

Отзыв официального оппонента

Доктора химических наук, профессора Аксенова Николая Александровича
на диссертационную работу Черненко Сергея Александровича
«3*H*-Нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы. синтез и свойства»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 1.4.3 Органическая химия (химические науки)

С древних времен человечество окрашивало ткани соединениями, выделяемыми из природных объектов. В ряду подобных производных наиболее распространенными являлись индиго, пурпур и кармин, каждый из которых требовал дорогого выделения и не отличался высокой стойкостью. В 1856 году Уильям Перкин, преследуя одновременно амбициозную и важную цель синтеза хинина из каменноугольной смолы случайно синтезировал мовеин – первый в истории полностью синтетический анилиновый краситель, что изменило облик химической и текстильной промышленности того времени. С тех пор было получено огромное количество красящих соединений, которые подходят для широкого круга задач, что, безусловно, делает данное направление достаточно востребованным в наше время. Однако, как известно, история циклична, и, в данный момент, наблюдается постепенный переход к органическим полупроводниковым и люминесцентным материалам. Например, классической основой для светодиодов выступают нитрид, арсенид галлия и фосфид индия, доля России в добыче которых на данный момент составляет около 1%, в то время как Китай добывает 98% галлия и 68% мирового Индия. Кроме того, несмотря отлаженность процессов они остаются весьма сложными, требуя высокой чистоты сырья, особенно для синих светодиодов на GaN, а также высокотехнологичных камер высокотемпературного вакуумного напыления. Данные обстоятельства демонстрируют мировую зависимость от внешних поставок данных элементов, а также, многолетней отладки производства, что

противоречит концепции импортозамещения и технологической независимости. В тоже время, органические материалы позволяют, используя ограниченный набор элементов: H,C,N,O,S получать широкое разнообразие материалов, характеризующихся относительной дешевизной. Кроме того, данные материалы «настраиваются» на этапе синтеза и, в меньшей степени, на этапе нанесения на подложку. Вариативность структуры позволяет не только получать необходимые свойства, но и производить из одного сырья и другие материалы, обладающие люминесцентными свойствами, биологической активностью, потенциальной биосовместимостью и биологической активностью, что позволяет производить лекарственные препараты, агенты для фотодинамической терапии и специфичные маркеры для образований и органелл. Решение данных задач неразрывно связано с совершенствованием синтетических методов, чему и посвящена данная работа, что делает выбранную тематику, безусловно, **актуальной и практически значимой.**

Диссертация Черненко С. А. построена по классической схеме и состоит из введения, трёх глав, заключения, списка сокращений и списка использованной литературы (278 ссылок), оформленной по ГОСТу. Работа изложена на 168 страницах, содержит 68 схем, 25 рисунков и 22 таблицы. Стоит отдельно отметить, что все графические материалы выполнены очень аккуратно и наглядно, что облегчает восприятие материала. Текст составлен идеально как с грамматической, так и со стилистической точек зрения, видна кропотливая работа по вычитке текста.

Как это и должно быть, литературный обзор подтверждает **актуальность** тематики. В первую очередь, в нем рассмотрены подходы к синтезу антрапиридонов и антрадипиридонов, а также, их предшественников на основе аминокантрахинонов. Показано, что основным маршрутом к синтезу целевых гетероциклических систем является реакция Кэмпса, что имеет аналогии с показанным в данном исследовании, однако, имеет свои ограничения, которые были решены. Логичным продолжением

повествования является показанная далее функционализация с участием углерода, азота и кислорода пиримидинового цикла. Помимо этого, с учетом направленности работы на практическое применение антрапиридонов в представленном материале также показаны фотофизические, фотохромные, электрохимические свойства, а, также, их применение в качестве противораковых агентов и флуоресцентных лигандов, селективных по отношению к некоторым металлам и анионам. Таким образом, представленный обзор выполняет свои главные задачи: подробно подчеркивает важность представленных идей, описывает современное состояние и приемы, с помощью которых авторы собираются решать поставленные задачи.

Обсуждение результатов представляет собой цельное полотно повествования, все элементы которого логически вытекают друг из друга. Прежде всего, показан синтез 1-тозилантрапиридонов путем взаимодействия соответствующих α -хлорацетамидов с *para*-толуолсульфинатом натрия. Показано, что данные промежуточные соединения образуются с высоким выходом и способны взаимодействовать с широким кругом нуклеофильных реагентов, что, действительно, является необычным поведением для сульфонов, которые обычно являются весьма стабильными и не расщепляются в подобных условиях. Таким образом удалось осуществить замещение с участием первичных и вторичных аминов, аминокислот, спиртов, азидов натрия и тиолов, в том числе, гетероароматических. Во всех случаях продукты получались с хорошим или высоким выходом, даже с учетом начальной стадии, чем, вероятно, обусловлено отсутствие оптимизационных таблиц. Данные результаты также показывают эффективность и гибкость выбранного синтетического маршрута в полном синтезе широкого круга функциональных производных. В ходе работы были получены и другие полициклические производные, путем аннелирования с участием амидной группы с использованием бифункциональных аминов, например, аминоэтанола, расширения цикла соответствующих

органических азидов и путем получения и функционализации производных бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионовой гетероциклической системы, в том числе, неизвестных ранее тетраазокороненов. В ходе работы с целью повышения эффективности представленных процессов был изучен и *one-pot* подход, который показал большую эффективность, однако, несмотря на общее удобство, требовал дополнительной очистки, что представляется проигрышным по сравнению с постадийным подходом.

