

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
Югорский государственный университет  
(ФГБОУ ВО ЮГУ)

На правах рукописи

**КУДРЕВАТЫХ**  
**Александра Александровна**

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С КАТИОНАМИ  
МЕТАЛЛОВ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОВ 1-ГИДРОКСИАНТРАХИНОНА  
Специальность 1.4.3 – Органическая химия

Диссертация на соискание научной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук  
Клименко Любовь Степановна

Ханты-Мансийск 2022

## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Оптические молекулярные сенсоры на основе хинонов для обнаружения катионов металлов (литературный обзор).....	11
1.1 Физико-химические принципы создания оптических молекулярных сенсоров.....	11
1.2 Молекулярные сенсоры на катионы щелочных и щелочноземельных металлов .....	15
1.2.1 Основные типы хемосенсоров на основе краун-эфиров.....	16
1.2.2 Краунсодержащие производные антрахинона.....	23
1.3 Хемосенсоры для обнаружения ионов переходных металлов .....	29
1.4 Применение оптических молекулярных сенсоров для обнаружения катионов металлов .....	37
1.5 Общие выводы по литературному обзору.....	43
Глава 2 Синтез и особенности комплексообразования с катионами металлов краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона (результаты и обсуждение) ..	45
2.1 Синтез фотоактивных 1-фенокси-9,10-антрахинонов, содержащих донорные и акцепторные заместители в ядре антрахинона .....	46
2.1.1 Синтез аминопроизводных .....	46
2.1.2 Синтез нитропроизводных.....	47
2.1.3 Синтез гидроксипроизводных .....	48
2.1.4 Синтез хлор- и фторпроизводных .....	49
2.2 Фотохимический синтез краунсодержащих иминов производных 1-гидрокси-9,10-антрахинона.....	54
2.3 Комплексообразование краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона с катионами щелочных и щелочноземельных металлов.....	61
2.4 Влияние электронных эффектов заместителей на таутомерный состав краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона.....	64
2.5 Факторы, определяющие устойчивость сэндвичевых комплексов краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона с катионами щелочноземельных металлов.....	71
Глава 3 Экспериментальная часть.....	91
3.1 Материалы и оборудование .....	91

3.2 Синтез замещенных 1-фенокси-9,10-антрахинонов.....	92
3.2.1 Синтез аминопроизводных 1-фенокси-9,10-антрахинонов.....	92
3.2.2 Синтез нитропроизводных 1-фенокси-9,10-антрахинонов.....	96
3.2.3 Синтез гидроксипроизводных 1-фенокси-9,10-антрахинонов.....	97
3.2.4 Синтез галогензамещенных 1-фенокси-9,10-антрахинонов.....	100
3.3 Фотохимический синтез производных 1'-(1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфира .....	103
Выводы .....	114
Обозначения и сокращения .....	115
Библиографический список.....	116

## Введение

**Актуальность работы.** Способность большого ряда органических соединений существенно изменять свои спектральные характеристики при взаимодействии с ионами лежит в основе их применения в качестве молекулярных химических сенсоров. Химические сенсоры стали неотъемлемой частью нашей жизни. С их помощью осуществляется экспресс-мониторинг жизненно важных или, наоборот, токсичных катионов и анионов в почве, атмосфере, водоемах и биологических объектах. Они применяются в диагностике и лечении заболеваний, клинической токсикологии, при оценке техногенного загрязнения окружающей среды и утилизации промышленных отходов. На их основе разрабатываются тест-системы, которые позволяют проводить экспресс-анализ с высокой селективностью и низким пределом обнаружения в лабораторных, полевых и даже домашних условиях без применения дорогостоящего оборудования.

Действие большинства описанных в литературе химических сенсоров основано на проведении реакций определяемых веществ с хромофорными реагентами в условиях и форме, позволяющих получать визуально наблюдаемый и легко измеряемый эффект с помощью оптических методов детектирования. При этом молекулярные хемосенсоры имеют ключевое преимущество, заключающееся в том, что они могут быть сконструированы с использованием методов синтетической органической химии и, таким образом, легко модифицируются для изменения как селективности, так и чувствительности. Разработка новых селективных химических сенсоров является одной из приоритетных задач современной органической химии.

Как следует из анализа современных публикаций, хемосенсоры, в которых рецепторами являются краун-эфиры, – наиболее распространенный тип сенсоров для детектирования катионов различных металлов. К настоящему времени синтезирован и исследован большой ряд краунсодержащих сенсорных систем для распознавания катионов на основе производных хинонов с широким набором

спектрально-кинетических характеристик. Их используют при создании оптических молекулярных сенсоров на катионы металлов, различных фармакологических средств и ионопроводящих материалов. Среди полученных к настоящему времени хромогенных краун-эфирных лигандов значительную часть составляют производные антрахинона благодаря простоте синтеза, коммерческой доступности, глубоким окраскам и уникальным ион-рецепторным свойствам, которые удастся варьировать в широком диапазоне путем изменения молекулярной структуры.

В литературе имеется ряд примеров синтеза краунсодержащих производных антрахинона, в которых полиэфирная цепь связана с ароматическими атомами углерода антрахинонового ядра. Нами разработаны синтетические подходы к получению нового типа краунсодержащих хинонов - иминов 1-гидроксиантрахинона, в которых краун-эфирный фрагмент ковалентно связан с иминным атомом азота. Изучение их катион-рецепторных свойств показало, что эти производные являются редким типом таутомерных хромоионофоров. Безусловно, получение новых краунсодержащих иминов замещенных производных 1-гидроксиантрахинона, а также изучение особенностей их комплексообразования с катионами металлов являются актуальными как с точки зрения расширения знаний о новом классе производных, так и с точки зрения возможностей практического применения.

**Целью** представленной диссертационной работы являлась оптимизация методов синтеза краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона с заместителями различной электронной природы и установление зависимости эффективности процессов комплексообразования синтезированных соединений с катионами щелочных и щелочноземельных металлов от природы заместителя.

**Основные задачи данного исследования:**

- отработать условия синтеза фотоактивных производных 1-феноксиантрахинона, содержащих донорные и акцепторные заместители;

- провести фотохимический синтез 9-иминобензокраун-эфиров 1-гидроксиантрахинона в растворителе и твердой фазе;
- исследовать катион-рецепторные свойства синтезированных краунсодержащих производных с перхлоратами щелочных и щелочноземельных металлов спектрофотометрическим методом;
- провести сравнительный анализ зависимости спектральных изменений в ходе комплексообразования от электронных эффектов заместителей и природы растворителя и интерпретировать полученные данные;
- с помощью спектроскопических методов анализа и квантовохимических расчетов установить структуры образующихся комплексов и определить их константы устойчивости;
- экспериментально оценить потенциальные возможности использования полученных соединений в качестве оптических молекулярных сенсоров на катионы металлов.

**Научная новизна.** Впервые проведено систематическое исследование реакций 1,2,3,4-тетрагалогенантрахинонов с фенолятами натрия и калия в растворителе и в твердой фазе; найдены условия селективного получения  $\alpha$ -замещенных производных механохимическим путем.

Оригинальным фотохимическим методом в одну стадию получена целая серия новых краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона с донорными и акцепторными заместителями в ядре антрахинона. Показано, что наблюдаемые спектральные изменения в ходе комплексообразования краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона, в основном, обусловлены смещением таутомерного равновесия имин-енамин. Экспериментально установлено, что введение электроноакцепторных заместителей изменяет соотношение таутомерных форм и приводит к значительному спектральному отклику при комплексообразовании с катионами щелочноземельных металлов.

Впервые получены количественные данные о влиянии характера и положения заместителей на устойчивость сэндвичевых комплексов состава 2:1

краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона с катионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . С помощью спектроскопических методов анализа и квантовохимических расчетов установлены структуры образующихся комплексов, измерены их константы устойчивости.

На базе полученных результатов физико-химического исследования катион-рецепторных свойств большого набора краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона, сформированы научно обоснованные представления о закономерностях процессов взаимодействия исследуемых сенсоров с катионами щелочных и щелочноземельных металлов.

**Практическая значимость.** Разработана препаративно удобная методика селективного замещения  $\alpha$ -атома галогена на феноксигруппу в полигалогенантрахинонах. Получен ряд краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона, которые могут быть использованы в качестве эффективных оптических сенсоров для визуально-тестового определения катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Выявленные закономерности самосборки устойчивых сэндвичевых комплексов краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона важны с точки зрения рационального дизайна супрамолекулярных систем с участием производных хинонов. Полученные новые данные о влиянии характера и положения заместителей в структуре хромофора на величину оптического отклика и селективность процессов комплексообразования могут быть использованы для разработки и прогнозирования свойств оптических молекулярных сенсоров таутомерного типа для решения конкретных аналитических задач. Бизнес-проект на основе результатов диссертационного исследования был одобрен экспертной комиссией научно-инновационного конкурса «УМНИК», проходившего в Югре в ноябре 2021 года.

**Положения, выносимые на защиту:**

– селективный твердофазный метод синтеза  $\alpha$ -замещенных производных полигалоген-антрахинонов;

– сравнительная оценка катион-рецепторных свойств краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона при комплексообразовании с катионами щелочных и щелочноземельных металлов;

– результаты исследования влияния электронных эффектов заместителей и природы растворителя на таутомерный состав краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона;

– результаты исследования устойчивости сэндвичевых комплексов краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона с катионами щелочноземельных металлов.

– установление строения полученных соединений на основе данных ИК, УФ, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии с привлечением 2D экспериментов, масс-спектрометрии и РСА.

**Методы исследования.** Для установления структуры синтезированных соединений и исследования их свойств использован комплекс физико-химических методов анализа – ИК-спектроскопии,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, в том числе двумерных экспериментов  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY, элементного, рентгеноструктурного, масс-спектрометрического анализа.

**Достоверность результатов работы** обеспечена применением современных методов исследования. Анализ состава, структуры и чистоты полученных соединений осуществлялся на проверенных приборах АЦКП ИПХФ РАН (г. Черноголовка) и Химического исследовательского ЦКП СО РАН (г. Новосибирск). Стехиометрия комплексообразования, константы устойчивости и спектры поглощения комплексов определены на основе данных спектрофотометрического титрования ИПХФ РАН (г. Черноголовка).

**Апробация результатов диссертационной работы.** Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях: VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев – 2013» (Санкт-Петербург. 2013 г.), I Всероссийская молодежная



школа-конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва. 2016 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2017» (Москва. 2017 г.), X Международная конференция молодых учёных по химии «Менделеев-2017» (Санкт-Петербург. 2017 г.), IX Научная конференция молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2018» (Москва. 2018 г.), XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск. 2018 г.), V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии (Владикавказ. 2018 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2019» (Москва. 2019 г.), V Всероссийская молодежная школа-конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва. 2019 г.), Конференция с международным участием «Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента» (Черноголовка. 2019 г.), VIII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе. 2020 г.), Международная конференция «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии» (Екатеринбург. 2020 г.), Международный симпозиум «Невалентные взаимодействия в кристаллохимическом дизайне и супрамолекулярная химия» в рамках XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск. 2021 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства ХМАО-Югры (проект № 18-43-860005).

**Личный вклад автора.** Все включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором совместно с научным руководителем д.х.н. Клименко Л.С. (ФГБОУ ВО ЮГУ) поставлены задачи исследования и определены подходы к их решению, получены

и интерпретированы экспериментальные результаты, сформулированы основные выводы и научные положения. Методика глобального анализа спектроскопических данных с применением параметрического матричного моделирования разработана д.х.н. Ушаковым Е.Н. (ИПФХ РАН). ЯМР-спектры получены к.х.н. Черняком А.В. в АЦКП ИПХФ РАН. Рентгеноструктурный анализ выполнен к.х.н. Корчагиным Д.В. (ИПХФ РАН). Элементный анализ, ИК- и масс-спектры зарегистрированы сотрудниками АЦКП ИПХФ РАН (г. Черноголовка) и Химического исследовательского ЦКП СО РАН (г. Новосибирск). Константы устойчивости комплексов и структуры сэндвичевых комплексов рассчитаны к.х.н. Мартьяновым Т.П. совместно с автором.

Автор выражает особую благодарность к.х.н. Мартьянову Т.П. (ИПФХ РАН) и д.х.н. Клименко Л.С. (ЮГУ) за всестороннюю поддержку и помощь в выполнении работы, своим соавторам - за плодотворное сотрудничество. Благодарность за помощь в установлении структур синтезированных соединений выражается к.х.н. Савельеву В.А. (НИОХ СО РАН).

**Публикации по теме диссертации.** Результаты работы представлены в 19 печатных работах, из которых: 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК; 15 тезисов докладов и материалов российских и международных конференций.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, основные результаты и их обсуждение, экспериментальная часть), выводов, списка обозначений и сокращений, библиографического списка, который содержит 156 наименований. Диссертационная работа изложена на 132 страницах машинописного текста, включает 41 схему, 21 рисунок и 13 таблиц.

# **Глава 1 Оптические молекулярные сенсоры на основе хинонов для обнаружения катионов металлов (литературный обзор)**

## **1.1 Физико-химические принципы создания оптических молекулярных сенсоров**

Синтетический поиск и молекулярный дизайн новых органических сенсорных систем является неотъемлемой частью развития современных химических исследований. Способность большого ряда органических лигандов существенно изменять свои спектральные характеристики в результате образования комплексов лежит в основе методов обнаружения и надежного определения содержания элементов и их соединений в различных объектах. Детектирование катионов металлов применяется в диагностике и лечении заболеваний, клинической токсикологии, при оценке техногенного загрязнения окружающей среды и утилизации промышленных отходов [1-6].

Традиционные подходы для качественного и количественного анализа включают использование инструментальных аналитических методов, таких как атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия, электрохимические методы. Такие методы обеспечивают высокую чувствительность анализа, однако требуют длительной проб подготовки и сложного дорогостоящего оборудования, поэтому они не могут быть использованы в случае необходимости проведения внелабораторных (полевых) анализов.

В последние годы значительно возросло количество исследований, посвященных поиску и изучению сенсорных соединений и материалов, которые могут быть использованы в недорогих портативных устройствах для детектирования различных веществ. Сенсор – первичное устройство, откликающееся на определенные свойства окружающей среды и позволяющее регистрировать этот отклик в виде соответствующего электрического, оптического

или др. сигнала. Согласно определению ИЮПАК, химический сенсор – это инструмент, позволяющий получать информацию, начиная от концентрации отдельного компонента образца до его полного состава, с помощью аналитического сигнала. Таким образом, в качестве сенсора можно рассматривать и сконструированную молекулу, и миниатюрный аналитический прибор, которые в режиме реального времени передают информацию о наличии конкретных соединений в сложной смеси [7-10].

Анализ литературных данных показывает, что сенсоры, использующие оптические способы передачи информации, – хромогенные и люминесцентные – наиболее востребованы, т.к. дают быстрый и прямой отклик в присутствии объекта детектирования. Оптический аналитический сигнал достаточно просто может быть зарегистрирован. Кроме того, оптическую метку можно использовать как в растворе, так и иммобилизовать на твердой поверхности и даже использовать *in vivo*. Именно оптическим сенсорам посвящена большая часть работ в области детектирования. Исследования в этой области проводятся на стыке аналитической, органической, неорганической, экологической и медицинской химии [11-17].

Сенсор, как правило, содержит две ковалентно связанные части: рецепторную часть, отвечающую за селективное взаимодействие с аналитом и сигнальную часть. На рисунке 1 приведена принципиальная схема действия хемосенсора для распознавания катионов. Рецептор у такого хемосенсора является донором электронов, а сигнальная часть – акцептором.

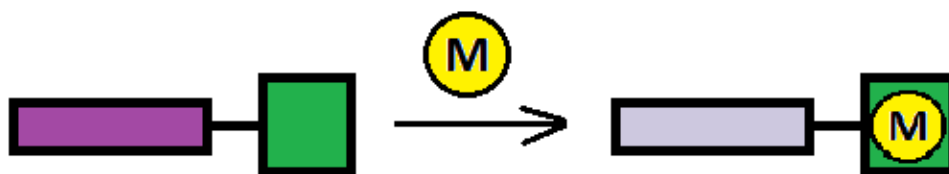
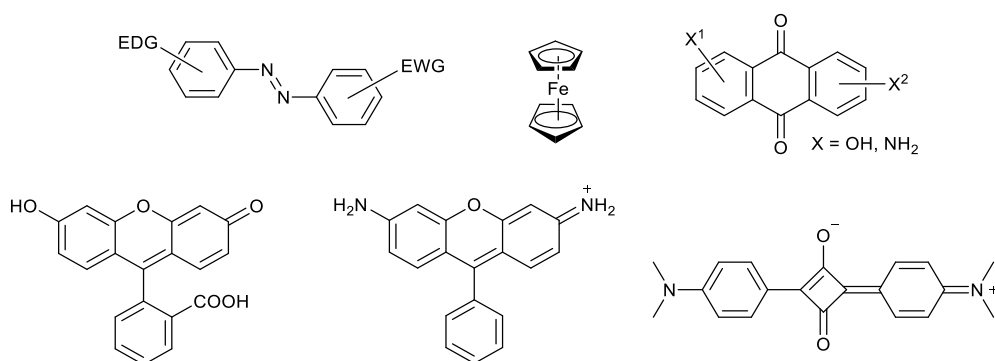


Рисунок 1 – Схема действия хемосенсора для распознавания катионов металлов

В качестве ионофоров (рецепторов на катионы и анионы) часто используют полидентантные лиганды линейного и циклического строения. Взаимодействие определяемого аналита с участками связывания изменяет электронные свойства

сигнальной части, что приводит к обнаружению аналитов посредством цветовой или эмиссионной модуляции. В качестве сигнальной части, отвечающей за формирование оптического отклика, чаще всего используются фрагменты ароматических и гетероароматических систем: производные азобензола, ферроцена, антрахинона, флуоресцеина, родамина, сквареновые красители (схема 1) [8, 18-22].

Схема 1



Молекулярные сенсоры, используемые при создании оптических сенсорных систем, должны обеспечивать эффективное связывание субстрата, давать интенсивный отклик на это связывание и, по возможности, быть водорастворимыми, так как большинство прикладных случаев использования относится к водным растворам. Поскольку необходимо объединить эти свойства в одну молекулу, то становится очевидно, что успешное развитие этого направления аналитической химии во многом зависит от усилий специалистов в области органической химии, которые могут синтезировать различные органические соединения с заданными свойствами.

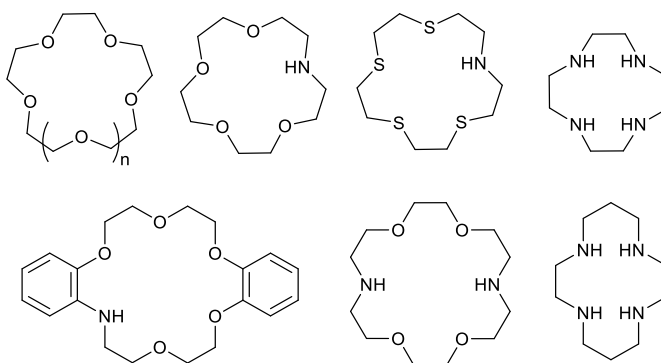
Среди различных объектов молекулярного детектирования особый интерес представляют катионы металлов. Многие из них участвуют в биологических процессах в живых организмах, их содержание может служить для диагностики заболеваний. Тяжелые металлы являются опасными загрязнителями окружающей среды, их содержание в пище, воде необходимо строго контролировать. При создании рецепторов на катионы металлов используется их способность к координации с различными гетероатомами (азотом, кислородом, серой). Такие гетероатомы координируются с ионами металлов как в составе простых аминов,

спиртов, тиолов, эфиров, так и в составе более сложных функциональных групп – карбонильная, карбоксильная, сложноэфирная, амидная, тиокарбонильная, иминная, фосфорильная и т.д., а также ароматических гетероциклов (пиридин, пиримидин, хинолин, триазол, изоксазол и т.д.).

Как известно из литературных данных [23], «жесткие» катионы щелочных и щелочноземельных металлов предпочитают координироваться с жесткими донорными лигандами, содержащими атомы кислорода. Переходные металлы первого ряда до кобальта также предпочитают O-доноры, в то время как переходные металлы последующих рядов координируются преимущественно с N-донорами. Для катионов ртути и серебра предпочтительна координация с атомами серы. Наличие только одной координирующей группы в составе ионофора не может обеспечить необходимой в детектировании эффективности и селективности. Поэтому при создании хемосенсоров используют рецепторы со структурой разной степени сложности, которые адаптируют под координационную сферу катионов металлов. Комплексы с полидентатными лигандами обладают повышенной стабильностью благодаря хелатному и макроциклическому эффектам [24].

Ионофоры с циклической структурой фактически представляют собой макроретероциклы. Интенсивное изучение таких рецепторов началось после пионерских работ Ч. Педерсена, Д. Крама и Ж.-М. Лена, получивших в 1987 году Нобелевскую премию по химии «за разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями с высокой селективностью». Простейшие из циклических ионофоров представляют собой краун-эфиры, аза- и тиакраун-эфиры, полиазамакроциклы (схема 2) [25-27].

Схема 2



## **1.2 Молекулярные сенсоры на катионы щелочных и щелочноземельных металлов**

Катионы щелочных и щелочноземельных металлов играют ключевую роль в функционировании биологических систем. Например, в процессах генерации сигналов при стимуляции клеток палочек и колбочек в сетчатке глаза видимым светом, регулирование деятельности центральной нервной системы, накопление энергии при фотосинтезе (хлорофиллы), сокращение мышц (участие ионов кальция и магния) и т.д. Безусловно, контроль содержания данных ионов является важной задачей в химии, биологии, медицине [3].

Для большинства ионов металлов достаточно селективные сенсоры давно известны и широко применяются, а вот попытки разработать реагенты, которые бы селективно связывали ионы щелочных и щелочноземельных металлов, долгое время оставались безуспешными. Были известны только природные ионофоры – соединения, способные переносить катионы щелочных и щелочноземельных металлов и аммония через мембраны. Открытие синтетических ионофоров (краун-эфиров), способных селективно связывать катионы металлов, вызвало огромный интерес и явилось толчком к бурному развитию новой междисциплинарной области научных исследований – супрамолекулярной химии [28].

Как следует из анализа современных публикаций, хемосенсоры, в которых рецепторами являются краун-эфиры, – наиболее распространенный тип сенсоров для детектирования катионов различных металлов. В обзорах [19, 29-32] подробно обсуждаются работы, в которых исследовались свойства колориметрических и люминесцентных сенсоров на катионы металлов, созданных на основе краунсодержащих соединений.

В ходе проведенных исследований было установлено, что основным отличием кислородсодержащих макроциклов от других синтетических лигандов является образование более устойчивых комплексов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов по сравнению с другими ионами. Причем

устойчивость комплексов краун-эфиров с катионами металлов, имеющими одинаковый заряд, достигает максимума, когда диаметр катиона соответствует диаметру полости макроцикла. Подобный геометрический отбор является основой для применения краун-эфиров при создании селективных колориметрических и люминесцентных реагентов для определения катионов металлов и некоторых анионов в растворе.

### 1.2.1 Основные типы хемосенсоров на основе краун-эфиров

Краун-эфиры не поглощают в видимой области, поэтому для визуального наблюдения спектральных изменений при комплексообразовании их вводят в структуру хромофора. Большинство макроциклических хромоионофоров, известных к настоящему времени, создано по принципу соединения краун-эфира с хромофором так, чтобы катион металла, находясь в краун-эфирной полости, мог взаимодействовать с одним или несколькими гетероатомами хромофора. Взаимодействие катиона с гетероатомами хромофора является необходимым, но недостаточным условием сильного ионохромного эффекта. Его величина в значительной мере определяется дизайном хромофорного фрагмента. По механизму спектральных изменений хромогенные ионофоры можно разделить на 4 группы [31].

#### *а) Донорно-акцепторные хромоионофоры*

В современной литературе существует два основных подхода к дизайну структуры колориметрических и флуоресцентных сенсоров на катионы [32]. Первый подход заключается в таком сочетании элементов сенсора, при котором один или несколько атомов рецептора, участвующих в связывании катиона, входят в состав  $\pi$ -системы хромофорного фрагмента. В данной модели, предполагающей отсутствие спейсера, наиболее часто используются молекулы с электронодонорными (ЭД) и электроноакцепторными (ЭА) группами в сопряженных положениях. В зависимости от способа присоединения рецептора



при связывании с катионом будет наблюдаться bathochromное или hypsochromное смещение полосы поглощения. Поскольку наблюдаемые спектральные эффекты связаны с увеличением или уменьшением энергии, требуемой для переноса электронной плотности между донорной (D) и акцепторной (A) группой в сопряженной системе хромофора, данный тип сенсоров в литературе обозначают аббревиатурой «ICT» (Intramolecular Charge Transfer), т.е. внутримолекулярный перенос заряда (ВПЗ-переход). Длинноволновая полоса поглощения (ДПП) в электронном спектре поглощения (ЭСП) органических донорно-акцепторных хромофоров, как правило, относится к этому типу электронных переходов. Как показано на рисунке 2, при координации катиона с гетероатомом электронодонорного фрагмента энергия ВПЗ-перехода возрастает, и в спектре поглощения происходят гипсохромные изменения. Наоборот, при взаимодействии катиона с гетероатомом электроноакцепторного фрагмента наблюдается bathochromный эффект [26].

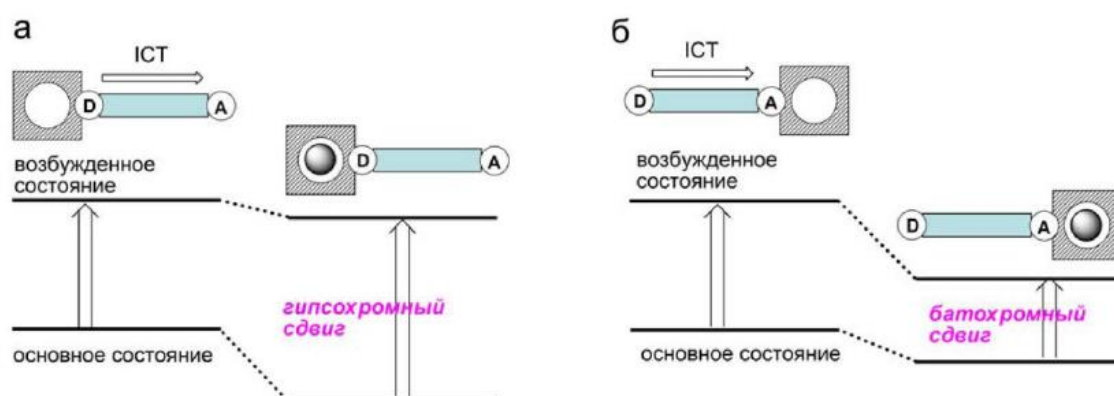
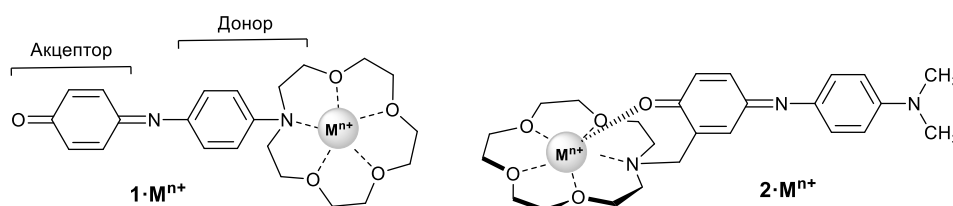


Рисунок 2 – Принципиальная схема действия ICT-сенсора при связывании катиона металла. *a* – в состав рецептора входит ЭД группа, связывание катиона приводит к понижению энергии основного состояния и гипсохромному сдвигу; *б* – в состав рецептора входит ЭА группа, связывание катиона приводит к понижению энергии возбужденного состояния и bathochromному сдвигу.

Характерным примером донорно-акцепторных колориметрических сенсоров на катионы металлов являются соединения **1** и **2** (схема 3). В обоих соединениях в качестве хромофора использован краситель феноловый синий. В молекуле **1**

макроциклический фрагмент расположен так, что при комплексообразовании катион металла взаимодействует с ЭД группой соединения. В структуре **2** краун-эфир расположен так, что связываемый катион взаимодействует с атомом кислорода карбонильной группы (ЭА группа). Растворы **1** и **2** в ацетонитриле характеризуются интенсивной ДПП с максимумом в области 580-590 нм. При добавлении солей щелочных и щелочноземельных металлов ДПП **1** смещается гипсохромно на 98 нм ( $\text{Ca}^{2+}$ ), в то время как ДПП **2**, наоборот, сдвигается батохромно на 78 нм ( $\text{Ca}^{2+}$ ) [31].

Схема 3



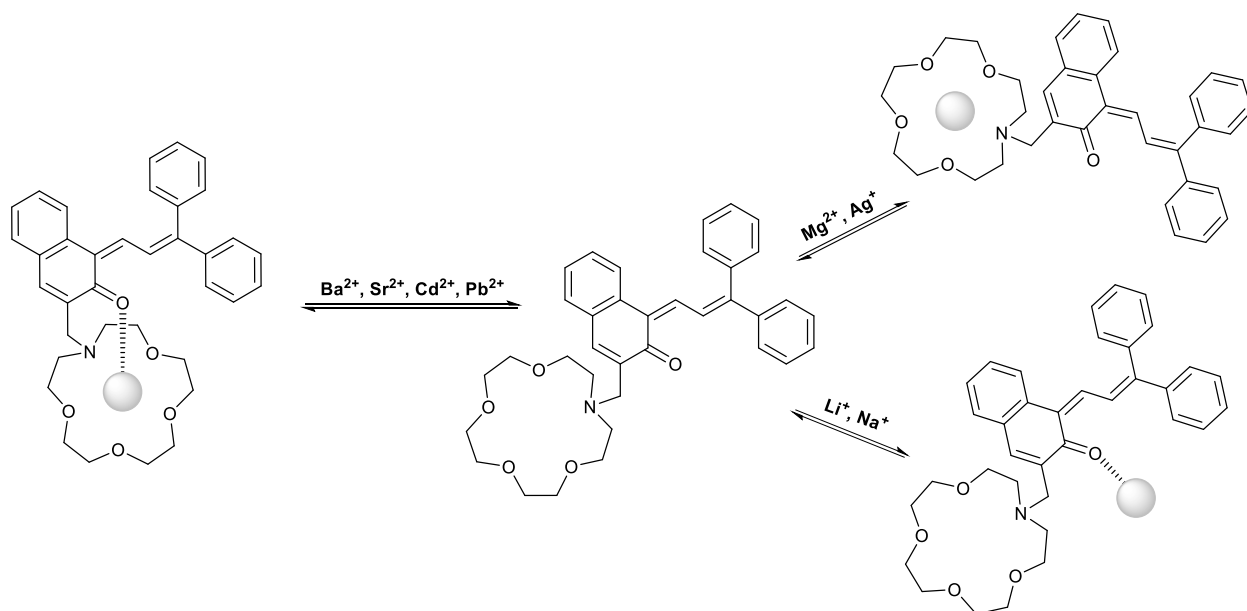
Второй подход в дизайне донорно-акцепторных оптических сенсоров состоит в соединении хромофора и рецептора посредством спейсера, что обеспечивает разобщение между указанными компонентами в основном состоянии и используется при создании флуоресцентных сенсоров с внутримолекулярным переносом электрона. В роли спейсера наиболее часто выступает цепочка насыщенных атомов углерода. Рецептор у такого сенсора является донором электронов, а флуорофор – акцептором. При возбуждении флуорофора электрон с молекулярной орбитали (МО) основного состояния переходит на МО возбужденного; это позволяет осуществиться переносу электрона с МО основного состояния донора-рецептора на МО основного состояния акцептора-флуорофора, что вызывает тушение флуоресценции последнего. После присоединения катиона к рецептору уровень энергии его основного состояния становится ниже, чем у флуорофора, в результате чего перенос электрона не реализуется и сенсор начинает флуоресцировать.

Исследования комплексообразования катионов щелочных и щелочноземельных металлов с различными донорно-акцепторными хромоионофорами на основе краун-эфиров показали, что величина катион-

индуцированного сдвига ДПП хромоионофора ( $\Delta\lambda$ ) определяется следующими факторами:

- зарядом катиона металла – в случае катионов одинакового диаметра значение  $\Delta\lambda$  возрастает с увеличением заряда;
- геометрическим соответствием между катионом металла и полостью краун-эфирного цикла – для катионов одинакового заряда, чем лучше это соответствие, тем больше  $\Delta\lambda$ ;
- природой растворителя – донорно-акцепторные хромоионофоры проявляют сильный сольватохромизм, поэтому величина  $\Delta\lambda$  зависит от полярности среды.

Показательный пример влияния размера катиона на ход процесса комплексообразования приведен в работах Громова С.П. с сотр. [33-35]. Были изучены спектральные и кинетические параметры взаимодействия краунсодержащих нафтопиранов с различными катионами (схема 4).



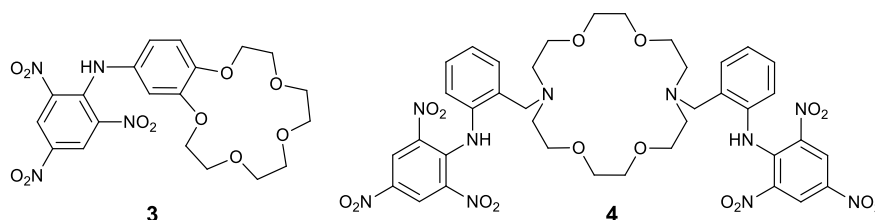
Оказалось, что с большими катионами ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) предположительно образуются комплексы, в которых атом кислорода карбонильной группы взаимодействует с катионом, расположенным в полости краун-эфира. Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ag}^{+}$  взаимодействуют только с макроциклическим

фрагментом молекулы, а малоразмерные катионы ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) вообще не образуют комплексов с краун-эфиром, при этом влияние на кинетику обесцвечивания они оказывают через карбонильную группу.

*б) Протонные хромоионофоры.*

Этот вид хромоионофоров характеризуется положительным ионохромным эффектом, который обусловлен образованием окрашенной анионной формы хромофора вследствие катион-индуцированного отщепления протона. Взаимодействие с катионом стабилизирует анионную форму хромофора. Фактически все известные к настоящему времени протонные хромоионофоры на основе краун-эфиров можно разделить на две категории. Одну из них составляют производные анилина, а другую более обширную – производные фенола. Соединения **3** и **4** (схема 5) являются типичными представителями протонных хромоионофоров на основе производных анилина. Лиганд **3** предпочтительно экстрагирует ионы  $\text{K}^+$  в хлороформ из щелочного водного раствора смеси солей  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{K}$ . Дипротонный хромоионофор **4** способен экстрагировать из водного раствора солей щелочноземельных металлов только ионы  $\text{Ba}^{2+}$  [36, 37].

Схема 5

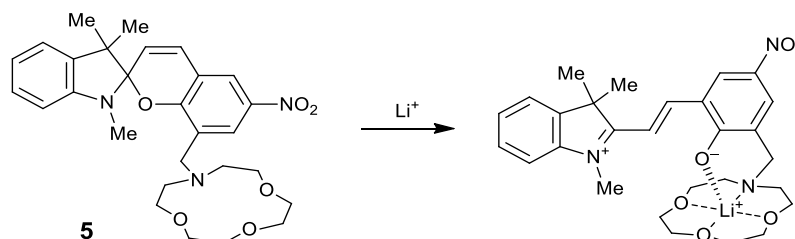


*в) Хромоионофоры на основе реакций изомеризации и перегруппировки*

Известно, что фотолиз практически бесцветных растворов спиропиранов приводит к разрыву связи углерод-кислород пиранового кольца с образованием мероцианинового красителя [38]. Валентная изомеризация спиропиранов может протекать и термически, однако при комнатной температуре равновесие спиропиран-мероцианин, как правило, смещено в сторону бесцветной закрытой формы. При добавлении перхлората лития к раствору спиропирана **5** наблюдали значительный рост поглощения в области окрашенной мероцианиновой формы

(514 нм) (схема 6). Промотирование термической изомеризации объясняется тем, что ион  $\text{Li}^+$  стабилизирует мероцианиновую форму вследствие внутримолекулярного взаимодействия между фенолят-ионом и катионом металла, находящимся в азкараун-эфирной полости [31].

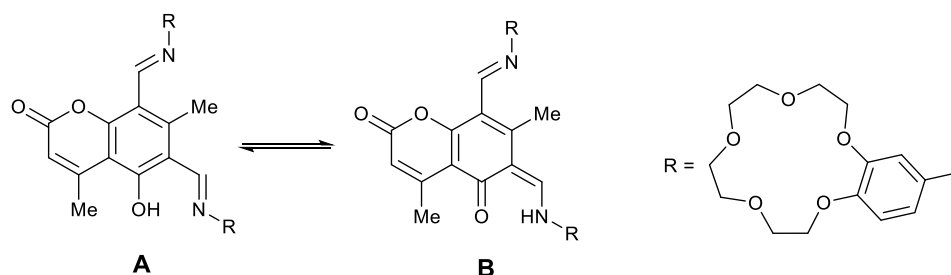
Схема 6



### г) Таутомерные хромоионофоры

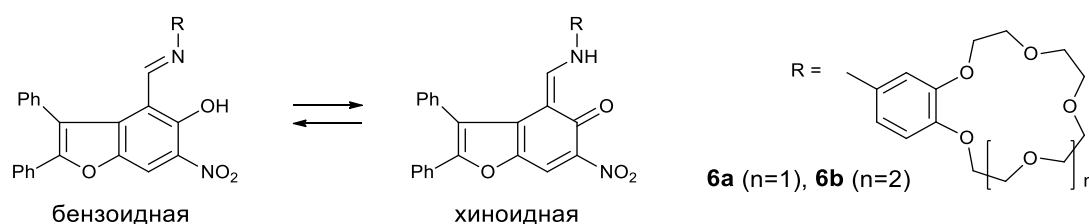
Подобные лиганды существуют в растворе в виде смеси, как правило, двух таутомеров, окраска которых существенно различается. К настоящему времени опубликовано небольшое количество работ, посвященных таутомерным хромоионофорам. Как следует из имеющихся литературных данных, в большинстве случаев за таутомерию отвечает часть молекулы, состоящая из фенольного фрагмента с *орто*-расположенным основанием Шиффа. Структура лигандов предполагает, что связанный ионофором катион за счет своего положительного заряда смещает на себя электронную плотность одного из двух гетероатомов, вовлеченных в прототропную таутомерию, что приводит к смещению равновесия, а значит, и к оптическому отклику. Катион-индуцированные спектральные изменения в большинстве случаев невелики.

В серии работ В. А. Бреня, А. Д. Дубоносова, В. И. Минкина и др. [39-43] описываются таутомерные превращения краун-содержащих иминопроизводных карбальдегидов кумарина. Например, в работе [43] авторы наблюдали ионохромные изменения в ЭСП под действием катионов Mg, Ca и Ba, связанные со смещением равновесия гидроксенимин  $\rightleftharpoons$  кетоенамин в сторону гидроксилсодержащего таутомера А (схема 7).



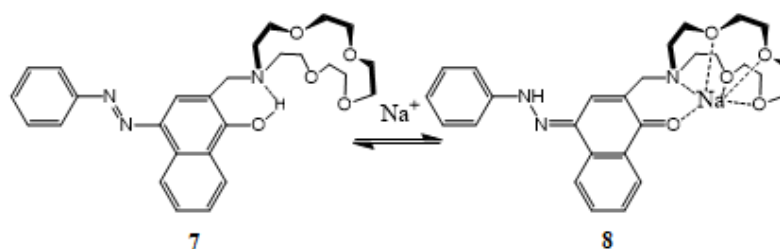
Концепция сенсорных систем, использующих таутомерию в качестве элементарного сигнального процесса, получила развитие в работах Антонова Л. с соотр. [44-50]. Так, в работе [45] описан синтез краунсодержащих бензофуранов и представлены данные по их комплексообразующим свойствам и таутомерии. В длинноволновой части ЭСП соединений **6** в ацетонитриле наблюдаются две полосы, соответствующие разным таутомерам. При добавлении солей щелочных или щелочноземельных металлов происходит смещение таутомерного равновесия в сторону бензоидной формы (схема 8).

Схема 8



При возбуждении соединений **6** светом с  $\lambda = 390$  нм наблюдается флуоресценция с максимумом около 580 нм. Присутствие ионов  $Mg^{2+}$  или  $Ca^{2+}$  в растворе **6a** вызывает гипсохромный сдвиг спектра флуоресценции. В случае **6b** лишь ионы  $Ba^{2+}$  приводят к такому эффекту, т.е. соединения **6**, обладая свойствами хромоионофоров, могут действовать и как селективные люминоионофоров.

В работе [46] этих же авторов приведен синтез таутомерных лигандов на основе 4-(фенилдиазенил)нафталин-1-ола. Было показано, что 4-(фенилазо)нафталин-1-ол-аза-15-краун-5-эфир (**7**) в нейтральном состоянии существует исключительно в виде енольного таутомера. Захват катиона краун-эфиром (комплекс **8**) полностью меняет соотношение таутомеров благодаря взаимодействию между ионом металла и карбонильной группой (схема 9).

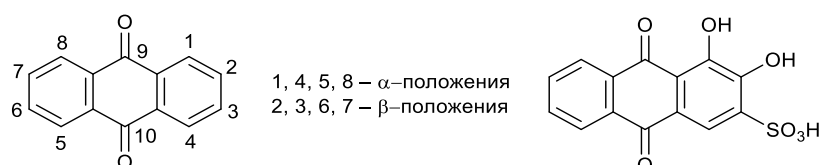


### 1.2.2 Краунсодержащие производные антрахинона

В спектрофотометрическом детектировании удобнее всего использовать соединения, поглощающие в видимой области, поскольку в УФ-области поглощает большое количество различных соединений, что может мешать детектированию, а в видимой части спектра возможно визуальное детектирование. Как показал анализ литературных данных, среди большого набора полученных к настоящему времени хромогенных краун-эфирных красителей значительную часть составляют производные антрахинона благодаря простоте синтеза, коммерческой доступности и уникальным ион-рецепторным свойствам.

Известно, что хиноны являются ярко окрашенными соединениями, а также хорошими флуорофорами с широкими полосами излучения, находящимися в области от 500 до 600 нм. Большинство фотометрических реагентов на основе хинонов, используемые в аналитической химии, являются производными антрахинона [51–54].

Схема 10

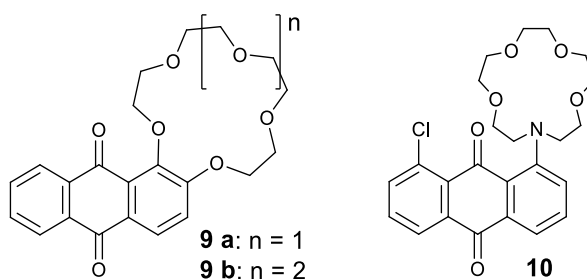


Самым известным представителем является краситель Ализариновый красный С (схема 10), с помощью которого детектируют катионы алюминия, скандия, иттрия и фторид-ионы. Другие производные 1-гидроксиантрахинонов используются для фотометрического определения катионов таких элементов как

бериллий, индий, кальций, бор, цирконий, редкоземельных элементов, торий, палладий, уран. В обзоре индийских ученых [22] приведены подробные данные об ионохромных свойствах различных амино- и гидроксипроизводных антрахинона. Показано, что в электронных спектрах этих соединений индуцируются значительные, как правило, батохромные сдвиги при добавлении различных катионов и анионов.

