

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271:547.1'127:547.814

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

### БОРСОДЕРЖАЩИЕ КУМАРИНЫ (ОБЗОР)

© 2023 г. Ю. Н. Ласькова<sup>а</sup>, А. А. Сердюков<sup>а, б</sup>, И. Б. Сиваев<sup>а, с, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

<sup>б</sup>Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,  
Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

<sup>с</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Стремянный пер., 36, Москва, 115093 Россия

\*e-mail: sivaev@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 18.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

Обобщены методы синтеза, свойства и области применения различных борсодержащих производных кумарина. Особое внимание уделено производным с различными полиэдрическими борными кластерами в качестве заместителей, такими как карбораны, металакарбораны и *клозо*-додекаборатный анион. Рассмотрены также производные кумарина с простыми борорганическими заместителями – бороновые кислоты и их эфиры.

**Ключевые слова:** полиэдрические гидриды бора, карбораны, *клозо*-додекаборатный анион, *бис*(ди-карболлид) кобальта, бороновые кислоты

DOI: 10.31857/S0044457X23600020, EDN: UGAUJA

### ВВЕДЕНИЕ

Кумарины – класс природных органических соединений, представляющих собой ненасыщенные ароматические лактоны, в основе которых лежит 5,6-бензо- $\alpha$ -пирон (кумарин) – лактон *цис-орто*-оксикоричной кислоты (рис. 1) [1–5]. Природные кумарины и их синтетические аналоги обладают разносторонней фармакологической активностью, проявляют спазмолитическое, противоопухолевое, антибактериальное, противовирусное, антикоагулянтное и другие виды действия [6–27]. Наряду с биологической активностью кумарины обладают уникальными флуоресцентными свойствами, что привело к их широкому использованию в медицинской химии и различных биологических исследованиях в качестве флуоресцентных зондов и меток [28].

Это обуславливает интерес к синтезу и исследованию различных борсодержащих производных кумарина, в первую очередь соединений, содержащих в своем составе борные кластеры, включая полиэдрические борводородные анионы, карбораны и металакарбораны, которые представляют интерес для использования в бор-нейтронозахватной терапии рака [29–31], а также для ряда других направлений использования в медицине [32–40].

В предлагаемом обзоре рассматриваем различные подходы к синтезу борсодержащих производных кумарина, включая как соединения с борными кластерами, так и типичные борорганические соединения.

### ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА С КЛОЗО-КАРБОРАНАМИ В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ

Карборансодержащие производные кумарина были первыми из описанных борсодержащих производных кумарина, что во многом обуславливается простотой их синтеза. Благодаря сильному элект-

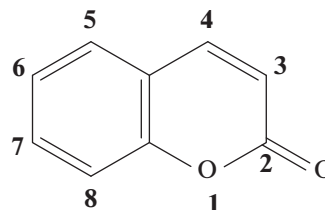


Рис. 1. Структура и порядок нумерации атомов в кумарине.

троноакцепторному эффекту карборанового остова, СН-группы в *орто*-карборане обладают кислым характером ( $pK_a \sim 23$  [41]), близким к кислотности ацетиленов [42]. Это позволяет металлировать карборан и его производные сильными металлоорганическими основаниями, такими как *n*-бутиллитий или реактивы Гриньяра, с образованием соответствующих С-литиевых и С-магниевых

производных. Последние являются хорошими нуклеофилами и реагируют с карбонильной группой кумарина с образованием продуктов 1,4-присоединения. Так, реакции литиевого производного 1-изопропил-*орто*-карборана с кумарином и 6,7-бензокумарином приводят к образованию соответствующих продуктов 1,4-присоединения **1** и **2** (схема 1) [43–45].

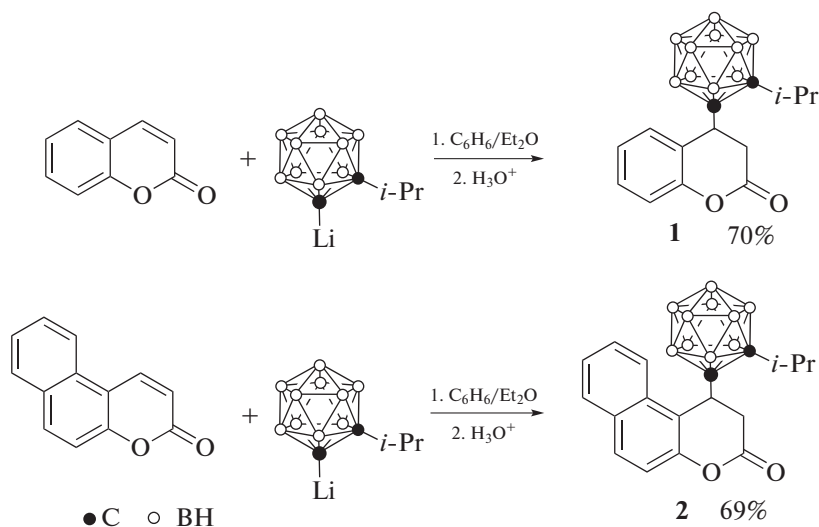


Схема 1.

Несмотря на то, что для литийорганических соединений, в отличие от реактивов Гриньяра, обычно характерны реакции 1,2-присоединения, в данных реакциях образуются только продукты 1,4-присоединения, что, по-видимому, обусловлено стерическими затруднениями со стороны изопропильной группы при соседнем атоме углерода *орто*-карборана.

Соединения **1** и **2** также могут быть получены с использованием медного производного 1-изопропил-*орто*-карборана [46]. Аналогичным образом реакция медного производного 1-фенил-*орто*-карборана с кумарином приводит к образованию соединения **3** (схема 2) [46].

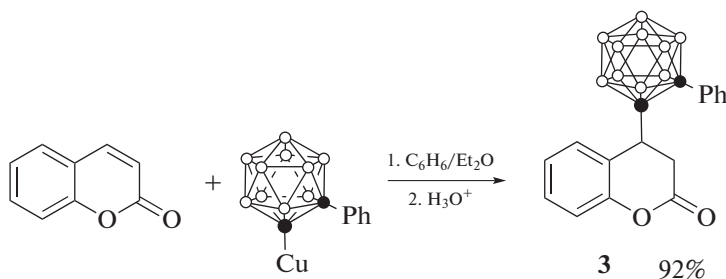


Схема 2.

Аналогичным образом реакции литиевого и магниевого производных 1-изопропил- и 1-фенил-*орто*-карборана с 3-карбэтоксикумарином и 3-карбэтокси-6,7-бензокумарином приводят к образованию соответствующих продуктов 1,4-

присоединения **4–7** (схема 3) [43–45, 47]. Соединения **5** и **6** также могут быть получены с использованием медных производных 1-фенил- и 1-изопропил-*орто*-карборана соответственно [46].

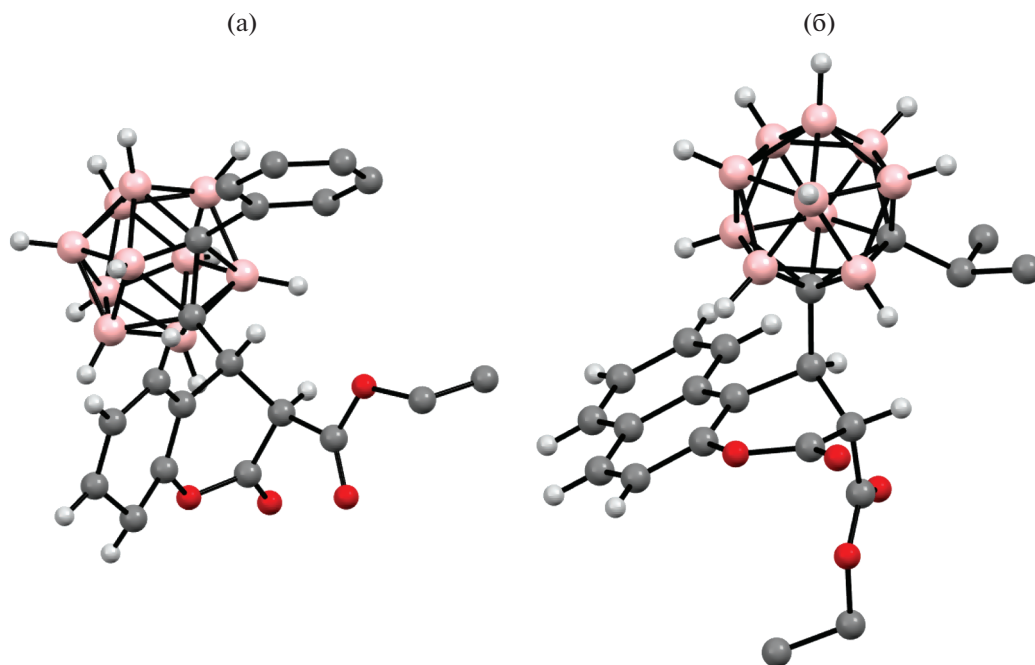


Рис. 2. Молекулярная кристаллическая структура *орто*-карборанильных производных 3-карбэтоксикумарина **5** (а) и 3-карбэтокси-6,7-бензокумарина **6** (б).

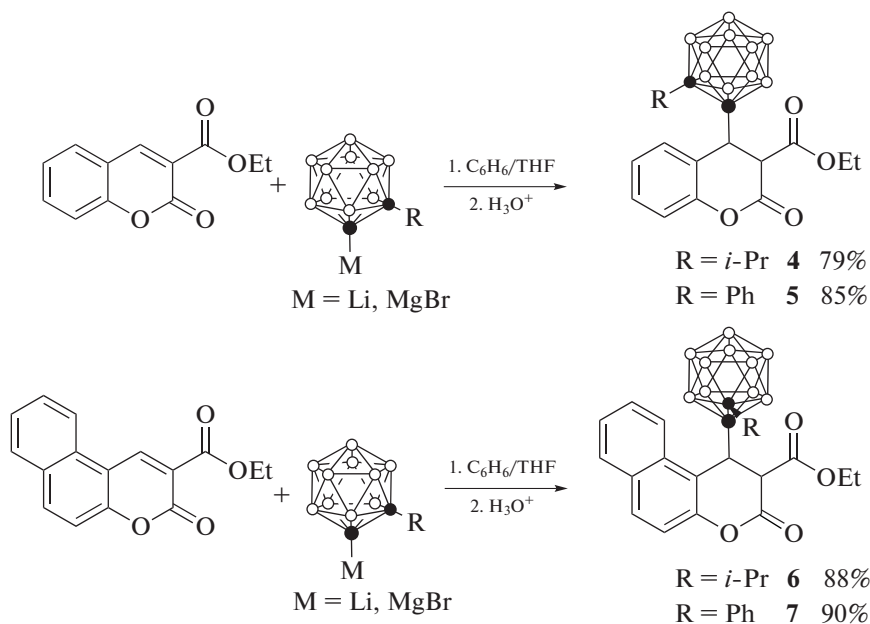


Схема 3.

Строение *орто*-карборанильных производных 3-карбэтоксикумарина **5** [43] и 3-карбэтокси-6,7-бензокумарина **6** [44] подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

Аналогичным образом взаимодействие литиевого производного 1-изопропил-*орто*-карборана с 3-фенил-карбамоилкумарином и 3-(6'-метилпирид-2'-ил)карбамоилкумарином приводит к обра-

зованию соответствующих продуктов 1,4-присоединения **8** и **9** (схема 4) [49].

Атом водорода в  $\alpha$ -положении к карбонильным группам производных **4** и **5** (положение 3 кумарина) обладает выраженным кислым характером и легко обратимо депротонируется в присутствии оснований (KOH, EtONa, MeNH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>NH, Et<sub>3</sub>N, пиперидин, морфолин, пиридин,

щелочные металлы Li, Na и K или Mg в тетрагидрофуране) с образованием соответствующих енолятов **10** и **11** (схема 5) [43, 46, 48, 50]. Гидролиз енолятов приводит к соответствующим гидроксипроизводным **12** и **13** (схема 5), которые

также могут быть выделены непосредственно из реакции металлоорганических производных *орто*-карборана с 3-карбэтоксикумарином в отсутствие кислотной после реакционной обработки [43, 50].

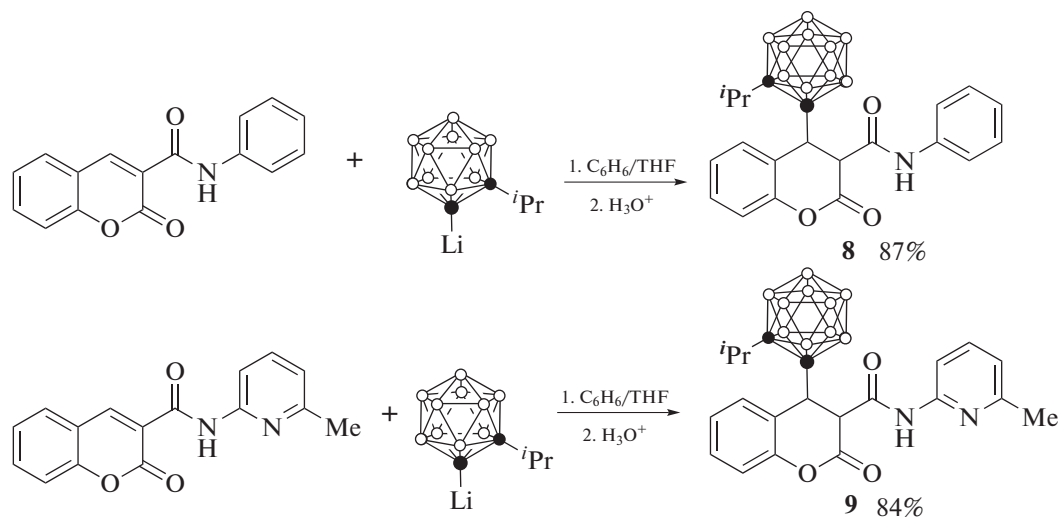


Схема 4.

