



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR NOI HETEROCICLII CU FERROCEN ȘI FENOTIAZINĂ CU POSIBILE APLICAȚII FARMACEUTICE

- teză de doctorat -

Conducător de doctorat:
Prof. Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu

Doctorand:
Kocsis Vasile-Ludovic

CLUJ-NAPOCA
2012

Cuprins

1. Introducere.....	4
2. Studiu de literatură	5
2.1 Studii recente despre compuși cu fenotiazină cu activitate farmaceutică.....	5
2.2 Alcaloizi β -carboline	6
2.2.1 Structura generală și exemple importante de alcaloizi β -carboline	6
2.2.2 Reacția Pictet-Spengler	Error! Bookmark not defined.
2.3 Introducere și scurt studiu literar din chimia ferrocenei	Error! Bookmark not defined.
2.4 Liganzi tip salen și complecși salen	Error! Bookmark not defined.
2.4.1 Activarea cu oxigen ai complecșilor cobalt	Error! Bookmark not defined.
2.5 Utilizarea microundelor în sinteza organică	Error! Bookmark not defined.
3. Contribuții originale	7
3.1 perfectarea reacției Pictet-Spengler.....	7
3.1.1 concluzii și rezumat	Error! Bookmark not defined.
3.2 2-Arilidenerroceno[<i>e</i>]ciclohexanone și 3-aryl-3,3a,4,5-tetrahydroferroceno [g]indazole: sinteza, analize RMN-, DFT- și raze X.....	9
3.2.1 Sinteza calcoanelor noi și ai ferroceno[g]indazolelor	9
3.2.2 Determinarea structurilor noi prin spectroscopie RMN.....	Error! Bookmark not defined.
3.2.3 Analiza reze x ai (3R*,3aR*,S _p *,P*)-3-(2,5-dimetoxifenil)-3,3a,4,5-tetrahidro-2-tiocarbamoil-2H-ferroceno[g]indazolei în solvat de metanol (III h : MeOH 1:1).....	Error! Bookmark not defined.
3.2.4 Studia de modelare DFT ai calcoanelor sintetizați.....	Error! Bookmark not defined.
Concluzii.....	Error! Bookmark not defined.
3.3 Synthesis of novel C ₂ -chiral diphenothiazinyl- salen complexes and ligands.....	11
Concluzii.....	Error! Bookmark not defined.
4. Experimental.....	Error! Bookmark not defined.

4.1 Perfectarea sintezei a materialelor prime fenotiazinice ..	Error! Bookmark not defined.
Concluzii.....	Error! Bookmark not defined.
4.2 Perfectarea reacției Pictet-Spengler.....	Error! Bookmark not defined.
4.3 Procedurile experimentale și spectrele RMN ai arilideneferroceno[e]ciclohexanonei și 3-aril-3,3a,4,5-tetrahidroferroceno [g]indazolelor:	Error! Bookmark not defined.
4.3.1 Procedurile generale pentru prepararea calcoanelor de tip IIa	Error! Bookmark not defined.
4.3.2 Procedurile generale pentru prepararea a ferroceno[g]indazolelor III a,g,h,m,n and IV a,m.....	Error! Bookmark not defined.
4.4 Sinteza și caracterizarea complexilor și liganzilor salen sintetizați	Error! Bookmark not defined.
5. Concluzii generale.....	13
6. Mulțumiri.....	Error! Bookmark not defined.
7. Bibliografie	Error! Bookmark not defined.

1. Introducere

"Logica e începutul înțelepciunii, dar nu sfârșitul" Spock

Prezenta lucrare este dedicată oamenilor de știință, care prin munca și ideile lor au alimentat dezvoltarea Științei, Tehnologiei și modului de viață modernă, schimbând cunoștințele și descoperirile lor pentru binele speciei noastre.

