



На правах рукописи

Кудреватых Александра Александровна

**Синтез и особенности комплексообразования с катионами металлов
краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона**

1.4.3 – органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ханты-Мансийск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Югорский государственный университет»

**Научный
руководитель:**

Клименко Любовь Степановна,
доктор химических наук, профессор ИНГ
ФГБОУ ВО «Югорский государственный универ-
ситет», г. Ханты-Мансийск

**Официальные
оппоненты:**

Горностаев Леонид Михайлович,
доктор химических наук, профессор кафедры био-
логии, химии и экологии ФГБОУ ВО «Краснояр-
ский государственный педагогический универси-
тет им. В. П. Астафьева», г. Красноярск

Бакибаев Абдигали Абдиманопович,
доктор химических наук, профессор, ведущий
научный сотрудник лаборатории органического
синтеза ФГАОУ ВО «Национальный исследова-
тельский Томский Государственный универси-
тет», г. Томск

Защита диссертации состоится «09» июня 2022 года в 15.30 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.09 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, 2-й корпус ТПУ, ауд. 301 (Малая химическая аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте dis.tpu.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2022 года

Ученый секретарь диссертационного
совета ДС.ТПУ.09



Белянин М.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 главными объектами большинства исследований последних десятилетий, благодаря своей способности быстро и достоверно определять содержание элементов и их соединений. Они широко применяются для экспресс-анализа содержания катионов, анионов и нейтральных молекул в биохимии, фармакологии, органической химии, а также в ходе экологического мониторинга. 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 одним из приоритетных направлений развития современной органической химии.

Как следует из анализа современных публикаций, хемосенсоры, в которых рецепторами являются краун-эфиры, – наиболее распространенный тип сенсоров для детектирования катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Поскольку краун-эфиры поглощают в УФ-области спектра, для визуального наблюдения изменения окраски в процессе образования комплексов их вводят в структуру хромофоров. Актуальной задачей, стоящей перед химиками, является получение полифункциональных краун-соединений, сочетающих в одной молекуле и хромофорный и ионофорный фрагменты и исследование их свойств. Наиболее интересны среди таких соединений краунсодержащие производные антрахинона, так как они являются коммерчески доступными, глубокоокрашенными соединениями, а кроме того обладают множеством различных свойств, которые возможно варьировать в широком диапазоне путем изменения молекулярной структуры. В литературе имеется большое число 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, где краун-эфир 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.

Цель диссертационной работы: 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 работы

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 α -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 Sr^{2+} и 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 α -атома галогена на феноксигруппу в полигалогенантрахинонах. Получен ряд краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона, которые могут быть использованы в качестве эф-

фективных 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 α -замещенных производных полигалогенантрахинонов;
- 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 ^1H и ^{13}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, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, в том числе двумерных экспериментов ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H 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: I Всероссийская молодежная школа-конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва. 2016 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 мо-

лодых учёных «Ломоносов 2019» (Москва. 2019 г.), V Всероссийская молодежная школа-конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва. 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 «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., профессором Клименко Л.С. (ФГБОУ ВО ЮГУ) обоснованы и поставлены задачи исследования и определены подходы к их решению, предложены теоретические модели и интерпретированы все полученные 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. ЯМР-спектры получены к.х.н. Черняком А.В. в АЦКП ИПХФ РАН. Рентгеноструктурный анализ выполнен к.х.н. Корчагиным Д.В. (ИПХФ РАН). 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности исследования, формулировки цели и основных задач работы, научной новизны, практической значимости работы и положений, выносимых на защиту. Кроме того, во введении отражены личный вклад автора в работу, апробация работы, структура и объем диссертации.

Глава 1. Оптические молекулярные сенсоры на основе хинонов для обнаружения катионов металлов (литературный обзор) состоит из пяти разделов. Первый раздел посвящен физико-химическим основам устройства оптических хемосенсоров. Во втором разделе описаны молекулярные сенсоры на катионы щелочных и щелочноземельных металлов на основе краунсодержащих хинонов. В третьем разделе описаны хемосенсоры для обнаружения ионов переходных металлов, в четвертом – дан обзор возможных областей практического применения оптических молекулярных сенсоров. В последнем разделе представлены общие выводы по литературному обзору.

Глава 2. Синтез и особенности комплексообразования с катионами металлов краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона (результаты и обсуждение) состоит из пяти разделов: в первом описываются методы синтеза фотоактивных производных 1-фенокси-9,10-антрахинона, содержащих донорные и акцепторные заместители, во втором – фотохимический синтез целевых краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона, в третьем – исследование процессов их комплексообразования с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов, в четвертом – исследование влияния природы заместителей на таутомерный состав краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона, а в пятом разделе приводятся результаты исследования устойчивости сэндвичевых комплексов краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона с катионами щелочноземельных металлов.

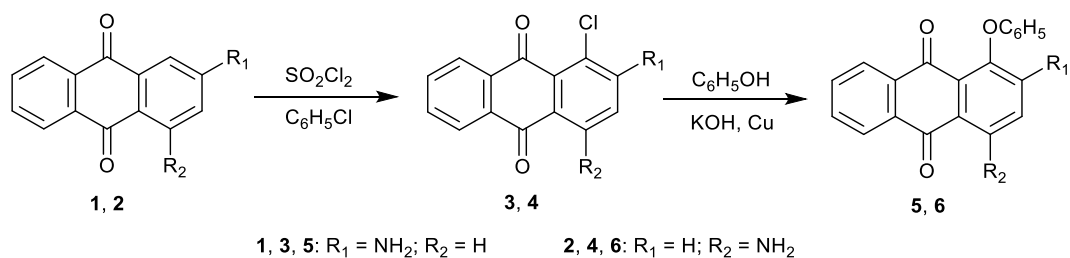
2.1. Синтез фотоактивных 1-фенокси-9,10-антрахинонов, содержащих донорные и акцепторные заместители в ядре антрахинона

Объектами исследования являются 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминобензокраун-эфиры, содержащие в качестве заместителей донорные (NH_2 , NHCH_3 , OH , OCH_3 , OC_6H_5) и акцепторные группы (NHCOC_6F_5 , $\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, F , Cl , NO_2) в антрахиноновом ядре. Синтез целевых соединений был осуществлен в две стадии. На первом этапе необходимо было получить исходные фотоактивные 1-фенокси-9,10-антрахиноны, способные в ходе облучения легко замещать феноксигруппу на ариламиногруппу 4-аминобензо-15-краун-5-эфира.