Дикс и Фёгтле [26] впервые синтезировали ряд краунсодержащих антрахинонов **9**, **10** (схема 11) и изучили их комплексообразование с катионами металлов.

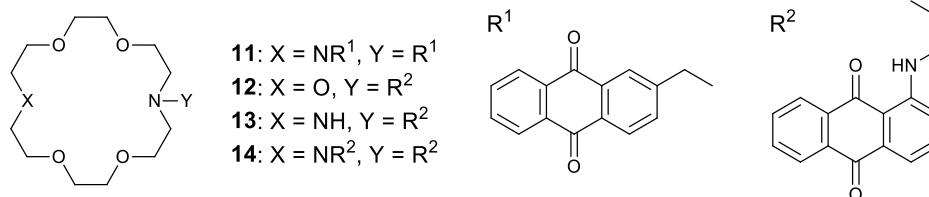
Схема 11



При добавлении солей щелочных и щелочноземельных металлов в случае соединений **9** максимум ДПП смещался гипсохромно на 10-30 нм. Для азакраун-эфира **10** авторы наблюдали батохромное смещение ДПП, что было объяснено взаимодействием катиона, находящегося в полости азакраун-эфира, с перирасположенным карбонильным атомом кислорода.

В статье Оссовски и Шнейдера [55] описан синтез азакраунсодержащих антрахинонов **11-14** (схема 12), в которых макроцикл соединен с хромофором не напрямую, как в случае **10**, а через метиленовый или этиламинный мостик. Обнаружено, что ДПП соединения **12** в пропиленкарбонате испытывает гипсохромный сдвиг только под действием  $\text{Li}^+$  (10 нм) среди катионов щелочных металлов и  $\text{Mg}^{2+}$  (17 нм) среди катионов щелочноземельных металлов. Гипсохромные изменения наблюдались также с ионами  $\text{Tl}^+$  (17 нм) и  $\text{Ag}^+$  (20 нм).

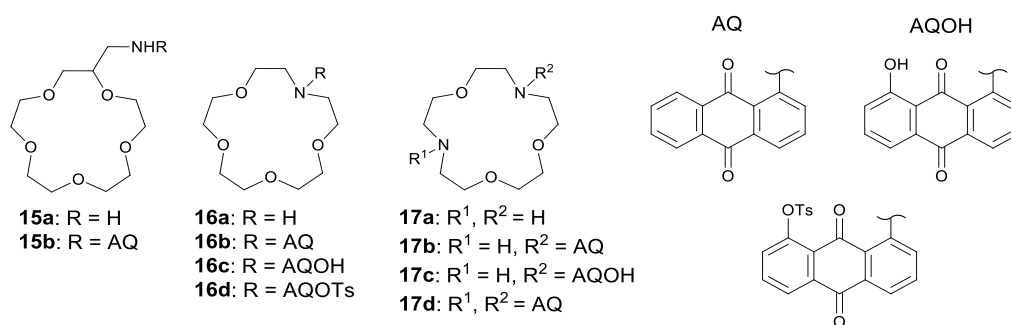




Диазакраун-эфиры **13** и **14** демонстрируют схожие с азакраун-эфиром **12** спектральные изменения при добавлении перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов, серебра и таллия. На положение максимума ДПП лиганда **11** в пропиленкарбонате оказывают влияние только ионы Ag<sup>+</sup>. По мнению авторов, это вызвано более прочной связью Ag<sup>+</sup>-N (краун) по сравнению с остальными изучаемыми катионами.

Авторы работы [56] провели сравнительное исследование комплексообразования ионов Ag<sup>+</sup> с антрахинонами, содержащими в α-положении аза(диаза)-15-краун-5-эфир (соединения **16** и **17**), и их аминотилкраун-эфирным аналогом **15b** (схема 13). Спектр поглощения лиганда **15b** в пропиленкарбонате практически не изменяется при добавлении перхлората серебра, в то время как соединения **16** и **17**, в которых азакраун-эфирный атом азота напрямую соединен с антрахиноновым фрагментом, проявляют сильные ионохромные свойства.

Схема 13

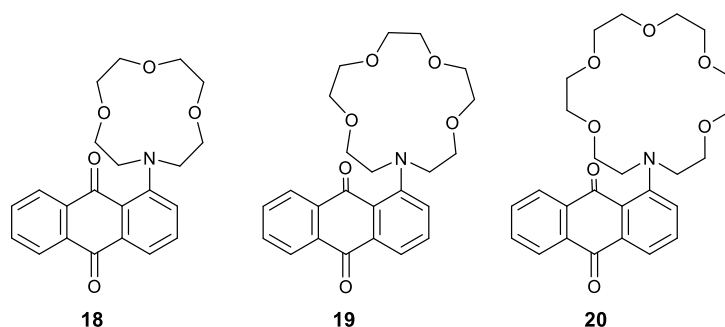


Так, при добавлении избытка Ag(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> сдвиги ДПП (π-π\* - полоса) для соединений с антрахиноновым фрагментом без заместителей (**16b**, **17b**, **17d**) или с тозилксигруппой в положении 8 (**16d**) составили в среднем 45 нм. Более значительные спектральные изменения (63-68 нм) наблюдались для антрахинонов, содержащих свободную гидроксильную группу в положении 8. В работе

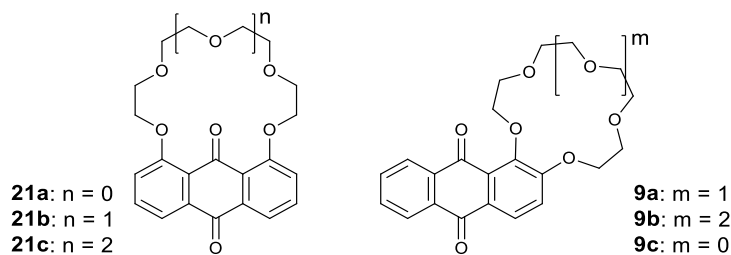
представлены константы устойчивости комплексов, измеренные методом спектрофотометрического титрования (стехиометрию комплексообразования определяли, исходя из данных потенциометрического титрования). В целом аза(диаза)краун-эфиры характеризуются более высокими константами устойчивости комплексов 1:1 ( $K_{1:1}$ ) по сравнению с антрахинонсодержащими аналогами, что, вероятно, связано с электроноакцепторной природой хромофора.

В работе [57] были опубликованы данные о влиянии растворителя и размера макроцикла на комплексообразование азакраун-эфирных антрахинонов с ионами  $Ag^+$ . Показано, что устойчивость комплексов состава 1:1 в пропиленкарбонате, метаноле и ацетонитриле возрастает в ряду **18** < **19** < **20**, то есть с увеличением размера макроцикла (схема 14). При переходе от более полярного пропиленкарбоната ( $\epsilon = 64$ ) к менее полярному ацетонитрилу ( $\epsilon = 37$ ) величины констант устойчивости понижаются на несколько порядков для всех трех азакраунсодержащих антрахинонов. Этот факт авторы объясняют тем, что абсолютная свободная энергия сольватации  $Ag^+$  в пропиленкарбонате меньше, чем в ацетонитриле.

Схема 14

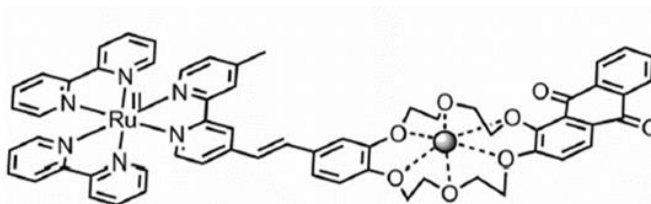


Сравнительный анализ комплексообразующих и ионохромных свойств 9,10-антрахинон-1,8-краун-эфиров **21** и 9,10-антрахинон-1,2-краун-эфирами **9** (схема 15) был представлен в работе [58].



Оказалось, что добавление к ацетонитрильным растворам лигандов **9** солей щелочных металлов и магния вызывало гипсохромный сдвиг ДПП примерно на 40 нм. Методом спектрофотометрического титрования получены количественные данные по комплексообразующим свойствам лигандов **9a** и **9b**. При этом катион-индуцированные изменения в спектрах поглощения антрахинонов **21** оказались незначительными. По предположению авторов это вызвано стерическими препятствиями, обусловленными вхождением карбонильного атома кислорода антрахинона в полость краун-эфира.

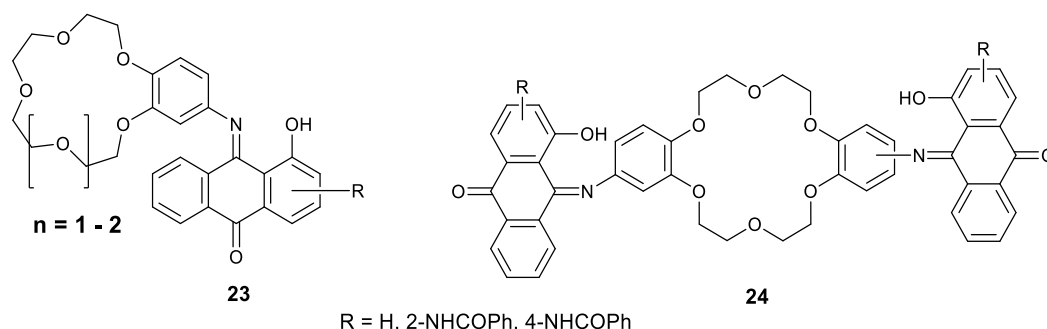
В работе [59] учеными был синтезирован и охарактеризован рецептор на основе Ru<sup>II</sup>-полипиридилантрахинона **22** с двумя вероятными сайтами связывания (18-краун-6-эфир и метоксиантрахиноновый фрагмент) для определения ионов металлов. Было обнаружено, что соединение **22** селективно связывается с ионами Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup> в ацетонитриле по сравнению со всеми другими ионами щелочных, щелочноземельных, переходных и лантаноидных металлов, причем с катионами Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup> в большей степени. В работе было доказано, что избирательное связывание вышеуказанных ионов металлов происходит с краун-эфирной частью, а не с метоксиантрахиноновым фрагментом (схема 16), что указывает на самосортировочный тип поведения связывания упомянутых ионов.



В серии статей Клименко Л.С. с соавторами [60-64] представлен фотохимический синтез нового типа краунсодержащих антрахинонов, в которых связывание бензо- и дибензо-18-краун-6-эфирных фрагментов с хромофорной системой антрахинона осуществляется через иминный атом азота в положении 9 (схема 17).

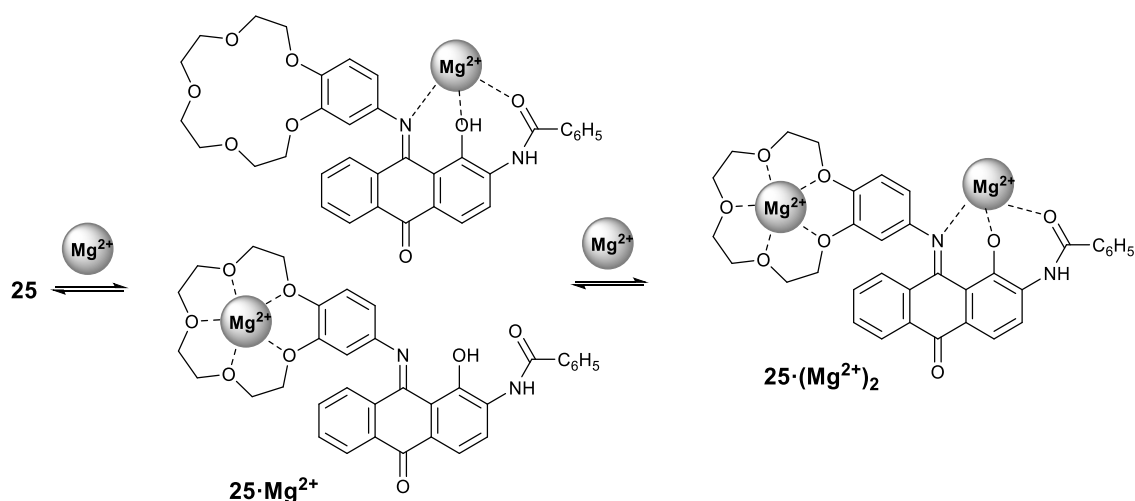
Проведенные авторами спектрофотометрические исследования процессов комплексообразования показали, что соединения **23** и **24** являются таутомерными хромоинофорами. В ацетонитрильных растворах они связывают катионы щелочных и щелочноземельных металлов преимущественно по краун-эфирному фрагменту. Комплексообразование приводит к гипсохромному сдвигу (5-25 нм) и изменению формы ДПП. По мнению авторов, основной причиной изменения формы ДПП является смещение прототропного таутомерного равновесия «имин-енамин» в сторону менее окрашенной иминоформы.

Схема 17



Методом спектрофотометрического титрования было показано, что таутомерные хромоинофоры **23** и **24**, содержащие фрагмент 15-краун-5-эфира, способны селективно связывать ионы  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , образуя комплексные соединения с сэндвичевой структурой.

Отличительной особенностью комплексообразования с катионом магния является bathochромный сдвиг ДПП, свидетельствующий о предпочтительной координации этого катиона с гетероатомами заместителей антрахинонового ядра. В работе [62] авторами предложена дитопная модель комплексообразования **25** с катионами магния, представленная на схеме 18.



### 1.3 Хемосенсоры для обнаружения ионов переходных металлов

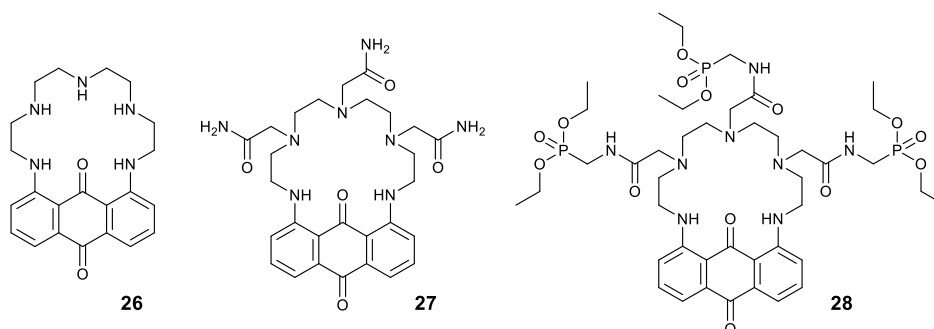
Производные антрахинона широко используются для создания сенсоров на ионы переходных металлов [22, 24, 65, 66]. В этой области актуальна проблема улучшения селективности обнаружения, поскольку ионы тяжелых металлов имеют большие координационные числа и близкие координационные свойства. Наличие только одной координирующей группы в составе ионофора не может обеспечить необходимой в детектировании селективности. Поэтому при создании хемосенсоров используются рецепторы со структурой разной степени сложности, которая может подстраиваться под координационную сферу металлов. Высокую стабильность комплексов обеспечивает использование полидентатных лигандов. Ввиду большого объема научных публикаций на эту тему, мы приведем лишь некоторые наиболее интересные на наш взгляд примеры синтезированных сенсоров на основе хинонов.

Согласно литературным данным, при использовании аминзамещенных антрахинонов для детектирования ионов переходных металлов, как правило, происходит депротонирование аминогруппы, в результате чего наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения. С помощью функционализации

аминогруппы легко увеличить донорность лиганда и адаптировать его структуру к координационным свойствам катионов переходных металлов.

Коллективные исследования российских и французских ученых [67, 68] относятся к поиску лигандов для оптического детектирования катионов переходных металлов в водной среде. Были синтезированы три типа полиазамакроциклических производных антрахинона **26-28**, отличающиеся заместителями у атомов азота макроцикла (схема 19).

Схема 19

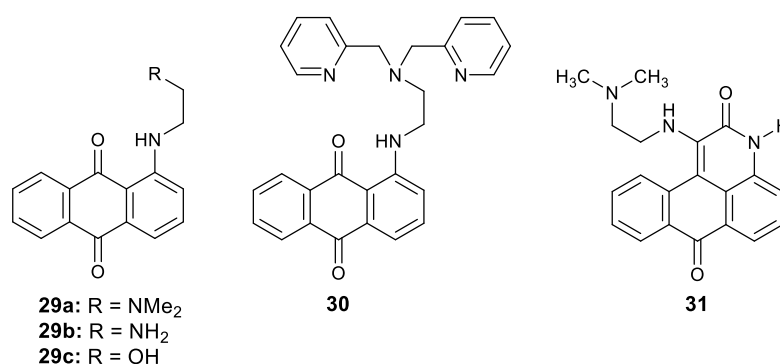


Добавление к водно-метанольному (1:1) раствору соединения **26** ( $\lambda_{\max} = 562$  нм) различных солей приводит к существенным спектральным изменениям только в случае  $\text{Cu}^{2+}$  (батохромный сдвиг составляет 94 нм) и  $\text{Al}^{3+}$  (гипсохромный сдвиг - 26 нм). Из-за недостаточной растворимости лиганда **27** в воде и алифатических спиртах, исследование проводили в смеси ДМСО/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1). При 100-кратном избытке различных солей катион-индуцированные изменения в ЭСП **27** наблюдались только для  $\text{Cu}^{2+}$  (батохромный сдвиг - 103 нм) и  $\text{Pb}^{2+}$  (гипсохромный сдвиг - 30 нм).

Пентаазамакроциклический лиганд **28**, содержащий 1,8-дизамещенный антрахиноновый фрагмент и три (диэтоксифосфорил)метильные группы, как показали исследования, может быть использован для анализа водных растворов. Добавление 1 эквивалента соли  $\text{Pb}^{2+}$  к раствору **28** приводит к гипсохромному сдвигу ДПП на 47 нм, что приводит к изменению синей окраски водного раствора на розовую. При добавлении одного эквивалента соли  $\text{Cu}^{2+}$  ДПП батохромно сдвигается на 97 нм. Авторы оценивают лиганд **28** как селективный хемосенсор на ионы  $\text{Pb}^{2+}$  в воде при нейтральном pH.

Аналогичный подход был использован в работах Кумара с сотр., которые синтезировали ряд рецепторов на основе 1-аминоантрахинона (схема 20). Так, растворы соединений **29a** и **29b** при  $\text{pH} = 7.0$  изменили цвет с красного на синий при добавлении солей меди [69-71]. Присутствие щелочных, щелочноземельных и ионов других переходных металлов, таких как  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и т.д., не вызвали изменения окраски растворов. Однако **29c**, имеющий менее основной центр связывания (ОН-группа), не претерпевал каких-либо изменений цвета при добавлении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  или других металлов.

Схема 20



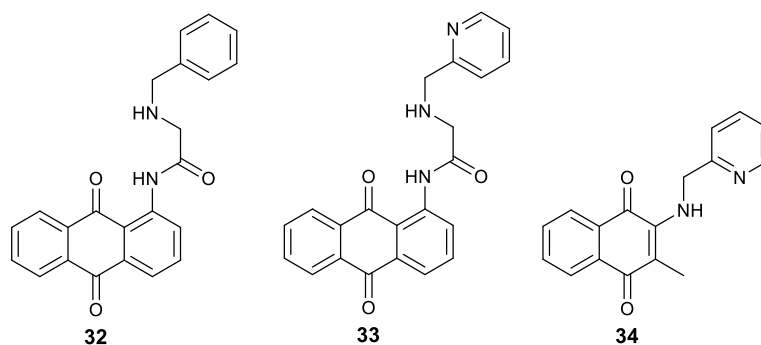
В работе [72] описан сенсор **30**, обладающий тремя различными типами атомов азота (пиридиновым, алкиламинным и ариламинным). Он проявил селективную оптическую реакцию на  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в их смеси при  $\text{pH} = 4$ . Соединение **31** имеет полосу поглощения при 436 нм, которая при добавлении 10 экв.  $\text{Cu}^{2+}$  батохромно смещалась от 436 до 520 нм, цвет раствора менялся с желто-зеленого до розового. При возбуждении при 435 нм тушение интенсивности флуоресценции сенсора **31** при 525 нм происходило при добавлении 1 экв.  $\text{Cu}^{2+}$ . Сенсор **31** использовался для определения содержания  $\text{Cu}^{2+}$  в живых клетках HeLa [73].

Как сообщили авторы статьи [74], при добавлении ионов щелочных, щелочноземельных металлов и переходных металлов к растворам **32** или **33** (схема 21) был получен отклик только при добавлении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , при этом цвет растворов изменялся от желтого до темно-красного, батохромный сдвиг ДПП

составил 76-86 нм. Добавление ионов  $\text{Co}^{2+}$  к раствору **33** привело к гипсохромному сдвигу на 20 нм и изменению цвета раствора от желтого до бледно-зеленого.

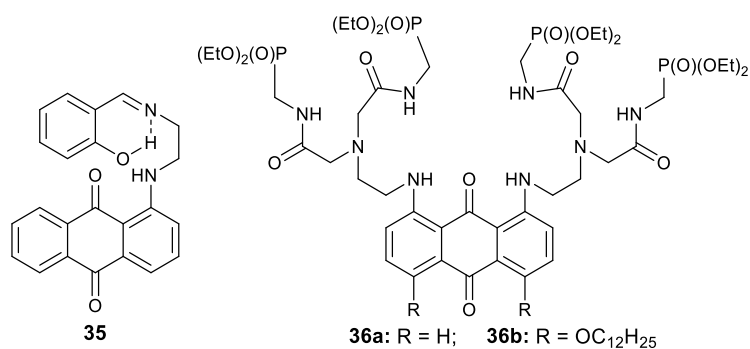
Соединение **34** [75] на основе 1,4-нафтохинона оказалось селективным сенсором на катионы  $\text{Cu}^{2+}$  среди других ионов переходных металлов. В растворе  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HEPES}$  сенсор **34** имеет ДПП при  $\lambda_{\text{max}} = 466$  нм, которая при добавлении  $\text{Cu}^{2+}$  батохромно сдвигается до 634 нм, цвет раствора при этом меняется от оранжевого до темно-синего (схема 21).

Схема 21



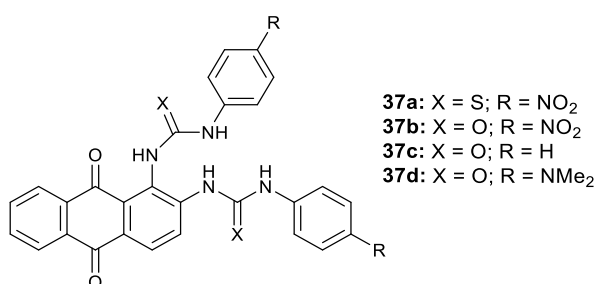
В работе [76] были исследованы сенсоры на основе аминокантрахинона, в структуру которых входили основания Шиффа (схема 22). Так, рецептор **35** использовался для одновременного обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . При добавлении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ДПП **35** в растворе  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HEPES}$  (4:1) смещалась батохромно на 100 нм от  $\lambda_{\text{max}} = 500$  нм (красный цвет) до  $\lambda_{\text{max}} = 600$  нм (синий цвет). Добавление ионов  $\text{Ni}^{2+}$  к раствору **35** приводило к батохромному сдвигу максимума полосы поглощения на 250 нм ( $\lambda_{\text{max}}$  от 500 до 750 нм), при этом цвет раствора изменялся от красного до зеленого. При добавлении других ионов металлов спектр поглощения **35** оставался неизменным. Это позволило определить  $\text{Cu}^{2+}$  при 600 нм и  $\text{Ni}^{2+}$  при 750 нм в их смеси. Другие ионы металлов не мешали их обнаружению.





Уникальную селективность при детектировании ионов ртути показал сенсор **36** на основе 1,8-диаминоантрахинона и сложных эфиров фосфоновой кислоты (схема 22). Добавление ионов  $\text{Hg}^{2+}$  к водному раствору соединений **36** приводило к мгновенному изменению цвета от синего до розового в результате гипсохромного сдвига полосы поглощения [77].

Для обнаружения  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}/\text{Ag}^+$  авторами работы [78] были синтезированы производные антрахинона, имеющие две группы мочевины или тиомочевины в 1 и 2 положениях антрахинонового ядра (схема 23).



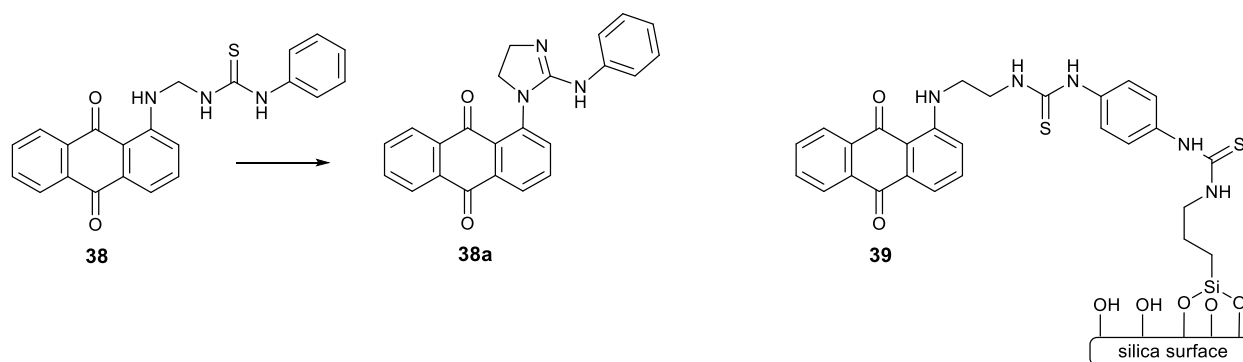
При добавлении 1 экв.  $\text{Hg}^{2+}$  к раствору тиомочевинного производного **37a** в DMSO/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (1:9) ДПП гипсохромно смещалась от 458 нм до 400 нм. С другой стороны, рецептор **37b** на основе мочевины показал батохромное смещение полосы поглощения от 420 до 488 нм при добавлении ионов  $\text{Hg}^{2+}$ . Для соединений **37c** и **37d**, из-за отсутствия электроакцепторной нитрогруппы, наблюдалось незначительное изменение цвета при добавлении  $\text{Hg}^{2+}$ .

Ким с сотр. [79] сообщили о рецепторе **38** на основе антрахинона и его модификации **39**, иммобилизованной на диоксиде кремния, для селективного обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (схема 24). В ацетонитрильном растворе соединения **38**

наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения от 500 до 450 нм, сопровождающийся изменением цвета раствора от красного до бледно-желтого, только при добавлении ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Полоса излучения **38** была также сдвинута от 590 (красная флуоресценция) до 555 нм (желтая флуоресценция) в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

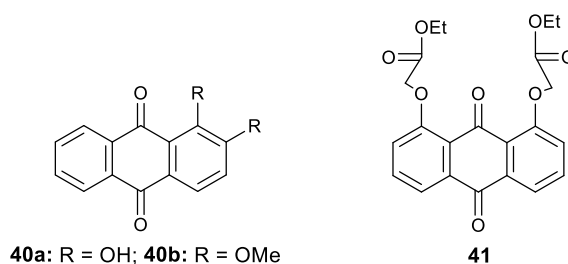
Гипсохромный сдвиг этих спектральных полос был объяснен авторами происходящим в присутствии ионов меди десульфированием лиганда **38** и последующей циклизацией с образованием **38a**. Для лиганда **39** зарегистрировано усиление флуоресценции при 560 нм в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$ .

Схема 24



Дас с сотр. описали сенсоры **40a, b** [80] на основе алкоксиантрахинонов для селективного обнаружения ионов металлов группы ПА в присутствии ионов группы IA (схема 25). При добавлении ионов  $\text{Mg}^{2+}$  к раствору **40a, b** в ДМФА наблюдалось изменение цвета от желтого до красного. В антрахиноне **41** [81] при добавлении ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , наблюдался bathochromный сдвиг полосы поглощения на 8 нм для  $\text{Li}^+$  и на 4 нм для ионов  $\text{Na}^+$ .

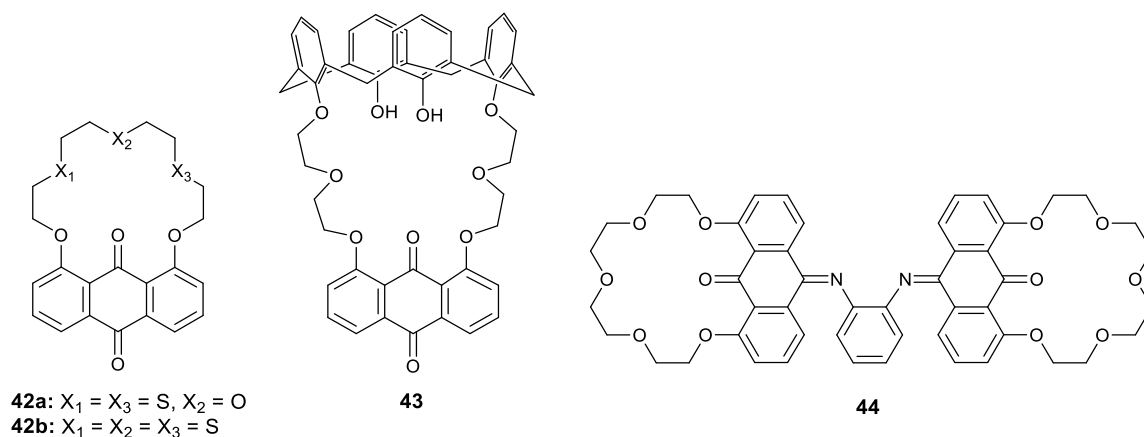
Схема 25



Сайкс с сотр. синтезировали сенсоры **42a, b** на основе серосодержащих производных антрахинона (схема 26), которые избирательно определяли  $\text{Cd}^{2+}$  и

$\text{Hg}^{2+}$  [82]. Добавление  $\text{Cd}^{2+}$  в раствор **42a** вызывало батохромное смещение полосы поглощения от 388 до 402 нм, при этом наблюдалось увеличение интенсивности флуоресценции при 506 нм. Аналогичное батохромное смещение полосы поглощения от 390 до 406 нм и усиление интенсивности флуоресценции при 520 нм наблюдалось в случае рецептора **42b** при добавлении ионов  $\text{Hg}^{2+}$ .

Схема 26



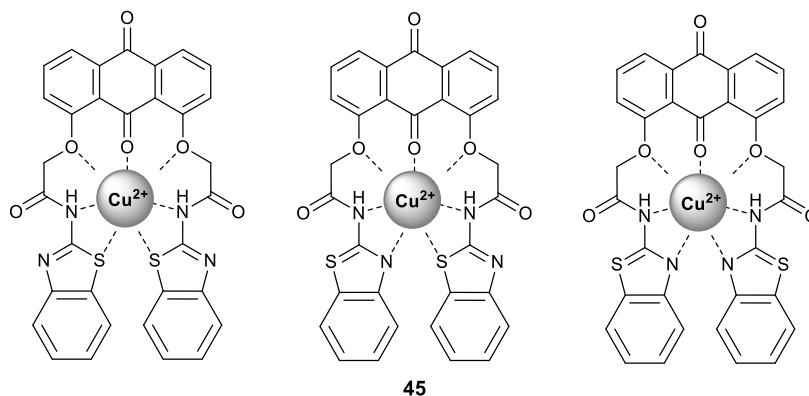
В работе [83] сообщается о хромогенных сенсорах, основанных на каликс-[4]-арене, содержащем 9,10-антрахиноновый фрагмент (схема 26). При добавлении  $\text{Cu}^{2+}$  к ацетонитрильному раствору рецептора **43** происходит батохромное смещение ДПП от 380 до 450 нм, при этом цвет раствора изменяется от желтого до красного.

Интересный пример люминесцентного сенсора **44** для ионов  $\text{Ba}^{2+}$  приведен в работе [84]. Это соединение синтезировано на основе сопряженного антрахинон-полиэфира с основаниями Шиффа в качестве связующих мостиков. Сенсор **44** в ацетонитриле при возбуждении при 356 нм проявляет 7-кратное увеличение интенсивности флуоресценции при 520 нм с  $\text{Ba}^{2+}$ , в 2,5 раза с  $\text{Sr}^{2+}$  и в 1,5 раза с  $\text{Ca}^{2+}$ . В работе [85] был синтезирован и протестирован конъюгат аза-краун-эфира с антрахиноном для селективного обнаружения  $\text{Mg}(\text{II})$  в живых клетках посредством флуоресценции.

Производные тиазола были использованы при создании селективного хемосенсора **45** на катионы меди на базе 1,8-дигидроксиантрахинона (схема 26) [86]. При добавлении солей меди авторы статьи наблюдали батохромный сдвиг

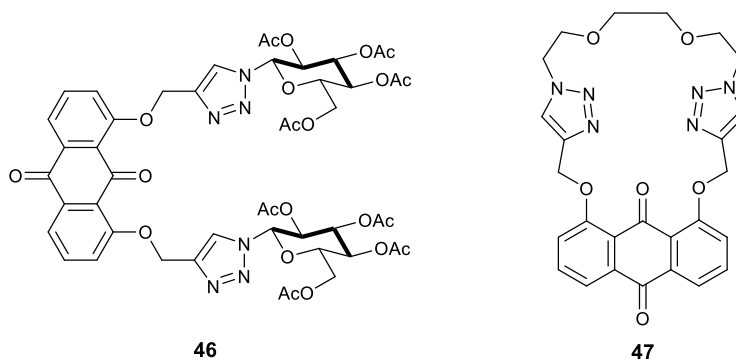
ДПП в спектрах растворов **45** в  $\text{CH}_3\text{CN}$  и ДМСО, а также изменение окраски от желтой до оранжевой. Были определены стехиометрия (1:1) и константа устойчивости образовавшегося комплекса ( $7,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ ).

Схема 27



Триазолсодержащие производные антрахинона описаны в работах [87, 88]. Авторы [87] установили, что при добавлении  $\text{Cu}^{2+}$  ДПП производного **46** батохромно сдвигается на 70 нм от 378 до 448 нм. При этом наблюдается тушение полос излучения при 444 и 469 нм. В растворе сенсора **47** наблюдался значительный батохромный сдвиг полосы поглощения от 380 до 500 нм и 5-кратное увеличение флуоресценции только при добавлении ионов  $\text{Al}^{3+}$ . Увеличение флуоресценции авторы [88] объяснили совместным эффектом внутримолекулярного переноса заряда и хелатным усилением флуоресценции за счет координации  $\text{Al}^{3+}$  с кольцом 1,2,3-триазола и карбонильной группой антрахинона (схема 28).

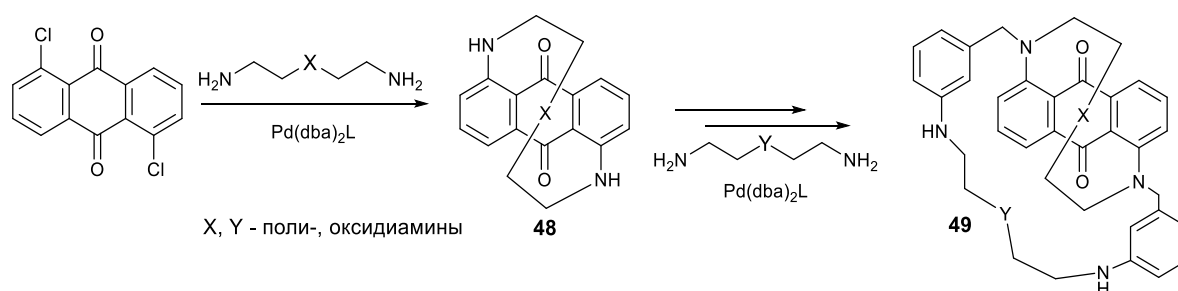
Схема 28



В недавно опубликованных работах Белецкой И.П. с сотр. [89, 90] был синтезирован новый тип макроциклических соединений на основе антрахинона –

планарно-хиральные N- и O-содержащие макроциклы **48**, **49** (схема 29). Они были получены Pd(0)-катализируемым аминированием 1,5-дихлорантрахинона и превращены далее в соответствующие ди(бромбензил) производные. Затем эти производные были введены в Pd(0)-катализируемую макроциклизацию с несколькими линейными оксидиаминами, что и привело к образованию макробициклических соединений **49**, содержащих центральный планарно-хиральный структурный фрагмент. Авторами ведутся исследования комплексообразующих свойств синтезированных макробициклов.

Схема 29



## 1.4 Применение оптических молекулярных сенсоров для обнаружения катионов металлов

Химические сенсоры различных типов широко применяются в научных исследованиях, экологическом мониторинге, клинической диагностике и т.д. Оптическое детектирование, основанное на изменении спектров поглощения и флуоресценции, прекрасно подходит как для мониторинга окружающей среды, так и для работы в биологических средах. Низкомолекулярные соединения, созданные химиками-органиками для того, чтобы давать немедленный оптический отклик в присутствии исследуемого объекта, легко могут быть включены в наборы реагентов, портативные оптоволоконные устройства, коммерческие индикаторы, что облегчает экспрессное детектирование в лабораторных, полевых и даже домашних условиях [24].

Как показано в разделах 1.2 и 1.3, имеется множество примеров использования краун-эфиров в качестве сенсоров для обнаружения широкого круга неорганических ионов. Их селективные рецепторные свойства в сочетании с относительной легкостью синтеза и структурной модификации делают краун-эфиры привлекательными объектами для использования в качестве ионофоров. Краун-эфиры являются важной частью различных молекулярных переключателей и сенсоров, так как они обеспечивают места стыковок для молекул «гостя», присутствие которых вызывает желаемые изменения в свойствах соединений. Краун-соединения являются неотъемлемой частью многих датчиков, поскольку они служат связующим звеном для гостя, наличие которого определяется по изменению некоторых свойств молекулы датчика [25]. Изготовлено множество наноконструкций на основе краун-соединений. Они варьируются от нанотрубок [91, 92] до светодиодов [93]. Примеры многочисленных полимерных систем, включающих краун-эфиры, и о их способности избирательно связывать катионы металлов сообщается в работе [94].

Важным современным направлением развития хемосенсорики является создание мультисигнальных детекторов, использующих несколько способов передачи сигнала. Наиболее распространено объединение в одном сенсоре двух сигнальных единиц, обладающих электрохимическими и оптическими свойствами [95, 96]. Отдельно можно выделить фотопереключаемые оптические хемосенсоры, способные к обратимому «включению-выключению» сенсорных свойств под действием электромагнитного излучения УФ-видимого диапазона. Их особенность заключается в том, что обратимое фотопревращение сигнальной части приводит к двум различным формам. Одна из этих форм способна давать регистрируемый отклик на присутствие аналита, а другая - нет. В результате появляется возможность управлять сенсорными свойствами путем облучения [97]. Сочетание фотохромных и ионохромных свойств в одной молекуле открывает путь к полифункциональным соединениям, которые способны независимо распознавать два и более «гостевых» ионов благодаря специфическому спектральному отклику.

Они могут быть востребованы при разработке ионноактивных молекулярных переключателей и колориметрических реагентов [98-101].

Хемосенсоры используются для качественного и количественного определения аналитов в растворах. Однако для анализа экологических, промышленных или медицинских проб в лаборатории, в полевых условиях или даже дома удобнее работать с аналитическими сенсорными устройствами. Оптические хемосенсоры используются в качестве рабочих чувствительных элементов в ионоселективных оптических химических сенсорных приборах [102].

Молекулярный детектор может использоваться либо в растворе, либо в иммобилизованной форме. В большинстве случаев хемосенсоры, используемые в сенсорных приборах, прикреплены к твердой матрице. Это самый простой и дешевый способ полуколичественного определения ионов. Так называемые «индикаторные палочки» состоят из пластмассовых полосок, на одном конце которых предусмотрена контрольная зона, пропитанная реагентами, буферными растворами и другими необходимыми добавками. Это тестовое поле сравнивается с полями на цветной шкале, прилагаемой к стержневым индикаторам такого типа. Твердофазные чувствительные элементы могут использоваться в конструкции волоконно-оптических устройств и устройств с плоскими чувствительными элементами. Они также находят применение при разработке методов анализа для экспрессного внелабораторного определения веществ на месте отбора проб без использования дорогостоящего оборудования и квалифицированного персонала [2].

При разработке твердофазных сенсорных элементов в качестве матриц чаще всего используются органические и неорганические полимеры. В качестве носителей для проведения реакций на твердой фазе обычно используют: силикагели, пенополиуретаны, бумаги, ионообменные смолы, ацетилцеллюлозные мембраны, поливинилхлоридные, полиметакрилатные матрицы и другие. Выбор полимера имеет большое значение для разработки эффективных аналитических методов. Полимерная матрица не только влияет на чувствительность,

селективность и время отклика, но также может изменять оптический отклик хемосенсора. В случае ионных хемосенсоров предпочтение отдается гидрофильным полимерам. В ряде случаев в практике анализа более удобными могут быть сенсоры и чувствительные элементы на оптически прозрачных полимерных подложках, что позволяет визуально наблюдать изменение окраски. Из материалов для прозрачных подложек применимы широко распространенные полимеры [103], жидкокристаллические сополимеры [104], а также гели [105, 106].

При создании химических сенсоров с такими матрицами возникает проблема, касающаяся способа иммобилизации органических реагентов. Относительно слабая фиксация «физически» закрепленных реагентов на поверхности носителя и, как следствие этого, частичное смывание его при контакте с раствором являются основным недостатком таких тест-систем. Наилучшей с точки зрения устойчивости чувствительного элемента сенсора является иммобилизация реагента путем его ковалентного связывания с материалом матрицы. В статье [107] приведены примеры сенсоров на катионы La, U и Ba с ковалентно иммобилизованными на полистирольной матрице реагентами класса моноазохромotropовой кислоты. Эффективным сенсором для определения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  оказались пленки, полученные путем иммобилизации дитизона в триацетилцеллюлозную мембрану [108].

Особый интерес для изготовления оптических химических сенсоров представляют новые, нетрадиционные материалы, к которым относится желатиновый отвержденный гель, нанесенный на подложку, изготовленную из прозрачного полимера, например, из эфиров целлюлозы. В этом случае матрицей для иммобилизации реагентов становится собственно желатин [109].

В серии работ Н.А. Гавриленко с сотр. [110-113] представлены результаты успешных разработок оптических сенсорных элементов на катионы металлов на основе полиметакрилатной матрицы. Для создания таких индикаторных пластинок авторы модифицировали полимер органическими реагентами, хорошо зарекомендовавшими себя в фотометрическом анализе.