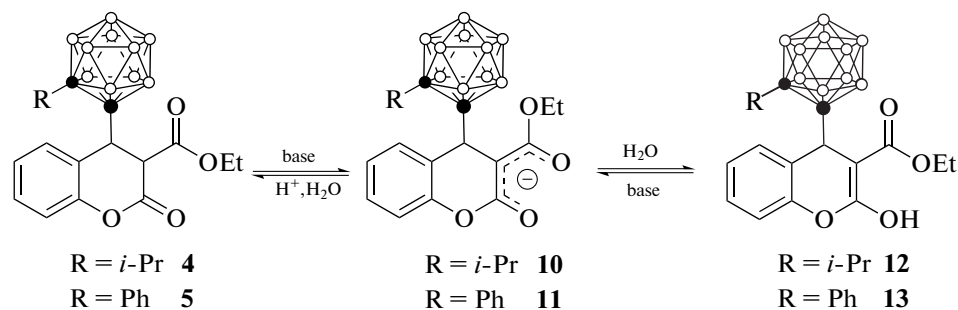


Схема 5.

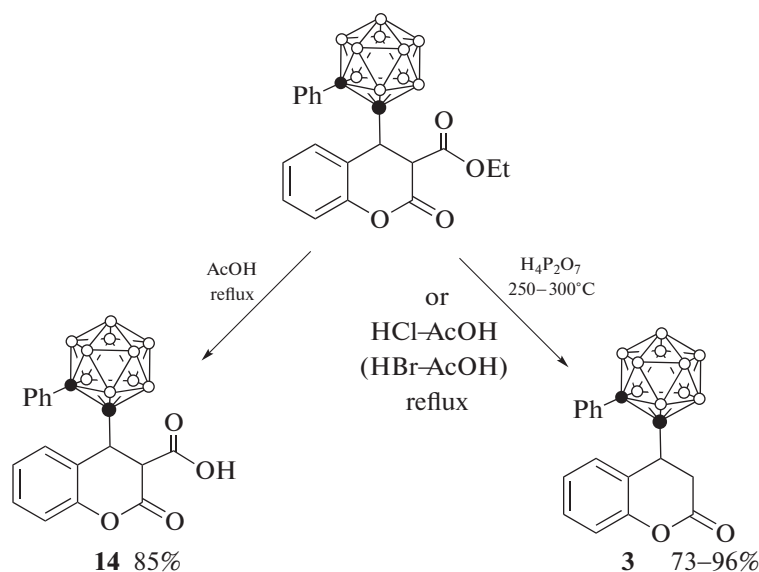


Схема 6.

Кипячение *орто*-карборанильного производного 3-карбэтоксикумарина **5** в ледяной уксусной кислоте приводит к гидролизу сложного эфира с образованием соответствующей кислоты **14**, тогда как его нагревание в пирофосфорной кислоте при 250–300°C или кипячение в смеси уксусной и соляной или бромистоводородной кислот приводит к полной потере заместителя с образованием соединения **3** (схема 6) [43].

Полученные карборанильные производные кумарина могут быть подвержены дальнейшей модификации. Так, аминотетирование 3,4-дигидрокумарина **1** с использованием гидрохлорида метиламина и формальдегида приводит к амину **15** (схема 7) [51].

Реакция 3,4-дигидрокумарина **3** с хлоридом фенилдиазония дает гидразон **16**, в то время как реакция 3-карбэтокси-3,4-дигидрокумарина **4** приводит к образованию 4-фенилдиазопроизводного **17** (схема 8) [51, 52].

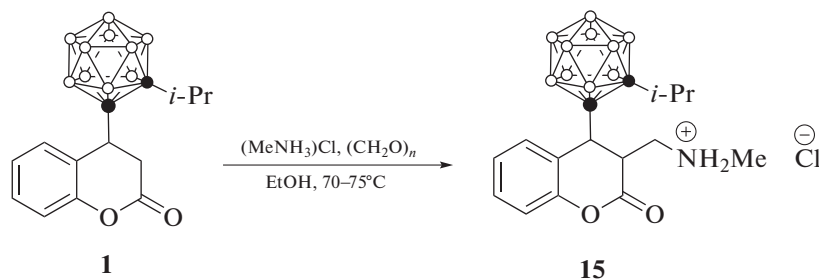


Схема 7.

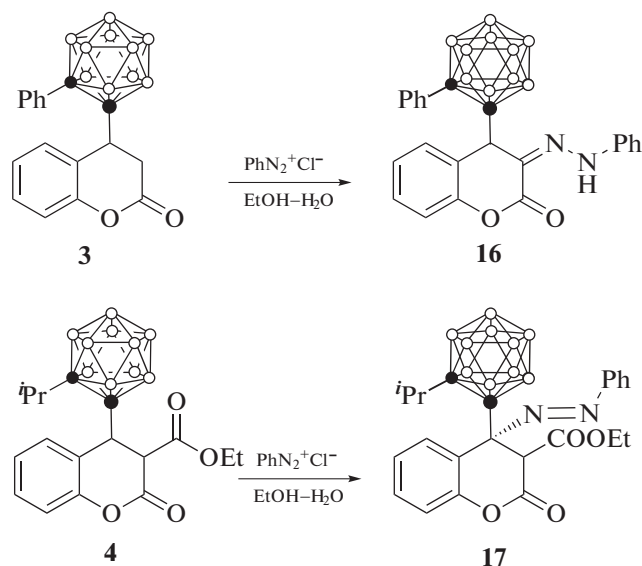
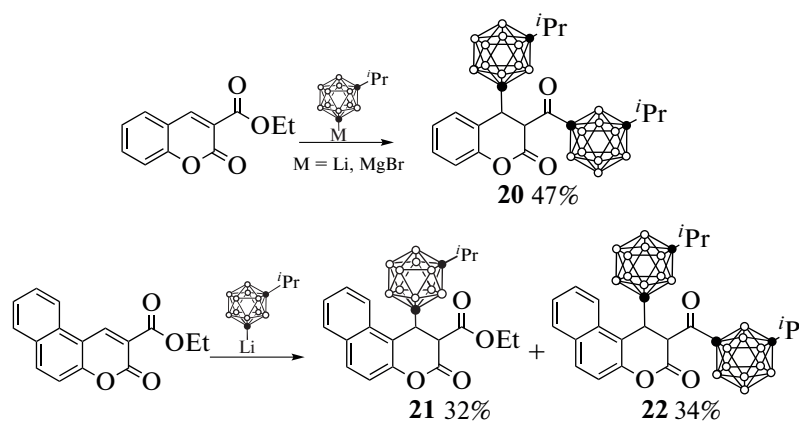
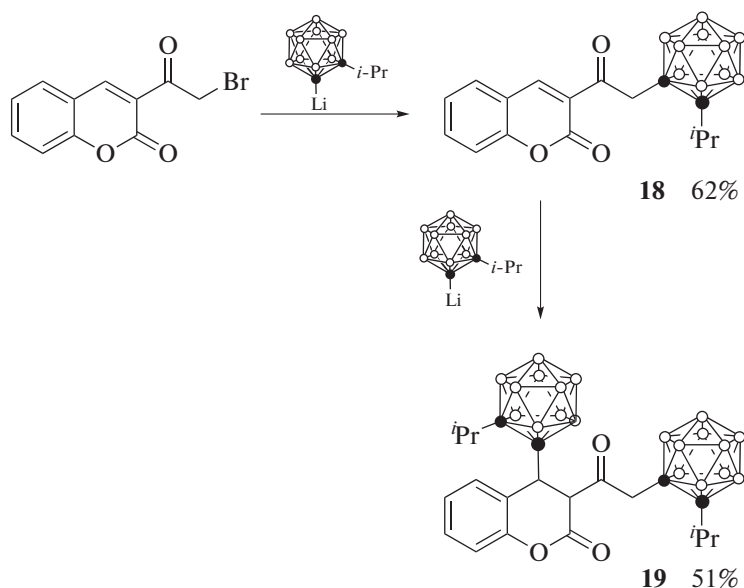


Схема 8.

Реакция 3-бромацетилкумарина с 1 экв литиевого производного 1-изопропил-*орто*-карборана протекает с заменой атома брома карборанильной группой с образованием **18**, в то время как реакция с 2 экв литиевого производного 1-изопропил-*орто*-карборана приводит к 1,4-присоединению с образованием соответствующего производного **19** с двумя карборанильными группами (схема 9) [49].

В отличие от литий- и магнийорганических производных 1-изопропил-*орто*-карборана, аналогичные производные 1-изопропил-*мета*-карборана реагируют с 3-карбэтоксикумарином с образованием продукта двойного присоединения

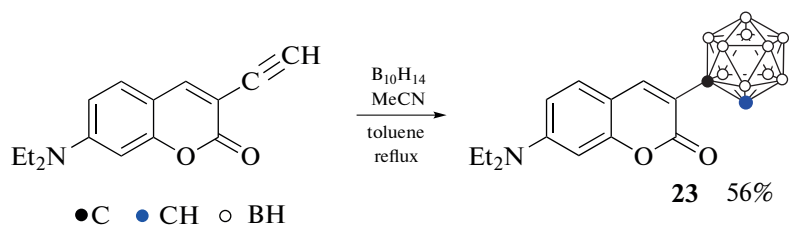
карборана (1,2- и 1,4-присоединения) **20**, а реакция литиевого производного 1-изопропил-*мета*-карборана с 3-карбэтокси-6,7-бензокумарином приводит к образованию смеси продукта 1,4-присоединения **21** и продукта двойного присоединения (1,2- и 1,4-присоединение) **22**, которые образуются в ходе параллельных реакций (схема 10) [43–45]. В то же время реакция менее активного медного производного 1-изопропил-*мета*-карборана с 3-карбэтокси-6,7-бензокумарином приводит исключительно к образованию продукта 1,4-присоединения **21** [46].



Строение *мета*-карборанильных производных 3-карбоэтокси-6,7-бензокумарина **21** и **22** подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 3) [44].

Следует отметить, что во всех рассмотренных выше примерах (за исключением соединения **18**) введение карборанильной группы приводит к нарушению электронной системы лактонного кольца, что приводит к значительным изменениям фотофизических характеристик по-

лученных производных по сравнению с исходным кумарином. Поэтому было разработано несколько подходов к получению карборанильных производных кумарина с сохранением двойной связи в лактонном кольце. Так, 3-(*орто*-карборан-1-ил)-7-диэтиламинокумарин **23** был получен реакцией соответствующего ацетиленового производного кумарина с декабораном в толуоле в присутствии ацетонитрила (схема 11) [53].



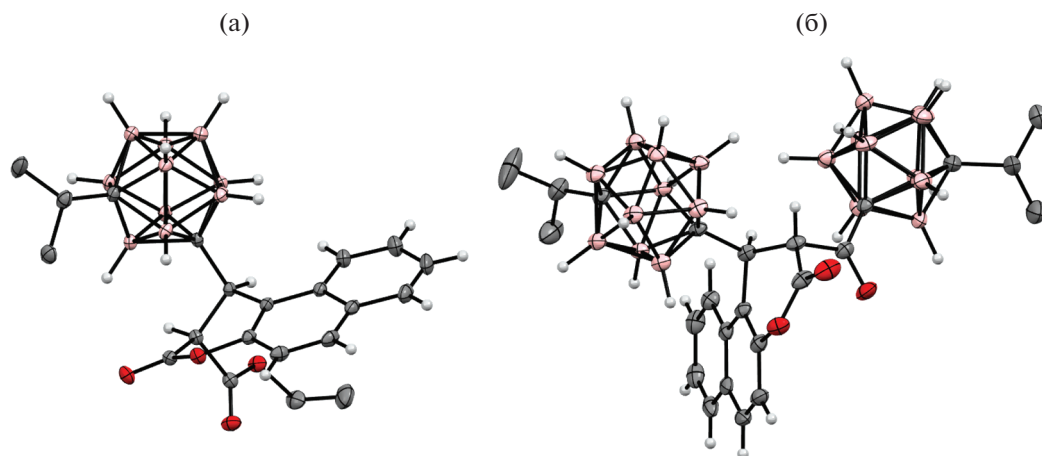


Рис. 3. Молекулярная кристаллическая структура *мета*-карборанильных 3-карбоксокси-6,7-бензокумарина **21** (а) и **22** (б).

Исследование внутриклеточного накопления кумарина **23** в клетках рака легкого A549 с помощью конфокальной микроскопии продемонстрировало его высокую локализацию в липидных каплях (адипосомах). Помимо этого в неполярных растворителях, полярность которых сравнима с полярностью липидной среды, кумарин демонстрирует квантовый выход флуоресценции на два порядка больше, чем в водных растворителях, увеличивая селективность визуализации липидных капель. Таким образом, кумарин **23** может окрашивать липидные капли в адипоцитах *ex vivo*, а также в культивируемых клетках и может ис-

пользоваться в проточной цитометрии, а также в конфокальной микроскопии [53].

С целью изучения влияния природы спейсера между кумариновым скелетом и карборановым остовом на фотохимические характеристики соединений, взаимодействием 1-формил-*орто*-карборана с 3-карбогидразид-7-диэтиламинкумарином в этаноле получен карборанилгидразон **24**, а реакция 1-амино-*орто*-карборана с 3-формил-7-диэтиламинкумарином дала соответствующее основание Шиффа **25** (схема 12) [54].

