

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО
СОВЕТА Д 999.130.02 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО" МИНОБРНАУКИ РФ И
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ «ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
МИНОБРНАУКИ РФ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 25 декабря 2020 г. № 63

О присуждении Мастеровой Юлии Юрьевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и превращения функциональнозамещённых сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда», в виде рукописи, по специальности 02.00.03 – органическая химия (химические науки) принята к защите 20 октября 2020 г. (протокол заседания №58) объединенным диссертационным советом Д 999.130.02 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии Наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49); приказ Министерства образования и науки № 125/нк от 22.02.2017 г., №35/нк от

27.01.2020 г.

Соискатель Мастерова Юлия Юрьевна, 1987 года рождения, в 2011 году окончила магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» по направлению подготовки «Химия» (профиль магистерской программы «Органическая химия»). В период подготовки диссертации с 2011 по 2020 гг. соискатель освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва» по специальности 02.00.03 – Органическая химия. На момент защиты диссертации Мастерова Ю.Ю. работает в должности преподавателя кафедры органической химии Института физики и химии ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва».

Диссертация выполнена на кафедре органической химии Института физики и химии ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва».

Научный руководитель – к.х.н., доцент Кострюков Сергей Геннадьевич (02.00.03 – Органическая химия), заведующий кафедрой органической химии Института физики и химии ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва».

Официальные оппоненты:

Осипова Виктория Павловна, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научной группы токсикологии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «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 Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения

высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Белоглазкиной Еленой Кимовной, доктором химических наук, профессором, профессором кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «МГУ им. М.В. Ломоносова», утвержденном доктором физико-математических наук, профессором РАН, проректором – начальником Управления научной политики ФГБОУ ВО «МГУ им. М.В. Ломоносова» Федяниным Андреем Анатольевичем, указала, что диссертация Мастеровой Юлии Юрьевны является логически завершённой научной работой, которая выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне, **по своей актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует паспорту специальности 02.00.03 – органическая химия и отвечает требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям.** В диссертации содержится решение научной задачи по проблеме разработки удобных методов синтеза функционализированных сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда, имеющей теоретическое и практическое значение для развития химии сульфонов и малых углеродных циклов, что соответствует требованиям п. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 “О порядке присуждения ученых степеней” (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Мастерова Юлия Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия. Сформулированы рекомендации по использованию научных результатов диссертации.

По диссертации имеются некоторые вопросы и замечания:

1. Не совсем ясно, чем был обусловлен выбор в качестве реагентов соответствующих (фенилэтинил)сульфонов и этинилсиланов. Предпринимались ли попытки ввести в аналогичные реакции с производными трициклогептана ацетилены с другими заместителями?

2. Выносимое на защиту второе положение о выявленном влиянии заместителя у атома C^1 трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептановой системы на регио- и стереохимию присоединения сульфонирующих реагентов не полно освещено для реакций с 2-бромэтансульфобромидом. Каким образом можно объяснить различный стереохимический результат присоединения 2-бромэтансульфобромидов к незамещенному, 1-метил- и 1-фенилзамещенным трициклогептанам?

3. Недостаточно ясно изложено объяснение различного поведения стереоизомерных аддуктов незамещенного трициклогептана с 2-бромэтансульфобромидом при действии оснований и нуклеофилов. Следовало бы подробно рассмотреть механизмы реакций 1,2- и 1,3-элиминирования для каждого случая. Почему в случае *анти*-аддуктов невозможно 1,3-элиминирование?

4. Отнесение конфигурации атомов C^6 и C^7 производилось на основании спектров ЯМР 1H . В случае аддуктов незамещенного трициклогептана со всеми реагентами не возникает вопросов, так как имеются спектры для каждого изомера. Однако в случае 1-метил- и 1-фенилтрициклогептанов большинство продуктов *син*-присоединения не были получены в индивидуальном виде. Каким образом ещё можно подтвердить правильность отнесения конфигурации для выделенных в индивидуальном состоянии продуктов *анти*-присоединения к 1-метил- и 1-фенилтрициклогептанам?

5. Как любая большая работа, диссертация Мастеровой Юлии Юрьевны не лишена некоторых опечаток и стилистических погрешностей в тексте, присутствуют опечатки в нумерации соединений (стр. 57, 2 абзац – «1–4» вместо «1–3»; стр. 78, 3 абзац, 8 строка – «45, 46» вместо «43, 44»; стр. 79, первая схема – «46, 47» вместо «45, 46»).

