превращены в винилсульфоны бицикло[3.1.1]- и трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда;

– для винилсульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда изучены реакции нуклеофильного присоединения;

– для 7-бром-1-(винилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана изучено конкурентное нуклеофильное присоединение к двойной и центральной бициклобутановой связи и показана более высокая реакционная способность винилсульфонильного фрагмента;

– сформулированы принципы отнесения конфигурации атомов C⁶ и C⁷

сульфонилзамещённых бицикло[3.1.1]гептанов и родственных соединений на основе сравнительного анализа их спектров ЯМР ^1H и ^{13}C .

– в процессе выполнения диссертационной работы получено, выделено и охарактеризовано 67 новых соединений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Возможность использования (фенилэтинил)- и (фенилдиазенил)-сульфонов, (арилсульфонилэтинил)силанов и 2-бромэтансульфобромида в качестве сульфонирующих реагентов для производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана.

2. Влияние заместителя у атома C^1 трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептановой системы на регио- и стереохимию присоединения сульфонирующих реагентов.

3. Новое направление реагирования диазенилсульфонов с трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаном с сохранением диазенильного фрагмента в продукте реакции.

4. Необычная внутримолекулярная конденсация Кнёвенагеля, приводящая к неизвестной ранее системе 3,3-диоксо-3-тиатрицикло[5.4.0.0^{2,8}]ундецена-5.

5. Использование аддуктов 2-бромэтансульфобромида для синтеза винилсульфонов бицикло[3.1.1]- и трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда.

6. Сходство и различие в поведении аддуктов 2-бромэтансульфобромида в реакциях с различными основаниями и нуклеофилами.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, синтезе, выделении и идентификации новых соединений, обработке и интерпретации их спектральных данных. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке целей и задач исследования, планировании и выполнении экспериментов, анализе полученных результатов и подготовке материалов к публикации.

Степень достоверности и апробация работы. Основные положения исследования опубликованы в тезисах Международных и Всероссийских конференций и 7 статьях, 6 из которых – в Журнале Органической химии, входящем в Перечень научных изданий, рекомендованных ВАК РФ. Достоверность результатов обеспечена тщательностью проведения эксперимента и применением современных физико-химических методов разделения и установления строения синтезированных продуктов, их согласованностью с литературными данными.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Общий объём диссертации составляет 141 страницу машинописного текста, включая 6 рисунков и библиографию, содержащую 169 источников.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный материал соответствует пунктам: п.1. «Выделение и очистка новых соединений», п.2. «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования» и п.10 «Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений» паспорта специальности 02.00.03 – органическая химия.

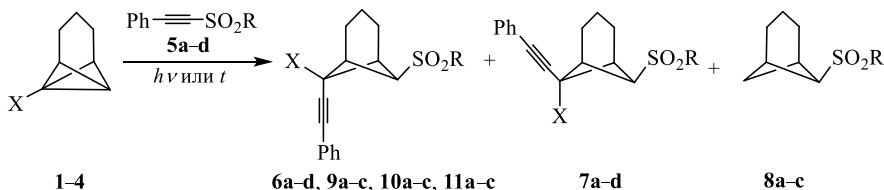
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Известно, что трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан и его монозамещённые производные относительно легко вступают в реакции радикального присоединения по центральной связи C¹–C⁷, которая по строению и реакционной способности во многом сходна с π-связью алкенов. В продолжение работ по изучению реакций радикального сульфониrowания трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептановых производных, проводимых на кафедре органической химии Мордовского госуниверситета, мы обратились к исследованию взаимодействия этих субстратов с новыми сульфолирующими реагентами. Для прямого сульфониrowания трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептановых соединений нами впервые были использованы (фенилэтинил)- и (фенилдиазенил)сульфоны, (арилсульфонилэтинил)силаны и 2-бромэтансульфобромид. Осуществлена дальнейшая функционализация продуктов присоединения по этинильному, диазенильному и 2-бромэтильному фрагментам. Исследованы превращения аддуктов при действии оснований и нуклеофилов различной природы.

1. Получение сульфовнов бицикло[3.1.1]гептанового ряда в реакциях радикального присоединения (фенилэтинил)сульфовнов к 1-X-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанам

В качестве исходных субстратов нами были выбраны незамещённый **1** и 1-монозамещённые трициклогептаны **2–4**, различающиеся по характеру заместителей. Наличие триметиленового мостика делает эти объекты удобными для изучения стереохимических аспектов присоединения.

При УФ облучении в кварцевых пробирках при 20°C эквимольных количеств трициклогептана **1** с (фенилэтинил)сульфонами **5a–c** в CH₂Cl₂ в течение 15–20 ч были получены продукты сульфониrowания по связи C¹–C⁷ норпинановой структуры в виде смеси *анти*- и *син*-изомеров **6a–c** и **7a–c** с примесью сульфонорпинанов **8a–c** в соотношении 4.9 : 1 : 0.3, 4.9 : 1 : 0.2, 3.9 : 1 : 0.2 соответственно (по данным спектроскопии ЯМР ¹H реакционных смесей). При аналогичном взаимодействии трициклогептана **1** с (фенилэтинил)сульфоном **5d** наблюдалось образование *анти*- и *син*-изомеров **5d** и **6d** в соотношении 5.5 : 1. Конверсия исходных ацетиленов **5a–d** при этом составила 60–70%, а суммарный выход продуктов сульфониrowания – 40–45%.



X=H (**1**, **6–8**), Me (**2**, **9**), Ph (**3**, **10**), Br (**4**, **11**); R= Me (**a**), Ph (**b**), *p*-Tol (**c**), *p*-ClC₆H₄ (**d**)

Термолиз (фенилэтинил)сульфонов **5a–c** в двукратном избытке углеводорода **1** в запаянных стеклянных ампулах при 110°C в течение 6–8 ч привёл к тем же соединениям **6**, **7** в близких с продуктами фотоллиза соотношениях. При кипячении эквимольных количеств (фенилэтинил)-сульфонов **5a–c** и трициклопентана **1** в толуоле в инертной атмосфере в течение 10 ч наблюдается образование аддуктов **6**, **7** с повышенным содержанием примеси **8**. Использование толуола в качестве реакционной среды благоприятствует увеличению доли продуктов **8a–c** в смеси, по-видимому, из-за высокой подвижности атома водорода его метильной группы.

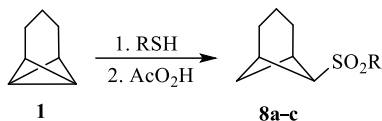
Фотолиз (фенилэтинил)сульфонов **5a–c** в присутствии полуторакратного избытка углеводородов **2**, **3** в CH₂Cl₂ (15–20 ч, 20°C) привел к единственному продукту присоединения в каждом случае – *анти*-аддуктам **9a–c**, **10a–c**; выход 50–55%. При этом не исключается присутствие в реакционных смесях и соответствующих *син*-аддуктов на уровне микропримесей.

Реакции 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана **4** с эквимольным количеством этинилсульфонов **5a–c** также проводили при УФ облучении (лампа ДРТ-400) в кварцевой пробирке при 20°C в CH₂Cl₂. После облучения реакционных смесей в течение 20 ч были получены исключительно *анти*-аддукты **11a–c**.

