

*Работа выполнена при финансовой поддержке
РФФИ и Правительства ХМАО-Югры
(проект № 18-43-860005)*

А. А. Кудреватых, Л. С. Клименко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ИМИНОВ АНТРАХИНОНА – ХЕМОСЕНСОРОВ НА КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ

Синтезированы новые краунсодержащие имины 1-гидроксиантрахинона с атомами хлора и фтора в антрахиноновом ядре. Впервые термическая и фотохимическая стадии синтеза были проведены в твердой фазе (без растворителя). Методом спектрофотометрии исследованы особенности комплексообразования новых хемосенсоров с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Показано, что введение атомов галогенов в ядро антрахинона приводит к значительному спектральному отклику. Полученные соединения были испытаны как компоненты тест-систем для визуального определения содержания катионов щелочноземельных металлов в водных средах.

Ключевые слова: антрахиноны, краун-эфир, имины, комплексообразование, хемосенсор.

A. A. Kudrevatykh, L. S. Klimenko

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HALOGEN-CONTAINING MACROCYCLIC ANTHRAQUINONE IMINES – CHEMOSENSORS FOR METAL CATIONS

New crown-containing imines of 1-hydroxyanthraquinone with chlorine and fluorine atoms in the anthraquinone nucleus were synthesized. For the first time, the thermal and photochemical stages of synthesis are carried out in the solid state (without a solvent). The features of complexation of new chemosensors with cations of alkaline and alkaline earth metals were studied by spectrophotometry. It is shown that the introduction of halogen atoms in the anthraquinone nucleus leads to a significant spectral response. The obtained compounds are tested as components of test systems for visual determining the presence of alkaline earth metal cations in aqueous media.

Key words: anthraquinones, crown ether, imines, complexation, chemosensor.

Введение

Обнаружение катионов металлов в окружающей среде или в биологических образцах с использованием хемосенсоров является одной из задач современной органической, неорганической, аналитической, экологической и медицинской химии. Колориметрические и флуоресцентные способы детектирования позволяют обнаруживать ионы металлов «невооруженным глазом» и имеют широкое применение благодаря простоте, экономической эффективности, низкому пределу обнаружения и применимости к биоимиджингу [1–4]. Такого рода хемосенсоры в основном содержат две ковалентно связанные части: рецепторную часть, отвечающую за селективное взаимодействие с аналитом, и сигнальную часть. В роли рецепторных модулей при создании оптических сенсорных устройств во многих случаях применяют краун-эфиры, которые являются эффективными сенсорами для обнаружения катионов различных металлов в растворах [5–7]. В качестве сигнальной части, отвечающей за формиро-

вание отклика при взаимодействии с аналитом, часто используют производные хинонов, так как они являются коммерчески доступными и глубокоокрашенными соединениями [8–10].

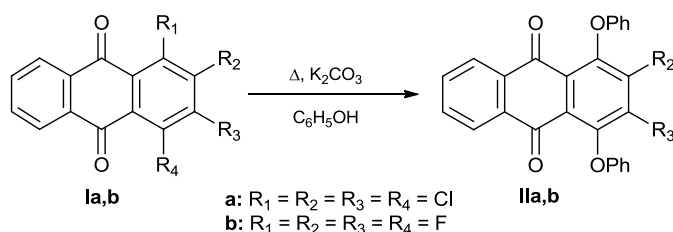
Ранее нами были синтезированы и исследованы катион-рецепторные свойства ряда краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона [11–14]. Оказалось, что они являются эффективными хромоионофорами, принцип действия которых основан на катион-индуцированном смещении прототропного таутомерного равновесия имин \rightleftharpoons енамин в сторону иминной формы при связывании с катионами металлов. Было показано [14], что введение акцепторных заместителей изменяет соотношение таутомерных форм и приводит к значительному спектральному отклику при комплексообразовании с катионами щелочноземельных металлов. Синтез таких производных осуществлялся по стандартной методике, описанной ранее в работе [15], с использованием больших объемов органических растворителей. Целью данной работы является оптимизация методов синтеза краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона с атомами хлора и фтора в антрахиноновом ядре и исследование катион-рецепторных свойств полученных соединений.