2.1.1 Синтез аминопроизводных

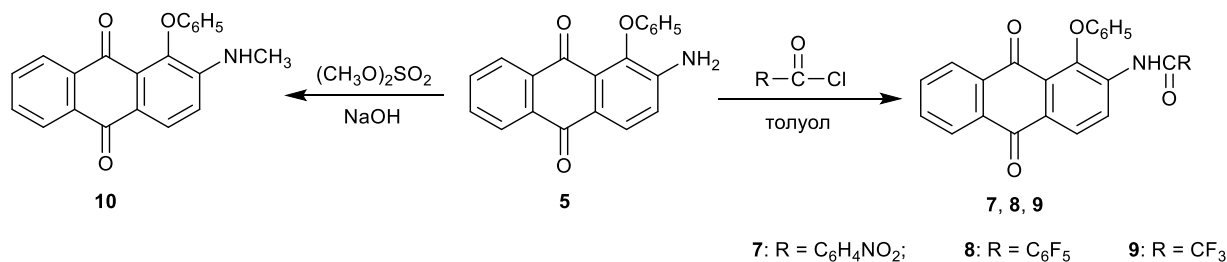
1-Фенокси-9,10-антрахиноны **5** и **6**, содержащие во втором или четвертом положении аминогруппу, были получены из коммерчески доступных 1- и 2-аминоантрахинонов (**1**, **2**) в две стадии (схема 1). На первой стадии по известной методике путем электрофильного замещения атома водорода на хлор в α -положении антрахинонового ядра соединений **1** и **2** были получены соединения **3** и **4**, затем при нагревании в фенольном расплаве в присутствии КОН и меди при 160-170 С было проведено нуклеофильное замещение атома хлора на феноксигруппу. Целевые соединения **5** и **6** были получены с выходом 68% и 76% соответственно.

Схема 1



Кипячением в толуоле аминопроизводного **5** с *n*-нитробензоилхлоридом, пентафторбензоилхлоридом и трифторуксусным ангидридом с высоким выходом были получены 1-фенокси-2-ацетиламино-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 2).

Схема 2

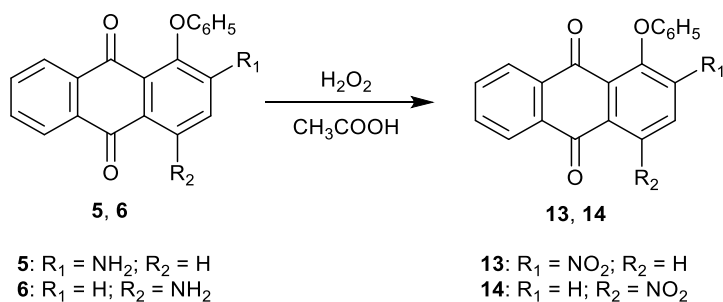


Аналогичным путем из аминопроизводного **6** были получены 1-фенокси-4-(*n*-нитробензоиламино)- и 1-фенокси-4-пентафторбензоиламино-9,10-антрахиноны (**11, 12**) с выходом 81% и 90% соответственно.

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. Выход составил 83% и 80% соответственно (схема 3).

Схема 3



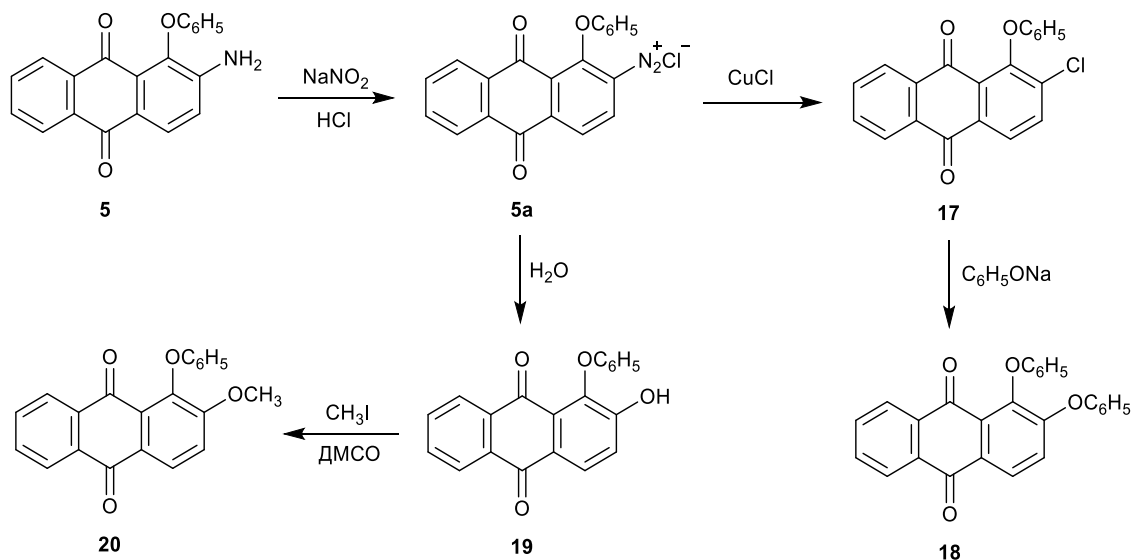
2.1.3 Синтез гидроксипроизводных

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.

Синтез 2-гидрокси-, метокси- и феноксипроизводных 1-фенокси-9,10-антрахинона был проведен через промежуточную стадию диазотирования аминопроизводного **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 diaзониевой 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 4).

Схема 4



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 полигалогенантрахинонах неоднозначно и приводит к смеси продуктов, причем существенную роль играет полярность растворителя. Взаимодействие полигалогенантрахинонов с фенолятами щелочных металлов ранее не изучалось. Синтез 1-феноксипроизводных, был проведен в условиях, способствующих селективности нуклеофильного замещения α -атома галогена (неполярный растворитель, нагрев). Оказалось, что длительное кипячение тетрахлор- и тетрафторантрахинонов в гептане и толуоле с фенолятом натрия приводит к смеси продуктов монозамещения – соединения **23**, **24** и продукта дизамещения – 1,4-дифенокси-2,3-дихлор-9,10-антрахинон (**25**). При добавлении к толуолу ДМСО в соотношении 4:1 реакция проходит до конца уже при комнатной температуре. 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 5). Условия проведения и выходы продуктов реакции приведены в таблице 1.

Схема 5

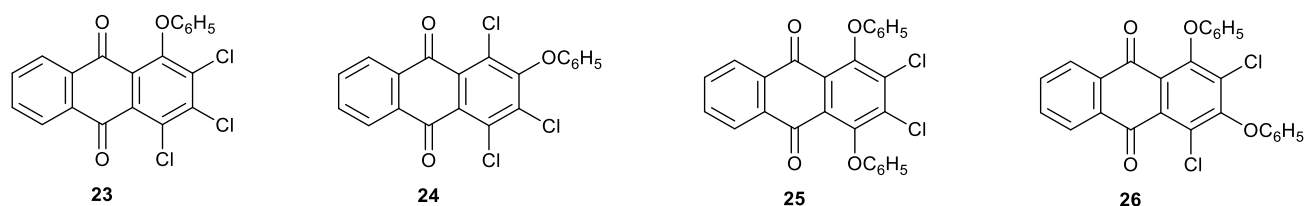


Таблица 1 – Условия синтеза и выходы продуктов реакции 1,2,3,4-тетрахлорантрахинона (**21**) с фенолятами натрия и калия

№	Растворитель	Температура, °С	Время, ч	Выход продуктов реакции, %			
				23	24	25	26
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 α - и β -атомов хлора в зависимости от природы растворителя и температуры, в целом, соответствует литературным данным. Значительное преобладание продукта α -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. 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 6). Условия проведения и выходы продуктов реакции приведены в таблице 2.