Соединения **6a–d**, **7a**, **9a–c**, **10a–c**, **11a–c** выделены в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии на силикагеле и кристаллизацией и охарактеризованы ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектрами. Норпинаны **7b–d** не были выделены в индивидуальном состоянии из-за низкого содержания в реакционных смесях и охарактеризованы данными ЯМР ¹H и ¹³C спектров в смеси с изомерами **6b–d**. Доказательство строения соединений **6–11** основано на их спектральных характеристиках. Так, в ИК спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения, соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям SO₂-группы, при ~1320 и ~1150 см⁻¹, а также характеристические полосы валентных колебаний дизамещённой тройной связи при 2134–2350 см⁻¹ слабой интенсивности. Норпинановый остов соединений **6–11** подтверждается наличием в сильнополюсной части спектра ЯМР ¹³C пяти сигналов ожидаемого положения и интенсивности. Этинильный фрагмент надёжно идентифицируется по сигналам двух *sp*-гибридизованных атомов углерода в спектрах ЯМР ¹³C в области ~80–95 м.д.

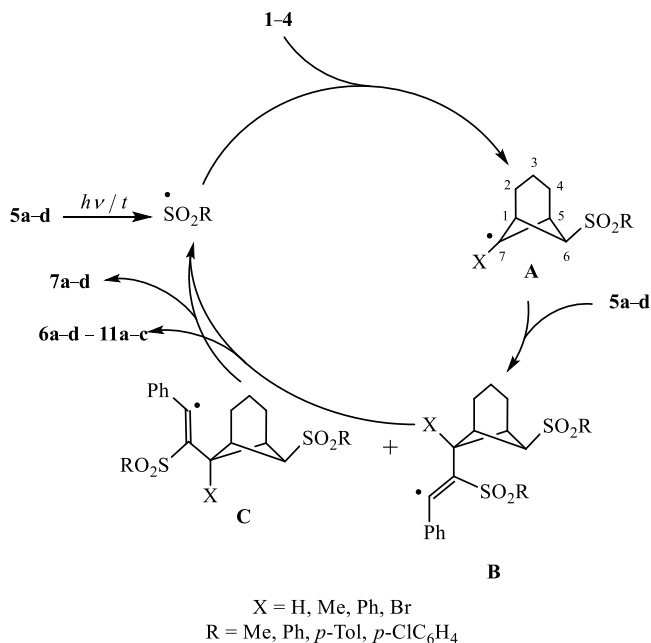
Отнесение конфигурации заместителей при норпинановом остове молекул проводили на основании анализа положения и мультиплетности сигналов атомов Н⁶ и Н⁷ в спектрах ЯМР ¹H с учётом известных структурно-спектральных корреляций. Так, триплетный сигнал протона при атоме углерода, несущем сульфонильную группу, указывает на его *анти*(*экзо*)-ориентацию во всех соединениях. Аналогичным образом по триплетному или синглетному сигналу атома Н⁷ определяется, соответственно, его *анти*- или *син*-направленность в соединениях **6** и **7**. В случае невозможности определения мультиплетности сигнала протона Н⁷ норпинанов **7** вследствие наложения его на сигнал атомов Н^{1,5}, его *син*-ориентация подтверждается величиной химического сдвига (~3.4 м.д.). Эта величина оказывается на ~0.6 м.д. меньше химического сдвига аналогичного протона *анти*-изомеров **6** из-за

наблюдающегося для них разэкранирующего эффекта фенилэтинильного фрагмента. *эндо*-Расположение метильной группы у атома соединений **9** принимается на основании литературных аналогий. Конфигурация заместителей при C⁶ норпинанов **10** выводится из наблюдения в спектрах ЯМР ¹H сильнополюного сигнала атома H³, попадающего в область экранирующего влияния *эндо*-ориентированного фенильного кольца. Соединения **8** идентифицированы в реакционных смесях сравнением с известными образцами, полученными по известным методикам при окислении пероксидом водорода в уксусной кислоте аддуктов трициклогептана **1** с метантиолом, тиофенолом и тио-*n*-крезолом соответственно.



R = Me (**a**), Ph (**b**), *p*-Tol (**c**)

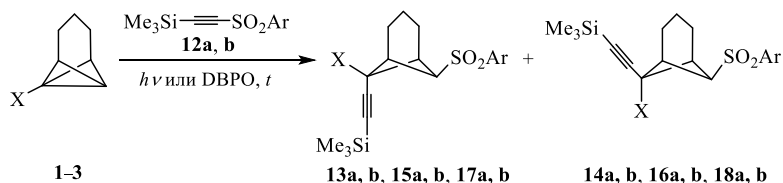
Осуществлённая нами реакция сульфозетинилирования по своей регио- и стереоселективности полностью соответствует изученным ранее реакциям гомолитического сульфониоирования углеводородов **1–4**, например, с использованием галогенангидридов, селено- и тиоцианатов арил- и метансульфокислот и *n*-толилсульфонианида. Таким образом, есть основания полагать, что присоединение и в этом случае происходит по гомолитическому пути. При объяснении полученных результатов мы исходим из того, что при УФ облучении в этинилсульфонах **5** происходит гомолиз по связи S–C_{sp}, в результате чего высвобождается арилсульфонильный радикал. Строго *эндо*-направленная атака сульфонильного радикала на стерически более доступный узловой атом трициклогептанов **1–4** приводит к 6-норпинанильному радикалу **A**, который, в свою очередь, присоединяется по тройной связи C≡C соответствующего этинилсульфона с образованием углеродцентрированных радикалов **B** и **C**. Преимущественное образование диастереомеров **6**, **9–11** может быть объяснено конформационным контролем реакции: подход реагента к реакционному центру интермедиата **A** с экваториального направления шестичленного цикла C¹C²C³C⁴C⁵C⁷ оказывается более выгодным по сравнению с аксиальным подходом. На последней стадии происходит воссоздание связи C≡C за счет выброса арилсульфонильного радикала, участвующего далее в присоединении к трициклогептанам **1–4**. Таким образом, конечные диастереомерные продукты образуются по пути присоединения–отщепления.



Учитывая большую прочность связи, сера–углерод по сравнению со связями сера–гетероатом, изначально можно было ожидать, что (фенилэтинил)сульфоны окажутся малоэффективными переносчиками цепи в гомолитическом процессе. На это указывает, в частности, то, что с обычными алкенами они не реагируют. Кроме того, образование сульфонов **8** в реакциях с трициклогептаном **1** мы также связываем с пониженной способностью (фенилэтинил)сульфонов участвовать в передаче цепи, благодаря чему промежуточный норпинанильный радикал **A** успевает оторвать H-атомы из молекул растворителя или исходного углеводорода **1**. Мы считаем, что в нашем случае протеканию реакции способствует, с одной стороны, повышенная, по сравнению с π -связью алкенов, активность центральной связи C¹–C⁷ трициклогептанов **1–4**, которая легко раскрывается при *эндо*-направленной атаке арилсульфонильного радикала по узловому C-атому с образованием норпинанильного радикала **A**. С другой стороны, этому же способствует высокая активность связи C $\equiv$ C в электронодефицитных ацетиленах **5** по отношению к алкильным радикалам, что позволяет предложить для объяснения полученных результатов указанный механизм присоединения. В пользу возможности его реализации свидетельствуют литературные данные по обратимости присоединения сульфонильных радикалов по кратным C=C связям.

2. Получение сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда в реакциях радикального присоединения (арилсульфонилэтинил)силанов к 1-X-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанам

Реакции трициклогептанов **1–4** с этинилсульфонами **12a, b** проводили в двух вариантах: при УФ облучении (лампа ДРТ-400) в кварцевой пробирке при 20°C в CH₂Cl₂ и при кипячении реагентов в абсолютном бензоле в присутствии пероксида бензоила. Как при облучении, так и при термоллизе были получены продукты присоединения по связи C¹–C⁷ трициклогептанов **1–4** – норпинаны **13a–b–18a–b** в виде смеси *анти*- и *син*-изомеров в соотношении от 2 : 1 до 11.5 : 1 в зависимости от природы заместителя X и условий проведения реакции (по данным спектроскопии ЯМР ¹H реакционных смесей). Наиболее высокая стереоселективность наблюдалась в реакции субстрата **3** с (*n*-толилсульфонилэтинил)силаном **12b**.



