

Посвящается светлой памяти профессора, д. х. н. Ю. Ю. Моржерина

## Синтез и свойства би- и трициклических 1,3-тиазолиновых/тиазолидиновых ансамблей, связанных экзоциклической двойной связью C=C

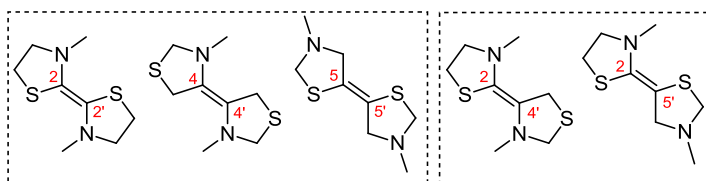
Константин Л. Обыденнов<sup>1\*</sup>, Татьяна В. Глухарева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия; e-mail: k.l.obydennov@urfu.ru

<sup>2</sup> Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20, Екатеринбург 620990, Россия  
e-mail: taniagluhareva@yandex.ru

Поступило 27.04.2019

Принято 20.05.2019

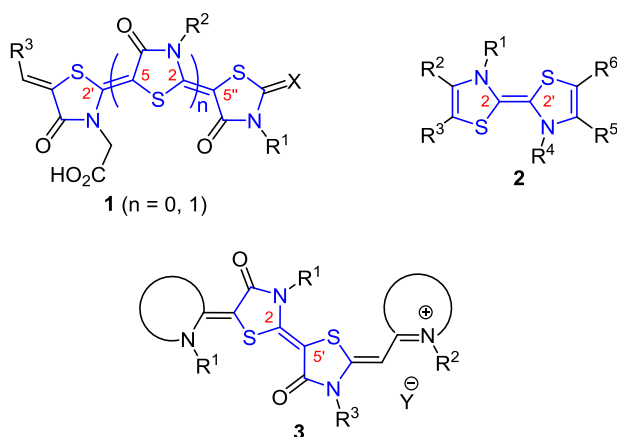


В обзоре обобщены, систематизированы и проанализированы литературные данные за последние 15 лет, посвященные методам получения и свойствам би- и трициклических ансамблей, построенных из 1,3-тиазолиновых/тиазолидиновых циклов, связанных экзоциклической двойной связью C=C. Наиболее подробно рассмотрены примеры таких ансамблей, представляющие интерес в качестве биологически активных веществ, красителей-сенсбилизаторов для солнечных элементов и полупроводников. Материал систематизирован по типу химической структуры.

**Ключевые слова:** би(1,3-тиазолинилены), 1,3-тиазолидины, 1,3-тиазолины, родацианины, хиноидальные гетероциклы, гетероциклические ансамбли, красители-сенсбилизаторы, полупроводники, фотогальванические ячейки, экзоциклическая двойная связь.

За последние 10 лет 1,3-тиазолинам и 1,3-тиазолидинам посвящено большое количество обзорных работ.<sup>1–10</sup> Эти гетероциклы привлекают внимание ученых прежде всего благодаря широкому спектру биологической активности их производных.<sup>4,11–21</sup>

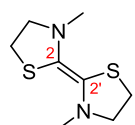
В последние годы в химии 1,3-тиазолинов и 1,3-тиазолидинов выделяется активно развивающееся направление, изучающее гетероциклические ансамбли,<sup>22,23</sup> в которых 1,3-тиазолиновый/тиазолидиновый цикл соединен двойной связью C=C с другим 1,3-тиазолиновым/тиазолидиновым циклом (C=C-связанные ансамбли 1,3-тиазолинов/тиазолидинов). Повышенный интерес к подобным ансамблям вызван наличием в их ряду соединений, зарекомендовавших себя в различных прикладных областях науки. Так, например, олигроданины **1** являются классическими красителями-сенсбилизаторами в фотогальванических устройствах,<sup>24–30</sup> диазидитиафульвалены (ДФ) **2** – перспективными органическими полупроводниками,<sup>31–36</sup> [0,0,0]-родацианины **3** успешно проходят доклиниче-



**Рисунок 1.** Би- и трициклические ансамбли 1,3-тиазолинов/тиазолидинов.

ские испытания как эффективные антималярийные препараты<sup>10</sup> (рис. 1).

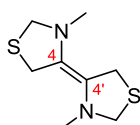
## Symmetric bi(1,3-thiazolines/thiazolidines)



4

C(2)=C(2')-

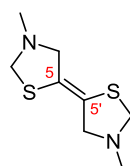
connected assembly



5

C(4)=C(4')-

connected assembly

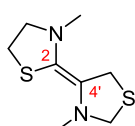


6

C(5)=C(5')-

connected assembly

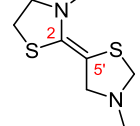
## Unsymmetric bi(1,3-thiazolines/thiazolidines)



7

C(2)=C(4')-

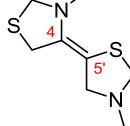
connected assembly



8

C(2)=C(5')-

connected assembly



9

C(4)=C(5')-

connected assembly

**Рисунок 2.** Варианты С=C-связывания 1,3-тиазолиновых/тиазолидиновых циклов в бициклические ансамбли 4–9.

Исходя из структурных особенностей 1,3-тиазолидинового цикла возможны 6 способов соединения в бициклические ансамбли с помощью экзоциклической двойной связи С=C (рис. 2). Образованные би(1,3-тиазолидины/тиазолины) можно разделить на симметричные (соединения 4–6) и несимметричные (соединения 7–9).

Следует отметить, что ранее обзоров, обобщающих сведения о С=C-связанных 1,3-тиазолиновых/тиазолидиновых ансамблях, опубликовано не было. В 2004 г. Лорси и Беллэк<sup>31</sup> опубликовали обзор, посвященный диазидитиафульваленам (С(2)=С(2')-связанным тиазолиновым ансамблям 4). [0,0,0]-Родацианины 3 (С(2)=С(5')-связанные тиазолидиновые ансамбли 8) обсуждаются в обзоре Такасу<sup>10</sup> наравне с другими гетероциклическими ансамблями 1,3-тиазолидина, имеющими структуру π-делокализованных липофильных катионов. Также С=C-связанные би- и трициклические 1,3-тиазолидиновые ансамбли описываются в нескольких обзорах<sup>2,3,8,10</sup> наряду с моноциклическими 1,3-тиазолидинами. Однако в упомянутых выше обзорах освещены не все исследования, посвященные синтезу и свойствам С=C-связанных ансамблей 1,3-тиазолинов/тиазолидинов. В связи с вышеизложенным обобщение и систематизация подходов к синтезу этих гетероциклических соединений, выявление особенностей их молекулярной структуры, а также зависимости структура–свойства остаются важными задачами.

Настоящий обзор отражает последние достижения в химии ди- и трициклических С=C-связанных ансамблей 1,3-тиазолина/тиазолидина. Особое внимание в нем уделено методологиям получения этих ансамблей и последним исследованиям, посвященным их применению в органическом синтезе полупроводников, красителей и биологически активных веществ. В первой части обзора рассматриваются особенности системы сопряжения в С=C-связанных ансамблях, построенных из 1,3-тиазолиновых/тиазолидиновых циклов. Вторая часть посвящена описанию свойств и

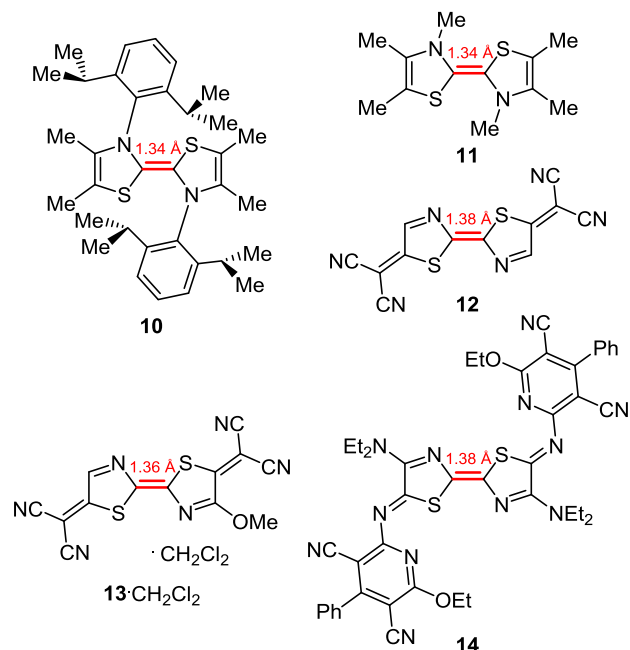
методов синтеза этих ансамблей и структурирована по принципу соединения 1,3-тиазолиновых/тиазолидиновых циклов в молекуле.

## 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СИСТЕМЫ СОПРЯЖЕНИЯ В С=C-СВЯЗАННЫХ АНСАМБЛЯХ 1,3-ТИАЗОЛИНОВ/ТИАЗОЛИДИНОВ

Система сопряжения в С=C-связанных ансамблях 1,3-тиазолинов/тиазолидинов обуславливает их, как правило, планарную пространственную структуру.<sup>37–45</sup> Важной структурной характеристикой С=C-связанных ансамблей 1,3-тиазолинов/тиазолидинов является длина и конфигурация центральной связи  $C(sp^2)=C(sp^2)$ . По данным РСА, ее длина находится в диапазоне значений 1.34–1.45 Å (рис. 3), что характерно для двойных и частично двойных связей.

Важным фактором, влияющим на увеличение длины связи С=C, является ее поляризация. Способность экзоциклической двойной связи С=C 1,3-тиазолинов/тиазолидинов к поляризуемости всесторонне исследовалась на примере моноциклических производных 1,3-тиазолидин-2-илидена в работах Баранац-Стоянович с соавторами. В них рассматривались следующие факторы, влияющие на пуш-пульный (*push-pull*) эффект в 1,3-тиазолидин-2-илиденах: внутримолекулярные водородные связи, взаимодействия 1,5-S···X, ароматизация гетероцикла, а также внутримолекулярные стерические эффекты.<sup>46–51</sup>

Влияние этих факторов на поляризацию и порядок центральной тетразамещенной двойной связи  $C(sp^2)=C(sp^2)$  проявляется и в С=C-связанных ансамблях 1,3-тиазолинов/тиазолидинов, однако в литературе практически отсутствуют работы, посвященные исследованию этого вопроса.



**Рисунок 3.** 2,2'-Би(1,3-тиазолинилиден)ы 10–14 с известной длиной центральной двойной связи С=C.

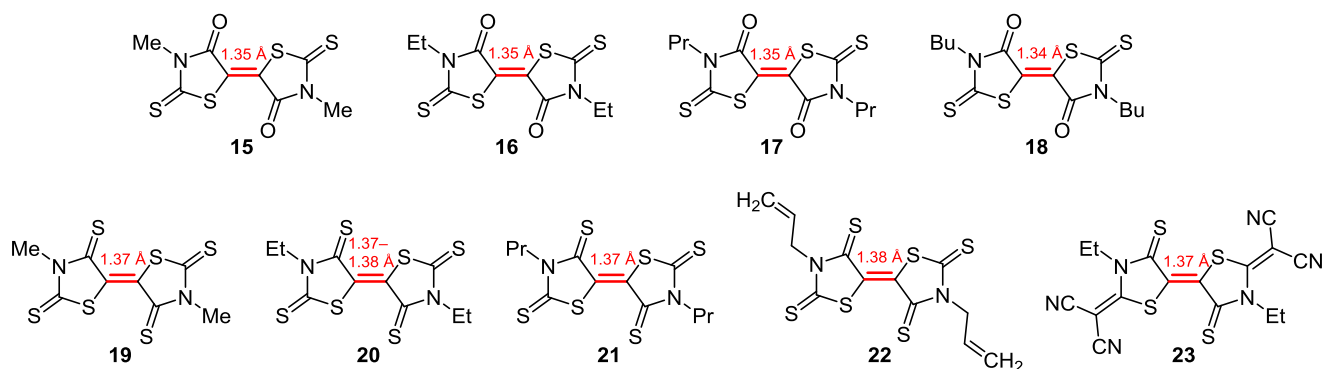


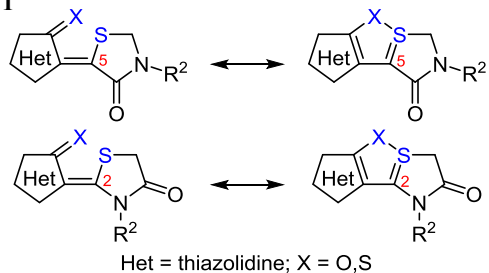
Рисунок 4. 5,5'-Би(1,3-тиазолидинилиден)ы **15–23** с известной длиной центральной двойной связи C=C.

Влияние перечисленных выше эффектов можно оценить, установив длину двойной экзоциклической связи, например, по данным рентгено-структурного анализа,<sup>52</sup> определив значение энергетического барьера вращения вокруг этой связи ( $\Delta G^\ddagger$ ),<sup>52–54</sup> разницу значений химических сдвигов атомов углерода связи C=C в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\Delta\delta_{\text{C=C}}$ ),<sup>50,55–58</sup> или соотношение заселенности разрыхляющей ( $\pi^*$ ) и связывающей  $\pi$ -орбиталей.<sup>54,59</sup>

Для симметричных 2,2'-би(1,3-тиазолидинилиденов)<sup>37</sup> **10** и **11** длина связи  $\text{C}(sp^2)=\text{C}(sp^2)$  равна длине связи в этилене – 1.34 Å<sup>45</sup> (рис. 3). Однако в ансамблях с дициановинилиденовыми заместителями **12** и **13**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>38,39</sup> уже наблюдается удлинение экзоциклической связи  $\text{C}(sp^2)=\text{C}(sp^2)$  до 1.38 и 1.36 Å соответственно. Объемные (4-фенил-3,5-дициано-6-этоксипиридин-2-ил)иминовые заместители также приводят к удлинению центральной двойной связи до 1.38 Å в соединении **14**.<sup>60,61</sup>

В то же время на длину двойной связи  $\text{C}(sp^2)=\text{C}(sp^2)$  оказывают влияние нековалентные взаимодействия 1,5-S...X,<sup>62</sup> возникающие в результате экспансии электронов с несвязывающей орбитали ( $n_X$ ) гетероатома заместителя C=X в орто-положении одного тиазолидинового цикла на разрыхляющую орбиталь ( $\sigma^*$ s) атома серы другого тиазолидинового цикла, что может быть изображено с помощью резонансных структур (схема 1).

Схема 1

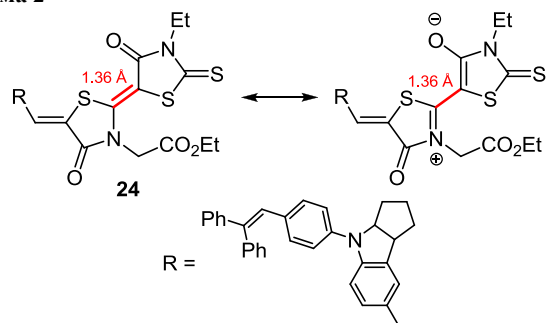


Так, за счет этих внутримолекулярных взаимодействий происходит удлинение двойной связи  $\text{C}(sp^2)=\text{C}(sp^2)$  для соединений **15–23** (рис. 4). Это отчетливо наблюдается при сравнении геометрии в кристалле 5,5'-битазолидинилиденов **15–23**, отличающихся экзоциклическим гетероатомом в положении 4. В случае

карбонильной группы длина центральной двойной связи находится в диапазоне 1.34–1.35 Å (соединения **15**,<sup>40,62</sup> **16**,<sup>40,63</sup> **17**,<sup>40,64</sup> **18**<sup>40,65</sup>). В то же время в случае тиокарбонильной группы (соединения **19**,<sup>40,41</sup> **20**,<sup>66–69</sup> **21**,<sup>40,70</sup> **22**,<sup>71,72</sup> **23**<sup>45,73</sup>) длина центральной двойной связи составляет 1.37–1.38 Å. Данное различие может быть объяснено более сильным перекрыванием орбиталей  $n_S-\sigma_S^*$  по сравнению с орбиталями  $n_O-\sigma_S^*$ .<sup>46,48</sup>

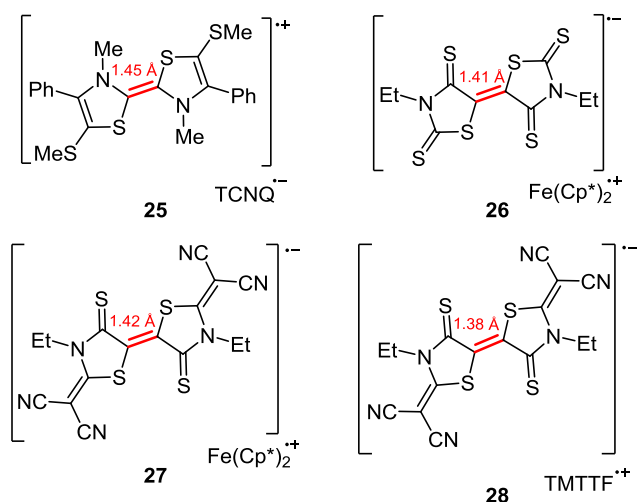
Формирование мероцианиновой системы (схема 2) также приводит к удлинению центральной связи  $\text{C}(sp^2)=\text{C}(sp^2)$ , что было зафиксировано в кристаллах ансамбля **24**.<sup>42,43</sup>

Схема 2



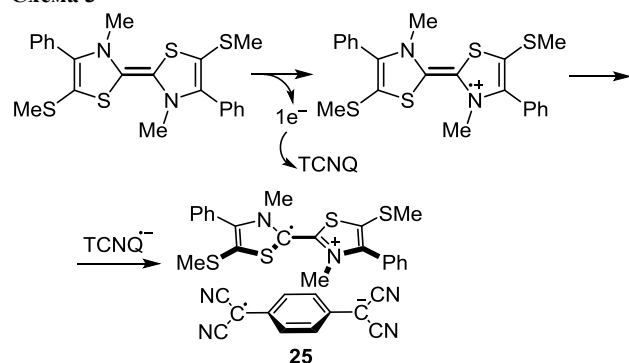
Снижение кратности центральной связи  $\text{C}(sp^2)=\text{C}(sp^2)$  характерно также для анион-радикальных солей **25**,<sup>74,75</sup> **26**<sup>69,76</sup> и **27**<sup>45,69</sup> (рис. 5). По данным РСА их кристаллов, длина центральной связи  $\text{C}(sp^2)=\text{C}(sp^2)$  (1.41–1.45 Å) превышает значение, наблюдаемое для ансамблей **20** и **23** (1.37–1.38 Å). Комплекс **25** образуется за счет переноса электрона с би(1,3-тиазолин-2-илидена) на тетрацианохинодиметан (TCNQ) (схема 3), в то время как в комплексах с декаметилферроценом ( $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2$ ) **26**, **27** и тетраметилтетрафлуораленом (TMTTF) **28** би(1,3-тиазолидин-2-илиден)ы, напротив, выступают в качестве акцепторов электрона.<sup>44,45</sup> Интересно отметить, что в комплексном соединении **28** длина центральной связи  $\text{C}(sp^2)=\text{C}(sp^2)$  близка к длине соответствующей связи в ансамбле **23** и равна 1.38 Å, что, по мнению авторов, указывает на образование нейтрального комплекса с переносом заряда.