В ходе работы были детально изучены фотофизические свойства для всех полученных соединений, что отражено в 12 таблицах. Наиболее высокий квантовый выход 0.82 в сочетании со средним коэффициентом экстинкции был зафиксирован для 1-гексил-3-гидроксиантрапиридона **49с**, при этом, сравнение с 1-метилзамещенным аналогом **49а** показывает, что гексильный фрагмент в значительной степени мешает тушению. Также, высокие показатели продемонстрировали бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионы, ряд 3-аминопроизводных и тетраазокоронены. Обнаружено, что некоторые из полученных соединений обладают выраженным положительным сольватохромизмом, который сопровождается снижением квантового выхода, вероятно, в силу потери энергии при взаимодействии с растворителем. В работе показан фотохромизм для 3-бензилоксипроизводных. Примечательно, что данный эффект имеет «двойной характер» и разные длины волн могут переключать состояние между двумя изомерами, в то время как типичным является термическая обратная реакция. Были исследованы электрохимические свойства тетраазокороненов как наиболее подходящих для создания полупроводниковых материалов. Результаты показали хорошую устойчивость к окислению (ВЗМО ~6.0 эВ) и ширину запрещенной зоны 2.6 эВ, что соответствует сине-зеленому свечению. На завершающем этапе антрапиридоны были применены для визуализации липидных капель в живых клетках, а, также, в качестве чувствительных индикаторов ионов меди (II), что показало потенциал применения полученных производных «здесь и

сейчас», таким образом, завершая на высокой ноте данную, без преувеличения, поисковую исследовательскую работу.

Основные положения диссертационной работы изложены в 4 авторитетных рецензируемых научных изданиях (в том числе 2 статьи Q1 WOS), рекомендуемых ВАК, а также представлены на большом числе ведущих всероссийских конференций. Всё вышеперечисленное не оставляет сомнений в **высокой новизне и практической значимости** работы.

Экспериментальная часть содержит набор самых современных инструментов, актуальных для данного исследования, таких как ^1H , ^{13}C , ЯМР, ИК спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения. Качество данных в равной степени с набором использованного инструментария не оставляет сомнений в выводах сделанных в работе.

Вместе с тем, несмотря на общую положительную оценку, к диссертационной работе Черненко С. А. имеются некоторые замечания и вопросы:

1) Присутствуют некоторые недочеты по оформлению:

В работе структуры периодически переворачиваются, что затрудняет восприятие материала, например, Схема 3 превращение **14** в **11** создает изначальное впечатление деметилирования.

Стр. 12 «Ацилирования метиламиногруппы даже при длительном нагревании»

Стр. 28 «При кипячении этих соединений в хлорбензоле или диоксане протекает обратная реакция с образованием оксазолоантрапиридинов 78, проводя. Имидаты **83**...»

Стр. 29 «Для их получения используют два основных подхода. Первый основана на аннелировании...»

Стр. 36 «восстанавливаются поэтапно в две одноступенчатые стадии.» - лучше «восстанавливаются поэтапно в две стадии.»

Стр. 56 «мы определили коэффициент липофильности»

Стр. 61 «2.8 Синтеза и свойства бензо[1,2,3-de:4,5,6-d'e']дихинолин-2,8(3H,9H)-дионов»

Стр. 50 Нумерация соединения 4.2.4 не совсем понятна «Таблица 2 - Оптические свойства 4.2.4 в разных растворителях»

2) Страница 68. Превращение **99-100** демонстрирует замещение пиридина на аминогруппу, однако очевидного источника азота в реакции нет. Кроме того, в данном случае *para*-толуолсульфинат заменен на пиридин. В чем причина смены условий в данном случае?

3) Многие из *N*-нуклеофилов реагируют достаточно медленно, в то время как реакция с метиловым эфиром меркаптоуксусной кислоты требует охлаждения. Рассматривали ли вы нуклеофильный катализ, особенно в реакциях с аминокислотами?

4) Пиридиновый изомер, образующийся при изомеризации 1-арилоксизамещенных антрапиридонов представляется достаточно устойчивым. Тем не менее, считывание данных затрудняется обратным процессом. Рассматривали ли вы введение электрофильных групп в положение 4 для перехвата алкоголят аниона? Подобные системы будут интересны в качестве постоянной однократно записываемой памяти (WORM).

5) Антрахиноны и их производные применяются в ФДТ. Соединение **76** поглощает в красно-оранжевой области спектра. К тому же, антрахиноны могут нарушать устойчивость работы онкоклеток за счет восстановления в условиях общей гипоксии. Рассматривали ли вы применение **76** и аналогов в качестве цитотоксических агентов? Аналогично, для комплекса **42** с медью.

6) Каковы механизмы тушения в полученных соединениях? Возможен ли одноэлектронный перенос из возбужденного состояния в среду и потенциальное применение на фотоинициаторов, например, полимеризации?

Указанные замечания никоим образом не умаляют достоинства, а, скорей, отражают интерес к работе Черненко С. А. «3*H*-Нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы. синтез и свойства», которая по актуальности, новизне, научной и практической значимости, полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года (в редакции Постановления Правительства РФ от 11.09.2021 г. № 1539), является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития органической химии и дальнейшего практического применения, а именно: направленного синтеза производных 3*H*-Нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионовой системы, обладающих перспективными фотофизическими свойствами. Автор работы, Черненко Сергей Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия (химические науки)

Официальный оппонент,

Доктор химических наук по специальности 1.4.3 (02.00.03) – Органическая химия, профессор, Заведующий кафедрой органической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Аксенов Николай Александрович

Контактные данные:

Тел.: 8(8652)33-08-56

E-mail: naksenou@ncfu.ru

Адрес официального места работы:

355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1

ПОДПИСЬ
ДОСТОВЕРЯЮ
начальник Управления
делами СКФУ

22.04.2026

Логачева А. В.