X = H (**1**, **13**, **14**), Me (**2**, **15**, **16**), Ph (**3**, **17**, **18**); Ar = Ph (**a**), *p*-Tol (**b**)

Соединения **13–15a, b** и **17a, b** выделены в индивидуальном виде методом флеш-хроматографии на силикагеле и охарактеризованы ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектрам. Норпинаны **16a, b** и **18a, b** не были выделены в индивидуальном состоянии из-за низкого содержания в реакционных смесях и охарактеризованы ЯМР ¹H и ¹³C спектрами в смеси с изомерами **15a, b** и **17a, b**, соответственно. Доказательство строения соединений **13–18** основано на их спектральных характеристиках. Так, в ИК спектрах наблюдаются интенсивные характеристические полосы поглощения SO₂-группы при ~1320 и 1150 см⁻¹ и дизамещённой тройной связи при 2134–2350 см⁻¹ слабой интенсивности. Норпинановый остов соединений **13–18** подтверждается наличием в сильнополюсной части спектра ЯМР ¹³C пяти сигналов ожидаемого положения и интенсивности. Этинильный фрагмент надёжно идентифицируется по сигналам двух *sp*-гибридизованных атомов углерода в спектрах ЯМР ¹³C в области ~80–110 м.д., триметилсилильный фрагмент – по сигналу около 0 м.д. как в спектрах ЯМР ¹H, так и в спектрах ЯМР ¹³C. Отнесение конфигурации заместителей у стереоизомеров проводили по спектрам ЯМР ¹H с учетом известных структурно-спектральных корреляций в ряду 6,7-дизамещённых бицикло[3.1.1]гептанов. Так, например, *эндо*-расположение сульфонильной группы при атоме C⁶ в соединениях **13b**, **14b** вытекает из наблюдения в спектрах триплетных сигналов протонов *экзо*-H⁶ в области 3.3–3.9 м.д.; в норпинане **13b** *анти*-расположение этинильного фрагмента обнаруживается по наблюдению синглетного сигнала протона *син*-

H⁷ при 2.59 м.д. (Рисунок 1), а в изомере **14b** сигнал протона *анти*-H⁷, наблюдаемый при 2.69 м.д., оказывается триплетным (*J* 5.7 Гц), что позволяет сделать вывод о *син*-расположении этинильного остатка (Рисунок 2).

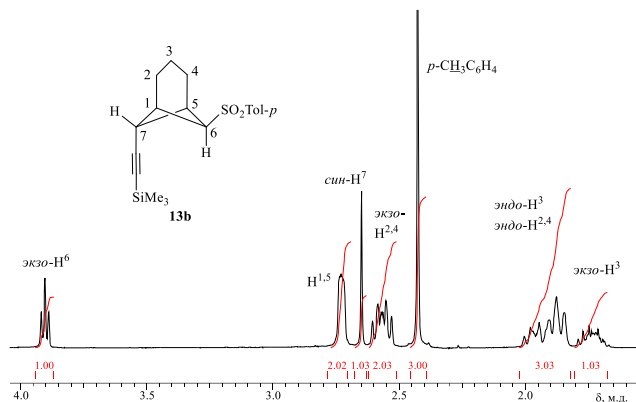


Рисунок 1 – Фрагмент спектра ЯМР ¹H соединения **13b**

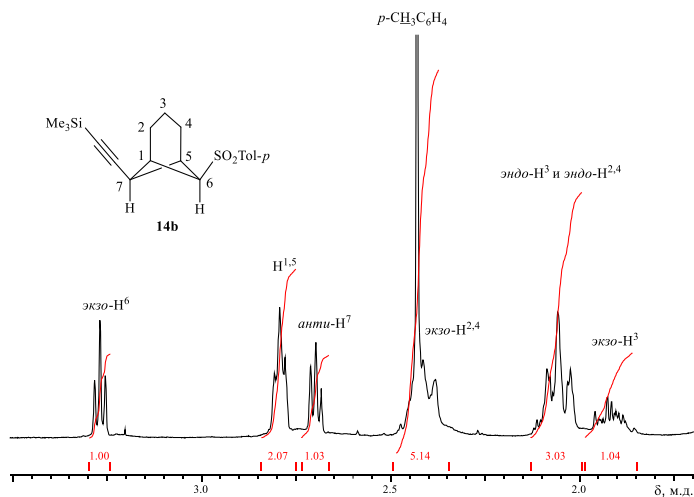


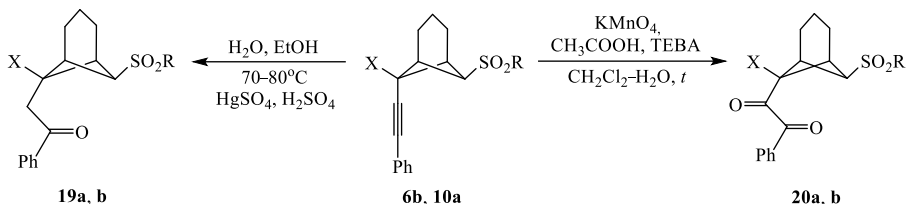
Рисунок 2 – Фрагмент спектра ЯМР ¹H соединения **14b**

При объяснении полученных результатов мы исходим из того, что этинилсиланы **12a, b** реагируют с трициклогептанами **1–3** по радикальному механизму, предложенному выше для взаимодействия (фенилэтинил)-сульфонов с этими же субстратами. Таким образом, сульфонилзамещённые норпинаны **13–18** образуются в каскадных реакциях радикального присоединения–отщепления.

При проведении реакций в условиях термоллиза в присутствии пероксида бензоила наблюдается схожая стереоселективность присоединения.

3. Превращения сульфонилзамещённых бицикло[3.1.0]гептанов **6b**, **10a**

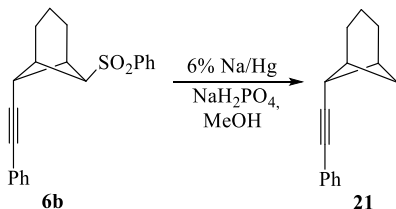
Мы ввели *анти*-аддукты **6b**, **10a** в реакцию гидратации по Кучерову (95%-ный водный этанол, HgSO_4 , H_2SO_4 , 70–80°C, 20 ч) и получили кетоны **19a**, **b**. Структура этих соединений следует из данных ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров. В частности, в ИК спектрах продуктов **19a**, **b** обнаруживаются две интенсивные характеристические полосы поглощения группы SO_2 при ~1140 и ~1315 cm^{-1} , а также карбонильной группы в диапазоне 1650–1680 cm^{-1} . В спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы карбонильных атомов углерода в интервале 198–199 м.д.



X = Ph (**a**), H (**b**); R = Me (**a**), Ph (**b**)

Нами обнаружено также, что соединения **6b**, **10a** при действии KMnO_4 в кипящем водном CH_2Cl_2 в присутствии CH_3COOH и ТЕВА практически количественно превращаются в α -дикетоны **20a**, **b**. Строение соединений **20a**, **b**, выделенных в индивидуальном виде кристаллизацией, надёжно подтверждается данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров. Так, в ИК спектрах продуктов **20a**, **b** обнаруживаются две интенсивные характеристические полосы поглощения группы SO_2 при ~1140 и ~1300 cm^{-1} , а также две интенсивные характеристические полосы поглощения карбонильных групп в области 1660–1690 cm^{-1} . В спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы двух карбонильных атомов углерода в интервале 190–200 м.д.