Lucrul în laborator pentru mine a fost o experiență, care mi-a schimbat viața, de-a lungul anilor am încercat să mă las de obiceiuri rele, și să mă concentrez la gândirea pozitivă, pentru că munca noastră, chimia organică preparativă nu e niciodată așa de ușoară cum s-ar putea aștepta. Uneori este nevoie de luni întregi de muncă riguroasă doar pentru a izola un compus dorit; unul din o sută de experimente vor produce compusul dorit, dar bucuria copleșitoare de a izola un compus nou, mai ales cristalin o face o experiență unică.

Lucrarea noastră abordează trei teme principale: sinteza și caracterizarea alcaloizilor beta-carbolinei, compuși chirali cu ferrocen și complecși cu simetrie C_2 având ca și liganzi salen-derivatii. Am ales aceste subiecte pentru a aborda problemele, care au nevoie de îmbunătățire; am perfecționat reacții, din care au ieșit compuși noi, cu posibile aplicații farmaceutice, care pot fi fezabil pentru a producție și de a utiliza în tratamentul împotriva cancerului sau în chemoterapie.

Teza este împărțită într-o parte de literatura și o parte cu contribuții originale, care conține rezultatele, precum și discuția asupra experimentelor efectuate.

2. Studiu de literatură

2.1 Studii recente despre compuși fenotiazinici cu activitate farmacologică

Chimia fenotiazinei¹ are o tradiție lungă în grupul nostru din Departamentul de Chimie la Universitatea Babeș-Bolyai, s-a dovedit a fi o moleculă de înaltă importanță în industria farmaceutică. Derivatul cel mai cunoscut este albastrul de metilen,² e un antiseptic și colorant răspândit, a fost utilizat pentru diverse aplicații în secolul al 19-lea și secolul 20, este utilizat și în ziua de azi în histologie (de ex. în colorarea diverselor celule), i-au fost dovedite efectele antimalarice³, și are proprietăți redox. În anii 1950 derivații ai fenotiazinei⁴ au golit clinicile de psihiatrie, revoluționând tratamentul bolnavilor pentru totdeauna. Fenotiazinile sunt cele mai vechi medicamente antipsihotice sintetice, nu au precursori naturali.

Literatura de specialitate recentă sugerează că derivații fenotiazinici ar putea juca un rol important în dezvoltarea produselor farmaceutice relativ ieftine și eficiente pentru diverse aplicații.

Aftab⁵ și colegii au explorat relațiile structură-activitate pentru medicamente cu structura fenotiazinică, pentru inhibarea de protein-kinazelor C, și au constatat că derivați 2- trifloro-fenotiazinei au activitate scăzută. Un lanț alchil de carboni conectați cu o amină terminală la nucleu este esențială pentru activitate. Cei mai activi compuși s-au dovedit cei cu lanțuri laterale din amine primare și piperazine nesubstituite. (Figura 1)

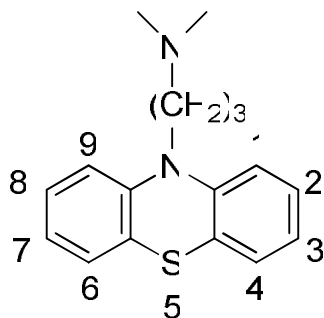


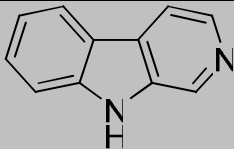
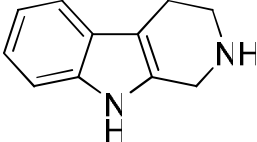
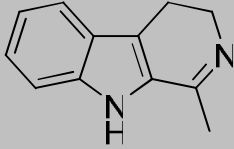
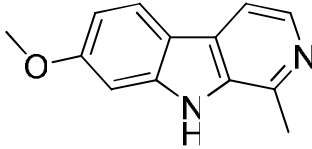
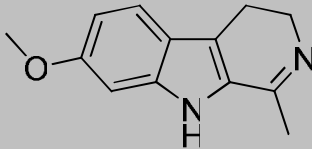
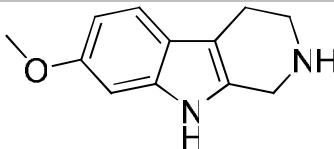
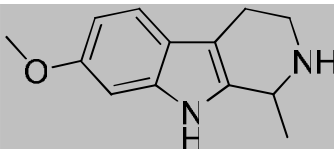
Figura 1 Structura generală și numerotarea moleculei de fenotiazină

