УДК 547.814:547.732

DOI: 10.23885/2500-0640-2017-13-3-34-38

СИНТЕЗ НОВЫХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИГЕТАРИЛЭТЕНОВ С 1,3-ТИАЗОЛЬНЫМ МОСТИКОМ

© 2017 г. К.С. Тихомирова¹, В.А. Подшибякин¹, Е.Н. Шепеленко²,
О.Н. Левченко¹, А.Д. Дубоносов²

Аннотация. Разработан пятистадийный метод синтеза новых дигетарилэтен с 1,3-тиазольным мостиком, содержащих 2,5-диметилтиофеновый и замещенные 2*H*-хромен-2-оновые заместители. Взаимодействием 5(3)-метоксизамещенных салициловых альдегидов с янтарным ангидридом в присутствии триэтиламина получают 6-метоксикумарин- и 8-метоксикумаринуксусные кислоты. Их обработка тионилхлоридом приводит к соответствующим хлорангиридам, которые использовали для дальнейших превращений без дополнительной очистки. Ацилирование 2,5-диметилтиофена хлорангиридами кумаринуксусных кислот по реакции Фриделя – Крафта в присутствии хлорида алюминия приводит к 3-(2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксоэтил)-6-метокси- и -8-метокси-2*H*-хромен-2-онам, которые при действии сульфурилхлорида образуют соответствующие хлоркетоны. Строение всех промежуточных продуктов подтверждено методами ИК-Фурье, ЯМР ¹H спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Полученные хлоркетоны легко циклизуются при помощи арилтиомочевин или тиоамидов различных кислот, что открывает перспективы синтеза широких серий новых фотохромных диарилэтен с замещенным кумариновым фрагментом.

Ключевые слова: синтез, дигетарилэтен, 2*H*-хромен-2-он, 2,5-диметилтиофен, молекулярные переключатели.

SYNTHESIS OF NOVEL NONSYMMETRIC DIHETARYLETHENES WITH 1,3-THIAZOLE BRIDGE

K.S. Tikhomirova¹, V.A. Podshibyakin¹, E.N. Shepelenko²,
O.N. Levchenko¹, A.D. Dubonosov²

Abstract. Five-step method for the synthesis of novel dihetarylethenes with a 1,3-thiazole bridge containing 2,5-dimethylthiophene and substituted 2*H*-chromene-2-one substituents was developed. 6-Methoxycoumarin and 8-methoxycoumarin acetic acids were prepared by interaction of 5(3)-methoxysubstituted salicylic aldehydes with succinic anhydride in the presence of triethylamine. Their treatment with thionyl chloride leads to the corresponding chloroanhydrides, which were used for further conversions without additional purification. Acylation of 2,5-dimethylthiophene with coumarinacetic acid chloroanhydrides via the Friedel-Crafts reaction in the presence of aluminum chloride leads to 3-(2-(2,5-dimethylthiophen-3-yl)-2-oxoethyl)-6-methoxy- and -8-methoxy-2*H*-chromene-2-ones, which form the corresponding chloro ketones upon the action of sulfuryl chloride. The structure of all intermediate products was confirmed by FT-IR, ¹H NMR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis. The obtained chloro ketones are easily cyclized by arylthioureas or thioamides of various acids, which gives the possibility for the synthesis of wide series of novel photochromic diarylethenes with substituted coumarin fragment.

Keywords: synthesis, dihetarylethenes, 2*H*-chromene-2-one, 2,5-dimethylthiophene, molecular switches.

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета (Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, e-mail: tikhomirova_ks@mail.ru

² Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

Органические фотохромные молекулярные переключатели представляют собой молекулы, способные к обратимому переходу между двумя устойчивыми изомерными конфигурациями при облучении светом определенной длины волны. Они представляют значительный интерес при создании материалов для молекулярной электроники, оптической записи информации, фотофармакологии, биовизуализации, хемо- и биосенсорики [1–5]. В связи с этим широко исследуют спиропираны и спирооксазины [6–8], фульгиды и фульгимиды [9–11], фото- и ионохромные гетероциклические кетонамины [12; 13]. Дигетарилэтенy составляют один из наиболее перспективных классов фотохромных соединений, а наличие флуоресценции у одной из их изомерных форм открывает возможность разработки молекулярных переключателей с флуоресцентной сигнальной функцией и сред для трехмерной записи информации [14–16]. Ранее

было показано, что кумаринсодержащие диарилэтенy с 1,3-тиазольным мостиком перспективны с точки зрения управляемой светом модуляции эмиссионных и хемосенсорных свойств [17; 18], а присутствие активных групп в положении 2 мостикового фрагмента открывает перспективы их дальнейшей функционализации. Однако большинство таких диарилэтенy содержит незамещенный кумарин (2*H*-хромен-2-он) [19; 20], в то время как хорошо известно, что присутствие электронодонорных заместителей в его структуре может принципиальным образом влиять на положение и интенсивность флуоресценции [21; 22].