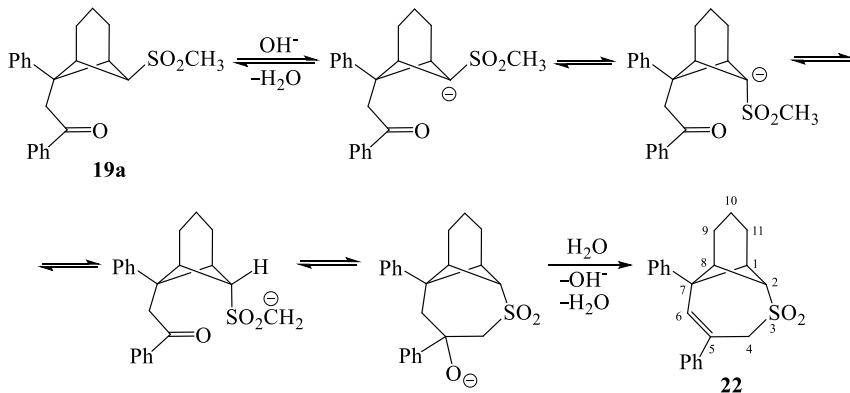
Обработка *анти*-аддукта **6b** 6%-ной амальгамой натрия в метаноле в присутствии NaH_2PO_4 приводит к продукту десульфирования – 6-эзо-(фенилэтинил)бицикло[3.1.1]гептану **21**.



Структура соединения **21** подтверждается данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров. Так, в ИК спектре продукта **21**, по сравнению со спектром исходного соединения **6b**, наблюдается более интенсивная полоса поглощения при 2222

см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям фрагмента С≡С, который также надёжно идентифицируется по двум сигналам в спектре ЯМР ¹³С при 81.33 и 93.97 м.д.

Кипячение раствора кетона **19a** в толуоле в присутствии КОН в течение 5 ч привело к образованию гетероциклической системы 3,3-диоксо-5,7-дифенил-3-тиатрицикло[5.4.0.0^{2,8}]ундецена-5 **22**. Это превращение включает катализируемую основанием эпимеризацию у атома С⁷ и внутримолекулярную конденсацию Кнёвенагеля. Отличительной особенностью данного превращения является необычное расположение двойной связи.



Строение соединения **22**, выделенного в индивидуальном состоянии колоночной хроматографией на силикагеле, находится в полном согласии с его спектральными характеристиками. Так, в спектре ЯМР ¹Н продукта **22** наблюдаются синглетные сигналы: *эндо*-Н² (3.24 м.д.), протонов С⁴Н₂-группы (4.50 м.д.) и олефинового атома водорода Н⁶ (5.95 м.д.). Строгое подтверждение структуры трицикла **22** получено методом РСА (Рисунок 3).

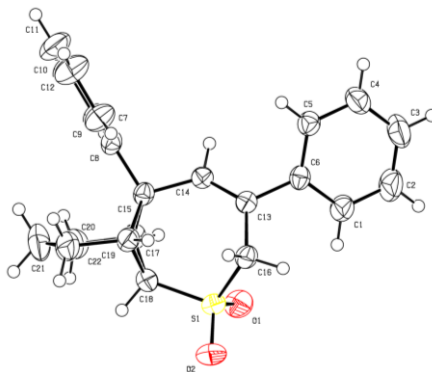
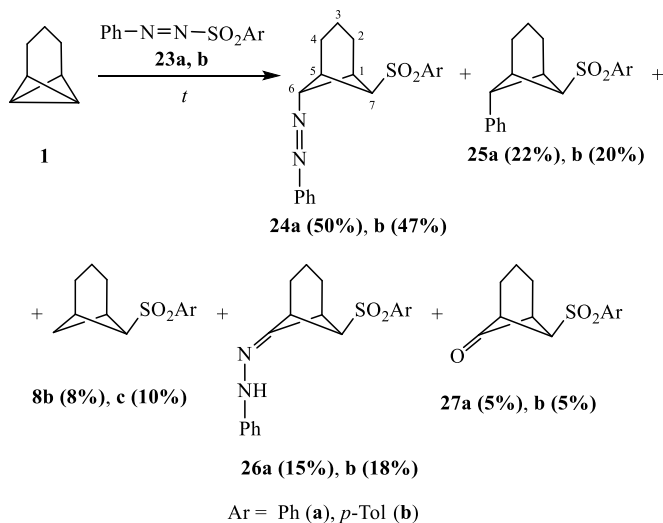


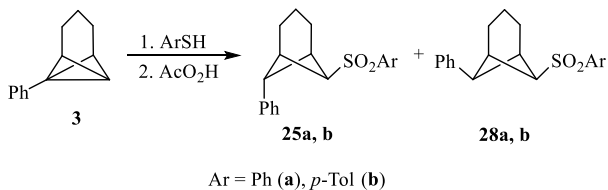
Рисунок 3 – Пространственное строение соединения **22** по данным РСА

4. Получение сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда в реакциях радикального присоединения (арилсульфонил)дiazенов к трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептану

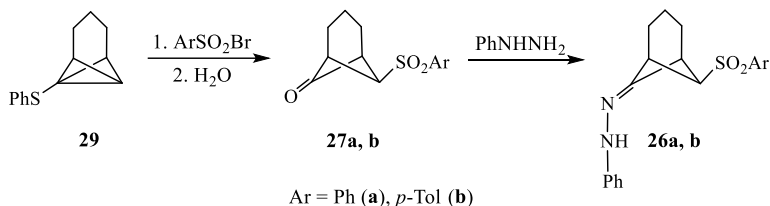
При взаимодействии 2-(фенилсульфонил)- **23a** и 2-(*n*-толил-сульфонил)фенилдиазена **23b** с трициклогептаном **1** при 60–70°C в бензоле были получены многокомпонентные смеси продуктов бицикло[3.1.1]гептановой структуры **24a**, **b**–**27a**, **b** и **8b**, **c**. Состав реакционной смеси был определён на основании спектров ЯМР ¹H.



Соединения **24a**, **b** выделены в индивидуальном состоянии колоночной хроматографией на Al₂O₃ и охарактеризованы ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектрами. Остальные соединения **8b**, **c** и **25a**, **b**–**27a**, **b** идентифицированы в реакционных смесях сравнением с заведомыми образцами, полученными встречными синтезами. Так, сульфоны **25a**, **b** были получены окислением продуктов присоединения тиофенола и тио-*n*-крезола к 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептану **3** надуксусной кислотой, сульфоны **8b**, **c** – аналогичным образом из углеводорода **1**. В случае соединения **3** сульфоны были получены в виде пары стереоизомеров **25a**, **b** и **28a**, **b** в соотношении ~1 : 5.5 и выделены в индивидуальном состоянии колоночной хроматографией на Al₂O₃.

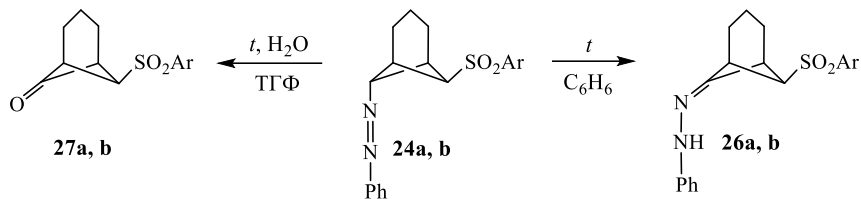


Фенилгидразоны **26a, b** были синтезированы из кетонов **27a, b**, которые, в свою очередь, были получены согласно работе из 1-фенилтиотрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана **29**, причём кетон **27b** с *n*-толилсульфонильной группой и соответствующий гидразон **26b** получены впервые.