2.2 Alcaloizi β -carboline

Cea mai veche aplicație a alcaloizilor β -carbolinei, mai specific a alcaloizilor hralmala, a fost utilizarea acestora de șamani din Amazonia, care au izolat alcaloizii din plantele indigene⁶ (de ex. *Banisteriopsis caapi*), și i-au folosit pentru rituale de curățarea corpului și sufletului..

2.2.1 Structura generală ai β -carbolinei și câteva exemple importante

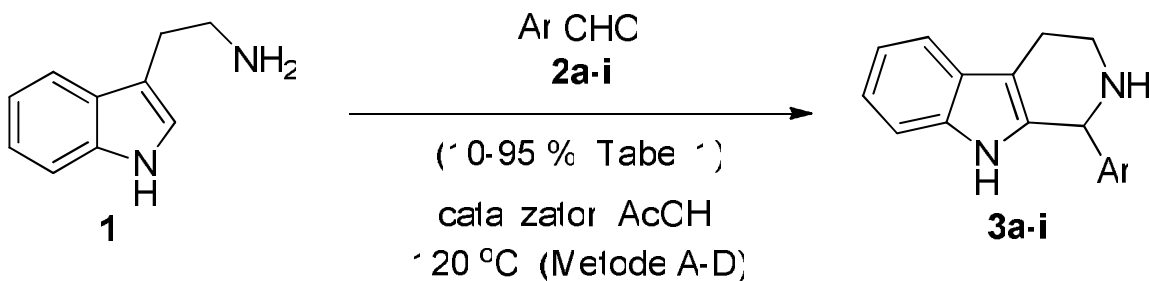
Table 1 Câteva β -carboline importante sunt prezentate în următorul tabel

Numele	R ₁	R ₂	R ₃	Structura
β -carbolină	H	H	H	
Triptolină	H	H	H	
Harmană	CH ₃	H	H	
Harmină	CH ₃	H	OCH ₃	
Harmalină (sau Telepatină)	CH ₃	H	OCH ₃	
Pinolină	H	OCH ₃	H	
Tetrahidroharmină	CH ₃	H H	OCH ₃	

3. Contribuții originale

3.1 Reacții Pictet-Spengler

În cercetarea noastră ne-am propus o evaluare comparativă a patru metodelor (Metoda A-D), care utilizează aldehide aromatice, ca substraturi și acid acetic ca solvent, la temperatura de reflux (120 ° C); am încercat mai multe protocoale eficiente cu randamente satisfăcătoare, cu timpul de reacție rezonabilă și cu procese de prelucrare ușoare pentru a sintetiza 1-aryl- β -carboline **3a-i** (Schema 1). Transformările **1** \rightarrow **3a-i** au fost mai întâi realizate în condiții clasice prin încălzirea reactanților în acid acetic pentru 2-3 ore (Metoda A: Tabelul 2). Când reacțiile au fost efectuate în prezența de catalizator, acid trifluor-acetic nu am măsurat nici o creștere semnificativă a randamentelor (Metoda B: Tabelul 1).



Schema 1 Sinteza 2,3,4,9-tetrahidro-1H-pirido[3, 4-b]indolilor

În această etapă ne-am propus utilizarea acidului boric suspendat în acid acetic (Metoda C: Tabelul 2), care au fost recunoscut ca un sistem catalitic eficient pentru reacții Biginelli⁷, corelate cu condensările Pictet-Spengler.