Схема 6

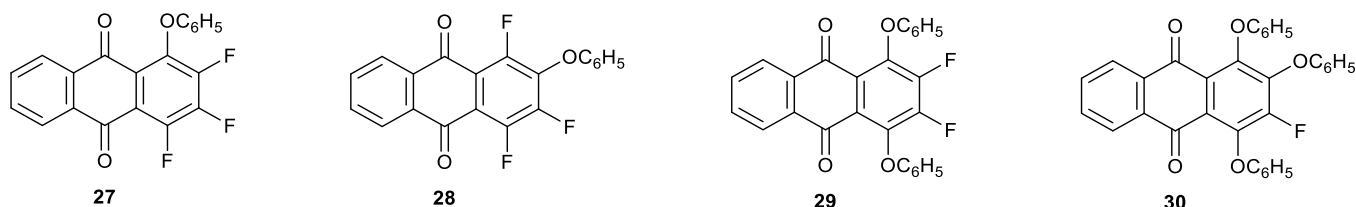


Таблица 2 – Условия синтеза и выходы продуктов реакции 1,2,3,4-тетрафторантрахинона (**22**) с фенолятами натрия и калия

№	Растворитель	Температура, °С	Время, ч	Выход продуктов реакции, %		
				28	29	30
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. Однако наиболее перспективный для дальнейшей модификации продукт монозамещения α -атома галогена в случае тетрафторантрахинона получить не удалось.

Для увеличения региоселективности реакции замещения атомов галогена в α -положении представляло интерес исследовать новые условия проведения процесса в твердой фазе без растворителя – метод «зеленой химии». 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. Для проведения твердофазного синтеза смесь соединения **21** или **22**, поташа и фенола тщательно растирали в агатовой ступке и затем нагревали в закрытом бюксе при 40 и 80 °С. В случае хлорпроизводного **21** термообработку проводили в течение 2 часов, а в случае фторпроизводного **22** – 1 час. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ. После хроматографической очистки были получены α -замещенные моно- и дифеноксипроизводные галогенсодержащих антрахинонов, при этом образование продуктов β -замещения не наблюдалось (таблица 3).

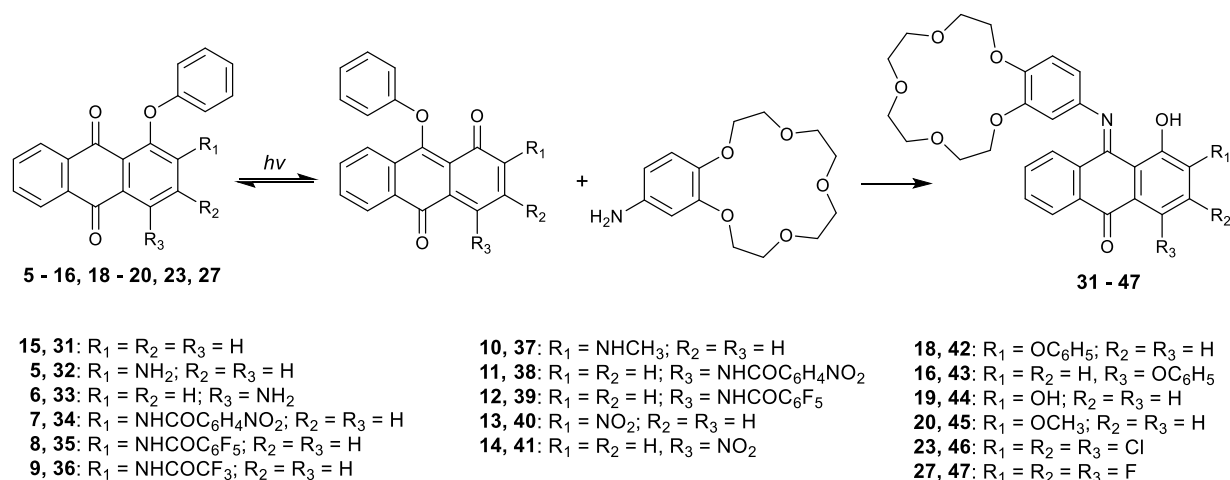
Таблица 3 – Условия твердофазного синтеза и выходы продуктов реакции 1,2,3,4-тетрахлор- и тетрафторантрахинонов (**21**, **22**) с фенолятом калия

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

Таким образом, в результате серии экспериментов впервые была показана возможность проведения реакции нуклеофильного замещения атома галогена в ядре антрахинона на фенокси-группу 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. Разработанные условия получения моно- и дифеноксипроизводных антрахинона в твердой фазе без растворителя являются препаративно удобной методикой селективного получения различных α -замещенных производных галогенантрахинонов.

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

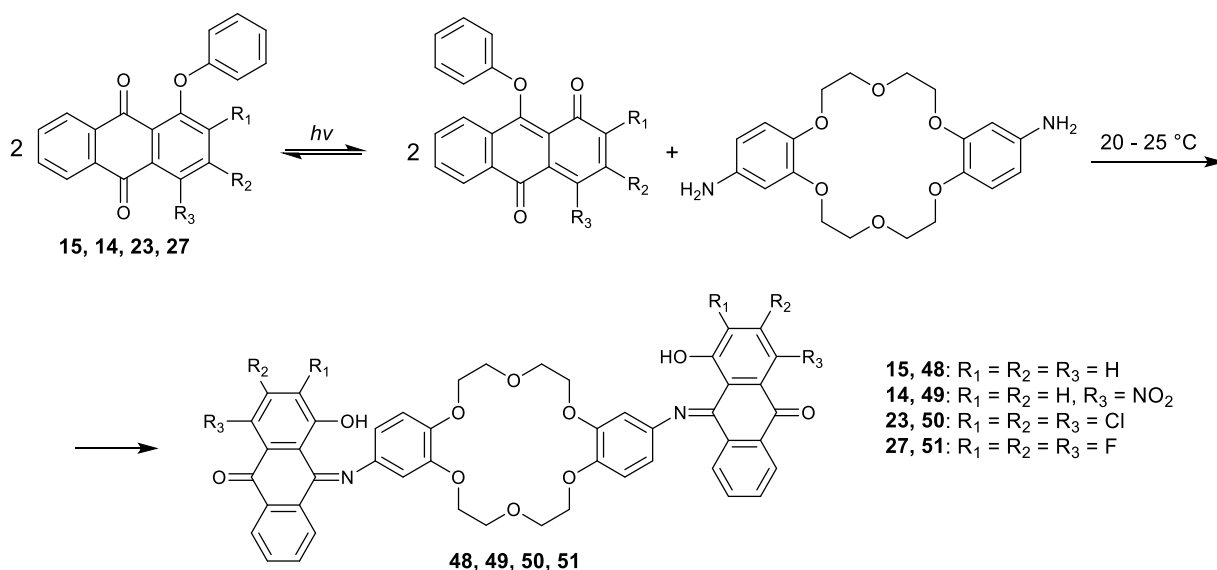
Известно, что при облучении 1-фенокси-9,10-антрахинона и ряда его производных происходит миграция фенильной группы к атому кислорода в *пери*-положении с образованием 9-фенокси-1,10-антрахинонов. Согласно литературным данным, этот класс хинонов отличается высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофильным агентам и легко при комнатной температуре замещает арилоксигруппу на ариламиногруппу. Поэтому второй этап синтеза целевых краунсодержащих иминов проводили фотохимическим путем, облучая солнечным светом в течение 4-7 часов раствор смеси **5-16**, **18-20**, **23-27** и 4-аминобензо-15-краун-5-эфира до исчезновения исходного соединения (контроль по ТСХ) (схема 7).



После обработки реакционной смеси и хроматографической очистки с высоким выходом (65–84%) были выделены соединения **31-47**.

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'-диаминодibenzo-18-краун-6-эфиром в бензоле с выходом 70-82% были получены соединения **48-51** (схема 8).

Схема 8



Фотохимическую стадию синтеза иминов 1-гидроксиантрахинона удалось провести 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 реакционной смеси 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 (87%). Полученные экспериментальные данные показывают, что твердофазный фотолиз проходит более эффективно, чем в растворителе. Однако такая методика может быть использована только для небольших навесок реагентов.

Строение всех полученных соединений было установлено с помощью комплекса физико-

химических методов анализа. Для соединений **31** и **35** был проведен рентгеноструктурный анализ (РСА). На рисунке 1 представлена молекулярная структура соединения **31**. Штриховой линией показана внутримолекулярная водородная связь O(1)-H(1)···N(1).

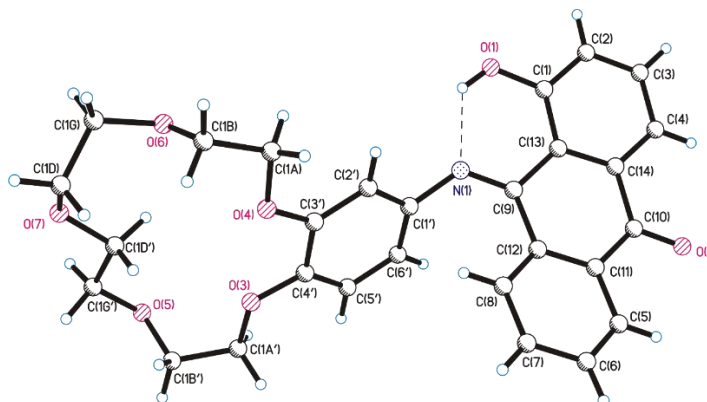


Рисунок 1 – Молекулярная структура соединения **31**

На рисунке 2 приведена монокристаллическая структура соединения **35** с пентафторбензоиламиногруппой в положении 2. Как и в предыдущем примере, наблюдаемая ориентация гидроксильной группы обусловлена сильной водородной связью с иминным атомом азота.

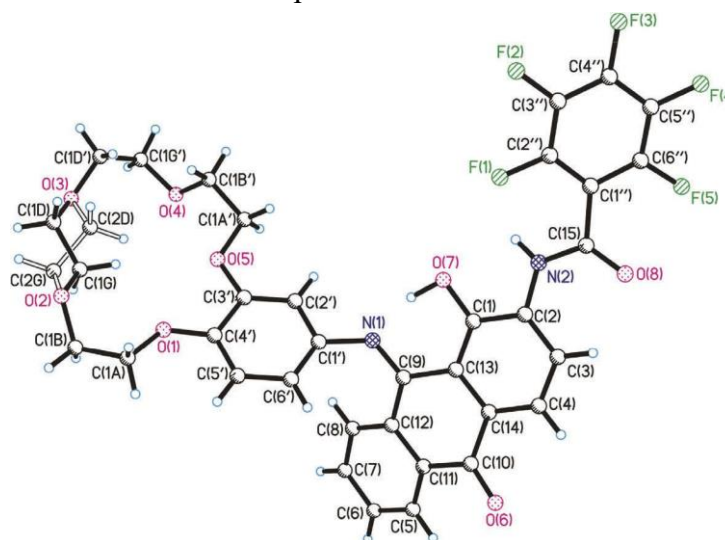


Рисунок 2 – Молекулярная структура соединения **35**

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

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

Изучение процессов комплексообразования синтезированных соединений **31-51** проводили в ацетонитрильных растворах спектрофотометрическим методом. После добавления перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов изменение окраски анализируемого раствора легко определялось визуально, наблюдалось контрастное изменение цвета раствора от красно-коричневого до светло-желтого («naked-eye» эффект). В таблице 4 приведены количественные характеристики спектральных изменений растворов соединений **31-51**.

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

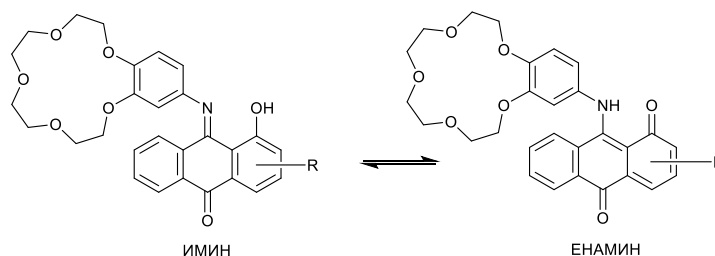
Соединение	Заместитель R	$\lambda_{\max}$ лиганда и $\Delta\lambda_{\max}$ комплекса, нм							
		L	Li⁺	Na⁺	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺	Sr²⁺	Ba²⁺
31	H	464	0	-6	-4	-12	-15	-12	-12
32	2-NH ₂	462	-4	-5	-2	-14	-13	-10	-10
33	4-NH ₂	606	0	-1	-2	-3	-2	0	0
34	2-NHCOC ₆ H ₄ NO ₂	420	-1	-4	-2	-9	-9	-9	-7
35	2-NHCOC ₆ F ₅	433	-2	-5	-3	-14	-11	-10	-8
36	2-NHCOCF ₃	474	-10	-33	-29	-55	-54	-51	-56
37	2-NHCH ₃	472	-2	-5	-3	-15	-14	-12	-10
38	4-NHCOC ₆ H ₄ NO ₂	488	0	-2	-3	-8	-11	-9	-6
39	4-NHCOC ₆ F ₅	486	-2	-7	-8	-13	-18	-14	-15
40	2-NO ₂	470	-9	-15	-16	-56	-56	-54	-54
41	4-NO ₂	485	-6	-8	-2	-82	-84	-85	-85
42	2-OC ₆ H ₅	422	-2	-1	-1	-6	-6	-5	-5
43	4-OC ₆ H ₅	456	-6	-8	-2	-27	-27	-26	-24
44	2-OH	518	-3	-5	-4	-22	-20	-17	-16
45	2-OCH ₃	430	0	-2	-1	-6	-4	-4	-6
46	2,3,4-Cl ₃	476	-29	-38	-32	-56	-54	-54	-54
47	2,3,4-F ₃	480	-26	-25	-26	-65	-55	-55	-59
48	H	466	-1	-10	-11	-16	-52	-51	-53
49	4-NO ₂	481	-6	-9	-13	-10	-86	-86	-86
50	2,3,4-Cl ₃	480	0	-11	-23	-51	-69	-72	-73
51	2,3,4-F ₃	478	0	-18	-25	-46	-65	-74	-76

Из данных, приведенных в таблице 4, следует, что для всех анализируемых соединений связывание катиона металла с атомами кислорода краун-эфирного фрагмента приводит к гипсохромному сдвигу. При этом величины сдвигов ДПП исследуемых хромоионофоров существенно различаются. Такие значительные различия спектральных изменений в ходе комплексообразования с ионами металлов однотипных 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 в 6-7 раз. 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 данных, приведенных в таблице 4, в ходе образования комплексов наблюдаются гипсохромные сдвиги длинноволновой полосы поглощения исследуемых производных, также мы наблюдаем изменение самой формы спектра поглощения. Это может быть связано со смещением длинноволновой полосы (~500 нм) в коротковолновую область (аналогично донорно-акцепторным хромоионофору), либо со сдвигом прототропного таутомерного равновесия имин $\rightleftharpoons$ енамин в сторону иминоформы при связывании с катионами металлов. На основе литературных данных мы предполагаем преобладание последнего эффекта.

Схема 9



Длинноволновая часть ЭСП исследуемых хромоионофоров содержит две широкие неразрешенные полосы, которые могут быть отнесены к двум таутомерным формам – иминной и енаминной (рис. 3). 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.

Нами была проведена аппроксимация спектрального профиля с помощью функций лог-нормального распределения, что позволило оценить положения максимумов ($\lambda_{\max}$) таутомеров и их соотношение. На основе литературных данных коротковолновая полоса была нами отнесена к иминной форме, а длинноволновая к енаминной. Примеры результатов математического разложения ЭСП соединений **31**, **32**, **36** и **46** представлены на рисунке 3.

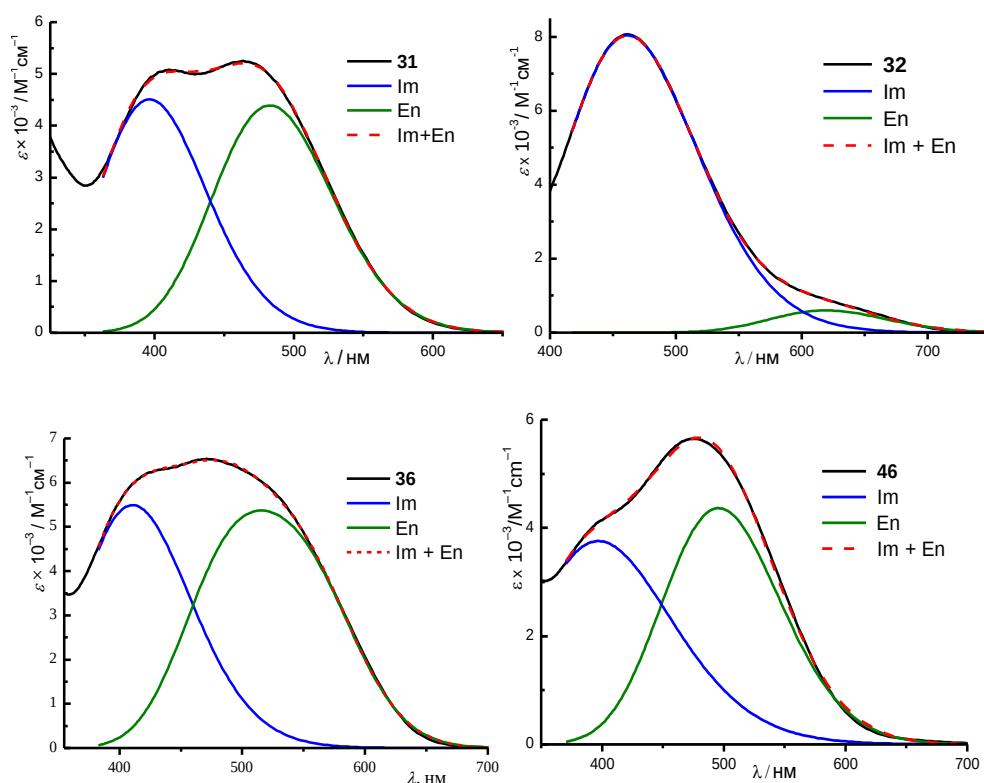


Рисунок 3 – Экспериментальные ЭСП соединений **31**, **32**, **36** и **46** в MeCN и их аппроксимация суммой логнормальных функций

Для оценки относительного содержания NH-таутомера нами был рассчитан параметр $R_{en} = \varepsilon_{en}/\varepsilon_{im}$, где ε_{en} , ε_{im} – молярные коэффициенты поглощения в максимумах ДПП таутомеров, полученные в результате математического разложения спектров лигандов. 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 (таблица 5).

Таблица 5 – Значение параметра R_{en} для соединений **31**, **32**, **36**, **40** и **46**

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

Как следует из данных таблицы 5, введение акцепторных заместителей увеличивает содержание глубокоокрашенного NH-таутомера в таутомерной смеси. 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 4.

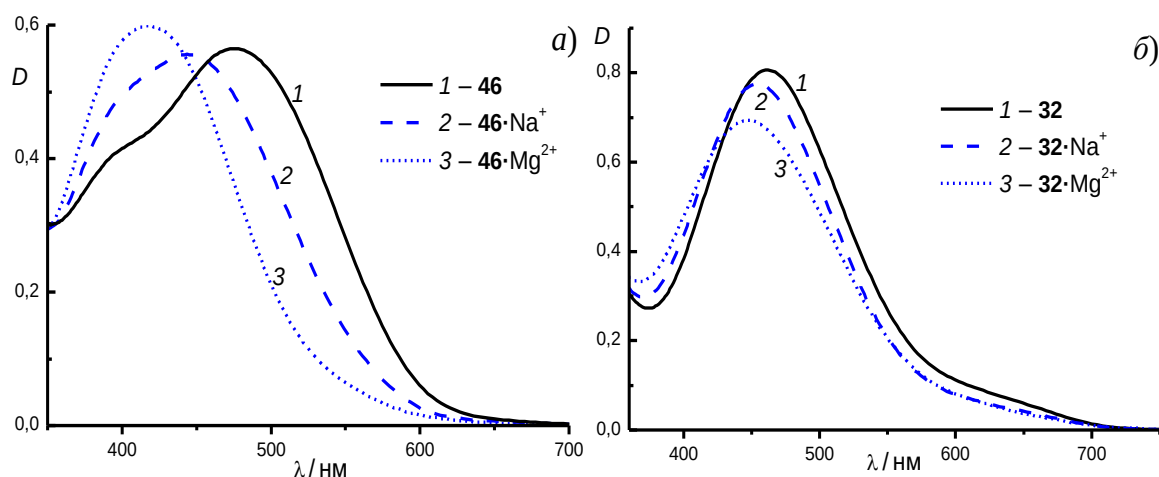
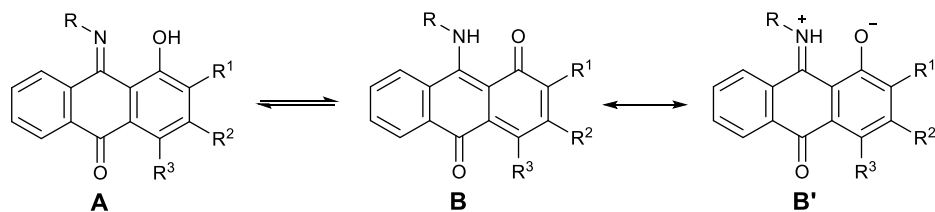


Рисунок 4 – Изменение ЭСП растворов **46** (а) и **32** (б) при добавлении NaClO_4 (2) и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (3) в MeCN ($1 \cdot 10^{-4}$ М)

Влияние заместителей на сдвиг прототропного равновесия может быть объяснено при рассмотрении резонансных структур таутомеров. Согласно литературным данным в строение NH-таутомера (схема 10) 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.

Схема 10



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**.

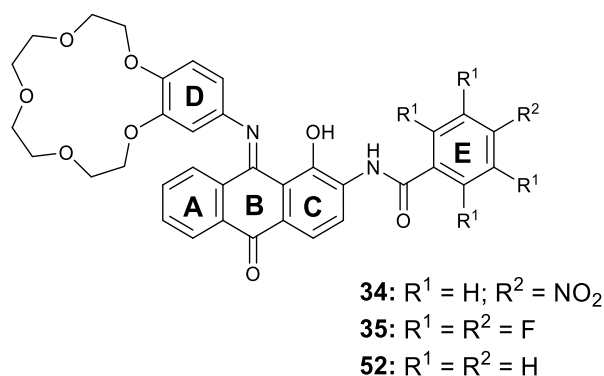
2.5 Факторы, определяющие устойчивость сэндвичевых комплексов краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона с катионами щелочноземельных металлов

Как известно, краун-эфиры способны образовывать сэндвичевые комплексы состава 2:1 с катионами металлов, диаметр которых превышает диаметр краун-полости. Эта особенность используется при создании «умных» материалов таких, как ионочувствительные мембраны, супрамолекулярные гели, различные фотонные устройства и сенсоры на катионы металлов. Образование сэндвичевых комплексов может существенно влиять на транспорт ионов через жидкие мембраны, содержащие краун-эфиры, что важно учитывать при разработке 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

межхромовым π -стэкинг-взаимодействиям. В частности, установлено, что константа устойчивости комплекса 2:1 соединения **31** с Ba^{2+} в два раза выше, чем у соответствующего комплекса 1:1. Введение электроноакцепторной бензоиламиногруппы (соединение **52**) в ядро антрахинона приводило к дальнейшему увеличению относительной устойчивости 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 11).

Схема 11



Известно, что 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 устойчивые сэндвичевые комплексы, чем соединение **52**, из-за усиления межмолекулярного связывания между кольцами **E** и **A**. Структура сэндвичевых комплексов **34**, **35**, **52** с 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 5.

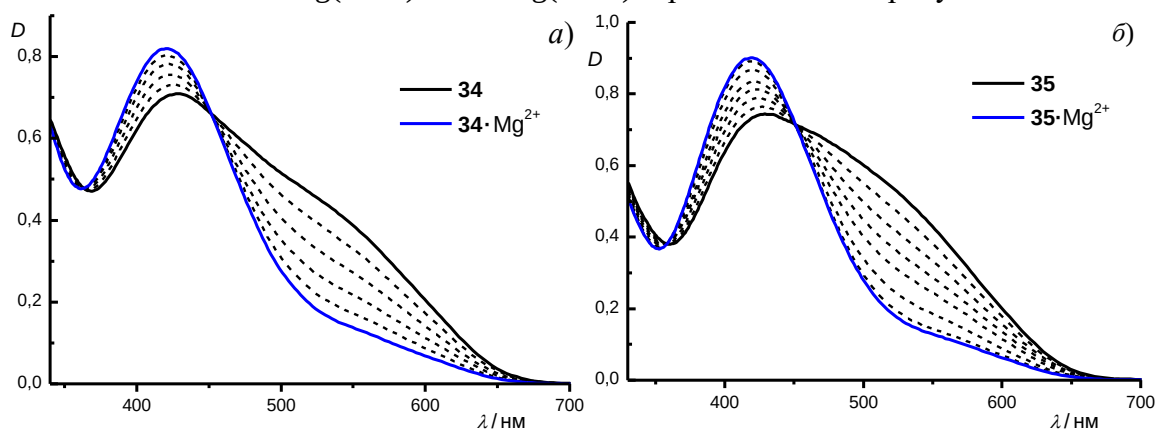


Рисунок 5 – Данные СФТ для системы **34**- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (а) и **35**- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (б) в MeCN ($C_L = 1,7 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Mg}} = (0-1,4) \times 10^{-4} \text{ M}$)

Аналогично выше рассмотренным примерам, широкая ДПП красителей **34** и **35** является суперпозицией ЭСП двух таутомерных форм: иминной и енаминной (схемы 9, 10). Очевидно,

что спектральные изменения, наблюдаемые при добавлении $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, происходят главным образом из-за сдвига таутомерного равновесия в сторону имина, который поглощает в более коротковолновой области. 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, 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 (таблица 6).

Для всех исследуемых красителей значения $\lg K_{1:1}$ уменьшаются с увеличением ионного радиуса металла. Такая же тенденция наблюдается и для незамещенного бензо-15-краун-5 эфира (Б15К5) в MeCN (рисунок 6).

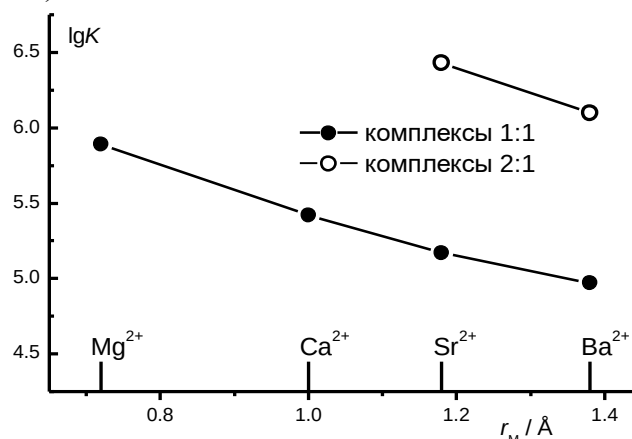


Рисунок 6 – Зависимость $\lg K$ от ионного радиуса металла (r_M) для комплексов **34** с ионами щелочноземельных металлов в MeCN

Для красителей константы стабильности $K_{1:1}$ примерно в десять раз ниже, чем константы для Б15К5, что связано с электроноакцепторным влиянием остатка антрахинона на бензокраунэфирный фрагмент. Напротив, константы стабильности $K_{2:1}$ для красителя **34** с Sr^{2+} и Ba^{2+} в 2,67 и 2,20 раза выше, чем константы для Б15К5, что связано с усилением стэкинг-взаимодействий в сэндвичевых комплексах красителя.

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 Sr^{2+} и Ba^{2+} в MeCN

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

Согласно данным, представленным в таблице 6, нитропроизводное **34** характеризуется более высокими значениями $K_{2:1}/K_{1:1}$ для обоих катионов, чем для пентафторпроизводного **35** и их водородного аналога **52**. Для объяснения причин выявленных закономерностей и подтверждения образования сэндвичевых структур полученных комплексов нами было проведено исследование процессов комплексообразования методом ЯМР ^1H , а также с помощью DFT-расчетов была изучена молекулярная структура соединений **34**, **35**, **52** и их комплексов 2:1 с Ba^{2+} . Наиболее стабильные конформеры комплекса $(\text{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ показаны на рисунке 7.

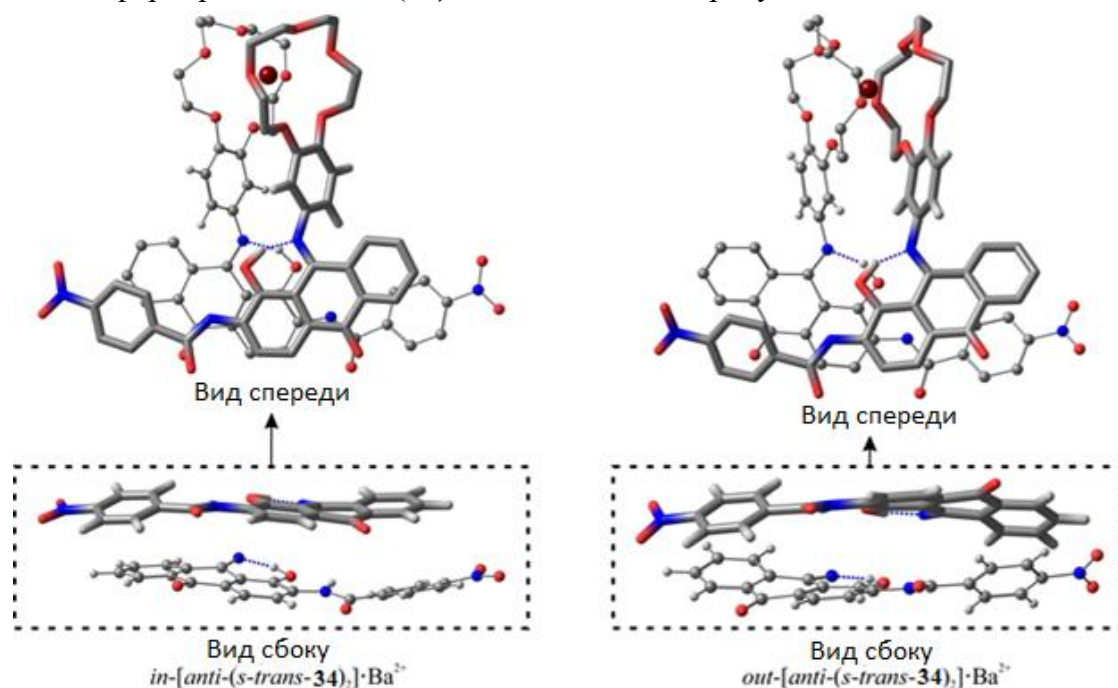
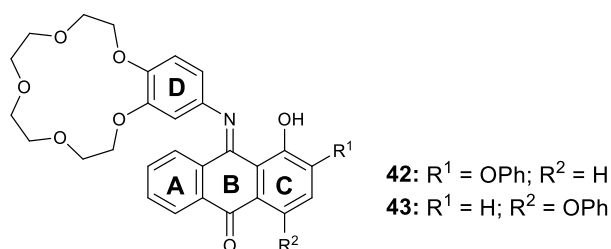


Рисунок 7 – Наиболее устойчивые конформации комплекса $(\text{34})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ в MeCN, рассчитанные методом DFT

Для изучения влияния электронодонорных заместителей на стабильность сэндвичевых комплексов, образованных краунсодержащими антрахинонимами, нами были исследованы два феноксипроизводных **42** и **43** (схема 12).

Схема 12



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. 8.

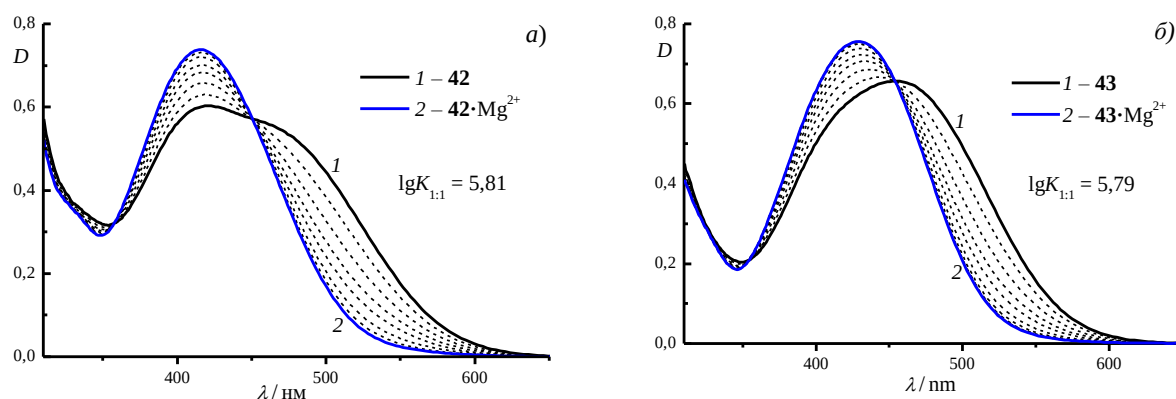


Рисунок 8 – Данные СФТ для систем (а) **42**–Mg(ClO₄)₂ и (б) **43**–Mg(ClO₄)₂ в MeCN ($C_L = 1,8 \times 10^{-5}$ M, $C_{Mg} = 0 - 1,4 \times 10^{-4}$ M)

Константы устойчивости комплексов соединений **42** и **43** с катионами щелочноземельных металлов были рассчитаны на основе данных СФТ. В таблице 7 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 Sr^{2+} и Ba^{2+} .

Таблица 7 – Соотношения констант устойчивости комплексов лиганд – металл 2:1 и 1:1 для соединений **42**, **43**, **31**, **52** и Б15К5 с катионами Sr^{2+} и Ba^{2+} в MeCN

	M^{n+}	42	43	31	52	Б15К5
		2-OC ₆ H ₅	4-OC ₆ H ₅	H	2-NHCOPh	
$K_{2:1}/K_{1:1}$	Sr^{2+}	2,68	2,46	1,01	8,75	0,35
	Ba^{2+}	2,70	2,72	2,26	7,60	0,67
$\delta\Delta G$, ккал/моль	Sr^{2+}	–0,58	–0,53	–0,09	–1,28	0,62
	Ba^{2+}	–0,59	–0,59	–0,48	–1,20	0,24

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 π -стэкинг-взаимодействиями в сэндвичевых комплексах. Тот факт, что соотношения $K_{2:1}/K_{1:1}$ как с катионами Sr^{2+} , так и с катионами Ba^{2+} 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. 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 стэкинг-контакты с участием фенильных колец в сэндвичевых комплексах, образованных феноксипроизводными очень слабые. 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. В начале главы приведены используемые в работе оборудование и материалы, затем методики синтеза объектов исследования и их физико-химические характеристики, подтверждающие строение синтезированных соединений.

Результаты и выводы:

1. Разработан селективный твердофазный метод синтеза α -замещенных арилоксипроизводных тетрахлор- 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 аминотропной формы, 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 Sr^{2+} и 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Martyanov, T.P., **Kudrevatykh, A.A.**, Strelnikov, I.G., Klimenko, L.S., Korchagin, D.V., Chernyak, A.V., Ushakov, E.N. Influence of peripheral substituents on the stability of sandwich-type complexes of crown ether-containing anthraquinoneimines // *Supramolecular Chemistry*. – 2018. – Vol. 30 (11). – P. 918–928. doi:10.1080/10610278.2018.1479526
2. **Kudrevatykh, A.A.**, Neznaeva, D.A., Martyanov, T.P., Klimenko, L.S. Effect of substituents on cation-receptor properties of crown-containing 1-hydroxyanthraquinone imines // *Rus. Chem. Bull.* – 2019. – Vol. 68 (3). – P. 623–627. doi:10.1007/s11172-019-2465-8
3. **Кудреватых, А.А.**, Клименко, Л.С. Синтез и свойства галогенсодержащих макроциклических иминов антрахинона – хемосенсоров на катионы металлов // *Вестник Югорского государственного университета*. – 2020. – Т. 2, №57. – С. 50-56. doi:10.17816/byusu20200250-56
4. **Kudrevatykh, A.A.**, Martyanov, T.P., Ushakov, E.N., Chernyak, A.V., Klimenko, L.S. Influence of electron-donating substituents on the stability of sandwich-type complexes of crown-containing anthraquinoneimines // *Macroheterocycles*. – 2020. – Vol. 13 (1). – P. 55-63. doi:10.6060/mhc200285k

**Основные результаты диссертации представлены
на российских и международных конференциях:**

1. **Кудреватых, А.А.**, Клименко, Л.С. Синтез галогенсодержащих лигандов на основе краун-эфирных производных антрахинона. Сборник тезисов IV Региональной молодежной конференции имени В.И. Шпильмана. Ханты-Мансийск, 2016. С. 67-69.
2. **Кудреватых, А.А.**, Мартянов, Т.П., Клименко, Л.С. Синтез и особенности комплексообразования галогенсодержащих лигандов на основе 15-краун-5-эфирных производных 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминов. Сборник материалов I Всероссийской молодежной школы-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва, 2016. С. 133.
3. **Кудреватых, А.А.**, Стрельников, И.Г. Влияние акцепторных заместителей на сенсорные свойства краунсодержащих иминов антрахинона. Сборник тезисов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2017». Москва, 2017. С. 86.
4. **Кудреватых, А.А.**, Стрельников, И.Г., Мартянов, Т.П., Клименко, Л.С. Влияние структуры хромофора на сенсорные свойства краунсодержащих иминов антрахинона. Сборник тезисов X Международной конференции молодых учёных по химии «Менделеев-2017». Санкт-Петербург, 2017. С. 493.
5. **Кудреватых, А.А.**, Незнаева, Д.С. Сравнительный анализ катион-рецепторных свойств краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона. Материалы IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2018». Москва, 2018. С. 68.
6. **Кудреватых, А.А.**, Незнаева, Д.С., Клименко, Л.С. Синтез и катион-рецепторные свойства макроциклических иминов антрахинона. Сборник научных трудов XV Международной

конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск, 2018. Том 2. Химия. С. 165-167.

7. **Кудреватых, А.А.**, Незнаева, Д.С., Мартьянов, Т.П., Клименко, Л.С. Синтез и особенности комплексообразования краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона. Сборник тезисов V Всероссийской конференции с международным участием по органической химии. Владикавказ, 2018. С. 369.

8. Neznaeva, D.A., **Kudrevatykh, A.A.**, Martyanov, T.P., Klimenko, L.S. New tautomeric receptors for metal cations based on crown-containing imines of 1-hydroxyanthraquinone. Book of abstracts of the Fifth International Scientific Conference «Advances in synthesis and complexing». Moscow, 2019. С. 200.

9. **Кудреватых, А.А.**, Мартьянов, Т.П., Ушаков, Е.Н., Клименко, Л.С. Влияния электронодонорных заместителей на устойчивость сэндвичевых комплексов краунсодержащих иминов антрахинона. Сборник тезисов VIII Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Туапсе, 2020. С. 44.

10. **Кудреватых, А.А.**, Клименко, Л.С. Твердофазное ариламинирование полигалогенантрахинонов – удобный метод синтеза новых хемосенсоров на катионы металлов. Сборник материалов Международной конференции «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии». Екатеринбург, 2020. С. 184.

11. **Kudrevatykh, A.A.** Supramolecular motives in the complexation of crown-containing anthraquinone imines with metal cations. Сборник материалов Международного симпозиума «Невалентные взаимодействия в кристаллохимическом дизайне и супрамолекулярная химия» в рамках XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск, 2021. С. 413.