

1. ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы **Мастеровой Юлии Юрьевны** «Синтез и превращения функционально замещенных сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Реакции радикального присоединения являются одним из наиболее общих методов органического синтеза. Сульфонильные радикалы, обычно генерируемые посредством разрыва связи сера-галоген, в настоящее время являются одними из наиболее изученных и широко используются в синтезе сульфонов и родственных соединений. Однако, если их присоединение к различным кратным связям в настоящее время подробно изучено, то реакции раскрытия этими радикалами напряженных циклических систем до сих пор довольно редки и их синтетический потенциал остается не раскрыт.

Диссертационная работа Мастеровой Ю.Ю. посвящена как раз изучению присоединения сульфонильных и тиенильных радикалов по центральной связи C¹-C⁷ производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана, крайне напряженных полициклических систем, резко снижающих энергию напряжения в результате разрыва связи. В диссертации также изучены многочисленные дальнейшие превращения продуктов присоединения.

Так, было показано, что алкинилсульфоны присоединяются к субстрату сульфонильным атомом серы и алкинильным атомом углерода, образуя два различных стереоизомера. Кроме них обнаруживаются и продукты сопряженного присоединения сульфонильного радикала и атома водорода. При этом второй алкинильный заместитель может быть арильным или триметилсилильным. В большинстве случаев смеси изомеров удается разделить хроматографически. Для подтверждения строения продуктов гидросульфонилирования был проведен их встречный синтез исходя из соответствующих тиолов.

Большой интерес вызывают также радикальные присоединения сульфонилдиазенов и взаимодействие сульфонилбромидов с фенилтиотрициклогептаном. Хотя в первом случае образуется сложная смесь веществ, основным продуктом является продукт присоединения сульфонильного и азо-остатка. Во втором случае процесс протекает селективно, причем последующий гидролиз продуктов присоединения приводит к соответствующим кетонам, которые, в свою очередь были превращены в фенилгидразоны.

Однако наибольший синтетический интерес вызывают продукты присоединения 2-бромэтансульфонилбромида. Данный процесс протекает аналогично присоединению других сульфонилбромидов, при этом строение образующихся продуктов открывает

широкие возможности для их последующей функционализации: так, обработка триэтиламинолм дает соответствующие винилсульфоны, обладающие активированной михаэлевской С=C-связью, если в качестве основания используется метилат натрия, то имеет место присоединениенуклеофила по Михаэлю, приводящее к 2-метоксисульфонам.

Диссертанту также удалось реализовать весьма элегантноу трансформацию, на первой стадии которой было выполнено присоединение 2-бромэтилсульфонилбромида к бромтрициклопептану, при этом оба атома брома оказываются у одного атома углерода. Последующая обработка полупродукта метилатом натрия вызывает возникновение винилсульфонильного остатка, а в случае избытка основания протекает внутримолекулярное нуклеофильное замещение сульфонил-анионом бромида и регенерацию трициклического каркаса. Автор также подробно изучает реакции целевого соединения с различными нуклеофилами.

Таким образом, диссертантом выполнен большой объём экспериментальной работы в области исследования реакций радикального присоединениясульфонильных радикалов к трициклопептану и подробного систематического изучения трансформаций полученных аддуктов.

По содержанию автореферата можно привести несколько замечаний:

1. В автореферате почти везде отсутствуют выходы соединений и номера схем, что затрудняет чтение материала. 2. В первую схему следовало включить соединение, являющееся источником водорода для образования продукта гидросульфонилирования, без чего схема смотрится нелогично. 3. Весьма сомнительным выглядит предложенный на стр.15 механизм превращения азосоединений **24a,b** в кетоны **27a,b** (верхняя схема на стр. 16), включающий промежуточное образование фенилгидразонов **26a,b**. Автор утверждает, что последние гидролизуются даже следами воды в органическом растворителе, однако в подавляющем большинстве случаев фенилгидразоны весьма устойчивы к воде и гидролизуются только при нагревании в водных кислотах или щелочах. Для доказательства своего утверждения диссертанту требовалось превратить в кетоны **27a,b** не азосоединения **24a,b**, а сами фенилгидразоны. 4. Процесс образования непредельного сульфона **22** на стр.13 не является конденсацией Кневенагеля, для которой требуются две анион-стабилизирующие группы в С-Н кислоте.

Несмотря на высказанные замечания работа производит хорошее впечатление, как в аспекте новизны описываемых превращений и полученных продуктов, так и достоверности результатов, которая достигалась использованием новейших физико-химических методов анализа. Обобщая все вышесказанное, можно сделать заключение,

что данное исследование безусловно, удовлетворяет требованиям ВАК РФ, в частности, пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 №335) и приказу Минобрнауки РФ № 1093 от 10 ноября 2017 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Мастерова Юлия Юрьевна, заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Согласен на сбор, обработку, хранение и размещение в сети «Интернет» моих персональных данных (в соответствии с требованиями Приказа Минобрнауки России № 662 от 01.07.2015 г.), необходимых для работы диссертационного совета Д 999.130.02.

Ведущий научный сотрудник
лаборатории Тонкого органического синтеза
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия),

Колдобский Андрей Борисович
08 декабря 2020 г.

Адрес организации:
119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28
Телефон: 8 (499) 135-93-14
E-mail: andikineos@rambler.ru

Собственноручную подпись Колдобского Андрея Борисовича удостоверяю.