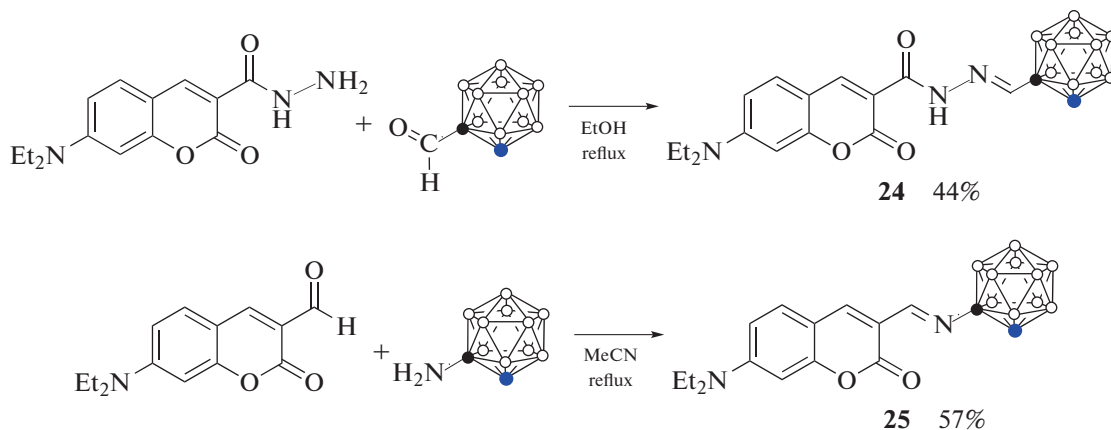


Схема 12.

Полученные производные демонстрируют значительный батохромный сдвиг по сравнению с 7-диэтиламинкумарином, особенно в случае карборанилкумарина **25**. Исследования внутриклеточного накопления соединений в клетках аденокарциномы A549 с помощью конфокальной микроскопии показали, что полученные карборанил-

кумарины **24** и **25** локализованы в липидных каплях (адипосомах), это свидетельствует о потенциале их использования в качестве красителей для наблюдения липидных капель с помощью конфокальной микроскопии [54].

Для получения карборанильных производных кумарина могут быть использованы реакции мо-



дификации бензольного кольца. Так, взаимодействием 7-гидроксикумарина и 7-гидрокси-4-метилкумарина с хлорангидридом *орто*-карборан-

1-ил карбоновой кислоты были получены соответствующие сложные эфиры **26** и **27** соответственно (схема 13) [44].

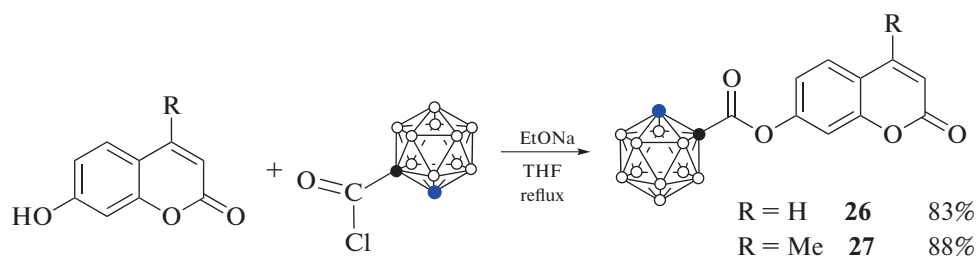


Схема 13.

### ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА С КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ

Первые борсодержащие производные кумарина, в которых в качестве борной составляющей выступает *клозо*-додекаборатный анион  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ , были получены на основе меркаптопроизводного *клозо*-додекаборатного аниона, которое находит применение в клинической бор-нейтронозахватной терапии рака [55], а также широко используется для

синтеза целого ряда биологически активных соединений на его основе [56–62]. Так, взаимодействием натриевой соли меркаптопроизводного *клозо*-додекаборатного аниона  $Na_2[B_{12}H_{11}SH]$  с 7-(2'-бромэтоксигруппой)-4-метилкумарином в ацетонитриле и последующим осаждением в виде тетраметиламмониевой соли при добавлении  $(Me_4N)I$  получено содержащее два кумариновых фрагмента сульфониевое производное **28** (схема 14) [44].

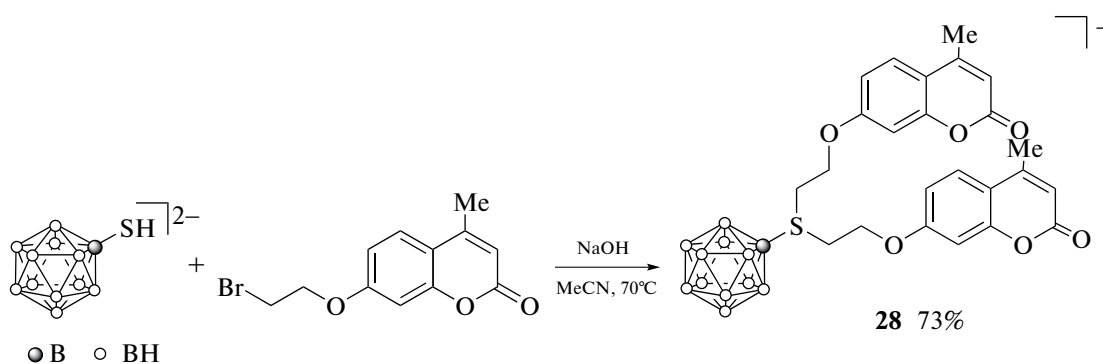


Схема 14.

Производные с одним кумариновым фрагментом **29** и **30** были получены реакцией тетраметиламмониевой соли 2-цианоэтилтиопроизводного *клозо*-додекаборатного аниона  $(Me_4N)_2[B_{12}H_{11}SCH_2CH_2CN]$  с 7-(2'-бромэтоксигруппой)-4-метилкумарином и 7-(2'-бромэтоксигруппой)-4-метилкумарином соответственно и последующей элиминацией акрилонитрила при обработке образующихся сульфониевых производных  $(Me_4N)OH$  (схема 15) [44].

Ряд борсодержащих производных кумарина был получен раскрытием циклических оксоний-

ных производных *клозо*-додекаборатного аниона [63, 64] 7-гидрокси группой производных кумарина. Так, взаимодействием тетрабутиламмониевых солей тетрагидрофуранового и 1,4-диоксанового производных *клозо*-додекаборатного анионов  $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}O(CH_2)_4]$  и  $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}O(CH_2CH_2)_2O]$  с 7-гидроксикумарином и 7-гидрокси-4-метилкумарином в ацетонитриле в присутствии  $K_2CO_3$  получены соответствующие борсодержащие производные кумаринов **31–34**, выделенные в виде цезиевых солей (схема 16) [44].



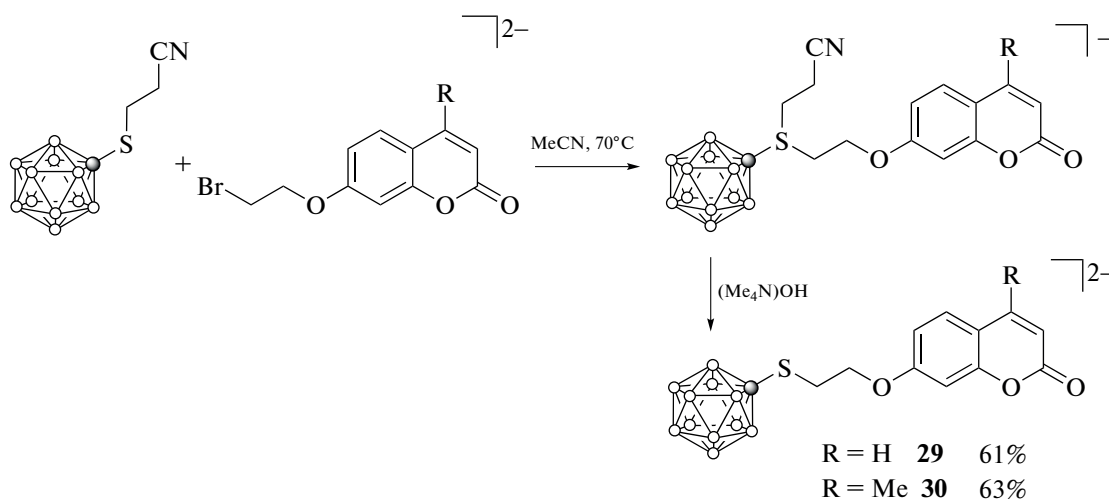


Схема 15.

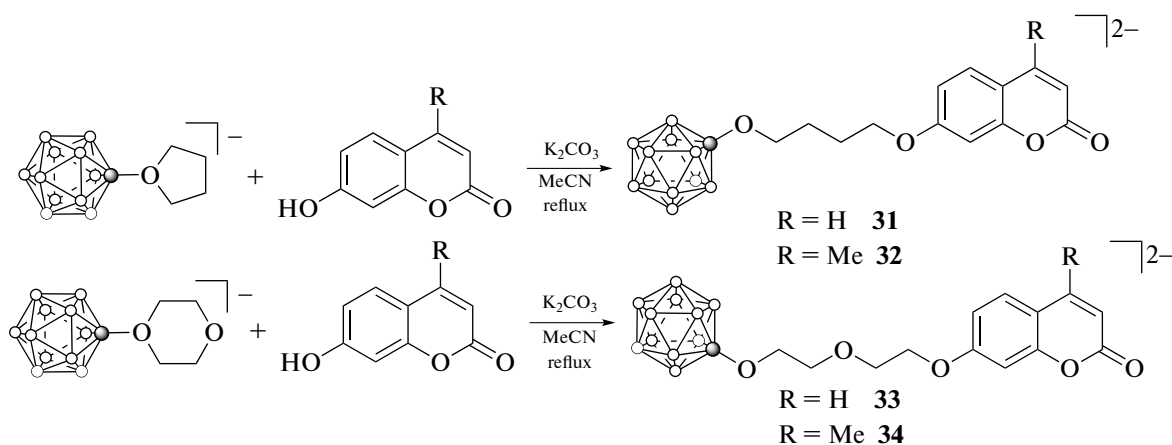


Схема 16.

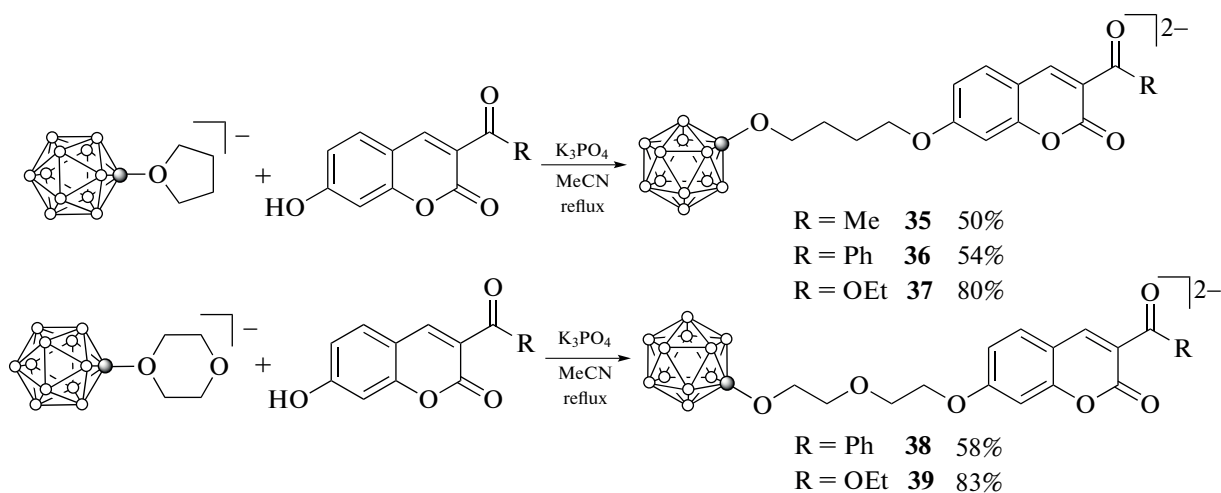


Схема 17.

Этот подход также был использован для синтеза борсодержащих производных кумарина, содержащих различные электроакцепторные заместители в положении 3 кумаринового скелета, введение которых способствует

улучшению фотофизических характеристик [65]. Взаимодействием  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4]$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$  с 7-гидрокси-3-ацетилкумарином, 7-гидрокси-3-бензоилкумарином и 7-гидрокси-3-карбоэтоксикумарином в аце-

тонитриле в присутствии  $K_3PO_4$  получены соответствующие борсодержащие производные кумаринов **35–39**, выделенные в виде цезиевых солей (схема 17) [66].

Циклические оксониевые производные *клозо*-додекаборатного аниона были использованы также

для модификации кумарина со стороны лактонного кольца. Так, реакцией  $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}O(CH_2)_4]$  и  $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}O(CH_2CH_2)_2O]$  с 7-диэтиламино-4-гидроксикумарином были получены соответствующие производные **40** и **41**, выделенные в виде цезиевых солей (схема 18) [67].

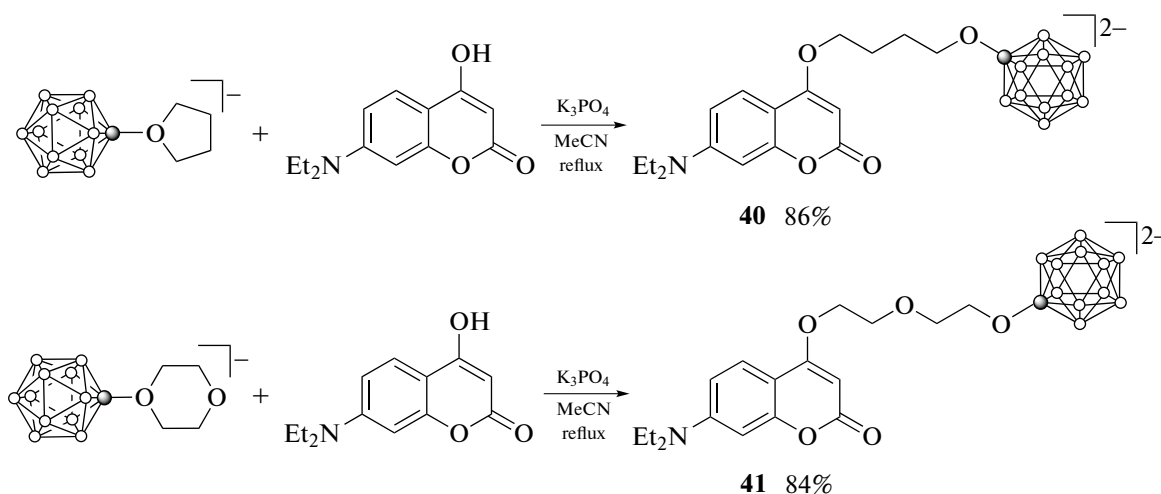


Схема 18.

Оценка липофильности производных **40** и **41** с помощью эксперимента по их распределению в системе *n*-октанол–вода (pH 7.4) показала, что она на два порядка ниже, чем у исходного 7-диэтиламино-4-гидроксикумарина. Это указывает на их неспособность проникать через клеточную мембрану путем пассивной диффузии [67].

Это вызвало интерес к синтезу соединений с общим меньшим зарядом. Так, с помощью клик-реакции ацетилена  $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}OCH_2CH_2OCH_2CH_2NMe_2CH_2C\equiv CH]$ , в котором заряд *клозо*-додекаборатного аниона частично скомпенсирован внутримолекулярным аммониевым центром, с 7-метокси- и 7-диэтиламино-3-(2'-азидоэтил-карбамоил)кумаринами были получены борсодержащие кумарины **42** и **43** (схема 19) [68].

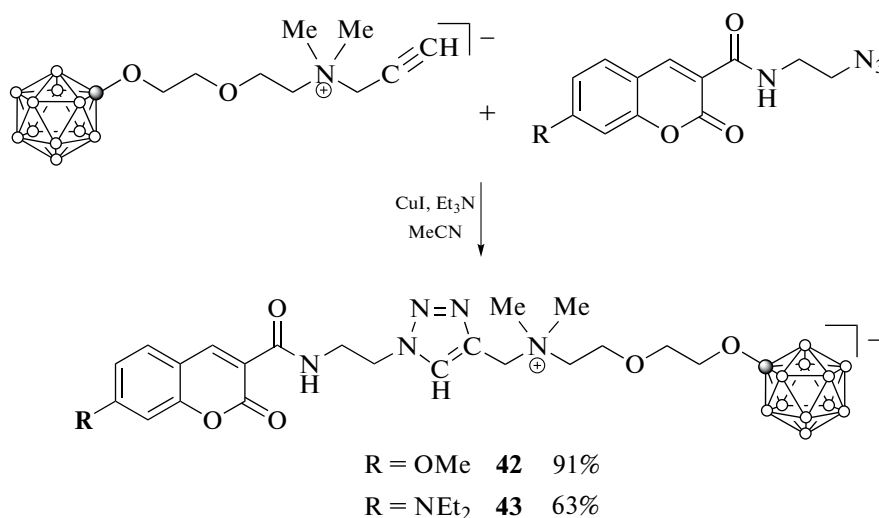


Схема 19.

Производные **42** и **43** не проявляют токсичности против различных линий как здоровых, так и раковых клеток, однако уровень их клеточного накопления недостаточен для эффективной бор-нейтронозахватной терапии рака [68].

#### ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА С ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ

Одним из путей увеличения липофильности борсодержащих кумаринов является замена двухза-

рядного *клозо*-додекаборатного аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  однозарядным дикарба-*нидо*-ундекаборатным анионом  $[7,8-C_2B_9H_{12}]^-$  (*нидо*-карбораном) или металлокомплексами на его основе. *Нидо*-карборан образуется при удалении одной из связанных с обоими атомами углерода борных вершин [69]. Поэтому неудивительно, что первое производное кумарина с *нидо*-карбораном в качестве заместителя **44** было получено селективным деборированием *орто*-карборанового производного **23** фторидом цезия в этаноле (схема 20) [53].

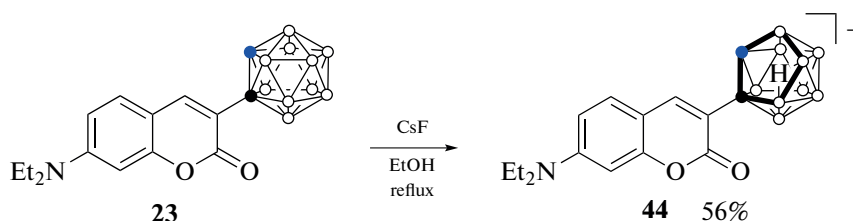


Схема 20.

Сравнительная оценка липофильности производных **23** и **44** по их распределению в системе *n*-октанол–вода (pH 7.4) показала, что деборирование *орто*-карборана приводит к снижению липофильности полученного кумарина на два порядка [53].

Подобно *клозо*-додекаборатному аниону, раскрытие циклических оксониевых производных

*нидо*-карборана является удобным способом синтеза его разнообразных производных, в том числе обладающих биологической активностью [70]. Борсодержащие кумарины **45** и **46** были получены взаимодействием 10- $O(CH_2CH_2)_2O$ -7,8- $C_2B_9H_{11}$  и 10- $(CH_2)_5O$ -7,8- $C_2B_9H_{11}$  с 7-диэтиламино-4-гидроксикумарином (схема 21) [67].

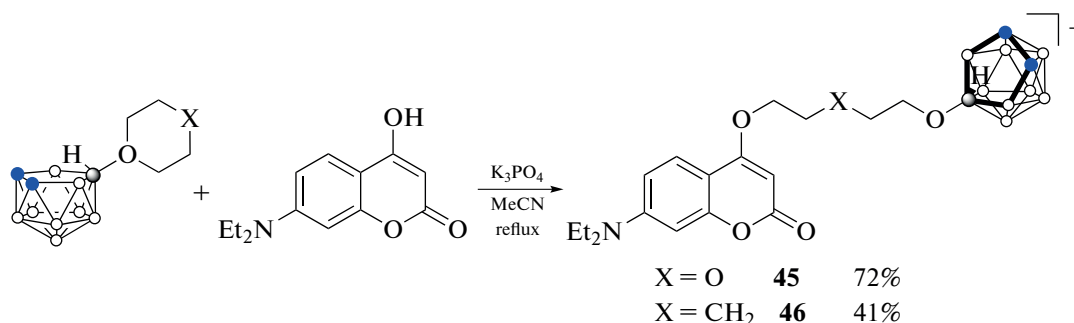


Схема 21.

Оценка липофильности борсодержащих кумаринов **45** и **46** по распределению в системе *n*-октанол–вода (pH 7.4) показала, что их липофильность близка липофильности исходного 7-диэтиламино-4-гидроксикумарина [67].

#### ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА С БИС(ДИКАРБОЛЛИД)АМИ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Бис(дикарболлид)ные комплексы кобальта и железа  $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$  ( $M = Co, Fe$ ) привлекают внимание исследователей, работающих в

области бор-нейтронозахватной терапии рака благодаря своей замечательной устойчивости, высокому содержанию бора, хорошей биологической совместимости и практически неограниченным возможностям их модификации [71–73]. Как и в случае *клозо*-додекаборатного аниона, для присоединения бис(дикарболлид)ов кобальта и железа к различным биологически активным молекулам широко используются реакции раскрытия их циклических оксониевых производных [74]. Взаимодействием 1,4-диоксанового и тетрагидропиранового производных бис(дикарболлид)а кобальта с 7-гидрокси-3-ацетилкумарином, 7-гидрокси-3-

бензоилкумарином, 7-гидрокси-3-карбоксивуарином и 7-гидрокси-3-карбоэтоксивуарином в ацетонитриле в присутствии  $K_3PO_4$  получен ряд борсодержащих кумаринов **47–54** (схема 22) [66].

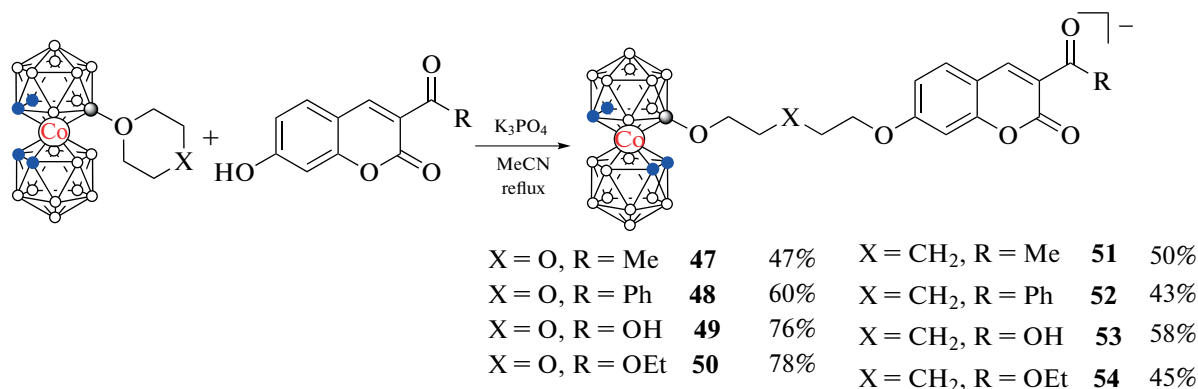


Схема 22.

Для получения борсодержащих кумарина также могут быть использованы реакции модификации лактонного кольца. Так, взаимодействием 1,4-диоксанового и тетрагидропиранового производных бис(дикарболлида) кобальта с 7-метокси-4-(4'-гидроксибензоил)кумарином в ацетонитриле в присутствии  $K_3PO_4$  были получены борсодержащие кумарины **55** и **56** (схе-

ма 23) [66], а реакции 1,4-диоксанового производного бис(дикарболлида) кобальта и тетрагидропиранового производного бис(дикарболлида) железа с 7-диэтиламино-4-гидроксикумарином в аналогичных условиях привели к кумаринам **57** и **58** соответственно (последний был выделен в виде цезиевой соли) (схема 24) [67].

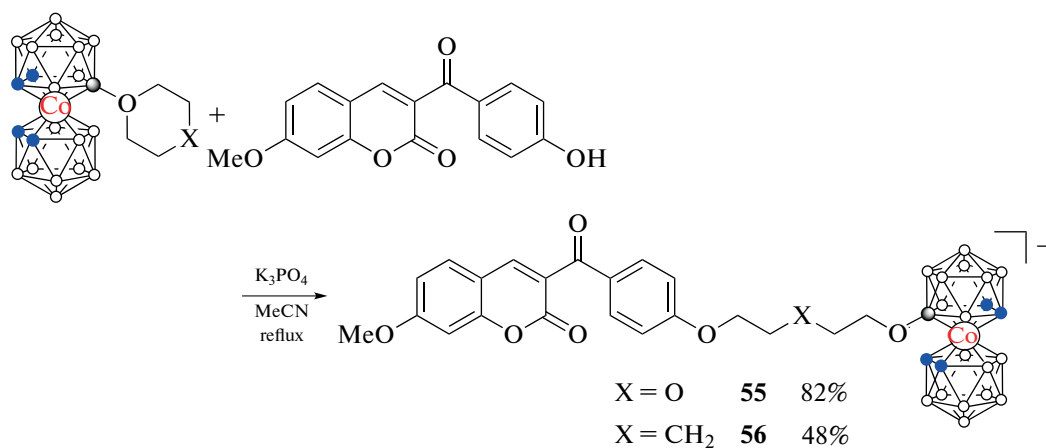


Схема 23.

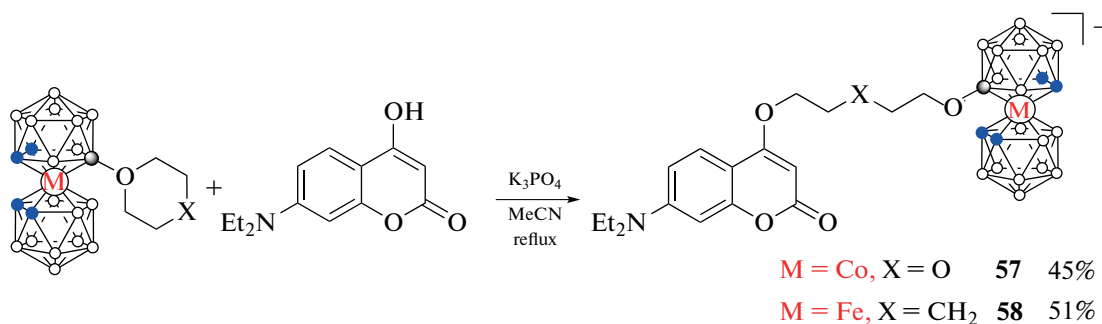


Схема 24.

Оценка липофильности производных **57** и **58** с помощью эксперимента по распределению в системе *n*-октанол–вода показала, что по сравнению с их *клозо*-додекаборатными (**40** и **41**) и *нидо*-карборановыми (**45** и **46**) аналогами металлокарборансодержащие кумарины обладают гораздо большей липофильностью, приближающейся к липофильности *орто*-карборансодержащего кумарина **23** [67].

### БОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА

В отличие от рассмотренных выше производных кумарина с полиэдрическими гидроидами бора, в качестве заместителей интерес к бороновым кислотам на основе кумарина изначально связан не с перспективой их использования в бор-нейтронозахватной терапии рака, а с их использованием в качестве индикаторов активных форм кислорода (reactive oxygen species, ROS), таких как гидроксил-радикал HO<sup>•</sup>, пероксинитрит ONOO<sup>-</sup>, супероксид O<sub>2</sub><sup>-</sup>, перекись водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, которые часто вырабатываются во время окислительного стресса и могут повреждать липиды, белки и

ДНК, что способствует старению и развитию многих заболеваний человека, включая рак, воспаление, сердечно-сосудистые и нейродегенеративные заболевания. В частности, коммерчески доступная кумарин-7-бороновая кислота **59** (рис. 4) известна как селективный и чувствительный индикатор на пероксинитрит и гидропероксиды [75].

Это вызвало интерес к синтезу и исследованию свойств подобных производных кумарина. Так, 7-пинаколат-4-метилкумарин **60** был получен Pd-катализируемым кросс-сочетанием 7-трифлат-4-метилкумарина с *бис*(пинаколат)дибором. Последующая реакция пинаколат-4-метилкумарина с *бис*(пинаколат)дибором. Последующая реакция пинаколат-4-метилкумарина с метилбороновой кислотой в дихлорметане в присутствии трифторуксусной кислоты дала 4-метил-7-кумаринбороновую кислоту **61** (схема 25). В свою очередь, реакция пинаколат-4-метилкумарина с фениллитием в тетрагидрофуране привела к соответствующей фенилбороминовой кислоте **62** (схема 25). Фенилбороминовая кислота **62** продемонстрировала беспрецедентно короткий отклик на перекись водорода, причем эта повышенная реактивность сохраняется и в тех случаях, когда H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> эндогенно вырабатывается клетками [76].

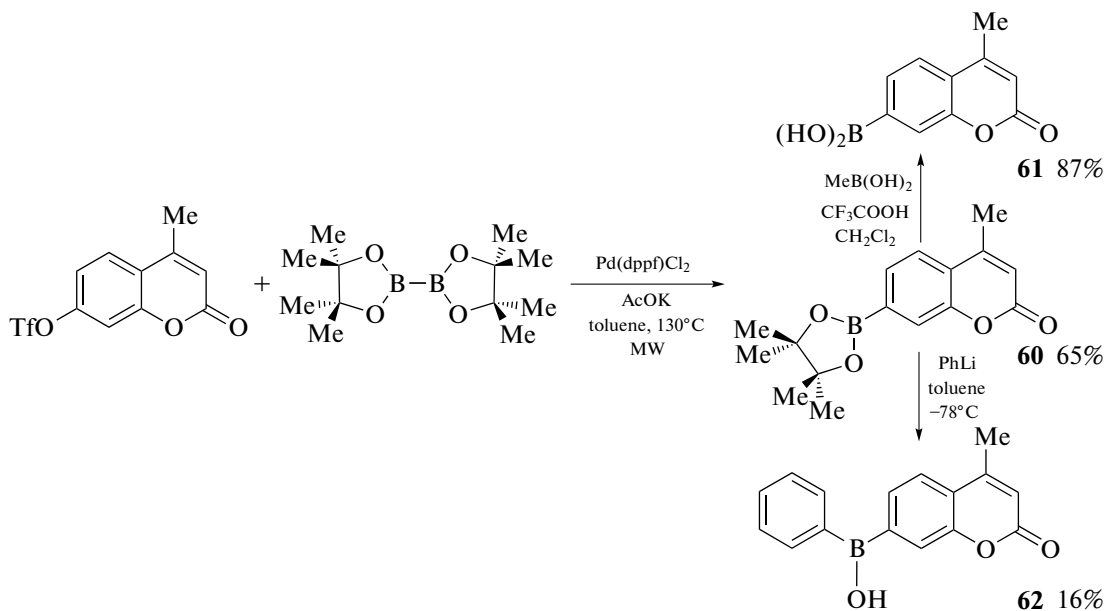


Схема 25.

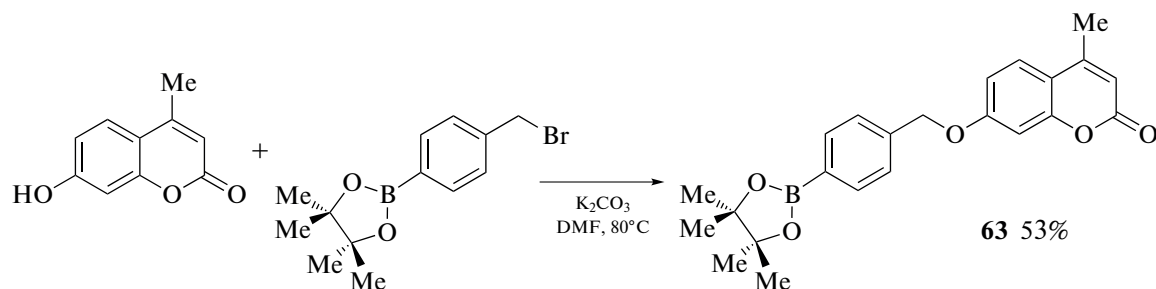
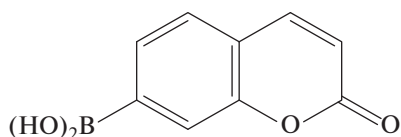


Схема 26.

Рис. 4. Кумарин-7-бороновая кислота **59** (СВА).

Пинаколборатное производное **63** было получено алкилированием 7-гидрокси-4-метилкумарина *para*-пинаколборатобензилбромидом (схе-

ма 26). Полученное соединение продемонстрировало высокую чувствительность как к экзогенной, так и к эндогенной  $H_2O_2$  в клетках [77].

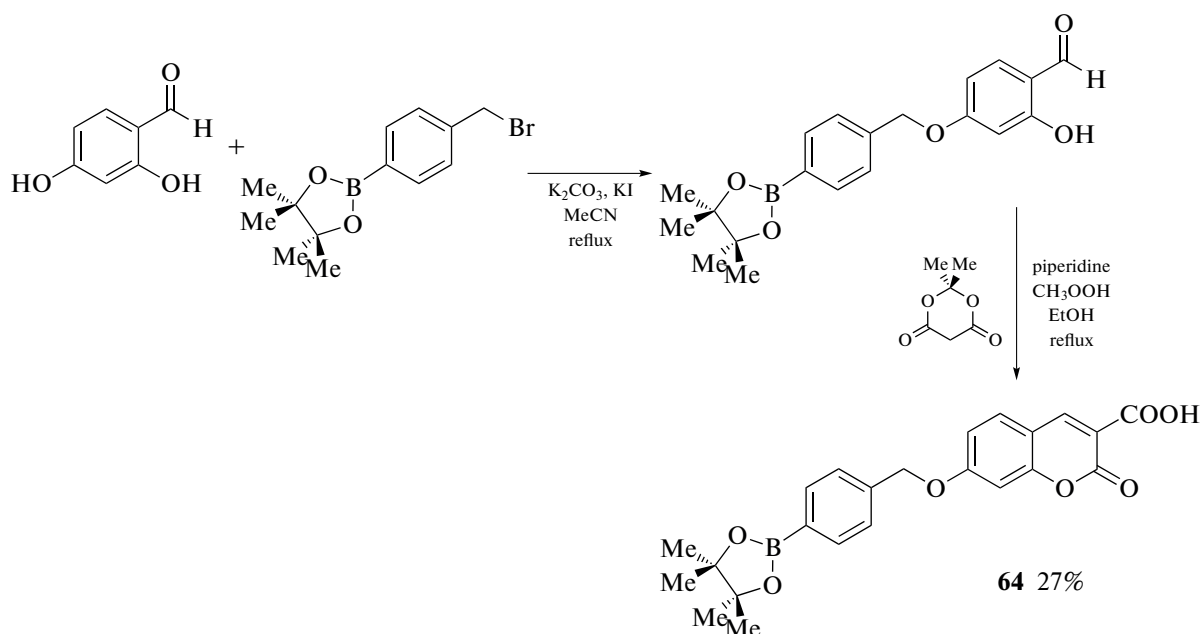


Схема 27.

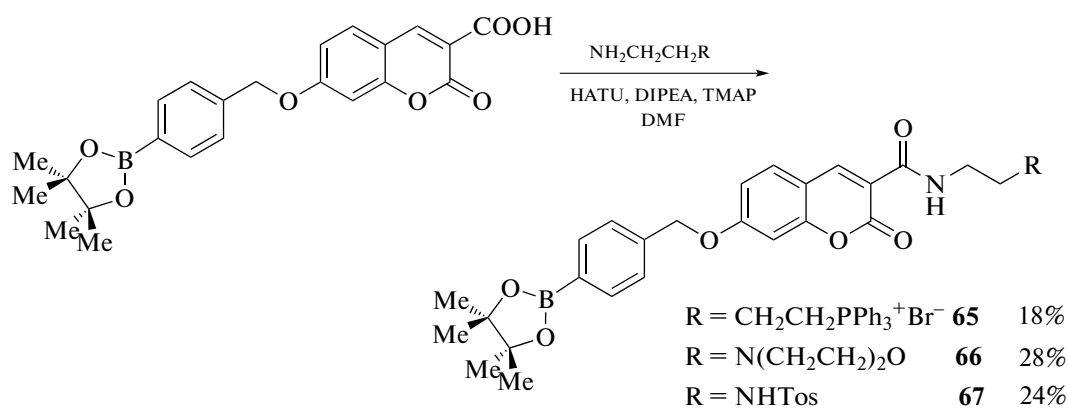


Схема 28.

Пинаколборатное производное **64** было получено алкилированием 2,4-дигидробензальдегида *para*-пинаколборатобензилбромидом в ацетонитриле с последующей конденсацией образующегося эфира с кислотой Мельдрума в этаноле в при-

сутствии пиперидина и уксусной кислоты (схема 27). Взаимодействием кислоты **64** с аминами  $[Ph_3P(CH_2)_4NH_2]Br$ ,  $O(CH_2CH_2)_2NCH_2CH_2NH_2$  и  $TosNHCH_2CH_2NH_2$  в *N,N*-диметилформамиде были получены соответствующие амиды **65–67**

(схема 28). Проведена оценка полученных соединений для обнаружения эндо- и экзогенного пероксинитрита  $\text{ONOO}^-$  в мышинных макрофагах RAW264.7 [78].

Пинаколборатное производное **68** было получено ацилированием 7-амино-4-метилкумарина *para*-пинаколборатобензилоксикарбонил хлоридом в тетрагидрофуране (схема 29) [79].

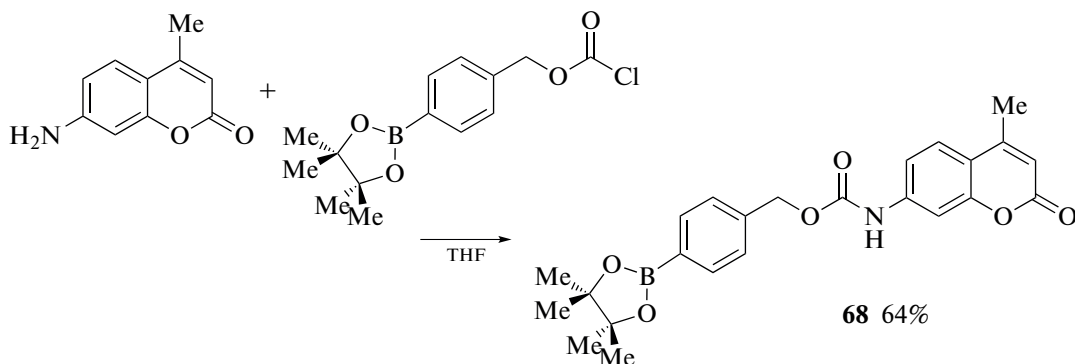


Схема 29.

Пинаколборатное производное **69** было синтезировано Pd-катализируемым кросс-сочетанием

*bis*(пинаколато)дибора  $\text{B}_2\text{pin}_2$  с 7-трифлат-3-(4'-фенилтриазол-1'-ил)-кумарином (схема 30) [80].

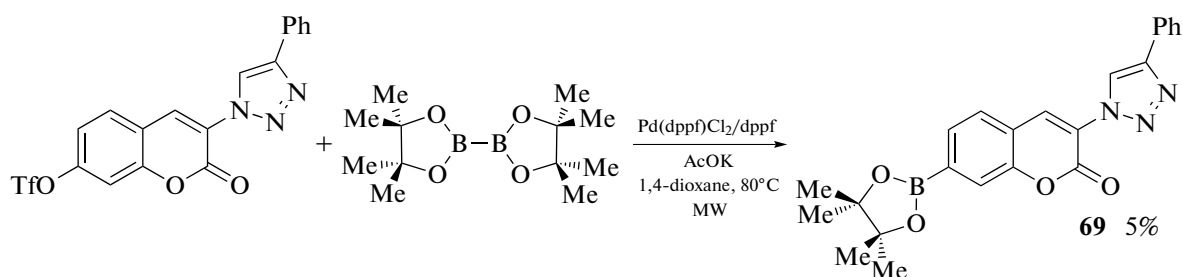


Схема 30.

Пинаколовый эфир 3-(бензотиазол-2'-ил)-7-кумаринбороновой кислоты **70** был получен Pd-катализируемым кросс-сочетанием 7-трифлат-3-(бензотиазол-2'-ил)-кумарина с *bis*(пинакола-

то)дибором (схема 31). Полученное производное является флуоресцентным индикатором с быстрым откликом для обнаружения пероксинитрита  $\text{ONOO}^-$  [81].

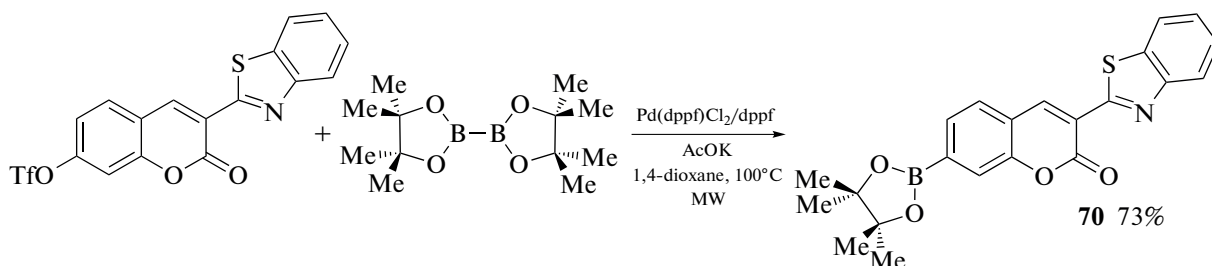


Схема 31.

Пинаколборатное производное **71** было получено алкилированием хлорида 1-этил-3-(4'-метил-7-гидроксикумарин)имидазолия *para*-пинаколборатобензилбромидом (схема 32). Полученное

производное обладает хорошей растворимостью в воде и может быть использовано для обнаружения и количественного анализа  $\text{ONOO}^-$  в биологических системах [82].



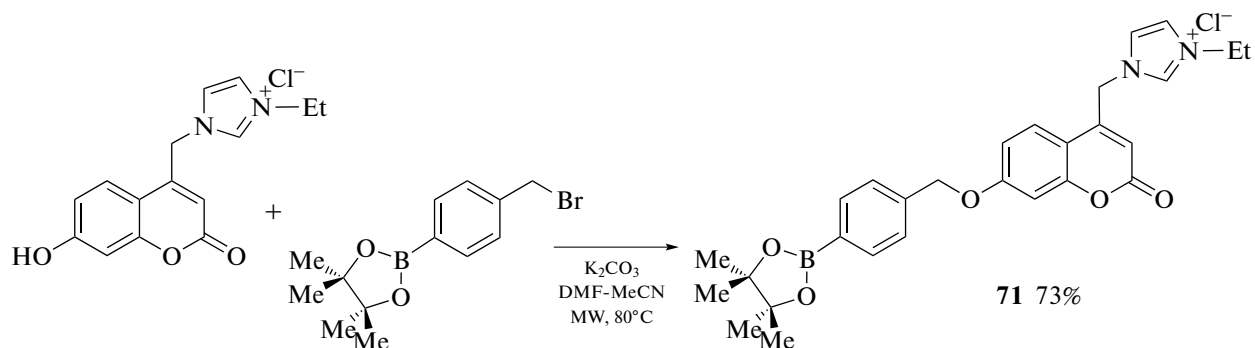


Схема 32.

Более редкими являются примеры введения пинаколборатного заместителя в лактонное кольцо. Так, соединение **72** было получено реакцией

7-диэтиламино-3-(2'-аминоэтил)карбамоилкумарина с 3-фторметил-4-пинаколборатбензойной кислотой (схема 33) [83].

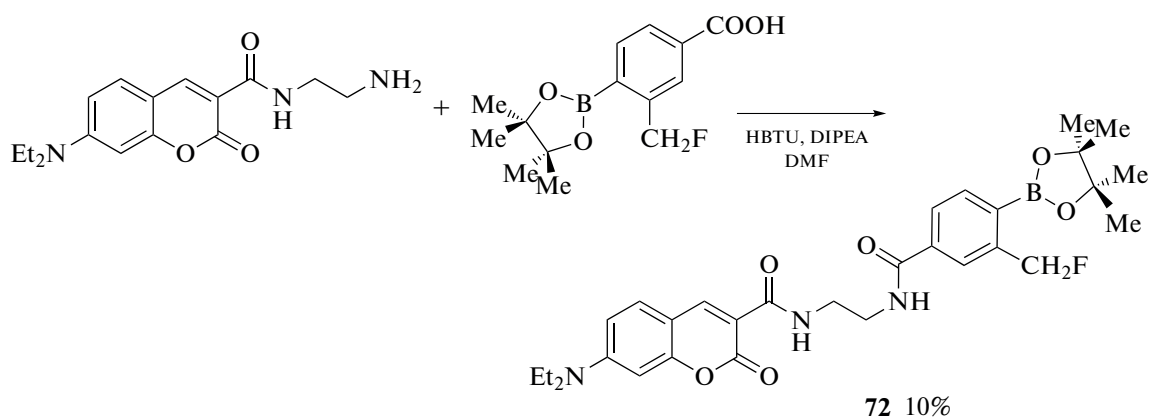


Схема 33.

Катионное производное кумарина с пинаколборатной группой **73** было получено алкилированием пиридинового заместителя, присоединен-

ного к 3-му положению 7-диэтиламинокумарина, *para*-пинаколборатобензилбромидом (схема 34) [84].

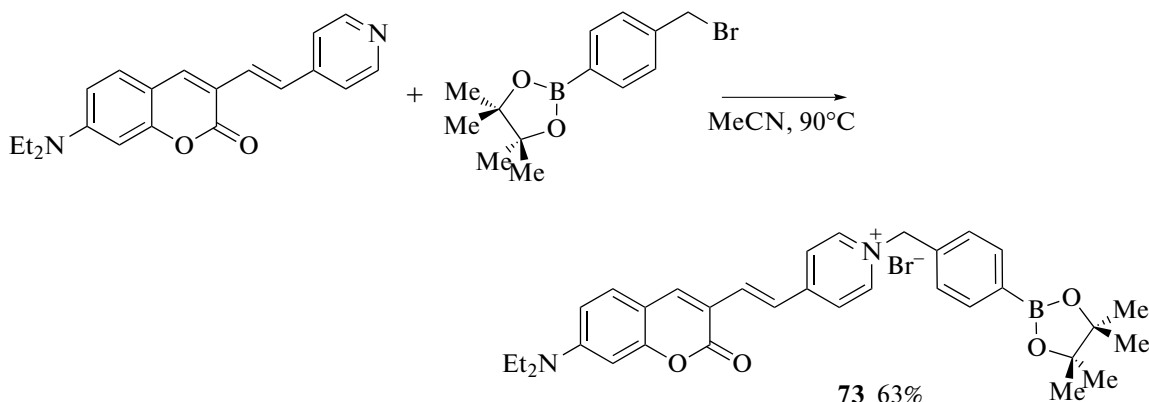


Схема 34.

Помимо этого получен ряд соединений, содержащих в своем составе два различных флюо-

рофора — кумарин и флуоресцеин **74** (рис. 5) [85], кумарин и нафталимид **75** и **76** (рис. 6) [86, 87] и

другие [88], в которых пинаколыборатная группа находится во втором флуорофоре.

Реакцией комплекса иридия(III) с циклометаллированным 3-(бензотиазол-2'-ил)-7-кумари-

новым лигандом с *para*-пинаколыборатобензилбромидом получен комплекс **77**, который может служить фосфоресцентной пробой на  $H_2O_2$  (схема 35) [89].

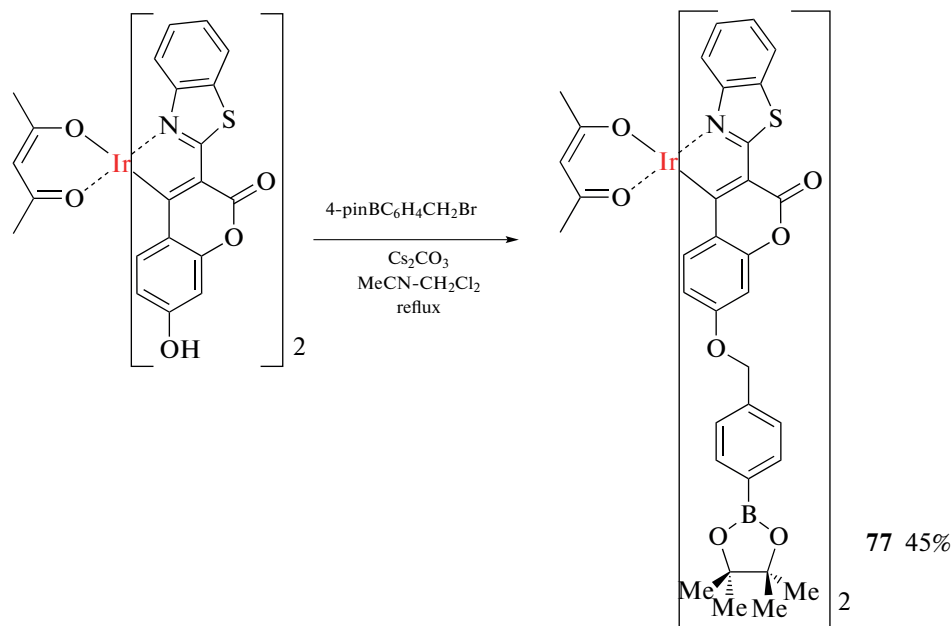


Схема 35.

Стоит отметить, что борный фрагмент (бороновая кислота или ее эфир) в полученных индикаторах активных форм кислорода играет роль распознающей группы, окислительный гидролиз которой приводит к образованию соответствующего гидроксильного производного [90–92]. Таким образом, здесь можно отметить аналогию с бор-нейтронозахватной терапией рака, где роль борного фрагмента также заключается в распознавании и захвате тепловых нейтронов, что приводит к разрушению самого фрагмента.

Существуют и примеры использования борсодержащих производных кумарина в качестве сенсоров с сохранением борного фрагмента. Так, ку-

марин **78**, полученный реакцией 7-диэтиламино-3-формилкумарина с *para*-пинаколыборат-анилином (схема 36), исследовался в качестве селективного сенсора на катион ртути  $Hg^{2+}$  и может найти применение для ее обнаружения как во внешней среде, так и на клеточном уровне [93].

В качестве другого примера можно привести кумарин **79**, полученный алкилированием *ortho*-(метиламино)метилфенилбороновой кислоты 7-диэтиламино-3-формил-4-(5'-иодпентил)кумарином (схема 37), который является селективным сенсором на допамин и норэпинефрин [94].

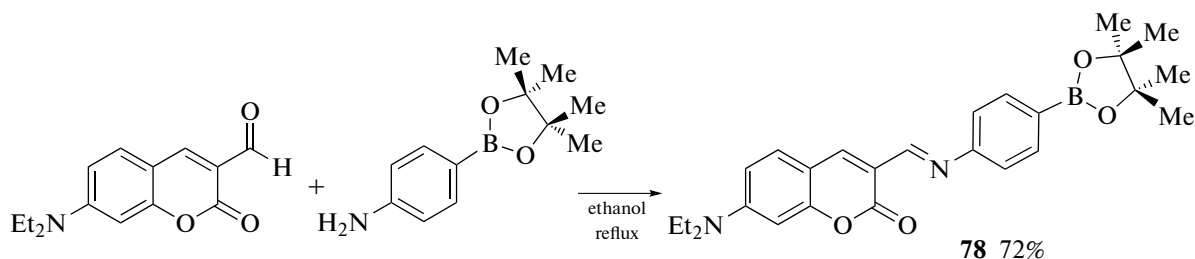


Схема 36.

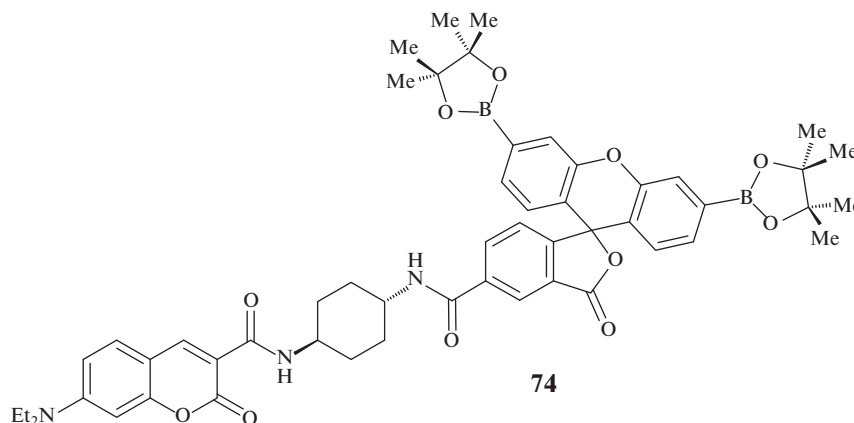


Рис. 5. Борсодержащий кумарин-флуоресцеиновый индикатор на перекись водорода.

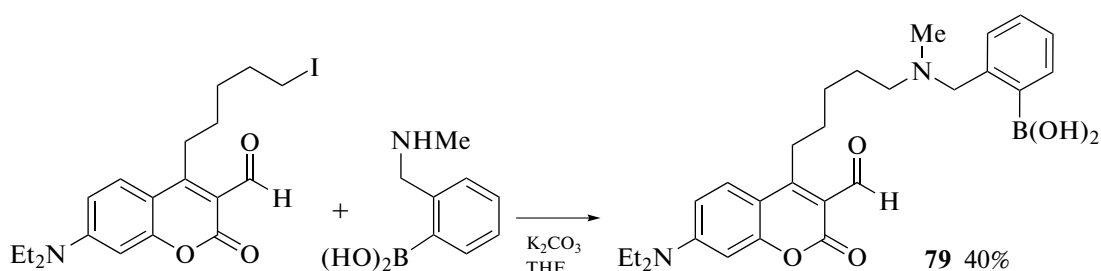


Схема 37.

Кумарин **80**, полученный Pd-катализируемым кросс-сочетанием 7-диэтиламино-3-(4'-метокси-5'-фтор-2'-хлорфенил)кумарина с бис(пинаколато)дибором с последующим введением формильной группы реакцией с  $\text{POCl}_3$  в N,N-диметилформамиде (схема 38), является селективным сенсором на глюкозамин [95].

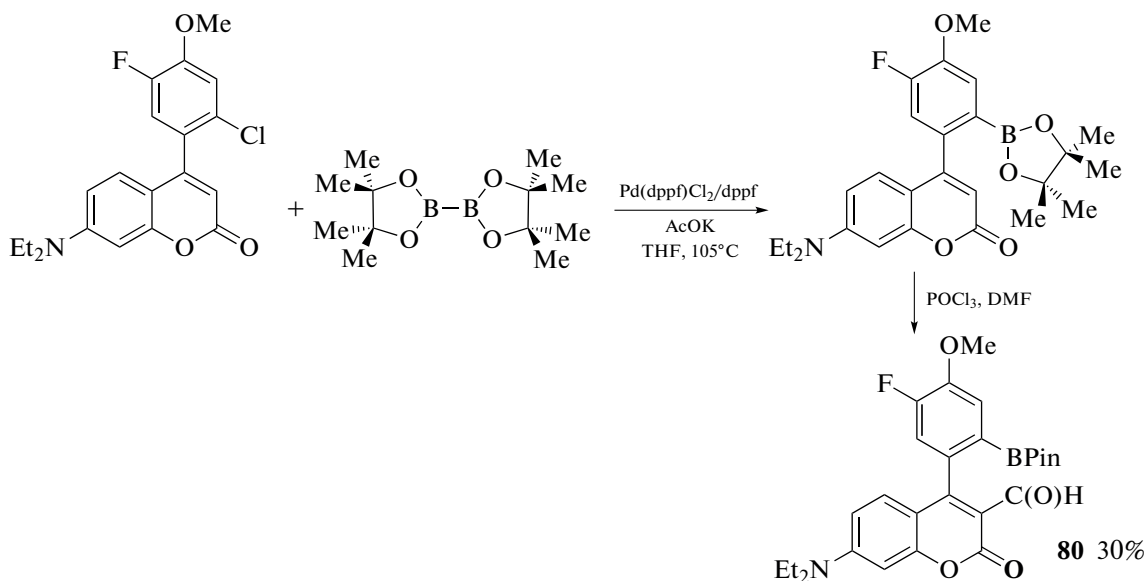


Схема 38.

Пинаколатные производные кумарина **81** и **82** получены Pd-катализируемым кросс-сочетанием соответствующих трифлатов с бис(пинаколато)дибором. Обработка **81** и **82** диэтиламиноном в тетрагидрофуране привела к бороновым кислотам **83** и **84** (схема 39). Полученные кумаринбороновые кислоты быстро связываются с семикарбазидом с образованием диазборинов, обладающих повышенной флуоресценцией, что делает их удобными инструментами для изучения бактериальной вирулентности *in vitro* [96].

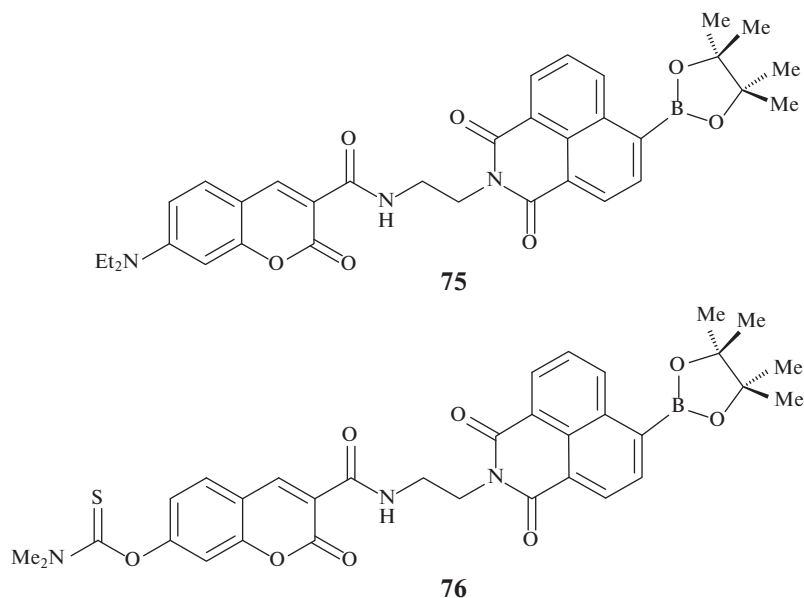


Рис. 6. Борсодержащие кумарин-нафтилимидные индикаторы на перекись водорода.

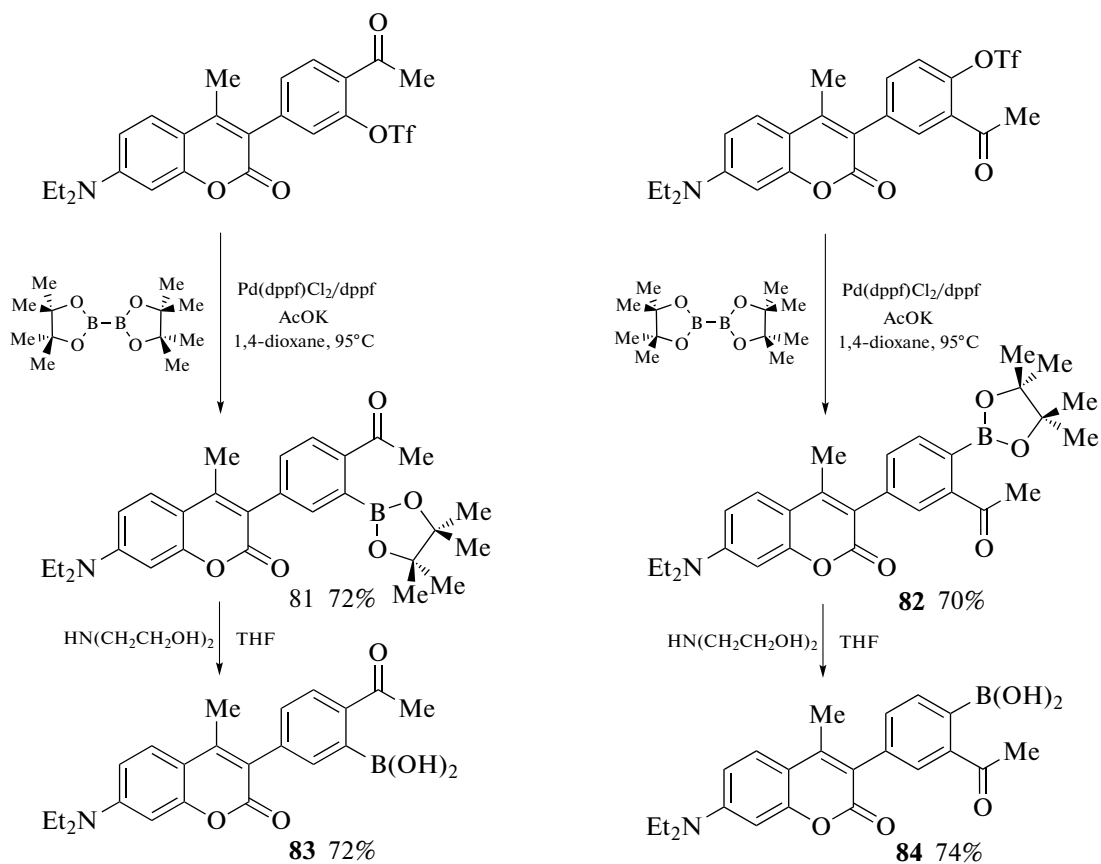


Схема 39.

С целью изучения влияния природы борного компонента на внутриклеточное накопление борсодержащих кумаринов взаимодействием 3-карбо-

гидразид-7-диэтиламинокумарина с альдегидами фенолбороновых кислот в этаноле получен ряд кумаринов **85–87**, являющихся структурными анало-

гами карборанилсодержащего кумарина **24** (схема 40). В отличие от карборанилкумаринов, бороновые

кислоты **85–87** локализуются не в липидных каплях, а в эндоплазматическом ретикулуме [54].

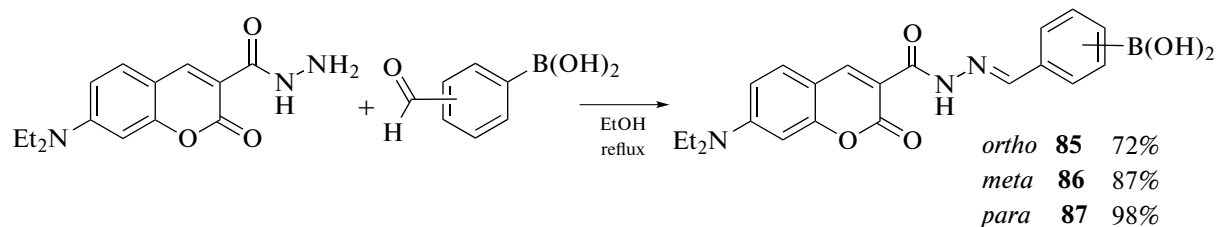


Схема 40.

Бороновые кислоты и их эфиры широко используются в органическом синтезе для получения диарильных соединений по реакции Сузуки. Так, пинаколборатные производные **88** и **89** были получены Pd-катализируемым кросс-сочетанием 3-(4'-бромфенил)кумарина и 7-диэтиламино-3-

(4'-бромфенил)кумарина с бис(пинаколато)дибором  $B_2pin_2$  (схема 41). Полученные пинаколборатные производные были задействованы для синтеза бифенилкумаринов, проявляющих свойства перспективных люминесцентных материалов [97].

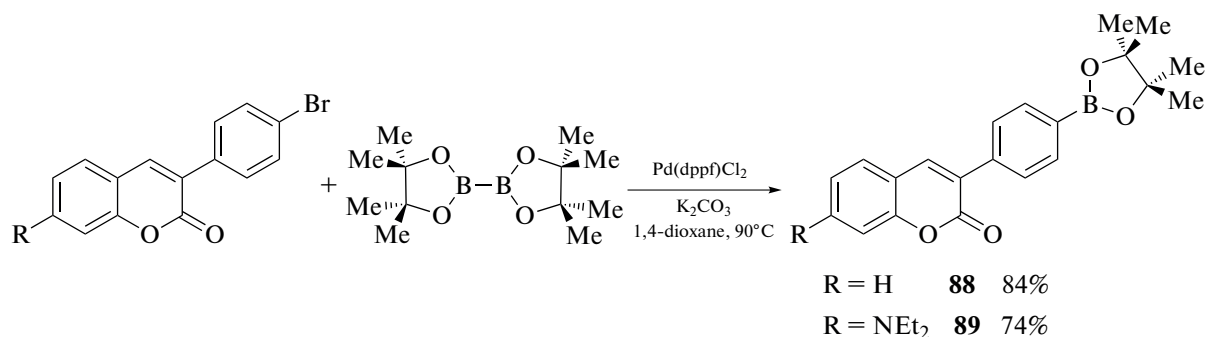


Схема 41.

### ПРОЧИЕ БОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА

Еще одной группой борсодержащих производных кумарина, которую из-за отсутствия связи бор–углерод нельзя отнести к борорганическим производным, являются бордипиририновые (BODIPY) производные. К настоящему времени синтезировано большое количество таких производных самого разнообразного строе-

ния, объединяющих в своем составе две флюорофорные системы. Эта область химии кумаринов была недавно подробно рассмотрена в обзоре [98] и выходит за пределы данной работы.

Помимо производных, в которых различные борные фрагменты связаны со скелетом кумарина ковалентной связью, недавно была описана аммониевая соль 7-амино-4-метилкумарина с *клозо*-декаборатным анионом [99].

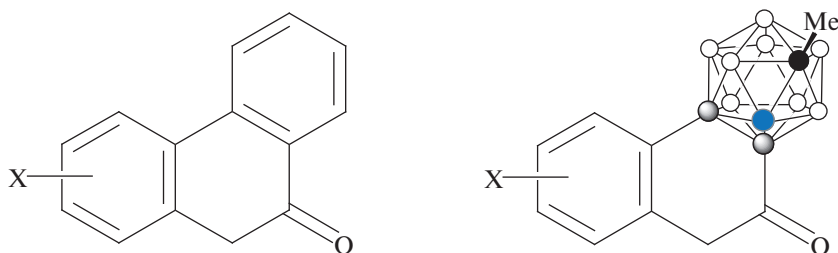


Рис. 7. Бензо[с]кумарин и его карборановые аналоги.

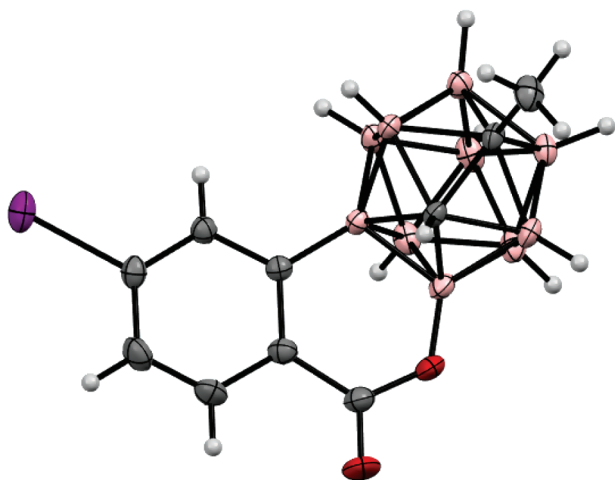


Рис. 8. Молекулярная кристаллическая структура орто-карборанового аналога кумарина.

Еще одну группу соединений представляют производные орто-карборана, в которых он заменяет собой одно из ароматических колец бензо[с]кумарина (рис. 7, 8), образующиеся в ходе Ir-катализируемого кросс-сочетания карборанилкарбоновых кислот с бензойными кислотами [100].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрены методы синтеза различных борсодержащих производных кумарина, включая производные, содержащие в качестве заместителей полиэдрические борные кластеры (карбораны, металлокарбораны, *клозо*-додекаборатный анион), а также производные с дигидроксидборильной ( $-B(OH)_2$ ) и пинаколборильной ( $-Bpin$ ) группами. При этом основными местами модификации являются положения 3 и 7 кумаринового скелета. Обсуждаются свойства и потенциальные области применения различных борсодержащих производных кумарина. О неослабевающем интересе исследователей к борсодержащим производным кумарина свидетельствуют новые статьи [101, 102], опубликованные в течение месяца после отправки данного обзора в редакцию журнала.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания по фундаментальным исследованиям Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-03-2023-642.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терпеноиды и кумарины / Под ред. Ред. Пигулевский Г.В. Л.: Наука, 1965. 196 с.
2. Murray R.D.H., Mendez J. The Natural Coumarins: Occurrence Chemistry and Biochemistry. Chichester: John Wiley and Sons, 1982. 702 p.
3. Murray R.D.H. Naturally occurring coumarins. In: Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, V. 72, Springer-Verlag, Wien, 1997. P. 1–119. [https://doi.org/10.1007/978-3-7091-6527-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-7091-6527-0_1)
4. Murray R.D.H. The naturally occurring coumarins // Progress in the Chemistry of Organic Natural Products. V. 83. Wien: Springer-Verlag, 2002. P. 1. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-6172-2>
5. Sarker S.D., Nahar L. Progress in the chemistry of naturally occurring coumarins // Progress in the Chemistry of Organic Natural Products. V. 106. Cham: Springer Int. Publ. AG, 2017. P. 241. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-59542-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-59542-9_3)
6. Hoult J.R.S., Payá M. // Gen. Pharmacol.: The Vascular System. 1996. V. 27. № 4. P. 713. [https://doi.org/10.1016/0306-3623\(95\)02112-4](https://doi.org/10.1016/0306-3623(95)02112-4)
7. Lacy A., O’Kennedy R. // Curr. Pharm. Design. 2004. V. 10. № 30. P. 3797. <https://doi.org/10.2174/1381612043382693>
8. Borges F., Roleira F., Milhazes N. et al. // Curr. Med. Chem. 2005. V. 12. № 8. P. 887. <https://doi.org/10.2174/0929867053507315>
9. Musa M.A., Cooperwood J.S., Khan M.O.F. // Curr. Med. Chem. 2008. V. 15. № 26. P. 2664. <https://doi.org/10.2174/092986708786242877>
10. Borges M.F.M., Roleira F.M.F., da Silva Pereira Milhazes N.J. et al. // Front. Med. Chem. 2009. V. 4. P. 23. <https://doi.org/10.2174/978160805207310904010023>
11. Kostova I., Bhatia S., Grigorov P. et al. // Curr. Med. Chem. 2011. V. 18. № 25. P. 3929. <https://doi.org/10.2174/092986711803414395>
12. Peng X.-M., Damu G.L.V., Zhou C.-H. // Curr. Pharm. Design. 2013. V. 19. № 21. P. 3884. <https://doi.org/10.2174/1381612811319210013>
13. Bansal Y., Sethi P., Bansal G. // Med. Chem. Res. 2013. V. 22. № 7. P. 3049. <https://doi.org/10.1007/s00044-012-0321-6>
14. Sandhu S., Bansal Y., Silakari O., Bansal G. // Bioorg. Med. Chem. 2014. V. 22. № 15. P. 3806. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.05.032>
15. Thakur A., Singla R., Jaitak V. // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 101. P. 476. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.07.010>
16. Grovera J., Jachak S.M. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 49. P. 38892. <https://doi.org/10.1039/C5RA05643H>
17. Hassan M.Z., Osman H., Ali M.A., Ahsan M.J. // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 123. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.07.056>
18. Fotopoulos I., Hadjipavlou-Litina D. // Med. Chem. 2020. V. 16. № 3. P. 272. <https://doi.org/10.2174/1573406415666190416121448>
19. Qin H.-L., Zhang Z.-W., Ravindar L., Rakesh K.P. // Eur. J. Med. Chem. 2020. V. 207. 112832. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112832>

20. Feng D., Zhang A., Yang Y., Yang P. // Arch. Pharm. 2020. V. 353. e1900380.  
<https://doi.org/10.1002/ardp.201900380>
21. Mishra S., Pandey A., Manvati S. // Heliyon. 2020. V. 6. № 1. e03217.  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03217>
22. Dorababu A. // Eur. J. Med. Chem. Rep. 2021. V. 2. 100006.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejmcr.2021.100006>
23. Sharifi-Rad J., Cruz-Martins N., López-Jornet P. et al. // Oxidative Medicine and Cellular Longevity. 2021. V. 2021. 6492346.  
<https://doi.org/10.1155/2021/6492346>
24. Sahoo C.R., Sahoo J., Mahapatra M. et al. // Arab. J. Chem. 2021. V. 14. № 2. 102922.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102922>
25. Li Z., Kong D., Liu Y., Li M. // Genes Diseases. 2022. V. 9. № 1. P. 80.  
<https://doi.org/10.1016/j.gendis.2021.03.007>
26. Rostom B., Karaky R., Kassab I., Sylla-Iyarreta Veitia M. // Eur. J. Pharm. 2022. V. 922. 174867.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2022.174867>
27. Keri R.S., Budagumpi S., Somappa S.B. // J. Clin. Pharm. Ther. 2022. V. 47. № 7. P. 915.  
<https://doi.org/10.1111/jcpt.13644>
28. Pereira A., Martins S., Caldeira A.T. Coumarins as fluorescent labels of biomolecules. // Phytochemicals in Human Health. London: IntechOpen, 2020.  
<https://doi.org/10.5772/intechopen.85973>
29. Hawthorne M.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. V. 32. № 7. P. 950.  
<https://doi.org/10.1002/anie.199309501>
30. Soloway A.H., Tjarks W., Barnum B.A. et al. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 7. P. 1515.  
<https://doi.org/10.1021/cr941195u>
31. Hu K., Yang Z., Zhang L. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 405. 213139.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213139>
32. Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. № 11. P. 1433.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.200900003>
33. Issa F., Kassiou M., Rendina L.M. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 9. P. 5701.  
<https://doi.org/10.1021/cr2000866>
34. Scholz M., Hey-Hawkins E. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 11. P. 7035.  
<https://doi.org/10.1021/cr200038x>
35. Leśnikowski Z.J. // J. Med. Chem. 2016. V. 59. № 17. P. 7738.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01932>
36. Fink K., Uchman M. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 431. 213684.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213684>
37. Murphy N., McCarthy E., Dwyer R., Farràs P. // J. Inorg. Biochem. 2021. V. 218. 111412.  
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111412>
38. Авдеева В.В., Гараев Т.М., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 33.
39. Chen Y., Du F., Tang L. et al. // Mol. Ther. Oncolytics. 2022. V. 24. P. 400.  
<https://doi.org/10.1016/j.omto.2022.01.005>
40. Cebula J., Fink K., Boratynski J., Goszczynski T.M. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 477. 214940.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214940>
41. Shatenshtein A.I., Zakharkin L.I., Petrov E.S. et al. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 23. № 2. P. 313.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)92944-9](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)92944-9)
42. Kresge A.J., Pruszyński P., Stang P.J., Williamson B.L. // J. Org. Chem. 1991. V. 56. № 15. P. 4808.  
<https://doi.org/10.1021/jo00015a048>
43. Казанцев А.В., Отращенко Е.А., Аксартов М.М. и др. // Журн. орган. химии. 2002. Т. 38. № 11. С. 1691.
44. Justus E., Izteleuova D.T., Kasantsev A.V. et al. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2007. V. 72. № 12. P. 1740.  
<https://doi.org/10.1135/cccc200071740>
45. Казанцев А.В., Нарамбекова А., Энн А.А. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 8. С. 1307.
46. Казанцев А.В., Аксартов М.М., Алимбеков А.З. // Вест. Караганд. универ., Сер. Химия. 2010. № 2. С. 21.
47. Казанцев А.В., Бутякин В.В., Отращенко Е.А., Мудрахметов З.М. // Изв. Акад. наук, Сер. хим. 1995. № 10. С. 2058.
48. Казанцев А.В., Изтелеуова Д.Т., Аксартов М.М. и др. // Хим. журн. Казахстана. 2005. № 5. С. 224.
49. Корольков И.В., Горин Е.Г., Казанцев А.В. и др. // Хим. журн. Казахстана. 2019. № 2. С. 219.
50. Казанцев А.В., Нарамбекова А. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 4. С. 700.
51. Казанцев А.В., Казыхметова Д.Т., Аксартов М.М., Алимбеков А.З. // Вест. Караганд. универ., Сер. Химия. 2010. № 4. С. 58.
52. Казанцев А.В., Изтелеуова Д.Т., Аксартов М.М. // Вест. Караганд. универ., Сер. Химия. 2007. № 2. С. 55.
53. Wu A., Kolanowski J.L., Boumelhem B.B. et al. // Chem. Asian J. 2017. V. 12. № 14. P. 1704.  
<https://doi.org/10.1002/asia.201700423>
54. Marfavi A., Yeo J.H., Leslie K.G. et al. // Aust. J. Chem. 2022. V. 75. № 8–9. P. 716.  
<https://doi.org/10.1071/CH21320>
55. Sauerwein W.A.G., Bet P.M., Wittig A. // Neutron Capture Therapy. Principles and Berlin: Applications Springer-Verlag, 2012. P. 117.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-642-31334-9\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-31334-9_8)
56. Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кузнецов Н.Т. // Изв. Акад. наук, Сер. хим. 2002. № 8. С. 1256.
57. Nakamura H., Ueno M., Lee J.-D. et al. // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. № 18. P. 3151.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.03.043>
58. Justus E., Awad D., Hohnholt M. et al. // Bioconjugate Chem. 2007. V. 18. № 4. P. 1287.  
<https://doi.org/10.1021/bc070040t>
59. Lee J.-D., Ueno M., Miyajima Y., Nakamura H. // Org. Lett. 2007. V. 9. № 2. P. 323.  
<https://doi.org/10.1021/ol062840+>
60. Hattori Y., Kusaka S., Mukumoto M. et al. // J. Med. Chem. 2012. V. 55. № 15. P. 6980.  
<https://doi.org/10.1021/jm300749q>
61. Fujimura A., Yasui S., Igawa K. et al. // Cells. 2020. V. 9. № 10. 2149.  
<https://doi.org/10.3390/cells9102149>
62. Kitamatsu M., Inoue K., Yamagata N., Michiue H. // Processes. 2022. V. 10. № 11. 2200.  
<https://doi.org/10.3390/pr10112200>



63. Sivaev I.B., Semioshkin A.A., Brellochs B. et al. // Polyhedron. 2000. V. 19. № 6. P. 627.  
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)00293-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00293-X)
64. Sivaev I.B., Kulikova N.Yu., Nizhnik E.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 3. P. 519.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.11.027>
65. Liu X., Xu Z., Cole J.M. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 32. P. 16584.  
<https://doi.org/10.1021/jp404170w>
66. Kosenko I., Laskova J., Kozlova A. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 921. 121370.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121370>
67. Serdyukov A., Kosenko A., Druzina A. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 946–947. 121905.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121905>
68. Laskova J., Serdyukov A., Kosenko I. et al. // Molecules. 2022. V. 27. № 23. 8575.  
<https://doi.org/10.3390/molecules27238575>
69. Grimes R.N. Carboranes. London, Academic Press, 2016. P. 179.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801894-1.00007-X>
70. Stogniy M.Yu., Sivaev I.B. // Reactions. 2022. V. 3. № 1. P. 172.  
<https://doi.org/10.3390/reactions3010013>
71. Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1999. V. 64. № 5. P. 783.  
<https://doi.org/10.1135/cccc19990783>
72. Dash B.P., Satapathy R., Swain B.R. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 849–850. P. 170.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.04.006>
73. Fuentes I., Garcia-Mendiola T., Sato S. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 65. P. 17239.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201803178>
74. Друзина А.А., Шмалько А.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 7. С. 785.
75. Zielonka J., Sikora A., Hardy M. et al. // Chem. Res. Toxicol. 2012. V. 25. № 9. P. 1793.  
<https://doi.org/10.1021/tx300164j>
76. Gatin-Fraudeta B., Ottenweltera R., Le Saux T. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2021. V. 118. № 50. e2107503118.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.210750311>
77. Li Y., Ren L., Gao T. et al. // Tetrahedron Lett. 2023. V. 114. 154291.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2022.154291>
78. Weber M., Yamada N., Tian X. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 39.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00039>
79. Lo L.-C., Chu C.-Y. // Chem. Commun. 2003. № 21. P. 2728.  
<https://doi.org/10.1039/B309393J>
80. Y L.D., Y N.N., Li M., Wang B. // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. № 8. P. 1152.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.12.049>
81. Modrzejewska J., Szala M., Grzelakowska A. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 19. 5940.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26195940>
82. Grzelakowska A., Modrzejewska J., Kolinska J. et al. // Free Radical Biol. Med. 2022. V. 179. P. 34.  
<https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2021.12.260>
83. Zhu H., Tamura T., Fujisawa A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 37. P. 15711.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c02547>
84. Shen Y., Zhang X., Zhang Y. et al. // Sensors Actuators B: Chem. 2018. V. 255. № 1. P. 42.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.020>
85. Albers A.E., Okreglak V.S., Chang C.J. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 30. P. 9640.  
<https://doi.org/10.1021/ja063308k>
86. Xu K., He L., Yang X. et al. // Analyst. 2018. V. 143. № 15. P. 3555.  
<https://doi.org/10.1039/C8AN00842F>
87. Du Y., Wang, B., Jin D. et al. // Analyt. Chim. Acta. 2020. V. 1103. P. 174.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.12.059>
88. Niu P., Liu J., Xu F. et al. // ACS Appl. Bio Mater. 2022. Vol. 5. № 4. P.1683.  
<https://doi.org/10.1021/acsubm.2c00058>
89. Li C., Wang S., Huang Y. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 14. P. 5595.  
<https://doi.org/10.1039/C3DT53498G>
90. Saxon E., Peng X. // ChemBioChem. 2021. V. 23. № 3. e202100366.  
<https://doi.org/10.1002/cbic.202100366>
91. Messina M.S., Quargnali G., Chang C.J. // ACS Bio Med Chem Au. 2022. V. 2. № 6. P. 548.  
<https://doi.org/10.1021/acsbiochemau.2c00052>
92. Wang L., Hou X., Fang H., Yang X. // Current Med. Chem. 2022. V. 29. № 14. P. 2476.  
<https://doi.org/10.2174/0929867328666210902101642>
93. Lin C., Zhang M, Yan X. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2020. V. 646. № 23–24. P. 1892.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.202000135>
94. Secor K.E., Glass T.E. // Org. Lett. 2004. V. 6. № 21. P. 3727.  
<https://doi.org/10.1021/ol048625f>
95. Tran T.M., Alan Y., Glass T.E. // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 37. P. 7915.  
<https://doi.org/10.1039/C5CC00415B>
96. Cambray S., Bandyopadhyay A., Gao J. // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 93. P. 12532.  
<https://doi.org/10.1039/C7CC07389E>
97. Zhang H., Luo Q., Mao Y. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2017. V. 346. P. 10.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.039>
98. Sharma S.J., Sekar N. // Dyes and Pigments. 2022. V. 202. 110306.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110306>
99. Goeva L.V., Zhuchkova A.F., Malinin E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 67. № 8. P. 1144.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080149>
100. Au Y.K., Lyu H., Quan Y., Xie Z. // Chin. J. Chem. 2020. V. 38. № 4. P. 383.  
<https://doi.org/10.1002/cjoc.201900475>
101. Das B.C., Yadav P., Das S. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 3. 1052.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28031052>
102. Pedro G., Duarte F., Cheptsov D.A. et al. // Sensors. 2023. V. 23. № 3. 1689.  
<https://doi.org/10.3390/s23031689>