Обсуждение полученных результатов

Объектами исследования являются 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминобензокраун-эффиры, содержащие в качестве заместителей атомы хлора и фтора в антрахиноновом ядре. Синтез целевых соединений **IIIa,b** был осуществлен в две стадии. На первом этапе необходимо было получить фотоактивные 1,4-дифеноксиантрахиноны **IIa,b** путем нуклеофильного замещения α -атомов галогена в 1,2,3,4-тетрахлор- и 1,2,3,4-тетрафторантрахиноне (**Ia,b**) на феноксигруппу (схема 1). Сложность подбора условий селективного замещения в α -положение полигалогенантрахинонов состоит в том, что направление реакций нуклеофильного замещения неоднозначно и приводит к смеси продуктов [16]. В литературе [16; 17] имеются данные о зависимости характера замещения в 1,2,3,4-тетрахлор- и тетрафторантрахинонах на амино-, метокси- и арилтиогруппу от природы растворителя и температуры. Было показано, что в неполярных растворителях (гептан, бензол, толуол) имеет место преимущественное замещение α -атома галогена, а в диполярных апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА, ацетонитрил) – β -атома галогена. Региохимические зависимости от растворителя установлены также в реакциях аминирования полифторированных производных 1,4-нафтохинона [18]. Взаимодействие полигалогенантрахинонов с фенолятами щелочных металлов ранее не изучалось. Для получения фотоактивных 1,4-феноксипроизводных антрахинона **IIa,b** нами были использованы условия, способствующие замещению α -атома галогена. Оказалось, что длительное кипячение тетрахлор- и тетрафторантрахинонов в гептане и толуоле с фенолом и триэтиламином приводит к смеси продуктов моно- и дизамещения в α - и β -положениях антрахинонового ядра с преобладанием продуктов α -замещения.

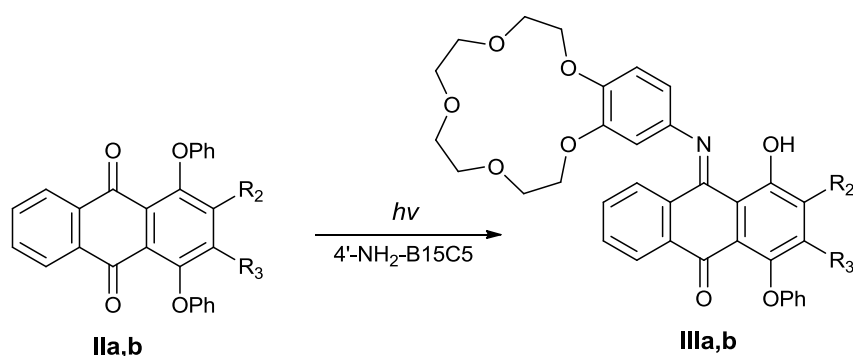
Для увеличения региоселективности реакции замещения атомов галогена в α -положении представляло интерес исследовать новые условия проведения процесса в твердой фазе без растворителя. Известно, что в ряде случаев органические реакции в твердой фазе идут более эффективно и более селективно, причем скорость твердофазной реакции может быть существенно увеличена (на несколько порядков) механической активацией реакционной системы [19]. 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 соединения **Ia** или **Ib**, поташа и фенола тщательно растирали в агатовой ступке и затем нагревали в закрытом бюксе. В случае хлорпроизводного **Ia** термообработку проводили при 130 °С в течение 2 часов, а в случае фторпроизводного **Ib** – при 100 °С 1 час. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. После хроматографической очистки продукты реакции **IIa,b** были выделены с высокими выходами – 87 % и 92 % соответственно (схема 1).



Таким образом, проведенные эксперименты показали, что новый подход к проведению синтеза целевых соединений в твердой фазе с дополнительной механической активацией реакционной смеси проходит более эффективно и избирательно, чем в присутствии растворителя и катализатора. Разработанные условия получения 1,4-феноксипроизводных антрахинона в твердой фазе без растворителя являются препаративно удобной методикой селективного получения различных α -замещенных производных галогенантрахинонов.

Вторую стадию синтеза целевых краунсодержащих иминов полигалогенантрахинонов проводили фотохимическим путем при совместном облучении соединения **IIa** или **IIb** и 4-аминобензо-15-краун-5-эфира в бензоле аналогично [15]. После обработки реакционных смесей и хроматографической очистки с выходами 65 и 71 % были выделены соединения **IIIa,b** (схема 2). Структуры всех синтезированных производных были подтверждены комплексом физико-химических методов анализа.