Metoda C s-a dovedit a fi mai bună decât metodele A și B, respectiv, rezultând randamente mai mari am încercat îmbunătățirea acestora prin iradiere în câmp de microunde a amestecului de reacție (Metoda D). În aceste condiții, reacțiile au fost finalizate în 30-60 minute (Tabelul 2). Iradierea prelungită și creșterea temperaturii a scăzut randamentul în produsul util. Este demn de menționat faptul că reacția cu aldehida **2e** efectuată prin metoda D are un randament relativ scăzut (45%), deși transformarea unui substrat cu caracter electrofil scăzut are randament bun, inclusiv cele mai sensibile, 10-metil-10H-fenotiazina-3 și 7 -carbaldehidizii (**2g-i**, tabelul 2) au adus randamente semnificativ mai mari. Pe de altă parte, transformările ale clorofenotiazinelor **2h, i** pot fi efectuate numai cu Metoda D folosind iradiere MW, dar am

obținut produse de descompunere nedefinite în reacția 2-cloro **2h** derivatului, care a condus la formarea **3h** în randament scăzut (10%) .

Table 2 Randamentele și timpii de reacție cu metodele folosite

Ar-CHO (2a-i)	Randament (%) / Timpul de reacție (min) Metoda								Produs
	A ^(a)		B ^(b)		C ^(c)		D ^(d)		
4-nitro-benzaldehidă (2a)	62	120	76	60	96	120	69	30	3a
4-chloro- benzaldehidă (2b)	79	120	73	60	75	60	74	30	3b
1-naftaldehidă (2c)	51	120	70	120	83	60	83	30	3c
4-metoxi benzaldehidă (2d)	72	180	84	60	65	90	75	30	3d
3,4-dimethoxi benzaldehidă (2e)	78	120	37	240	75	60	45	30	3e
3-metilbenzaldehydă (2f)	70	180	40	240	74	80	69	30	3f
10-metil-10 <i>H</i> -fenotiazin-3-carbaldehydă (2g)	52	360	69	240	83	300	95	30	3g
2-cloro-10-metil-10 <i>H</i> - fenotiazin-3- carbaldehydă (2h)							10	60	3h
8-cloro-10-metil-10 <i>H</i> - fenotiazin-3- carbaldehydă (2i)							48	60	3i
Acid 2-formil-benzoic (2j)					82	1440	96	60.	4
2-formil-5-metil-1 <i>H</i> -indol-3-acid carboxilic (2k)							62	120	5
3-formil-1 <i>H</i> -indol-4-acid carboxilic (2l)							55	120	6
4-formil-1 <i>H</i> -pirazol-5-acid carboxilic (2m)							79	120	7
ftalaldehidă (2n)							50	60	8

^(a)acid acetic (2 mL), 120 °C, încălzire normală, ^(b) acid trifluor acic (35 μL)/ acid acetic (2 mL), 120 °C, încălzire normală, ^(c) acid boric (35 mg)/ acid acetic (2 mL), 120 °C, încălzire convențională, ^(d) acid boric (35 mg)/ acid acetic (2 mL), 120 °C, 200 W, MW (mono mode).