Таким образом, несмотря на влияние различных факторов, центральная связь в 1,3-тиазолиновых/тиазолидиновых ансамблях в кристалле является двойной



**Рисунок 5.** Анион-радикальные соли и комплексы **25–28** с переносом заряда би(1,3-тиазолинилиденов/тиазолидиниленов) с известной длиной центральной двойной связи C=C.

### Схема 3

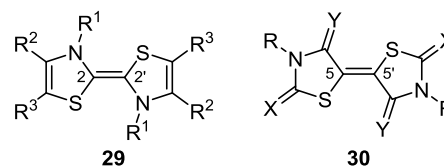


или частично двойной. В то же время в литературе нами не обнаружено сведений о явлении *E,Z*-изомерии данных ансамблей, что косвенно свидетельствует о значительной энергетической выгоде образования *E*-изомера по сравнению с *Z*-изомером. В ряде случаев *E*-конфигурация двойной связи стабилизирована также внутримолекулярными нековалентными взаимодействиями.<sup>77</sup>

Внутримолекулярные электронные эффекты (поляризация, нековалентные взаимодействия, стерические факторы), приводящие к частичному уменьшению порядка центральной связи, в большинстве случаев не нарушают планарность бициклического фрагмента 1,3-тиазолиновых/тиазолидиновых ансамблей. Примеры нарушения планарности бициклического фрагмента 1,3-тиазолиновых/тиазолидиновых ансамблей главным образом обусловлены межмолекулярными взаимодействиями.<sup>37</sup>

## 2. СИНТЕЗ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ СИММЕТРИЧНЫХ БИ(1,3-ТИАЗОЛИНИЛИДЕНОВ/ТИАЗОЛИДИНИЛИДЕНОВ)

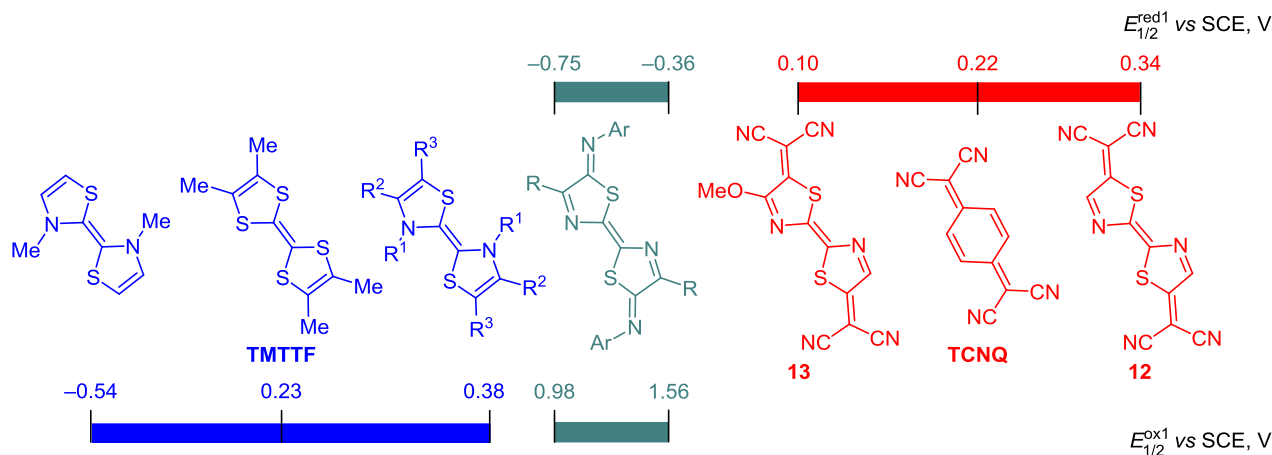
Би(1,3-тиазолинилиден/тиазолидинилен) могут быть отнесены к различным типам (рис. 2) в зависимости от способа соединения 1,3-тиазолиновых/тиазолидиновых циклов. Наиболее широко представлены в литературе 2,2'-битиазолинилиден **29** и 5,5'-битиазолидинилен **30** (рис. 6), в которых гетероциклические циклы связаны с помощью экзоциклических связей C(2)=C(2') и C(5)=C(5').



**Рисунок 6.** Общие формулы 2,2'-битиазолиниленов **29** и 5,5'-битиазолидиниленов **30**.

### 2.1. 2,2'-Би(1,3-тиазолинилиден)

2,2'-Битиазолинилен являются азааналогами органических полупроводников тетраиафульваленов (ТТФ). В то время как ТТФ применяются главным образом в качестве электронодонорных веществ,<sup>78,79</sup> на основе би(1,3-тиазолин-2-илиденов) получены как электронодонорные, так и электроноакцепторные соединения (рис. 7).<sup>80</sup>

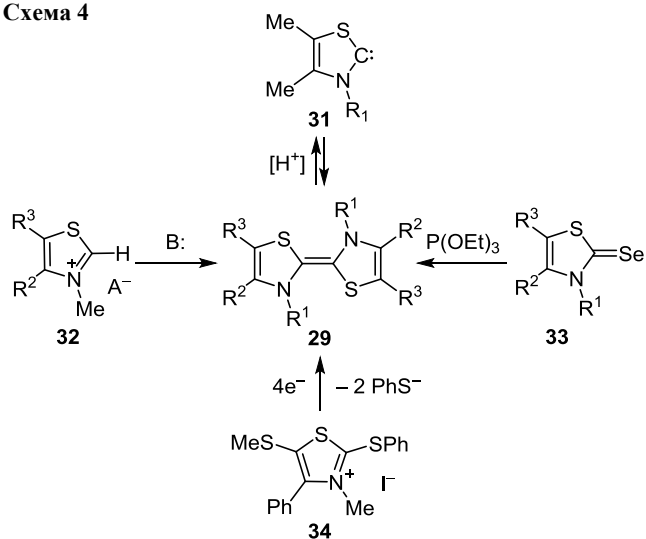


**Рисунок 7.** Схематичное изображение влияния структуры 2,2'-би(1,3-тиазолиниленов) на способность к окислению ( $E_{1/2}^{ox1}$ ) и восстановлению ( $E_{1/2}^{red1}$ ) по сравнению с TMTTF ( $E_{1/2}^{ox1} +0.23$  В)<sup>33</sup> и TCNQ ( $E_{1/2}^{red1} +0.22$  В<sup>38</sup> или  $+0.18$  В<sup>45</sup>) относительно насыщенного каломельного электрода (SCE).

ДДФ, по сравнению с ТТФ, демонстрируют большую электронодонорную способность, однако при этом обладают и большей склонностью к окислению на воздухе. В связи с этим важной задачей является синтез ДДФ, обладающих устойчивостью к окислению, сравнимой с устойчивостью ТТФ, и более выраженными донорными способностями, чем ТТФ.<sup>82</sup> Поскольку ДДФ легко окисляются на воздухе, осложняется их очистка, установление молекулярной структуры и изучение свойств. Поэтому при дизайне новых ДДФ особую ценность получили методы квантово-химического моделирования.<sup>83</sup> Основные подходы к конструированию диазидитиофульваленовых систем описаны в обзоре 2004 г.,<sup>31</sup> посвященном развитию химии перспективных материалов для молекулярной электроники. Ниже мы обобщаем данные о синтезе и свойствах ДДФ, опубликованные в последние годы.

Несмотря на то, что наиболее очевидным методом синтеза 2,2'-би(1,3-тиазолинилиден) **29** является сочетание соответствующих карбенов<sup>37</sup> **31** (схема 4), в обзорной статье<sup>31</sup> показано, что более эффективными для данной цели являются реакции с использованием синтетических эквивалентов карбенов: 2-незамещенных тиазолиевых солей **32**,<sup>33,75</sup> тиазолин-2-селенонов **33**<sup>32,75</sup> и 2-меркаптозамещенных тиазолиевых солей **34**.<sup>75</sup>

Схема 4

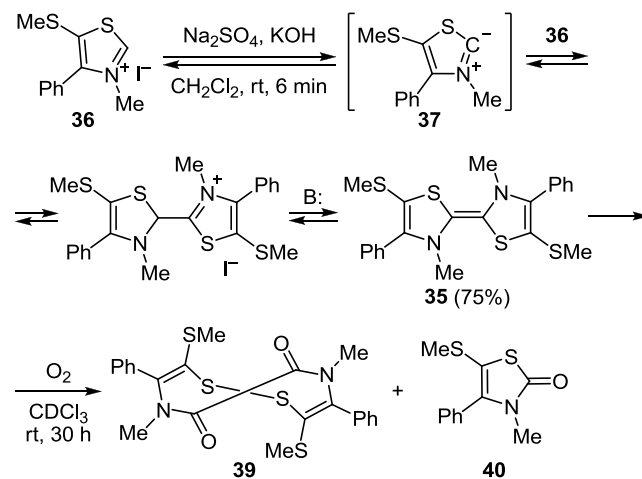


Так, были предложены три метода получения (2*E*)-2,2'-би(1,3-тиазолинилидена) **35**: димеризация 2-незамещенной тиазолиевой соли **36** в присутствии основания, димеризация 1,3-тиазолин-2-селенона **38** под действием триэтилфосфита и электрохимическое восстановление иодида 5-(метилсульфанил)-4-фенил-2-(фенилсульфанил)тиазолия (**34**) (схемы 5–7).<sup>75</sup>

Было показано, что 2-незамещенная тиазолиевая соль **36** под действием КОН депротонируется с образованием илида **37**, который подвергается димеризации с образованием ДДФ **35**. Однако из-за низкой устойчивости на воздухе ДДФ **35** легко окисляется, и выделенное в результате реакции вещество, помимо ДДФ **35**, содержит 15% продуктов окисления **39**, **40**

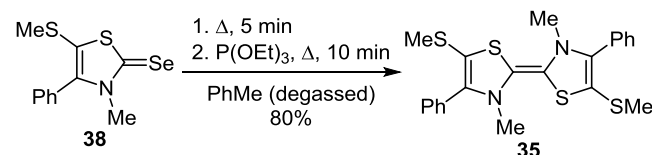
(схема 5). В растворе ДДФ **35** под действием кислорода воздуха может быть полностью окислен до смеси соединений **39** и **40**.<sup>75</sup>

Схема 5



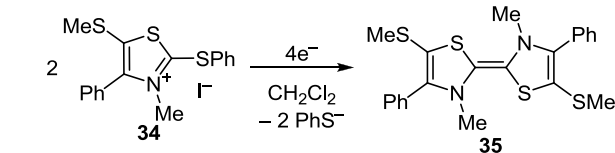
Димеризация 1,3-тиазолин-2-селенона **38**, образованного замещением фенилтиольной группы в соединении **34** на атом селена, позволяет получить 2,2'-би(1,3-тиазолинилиден) **35** с выходом 80%, содержащий менее 10% примесей соединений **39** и **40** (схема 6).<sup>75</sup>

Схема 6



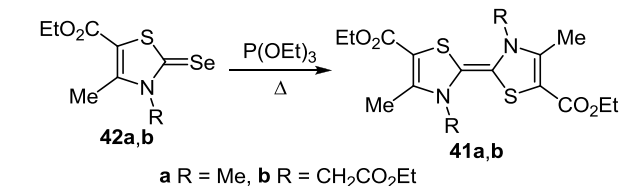
Также образование ДДФ **35** было зафиксировано с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) при электрохимическом восстановлении 2-фенилсульфанил-тиазолиевой соли **34** (схема 7).

Схема 7



Лорси с сотр.<sup>32</sup> получили ансамбли **41a,b** при кипячении 1,3-тиазолин-2-селенонов **42a,b** в присутствии триэтилфосфита (схема 8). Окислительные потенциалы продуктов **41** были определены с помощью ЦВА

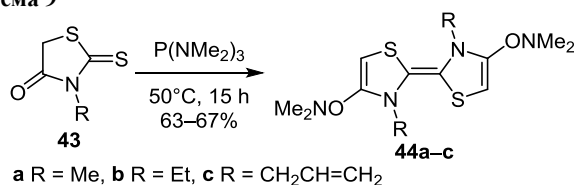
Схема 8



непосредственно сразу после проведения реакции. Наблюдались два обратимых окислительно-восстановительных процесса с потенциалами анодного пика, равными  $E_{pa1} -0.30$  и  $E_{pa2} -0.08$  В для соединения **41a** и  $E_{pa1} -0.08$  и  $E_{pa2} 0.39$  В для соединения **41b**, что подтверждает их электронодонорные свойства.

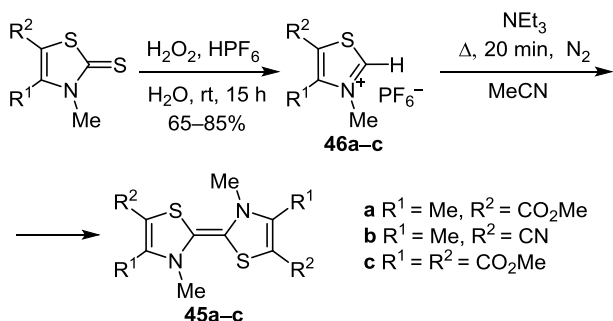
В отличие от 1,3-тиазолин-2-селенонов **42**, для 2-тиоксо-1,3-тиазолидин-4-онов **43** реакция димеризации под действием триэтилфосфита с образованием 2,2'-би(1,3-тиазолинилиденов) в литературе не описана. Осуществить подобное превращение удалось при использовании трис(диметиламино)фосфина в качестве реагента, генерирующего промежуточный ирид, однако механизм этой реакции авторами не изучался.<sup>72</sup> 2,2'-Би(1,3-тиазолинилиденовые) ансамбли **44a–c** получены с выходами 63–67% (схема 9).

#### Схема 9



ДДФ **45a–c** синтезированы из гексафторфосфатов тиазолия **46a–c** в условиях основного катализа (схема 10).<sup>33</sup> Электрохимические свойства продуктов **45a–c** были изучены непосредственно после их выделения без дополнительной очистки. Окислительно-восстановительные потенциалы полученных соединений составили:  $E_1 -0.33$  и  $E_2 -0.09$  В для соединения **45a**,  $E_1 -0.09$  и  $E_2 0.12$  В для соединения **45b** и  $E_1 -0.08$  и  $E_2 0.15$  В для соединения **45c**.

#### Схема 10



Представленные выше методы синтеза 2,2'-би(1,3-тиазолинилиденов) могут быть использованы и для получения аннелированных ДДФ **47–49**<sup>34–36,84,85</sup> (рис. 8). В то время как для бициклических 1,3-тиазолиновых ансамблей обычно более устойчивым является *E*-изо-

#### Схема 11

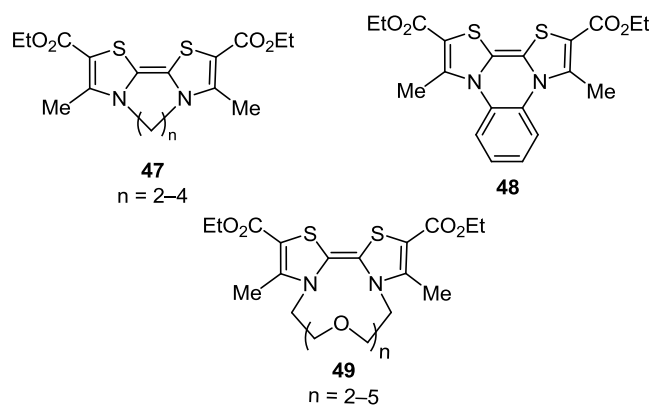
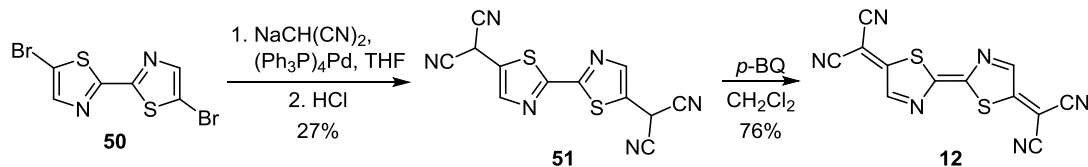


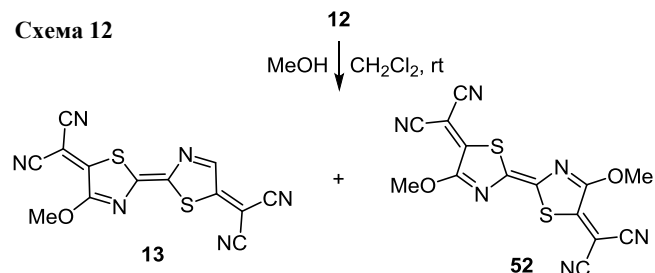
Рисунок 8. *N,N'*-Аннелированные ДДФ **47–49**.

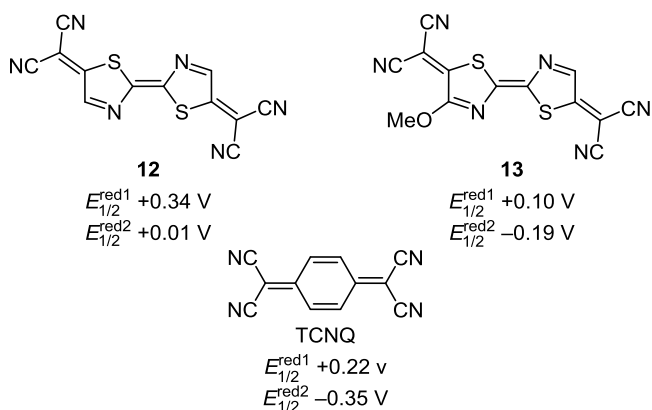
мер, *N,N'*-мостиковый фрагмент фиксирует центральную двойную связь в *Z*-конфигурации.

