

СТЕНОГРАММА

Заседания диссертационного совета 24.1.192.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

г. Новосибирск

15 мая 2026 г.

ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИИ

Начальником отдела ООО «НТЦ «Интайр»» Черненко Сергеем Александровичем на тему: «3Н-нафто[1,2,3-de]хинолин-2,7-дионы. Синтез и свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Научный руководитель: **Фисюк Александр Семенович**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией «Новые органические материалы» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта».

Официальные оппоненты:

Аксенов Николай Александрович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет».

Савельев Виктор Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории медицинской химии федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза имени Исаака Яковлевича Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

На заседании присутствовали 21 член диссертационного совета из 25, в том числе:

- | | | |
|----------------------------------|---------------------------------|---------|
| 1) Волчо Константин Петрович | д.х.н., проф. РАН, председатель | 1.4.16. |
| 2) Тихонов Алексей Яковлевич | д.х.н., зам. председателя | 1.4.3. |
| 3) Патрушев Сергей Сергеевич | к.х.н., учёный секретарь | 1.4.16. |
| 4) Артемьев Александр Викторович | д.х.н., член совета | 1.4.4. |

5) Багрянская Елена Григорьевна	д.ф.-м.н., член совета	1.4.3.
6) Басова Тамара Валерьевна	д.х.н., член совета	1.4.4.
7) Гатилов Юрий Васильевич	д.х.н., член совета	1.4.4.
8) Зибарев Андрей Викторович	д.х.н., член совета	1.4.3.
9) Карпов Виктор Михайлович	д.х.н., член совета	1.4.3.
10) Колтунов Константин Юрьевич	д.х.н., член совета	1.4.3.
11) Лузина Ольга Анатольевна	д.х.н., член совета	1.4.16.
12) Макаров Александр Юрьевич	д.х.н., член совета	1.4.3.
13) Меженкова Татьяна Владимировна	д.х.н., член совета	1.4.3.
14) Платонов Вячеслав Евдокимович	д.х.н., член совета	1.4.3.
15) Постников Павел Сергеевич	д.х.н., член совета	1.4.4.
16) Салахутдинов Нариман Фаридович	д.х.н., член совета	1.4.16.
17) Харитонов Юрий Викторович	д.х.н., член совета	1.4.3.
18) Шелковников Владимир Владимирович	д.х.н., член совета	1.4.4.
19) Шульц Эльвира Эдуардовна	д.х.н., член совета	1.4.16.
20) Шундрин Леонид Анатольевич	д.х.н., член совета	1.4.4.
21) Яровая Ольга Ивановна	д.х.н., член совета	1.4.16.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Доброе утро, дорогие коллеги! Мы рады приветствовать Павла Сергеевича в качестве нового члена диссертационного совета. Судя по всему, он сегодня еще дебютирует и в качестве члена счетной комиссии.

Сегодня у нас в повестке дня один вопрос. Это защита диссертации Черненко Сергея Александровича на соискание ученой степени и кандидата химических наук по специальности органической химии. В зале присутствует 21 член диссертационного совета, из них по профилю рассматриваемой специальности 9 человек, соответственно, мы можем приступить к работе. Слово предоставляется Сергею Сергеевичу.

Учёный секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Здравствуйтесь, уважаемые коллеги. В диссертационном деле Черненко Сергея Александровича имеется заявление, поданное 27 февраля 2026 года, копия диплома об окончании аспирантуры, 2024 год, и приложение к нему, список научных трудов. Отзыв научного руководителя доктора химических наук профессора Фисюка Александра Семеновича. Он является заведующим в лаборатории «Новые органические материалы» Балтийского федерального университета имени Иммануила Канта. Заключение организации, в которой выполнялась диссертация, это Омский государственный технический университет.

Отзыв ведущей организации, ей выступил Институт органического синтеза имени Постовского УрО РАН. Два отзыва официальных оппонентов, это Аксенова Николая Александровича, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой органической химии Северокавказского федерального университета, Ставрополь. И Савельева Виктора Александровича, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории медицинской химии НИОХ СО РАН. Три отзыва на автореферат и проект заключения диссертации. Все необходимые документы для защиты имеются, Сергей Александрович, вы можете приступить к докладу.

Черненко Сергей Александрович

Тема доклада – 3Н-нафто[1,2,3-de]хинолин-2,7-дионы. Синтез и свойства. Антрахинон является структурной основой для большого количества красителей и пигментов. К числу таких соединений относятся 3Н-нафто[1,2,3-de]хинолин-2,7-дионы и бензо[1,2,3-de:4,5,6-d'e']дихинолин-2,8(3Н,9Н)-дионы, которые далее для краткости я буду называть антрапиридоны и антрадипиридоны соответственно. За последние 25 лет было зарегистрировано более 90 патентов посвященных красителям на основе антрапиридона. Такие красители предлагается использовать в качестве чернил красного, фиолетового или синего цвета для струйной печати. Флуоресцентные свойства антрапиридонов изучены лишь на немногих примерах, однако среди этих соединений уже найдены эффективные люминофоры, на основе которых разработаны флуоресцентные сенсоры для определения катионов тяжелых металлов, в том числе и в живых клетках. Интересно отметить, что некоторые производные антрапиридонов обладают и ярко выраженной биологической активностью. Среди этих соединений найдены вещества, подавляющие репликацию респираторно синцитиального вируса, а также вещества, проявляющие противораковую активность и способные преодолевать мультирезистентность опухолей.

Наиболее проработанным подходом к синтезу антрапиридонов является реакция Кэмпса. Такая реакция дает хорошие результаты, когда заместитель R2 содержит акцептор. Второй известный подход – это замещение атома хлора или нитро группы в положении 1 молекулы антрапиридонов на N- или O- нуклеофилы. Часто такая реакция протекает в жестких условиях и дает низкие выходы. Таким образом, метод получения антрапиридонов, содержащих в первом положении атом углерода хорошо проработан, однако удобного способа получения 1-N, O- и S- замещенных антрапиридонов до сих пор не было разработано. Поэтому разработка универсального метода получения таких соединений и изучение свойств этих соединений является актуальной задачей.

Целью работы является разработка новых эффективных методов синтеза и изучение свойств антрапиридонов и антрадипиридонов, а также поиск в их ряду практически полезных соединений. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи. Разработать метод получения 1-тозилантрапиридонов и 1,7-дитозилантрапиридонов на основе N-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил)хлорацетамидов и N,N'-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1,5-диил)дихлорацетамидов. Изучить замещение тозильной группы в 1-тозилантрапиридонах на O-, N- и S-нуклеофилы. Изучить замещение тозильных групп в 1,7-дитозилантрадипиридонах на O-, N- и S-нуклеофилы. Выявить влияние строения синтезированных соединений на их фотофизические свойства. Исследовать возможность использования синтезированных соединений в качестве клеточных красителей и

аналитических реагентов для определения катионов металлов.

Стартовыми соединениями для синтеза служили коммерчески доступные 1-аминоантрахинон и 1,5-диаминоантрахинон, используемые в качестве красных пигментов для производства красок. Мы проалкилировали эти соединения, а затем проацелировали их хлорацетилхлоридом. Мы изучили взаимодействие полученных хлорацетамидов с паратолуолсульфинатом натрия в присутствии иодида калия и поташа при комнатной температуре в ДМФА. Оказалось, что промежуточно образующиеся тозилacetамиды в условиях реакции циклизуются в ранее неизвестные 1-тозилантрапиридоны с высокими выходами. Соединение **11** было получено аналогичным образом.

Замещение тозильной группы в молекуле антрапиридонов на N-, O- и S- нуклеофилы протекает легко. Обычно такая реакция протекает при комнатной температуре, например при взаимодействии с первичными аминами или гидроксидом натрия, а иногда даже требуется охлаждение льдом, как в случае взаимодействия с азидом натрия или тиогликолевым эфиром. Небольшой нагрев требуется только в случае замещения на фенол, анилин или вторичный амин. По разработанному методу нами была получена серия ранее неизвестных производных антрапиридона и изучены их свойства. Растворы N и O – замещенных антрапиридонов флуоресцируют в зеленой области спектра, квантовый выход достигает 80%. S замещенные антрапиридоны флуоресценцией не обладают.

Замещение тозильной группы в молекуле 1-тозил-6-нитроантропиридонов протекает еще быстрее. Например, такая реакция с фенилэтиламинем протекает всего за 2 часа. Тогда как аналогичная реакция замещения для незамещенного 1-тозилантрапиридона протекает за 16 часов. Нитропроизводные можно восстановить действием железа в уксусной кислоте, получив таким образом 6-аминопроизводные. 6-нитро- и 6-аминоантрапиридоны флуоресцируют в желто-оранжевой области спектра, квантовые выходы достигают 17%. Следует отметить, что нитро группу в положении 6 можно так же замещать на N-нуклеофилы в достаточно жестких условиях, при нагреве около 100°C. В таких жестких условиях будет параллельно протекать замещение и аминогруппы в первом положении.

Низкая растворимость – это одна из основных проблем использования антрапиридонов в качестве красителей. Повысить растворимость удастся введением алкильных заместителей к атому азота, либо путем превращения амидной группы в имидатную путем алкилирования атома кислорода. При действии хлористого тионила на **17a**, **37a** и **45a** протекало внутримолекулярное алкилирование атома кислорода, приводящее к ранее неизвестным оксазинам. Однако растворимость этих соединений оказалась низкой. Повысить растворимость удалось путем алкилирования атома азота оксазинового цикла соединения **48** с образованием продукта **51**. Реакцией **52** с хлорацетилхлоридом и последующем нагреванием продукта было получено соединение **54**. Нагревание **20a** в ДМСО с карбонатом цезия, сопровождалось внутримолекулярной циклизацией, приводящей к структуре **55**. При взаимодействии **52** и 2,3-дихлорхиноксалина была получена новая полициклическая система – **56**. Растворы оксазинов **48** и **51** обладают зеленой флуоресценцией, квантовые выходы достигают 55%. Растворы соединений **55** и **56** флуоресцируют в красной области спектра, квантовые выходы достигают 58%.

Мы провели реакцию Пикте - Шпенглера оксазина **48** с бензальдегидом и получили ранее неизвестное полициклическое соединение **57**. Это вещество легко восстанавливается боргидридом натрия, а полученный продукт, окисляется перекисью водорода, превращаясь обратно в исходное соединение **57**. Необходимо отметить, что окисление соединения **58** протекает также при комнатной температуре на воздухе при облучении УФ светом. Растворы соединения **58** флуоресцирует желтым светом, а вещества **57** – зеленым. Поскольку процесс окисления протекает в мягких условиях и приводит к изменению люминесцентных свойств, то соединение **58** представляет интерес в качестве основы для создания нового люминесцентного зонда на активные формы кислорода.

Замещение первой тозильной группы в молекуле 1,7-дитозилантрадипиридона **11** бутиламин или аминоэтанол протекает медленнее, за 72 ч, чем соответствующая реакция для 1-тозилантрадипиридона, для которого время реакции составляет 16 ч. А в случае замещения на таурин для **11** и вовсе требуется нагрев реакционной смеси. Реакция с азидом натрия или метилтиогликолятом протекает так же энергично, как и случае 1-тозилантрадипиридонов и требует охлаждения льдом. Азид **66** не стабилен и разлагается при очистке с образованием соединения **67**. Растворы 1-N-7-тозилдизамещенных антрадипиридонов флуоресцируют в красной области спектра, квантовый выход достигает 67%. При длительном нагревании соединения **59** с бутиламином вторая тозильная группа замещается на водород. По-видимому, в этом случае нуклеофил атакует не атом углерода, а атом серы.