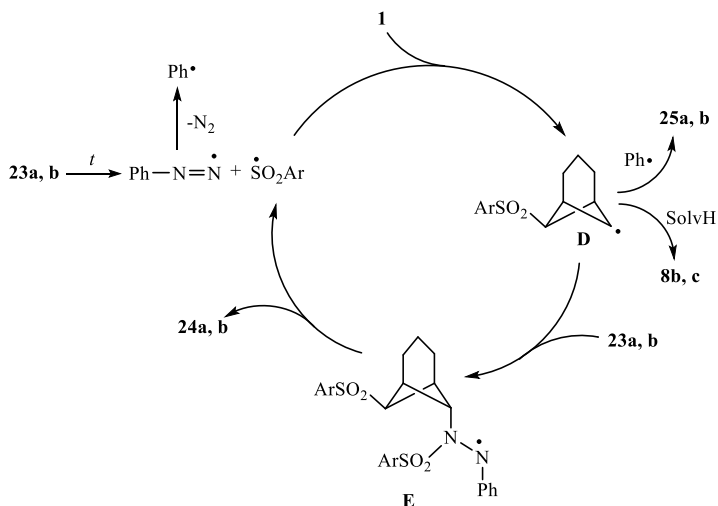


Бицикло[3.1.1]гептановая структура соединений **24a, b–27a, b** подтверждается наличием в спектрах ЯМР ¹³C 5 пиков с ожидаемыми интенсивностью и химическими сдвигами. Отнесение конфигурации заместителей проводили на основании анализа положения и мультиплетности сигналов атомов Н⁶ и Н⁷ в спектрах ЯМР ¹H с учётом известных структурно-спектральных корреляций. Так, триплетный сигнал атома Н⁷ в соединениях **24a, b–27a, b** указывает на *анти*-направленность этого протона по отношению к триметиленовому мостику. Аналогичным образом по синглетному сигналу атома Н⁶ в соединениях **24a, b–25a, b** определяется его *син*-ориентация. Диазенильный фрагмент проявляется в ИК спектрах полосой в области 1477 см⁻¹, а группа SO₂ – интенсивными характеристическими полосами в области ~1145 и ~1310 см⁻¹.

Образование соединений **26a, b** является результатом термической прототропной перегруппировки азосоединений **24a, b** в фенилгидразоны. Данная изомеризация была подтверждена независимым опытом с индивидуальными образцами соединений **24a, b**: после нагревания при 60–70°C в бензоле в течение 10 ч по данным ЯМР ¹H конверсия азопроизводных **24a, b** в гидразоны **26a, b** составила 35–40%. Присутствие кетонов **27a, b** в реакционных смесях может быть объяснено параллельно идущей термической прототропной перегруппировкой соединений **24a, b** в фенилгидразоны **26a, b** и гидролизом последних при наличии следовых количеств воды. Для подтверждения данного предположения мы осуществили целенаправленное превращение бициклогептанов **24a, b** в кетоны **27a, b** нагреванием при 50–55°C в водном ТГФ в течение 4 ч. Целевые продукты выделяли в индивидуальном виде кристаллизацией, строение кетона **27b** подтверждали данными ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектров с учётом аналогичных характеристик для известного аналога **27a**.



Таким образом, основными продуктами реакций соединения **1** с азосульфонами **23a, b** являются аддукты состава 1 : 1 с сохранением азо-фрагмента, что, по сравнению с реакциями алкенов, является несколько неожиданным. По нашему мнению, бицикло[3.1.1]гептаны **24a, b**, **25a, b** и **8b, c** образуются в гомолитическом процессе, начинающемся с разрыва связи N–S реагента. Затем следует *endo*-направленная атака высвобождающегося сульфонильного радикала по узловому С-атому трициклогептана **1**. Далее промежуточный бициклогептильный радикал **D** присоединяется к азосульфону **23a, b** с образованием гидразинильного радикала **E**, последующее элиминирование из которого арилсульфонильного радикала приводит к продуктам **24a, b**. Образование соединений **25a, b** происходит в результате рекомбинации радикала **D** с фенильным радикалом, образовавшимся при потере азота фенилдиазинильным радикалом.



Присутствие в реакционной смеси незначительных количеств соединений **8b, c** связано с возможностью протекания конкурентной реакции отрыва атома водорода радикалом **D** из среды, как, например, в случае

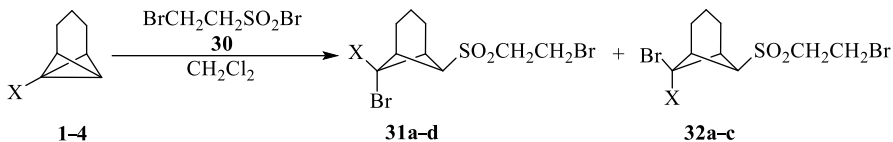
присоединения к трициклогептану **1** сульфонилхлоридов и (фенилэтинил)-сульфонов.

Таким образом, 1-фенил-2-(арилсульфонил)диазены **23a, b** реагируют с трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаном **1**, преимущественно образуя продукты бицикло[3.1.0]гептановой структуры с сохранением диазенильного фрагмента.

5. Получение сульфов бицикло[3.1.1]гептанового ряда в реакциях радикального присоединения 2-бромэтансульфобромида к 1-Х-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанам

С целью расширения ассортимента галогеналкансульфогалогенидов нами были исследованы реакции 2-бромэтансульфобромида **30** с трициклогептанами **1–4**. Реакции проводили при смешении реагентов в абсолютном CH₂Cl₂ при 0°C с добавлением безводного Na₂CO₃, с последующим выдерживанием реакционных смесей на рассеянном солнечном свете при комнатной температуре до 10 ч, контролируя исчезновение реагента **30** по ТСХ.

В случае субстратов **1–3** наблюдали образование с высокими preparativными выходами продуктов присоединения реагента по связи C¹–C⁷ трициклогептанов **1–4** – соединений бицикло[3.1.1]гептановой структуры в виде смеси двух диастереомеров **31, 32** с преобладанием продукта *анти*-присоединения **31a–c**. Соотношение изомеров **31a** и **32a** по данным ЯМР ¹H спектров реакционных смесей составило 65 : 35, изомеров **31b** и **32b** – 85 : 15, а изомеров **31c** и **32c** – 95 : 5. При взаимодействии 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана **4** и реагента **30** был получен единственный продукт – трибромзамещенный бицикло[3.1.1]гептан **31d**.



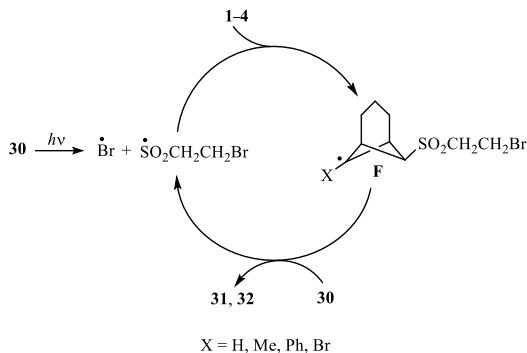
X = H (**1, a**), Me (**2, b**), Ph (**3, c**), Br (**4, d**)

Соединения **31a, b** и **32a, b** были выделены в индивидуальном состоянии с помощью колоночной хроматографии на Al₂O₃, продукты **31c, d** – кристаллизацией, а продукт *син*-присоединения **32c** охарактеризован в реакционной смеси с изомером **31c**.

Строение, в том числе и конфигурацию, сульфов **32, 33** определяли с помощью ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии в соответствии с описанными ранее критериями.