Фотохимический синтез иминов 1-гидроксиантрахинона может быть проведен и в твердой фазе, как описано нами в работе [20]. Для того чтобы сравнить эффективность фотолиза производных **IIa,b** в растворителе и в твердой фазе, смесь реагентов тщательно растирали в ступке, а затем тонкий диспергированный слой реакционной смеси помещали между двух стекол и облучали солнечным светом до исчезновения исходного соединения в течение 2–3 часов (контроль по ТСХ). После хроматографической очистки реакционной смеси соединения **IIIa,b** были выделены с высокими выходами 85 % и 87 % соответственно. Полученные экспериментальные данные показывают, что твердофазный фотолиз проходит более эффективно, чем в растворителе. При механохимической обработке смеси реагентов заметно увеличивается скорость фотопревращения и выходы целевых продуктов. Причина роста реакционной способности состоит в увеличении потенциальной энергии в виде кристаллических дефектов, образующихся благодаря механической активации реагентов в твердой фазе. Отсутствие растворителя значительно упрощает процесс выделения продукта реакции и экономит затраты на проведение эксперимента.

Изучение процессов комплексообразования синтезированных соединений **IIIa,b** проводили спектрофотометрическим методом. Регистрировали электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов **IIIa,b** в ацетонитриле в отсутствии и в присутствии перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов. На рисунке 1 представлены ЭСП лигандов **IIIa,b** и их смесей с перхлоратом бария.

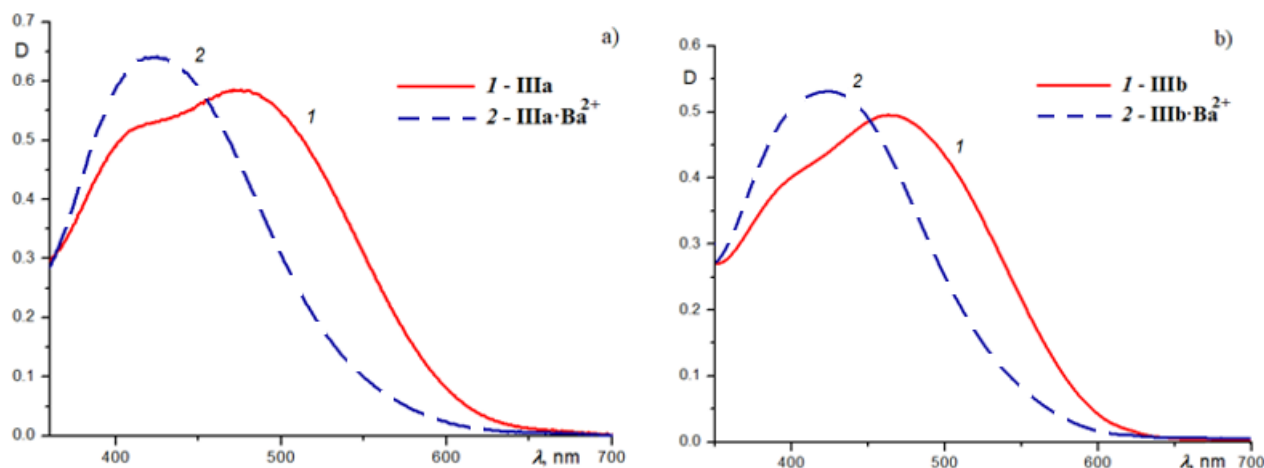


Рисунок 1 – Изменение ЭСП растворов IIIa (a) и IIIb (b) при добавлении $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в MeCN ($C_L=1 \cdot 10^{-4}$ М)

Как видим, в ходе образования комплексов наблюдаются гипсохромные сдвиги длинноволновой полосы поглощения исследуемых производных, при этом меняется и сама форма спектра поглощения. Такие изменения ЭСП связаны со сдвигом прототропного таутомерного равновесия имин-енамин при комплексообразовании [14]. При добавлении перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов визуально наблюдается контрастное изменение цвета раствора от красно-коричневого до светло-желтого («naked-eye»-эффект), как показано на рисунке 2.