Аналогичным образом, нагревание соединения **60** с фенолом приводило к замещению тозильной группы на водород. В то же время удается провести замещение второй тозильной группы у соединения **60** на метилтиогликолят. Такая реакция протекает за 1 час при комнатной температуре. Было замечено, что соединение **71** медленно окисляется на воздухе. При этом флуоресценция раствора меняется от желтого цвета к оранжево-красному. Соединение **71** может представлять интерес в качестве основы для разработки нового сенсоров на активные формы кислорода. Если к соединению **63** добавить еще один эквивалент фенола, то удастся заместить вторую тозильную группу и получить соединение **73**. При действии еще более сильного нуклеофила - метилового эфира тиогликолевой кислоты замещение второй тозильной группы протекает при комнатной температуре всего за 10 минут. В тоже время при взаимодействии соединения **63** и бутиламина происходит замещение феноксигруппы. Если к соединению **65** добавить еще один эквивалент 2-меркаптобензотиазола при комнатной температуре, то это приведет к замещению второй тозильной группы за 48 часов с образованием соединения **75**. При действии на соединение **65** бутиламина или фенола протекает замещение фрагмента 2-меркаптобензотиазола с образованием продуктов **59** и **63**.

Конденсированные π -дефицитные гетероциклические системы, представляют интерес в качестве полупроводников n-типа. Мы провели реакцию Пикте - Шпенглера соединений **77** с ароматическими альдегидами. В результате были получены ранее неизвестные тетраазокоронены **78** и **79**. Растворы соединений **78e** и **79e** в хлористом метиле обладают зеленой флуоресценцией, квантовые выходы достигают 78%. Чтобы обеспечивать эффективный трансфер электронов потенциальные полупроводники n-типа должны обладать положением низшей свободной молекулярной орбитали в области от -3 до -4 электронвольт. Полученные нами тетраазокоронены соответствуют этому критерию.

Поэтому эти соединения могут представлять интерес в качестве полупроводниковых материалов n-типа.

Явление фотохромизма используется для разработки фотохромных сенсоров и люминесцентных материалов. Так как основная работа по изучению этого явления была выполнена не нами, этот блок мы на защиту не выносим. Но кратко отметим, что соединение **26d** способно к обратимой фотоизомеризации. Облучение этого соединения УФ-светом в растворителе приводит к появлению новой полосы поглощения в видимой области и снижению интенсивности поглощения в УФ-области. При обратном переключении зелёным светом исходный спектр восстанавливался почти полностью. Продукт **80d** флуоресцирует в красной области спектра, а исходное вещество **26d** флуоресценцией не обладает.

Липидные капли - это органеллы, участвующие в регуляции и накоплении жиров. Отклонение их от нормального количества тесно связано с такими заболеваниями как жировая болезнь печени и диабет второго типа. Поэтому мониторинг липидных капель это важная задача. Предварительные эксперименты показали, что 1-O и 1-S замещенные антрапиридоны не способны подкрашивать клетки. Поэтому мы выбрали серию 1-N-замещенных антрапиридонов и попробовали подкрасить ими раковую клеточную линию. Оказалось, что все исследуемые вещества смогли окрасить клетки, за исключением сульфокислот, что, видимо, связано с их низкой липофильностью и неспособностью проникать в клетку. В клетках антрапиридоны содержащие в шестом положении атом водорода давали голубое свечение, нитрогруппу – зеленое, а аминогруппу – оранжево-красное. Было установлено, что антрапиридоны, содержащие в шестом положении атом водорода или аминогруппу проявляют фототоксический эффект. Было установлено, что облучение этих веществ приводит к генерации активных форм кислорода, которые вызывают гибель клетки. А вот антрапиридоны содержащие в шестом положении нитрогруппу фототоксического эффекта не проявляли. При этом темновая цитотоксичность всех исследуемых соединений оказалась низкой.

Среди нитропроизводных соединение **33c** обладает наибольшей липофильностью, поэтому можно ожидать его локализацию в липидных каплях. Для визуализации липидных капель используются такие коммерческие красители как Nile Red и BODIPY. Оба красителя не лишены недостатков. Nile Red не специфически распределяется в клетках, а BODIPY имеет маленький сдвиг Стокса, что приводит к помехам при записи изображения. Для изучения локализации **33c** мы использовали коммерческий краситель для липидных краситель Nile Red и лизосомный краситель LysoTracker Deep Red. Было обнаружено, что соединение **33c** локализуется совместно с красителем для липидных капель. В то же время мы не обнаружили солокализации **33c** с лизосомным красителем. По сравнению с Nile Red, окрашивание соединением **33c** приводило к минимальному фоновому окрашиванию других органелл. Таким образом, нами разработан краситель, окрашивающий исключительно липидные капли, имеющий большой сдвиг Стокса в 99 нанометров, и который можно использовать для визуализации этих органелл.

Повышенное содержание ионов меди в организме может привести к таким болезням, как болезнь Альцгеймера, Вильсона или Паркинсона. Поэтому важно контролировать содержание меди в питьевой воде. Известно, что альфа-аминокислоты способны образовывать комплексы с катионами меди. Поэтому мы решили совместить альфа-

аминокислоту и флуоресцентную платформу антрапиридона и получить флуоресцирующие аминокислоты **81**, **82**, **83** и **85** на основе аланина, фенилаланина, лейцина и цистеина. Оказалось, что все полученные аминокислоты образуют комплексы с катионом меди два плюс. При этом происходит изменение окраски водного раствора аминокислоты с желтой на красную, а так же гашение зеленой флуоресценции раствора аминокислоты.

Состав комплексов был установлен методом насыщения, оказалось, что в нейтральной среде образуются комплексы состава 1 к 1, а при pH 11,9 на один катион меди приходится 2 аниона аминокислоты. Как показывает таблица 4, полученные аминокислоты являются более эффективными колориметрическими сенсорами, чем флуориметрическими. Это связано с недостаточным изменением спектров испускания при комплексообразовании. Однако при использовании полученных аминокислот в качестве колориметрических зондов были достигнуты впечатляющие значения предела обнаружения, достигающие наномолярных концентраций. Важным преимуществом этих соединений для аналитического применения является их способность растворяться в среде вода - ДМСО, где на 9 частей воды приходится всего 1 часть ДМСО, в то время как многие другие чувствительные зонды для определения ионов меди в воде практически не растворяются. Чтобы проверить, возможно ли использовать полученные аминокислоты для определения ионов меди невооруженным глазом мы приготовили растворы аминокислот в отсутствие и в присутствии меди на уровне ПДК. Изменения в цвете растворов заметны невооруженным глазом, а значит полученные аминокислоты можно использовать для проверки безопасности питьевой воды на содержание меди на уровне ПДК невооруженным глазом.

Выводы. Разработан метод получения ранее неизвестных 1-тозилантрапиридонов и 1,7-дитозилантрадипиридонов реакцией N-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил)хлорацетамидов и N,N'-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1,5-диил)дихлорацетамидов с p-толуолсульфонатом натрия в присутствии поташа в ДМФА. Изучено взаимодействие 1-тозилантрапиридонов с O-, N- и S- нуклеофилами и показано, что оно приводит к замещению тозильной группы в мягких условиях и образованию 1-функционально замещенных антрапиридонов с хорошими выходами. Установлено, что реакция 1,7-дитозилантрадипиридонов с O-, N- и S- нуклеофилами приводит к 1-замещенным антрадипиридонам, которые при взаимодействии с нуклеофилами способны замещать вторую тозильную группу в более жестких условиях, либо реагировать по альтернативным маршрутам. Изучено влияние строения антрапиридонов, их производных, а также антрадипиридонов на их фотофизические характеристики. В ряду 1-амино-, 1-гидроксиантрапиридонов найдены эффективные люминофоры. Впервые показано, что 1-арилоксиантрапиридоны обладают фотохромными свойствами. Разработан клеточный люминесцентный краситель - 3-бутил-1-(бутиламино)-6-нитро-3H-нафто[1,2,3-de]хинолин-2,7-дион - с большим сдвигом Стокса, способный селективно окрашивать липидные капли. Разработаны колориметрические зонды - 2,7-диоксо-2,7-дигидро-3H-нафто[1,2,3-de]хинолин-1-ил замещенные α -аминокислоты - для чувствительного и селективного определения Cu^{2+} . Зонды позволяют визуально определять медь в питьевой воде на уровне ПДК.

Далее тезисы докладов, публикации, благодарности потом нужно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Так, вопросы, пожалуйста? Как всегда...

Член диссертационного совета – д.х.н. Платонов Вячеслав Евдокимович

У меня к вам пару вопросов будет. Первый вопрос – это рассмотрение некоторого изложения представленного вами на странице 7 автореферата. Я просто вам сейчас кое-что здесь скажу. Замещение первое, замещение тозилльной группы на аминогруппу при взаимодействии с аминами **12а**, **13а,с**, **14**, **15b**, **16** с первичными аминами в скобках бутиламин, моноэтаноламин без растворителя протекают в мягких условиях при комнатной температуре за 16 часов. Здесь вопросов у меня никаких нет. Реакция с менее нуклеофильными ароматическими аминами обычно протекает медленно и требует нагревания так, что реакция тозилатов **12**, **13а** с анилином без растворителя требует нагревания до 95 градусов в течение 20 часов. А дальше говорится, что аналогичную реакцию с 2-броманилином удастся провести за 16 часов при комнатной температуре. Вот это удивительно, потому что эти данные с 2-броманилином совпадают с данными по реакциям алифатических аминов с вот такого рода тозилатами.

Кроме того, значит, сейчас я вам скажу... Выходы соединений с анилином и с 2-броманилином 70-88% у вас. Вопрос такой: означает ли вот условия этих реакций с анилином и с 2-броманилином, то, что 2-броманилин более сильный нуклеофил, чем анилин, и протекает реакция при комнатной температуре и при тех же условиях, что и с алифатическими аминами? Но ароматические аминами менее основны, чем алифатические амины, в частности, вследствие делокализации π -электронов атома азота в резонансной структуре ароматического кольца. При этом на азоте появляется заряд плюс, а в кольце минус. Поэтому как же с положительным зарядом могут ароматические амины проявлять, так сказать, легкость замещения, как проявляет 2-броманилин? Вот. Например, анилин и циклогексиламин имеют pK_a значение 4,58 и 10,64 соответственно. А 2-броманилин имеет pK_a 2,53. Считается, что корреляция нуклеофильности с основностью может иметь место, если атакующий атом одинаков в различных соединениях, в частности анилин и 2-броманилин – это атом азота, одинаковые атомы. В этом случае изменение нуклеофильности этих соединений должно быть параллельно изменению основности. То есть анилин должен быть более нуклеофильным, чем 2-броманилин, и реагировать с тозилатами в более мягких условиях, чем 2-броманилин. А у вас наоборот. Еще условия реакции 2-броманилина совпадают с условиями реакции алифатических аминов. Как это все объяснить? Как вы можете это объяснить?

Черненко Сергей Александрович

Ну, тут дело в чем, реакция с 2-броманилином, она проводилась solvent-free, то есть это вообще твердое соединение при комнатной температуре, ну, мы хорошо его размягчили, перемололи и таким образом его оставили, а реакция с анилином, ну там в растворе проходит, в этом дело.

Член диссертационного совета – д.х.н. Платонов Вячеслав Евдокимович

Но так как у вас написано, это удивительно, ведь насчет основности и нуклеофильности 2-броманилина можно также еще судить, если привлечь константы

Гаммета. Бром, у него сигма индукционная в 2 раза больше, чем резонансная константа, и он будет сильнее оттягивать, так сказать, принимать на себя электроны от атома азота и уменьшать его нуклеофильность. А он, понимаете, при комнатной температуре реагирует, за 16 часов и выходы соединения, выходы, после реакции с тозилатом, вот там, сколько я говорил, сейчас...70-88%. Как же это так?

Черненко Сергей Александрович

Ну, потому что реакция просто проходила solvent-free, то есть там немного разные условия, их напрямую тяжело сравнивать.