В последние годы широкое применение нашли модифицированные ионообменные материалы, которые получают путем сорбции органических реагентов обычными ионообменниками. Такие ионообменники используют для избирательного и группового концентрирования элементов, но самое ценное их качество заключается в том, что с их помощью можно одновременно концентрировать и количественно определять соответствующие ионы. В обзорах Саввина С.Б. [114, 115] представлен новый подход к проведению реакций для определения катионов на твердой фазе, заключающийся в сорбции на анионите катионов металлов в виде анионных бесцветных или слабоокрашенных комплексов с последующим их детектированием с помощью наиболее контрастной цветной реакции. Показана эффективность использования непрозрачных оптических хемосенсоров на основе наполненных ионообменниками волокнистых полимерных сорбентов. С применением волокнистых наполненных сорбентов разработаны методики определения более 15 катионов металлов. При работе этих сенсоров практически в одной операции сочетаются разделение, концентрирование и прямое определение веществ. Такие системы значительно упрощают сложные аналитические процедуры, позволяя проводить измерения в варианте идентификации и количественного определения.

При разработке тест-методов анализа целлюлоза является одной из наиболее удобных полимерных матриц. Бумажные тест-полоски широко используются для определения различных аналитов, и их можно настроить для одновременного анализа нескольких аналитов [116]. Самый простой способ изготовления этих полосок - погрузить бумагу в раствор соответствующего хемосенсора (обычно в органическом растворителе) и высушить на воздухе.

Следует отметить, что иммобилизация хемосенсора на бумаге не всегда эффективна и может привести к потере его функциональных свойств, наблюдаемых в растворе [117]. Более стабильные тест-полоски можно получить, используя иммобилизацию на полимерных пленках. Шунмугам и др. [118] предложили полимер на основе метилметакрилата (ММА), модифицированный

терпиридиновым фрагментом, в качестве сенсоров для ионов ртути. Обработка бумаги полимером позволила получить тест-полоски для определения ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в водных растворах при концентрациях выше 2 мкг/л.

Использование нанотехнологических методов для нанесения функциональной пленки хемосенсора на поверхность бумаги заметно увеличивает чувствительность определения. Эффективная иммобилизация хемосенсора возможна после покрытия нановолокон фильтровальной бумаги тонкими пленками диоксида титана или кремнезема, полученными золь-гель процессом. Фильтровальная бумага, модифицированная тонкой силикатной пленкой, может быть использована для иммобилизации (3-сульфанилпропил)триметоксисилана, который может быть использован для определения ионов  $\text{Hg}^{2+}$  [119].

Целлюлозные нанопроволоки, покрытые диоксидом титана, были модифицированы рутениевым красителем N719, чувствительным к ионам  $\text{Hg}^{2+}$ . Высокая концентрация хемосенсора на поверхности тест-полоски обеспечивает определение в очень разбавленных растворах, что особенно важно при анализе токсичных катионов металлов. Эти материалы позволяют не только обнаруживать ионы ртути (II), но и осуществлять их адсорбцию из водных растворов, поскольку из-за большой площади поверхности они содержат значительное количество хемосенсора. Хемосенсор также можно иммобилизовать на поверхности целлюлозной мембраны из водной суспензии хемосенсора, если он был приготовлен в виде наноразмерного порошка [120]. Используя этот процесс, можно производить высокостабильные тест-полоски для определения ионов металлов в широком диапазоне концентраций.

## 1.5 Общие выводы по литературному обзору

Таким образом, анализ литературных данных показал, что за последние два десятилетия был достигнут большой прогресс в разработке оптических молекулярных сенсоров. Значительно возросло количество публикаций, посвященных поиску и изучению новых сенсорных материалов, а также подходов, направленных на улучшение их аналитических характеристик. По данным портала Scopus за последние два десятилетия число опубликованных работ по означенной тематике выросло с 1548 в 1999 году до 10950 в 2019 году.

Действие большинства описанных в литературе химических сенсоров основано на проведении реакций определяемых веществ с хромофорными реагентами в условиях и форме, позволяющих получать визуально наблюдаемый и легко измеряемый эффект с помощью оптических методов детектирования. Создано большое число эффективных молекулярных детекторов для определения низких концентраций токсичных элементов в водных растворах и биологических средах. Они могут быть использованы для целей экологического мониторинга, бытового контроля, экспресс-диагностики и др.

Молекулярные хемосенсоры имеют ключевое преимущество, заключающееся в том, что они могут быть сконструированы с использованием инструментов синтетической органической химии и, таким образом, легко модифицируются для изменения как селективности, так и чувствительности.

Во многих научных исследованиях показаны преимущества использования антрахинона и его производных в колориметрическом молекулярном распознавании ионов. К настоящему времени синтезирован и исследован обширный ряд краунсодержащих сенсорных систем для распознавания катионов на основе производных хинонов с широким набором спектрально-кинетических характеристик, что делает их привлекательными в качестве основы для создания сложных супрамолекулярных индикаторных устройств.

Однако все еще существует много проблем, которые необходимо решить в этой области. Остается открытым вопрос о взаимосвязи структуры хромофора с аналитическими характеристиками (селективность, чувствительность, время отклика, предел обнаружения). В большинстве работ не исследованы структуры образующихся комплексов сенсорной молекулы с определяемым ионом и их термодинамические параметры. Используются не все возможности хинонов как платформы для создания оптических молекулярных сенсоров. Так, отсутствуют работы по исследованию галоген- и нитросодержащих хинонов. В литературе есть лишь единичные примеры исследования таутомерных хромоионофоров на основе антрахинонов, хотя известно, что  $\alpha$ -амино- и  $\alpha$ -гидроксиантрахиноны обладают прототропной таутомерией. Всестороннее изучение этих вопросов позволило бы проводить направленный выбор сенсорных материалов для решения конкретных аналитических задач.

Продолжается разработка новых методов иммобилизации хемосенсоров. Эти работы представляют собой ключевой момент для повышения эффективности работающих чувствительных элементов и расширения возможностей их встраивания в уже разработанные устройства. Несмотря на большое разнообразие исследованных селективных молекулярных сенсоров на катионы металлов, в литературе имеются единичные сообщения по их реальным приложениям, т.е. по их успешной эксплуатации в естественных условиях за пределами лаборатории. Так, было бы интересно разработать оптические хемосенсоры для селективного определения множества ионов с разными реакциями, например, изменениями цвета для каждого отдельного иона. Такая матрица сенсоров могла бы обеспечить одновременное обнаружение различных присутствующих анионов и катионов. Эти интеллектуально разработанные хемосенсоры могут быть реализованы в качестве недорогих, простых и удобных в использовании индикаторных устройств для важных практических применений биологического и экологического зондирования.

## Глава 2 Синтез и особенности комплексообразования с катионами металлов краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона (результаты и обсуждение)

Как следует из обзора литературных данных, имеется большое разнообразие синтезированных и исследованных селективных молекулярных сенсоров на катионы металлов, в которых хромофорную функцию выполняют производные хинонов. Однако в литературе есть лишь единичные примеры исследования таутомерных хромоионофоров на основе производных антрахинона, хотя известно, что  $\alpha$ -амино- и  $\alpha$ -гидроксиантрахиноны обладают прототропной таутомерией [51]. В литературном обзоре приведены результаты исследования нашей научной группой под руководством Клименко Л.С. нового типа краунсодержащих антрахинонов, в которых ковалентное связывание рецепторного фрагмента краун-эфира с хромофорной системой антрахинона осуществляется через иминный атом азота в положении 9. Проведенные спектрофотометрические исследования показали, что эти соединения являются таутомерными хромоионофорами, т.к. в ходе комплексообразования с катионами щелочных и щелочноземельных металлов происходит сдвиг прототропного таутомерного равновесия имин  $\rightleftharpoons$  енамин (схема 17 и 18). В этих работах были изучены свойства краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона с бензоиламиногруппой в положениях 2 или 4 антрахинонового ядра. Для повышения эффективности процессов комплексообразования и расширения сенсорных возможностей изучаемой хромоионофорной системы представляло интерес исследование свойств 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминобензокраун-эфиров, содержащих различные по своей природе заместители в ядре антрахинона. Всестороннее изучение и сравнительный анализ комплексообразующих свойств таких производных позволил бы проводить направленный синтез сенсорных соединений для решения конкретных аналитических задач. Поэтому объектами исследования в представленной работе являются краунсодержащие имины 1-гидроксиантрахинона

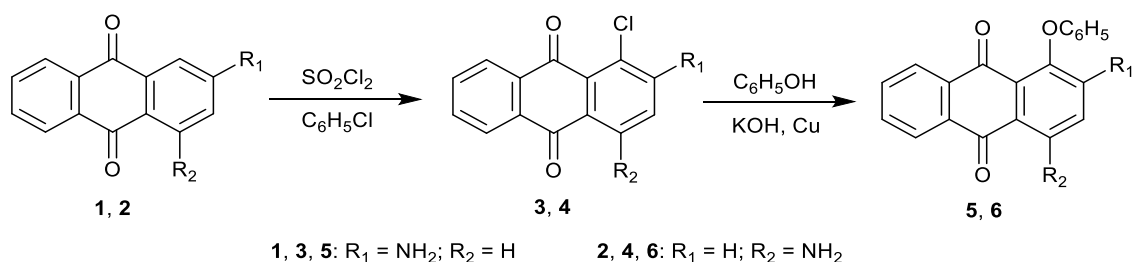
с донорными ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHCH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_6\text{H}_5$ ) и акцепторными ( $\text{NHCO}_2\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{NHCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ ) заместителями. Синтез целевых соединений был проведен в два этапа. Сначала были получены фотоактивные производные 1-феноксиантрахинона с указанными выше заместителями, а затем в ходе фотохимического синтеза был введен краун-эфирный фрагмент в молекулу хинона.

## 2.1 Синтез фотоактивных 1-фенокси-9,10-антрахинонов, содержащих донорные и акцепторные заместители в ядре антрахинона

### 2.1.1 Синтез аминопроизводных

Для получения 1-фенокси-9,10-антрахинонов, содержащих во втором или четвертом положении аминогруппу, были использованы общие подходы, описанные в литературе [51]. Для их синтеза в качестве исходных соединений нами были взяты коммерчески доступные 1- и 2-аминоантрахиноны (**1**, **2**). На первой стадии по известной методике [121] путем электрофильного замещения атома водорода на хлор в  $\alpha$ -положении антрахинонового ядра были получены соединения **3**, **4**, затем было проведено замещение атома хлора на феноксигруппу (схема 30).

Схема 30

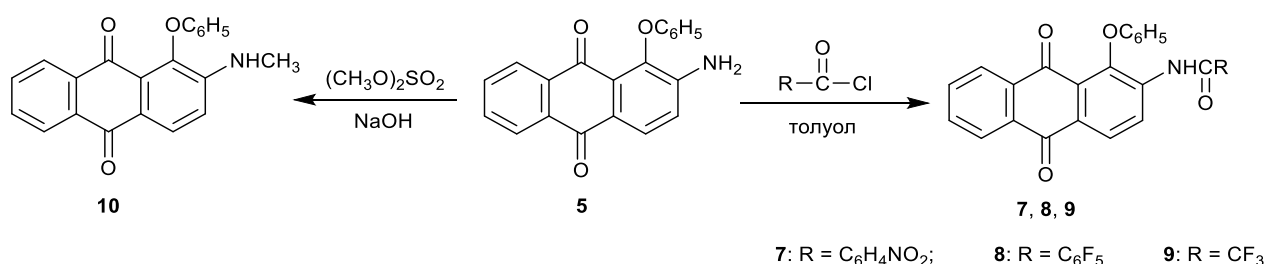


2- и 4-Амино-1-фенокси-9,10-антрахиноны (**5**, **6**) были получены нами нагреванием соответствующих хлорпроизводных **3** и **4** в фенольном расплаве в присутствии KOH и меди при 160-170 °С. Известно [51], что нуклеофильное замещение атома хлора в антрахиноне катализируется соединениями меди. В качестве катализаторов нами были испытаны CuI, CuAc, Cu. Оказалось, что со

свежеприготовленным порошком меди целевые соединения **5** и **6** были получены с наибольшим выходом: 68% и 76% соответственно (схема 30).

Кипячением в толуоле аминопроизводного **5** с *n*-нитробензоилхлоридом, пентафторбензоилхлоридом и трифторуксусным ангидридом с высоким выходом были получены 1-фенокси-2-ациламино-9,10-антрахиноны **7-9**. 1-Фенокси-2-метиламино-9,10-антрахинон (**10**) был получен из **5** по стандартной методике алкилирования с помощью диметилсульфата (схема 31).

Схема 31

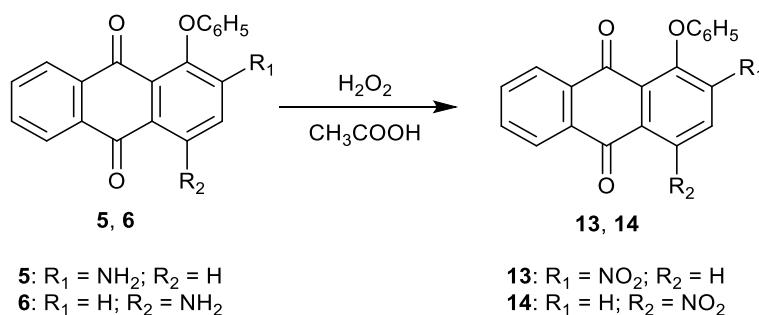


Аналогичным путем из аминопроизводного **6** были получены 1-фенокси-4-(*n*-нитробензоиламино)- и 1-фенокси-4-пентафторбензоиламино-9,10-антрахиноны (**11, 12**) с выходом 81% и 90% соответственно.

### 2.1.2 Синтез нитропроизводных

Нитропроизводные 1-фенокси-9,10-антрахинона **13** и **14** были получены из аминопроизводных **5** и **6** окислением аминогруппы концентрированной перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте (схема 32). Выход составил 83% и 80% соответственно.

Схема 32

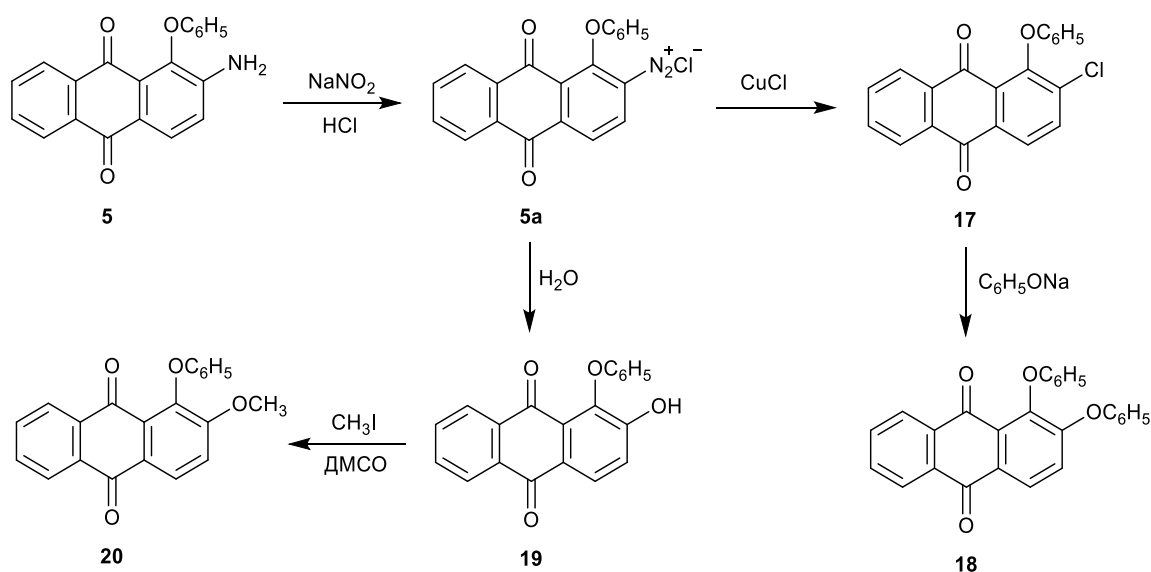


### 2.1.3 Синтез гидроксипроизводных

1-фенокси- (**15**) и 1,4-дифенокси- (**16**) -9,10-антрахиноны были получены нами из коммерчески доступных 1-хлор- и 1,4-дихлор-9,10-антрахинонов путем замещения атомов хлора на феноксигруппу по стандартной методике, описанной ранее [122].

Синтез 2-гидрокси-, метокси- и феноксипроизводных 1-фенокси-9,10-антрахинона был проведен через промежуточную стадию диазотирования аминапроизводного **5**. Из диазониевой соли **5a** был получен 1-фенокси-2-хлор-9,10-антрахинон (**17**) путем замещения диазагруппы по реакции Зандмейера на атом хлора в присутствии хлорида меди (I). В результате последующей реакции с фенолятом натрия в ДМСО с высоким выходом был выделен 1,2-дифенокси-9,10-антрахинон (**18**). В ходе гидролиза диазониевой соли **5a** был получен 1-фенокси-2-гидрокси-9,10-антрахинон (**19**) с выходом 73%, а после проведенного метилирования – 1-фенокси-2-метокси-9,10-антрахинон (**20**) с выходом 85%(схема 33).

Схема 33





### 2.1.4 Синтез хлор- и фторпроизводных

Для получения полигалогенпроизводных 1-фенокси-9,10-антрахинона необходимо было подобрать условия проведения реакции 1,2,3,4-тетрахлор- (**21**) и 1,2,3,4-тетрафтор- (**22**) -9,10-антрахинонов с фенолятами натрия и калия. Согласно литературным данным, направление реакций нуклеофильного замещения в случае полигалогенантрахинонов неоднозначно и приводит к смеси продуктов. Так, в монографии М.В. Горелика [51] приведены подробные данные о зависимости направления замещения в 1,2,3,4-тетрахлор- и тетрафторантрахинонах на амино- и метоксигруппу от природы растворителя и температуры. Было показано, что в неполярных растворителях (гептан, бензол, толуол) имеет место преимущественное замещение  $\alpha$ -атома галогена, а в диполярных апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА, ацетонитрил) –  $\beta$ -атома галогена. Региохимические зависимости от растворителя установлены также в реакциях аминирования полифторированных производных 1,4-нафтохинона [122-125]. Известны также реакции полифторированных 9,10-антрахинонов [126, 127] с серосодержащими нуклеофилами (в частности, с тиофенолами), протекающие с образованием моно- и полизамещенных производных. Так, в работе Л.М. Горностаева с сотр. [126] показано, что нагревание 1,2,3,4-тетрафтор-9,10-антрахинона (**22**) с избытком тиофенолов в спиртовом растворе щелочи проходит исключительно региоселективно и приводит к образованию 1,4-дифтор-2,3-диарилтио-9,10-антрахинонов с высоким выходом (80 – 85%).

В недавней статье В.А. Лоскутова [127] изучено влияние природы растворителя и температуры на селективность реакции антрахинона **22** с (*n*-трет-бутил)тиофенолом в присутствии триэтиламина. Оказалось, что в случае замещения атома фтора на арилтиогруппу сохраняются те же закономерности, установленных ранее для реакций с аминами и метилатом натрия. В неполярных растворителях с ростом температуры имеет место тенденция к стабилизации переходного состояния с замещением  $\alpha$ -атома фтора, вследствие возможности

образования внутримолекулярной водородной связи с участием карбонильной группы хинона и реагента. С увеличением полярности среды и понижением температуры реакции, в условиях, когда нуклеофил сольватирован полярным растворителем, возникают стерические препятствия для атаки в  $\alpha$ -положение и более устойчивым оказывается переходное состояние с замещением  $\beta$ -атома фтора.

Литературных сведений о реакциях полигалогенсодержащих антрахинонов с фенолятами щелочных металлов нами не найдено. Поскольку нашей задачей было получение фотоактивных 1-феноксипроизводных, мы проводили реакции в условиях, способствующих селективности нуклеофильного замещения  $\alpha$ -атома галогена (неполярный растворитель: гептан, толуол или избыток фенола в качестве растворителя).

При проведении реакции 1,2,3,4-тетрахлор-9,10-антрахинона (**21**) с фенолятом натрия в гептане и толуоле при комнатной температуре образования продуктов замещения практически не наблюдается. Реакцию удалось провести в этих растворителях лишь при длительном кипячении. При этом образуется смесь продуктов монозамещения – соединения **23**, **24** и продукт дизамещения – 1,4-дифенокси-2,3-дихлор-9,10-антрахинон (**25**), несмотря на небольшой избыток фенолята (1,5 моль). При добавлении к толуолу ДМСО в соотношении 4:1 реакция проходит до конца при комнатной температуре. В реакционной смеси также присутствуют моно- и дифеноксипроизводные. При увеличении времени выдержки и нагреве антрахинон **25** выделен как основной продукт реакции. При нагревании тетрахлорантрахинона **21** в избытке фенола в присутствии поташа при 100 °С основным продуктом реакции также является 1,4-дифеноксипроизводное **25**. При проведении реакции с фенолом и поташом в ДМСО при нагревании в качестве основного продукта выделен 1,3-дифенокси-2,4-дихлор-9,10-антрахинон (**26**) (схема 34). Условия проведения и выходы продуктов реакции приведены в таблице 1.

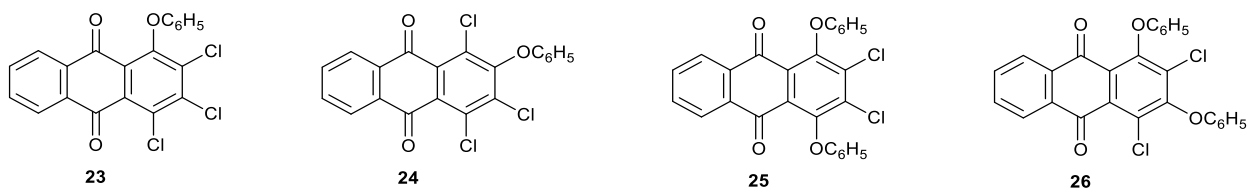


Таблица 1 – Условия синтеза и выходы продуктов реакции 1,2,3,4-тетрахлорантрахинона (**21**) с фенолятами натрия и калия

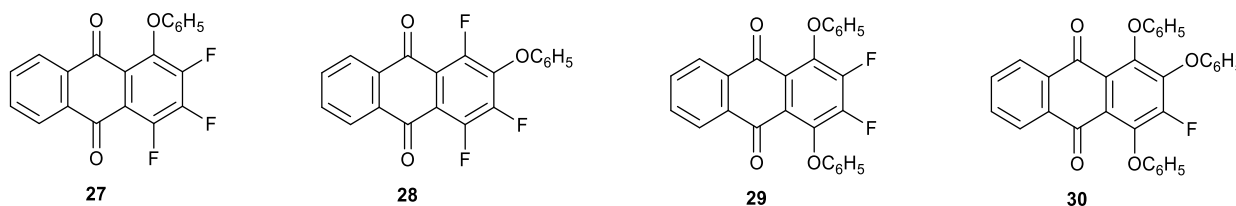
№	Растворитель	Температура, °С	Время, ч	Выход продуктов реакции, %			
				<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>
1	гептан	20	10	следы	-	-	-
2	толуол	20	10	следы	-	-	-
3	толуол/ДМСО 4:1	20	6	27	33	12	5
4	гептан	98	5	46	15	11	-
5	толуол	100	4	35	32	12	5
6	фенол	100	1	10	8	67	3
7	ДМСО	100	1	следы	19	следы	53

Как следует из данных таблицы 1, соотношение продуктов замещения  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомов хлора в зависимости от природы растворителя и температуры, в целом, соответствует закономерностям, установленным ранее в реакциях с другими нуклеофилами. Значительное (особенно с учетом 1,4-дизамещения) преобладание продукта  $\alpha$ -замещения атома хлора было достигнуто при кипячении в гептане.

При взаимодействии 1,2,3,4-тетрафтор-9,10-антрахинона (**22**) с фенолятом натрия в гептане и толуоле уже при комнатной температуре выделен 1,4-дифенокси-2,3-дифтор-9,10-антрахинон (**29**) как основной продукт реакции. Продукт монозамещения - 1-фенокси-2,3,4-трифтор-9,10-антрахинон (**27**) присутствует в реакционной смеси в следовых количествах. При применении в качестве растворителя смеси толуол-ДМСО (4:1) происходит преимущественное образование 2-фенокси-1,3,4-трифтор-9,10-антрахинона (**28**). При проведении реакции при 100 °С в расплаве фенола в присутствии поташа выделен преобладающий в реакционной смеси 1,2,4-трифенокси-3-фтор-9,10-антрахинон (**30**) (схема 35). Условия проведения и выходы продуктов реакции приведены в

таблице 2.

Схема 35

Таблица 2 – Условия синтеза и выходы продуктов реакции 1,2,3,4-тетрафторантрахинона (**22**) с фенолятами натрия и калия

№	Растворитель	Температура, °С	Время, ч	Выход продуктов реакции, %		
				<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
1	гептан	20	20	8	52	-
2	толуол	20	10	5	65	-
3	толуол/ДМСО 4:1	20	6	48	15	12
4	фенол	100	1	-	18	56

Таким образом, варьирование условий проведения реакций позволило нам получить ряд галогенпроизводных 1-фенокси-9,10-антрахинона. Из-за близости  $R_f$  хроматографическое разделение смесей продуктов реакции оказалось достаточно трудоемким. Однако наиболее перспективный для дальнейшей модификации продукт монозамещения  $\alpha$ -атома галогена в случае тетрафторантрахинона получить не удалось.

Для увеличения региоселективности реакции замещения атомов галогена в  $\alpha$ -положении нами был опробован новый подход к синтезу целевых соединений – метод «зеленой химии», т.е. проведение реакции в твердой фазе с предварительной механической активацией реагентов без растворителя. Известно, что в ряде случаев органические реакции в твердой фазе идут более эффективно и более селективно, причем скорость твердофазной реакции может быть существенно увеличена (на несколько порядков) механической активацией реакционной системы [128]. Немаловажно, что применение твердофазного метода позволяет создать новые, экономически выгодные и экологически чистые процессы за счет сокращения числа стадий и исключения использования растворителей.

Для проведения твердофазного синтеза смесь галогензамещенного антрахинона **21** или **22**, поташа и фенола тщательно растирали в агатовой ступке и затем нагревали в закрытом бюксе. Термообработку проводили при 40 и 80 °С, с выдержкой в случае тетрахлорантрахинона в течение 2 часов, а в случае тетрафторантрахинона – 1 час. Реакцию с фторзамещенным антрахиноном удалось провести и при комнатной температуре, но для полной конверсии понадобилась длительная выдержка (3 недели). Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. После хроматографического разделения в качестве основных продуктов реакции были выделены  $\alpha$ -замещенные моно- и дифеноксипроизводные галогенсодержащих антрахинонов, при этом образование продуктов  $\beta$ -замещения не наблюдалось (таблица 3).

Таблица 3 – Условия твердофазного синтеза и выходы продуктов реакции 1,2,3,4-тетрахлор- и тетрафторантрахинонов (**21**, **22**) с фенолятом калия

№	Исходное соединение	Температура, °С	Время, ч	Выход продуктов реакции, %			
				<b>23</b>	<b>25</b>	<b>27</b>	<b>29</b>
1	<b>21</b>	40	2	63	12	-	-
2	<b>21</b>	80	2	5	73	-	-
3	<b>22</b>	40	1	-	-	58	17
4	<b>22</b>	80	1	-	-	-	71

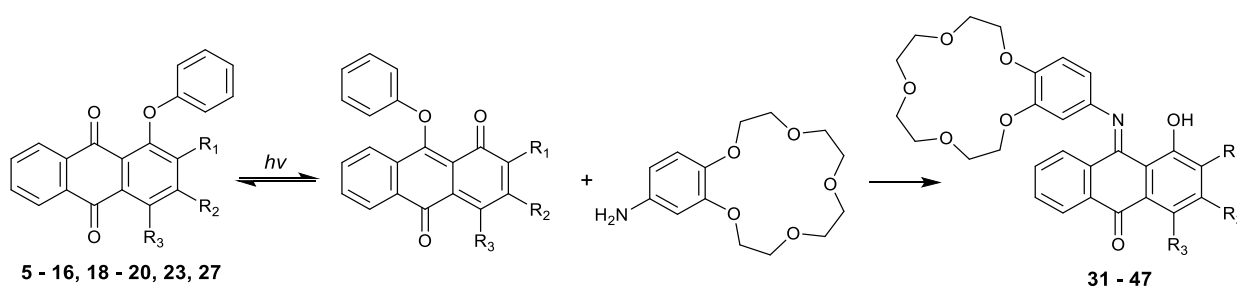
Таким образом, в результате серии экспериментов впервые была показана возможность проведения реакции нуклеофильного замещения атома галогена в ядре антрахинона на феноксигруппу в твердой фазе. Причем синтез целевых соединений в твердой фазе с дополнительной механической активацией реакционной смеси проходит более эффективно и избирательно, чем в присутствии растворителя. Так, удалось получить продукт монозамещения – 1-фенокси-2,3,4-трифтор-9,10-антрахинон (**27**) с хорошим выходом, образование которого наблюдалось в следовых количествах при проведении реакции в растворителях. В результате механохимической обработки реакционной смеси существенно увеличивается скорость реакции, а также выходы целевых продуктов. Повышение реакционной способности объясняется увеличением потенциальной энергии в виде

кристаллических дефектов, которые образуются в результате механической активации реагентов в твердой фазе. Отсутствие растворителя существенно упрощает процесс выделения продуктов реакции, значительно экономит время и затраты на проведение эксперимента. Разработанные условия получения моно- и дифеноксипроизводных антрахинона в твердой фазе без растворителя являются препаративно удобной методикой селективного получения различных  $\alpha$ -замещенных производных галогенантрахинонов.

## 2.2 Фотохимический синтез краунсодержащих иминов производных 1-гидрокси-9,10-антрахинона

Синтез целевых 9-иминобензокраун-эфиров производных 1-гидрокси-9,10-антрахинона проводили фотохимическим методом, который впервые был предложен в работе [129]. Суть данного способа заключается в облучении солнечным светом растворов смеси фотохромного 1-фенокси-9,10-антрахинона и аминобензокраун-эфира в бензоле или толуоле. Известно [130], что под действием света в производных 1-арилокси-9,10-антрахинона происходит миграция арильной группы к *пери*-расположенному атому кислорода с образованием 9-арилокси-1,10-антрахинонов. Производные 1,10-антрахинона отличаются необычайно высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофильным агентам [131], вследствие чего арилоксигруппа в положении 9 легко (при комнатной температуре) замещается на ариламиногруппу с образованием 9-имино-производных (схема 36).

Схема 36



Растворы в бензоле смеси замещенного 1-фенокси-9,10-антрахинона и 4-аминобензо-15-краун-5-эфира облучали солнечным светом в течение 4-8 часов до исчезновения исходного соединения. За ходом реакции следили с помощью ТСХ. Облучение реакционных смесей проводили также и ртутной лампой (СВД-120А) в течение 1 часа. Оказалось, что облучение солнечным светом, несмотря на большую выдержку, проходит более селективно (без образования побочных продуктов). После обработки реакционной смеси и хроматографической очистки с выходами 65–78% были выделены целевые соединения **31-47** (таблица 4). Структуры всех синтезированных производных были доказаны комплексом физико-химических методов анализа, в том числе и методом РСА.

Таблица 4 – Условия синтеза и выходы 9-иминобензо-15-краун-5-эфиров замещенных 1-гидрокси-9,10-антрахинонов

Исходное соединение	Продукт реакции	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Время, ч	Выход, %
<b>15</b>	<b>31</b>	H	H	H	6	76
<b>5</b>	<b>32</b>	NH <sub>2</sub>	H	H	6	68
<b>6</b>	<b>33</b>	H	H	NH <sub>2</sub>	8	65
<b>7</b>	<b>34</b>	NHCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	H	H	5	78
<b>8</b>	<b>35</b>	NHCOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	H	H	5	70
<b>9</b>	<b>36</b>	NHCOCF <sub>3</sub>	H	H	4	83
<b>10</b>	<b>37</b>	NHCH <sub>3</sub>	H	H	5	85
<b>11</b>	<b>38</b>	H	H	NHCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	6	81
<b>12</b>	<b>39</b>	H	H	NHCOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	6	84
<b>13</b>	<b>40</b>	NO <sub>2</sub>	H	H	7	72
<b>14</b>	<b>41</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	5	68
<b>18</b>	<b>42</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	4	70
<b>16</b>	<b>43</b>	H	H	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5	78
<b>19</b>	<b>44</b>	OH	H	H	6	65
<b>20</b>	<b>45</b>	OCH <sub>3</sub>	H	H	6	80
<b>23</b>	<b>46</b>	Cl	Cl	Cl	7	74
<b>27</b>	<b>47</b>	F	F	F	7	75

Аналогичным путем были синтезированы бензокраун-эфирные производные, связанные с двумя хромогенными антрахинониминными группами. При фотоконденсации 1-фенокси-9,10-антрахинона (**15**) и ряда его производных **14**, **23**, **27** с 4,5'-диаминодибензо-18-краун-6-эфиром в бензоле были получены соединения **48** - **51** (схема 37).

Схема 37

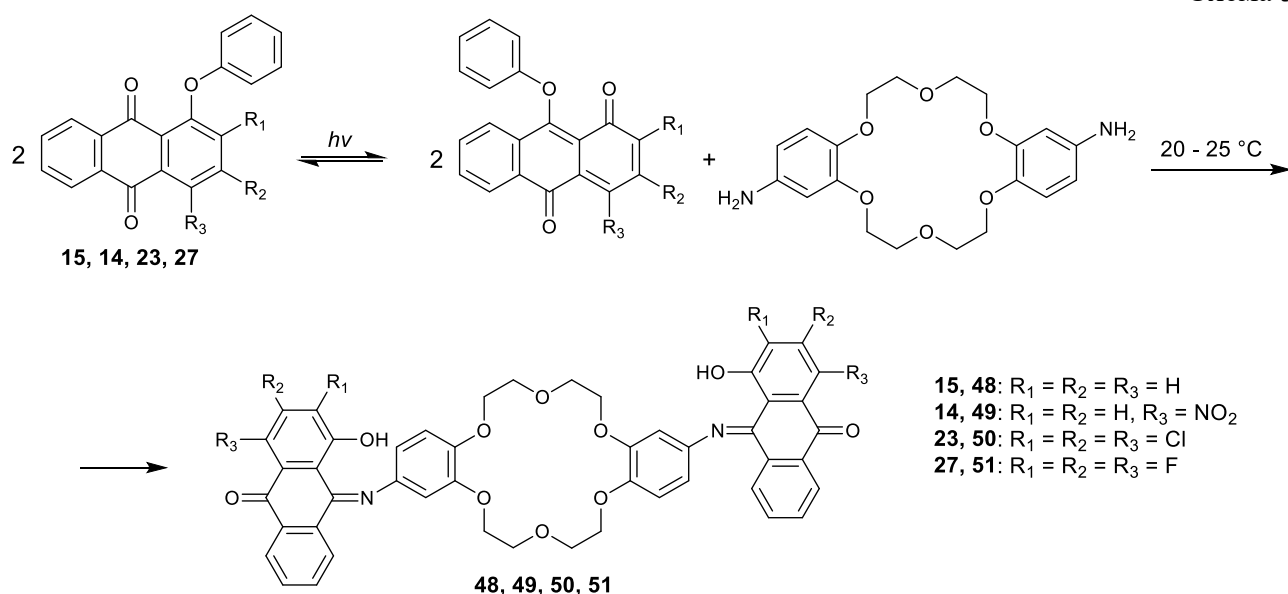


Таблица 5 – Условия синтеза и выходы 9-имино-дибензо-18-краун-6-эфиров замещенных 1-гидрокси-9,10-антрахинонов

Исходное соединение	Продукт реакции	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Время, ч	Выход, %
<b>15</b>	<b>48</b>	H	H	H	6	76
<b>14</b>	<b>49</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	8	70
<b>23</b>	<b>50</b>	Cl	Cl	Cl	7	75
<b>27</b>	<b>51</b>	F	F	F	6	82

Фотохимический синтез краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона может быть проведен и в твердой фазе, как описано в работе [132]. Для того чтобы сравнить эффективность фотолиза синтезированных нами производных 1-фенокси-9,10-антрахинона в растворителе и в твердой фазе, смесь 1-фенокси-9,10-антрахинона (**15**) и 4-аминобензо-15-краун-5-эфира тщательно растирали в ступке, а затем тонкий диспергированный слой реагентов помещали между двух стекол и облучали солнечным светом до исчезновения исходного соединения в течение 3



часов (контроль по ТСХ). После хроматографической очистки реакционной смеси соединение **31** было выделено с высоким выходом (89%). Проведенный эксперимент показал, что твердофазный фотолиз проходит более эффективно, чем в растворителе. Реакционная смесь практически не содержит побочных продуктов фотолиза. Однако облучение между стекол препаративно трудоемко, т.к. необходимо периодически перемешивать реакционную смесь и заново распределять тонким слоем. Понятно, что такая методика может быть использована только для небольших навесок реагентов.

Строение всех полученных соединений было установлено с помощью комплекса физико-химических методов анализа. Наличие краун-эфирного фрагмента в структурах синтезированных соединений подтверждается данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Для примера на рисунке 3а приведен спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **31**. Как видим, в сильном поле 3,7 – 4,2 м.д. наблюдаются сигналы алифатических протонов краун-эфирного фрагмента молекулы. В интервале 6,5 – 6,9 м.д. находятся три сигнала ароматических протонов с расщеплением, характерным для 1,3,4-тризамещенных бензолов. В области 7,3 – 8,3 м.д. имеются сигналы ароматических протонов антрахинонового ядра. В слабом поле при 14,88 м.д. наблюдается синглет протона гидроксильной группы, связанного внутримолекулярной водородной связью с иминным атомом азота.

При рассмотрении спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **31** (рисунок 3б), наблюдаются сигналы в сильном поле в интервале от 68,8 до 71,2 м.д., характерные для алифатических атомов углерода краун-эфирного фрагмента. Полосы, принадлежащие ароматическим углеродам антрахинонового ядра и замещенного бензольного кольца, находятся в области 106 – 135 м.д. В слабом поле от 141 до 184 м.д. имеются сигналы атомов углерода, связанных с гетероатомами: C-O, C-OH, C=N, C=O.

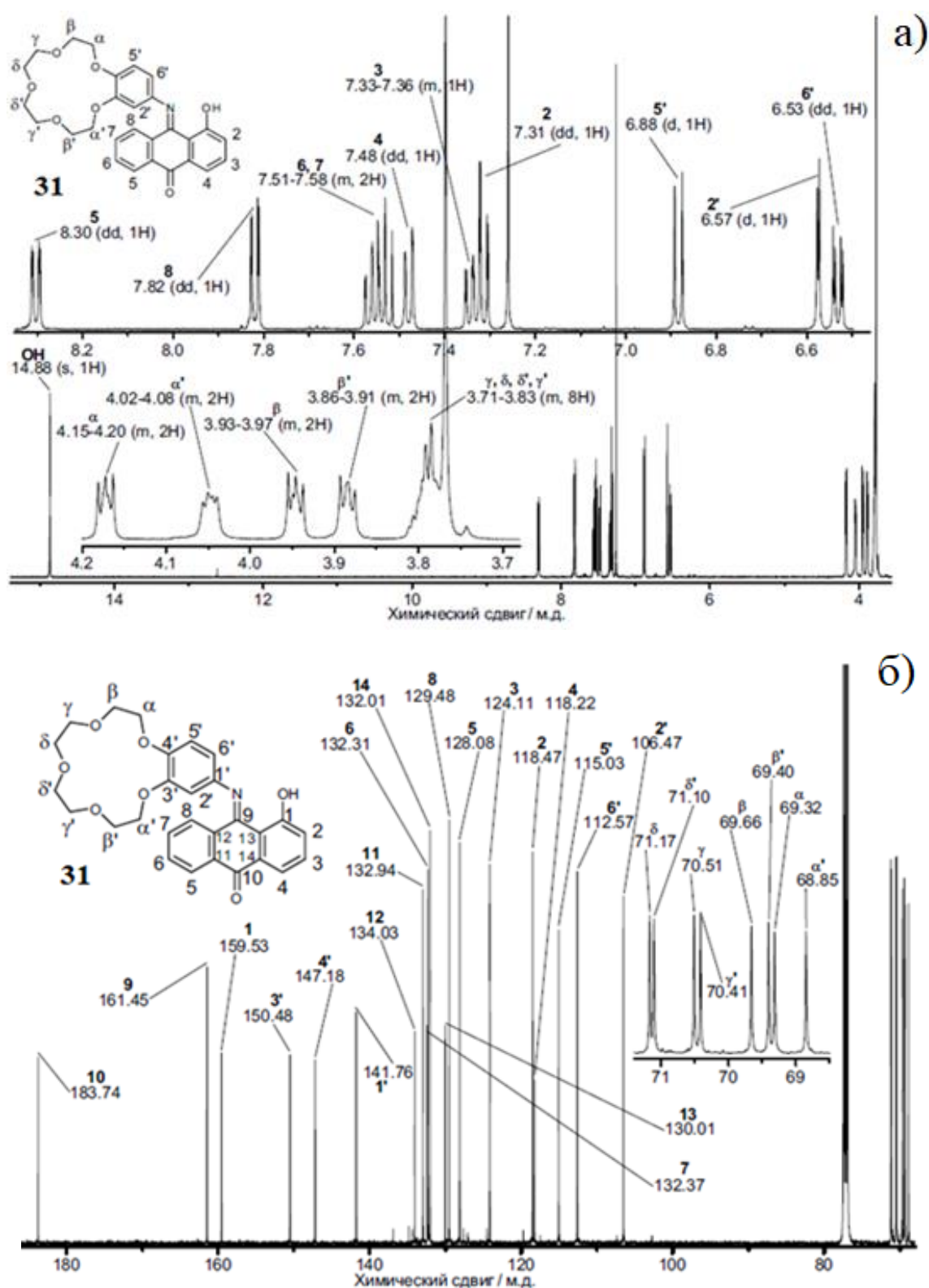


Рисунок 3 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и  $^{13}\text{C}$  (б) соединения **31** в  $\text{CDCl}_3$

Для подтверждения структуры соединения **31** удалось провести рентгеноструктурный анализ (РСА). Как известно, в отличие от других физико-химических методов, метод РСА позволяет напрямую получить общую структуру соединения. Значимо так же определение меж- и внутримолекулярных водородных

мостиков в кристалле. Количественные характеристики структуры приведены в главе 3. На рисунке 4 представлена молекулярная структура соединения **31**. Штриховой линией показана внутримолекулярная водородная связь O(1)-H(1)···N(1).

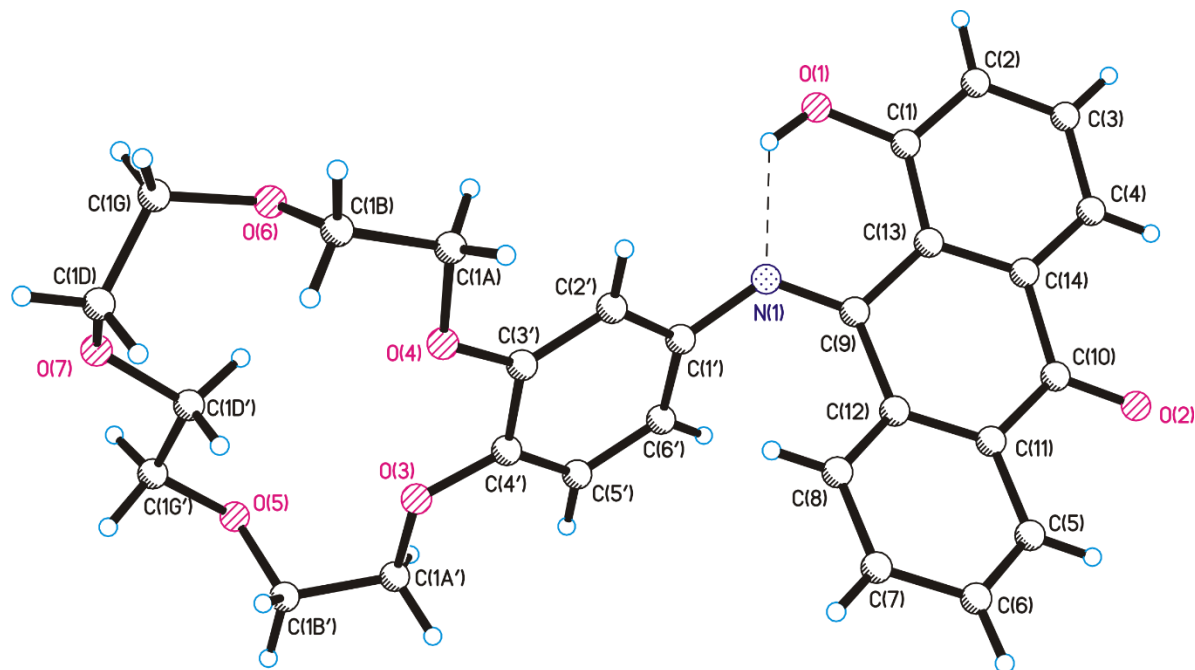
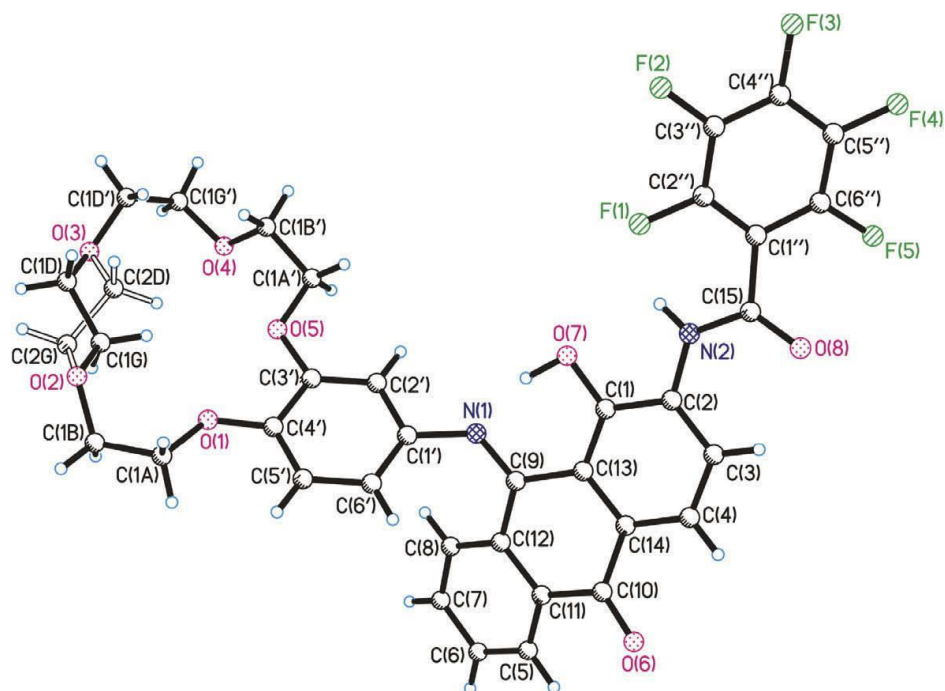


Рисунок 4 – Молекулярная структура соединения **31**

На рисунке 5а приведена монокристаллическая структура соединения **35** с пентафторбензоиламиногруппой в положении 2. Как и в предыдущем примере, наблюдаемая ориентация гидроксильной группы обусловлена сильной водородной связью с атомом азота имина: длина водородной связи O(7) H···N(1) составляет 1,56 Å, угол у атома водорода составляет 160,1 °, и расстояние между O(7) и N(1) составляет 2,52 Å.

Краситель **35** кристаллизуется в ромбической системе. На рисунке 5б показана кристаллическая упаковка в проекции на плоскость *bc*. Молекулы красителя упакованы в виде димеров «голова к голове» или «хвост к хвосту».

a)



б)

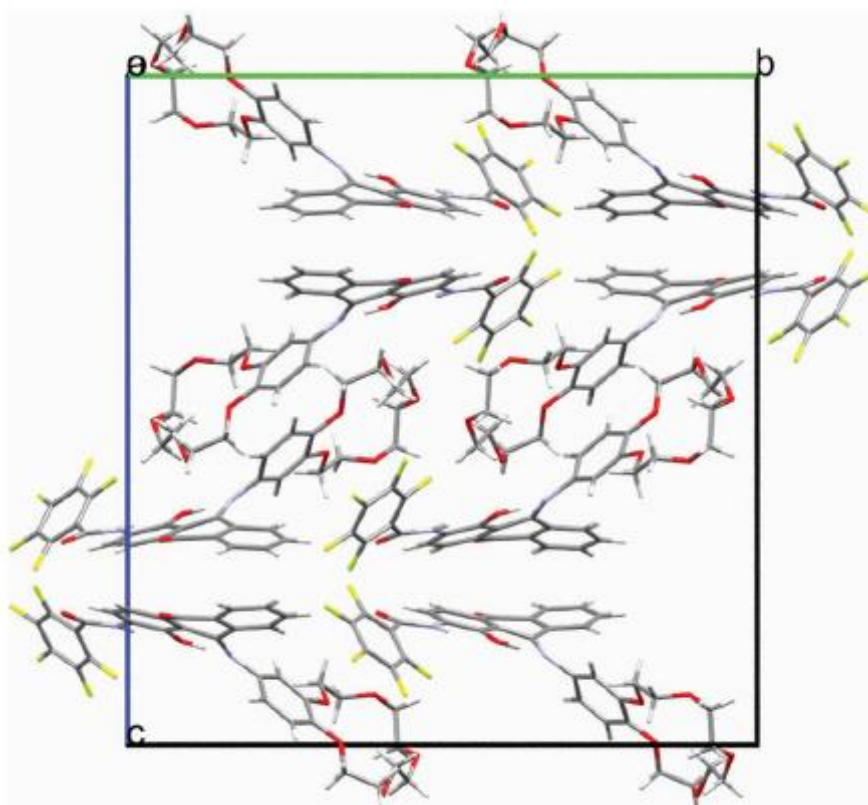


Рисунок 5 – Монокристаллическая структура (а) и кристаллическая упаковка в проекции на плоскость *bc* (б) соединения **35**

Кристаллическая структура стабилизируется многочисленными межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми силами, включая водородные связи  $N(2)H \cdots O(6)$  (длина связи 2,36 Å), короткие контакты  $F(4) \cdots F(5)$  (межмолекулярное расстояние 2,70 Å), а также стэкинг-взаимодействия между ароматическими кольцами антрахинона, фторированным бензольным кольцом заместителя и бензокраун-эфира.

### **2.3 Комплексообразование краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона с катионами щелочных и щелочноземельных металлов**

Изучение особенностей процессов комплексообразования синтезированных производных **31-51**, содержащих в своем составе фрагменты краун-эфиров, проводили в растворах спектрофотометрическим методом. В качестве растворителя для проведения экспериментов нами был выбран ацетонитрил, который позволяет получить более устойчивые комплексы, так как слабо конкурирует с краунсодержащими молекулами за связывание катиона. Для изучения комплексообразования использовались безводные перхлораты металлов. Практически полное отсутствие нуклеофильных свойств у перхлорат-аниона позволяет избежать усложнения схемы комплексообразования с органическими лигандами за счет нежелательной координации аниона с катионом металла.

После добавления перхлоратов щелочных или щелочноземельных металлов изменение окраски анализируемого раствора легко определялось визуально, наблюдалось контрастное изменение цвета раствора от красно-коричневого до светло-желтого («naked-eye» эффект). На рисунке 6 в качестве характерного примера приведены фотографии кювет с раствором соединения **36** в ацетонитриле до и после добавления солей.

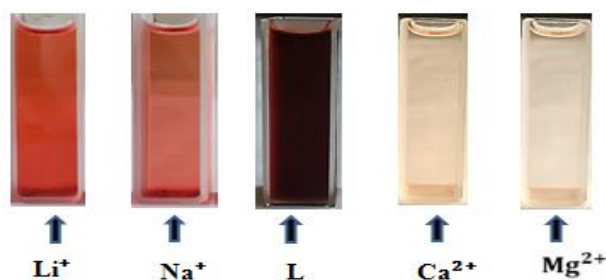


Рисунок 6 – Визуально наблюдаемые изменения цвета раствора **36** в MeCN ( $C_L = 1 \cdot 10^{-4}$  M) при добавлении перхлоратов указанных катионов

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) наблюдаются катион-индуцированные гипсохромные сдвиги длинноволновой полосы поглощения исследуемых соединений, а также видно, что меняется, и сама форма спектра поглощения. На рисунке 7 приведены ЭСП соединения **36** до и после взаимодействия с катионами щелочных и щелочноземельных металлов.

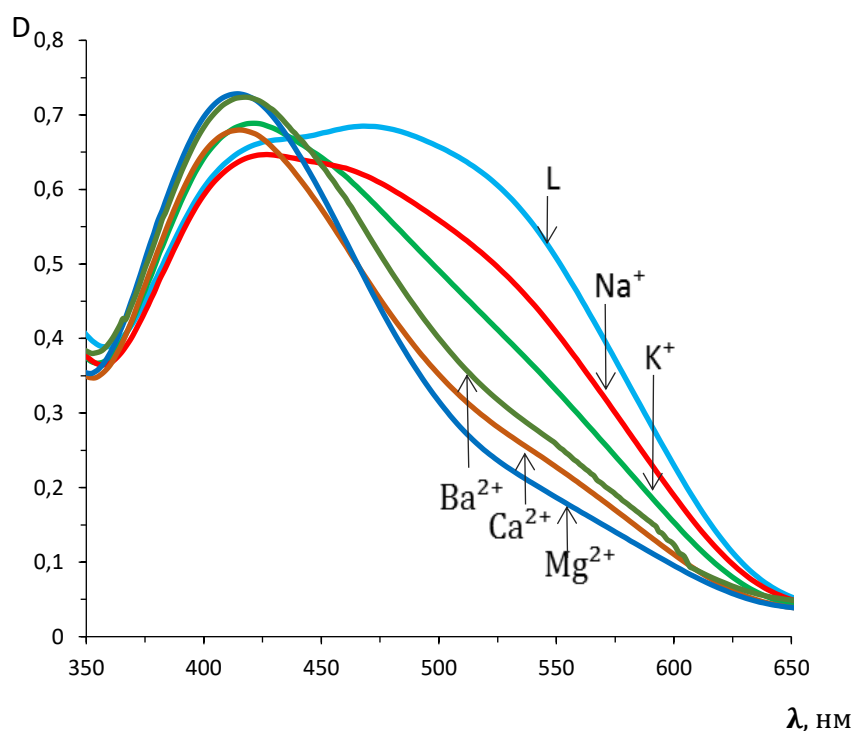


Рисунок 7 – Изменение ЭСП растворов **36** в MeCN ( $C_L = 1 \cdot 10^{-4}$  M) до и после добавления перхлоратов указанных катионов металлов

В таблице 6 приведены количественные характеристики спектральных изменений растворов в ацетонитриле анализируемых соединений **31-51** до и после добавления перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов. Для оценки степени катион-индуцированных спектральных изменений мы использовали

общепринятый параметр  $\Delta\lambda_{\max}$  – сдвиг максимума ДПП при комплексообразовании.

Таблица 6 – ЭСП растворов **31-51** ( $C_L = 1 \cdot 10^{-4}$  М) в MeCN до и после прибавления перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов.  $[L]/[M^{n+}] = 1:10$

Соединение	Заместитель <b>R</b>	$\lambda_{\max}$ лиганда и $\Delta\lambda_{\max}$ комплекса, нм							
		<b>L</b>	<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Sr<sup>2+</sup></b>	<b>Ba<sup>2+</sup></b>
<b>31</b>	H	464	0	-6	-4	-12	-15	-12	-12
<b>32</b>	2-NH <sub>2</sub>	462	-4	-5	-2	-14	-13	-10	-10
<b>33</b>	4-NH <sub>2</sub>	606	0	-1	-2	-3	-2	0	0
<b>34</b>	2-NHCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	420	-1	-4	-2	-9	-9	-9	-7
<b>35</b>	2-NHCOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	433	-2	-5	-3	-14	-11	-10	-8
<b>36</b>	2-NHCOF <sub>3</sub>	474	-10	-33	-29	-55	-54	-51	-56
<b>37</b>	2-NHCH <sub>3</sub>	472	-2	-5	-3	-15	-14	-12	-10
<b>38</b>	4-NHCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	488	0	-2	-3	-8	-11	-9	-6
<b>39</b>	4-NHCOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	486	-2	-7	-8	-13	-18	-14	-15
<b>40</b>	2-NO <sub>2</sub>	470	-9	-15	-16	-56	-56	-54	-54
<b>41</b>	4-NO <sub>2</sub>	485	-6	-8	-2	-82	-84	-85	-85
<b>42</b>	2-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	422	-2	-1	-1	-6	-6	-5	-5
<b>43</b>	4-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	456	-6	-8	-2	-27	-27	-26	-24
<b>44</b>	2-OH	518	-3	-5	-4	-22	-20	-17	-16
<b>45</b>	2-OCH <sub>3</sub>	430	0	-2	-1	-6	-4	-4	-6
<b>46</b>	2,3,4-Cl <sub>3</sub>	476	-29	-38	-32	-56	-54	-54	-54
<b>47</b>	2,3,4-F <sub>3</sub>	480	-26	-25	-26	-65	-55	-55	-59
<b>48</b>	H	466	-1	-10	-11	-16	-52	-51	-53
<b>49</b>	4-NO <sub>2</sub>	481	-6	-9	-13	-10	-86	-86	-86
<b>50</b>	2,3,4-Cl <sub>3</sub>	480	0	-11	-23	-51	-69	-72	-73
<b>51</b>	2,3,4-F <sub>3</sub>	478	0	-18	-25	-46	-65	-74	-76

Из данных, приведенных в таблице 6, следует, что для всех анализируемых соединений связывание катиона металла с атомами кислорода краун-эфирного фрагмента приводит к гипсохромному сдвигу и изменению формы ДПП. На величину сдвига оказывает влияние как природа катиона, так и структура хромофорной системы. Гипсохромное смещение ДПП в коротковолновую область,

наблюдаемое для всех синтезированных соединений, ожидаемо и абсолютно типично для донорно-акцепторных хромоионофоров в процессе образования комплекса «катион-макроцикл» (см. лит. обзор, раздел 1.2.1). Объясняется это тем, что катион металла, находясь в краун-эфирной полости, связывается с донорным фрагментом хромофора (атом азота), что, в случае исследуемых соединений, приводит к увеличению энергии электронного ( $n \rightarrow \pi^*$ ) перехода и, соответственно, к гипсохромному смещению ДПП. При этом, гипсохромные сдвиги ДПП исследуемых хромоионофоров существенно различаются - практически на два порядка. Такие значительные различия спектральных изменений в ходе комплексообразования с ионами металлов одностипных по структуре краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона определяются как природой заместителя, так и его положением в ядре антрахинона. Результаты исследования показали, что введение акцепторных заместителей в ядро антрахинона увеличивает диапазон спектральных изменений по сравнению с незамещенным аналогом и соединениями с донорными заместителями. Самые большие сдвиги ДПП наблюдались при добавлении катионов щелочноземельных металлов в растворы производных 18-краун-6-эфира (**49**, **50**, **51**), содержащих акцепторные заместители. Размер полости этого эфира соответствует диаметру катиона бария, что, безусловно, способствует процессу связывания при образовании комплексов.

#### **2.4 Влияние электронных эффектов заместителей на таутомерный состав краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона**

Как следует из ЭСП, приведенных на рисунке 7, в ходе образования комплексов наблюдаются гипсохромные сдвиги ДПП исследуемых производных, при этом меняется и сама форма спектра поглощения. Это может быть связано со смещением длинноволновой полосы ( $\sim 500$  нм) в коротковолновую область (аналогично донорно-акцепторным хромоионофорам), либо со сдвигом

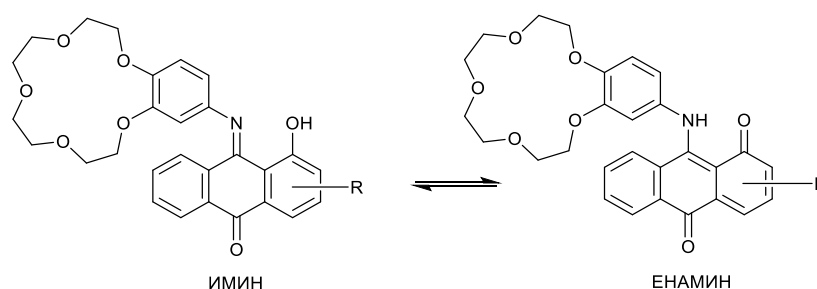


таутомерного равновесия в сторону иминоформы, либо с совместным влиянием этих эффектов. Мы предполагаем преобладание последнего эффекта на основе литературных данных по исследованию таутомерии 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминов как в растворе, так и твердом состоянии [51, 63, 131, 133]. В этих работах было показано, что коротковолновая полоса связана с поглощением света иминоформой, а длинноволновая – с поглощением енаминоформы. Замена заместителя у иминного атома азота ( $R-N=C$ ) на более электронодонорный приводит к увеличению вклада енаминоформы. В связи с этим введение катиона металла в полость краун-эфира уменьшает протоноакцепторную способность атома азота и приводит к увеличению вклада иминоформы, что и наблюдалось в эксперименте.

Ранее нами были исследованы катион-рецепторные свойства ряда краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона [62-64] (см. лит. обзор). Оказалось, что они являются эффективными хромоионофорами, принцип действия которых основан на катион-индуцированном смещении прототропного таутомерного равновесия имин  $\rightleftharpoons$  енамин в сторону иминной формы при связывании с катионами металлов.

Как представлено на рис. 7, длинноволновая часть ЭСП хромоионофора **36** содержит две широкие неразрешенные полосы, которые могут быть отнесены к двум таутомерным формам – иминной и енаминной (схема 38). Форма спектра определяется соотношением этих таутомеров, так как, согласно закону аддитивности оптических плотностей, при наличии в растворе нескольких светопоглощающих компонентов регистрируемый ЭСП является их суммой.

Схема 38



Аналогично процедуре, описанной в работе [63], нами была проведена аппроксимация спектрального профиля с помощью функций логнормального распределения, что позволило оценить положения максимумов ( $\lambda_{\max}$ ) таутомеров и их соотношение. Использовали две функции, одна описывала полосу поглощения ими́на, а другая – енамина. На основе литературных данных коротковолновая полоса была нами отнесена к ими́нной форме, а длинноволновая к енаминной. Примеры результатов математического разложения ЭСП соединений **31**, **32**, **36** и **46** представлены на рисунке 8.

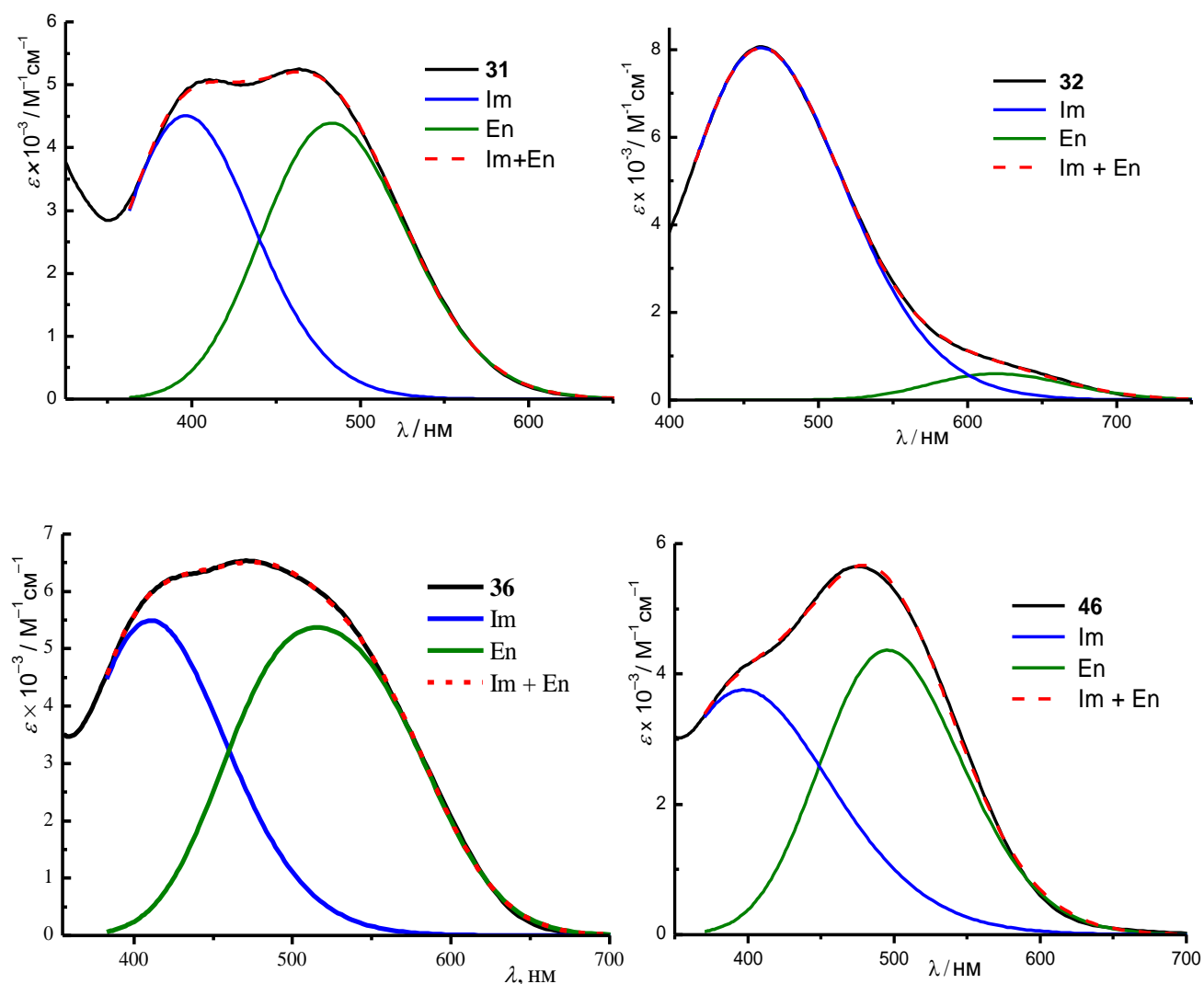


Рисунок 8 – Экспериментальные ЭСП соединений **31**, **32**, **36** и **46** в MeCN и их аппроксимация суммой логнормальных функций шрифты

Сравнивая полученные данные, можно проследить влияние заместителей на изменение формы спектра поглощения и относительное соотношение таутомерных форм в системе. Для оценки относительного содержания NH-таутомера нами был

рассчитан параметр  $R_{en} = \varepsilon_{en}/\varepsilon_{im}$ , где  $\varepsilon_{en}$ ,  $\varepsilon_{im}$  – молярные коэффициенты поглощения в максимумах ДПП таутомеров, полученные в результате математического разложения спектров лигандов (рисунок 8). Величина  $R_{en}$  показывает преобладание енаминной формы над иминной в ряду исследуемых производных и является численным отображением соотношения количества енаминной и иминной форм в растворе. Линейная зависимость  $R_{en}$  от соотношения таутомеров возможна при условии, что отношение молярных коэффициентов поглощения енамино- и иминоформы постоянно для всей серии производных антрахинона. Это допущение является вполне корректным, поскольку исследуемые краун-эфирные производные принадлежат к одному классу соединений с одной и той же хромофорной системой. В таблице 7 приведены данные по положению длинноволновых полос поглощения таутомеров, а также величины параметра  $R_{en}$ , полученные в результате математического разложения экспериментальных ЭСП производных **31**, **32**, **36**, **40** и **46**.

Таблица 7 – Значение параметра  $R_{en}$  для соединений **31**, **32**, **40** и **46**

Соединение	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>36</b>	<b>40</b>	<b>46</b>
Заместитель	H	2-NH <sub>2</sub>	2-NHCOCF <sub>3</sub>	2-NO <sub>2</sub>	2,3,4-Cl <sub>3</sub>
$\lambda_{max}^{Im}$ (имин), нм	396	462	410	405	397
$\lambda_{max}^{En}$ (енамин), нм	484	620	515	487	495
$R_{en}$	0,975	0,073	0,987	0,992	1,160

Как следует из данных таблицы 7, введение акцепторных заместителей увеличивает содержание глубокоокрашенного NH-таутомера в таутомерной смеси. В растворе соединения **32** с донорной аминогруппой эта таутомерная форма практически отсутствует. При комплексообразовании с катионами металлов индуцируется сдвиг прототропного таутомерного равновесия в сторону менее окрашенной иминоформы, поэтому мы и наблюдаем увеличение диапазона оптического отклика в процессе комплексообразования для лигандов с электроноакцепторными заместителями. Разница в спектральных изменениях

растворов **46** (а) и **32** (б) при комплексообразовании с катионами металлов наглядно продемонстрирована на рисунке 9.

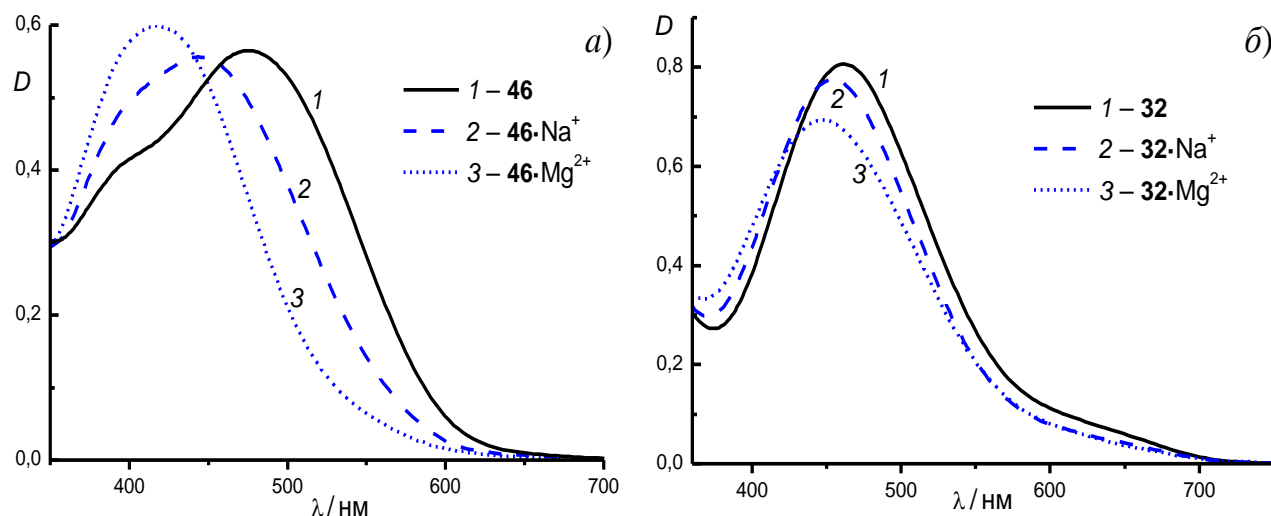
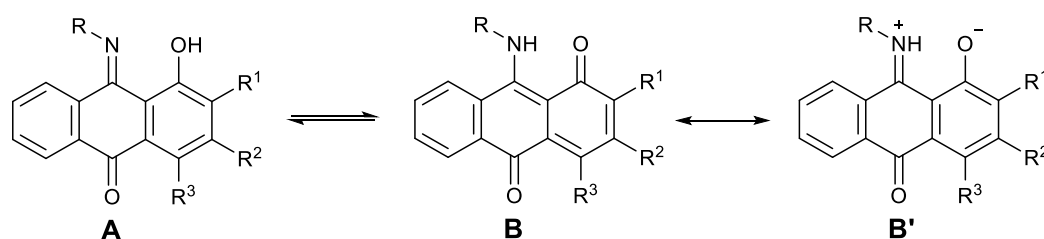


Рисунок 9 – Изменение ЭСП растворов **46** (а) и **32** (б) при добавлении  $\text{NaClO}_4$  (2) и  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (3) в  $\text{MeCN}$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  М)

Влияние заместителей на сдвиг прототропного равновесия может быть объяснено при рассмотрении резонансных структур таутомеров. Согласно литературным данным [51, 133] в строение NH-таутомера (схема 39) значительный вклад наряду с 1,10-антрахиноидной (**B**) вносит биполярная 9,10-антрахиноидная структура (**B'**), что объясняется энергетической выгодностью *para*-хиноидного расположения связей по сравнению *ана*-хиноидным.



Введение электроноакцепторных заместителей в положения 2 и 4 антрахинонового ядра приводит к стабилизации резонансной биполярной структуры **B'** за счет лучшего перераспределения отрицательного заряда на атоме кислорода в положении 1 и делает такой лиганд глубоко окрашенным. Очевидно, что введение донорных заместителей дестабилизирует структуру **B'**, что приводит к сдвигу таутомерного равновесия в сторону иминной формы **A**.

Косвенным подтверждением существования NH-таутомера в виде двух резонансных структур  $\mathbf{B} \leftrightarrow \mathbf{B}'$ , являются результаты проведенного нами исследования влияния полярности растворителя на таутомерный состав краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона.

В литературе накоплен обширный материал о разнообразном влиянии растворителя на спектры поглощения сложных органических веществ (красителей) в растворах – смещение положения ДПП, изменение их формы, а также появление новых и реже исчезновение полос в ЭСП. Однако помимо сольватохромного влияния на положение максимума поглощения и коэффициент экстинкции, изменение полярности растворителя может влиять на положение равновесия между таутомерными формами растворенного соединения. Тут играет роль диэлектрическая проницаемость растворителя, поскольку различные таутомерные формы характеризуются, как правило, различными дипольными моментами, но прежде всего растворитель оказывает влияние на таутомерное равновесие, образуя более или менее прочные сольваты с различными таутомерными формами [134-137].

Нами были зарегистрированы спектры поглощения ряда изучаемых соединений в растворителях разной природы, с различными величинами диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ). Из данных, приведенных в таблице 8, следует, что при переходе от неполярного бензола к полярному апротонному диметилсульфоксиду ДПП исследованных производных смещается батохромно, то есть наблюдается положительная сольватохромия.

Таблица 8 – Максимумы ДПП соединений **31**, **32**, **36**, **41**, **46** в различных растворителях

№	Растворитель	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$ , нм (lg $\epsilon$ )				
			<b>31</b>	<b>32</b>	<b>36</b>	<b>41</b>	<b>46</b>
1	Бензол	2.28	461	462	435	480	470
2	Хлороформ	4.70	462	460	433	483	472
3	Этанол	24.3	452	473	428	476	478
4	Ацетонитрил	37.5	464	462	474	485	476
5	ДМСО	46.7	487	478	480	498	505

Существующие в литературе эмпирические обобщения о сольватохромных изменениях ЭСП различных классов соединений показывают, что влияние среды тем больше, чем полярнее основное состояние растворенного вещества и чем больше сольватирующая способность растворителя [134]. Как показано на рисунке 10, при увеличении полярности растворителя для соединения **36** наблюдается уширение ДПП и ее батохромное смещение на 35 нм.

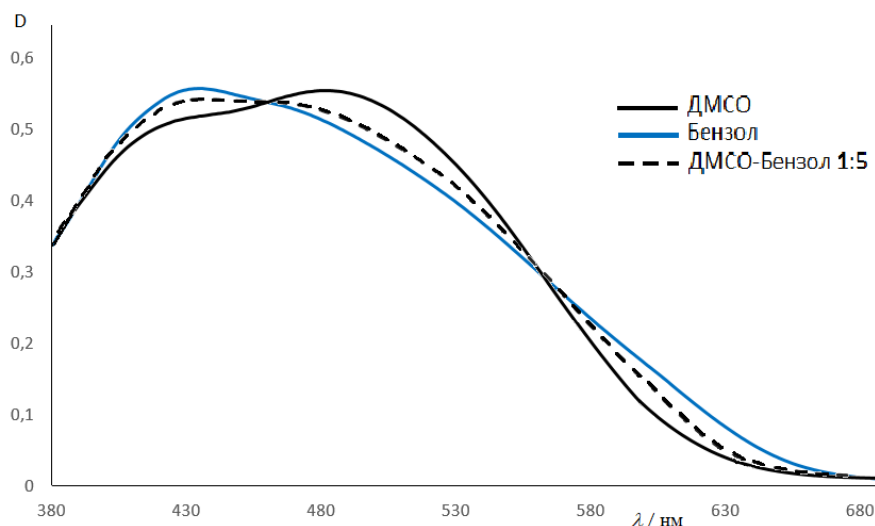


Рисунок 10 – ЭСП растворов соединения **36**

Семейство кривых в видимой области спектра при разных соотношениях полярного и неполярного растворителя (рис. 10) имеет четко выраженную изобестическую точку, что свидетельствует о присутствии в растворе двух окрашенных форм. Очевидно, что биполярная форма NH-таутомера **V'** (схема 39) лучше сольватируется в полярной среде по сравнению с нейтральной OH-формой, поэтому с увеличением полярности растворителя наблюдается сдвиг прототропного равновесия в сторону NH-таутомера. Углубление окраски исследуемых лигандов при переходе к растворам в ДМСО позволяет улучшить визуализацию (контрастность перехода) процессов комплексообразования с катионами металлов.

Таким образом, в данном разделе экспериментально показано, что введение электроноакцепторных заместителей в положения 2, 3 и 4 антрахинонового ядра (нитрогруппа, атомы фтора и хлора) изменяет соотношение таутомерных форм и приводит к значительному увеличению спектрального отклика при

комплексообразовании с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Установленные в работе закономерности по влиянию заместителей и природы растворителя позволят вести целенаправленный синтетический поиск оптических хемосенсоров для визуально-тестового селективного определения катионов металлов.

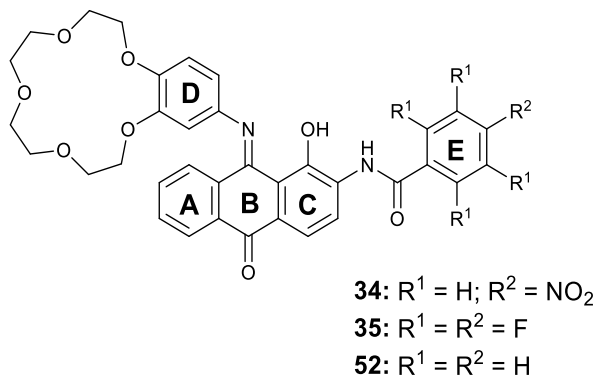
## **2.5 Факторы, определяющие устойчивость сэндвичевых комплексов краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона с катионами щелочноземельных металлов**

Известно, что краун-эфиры способны образовывать сэндвичевые комплексы типа 2:1 (лиганд – металл) с катионами металлов, диаметр которых превышает диаметр полости короны [138]. Эта особенность была использована для создания новых «умных» материалов, таких как ионно-чувствительные мембраны с функциональными затворами, управляемыми молекулярным распознаванием хозяин-гость [139, 140], ионно-импринтированные гидрогели [141], супрамолекулярные гели с высокой механической прочностью [142], полимеры с ионно-зависимыми гидрофобными свойствами [143], ионно-инициируемые фотонные устройства [144-146], антибиотики и противогрибковые средства [147], а также наночастицы, модифицированные краун-эфиром [148, 149], способные изменять спектральные свойства вследствие образования сэндвичевых комплексов. Эти материалы находят применение в технологии самовосстановления, системах адресной доставки лекарств и оптических сенсорах для обнаружения катионов металлов. Было показано, что образование сэндвичевых комплексов может существенно влиять на транспорт ионов через жидкие мембраны, легированные краун-эфирами [139, 140], что важно учитывать при проектировании простых искусственных моделей биологических систем.

Ранее было показано, что сэндвичевые комплексы состава 2:1 (лиганд-металл), образованные производными бензо-15-краун-5-эфира, содержащими

антрахинониминный хромофор, имеют более высокие константы устойчивости, чем соответствующие комплексы 1:1, благодаря межхромофорным взаимодействиям [62, 63]. В частности, установлено, что константа устойчивости комплекса 2:1 соединения **31** с  $\text{Ba}^{2+}$  в MeCN в два раза выше, чем у соответствующего комплекса 1:1. Согласно квантовохимическим расчетам, два хромофора в комплексе  $(\mathbf{31})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  принимают ориентацию относительно друг друга, в которой между ароматическими кольцами антрахинона имеются  $\pi$ -стэкинг-взаимодействия. Присутствие бензоиламиногруппы в положении 2 антрахинонового фрагмента красителя **52** (схема 40) приводило к дальнейшему увеличению относительной стабильности комплекса 2:1. Представляло интерес продолжить исследование влияния характера заместителей на устойчивость сэндвичевых комплексов краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона с катионами щелочноземельных металлов. Для этого нами были выбраны бензоиламинопроизводные **34** и **35**, а также **52** для сравнительного анализа.

Схема 40



Согласно литературным данным [150-152], введение любого заместителя в одно из колец димера бензола приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия. Причем величина этого эффекта возрастает с увеличением электроноакцепторного характера заместителя. Поэтому мы предположили, что краунсодержащие антрахинонимины **34** и **35** с электроноакцепторными заместителями в кольце **E** будут образовывать более стабильные сэндвичевые комплексы, чем соединение **52**, из-за усиления межмолекулярного связывания между кольцами **E** и **A**. Влияние этих заместителей на стабильность комплекса 1:1



должно быть незначительным из-за отсутствия  $\pi$ -электронного сопряжения между кольцами **E** и **A** в молекуле лиганда. Следовательно, изменения константы устойчивости комплекса 2:1 можно использовать для количественного описания влияния этих заместителей в межмолекулярной связи между ароматическими кольцами **E** и **A**. Структура сэндвичевых комплексов **34**, **35**, **52** с  $\text{Ba}^{2+}$  была изучена методом ЯМР-спектроскопии и с помощью теории функционала плотности (DFT).

Комплексообразование производных **34** и **35** с катионами щелочноземельных металлов в MeCN изучали методом спектрофотометрического титрования (СФТ). Изменения ЭСП в ходе титрования для систем **34**- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  и **35**- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  представлены на рисунке 11.

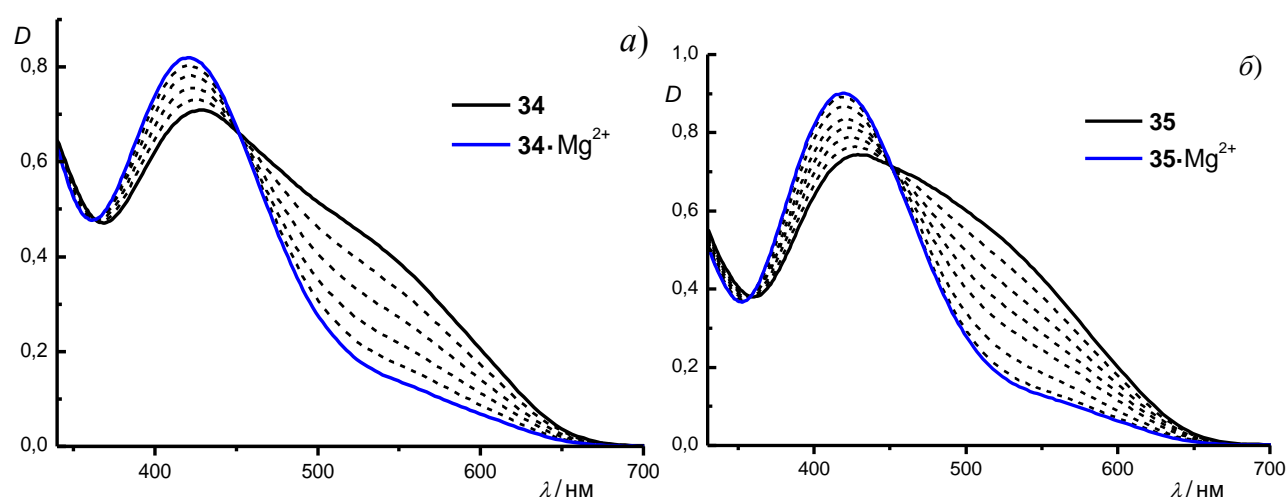


Рисунок 11 – Данные СФТ для системы **34**- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (а) и **35**- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (б) в MeCN ( $C_L = 1,7 \times 10^{-5}$  М,  $C_{\text{Mg}} = (0-1,4) \times 10^{-4}$  М)

Аналогично примерам, рассмотренным нами в предыдущем разделе, широкая длинноволновая полоса поглощения красителей **34** и **35** является суперпозицией ЭСП двух таутомерных форм: иминной и енаминной (схемы 38, 39). Очевидно, что спектральные изменения, наблюдаемые при добавлении  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , происходят главным образом из-за сдвига таутомерного равновесия в сторону ими́на, который поглощает в более коротковолновой области. Этот сдвиг обусловлен связыванием иона металла гетероатомами краун-эфирного фрагмента красителя.

Данные СФТ соединений **34** и **35** перхлоратами магния и кальция, соответствовали модели связывания 1:1 (уравнение 1), тогда как для  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  и

$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ , наилучшие результаты были получены для модели, представленной уравнениями 1 и 2:



где L – лиганд,  $\text{M}^{n+}$  – катион металла,  $K_{1:1} = [\text{L} \cdot \text{M}^{n+}] / ([\text{L}] [\text{M}^{n+}])$  – константа устойчивости комплекса 1:1,  $K_{2:1} = [\text{L}_2 \cdot \text{M}^{n+}] / ([\text{L}] [\text{L} \cdot \text{M}^{n+}])$  – константа устойчивости комплекса 2:1. Константы устойчивости комплексов соединений **34** и **35** с катионами щелочноземельных металлов были рассчитаны на основе данных СФТ, используя метод глобального анализа спектральных данных, описанный ранее [153]. Значения  $\lg K_{1:1}$  и  $\lg K_{2:1}$  для комплексов красителей **34**, **35** и **52** с катионами щелочноземельных металлов в MeCN представлены в таблице 9. Характеристики поглощения этих красителей и их комплексов приведены в той же таблице.

Рисунок 12 позволяет сравнить спектры поглощения соединения **34** и комплексов  $\text{34} \cdot \text{Ba}^{2+}$  и  $(\text{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ .

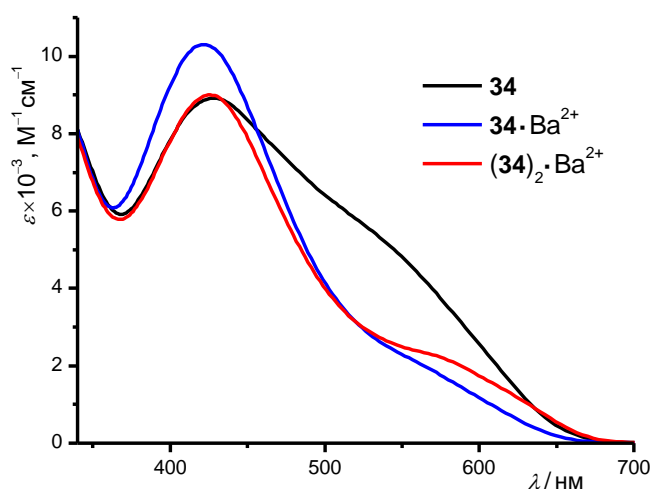
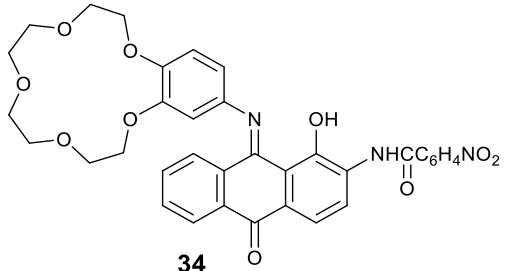
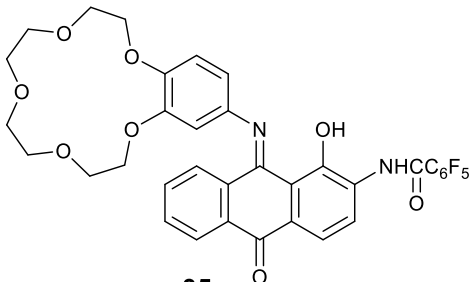
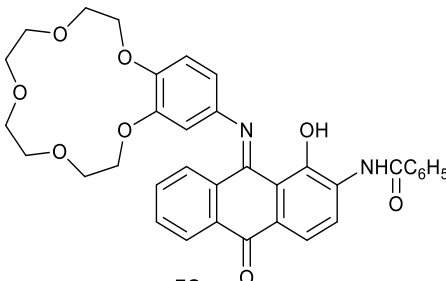


Рисунок 12 – ЭСП соединения **34** и комплексов  $\text{34} \cdot \text{Ba}^{2+}$  и  $(\text{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  в MeCN

Во всех случаях комплексы 2:1 характеризуются более высокой молярной абсорбцией в длинноволновой области спектра ( $\lambda > 550$  нм), по сравнению с соответствующими комплексами 1:1. Следует отметить, что поглощающая способность  $(\text{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  и  $(\text{34})_2 \cdot \text{Sr}^{2+}$  на красном краю спектра выше, чем у свободного красителя. Такая же особенность ранее наблюдалась для сэндвичевых комплексов  $(\text{52})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  и  $(\text{52})_2 \cdot \text{Sr}^{2+}$  [63] и была объяснена межмолекулярным

взаимодействием между бензоиламиногруппой и ароматическим кольцом антрахинона в комплексах, образованных с участием енаминного таутомера.

Таблица 9 – Константы устойчивости и абсорбционные свойства комплексов красителей **34**, **35**, **52** с ионами металлов в MeCN<sup>a</sup>

Соединение	Комплекс	lg K	$\lambda_{\max}$ , нм	$\varepsilon_{\max} \times 10^{-3}$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\Delta\lambda$ , нм
 <p><b>34</b></p>	<b>34</b>		429	8,9	
	<b>34</b> ·Mg <sup>2+</sup>	5,89	420	10,3	-9
	<b>34</b> ·Ca <sup>2+</sup>	5,42	420	10,4	-9
	<b>34</b> ·Sr <sup>2+</sup>	5,03	420	10,4	-9
	( <b>34</b> ) <sub>2</sub> ·Sr <sup>2+</sup>	6,27	426	8,95	-3
	<b>34</b> ·Ba <sup>2+</sup>	4,83	422	10,3	-7
	( <b>34</b> ) <sub>2</sub> ·Ba <sup>2+</sup>	5,93	425	8,99	-4
 <p><b>35</b></p>	<b>35</b>		429	7,79	
	<b>35</b> ·Mg <sup>2+</sup>	5,94	419	9,43	-10
	<b>35</b> ·Ca <sup>2+</sup>	5,41	418	9,45	-11
	<b>35</b> ·Sr <sup>2+</sup>	5,09	419	9,31	-10
	( <b>35</b> ) <sub>2</sub> ·Sr <sup>2+</sup>	5,86	423	8,38	-6
	<b>35</b> ·Ba <sup>2+</sup>	4,65	421	9,22	-8
	( <b>35</b> ) <sub>2</sub> ·Ba <sup>2+</sup>	5,64	423	8,45	-6
 <p><b>52</b></p>	<b>52</b>		435	8,4	
	<b>52</b> ·Mg <sup>2+</sup>	6,13	424	9,68	-11
	<b>52</b> ·Ca <sup>2+</sup>	5,55	424	9,73	-11
	<b>52</b> ·Sr <sup>2+</sup>	5,01	424	9,64	-11
	( <b>52</b> ) <sub>2</sub> ·Sr <sup>2+</sup>	5,96	430	8,40	-5
	<b>52</b> ·Ba <sup>2+</sup>	4,82	426	9,54	-9
	( <b>52</b> ) <sub>2</sub> ·Ba <sup>2+</sup>	5,70	429	8,46	-6

<sup>a</sup> Данные для соединения **52** взяты из [63];  $K$  (M<sup>-1</sup>) =  $K_{1:1}$  для комплексов L·M<sup>n+</sup>,  $K = K_{2:1}$  для комплексов (L)<sub>2</sub>·M<sup>n+</sup>;  $\lambda_{\max}$  – положение максимума поглощения, нм;  $\varepsilon_{\max}$  – молярный коэффициент поглощения при  $\lambda_{\max}$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>;  $\Delta\lambda = \lambda_{\max}$  (комплекс) –  $\lambda_{\max}$  (лиганд).

Согласно данным таблицы 9, для всех трех исследуемых соединений (**34**, **35**, **52**) значения  $\lg K_{1:1}$  уменьшаются с увеличением ионного радиуса металла (рис. 13). Такая же тенденция наблюдается и для незамещенного бензо-15-краун-5 эфира (Б15К5) в MeCN [63], причем для производных **34**, **35**, **52** константы устойчивости комплексов ( $K_{1:1}$ ) примерно на порядок ниже, чем константы для Б15К5, что связано с электроноакцепторным влиянием остатка антрахинона на бензокраунэфирный фрагмент. Напротив, константы устойчивости сэндвичевых комплексов ( $K_{2:1}$ ) для лиганда **34** с катионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в 2,67 и 2,20 раза выше, чем константы для Б15К5, что связано с усилением  $\pi$ -стэкинг-взаимодействий в этих комплексах.

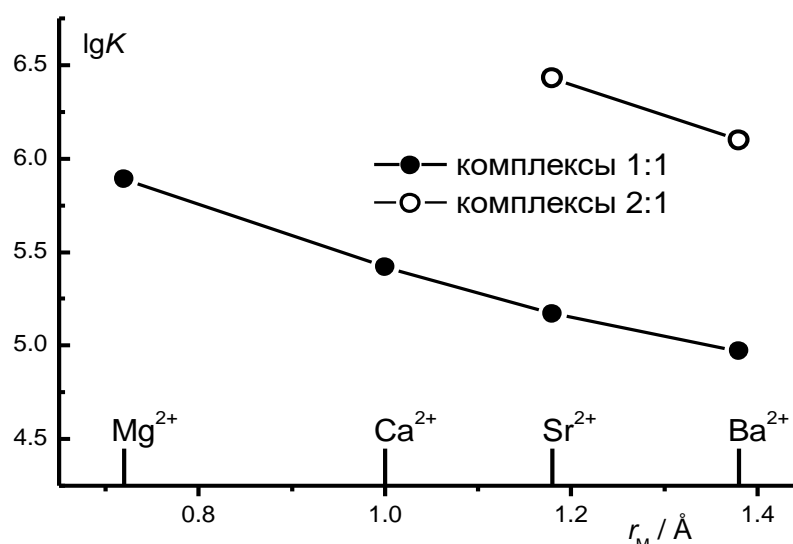


Рисунок 13 – Зависимость  $\lg K$  от ионного радиуса металла ( $r_M$ ) для комплексов **34** с ионами щелочноземельных металлов в MeCN

В качестве оценки силы межмолекулярных взаимодействий мы использовали отношение констант равновесия  $K_{2:1}/K_{1:1}$ . В таблице 10 представлены соотношения  $K_{2:1}/K_{1:1}$  и различия в свободной энергии комплексообразования  $\delta\Delta G = -RT(\ln K_{2:1} - \ln K_{1:1})$  для комплексов Б15К5 и красителей **34**, **35**, **52** с катионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Как видим, значение  $K_{2:1}/K_{1:1}$  для красителей значительно больше единицы (отрицательное значение  $\delta\Delta G$ ), в отличие от Б15К5, для которого  $K_{2:1}/K_{1:1} < 1$  (положительное значение  $\delta\Delta G$ ). Нитропроизводное **34** характеризуется более высокими значениями  $K_{2:1}/K_{1:1}$  как с  $\text{Sr}^{2+}$ , так и с  $\text{Ba}^{2+}$ , по сравнению пентафторфенильным (**35**) и водородным (**52**) аналогом.

Таблица 10 – Соотношения  $K_{2:1}/K_{1:1}$  и различия в свободной энергии комплексообразования  $\delta \Delta G = -RT(\ln K_{2:1} - \ln K_{1:1})$  для комплексов Б15К5 и красителей **34**, **35**, **52** с катионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в MeCN

Лиганд	$K_{2:1}/K_{1:1}$		$\delta \Delta G$ , ккал/моль	
	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
Б15К5 <sup>a</sup>	0,35	0,67	0,62	0,24
<b>34</b>	17,3	12,5	-1,72	-1,54
<b>35</b>	5,96	9,72	-1,05	-1,35
<b>52</b> <sup>a</sup>	8,75	7,60	-1,28	-1,20

<sup>a</sup> Данные для соединения **52** взяты из [63].

Известно, что влияние электроноакцепторных заместителей, например, атомов фтора, на энергию взаимодействия между ароматическими системами является аддитивным [154]. Следовательно, можно было бы ожидать для соединения **35** с пятью атомами фтора в фенильном кольце более высокие значения соотношения  $K_{2:1}/K_{1:1}$  по сравнению с **34** и **52** за счет более сильных межмолекулярных взаимодействий между кольцами **Е** и **А** в сэндвичевых комплексах. Эксперимент показал (таблица 10), что отношение  $K_{2:1}/K_{1:1}$  увеличивается в ряду **35** < **52** < **34** в случае  $\text{Sr}^{2+}$  и в ряду **52** < **35** < **34** в случае  $\text{Ba}^{2+}$ . Для объяснения причин выявленных закономерностей и подтверждения образования сэндвичевых структур полученных комплексов нами было проведено исследование процессов комплексообразования методом ЯМР <sup>1</sup>H.

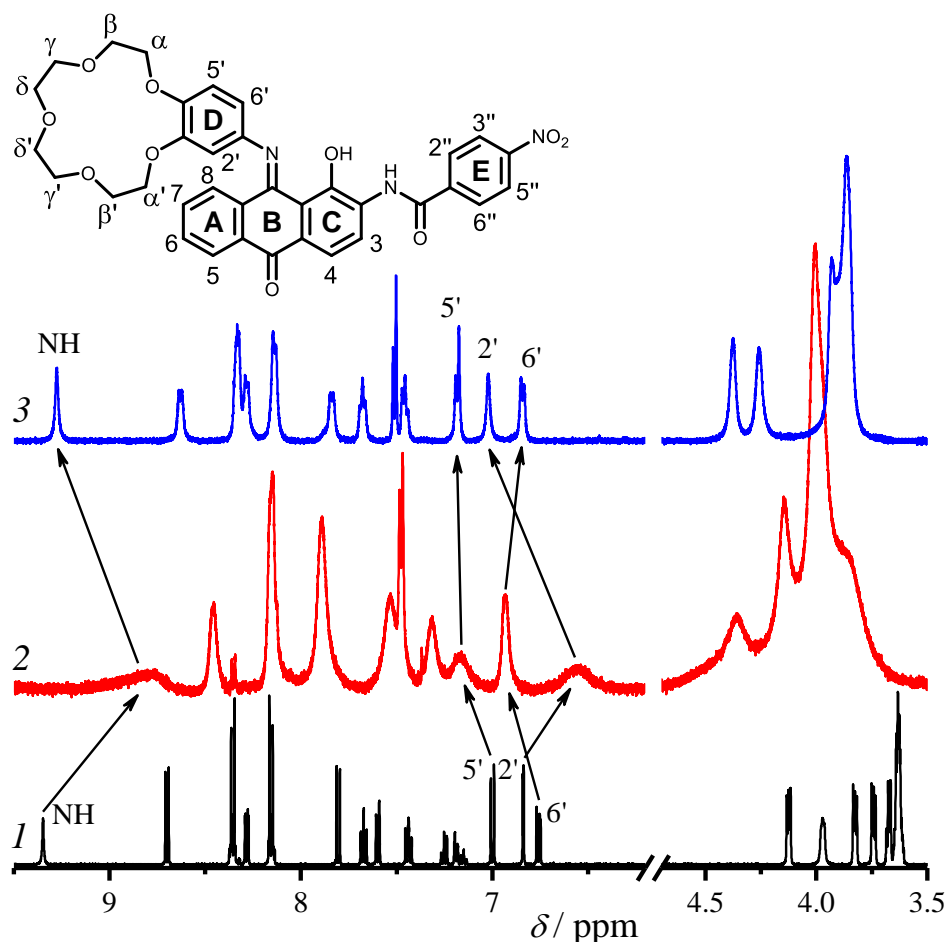


Рисунок 14 – Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  системы **34**– $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  в  $\text{MeCN-d}_3$  при  $C_M/C_L = 0,1$  и  $100$  (спектры 1-3 соответственно);  $C_L = 2 \cdot 10^{-3}$  М

На рисунке 14 показаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  системы **34**– $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  в  $\text{MeCN-d}_3$  при различных молярных отношениях металл-лиганд:  $C_M/C_L = 0,1$  и  $100$ , где  $C_M$  – общая концентрация металла,  $C_L$  – общая концентрация лиганда. Добавление эквимольного количества  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $C_M/C_L = 1$ ) вызывает значительные сдвиги и уширение сигналов протонов соединения **34**. При этом сигналы NH и H-2' смещаются в сильное поле и происходит инверсия положения сигналов H-2' и H-6' относительно друг друга. Эти факты свидетельствуют о формировании двух различных комплексов, а именно  $\text{34} \cdot \text{Ba}^{2+}$  и  $(\text{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ , последние преобладают при  $C_M/C_L = 1$ .

Наблюдаемые сдвиги в положении сигналов NH и H-2' (рис. 14-2) связаны с межмолекулярным экранированием в сэндвичевом комплексе  $(\text{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ . По аналогии с комплексом  $(\text{B15K5})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  [63] можно предположить, что протон H-2' одной из групп бензокраун-эфира в  $(\text{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  экранирован бензольным кольцом

другого, и наоборот. Квантовохимические расчеты DFT позволяют предположить, что амидный протон одной из молекул красителя в сэндвичевом комплексе  $(\mathbf{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  экранирован ароматическим кольцом С другой молекулы, и наоборот.

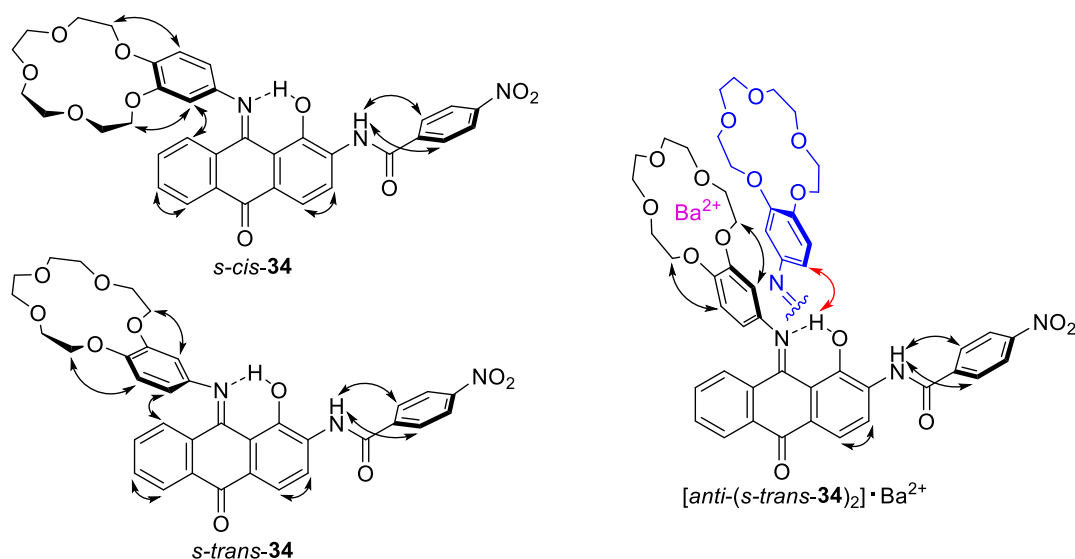


Рисунок 15 – Внутри- и межмолекулярные NOE-взаимодействия в различных конформациях красителя **34** и комплекса  $(\mathbf{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$

Техника двумерного ЯМР NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy - спектроскопия ядерного эффекта Оверхаузера) позволяет зафиксировать взаимодействие через пространство между неэквивалентными ядрами  $^1\text{H}$ , расстояние между которыми может достигать 5 Å. Благодаря этому методу становится возможным определение структурных параметров молекул в растворе [155, 156]. С целью подтверждения взаимодействия между хромофорными фрагментами в сэндвичевом комплексе  $(\mathbf{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  были зарегистрированы NOESY-спектры системы **34**– $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $C_L = 2 \times 10^{-3}$  М) в смеси  $\text{MeCN-}d_3/\text{CDCl}_3$  (4/1) при  $C_M/C_L = 0,1$  и 100.

На рисунке 15 схематично представлены внутри- и межмолекулярные NOE-взаимодействия, обнаруженные для лиганда **34** и его бариевых комплексов. NOE-взаимодействия Н-8 с Н-2' и Н-6' в красителе **34** позволяют предположить сосуществование двух конформаций, *s-trans* и *s-cis*, связанных с вращением вокруг одинарной связи С-N между бензокраун-эфирным фрагментом и иминным атомом азота. NOESY-спектр комплекса  $(\mathbf{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  не обнаруживает заметных кросс-пиков между Н-8 и Н-2' или Н-6' из-за уширения протонных сигналов. С другой стороны,

этот комплекс характеризуется слабым перекрестным NOE-взаимодействием сигналов Н-6' и ОН. Расчеты DFT позволяют предположить, что это взаимодействие является межмолекулярным, то есть межлигандным в сэндвичевом комплексе.

Молекулярная структура соединений **34**, **35**, **52** и их комплексов 2:1 с  $\text{Ba}^{2+}$  в MeCN была изучена с помощью DFT-расчетов. Свободные лиганды характеризуются очень небольшим различием в  $G_{\text{soln}}$  между наиболее стабильными *s-trans*- и *s-cis*-конформерами ( $< 0,5$  ккал/моль в пользу *s-cis*-конформации), что свидетельствует о сосуществовании обоих конформеров в растворе. Расстояния от Н-8 до Н-6' в *s-trans*-**34** и от Н-8 до Н-2' в *s-cis*-**34** составляют около 3,1 и 3,0 Å соответственно. Эти значения соответствуют относительно слабым NOE-взаимодействиям по сравнению с NOE-взаимодействием между Н-2' и Н-α' (расстояния 2,3-2,4 Å в обоих конформерах), что согласуется с экспериментальными данными.

Наиболее стабильные конформеры комплекса  $(\mathbf{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  показаны на рисунке 16 и обозначены как *in*-[*anti*-(*s-trans*)<sub>2</sub>] и *out*-[*anti*-(*s-trans*)<sub>2</sub>]. В обеих структурах молекулы красителя принимают конформацию *s-trans*, и фрагменты 1-гидроксиантрахинона находятся в *anti*-ориентации по отношению друг к другу. Однако принципиальное отличие между ними заключается в том, что неплоские антрахиноновые остатки расположены друг относительно друга выпуклыми сторонами в конформере *in*-[*anti*-(*s-trans*)<sub>2</sub>] и вогнутыми сторонами в *out*-конформере. Оба конформера являются  $C_2$ -симметричными. Расчеты показали, что эти же конформации наиболее устойчивы для комплексов  $(\mathbf{35})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  и  $(\mathbf{52})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ .



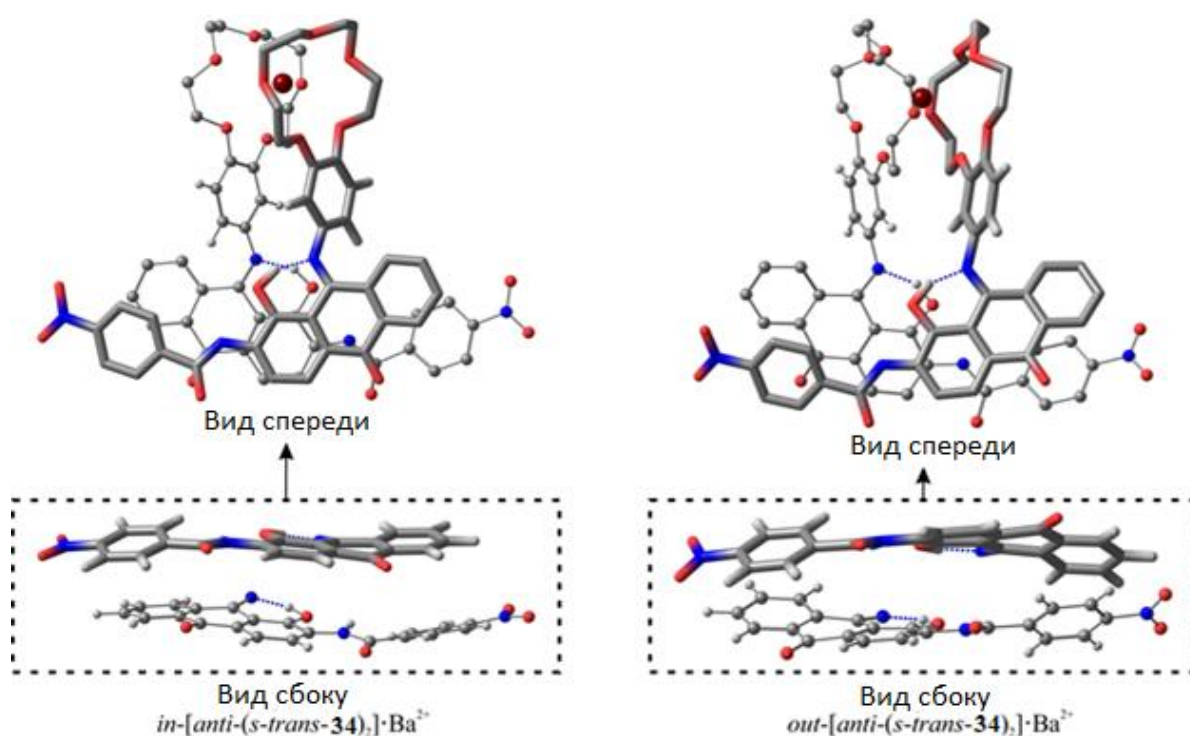


Рисунок 16 – Наиболее устойчивые конформации комплекса  $(\mathbf{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  в MeCN, рассчитанные методом DFT

Согласно расчетам, комплексы  $(\mathbf{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  и  $(\mathbf{52})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  в MeCN существуют преимущественно в «in» - конформации, в отличие от комплекса  $(\mathbf{35})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ , для которого преобладает состояние «out» - конформации. Геометрия обоих конформеров предполагает значительное экранирование протонов H-2' и NH ароматическими кольцами соседнего хромофора, что согласуется со спектральными данными ЯМР  $^1\text{H}$ , представленными на рисунке 14. Межмолекулярное расстояние между H-6' и гидроксильным водородом в конформере  $(\mathbf{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  составляет 2,86 Å, что намного меньше, чем внутримолекулярное расстояние (3,99 Å), и соответствующих меж- и внутримолекулярных расстояний в *out*-конформере (5,77 и 3,81 Å соответственно). Это означает, что слабый кросс-пик между сигналами H-6' и OH в спектре NOESY комплекса  $(\mathbf{3})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  (рис. 17) обусловлен межмолекулярным взаимодействием в *in*-конформере, который преобладает в MeCN.

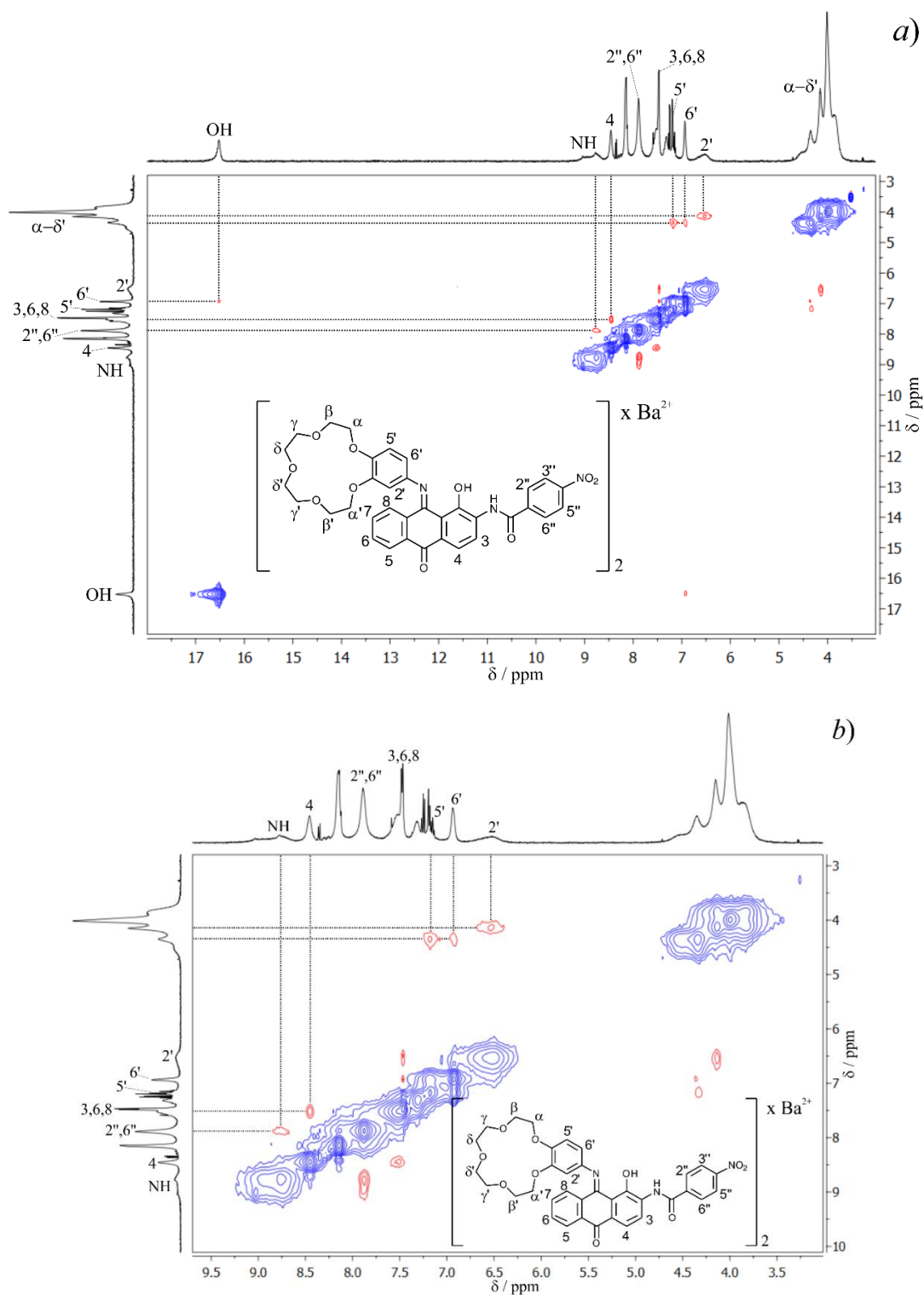


Рисунок 17 – NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ЯМР спектры соединения **34** ( $2 \times 10^{-3}$  М) –  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $2 \times 10^{-3}$  М) в  $\text{MeCN-}d_3$ : а) полный спектр; б) ароматическая область

В таблице 11 представлены отдельные структурные параметры бензоиламиногруппы в свободных лигандах **34**, **35**, **52** и их сэндвичевых комплексах с  $\text{Ba}^{2+}$ , а именно: торсионный угол, связанный с вращением фенильного

кольца ( $T_E$ ), и расстояние между атомом водорода амида и ближайшим атомом водорода или фтора в фенильном кольце ( $D_{NH\cdots R}$ ).

Таблица 11 – Выбранные структурные параметры, полученные в результате расчетов методом DFT, в растворе <sup>a</sup>

Соединение	$T_E$ , °	$D_{NH\cdots R}$ , Å
<i>s-trans-34</i>	24,8	2,04
<i>in</i> -[ <i>anti</i> -( <i>s-trans-34</i> ) <sub>2</sub> ] $\cdot$ Ba <sup>2+</sup>	18,3	1,94
<i>out</i> -[ <i>anti</i> -( <i>s-trans-34</i> ) <sub>2</sub> ] $\cdot$ Ba <sup>2+</sup>	25,4	2,03
<i>s-trans-35</i>	41,5	2,23
<i>s-trans-35</i> (XRD) <sup>б</sup>	41,4	2,36
<i>in</i> -[ <i>anti</i> -( <i>s-trans-35</i> ) <sub>2</sub> ] $\cdot$ Ba <sup>2+</sup>	24,0	1,93
<i>out</i> -[ <i>anti</i> -( <i>s-trans-35</i> ) <sub>2</sub> ] $\cdot$ Ba <sup>2+</sup>	36,8	2,16
<i>s-trans-52</i>	23,8	2,03
<i>in</i> -[ <i>anti</i> -( <i>s-trans-52</i> ) <sub>2</sub> ] $\cdot$ Ba <sup>2+</sup>	20,3	1,97
<i>out</i> -[ <i>anti</i> -( <i>s-trans-52</i> ) <sub>2</sub> ] $\cdot$ Ba <sup>2+</sup>	22,3	2,00

<sup>a</sup>  $T_E$  – торсионный угол N(2)–C(15)–C(1'')–C(2''),  $D_{NH\cdots R}$  – расстояние между амидным атомом водорода и ближайшим атомом водорода или фтора в бензольном кольце.

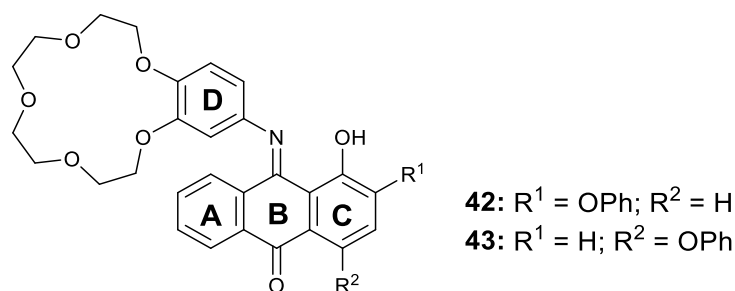
<sup>б</sup> Данные рентгеноструктурного анализа.

Торсионный угол  $T_E$  и межатомное расстояние  $D_{NH\cdots R}$  в красителе **35** значительно больше, чем в **34** и **52**, вероятно, из-за более сильного стерического взаимодействия между амидным атомом водорода и фторированным фенильным кольцом. Формирование сэндвичевых комплексов (**34**)<sub>2</sub> $\cdot$ Ba<sup>2+</sup> и (**52**)<sub>2</sub> $\cdot$ Ba<sup>2+</sup> в наиболее устойчивой *in*-конформации сопровождается незначительным снижением параметров  $T_E$  и  $D_{NH\cdots R}$ . В случае фторпроизводного **35** эти параметры значительно уменьшаются. При этом межатомное расстояние  $D_{NH\cdots R}$  в (**35**)<sub>2</sub> $\cdot$ Ba<sup>2+</sup> становится несколько короче (1,93 Å), чем в комплексах (**34**)<sub>2</sub> $\cdot$ Ba<sup>2+</sup> и (**52**)<sub>2</sub> $\cdot$ Ba<sup>2+</sup>. Это свидетельствует о значительном стерическом отталкивании между атомами в (**35**)<sub>2</sub> $\cdot$ Ba<sup>2+</sup> из-за большего ван-дер-ваальсова радиуса фтора по сравнению с водородом. Отсюда следует, что именно пространственными затруднениями при образовании сэндвичевой структуры может быть объяснен тот факт, что комплекс (**35**)<sub>2</sub> $\cdot$ Ba<sup>2+</sup>, имеющий более сильные межмолекулярные взаимодействия между кольцами **E** и **A** по сравнению с комплексом (**34**)<sub>2</sub> $\cdot$ Ba<sup>2+</sup>, показывает более низкое значение константы устойчивости  $K_{2:1}$ . Таким образом, экспериментально удалось

показать, что введение акцепторных заместителей в фенильное кольцо бензоиламиногруппы приводит к увеличению констант устойчивости сэндвичевых комплексов с  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ .

Для изучения влияния электронодонорных заместителей на стабильность сэндвичевых комплексов, образованных краунсодержащими антрахинониминами, нами были исследованы два феноксипроизводных **42** и **43** (схема 41).

Схема 41



Комплексообразование краунсодержащих красителей **42** и **43** с перхлоратами щелочноземельных металлов в MeCN изучали методом спектрофотометрического титрования. Данные СФТ для систем **42**– $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  и **43**– $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  представлены на рис. 18. ЭСП красителей **42** и **43** в длинноволновой области ( $\lambda = 360\text{--}600$  нм) являются суперпозицией двух широких перекрывающихся полос, что объясняется существованием этих соединений в виде равновесной смеси таутомеров: «имин» и «енамин». Наблюдаемые гипсохромные изменения в ЭСП **42** и **43** при комплексообразовании, как и в описанных выше случаях, можно объяснить смещением таутомерного равновесия в сторону менее окрашенной иминоформы.

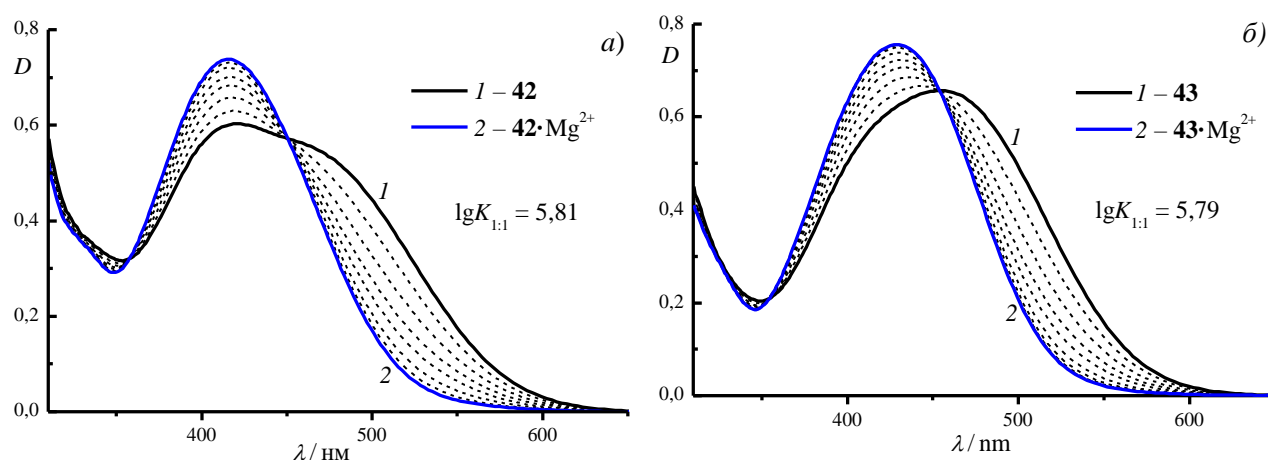


Рисунок 18 – Данные СФТ для систем (а) **42**– $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  и (б) **43**– $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  в MeCN ( $C_L = 1,8 \times 10^{-5}$  М,  $C_{\text{Mg}} = 0 - 1,4 \times 10^{-4}$  М)

Константы устойчивости комплексов соединений **42** и **43** с катионами щелочноземельных металлов были рассчитаны на основе данных СФТ, используя метод глобального анализа спектральных данных [153]. Основные результаты представлены в таблице 12. В случае титрований перхлоратами магния и кальция данные СФТ хорошо описывались одним равновесием:

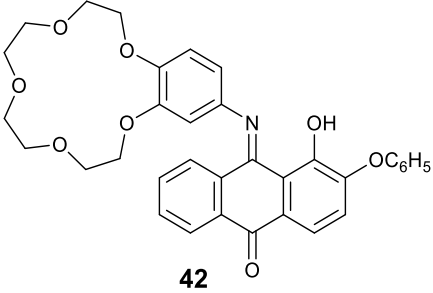
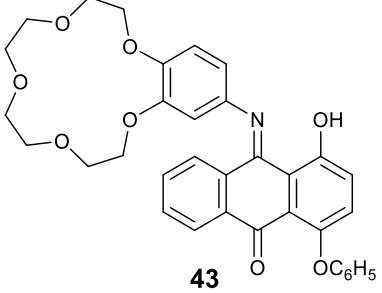


где  $L$  – краситель,  $M^{n+}$  – ион металла,  $K_{1:1} = [L \cdot M^{n+}] / ([L] \cdot [M^{n+}])$  – константа устойчивости комплекса 1:1. В случае перхлоратов стронция и бария наилучшие приближения данных СФТ были достигнуты с использованием двух равновесий, а именно: равновесие (1) и равновесие, включающее комплекс лиганд-металл 2:1:



где  $K_{2:1} = [L_2 \cdot M^{n+}] / ([L][L \cdot M^{n+}])$  – константа устойчивости комплекса 2:1 (лиганд-металл).

Таблица 12 – Константы устойчивости и спектрофотометрические характеристики комплексов соединений **42**, **43** с катионами щелочноземельных металлов в MeCN <sup>a</sup>

Соединение	Комплекс	lg <i>K</i>	$\lambda_{\max}$ , нм	$\varepsilon_{\max} \times 10^{-3}$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\Delta\lambda$ , нм
 <p style="text-align: center;"><b>42</b></p>	<b>42</b>		422	6.92	
	<b>42</b> ·Mg <sup>2+</sup>	5,81	416	8.47	-6
	<b>42</b> ·Ca <sup>2+</sup>	5,53	416	8.48	-6
	<b>42</b> ·Sr <sup>2+</sup>	5,20	417	8.38	-5
	( <b>42</b> ) <sub>2</sub> ·Sr <sup>2+</sup>	5,63	423	7.96	+1
	<b>42</b> ·Ba <sup>2+</sup>	5,04	417	8.26	-5
	( <b>42</b> ) <sub>2</sub> ·Ba <sup>2+</sup>	5,47	422	7.97	0
 <p style="text-align: center;"><b>43</b></p>	<b>43</b>		456	7.93	
	<b>43</b> ·Mg <sup>2+</sup>	5,79	429	9.11	-27
	<b>43</b> ·Ca <sup>2+</sup>	5,46	429	9.12	-27
	<b>43</b> ·Sr <sup>2+</sup>	5,34	430	9.09	-26
	( <b>43</b> ) <sub>2</sub> ·Sr <sup>2+</sup>	5,73	433	8.75	-23
	<b>43</b> ·Ba <sup>2+</sup>	5,00	432	9.03	-24
	( <b>43</b> ) <sub>2</sub> ·Ba <sup>2+</sup>	5,42	433	8.75	-23

<sup>a</sup>  $K$  (M<sup>-1</sup>) =  $K_{1:1}$  для комплексов L·M<sup>n+</sup>,  $K = K_{2:1}$  для комплексов (L)<sub>2</sub>·M<sup>n+</sup>; значения  $K$  определены с точностью ±20%;  $\lambda_{\max}$  – положение максимума поглощения, нм;  $\varepsilon_{\max}$  – молярная поглощающая способность (на хромофор) при  $\lambda_{\max}$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>;  $\Delta\lambda = \lambda_{\max}(\text{комплекс}) - \lambda_{\max}(\text{лиганд})$ .

Рисунок 19 позволяет сравнить спектры поглощения красителя **42** и комплексов **42**·Ba<sup>2+</sup> и (**42**)<sub>2</sub>·Ba<sup>2+</sup>. Соответствующие данные для **42** с Sr<sup>2+</sup> и для **43** с Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup> не имеют принципиальных отличий. В каждом случае спектр комплекса состава 2:1 (лиганд-металл) очень похож по форме и лишь незначительно отличается по положению и интенсивности ДПП от спектра соответствующего комплекса состава 1:1.

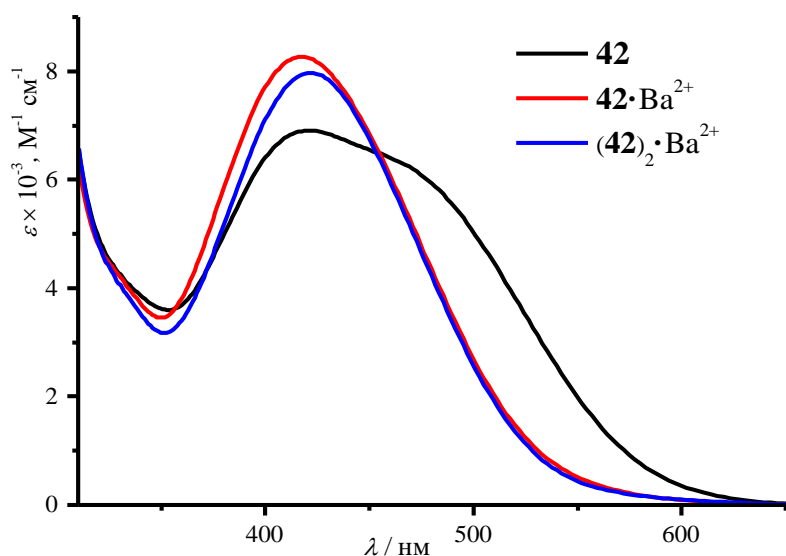


Рисунок 19 – ЭСП соединения **42** и комплексов  $42 \cdot \text{Ba}^{2+}$  и  $(42)_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  в MeCN

На рисунке 20 показано, что для соединений **42**, **43** константа устойчивости комплекса 1:1 с катионами щелочноземельных металлов монотонно уменьшается с увеличением радиуса катиона. Аналогичные зависимости наблюдались для бензо-15-краун-5 эфира (Б15К5) и ранее рассмотренных лигандов **31**, **34**, **35**, **52**. Следует отметить, что сэндвичевые комплексы **42**, **43** с  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  имеют более высокие константы устойчивости, чем соответствующие комплексы состава 1:1.

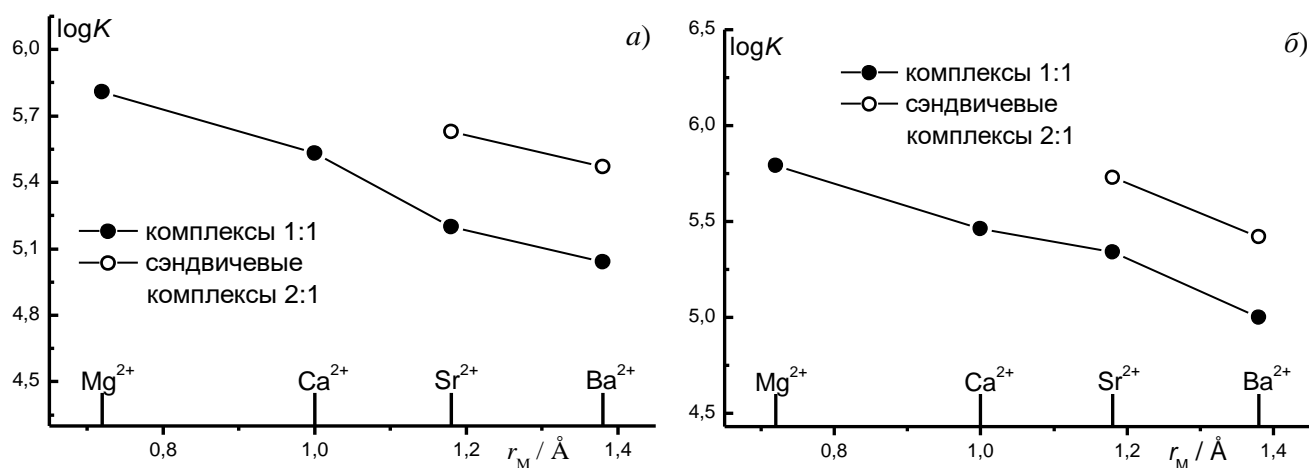


Рисунок 20 – Зависимость  $\lg K$  от радиуса катиона металла ( $r_M$ ) для комплексов состава 1:1 и 2:1 соединений **42** (а) и **43** (б) с катионами щелочноземельных металлов в MeCN

В таблице 13 приведены соотношения констант устойчивости комплексов лиганд-металл 2:1 и 1:1 ( $K_{2:1}/K_{1:1}$ ) для Б15К5 и красителей **42**, **43**, **31**, **52** с  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ .

Таблица 13 – Соотношения констант устойчивости комплексов лиганд – металл 2:1 и 1:1 для соединений **42**, **43**, **31**, **52** и B15K5 с катионами Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup> в MeCN.<sup>a</sup>

	M <sup>n+</sup>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>31</b>	<b>52</b>	<b>B15K5</b>
		2-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	2-NHCOPh	
$K_{2:1}/K_{1:1}$	Sr <sup>2+</sup>	2,68	2,46	1,01	8,75	0,35
	Ba <sup>2+</sup>	2,70	2,72	2,26	7,60	0,67
$\Delta G$ , ккал/моль	Sr <sup>2+</sup>	-0,58	-0,53	-0,09	-1,28	0,62
	Ba <sup>2+</sup>	-0,59	-0,59	-0,48	-1,20	0,24

<sup>a</sup> Соотношения констант  $K_{2:1}/K_{1:1}$  для B15K5 и соединений **31**, **52** взяты из [64].

Наблюдаемые различия в соотношениях  $K_{2:1}/K_{1:1}$  для бензо-15-краун-5-эфира ( $K_{2:1}/K_{1:1} < 1$ ) и красителями **42**, **43**, **31**, **52** ( $K_{2:1}/K_{1:1} > 1$ ) объясняются дополнительными  $\pi$ -стэкинг-взаимодействиями в сэндвичевых комплексах. Тот факт, что соотношения  $K_{2:1}/K_{1:1}$  как с катионами Sr<sup>2+</sup>, так и с катионами Ba<sup>2+</sup> значительно возрастают при переходе от незамещенного красителя **31** к его 2-бензоиламинопроизводному **52**, объясняется большим числом коротких стэкинг-контактов (4 против 2) в сэндвичевых комплексах [63]. Значения  $K_{2:1}/K_{1:1}$ , измеренные для производных **42**, **43** очень близки к соответствующим значениям, измеренным для **31**. Это говорит о том, что дополнительные стековые контакты с участием фенильных колец в сэндвичевых комплексах, образованных феноксипроизводными очень слабые.

Молекулярная структура сэндвичевых комплексов **42**, **43** с ионами Ba<sup>2+</sup> была изучена методом DFT. Наиболее устойчивой конфигурацией лигандов в составе комплексов состава 2:1 оказалась *s-trans* (получается путем вращения краун-эфирного фрагмента вокруг связи C–N). Основной *anti*-(*s-trans*)<sub>2</sub>-конформер сэндвичевых комплексов лигандов **42**, **43** может иметь две конформации, обозначенные на рисунке 21 как *in* и *out*. Рассчитанная разница в полной энергии между этими конформациями находится в пределах точности метода, но несколько более устойчивым является *in*-конформер. В его случае неплоские центральные



части двух антрахинонов обращены друг к другу выпуклыми сторонами, а в случае *out*-конформера – вогнутыми сторонами.

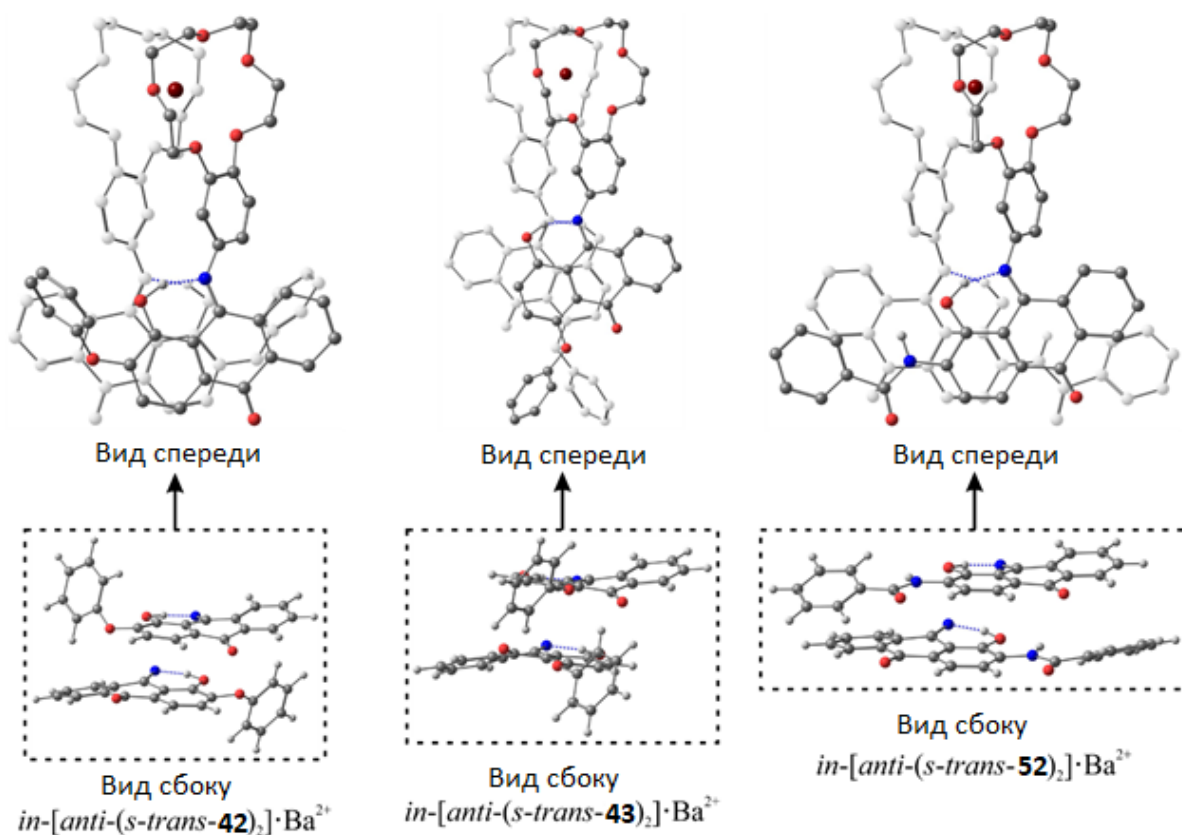


Рисунок 21 – Наиболее стабильные конформации комплексов  $(\mathbf{42})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ ,  $(\mathbf{43})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  и  $(\mathbf{52})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  в MeCN по данным расчетов методом DFT

Согласно литературным данным [152], донорные заместители дестабилизируют стопочное расположение двух взаимодействующих ароматических колец. При этом энергетически более выгодной взаимной ориентацией колец по типу Edge-to-Face. В случае образования комплекса  $in\text{-}[anti\text{-}(s\text{-}trans\text{-}\mathbf{42})_2] \cdot \text{Ba}^{2+}$  поворота фенила для реализации стопочного расположения не происходит и феноксигруппы сориентированы относительно колец **A** по типу Edge-to-Face, что согласуется с известными работами по влиянию природы заместителей на силу  $\pi$ -стэкинг-взаимодействий.

Для комплекса  $in\text{-}[anti\text{-}(s\text{-}trans\text{-}\mathbf{43})_2] \cdot \text{Ba}^{2+}$ , в котором PhO-группа находится в положении 4, реализуется промежуточный тип взаимной ориентации ароматических колец заместителя, так как между плоскостями колец имеется значительный угол почти в  $32^\circ$ . Также комплекс характеризуется наличием

межмолекулярной водородной связи между карбонильным атомом кислорода одной молекулы красителя и атомом водорода 2'' PhO-группы другой молекулы (2,25 Å). Дестабилизация стэкинг-взаимодействий за счет введения донорного заместителя (-OPh) при переходе от бариевых комплексов красителя **31** к аналогичным комплексам красителей **42**, **43**, вероятно, компенсируется увеличением силы дисперсионных взаимодействий между хромофорами в комплексах за счет увеличения молекулярной массы. Поэтому для этих систем отношения  $K_{2:1}/K_{1:1}$  очень близки.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что соединения **42**, **43** способны связывать ионы  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  с образованием комплексов сэндвич-типа 2:1 (лиганд-металл), которые имеют более высокие константы устойчивости, чем соответствующие комплексы 1:1. Значения  $K_{2:1}/K_{1:1}$ , измеренные для красителей **42**, **43** с  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ , очень близки к соответствующим значениям, измеренным для аналогичного красителя без феноксигрупп (соединение **31**). Это говорит о том, что дополнительные стэкинг-контакты с участием фенильных колец в сэндвичевых комплексах, образованных красителями **42**, **43** очень слабы. Таким образом, экспериментально показано, что введение акцепторных заместителей в фенильное кольцо бензоиламиногруппы приводит к увеличению констант устойчивости сэндвичевых комплексов с  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ .

## Глава 3 Экспериментальная часть

### 3.1 Материалы и оборудование

Хроматографию осуществляли на колонках с силикагелем Silicagel 60 (0,063–0,100 мм), производства фирмы «Merck» и в тонком слое (ТСХ) на стандартных пластинках «Silufol UV-254». Растворители марки «хч» и «осч» производства «Sigma-Aldrich» использовали без дополнительной очистки. Соли  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  сушили в вакууме при 230 °С.

Элементный анализ выполнен на приборе Vario MICRO Cube. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Alpha FT-IR в таблетках KBr и в режиме НПВО. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  измеряли на спектрометре Bruker BioSpin Avance III 500 МГц. Растворитель  $\text{MeCN-d}_3$  или  $\text{CDCl}_3$  использовали в качестве внутреннего стандарта. Спектры ESI-MS были получены с использованием системы Shimadzu LCMS-2020. Температуру плавления определяли на нагревательном столике «Stuart SMF-38». Электронные спектры поглощения растворов в ацетонитриле ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) измеряли в кварцевых кюветах с притертыми пробками на спектрофотометрах «Lambda 35 UV/VIS» фирмы Perkin Elmer и Specord M40 фирмы Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH. Рентгеноструктурный анализ проводили на монокристалльном рентгеновском дифрактометре XCalibur с координатным детектором EOS Agilent Technologies (Oxford Diffraction) при 150 К с использованием монохроматизированного излучения  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Определение и уточнение параметров элементарной ячейки проводилось с использованием программного обеспечения CrysAlis<sup>Pro</sup> [CrysAlisPro, Version 171.36.20; Agilent Technologies UK Ltd: Yarnton, Oxfordshire, England, 2011]. Для записи масс-спектров использовали масс-спектрометр высокого разрешения DFS Thermo Scientific (энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура испарителя 230–280 °С).

Расчеты геометрии комплексов краситель- $\text{Ba}^{2+}$  методом DFT 2:1 были выполнены с использованием программного обеспечения Gaussian 09. Оптимизация геометрии проводилась с использованием функционала B3LYP с поправкой на дисперсию D3(BJ). Растворитель учитывали по методу COSMO. Структуры, оптимизированные в присутствии континуального поля растворителя, были использованы для расчета параметров  $\pi$ -стэкинг-взаимодействий.

Коммерчески доступные исходные вещества: 1- и 2-амино-9,10-антрахиноны, 1-хлор- и 1,4-дихлор-9,10-антрахиноны, аминобензокраун-эфиры, произведенные фирмами Aldrich и Acros, использовали без дополнительной очистки. 1,2,3,4-тетрахлор- и тетрафтор-9,10-антрахиноны были предоставлены сотрудниками НИОХ СО РАН. Все использованные в работе известные соединения по физико-химическим характеристикам соответствуют опубликованным в литературе данным.

## 3.2 Синтез замещенных 1-фенокси-9,10-антрахинонов

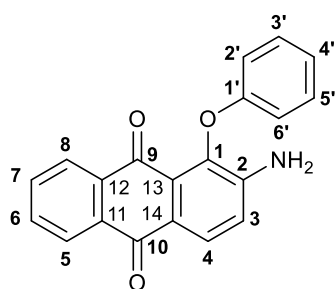
### 3.2.1 Синтез аминопроизводных 1-фенокси-9,10-антрахинонов

#### *Синтез 2- и 4-амино-1-фенокси-9,10-антрахинонов (5, 6)*

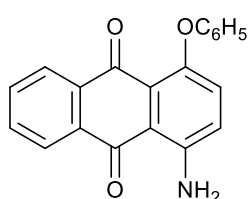
Синтез соединений **5** и **6** проводили в две стадии. На первой стадии были получены 1-хлор-2-амино- (**3**) и 1-хлор-4-амино-(**4**)-9,10-антрахиноны путем хлорирования аминопроизводных (**1**, **2**)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в хлорбензоле по известной методике [121]. Соединение **3** было выделено с выходом 73%, т. пл. 237-239 °С; соединение **4** – с выходом 70%, т. пл. 179-180 °С.

На второй стадии смесь 1,0 г (4 ммоль) 2-амино-1-хлорантрахинона (**3**) или 1,0 г (4 ммоль) 4-амино-1-хлорантрахинона (**4**), 3 г фенола (32 ммоль), 0,9 г гидроксида калия (16 ммоль) и 0,03 г (0,5 ммоль) медного порошка нагревали при 160 °С и интенсивно перемешивали в течение 1,5 ч. Реакционную массу охлаждали до 100 °С и выливали в 200 мл 10% раствора КОН. Полученный осадок

отфильтровывали и промывали сначала 100 мл 5% КОН, а затем горячей водой до нейтральной реакции промывных вод. Твердый остаток сушили при 90 °С в течение 3 ч и затем растворяли в 20 мл  $\text{CHCl}_3$ . Полученный раствор хроматографировали на колонке с  $\text{SiO}_2$  (40–63 мкм), элюент –  $\text{CHCl}_3$ . Собирали основную оранжевую зону. Фракцию упаривали, осадок перекристаллизовывали из смеси этанол:бензол (4:1).



**1-фенокси-2-амино-9,10-антрахинон (5).** Желтый кристаллический порошок. Выделили 0,93 г (76%). Т.пл.: 219–220 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 8,40–8,05 (м, 3H, H-4,5,8); 7,78–7,57 (м, 2H, H-6,7); 7,30–7,35 (м, 2H, H-3',5'); 7,19 (д, 1H, H-3,  $J$  8,5); 7,05–7,10 (м, 1H, H-4'); 6,93–6,98 (м, 2H, H-2',6'); 4,55 (уш. с, 2H,  $\text{NH}_2$ ). ИК-спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3458, 3333 (N-H); 3064 (C-H); 1675, 1617 (C=O); 1595 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ). М,  $m/z$ : 315  $[\text{M}]^+$ . Найдено, %: С 75,79; Н 4,21; N 4,45.  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: С 76,19; Н 4,13; N 4,44.

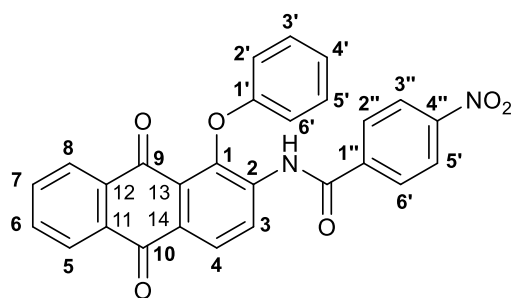


**1-фенокси-4-амино-9,10-антрахинон (6).** Оранжевый кристаллический порошок. Выделили 0,82 г (67%). Т.пл.: 182–183 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 8,93–8,70 (уш. с, 2H,  $\text{NH}_2$ ); 8,25 (м, 1H, H-8); 7,63 (м, 1H, H-7); 7,57 (м, 1H, H-5); 7,41 (м, 1H, H-6); 7,34 (д, 1H, H-2,  $J$  8,5); 7,23 (д, 1H, H-3,  $J$  8,5); 7,10–7,18 (м, 2H, H-3',5'); 6,75–6,97 (м, 3H, H-2',6',4'). ИК-спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3435, 3365 (N-H); 3058 ( $\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$ ); 1670 (C=O); 1595 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ). М,  $m/z$ : 315  $[\text{M}]^+$ . Найдено, %: С 76,60; Н 4,09; N 4,38.  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: С 76,19; Н 4,13; N 4,44.

### Синтез 2- и 4-ациламино-1-фенокси-9,10-антрахинонов (7, 8, 9, 11, 12)

Смесь 1,58 г (5 ммоль) аминопроизводного **5** или **6** и 7 ммоль соответствующего ацилирующего агента: *n*-нитробензоилхлорида, пентафторбензоилхлорида или ангидрида трифторуксусной кислоты в 100 мл толуола кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч до исчезновения исходного. В случае ангидрида трифторуксусной кислоты в реакционную смесь добавляли 2 мл пиридина. Ход реакции контролировали с помощью ТСХ.

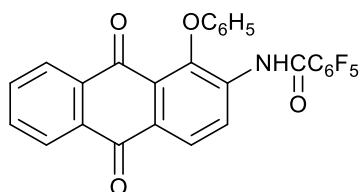
Реакционную массу упаривали на ротационном испарителе до объема 4-5 мл и приливали серный эфир. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Хроматографировали на колонке с SiO<sub>2</sub>, элюент - хлороформ. Собирали основную желтую зону. Фракцию упаривали, осадок перекристаллизовывали из смеси этанол:бензол (4:1).



**1-фенокси-2-N-(*n*-нитробензоиламино)-9,10-антрахинон (7).**

Светло-желтый кристаллический порошок. Выделили 1,95 г (84%). Т.пл.: 233-234 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д., J/Гц): 10,45 (уш. с, 1H, NH); 8,42 (д, 1H, H-4, J 8,5); 8,27-8,16 (м, 4H, H-3,5,3'',5''); 8,05 (м, 1H, H-8); 7,89 (м, 2H, H-6,7); 7,76 (д, 2H, H-2'',6'', J 8,5); 7,29 (м, 2H, H-3',5'); 7,05 (м, 1H, H-4'); 6,86 (м, 2H, H-2',6'). ИК-спектр (КВг, ν, см<sup>-1</sup>): 3418 (N-H); 3069 (C-H<sub>аром</sub>); 1693, 1672 (C=O); 1589 (C=C<sub>аром</sub>); 1528, 1337 (NO<sub>2</sub>). М, m/z: 464 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 70,22; Н 3,48; N 5,49. С<sub>27</sub>Н<sub>16</sub>Н<sub>2</sub>О<sub>6</sub>.

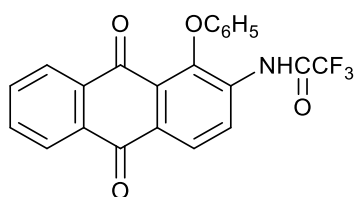
Вычислено, %: С 69,83; Н 3,45; N 5,53.



**1-фенокси-2-N-пентафторбензоиламино-9,10-антрахинон (8).**

Светло-желтый кристаллический порошок. Выделили 2,24 г (88%). Т.пл.: 222-223 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д., J/Гц): 9,86 (уш. с, 1H, NH); 8,68 (д, 1H, H-4, J 8,5); 8,20 (д, 1H, H-3, J 8,5); 8,15 (м, 1H, H-5); 7,95 (м, 1H, H-8); 7,82 (м, 2H, H-6,7); 7,25 (м, 2H, H-3',5'); 6,95 (м, 1H, H-4'); 6,76 (м, 2H, H-2',6', J 8,5). ИК-спектр (КВг, ν, см<sup>-1</sup>): 3415 (N-H); 3065 (C-H<sub>аром</sub>); 1689, 1670 (C=O); 1590 (C=C<sub>аром</sub>); 1223 (C-F). М, m/z: 509 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 63,80; Н 2,45; F 18,87; N 2,74. С<sub>27</sub>Н<sub>12</sub>F<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 63,65; Н 2,36; F 18,66; N 2,75.

С<sub>27</sub>Н<sub>12</sub>F<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 63,65; Н 2,36; F 18,66; N 2,75.

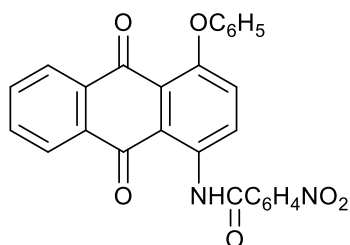


**1-фенокси-2-N-трифторацетиламино-9,10-антрахинон (9).**

Светло-желтый кристаллический порошок. Выделили 2,24 г (92%). Т.пл.: 213-214 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д., J/Гц): 10,22 (уш. с, 1H, NH); 8,60 (д, 1H, H-4, J 8,5); 8,24 (д, 1H, H-3, J 8,5); 8,17 (м, 1H, H-5); 8,05 (м, 1H, H-8); 7,78-7,72 (м, 2H, H-6,7); 7,18 (м,

1H, H-3, J 8,5); 8,17 (м, 1H, H-5); 8,05 (м, 1H, H-8); 7,78-7,72 (м, 2H, H-6,7); 7,18 (м,

2H, H-3',5'); 7,03 (м, 1H, H-4'); 6,91 (м, 2H, H-2',6',  $J$  8,5). ИК-спектр (КВГ,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3342 (N-H); 3070 (C-H<sub>аром</sub>); 1718, 1665 (C=O); 1589 (C=C<sub>аром</sub>), 1120 (C-F). М,  $m/z$ : 411 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 64,09; Н 2,89; F 13,65; N 3,32. C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 64,23; Н 2,92; F 13,87; N 3,41.



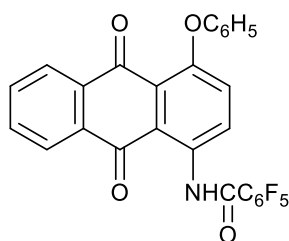
**1-фенокси-4-N-(*n*-нитробензоиламино)-9,10-антрахинон**

**(11).** Оранжевый кристаллический порошок. Выделили

1,88 г (81%). Т.пл.: 240-241°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,

$\delta/\text{м.д.}, J/\text{Гц}$ ): 12,49 (уш. с, 1H, NH); 8,24 (д, 2H, H-3'',5'',  $J$

8,5); 8,21 (м, 1H, H-5); 8,13 (м, 1H, H-8); 8,06 (д, 1H, H-3,  $J$  8,5); 7,74 (м, 2H, H-6,7); 7,54 (д, 1H, H-2,  $J$  8,5); 7,48 (д, 2H, H-2'',6'',  $J$  8,5); 7,35 (м, 2H, H-3',5'); 7,08 (м, 1H, H-4'); 6,92 (м, 2H, H-2',6'). ИК-спектр (КВГ,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3392 (N-H); 3086 (C-H<sub>аром</sub>); 1690, 1678 (C=O); 1589 (C=C<sub>аром</sub>); 1527, 1334 (NO<sub>2</sub>). М,  $m/z$ : 464 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 69,68; Н 3,38; N 5,42. C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 69,83; Н 3,45; N 5,53.



**1-фенокси-4-N-пентафторбензоиламино-9,10-антрахинон**

**(12).** Оранжевый кристаллический порошок. Выделили 2,30 г

(90%). Т. пл.: 251-252 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta/\text{м.д.}, J/\text{Гц}$ ):

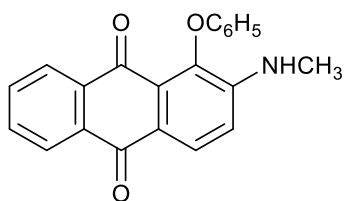
12,02 (уш. с, 1H, NH); 8,25 (м, 1H, H-5); 8,17 (м, 1H, H-8); 8,10

(д, 1H, H-3,  $J$  8,5); 7,81 (м, 2H, H-6,7); 7,62 (д, 1H, H-2,  $J$  8,5); 7,21 (м, 2H, H-3',5'); 7,05 (м, 1H, H-4'); 6,90 (м, 2H, H-2',6'). ИК-спектр (КВГ,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3386 (N-H); 3074 (C-H<sub>аром</sub>); 1694, 1667 (C=O); 1592 (C=C<sub>аром</sub>), 1246 (C-F). М,  $m/z$ : 509 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 63,80; Н 2,45; F 18,87; N 2,74. C<sub>27</sub>H<sub>12</sub>F<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 63,65; Н 2,36; F 18,66; N 2,75.

**Синтез 1-фенокси-2 метиламино-9,10-антрахинона (10)**

Смесь 1,58 г (5 ммоль) аминопроизводного **5**, 0,90 г (7 ммоль) диметилсульфата и 0,28 (7 ммоль) NaOH в 50 мл диоксана кипятили 3 ч. Контроль за ходом реакции вели по ТСХ. По окончании реакцию смесь охлаждали, диоксан упаривали, остаток промывали водным раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и водой до нейтральной pH, фильтровали и сушили. Хроматографировали на SiO<sub>2</sub>, элюент -

бензол. Собирали основную оранжевую зону. Фракцию упаривали, осадок перекристаллизовывали из смеси этанол:бензол (4:1).

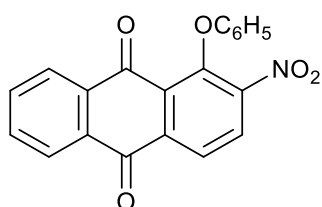


**1-фенокси-2-метиламино-9,10-антрахинон (10).**

Оранжевый кристаллический порошок. Выделили 1,12 г (68%). Т. пл.: 206-207 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 8,27-8,15 (м, 2H, H-4,5); 8,09 (м, 2H, H-8); 7,62 (м, 2H, H-6,7); 7,25 (м, 2H, H-3',5'); 6,96 (д, 1H, H-3,  $J$  8,5); 6,88 (м, 1H, H-4'); 6,79 (м, 2H, H-2',6'); 5,06 (уш. с, 1H, NH); 2,88 (д, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  5,5). ИК-спектр (КВг,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3380 (N-H); 3076 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 1675 ( $\text{C=O}$ ); 1585 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ). М,  $m/z$ : 329  $[\text{M}]^+$ . Найдено, %: С 76,90; Н 4,62; N 4,08.  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: С 76,60; Н 4,56; N 4,25.

### 3.2.2 Синтез нитропроизводных 1-фенокси-9,10-антрахинонов

Смесь 0,95 г (3 ммоль) 1-фенокси-2-амино- (5) или 1-фенокси-4-амино-9,10-антрахинона (6), 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{лед}}$  и 10 мл 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  кипятили 2 часа до исчезновения исходного. Контроль за ходом реакции осуществляли по ТСХ. По окончании реакцию смесь охлаждали, затем разбавляли водой. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе. Затем растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке с  $\text{SiO}_2$ . Собирали основную светло-желтую зону. Фракцию упаривали и приливали гексан. Выпавшие кристаллы фильтровали, промывали гексаном, сушили и перекристаллизовывали из смеси этанол:бензол (2:1).



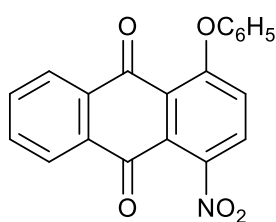
**1-фенокси-2-нитро-9,10-антрахинон (13).** Желтый

кристаллический порошок. Выделили 0,86 г (83%). Т. пл.: 189-190 °С.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 8,40 (д, 1H, H-3,  $J$  8,5); 8,27 (м, 1H, H-5); 8,19 (д, 1H, H-4,  $J$  8,5); 8,12 (м, 1H, H-8); 7,78 (м, 2H, H-6,7); 7,29 (м, 2H, H-3',5'); 7,05 (м, 1H, H-4'); 6,87 (м, 2H, H-2',6'). ИК-спектр (КВг,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3081



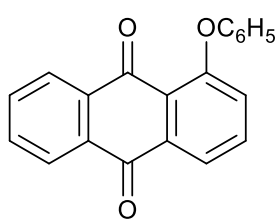
(C-H<sub>аром</sub>); 1678 (C=O); 1585 (C=C<sub>аром</sub>); 1533, 1313 (NO<sub>2</sub>). Найдено:  $m/z$  345,0627 [M]<sup>+</sup>. C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено: M = 345,0632.



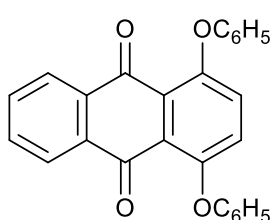
**1-фенокси-4-нитро-9,10-антрахинон (14).** Желтый кристаллический порошок. Выделили 0.83 г (80%). Т. пл.: 225-226°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д., J/Гц): 8,21 (д, 1H, H-3, J 8,5); 7,92 (м, 1H, H-5); 7,80 (м, 1H, H-8); 7,68 (м, 1H, H-6); 7,55 (м, 1H, H-7); 7,46 (д, 1H, H-2, J 8,5); 7,18 (м, 2H, H-3',5'); 7,02 (м, 1H, H-4'); 6,83 (м, 2H, H-2',6'). ИК-спектр (КВг, ν, см<sup>-1</sup>): 3063 (C-H<sub>аром</sub>); 1677 (C=O); 1591 (C=C<sub>аром</sub>); 1512, 1307 (NO<sub>2</sub>). Найдено:  $m/z$  345,0629 [M<sup>+</sup>]. C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено: M = 345,0632.

### 3.2.3 Синтез гидроксипроизводных 1-фенокси-9,10-антрахинонов

**1-фенокси- (15) и 1,4-дифенокси- (16) -9,10-антрахиноны** были получены нами из коммерчески доступных 1-хлор- и 1,4-дихлор-9,10-антрахинонов путем замещения атомов хлора на феноксигруппу по стандартной методике, описанной выше для соединений **5, 6**.



**1-фенокси-9,10-антрахинон (15).** Желтый кристаллический порошок. Из 0.97 г (4 ммоль) 1-хлор-9,10-антрахинона выделили 0,94 г (78%). Идентифицирован сравнением с заведомым образцом.



**1,4-дифенокси-9,10-антрахинон (16).** Желтый кристаллический порошок. Из 1,11 г (4 ммоль) 1,4-дихлор-9,10-антрахинона выделили 1.18 г (75%). Т. пл.: 125-127 °C. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д., J/Гц): 7,07 (м, 4H, H-2',6'); 7,17 (м, 2H, H-4'); 7,31 (с, 2H, H-2,3); 7,38-7,42 (м, 4H, H-3',5'); 7,73-7,79 (м, 2H, H-6,7); 8,19-8,22 (м, 1H, H-5,8). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д.): 118,23 (C-2',6'); 123,71 (C-4'); 125,92 (C-2,3); 126,93 (C-6,7); 128,58 (C-5,8); 130,14 (C-3',5'); 133,88 (C-13,14); 134,11 (C-11,12); 152,82 (C-1'); 157,25 (C-1); 182,13 (C-9,10). ИК-НПВО (ν/см<sup>-1</sup>): 3068, 3057 (C-H<sub>аром</sub>); 1666

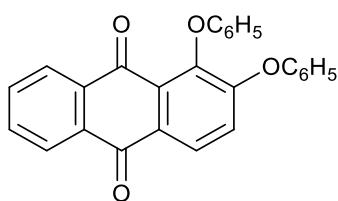
(C=O); 1589, 1567 (C=C<sub>аром</sub>). Найдено, %: С 79,65; Н 4,31. Вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, %: С 79,58; Н 4,11.

Синтез 2-хлор-, 2-гидрокси-, 2-метокси- и 2-феноксипроизводных 1-фенокси-9,10-антрахинона (**17**, **18**, **19**, **20**) был проведен через промежуточную стадию диазотирования 1-фенокси-2-амино-9,10-антрахинона (**5**).

**Синтез 1-фенокси-2-хлор-9,10-антрахинона (17).** К раствору 1,58 г (5 ммоль) **5** в 100 мл уксусной кислоты добавляли 0,42 г (6 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 5 мл H<sub>2</sub>O и 1 мл конц. HCl. Реакционную смесь выдерживали 1 час, затем охлаждали на ледяной бане до 0 °С и вносили CuCl (0,6 г, 6 ммоль), растворенного в смеси 36% соляной кислоты (2,3 мл) и воды (20 мл). Перемешивали в течение 30 минут при 0 °С, затем добавили воду (20 мл) и грели в течение 2 часов при 100 °С. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровали и промыли сначала 40%-ным раствором KOH, а затем водой. Твердый остаток высушивали и затем хроматографировали на колонке с SiO<sub>2</sub>, используя толуол в качестве элюента. Собирали основную желтую зону, фракцию упаривали при пониженном давлении и приливали гексан. Выпавшие кристаллы фильтровали, промывали гексаном, сушили и перекристаллизовывали из смеси этанол:бензол (2:1). Выделили 0,86 г (83%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д., J/Гц): 8,27-8,33 (м, 2H, H-5,8); 8,14 (д, 1H, H-4, J 8,5); 7,80-7,87 (м, 3H, H-3,6,7); 7,30 (м, 2H, H-3',5'); 7,06 (м, 1H, H-4'); 6,83 (м, 2H, H-2',6');. Найдено, %: С 71,35; Н 3,41; Cl 10,42. Вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>3</sub>, %: С 71,75; Н 3,29; Cl 10,61.

**Синтез 1,2-дифенокси-9,10-антрахинона (18).** Соединение **17** (0,33 г, 1 ммоль) и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa (0,13 г, 1,1 ммоль) растворили в 100 мл смеси толуола и ДМСО (4:1). Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 10 часов до исчезновения исходного (контроль по ТСХ). После добавления воды (100 мл) и нескольких капель соляной кислоты реакционную смесь экстрагировали толуолом (три раза по 50 мл). Экстракт сушили над MgSO<sub>4</sub>, концентрировали при пониженном давлении до 10-15 мл и хроматографировали на колонке с SiO<sub>2</sub>, используя толуол в качестве элюента. Собирали основную желтую зону, фракцию

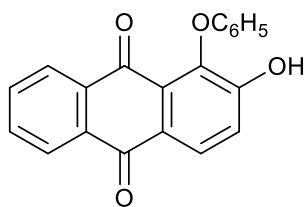
упаривали до 5–10 мл и приливали гексан. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали гексаном, сушили при комнатной температуре и затем перекристаллизовывали из смеси этанол:бензол (4:1).



**1,2-дифенокси-9,10-антрахинон (18).** Желтый

кристаллический порошок. Выделили 0,32 г (81%). Т. пл.: 197-198 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $\text{J}/\text{Гц}$ ): 8,30-8,17 (м, 3H, H-4,5,8); 7,81-7,72 (м, 2H, H-6,7); 7,38-7,34 (м, 2H, H-3',5'); 7,31-7,25 (м, 3H, H-3,3'',5''); 7,20-7,16 (м, 1H, H-4'); 7,04-7,00 (м, 1H, H-4''); 6,91-6,97 (м, 4H, H-2',6',2'',6''). ИК-НПВО ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3069, 3036 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 1670 ( $\text{C=O}$ ); 1591, 1564 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: С 79,74; Н 4,15.  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 79,58; Н 4,11.

**Синтез 1-фенокси-2-гидрокси-9,10-антрахинона (19).** К раствору 1,58 г (5 ммоль) **5** в 100 мл уксусной кислоты добавляли 0,42 г (6 ммоль)  $\text{NaNO}_2$  в 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 1 мл конц.  $\text{HCl}$ . Реакционную смесь охлаждали на ледяной бане до 0 °С, перемешивали в течение 1 часа, затем добавили воду (50 мл) и кипятили в течение 2 часов. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровали и промывали сначала водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а затем водой до нейтральной pH. Твердый остаток высушивали и затем хроматографировали на колонке с  $\text{SiO}_2$ , (элюент – хлороформ). Собирали основную желтую зону, фракцию упаривали при пониженном давлении и приливали гексан. Выпавшие кристаллы фильтровали, промывали гексаном, сушили и перекристаллизовывали из смеси этанол:бензол (2:1).

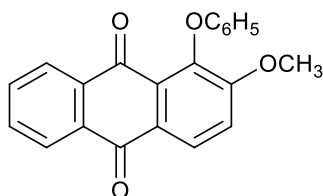


**1-фенокси-2-гидрокси-9,10-антрахинон (19).** Желтый

кристаллический порошок. Выделили 1,15 г (73%). Т. пл.: 204–205 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $\text{J}/\text{Гц}$ ): 8,28 (м, 2H, H-5,8); 7,85 (д, 1H, H-4,  $J$  8,5); 7,78 (м, 2H, H-6,7); 7,35 (м, 2H, H-3',5'); 7,35 (м, 2H, H-3',5'); 7,35 (м, 2H, H-3',5'); 7,09 (м, 1H, H-4'); 6,91 (м, 2H, H-2',6'); 6,73 (уш. с, 1H, OH). ИК-НПВО ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3508 (O-H); 3049 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 1675

(C=O); 1590 (C=C<sub>аром</sub>). Найдено, %: С 75,66; Н 3,71.  $m/z$  316,0735 [M]<sup>+</sup>. C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 75,95; Н 3,80. M = 316,0745.

**Синтез 1-фенокси-2-метокси-9,10-антрахинона (20).** Смесь 0,32 г (1 ммоль) соединения **19**, 0,11 г (2 ммоль KOH) и 0,28 г (2 ммоль) йодистого метила в 30 мл ДМСО перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов до исчезновения исходного (контроль по ТСХ). Реакционную массу выливали на воду, фильтровали, промывали водой, сушили. Хроматографировали на колонке с окисью алюминия (элюент - хлороформ). Собирали основную желтую зону, фракцию упаривали при пониженном давлении и приливали гексан. Выпавшие кристаллы фильтровали, промывали гексаном, сушили и перекристаллизовывали из смеси этанол:бензол (2:1).



**1-фенокси-2-метокси-9,10-антрахинон (20).** Желтый кристаллический порошок. Выделили 0,28 г (73%). Т. пл.: 208-209 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д., J/Гц): 8,33 (м, 2H, H-5,8); 7,90 (д, 1H, H-4, J 8,5); 7,78 (м, 2H, H-6,7); 7,30 (м, 2H, H-3',5'); 7,18 (д, 1H, H-3, J 8,5); 7,02 (м, 1H, H-4'); 6,88 (м, 2H, H-2',6'); 3,95 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>). ИК-НПВО (ν/см<sup>-1</sup>): 3044 (C-H<sub>аром</sub>); 2960, 2947 (C-H<sub>алиф</sub>); 1672 (C=O); 1580, 1570 (C=C<sub>аром</sub>). Найдено, %: С 76,12; Н 4,14. Вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, %: С 76,36; Н 4,24.

### 3.2.4 Синтез галогензамещенных 1-фенокси-9,10-антрахинонов

**Взаимодействие 1,2,3,4-тетрахлор-9,10-антрахинона (21) с фенолятами натрия и калия**

а) 0,35 г (1 ммоль) **21** и 0,17 г (1,5 ммоль) фенолята натрия в смеси растворителей толуол-ДМСО (4:1) перемешивали при комнатной температуре 6 часов. Растворитель упаривали, остаток разбавляли водой. Выпавший осадок фильтровали, промывали горячей водой, сушили и хроматографировали на колонке

с SiO<sub>2</sub> (элюент – бензол). Последовательно выделяли желтые фракции, содержащие продукты **23**, **24** и **25**.

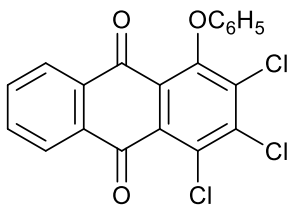
б) 0,35 г (1 ммоль) **21** и 0,17 г (1,5 ммоль) фенолята натрия в 100 мл гептана кипятили в течение 5 часов до исчезновения исходного (контроль по ТСХ). Выделяли аналогично опыту 1. Хроматографировали на SiO<sub>2</sub> (элюент – бензол), последовательно выделяли желтые фракции, содержащие продукты **23**, **24** и **25**.

в) 0,35 г (1 ммоль) **21**, 0,94 г (10 ммоль) фенола и 0,11 г (0,8 ммоль) поташа перемешивали при 100 °С в течение 1 часа. К реакционной массе приливали 50 мл 5% раствора КОН. Выпавший осадок фильтровали, промывали горячей водой, сушили, затем хроматографировали на колонке с SiO<sub>2</sub> (элюент – бензол). Собирали основную желтую зону, упаривали и повторно хроматографировали. Последовательно выделяли желтые фракции, содержащие продукты **23**, **24**, **25** и **26**.

г) 0,35 г (1 ммоль) **21**, 0,14 г (1,5 ммоль) фенола, 0,11 г (0,8 ммоль) поташа в 30 мл ДМСО перемешивали в течение 1 часа при 100 °С. Выделяли аналогично опыту 3. Хроматографировали на колонке с SiO<sub>2</sub> (элюент – бензол). Последовательно выделяли желтые фракции, содержащие продукты **24** и **26**.

д) 0,35 г (1 ммоль) **21** и 0,14 г (1,5 ммоль) фенола и 0,11 г (0,8 ммоль) поташа тщательно растирали в агатовой ступке и затем нагревали в закрытом бюксе при 40 °С или 80°С 2 часа (контроль по ТСХ). К реакционной массе приливали 50 мл 5% раствора КОН. Осадок фильтровали, промывали горячей водой, сушили, затем хроматографировали на колонке с SiO<sub>2</sub> (элюент – бензол). Собирали основную желтую зону, упаривали и повторно хроматографировали. Последовательно выделяли желтые фракции, содержащие продукты **23** и **25**. Фракции упаривали до небольшого объема (5-10 мл) и приливали гексан. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали гексаном и сушили при комнатной температуре, затем перекристаллизовывали из смеси этанол-бензол (4:1).

Условия проведения реакций и выходы продуктов приведены в таблице 1. Результаты твердофазного синтеза д) приведены в таблице 3.



**1-фенокси-2,3,4-трихлор-9,10-антрахинон (23).** Желтый порошок. Т.пл.: 206-207 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 8,32-8,26 (м, 2Н, Н-5,8); 7,85-7,79 (м, 2Н, Н-6,7); 7,39-7,30 (м, 2Н, Н-3',5'); 7,05-7,14 (м, 1Н, Н-4'); 6,94-7,02 (м, 2Н, Н-2',6'). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3072, 3041 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 1679 ( $\text{C=O}$ ); 1589 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ); 1018 ( $\text{C-Cl}$ ). Найдено:  $m/z$  401,9617  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{20}\text{H}_9^{35}\text{Cl}_3\text{O}_3$ . Вычислено:  $M = 401,9612$ .

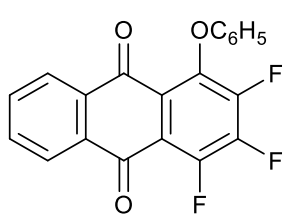
**2-фенокси-1,3,4-трихлор-9,10-антрахинон (24).** Желтый порошок. Т.пл.: 189-190 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 8,34-8,29 (м, 2Н, Н-5,8); 7,88-7,79 (м, 2Н, Н-6,7); 7,32-7,25 (м, 2Н, Н-3',5'); 7,07-7,01 (м, 1Н, Н-4'); 6,98-6,90 (м, 2Н, Н-2',6'). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3060 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 1677 ( $\text{C=O}$ ); 1590 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ); 1061 ( $\text{C-Cl}$ ). Найдено:  $m/z$  401,9615  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{20}\text{H}_9^{35}\text{Cl}_3\text{O}_3$ . Вычислено:  $M = 401,9612$ .

**1,4-дифенокси-2,3-дихлор-9,10-антрахинон (25).** Желтый порошок. Т. пл.: 258-259 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 8,24-8,20 (м, 2Н, Н-5,8); 7,79-7,74 (м, 2Н, Н-6,7); 7,43-7,38 (м, 4Н, Н-3',5'); 7,19-7,15 (м, 2Н, Н-4'); 7,09-7,04 (м, 4Н, Н-2',6');. ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3053 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 1675 ( $\text{C=O}$ ); 1587 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ); 1029 ( $\text{C-Cl}$ ). Найдено:  $m/z$  460,0269  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{26}\text{H}_{14}^{35}\text{Cl}_2\text{O}_4$ . Вычислено:  $M = 460,0264$ .

**1,3-дифенокси-2,4-дихлор-9,10-антрахинон (26).** Желтый порошок. Т. пл.: 222-223 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 8,25-8,19 (м, 2Н, Н-5,8); 7,83-7,76 (м, 2Н, Н-6,7); 7,46-7,41 (м, 2Н, Н-3',5'); 7,33-7,29 (м, 2Н, Н-3'',5''); 7,16-7,12 (м, 1Н, Н-4'); 7,08 (м, 1Н, Н-4''); 7,03-6,95 (м, 4Н, Н-2',6',2'',6'');. ИК-НПВО ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3053 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 1676 ( $\text{C=O}$ ); 1589 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ); 1033 ( $\text{C-Cl}$ ). Найдено:  $m/z$  460,0275  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{26}\text{H}_{14}^{35}\text{Cl}_2\text{O}_4$ . Вычислено:  $M = 460,0264$ .

***Взаимодействие 1,2,3,4-тетрафтор-9,10-антрахинона (22) с фенолятами натрия и калия***

Реакции 1,2,3,4-тетрафтор-9,10-антрахинона (22) с фенолятами натрия и калия были проведены аналогично опытам а)-д), описанным выше для хлорпроизводного 21. Условия проведения реакций и выходы продуктов приведены в таблице 2. Результаты твердофазного синтеза д) приведены в таблице 3.



**1-фенокси-2,3,4-трифтор-9,10-антрахинон (27).** Желтый порошок. Т. пл. 188-189 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 8,21-8,25 (м, 2H, H-5,8); 7,16-7,10 (м, 2H, H-2',6'); 7,26-7,22 (м, 1H, H-4'); 7,40-7,35 (м, 2H, H-3',5'); 7,86-7,80 (м, 2H, H-6,7). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3076 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 1676 ( $\text{C=O}$ ); 1591 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ); 1135 ( $\text{C-F}$ ). Найдено:  $m/z$  354,0507  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3$ . Вычислено:  $M = 354,0498$ .

**2-фенокси-1,3,4-трифтор-9,10-антрахинон (28).** Желтый порошок. Т.пл. 219-220 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 8,27-8,22 (м, 2H, H-5,8); 7,83-7,78 (м, 2H, H-6,7); 7,44-7,40 (м, 2H, H-3',5'); 7,24 (м, 1H, H-4'); 7,17-7,12 (м, 2H, H-2',6'). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3040 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 1678 ( $\text{C=O}$ ); 1587 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ); 1210 ( $\text{C-F}$ ). Найдено:  $m/z$  354,0502  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3$ . Вычислено:  $M = 354,0498$ .

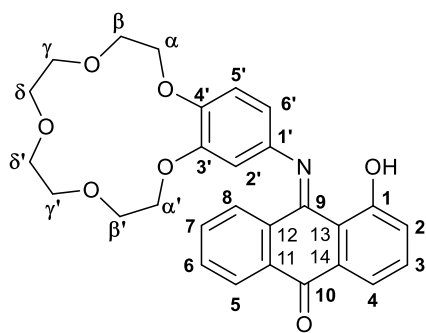
**1,4-дифенокси-2,3-дифтор-9,10-антрахинон (29).** Желтый порошок. Т.пл. 212-213 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 8,13-8,06 (м, 2H, H-5,8); 7,73-7,66 (м, 2H, H-6,7); 7,40-7,33 (м, 4H, H-3',5'); 7,14 (м, 2H, H-4'); 7,02-6,94 (м, 4H, H-2',6'). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3073 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 1665 ( $\text{C=O}$ ); 1589 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ); 1210 ( $\text{C-F}$ ). Найдено:  $m/z$  428,0862  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{O}_4$ . Вычислено:  $M = 428,0854$ .

**1,2,4-трифенокси-3-фтор-9,10-антрахинон (30).** Желтый порошок. Т.пл. 216-217 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 7,98-7,92 (м, 2H, H-5,8); 7,61-7,55 (м, 2H, H-6,7); 7,48-7,40 (м, 6H, H-3',5',3'',5''); 7,21-7,16 (м, 3H, H-4',4''); 7,00-7,11 (м, 6H, H-2',6',2'',6''). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3073 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 1670 ( $\text{C=O}$ ); 1589 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ); 1212 ( $\text{C-F}$ ). Найдено:  $m/z$  502,1204  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{FO}_5$ . Вычислено:  $M = 502,1211$ .

### 3.3 Фотохимический синтез производных 1'-(1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфира

**Фотохимический синтез (общая методика).** Раствор 0,5 ммоль замещенного 1-фенокси-9,10-антрахинона и 0,6 ммоль 4-аминобензо-15-краун-5-эфира или 0,3 ммоль 4,5'-диаминодобензо-18-краун-6-эфира в 150 мл сухого

бензола облучали полным светом ртутной лампы «СВД-125А» (1-1,5 часа) или солнечным светом в течение 4–8 часов. Фотолиз проводили при комнатной температуре до исчезновения исходного соединения (контроль по ТСХ). Растворитель отгоняли в вакууме при 40 °С, остаток промывали гексаном, фильтровали и сушили при комнатной температуре. Затем растворяли в 10–15 мл бензола и хроматографировали на колонке с SiO<sub>2</sub> (63-100 мкм), элюент – бензол и смесь этанол - бензол 1:3. При элюировании бензолом выделяли первую фракцию желтого цвета, содержащую побочный продукт – 1-гидрокси-9,10-антрахинон (идентифицировали сравнением с заведомым образцом). Затем при градиентном элюировании с повышением полярности элюента (добавление этилового спирта) выделяли красно-коричневую зону, содержащую целевой продукт. Фракцию упаривали под вакуумом при 40 °С до небольшого объема (3-5 мл) и приливали гексан. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали гексаном и сушили при комнатной температуре, затем перекристаллизовывали из смеси этанол-бензол (1:1). Время проведения реакций и выходы продуктов приведены в таблице 4 для производных 4-аминобензо-15-краун-5-эфира и в таблице 5 для производных 4,5'-



диаминодибензо-18-краун-6-эфира.

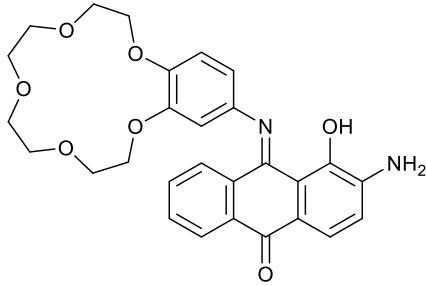
**1'-(1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (31).** Кирпично-красный порошок.

Т.пл. 125-127 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д., J/Гц): 14,88 (с, 1H, OH); 8,30 (дд, 1H, H-5, J 7,8 и 1,5); 7,82 (дд, 1H, H-8, J 7,8 и 1,5); 7,51-7,58 (м, 2H, H-6,7); 7,48 (дд, 1H,

H-4, J 8,2 и 1,2); 7,33-7,36 (м, 1H, H-3); 7,31 (дд, 1H, H-2, J 8,2 и 1,2); 6,88 (д, 1H, H-5', J 8,4); 6,57 (д, 1H, H-2', J 2,4); 6,53 (дд, 1H, H-6', J 8,4 и 2,4); 4,15-4,20 (м, 2H, H-α); 4,02-4,08 (м, 2H, H-α'); 3,93-3,97 (м, 2H, H-β); 3,86-3,91 (м, 2H, H-β'); 3,71-3,83 (м, 8H, H-γ,δ,δ',γ'). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д.): 183,74 (C-10); 161,45 (C-9); 159,53 (C-1); 150,48 (C-3'); 147,18 (C-4'); 141,76 (C-1'); 134,03 (C-12); 132,94 (C-11); 132,37 (C-7); 132,31 (C-6); 132,01 (C-14); 130,01 (C-13); 129,48 (C-8); 128,08 (C-5); 124,11 (C-3); 118,47 (C-2); 118,22 (C-4); 115,03 (C-5'); 112,57 (C-6'); 106,47 (C-2'); 71,17 (C-δ);



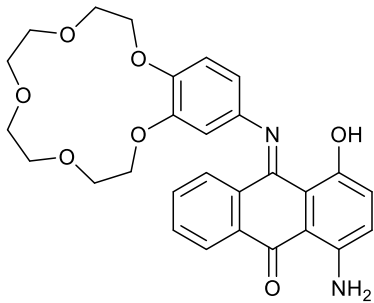
71,10 (C- $\delta'$ ); 70,51 (C- $\gamma$ ); 70,41 (C- $\gamma'$ ); 69,66 (C- $\beta$ ); 69,40 (C- $\beta'$ ); 69,32 (C- $\alpha$ ); 68,85 (C- $\alpha'$ ). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3439 (O-H); 3073 (C-H<sub>аром</sub>); 2924, 2856 (C-H<sub>алиф</sub>); 1665 (C=O); 1635 (C=N); 1591, 1555 (C=C<sub>аром</sub>). Найдено:  $m/z$  489,1784 [M]<sup>+</sup>. C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>7</sub>. Вычислено: M = 489,1782.



**1'-(1-гидрокси-2-амино-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (32).** Коричневый порошок.

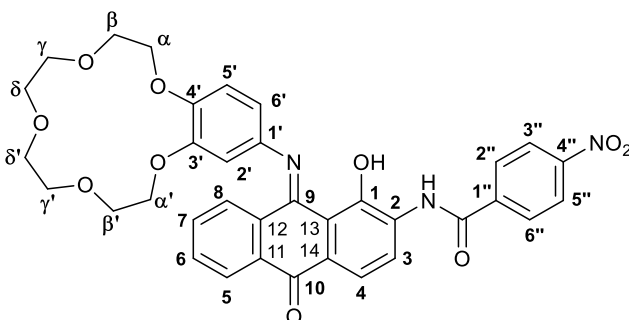
Т.пл. 155-157 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta/\text{м.д.}$ , J/Гц): 15,81 (с, 1H, OH); 8,16 (м, 1H, H-5); 7,64-7,58 (м, 2H, H-4, 6); 7,44 (м, 1H, H-8); 7,40 (м, 1H, H-7); 6,98 (д, 1H, H-3, J 8,5); 6,84 (д, 1H, H-5', J 8,5); 6,78 (д, 1H, H-2', J 2,4); 6,63 (дд, 1H, H-6', J 8,5 и 2,4); 6,12 (уш. с, 2H, NH<sub>2</sub>); 4,12-3,60 (м, 16H, -CH<sub>2</sub>-). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3458, 3335 (O-H, N-H); 3053 (C-H<sub>аром</sub>); 2923, 2866 (C-H<sub>алиф</sub>); 1641(C=O); 1602 (C=N); 1581, 1558 (C=C<sub>аром</sub>). Найдено, %: C 66,43; H 5,40; N 5,46.  $m/z$  504,1895 [M]<sup>+</sup>. C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %:

C 66,67; H 5,56; N 5,56. M = 504,1891.



**1'-(1-гидрокси-4-амино-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (33).** Коричневый порошок.

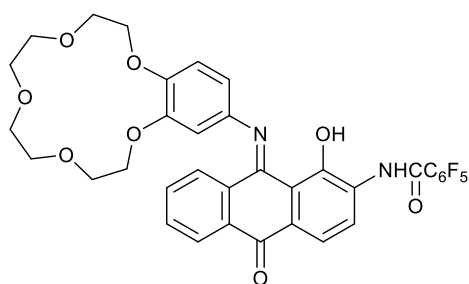
Т.пл. 165-167 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta/\text{м.д.}$ , J/Гц): 15,10 (с, 1H, OH); 8,81 (уш. с, 2H, NH<sub>2</sub>); 8,32 (м, 1H, H-5); 7,63 (м, 1H, H-6); 7,57 (м, 1H, H-8); 7,45 (м, 1H, H-7); 7,23 (д, 1H, H-3, J 8,5), 7,09 (д, 1H, H-2, J 8,5); 6,95 (д, 1H, H-5', J 8,5); 6,82 (д, 1H, H-2', J 2,4); 6,65 (дд, 1H, H-6', J 8,5 и 2,4); 4,10-3,52 (м, 16H, CH<sub>2</sub>). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3435, 3332 (O-H, N-H); 3061, 3044 (C-H<sub>аром</sub>); 2919, 2851 (C-H<sub>алиф</sub>); 1641(C=O); 1612 (C=N); 1595, 1555 (C=C<sub>аром</sub>). Найдено, %: C 66,52; H 5,58; N 5,63.  $m/z$  504,1893 [M]<sup>+</sup>. C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: C 66,67; H 5,56; N 5,56. M = 504,1891.



**1'-(1-гидрокси-2-N-(п-нитробензоиламино)-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (34).**

Коричневый порошок. Т.пл. 155-157 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta/\text{м.д.}$ , J/Гц): 17,38 (с, 1H,

ОН); 9,36 (с, 1H, NH); 8,78 (д, 1H, H-4,  $J$  8,3); 8,34-8,39 (м, 3H, H-5,3'',5''); 8,11-8,17 (м, 2H, H-2'',6''); 7,88 (д, 1H, H-3,  $J$  8,3); 7,59-7,66 (м, 1H, H-6); 7,56 (д, 1H, H-8,  $J$  8,2); 7,34-7,41 (м, 1H, H-7); 6,93 (д, 1H, H-5',  $J$  8,2); 6,67-6,74 (м, 2H, H-2',6'); 4,16-4,24 (м, 2H, H- $\alpha$ ); 4,02-4,11 (м, 2H, H- $\alpha'$ ); 3,93-4,00 (м, 2H, H- $\beta$ ); 3,87-3,93 (м, 2H, H- $\beta'$ ); 3,72-3,85 (м, 8H, H- $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $\delta$ ,  $\delta'$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ): 181,94 (C-10); 163,38 (NHCO); 160,32 (C-9); 156,28 (C-1); 150,59 (C-3'); 150,07 (C-4'); 148,30 (C-4''); 140,20 (C-1'); 137,85 (C-1''); 134,71 (C-11); 134,32 (C-2); 133,01 (C-6); 132,33 (C-7); 129,38 (C-8); 129,23 (C-14); 128,58 (C-5, 2'', 6''); 126,64 (C-12); 124,24 (C-3'',5''); 121,46 (C-4); 119,21 (C-3); 114,93 (C-13); 114,73 (C-5'); 114,25 (C-6'); 107,62 (C-2'); 71,20 (C- $\gamma$ ); 71,16 (C- $\gamma'$ ); 70,42 (C- $\delta$ ); 70,38 (C- $\delta'$ ); 69,54 (C- $\beta$ ); 69,34 (C- $\beta'$ ); 69,19 (C- $\alpha$ ); 69,01 (C- $\alpha'$ ). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3438 (O-H); 3360 (N-H); 3080, 3043 (C-H<sub>аром</sub>); 2960, 2928, 2915 (C-H<sub>алиф</sub>); 1686, 1653 (C=O); 1602 (C=N); 1589, 1557 (C=C<sub>аром</sub>); 1512, 1390 (NO<sub>2</sub>). Найдено, %: C 64,48; H 4,75; N 6,51.  $m/z$  676.1 [M+Na]<sup>+</sup>. C<sub>35</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. Вычислено, %: C 64,31; H 4,78; N 6,43.

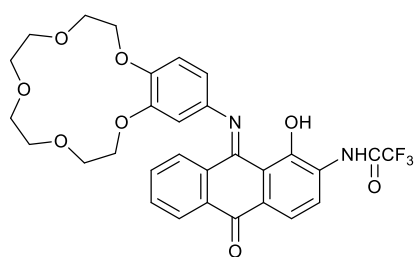


**1'-(1-гидрокси-2-N-пентафторбензоиламино-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (35).**

Темно-фиолетовые кристаллы. Т.пл. 165-167 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 17,27 (с, 1H, OH); 8,98 (с, 1H, NH); 8,73 (д, 1H, H-4,  $J$  8,4);

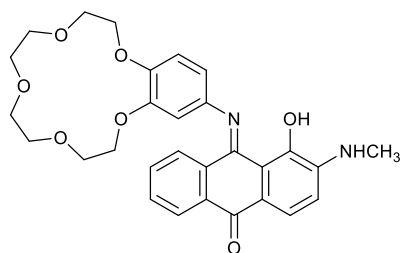
8,37 (дд, 1H, H-5,  $J$  7,9 и 1,3); 7,87 (д, 1H, H-3,  $J$  8,3); 7,62 (м, 1H, H-6); 7,53-7,57 (м, 1H, H-8); 7,37 (м, 1H, H-7); 6,89-6,94 (м, 1H, H-5'); 6,64-6,70 (м, 2H, H-2',6'); 4,16-4,22 (м, 2H, H- $\alpha$ ); 4,02-4,08 (м, 2H, H- $\alpha'$ ); 3,93-3,98 (м, 2H, H- $\beta$ ); 3,86-3,92 (м, 2H, H- $\beta'$ ); 3,74-3,84 (м, 8H, H- $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $\delta$ ,  $\delta'$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ): 181,98 (C-10); 160,23 (NHCO); 155,79 (C-9); 150,57 (C-3'); 148,25 (C-4'); 137,97 (C-1'); 135,03 (C-1''); 134,63 (C-11); 133,66 (C-2); 132,99 (C-6); 132,37 (C-7); 129,37 (C-8); 129,24 (C-14); 129,18 (C-3'',5''); 128,58 (C-5); 128,37 (C-2'',6''); 127,10 (C-12); 125,44 (C-4''); 121,94 (C-4); 118,99 (C-3); 115,13 (C-13); 114,72 (C-5'); 114,15 (C-6'); 107,54 (C-2'); 71,21 (C- $\gamma$ ); 71,16 (C- $\gamma'$ ); 70,43 (C- $\delta$ ); 70,38 (C- $\delta'$ ); 69,55 (C- $\beta$ ); 69,34 (C- $\beta'$ ); 69,20 (C- $\alpha$ ); 68,99 (C- $\alpha'$ ). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3752 (O-H); 3331 (N-H); 3064 (C-H<sub>аром</sub>); 2920, 2854

(CH<sub>2</sub>); 1682, 1657 (C=O); 1602 (C=N); 1588, 1534 (C=C<sub>аром</sub>); 1130 (C-F). Найдено, %: C 60,38; H 3,98; F 13,45; N 4,06. *m/z* 721,0 [M+Na]<sup>+</sup>. C<sub>35</sub>H<sub>27</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено, %: C 60,17; H 3,87; F 13,61; N 4,01.



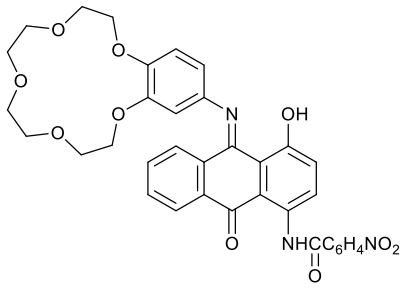
**1'-(1-гидрокси-2-N-трифторацетиламино-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (36).**

Темно-красный порошок. Т.пл. 153-155 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д., J/Гц): 17,34 (с, 1H, OH); 9,35 (с, 1H, NH); 8,58 (д, 1H, H-3, *J* 8,3); 8,35 (м, 1H, H-5); 7,82 (д, 1H, H-4, *J* 8,3); 7,63 (м, 1H, H-6); 7,56 (м, 1H, H-8); 7,38 (м, 1H, H-7); 6,92 (д, 1H, H-5', *J* 8,5); 6,66-6,71 (м, 2H, H-2',6'); 4,17-4,22 (м, 2H, H-α); 4,03-4,09 (м, 2H, H-α'); 3,94-3,99 (м, 2H, H-β); 3,87-3,92 (м, 2H, H-β'); 3,74-3,83 (м, 8H, H-γ,γ',δ,δ'). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д.): 181,94 (C-10); 160,16 (C-9); 156,25 (NHCO); 154,84 (C-1); 150,58 (C-3'); 148,38 (C-4'); 137,65 (C-1'); 134,50 (C-2); 133,11 (C-7); 132,50 (C-6); 131,96 (C-11); 129,38 (C-8); 129,12 (C-12); 128,62 (C-5); 128,36 (C-14); 127,77 (C-13); 122,18 (C-4); 118,49 (C-3); 115,14 (CF<sub>3</sub>); 114,66 (C-5'); 114,21 (C-6'); 107,53 (C-2'); 71,17 (C-δ); 71,13 (C-δ'); 70,42 (C-γ); 70,37 (C-γ'); 69,52 (C-β); 69,32 (C-β'); 69,15 (C-α); 68,98 (C-α'). ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3402 (O-H), 3333 (N-H); 3075 (C-H<sub>аром</sub>); 2932, 2860 (C-H<sub>алиф</sub>); 1719, 1655 (C=O); 1632 (C=N); 1588, 1541 (C=C<sub>аром</sub>); 1129 (C-F). Найдено, %: C 59,86; H 4,42; N 4,81. C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *m/z* 601,170 [M+H]<sup>+</sup>. Вычислено, %: C 60,00; H 4,53; N 4,66.



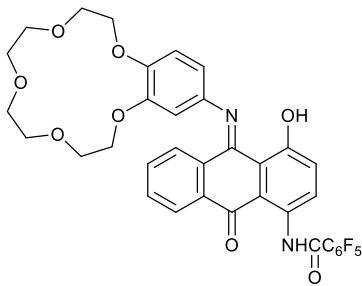
**1'-(1-гидрокси-2-метиламино-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (37).**

Темно-коричневые кристаллы. Т.пл. 171-173 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д., J/Гц): 15,61 (с, 1H, OH); 8,15 (м, 1H, H-5); 7,60-7,54 (м, 2H, H-4, 6); 7,46 (м, 1H, H-8); 7,39 (м, 1H, H-7); 7,03 (д, 1H, H-3, *J* 8,5); 6,85 (д, 1H, H-5', *J* 8,5); 6,79 (д, 1H, H-2', *J* 2,4); 6,64 (дд, 1H, H-6', *J* 8,5 и 2,4); 5,08 (м, 1H, NH); 4,12-3,60 (м, 16H, -CH<sub>2</sub>-); 3,09 (д, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* 5,5). ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3425 (O-H); 3347 (N-H); 3061 (C-H<sub>аром</sub>); 2985, 2896 (C-H<sub>алиф</sub>); 1674 (C=O); 1640 (C=N); 1585, 1564 (C=C<sub>аром</sub>). Найдено, %: C 66,43; H 5,40; N 5,46. C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: C 67,18; H 5,79; N 5,41.



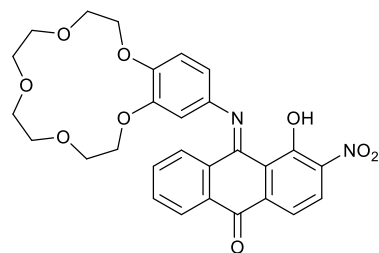
**1'-(1-гидрокси-4-N-(*n*-нитробензоиламино)-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (38).**

Темно-красный порошок. Т.пл.141-143 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 15,55 (с, 1H, OH); 13,24 (с, 1H, NH); 9,11 (д, 1H, H-3); 8,32 ((м, 1H, H-5); 8,12 (м, 2H, H-6,7); 7,67 (д, 2H, H-3'',5'',  $J$  8,5); 7,60-7,27 (м, 4H, H-2,2'',6'',8); 6,85 (д, 1H, H-5',  $J$  8,5); 6,59 (д, 1H, H-2',  $J$  2,4); 6,51 (дд, 1H, H-6',  $J$  8,5 и 2,4); 4,20-3,72 (м, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3405 (O-H); 3298 (N-H); 3056 ( $\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$ ); 2962, 2846 ( $\text{C}-\text{H}_{\text{алиф}}$ ); 1685 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1647 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1588, 1564 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ); 1523, 1351 ( $\text{NO}_2$ ). Найдено, %: С 64,06; Н 4,69; N 6,48.  $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_{10}$ . Вычислено, %: С 64,31; Н 4,78; N 6,43.



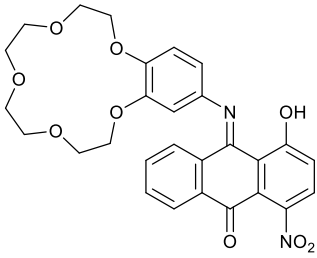
**1'-(1-гидрокси-4-N-пентафторбензоиламино)-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (39).**

Темно-фиолетовые кристаллы. Т.пл.141-143 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 15,49 (с, 1H, OH); 13,10 (с, 1H, NH); 8,97 (д, 1H, H-3); 8,18 ((м, 1H, H-5); 7,98 (м, 2H, H-6,7); 7,46-7,31 (м, 2H, H-2,8); 6,81 (д, 1H, H-5',  $J$  8,5); 6,59 (д, 1H, H-2',  $J$  2,4); 6,50 (дд, 1H, H-6',  $J$  8,5 и 2,4); 4,11-3,61 (м, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3358 (O-H, N-H); 3051 ( $\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$ ); 2926, 2875 ( $\text{CH}_2$ ); 1673 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1651 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1589 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ); 1203 (C-F). Найдено, %: С 60,04; Н 3,92; N 4,07.  $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{F}_5\text{N}_2\text{O}_8$ . Вычислено, %: С 60,17; Н 3,87; N 4,01.



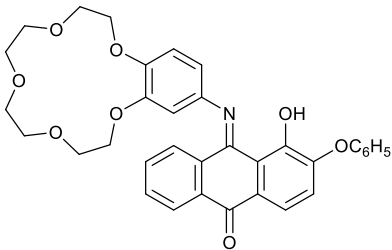
**1'-(1-гидрокси-2-нитро-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (40).**

Красно-коричневый порошок. Т.пл.156-158 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 15,71 (с, 1H, OH); 8,43 (д, 1H, H-3,  $J$  8,5); 8,02 (м, 1H, H-5); 8,14 (д, 1H, H-4,  $J$  8,5); 8,07 (м, 1H, H-8); 7,69 (м, 2H, H-6,7); 7,15 (д, 1H, H-5',  $J$  8,5); 6,92 (д, 1H, H-2',  $J$  2,4); 6,79 (дд, 1H, H-6',  $J$  8,5 и 2,4); 4,17-3,76 (м, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3378 (O-H); 3070 ( $\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$ ); 2921, 2862 ( $\text{CH}_2$ ); 1670 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1651 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1591 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ); 1511, 1357 ( $\text{NO}_2$ ). Найдено:  $m/z$  534,1629  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_9$ . Вычислено:  $M = 534,1633$ .



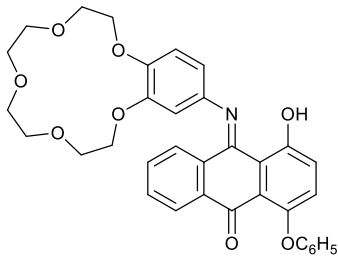
**1'-(1-гидрокси-4-нитро-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (41).** Красно-коричневый порошок.

Т.пл. 163-165 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 15,67 (с, 1H, OH); 8,27 (д, 1H, H-3,  $J$  8,5); 7,85 (м, 1H, H-5); 7,70 (м, 1H, H-6); 7,63 (м, 1H, H-7); 7,51 (д, 1H, H-2,  $J$  8,5); 7,39 (м, 1H, H-8); 7,03 (д, 1H, H-5',  $J$  8,5); 6,69 (м, 2H, H-2',6'); 4,30-3,85 (м, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3405 (O-H); 3068 ( $\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$ ); 2922, 2858 ( $\text{C}-\text{H}_{\text{алиф}}$ ); 1678 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1641 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1592 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ); 1512, 1359 ( $\text{NO}_2$ ). Найдено:  $m/z$  534,1631  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_9$ . Вычислено:  $M = 534,1633$ .



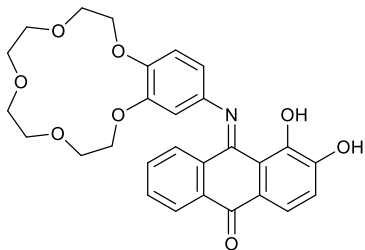
**1'-(1-гидрокси-2-фенокси-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (42).** Коричневый порошок.

Т.пл.: 192-193 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 15,52 (с, 1H, OH); 8,19 (м, 1H, H-5); 7,75-7,66 (м, 2H, H-4,6); 7,56-7,50 (м, 1H, H-7); 7,50-7,45 (м, 1H, H-8); 7,41-7,36 (м, 2H, H-3'',5''); 7,35 (д, 1H, H-3,  $J$  8,4); 7,16-7,10 (м, 1H, H-4''); 7,05-6,98 (м, 3H, H-5',2'',6''); 6,89 (д, 1H, H-2',  $J$  2,4); 6,70 (дд, 1H, H-6',  $J$  8,4 и 2,4); 4,12-4,04 (м, 2H, H- $\alpha$ ); 4,01-3,88 (м, 2H, H- $\alpha'$ ); 3,82-3,75 (м, 2H, H- $\beta$ ); 3,73-3,67 (м, 2H, H- $\beta'$ ); 3,66-3,57 (м, 8H, H- $\gamma,\gamma',\delta,\delta'$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ): 181,99 (C-10); 159,53 (C-9); 156,77 (C-2); 153,22 (C-1); 149,61 (C-4'); 149,10 (C-1''); 146,85 (C-3'); 140,26 (C-3'); 132,41 (C-6); 133,52 (C-11); 132,23 (C-7); 129,97 (C-8); 129,67 (C-3'',5''); 128,84 (C-12); 128,33 (C-14); 127,57 (C-5); 127,28 (C-4''); 123,42 (C-3); 119,00 (C-13); 117,26 (C-2'',6''); 114,54 (C-5'); 112,69 (C-6'); 106,85 (C-2'); 70,52 (C- $\delta$ ); 70,44 (C- $\delta'$ ); 69,73 (C- $\gamma$ ); 69,66 (C- $\gamma'$ ); 68,83 (C- $\beta$ ); 68,60 (C- $\alpha$ ); 69,57 (C- $\beta'$ ); 68,38 (C- $\alpha'$ ). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3435 (O-H); 3062 ( $\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$ ); 2913, 2862 ( $\text{C}-\text{H}_{\text{алиф}}$ ); 1655 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1618 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1585 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: C 70,44; H 5,61; N 2,38.  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{NO}_8$ . Вычислено, %: C 70,21; H 5,37; N 2,41.



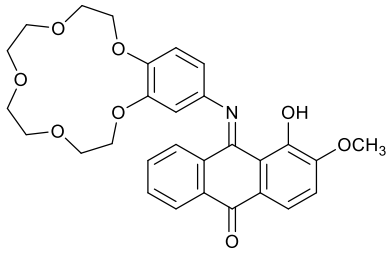
**1'-(1-гидрокси-4-фенокси-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (43).** Коричневый порошок. Т.пл.:

191-193 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 14,97 (с, 1H, OH); 7,94 (м, 1H, H-5); 7,64-7,59 (м, 1H, H-6); 7,50-7,44 (м, 1H, H-7); 7,38-7,27 (м, 5H, H-2,3,3'',5'',8); 7,07-7,02 (м, 1H, H-4''); 7,00 (д, 1H, H-5',  $J$  8,4); 6,91-6,87 (м, 2H, H-2'',6''); 6,86 (д, 1H,  $J = 2.3$ , H-2'); 6,69 (дд, 1H, H-6',  $J$  8.4 и 2.3); 4,11-4,04 (м, 2H, H- $\alpha$ ); 4,98-3,89 (м, 2H, H- $\alpha'$ ); 3,82-3,75 (м, 2H, H- $\beta$ ); 3,72-3,67 (м, 2H, H- $\beta'$ ); 3,66-3,57 (м, 8H, H- $\gamma, \gamma', \delta, \delta'$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ): 181,91 (C-10); 159,32 (C-9); 158,44 (C-4); 157,38 (C-1); 149,55 (C-3'); 146,72 (C-4'); 146,39 (C-1''); 140,81 (C-1'); 134,98 (C-11); 132,09 (C-6); 131,68 (C-7); 129,68 (C-8); 128,97 (C-12); 128,45 (C-2); 128,36 (C-3'',5''); 126,77 (C-5); 124,90 (C-3); 123,69 (C-14); 122,04 (C-4''); 117,78 (C-13); 116,30 (C-2'',6''); 114,55 (C-5'); 112,83 (C-6'); 106,92 (C-2'); 70,52 (C- $\delta$ ); 70,44 (C- $\delta'$ ); 69,74 (C- $\gamma$ ); 69,67 (C- $\gamma'$ ); 68,83 (C- $\beta$ ); 68,60 (C- $\alpha$ ); 69,57 (C- $\beta'$ ); 68,38 (C- $\alpha'$ ). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3436 (O-H); 3062 (C- $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 2913, 2862 (C- $\text{H}_{\text{алиф}}$ ); 1675 (C=O); 1612 (C=N); 1591, 1561 (C=C $_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: C 70,61; H 5,58; N 2,31.  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{NO}_8$ . Вычислено, %: C 70,21; H 5,37; N 2,41.



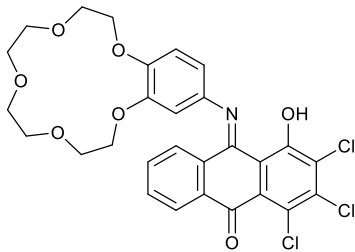
**1'-(1,2-дигидрокси-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (44).** Коричневый порошок. Т.пл.:

139-141 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 15,28 (с, 1H, OH); 8,25 (м, 1H, H-5); 7,96 (д, 1H, H-4,  $J$  8,5); 7,70 (м, 1H, H-6); 7,52 (м, 1H, H-7); 7,47 (д, 1H, H-3,  $J$  8,5); 7,31 (м, 1H, H-8); 7,05 (д, 1H, H-5',  $J$  8,5); 6,88 (д, 1H, H-2',  $J$  2,4); 6,74 (дд, 1H, H-6',  $J$  8,5 и 2,4); 4,10-4,05 (м, 2H, H- $\alpha$ ); 4,19-3,72 (м, 16H, - $\text{CH}_2$ -). ИК-НПВО ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ): 3431 (O-H); 3073 (C- $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 2917, 2866 (C- $\text{H}_{\text{алиф}}$ ); 1671 (C=O); 1653 (C=N); 1590, 1563 (C=C $_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: C 66,28; H 5,41; N 2,82.  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_8$ . Вычислено, %: C 66,53; H 5,35; N 2,77.



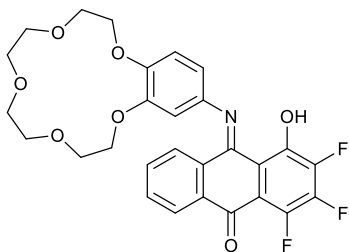
**1'-(1-гидрокси-2-метокси-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (45).** Коричневый порошок.

Т.пл.: 153-154 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 15,31 (с, 1H, OH); 8,16 (д, 1H, H-4,  $J$  8,5); 7,71 (м, 1H, H-5); 7,66 (м, 1H, H-6); 7,48 (м, 1H, H-7); 7,45 (д, 1H, H-3,  $J$  8,5); 7,31 (м, 1H, H-8); 7,01 (д, 1H, H-5',  $J$  8,5); 6,84 (д, 1H, H-2',  $J$  2,4); 6,66 (дд, 1H, H-6',  $J$  8,5 и 2,4); 4,08-4,06 (м, 2H, H- $\alpha$ ); 3,97-3,91 (м, 5H, H- $\alpha'$ ,  $\text{OCH}_3$ ); 3,80-3,76 (м, 2H, H- $\beta$ ); 3,71-3,68 (м, 2H, H- $\beta'$ ); 3,64-3,58 (м, 8H, H- $\gamma, \gamma', \delta, \delta'$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3408 (O-H); 3051 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 2960, 2947 ( $\text{C-H}_{\text{алиф}}$ ); 1655 ( $\text{C=O}$ ); 1651 ( $\text{C=N}$ ); 1587, 1560 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ). Найдено:  $m/z$  519,1890  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NO}_8$ . Вычислено:  $M = 519,1888$ .



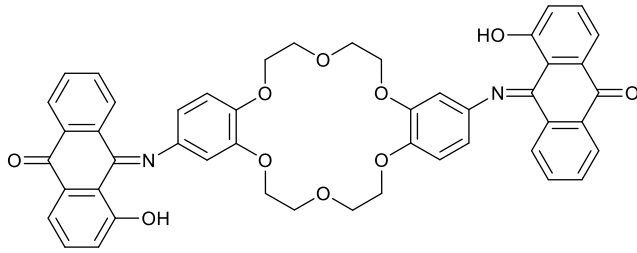
**1'-(1-гидрокси-2,3,4-трихлор-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (46).** Красно-коричневый порошок.

Т.пл.: 170-172 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 16,83 (с, 1H, OH); 8,12 (м, 1H, H-5); 7,63 (м, 1H, H-6); 7,52 (м, 1H, H-7); 7,43 (м, 1H, H-8); 6,97 (д, 1H, H-5',  $J$  8,5); 6,80 (д, 1H, H-2',  $J$  2,4); 6,68 (дд, 1H, H-6',  $J$  8,5 и 2,4); 4,16-3,72 (м, 16H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3432 (O-H); 3078, 3042 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 2949, 2915, 2857 ( $\text{C-H}_{\text{алиф}}$ ); 1672 ( $\text{C=O}$ ); 1638 ( $\text{C=N}$ ); 1590 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ); 1020 ( $\text{C-Cl}$ ). Найдено, %: C 56,35; H 3,96; Cl 17,82; N 2,16.  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{NO}_7$ . Вычислено, %: C 56,71; H 4,05; Cl 17,97; N 2,36.



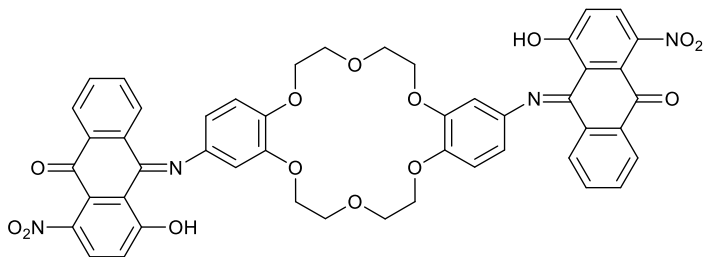
**1'-(1-гидрокси-2,3,4-трифтор-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (47).** Красно-коричневый порошок.

Т.пл. 159-161 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 16,90 (с, 1H, OH); 8,06 (м, 1H, H-5); 7,65 (м, 2H, H-6); 7,50 (м, 1H, H-7); 7,41 (м, 1H, H-8); 7,03 (д, 1H, H-5',  $J$  8,5); 6,95 (д, 1H, H-2',  $J$  2,4); 6,84 (дд, 1H, H-6',  $J$  8,5 и 2,4); 4,16-3,72 (м, 16H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3438 (O-H); 3056 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 2865 ( $\text{C-H}_{\text{алиф}}$ ); 1678 ( $\text{C=O}$ ); 1628 ( $\text{C=N}$ ); 1585 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ), 1252 ( $\text{C-F}$ ). Найдено, %: C 61,97; H 4,55; F 10,61; N 2,62.  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{NO}_7$ . Вычислено, %: C 61,88; H 4,42; F 10,50; N 2,58.



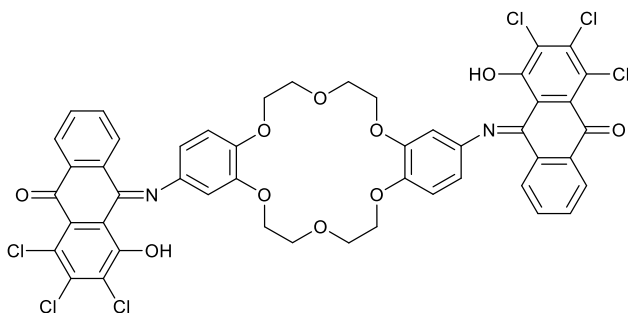
**1',1''-бис(1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-имино)-дibenзо-18-краун-6-эфир (48).** Коричневый порошок. Т.пл. 165-167 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ):

14,88 (с, 1H, OH); 8,26 (м, 2H, H-5); 7,80 (м, 2H, H-8); 7,61-7,55 (м, 4H, H-6,7); 7,50 (дд, 2H, H-4,  $J$  8,3 и 1,2); 7,38-7,30 (м, 4H, H-2,3); 6,92 (д, 2H, H-5',  $J$  8,4); 6,63 (д, 2H, H-2',  $J$  2,4); 6,58 (дд, 2H, H-6',  $J$  8,4 и 2,4); 4,18-3,76 (м, 16H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ). ИК-спектр ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3386 (O-H); 3073 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 2962, 2930 ( $\text{C-H}_{\text{алиф}}$ ); 1673 ( $\text{C=O}$ ); 1657 ( $\text{C=N}$ ); 1591 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: C 71,54; H 4,88; N 3,45.  $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_{10}$ . М,  $m/z$ : 802  $[\text{M}]^+$ . Вычислено, %: C 71,82; H 4,74; N 3,49.



**1',1''-бис(1-гидрокси-4-нитро-9,10-антрахинон-9-имино)-дibenзо-18-краун-6-эфир (49).** Красно-коричневый порошок. Т.пл. 174-176 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ):

15,58 (с, 2H, OH); 8,37 (д, 2H, H-3,  $J$  8,5); 8,11 (м, 2H, H-5); 7,68 (м, 2H, H-6); 7,58 (м, 2H, H-7); 7,50 (д, 2H, H-2,  $J$  8,5); 7,41 (м, 2H, H-8); 6,99 (д, 2H, H-5',  $J$  8,5); 6,65-6,59 (м, 4H, H-2',6'); 4,28-3,84 (м, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3432 (O-H); 3068 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 2935, 2876 ( $\text{C-H}_{\text{алиф}}$ ); 1683 ( $\text{C=O}$ ); 1643 ( $\text{C=N}$ ); 1588, 1564 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ); 1522, 1351 ( $\text{NO}_2$ ). Найдено, %: C 67,87; H 4,44; N 4,91. М,  $m/z$ : 847,2366  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{48}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_{12}$ . Вычислено, %: C 68,00; H 4,37; N 4,96. М = 847,2372.

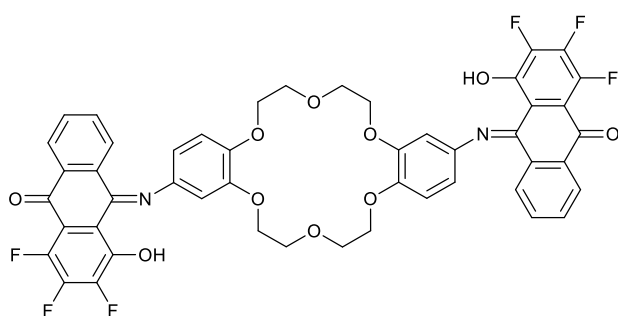


**1',1''-бис(1-гидрокси-2,3,4-трихлор-9,10-антрахинон-9-имино)-дibenзо-18-краун-6-эфир (50).** Красно-коричневый порошок. Т.пл. 161-163 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ - $\text{DMCO-d}_6$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ):

16,29 (с, 2H, OH); 8,12 (м, 2H, H-5); 7,68 (м, 2H, H-6); 7,56 (м, 2H, H-7); 7,46 (м, 2H, H-8); 6,98 (д, 2H, H-5',  $J$  8,5); 6,90 (д, 2H, H-2',  $J$  2,4); 6,77 (дд, 2H, H-6',  $J$  8,5 и 2,4); 4,08-3,65 (м, 16H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ). ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3437 (O-H); 3065 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ); 2920, 2875 (C-



$H_{\text{алиф}}$ ); 1670 (C=O); 1643 (C=N); 1593, 1570 (C=C<sub>аром</sub>); 1057 (C-Cl). Найдено, %: C 56,90; H 3,24; Cl 21,35; N 2,67.  $C_{48}H_{32}Cl_6N_2O_{10}$ . Вычислено, %: C 57,09; H 3,17; Cl 21,11; N 2,78.



**1',1''-бис(1-гидрокси-2,3,4-трифтор-9,10-антрахинон-9-имино)-дibenзо-18-**

**краун-6-эфир (51).** Т.пл. 171-173 °С.

Красно-коричневый порошок. ЯМР  $^1H$

( $CDCl_3$ - $DMCO-d_6$ ,  $\delta$ /м.д.,  $J$ /Гц): 16,90 (с,

2H, OH); 8,23 (м, 2H, H-5); 7,64 (м, 2H, H-

6); 7,50 (м, 2H, H-7); 7,41 (м, 2H, H-8); 7,03 (д, 2H, H-5',  $J$  8,5); 6,95 (д, 2H, H-2',  $J$

2,4); 6,80 (дд, 2H, H-6',  $J$  8,5 и 2,4); 4,10-3,72 (м, 16H,  $-CH_2CH_2-$ ). ИК ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3358

(O-H); 3047 (C-H<sub>аром</sub>); 2927, 2878 (C-H<sub>алиф</sub>); 1673 (C=O); 1645 (C=N); 1589 (C=C<sub>аром</sub>);

1230 (C-F). Найдено, %: C 63,09; H 3,57; F 12,81; N 3,13.  $C_{48}H_{32}F_6N_2O_{10}$ . Вычислено,

%: C 63,30; H 3,52; F 12,53; N 3,08.

## Выводы

1. Разработан селективный твердофазный метод синтеза  $\alpha$ -замещенных арилоксипроизводных тетрачлор- и тетрафторантрахинонов.

2. Фотохимическим методом получена серия новых краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона, содержащих донорные и акцепторные заместители в ядре антрахинона.

3. Показано, что полученные краунсодержащие имины 1-гидроксиантрахинона обладают свойствами таутомерных хромоионофоров: наблюдаемые спектральные изменения в ходе комплексообразования краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона соответствуют смещению таутомерного равновесия имин-енамин.

4. Установлено, что введение электроноакцепторных заместителей приводит к сдвигу прототропного таутомерного равновесия имин-енамин в сторону образования аминформы, в результате чего значительно увеличиваются катион-индуцированные спектральные изменения при комплексообразовании.

5. Впервые получены количественные данные о влиянии характера и положения заместителей на устойчивость сэндвичевых комплексов состава 2:1 краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона с катионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Показано, что введение акцепторных заместителей приводит к увеличению константы устойчивости  $K_{2:1}$  образующихся комплексов, по сравнению с  $K_{1:1}$ .

6. Проведенные исследования состава образующихся комплексов и измерение их констант устойчивости позволяют вести целенаправленный синтетический поиск оптических хемосенсоров для визуально-тестового селективного определения катионов металлов.

## Обозначения и сокращения

COSY – Гомоядерная корреляционная спектроскопия

DFT – Теория функционала плотности

En – Енаминная таутомерная форма

Im – Иминная таутомерная форма

MeCN – Ацетонитрил

NOESY – Корреляционная спектроскопия, основанная на ядерном эффекте Оверхаузера

B15K5 – Бензо-15-краун-5-эфир

ВПЗ – Внутримолекулярный перенос заряда

DMCO – Диметилсульфоксид

DMFA – Диметилформамид

ДПП – Длинноволновая полоса поглощения

MMA – Метилметакрилат

МО – Молекулярная орбиталь

РСА – Рентгеноструктурный анализ

СФТ – Спектрофотометрическое титрование

ТСХ – Тонкослойная хроматография

ЭД – Электронодонорный

ЭА – Электроноакцепторный

ЭСП – Электронные спектры поглощения

ЯМР – Ядерный магнитный резонанс

**Библиографический список**

1. Золотов, Ю. А. Перспективы развития аналитической химии / Ю. А. Золотов. – Москва : Наука, 2007. – 464 с.
2. Золотов, Ю. А. Химические тест-методы анализа / Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. – Москва : Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
3. Бочков, В. Н. Клиническая биохимия / В. Н. Бочков, А. Б. Добровольский, Н. Е. Кушлинский ; под ред. В. А. Ткачука. – 2-е издание дополненное и исправленное. – Москва : ГЭОТАР-МЕД. – 2004. – 512 с.
4. Optical chemosensors for water sample analysis / H. Sharma, N. Kaur, A. Singh [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – Vol. 4 (23). – P. 5154–5194.
5. Pak, Y. L. Recent Progress in Fluorescent Imaging Probes / Y. L. Pak, K. M. K. Swamy, J. Yoon // Sensors. – 2015. – Vol. 15 (9). – P. 24374-24396.
6. Wang, X. Development of biosensor technologies for analysis of environmental contaminants / X. Wang, X. Lu, J. Chen // Trends in Environmental Analytical Chemistry. – 2014. – Vol. 2. – P. 25-32.
7. Grundler, P. Chemical Sensors / P. Grundler. – Berlin ; Heidelberg : Springer, 2007. – 356 p.
8. Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications / Eds. E. V. Anslyn, B. Wang. – Wiley&Hoboken, 2011. – 498 p.
9. Wong, J. K.-H. Recent Advances in Macrocyclic Fluorescent Probes for Ion Sensing / J. K.-H. Wong, M. H. Todd, P. J. Rutledge // Molecules. – 2017. – Vol. 22. – P. 200–228.
10. Lieberzeit, P. A. Chemosensors in environmental monitoring: challenges in ruggedness and selectivity / P. A. Lieberzeit, F. L. Dickert // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – Vol. 393. – P. 467–472.
11. Donagh, C. Mc. Optical Chemical Sensors / C. Mc. Donagh, C. S. Burke, B. D. MacCraith // Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 108. – P. 400–422.

12. Fluorescent chemosensors: the past, present and future / T. Gunnlaugsson, E. Akkaya, J. Yoon, T. James // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – Vol. 46, № 23. – P. 7105–7123.
13. Saleem, M. Organic Material Based Fluorescent Sensor for  $Hg^{2+}$ : Brief Review on Recent Development / M. Saleem, M. Rafiq, M. Hanif // *Journal of Fluorescence*. – 2017. – Vol. 27. – P. 31–58.
14. Daly, B. Current developments in fluorescent PET sensors and switches / B. Daly, J. Ling, P. Silva // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – P. 4203–4211.
15. Combined “dual” absorption and fluorescence smartphone spectrometers / M. A. Hossain, J. Canning, S. Ast [et al.] // *Optics Letters*. – 2015. – Vol. 40. – P. 1737–1740.
16. Эггинс, Б. Химические и биологические сенсоры / Б. Эггинс. – Москва : Техносфера, 2005. – 336 с.
17. Demchenko, A. P. Basic principles / A. P. Demchenko // *Introduction to fluorescence sensing*. – New York : Springer Science + Business Media B.V., 2009. – P. 1–36.
18. Callan, J. F. Luminescent sensors and switches in the early 21st century / J. F. Callan, A. P. de Silva, D. C. Magri // *Tetrahedron*. – 2005. – Vol. 61. – P. 8551–8588.
19. Реакции образования комплексов краунсодержащих хемосенсоров с катионами, анионами и молекулами / В. А. Брень, А. Д. Дубоносов, А. В. Цуканов, В. И. Минкин // *Российский химический журнал*. – 2009. – Т. LIII. – С. 42–53.
20. Wu, Di. Fluorescent chemosensors: The past, present and future / Di Wu, A. Sedgwick, T. Gunnlaugsson // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – № 46. – P. 7105–7123.
21. Udhayakumari, D. Colorimetric and fluorescent chemosensors for  $Cu^{2+}$ . A comprehensive review from the years 2013–15 / D. Udhayakumari, S. Naha, S. Velmathi // *Analytical Methods*. – 2017. – Vol. 9. – P. 552–578.
22. Saini, R. Quinones based molecular receptors for recognition of anion and metal ions / R. Saini, N. Kaur, S. Kumar // *Tetrahedron*. – 2014. – Vol. 70. – P. 4285–4307.

23. Пирсон, Р. Д. Жесткие и мягкие кислоты и основания / Р. Д. Пирсон // Успехи химии. – 1971. – Т. 40 (7). – С. 1259–1282.
24. Optical methods for the detection of heavy metal ions / A. N. Uglov, A. Bessmertnykh-Lemeune, R. Guillard [et al.] // Russian Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 83 (3). – P. 196–224.
25. Gokel, G. W. Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models / G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber // Chemical Reviews. – 2004. – Vol. 104. – P. 2723–2750.
26. Фегтле, Ф. Химия комплексов «гость-хозяин». Синтез, структуры и применения / Ф. Фегтле ; под ред. Ф. Фегтле, Э. Вебера. – Москва : Мир, 1988. – 512 с.
27. Yeung, M. C. Luminescent cation sensors: from host-guest chemistry, supramolecular chemistry to reaction based mechanisms / M. C. Yeung, V. W. W. Yam // Chemical Society Reviews. – 2015. – Vol. 44. – P. 4192–4202.
28. Сидд, Дж. В. Супрамолекулярная химия : в 2 т : пер. с англ. / Дж. В. Сидд, Дж. Л. Этвуд. – Москва : Академкнига, 2007. – Т. 1. – 480 с.
29. Recent progress in the design and applications of fluorescence probes containing crown ethers / J. Li, D. Yim, W.-D. Jang, J. Yoon // Chemical Society Reviews. – 2017. – Vol. 46, № 9. – P. 2367–2650.
30. Ушаков, Е. Н. Принципы дизайна оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров / Е. Н. Ушаков, М. В. Алфимов, С. П. Громов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – С. 39–59.
31. Ushakov, E. N. Crown Ether-Based Optical Molecular Sensors and Photocontrolled Ionophores / E. N. Ushakov, M. V. Alfmov, S. P. Gromov // Macrocyclics. – 2010. – Vol. 3 (4). – P. 189–200.
32. Chemosensors with crown ether-based receptors / V. I. Minkin, A. D. Dubonosov, V. A. Bren, A. V. Tsukanov // ARKIVOC. – 2008. – № 4. – P. 90–102.
33. Investigation of the azacrown-ether substituted naphthopyranes / A. V. Chebun'kova, S. P. Gromov, Y. P. Strokach [et al.] // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2005. – Vol. 430. – P. 67–73.

34. Синтез и комплексообразующие свойства фотохромных бензохроменов, содержащих фрагменты аза- и диаза-18-краун-6-эфиров / О. А. Федорова, Ю. П. Строкач, А. В. Чебунькова [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2006. – Т. 55, № 2. – С. 280–287.
35. Investigation of cation complexation behavior of azacrown ether substituted benzochromene / O. A. Fedorova, F. Maurel, A. V. Chebun'kova [et al.] // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2007. – Vol. 20, № 7. – P. 469–483.
36. Synthesis of chromogenic crown-ethers and liquid-liquid extraction of alkaline earth metal ions / Y. Katayama, R. Fukuda, T. Iwasaki [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 1988. – Vol. 204. – P. 113–125.
37. Highly sensitive and selective fluorometric off–on  $K^+$  probe constructed via host-guest molecular recognition and aggregation-induced emission / X. Wang, J. Hu, T. Liu [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22. – P. 8622–8628.
38. Ельцов, А. В. Органические фотохромы / А. В. Ельцов ; под ред. А. В. Ельцова. – Ленинград : Химия, 1982. – 288 с.
39. Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part VI. Syntheses and structural investigation of salicylaldimine and naphthaldimine derivatives / S. Bilge, Z. Kiliç, Z. Hayvali [et al.] // Journal of Chemical Sciences. – 2009. – Vol. 121, № 6. – P. 989–1001.
40. Tautomeric crown-containing chemosensors for alkali-earth metal cations / A. D. Dubonosov, V. I. Minkin, V. A. Bren [et al.] // Tetrahedron, 2008. – Vol. 64. – P. 3160–3167.
41. Dubonosov, A. D. Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology / A. D. Dubonosov, V. A. Bren, V. I. Minkin ; Ed. L. Antonov. – Weinheim : Wiley-VCH, 2016. – 400 p.
42. Organic molecular chemosensors / V. I. Minkin, A. V. Tsukanov, A. D. Dubonosov, V. A. Bren // Journal of Molecular Structure. – 2011. – Vol. 998. – P. 179–191.

43. Benzoid–Quinoid Tautomerism of Schiff Bases and Their Structural Analogs: LV. Crown-Containing N-Phenylimines Derived from ortho-Hydroxycarbalddehydes of the Coumarin Series / V. I. Minkin, A. D. Dubonosov, V. A. Bren [et al.] // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – Vol. 49. – P. 374–378.
44. Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology / Ed. L. Antonov. – Weinheim: Wiley-VCH? 2016. – 375 p.
45. Antonov, L. M. Tautocrowns: a concept for a sensing molecule with an active side-arm / L. M. Antonov, V. B. Kurteva, S. Simeonov // *Tetrahedron*. – 2010. – Vol. 66. – P. 4292–4297.
46. Tautocrowns: Aza-15-Crown Moiety Conjugated to a Tautomeric Schiff Base / V. Deneva, N. Burdzhiev, E. Stanoeva, L. Antonov // *Spectroscopy Letters*. – 2010. – Vol. 43. – P. 22–27.
47. 4-Hydroxy-1-naphthaldehydes: proton transfer or deprotonation / Y. Manolova, V. Kurteva, L. Antonov [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – P. 10238–10249.
48. Solvent control of intramolecular proton transfer: is 4-hydroxy-3-(piperidin-1-ylmethyl)-1-naphthaldehyde a proton crane? / Y. Manolova, H. Marciniak, S. Tschierlei [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19. – P. 7316–7325.
49. Tautomerism as primary signaling mechanism in metal sensing: the case of amide group / V. Deneva, G. Dobrikov, A. Crochet [et al.] // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – Vol. 15. – P. 1898–1906.
50. Lađarevic, J. Tautomerism in 8-(phenyldiazenyl)quinolin-5-ol: An attempt for pH activated rotary switch / J. Lađarevic, D. Mijin, L. Antonov // *Dyes and Pigments*. – 2020. – Vol. 182. – P. 108628.
51. Горелик, М. В. Химия антрахинонов и их производных / М. В. Горелик. – Москва : Химия, 1983. – 296 с.
52. Файн, В. Я. 9,10-Антрахиноны и их применение / В. Я. Файн. – Москва : Центр фотохимии РАН, 1999. – 92 с.



53. Горностаев, Л. М. Избранные главы химии хинонов и хиноидных соединений: монография / Л. М. Горностаев. – Красноярск : Красноярский гос. пед. ун-т им. В. П. Астафьева, 2013. – 154 с.
54. Langdon-Jones, E. E. The coordination chemistry of substituted anthraquinones: Developments and applications / E. E. Langdon-Jones, S. J. A. Pope // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2014. – Vol. 269. – P. 32–53.
55. Ossowski, T. Aza-crown ethers with quinone side chains: synthesis, complexation, and protonation / T. Ossowski, H. Schneider // *Chemische Berichte*. – 1990. – Vol. 123. – P. 1673–1677.
56. Potentiometric and spectrophotometric studies of the equilibria between silver (I) ion and crown ethers containing chromophore substituents in propylene carbonate / T. Ossowski, J. Kira, D. Rogowska [et al.] // *Journal of the Chemical Society Dalton Transaction*. – 2000. – Vol. 1. – P. 689–696.
57. Potentiometric, spectrophotometric, and AM1d studies of the equilibria between silver (I) ion and monoaza-crown ethers with anthraquinone in various solvents / J. Kira, P. Niedzialkowski, D. Zarzeczanska [et al.] // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2013. – Vol. 66. – P. 2141–2151.
58. Erk, Ç. Novel macrocycles. Part 6. Synthesis, structures and cation binding from optical spectroscopy of 9,10-anthraquinone-crown ethers / Ç. Erk, E. G. Erbay // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. – 2000. – Vol. 36. – P. 229–241.
59. Banerjee, T. Competitive binding of Ba<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> to 18-crown-6 in a receptor with a 1-methoxyanthraquinone analogue as the other binding site / T. Banerjee, M. Suresh, H. N. Ghosh, A. Das. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 30. – P. 4680–4690.
60. Klimenko, L. S. Photochemical synthesis of dibenzo-18-crown-6 ligands containing two 1-hydroxy-2-R-9,10-anthraquinone-9-imino side arms / L. S. Klimenko, S. Z. Kusov, V. M. Vlasov // *Mendeleev Communications*. – 2002. – Vol. 12, № 3. – P. 102–103.

61. Solid-state photochemical reactions of 1-aryloxy(1-arylthio)-9,10-anthraquinone derivatives / L. S. Klimenko, S. Z. Kusov, V. M. Vlasov [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2006. Vol. 16, № 4. – P. 224–225.
62. Краунсодержащие нафто- и антрахиноны: синтез и комплексообразование с катионами щелочных и щелочноземельных металлов / Т. П. Мартьянов, Е. Н. Ушаков, В. А. Савельев, Л. С. Клименко // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2012. – № 12. – С. 2261–2273.
63. Мартьянов, Т. П. Влияние межхромофорных стэкинг-взаимодействий на устойчивость сэндвичевых комплексов 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминобензо-15-краун-5-эфира с катионами металлов / Т. П. Мартьянов, Е. Н. Ушаков, Л. С. Клименко // *Макрогетероциклы*. – 2013. – Т. 6, № 3. – С. 240–244.
64. Tautomeric chromoionophores derived from 1-aryloxyanthraquinones and 4'-aminobenzo-15-crown-5 ether: sandwich complex formation enhanced by interchromophoric interactions / T. P. Martyanov, L. S. Klimenko, V. I. Kozlovskiy, E. N. Ushakov // *Tetrahedron*. – 2017. – Vol. 73. – P. 681–691.
65. Quang, D. T. Fluoro- and chromogenic chemodosimeters for heavy metal ion detection in solution and biospecimens / D. T. Quang, J. S. Kim // *Chemical Reviews*. – 2010. – Vol. 110. – P. 6280–6301.
66. Udhayakumari, D. Colorimetric and fluorescent chemosensors for Cu<sup>2+</sup>. A comprehensive review from the years 2013–15 / D. Udhayakumari, S. Naha, S. Velmathi // *Analytical Methods*. – 2017. – Vol. 9. – P. 552–578.
67. Diaminoanthraquinone-linked polyazamacrocycles: efficient and simple colorimetric sensor for lead ion in aqueous solution / E. Ranyuk, C. M. Douaihy, A. Bessmertnykh [et al.] // *Organic Letters*. – 2009. – Vol. 11, № 4. – P. 987–990.
68. Rational design of aminoanthraquinones for colorimetric detection of heavy metal ions in aqueous solution / E. Ranyuk, A. Uglov, M. Meyer [et al.] // *Dalton Transaction journal*. – 2011. – Vol. 40. – P. 10491–10502.

69. Kumar, S. Nature of 1-(2-aminoethylamino)-anthracene-9, 10-diones - Cu(II) Interactions Responsible for Striking Colour Changes / S. Kumar, N. Kaur // *Supramolecular Chemistry*. – 2006. – № 18. – P. 137–140.
70. Kaur, N. Colorimetric recognition of Cu (II) by (2-dimethylaminoethyl) amino appended anthracene-9,10-diones in aqueous solutions: deprotonation of aryl amine NH responsible for colour changes / N. Kaur, S. Kumar // *Dalton Transaction journal*. – 2006. – Vol. 31. – P. 3766–3771.
71. Kaur, N. Near-IR region absorbing 1,4-diaminoanthracene-9,10-dione motif based ratiometric chemosensors for Cu<sup>2+</sup> / N. Kaur, S. Kumar // *Tetrahedron*. – 2008. – № 64. – P. 3168–3175.
72. Kaur, N. A differential receptor for selective and quantitative multi-ion analysis for Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> / N. Kaur, S. Kumar // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – № 49. – P. 5067–5069.
73. N,N-dimethylaminoethylaminoanthrone – A chromofluorogenic chemosensor for estimation of Cu<sup>2+</sup> in aqueous medium and HeLa cells imaging / A. Kumar, V. Vanita, A. Walia, S. Kumar // *Sensors and Actuators*. – 2013. – № 177. – P. 904–912.
74. Wu, S. P. Colorimetric sensing of Cu (II): Cu (II) induced deprotonation of an amide responsible for color changes / S. P. Wu, K. J. Du, Y. M. Sung // *Dalton Transaction journal*. – 2010. – № 39. – P. 4363–4368.
75. Wu, S. P. Colorimetric sensing of Cu (II) by 2-methyl-3-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-1,4-naphthoquinone: Cu (II) induced deprotonation of NH responsible for color changes / S. P. Wu, R. Y. Huang, K. Du // *Dalton Transaction journal*. – 2009. – Vol. 24. – P. 4735–4740.
76. Kaur, N. Single molecular colorimetric probe for simultaneous estimation of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> / N. Kaur, S. Kumar // *Chemical Communications*. – 2007. – Vol. 29. – P. 3069–3070.
77. Colorimetric Hg<sup>2+</sup> Sensing in Water: From Molecules toward Low-Cost Solid Devices / E. Ermakova, J. Michalak, M. Meyer [et al.] // *Organic Letters*. – 2013. – № 15. – P. 662–665.

78. New Hg<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> selective colorimetric sensor based on thiourea subunits / H. Yang, Z.-G. Zhou, F.-Y. Li, T. Yi // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2007. – № 10. – P. 1136–1139.
79. Detection of Cu<sup>II</sup> by a Chemodosimeter-Functionalized Monolayer on Mesoporous Silica / H. J. Kim, S. J. Lee, S. Y. Park [et al.] // *Advanced Materials*. – 2008. – № 20. – P. 3229.
80. Preferential binding of the magnesium ion by anthraquinone based chromogenic receptors / P. Kar, M. Suresh, D. K. Kumar [et al.] // *Polyhedron*. – 2007. – № 26. – P. 1317–1322.
81. Monodisperse glycidyl-functional polymer particles in the micron-size range by seeded polymerization / D. H. Park, S. O. Kang, H. J. Lee [et al.] // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2001. – № 22. – P. 638–645.
82. Kadarkaraisamy, M. Selective luminescence detection of cadmium(II) and mercury(II) utilizing sulfur-containing anthraquinone macrocycles (part 2) and formation of an unusual Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> -crown ether dimer via reduction of Hg(II) by DMF / M. Kadarkaraisamy, A. G. Sykes // *Polyhedron*. – 2007. – № 26. – P. 1323–1330.
83. Kim, H. J. ICT-based Cu(II)-sensing 9,10-anthraquinonecalix[4]crown / H. J. Kim, S. H. Kim, J. H. Kim // *Tetrahedron Letters*. – 2009. – № 50. – P. 2782–2786.
84. Site-Selective Imination of an Anthracenone Sensor: Selective Fluorescence Detection of Barium(II) / P. N. Basa, A. Bhowmick, M. M. Schulz, A. G. Sykes // *The Journal Organic Chemistry*. – 2011. – № 76. – P. 7866–7871.
85. A simple aza-crown ether containing an anthraquinone fluorophore for the selective detection of Mg(II) in living cells / V. Balasubramanian, R. Srinivasan, R. Miskimins, A. G. Sykes // *Tetrahedron*. – 2016. – Vol. 72 (1). – P. 205–209.
86. Ghosh, K. Anthraquinone coupled benzothiazole-based receptor for selective sensing of Cu<sup>2+</sup> / K. Ghosh, D. Kar // *Journal of Inclusion Phenomena Macroscopic Chemistry*. – 2013. – Vol. 77. – P. 67–74.

87. Highly optically selective and electrochemically active chemosensor for copper (II) based on triazole-linked glucosyl anthraquinone / Y. J. Zhang, X. P. He, M. Hua [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2011. – № 88. – P. 391–395.
88. Novel Optical/Electrochemical Selective 1,2,3-Triazole Ring-Appended Chemosensor for the Al<sup>3+</sup> Ion / S. H. Kim, H. S. Choi, J. Kim [et al.] // *Organic Letters*. – 2010. – № 12. – P. 560–563.
89. Pd(0)-catalyzed amination in the synthesis of planar-chiral macrobicyclic compounds comprising 1,5-disubstituted anthraquinone moiety / O. K. Grigorova, A. D. Averin, O. A. Maloshitskaya [et al.] // *Macroheterocycles*. – 2016. – Vol. 9 (4). – P. 418–424.
90. Averin, A. D. Synthesis of polymacrocyclic compounds via Pd-catalyzed amination and evaluation of their derivatives as metal detectors. / A. D. Averin, I. P. Beletskaya // *Pure and Applied Chemistry*. – 2019. – Vol. 91 (4). – P. 633–651.
91. Cui, Y. Interlocked chiral nanotubes assembled from quintuple helices / Y. Cui, S. J. Lee, W. Lin // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – № 125 (20). – P. 6014–6015.
92. Supramolecular assembly of poly (phenylene vinylene) with crown ether substituents to form nanoribbons / Y.-H. Luo, H.-W. Liu, F. Xi [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – № 125 (21). – P. 6447–6451.
93. Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacer / Q. Sun, H. Wang, C. Yang, Y. Li // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – № 13 (4). – P. 800–806.
94. Gokel, G. W. Macrocyclic polyether syntheses / G. W. Gokel, S. H. Korzeniowski. – Berlin : Springer : Verlag, 1982. – Chapter 6. – 412 p.
95. Multisignaling opticelectrochemical sensor for Hg<sup>2+</sup> based on a rhodamine derivative with a ferrocene unit / H. Yang, Z. Zhou, K. Huang [et al.] // *Organic Letters*. – 2007. – Vol. 9. – P. 4729–4732.
96. Multisignal chemosensor for Cr<sup>3+</sup> and its application in bioimaging / K. Huang, H. Yang, Z. Zhou [et al.] // *Organic Letters*. – 2008. – Vol. 10. – P. 2557–2560.

97. Alfimov, M. V. Photoswitchable molecular receptors / M. V. Alfimov, O. A. Fedorova, S. P. Gromov // *Journal of Photochemistry Photobiology A*. – 2003. – Vol. 158. – P. 183–198.
98. Andreasson, J. Molecules with a sense of logic: a progress report / J. Andreasson, U. Pischel // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44, № 5. – P. 1053–1069.
99. Highlights of metal ion-based photochemical switches / A. Bianchi, E. Delgado-Pinar, E. Garcia-Espana [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 260. – P. 156–215.
100. Ghale, G. Dynamically analyte-responsive macrocyclic host-fluorophore systems / G. Ghale, W. M. Nau // *Accounts of Chemical Research*. – 2014. – Vol. 47, № 7. – P. 2150–2159.
101. Fluorescent probes for dual and multi analyte detection / L. Yu, S. Wang, K. Huang [et al.] // *Tetrahedron*. – 2015. – Vol. 71, № 29. – P. 4679–4706.
102. Егоров, А. А. Химические сенсоры: классификация, принципы работы, области применения / А. А. Егоров, М. А. Егоров, Ю. И. Царева // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. – 2008. – Т. 6 – С. 1-17.
103. Portable diagnosis method of hyperkalemia using potassium-recognizable poly(*n*-isopropylacrylamide-co-benzo-15-crown-5-acrylamide) copolymers / H.-R. Yu, X.-J. Ju, R. Xie [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2013. – № 85. – P. 6477–6484.
104. Shibaev, V. P. Photochromic LC copolymers containing crown ether groups / V. P. Shibaev, A. S. Medvedev, A. U. Bobrovsky // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. – Vol. 46. – P. 6532–6541.
105. A crown-ether-based moldable supramolecular gel with unusual mechanical properties and controllable electrical conductivity prepared by cation-mediated cross-linking / J. Park, K.Y. Kim, C. Kim [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2018. – № 9 (28). – P. 3900–3907.
106. Wu, H.-G. A novel ion-imprinted hydrogel for recognition of potassium ions with rapid response / H.-G. Wu, X.-J. Ju, R. Xie // *Polymer for Advanced Technologies*. – 2011. – № 22 (9). – P. 1389–1394.

107. Кузнецов, В. В. Чувствительные элементы оптических сенсоров на основе полистирола с ковалентно иммобилизованными реагентами / В. В. Кузнецов, С. В. Шереметьев // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62, № 3. – С. 303–311.
108. Safavi, A. Design of a copper (II) optode based on immobilization of dithizone on a triacetylcellulose membrane / A. Safavi, M. Bagheri // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Vol. 107. – P. 53–58.
109. Михайлов, О. В. Желатин - иммобилизованные металлокомплексы / О. В. Михайлов. – Москва : Научный мир, 2004. – 236 с.
110. Гавриленко, Н. А. Сорбционное модифицирование полиметакрилатной матрицы и создание индикатора для экспрессного определения железа (II, III) / Н. А. Гавриленко, Г. М. Мокроусов, Р. А. Гавриленко // Аналитика и контроль. – 2003. – Т. 7, № 1. – С. 50–53.
111. Гавриленко, Н. А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение меди(II) с использованием неокупроина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице / Н. А. Гавриленко, Н. В. Саранчина, М. А. Гавриленко // Аналитика и контроль. – 2016. – Т. 20, № 4. – С. 330–336.
112. Solid-Phase Spectrophotometric Iodometric Determination of Nitrite and Selenium (IV) Using a Polymethacrylate Matrix / N. A. Gavrilenko, N. V. Saranchina, F. Dmitriy, M. A. Gavrilenko // Journal of Analytical Chemistry. – 2017. – Vol. 72, № 5. – P. 476–480.
113. Automation of optical control of metal ions in liquid using a smartphone / N. V. Saranchina, E. V. Urazov, M. M. Gavrilenko, N. A. Gavrilenko // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 970. – P. 290–296.
114. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей / С. Б. Саввин, В. В. Кузнецов, С. В. Шереметьев, А. В. Михайлова // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII, № 2. – С. 7–16.
115. Саввин, С. Б. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов / С. Б. Саввин, В. П. Дедкова, О.П. Швоева // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 3. – С. 203–216.

116. Patterned Paper as a Platform for Inexpensive, Low-Volume, Portable Bioassays / A. W. Martinez, S. T. Phillips, M. J. Butte, G. M. Whitesides // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – Vol. 46. – P. 1318–1320.
117. Naked-eye and Selective Detection of Mercury (II) Ions in Mixed Aqueous Media Using a Cellulose-based Support / C. Diez-Gil, A. Caballero, I. Ratera [et al.] // *Sensors*. – 2007. – Vol. 7. – P. 3481–3488.
118. A Highly Selective Colorimetric Aqueous Sensor for Mercury / R. Shunmugam, G. J. Gabriel, C. E. Smith [e al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2008. – Vol. 14. – P. 3904–3907.
119. Zhang, X. Functional surface modification of natural cellulose substances for colorimetric detection and adsorption of  $Hg^{2+}$  in aqueous media / X. Zhang, J. Huang. // *Chemical Communication*. – 2010. – Vol. 46. – P. 6042–6044.
120. Test Strips for Heavy-Metal Ions Fabricated from Nanosized Dye Compounds / Y. Takahashi, H. Kasai, H. Nakanishi, T. M. Suzuki. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – Vol. 45. – P. 913–916.
121. Авторское свидетельство 436819 СССР. Способ получения хлорпроизводных 2-аминоантрахинона: № 1764377/23-4 : Заявл. 27.03.72: Опубл. 25.07.74 / Гудзенко В. И., Лейченко Л. Д. – 2 с.
122. Мартьянов, Т. П. Олигоэфирные производные 1-феноксиантрахинона: синтез, фотохромизм и комплексообразование с катионами металлов / Т. П. Мартьянов, Л. С. Клименко, Е. Н. Ушаков // *Журнал органической химии*. – 2016. – № 8. – С. 1136–1146.
123. Troshkova, N. M. Synthesis of Fluorine-Containing Poly(phenylamino)-1,4-naphthoquinones / N. M. Troshkova, L. I. Goryunov, V. D. Shteingarts // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – Vol. 46. – P. 1585–1587.
124. Aminodefluorination of 2-X-pentatluoro-1,4-naphthoquinones (X =  $NH^tBu$ ,  $NEt_2$ , and  $OMe$ ) / N. M. Troshkova, L. I. Goryunov, Yu. V. Gatilov [et al.] // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2010. – Vol. 131. – P. 70–77.



125. Synthesis and cytotoxicity evaluation of polyfluorinated 1,4-naphthoquinones containing amino acid substituents / N. M. Troshkova, L. I. Goryunov, V. D. Shteingarts [et al.] // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2014. – 164. – P. 18–26.
126. Горностаев, Л. М. О реакции 1,2,3,4-тетрафтор-9,10-антрахинона с тиофенолами / Л. М. Горностаев, Т. И. Лаврикова, Е. В. Арнольд // *Журнал органической химии*. – 1992. – Т. 28. – С. 2291-2293.
127. Loskutov, V. A. Effects of solvent and temperature on the reaction of 1,2,3,4-tetrafluoroanthraquinone with 4-tert-butylbenzenethiol / V. A. Loskutov // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – Vol. 49 (10). – P. 1470–1473.
128. Tanaka, K. *Solvent-free Organic Synthesis* / K. Tanaka. – Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – 433 p.
129. Klimenko, L. S. Photochemical synthesis of dibenzo-18-crown-6 ligands containing two 1-hydroxy-2-R-9,10-anthraquinone-9-imino side arms / L. S. Klimenko, S. Z. Kusov, V. M. Vlasov // *Mendeleev Communications*. – 2002. – Vol. 12, № 3. – P. 102–103.
130. Gritsan, N. P. Photochromism of quinoid compounds: properties of photo-induced ana-quinones / N. P. Gritsan, L. S. Klimenko // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1993. – Vol. 70. – P. 103–117.
131. . Experimental and quantum chemical study of the reactions of 1,10-anthraquinones with alcohols and amines / N. P. Gritsan, L. S. Klimenko, Z. V. Leonenko [et al.] // *Tetrahedron*. – 1995. – Vol. 51, № 10. – P. 3061–3076.
132. Solid-state photochemical reactions of 1-aryloxy-9,10-anthraquinone derivatives / L. S. Klimenko, S. Z. Kusov, V. M. Vlasov [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2006. – Vol. 16. – P. 224–226.
133. Structures and tautomeric interconversions of anthraquinone imine derivatives / A. V. Yatsenko, V. A. Tafeenko, S. G. Zhukov [et al.] // *Structural Chemistry*. – 1997. – Vol. 8, № 3. – P. 197–204.
134. Фиалков, Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю. Я. Фиалков. – Л. : Химия, 1990. – 240 с.

135. Сольватохромия: проблемы и методы / под ред. Н. Г. Бахшиева. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1989. – 320 с.
136. Бахшиев, Н. Г., Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий. Процессы сольватации и комплексообразования / Н. Г. Бахшиев. – СПб : Изд-во СПбГУ, 2005. – 500 с.
137. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry / Ed. C. Reichardt. – Germany : Wiley-VCH, 2003. – 711 p.
138. Bis- and Oligo(benzocrown ether)s / H. An, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, Z. Yan // Chemical Reviews. – 1994. – Vol. 94 (4). – P. 939–991.
139. Positively  $K^+$ -Responsive Membranes with Functional Gates Driven by Host-Guest Molecular Recognition / Z. Liu, F. Luo, X.-J. Ju [et al.]. – doi:10.1002/adfm.201201251 // Advanced Functional Materials. – 2012. – Vol. 22 (22). – P. 4742–4750.
140. Insights into the Effects of 2:1 “Sandwich-Type” Crown-Ether/Metal-Ion Complexes in Responsive Host–Guest Systems / H.-R. Yu, J.-Q. Hu, X.-H. Lu [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – Vol. 119 (4). – P. 1696–1705.
141. A novel ion-imprinted hydrogel for recognition of potassium ions with rapid response / H.-G. Wu, X.-J. Ju, R. Xie [et al.]. – doi:10.1002/pat.1843 // Polymers for Advanced Technologies. – 2011. – Vol. 22 (9). – P. 1389–1394.
142. A crown-ether-based moldable supramolecular gel with unusual mechanical properties and controllable electrical conductivity prepared by cation-mediated cross-linking / J. Park, K. Y. Kim, C. Kim [et al.] // Polymer Chemistry. – 2018. – Vol. 9 (28). – P. 3900–3907.
143. Portable Diagnosis Method of Hyperkalemia Using PotassiumRecognizable Poly(N-isopropylacrylamide-co-benzo-15-crown-5- acrylamide) Copolymers / H.-R. Yu, X.-J. Ju, R. Xie [et al.] // Analytical Chemistry. – 2013. – Vol. 85 (13). – P. 6477–6484.
144. Photoswitchable molecular pincers: synthesis, self-assembly into sandwich complexes and ion-selective intramolecular [2+2]-photocycloaddition of an unsaturated

- bis-15-crown-5 ether / S. P. Gromov, O. A. Fedorova, E. N. Ushakov [et al.] // *Journal of the Chemical Society. Perkin Transaction 2.* – 1999. – Vol. 7. – P. 1323–1330.
145. . Self-assembly of a (benzothiazolyl)ethenylbenzocrown ether into a sandwich complex and stereoselective [2+2] photocycloaddition / S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, Yu. V. Fedorov [et al.]. – doi:10.1007/s11172-006-0005-9 // *Russian Chemical Bulletin.* – 2005. – Vol. 54 (7). – P. 1569–1579.
146. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Kuz'mina L.G., Basok S.S., Strelenko Yu.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K. Controlled self-assembly of bis(crown)stilbenes into unusual bis-sandwich complexes: structure and stereoselective [2+2] photocycloaddition. *New J. Chem.* 2011, 35 (3), 724–737.
147. Koçoğlu, S. Photophysical and antimicrobial properties of new double-armed benzo-15-crown-5 ligands and complexes / S. Koçoğlu, H. Ogutcu, Z. Hayvalı // *Research on Chemical Intermediates.* – 2019. – Vol. 45 (4). – P. 2403–2427.
148. Recognition of Potassium Ion in Water by 15-Crown-5 Functionalized Gold Nanoparticles / S.-Y. Lin, S.-W. Liu, C.-M. Lin, C.-h. Chen // *Analytical Chemistry.* – 2002. – Vol. 74 (2). – P. 330–335.
149. 15-Crown-5 Functionalized Au Nanoparticles Synthesized via Single Molecule Exchange on Silica Nanoparticles: Its Application to Probe 15-Crown-5/K<sup>+</sup>/15-Crown-5 “Sandwiches” as Linking Mechanisms / M.-L. Ho, J.-M. Hsieh, C.-W. Lai [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2009. – Vol. 113 (5). – P. 1686–1693.
150. Face-to-Face Arene-Arene Binding Energies: Dominated by Dispersion but Predicted by Electrostatic and Dispersion/ Polarizability Substituent Constants / M. Watt, L. K. E. Hardebeck, C. C. Kirkpatrick, M. Lewis // *Journal of the American Chemical Society.* – 2011. – Vol. 133 (11). – P. 3854–3862.
151. Sherrill, C. D. Energy Component Analysis of  $\pi$  Interactions / C. D. Sherrill // *Accounts of Chemical Research.* – 2013. – Vol. 46 (4). – P. 1020–1028.
152. Wheeler, S. E. Understanding Substituent Effects in Noncovalent Interactions Involving Aromatic Rings / S. E. Wheeler // *Accounts of Chemical Research.* – 2013. – Vol. 46 (4). – P. 1029–1038.

153. Sandwich-type complexes of alkaline-earth metal cations with a bisstyryl dye containing two crown ether units / E. N. Ushakov, S. P. Gromov, O. A. Fedorova [et al.] // *Journal of Physical Chemistry A*. – 1999. – Vol. 103. – P. 11188–11193.
154. Polar Interaction between Stacked  $\pi$  Systems in Fluorinated 1,8-Diarylnaphthalenes: Importance of Quadruple Moments in Molecular Recognition / F. Cozzi, F. Ponzini, R. Annunziata [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition Engl.* – 1995. – Vol. 34. – P. 1019–1020.
155. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений : пер. с англ / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. – М. : Бином, 2011. – 557 с.
156. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков / Ю. М. Воловенко, В. Г. Карцев, И. В. Комаров [и др.]. – М. : МБФНП, 2011. – 704 с.