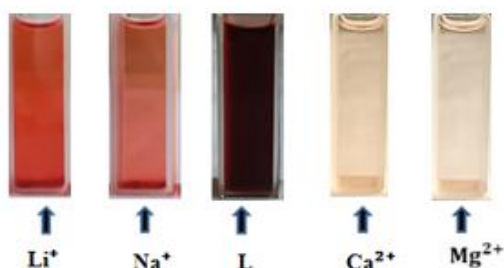


Рисунок 2 – Изменение цвета растворов в MeCN соединения IIIb при добавлении солей

В таблице 1 приведены количественные характеристики наблюдаемых спектральных изменений растворов в ацетонитриле соединений **IIIa**, **IIIb** и 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминобензо-15-краун-5-эфира (**IV**) при добавлении солей щелочных и щелочноземельных металлов.

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

Соединение	$\lambda_{\text{max}}^* (\Delta\lambda_{\text{max}}), \text{нм}$							
	-	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
IIIa	476	447 (-29)	438 (-38)	444 (-32)	420 (-54)	424 (-52)	425 (-51)	423 (-53)
IIIb	474	444 (-30)	434 (-40)	440 (-34)	415 (-59)	420 (-54)	421 (-53)	414 (-60)
IV	464	464 (-8)	458 (-6)	460 (-4)	452 (-12)	449 (-15)	452 (-12)	452 (-12)

* λ_{max} – положение максимума поглощения в ЭСП, нм

Из данных таблицы 1 следует, что для всех соединений связывание катиона металла атомами кислорода краун-эфирного фрагмента приводит к гипсохромному сдвигу и изменению формы длинноволновой полосы поглощения. Величина сдвига полосы поглощения в

коротковолновую область определяется как природой катиона, так и структурой хромофорной системы. Исследование показало, что введение в положения 2 и 3 антрахинонового ядра атомов фтора и хлора увеличивает диапазон спектральных изменений при образовании комплексов с перхлоратами щелочных и щелочноземельных металлов по сравнению с незамещенным аналогом **IV**. При этом наиболее контрастные изменения цвета растворов синтезированных лигандов наблюдаются при добавлении солей щелочноземельных металлов. Так, для катионов Ba^{2+} гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения составляет -54 нм (**IIIa**) и -60 нм (**IIIb**), а для водородного аналога **IV** – 12 нм.

На основе соединения **IIIb** нами были изготовлены колориметрические тест-системы (на бумажной основе) для обнаружения катионов щелочноземельных металлов в водных растворах. Методика изготовления тест-полосок описана в работе [21]. Была построена цветовая шкала концентраций ионов бария в диапазоне от 10^{-8} до 1 М. Испытания показали, что тест-полоски мгновенно изменяют цвет от темно-бордового до светло-желтого в зависимости от концентрации определяемого иона металла в водной среде.

Экспериментальная часть

Для препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель фирмы «Merck» с размером частиц 0.063–0.100 мм. Анализ ТСХ выполняли на пластинках «Silufol UV-254». Растворители марки «хч» и «осч» использовали без дополнительной очистки. Элементный анализ выполнен на приборе vario MICRO cube. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «FT-801» фирмы Simex в таблетках KBr и в режиме МНПВО (приставка с алмазным кристаллом). Спектры ЯМР измеряли на спектрометре Bruker BioSpin Avance III 500 MHz. Электронные спектры поглощения растворов в ацетонитриле ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) измеряли на спектрофотометре «Lambda 35 UV/VIS» фирмы Perkin Elmer.

Синтез соединений Па,b (общая методика). 1 ммоль 1,2,3,4-тетрахлор- или тетрафторантрахинона (**Ia,b**), 3 ммоль фенола и 1.5 ммоль поташа тщательно растирали в агатовой ступке до получения однородной массы. Полученную реакционную смесь помещали в закрытый бюкс и нагревали в термостатированном шкафу. В случае соединения **Ia** – при 130 °С в течение 2 часов, а в случае **Ib** – при 100 °С 1 час. Реакционную смесь растворяли в бензоле и хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент – бензол). Собирали основную желтую зону, содержащую целевые продукты **Па** или **Пб**. Фракцию упаривали до небольшого объема (5–10 мл) и приливали гексан. Выпавшие кристалы фильтровали, промывали гексаном и сушили при комнатной температуре, затем перекристаллизовывали из смеси этанол-бензол (4:1).