Таким образом, можно констатировать, что присоединение 2-бромэтансульфобромида к трициклогептанам **1–4**, подобно присоединению бромметансульфобромида, арилсульфогалогенидов и ряда других сульфопроизводных, осуществляется исключительно по центральной связи C¹–C⁷ по радикальному механизму. При этом, как и в других указанных

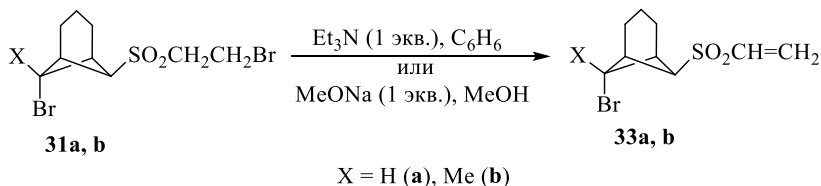
случаях, реакция инициируется *эндо*-стереонаправленной атакой сульфонильного радикала. Такая атака для замещённых трициклогептанов **2–4** происходит региоспецифично по стерически более доступному незаменённому атому C⁷. Последующая стадия переноса атома брома на бицикло[3.1.1]гептильный интермедиат **F** осуществляется преимущественно в *экзо*-положение; впрочем, для бромзамещённого субстрата **4** это оказывается не столь важным, так как в любом случае образуется единственный продукт **31d**.



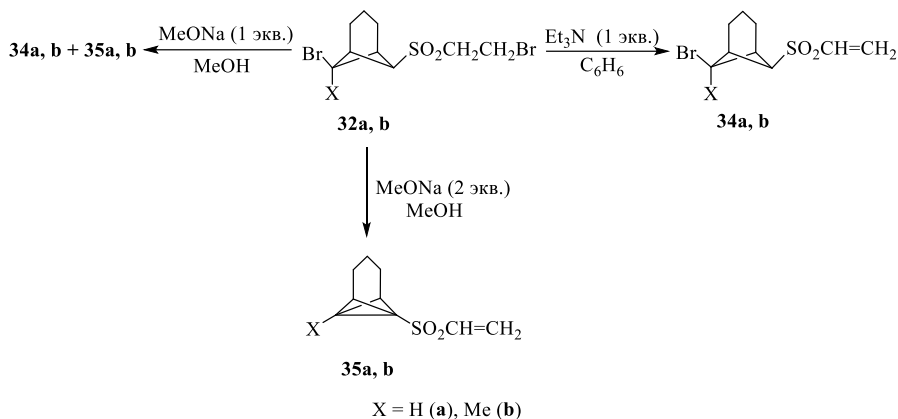
Как видно из приведенных выше данных о составе реакционных смесей, доля продукта *анти*-присоединения возрастает при увеличении стерического объёма заместителя X в трициклогептановом субстрате.

6. Превращения сульфилзамещённых бицикло[3.1.0]гептанов **31, 32**

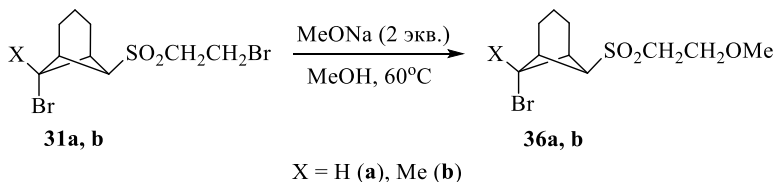
Нами было установлено, что продукты *анти*-присоединения **31a, b** в реакции с эквимольным количеством триэтиламина в бензоле или метилата натрия в метаноле при 0°C легко превращаются в результате 1,2-дегидробромирования в винилсульфоны **33a, b**.



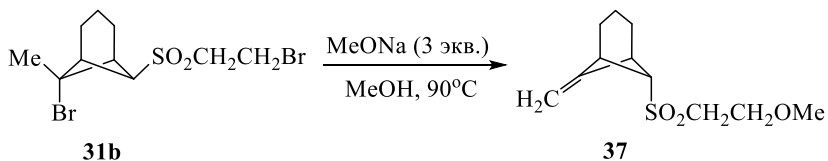
Аналогичное превращение происходит и при обработке продуктов *син*-присоединения **32a, b** триэтиламиноом. Однако в реакции с метилатом натрия (1 экв.) при 0°C наряду с винилсульфонами **34a, b** также образуются сульфилзамещённые трициклогептаны **35a, b**. Соотношение продуктов реакции **34a** и **35a** по данным ЯМР ¹H спектров реакционных смесей составило 2.5 : 1, а соединений **34b** и **35b** – 2.3 : 1. В то же время, при использовании 2-х кратного количества метилата натрия в тех же условиях были получены только трициклогептаны **35a, b**.



При действии двух эквивалентов метилата натрия на норпинаны **31a, b** при кипячении в метаноле наблюдалось образование соединений **36a, b** с сохранением *экзо(анти)*-ориентированного атома брома, что явилось результатом последовательно протекающих реакций 1,2-дегидробромирования и нуклеофильного присоединения метоксид-иона к C=C связи винилсульфонильного фрагмента.



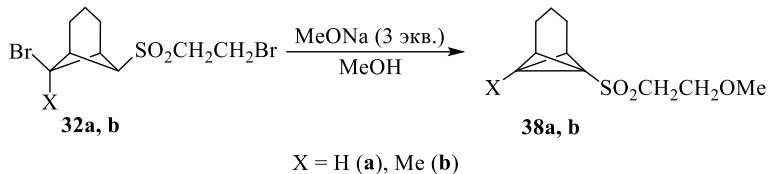
При обработке сульфона **31a** 3-х и 4-х кратным избытком метилата натрия также наблюдали образование метоксипроизводного **36a** в качестве единственного продукта, однако при нагревании сульфона **31b** с тремя эквивалентами метилата натрия в запаянной ампуле при 90°C был получен норпинан **37**, *экзо*-ориентация сульфонильной группы в котором подтверждается наличием синглетного сигнала *эндо*-ориентированного атома H⁶ в спектре ЯМР ¹H.



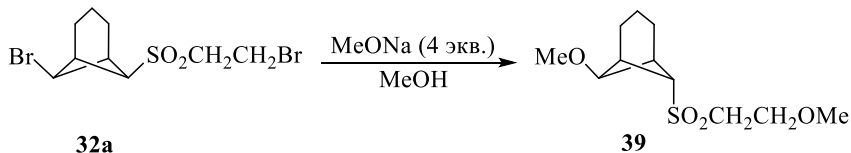
Наблюдаемое превращение является результатом 1,2-дегидробромирования промежуточно образующегося соединения **36b** с последующей эпимеризацией при атоме углерода, несущем сульфонильную группу. Данный

результат не является неожиданным, так как ранее была показана термодинамическая предпочтительность *экзо(анти)*-ориентации сульфонильной группы в 6,7-дизамещённых бицикло[3.1.1]гептанах.

При действии на норпинаны **32a, b** трёх эквивалентов метилата натрия наблюдали образование сульфонилзамещённых трициклогептанов **38a, b**, которые являются продуктами нуклеофильного присоединения метоксид-иона по двойной связи винилсульфонильного фрагмента промежуточно образующихся трициклогептанов **35a, b**.