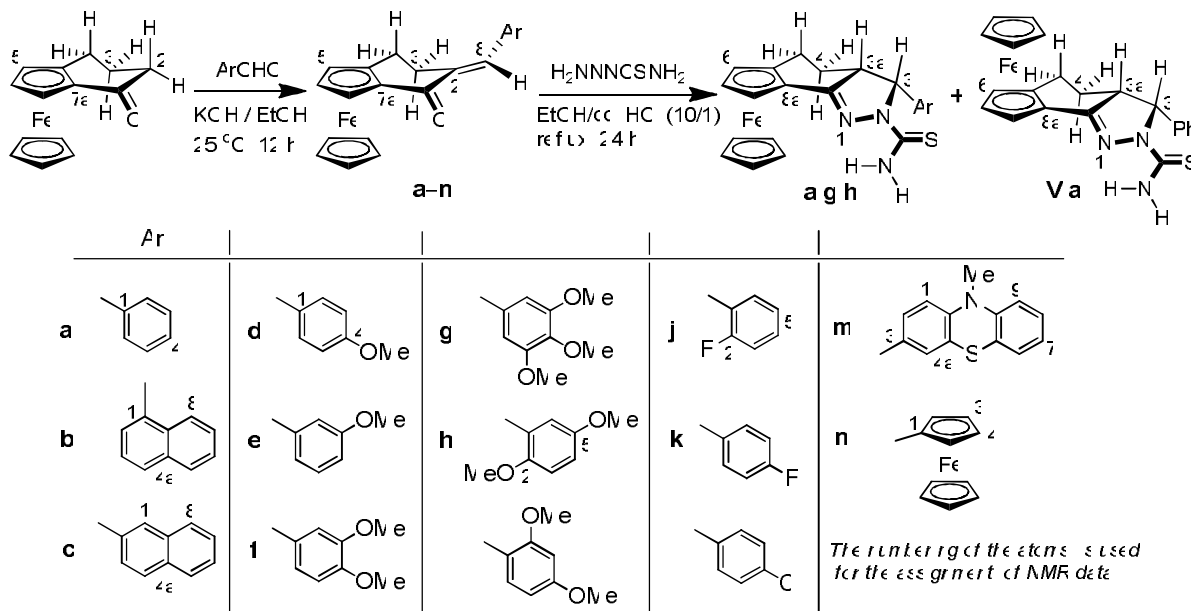
3.2 2-Arilideneferoceno[*e*]ciclohexanone și derivativi de 3-aryl-3,3a,4,5-tetrahydroferoceno [g]indazoli: sinteză, analiză RMN, raze x și calcule DFT

Cercetarea a fost extinsă în direcția compușilor cu unități de ferocen, în vederea obținerii de compuși cu relevanță biologică. Astfel au fost sintetizați și caracterizați structural a mai multe 2-arylidene-3,4-dihydroferoceno [*e*] ciclohex-1-enone (**II a-n**, Schema 2) și câteva derivativi de ferocene [g] indazoli ((**III a,g,h** and **IV a**, Schema 2), primii reprezentanți ai unui nucleu combinat de ferocen și heterociclicu, potrivit pentru funcționalizare în continuare, care implică gruparea tiocarbamoil în poziția 2. Pentru compușii noi este investigată activitatea antitumorală *in vitro* și activitate antimicrobială.

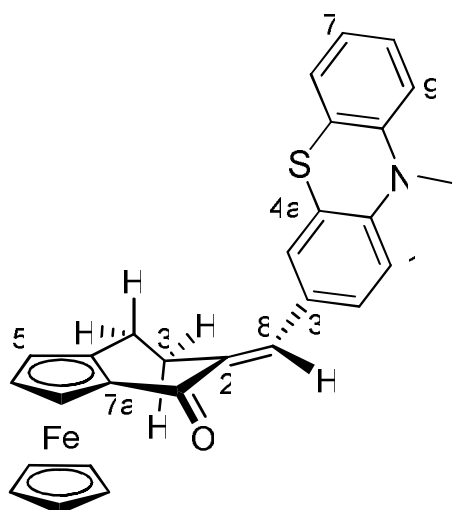
Procedurile generale

3.2.1 Sinteza calcoanelor noi și ai feroceno[*g*]indazolelor

Calcoanele **II a-n** au fost preparate prin condensarea a ferrocenociclohexenonei **I**⁸ cu randamente medii (27–62%). Reacțiile au fost efectuate, în etanol în prezența de unei cantități catalitice de hidroxid de potasiu(4%), la temperatura camerei. Cetona **I** a fost folosită în forma racemică, **II a-n** au fost și ele amestecuri racemice.