Соискатель имеет 33 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 12 работ: из них 7 статей опубликованы в международных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в международных информационно-аналитических системах научного цитирования Web of Science и Scopus (суммарный объем составляет 56 страниц или 3.50 печ. л.), 5 работ опубликованы в материалах международных и всероссийских конференций и симпозиумов. В работах представлены результаты синтеза сульфонов бицикло[3.1.1]гептановой структуры в реакциях гомолитического сульфонирования соединений трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда, результаты исследования дальнейших превращений полученных соединений.

В диссертации Мастеровой Ю.Ю. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты оригинальных исследований.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

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. (научная статья, объем 0.44 печатных листов, авторский вклад состоит в том, что Мастерова Ю.Ю. проводила основные экспериментальные работы по проведению реакций (фенилэтинил)сульфонов с углеводородами трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда, выделению в индивидуальном состоянии аддуктов и продуктов их превращений, принимала участие в интерпретации спектральных данных реакционных смесей и новых соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

2. Кострюков, С.Г. Синтез и превращения аддукта 1-бромтрицикло[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. (научная статья, объем 0.50 печатных листов, авторский вклад состоит в том, что Мастерова Ю.Ю. осуществила синтез аддукта 1-

бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 2-бромэтансульфобромидом и его превращения под действием оснований и нуклеофилов, принимала участие в интерпретации спектральных данных реакционных смесей и новых соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

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. (научная статья, объем 0.50 печатных листов, авторский вклад состоит в том, что Мастерова Ю.Ю. выполнила основные экспериментальные работы по синтезу исходных соединений, проведению реакций присоединения (арилсульфонил)диазенов к трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептану, принимала участие в интерпретации спектральных данных реакционных смесей и новых соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

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. (научная статья, объем 0.50 печатных листов, авторский вклад состоит в том, что Мастерова Ю.Ю. принимала участие в синтезе аддуктов (арилсульфонилэтинил)силанов с трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептановыми субстратами, интерпретации спектральных данных реакционных смесей и новых соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

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. (научная статья, объем 0.37 печатных листов, авторский вклад состоит в том, что Мастерова Ю.Ю. осуществила получение продуктов присоединения (фенилэтинил)сульфонов к 1-бромтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептану и их превращения под действием *трет*-бутилата калия, принимала участие в

интерпретации спектральных данных реакционных смесей и новых соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

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. (научная статья, объем 0.50 печатных листов, авторский вклад состоит в том, что Мастерова Ю.Ю. выполнила основные экспериментальные работы по синтезу аддукта 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 2-бромэтансульфобромидом и проведению его реакций с нуклеофилами, интерпретации спектральных данных реакционных смесей и новых соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

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. (научная статья, объем 0.69 печатных листов, авторский вклад состоит в том, что Мастерова Ю.Ю. принимала участие в синтезе продуктов присоединения 2-бромэтансульфобромидов к углеводородам трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда, исследовала основные направления их трансформаций под действием нуклеофилов и оснований, участвовала в интерпретации спектральных данных реакционных смесей и новых соединений, а также в обсуждении результатов и написании текста статьи).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия, 03.02.08 – экология), доцента **Осиповой Виктории Павловны**, ведущего научного сотрудника научной группы токсикологии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук» (ЮНЦ РАН). **Отзыв на диссертацию положительный.** В отзыве отмечается,

что диссертационная работа Мастеровой Ю.Ю. по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости, по объему исследований, степени достоверности и обоснованности выводов полностью соответствует требованиям п.п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 №335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Мастерова Юлия Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Вместе с тем, при изучении диссертации возникли следующие дискуссионные замечания и уточняющие вопросы:

1. Несмотря на достаточно полный литературный обзор, посвященный реакциям гомолитического сульфонирования в органическом синтезе, не хватает анализа данных по аналогичным реакциям с каркасными соединениями, например, с производными бицикло[1.1.0]бутана.

2. В процессе осуществления работы диссертантом были изучены особенности протекания большого количества реакций радикального сульфонирования производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана. В зависимости от природы реагента использовались разные способы инициирования реакций. Однако автор не обосновывает выбор условий в каждом случае, например, почему для реакции (арилсульфонил)диазенов требуется только нагрев, для (фенилэтинил)сульфонон – нагрев в присутствии пероксида бензоила, а для проведения реакции с 2-бромэтансульфобромидом достаточно комнатной температуры.