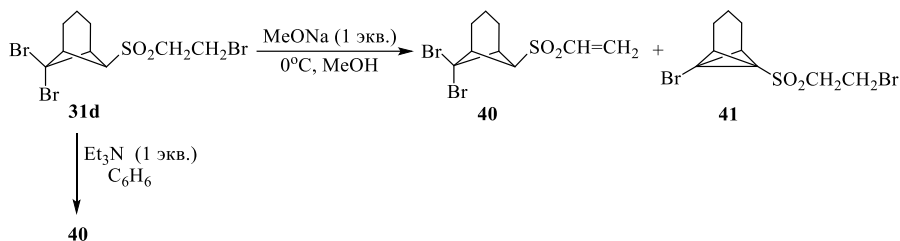


Соединение **38b** оказывается устойчивым к дальнейшей обработке метилатом натрия, вероятно, вследствие стерического экранирования метильным заместителем реакционного центра для нуклеофильной атаки по атому C⁷. При нагревании же соединения **32a** в запаянной ампуле до 90°C с четырьмя эквивалентами метилата натрия было получено диметокси-производное **39**, что явилось результатом последовательно и параллельно протекающих реакций 1,2- и 1,3-элиминирования и дальнейшего нуклеофильного присоединения по двойной связи винилсульфонильного фрагмента и бициклобутановой связи C¹–C⁷. *Экзо*-ориентация сульфонильной группы в норпинане **39** подтверждается наличием синглетного сигнала в спектре ЯМР ¹H, соответствующего *эндо*-ориентированному атому H⁶.

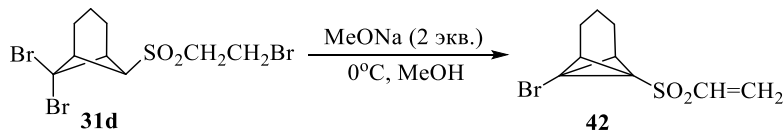


Все сульфоны **33–39** получены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы ЯМР ¹H, ¹³C и ИК спектрами, а также данными элементного анализа.

При действии на соединение **31d** эквимольного количества триэтиламина в бензоле в результате 1,2-дегидробромирования образуется винилсульфон **40**. Аналогичное превращение происходит и при действии на сульфон **31d** эквимольного количества метилата натрия в метаноле при 0°C, однако в этом случае наряду с соединением **40** образуется также трициклогептан **41**. Соотношение продуктов реакции **40** и **41** по данным спектроскопии ЯМР ¹H составило 65 : 35.

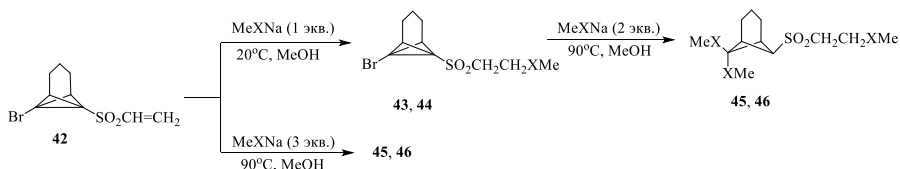


При использовании 2-х кратного избытка метилата натрия при 0°C был получен единственный продукт – трициклогептан с винилсульфонильной группой **42**.



Трициклогептан **42** представляет собой интересную систему, которая содержит бициклобутановый фрагмент и кратную $\text{C}=\text{C}$ связь. На данном объекте можно провести сравнительное исследование реакционной способности бициклобутановой системы и двойной связи по отношению к нуклеофилам. Ранее было показано, что не существует линейной корреляции между реакционной способностью производных бициклобутана и аналогичных винильных производных. В случае соединений со сложноэфирной, сульфо- и нитрильной группой олефиновая система по сравнению с бициклобутановой оказывается более реакционноспособной.

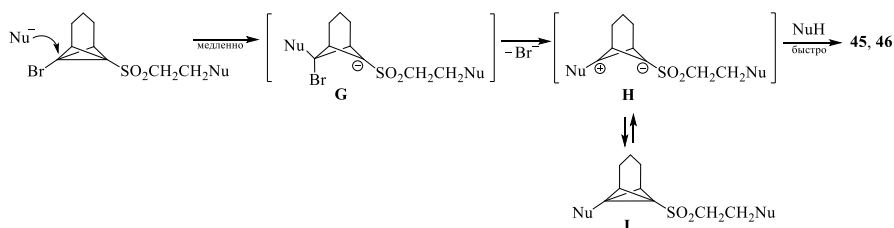
Мы исследовали реакции трициклогептана **42** с метилатом и метантиолатом натрия. Для того чтобы определить, какая связь более активна для нуклеофильного присоединения, нуклеофил использовали в эквимольном количестве. Контроль за ходом реакций осуществляли с помощью ТСХ, строение продуктов устанавливали на основании спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . Было найдено, что в указанных условиях в реакциях как с метилатом, так и с метантиолатом натрия участвует исключительно винилсульфонильный фрагмент, при этом были получены продукты **43**, **44** с сохранением центральной бициклобутановой связи C^1-C^7 .



При проведении реакций с двумя эквивалентами нуклеофила бициклобутановый фрагмент также оказывается устойчивым, и лишь при 3-х

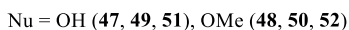
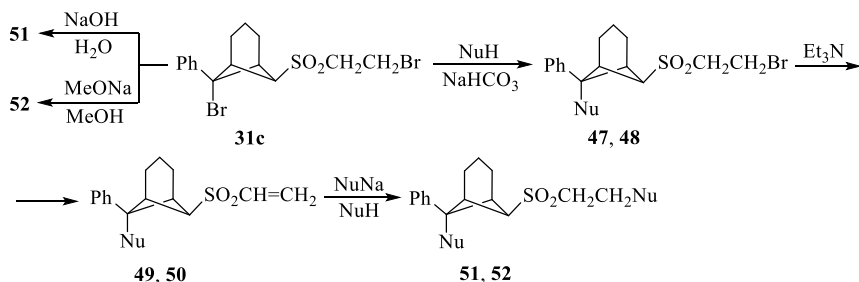
кратном избытке нуклеофила при проведении реакций в более жёстких условиях (нагревание в запаянной ампуле при 90°C) были получены продукты раскрытия и связи C¹–C⁷ – бициклогептаны **45**, **46**. Соединения **45** и **46** могут быть получены также из трициклогептанов **43** и **44** в аналогичных условиях.

Образование соединений **45**, **46** мы объясняем последовательным протеканием следующих процессов: первоначально в результате нуклеофильной атаки по положению C⁷ образуется карбанион **G**, затем происходит отщепление бромид-аниона и образование высоко реакционноспособного цвиттер-иона **H**, из которого образуются бициклогептаны **45**, **46**. Косвенным доказательством образования цвиттер-иона **H** является тот факт, что при использовании 1 экв. нуклеофила следовало ожидать образование трициклогептанов **I**, в то время как в реакционной смеси были обнаружены только соединения **45**, **46**.



Все сульфоны **40–46** получены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы ЯМР ¹H, ¹³C и ИК спектрами.

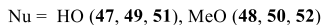
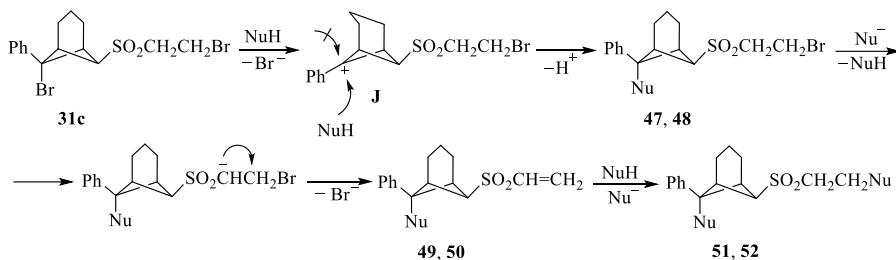
На примере стереоизомера **31c** нами были изучены трансформации в условиях гидролиза и метанолиза. При этом установлено, что соединение **31c** подвергается гидролизу по бензильному атому брома при нагревании в водном ТГФ в присутствии NaHCO₃. При этом гидролиз происходит с полным сохранением конфигурации и приводит к получению спирта **47**.



Так же легко протекает и метанолиз сульфона **31c** до метоксипроизводного **48**. При действии на соединения **47** и **48** триэтиламина наблюдается 1,2-дегидробромирование, в результате которого образуются соответствующие винилсульфоны **49** и **50**.

Интересно отметить, что при кипячении дибромида **31c** в водно-диоксановом растворе NaOH наблюдали образование дигидроксипроизводного **51**, а при обработке трёхкратным избытком метилата натрия при кипячении в метаноле в качестве единственного продукта был получен сульфен **52**. Также было показано, что двухатомный спирт **51** образуется и при обработке водно-диоксановым раствором NaOH винилсульфона **49**, в то время как диметоксипроизводное **52** может быть получено из винилсульфона **50** при действии на последний метилата натрия в условиях кипячения в метаноле.

Предполагаем, что замещение бензильного атома брома в дибромиде **31c** протекает через образование карбкатиона **J**, в котором имеются обусловленные триметиленовым мостиком стерические препятствия для подхода нуклеофила с *эндо*-направления.



Образование соединений **51** и **52** в реакциях аддукта **31c** с гидроксидом и метилатом натрия соответственно можно объяснить как результат последовательно протекающих реакций нуклеофильного замещения атома брома в положении C⁶, 1,2-дегидробромирования в 2-бромэтилсульфонильном фрагменте и нуклеофильного присоединения по двойной связи образовавшегося винилсульфона. Легкость протекания нуклеофильного присоединения подтверждают реакции винилсульфонов **49** и **50** с гидроксидом и метилатом натрия, приводящие к соединениям **51** и **52** соответственно.

Все сульфены **47–52** получены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы ЯМР ¹H, ¹³C и ИК спектрами. Отметим, что в спектрах ЯМР ¹H соединений **47–52** наблюдается сильнополюный сигнал *эндо*-H³, подтверждающий *эндо*-ориентацию фенильного заместителя. Таким образом, гидролиз и метанолиз аддукта **31c** происходят с сохранением конфигурации реакционного центра. Аналогично данным спектра ЯМР ¹H дибромида **31c** в спектрах ЯМР ¹H сульфенов **47–52** присутствуют триплетные сигналы атомов H⁷ с ожидаемыми химическими сдвигами. Наличие двойной связи в винилсульфенах **49, 50** подтверждается присутствием в спектрах ЯМР ¹H характерных мультиплетных сигналов в области ~6.5–7.6 м.д. Примечательно, что при замещении атома брома в 2-бромэтилсульфонильном фрагменте на гидрокси- и метоксигруппы наблюдается значительное уменьшение вицинальных констант спин-спинового взаимодействия с 8.0 до 4.5 Гц, обусловленное большей электроотрицательностью кислорода по сравнению с бромом.

Выводы

1. Присоединение (фенилэтинил)сульфонов и (арилсульфонилэтинил)-силанов к 1-Х-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанам осуществляется по центральной бициклобутановой связи C¹–C⁷ *анти*-стереоселективно с образованием аддуктов бицикло[3.1.1]гептановой структуры, содержащих сульфонильную группу.

2. Впервые для реакции гомолитического сульфонирования применён 2-бромэтансульфобромид, который реагирует с 1-Х-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанами с образованием продуктов как *анти*-, так и *син*-присоединения по центральной бициклобутановой связи C¹–C⁷ норпинановой структуры.

3. Заместитель в голове моста трициклогептанового субстрата оказывает существенное влияние на стереохимию присоединения: в случае незамещенного трициклогептана образуются смеси *син*- и *анти*-изомеров с преобладанием последнего, в случае замещенных субстратов доля *анти*-изомеров существенно возрастает.

4. Трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан реагирует с (арилсульфонил)диазенами с образованием продуктов бицикло[3.1.1]гептановой структуры. В отличие от алкенов, реакции протекают без использования катализатора с образованием продуктов ариласульфонилования, которые способны претерпевать термическую прототропную перегруппировку в фенилгидразоны 7-эндо-арилсульфонилбицикло[3.1.1]гептанов-6.

5. На основе аддукта метил(фенилэтинил)сульфона с 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаном осуществлен двухстадийный синтез неизвестной ранее системы 3,3-диоксо-3-тиатрицикло[5.4.0.0^{2,8}]ундецена-5.

6. Изучены направления реагирования аддуктов 2-бромэтансульфобромидов с 1-Х-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанами при действии оснований и нуклеофилов в различных условиях.

7. На примере 7-бром-1-(винилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана изучено конкурентное нуклеофильное присоединение по двойной и центральной бициклобутановой связи и показана более высокая реакционная способность винилсульфонильного фрагмента.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК РФ:

1. Vasin, V.A. Reactions of (phenylethynyl)sulfones with tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanes / V.A. Vasin, **Yu.Yu. Masterova**, V.V. Razin, N.V. Somov // Canadian Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 91. – № 6. – P. 465 – 471.

2. Кострюков, С.Г. Синтез и превращения аддукта 1-бром-трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 2-бромэтансульфобромидом / С.Г. Кострюков, **Ю.Ю. Мастерова** // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56. – вып.3. – С. 456 – 463.

3. Кострюков, С.Г. О реакции трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 1-фенил-2-(арилсульфонил)диазенами / С.Г. Кострюков, **Ю.Ю. Мастерова** // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56. – вып.4. – С. 522 – 529.

4. Кострюков, С.Г. О радикальных реакциях производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с триметил(арилсульфонилэтинил)силанами / С.Г. Кострюков, **Ю.Ю. Мастерова**, Д.Ю. Коровин // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56. – вып.4. – С. 530 – 537.

5. Кострюков, С.Г. О радикальных реакциях 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с (фенилэтинил)сульфонами / С.Г. Кострюков, **Ю.Ю. Мастерова** // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56. – вып.5. – С. 679 – 684.

6. Кострюков, С.Г. Синтез и превращения аддукта 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 2-бромэтансульфобромидом / С.Г. Кострюков, **Ю.Ю. Мастерова** // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56. – вып.5. – С. 685 – 692.

7. Кострюков, С.Г. О реакции трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана и 1-метилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 2-бромэтансульфобромидом / С.Г. Кострюков, **Ю.Ю. Мастерова** // Журнал органической химии. – 2020. – Т.56. – вып.6. – С. 909 – 919.

Тезисы докладов и другие публикации

1. Васин, В.А. О продуктах радикального присоединения некоторых (фенилэтинил)сульфонов к трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептану / В.А. Васин, **Ю.Ю. Мастерова**, В.В. Разин // Всероссийская молодёжная конференция-школа, посвящённая 150-летию со дня рождения А.Е. Фаворского «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века». Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 53.

2. **Мастерова, Ю.Ю.** О продуктах фотоприсоединения (фенилэтинил)сульфонов к углеводородам трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда / **Ю.Ю. Мастерова**, В.А. Васин // XIII Молодёжная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии». Тезисы докладов. – Новосибирск, 2010. – С. 55.

3. **Masterova, Yu.Yu.** About reaction of tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane with phenylazo aryl sulfones / **Yu.Yu. Masterova**, V.A. Vasin // The 5th International Symposium “The Chemistry of Aliphatic Diazo Compounds: Advances and Outlook”. Abstracts. – Saint-Petersburg, 2011. – P. 82.

4. Коровин, Д.Ю. О взаимодействии производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с триметил(тозилэтинил)силаном / Д.Ю. Коровин, **Ю.Ю. Мастерова**, С.Г. Кострюков // XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). Тезисы докладов. – Нижний Новгород, 2020. – С. 115.

5. **Мастерова, Ю.Ю.** О взаимодействии производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 2-бромэтансульфобромидом / **Ю.Ю. Мастерова**, С.Г. Кострюков // XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). Тезисы докладов. – Нижний Новгород, 2020. – С. 136.