Schema 2 Calcoane noi și feroceno[*g*]indazoli



(E)-2-((10-metil-10H-fenotiazin-3-il)methylen)-3,4-dihidroferroceno[a]ciclo-hexan-1(2H)-onă (II m)

Solid portocaliu închis Randament: 0.387 g (27 %). Pt.: 104-107 °C; IR (cm⁻¹): 1651, 1571, 1461, 1402, 1329, 1280, 1256, 1140, 1184, 1002, 812, 746, 494; ¹H NMR (CDCl₃): 7.66 (d, *J*=2.2 Hz, 1H, H8); 7.30 (br d, *J*=8.2 Hz, 1H, H2'); 7.28 (br s, 1H, H4'); 7.21 (ddd, *J*=8.2, 7.4 and 1.3 Hz, 1H, H8'); 7.17 (dd, *J*=7.4 and 1.3 Hz, 1H, H6'); 6.98 (t, *J*=7.4 Hz, 1H, H7'); 6.86 (two overlapping d's, *J*=8.2 Hz, 2H, H1' and H9'); 4.94 (br s, 1H, H7); 4.58 (t, *J*=2.5 Hz, 1H, H6); 4.52 (br s, 1H, H5); 4.27 (s, 5H, η⁵-C₅H₅); 3.43 (s, 3H, NCH₃); 3.34 (ddd, *J*=15.0, 5.2 and 2.2 Hz, 1H, H4_{eq}); 3.12 (dddd, *J*=15.0, 11.7, 5.8 and 2.2 Hz, 1H, H3_{ax}); 2.68 (ddd, *J*=14.8, 5.8 and 2.5 Hz, 1H, H4_{ax}); 2.47 (ddd, *J*=14.8, 11.7 and 5.8 Hz, 1H, H4_{ax}); ¹³C NMR (CDCl₃): 194.6 (C1); 146.2 (C10a'); 145.6 (C9a'); 135.1 (C2); 134.2 (C8); 131.0 (C3'); 130.4 (C2'); 128.6 (C4'); 128.0 (C8'); 127.7 (C6'); 123.7 (C4a'); 123.27 (C5a'); 123.23 (C7'); 114.7 (C1'); 114.3 (C9'); 92.6 (C4a); 77.1 (C7a); 71.5 (C6); 70.8 (C5); 70.7 (η⁵-C₅H₅); 66.0 (C7); 27.9 (C3); 23.3 (C4); Anal. Calcd. for C₂₈H₂₃FeNOS (477.40): C: 70.44; H: 4.86; N, 2.93; S, 6.72; Found: C: 70.35; H: 4.90; N, 2.83; S, 6.75%.