3. Возникает несколько вопросов по механизму образования 3,3-диоксо-5,7-дифенил-3-тиатрицикло[5.4.0.0^{2,8}]ундецена-5: а) почему происходит эпимеризация у атома C⁷? б) почему невозможно взаимодействие первоначально образующегося аниона с карбонильной группой? в) почему при дегидратации двойная связь образуется между атомами 5 и 6?

4. В разделе 2.7 описываются превращения сульфонилзамещённых бицикло[3.1.0]гептанов, полученных в реакциях с 2-бромэтансульфобромидом. Почему при действии триэтиламина на соединения **32a, b** наблюдается 1,2-элиминирование, а при действии метилата натрия имеет место как 1,2-, так и 1,3-элиминирование? Изомеры при действии метилата натрия ведут себя по-разному, чем это обусловлено? В данном случае следовало бы более подробно объяснить различия в поведении стереоизомерных аддуктов незамещённого трициклогептана с 2-бромэтансульфобромидом.

5. В работе не приводится механизм превращения соединения **31b** в соединение **37**, хотя данная трансформация заслуживает более детального рассмотрения, так как является результатом четырёх реакций

6. Диссертантом выполнен большой объем работы и, к сожалению, не обошлось без некоторых опечаток в тексте, например, в случае нумерации соединений (на стр. 57 «**1–4**» вместо «**1–3**»; на стр. 78 «**45, 46**» вместо «**43, 44**»).

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия), доцента **Османова Владимира Кимовича**, профессора кафедры производственной безопасности, экологии и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева». **Отзыв на диссертацию положительный.** В отзыве отмечается, что по актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по значимости и новизне полученных результатов диссертационная работа Мастеровой Ю.Ю. «Синтез и превращения функциональнoзамещённых сульфонон бицикло[3.1.1]гептанового ряда» полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 N 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, как научная квалификационная работа, а ее автор – Мастерова Юлия Юрьевна

заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия (химические науки).

При изучении диссертационной работы и автореферата Мастеровой Ю.Ю. возникли следующие замечания и уточняющие вопросы:

1. Рассматриваемая диссертационная работа - “Синтез и превращения функционально-замещённых сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда” посвящена реакциям сульфонилирующих реагентов с замещёнными производными трицикло[4.1.0.02,7]гептана. В литературном обзоре дан глубокий исчерпывающий анализ реакций сульфонирования непредельных и ароматических соединений и используемых для этого сульфонилирующих реагентов. Однако диссертант вообще ничего не сказал о реакциях гомолитического сульфонирования объектов диссертационного исследования - производных трицикло[4.1.0.02,7]гептана и других подобных соединений. Лишь в начале главы “Обсуждение результатов” вскользь было сказано, что диссертация продолжает работы ее коллег в данном направлении и дано несколько ссылок на эти работы без раскрытия их содержания. Считаю, что в литературном обзоре должен был быть еще один раздел, посвященный особенностям реакций производных трицикло[4.1.0.02,7]гептана и других соединений содержащих бициклобутановую связь с различными радикальными реагентами и не только сульфонилирующими.

2. Для соединения 42, содержащего бициклобутановый фрагмент и кратную $C=C$ связь была проведена оценка их реакционной способности по отношению к нуклеофилам. Однако, более логичным, в рамках темы диссертации, было бы исследовать реакции этого соединения с используемыми в работе сульфонилирующими реагентами, оценить регио- и стереохимию присоединения, а так же сравнить реакционную способность бициклобутанового фрагмента и двойной связи в сульфоне.

3. Для ряда соединений, полученных в работе, сделан масс-спектр. Однако, кроме молекулярного иона, для всех остальных пиков приведены только интенсивности и не дана расшифровка, т.е. предполагаемая структура

иона.

4. В работе диссертантом используется общее название для реагентов «1-Х-трицикло[4.1.0.0 2,7]гептаны». Наверное более правильным было бы назвать их - 1-замещенные трицикло[4.1.0.0 2,7]гептаны?

На автореферат поступило 10 отзывов.

1) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия), профессора **Сосновских Вячеслава Яковлевича**, заведующего кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». **Отзыв** на автореферат **положительный**. По автореферату диссертационной работы Мастеровой Ю.Ю. имеются следующие замечания:

1. Несмотря на большое разнообразие изученных реакций и полученных структур, ни одна из реакций не представлена большим количеством примеров, что позволило бы судить об общности описываемых процессов. Вероятно, это связано с труднодоступностью исходных субстратов.