В настоящей статье описана разработка метода синтеза дигетарилэтенy с 2-амино-1,3-тиазольным мостиком, содержащих 2,5-диметилтиофеновый и замещенные 2*H*-хромен-2-оновые заместители **7a–c** (схема 1).

Взаимодействием 5-метокси- (**1a**) и 3-метокси-замещенных (**1b**) салициловых альдегидов с янтарным ангидридом **2** в присутствии триэтиламина получали 6-метоксикумарин- (**3a**) и 8-метоксикумаринуксусные (**3b**) кислоты. Обработка кислот **3a, b** хлористым тионилom приводила к хлорангидри-

дам **4a, b**, которые использовались для дальнейших превращений без дополнительной очистки. На следующей стадии соединения **4a, b** вводили во взаимодействие с 2,5-диметилтиофеном по реакции Фриделя – Крафта в присутствии хлорида алюминия и выделяли кетоны **5a, b**. Их обработка

хлористым сульфуром приводила к хлоркетонам **6a, b**. Наконец, действием тиомочевины они были циклизованы в дигетарилэтены **7a, b**. Последняя стадия может быть также осуществлена при помощи арилтиомочевин или тиаамидов различных кислот, что открывает перспективы синтеза серий новых диарилэтенов с замещенным кумариновым фрагментом.

Строение всех полученных соединений было подтверждено данными ИК-Фурье и ЯМР ^1H спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В колебательных спектрах содержатся интенсивные пики в области $1662\text{--}1719\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связей. В спектрах ЯМР ^1H соединений **3–6** в CDCl_3 в области сильного поля $3,79\text{--}3,90$ м.д. наблюдаются синглетные трехпротонные сигналы протонов 6(8)-метоксильных групп кумаринового фрагмента, а для соединений **3–5** также синглетные двухпротонные сигналы протонов метиленовых групп в области $3,48\text{--}4,07$ м.д. В области сильного поля при $12,57\text{--}12,60$ м.д. проявляются уширенные синглетные сигналы ОН протонов карбоксильных групп кислот **3a, b**. В спектрах ЯМР ^1H кетонов **5a, b** и хлоркетонов **6a, b** в области $2,43\text{--}2,70$ м.д. фиксируются по два дополнительных синглетных трехпротонных сигнала протонов 2- и 5-метиленовых групп тиофенового цикла, а также синглетные двухпротонные сигналы протонов метиленовых групп в области $4,06\text{--}4,07$ м.д. (для соединений **5a, b**) и синглетные однопротонные сигналы протонов метиновых групп в области $6,31\text{--}6,33$ м.д. (для соединений **6a, b**).

Таким образом, нами разработан удобный способ построения дигетарилэтенов с 2-амино-1,3-тиазольным мостиком, содержащих 2,5-диметилтиофеновый и 6(8)-замещенные 2H-хромен-2-оновые циклы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Varian Unity 300 (300 МГц) в CDCl_3 . В качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы протонов дейтерорастворителя (7,26 м.д.). Колебательные спектры сняты на приборе Varian Excalibur FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием кристалла ZnSe. Масс-спектры получены на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010SE с прямым вводом образца в ионный источник (70 эВ).

Температуры плавления измеряли в стеклянных капиллярах на приборе ПТП (М). Элементный анализ выполнен классическим методом [23]. Динамику реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ (пластины Silufol U-254, элюент хлороформ, проявление парами йода во влажной камере).

Общая методика получения кумаринуксусных кислот (3a, b). Смесь 5-метокси-2-гидроксibenзальдегида или 3-метокси-2-гидроксibenзальдегида (15,2 г, 0,10 моль), янтарного ангидрида (30 г, 0,30 моль) и триэтиламина (13,1 г, 0,13 моль) нагревали с обратным холодильником 1,5 ч на водяной бане до образования обильного осадка. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и обрабатывали концентрированной соляной кислотой. Осадок отфильтровывали и высушивали. Полученное вещество растворяли в теплом насыщенном водном растворе NaHCO_3 , раствор отфильтровывали и перемешивали в течение 15 мин с тонко измельченным активированным углем. Уголь отфильтровывали, фильтрат подкисляли концентрированной соляной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе.

6-Метоксикумарин-3-уксусная кислота (3a). Перекристаллизовывали из 2-пропанола. Выход 67 %, белые кристаллы, т. пл. $197\text{--}198\text{ }^\circ\text{C}$. ИК-спектр, $\text{v}/\text{см}^{-1}$: 3082, 2968, 1720. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), $\delta/\text{м.д.}$: 3,48 с (2H, CH_2), 3,79 с (3H, OMe), 7,09–7,33 м (3H, H_{Ar}), 7,90 с (1H, H_{Ar}), 12,57 с (1H, OH). Масс-спектр, m/z : 234 $[\text{M}]^+$. Найдено, мас. %: C 61,49; H 4,26. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Вычислено мас. %: C 61,54; H 4,30.

8-Метоксикумарин-3-уксусная кислота (3b). Перекристаллизовывали из 2-пропанола. Выход 47 %, белые кристаллы, т. пл. $193\text{--}194\text{ }^\circ\text{C}$. ИК-спектр, $\text{v}/\text{см}^{-1}$: 3082, 2968, 1732. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), $\delta/\text{м.д.}$: 3,48 с (2H, CH_2), 3,90 с (3H, OMe), 7,19–7,27 м (3H, H_{Ar}), 7,94 с (1H, H_{Ar}), 12,60 с (1H, OH). Масс-спектр, m/z : 234 $[\text{M}]^+$. Найдено, мас. %: C 61,46; H 4,25. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Вычислено мас. %: C 61,54; H 4,30.

Общая методика получения хлорангидридов кумаринуксусных кислот (4a, b). К суспензии 6-метоксикумарин-3-уксусной (**3a**) или 8-метоксикумарин-3-уксусной (**3b**) кислот (0,01 моль) в сухом дихлорметане (10 мл) добавляли при перемешивании тионилхлорид (3,60 г, 30 ммоль) и 2 капли диметилформамида. Перемешивали 12 ч при комнатной температуре, образовавшийся прозрачный

раствор упаривали на роторном испарителе. Получали желто-коричневые кристаллы хлорангидридов **4a**, **b**, которые использовали для последующих реакций без дополнительной очистки.

Общая методика получения кетонов (5a, b). Растворяли хлорангидрид 6-метоксикумарин-3-уксусной кислоты (**4a**) или хлорангидрид 8-метоксикумарин-3-уксусной кислоты (**4b**) (10 ммоль) и 2,5-диметилтиофен (1,12 г, 9,75 ммоль) в сухом дихлорэтано (50 мл). Полученный раствор охлаждали до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ при помощи водно-солевой бани. При перемешивании небольшими порциями в течение 15 мин добавляли хлорид алюминия (2,05 г, 15 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при этой температуре 2,5 ч, затем выливали в смесь льда и концентрированной соляной кислоты. Органический слой отделяли, сушили безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляли на роторном испарителе.

3-(2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-2-оксоэтил)-6-метокси-2H-хромен-2-он (5a). Перекристаллизовывали из этанола. Выход 58 %, белые кристаллы, т. пл. $162\text{--}164\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1712, 1662, 1617. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), $\delta/\text{м.д.}$: 2,42 с (3H, Me), 2,67 с (3H, Me), 3,83 с (3H, OMe), 4,06 с (2H, CH_2), 6,89–6,90 д (1H, $\text{H}_{\text{тиоф}}$), 7,05–7,27 м (3H, H_{Ar}), 7,61 с (1H, H_{Ar}). Масс-спектр, m/z : 328 $[\text{M}]^+$. Найдено, мас. %: C 65,79; H 4,81. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено мас. %: C 65,84; H 4,91.

3-(2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-2-оксоэтил)-8-метокси-2H-хромен-2-он (5b). Перекристаллизовывали из этанола. Выход 38 %, белые кристаллы, т. пл. $167\text{--}168\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1710, 1667, 1615. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), $\delta/\text{м.д.}$: 2,43 с (3H, Me), 2,68 с (3H, Me), 3,81 с (3H, OMe), 4,07 с (2H, CH_2), 6,88–6,89 д (1H, $\text{H}_{\text{тиоф}}$), 7,07–7,30 м (3H, H_{Ar}), 7,66 с (1H, H_{Ar}). Масс-спектр, m/z : 328 $[\text{M}]^+$. Найдено, мас. %: C 65,77; H 4,80. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено мас. %: C 65,84; H 4,91.

но, мас. %: C 65,77; H 4,80. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено мас. %: C 65,84; H 4,91.

Общая методика получения хлоркетонов (6a, b). Смесь 3-(2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксоэтил)-6-метокси-2H-хромен-2-она (**6a**) или 3-(2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксоэтил)-6-метокси-2H-хромен-2-она (**6b**) (4,0 ммоль), сульфурил хлорида (0,72 г, 3,2 ммоль) и бензоилпероксида (0,2 г) в хлороформе (25 мл) нагревали с обратным холодильником 5 ч. Реакционную смесь охлаждали, растворитель упаривали.

3-(2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-2-оксоэтил)-1-хлор)-6-метокси-2H-хромен-2-он (6a). Перекристаллизовывали из 2-пропанола. Выход 91 %, т. пл. $126\text{--}127\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1719, 1662, 1619. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), $\delta/\text{м.д.}$: 2,43 с (3H, Me), 2,70 с (3H, Me), 3,81 с (3H, OMe), 6,33 с (1H, CHCl), 7,17 с (1H, H_{Ar}), 7,33–7,38 м (2H, H_{Ar}), 7,54–7,61 м (2H, H_{Ar}), 8,23 с (1H, H_{Ar}). Масс-спектр, m/z : 362 $[\text{M}]^+$. Найдено (%): C 59,48; H 4,09. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClO}_4\text{S}$. Вычислено (%): C 59,59; H 4,17.

3-(2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-2-оксоэтил)-1-хлор)-8-метокси-2H-хромен-2-он (6b). Перекристаллизовывали из 2-пропанола. Выход 89 %, т. пл. $131\text{--}132\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1718, 1666, 1615. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), $\delta/\text{м.д.}$: 2,44 с (3H, Me), 2,68 с (3H, Me), 3,80 с (3H, OMe), 6,31 с (1H, CHCl), 7,15 с (1H, H_{Ar}), 7,30–7,35 м (2H, H_{Ar}), 7,55–7,62 м (2H, H_{Ar}), 8,21 с (1H, H_{Ar}). Масс-спектр, m/z : 362 $[\text{M}]^+$. Найдено (%): C 59,48; H 4,09. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClO}_4\text{S}$. Вычислено (%): C 59,59; H 4,17.

Исследование проведено в рамках Гранта Президента РФ (№ МК-6738.2016.3). Е.Н. Шепеленко и А.Д. Дубоносов выполняли работу в рамках реализации Государственного задания № 007-01114-16 ПР 0256-2014-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

1. Andreasson J., Pischel U. 2015. Molecules with a sense of logic: a progress report. *Chem. Soc. Rev.* 44(5): 1053–1069. doi: 10.1039/c4cs00342j
2. Zhang J., Zou Q., Tian H. 2013. Photochromic materials: more than meets the eye. *Adv. Mater.* 25(3): 378–399. doi: 10.1002/adma.201201521
3. Velema W.A., Szymanski W., Feringa B.L. 2014. Photopharmacology: Beyond Proof of Principle. *J. Am. Chem. Soc.* 136(6): 2178–2191. doi: 10.1021/ja413063e
4. Natali M., Giordani S. 2012. Molecular switches as photocontrollable “smart” receptors. *Chem. Soc. Rev.* 41(10): 4010–4029. doi: 10.1039/C2CS35015G
5. Wang G., Zhang J. 2012. Photoresponsive molecular switches for biotechnology. *J. Photochem. Photobiol. C* 13(4): 299–309. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.002
6. Klajn R. 2014. Spiropyran-based dynamic materials. *Chem. Soc. Rev.* 43(1): 148–184. doi: 10.1039/C3CS60181A
7. Nikolaeva O.G., Lukyanov B.S., Metelitsa A.V., Kostyrina O.Y., Bren V.A., Minkin V.I., Tsukanov A.V., Shepelenko E.N., Dubonosov A.D. 2009. Synthesis and photochromic properties of spiropyrans derived from 6,7-dihydroxy-8-formyl-4-methyl-2H-chromene-2-one. *Int. J. Photoenergy* 2009: 238615–238620. doi: 10.1155/2009/238615
8. Nikolaeva O.G., Gaeva E.B., Shepelenko E.N., Tsukanov A.V., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. 2009. Synthesis and photochromic properties of spiropyrans containing a fused benzopyranone fragment. *Russ. J. Org. Chem.* 45(7): 1091–1097. doi: 10.1134/S1070428009070173
9. Rueck-Braun K., Mayer K., Hebert A., Michalik F. 2012. Fulgimides. In: *Organic Photochemistry and Photobiology*. A. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. Ghetti (eds). London, New York, Boca Raton, CRC Press: 607–626.