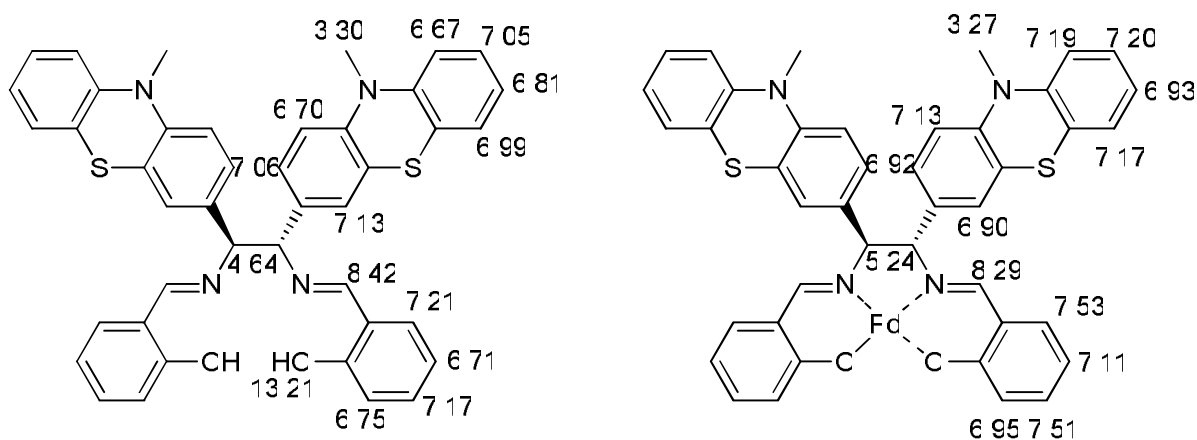
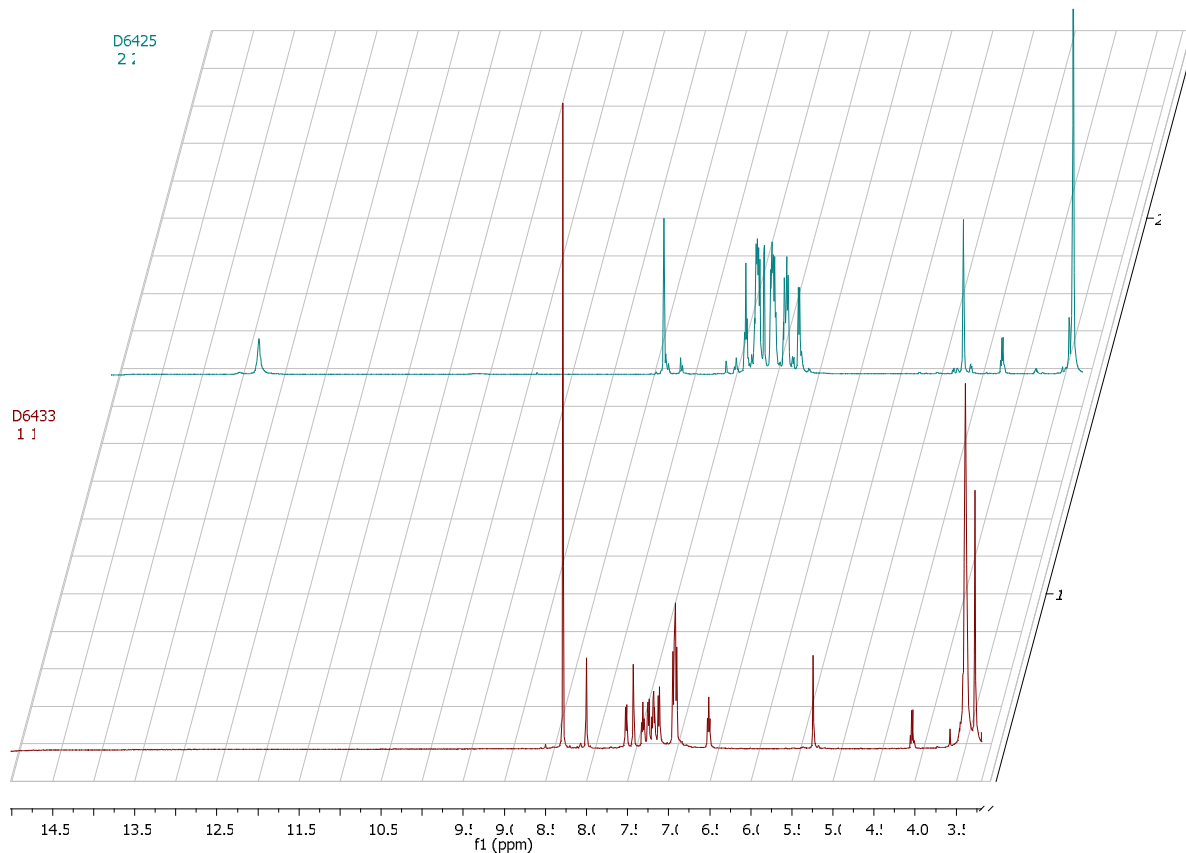


Figura 3 Compararea spectrelor ^1H RMN a ligandului (albastru) cu complexul de paladiu (roșu)

Comparând spectrul ^1H RMN în $\text{DMSO-}d_6$ al ligandului cu cel al complexului de paladiu e important să observăm, că dispăre semnalul protonului OH la 13,21 ppm, crește intensitatea semnalului protonului la 8,28 ppm (legat de carbonul de lângă legătura dublă azot-carbon), și semnalul la 4,64 ppm din ligand se schimbă la 5,24 ppm (protonii chirali), de aici se poate trage concluzia, că paladiul a format legături coordinative cu ligand.