2. Автор не приводит обсуждения необычного расположения двойной связи в соединении **22** (система 3,3-диоксо-5,7-дифенил-3-тиатрицикло[5.4.0.0^{2,8}]ундецена-5).

3. В автореферате нет объяснения тому факту, что в ряде случаев *анти*- и *син*-стререоизомеры **31a, b** и **32a, b** в одних и тех же условиях испытывают различные превращения (например, при действии двух эквивалентов метилата натрия).

Автор отзыва отмечает, что данные замечания не носят принципиального характера и не снижают ценности работы, которая выполнена на самом высоком научном уровне и производит очень хорошее впечатление, и считает, что диссертация Мастеровой Ю.Ю. «Синтез и превращения функциональнозамещённых сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда» является законченной научно-квалификационной работой и по всем

формальным критериям (актуальность, новизна, научная и практическая значимость, достоверность результатов и уровень их апробации) соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно п.п. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. постановления Правительства РФ №335 от 21.04.2016 г.), а её автор, Мастерова Юлия Юрьевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

2) Отзыв доктора химических наук (05.17.04 – Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза), профессора **Казанцева Олега Анатольевича**, заведующего кафедрой «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиал) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» (ДПИ НГТУ). **Отзыв на автореферат положительный.** Замечаний по автореферату нет. Автор отзыва считает, что диссертация Мастеровой Ю.Ю. по всем формальным критериям (законченность работы, ее значение для научного направления, актуальности, уровню достигнутых научных и практических результатов, обоснованности научных положений и выводов) соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. №335), предъявляемым к кандидатским диссертациям а ее автор, Мастерова Юлия Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

3) Отзыв кандидата химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия), доцента **Кадалинцевой Натальи Валерьевны**, директора института естественных и социально-экономических наук, заведующего кафедрой химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский

государственный педагогический университет» (ФГБОУ ВО «НГПУ»). **Отзыв** на автореферат **положительный**. Принципиальных замечаний по работе нет. Вместе с тем, при прочтении автореферата у автора отзыва возникли следующие вопросы:

1. На с. 3 автореферата отмечается, что сульфонилзамещенные норпинаны представляют интерес в качестве синтетических аналогов биологически активных природных терпенов, но ничего не сказано о биологической активности синтезированных сульфонилпроизводных. Изучалась/оценивалась ли таковая каким либо методом?

2. На с. 7 указано, что исходный трициклогептан **1** вводили во взаимодействие с (фенилэтинил)сульфонами при кипячении в толуоле в инертной атмосфере, а с (арилсульфонилэтинил)силанами кипячение осуществляли в бензоле в присутствии пероксида бензоила (с. 10), при этом в обоих случаях получали аддукты одинаковых типов. Не вполне ясно, чем обусловлен выбор различных условий проведения данных превращений, и проводили ли их в идентичных условиях.

В отзыве отмечается, что данные вопросы носят уточняющий характер, и ни в коей мере не ставят под сомнение основные положения и выводы диссертации, а диссертационная работа Юлии Юрьевны Мастеровой «Синтез и превращения функциональнозамещённых сульфонобицикло[3.1.1]гептанового ряда» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с изучением реакций прямого сульфонирования соединений трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда и реакционной способности полученных в результате аддуктов, и имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний – органической химии. По актуальности, новизне, методологическому уровню и степени научно-практической значимости названная диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020),

предъявляемым ВАК при Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, а её автор – Мастерова Юлия Юрьевна заслуживает присвоения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

4) Отзыв доктора химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия, 02.00.04 – Физическая химия, профессора **Кустовой Татьяны Петровны**, заведующего кафедрой фундаментальной и прикладной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный университет». **Отзыв** на автореферат **положительный**. Замечания по автореферату: имеются погрешности оформления (уравнения реакций в тексте не пронумерованы); на рисунке 3 приведены слишком мелкие обозначения атомов, что затрудняет визуализацию молекулярной структуры соединения по данным РСА. В выводах не хватает информации о перспективах дальнейшей разработки темы исследования. Автор отзыва считает, что по актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа полностью соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции 2016 г.), а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

5) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 – Органическая химия), доцента **Латыповой Эльвиры Разифовны**, профессора кафедры органической и биоорганической химии и доктора химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцента **Ахметханова Рината Маснавиевича**, декана химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет». **Отзыв** на автореферат **положительный**. Принципиальных замечаний по автореферату нет. Авторы отзыва заключают, что по своей актуальности, научной и