10. Yokoyama Y. 2000. Fulgides for memories and switches. *Chem. Rev.* 100(5): 1717–1739. doi: 10.1021/cr980070c
11. Zmeeva S.Yu., Rybalkin V.P., Popova L.L., Tkachev V.V., Revinskii Yu.V., Tikhomirova K.S., Starikov A.G., Dubonosov A.D., Bren V.A., Aldoshin S.M., Minkin V.I. 2016. Photochromism of novel 2-benzo[b]thienyl fulgides. *Tetrahedron*. 72(38): 5776–5782. doi: 10.1016/j.tet.2016.08.002
12. Rybalkin V.P., Popova L.L., Dubonosov A.D., Shepelenko E.N., Revinskii Yu.V., Bren V.A., Minkin V.I. 2001. Photoacylotropic enamino ketones with a fluorophoric migrant. *Russ. J. Org. Chem.* 37(9): 1318–1322. doi: 10.1023/A:1013143924110
13. Минкин В.И., Грибанова Т.Н., Дубоносов А.Д., Брень В.А., Миняев Р.М., Шепеленко Е.Н., Цуканов А.В. 2004. Таутомерные бензо-15-краун-5-содержащие хемосенсоры для катионов металлов. *Рос. хим. ж.* 48(1): 30–37.
Minkin V.I., Gribanova T.N., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minyaev R.M., Shepelenko E.N., Tsukanov A.V. 2004. [Tautomeric benzo-15-crown-5-containing chemosensors for metal cations]. *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal*. 48(1): 30–37. (In Russian).
14. Irie M. 2000. Diarylethenes for memories and switches. *Chem. Rev.* 100(5): 1685–1716. doi: 10.1021/cr980069d
15. Harvey E.C., Feringa B.L., Vos J.G., Browne W.R., Pryce M.T. 2015. Transition metal functionalized photo- and redox-switchable diarylethene based molecular switches. *Coord. Chem. Rev.* 282–283: 77–86. doi: 10.1016/j.ccr.2014.06.008
16. Yun C., You J., Kim J., Huh J., Kim E. 2009. Photochromic fluorescence switching from diarylethenes and its applications. *J. Photochem. Photobiol. C*. 10(3): 111–129. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2009.05.002
17. Traven V.F., Bochkov A.Yu., Krayushkin M.M., Yarovenko V.N., Nabatov B.V., Dolotov S.M. 2008. Coumarinyl(thienyl)thiazoles: novel photochromes with modulated fluorescence. *Org. Lett.* 10(6): 1319–1322. doi: 10.1021/ol800223g
18. Тихомирова К.С., Подшибякин В.А., Шепеленко Е.Н., Дубоносов А.Д. 2016. Молекулярные переключатели оптических свойств на основе тиенил(кумаринил)тиазолов. *Наука Юга России*. 12(2): 23–27.
Tikhomirova K.S., Podshibyakin V.A., Shepelenko E.N., Dubonosov A.D. 2016. [Molecular switches of the optical properties on the basis of thienyl(coumarinyl)thiazoles]. *Nauka Yuga Rossii*. 12(2): 23–27. (In Russian).
19. Traven V.F., Manaev A.V., Bochkov A.Yu., Chibisova T.A., Ivanov I.V. 2012. New reactions, functional compounds, and materials in the series of coumarin and its analogs. *Russ. Chem. Bull.* 61(7): 1342–1362. doi: 10.1007/s11172-012-0179-2
20. Traven V.F., Bochkov A.Y. 2013. Synthesis and photochromism of aryl(heteroaryl)- and diheteroarylethenes – coumarin derivatives. *Heterocycl. Commun.* 19(4): 219–238. doi: 10.1515/hc-2013-0056
21. Liu X., Cole J.M., Waddell P.G., Lin T.-C., Radia J., Zeidler A. 2012. Molecular origins of optoelectronic properties in coumarin dyes: Toward designer solar cell and laser applications. *J. Phys. Chem. A*. 116(1): 727–737. doi: 10.1021/jp209925y
22. Tasior M., Kim D., Singha S., Krzeszewski M., Ahn K.H., Gryko D. 2015. π -Expanded coumarins: synthesis, optical properties and applications. *J. Mater. Chem. C*. 3(7): 1421–1446. doi: 10.1039/C4TC02665A
23. Гельман Н.Э. 1987. Методы количественного органического элементного микроанализа. М., Химия: 296 с.
Gel'man N.E. 1987. *Metody kolichestvennogo organicheskogo elementnogo mikroanaliza*. [Methods of quantitative organic element analysis]. Moscow, Khimiya: 296 p. (In Russian).

Поступила 24.05.2017