5. Concluzii generale

Doua carbaldehide noi fenotiazinice au fost sintetizate și caracterizate, metodele din literatură au fost îmbunătățite, pentru a raționaliza costul materialelor prime.

Am perfectat sinteza unor alcaloizi aromatici beta-carbolinici, am găsit metode inovative de a le purifica, ușor și eficient, pentru compuși, care necesită cromatografie (ceea ce consumă timp, bani și solvenți).

Prin extinderea grupului de calcoane combinate cu ferocen și al feroceno[g]indazolelor cu ajutorul aldehydelor aromatice și reactivi hidrazinici, deschidem drumul pentru o librărie de substanțe noi, cu activitate biologică. Folosind un singur enantiomer din cetona **I** ca precursor, vom avea acces la forma enantiopură a compușilor racemici descriși în această contribuție. Elaborarea metodelor mai eficiente pentru sinteza și separarea calcoanelor de tip **II** și ciclizarea calcoanelor mai puțin reactive cu tiosemicarbazide este în studiu.

Din literatura recentă cu farmacoforii fenotiazinici se poate concluda, că nu sunt compuși în această clasă de substanțe, care ar fi folosiți în terapia anticancer, exemplele din studiul parcurs prezintă compuși, care potențiază efectul altor compuși, dar nu intră în interacțiune cu ADN-ul, de aceea noi am venit cu o altă concepție, un ligand tetradentat, coordonează cu ionii metalici, cu electronii din cele doi atomi de azot din partea de bază Schiff, și cu oxigenul fenolic după deprotonarea acestuia. Formarea complexului a fost confirmat prin metode spectroscopice (RMN, IR, UV-Vis), iar măsurătorile de raze x sunt în studiu pentru doi compuși sintetizați. Complexul de paladiu pare a fi promițător, are efecte citotoxice.

Controlarea unei reacții chimice nu e ușoară, lucrurile învățate cu aceste sinteze se poate aplica la crearea altor molecule, liganzi multidentati, care pot fi folosiți în cataliză, sau chemoterapie. Dorim să construim în viitorul apropiat complecși cu platină cu liganzii sintetizați, și să le evaluăm efectele anticancerine și citotoxice.

Am reușit să sintetizăm și să confirmăm structura mai multor compuși noi cu ferocen și fenotiazină, am publicat două articole în domeniul nostru și am găsit candidați pentru medicamente anticancer. Sperăm să ajute cercetarea noastră spre binele tuturor și să eliminăm o parte din problemele lumii moderne.

În total au fost sintetizați 52 de compuși, din care 8 au fost materii prime, 17 compuși deja cunoscuți în literatură, iar 36 sunt compuși noi. Am sintetizat două formil-fenotiazine încă

nedreșcise în literatură, 7 compuși noi prin reacții Pictet-Spengler, 21 de compuși noi cu ferocen, 2 liganzi chirali și 4 complecși noi cu fenotiazină.

Mulțumiri

Munca noastră la Universitatea Eötvös Loránd a fost finanțată de Hungarian Scientific Research Fund (OTKA K-83874) and the European Union and the European Social Fund (grant agreement no. TÁMOP 4.2.1/B-09/KMR-2010-0003).

Mulțumim mult suportul financiar a proiectului :

Investește în oameni !

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Axa prioritară 1. Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere

Domeniul major de intervenție 1.5. Programe doctorale și postdoctorale în sprijinul cercetării

Contract nr: POSDRU/88/1.5/S/60185: „Studii doctorale inovative într-o societate bazată pe cunoaștere”.

Mulțumim suportul proiectului Consiliul Național al Cercetării Științifice CNCSIS–UEFISCSU (proiect PN II - ID-PCCE-140/2008).

Bibliografie

1. Hendrich, A. B.; Wesołowska, O.; