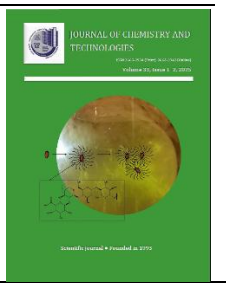
Journal of Chemistry and Technologies, 2025, *33*(2), 285-295

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua
editorial e-mail: chem.dnu@gmail.com



UDC 547.673.32+547.304.9

SYNTHESIS OF ANTHRACENEDIONE-CONTAINING TRIAZENES AND REVIEW THEIR CHEMICAL AND BIOLOGICAL ACTIVITY

Vasyl I. Shupeniuk*[1], Tetyana N. Taras[1], Evgeny R. Luchkevich[1], Mykola P. Matkivskyi[1], Nepolraj Amaladoss[2], Svyatoslav V. Polovkovich[3]

[1]*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, st. Shevchenko, 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*
[2]*PGP College of Arts and Science, Paramathi, India*
[3]*National University "Lviv Polytechnic", Stepana Bandera Street, 12, Lviv, 79000, Ukraine*
Received 15 December 2025; accepted 18 March 2025; available online 15 July 2025

Abstract

Aromatic compounds containing the triazene group (-N=N-N-) have had a profound impact on synthetic organic and medicinal chemistry. However, the chemistry of anthracenedione-containing triazenes has been largely unexplored until recently. This has changed over the past decade, and it has become apparent that anthracenedione-containing triazenes are very interesting compounds with unique reactivity. In this review, we summarize recent developments in this field. The review paper first summarizes the preparation of anthracenedione-containing triazenes and describes the spectrum of their biological activity. The review is devoted to the synthesis of triazenes based on anthraquinone derivatives obtained by diazotization and N-azo coupling reactions according to publications in the SciFinder and Reaxys databases over the past recent years. The starting materials for obtaining -N=N-N- groups in the anthraquinone ring were most often derivatives of aliphatic and aromatic amines. Analysis of literature sources showed that anthracenedione-containing triazenes are relatively unstable and exhibit weak reactivity, entering into cyclocondensation reactions, substitution with methylene-active compounds with the formation of the corresponding hydrazine derivatives and others given in the review. And they have moderate biological activity, which is significantly inferior to the triazenes of the benzene series.

Keywords: anthracenedione-containing triazenes; methylene-active compounds; reaction *N-azo coupling*; diazotization; antitumor activity; antimicrobial activity; toxicity.

СИНТЕЗ АНТРАЦЕНДІОНОВМІСНИХ ТРИАЗЕНІВ ТА ОГЛЯД ЇХ ХІМІЧНОЇ І БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ

Василь І. Шупенюк*[1], Тетяна М. Тарас[1], Евген Р. Лучкевич[1], Микола П. Матківський[1], Неполрай Амаладосс[2], Святослав В. Половкович[3]

[1] *Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна*
[2] *PGP College of Arts and Science, Paramathi, India*
[3] *Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 12, Львів, 79000, Україна*

Анотація

Ароматичні сполуки, що містять триазенову групу (-N=N-N-), мають глибокий вплив на синтетичну органічну та медичну хімію. Проте хімія антрацендіоновмісних триазенів була значною мірою незвіданою донедавна. Ситуація змінилася за останні десять років, і стало очевидним, що антрацендіоновмісні триазени є дуже цікавими сполуками з унікальною реакційною здатністю. У цьому огляді ми підсумовуємо останні розробки в цій галузі. В оглядовій роботі вперше узагальнено одержання антрацендіоновмісних триазенів і описаний спектр їх біологічної активності. Огляд присвячений синтезу триазенів на основі похідних антрахінону, отриманих реакціями діазотування та N-азосполучення згідно з публікаціями баз даних SciFinder та Reaxys за останні роки. Вихідними речовинами для отримання -N=N-N- груп в антрахіноновому кільці найчастіше використовуються похідні аліфатичних і ароматичних амінів. Аналіз літературних джерел показав, що антрацендіоновмісні триазени відносно не стійкі й проявляють слабку реакційну здатність, вступаючи в реакції циклоконденсації, заміщення з метиленактивними сполуками з утворенням відповідних похідних гідразину та інших, наведених в огляді, та проявляють помірну біологічну активність, яка значно поступається триазенам бензенового ряду.

Ключові слова: антрацендіоновмісні триазени; метиленактивні сполуки; реакція N-азосполучення; діазотування; протипухлинна активність; протимікробна активність, токсичність.

**Corresponding author: e-mail: vasyl.shupeniuk@pnu.edu.ua*
© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;
doi: 10.15421/jchemtech.v33i2.317850

Journal of Chemistry and Technologies, 2025, *33*(2), 285-295

Вступ

Антрацендіони (антрахінони) – це клас сполук, які складають основу кількох лікарських засобів із широким спектром біологічних дій, а саме проносних [1], протизапальних [2], протипухлинних [3–5], противірусних [6], протимікробних, протигрибкових [7] і нейротрофічних [8]. Механізм їх активності зумовлений електроноакцепторними властивостями антрахінонової системи, яка може утворювати комплекси з переносом заряду з пуриновими та піримідиновими основами ДНК [9]. Іншою властивістю планарної антрахінонової системи є інтеркаляція – здатність розміщуватися між парами основ ДНК, зменшуючи ступінь їх скручування та зупиняючи реплікацію. Крім того, антрахінони добре відомі як інгібітори тирозинази [10], екто-5'-нуклеотидази [11], c-Met кінази [12], активатори каспази-3 та АКТ [13], антагоністи рецептора P2Y12 тромбоцитів [14], P2-рецептори [15], антагоністи й позитивні модулятори рецептора P2X1 [16], активатори Ca^{2+}-активованих K^+ (ВК) каналів великої провідності [17].

Антрацендіон вступає в реакції електрофільного і нуклеофільного заміщення [18], а наявність триазенового угруповання додає йому реакційної здатності й дозволяє вступати в реакції гетероциклізації [19], що в більшості випадків обумовлює їх широке практичне застосування. На даний час хімія антрацендіоновмісних триазенів знаходиться на новому етапі розвитку в зв'язку з впровадженням їх в медичну практику. Незважаючи на використання, способи отримання (схема 1), різноманітність форм і типів триазенів та їх похідних, антрацендіоновмісні триазени залишаються недостатньо вивченими. В останні роки антрацендіоновмісні триазени активно вивчаються як потенційні цитотоксичні агенти через їх структурну подібність до антрациклінів та мітоксантрону [20].

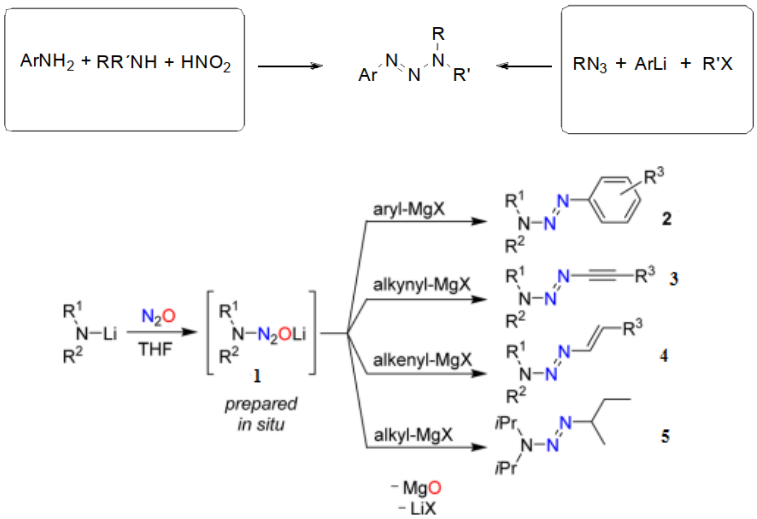


Схема 1. Загальні шляхи синтезу триазенів
Scheme 1. General synthetic routes for triazenes

Оскільки побіжний огляд літератури за останні десять років вказує на синтетичний потенціал методів одержання антрацендіоновмісних триазенів, у нас виникла потреба зробити огляд літературних джерел для розуміння і узагальнення методів синтезу триазенових похідних антрацендіонового ряду, їх реакційної здатності та потенційної біологічної активності.

Синтез антрацендіоновмісних триазенів реакціями діазотування і N-азосполучення

Історія класу азосполук, які містять в молекулі одну або декілька азогруп –N=N-, зв'язаних переважно ароматичними радикалами, починається з відкриття Петером Гріссом в 1858 році ароматичних діазосполук. Цю реакцію вдалось поширити на значну кількість амінопохідних. Ароматичні триазени бензольного ряду (загальна формула (арил)N_3R_2) широко досліджені в [22], їх зазвичай отримують сполученням солей арилдіазонію з вторинними амінами. В [23] описують альтернативну методику за участю оксиду азоту (I) яка приводить до утворення амінодіазотатів **1**. Останні сполучаються безпосередньо з ариловими реактивами Гріньяра з отриманням арилтриазенів типу **2** (схема 1). Ключова перевага методу синтезу триазенів за допомогою N_2O полягає в тому,

що його можна поширити на одержання важкодоступних алкініл **3** і алкенілтриазенів **4**, проте вихід алкентриазенів на прикладі отримання 1-ізобутил-3,3-диізопропіл-триазену **5**, був низьким: 10–15 %.

Перше згадування про триазени антрацендіону з'явилося в 1902 році. Л. Вакер додаванням карбонату амонію до водного розчину антрацендіонілдіазоній хлориду **6** (схема 2), отримав 1-триазеноантрацендіон **7** згідно з нижченаведеною реакцією [24]:

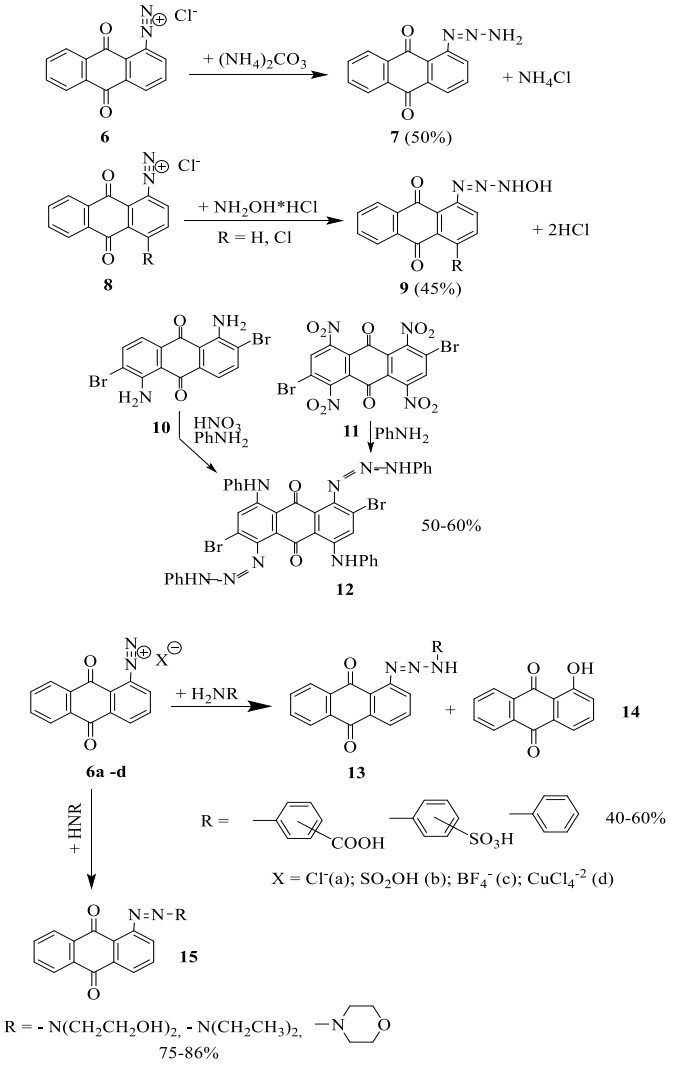


Схема 2. Одержання антрацендіоновмісних триазенів
Scheme 2. Obtaining of anthracenedione-containing triazenes

Він же [24], а потім Гаттерман і Рольфс [25], отримали декілька доволі стійких гідрокситриазенів **9** сполученням солей антрацендіонілдіазонію **8** з гідроксиламіном в присутності натрій ацетату (схема 2). Шоль і Крігель [26] одержали відносно стійкий бістриазен, якому методами ІЧ-спектроскопії та елементним аналізом приписали структуру **12.** З 1,5-діаміно-2,6-дибромоантрацендіону **10** обробкою нітратною кислотою за 100 °С та з дибромотетранітроантрацендіону **11** – обробкою аніліном за 100 °С.

На даний час найбільша кількість посилань на методи одержання антрацендіонових триазенів згідно з базами даних SciFinder та Reaxys представлена наступними науковими групами: Булгакової Н. та Горностаєва Л. М. (24 посилання, 2000–2006 р.р.), Левданського В. А. і Полежаєвої Н. І. (26 пос., 2006–2008 р.р.), Гореліка М. В. і Хараша М. С. (11 пос., 1976, 1977 р.р.) і Тарас Т. М. та Сабадах О. П. (16 пос., 2015–2020 р.р.). Необхідно зазначити, що запропоновані відомими науковими групами методики синтезу триазенів не є оптимальними і потребують покращення. Виходи триазенів коливаються в широких межах і не завжди є задовільними Виходи триазенівантрахінонів складають від 6 % до 82 %.

Зокрема Сабадах О.П. [27] дослідила вплив середовища на перебіг реакції N-азосполучення діоксоантраценілдіазонію **6a-**

d. Реакцію проводили як у водних розчинах у присутності кислот та основ, так і в середовищі органічного розчинника – диметилформаміду в присутності K_2CO_3. З ароматичними амінами позитивних результатів вдалось досягнути в слаболужному середовищі, проте окрім цільового триазену **13**, було виявлено 1-гідроксиантрацендіон **14**. У випадку з аліфатичними амінами в ході проведення реакції в апротонному розчиннику (диметилформаміді) та використанні сульфату антрахінондіазонію **6b** вдалось отримати чисті продукти **15** з високими виходами (схема 2).

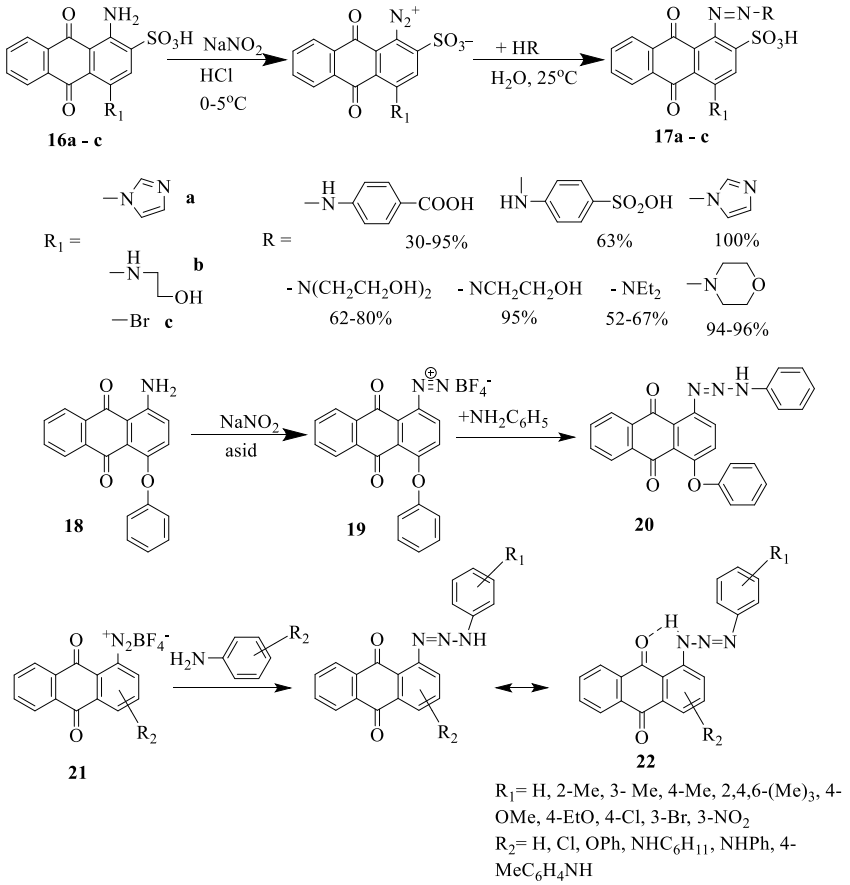


Схема 3. Одержання 4-заміщених антрацендіоновмісних триазенів
Scheme 3. Obtaining of 4-substituted anthracenedione-containing triazenes

Авторами [28–29] розроблений ефективний та препаративно зручний метод синтезу 4-заміщених триазенів **17a-c**, який реалізується діазотуванням 4-заміщених похідних аміноантрацендіон-2-сульфокислот **16a-c** з наступним азосполученням з аліфатичними та ароматичними амінами (схема 3). Арилюванням тетрафлуороборат 4-феноксидіоксоантраценіл-1-діазонію **19** (одержаного з **18**) в ДМФА з десятикратною кількістю аніліну в присутності натрій ацетату, одержано продукт **20** (схема 3) з виходом 65 % [24]. Авторами [30] також були одержані 4-заміщені триазени **22** шляхом діазотування 4-анілінзаміщеної 1-аміноантрацендіон-2-сульфокислоти **21** та N-азосполучення з аніліном, *n*-толуїдином, ксилідином у співвідношенні 1 : 3 за 0 °C. Одержані триазени висолювали NaCl, відфільтровували і очищали методом препаративної хроматографії, виходи триазенів в цьому випадку складали 30–40 % (схема 3).

Прототропія та хімічні властивості антрацендіоновмісних триазенів

Проте, незважаючи на відомі шляхи синтезу триазенів антрацендіонового ряду, існують деякі особливості – зокрема прототропія триазенів, яка може викликатися як кислотами, так і основами. Л. Вакером [24] було показано, що за умови нагрівання ≥ 50 °C у водному середовищі триазени розкладаються на вихідний аміноантрацендіон і фенол **23** або спирт **24**, що було згодом доведено *in situ* ЯМР-спектроскопією під час нагрівання в розчині в d6-DMSO [31].

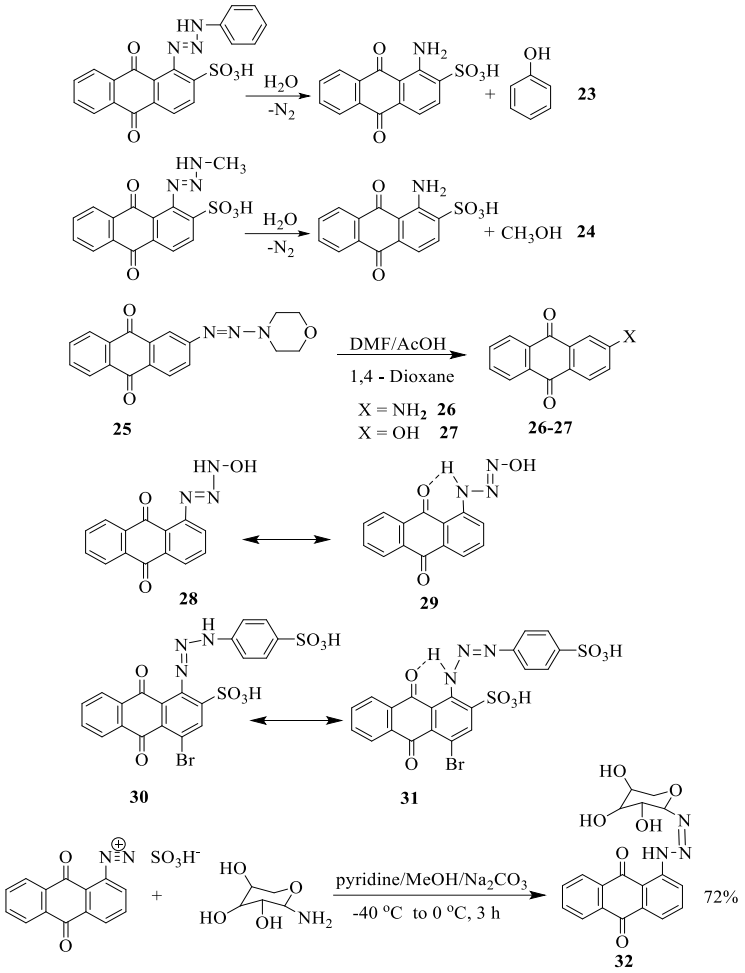


Схема 4. Прототропія антрацендіоновмісних триазенів
Scheme 4. Prototropia anthracenedione-containing triazenes

Деякі антрацендіонові триазени (наприклад, **25**) можуть розкладатись за >50 °C під дією органічних розчинників під час перекристалізації на сполуки **26** і **27** (у водному середовищі домінує сполука **27**), як описано в [32]. Проте група Д. З. Завельського [33], розглядаючи процеси розпаду гідрокситриазенів антрацендіону **28,** довела, що ядра антрацендіону мають стабілізуючу дію на триазенове угрупування завдяки утворенню водневого зв'язку між атомом оксигену карбонільної групи та атомом гідрогену триазенового угрупування, що дозволяє їм бути відносно стійкими в апротонних розчинниках за кімнатної температури. В роботі [34] вдалося одержати відносно стійкий 3-(антрахінон-1-іл)-1-глікопіранозилтриазен **32**, який завдяки внутрішньомолекулярному водневому зв'язку розкладався тільки за температури ≥ 100 °C. В роботі [28] авторам достовірно вдалося підтвердити структуру триазену **30**, який завдяки сульфогрупі (яка додатково стабілізує молекулу) може існувати в таутомерній формі **31**, що підтверджено даними ^{1}H та ^{13}C ЯМР (схема 4).

Автори [4; 20; 35], дослідили взаємодію антрацендіонового триазену (з фрагментом морфоліну) із сполуками з активною метиленовою групою. Було встановлено, що морфолінотриазенантрацендіон **33** взаємодіє зі сполуками, які містять активну метиленову групу, з заміщенням морфолінового фрагменту на залишок СН-кислот; як сполуки з активними метиленовими групами використовували різноманітні похідні тіазолідинону **34a-c** та індолу **34d**.

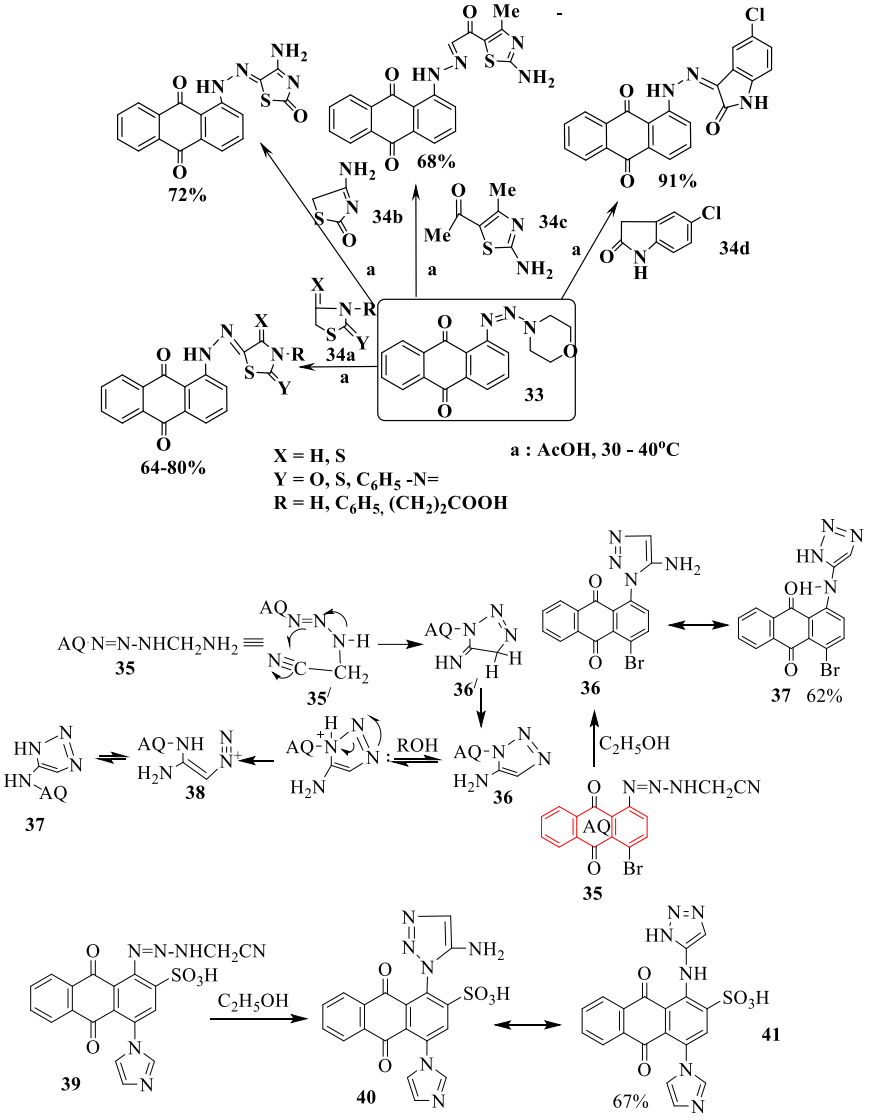


Схема 5. Хімічні властивості антрацендіоновмісних триазенів
Scheme 5. Chemical properties anthracenedione-containing triazenes

Цікавою є внутрішня циклізація ціанометилантрацендіонових триазенів в присутності етанолу під час нагрівання, яка дозволила отримати триазоли, в той час як в апротонних розчинниках (ацетонітрилі, бензені) циклізація не спостерігалась [28]. Перетворення триазенів до триазолів **37** і **41** було досягнуто за перемішування триазенів у абсолютному етанолі протягом 1–2 годин під час кипіння до зникнення слідів ізомерних триазолів на ЯМР- та ІЧ-спектрах продуктів реакції. Ймовірний механізм перетворення модельного триазену **35** в триазол **37**, швидше за все відбувається з антиізомеру **34'** кон'югованого таутомеру шляхом внутрішньомолекулярної нуклеофільної атаки ціногрупи з утворенням спочатку 5-імінотриазолу **36'**, який одразу таутомеризується до більш стійкого антрацендіоновмісного 5-амінотриазолу **36**. Перегрупування похідного **36**, яке каталізується протонними розчинниками, ймовірно, включає протонування розчинником положення N-1 із наступним відкриттям кільця та утворенням проміжного діазонійкатіону **38**. Кінцева циклізація по первинному амінному N дає ізомер Дімрота **37**. Стійкість триазолів **37** і **41** можна обґрунтувати наявністю в молекулі водневого зв'язку [36].

Біологічна активність антрацендіоновмісних триазенів

У світовій науковій літературі достатньо уваги приділено питанню дослідження біологічної активності різноманітних похідних антрацендіону [37–40]. Особливо широко досліджується їх протиракова активність [41; 42], Цілий ряд цих сполук використовується як лікарські препарати, проте біологічна активність

Journal of Chemistry and Technologies, 2025, *33*(2), 285-295

антрацендіоновмісних триазенів майже не описана. Проте кілька сполук на основі триазенів імідазолу, зокрема декарбазин **42** і темозоломід **43** використовуються як протипухлинні засоби (Схема 6). У присутності ферменту ці триазени вивільняють ДНК-алкілюючий агент, який приводить до апоптозу і загибелі ракових клітин [43].

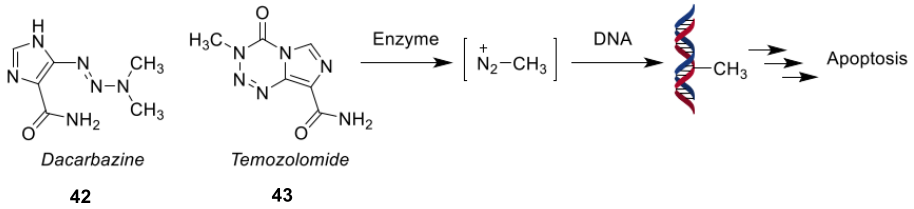


Схема 6. Протиракова активність імідазоловмісних триазенів
Scheme 6. Anticancer activity of imidazol-containing triazenes

Нижче наведені деякі похідні антрацендіоновмісних триазенів, що проявляють підвищену біологічну активність. Так, зокрема в антрацендіоновмісних триазенів **44**, які містять ароматичне кільце і карбоксильні групи, виявлена помірна протитуберкульозна дія в концентрації 100 мкг/мл, туберкульозостатична активність: дослідження проведені на мікобактеріях туберкульозу людського типу штаму H37Rv методом абсолютної концентрації у щільному середовищі Левенштейна-Єнсена. В цій же роботі відмічається висока бактерицидна активність триазену **45**, який містить у своєму складі залишок морфоліну [27].

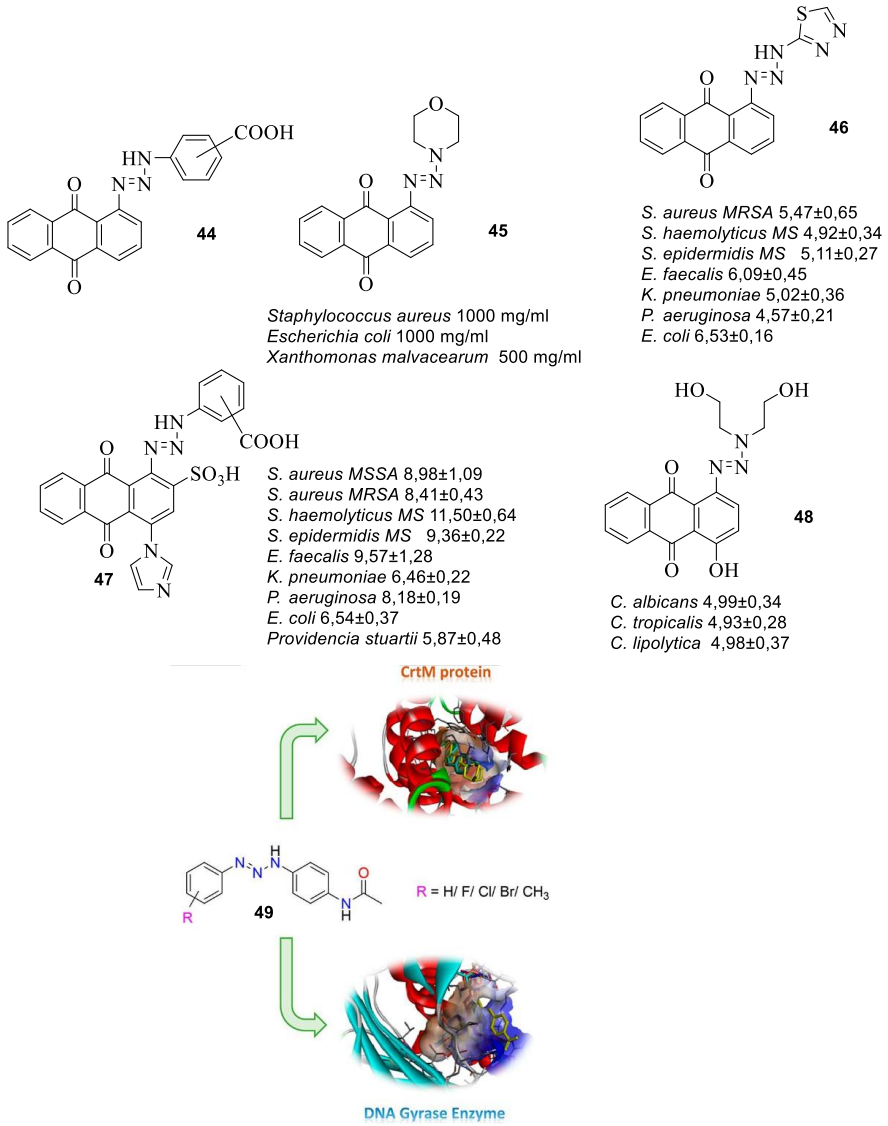


Схема 7. Активності антрацендіоновмісних триазенів
Scheme 7. Activities anthracenedione-containing triazenes

В статті [19] описується протимікробна і протигрибкова дія ряду антрацендіоно-вмісних триазенів, серед яких можна виділити сполуки **46–48,** які показали найкращі результати (схема 7). Найвищі фунгіцидні властивості виявлені в сполуки **47**, діаметри зони затримки збільшені на 1.5 мм (*C. albicans*) і 1.6 мм (*C. tropicalis*) порівняно з контролем ($p < 0.05$), що значно поступається антибактеріальному потенціалу заміщених триазенів бензольного ряду. Так, зокрема дослідження [44] за допомогою турбідиметричного кінетичного методу показало активність триазенів **49** проти штамів *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) і *Escherichia coli* (ATCC 25922) зі значеннями мінімальної інгібуючої концентрації (MIC) 62–185 ppm та 63–158 ppm відповідно. Аналіз молекулярного докінгу *in silico* виявився націленим на ферменти *Dehydrosqualene synthase* (CrtM) і *DNA gyrase*, й продемонстрував показники зв'язування –8.1 та –8.9 ккал/моль відповідно.

Молекулу антрацендіону можна розглядати як афінну сполуку для розробки нових препаратів від COVID-19 [45–46]. Для триазену **50** було виявлено дев'ять репрезентативних режимів зв'язування зі спорідненістю зв'язування від –8.2 до –7.2 ккал/моль. За отриманими результатами було зроблено висновок, що стикований ліганд утворює стабільний комплекс з інгібітором COVID-19 [18]. У роботі [47] досліджуються особливості осадження плівок триазенів на окиснену підкладку кремнію методами мікрофотографії та спектральної еліпсометрії. Ріст плівок на гідротермально окиснену (>500 °C) підкладку починається внаслідок абсорбції йонів триазенової групи (- N—N=N⁺<), які вступають у взаємодію з SiO_2; найвищий ріст прищеплення показав триазен **51**. Даний резонанс структур (схема 8) був зафіксований в полярних апротонних розчинниках; він здійснюється завдяки перехідному стану sp-гібридизованого нітрогену і зменшенню порядку -N=N- зв'язку. Автори [47] проаналізували спектри показника заломлення і коефіцієнта екстинкції *к*, визначили питомий опір плівок, виготовлених із зразків ($\rho \sim 10^6$ Ом·см). Опісля порівняли їх з літературними даними та зробили висновок, що ці плівки виявились малопровідними і не підходять для цілей фотовольтаїки, але можуть застосовуватись як діелектрики.

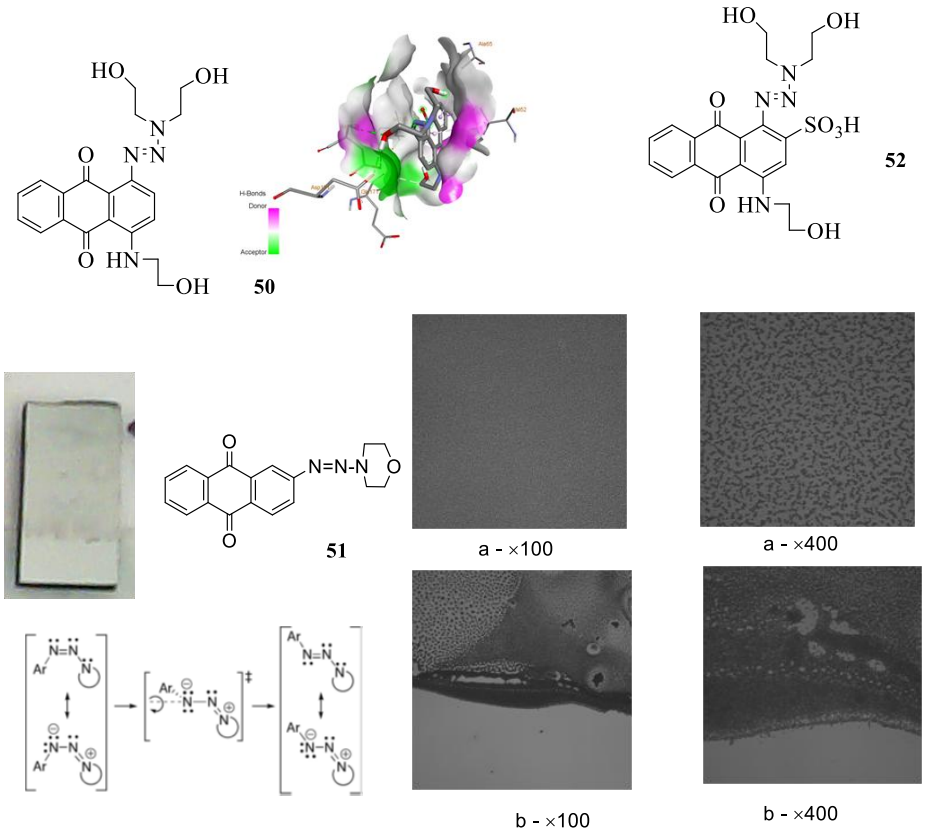


Схема 8. Інші види активностей антрацендіоновмісних триазенів
Scheme 8. Other types of activities anthracenedione-containing triazenes

Встановлено [48], що антрацендіоновмісні триазени в більшості випадків можна віднести до мало- та нетоксичних речовин, проте є також сполуки, які відносяться до

середньотоксичних за класифікацією Організації економічного співробітництва та розвитку (OECD). Параметри гострої токсичності препарату 1-[3,3-біс(2-гідроксиетил)-1-триазеніл]-4-[(2-гідроксиетил)аміно]-антрацен-9,10-діон-2-сульфокислоти **52** (схема 8), досліджували на білих мишах 2–3–місячного віку масою 19–23 г та білих щурах віком 2–3 місяці і масою 180–200 г. $ЛД_{50}$, LD_{50} (абревіатура від англ. Lethal Dose, 50% — смертельна доза 50%) препарату **52** є більшою за 5000 мг/кг. У проведених дослідженнях загибелі тварин не виявлено. Згідно з методикою визначення гострої токсичності (СОУ 85.2-37-736:2011) препарат відноситься до 4 класу токсичності (малотоксичні речовини).

В дисертації [24] дослідження проводили на 108 статевозрілих самцях щурах лінії Wistar, масою 180–210 г, які утримувалися за стандартних умов віварію. Антрацендіоно-вмісні триазени **14–15** вводили в дозах 5, 10 і 15 г/кг за вмістом досліджуваних сполук через металевий зонд одноразово в шлунок тварин (по 6 тварин кожного виду на кожну дозу). Введення більших доз було неможливим через обмеження об'єму рідини, який можна ввести в шлунок. Відразу після введення досліджуваних речовин у дозах 10 г/кг і 15 г/кг спостерігалася нетривала рухова загальмованість тварин, пов'язана із перевантаженням шлунку значним об'ємом рідини, чого не було під час введення сполук у дозі 5 г/кг. У подальшому змін у зовнішньому вигляді, стані покривів тіла, динаміці маси тіла не реєструвалися, тварини мали охайний зовнішній вигляд, змін реакцій на слухові, больові та звукові подразники не реєстрували, процеси дефекації та сечовиділення не були порушені. Також не спостерігалося негативних змін у поведінці тварин після введення антрацендіоновмісних триазенів **14–15** з ПАР «Твін-80», що дозволяє припустити ймовірність низької токсичності й для інших антрацендіоновмісних триазенів.

Висновки

Орієнтуючись на різноманітний спектр фармакологічної активності триазенів бензенового та імідазольного ряду, проаналізована активність антрацендіоновмісних триазенів, а також методи їх одержання за реакціями діазотування та N-азосполучення. Проведений аналіз реакційної здатності антрацендіоновмісних триазенів, зокрема описані реакції із сполуками з активною метиленовою групою, перегрупування Дімрота з утворенням триазолів, гетероциклізації, умови прототропії та деструкції під впливом різних факторів. Опрацьовані синтези доповненні описом біологічної активності, токсичності та електропровідності деяких антрацендіоновмісних триазенів.

References

[1] Lombardi, N., Bettiol, A., Crescioli, G., Maggini, V., Gallo, E., Sivelli, F., Firenzuoli, F. (2020). Association between anthraquinone laxatives and colorectal cancer: Protocol for a systematic review and meta-analysis. *Systematic Reviews, 9,* 19. https://doi.org/10.1186/s13643-020-1280-5

[2] Tian, W., Wang, C., Li, D., Hou, H. (2020). Novel anthraquinone compounds as anticancer agents and their potential mechanism. *Future Med Chem*., *12*(7), 627–644, 32175770. doi: 10.4155/fmc-2019-0322

[3] Gecibesler, I.H., Disli, F., Bayindir, S., Toprak, M., Tufekci, A.R., Yaglıoglu, A.S., Altun, M., Kocak, A., Demirtas, E., Adem, S. (2021). The isolation of secondary metabolites from Rheum ribes L. and the synthesis of new semi-synthetic anthraquinones: Isolation, synthesis and biological activity. *Food Chem., 42*, 128378. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128378

[4] Lozynskyi, A., Sabadakh, O., Luchkevich, E., Taras, T., Vynnytska, R., Karpenko, O., Novikov, V., Lesyk, R. (2018). The application of anthraquinone-based triazenes as equivalents of diazonium salts in reaction with methylene active compounds. Phosphorus Sulfur Silicon Relat. *Elem., 193*(7), 409–414. https://doi.org/10.1080/10426507.2018.1452236

[5] Zhang, Q.; Liu, J., Li, R., Zhao, R., Zhang, M., Wei, S., Ran, D., Jin, W., Wu, C. (2020). A network pharmacology approach to in-vestigate the anticancer mechanism and potential active ingredients of Rheum Palmatum L. against lung cancer via induction of apoptosis. *Front. Pharmacol., 11*, 528308. https://doi.org/10.3389/fphar.2020.528308

[6] Mugas, ML, Marioni, J, Martinez, F., Aguilar, J., Cabrera, J., Contigiani, M.S., Konigheim, B. (2021). Inactivation of herpes simplex virus by photosensitizing anthraquinones isolated from heterophyllaea pustulata. *Planta Med., 80*, 716–723. doi: 10.1055/a-1345-6831

[7] Stasevych, M., Zvarych, V., Novikov, V., Vovk, M. (2021). Synthesis and Study of Antimicrobial Activity of 2-Dithiocarbamate-N-(9,10-Dioxo-9,10-Dihydroanthracenyl)Acetamides. Biointerface Res. Appl. Chem., 11, 7725–7734. https://doi.org/10.33263/BRIAC111.77257734

[8] Chen, R-R., Liu, J., Chen, Z., Cai, W-J., Li. X-F., Lu, C-L. (2020). Anthraquinones extract from morinda angustifolia roxb. Root alleviates hepatic injury induced by carbon tetrachloride through inhibition of hepatic oxidative stress. *Evid Based Complement Altern Med., 2020*. https://doi.org/10.1155/2020/9861571

[9] Hussain, H., Al-Harrasi. A., Al-Rawahi, A,, Green, I.R., Csuk, R., Ahmed, I., Shah, A, Abbas, G, Rehman, N.U,, Ullah, R. (2015). A fruitful decade from 2005 to 2014 for anthraquinone patents. *Expert Opin Ther. Pat. 25*, 1053–1064. https://doi.org/10.1517/13543776.2015.1050793

[10] Zeng, H.J., Sun, D.Q., Chu, S.H., Zhang, J.J., Hu, G.Z., Yang, R. (2020). Inhibitory effects of four anthraquinones on tyrosinase activity: Insight from spectroscopic analysis and molecular docking. *Int. J. Biol. Macromol. 160*, 153–163. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.193

[11] Baqi, Y., Lee, S.Y., Iqbal, J., Ripphausen, P., Lehr, A., Scheiff. A.B.. Zimmermann, H.; Bajorath, J., Müller, C.E. (2010). Development of potent and selective inhibitors of ecto-5′-nucleotidase based on an anthraquinone scaffold. J. *Med. Chem., 53*(5), 2076–2086. https://doi.org/10.1021/jm901851t

[12] Ramadhan, A., Wardani, A.K., Chang, C.I. (2020). Anthraquinone derivatives and its antibacterial properties from paederia foetida stems. *The Natural Products Journal, 10,* https://doi.org/10.2174/2210315510666191224103057.

[13] Shrestha, J.P., Subedi, Y.P., Chen, L., Chang, C.W.T. (2015). A mode of action study of cationic anthraquinone analogs: A new class of highly potent anticancer agents. *Med. Chem. Comm., 6*(11), 2012–2022. https://doi.org/10.1039/C5MD00314H

[14] Baqi, Y., Atzler, K., Köse, M., Glänzel, M., Müller, C.E. (2009). High-affinity, non-nucleotide-derived competitive antagonists of platelet P2Y12 receptors. J. *Med. Chem., 52*(12), 3784–3793. https://doi.org/10.1021/jm9003297

[15] Glänzel, M., Bültmann, R., Starke, K., Frahm, A.W. (2005). Structure–activity relationships of novel P2-receptor antagonists structurally related to Reactive Blue 2. Eur. *J. Med. Chem., 40*(12), 1262–1276.

[16] Tian, M., Abdelrahman, A., Baqi, Y., Fuentes, E., Azazna, D., Spanier, C., Densborn, S., Hinz, S., Schmid, R., Muller, C.E. (2020). Discovery and Structure Relationships of Salicylanilide Derivatives as Potent, Non-acidic P2X1 Receptor Antagonists. *J. Med. Chem*, *63*, 6164–6178. doi: 10.1021/acs.jmedchem.0c00435

[17] Roy, S., Large, R.J., Akande, A.M., Kshatri, A., Webb, T.I., Domene, C., Sergeant, G.P., McHale, N.G., Thornbury, K.D., Hollywood, M.A. (2014). Development of GoSlo-SR-5-69, a potent activator of large conductance Ca^{2+}-activated K+ (BK) channels. *Eur. J. Med. Chem., 75*, 426–437. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.01.035

[18] Shupeniuk, V., Nepolraj, A., Taras, T., Sabadakh, O., Matkivskyi, M., Luchkevich E. (2022). In-silico study of anthraquinone de-rivatives as probable inhibitors of COVID-19. *J. Chem. Technol., 30*(2), 151–158. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.244728

[19] Shupeniuk, V., Taras, T., Sabadakh, O., Luchkevich, E., Matkivskyi, M., Kutsyk R. (2022). Synthesis and antimicrobial activity of nitrogen-containing anthraquinone derivatives. *Iraqi J. Pharm. Sci., 31*(2): 193–201. https://doi.org/10.31351/vol31iss2pp193-201

[20] Lozynskyi, A., Holota, S., Yushyn, I., Sabadakh, O., Karpenko, O., Novikov, V., Lesyk R. (2021). Synthesis and Biological Activity Evaluation of Polyfunctionalized Anthraquinonehydrazones. *Lett. Drug. Des. Discov., 18*(2), 199–209. https://doi.org/10.2174/1570180817999200802032844

[21] Suleymanov, A. A., Severin, K. (2021). Vinyl and Alkynyl Triazenes: Synthesis, Reactivity, and Applications. *Angew. Chem., Int. Ed., 60*(13), 6879–6889. https://doi.org/10.1002/ange.202011031

[22] Kimball, D. B., Haley, M. M. (2002). Triazenes: A Versatile Tool in Organic Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.*, *41*(18), 3338–3351. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020916)41:18<3338::AID-ANIE3338>3.0.CO;2-7

[23] Suleymanov, A. A., Scopelliti, R., Fadaei Tirani, F., Severin, K. (2018). One-Pot Synthesis of Trisubstituted Triazenes from Grignard Reagents and Organic Azides. *Org. Lett., 20*(11), 3323–3326. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b01214

[24] Wacker L. (1902). Ueber den Austausch der Diazogruppe durch die Amidogruppe, *Chem. Ber., 35*, 2593–2602.

[25] Gatterman, L., Eber, R. (1916). Über Azido- sowie stereoisomere Azo- und Hydrazoderivate des Anthrachinons, *Chem. Ber., 49*(2), 2111–2120. https://doi.org/10.1002/cber.19160490271

[26] Shol, R. (1904). Constitution des Dibrom- 1.5-diamido-anthrachinons, *Chem. Ber., 37*(4), 4681–4686.

[27] Sabadakh, O.P. (2019). [*Synthesis, properties and biological activity of 9,10-anthracenediones and their derivatives*]. dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Lviv. (In Ukrainian).

[28] Shupeniuk, V.I. (2023). [*Synthesis of tryazenes based on 4-substituted 9,10-anthraquinone derivatives*]. Lviv. (In Ukrainian).

[29] Shupeniuk V. I., Taras T. M., Bolibrukh L. D., Zhurakhivska L. R., Hubytska I. I. (2018). Interaction between structure and activity of synthesize triazenes at 4-substituted 9,10-anthraquinone. *Journal of Lviv Polytechnic National University Series of Chemistry, Materials Technology and their Application*, 868, 136-145 [in Ukrainian]

[30] Lynas-Gray, J. I., Simonsen, J. L. (1943). The Action of Dases on 1-Diazoanthraquinone-2-sulphonate and its Derivatives*, J. Chem. Soc.,* 45–47. https://doi.org/10.1039/JR9430000045

[31] Landman, I.R. (2022). *Synthetic chemistry with nitrous oxide and triazenes.* Doctoral thesis. Lausanne. doi 10.5075/epfl-thesis-9238

[32] Taras, T. M.; Dejchakivsky, Y. I.; Shupeniuk, V. I.; Sabadakh, O. P.; Bolibrukh, L. D. (2019). [The special characteristics of the tryazeniv anthraquinonovho ryad The special characteristics of the anthraquinone triazene series*]. Khimija, tekhnologhija rechovyn ta jikh zastosuvannja, 2*(1). (in Ukrainian). https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.092

[33] Grachev, I.V., Gusev G.G., Zavelsky D.Z. (1957). The neutral form of a diazo compound. *Journal of General Chemistry of the USSR*, 2865.

[34] Weng, M., Jochims, J.C. (2000). Preparation of glycosyltriazenes*. J. Prakt. Chem., 342*, 530. https://doi.org/10.1002/1521-3897(200006)342:6<530::AID-PRAC530>3.0.CO;2-U

[35] Shupeniuk, V., . Zavhorodnii, M.P., Derevianko, N.P., Taras, T., Shkopynska, T.Y., Brazhko, O.A., Matkivskyi, M. (2023). Search of regulators among (7-chloroquinoline-4-ylthio)carbonic acids and triazoles of anthracendione for microclonal propagation of plants*. J. Chem. Technol., 31*(1), 20–27. doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.271400

[36] Lozynskyi, A. V., Konechnyi, Y. T., Roman, O. M., Horishny, V. Y., Sabadakh, O. P., Pasichnyk, S. M., Konechna, R. T., Shupeniuk, V. I., Taras, T. M., Lesyk, R. B. (2023). New polyfunctionalized 2-hydrazinoanthraquinone derivatives as potential antimicrobial agents. *Biopolymers & Cell, 39*(1), 42–53. https://doi.org/10.7124/bc.000A84

[37] Siddamurthi, S., Gutti, G., Jana, S., Kumar, A., Singh, S.K. (2020). Anthraquinone: a promising scaffold for the discovery and development of therapeutic agents in cancer therapy. *Future Med. Chem., 12*(11), 1037–1069. https://doi.org/10.4155/fmc-2019-0198

[38] Hafez Ghoran, S., Taktaz, F., Ayatollahi, S. A., Kijjoa, A. (2022). Anthraquinones and their analogues from marinederived fungi: Chemistry and biological activities. *Marine Drugs, 20*(8), 474. https://doi.org/10.3390/md20080474

[39] Karanfil, D. Y., Coşkun, R., Delibaş, A. (2022). Aminated magnetic polymeric resin for removal of anthraquinone and azo dyes from aqueous solutions. *Journal of Polymer Research, 29*(3), 87. https://doi.org/10.1007/s10965-022-02945-3

[40] Shrestha, J. P, Subedi, Y. P, Chen, L, Chang, C-W. T. (2015). A mode of action study of cationic anthraquinoneanalogs: A new class of highly potent anticancer agents. *Med. Chem. Comm., 6*(11), 2012–2022. https://doi.org/10.1039/C5MD00314H

[41] Su, G.Y., Chen, M.L., Wang, K.W. (2020). Natural New Bioactive Anthraquinones from Rubiaceae. Mini-*Reviews in Organic Chemistry., 17*, 872–883. https://doi.org/10.2174/1570193X17666200107092510

[42] Hussain, H., Al-Harrasi, A., Al-Rawahi, A., Green, I.R., Csuk, R., Ahmed, I., Shah, A., Abbas, G., Rehman, N.U., Ullah, R. (2015). A fruitful decade from 2005 to 2014 for anthraquinone patents. *Expert Opin Ther Pat., 25*, 1053–1064. https://doi.org/10.1517/13543776.2015.1050793

[43] Francisco, A. P., Mendes, E., Santos, A. R., Perry, M. J. (2019). Anticancer Triazenes: From Bioprecursors to Hybrid Molecules. *Curr. Pharm. Des, 25*, 1–21. https://doi.org/10.2174/1381612825666190617155749

[44] Abd Halim, A. N., Hussin, A. S. M., Ngaini, Z., Zamakshshari, N. H., Haron, I. Z. (2023). Synthesis, antibacterial potential and in silico molecular docking analysis of triazene compounds via diazo coupling reactions of an amine. *Tetrahedron Letters, 132*, 154803. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2023

[45] Khanal, P., Patil, B.M., Chand, J., Naaz, Y. (2020). Anthraquinone Derivatives as an Immune Booster and their Therapeutic Option Against COVID-19. *Nat. Prod. Bioprospect.*, *10*, 325–335. https://doi.org/10.1007/s13659-020-00260-2

[46] El Mazouri, S., Aanniz, T., Touhtouh, J., Kandoussi, I., Hakmi, M., Belyamani, L., Ibrahimi, A., Ouadghiri, M. (2021). Anthraquinones: A Promising Multi-target Therapeutic Scaffold To Treat Covid-19. *Int. J. Appl. Biol. Pharm. Technol., 12*, 338–355. 10.26502/ijabpt.202104

[47] Shupenyuk, V.I., Mamykin, S.V., Taras, T.N., Matkivskyi, M.P., Sabadakh, O.P., Matkivskyi, O.M. (2020). Structure and Morphology of Anthraquinone Triazene Films on Silicon Substrate. *Physics and Chemistry of Solid State, 21*(1), 117–123. https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.117-123

[48] Shupeniuk, V. I.; Taras, T. M.; Sabadakh, O. P.; Bolibrukh L.D.; Zhurakhivska L. R. (2019). [Tryazenes based on 4-imidazole-substituted anthraquinone as imoviral inghibitors of protein]. *Khimija, tekhnologhija rechovyn ta jikh zastosuvannja, 2*(2). (in Ukrainian). https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.135