Член диссертационного совета – д.х.н. Платонов Вячеслав Евдокимович

Странно, но у вас так написано, что это вызывает удивление, понимаете?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

А вы не пробовали с анилином проводить без растворителя?

Черненко Сергей Александрович

Нет, не побывали.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Ну, вообще, да, вот этот результат, как-то к этому подводит, наверное.

Черненко Сергей Александрович

Ну, не побывали.

Член диссертационного совета – д.х.н. Платонов Вячеслав Евдокимович

Ну, ладно. Второе заключение, второй вопрос. У вас многие соединения в вашей работе, как утверждается, обладают флуоресценцией. Однако для жёстких молекул, это ароматические углеводороды, гетероциклические соединения и их производные, возможна интеркомбинационная конверсия из возбуждённого синглетного состояния в одно из триплетных состояний с меньшей энергией. В результате могло происходить фосфоресцентное излучение. Возможно ли это у вас в каких-то соединениях?

Черненко Сергей Александрович

Мы не исследовали возможность фосфоресценции. У нас прибор, флуоресценцию мы измерять можем, а фосфоресценцию мы не побывали измерять, такое явление.

Член диссертационного совета – д.х.н. Платонов Вячеслав Евдокимович

Так, может быть, у вас там, где вы говорите о люминесценции, может, это фосфоресценция?

Черненко Сергей Александрович

Ну, так иначе, это крайне быстрый процесс. То есть мы работаем в режиме, который регистрирует флуоресценцию, вот. Если предположить, что есть какая-то фосфоресценция, ну, она же может по времени разную продолжительность иметь, да? Если она очень, ну, имеет короткое время, то мы могли этого просто не заметить.

Член диссертационного совета – д.х.н. Платонов Вячеслав Евдокимович

Ну, имейте в виду, что триплетные состояния, они обладают меньшей энергией, чем соответствующие им синглетные состояния s_1 . А T1 обычно обладают меньшей энергией, и, значит, поскольку они меньшей энергией обладают, они более медленно претерпевают превращения, с появлением флуоресценции. А у вас на эту тему ничего не сказано.

Черненко Сергей Александрович

Да, явление флуоресценции мы не исследовали.

Член диссертационного совета – д.х.н. Зибарев Андрей Викторович

У меня небольшой комментарий по поводу первого вопроса.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Микрофон пожалуйста.

Член диссертационного совета – д.х.н. Зибарев Андрей Викторович

У меня комментарий по поводу первого вопроса Вячеслава Евдокимовича. Все обсуждаемые реакции явно протекают с кинетическим контролем, да?

Черненко Сергей Александрович

Ну, да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Зибарев Андрей Викторович

Есть два типа контроля орбитальный и зарядовый. Все то, что говорил Вячеслав Евдокимович, относится к зарядовому контролю. Скорее всего, это указывает на то, что ваша реакция протекает с контролем орбитальным. Вы как-то анализировали это?

Черненко Сергей Александрович

Нет, нет.

Член диссертационного совета – д.х.н. Зибарев Андрей Викторович

Возможно, это снимет все противоречия. Скорее всего, это контроль орбитальный.

Черненко Сергей Александрович

Вполне.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н. Багрянская Елена Григорьевна

Вы сказали, что у вас два соединения фототоксичны, и одно не фототоксично. С чем это связано, с какой группой, с какой реакцией?

Черненко Сергей Александрович

Фототоксичность проявляют антрапиридоны, которые в шестом положении содержат либо атом водорода, либо аминогруппу. Ну, с чем это может быть связано? Видимо, ну вот, антрапиридоны, которые содержат в шестом положении аминогруппу, при возбуждении могут передавать, видимо, избыточную энергию в среду, что приводит к генерации активных форм кислорода и гибели клетки.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н. Багрянская Елена Григорьевна

Ну, хорошо, не исследовали конкретно механизм реакции. Второй вопрос такой. Ну, мы знаем сейчас, что очень много есть красителей, в основном покупаемых из-за рубежа. Появились группы, которые синтезируют, и биологи употребляют как раз эти красители от лучших групп, которые производят синтез. Скажите, пожалуйста, насколько перспективны те соединения, о которых вы говорили? И еще одна вещь, вот вы сказали, что это в липофильных каплях, да? А в клетки проникают ваши соединения или нет? Можно ли их использовать как красители, например, митохондрии, ядрышек или чего-либо? А капли в клетках? А только в капли проникают? Или, например, в другие липофильные органеллы?

Черненко Сергей Александрович

Исследовали на раковой клеточной линии, и что касательно перспектив, мы сейчас как раз сотрудничаем с Балтийским федеральным университетом по этому вопросу. Сейчас исследования ведут.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н. Багрянская Елена Григорьевна

А исходники для синтеза, они достаточно дешевы?

Черненко Сергей Александрович

Антрахинон, да, это популярные красители их без проблем свободно покупаешь.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н. Багрянская Елена Григорьевна

То есть, а преимущество? Еще раз сказать, преимущество по сравнению с тем, что уже существует?

Черненко Сергей Александрович

Да, значит, наш краситель по сравнению, вообще сейчас для визуализации липидных капель используют такие красители, как Nile Red и BODIPY, но Nile Red недостаточно селективно окрашивает липидные капли, а BODIPY имеет небольшой сдвиг Стокса в 30 нанометров, что приводит к помехам при записи изображения. Наш краситель обладает высоким сдвигом Стокса в 99 нанометров, и по сравнению с Nile Red он приводит к минимальному фоновому окрашиванию других органелл.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н. Багрянская Елена Григорьевна

А все-таки у вас исключительно липидные капли, да? Я имею ввиду, насколько селективность окрашивания вот вашего...

Черненко Сергей Александрович

Да, исключительно липидные капли.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н. Багрянская Елена Григорьевна

Очень интересно, там есть же и другие органеллы, которые достаточно...

Черненко Сергей Александрович

Ну, я думаю это связано с высокой липофильностью.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н. Багрянская Елена Григорьевна

Понятно, то есть очень высокая... А митохондрии нет?

Черненко Сергей Александрович

Только в липидных каплях нашли, думаем, что это из-за липофильности.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Ну, давайте тогда продолжим практическую значимость. Так, слайд 17, можно? Так, вот здесь у вас написано предел обнаружения.

Черненко Сергей Александрович

Да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

А количественное там может быть? То есть, какой предел количественного обнаружения и насколько линейный отклик? То есть валидировали эту методику?

Черненко Сергей Александрович

Да, да. Предел количественного определения... На один порядок выше будет, чем предел обнаружения.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Этого достаточно?

Черненко Сергей Александрович

Чтобы медь на уровне ПДК, да, безусловно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, и линейность, то есть вы лидировали эту методику?

Черненко Сергей Александрович

Да, там получается, от 0,4 микромоляр на литр до 40, то есть это три порядка.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

То есть в этой области оно линейно, да?

Черненко Сергей Александрович

Да, да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Хорошо, так, и 9 слайд. Активные формы кислорода. Сенсоров на активные формы кислорода вагон и маленькая тележка. Вот ваши имеют какие-то преимущества?

Черненко Сергей Александрович

Ну, мы рассматриваем это соединение, 58, как основу. То есть прямо сейчас он не готов стать хорошим сенсором на активной формы кислорода. Но так как окисление происходит в мягких условиях и сопровождается изменением флуоресцентных свойств возможно, после дополнительной модификации молекулы он будет более конкурентоспособен.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Угу, понятно.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Спасибо за интересный доклад. У меня вопрос такой, покажите слайд номер 12. Вопрос по электрохимическим исследованиям. У вас было исследовано 2 соединения, которые отличаются, насколько я понимаю, наличие фтора в четвертом положении.

Черненко Сергей Александрович

Да, да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Вот в таблице 2 ВЗМО и НСМО, у вас это энергии орбиталей, оцененные из электрохимических данных. Вот обратите внимание, энергия низшей свободной молекулярной орбитали у вас отрицательная, а высшей занятой положительная. Тогда energy gap, это разница запрещенной зоны должна быть 9 электронвольт, это не корректно.

Черненко Сергей Александрович

Нет, нет, конечно, не 9.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

В чем у вас ошибка? Что вы определяли?

Черненко Сергей Александрович

Ну, там вопрос, кто как знак ставит. Нужно просто по модулю отнять ВЗМО от НСМО. По модулю отнимаем, получаем нашему запрещенной зоны.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Вы знаете, если вы говорите о Купмансовском потенциале ионизации сродства к электрону, здесь условно, конечно, да. То у вас вот эта вот формула, ВЗМО, энергия ВЗМО равно потенциалу ионизации она неправильная, там наоборот. Потому что по теореме Купманса потенциал ионизации определяется как минус энергия ВЗМО. Она просто неправильная. Значит, вопрос второй. E onset и что это такое?

Черненко Сергей Александрович

Это потенциалы начала окисления и потенциалы...

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Как определяется?

Черненко Сергей Александрович

Электрохимическим методом по пересечению касательных.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

По пересечению касательных... Понятно, спасибо. А почему именно E onset? Дело вот в чем. E onset потенциал начала восстановления зависит от скорости развертки потенциала всегда. Эта зависимость может небольшая, но он все таки зависит, это не строго термодинамическая величина.

Черненко Сергей Александрович

Да, он зависит, но все-таки не особо сильно, и часто в статьях на эту тему, в публикациях...

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Все-таки, почему E onset? Потому что определяют и по E 1/2, это строго термодинамическая величина.

Черненко Сергей Александрович

Ну мы смотрели статьи аналогичные там по E onset определяли.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Дело в том что нет, у вас не все соединения окисляются и восстанавливаются обратимо. Вот в случае окисления у вас, видите, у вас первые волны необратимы.

Черненко Сергей Александрович

Да, да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

То есть для оценочных, для оценок, эти величины. И скажите, пожалуйста, вот восстановление соединения, по-моему, **103**, оно одноэлектронное? Ну, я вижу, вроде обратимая волна, да? Оно одноэлектродное?

Черненко Сергей Александрович

В каком, еще раз, соединении?

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

103, верхняя циклическая вольтамперограмма. Верхняя левая.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

78e

Черненко Сергей Александрович

Да, **78e**. Ну, первая ступень выглядит обратимой, вторая не очень.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Одноэлектронная первая?

Черненко Сергей Александрович

Мы полагаем что да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

На каком основании?

Черненко Сергей Александрович

Ну, тут есть еще вторая ступень...

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Вторую не рассматриваем. Одноэлектронность первой определяем. Дело вот в чем, потому что тогда если у вас двухэлектронный процесс одновременный, у вас дельта g переноса, потенциал определяется как дельта g переноса пополам. А должно быть единица, для оценки энергии ВЗМО.

Черненко Сергей Александрович

Ну, мы предполагаем, что это одноэлектронный процесс.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

А ширина между пиками какая?

Черненко Сергей Александрович

Ширина между чем, вы сказали?

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Ширина между пиками.

Черненко Сергей Александрович

Ну вот надо смотреть, вот, сейчас...

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

А какая должна быть для одноэлектронного процесса? 0,06, 0,058.

Черненко Сергей Александрович

Да, да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Она у вас такая? Ну, понятно, ясно, спасибо. И еще один вопрос по электрохимии. Что такое 5,1? Вот когда вы считали.

Черненко Сергей Александрович

Потенциал ферроцена.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Что?

Черненко Сергей Александрович

Электрохимический потенциал ферроцена, полуволны ферроцена. Относительно ферроцена считали.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Понятно. 5,1 вольта относительно, какого электрода сравнения окисляется ферроцен при таком потенциале?

Черненко Сергей Александрович

У нас был серебряный электрод сравнения.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

0,4, может быть и больше. Откуда, что это за цифра?

Черненко Сергей Александрович

Потенциал ферроцена

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Это не потенциал ферроцена, это ошибка, вы не понимаете о чем речь идет. Вот как это все считается? Потенциал ферроцена, E 1/2.

Черненко Сергей Александрович

Это наш ноль, по сути.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Абсолютно верно, вот он принимается за ноль. И калибруется на энергию ВЗМО ферроцена, но в жидкости.

Черненко Сергей Александрович

Да, да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Вот отсюда возникают два значения, которые по-разному используются в литературе. Старое значение 5,1, и более общеиспользуемое значение -4,8. Это в жидкости, для жидкости. Это энергия ВЗМО ферроцена. Но не потенциал полуволны ферроцена, как вы написали. Это смешно, потому что растворители до таких потенциалов...

Черненко Сергей Александрович

Ну, конечно...

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

И скажите, пожалуйста, еще вот такой вопрос, по электрохимии. Вот, значит, 5,1, во-первых, это электронвольт. А в качестве потенциала полуволны, мы сегодня уже разобрались... В неводных электролитах. Что вы понимаете под неводными электролитами, которые используются в электрохимии?

Черненко Сергей Александрович

Это вот написано там, Vc_4NPF_6 .

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Это поддерживающий электролит. Поддерживающий. Он растворяется в...

Черненко Сергей Александрович

Ну да, в ТГФ и хлористом метиле.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Но это не неводный электролит. Неводные электролиты, насколько я знаю, это неводные жидкости. То есть терминология здесь неправильная. И вот в литературе используются разные значения, можно 4,8, можно 5,1. То есть это энергия, только потенциала ионизации, с обратным знаком, это энергия ВЗМО, для ферроцена в жидкости. И вот, скажите пожалуйста, еще один вопрос по цикличкам, вот у вас структуры на слайде, где циклическая вольтамперограмма. Первая волна обратима, там фенильный заместитель. А первая волна для соединения, где находится фтор в четвертом положении – нет. С чем это связано?

Черненко Сергей Александрович

Ну, вероятно, необратимое восстановление...

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Ну, это понятно. Что происходит то с соединением? Не задавались таким вопросом?

Черненко Сергей Александрович

Подробно мы это не рассматривали.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Понятно. И, желательно, тогда вы циклички приводите, показать шкалу тока. Потому что у меня возникает сразу следующая логика. Может образовываться свободный радикал, который отхватывает атом водорода, или от растворителя отхватывает. Получается нейтральное соединение, у которого сродство к электрону чуть-чуть меньше. Оно тут же восстанавливается. Отсюда у вас необратимость, она может быть кинетическая. Тогда первая волна для второго соединения двухэлектронная, а для первого одноэлектронная. Понимаете?

Черненко Сергей Александрович

Вполне, может быть так.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, Вячеслав Евдокимович, выходите.

Член диссертационного совета – д.х.н. Платонов Вячеслав Евдокимович

Скажите, пожалуйста, вот определение двухвалентной меди, Cu^{2+} . А в каких соединениях может находиться эта медь, в которых потом можно определить наличие этой меди в этих соединениях с помощью вашего метода. Вот, например, если медь находится в более сильной кислоте, чем ваша кислота, которая определяет эту медь. Например, $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$? То есть соль меди и трифторуксусной кислоты. Я думаю, что трифторуксусная кислота более сильная кислота, чем ваши кислоты, **52-53**, что ли там. Вот как вот с такими вещами быть?

Черненко Сергей Александрович

По этому поводу могу сказать, что мы исследовали мешающее влияние ряда катионов. Обычно, в первую очередь, мешающее влияние исследуют, выбирая другие катионы, которые могут образовать комплексы с нашей аминокислотой. Приведен ряд металлов, и, как видно по диаграмме, эти мешающие катионы металлов не оказывают значимого влияния. А мешающее влияние анионов мы не исследовали.

Член диссертационного совета – д.х.н. Платонов Вячеслав Евдокимович

А, ну ладно.

Черненко Сергей Александрович

Нашей задачей было показать принципиальную возможность использования этих аминокислот для определения меди. Если более глубокую работу по этому направлению проводить, то тут уже другой паспорт специальности получится, по аналитической химии.

Член диссертационного совета – д.х.н. Платонов Вячеслав Евдокимович

Спасибо

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Ольга Анатольевна.

Член диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна

Ну, на часть вопроса моего вы уже ответили, по поводу других катионов, но по поводу тех же комплексов меди, просто хотела узнать, как вы определяли стехиометрию комплекса?

Черненко Сергей Александрович

По методу насыщения. То есть, у нас была одна концентрация лиганда и переменная концентрация меди, мы увеличивали концентрацию меди и смотрели при какой концентрации меди достигается насыщение. Ну, обычно применяют либо Job's plot, по-английски называется, изомолярные серии по-русски, либо метод насыщения.

Член диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна

Ну, еще вопрос по поводу рН, при котором образовывались комплексы. У вас достаточно точное значение, что происходит в промежуточных значениях? Какие-то неполные комплексы с медью?

Черненко Сергей Александрович

Ага, вот, можно посмотреть на нижний рисунок. Что здесь видно? Что при кислом рН наши аминокислоты протонированны и комплексы не образуются. При нейтральной среде начинается образование комплексов и при щелочной среде форма комплексов меняется.

Член диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна

Все, спасибо.

Член диссертационного совета – д.х.н. Зибарев Андрей Викторович

Скажите, пожалуйста, а почему нельзя было синтезировать заведомые комплексы, установить их строение, измерить оптические свойства и уже потом сравнить с тем что видим в растворе?

Черненко Сергей Александрович

Ну, мы не ставили такую задачу. Мы хотели показать принципиальную возможность, что можно использовать аминокислоты для контроля качества питьевой воды.

Член диссертационного совета – д.х.н. Зибарев Андрей Викторович

Показывали, да, хорошо. Но вы же потом прикладываете структуру комплексов.

Черненко Сергей Александрович

Да, да

Член диссертационного совета – д.х.н. Зибарев Андрей Викторович

И было бы логично синтезировать эти вещества

Мы, дополнительно, подтвердили такую структуру, проведя квантово-механические расчеты.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Не подтвердили – предположили.

Черненко Сергей Александрович

Да, предположили

Член диссертационного совета – д.х.н. Зибарев Андрей Викторович

Да, но вы же не показали эти расчеты на экране. И насколько надежные расчеты?

Черненко Сергей Александрович

Да, не хотели это выносить

Член диссертационного совета – д.х.н. Зибарев Андрей Викторович

Правильно делали, что не хотели. Ну ладно.

Черненко Сергей Александрович

В общем, мы предполагаем.

Член диссертационного совета – д.х.н. Зибарев Андрей Викторович

Мое предположение синтезировать – очень простые вещи.

Черненко Сергей Александрович

Ну да, да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Владимир Владимирович.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Двенадцатый слайд пожалуйста, там вот у вас на картинках возможно будет объяснение как из пиридиния получилась аминогруппа?

Черненко Сергей Александрович

Угу, конечно, сейчас, у меня отдельная картинка...

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Да да, я ее увидел, поэтому можно показать.

Черненко Сергей Александрович

Да, это реакция Цинке, именная реакция. В данном случае у нас анилин атакует пиридиновое ядро, затем пиридиновый цикл раскрывается и происходит нуклеофильное замещение.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Анилина там не было, там морфолин был.

Черненко Сергей Александрович

Да, у нас для антрадипиридона морфолин, а для антрапиридонов – анилин. Но они идентично себя ведут, роль одинакова.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

А, то есть механизм такой же, тогда конечно, для морфолина труднее... Ну, хорошо, я понял, ответ есть, подробно разобрано. Спасибо. Теперь по применению, вот по фотохромизму. Чего не хватило вставить в автореферат – это сопоставление. Ну, для феноксиантрахинонов – это известно, да. Для дипиридонов в 6 положении тоже известно. И нет сопоставления по свойствам. Может быть ваши существенно лучше, может быть хуже. По количеству циклов, по квантовым выходам. Где исследовали, хоть и не вы, но тем не менее данные то должны быть, вот как вы сопоставили?

Черненко Сергей Александрович

Сопоставление мы не проводили.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Вот, жаль. И в связи с этим же у вас было, 2 заместителя фенокси, в положении один и шесть. Они проявляют фотохромизм?

Черненко Сергей Александрович

В шестом положении?

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

У вас было два, дизамещенный. По-моему одиннадцатый слайд.

Черненко Сергей Александрович

Да, был. Да, действительно, мы не исследовали фотохромизм этого соединения, но да, по ТСХ мы наблюдаем, что происходит некая реакция при облучении светом, но это будет предметом наших будущих исследований.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

То есть дифенокси тоже проявляет фотохромные свойства.

Черненко Сергей Александрович

Да, да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Спасибо. Так, теперь по применению. Очень хорошо, что у вас достаточно много применений, то, что украшает работу. Большое спасибо за такую работу. Значит, двенадцатый был, да, еще тринадцатый. Давайте посмотрим, что там на двенадцатом было. А, это было как раз по фотохромизму. Так, давайте... А, по фотодинамической терапии. У вас получились активные формы кислорода, они получаются из синглетного кислорода, как известно. И вот здесь были вопросы по триплетным уровням, синглетный кислород получается исключительно из триплетных уровней исходного возбужденного соединения, а не из синглетных. Поэтому, чем лучше люминесценция, тем хуже фотодинамический эффект. У вас люминесценция хороша, там большие квантовые выходы, но это означает, что синглетный кислород будет плохо образовываться. Есть ли такая корреляция?

Черненко Сергей Александрович

Ну самом деле у нас не очень высокий квантовый выход именно для 6-нитро- и б-аминозамещенных антрапиридонов.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

А, то есть для этих как раз может быть такое и есть. Спасибо. Ну и давайте по меди. Вопрос такой, опять же, сопоставлений не хватает. Как по фотодинамической не хватает сопоставлений, очень много соединений, которые проявляют эффект. Сопоставлений нет, даже если у вас хуже, правильно будет сопоставить. И вот здесь. Ну, собственно, что, важно при определении меди или любого вещества? Это константа комплекса образования. Чем выше, тем лучше. И коэффициент экстинкции. Если соединение почти не поглощает, то хоть какая константа, вы не увидите. Два параметра. Определялись ли эти параметры? Просто чтобы сопоставить с другими, с теми же обычными комплексами аминокислот, которые тоже хорошо с медью взаимодействуют? И может быть даже лучше, чем ваши. Поскольку сопоставления нет, то вот эти два параметра хорошо бы знать, определялись ли они и как определялись, если определялись. Коэффициент экстинкции и константа комплексообразования.

Черненко Сергей Александрович

Да, да. Непосредственно коэффициент экстинкции для комплекса мы не определяли, ну, потому что в статьях его часто не спрашивают. Это несколько сложнее, чем просто определить коэффициент экстинкции для свободного вещества. А константы устойчивости - да, определяли. Так тут на слайд не попало. Но могу сказать, сравнить с другими аналогами. Ну, на самом деле уже есть достаточно селективные калориметрические сенсоры на ион меди, конечно же, их достаточно много.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Фенантролин тот же.

Черненко Сергей Александрович

Да. Какое у нас есть преимущество? Ну, тут надо сравнивать экономику. Возможно, наши будут сильно дешевле. Потому что...

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Все, понял. Не определяли, поэтому трудно сопоставить. Ну вот весь вопрос в том, что нет сопоставлений. Есть много заделов на практическое применение, но сопоставление с другими отсутствует. Это недостаток. Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Александр Викторович, остался вопрос?

Член диссертационного совета – д.х.н. Артемьев Александр Викторович

Спасибо. Красивая химия. Работа интересная, такая современная. Много планов. Вопрос у меня в частности такой. По этому слайду, например. Структуры таких комплексов много вопросов вызвали. Вы говорите, с расчетами подтверждали структуру. Но тут немножко про другое. Вот смотрите, у вас тут pH 12 - это сильнощелочная среда. Но вопрос возникает: в такой сильнощелочной среде выживут ли такие комплексы, вот эти структуры? То есть всё-таки при такой концентрации ваших ионов скорее всего вышибет вот эти вот хелаты. Ну или там структуры совсем другие будут. В частности, вот например эта левая структура, где медь координационно ненасыщенная. В общем, координационное число 3 для меди два плюс это как-то ну нетипично. Вопрос так сказать по сильнощелочной среде. Может быть это маловероятно, может, имело смысл какие-то другие альтернативы рассмотреть?

Черненко Сергей Александрович

Ну, да, действительно среда щелочная, однако все равно при этой среде тоже работают. На самом деле много существует сенсоров, которые в этой среде работают.

Член диссертационного совета – д.х.н. Артемьев Александр Викторович

В такой среде маловероятны, наверное, такие структуры, которые вы нарисовали, я к этому.

Черненко Сергей Александрович

Ну, мы предполагаем, что структура такая.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Но это ничем не доказано надежно.

Черненко Сергей Александрович

Надежных, да, нет доказательств.

Павел Сергеевич.

Член диссертационного совета – д.х.н. Постников Павел Сергеевич

День добрый, большое спасибо за хороший доклад, за прекрасную химию. И на самом деле у меня вопрос будет очень практический. Химия очень красивая, но она требует использования ДМСО как сильно сольватирующего растворителя. Что в принципе понятно для нуклеофильного замещения. Но как минимум этот растворитель не технологичен. Вот как-то пытались адаптировать методы для того, чтоб перейти, ну, скажем, в более приятный растворитель. Это первый вопрос. Второй вопрос сюда же, особенно касается solvent-free подхода. Solvent-free подходы очень хорошо соответствуют принципам зелёной химии, и это, конечно, плюс. Но по факту мы как химики solvent-free не очень любим, этот подход, потому что потом выделять всё это дело достаточно тяжело. Вот прокомментируйте процедуру выделения, технологичность использования растворителя, насколько удобно работать.

Черненко Сергей Александрович

Ну, по ДМСО на самом деле не хочу ничего плохого насчёт него сказать, но на самом деле он низкотоксичным считается, одним из наиболее безопасных растворителей для работы. Что касается процедуры выделения, ну вот, например, при взаимодействии 1-тозилантрапиридонов с первичными аминами - это да, протекает без растворителя, то есть в массе амина. На самом деле это очень удобно потом выделять, потому что мы реакционную смесь просто выливаем в воду, и у нас амин остаётся в воде, а наш продукт выпадает просто в осадок. Ну, вот и всё. Сейчас такая схема у нас реализуется. Это очень удобно на самом деле очищать.

Член диссертационного совета – д.х.н. Постников Павел Сергеевич

Спасибо

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Давайте к органической химии вернёмся. Давайте слайд 5 для начала. Так, вот здесь вы сказали, что на первом этапе вы алкилировали, а потом ацилировали. А чем вы алкилировали? Я что-то не увидел.

Черненко Сергей Александрович

Ну, в зависимости от заместителя это либо йодистый метил, либо йодистый бутил. Такие небольшие.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Такие небольшие, да?

Черненко Сергей Александрович

Да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, следующий слайд, 6. Так, тут нарисованы квантовые выходы, а химические выходы проведены только для двух соединений. Какие были выходы в зависимости от того, какой вы использовали реагент? Химические.

Черненко Сергей Александрович

С первичными аминами выходы очень хорошие, часто даже количественные. То есть при взаимодействии, допустим, с бутиламином или с аминоэтанолом после реакции просто смесь выливаем в воду, и у нас на шотте после промывки, просто водой, оказывается чистый продукт по данным ЯМР. С ароматическими аминами тут похуже, там в районе 80 процентов выхода. С О-нуклеофилами, там от 80 до 90.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, ну вот тут вот вверху написано 50 процентов, не похоже на 80.

Черненко Сергей Александрович

А это вторичный амин. Там морфолин.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

А другие вторичные вы не брали?

Черненко Сергей Александрович

Да, только с морфолином пробовали.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

С S-нуклеофилами хорошо было, да?

Так, слайд восьмой. Так, сказали, что проблема в том, что они плохо растворимы, но не сказали в чём.

Черненко Сергей Александрович

Да на самом деле, ну вот, допустим оксазин **48**, ну в чём он неплохо растворяется? Спирт, хлороформ, ТГФ, ну, в ДМСО неплохо, в воде понятное дело не растворяется.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Вот ваш целевой растворитель, то есть в чём вы хотели увеличить растворимость? Ну обычно многие исследования, допустим спектры поглощения, мы обычно записываем в спирте. По отношению к спирту. Если это электрохимия, то ТГФ, хлористый метилен.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

И эта задача была решена? Это вы не сказали.

Черненко Сергей Александрович

Да. После того, как мы проалкилировали оксазин, у нас растворимость сильно улучшилась.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Растворимость в спирте?

Черненко Сергей Александрович

И в спирте, и в хлористом метиле. То есть, да, у них полярности разные, но, тем не менее, всё равно примерно одинаково растворяются.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, хорошо, 11 слайд. Вот там у вас происходит окисление, сульфоксид. А сульфид образуется, нет?

Черненко Сергей Александрович

По данным ЯМР и элементного анализа только сульфоксид образуется.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Насколько точен был данный элементный анализ для такой большой молекулы? Куча кислорода.

Черненко Сергей Александрович

Мы основывались на элементном анализе.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

ВЭЖХ-МС сделали, нет?

Черненко Сергей Александрович

Нет, нет.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, ладно, и 16 слайд. Так, вот здесь у вас нарисована рацемическая аминокислота. Она действительно рацемической была?

Черненко Сергей Александрович

Мы брали L-аминокислоту.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Ну, так и нужно было написать.

Черненко Сергей Александрович

Принял.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, ещё вопросы есть? Ну, наверное, достаточно. Все, спасибо. Переходим к следующему пункту, а именно выступлению научного руководителя. Слово

предоставляется Фисюку Александру Семеновичу, доктор химических наук, заведующему лаборатории «Новые органические материалы», Балтийского Федерального университета имени Иммануила Канта. Большое спасибо, что до нас добрались.

Научный руководитель — д.х.н. Фисюк Александр Семенович

Сергей Александрович закончил Омский университет, специализировался не на кафедре органической химии, а на аналитике. Но работал с нашими соединениями. И по получению диплома я его пригласил в лабораторию к нам, он работал в качестве аналитика. Поэтому он все приборы, которые, собственно, у нас были - это и хромасс, и жидкостной хроматограф и электронные спектры, и ИК, и всё остальное - он просто руками всё попробовал и всё освоил, да. Вот здесь много таких свойств, которые в принципе прикладные. Мы, конечно, вроде как и не планировали с самого начала этим заниматься, но, как Ландау говорил, всё, что есть научного в химии - это физика, а всё остальное - это кухня. Ну вот в этом и есть интрига и интерес в органической химии, потому что ты иногда не знаешь, какое блюдо получится у тебя. Вот это всё зависит на самом деле, вот то, что выявлено, да, это зависит от Сергея Александровича. Потому что, например, те же самые фотохромные соединения, он мне как-то обратил внимание, что на пластинке, например, при облучении УФ-светом, они меняют цвет. А потом положишь пластинку - они опять превращаются. То есть цвет меняется.

Я показал это профессору Андрею Львову, он работает с фотохромными соединениями. Он говорит: «присылайте». Мы целую серию сделали, послали. Вот оказались вот такие интересные соединения новые, и это позволило публиковать, например, работу в «Organic Letters». Ну вот, поначалу органика после аналитики не очень хорошо получалась, но потом всё наладилось. Да, и Сергей освоил, в общем-то, все методы, которые должен знать органик. Но, тем не менее, чувствуется в его работе немножко аналитический такой акцент. Всё, что сделано по поводу сенсоров на медь, он сделал всё собственными руками, да, и вполне осознанно здесь отвечал, мне кажется, на все вот эти вопросы. Вот. Я считаю, что Сергей созрел уже полностью как кандидат наук, да, и призываю голосовать за него.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Соответствует искомой специальности и искомой степени?

Научный руководитель — д.х.н. Фисюк Александр Семенович

Соответствует, да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Теперь слово предоставляется к Сергею Сергеевичу для оглашения документов, поступивших в адрес совета.

Учёный секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Начнём с заключения организации, в которой выполнялась работа. Это Омский государственный технический университет. Диссертация «3H-Нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы. Синтез и свойства» выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Новые

органические материалы» ФГАОУ ВО Омского государственного технического университета. В 2016 г. соискатель Черненко С. А. окончил бакалавриат (направление 04.03.01 Химия), а в 2018 г. Магистратуру (направление 04.04.01 Химия) ФГБОУ ВО ОмГУ им. Ф. М. Достоевского. В период подготовки диссертации соискатель Черненко Сергей Александрович работал в ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет» в должностях: ассистент, младший научный сотрудник, старший преподаватель и старший преподаватель по совместительству в настоящее время. А также работал в ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского» в должностях: инженер-исследователь, младший научный сотрудник, совместительство. И в настоящее время работает начальником отдела ООО «НТЦ «Интайр»». В период с 01.10.2020 по 30.09.2024 обучался в очной аспирантуре ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет» по направлению 1.4.3 – Химические науки (органическая химия).

Диплом об окончании аспирантуры по направлению 04.06.01 – Химические науки, органическая химия с приложением к нему выдан в 2024 г. Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования Омский государственный технический университет. Справка о сдаче кандидатских экзаменов и справка об обучении выданы в 2026 г. Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Омский государственный технический университет». Научный руководитель – д.х.н., профессор, Фисюк Александр Семёнович. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта».

Заключение принято на заседании кафедры «Химия и химическая технология» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет». Присутствовало на заседании 23 человека. Результаты голосования: «за» - 23 человека, «против» - 0 человек, «воздержалось» - 0 человек, протокол № 2 от «31» января 2026 года. Подписано председателем заседания доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой «Химия и химическая технология» ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет» А. В. Мышлявцевым и секретарем, учебным мастером кафедры «Химия и химическая технология» ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет» И. М. Епендиевой 16 февраля 2026 года. Заключение утверждено проректором по научной и инновационной деятельности Омского государственного технического университета, д.т.н., профессором Ложниковым Павлом Сергеевичем.

К заключению организации есть приложение, в котором заключается, что разработка новых методов получения, изучение свойств 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов является актуальной задачей. Ализарин и его производные являются структурной основой для большого количества красителей, пигментов и аналитических реагентов. К числу таких соединений относятся антрапиридоны 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы, использующиеся как люминесцентные хемосенсоры для определения различных анионов и катионов, в том числе в живых клетках. Производные антрапиридона обладают выраженной биологической активностью. Они используются как флуоресцентные добавки в полимерных смесях, цветные чернила для струйных принтеров и пигменты для красок. В их ряду найдены вещества, обладающие противовирусной и противораковой активностями.

Некоторые представители этих соединений, являющиеся ингибиторами киназы 1, регулирующей сигнал апоптоза ASK1. Несмотря на их широкое использование, методы получения антрапиридонов не всегда оптимальны, часто протекают в жестких условиях и с низкими выходами. Одним из давно известных подходов к синтезу 1-функциональнозамещенные антрапиридонов является реакция Кэмпса. Однако и она реализована не в полной мере. Например, 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы до недавнего времени получены не были. Количественные данные о спектрах испускания этих соединений в научной литературе представлены лишь на немногих примерах.

Личный вклад автора состоял в сборе, систематизации и анализе литературных данных о существующих методах получения производных 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов и бензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов, экспериментальных исследованиях, относящихся к синтезу, изучению строения и свойств полученных соединений. Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении экспериментов, написании научных статей и представлении полученных результатов на научных конференциях. Научная новизна и теоретическая значимость. Показано, что взаимодействие *N*-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил)хлорацетамидов и *N,N'*-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1,5-диил)дихлорацетамидов с *p*-толуолсульфонатом натрия в присутствии поташа в ДМФА приводит к ранее неизвестным 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионам и 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионам. Установлено, что реакция 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов с *N*-, *O*- и *S*-нуклеофилы протекает в мягких условиях и приводит к замещению тозильной группы. Найдены закономерности взаимодействия 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионах с нуклеофилами. Выявлено влияние строения синтезированных соединений на их фотофизические свойства. Впервые установлено, что 1-фенокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы обладают фотохромными свойствами. Показано, что взаимодействие 1,7-диаминобензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов с ароматическими альдегидами в полифосфорной кислоте при нагревании приводит к ранее неизвестным 4,10-диарил-1,7-дигидробензо[*lmn*][3,7]фенантролин[2,1,10,9-*defgh*][2,8]фенантролин-2,8-дионам. Изучены их фотофизические, электрохимические и электронные свойства.

Практическая значимость работы. Разработаны препаративные методы синтеза 1-функциональнозамещенных 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионам, и 1,7-дизамещенных [1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов. В ряду синтезированных соединений выявлены новые эффективные люминофоры. Разработаны люминесцентные красители для визуализации липидных капель в живых клетках. Найдены соединения, проявляющие фототоксическое воздействие по отношению к клеткам карциномы молочной железы человека линии ВТ 474. Разработаны производные антрапиридона и α -аминокислот, которые можно использовать как аналитических реагентов для селективного и чувствительного фотометрического определения катионов *Cu* два плюс, а также для определения катионов *Cu* два плюс на уровне ПДК невооруженным глазом. Разработан способ получения новых производных тетраазакоронена, представляющие интерес в качестве материалов для органической электроники. Методология и методы исследования. Для установления строения и изучения свойств полученных соединений применялся ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) ^1H и ^{13}C , двумерная корреляционная ЯМР спектроскопия, ИК-, УФ- и флуоресцентная

спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ.

Апробация научных результатов. Материалы диссертации представлены на всероссийских и международных конференциях: Международная конференция «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии» (Екатеринбург, 2020); 12, 13, 14, 15-ая Международная конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2022, 2023, 2024, 2025); Всероссийская конференция «Теоретическая и экспериментальная биофизика» (Пушино, 2023); 7-ая Международная конференция «Северо-Кавказский симпозиум по органической химии» (Ставрополь, 2024); 8-ая Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2024); 11ый Всероссийский форум «ХимБиоSeasons 2025» (Калининград, 2025). Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК и индексируемые в Web of Science и Scopus, 9 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций.

Согласно паспорту специальности 1.4.3. – Органическая химия, представленная работа соответствует пунктам. Пункт 1 – Выделение и очистка новых соединений. Пункт 2 – Открытие новых реакций органических соединений и методы их исследования. Пункт 3 – Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул. Пункт 7 – Выявление закономерностей типа «структура – свойство». Диссертационная работа соответствует требованиям, установленным п. 14 Положения о присуждении ученых степеней. Текст диссертации представляет собой самостоятельную научно-квалификационную работу, не содержит заимствованного материала без ссылки на автора и источник заимствования. Диссертационное исследование не содержит результатов научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов. Диссертация «3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы. Синтез и свойства» Черненко Сергея Александровича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Вот. С заключением организации, в которой выполнялась работа – закончено. Дальше идет отзыв ведущей организации. Ведущей организацией выступил Институт органического синтеза им. Постовского УрО РАН. Так, я егочитаю.

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа С.А. Черненко посвящена разработке новых методов синтеза и изучению свойств антрапиридонов и родственных им бензодихинолиндионов. Выбор темы представляется обоснованным и своевременным. Антрапиридоны относятся к классу гетероциклических соединений и представляют большой практический интерес, так как обладают ценными фотофизическими свойствами, могут использоваться в качестве люминесцентных красителей и сенсоров, а также рассматриваются как перспективные материалы для органической электроники и биомедицинских исследований. За последние 25 лет было опубликовано более 90 патентов посвященным применению этих соединений в качестве красителей. Несмотря на известность антрапиридинового фрагмента, методы получения 1-функциональнозамещенных производных данного ряда до настоящего времени ограничены: многие из них требуют жестких условий, характеризуются недостаточной универсальностью и не всегда обеспечивают высокие выходы целевых продуктов. В этой связи разработка удобных и эффективных подходов к синтезу новых 1-*N*-, *O*- и *S*-

замещенных антрапиридонов, изучение их фотофизических свойств и поиск практически полезных соединений этого ряда является актуальной задачей.

Структура и содержание работы. Диссертация построена по классической схеме и включает введение, три главы, заключение, список литературы и приложение. Работа изложена на 163 страницах, содержит 25 рисунков, 68 схем и 22 таблицы. Список источников включает 274 наименования, что свидетельствует о хорошей проработке автором современного состояния исследуемой проблемы. Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту. Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, посвященный синтезу, свойствам и применению антрапиридонов и родственных соединений. Автором выполнен большой объем аналитической работы, систематизированы сведения о способах синтеза, химических превращениях, фотофизических и электрохимических свойствах, а также областях применения исследуемых соединений. Литературный обзор логично построен и подводит к постановке задач собственного исследования. Во второй главе подробно изложены результаты оригинальных исследований автора. Последовательно рассмотрены синтез исходных соединений, получение 1-тозилантрапиридонов и 1,7-дитозилбензодихинолиндионов, их реакции с различными нуклеофилами, превращения amino- и нитропроизводных, аннелирование, одnoreакторный синтез, получение тетраазокороненов, изучение фотохромизма, а также прикладные аспекты, связанные с клеточной визуализацией липидных капель и созданием молекулярных сенсоров для Cu два плюс. Следует отметить широту охвата задач и удачное сочетание классического органического синтеза с исследованиями свойств и функциональной активности полученных соединений. Третья глава содержит экспериментальную часть, выполненную на хорошем методическом уровне. Описание синтезов, условий проведения реакций и характеристик полученных соединений является достаточным и соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным исследованиям в области органической химии.

Научная новизна работы. К числу основных научных результатов диссертационной работы следует отнести разработку метода получения ранее неизвестных 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов и 1,7-дитозилбензо[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]дихинолин-2,8(3*H*,9*H*)-дионов на основе соответствующих хлорацетамидов, а также исследование реакционной способности этих соединений в реакциях с *O*-, *N*- и *S*-нуклеофилами, позволившее установить закономерности замещения тозильной группы и получить широкий ряд новых функциональнозамещенных производных. Изучено влияние строения полученных соединений на их фотофизические характеристики. В ряду исследованных веществ выявлены эффективные люминофоры, а также впервые показано, что 1-арилокси-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы обладают фотохромными свойствами. Помимо этого, были проведены исследования, связанные с синтезом новых тетраазокороненовых систем и изучением их фотофизических, электрохимических и электронных свойств.

Практическая значимость работы заключается в разработке препаративных методов синтеза новых производных антрапиридона и бензодихинолиндиона, выявлении соединений с ценными люминесцентными характеристиками, разработке селективного люминесцентного красителя для визуализации липидных капель в живых клетках, обладающего большим сдвигом Стокса, а также разработке серии колориметрических зондов для чувствительного и селективного определения катионов меди(II).

Колориметрические сенсоры позволяют определять Cu^{2+} невооруженным глазом в питьевой воде на уровне ПДК. Степень обоснованности и достоверности результатов. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Для установления строения синтезированных соединений и исследования их свойств автором использован современный комплекс физико-химических методов: ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК-, УФ- и флуоресцентная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, элементный анализ. Экспериментальная часть диссертации изложена подробно и позволяет воспроизвести описанные методики. Выводы работы логично вытекают из приведенных экспериментальных данных и находятся в соответствии с поставленными целью и задачами исследования.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях. По теме работы опубликованы 4 статьи в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК и индексируемых в международных базах данных, а также 9 тезисов докладов. Это свидетельствует о достаточной степени апробации результатов и их востребованности научным сообществом.

Замечания и вопросы по диссертационной работе. По диссертационной работе имеются отдельные замечания и вопросы. Первый. В разделе, посвященном одnoreакторному синтезу замещенных антрапиридонов, было бы полезно более подробно сопоставить преимущества и ограничения одnoreакторного и двухстадийного подходов с точки зрения препаративной ценности, необходимости дополнительной очистки и технологической применимости. Второй. В части работы, связанной с визуализацией липидных капель в живых клетках, желательнее было бы привести более развернутое количественное сравнение разработанных красителей с коммерческими аналогами по фотостабильности, яркости сигнала и селективности накопления в одинаковых условиях эксперимента. Третий. Почему сульфиды **57**, **58c** и **59b** (стр. 53) в спирте не флуоресцируют? Четвертый. 1-(Алкиламино)антрахиноны **2a-c**, N-(9,10-антрахинон-1-ил)хлорацетамиды **3**, **5a-c**, а также соединения **4**, **6**, **100** и **74** получены по известным методикам. Диссертант приводит их ^1H и ^{13}C ЯМР, ИК-спектры, температуры плавления, но не указывает, как эти характеристики соответствуют литературным данным. Пятый. Каков механизм перегруппировки интермедиата на схеме 6 (стр. 46) в продукт **45**? Шестой. Присутствуют ошибки на схемах. Например, в формуле антрапиридона **24** на схеме 8 на стр. 15 лишняя метильная группа у атома N. На схеме 15 (стр.60) приводятся условия окисления нафтиридина **79** воздухом при 80 °C, а в тексте говорится о комнатной температуре. На схеме 9 на стр. 50 приведенные условия и выходы не соответствуют обсуждаемому в тексте, где сказано, что с фенолами выходы меньше, чем с алкоголятами, а на схеме наоборот. Седьмой. В тексте диссертации есть опечатки нумерации соединений. Например, на стр. 16 «для получения 1-амиантрапиридонов **29a-m...**», надо 1-аминоантрапиридонов **35a-m**; на стр. 67 в 1 абзаце раздела 2.10 в 5 строке «тетраазакороненов **103-106**», надо 103-105; на стр. 77 в табл. 19 ошибка номера соединения в 1 колонке **54**, надо **45**. Отмеченные замечания не снижают общего высокого уровня и научной значимости работы, а также не противоречат выводам, сделанным по итогам исследования.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов. Результаты исследования могут быть полезны организациям занимающимся органическим синтезом: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский

государственный университет, Северо-Кавказский федеральный университет, Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, ФГБУН институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Институт им. А.Е. Фаворского СО РАН и других организациях занимающихся проблемами современной органической химии.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Заключение. Диссертационная работа Черненко Сергея Александровича «3*H*-Нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы. Синтез и свойства» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача органической химии, связанная с разработкой новых методов синтеза функционально замещённых антрапиридонов и родственных соединений, установлением закономерностей их реакционной способности и выявлением практически полезных свойств. По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, объёму экспериментального материала, достоверности полученных результатов соответствует п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», п. 2. Открытие новых реакций органических соединений и методы их исследования, п. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул» и п. 7 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство» паспорта научной специальности 1.4.3. Органическая химия и требованиям ВАК РФ установленным пунктом 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 в действующей редакции, а ее автор, Черненко Сергей Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — Органическая химия.

Настоящий отзыв рассмотрен и утвержден на заседании совместного научного семинара лаборатории асимметрического синтеза и лаборатории медицинской химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, протокол № 3 от 30 марта 2026 года. Отзыв составлен Красновым Виктором Павловичем, членом корреспондентом РАН, доктором химических наук, профессором заведующий лабораторией асимметрического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук. А так же Королёвой Мариной Анатольевной, кандидатом химических наук, научным сотрудником лаборатории асимметрического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук. Подписи В.П. Краснова и М.А. Королёвой заверены ученым секретарем ИОС УрО РАН, к.т.н О.В. Красниковой 30 марта 2026 года и утвержден исполняющим обязанности директора Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, доктором химических наук Бургарт Яниной Валерьевной, 31 марта 2026 года.

В диссертационный совет пришли 3 отзыва на автореферат, все отзывы с высокой оценкой работы. Первый отзыв подготовлен ведущим научным сотрудником лаборатории азотсодержащих соединений, доктором химических наук, профессором Ангилиной Николаевной Кравченко. Отзыв без замечаний. Второй отзыв подготовлен заведующим отделом органического синтеза Института органической химии УрО РАН, доктором

химических наук, профессором Шкляевым Юрием Владимировичем. Отзыв без замечаний. И третий отзыв подготовлен старшим научным сотрудником лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии имени Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, кандидатом химических наук, по специальности 1.4.1, неорганическая химия, Заировым Рустэмом Равильевичем.

У Рустама Равильевича возникло три вопроса и замечания. Я их зачитаю. Первое. В целях работы заявлено выявление связи «строение – фотофизические свойства» для синтезированных 3Н-нафто[1,2,3-de]хинолин-2,7-дионов, однако обсуждение влияния природы заместителя, его положения, степени аннелирования на максимумы поглощения, испускания и квантовые выходы люминесценции в автореферате представлено недостаточно полно. Второе. В разделе 2.12 в качестве основных коммерческих аналогов рассматриваются Nile Red и BODIPY 493/503. Однако сравнение выполнено преимущественно по селективности распределения и величине Стоксова сдвига, в то время как вопросы сопоставления по яркости, квантовому выходу флуоресценции, фотостабильности не освещены. Третье. В разделе 2.13 представлен способ определения ионов Cu^{2+} при pH 7.4 и 11.9 в присутствии других мешающих катионов, а также заявлена возможность определения Си два плюс в водопроводной воде. Влияют ли другие потенциальные мешающие ионы, такие как карбонаты, гидрокарбонаты, фосфаты, на определение ионов меди? Сохраняет ли медь свою ионную форму при pH 11.9, заданной системой NaCl и NaOH? В остальном отзыв положительный.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Можно ответить на вопросы.

Черненко Сергей Александрович

Ответ на первый вопрос. Нужно ли зачитывать вопрос?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Нет, нет, можно сразу ответы.

Черненко Сергей Александрович

Ответ на первый вопрос. Если говорить о выходах по одnoreакторному и двухреакторному синтезу, то они различаются не сильно. Если сравнивать трудозатраты, то однозначно сказать нельзя. Во многих случаях двухстадийный синтез идет чище. Продукт не требует дополнительной очистки колоночной хроматографией. Поэтому есть преимущества и у одnoreакторного, и у двухреакторного синтеза. Ответ на второй вопрос. С Nile Red селективность окрашивания липидных капель сравнивали. Наши красители более селективны. Сравнение фотостабильности и яркости сигнала не проводили, но думаем сделать это в будущем. Третье. Атом серы находится в 3-м периоде периодической таблицы, а атом углерода во 2-ом, их орбитали хуже перекрываются. Поэтому, по сравнению с атомами N и O перенос заряда будет осуществляться хуже. Кроме того атом серы тяжелее - эффект тяжелого атома, безызлучательная потеря энергии. Четвертое. Ответ: ^1H и ^{13}C ЯМР, ИК-спектры и температуры плавления для **2a-c**, **3**, **5a-c**, **74** и **100** не приводятся, т.к. это известные соединения и получены по опубликованным методикам. Соединения **4** и **6b**

получены нами впервые, по разработанной нами методике, для них приведены упомянутые выше данные.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Тем не менее, все равно следовало бы указать и сопоставить с литературными данными.

Черненко Сергей Александрович

Пятое. По механизму, это внутримолекулярное нуклеофильное ароматическое замещение S_NAr. Шестое. С замечаниями согласны. Так, далее, автореферат. По поводу того, что в автореферате недостаточно полно раскрыта зависимость структура – свойства – эти данные представлены в полном тексте диссертационной работы. Объем автореферата ограничен. Про сравнение с коммерческими аналогами, ранее уже ответили на этот вопрос. И последний вопрос. Мы провели оценку селективности по отношению к ряду мешающих катионов. Как видно из рисунка, они практически не имеют влияния. Влияние таких мешающих анионов, как карбонаты, гидрокарбонаты и фосфаты, мы не исследовали. В присутствии аминокислот **81-83, 85** медь при рН 11.9 находится в виде растворимого комплексного соединения.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

А вы вообще, в каком виде медь использовали?

Черненко Сергей Александрович

CuCl₂

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, спасибо. Принимаем ответы? Все, спасибо. Так, переходим тогда к выступлению официального оппонента. Первый выступающий – Аксенов Николай Александрович, доктор химических наук, заведующий кафедрой органической химии, Северо-Кавказского федерального университета. Спасибо, что нашли возможность к нам приехать.

Официальный оппонент – д.х.н. Аксенов Николай Александрович.

Благодарю за представление. Здравствуйте, уважаемый председатель, члены комиссии, присутствующие. Мы, конечно, хотим, прежде всего, выразить огромное удовольствие присутствовать здесь и иметь возможность выразить своё мнение о данной, безусловно, интересной работе.

Зайду ненадолго издалека. 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 паратолуолсульфинатом 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(3Н,9Н)-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(3Н,9Н)-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 полупроводниковых наиболее материалов. подходящих. Результаты для показали создания 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, ¹³C, 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. Первое. 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. Имидазы **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» Второе. Страница 68. Превращение **99-100** демонстрирует замещение пиридина на аминогруппу, однако очевидного источника азота в реакции нет. Кроме того, в данном случае паратолуолсульфинат заменен на пиридин. В чем причина смены условий в данном случае? Третье. 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? Четвертое. Пиридиновый изомер, образующийся при изомеризации 1-арилоксизамещенных антрапиридинов представляется достаточно устойчивым. Тем не менее, считывание данных затрудняется обратным процессом. Рассматривали ли вы введение электрофильных групп в положение 4 для перехвата алколюлят аниона? Подобные системы будут интересны в качестве постоянной однократно записываемой памяти **WORM**. Пятое. 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. Шестое. 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, скорее, отражают интерес к работе Черненко С. А. «3H-Нафто[1,2,3-de]хинолин-2,7-дионы. синтез и свойства», которая по актуальности, новизне, научной и практической значимости, полностью соответствует требованиям пунктов 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 3Н-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. Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо, Николай Александрович. Можно отвечать.

Черненко Сергей Александрович

По замечаниям согласны. Реакцию Цинке уже разбирали, здесь нуклеофил атакует пиридиновое ядро. Альтернативный способ получения, через взаимодействия 1,7-дитозилантрадипиридонов с аммиаком в растворе ДМСО протекает с меньшими выходами, поэтому мы использовали уже проработанный путь через реакцию Цинке. Нуклеофильный катализ для реакции нуклеофильного ароматического замещения мы не применяли. Если Вы имели в виду использование в качестве катализатора меркаптанов, то меркаптаны являются хорошими нуклеофилами, но не очень хорошими уходящими группами, по сравнению пара-толуолсульфиминовой кислотой. По четвертому вопросу, эта тема станет предметом наших будущих исследований. Пятый. В рамках диссертационной работы такие исследования мы не проводили, но у нас большие планы на эти соединения. Полагаем, что одноэлектронный перенос из возбужденного состояния в среду вполне возможен. Например, было установлено, что при окрашивании клеток 6-аминоантрапиридонами и последующим облучением происходит генерация активных форм кислорода, которая приводит к гибели клеток. Гашение флуоресценции при комплексообразовании вероятно происходит из-за переноса энергии на парамагнитный центр – меди два плюс.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, удовлетворены?

Официальный оппонент – д.х.н. Аксенов Николай Александрович.

Да, да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, спасибо, переходим к выступлению второго оппонента. Это Савельев Виктор Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории медицинской химии нашего института. Виктор Александрович.

Официальный оппонент – к.х.н. Савельев Виктор Александрович.

Добрый день, уважаемые коллеги. Диссертационное исследование Черненко Сергея Александровича посвящено поиску новых эффективных методов синтеза антрапиримидинов на основе коммерчески доступных 1-аминоантрахинона и 1,5-диаминоантрахинона, изучению их химических и фотофизических свойств с целью поиска

новых соединений с практически полезными свойствами. Производные 9,10-антрахинона – один из важнейших классов органических соединений, нашедших применение в практической деятельности человека с давних времён. В наибольшей степени производные антрахинона, в том числе и аннелированные гетероциклические, используются в качестве красителей, а с развитием новых отраслей науки и техники они нашли применение и в более новых технологиях. Антрапиридоны используются в качестве люминесцентных хемосенсоров в аналитической химии, флуоресцентных добавок к материалам. Кроме того, производные антрапиридина обладают выраженной фармакологической активностью. В связи с вышеизложенным актуальность диссертационной работы Черненко С.А. не подлежит сомнению.

Литературный обзор. Диссертация имеет традиционное построение и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, изложения основных результатов и выводов работы и списка литературы. Литературный обзор посвящен производным антрапиридонов, в нем достаточно подробно отражены те реакции, которые приводят к образованию антрапиридинового остова. Автор достаточно подробно и логично анализирует известные из литературных источников реакции антрапиридонов, делая упор на реакциях, связанных с пиридиновым фрагментом. В обзоре значительное внимание уделено изучению фотохромных, фотофизических и электрохимических свойств этих соединений. В заключительном разделе литературного обзора достаточно подробно изложены примеры практически полезных свойств и возможности применения антрапиридонов в практической деятельности человека. В целом обзор написан хорошим языком, четко структурирован, включает около 180 ссылок на литературные источники, из них три четверти за последние 20 лет, и отражает добротную работу автора с литературой. Заключительные фразы литературного обзора плавно подводят к изложению основных результатов диссертационного исследования.

Научная новизна. На первоначальном этапе исследования было обнаружено, что в условиях реакции нуклеофильного замещения хлора в 1-хлорацетиламиноантрахиноне на пара-толуолсульфинильный заместитель сразу же протекает реакция циклизации с образованием антрапиридинового остова. Автором изучена эта реакция и для некоторых 4-замещенных и N-замещенных производных аминокантрахинона. Кроме того, на основе производных 1,5-диаминоантрахинона были получены и антрахиноны, аннелированные с двумя пиридиновыми циклами. Далее значительная часть работы посвящена изучению химических свойств новых полициклических соединений. Довольно подробно изучены реакции нуклеофильного замещения толуолсульфонильной группы N-, O- и S-нуклеофилами. Диссертантом были предприняты успешные попытки однореакторного синтеза, и было показано, что можно последовательно вести в одной колбе циклизацию и нуклеофильное замещение толуолсульфонильной группы на различные заместители. Вызывает интерес раздел работы, посвященный аннелированию и построению сложных полициклических структур. Для производных антрахинона большое значение имеют электронные спектры. В представленной диссертационной работе приведены электронные спектры поглощения и испускания синтезированных соединений, рассчитаны квантовые выходы. Для некоторых соединений изучено влияние растворителей на фотофизические характеристики.

Практическая значимость. В ходе работы диссертантом предприняты попытки найти практическое применение синтезированных в работе соединений. Была изучена способность ряда антрапиридонов окрашивать биологические среды и показано, что 1-бутиламино-3-бутил-6-нитроантрапиридон окрашивает исключительно липидные капли и может использоваться для визуализации этих органелл. Производные антрапиридона, содержащие в положении 1 аминокислотный фрагмент, показали способность образовывать с катионами двухвалентной меди окрашенный комплекс и могут использоваться в качестве аналитического реагента для определения меди в водных средах колориметрическим методом на уровне ПДК. Экспериментальная часть. Диссертация Черненко Сергея Александровича представляет собой добротную синтетическую работу, в которой описано около сотни новых соединений. В экспериментальной части Черненко С.А. показал себя опытным, разноплановым химиком-синтетиком. В работе использованы достаточно разнообразные химические превращения, синтетические методы и реагенты. Кроме того, в диссертационной работе широко используются различные физико-химические методы исследования органических соединений. Для установления и подтверждения состава и структуры синтезированных продуктов применялись элементный анализ и спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . Импонирует стремление диссертанта использовать и старые классические методы спектроскопии — ИК и УФ, особенно важные в химии хинонов и хиноидных соединений.

В работе отсутствуют принципиальные ошибки и недостатки, снижающие её научную ценность. Тем не менее, по ходу прочтения работы возникли некоторые вопросы и замечания. Утверждение на стр. 44 об устойчивости связи C-S к действию нуклеофилов, на мой взгляд, является спорным. При описании синтеза тетразокороновенов можно было бы более подробно осветить предполагаемый механизм образования диаминобензодихинолиндионов при взаимодействии 1,5-бисхлорацетиламиноантрахинонов с пиридином и морфолином последовательно. Во введении написано об использовании в работе двумерной спектроскопии ЯМР, однако ни в тексте обсуждения результатов, ни в экспериментальной части нет никакого упоминания об этом. В начале экспериментальной части утверждается о съёмках спектров ЯМР ^{13}C в режиме J-модуляции, но при этом в описании спектров нет никакого, хотя бы неполного, отнесения сигналов типа C=O, CH, CH₂. Известно, что производные антрахинона, тем более аннелированные полициклические, зачастую являются высокоплавкими твёрдыми продуктами. Следовало бы предусмотреть альтернативные методы определения температуры плавления, помимо прибора с ограничением температурного интервала до 250 °C. В тексте диссертации встречаются досадные описки и опечатки, самое обидное, что опечатка, влияющая на смысл, вкралась и в первый вывод в тексте автореферата и диссертации.

Представленный в диссертационной работе материал опубликован в виде 4 статей в международных журналах. Результаты работы докладывались на 9 всероссийских и международных конференциях в Омске, Екатеринбурге, Калининграде, Пушкино, Ставрополе. Автореферат диссертации написан хорошим языком, кратко и, в то же время, понятно и логично. Текст автореферата достоверно отражает основные результаты и выводы диссертационной работы.

В заключение следует отметить, что работа Черненко С.А. выполнена в актуальном направлении, на достаточно высоком научном уровне, характеризуется высоким уровнем эксперимента, широким применением современных методов установления строения соединений. Представленное исследование интересно и значимо не только для химии хинонов и хиноидных соединений, но и для синтетической органической химии в целом, а также для аналитической химии. Таким образом, диссертационная работа Черненко Сергея Александровича соответствует критериям изложенным в пунктах с 9-14 установленным «Положением о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (в действующей редакции), а сам Черненко Сергей Александрович несомненно заслуживает присвоения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия. У меня все, благодарю за внимание.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо, Виктор Александрович. Так, ответьте на вопрос пожалуйста.

Черненко Сергей Александрович

По поводу устойчивости связи C-S к действию нуклеофилов.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Поднимите микрофон.

Черненко Сергей Александрович

Тут какая ситуация, тут все зависит от того, активирована ли эта связь присутствием акцептора или нет. Если нет акцептора, то эта связь устойчива к действию нуклеофилов. В качестве примера может служить промышленный синтез полиэфиркетона, который протекает при нагреве в 300 градусов цельсия в дифенилсульфоне и сам растворитель при этом никак в реакции не участвует. И в целом такие сульфоны используют в качестве высококипящих растворителей. Но есть, конечно же, и другой пример. Допустим, реакция гидразина с 2,4-динитрофенилсульфоном – эта реакция протекает энергично или быстро. В этом случае связь C-S активирована присутствием акцептора. Поэтому если акцептор отсутствует, то сульфоны устойчивы к действию нуклеофилов. Механизм реакции Цинке был рассмотрен ранее. Мы применяли двумерную спектроскопию ЯМР для некоторых соединений, но эти данные не вошли в диссертацию. Для подтверждения строения мы, конечно, соотносили сигналы в спектрах ^{13}C . Если спектр записан в режиме J-модуляции, это сделать проще. Однако в диссертации мы привели спектры так, как просят большинство журналов – то есть без отнесения. По температурному интервалу – да, согласны, наверное стоит. И по поводу опечаток – с замечаниями согласны.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Виктор Александрович, удовлетворены?

Официальный оппонент – к.х.н. Савельев Виктор Александрович.

Да, полностью.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Итак, переходим к следующему этапу — именно к общей дискуссии. Кто хотел бы что-нибудь сказать?

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Уважаемые коллеги, сегодня на защите диссертации мы, безусловно, прослушали очень хорошую и красивую работу по синтезу новых перспективных соединений, новых красителей. Работа мне очень понравилась и с точки зрения синтеза, и с точки зрения свойств. То есть соискатель попытался найти практическое применение. Я бы хотел единственное по работе, высказать, помимо тех замечаний, которые я высказал по электрохимии, обратить внимание на два аспекта.

Первое. Это очень полезно может быть для материаловедов, которые определяют энергии орбиталей из электрохимических данных. То есть есть два фактора. Это энергия ВЗМО ферроцена, если вы относитесь к ферроцена. Минус 5,1 и минус 4,8. Ошибка систематическая - 0,3 электронвольта. Вот минус 5,1 этот фактор применили Войцех Домагала, Адам Прон, замечательный польский электрохимик, и Александр Семёнович. И все в своей работе 2014 года, там, правда, другой совершенно класс соединений был исследован. В других работах используются 4,8, которые, как считают, это дискуссионный вопрос, как считают более точные. Поэтому для оценки, при сравнении свойств орбиталей материалов необходимо обязательно обращать внимание, если они относительно ферроцена, то относительно какого стандарта оценили и относительно какого значения они были рассчитаны. Вот это первое.

Второе. Вот в автореферате уважаемый соискатель пишет, вот при исследовании вот этих соединений... Слайд 13-й, полученные нами тетраазакоронены соответствуют этому примеру, то есть орбиталька попадает туда, куда нужно. Электронные характеристики и хорошая растворимость в органических растворителях делают их перспективными для использования их в качестве полупроводниковых материалов n-типа.

Вот, вы знаете, я не могу согласиться вот с этим утверждением. Вот почему. Во-первых, у вас тип проводимости... то есть перспективными, на мой взгляд, являются материалы, которые показали свои свойства в модельных девайсах. Вот они перспективные. И недаром вот Войцех Домагала, Адам Прон и Александр Семёнович Фисюк в своей работе 2014 года употребили термин, они другой класс соединений исследовали: «Promising candidates for application in optoelectronic devices». «Promising candidates», но не «перспективные материалы» — это несколько разные вещи. Вот почему ещё? Потому что на основании только лишь энергии ВЗМО ничего сказать нельзя. У вас, первое, ни одного рентгеноструктурного анализа нет, то есть, как они упаковываются. Почему это важно? Потому что в органических девайсах органический слой обычно напыляется. Понимаете? То есть у нас в лаборатории стоит напыление, хотите, покажу. Обычно напыляется. Вот, и если у вас при напылении вещество разлагается, то вся его перспективность равна нулю. Понимаете, да? То есть ТГА обязательно. Ну и, конечно, нужно для того, чтобы оценить перспективность, нужно исследовать модельный девайс, вот как на стенде там показано у нас, и посмотреть, как идёт транспорт заряда. Но, соискателя, извиняет то, что вот это утверждение, которое описано в реферате, оно не вошло в выводы. Поэтому это

извинительно. Это не его область совершенно явно, и это задача других совершенно исследователей. В целом работа замечательная. На мой взгляд, и в выводах вот этого утверждения нет. Выводы чисто по органической химии. Безусловно, соответствует квалификации кандидата химических наук, я буду голосовать за эту работу.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо.

Член диссертационного совета – д.х.н. Постников Павел Сергеевич

Я буквально пару слов скажу, потому что сегодня действительно получил откровенное удовольствие. Мне очень нравится, когда такая хорошая, базовая, надёжная химия используется, и она приводит к очень хорошим, практически значимым результатам. Потому что практически все те молекулы, которые мы сегодня увидели, так или иначе, нашли отражение в прикладном значении. И это работу очень сильно украшает. И, по всей видимости, действительно, наш соискатель сегодня показал очень большой класс, очень хороший уровень и широту взглядов, что на самом деле для современной науки очень важно. Поэтому я могу только положительные слова сказать по поводу сегодняшней работы.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо.

Член диссертационного совета – д.х.н. Артемьев Александр Викторович

Коротко хотел сказать, мне тоже очень работа понравилась, я тоже полностью присоединяюсь к словам предыдущих уважаемых выступающих. Мне тоже показалось, что эта работа такая очень в духе российской химии, русской химии – что из таких простых, доступных веществ, так сказать, из палок делают интересные вещи. Эта диссертация, как я сказал, в русской традиционной химии, но она и современная. То есть здесь есть всё, что сейчас любят в диссертациях, в защитах: есть и синтез, и вот потенциал применения. Тут, конечно, можно много дискутировать, какие-то вопросы возникают по девайсам. Девайсов не было, ну что, можно дискуссии долгие разводить насчет сенсоров – у меня тоже вопросы были. Насчёт перспективности вот этих электрохимических и разных применений... Ну, понятно, что работа не об этом. Работа в первую очередь синтетическая. Это хороший, добротный синтез. В принципе химия тут вся понятная на мой взгляд. Полностью соответствует, и соискатель в принципе адекватно отвечает на вопросы, полностью соответствует степени кандидата наук. За такую защиту не стыдно проголосовать «за», и очень приятно было здесь сидеть – я тоже получил большое удовольствие от этой работы. Спасибо вам.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Ну, в целом, мне кажется, всё понятно. Хорошая, качественная органическая химия разнообразная, есть направления применения. Так что призываю всех голосовать «за». А теперь вам заключительное слово.

Черненко Сергей Александрович

Хотел бы выразить особую благодарность Александру Семёновичу Фисюку за помощь в выполнении работы на различных её этапах. Татьяне Юрьевне Железновой и Евдокимову Сергею Николаевичу за регистрацию электронных спектров и ЯМР спектров. Юрию Викторовичу Шаталину и Виктории Сергеевне Шубиной за исследование фототоксичности и клеточной локализации красителей, а также группе Андрея Геннадьевича Львова за исследование фотохромизма. Спасибо, у меня все.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Так, переходим к голосованию. Слово предоставляется Сергею Сергеевичу.

Учёный секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Нам нужно выбрать счётную комиссию. Предлагается: Артемьев Александр Викторович, Постников Павел Сергеевич и Харитонов Юрий Викторович. Кто за? Кто против? Воздержался? Единогласно. Счётная комиссия может приступить к работе. Все необходимые вещи для нее есть.

Проходит процедура тайного голосования

Член диссертационного совета – д.х.н. Харитонов Юрий Викторович

Согласно данному протоколу от 15 мая 2026 года, комиссия в составе Харитонова Юрия Викторовича, Постникова Павла Сергеевича и Артемьева Александра Викторовича получила следующие данные, которые были зафиксированы в настоящем протоколе. Присутствовало на заседании 21 человек. По профилю рассматриваемой диссертации – 9. Роздано бюллетеней 21, не розданных – 4. В урне оказалось 21. Все оказавшиеся в урне бюллетени проголосовали «за».

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Кто за то, чтобы утвердить протокол счётной комиссии? Против? Воздержались? Единогласно! Поздравляю!

Так, теперь заключение. Замечания? Вопросы? Предложения? Нет, да? Тогда кто за то, чтобы принять заключение в нынешней редакции? Против? Воздержались? Единогласно. Всё. Всем большое спасибо за работу. Поздравляю с замечательной защитой!

Председатель диссертационного совета
д.х.н., профессор РАН



Волчо К. П.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.х.н.

Патрушев С. С.