Несмотря на то, что 2,2'-би(1,3-тиазолинилиден) прежде всего изучаются как электронодонорные молекулы,<sup>80</sup> известны примеры синтеза электроноакцепторных 2,2'-би(1,3-тиазолинилиденов). Образование электронодефицитных структур достигается введением в их молекулы нескольких электроноакцепторных групп. Так, в работе Сузуки<sup>88</sup> был получен 2,2'-би(1,3-тиазолинилиден) **12**, содержащий два дициановинилиденовых фрагмента. Ансамбль **12** был синтезирован двустадийным методом из 5,5'-дибром-2,2'-би(1,3-тиазола) (**50**).<sup>86</sup> Первой стадией является  $\alpha$ -ариллирование малононитрила<sup>87</sup> соединением **50** по реакции Такахаши,<sup>88</sup> второй стадией – окисление аддукта **51** *p*-бензохиноном (*p*-BQ) с формированием двойной экзоциклической связи между двумя тиазольными циклами (схема 11). Следует отметить, что данный подход к синтезу соединения **12** имеет недостаток – промежуточное соединение **51** образуется с низким выходом.

Было показано, что 2,2'-би(1,3-тиазолинилиден) **12** проявляет электрофильные свойства. Так, реакция  $S_NH$ <sup>89</sup> соединения **12** с MeOH в мягких условиях приводит к продуктам моно- и дизамещения **13** и **52** (схема 12, выходы не были указаны). Для соединений **12** и **13** была установлена *E*-конфигурация экзоциклической двойной связи C(2)=C(2') на основании данных PCA.<sup>39</sup>

#### Схема 12





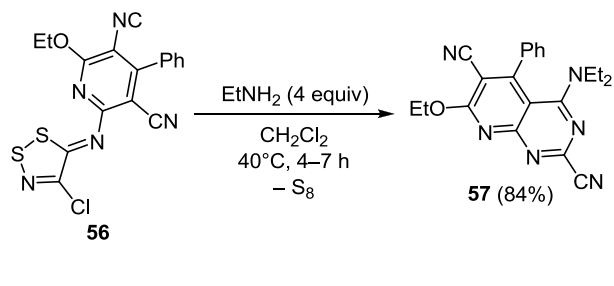
**Рисунок 9.** Окислительно-восстановительные потенциалы TCNQ и его аналогов **12** и **13**.

Также показано, что, являясь аналогом TCNQ, соединение **12** представляет собой более сильный окислитель, превосходящий TCNQ по значению окислительного потенциала (рис. 9). На примере продукта монозамещения **13** с помощью ЦВА установлено, что введение электронодонорной метоксигруппы значительно понижает электроноакцепторные свойства.<sup>90</sup>

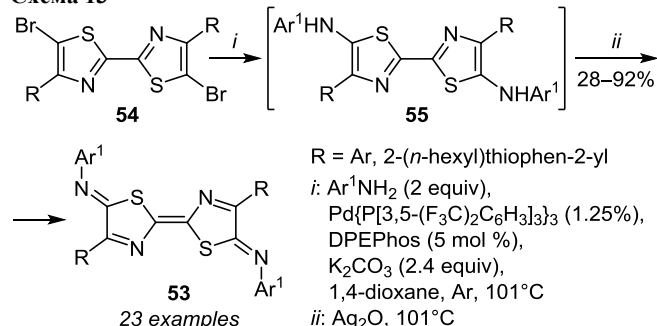
Попытки получения анион-радикальных солей **12** и **13** с помощью электрохимического восстановления не были успешными. Для изучения проводящих свойств были синтезированы комплексы с переносом заряда 2,2'-би(1,3-тиазолинидена) **12** с ТТФ, тетраметилтетраселенофульваленом, бис(этилендитио)тетратиафульваленом и тетратиатетраценом. В результате измерения проводимости их спрессованных порошков получены следующие значения:  $2.1 \cdot 10^{-3}$ ,  $3.1 \cdot 10^{-5}$ ,  $3.6 \cdot 10^{-8}$ ,  $7.7 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  соответственно.<sup>90</sup>

Серия 5,5'-диарилиминохиноидальных бистиазолинов **53** была получена из соответствующих 5,5'-дибром-2,2'-битазолов **54** в результате двустадийного процесса (схема 13).<sup>91</sup> На первом этапе протекает реакция замещения атомов брома на ариламиногруппы. Затем в результате индуцированного  $\text{Ag}_2\text{O}$  окисления промежуточного 5,5'-диариламино-2,2'-битазола **55** формируется центральная двойная связь с образованием хиноидальных бистиазолиниленов **53**. Однако для соединений **54**, содержащих в положении 4 атом водорода или метильную группу, продукты превращения **53** получить не удалось. Были изучены окислительно-восстановительные свойства соединений **53** и отмечен их амфотерный характер.

**Схема 14**



**Схема 13**

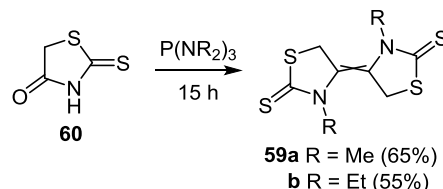


Образование 5,5'-диарилиминохиноидального бистиазолинола **14** происходит при нагревании 1,2,3-дитазола **56** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с этиламино (схема 14). Соединение **14** было выделено с низким выходом наряду с продуктами **57** и **58**. Согласно данным РСА, центральная двойная связь бистиазолинола **14** имеет *E*-конфигурацию.<sup>61</sup>

## 2.2. 4,4'-Би(1,3-тиазолинилены) и 4,4'-би(1,3-тиазолидинилены)

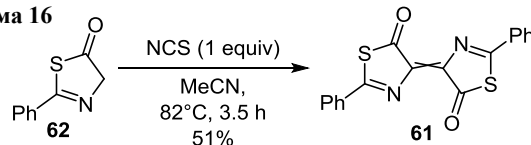
Би(1,3-тиазолидин-4-илиден) представлены в литературе немногочисленными примерами. Так, соединения **59a,b** были получены реакцией сочетания двух молекул роданина **60** в присутствии трис(диалкиламино)фосфина в отсутствие растворителя (схема 15, конфигурация двойной связи не установлена).<sup>72</sup>

**Схема 15**



Би(1,3-тиазолин-4-илиден) **61** с выходом 51% может быть получен окислением 2-фенилтиазол-5(4*H*)-она (**62**) под действием *N*-хлорсукцинимид (NCS) (схема 16).<sup>92</sup>

**Схема 16**



На момент написания данного обзора какие-либо свойства би(1,3-тиазолин-4-илиденов) и би(1,3-тиазолидин-4-илиденов) не изучались.

## 2.3. 5,5'-Би(1,3-тиазолидинилиден)

Интерес к разработке методов синтеза 5,5'-би(1,3-тиазолидинилиденов) связан с поиском новых органических электронодефицитных соединений, пригодных для использования в качестве полупроводников *n*-типа. Так, на основе монокристалла (*E*)-3,3'-диэтил-5,5'-би(тиазолидинилиден)-2,4,2',4'-тетратиона (**20**) (DEBTTT) был разработан полевой транзистор, устойчивый к окислению на воздухе с подвижностью заряда  $0.22 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (рис. 10).<sup>93</sup> Дальнейшие исследования тонкопленочных транзисторов показали, что их устойчивость к окислению обусловлена стопочной молекулярной упаковкой 5,5'-би(тиазолидин-5-илиден)-2,4,2',4'-тетратионов. Такому взаимному расположению молекул способствует развитая трехмерная сеть взаимодействий  $\text{S} \cdots \text{S}$ . Длина алкильной цепи при атомах азота тиазолидиновых фрагментов также влияет на устойчивость к окислению на воздухе. Так, оказалось, что большей подвижностью заряда ( $0.26 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) в тонкой пленке обладает (*E*)-3,3'-дипропил-5,5'-би(тиазолидинилиден)-2,4,2',4'-тетратион **21** (DPBTTT).<sup>40</sup>

Впервые DEBTTT (**20**) был получен в качестве побочного продукта тионирования 2-тиоксо-3-этилтиазолидин-4,5-диона **63** реагентом Лавессона в присутствии металлического никеля (схема 17).<sup>67</sup> Высокая степень сопряжения в соединении **20** была подтверждена на основании интенсивной полосы поглощения в области видимого света 520 нм ( $\epsilon 11\,000 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , PhMe). Планарность соединения **20** обуславливает образование стопочных надструктур в кристалле благодаря межмолекулярному взаимодействию  $\pi$ - $\pi$ -стекинга.<sup>67</sup>

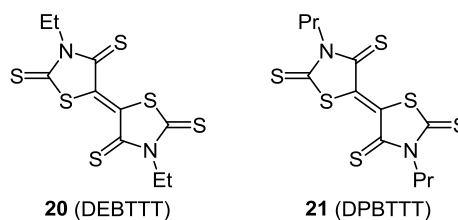
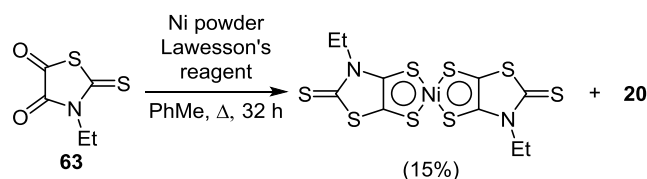


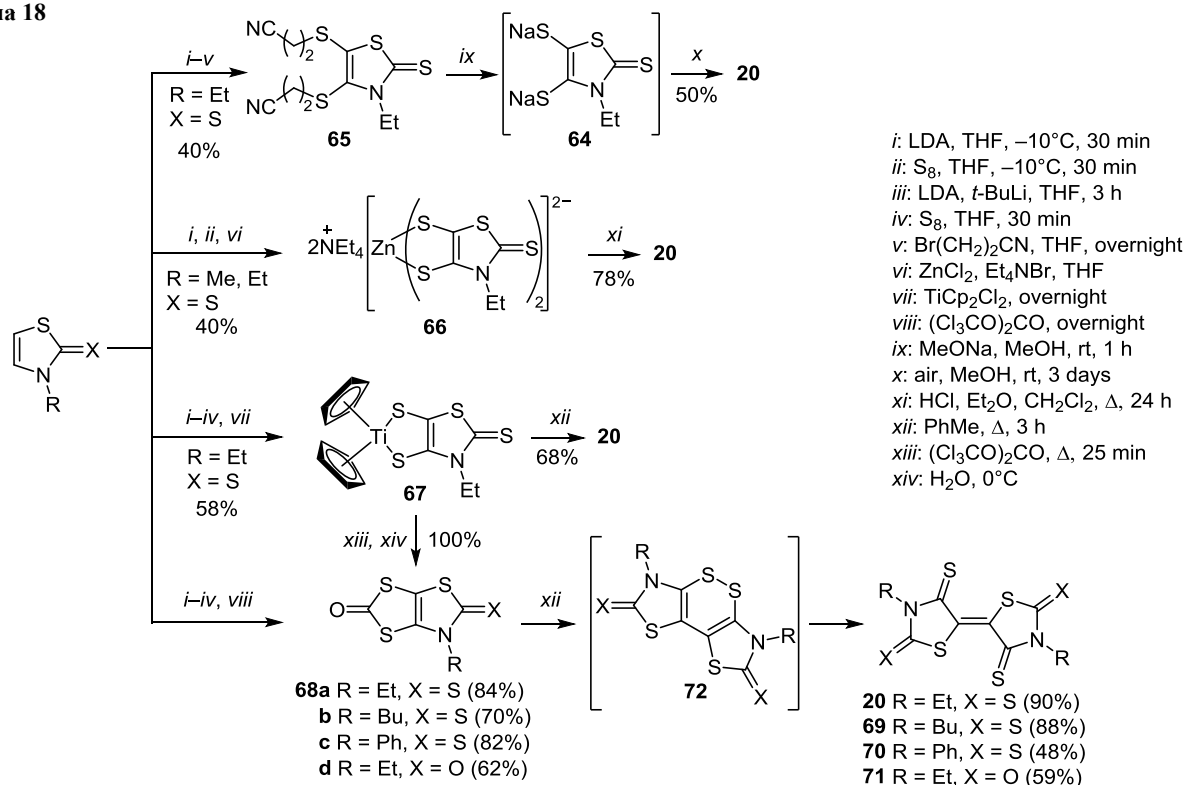
Рисунок 10. Предложенные полупроводники *n*-типа **20**, **21** на основе 5,5'-би(1,3-тиазолидинилидена).

## Схема 17



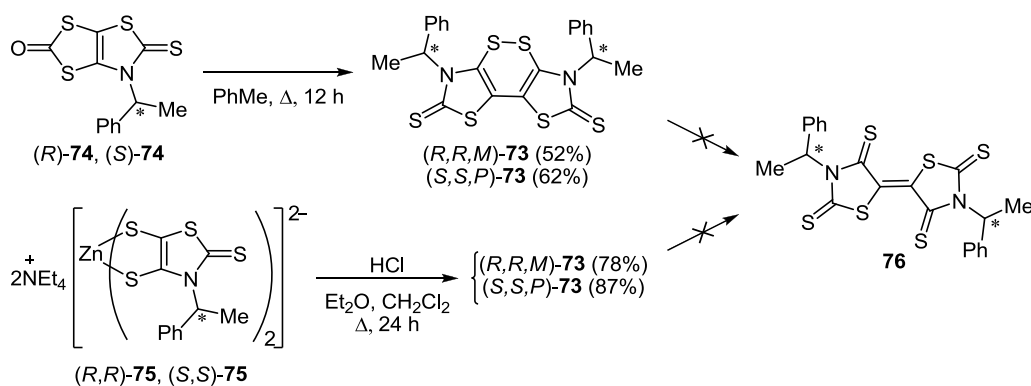
Исходя из предположения, что соединение **20** является продуктом окисления 3-этил-4,5-димеркапто-тиазол-2(3*H*)-тиона, образующегося при тионировании тиазолидина **63**, в дальнейших работах по данной тематике основным предметом обсуждения стал подбор подходящего субстрата для синтеза ансамбля **20**.<sup>69</sup> С этой целью в условиях окислительной димеризации были исследованы дитиолат натрия **64**, генерируемый *in situ* из бис(цианоэтилсульфанил)производного **65**,<sup>69</sup> комплексные соединения цинка **66** и титана **67**, а также 5,6-дигидро[1,3]дитиолол[4,5-*d*][1,3]-тиазол-2-он **68a** (схема 18).<sup>81</sup> Было показано, что наиболее эффективным методом синтеза тетра-тионовых ансамблей **20**, **69**, **70** является кипячение

## Схема 18

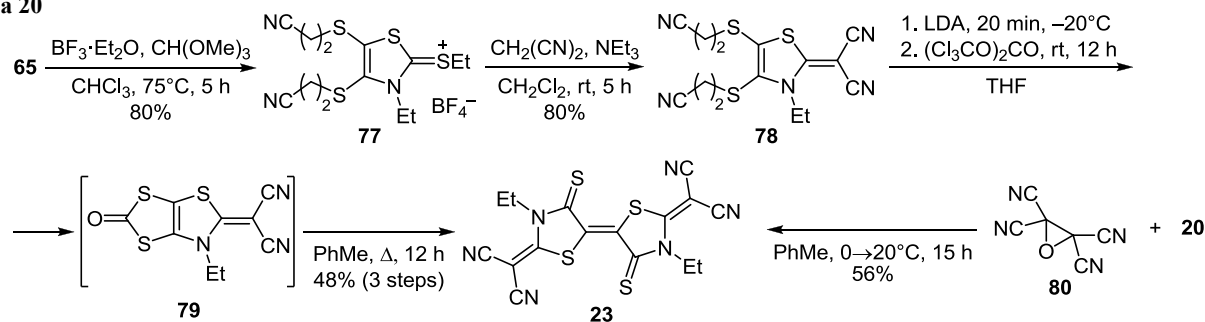




## Схема 19



## Схема 20



дитиол-2-онов **68a–c** в PhMe. Также следует отметить, что данный метод позволяет осуществить синтез 5,5'-би(1,3-тиазолидинилден)-2,2'-диола **71** из дитиол-2-она **68d**. Считается, что промежуточным соединением в синтезе ансамблей **20**, **69–71** с использованием данных подходов является дитиин **72**.

Это предположение подтверждает пример образования дитиина **73** в реакции сочетания производных 3-(1-фенилэтил)-1,3-тиазол-2(3*H*)-тионов **74**, **75** (схема 19). Так, в исследованиях Лорси с соотр.<sup>94</sup> обнаружено, что полученные из энантиомерно чистых (*R*)- и (*S*)-3-(1-фенилэтил)-1,3-тиазол-2(3*H*)-тионов дитиолоновые лиганды **74** и бисдитиолоновые комплексы цинка **75** превращаются в трициклические продукты **73** как в присутствии атмосферного воздуха, так и в инертной атмосфере. Однако осуществить последующий термолиз и фотолиз соединений **73** с образованием гетероциклических ансамблей **76** в данной работе не удалось.<sup>94</sup>

В другой статье<sup>45</sup> этой группы ученых описан метод синтеза дициановинилиденных производных **23**. Для введения дициановинилиденной группы на первой стадии 1,3-тиазол-2(3*H*)-тион **65** был этилирован диэтилэфиром трифторида бора в присутствии триметилортоформиата (схема 20). На второй стадии тиазолиевую соль **77** обработали малонитрилом. В результате был получен 1,3-тиазол-2(3*H*)-илиденмалонитрил (**78**). Синтез C=C-связанного ансамбля **23** был осуществлен генерацией *in situ* дитиол-2-она **79** и его последующим кипячением в PhMe. Другой метод<sup>45</sup> синтеза би(1,3-тиазолидин-5-илидена) **23**, содержащего дициановинилиденные группы, был осуществлен обработкой соединения **20** тетрацианоэтиленоксидом (**80**).

Сравнение окислительно-восстановительных потенциалов би(1,3-тиазолидин-5-илиденов) **20** и **23** демонстрирует, что введение дициановинилиденных групп усиливает электроноакцепторные свойства соединения **23** по сравнению с его тиооксоаналогом **20**. Однако потенциал окисления как ансамбля **20**, так и ансамбля **23** ниже, чем TCNQ (рис. 11).

Показано, что соединение **23** образует нейтральный комплекс с переносом заряда **28** с ТМТФ и анион-радикальную соль **27** с декаметилферроценом (Fe(Cp\*)<sub>2</sub>).<sup>45</sup>

Для синтеза 2,2'-дитиоксо-5,5'-битиазолидинилден-4,4'-дионов **15–18**, **81–83** был предложен трехкомпонентный метод (схема 21).<sup>95</sup> В результате взаимодействия первичного алкиламина, сероуглерода и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты в мягких условиях удается выделить бициклические продукты **15–18**, **81–83** с выходами 50–61% без выделения промежуточных моноциклических соединений **84**.<sup>96</sup> В предполагаемом механизме экзоциклическая двойная связь C=C образуется на последней стадии

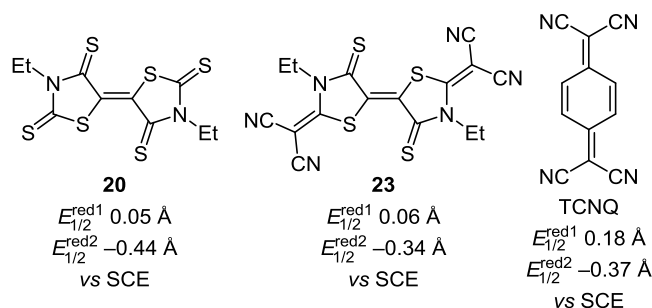
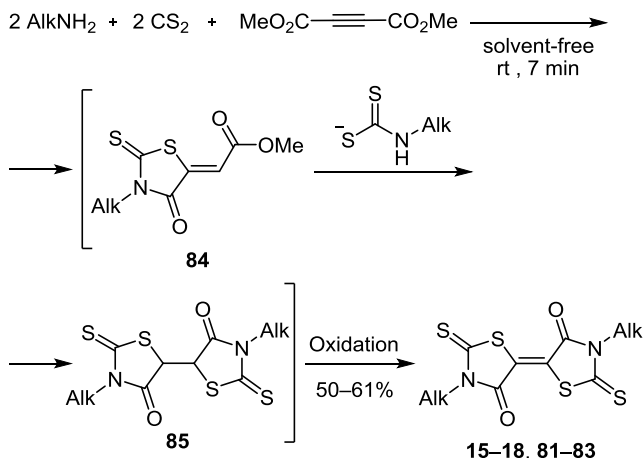


Рисунок 11. Окислительно-восстановительные потенциалы битиазолидиновых ансамблей **20**, **23** в сравнении с TCNQ.

Схема 21

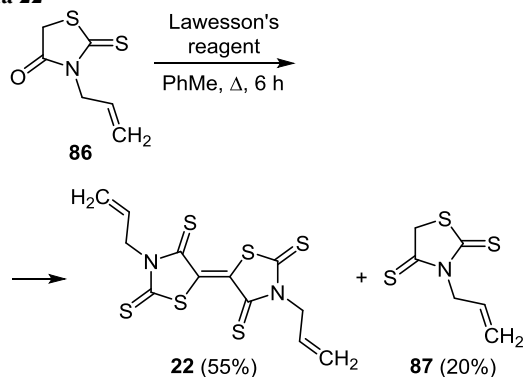


15 Alk = Me, 16 Alk = Et, 17 Alk = *n*-Pr, 18 Alk = *n*-Bu,  
81 Alk = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, 82 Alk = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe, 83 Alk = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph

окислительного дегидрирования битиазолидина **85**. Последующие исследования данной реакции показали, что в присутствии основания (Et<sub>3</sub>N) дегидрирование центральной двойной связи протекает более полно.<sup>97</sup>

Было показано, что (*E*)-5,5'-би(1,3-тиазолидинилиден) **22** образуется в качестве основного продукта (препаративный выход 55%) в реакции тионирования *N*-винилроданина (**86**) под действием реагента Лавессона, а продукт тионирования 4-тиороданин **87** при этом выделяют с выходом всего 20% (схема 22).<sup>72</sup> Конфигурация двойной связи C=C была установлена на основании данных РСА.<sup>71,72</sup>

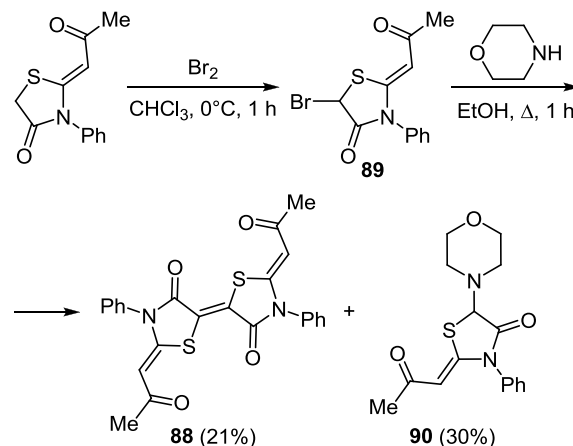
Схема 22



Битиазолидинилиденовый ансамбль **88** образуется в реакции нуклеофильного замещения атома брома в производном 5-бром-3-фенилтиазолидин-4-она **89** на остаток морфолина (схема 23). Соединения **88** и **90** были легко разделены благодаря тому, что битиазолидинилиден **88** выпадает в осадок после протекания реакции, так как практически не растворим в EtOH, в то время как продукт нуклеофильного замещения **90** остается в растворе.<sup>98</sup>

Таким образом, наряду с методами получения 2,2'-би(1,3-тиазолидинилиденов), ставшими классическими, за последние годы появились новые способы синтеза 5,5'-би(1,3-тиазолидинилиденов), представляющих

Схема 23



интерес для разработки перспективных органических полупроводников, а также 4,4'-би(1,3-тиазолидинилиденов), химия которых только зарождается.

### 3. НЕСИММЕТРИЧНЫЕ БИ(1,3-ТИАЗОЛИНИЛИДЕНЫ)/ТИАЗОЛИДИНИЛИДЕНЫ

Интерес к производным битиазолидина с несимметрично связанными циклами вызван тем, что 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденовый) фрагмент встречается как в структуре пуш-пульных хромофоров, зарекомендовавших себя в качестве эффективных красителей-сенситизаторов для фотогальванических устройств, так и в структуре родацианиновых красителей, проявляющих антималярийную и противораковую активность. По этой причине химия 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденов) отличается своей развитой методологией. При этом синтез 2,4'-би(1,3-тиазолидинилиденов) также представлен недостаточно широко. Примеров получения 4,5'-би(1,3-тиазолидинилиденов) на момент написания данного обзора нами обнаружено не было.

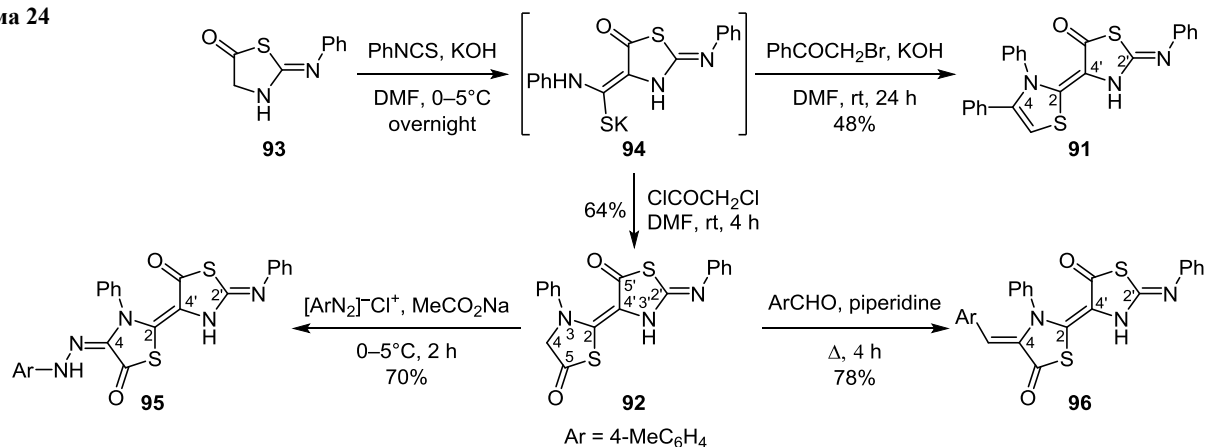
#### 3.1. 2,4'-Би(1,3-тиазолидинилидены)

В литературе описан только один подход к синтезу C(2)=C(4')-связанных ансамблей 1,3-тиазолина/тиазолидина. В работе Метвалли 2,4'-би(1,3-тиазолидинилидены/тиазолидинилидены) **91**, **92** синтезированы из 3-фенил-2-(фенилимино)-1,3-тиазолидин-5-она **93** реакцией с фенилизотиоцианатом с образованием тиолатной соли **94**, которая, в свою очередь, *in situ* вступала в реакцию гетероконденсации с  $\alpha$ -галогенкарбонильными соединениями (схема 24).<sup>99</sup> Для синтеза 4-диазопроизводного **95** и 4-арилденпроизводного **96** метиленовая группа 1,3-тиазолидин-5-онового фрагмента ансамбля **92** была модифицирована реакцией азосочетания и конденсацией Кнёвена-геля соответственно.

#### 3.2. 2,5'-Би(1,3-тиазолидинилидены)

2,5'-Би(1,3-тиазолидинилидены/тиазолидинилидены) представляют наибольший интерес с точки зрения практического применения. Они широко представлены

Схема 24



среди красителей, применяемых в фотогальванических элементах, а также обладают противораковой и анти-малярийной активностью.

### 3.2.1. Производные 2,5'-би(1,3-тиазолидинилен) в качестве сенсibiliзирующих красителей для солнечных элементов

2,5'-Би(1,3-тиазолидинилен)-4,4'-дионы находят широкое применение в синтезе сенсibiliзирующих безметаллических красителей для солнечных элементов.<sup>29,100,101</sup> Особенность строения этих красителей заключается в пуш-пульной конструкции, состоящей из донора, сопряженной  $\pi$ -электронной системы и акцептора. Как правило, в качестве донорных групп, выполняющих роль "антенн", улавливающих солнечный свет, применяют производные индолина, трифениламина, феноксазина, олиготиофена, а в качестве сопряженной  $\pi$ -системы выступают полиеновые или политиофеновые фрагменты. 2,5'-Би(1,3-тиазолидинилен)-4,4'-дионы ансамбли играют роли  $\pi$ -электроакцепторных фрагментов в молекуле красителя, способствуя его переходу в возбужденное состояние. Эти заместители также выполняют функцию "якоря", то есть отвечают за связывание красителя с поверхностью наноксида. Кроме того, в C(2)=C(5')-связанный тиазолидиновый ансамбль могут быть введены группы, настраивающие электроноакцепторные свойства (X = O, S, C(CN)<sub>2</sub>, C(CN)CO<sub>2</sub>H, 1,3-тиазолидин-5-илиден) (рис. 12).

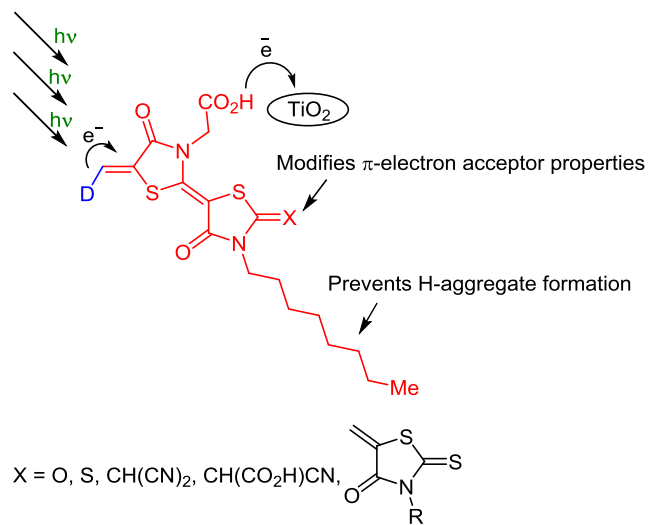
Такие свойства функциональных материалов, как люминесценция, эффективность преобразования солнечной энергии и электрическая проводимость, зависят от молекулярной упаковки красителя в твердом состоянии.<sup>102,103</sup> Планарность C(2)=C(5')-связанных тиазолидиновых ансамблей приводит к образованию  $\pi$ -стопочных агрегатов в твердом состоянии. Подобная агрегация усложняет перенос электрона от красителя в зону проводимости полупроводника. Нежелательная агрегация красителя на поверхности полупроводника может быть предотвращена добавлением соадсорбента либо путем оптимизации структуры красителя.

Так, несмотря на то, что наличие в структуре красителя C(2)=C(5')-связанного тиазолидинового

ансамбля стимулирует образование  $J/H$ -агрегатов, введение длинных алифатических цепей в молекулу красителя, как в донорную,<sup>27,104</sup> так и в акцепторную часть,<sup>104-106</sup> как правило, снижает агрегацию красителя на поверхности полупроводника, что может приводить к большей эффективности преобразования солнечной энергии.<sup>27,105</sup> Однако снижение агрегации красителя не всегда является фактором, определяющим эффективность voltaической ячейки. Также считается, что длинные алифатические цепи в красителе предотвращают рекомбинацию заряда от восстанавливающего агента в электролите (как правило, I<sub>3</sub><sup>-</sup>) к полупроводнику.<sup>106</sup>

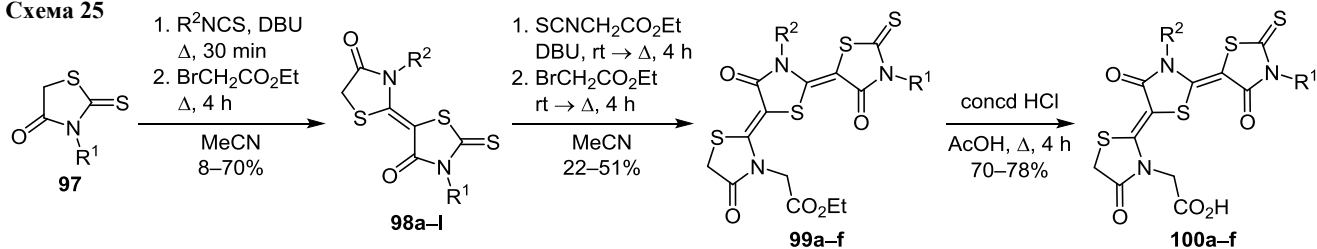
Введение карбоксильной группы в C(2)=C(5')-связанный битиазолидиновый фрагмент сенсibiliзирующего красителя способствует адсорбции красителя на полупроводнике (TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>/ZnO, SnO<sub>2</sub>).<sup>101</sup>

Дизайн новых красителей для солнечных элементов основывается на настройке структуры основного и возбужденного состояний сенсibiliзирующего красителя, так как это определяет эффективность переноса заряда от красителя к полупроводнику и, как след-



**Рисунок 12.** Функции фрагментов C(2)=C(5')-связанного тиазолидинового ансамбля в красителе для солнечных элементов.

Схема 25



**a**  $R^1 = R^2 = Et$ , **b**  $R^1 = R^2 = n-C_8H_{17}$ , **c**  $R^1 = R^2 = CH_2CH(Et)n-Bu$ , **d**  $R^1 = R^2 = Bn$ ; **e**  $R^1 = n-C_8H_{17}$ ,  $R^2 = Bn$ ; **f**  $R^1 = Bn$ ,  $R^2 = n-C_8H_{17}$ ; **g**  $R^1 = Et$ ,  $R^2 = n-C_8H_{17}$ ; **h**  $R^1 = n-C_8H_{17}$ ,  $R^2 = CH_2CO_2H$ ; **i**  $R^1 = Et$ ,  $R^2 = CH_2CO_2H$ ; **j**  $R^1 = R^2 = CH_2CO_2H$ ; **k**  $R^1 = Et$ ,  $R^2 = (CH_2)_2CO_2H$ ; **l**  $R^1 = n-C_6H_{13}$ ,  $R^2 = CH_2CO_2H$

ствие, силу фототока. С этой точки зрения квантово-химические расчеты спектров поглощения и геометрии основного и возбужденного состояний, времени жизни в возбужденном состоянии<sup>107</sup> красителей могут служить источником важной информации для дизайна новых красителей-сенситизаторов, в том числе и на основе 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденов).<sup>77,108–110</sup>

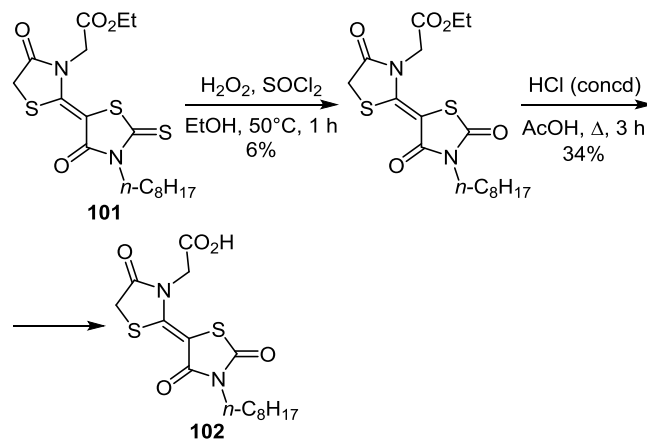
Получение красителей для солнечных элементов на основе C(2)=C(5')-связанных тиазолидиновых ансамблей обычно протекает в 3 этапа: 1) синтез  $\pi$ -донорного предшественника, содержащего альдегидную группу; 2) получение C(2)=C(5')-связанного тиазолидинового ансамбля с активным метиленовым компонентом в положении C-5 тиазолидинового цикла в качестве  $\pi$ -акцепторного предшественника; 3) конденсация Кнёвенагеля полученных строительных блоков. Синтезированный таким образом краситель обладает структурными особенностями пуш-пульных полиенов ( $\pi$ -донорная группа –  $\pi$ -сопряженная цепь –  $\pi$ -акцепторная группа).

Для построения 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденовых) ансамблей применяют главным образом двухстадийный подход, заключающийся в тиокарбамоилировании СН-активных 1,3-тиазолидин-4-онов и последующей циклоконденсации по Ганчу с  $\alpha$ -галогенкарбонильными соединениями. Данный метод описан в патенте 1997 г.<sup>111</sup>

Так синтез  $\pi$ -акцепторного "двойного" и "тройного" роданиновых фрагментов был осуществлен согласно схеме 25. Взаимодействием роданина **97** с алкилтиоцианатом получена тиолатная соль, которая *in situ* подвергалась гетероциклизации под действием бромуксусного эфира с образованием соответствующих "двойных" роданиновых ансамблей **98a-l**.<sup>24,112</sup> Для получения трициклических систем **99a-f** еще один тиазолидиновый цикл был надстроен повторением последовательности данных реакций исходя из соединений **98a-f**. С целью улучшения сорбции красителя на частицах ZnO этоксикарбонильная группа трициклических ансамблей **99** была гидролизована до карбоксильной (схема 25) с образованием кислот **100a-g**. Бициклические и трициклические ансамбли **98g-l** и **100a-f** использовались в качестве предшественников  $\pi$ -акцепторной группы широкого ряда красителей (схема 28). Однако в литературе описаны методики получения только соединений **98a-g** и **100a-f**, при этом отмечается, что ансамбли **98h-l** были получены аналогично без указания подробностей эксперимента.

Также в результате окисления<sup>113</sup> тиокетонной группы ансамбля **101** с последующим гидролизом сложноэфирной группы было получено соединение **102** с суммарным выходом 2% на две стадии (схема 26).<sup>114</sup>

Схема 26

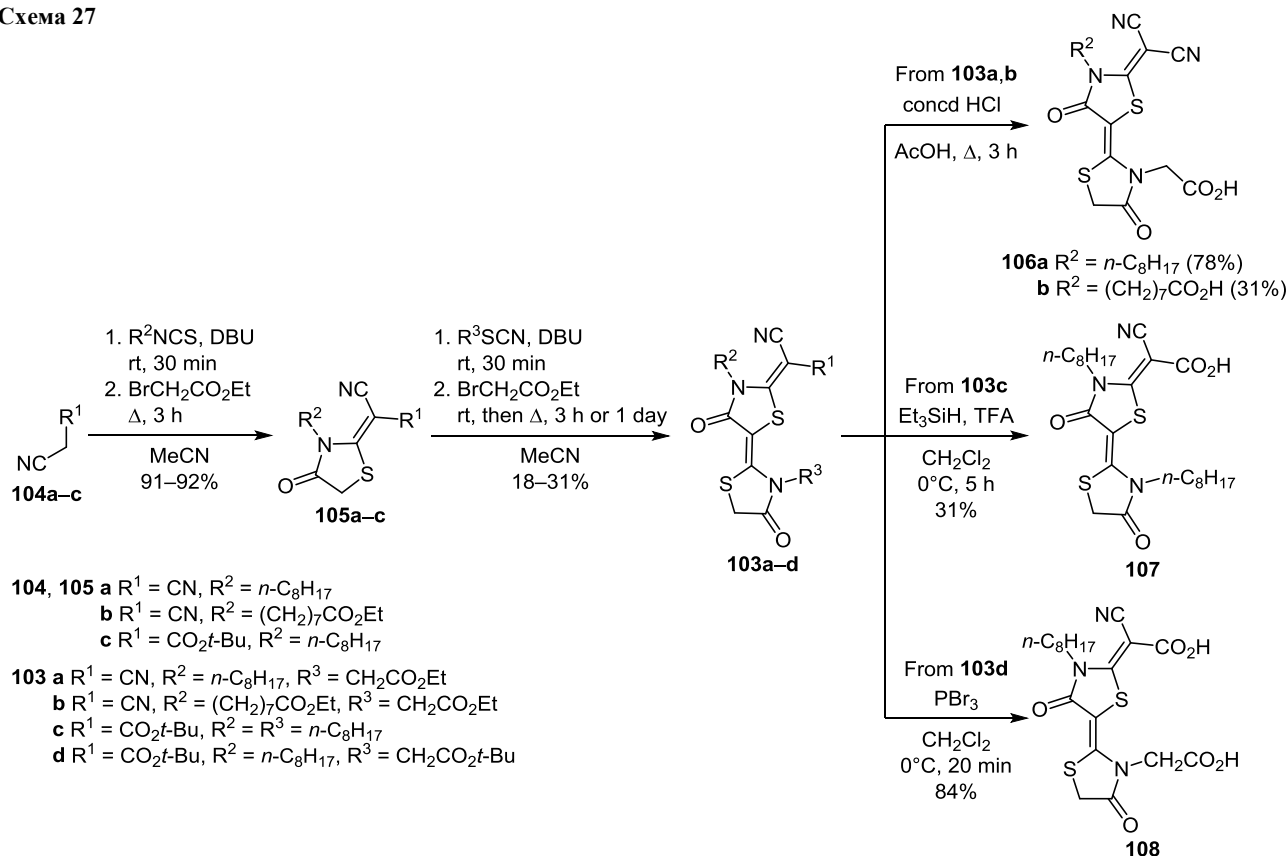


C(2)=C(5')-Связанные ансамбли **103a-d** с 2-(цианометилиден)тиазолидиновыми фрагментами в качестве концевой электроноакцепторной группы были получены последовательностью превращений из нитрилов малоновой кислоты **104a-c** через образование моноциклических тиазолидинонов **105a-c** с использованием подхода, аналогичного приведенному выше (схема 27). Сложноэфирная группа тиазолидиновых ансамблей **103a,b** подвергалась гидролизу с образованием кислот **106a,b**.<sup>114</sup>

Гидролиз *трет*-бутоксикарбонильной группы в соединении **103c** проводили в трифторуксусной кислоте в присутствии триэтилсилана с образованием кислоты **107**. Для синтеза ансамбля с двумя карбоксильными группами **108** осуществляли гидролиз двух сложноэфирных групп в 2,5'-би(1,3-тиазолидинилидене) **103d** с использованием трибромида фосфора.<sup>115</sup>

Конденсацией Кнёвенагеля ансамблей **98g-l** **100a-f**, **102**, **106a,b**, **107**, **108** с электронодонорными альдегидами были получены красители, содержащие самые различные  $\pi$ -донорные группы и 2,5'-би(1,3-тиазолидинилидене) фрагменты в качестве  $\pi$ -акцепторов (схема 28). Характеристики солнечных элементов, собранных на их основе, приведены в табл. 1.

Схема 27



Органические красители-сенсбилизаторы, содержащие 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденовые) "якорные" группы, зарекомендовали себя как одни из наиболее эффективных в солнечных ячейках, собранных на основе оксида титана и оксида цинка.<sup>101,105</sup> Среди красителей данного класса наибольшую известность получили соединения, содержащие индолиновый фрагмент в качестве  $\pi$ -донора. Так, для солнечных элементов, собранных на основе безметаллических красителей **121d** и **121c** (схема 28) и  $\text{TiO}_2$  в качестве полупроводника, были достигнуты наибольшие коэффициенты преобразования солнечной энергии ( $\eta$  9.03%<sup>117</sup> и 9.40%<sup>126</sup> соответственно). В других работах по изучению эффективности солнечных элементов на основе красителя **121d** были получены следующие значения  $\eta$ : 6.51% ( $\text{TiO}_2$ ),<sup>118</sup> 2.8% ( $\text{SnO}_2$ ), 3.8% ( $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ ), 1.2% ( $\text{ZnO}$ ),<sup>119</sup> 4.95% ( $\text{ZnO}$ ),<sup>106</sup> 4.74% ( $\text{ZnO}$ ),<sup>106</sup> 4.48% ( $\text{ZnO}$ ),<sup>24</sup> 4.27% (нанолистовой  $\text{ZnO}$ ),<sup>121</sup> 4.9% (монолитно-образный порошок  $\text{ZnO}$ ).<sup>122</sup> Результаты подобных исследований в области создания солнечных элементов, содержащих краситель **121c**, продемонстрировали следующие значения  $\eta$ : 7.92% ( $\text{TiO}_2$ ),<sup>116</sup> 4.92% ( $\text{ZnO}$ ),<sup>124</sup> 5.34% ( $\text{ZnO}$ ),<sup>106</sup> 4.59% ( $\text{ZnO}$ ).<sup>114</sup>

Однако для индолинового красителя **121d** было показано, что время его жизни в возбужденном состоянии снижается в растворе в связи с фотоизомеризацией вокруг двойной связи в положении 5 тиазолидина<sup>127</sup> и коррелирует со способностью растворителя образовывать водородные связи.<sup>128</sup> *E,Z*-Изомеризация является потенциальной проблемой многих органических краси-

телей для солнечных элементов<sup>129</sup> и ее изучению уделяется особое внимание, в том числе и с привлечением квантово-химических расчетов.<sup>77</sup>

Что касается структуры  $\pi$ -акцепторной части красителя, то было установлено, что замена бироданинового фрагмента (соединения **121a,c,d-f**) на трироданиновый (соединения **121m-r**) в индолиновом красителе D149 не приводит к увеличению значения  $\eta$  для солнечных ячеек на основе полупроводников  $\text{ZnO}$ <sup>77</sup> и  $\text{TiO}_2$  (табл. 1).<sup>77</sup>

На примере красителя **121c** показано, что введение в бироданиновый фрагмент дициановинилиденового заместителя приводит к повышению эффективности красителя. Так, полученный данной модификацией краситель **121j** был использован для создания солнечного элемента, который показал  $\eta$  5.01% ( $\text{ZnO}$ ),<sup>114</sup> в то время как значение  $\eta$  для красителя **121c** составило 4.59% ( $\text{ZnO}$ ).<sup>114</sup> Также установлено, что замена тионо-вой функции на оксогруппу в структуре красителя (соединение **121a**) приводит к снижению  $\eta$  в солнечном элементе до 3.38% ( $\text{ZnO}$ ).<sup>114</sup>

Высокое значение  $\eta$  5.15% ( $\text{ZnO}$ ) продемонстрировал флуорензамещенный индолиновый краситель **123j** с дициановинилиденовой функцией в роданиновом фрагменте.<sup>124</sup>

В случае трифениламинных красителей, модифицированных тиазолидиновыми "якорными" группами, было отмечено увеличение значения  $\eta$  при переходе от моноциклического к бициклическому акцепторному заместителю. Так, для красителя **127c**, содержащего 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденовый) заместитель,

Схема 28

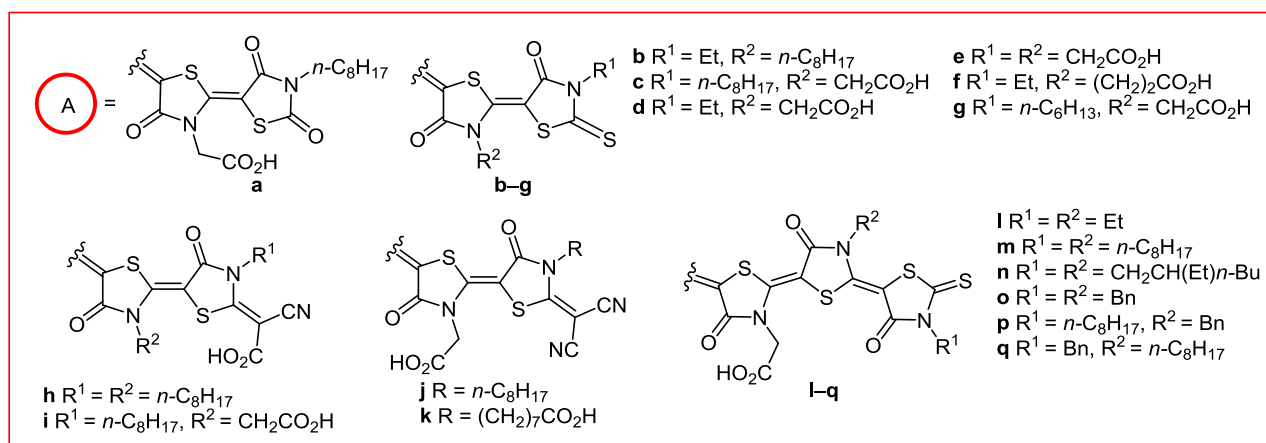
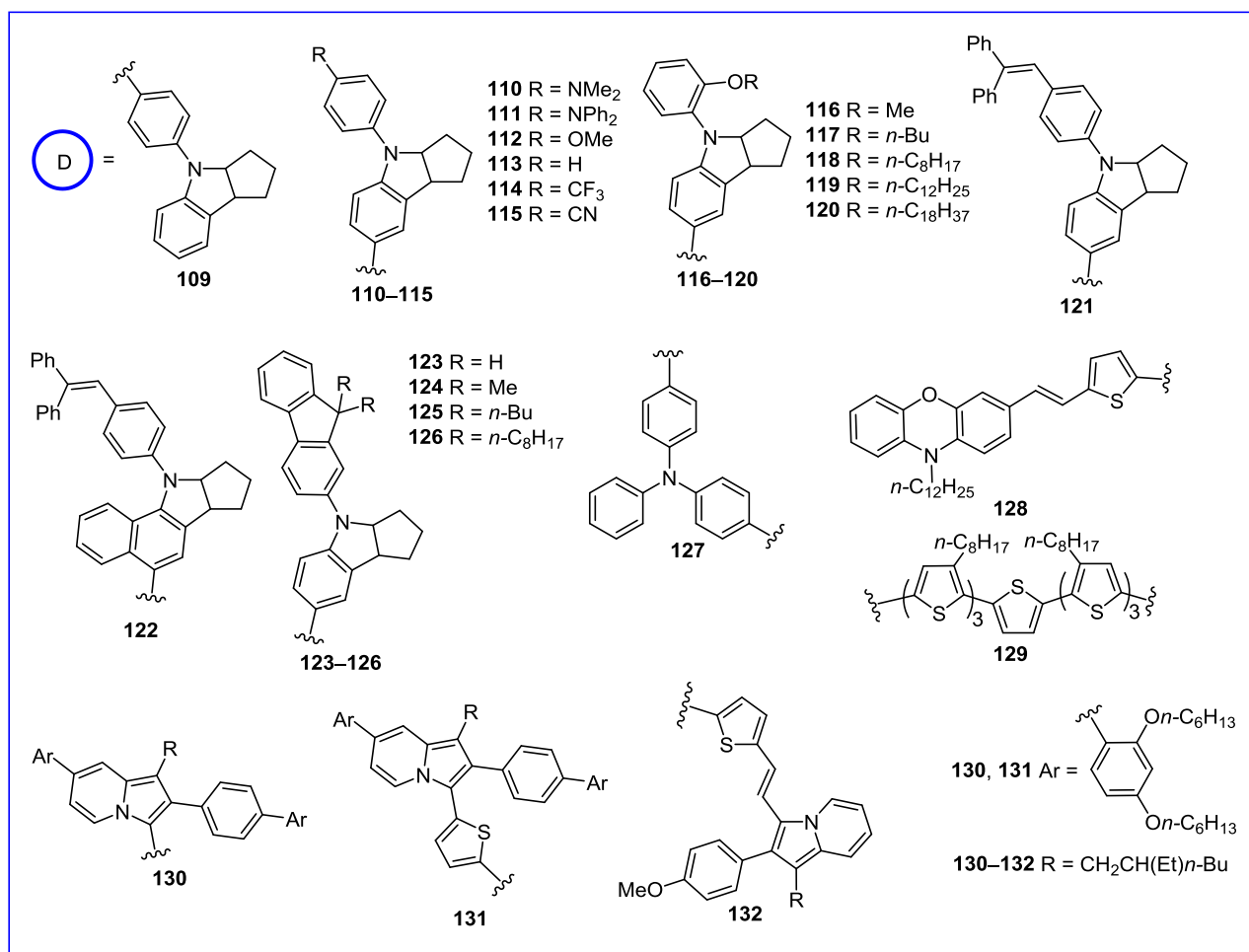
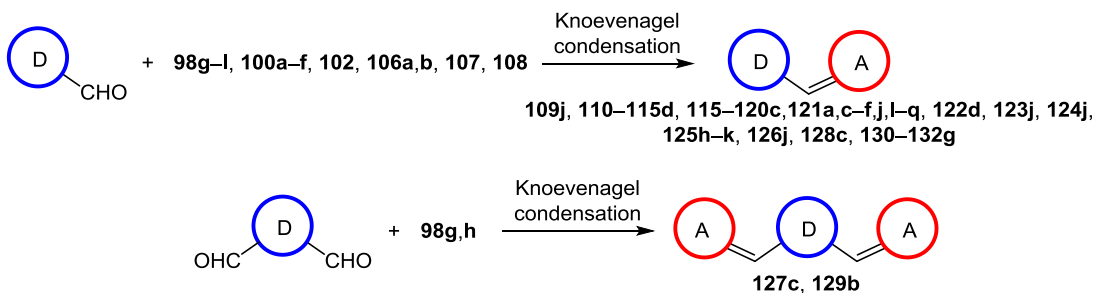


Таблица 1. Характеристики солнечных элементов, собранных на основе 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденов)\*

Краситель**	$\eta$ , % (полупроводник)	IPCE, %	$J_{SC}$ , $\text{mA cm}^{-2}$	$V_{OC}$ , В	$ff$	Условия***	Выход, %* <sup>4</sup>	Ссылка
<b>109j</b> (GU104)	3.93 (ZnO)	–* <sup>5</sup>	8.53	0.64	0.72	<i>n</i> -BuOH, пиперидин, 120 °С, 4 ч	69	27
<b>110d</b>	0.22 (ZnO)	9.3	0.96	0.42	0.55	<i>n</i> -BuOH, пиперидин, $\Delta$ , 4 ч	30	26
<b>111d</b>	2.12 (ZnO)	50.8	5.83	0.56	0.65	<i>n</i> -BuOH, пиперидин, $\Delta$ , 4 ч	61	26
<b>112d</b>	4.08 (ZnO)	79.1	10.29	0.61	0.65	<i>n</i> -BuOH, пиперидин, $\Delta$ , 4 ч	31	26
<b>113d</b>	4.07 (ZnO)	80.8	9.80	0.61	0.68	<i>n</i> -BuOH, пиперидин, $\Delta$ , 4 ч	61	26
<b>114d</b>	3.58 (ZnO)	78.8	8.36	0.63	0.69	<i>n</i> -BuOH, пиперидин, $\Delta$ , 4 ч	42	26
<b>115d</b>	3.34 (ZnO)	79.3	8.31	0.61	0.66	<i>n</i> -BuOH, пиперидин, $\Delta$ , 4 ч	58	26
<b>116c</b>	3.26 (ZnO)	66	7.92	0.59	0.70	AcOH, пиперидин, $\Delta$ , 4 ч	52	27
<b>117c</b>	3.21 (ZnO)	66	7.82	0.61	0.67	AcOH, пиперидин, $\Delta$ , 4 ч	48	27
<b>118c</b>	3.33 (ZnO)	67	8.23	0.65	0.65	AcOH, пиперидин, $\Delta$ , 4 ч	52	27
<b>119c</b>	3.65 (ZnO)	69	8.85	0.61	0.68	AcOH, пиперидин, $\Delta$ , 4 ч	50	27
<b>120c</b>	3.69 (ZnO)	69	8.94	0.62	0.67	AcOH, пиперидин, $\Delta$ , 4 ч	47	27
<b>121a</b> (DN317)	3.38 (ZnO)	–	9.95	0.66	0.64	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 2 ч	63	114
<b>121c</b> (D205)	9.40 (TiO <sub>2</sub> )	–	18.68	0.710	0.707	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , 120 °С, 5 ч	78	126
	7.92 (TiO <sub>2</sub> )	–	4.44	0.696	0.781	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , 120 °С, 2.5 ч	–	116
	4.92 (ZnO)	–	11.02	0.66	0.68	–	–	124
	5.34 (ZnO)	–	12.17	0.653	0.67	–	–	106
	4.59 (ZnO)	–	11.03	0.66	0.63	–	–	114
<b>121d</b> (D149)	9.03 (TiO <sub>2</sub> )	–	19.96	0.653	0.694	–	–	117
	7.21 (TiO <sub>2</sub> )	–	4.14	0.677	0.785	–	–	116
	6.51 (TiO <sub>2</sub> )	–	18.75	0.645	0.538	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , 120 °С, 2.5 ч	–	118
	5.06 (ZnO)	83	11.67	0.64	0.68	–	–	25
	3.8 (SnO <sub>2</sub> /ZnO)	–	10.38	0.536	0.68	–	–	119
	4.95 (ZnO)	–	10.94	0.641	0.7	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , 120 °С	–	106
	4.74 (ZnO)	–	13.17	0.61	0.60	–	–	120
	4.48 (ZnO)	82	11.04	0.66	0.61	–	–	24
	4.27 (нанолитовой ZnO)	–	14.1	0.563	0.537	–	–	121
	4.9 (монокристаллический порошок ZnO)	–	12.4	0.607	0.65	–	–	122
	2.28 (ITO/PEDOT:PSS/D149/C70/BCP/Al)	–	4.83	0.77	0.62	–	–	123
<b>121e</b>	5.50 (TiO <sub>2</sub> )	–	17.50	0.584	0.538	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , 120 °С, 2.5 ч	–	118
	5.60 (TiO <sub>2</sub> )	–	17.38	0.628	0.513	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , 120 °С, 2.5 ч	–	118
<b>121j</b> (DN319)	5.01 (ZnO)	–	11.82	0.66	0.65	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 2 ч	–	114
<b>121n</b>	4.12 (ZnO)	77	11.16	0.62	0.60	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 4 ч	52	24
<b>121o</b>	4.09 (ZnO)	71	10.28	0.59	0.67	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 4 ч	43	24
<b>121p</b>	4.35 (ZnO)	71	10.36	0.65	0.65	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 4 ч	41	24
<b>121q</b>	4.15 (ZnO)	71	9.83	0.64	0.66	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 4 ч	40	24
<b>122d</b>	3.63 (ZnO)	–	9.80	0.62	0.60	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , 120 °С, 1.5 ч	28	25
<b>123j</b> (DN362)	5.15 (ZnO)	–	11.48	0.65	0.70	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 2 ч	48	124
<b>124j</b> (DN350)	5.55 (ZnO)	–	13.07	0.66	0.65	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 2 ч	39	124
<b>125h</b> (GU116)	4.49 (ZnO)	–	12.7	0.584	0.605	<i>n</i> -BuOH, пиперидин, 120 °С, 1 ч	–	115
<b>125i</b> (GU117)	3.39 (ZnO)	–	12.3	0.465	0.593	MeOH, MeONa, 40 °С, 20 ч	–	115
<b>125j</b> (DN351)	5.34 (ZnO)	–	11.90	0.66	0.68	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 2 ч	30	124
	5.46 (ZnO)	–	14.5	0.642	0.586	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 2 ч	30	115
<b>125k</b> (GU115)	5.19 (ZnO)	–	14.3	0.619	0.587	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 3 ч	–	115
<b>126j</b> (DN363)	4.92 (ZnO)	–	10.99	0.65	0.69	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 2 ч	42	124
<b>127c</b> (TPACR2)	4.64 (TiO <sub>2</sub> )	–	13.16	0.534	0.66	AcOH, NCCCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 6 ч, Ar	70	105
<b>128c</b> (TH304)	3.0 (TiO <sub>2</sub> )	–	14.4	0.39	0.54	AcOH, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 1 ч	75	104
<b>129b</b> (D2R(8+2)7T)	2.46 (TiO <sub>2</sub> )	–	6.77	0.92	0.39	AcOH, PhCl, AcONH <sub>4</sub> , $\Delta$ , 24 ч, Ar	70	112
<b>130g</b> (AH11)	1.5 (TiO <sub>2</sub> )	–	4.3	0.456	0.72	CHCl <sub>3</sub> , пиперидин, 90 °С, 1 ч, N <sub>2</sub>	6	125
<b>131g</b> (AH10)	3.2 (TiO <sub>2</sub> )	–	7.3	0.557	0.76	CHCl <sub>3</sub> , пиперидин, 90 °С, 0.5 ч, N <sub>2</sub>	45	125
<b>132g</b> (AH14)	0.2 (TiO <sub>2</sub> )	–	0.6	0.376	0.72	CHCl <sub>3</sub> , пиперидин, 90 °С, 15 мин, N <sub>2</sub>	10	125

\*  $\eta$  – коэффициент преобразования солнечной энергии, IPCE – эффективность преобразования энергии падающего фотона в ток,  $J_{SC}$  – плотность тока короткого замыкания,  $V_{OC}$  – напряжение холостого хода,  $ff$  – фактор заполнения.

\*\* В скобках указан шифр красителя в соответствии с литературным источником.

\*\*\* Данные указаны, если в источнике приведена методика.

\*<sup>4</sup> Выход соединения на стадии конденсации Кнёвенагеля (схема 28).

\*<sup>5</sup> Проверка обозначает отсутствие данных.

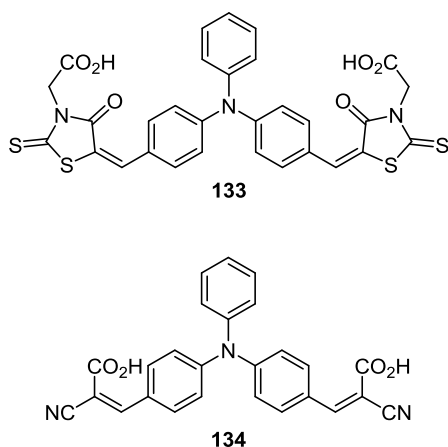


Рисунок 13. Структуры трифениламиновых красителей **133** и **134**.

значение  $\eta$  составляет 4.64%, в то время как для красителя с роданиновыми "якорными" группами это значение 3.15%<sup>105</sup>. Следует отметить, что значение  $\eta$  для красителя **133**, содержащего тиазолидиновые заместители, выше, чем для красителя **134**, содержащего 2-цианоакриловые акцепторные фрагменты ( $\eta$  2.86%)<sup>105</sup> (рис. 13).

Введение электроакцепторного фрагмента – 2,5'-би(1,3-тиазолидинилидена) – в структуру красителя не всегда приводит к увеличению значения  $\eta$ . Так, на примере красителей **129b**, **135–137**, содержащих олиготиофеновый фрагмент, было показано, что "якорная" группа с битиазолидиновым ансамблем (соединение **129b**) приводит к снижению значения  $\eta$  до 2.46% по сравнению с такими "якорными" группами, как роданин (6.10% (TiO<sub>2</sub>), соединение **135**), диметилбарбитуровая кислота (4.05% (TiO<sub>2</sub>), соединение **136**) и эфир циануксусной кислоты (5.01% (TiO<sub>2</sub>), соединение **139**)<sup>105</sup> (рис. 14).

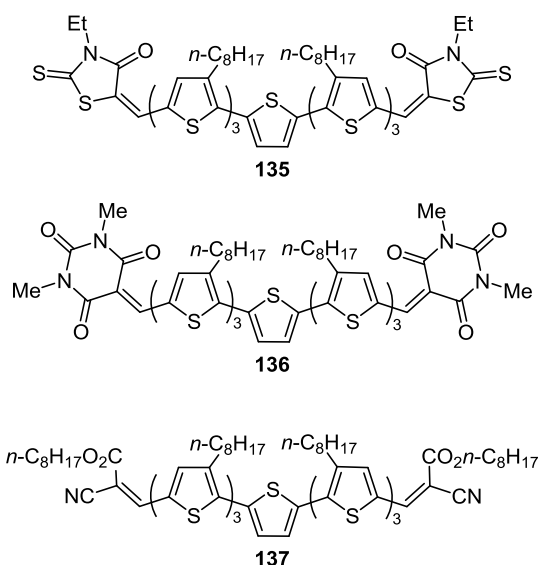
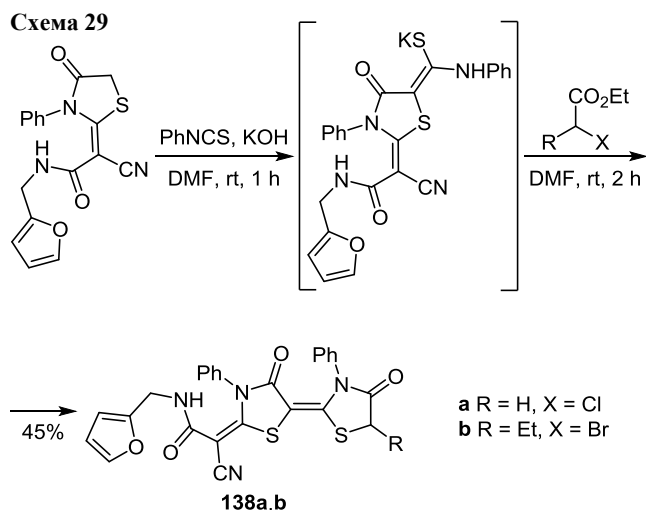
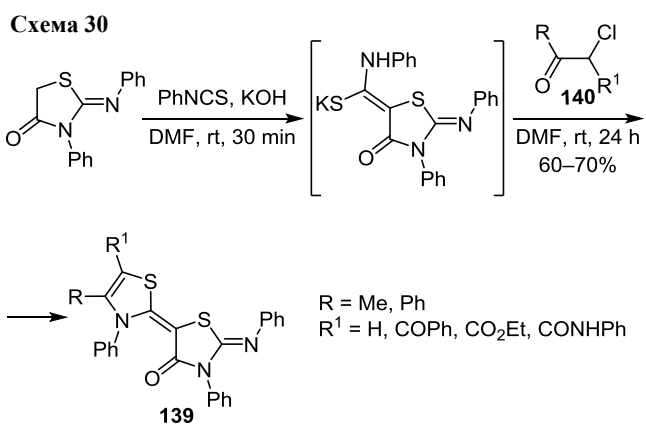


Рисунок 14. Красители-сенситизаторы **135–137** на основе олиготиофена.

Описанный на схеме 25 двустадийный метод, применяемый для синтеза 1,3-тиазолидиновых красителей-сенситизаторов, используется и для получения биологически активных 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденов). Так, ансамбли **138a,b** синтезированы согласно схеме 29.<sup>130</sup> Было обнаружено, что соединения **138a,b** проявляют антибактериальную активность в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, а фунгицидная активность ансамблей **138a,b** сравнима с активностью противогрибкового антибиотика амфотерицина В.



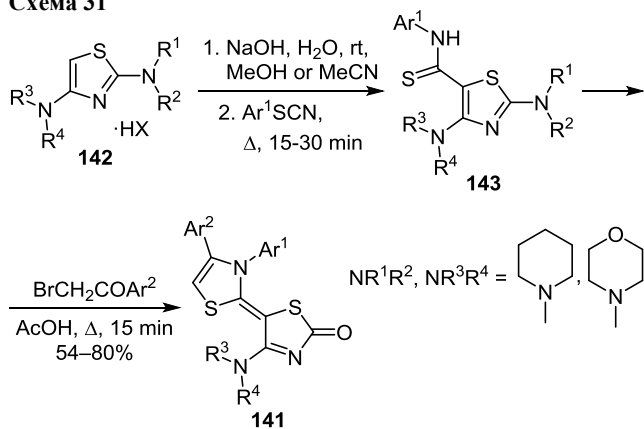
C(2)=C(5')-Связанные ансамбли **139**, содержащие иминную группу, были получены аналогично, но для построения тиазолинового цикла использовались  $\alpha$ -хлоркетоны **140**<sup>131</sup> (схема 30).



Метод синтеза 2*H*,3*H*-[2,5'-би(1,3-тиазолидинилиден)]-2'-онов **141** основан на использовании в качестве исходного соединения 2,4-бис(диалкиламино)-тиазола **142**.<sup>132</sup> Показано, что при взаимодействии его с арилиотиоцианатами образуются тиоамиды **143**, реакция которых с  $\alpha$ -бромацетофенонами сопровождается гидролизом 2'-диалкиламиногруппы и приводит к образованию C(2)=C(5')-связанного ансамбля **141** (схема 31).



Схема 31



Таким образом, основным стимулом развития химии производных 2,5'-би(1,3-тиазолидинилидена) является разработка новых пуш-пульных хромофоров для молекулярной электроники. Однако поиск биологически активных соединений в этом ряду также актуален.

### 3.2.2. Производные 2,5'-би(1,3-тиазолидинилидена) как основа родацианиновых красителей

В ряду 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденов) следует выделить важный подкласс – [0,0,0]-родацианиновые красители,<sup>133</sup> для структур которых характерно наличие мероцианинового,<sup>134</sup> цианинового<sup>135</sup> и роданинового фрагментов (рис. 15). Родацианиновые красители изначально были изучены фирмой Fujifilm (Fuji Photo Film Co., Ltd.) в качестве сенсibilizаторов хлорида серебра. Однако неожиданно у родацианинов была обнаружена противораковая и антималярийная активность.

Интерес к изучению биологической активности родацианиновых красителей вызван тем, что они по структуре являются π-делокализованными липофильными катионами. Согласно гипотезе Чена,<sup>136,137</sup> такие катионы способны селективно накапливаться в злокачественных клетках благодаря более высокому, по сравнению со здоровыми клетками, отрицательному заряду, возникающему на стенке мембраны мито-

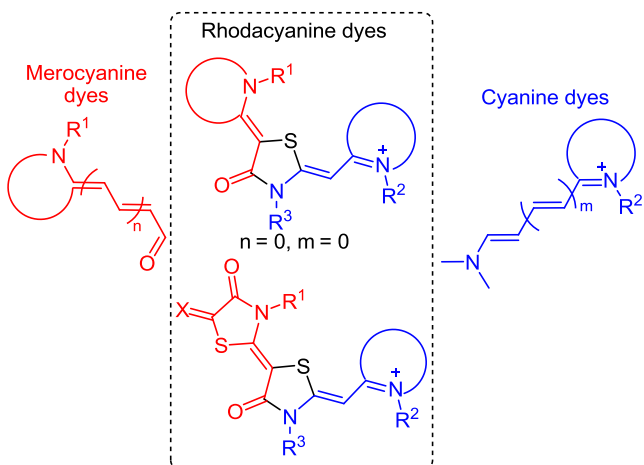


Рисунок 15. Общая формула мероцианиновых, цианиновых и родацианиновых красителей

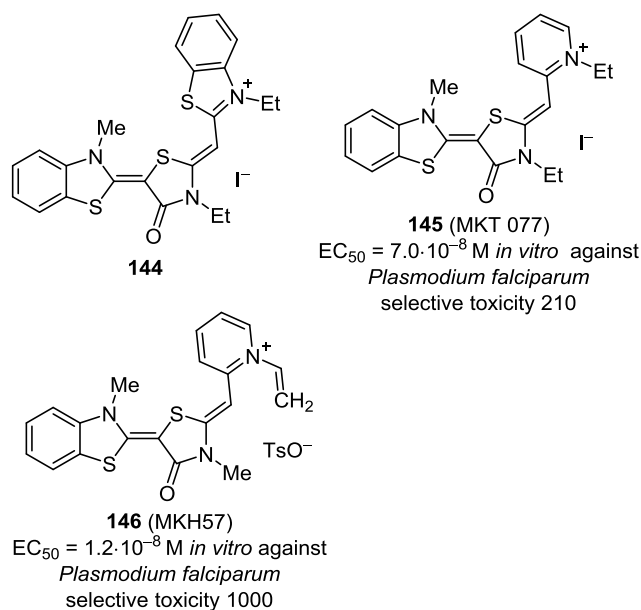


Рисунок 16. Биологически активные родацианиновые красители 144–146.

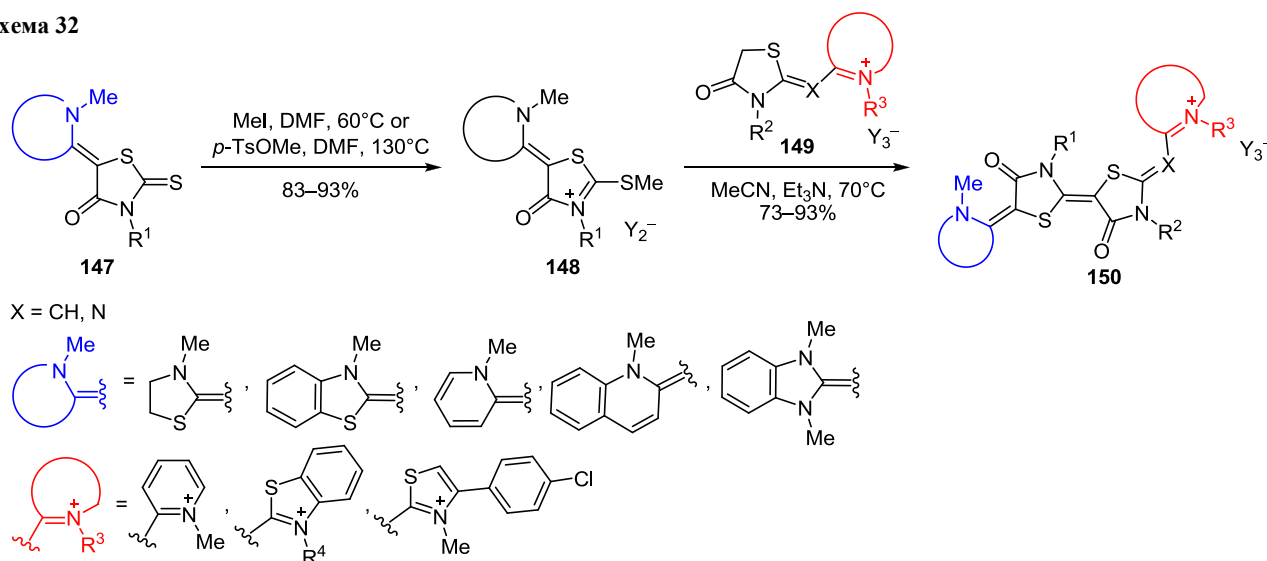
хондрии, что свидетельствует о возможности проявления этими соединениями противоопухолевой активности.

В подтверждение данного предположения было показано, что соединение 144 (рис. 16) демонстрирует высокую цитотоксичность в отношении меланомы человека LOX и ингибирует рост карциномы толстой кишки CX-1, показывая при этом относительно низкую токсичность при испытании на здоровых клетках почки африканской зеленой обезьяны CV-1.<sup>133</sup> В качестве кандидата для клинических исследований, по причине хорошей растворимости в воде,<sup>138</sup> было выбрано соединение 145 (MKT 077), продемонстрировавшее высокую эффективность против ксенотрансплантантной модели LOX и аллотрансплантантной модели SA755 и сохранившее низкую острую токсичность в эксперименте на мышах.<sup>139</sup> Однако из-за способности накапливаться в почках,<sup>140</sup> проявляемой нефротоксичности<sup>141,142</sup> и низкой способности преодолевать гематоэнцефалический барьер<sup>143</sup> клинические испытания соединения 145 были приостановлены.

Начиная с 2000 г. исследования биологического действия родацианинов сосредоточены главным образом на изучении антималярийной активности, и в этой области были получены значительные результаты, отраженные в обзоре Такасу.<sup>144</sup> Интересно отметить, что соединение 145 (MKT 077) проявило также высокую антималярийную активность. При оптимизации структуры было получено соединение 146 (MKH57), обладающее большей селективной токсичностью.<sup>145</sup>

Для синтеза родацианиновых красителей, содержащих 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденовый) фрагмент, применяется подход, описанный Кендаллом и Суггати.<sup>146</sup> На первой стадии проводится алкилирование тионной группы роданинового фрагмента мероцианинового красителя 147,<sup>145,147–153</sup> что приводит к образованию алкилмеркаптотиазолиевой соли 148

Схема 32



(схема 32). Цианиновый фрагмент надстраивается реакцией, предложенной Кендаллом ("fusion process"), в которой соль **148** взаимодействует с СН-активной метильной группой кватернизованных азотсодержащих гетероциклов **149**, приводя к родацианинам **150**.<sup>154,155</sup>

С помощью этого метода были получены родацианиновые красители, содержащие следующие концевые гетероциклические фрагменты: 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиден)-4'-оноый,<sup>154,155</sup> 5-(1,3-бензотиазол-2(3*H*-илиден)-1,3-тиазолидин-4-оноый,<sup>154–156</sup> 5-(пиридин-2(1*H*-илиден)-1,3-тиазолидин-4-оноый,<sup>154,155</sup> 5-(хиолин-2(1*H*-илиден)-1,3-тиазолидин-4-оноый,<sup>154,155</sup> 5-(1,3-дигидро-2*H*-бензимидазол-2-илиден)-1,3-тиазолидин-4-оноый.<sup>154</sup>

Было показано, что соединения **151** и **152** (рис. 17) *in vitro* проявили наибольшую активность в отношении хлорохинрезистентного малярийного паразита *Plasmodium falciparum*. Однако при испытании *in vivo* в отношении малярийного паразита грызунов *Plasmodium berghei* наибольшую активность показали [0,0,0]-родацианины **153** и **154**, обладая при этом более высокой пероральной биодоступностью. Следует отметить, что активность соединений **153** и **154** оказалась выше, чем у родацианинов, не содержащих в своей структуре 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденовый) фрагмент.<sup>154</sup> При исследовании биологической активности ансамблей **155** и **156**, содержащих экзоциклическую иминогруппу, также была отмечена низкая острая токсичность и высокая активность *in vivo* в отношении *P. berghei* на моделях зараженных мышей при дозе 20 мг·кг<sup>-1</sup>·день<sup>-1</sup>.<sup>157</sup> Обширный анализ накопленных результатов по изучению антималярийной активности родацианинов приведен в обзоре Такасу.<sup>144</sup>

В работах Касми-Мир с сопр. 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиден) **157**<sup>158</sup> и **158**<sup>157</sup> были синтезированы в 4 стадии из тиазолин-2-тиона **159** (схема 33). *S*-Алкилированием соединения **159** была получена тиазолиевая соль **160**, в результате взаимодействия которой с роданином **97** образовался ансамбль **161**. *S*-Метилирование соединения **161** приводило к соли **162**.

Дальнейшая конденсация соли **162** с *N*-метилпиридиновой солью **163**, осуществленная в том числе и при микроволновом облучении, привела к образованию гетероциклических ансамблей **157**, являющихся структурными аналогами МКТ 077.<sup>157</sup> Также была проведена реакция солей **162** с ароматическими аминами, которая

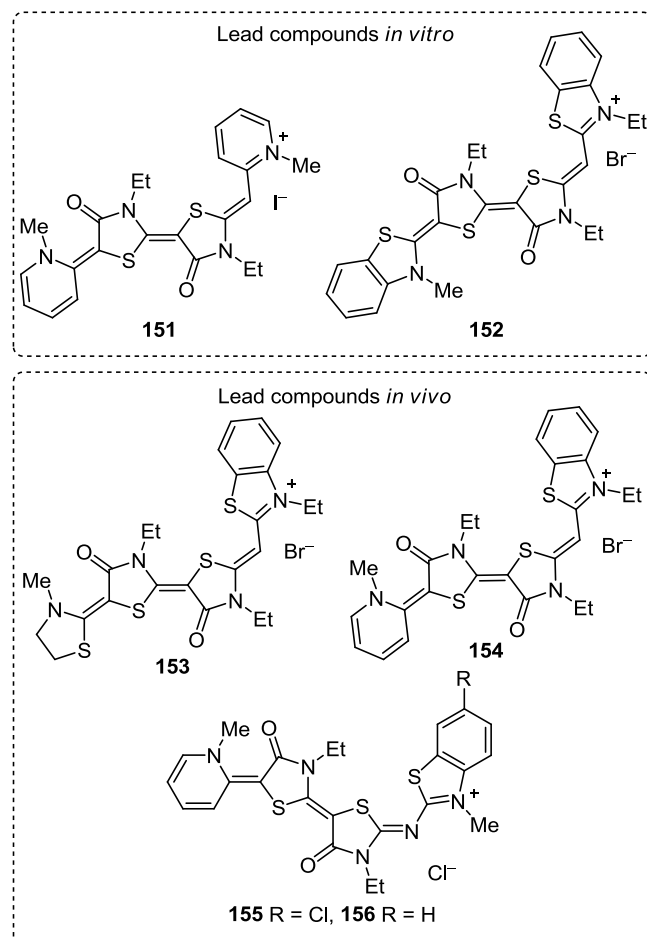
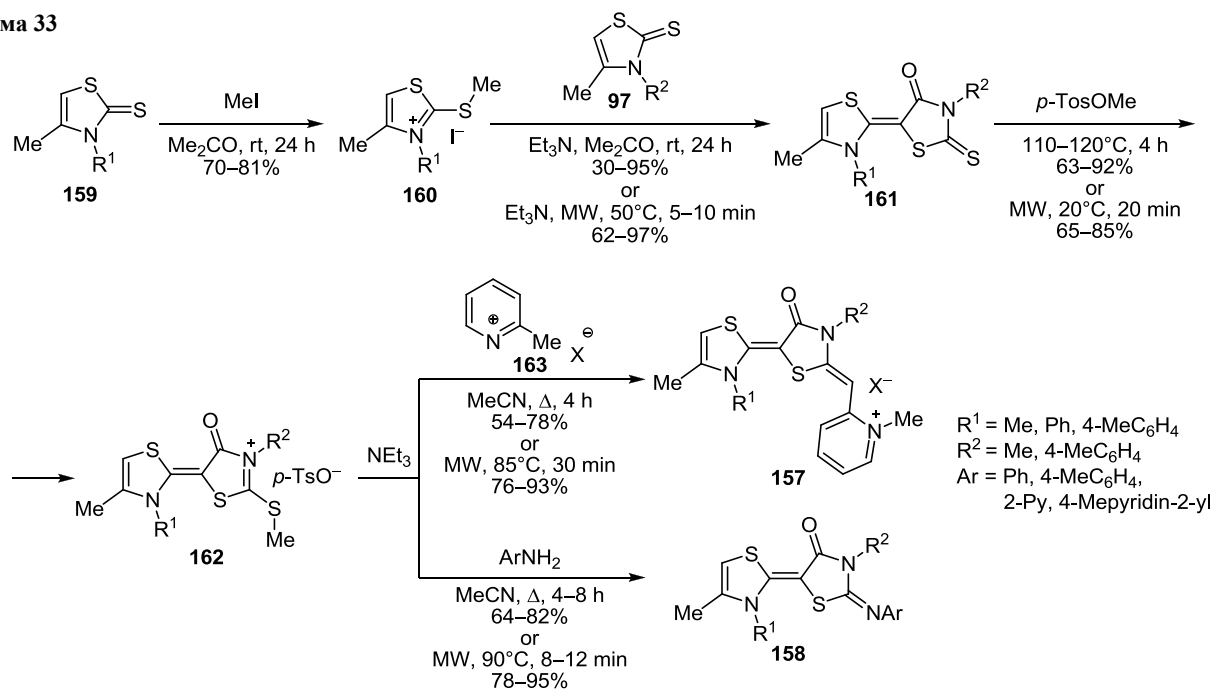


Рисунок 17. Родацианиновые красители с антималярийной активностью **151–156**.

Схема 33



протекала с образованием 2-имино-2,5'-би(1,3-тиазолидинилиден)-4'-онов **158**.

Несмотря на то, что методы синтеза производных 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденов) в основном ограничиваются двумя подходами к синтезу: "изотиоцианатный" метод и метод Кендалла, 2,5'-би(тиазолидинилиденовые) ансамбли остаются интересными соединениями как с точки зрения разработки красителей-сенсibilizаторов на их основе, так и с точки зрения исследования их антималярийной и противораковой активности. Обнаружение противораковой и антималярийной активности родацианиновых красителей стало предпосылкой начала нового витка развития химии 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденов), изначально разрабатываемых в качестве красителей-сенсibilizаторов для проявления фотопленок.

Благодаря тому, что система С=C-связанных 1,3-тиазолинов/тиазолидинов обладает планарностью, 2,2'-би(1,3-тиазолинилиден) и 5,5'-би(1,3-тиазолинилиден) стали широко применяться в области органических полупроводников. Сочетание планарности и электроноакцепторности 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденов) позволило разработать красители-сенсibilizаторы с высокими значениями коэффициента преобразования солнечной энергии с использованием  $\text{TiO}_2$  в качестве полупроводника. При этом возможное применение С=C-связанных 1,3-тиазолинов/тиазолидинов не ограничивается молекулярной электроникой.

Липофильные катионы, содержащие в структуре 2,5'-би(1,3-тиазолидинилиденовый) фрагмент, перспективны для создания на их основе антималярийных и противоопухолевых препаратов.

Для каждого прикладного направления сложилась оригинальная идеология сборки каркаса С=C-связанных 1,3-тиазолинов/тиазолидинов. Можно выделить

4 основных подхода к синтезу: 1) с использованием карбенов и карбеноидов, 2) с использованием изотиоцианатов, 3) конденсация по Кендаллу–Суггати, 4) окислительное сочетание. Для построения С=C-связанных 1,3-тиазолиновых/тиазолидиновых ансамблей используются достаточно простые процедуры синтеза и доступные исходные соединения. Однако, несмотря на разработанный синтетический базис, не все возможные С=C-связанные ансамбли 1,3-тиазолинов/тиазолидинов описаны в литературе. Так, например, нами не было обнаружено примеров синтеза 4,5'-би(1,3-тиазолидинилиденов). Единственный пример синтеза 2,4'-би(1,3-тиазолидинилиденов) был описан с использованием "изотиоцианатного" метода. Также открытыми остаются вопросы возможности *цис*-, *транс*-изомерии С=C-связанных ансамблей 1,3-тиазолинов/тиазолидинов.

Надеемся, что наш обзор вдохновит специалистов, работающих в области органической химии, химии материалов и биологически активных веществ, на дальнейшее изучение С=C-связанных ансамблей 1,3-тиазолинов/тиазолидинов и поможет продвигнуться в решении актуальных задач этого направления.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-316-20018) и постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.А03.21.0006).

### Список литературы

1. Gaumont, A.-C.; Gulea, M.; Levillain, J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1371.
2. Jain, A. K.; Vaidya, A.; Ravichandran, V.; Kashaw, S. K.; Agrawal, R. K. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 3378.
3. Tripathi, A. C.; Gupta, S. J.; Fatima, G. N.; Sonar, P. K.; Verma, A.; Saraf, S. K. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *72*, 52.

4. Asati, V.; Mahapatra, D. K.; Bharti, S. K. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 87, 814.
5. Stojanovic, M.; Dzambaski, Z.; Bondzic, B.; Aleksic, J.; Baranac-Stojanovic, M. *Curr. Org. Chem.* **2014**, 18, 1108.
6. Rostamnia, S.; Doustkhah, E. In *Green Chemistry: Synthesis of Bioactive Heterocycles*; Ameta, K. L.; Dandia, A., Eds.; Springer India: New Delhi, 2014, p. 253.
7. Gazieva, G. A.; Izmet'shev, A. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 50, 1515. [*Химия гетероцикл. соединений* **2014**, 1649.]
8. Havrylyuk, D.; Zimenkovsky, B.; Lesyk, R. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2015**, 12, 66.
9. Havrylyuk, D.; Roman, O.; Lesyk, R. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, 113, 145.
10. Takasu, K. *Chem. Pharm. Bull.* **2016**, 64, 656.
11. Lesyk, R.; Zimenkovsky, B. *Curr. Org. Chem.* **2004**, 8, 1547.
12. Tomasic, T.; Masic, L. P. *Curr. Med. Chem.* **2009**, 16, 1596.
13. Jain, V. S.; Vora, D. K.; Ramaa, C. S. *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, 21, 1599.
14. Zhan, P.; Pannecouque, C.; De Clercq, E.; Liu, X. *J. Med. Chem.* **2016**, 59, 2849.
15. Naim, M. J.; Alam, M. J.; Ahmad, S.; Nawaz, F.; Shrivastava, N.; Sahu, M.; Alam, O. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, 129, 218.
16. Kaur Manjal, S.; Kaur, R.; Bhatia, R.; Kumar, K.; Singh, V.; Shankar, R.; Kaur, R.; Rawal, R. K. *Bioorg. Chem.* **2017**, 75, 406.
17. Kaminsky, D.; Kryshchshyn, A.; Lesyk, R. *Expert Opin. Drug Discovery* **2017**, 12, 1233.
18. Kaminsky, D.; Kryshchshyn, A.; Lesyk, R. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, 140, 542.
19. Löscher, W.; Schmidt, D. *Epilepsy Res.* **1994**, 17, 95.
20. Rizos, C. V.; Kei, A.; Elisaf, M. S. *Arch. Toxicol.* **2016**, 90, 1861.
21. Nicolaou, K. C.; Vourloumis, D.; Winssinger, N.; Baran, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 44.
22. Рамш, С. М. *Руководство по составлению названий гетероциклических соединений (с примерами и задачами)*; Химиздат: Санкт-Петербург, 2009, с. 321.
23. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. <http://goldbook.iupac.org/terms/view/R05393>.
24. Matsui, M.; Asamura, Y.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Jin, J.; Yoshida, T.; Miura, H. *Tetrahedron* **2010**, 66, 7405.
25. Matsui, M.; Kotani, M.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Jin, J.; Yoshida, T.; Higashijima, S.; Miura, H. *Dyes Pigm.* **2011**, 91, 145.
26. Matsui, M.; Fujita, T.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Jin, J.; Yoshida, T.; Miura, H. *Dyes Pigm.* **2010**, 86, 143.
27. Matsui, M.; Shiota, T.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Jin, J.; Yoshida, T.; Higashijima, S.; Miura, H. *Tetrahedron* **2012**, 68, 4286.
28. Matsui, M.; Inoue, T.; Ono, M.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Jin, J.; Yoshida, T.; Higashijima, S.; Miura, H. *Dyes Pigm.* **2013**, 96, 614.
29. Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 2474.
30. Brogdon, P.; Cheema, H.; Delcamp, J. H. *ChemSusChem* **2018**, 11, 86.
31. Lorcy, D.; Bellec, N. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5185.
32. Toplak, R.; Bénard-Rocherullé, P.; Lorcy, D. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3879.
33. Eid, S.; Guerro, M.; Roisnel, T.; Lorcy, D. *Org. Lett.* **2006**, 8, 2377.
34. Bellec, N.; Lorcy, D.; Robert, A.; Carlier, R.; Tallec, A. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 462, 137.
35. Guérin, D.; Carlier, R.; Guerro, M.; Lorcy, D. *Tetrahedron* **2003**, 59, 5273.
36. Olivier, C.; Toplak, R.; Guerro, M.; Carlier, R.; Lorcy, D. *C. R. Chim.* **2005**, 8, 235.
37. Arduengo, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. *Liebigs Ann.* **1997**, 365.
38. Suzuki, K.; Tomura, M.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 8359.
39. Suzuki, K.; Tomura, M.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *CCDC 154534: Experimental Crystal Structure Determination*; 2001. DOI: 10.5517/cc55sz2.
40. Iijima, K.; Le Gal, Y.; Higashino, T.; Lorcy, D.; Mori, T. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 9121.
41. Iijima, K.; Le Gal, Y.; Higashino, T.; Lorcy, D.; Mori, T. *CCDC 1558710: Experimental Crystal Structure Determination*; 2017. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc1p9yzz.
42. Matsui, M.; Fujita, T.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Miura, H.; Shiro, M. *CCDC 762266: Experimental Crystal Structure Determination*; 2010. DOI: 10.5517/cctl67t.
43. Matsui, M.; Fujita, T.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Miura, H.; Shiro, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, 83, 709.
44. Le Gal, Y.; Rajkumar, M.; Vacher, A.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Fourmigué, M.; Barrière, F.; Guizouarn, T.; Lorcy, D. *CCDC 1471695: Experimental Crystal Structure Determination*; 2016. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc1ldflg.
45. Le Gal, Y.; Rajkumar, M.; Vacher, A.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Fourmigué, M.; Barrière, F.; Guizouarn, T.; Lorcy, D. *CrystEngComm* **2016**, 18, 3925.
46. Baranac-Stojanović, M.; Kleinpeter, E. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 3861.
47. Baranac-Stojanović, M.; Klaumünzer, U.; Marković, R.; Kleinpeter, E. *Tetrahedron* **2010**, 66, 8958.
48. Rašović, A.; Blagojević, V.; Baranac-Stojanović, M.; Kleinpeter, E.; Marković, R.; Minić, D. M. *New J. Chem.* **2016**, 40, 6364.
49. Marković, R.; Baranac, M.; Juranić, N.; Macura, S.; Cekić, I.; Minić, D. *J. Mol. Struct.* **2006**, 800, 85.
50. Kleinpeter, E. *J. Serb. Chem. Soc.* **2006**, 71, 1.
51. Beverina, L.; Pagani, G. A. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 319.
52. Ye, G.; Chatterjee, S.; Li, M.; Zhou, A.; Song, Y.; Barker, B. L.; Chen, C.; Beard, D. J.; Henry, W. P.; Pittman, C. U. *Tetrahedron* **2010**, 66, 2919.
53. Rattananakin, P.; Pittman, C. U.; Collier, W. E.; Saebø, S. *Struct. Chem.* **2007**, 18, 399.
54. Kleinpeter, E.; Klod, S.; Rudolf, W.-D. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4317.
55. Kleinpeter, E.; Koch, A.; Heydenreich, M.; Chatterjee, S. K.; Rudolf, W.-D. *J. Mol. Struct.* **1995**, 356, 25.
56. Mueller, J. L.; Gibson, M. S.; Hartman, J. S. *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 1329.
57. Kleinpeter, E.; Heydenreich, M.; Woller, J.; Wolf, G.; Koch, A.; Kempter, G.; Pihlaja, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1877.
58. Meier, H.; Mühlhling, B.; Gerold, J.; Jacob, D.; Oehlhof, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 625.
59. Kleinpeter, E.; Schulenburg, A. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 5995.
60. Kalogirou, A. S.; Michaelidou, S. S.; White, A. J. P.; Panayiotis, A. K. *CCDC 1036126: Experimental Crystal Structure Determination*; 2015. DOI: 10.5517/cc13s5fh.
61. Kalogirou, A. S.; Michaelidou, S. S.; White, A. J. P.; Koutentis, P. A. *Tetrahedron* **2015**, 71, 1799.
62. Minkin, V. I.; Minyaev, R. M. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1247.
63. Iijima, K.; Le Gal, Y.; Higashino, T.; Lorcy, D.; Mori, T. *CCDC 1558720: Experimental Crystal Structure Determination*; 2017. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc1p9z98.
64. Iijima, K.; Le Gal, Y.; Higashino, T.; Lorcy, D.; Mori, T. *CCDC 1558721: Experimental Crystal Structure Determination*; 2017. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc1p9zb9.

65. Iijima, K.; Le Gal, Y.; Higashino, T.; Lorcy, D.; Mori, T. *CCDC 1558721: Experimental Crystal Structure Determination*; 2017. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc1p9zfd.
66. Aragoni, M. C.; Arca, M.; Devillanova, F. A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Mancini, A.; Pala, L.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *CCDC 262774: Experimental Crystal Structure Determination*; 2006. DOI: 10.5517/cc8tfl2.
67. Aragoni, M. C.; Arca, M.; Devillanova, F. A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Mancini, A.; Pala, L.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9610.
68. Le Gal, Y.; Bellec, N.; Barrière, F.; Clérac, R.; Fourmigué, M.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Lorcy, D. *CCDC 951711: Experimental Crystal Structure Determination*; 2013. DOI: 10.5517/cc10ybcn.
69. Le Gal, Y.; Bellec, N.; Barrière, F.; Clérac, R.; Fourmigué, M.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Lorcy, D. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16672.
70. Iijima, K.; Le Gal, Y.; Higashino, T.; Lorcy, D.; Mori, T. *CCDC 1558711: Experimental Crystal Structure Determination*; 2017. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc1p9z0z.
71. Abd-Elmalek, H. A. *CCDC 830679: Experimental Crystal Structure Determination*; 2012. DOI: 10.5517/ccwwd37.
72. Abdel-Malek, H. A. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2012**, 187, 506.
73. Le Gal, Y.; Rajkumar, M.; Vacher, A.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Fourmigué, M.; Barrière, F.; Guizouarn, T.; Lorcy, D. *CCDC 1471698: Experimental Crystal Structure Determination*; 2016. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc1ldf4k.
74. Morel, G.; Gachot, G.; Lorcy, D. *CCDC 259963: Experimental Crystal Structure Determination*; 2005. DOI: 10.5517/cc8qhc.
75. Morel, G.; Gachot, G.; Lorcy, D. *Synlett* **2005**, 1117.
76. Le Gal, Y.; Bellec, N.; Barrière, F.; Clérac, R.; Fourmigué, M.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Lorcy, D. *CCDC 951710: Experimental Crystal Structure Determination*; 2013. DOI: 10.5517/cc10ybbm.
77. Baryshnikov, G. V.; Minaeva, B. F.; Minaeva, V. A.; Baryshnikova, A. T. *J. Struct. Chem.* **2012**, 53, 428.
78. Wang, H.-Y.; Cui, L.; Xie, J.-Z.; Leong, C. F.; D'Alessandro, D. M.; Zuo, J.-L. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 345, 342.
79. Nakazawa, Y.; Imajo, S.; Matsumura, Y.; Yamashita, S.; Akutsu, H. *Crystals* **2018**, 8, 143.
80. Doni, E.; Murphy, J. A. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2014**, 50, 6073.
81. Le Gal, Y.; Ameline, D.; Bellec, N.; Vacher, A.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Jeannin, O.; Lorcy, D. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 8479.
82. Tormos, G. V.; Bakker, M. G.; Wang, P.; Lakshminantham, M. V.; Cava, M. P.; Metzger, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8528.
83. Wang, H.-J.; Shi, J.; Fang, M.; Li, Z.; Guo, Q.-X. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, 23, 75.
84. Bellec, N.; Lorcy, D.; Robert, A.; Carlier, R.; Tallec, A.; Rimbaud, C.; Ouahab, L.; Clerac, R.; Delhaes, P. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1052.
85. Bellec, N.; Guérin, D.; Lorcy, D.; Robert, A.; Carlier, R.; Tallec, A.; Shono, T.; Toftlund, H. *Acta Chem. Scand.* **1999**, 53, 861.
86. Pérez-Perarnau, A.; Preciado, S.; Palmeri, C. M.; Moncunill-Massaguer, C.; Iglesias-Serret, D.; González-Gironès, D. M.; Miguel, M.; Karasawa, S.; Sakamoto, S.; Cosialls, A. M.; Rubio-Patiño, C.; Saura-Esteller, J.; Ramón, R.; Caja, L.; Fabregat, I.; Pons, G.; Handa, H.; Albericio, F.; Gil, J.; Lavilla, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 10150.
87. Johansson, C. C. C.; Colacot, T. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 676.
88. Uno, M.; Seto, K.; Takahashi, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 932.
89. Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *Mendeleev Commun.* **2007**, 17, 249.
90. Starodub, V. A.; Starodub, T. N. *Russ. Chem. Rev.* **2014**, 83, 391. [*Успехи химии* **2014**, 83, 391.]
91. Koyoni, M.; Koutentis, P. A. *Org. Lett.* **2017**, 19, 174.
92. Kalogirou, A. S.; Koutentis, P. A. *Tetrahedron* **2009**, 65, 6859.
93. Filatre-Furcate, A.; Higashino, T.; Lorcy, D.; Mori, T. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 3569.
94. Le Gal, Y.; Ameline, D.; Vacher, A.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Lorcy, D. *New J. Chem.* **2016**, 40, 9930.
95. Nasiri, F.; Zolali, A.; Asadbegi, S. *J. Heterocycl. Chem.* **2016**, 53, 989.
96. Alizadeh, A.; Rostamnia, S.; Zohreh, N.; Hosseinpour, R. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 1533.
97. Iijima, K.; Le Gal, Y.; Lorcy, D.; Mori, T. *RSC Adv.* **2018**, 8, 18400.
98. Zaleska, B.; Burgiel, M. M.; Serda, P. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2008**, 44, 349. [Химия гетероцикл. соединений **2008**, 452.]
99. Metwally, M. A.; Keshk, E. M.; Fekry, A.; Etman, H. A. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, 179, 2067.
100. Chaurasia, S.; Lin, J. T. *Chem. Rec.* **2016**, 16, 1311.
101. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.
102. Li, Z.; He, G.; Wan, X.; Liu, Y.; Zhou, J.; Long, G.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Chen, Y. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 74.
103. Guo, X.; Liao, Q.; Manley, E. F.; Wu, Z.; Wang, Y.; Wang, W.; Yang, T.; Shin, Y.-E.; Cheng, X.; Liang, Y.; Chen, L. X.; Baeg, K.-J.; Marks, T. J.; Guo, X. *Chem. Mater.* **2016**, 28, 2449.
104. Tian, H.; Yang, X.; Chen, R.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 674.
105. Wu, G.; Kong, F.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Li, J.; Chen, W.; Zhang, C.; Dai, S. *Dyes Pigm.* **2014**, 105, 1.
106. Cheng, H.-M.; Hsieh, W.-F. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 442.
107. Le Bahers, T.; Pauporté, T.; Scalmani, G.; Adamo, C.; Ciofini, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 11276.
108. Xu, J.; Liang, G.; Wang, L.; Xu, W.; Cui, W.; Zhang, H.; Li, Z. *J. Serb. Chem. Soc.* **2010**, 75, 259.
109. Ren, X.-F.; Zhang, J.; Kang, G.-J. *J. Nanomaterials* **2015**, 605728.
110. Ham, H. W.; Kim, Y. S. *Thin Solid Films* **2010**, 518, 6558.
111. Mee, J. D. US Patent 5679795.
112. He, G.; Li, Z.; Wan, X.; Liu, Y.; Zhou, J.; Long, G.; Zhang, M.; Chen, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 9173.
113. Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Farrokhi, A. *Tetrahedron* **2009**, 65, 7658.
114. Higashijima, S.; Miura, H.; Fujita, T.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Yoshida, T.; Matsui, M. *Tetrahedron* **2011**, 67, 6289.
115. Matsui, M.; Tanaka, N.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Jin, J.; Higashijima, S.; Miura, H.; Manseki, K. *RSC Adv.* **2016**, 6, 33111.
116. Kuang, D.; Uchida, S.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 1923.
117. Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Charvet, R.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Takata, M.; Miura, H.; Uchida, S.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1202.
118. Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12218.
119. Onwona-Agyeman, B.; Nakao, M.; Asoka Kumara, G. R. *J. Mater. Res.* **2010**, 25, 1838.

120. Lin, R. Y.-Y.; Lee, C.-P.; Chen, Y.-C.; Peng, J.-D.; Chu, T.-C.; Chou, H.-H.; Yang, H.-M.; Lin, J. T.; Ho, K.-C. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 12071.
121. Hosono, E.; Mitsui, Y.; Zhou, H. *Dalton Trans.* **2008**, 5439.
122. Chiu, W.-H.; Lee, C.-H.; Cheng, H.-M.; Lin, H.-F.; Liao, S.-C.; Wu, J.-M.; Hsieh, W.-F. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 694.
123. Liu, Z.; Ojima, H.; Hong, Z.; Kido, J.; Tian, W.; Wang, X.-F. *Molecules* **2013**, 18, 3107.
124. Higashijima, S.; Inoue, Y.; Miura, H.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Yoshida, T.; Matsui, M. *RSC Adv.* **2012**, 2, 2721.
125. Huckaba, A. J.; Yella, A.; McNamara, L. E.; Steen, A. E.; Murphy, J. S.; Carpenter, C. A.; Punecky, G. D.; Hammer, N. I.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Delcamp, J. H. *Chem.–Eur. J.* **2016**, 22, 15536.
126. Ito, S.; Miura, H.; Uchida, S.; Takata, M.; Sumioka, K.; Liska, P.; Comte, P.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2008**, 5194.
127. El-Zohry, A.; Orthaber, A.; Zietz, B. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 26144.
128. El-Zohry, A. M.; Zietz, B. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 6544.
129. Zietz, B.; Gabrielsson, E.; Johansson, V.; El-Zohry, A. M.; Sun, L.; Kloo, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 2251.
130. Hassaneen, H. M.; Miqdad, O. A.; Abunada, N. M.; Fares, A. A. *Nat. Sci. (Irvine, CA, U. S.)* **2011**, 3, 199.
131. Salem, M. A. *Croat. Chem. Acta* **2017**, 90, 7.
132. Hahnemann, C.; Hartmann, H. *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 1949.
133. Kawakami, M.; Koya, K.; Ukai, T.; Tatsuta, N.; Ikegawa, A.; Ogawa, K.; Shishido, T.; Chen, L. B. *J. Med. Chem.* **1997**, 40, 3151.
134. Kulinich, A. V.; Ishchenko, A. A. *Russ. Chem. Rev.* **2009**, 78, 141. [*Успехи химии* **2009**, 78, 151.]
135. Shindy, H. *Mini. Rev. Org. Chem.* **2012**, 9, 352.
136. Sun, X.; Wong, J. R.; Song, K.; Hu, J.; Garlid, K. D.; Chen, L. B. *Cancer Res.* **1994**, 54, 1465.
137. Dairkee, S. H.; Deng, G.; Stampfer, M.; Waldman, F. M.; Smith, H. S. *Cancer Res.* **1995**, 55, 2516.
138. Koya, K.; Li, Y.; Wang, H.; Ukai, T.; Tatsuta, N.; Kawakami, M.; Shishido, T.; Chen, L. B. *Cancer Res.* **1996**, 56, 538.
139. Kawakami, M.; Koya, K.; Ukai, T.; Tatsuta, N.; Ikegawa, A.; Ogawa, K.; Shishido, T.; Chen, L. B. *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 130.
140. Weisberg, E. L.; Koya, K.; Modica-Napolitano, J.; Li, Y.; Chen, L. B. *Cancer Res.* **1996**, 56, 551.
141. Britten, C. D.; Rowinsky, E. K.; Baker, S. D.; Weiss, G. R.; Smith, L.; Stephenson, J.; Rothenberg, M.; Smetzer, L.; Cramer, J.; Collins, W.; Von Hoff, D. D.; Eckhardt, S. G. *Clin. Cancer Res.* **2000**, 6, 42.
142. Propper, D. J.; Braybrooke, J. P.; Taylor, D. J.; Lodi, R.; Styles, P.; Cramer, J. A.; Collins, W. C. J.; Levitt, N. C.; Talbot, D. C.; Ganesan, T. S.; Harris, A. L. *Ann. Oncol.* **1999**, 10, 923.
143. Tatsuta, N.; Suzuki, N.; Mochizuki, T.; Koya, K.; Kawakami, M.; Shishido, T.; Motoji, N.; Kuroiwa, H.; Shigematsu, A.; Chen, L. B. *Cancer Chemother. Pharmacol.* **1999**, 43, 295.
144. Takasu, K. *Chem. Pharm. Bull.* **2016**, 64, 656.
145. Takasu, K.; Inoue, H.; Kim, H.-S.; Suzuki, M.; Shishido, T.; Wataya, Y.; Ihara, M. *J. Med. Chem.* **2002**, 45, 995.
146. Kendall, J. D.; Suggate, H. G. *J. Chem. Soc.* **1949**, 1503.
147. Takasu, K.; Terauchi, H.; Inoue, H.; Kim, H.-S.; Wataya, Y.; Ihara, M. *J. Comb. Chem.* **2003**, 5, 211.
148. Takasu, K.; Terauchi, H.; Inoue, H.; Takahashi, M.; Sekita, S.; Ihara, M. *Heterocycles* **2004**, 64, 215.
149. Li, X.; Srinivasan, S. R.; Connam, J.; Ahmad, A.; Young, Z. T.; Kabza, A. M.; Zuiderweg, E. R. P.; Sun, D.; Gestwicki, J. E. *ACS Med. Chem. Lett.* **2013**, 4, 1042.
150. Xiang, J.-F.; Liu, Y.-X.; Sun, D.; Zhang, S.-J.; Fu, Y.-L.; Zhang, X.-H.; Wang, L.-Y. *Dyes Pigm.* **2012**, 93, 1481.
151. Li, Y. X.; Zhai, X.; Liao, W. K.; Zhu, W. F.; He, Y.; Gong, P. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, 23, 415.
152. Miyata, Y.; Li, X.; Lee, H.-F.; Jinwal, U. K.; Srinivasan, S. R.; Seguin, S. P.; Young, Z. T.; Brodsky, J. L.; Dickey, C. A.; Sun, D.; Gestwicki, J. E. *ACS Chem. Neurosci.* **2013**, 4, 930.
153. Wang, A. M.; Miyata, Y.; Klinedinst, S.; Peng, H.-M.; Chua, J. P.; Komiyama, T.; Li, X.; Morishima, Y.; Merry, D. E.; Pratt, W. B.; Osawa, Y.; Collins, C. A.; Gestwicki, J. E.; Lieberman, A. P. *Nat. Chem. Biol.* **2013**, 9, 112.
154. Pudhom, K.; Kasai, K.; Terauchi, H.; Inoue, H.; Kaiser, M.; Brun, R.; Ihara, M.; Takasu, K. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 8550.
155. Takasu, K.; Pudhom, K.; Kaiser, M.; Brun, R.; Ihara, M. *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 4795.
156. Morisaki, D.; Kim, H.-S.; Inoue, H.; Terauchi, H.; Kuge, S.; Naganuma, A.; Wataya, Y.; Tokuyama, H.; Ihara, M.; Takasu, K. *Chem. Sci.* **2010**, 1, 206.
157. Kasmi-Mir, S.; Zradni, F.-Z.; Rahmouni, M.; Kirsch, G. *Mediterr. J. Chem.* **2014**, 2, 719.
158. Kasmi-Mir, S.; Djafri, A.; Hamelin, J.; Paquin, L.; Bazureau, J. P.; Rahmouni, M. *Synth. Commun.* **2007**, 37, 4017.