1,4-дифенокси-2,3-дихлор-9,10-антрахинон (Па).

Выделили 0.40 г (87 %) **Па**, т.пл. 257–259 °С. ЭСП (этанол), λ_{max}/nm ($lg \epsilon$): 260 (4.63); 306 (3.94); 346 (3.64). ИК (ν/cm^{-1}): 3070, 3045 (=C-H); 1678 (C=O); 1590 (C=C_{ar}); 1083 (C-Cl). ЯМР 1H ($CDCl_3$, $\delta/м.д., J/Гц$): 8.07 (м, 2H, H-5,8); 7.69 (м, 2H, H-6,7); 7.34 (м, 2H, H-3',5'), 7.08 (м, 1H, H-4'), 6.89 (м, 2H, H-2',6'). Найдено, %: C 67.30; H 3.05; Cl 15.21. $C_{26}H_{14}Cl_2O_4$. Вычислено, %: C 67.70; H 3.06; Cl 15.37.

1,4-дифенокси-2,3-дифтор-9,10-антрахинон (Пб).

Выделили 0.39 г (92 %) **Пб**, т.пл. 212–213 °С. ЭСП (этанол), λ_{max}/nm ($lg \epsilon$): 256 (4.59); 330 (3.79); 344 (3.64). ИК (ν/cm^{-1}): 3068, 3040 (=C-H); 1662 (C=O); 1592 (C=C_{ar}); 1265, 1220 (C-F). ЯМР 1H ($CDCl_3$, $\delta/м.д., J/Гц$): 8.15 (м, 2H, H-5,8); 7.73 (м, 2H, H-6,7); 7.36 (м, 2H, H-3',5'), 7.16 (м, 1H, H-4'), 6.95 (м, 2H, H-2',6'). Найдено, %: C 72.43; H 3.15; F 8.43. $C_{26}H_{14}F_2O_4$. Вычислено, %: C 72.90; H 3.29; Cl 8.87.

Фотохимический синтез соединений Ша,b в бензоле (общая методика). Раствор 0.5 ммоль соответствующего производного **Па** или **Пб** и 0.6 ммоль 4-аминобензо-15-краун-5-эфира в 150 мл бензола освещали солнечным светом в течение 5–6 часов. Контроль за ходом реакции осуществляли по ТСХ. Фотолизат упаривали до 10–15 мл и хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент – бензол). При градиентном элюировании с повышением полярности элюента (до-

бавление этилового спирта) выделяли основную красно-коричневую фракцию, содержащую целевые продукты **IIIa** или **IIIb**. Фракцию упаривали до небольшого объема (5–10 мл) и приливали гексан. Выпавшие кристаллы фильтровали, промывали гексаном и сушили при комнатной температуре, затем перекристаллизовывали из смеси этанол-бензол (4:1).

4'-(1-гидрокси-2,3-дихлор-4-фенокси-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (IIIa). Выделили 0.21 г (65 %), т.пл. 157–159°C. ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3080 (=C-H); 2942, 2853 (C-H); 1670 (C=O); 1587 (C=C_{ar}); 1020 (C-Cl). ЯМР ^1H (CDCl_3 , $\delta/\text{м.д.}$, $J/\text{Гц}$): 17.20 (с, 1H, OH); 7.91 (м, 1H, H-5); 7.62 (м, 1H, H-6); 7.49 (м, 1H, H-7); 7.39 (м, 1H, H-8); 7.32 (м, 2H, H-3'',5''); 7.11 (м, 1H, H-4''); 6.98 (м, 3H, H-6',2'',6''); 6.95 (д, 1H, H-3', $J = 2$); 6.80 (дд, 1H, H-5', $J_1 = 8.5$, $J_2 = 2$) 4.10 – 3.25 (м, 16H, -CH₂-). Найдено, %: C 62.35; H 4.46; Cl 10.72; N 2.06. $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{NO}_8$. Вычислено, %: C 62.78; H 4.49; Cl 10.90; N 2.15.

4'-(1-гидрокси-2,3-дифтор-4-фенокси-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (IIIa). Выделили 0.22 г (71%), т.пл. 149–151°C. ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3066 (=C-H); 2952, 2875 (C-H); 1675 (C=O); 1595 (C=C_{ar}); 1260 (C-F). ЯМР ^1H (CDCl_3 , $\delta/\text{м.д.}$, $J/\text{Гц}$): 16.90 (с, 1H, OH); 7.96 (м, 1H, H-5); 7.64 (м, 1H, H-6); 7.50 (м, 1H, H-7); 7.41 (м, 1H, H-8); 7.31 (м, 2H, H-3'',5''); 7.12 (м, 1H, H-4''); 7.03 (д, 1H, H-6', $J = 8.5$); 6.95 (д, 1H, H-3', $J = 2$); 6.86 (м, 1H, H-2'',6''); 6.80 (дд, 1H, H-5', $J_1 = 8.5$, $J_2 = 2$); 4.11 – 3.28 (м, 16H, -CH₂-). Найдено, %: C 66.35; H 4.58; F 5.95; N 2.11. $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{F}_2\text{NO}_8$. Вычислено, %: C 66.12; H 4.73; F 6.15; N 2.27.

Фотохимический синтез соединений IIIa,b в твердой фазе (общая методика). 0.5 ммоль соответствующего производного **IIa** или **IIb** и 0.6 ммоль 4-аминобензо-15-краун-5-эфира тщательно растирали в агатовой ступке до получения однородного мелкодисперсного порошка. Полученный порошок тонким слоем распределяли между двух стеклянных пластинок и облучали солнечным светом до исчезновения исходного соединения (контроль по ТСХ). В случае соединения **IIIa** пластинку облучали 3 часа, а соединение **IIIb** – 2 часа 30 минут. После хроматографической очистки были выделены соединения **IIIa,b** с выходами 85 % и 87 % соответственно.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных экспериментов удалось разработать препаративно удобную твердофазную методику получения новых галогенсодержащих макроциклических иминов антрахинона. В результате механохимической обработки смеси реагентов заметно увеличивается скорость реакции и выходы целевых продуктов. Исследованы особенности комплексообразования новых хемосенсоров с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Оказалось, что введение атомов галогенов в ядро антрахинона в 5 раз увеличивает спектральный отклик при комплексообразовании, что позволяет использовать полученные соединения в качестве тест-систем для визуального определения содержания катионов щелочноземельных металлов в водных средах.

Литература

1. Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications / edited B. Wang, Eric V. Anslyn. – Weinheim : John Wiley & Sons, 2011. – 524 p. – DOI 10.1002/anie.201201767.
2. Kaur, N. Colorimetric Metal Ion Sensors / N. Kaur, S. Kumar. – DOI 10.1016/j.tet.2011.09.003 // Tetrahedron. – 2011. – Vol. 67. – P. 9233–9264.
3. Udhayakumari, D. Colorimetric and fluorescent chemosensors for Cu^{2+} . A comprehensive review from the years 2013–15 / D. Udhayakumari, S. Naha, S. Velmathi. – DOI 10.1039/c6ay02416e // Analytical Methods. – 2017. – 9(4). P. 552–578.
4. Optical methods for the detection of heavy metal ions / A. N. Uglov, A. Bessmertnykh-Lemeune, R. Guillard [et al.]. – DOI 10.1070/RC2014v083n03ABEH004414 // Russian Chem. Reviews. – 2014. – Vol. 83:3. – P. 196–224.

5. Recent progress in the design and applications of fluorescence probes containing crown ethers / J. Li, D. Yim, W.-D. Jang, J. Yoon. – DOI 10.1039/c6cs00619a // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – 46(9). – P. 2437–2458.
6. Regio- and stereospecific [2+2] photocyclodimerization of a crown-containing butadienyl dye via cation-induced self-assembly in solution / E. N. Ushakov, A. I. Vedernikov, M. V. Alfimov, S. P. Gromov. – DOI 10.1039/C0PP00227E // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2011. – Vol. 10. – P. 15–18.
7. Ushakov, E. N. Crown Ether Based Optical Molecular Sensors and Photocontrolled Ionophores / E. N. Ushakov, M. V. Alfimov, S. P. Gromov. – DOI 10.6060/mhc2010.4.189 // *Macrocyclics*. – 2010. – Vol. 3. – P. 189–200.
8. Файн, В. Я. 9,10-Антрахиноны и их применение / В. Я. Файн. – Москва : Центр фотохимии РАН, 1999. – 92 с. – Текст : непосредственный.
9. Electrochemical transformations and anti/prooxidant activity of sterically hindered o-benzoquinones / I. V. Smolyaninov, V. V. Kuzmin, M. V. Arsenyev [et al.]. – DOI 10.1007/s11172-017-1876-7 // *Russian Chemical Bulletin*. – 2017. – Vol. 66. – № 7 – P. 1217–1229.
10. Saini, R. Quinones based molecular receptors for recognition of anions and metal ions / R. Saini, N. Kaur, S. Kumar. – DOI 10.1016/j.tet.2014.04.058 // *Tetrahedron*. – 2014. – Vol. 70. – P. 4285–4307.
11. Crown-containing naphtho- and anthraquinones: synthesis and complexation with alkali and alkaline-earth metal cations / T. P. Martyanov, E. N. Ushakov, V. A. Savelyev, L. S. Klimenko. – DOI 10.1007/s11172-012-0323-z // *Russian Chemical Bulletin*. – 2012. – Vol. 61. – P. 2282–2294.
12. Martyanov, T. P. Effect of Interchromophoric Stacking Interactions on the Stability of the Sandwich-Type Complexes of 1-Hydroxy-9, 10-anthraquinone-9-iminobenzo-15-crown-5 Ether with Metal Cations / T. P. Martyanov, E. N. Ushakov, L. S. Klimenko. – DOI 10.6060/mhc130746m // *Macrocyclics*. – 2013. – Vol. 6. – № 3. – P. 240–244.
13. 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. – DOI 10.1016/j.tet.2016.12.048 // *Tetrahedron*. – 2017. – Vol. 73. – P. 681–691.
14. Effect of substituents on cation-receptor properties of crown-containing 1-hydroxyanthraquinone imines / A. A. Kudrevatykh, D. A. Neznaeva, T. P. Martyanov, L. S. Klimenko. – DOI 10.1007/s11172-019-2465-8 // *Chemical Bulletin*. – 2019. – Vol. 68. – P. 623–627.
15. Martyanov, T. P. Oligoether derivatives of 1-phenoxyanthraquinone: Synthesis, photochromism, and complex formation with metal cations / T. P. Martyanov, L. S. Klimenko, E. N. Ushakov. – DOI 10.1134/S1070428016080066 // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Vol. 52. – P. 1126–1136.
16. Горелик, М. В. Химия антрахинонов и их производных. / М. В. Горелик. – Москва : Химия, 1983. – 296 с. – Текст : непосредственный.
17. Loskutov, V. A. Effects of solvent and temperature on the reaction of 1,2,3,4-tetrafluoroanthraquinone with 4-tert-butylbenzenethiol / V. A. Loskutov. – DOI 10.1134/S1070428013100114 // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – Vol. 49. – P. 1470–1473.
18. Troshkova, N. M. Synthesis of Fluorine-Containing Poly(phenylamino)-1,4-naphthoquinones / N. M. Troshkova, L. I. Goryunov, V. D. Shteingarts. – DOI 10.1134/S1070428010100271 // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – Vol. 46. – P. 1585–1587.
19. Tanaka, K. Solvent-free Organic Synthesis / K. Tanaka. – Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – 433 p. – DOI 10.1002/3527601821.
20. Solid-state photochemical reactions of 1-aryloxy-9,10-anthraquinone derivatives / L. S. Klimenko, S. Z. Kusov, V. M. Vlasov [et al.]. – DOI 10.1070/MC2006v016n04ABEH002294 // *Mendeleev Commun.* – 2006. – Vol. 16. – P. 224–226.
21. Кудреватых, А. А. Разработка оптических хемосенсоров для обнаружения цианид-ионов в водных средах / А. А. Кудреватых, Т. П. Мартянов, Л. С. Клименко. – DOI 10.17816/byusu201901782-87. – Текст : непосредственный // *Вестник Югорского государственного университета*. – 2019. – 1 (52). – С. 82–87.