практической значимости полученных результатов диссертационная работа Мастеровой Юлии Юрьевны «Синтез и превращения функциональнозамещённых сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда» соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор, Мастерова Юлия Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

6) Отзыв кандидата химических наук, доцента **Маркина Вадима Ивановича**, доцента кафедры органической химии Института химии и химико-фармацевтических технологий ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет». **Отзыв** на автореферат **положительный**, замечаний по автореферату нет. В отзыве отмечается, что представленная к защите диссертация «Синтез и превращения функциональнозамещённых сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда» представляет собой законченное исследование, соответствует требованиям, указанным в «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а её автор, Мастерова Юлия Юрьевна, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

7) Отзыв доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, профессора **Машевской Ирины Владимировны**, декана химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет». **Отзыв** на автореферат **положительный**. Во время прочтения автореферата у автора отзыва возник вопрос: удалось ли подтвердить биологическую активность новых синтезированных соединений? Автор отзыва заключает, что диссертационная работа Мастеровой Юлии Юрьевны по актуальности поставленных задач, научному уровню, новизне, достоверности, объёму проведенных исследований, теоретической и практической значимости

соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, согласно п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.202), а ее автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

8) Отзыв доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия **Пчелинцевой Нины Васильевны**, профессора кафедры органической и биорганической химии Института химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского». **Отзыв** на автореферат **положительный**. При прочтении автореферата у автора отзыва возникли следующие вопросы:

1. Был ли проведен литературный поиск данных о превращениях 2-галогенэтансульфонилгалогенидов к алкенам и алкинам и предпринимались ли попытки вовлечения изученных сульфонизирующих реагентов в аналогичные реакции?

2. Какими соображениями был продиктован выбор в качестве нуклеофильных реагентов метилата и метантиолята натрия в реакции с соединением **42**?

Данные вопросы носят дискуссионный характер и не снижают положительного впечатления от работы. Автор отзыва считает, что диссертационная работа Мастеровой Юлии Юрьевны является законченным исследованием, выполненным на достаточно высоком экспериментальном и теоретическом уровне, обладает актуальностью, научной новизной и практической значимостью и вносит существенный вклад в химию сульфонов и малых циклов. Содержание работы соответствует паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия (химические науки), а также предъявляемым к кандидатским диссертациям требованиям, установленным пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, шифру

научной специальности и отрасли науки 02.00.03 – Органическая химия. Автор диссертационной работы, Мастерова Юлия Юрьевна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

9) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия) **Колдобского Андрея Борисовича**, ведущего научного сотрудника лаборатории Тонкого органического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук. **Отзыв** на автореферат **положительный**. По содержанию автореферата автор приводит 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 непердельного сульфона **22** на стр.13 не является конденсацией Кневенагеля, для которой требуются две анион-стабилизирующие группы в С-Н кислоте.

Обобщая всё сказанное в отзыве, автор делает 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.

10) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 – Органическая химия), доцента **Макаренко Сергея Валентиновича**, декана факультета химии, и кандидата химических наук (02.00.03 – Органическая химия) **Байчурина Руслана Измаиловича**, доцента кафедры органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена». **Отзыв** на автореферат **положительный**. Вместе с тем, при прочтении автореферата у авторов возникли следующие вопросы и замечания:

1. Чем обусловлено направление формирования кратной C=C связи между атомами C⁵ и C⁶ при получении структуры **22** (С. 13)?

2. В автореферате встречаются опечатки и неудачные выражения: С. 6 «*анти-* и *син-*изомеров **5d** и **6d**», С. 8 и 9 нумерация атомов C⁶ и C⁷ норпинанового радикала **A** (тоже к С. 14 нумерация норпинановой структуры), С. 15 «были получены согласно работе из...», С. 24 «по центральной бициклобутановой связи C¹-C⁷ норпинановой структуры» при наличии в структуре трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептановой структуры.

Авторы отзыва заключают, что, в целом, диссертационная работа «*Синтез и превращения функциональнозамещённых сульфонобицикло[3.1.1]гептанового ряда*» является научно-квалификационной работой, которая по своей актуальности и новизне, уровню решения поставленных задач, достоверности, теоретической и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в действующей редакции), а её автор – Мастерова Юлия

Юрьевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области органического синтеза, обосновывался их публикационной активностью в области органической химии и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методы синтеза сульфонов бицикло[3.1.1]гептановой структуры реакциями прямого сульфонирования соединений трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда и способы их последующей функционализации;

предложен подход к синтезу неизвестной ранее системы 3,3-диоксо-3-тиатрицикло[5.4.0.0^{2,8}]ундецена-5 на основе аддукта метил(фенилэтинил)сульфона с 1-фенилтрицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептаном;

доказана более высокая реакционная способность двойной связи винилсульфонильного фрагмента относительно центральной бициклобутановой связи в условиях конкурентного нуклеофильного присоединения на примере 7-бром-1-(винилсульфонил)трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана;

новых понятий и терминов введено не было.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана возможность прямого сульфонирования соединений трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда с применением в качестве сульфонирующих реагентов этинил- и (фенилдиазенил)сульфонов, а также 2-бромэтансульфобромида;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс таких физико-химических методов анализа, как ЯМР-спектроскопия, Фурье ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, РСА, а также

элементный анализ;

изложены общие подходы к синтезу функциональнозамещённых сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда;

раскрыто влияние заместителя у атома C¹ трициклогептанового субстрата на регио- и стереохимию присоединения сульфонирующих реагентов по центральной бициклобутановой связи;

изучены закономерности различных направлений функционализации полученных сульфонилзамещённых норпинанов с вовлечением в превращения этинильного, diaзенильного и 2-бромэтильного фрагментов;

проведена модернизация существующих методик синтеза 1-фенил-2-(арилсульфонил)диазенов и (фенилэтинил)сульфонов, а также трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана 1-монозамещённых трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены методы синтеза функциональнозамещённых сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда и методики различных направлений трансформации полученных сульфонилзамещённых норпинанов по этинильному, diaзенильному и 2-бромэтильному фрагментам;

определены 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 ¹³C;

создана бициклобутановая стратегия синтеза сульфонилзамещённых бицикло[3.1.1]гептанов на основе реакций раскрытия центральной C–C связи при действии сульфонильных радикалов, генерированных из 1-фенил-2-(арилсульфонил)диазенов, этинилсульфонов и 2-бромэтансульфобромида;

представлены рекомендации по возможностям дальнейших трансформаций сульфонилзамещённых бицикло[3.1.1]гептанов и трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с применением независимых

физико-химических методов исследования с использованием комплекса сертифицированного оборудования, включающего ЯМР-спектрометры Bruker AMX-400 и JNM-ECX400 JEOL, масс-спектрометр KONIKRBK-HRGC5000B-MSQ12, ИК-спектрометр ИнфраЛИОМ ФТ-02, CHNS-анализатор VarioMICRO;

теория построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных данных и согласуется с результатами, опубликованными в независимых источниках по данной тематике;

идея базируется на анализе литературных данных и на накопленном к настоящему времени на кафедре органической химии МГУ им. Н.П. Огарёва опыте работы по изучению реакций радикального присоединения к производным трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана;

использовано сравнение авторских данных с накопленной в литературе информацией об использовании реакций гомолитического сульфонирования в органическом синтезе;

установлено, что результаты, полученные автором при изучении реакций радикального присоединения сульфонирующих реагентов к соединениям трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда и превращений полученных продуктов, соответствуют общим принципам органической химии;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, включая поисковые системы Scopus, SciFinder и Reaxys.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных, планировании и проведении синтетических экспериментов, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации спектральных данных, систематизации полученных результатов, апробации результатов, обсуждении и обобщении результатов. Подготовка публикаций по выполненной работе проведена автором совместно с научным руководителем и другими соавторами публикаций.

Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах, и автор многократно обсуждал их на всероссийских и международных конференциях с известными специалистами, работающими в

области органической химии.

Диссертационная работа Мастеровой Юлии Юрьевны соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (в редакции от 21.04.2016 №335), и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи по изучению возможности прямого сульфонирования соединений трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда в реакциях свободнорадикального присоединения и получению на этой основе новых функциональнозамещённых сульфонов бицикло[3.1.1]гептанового ряда с исследованием возможности их дальнейшей трансформации, что имеет существенное значение для развития теории и практики органической химии, а ее автор – Мастерова Юлия Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

На заседании 25 декабря 2020 г. диссертационный совет принял решение присудить Мастеровой Юлии Юрьевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, участвующих в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали за – 18, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель

диссертационного совета

Исполняющий обязанности ученого секретаря

диссертационного совета



Федоров Алексей Юрьевич

Зайцев Сергей Дмитриевич

25 декабря 2020 г.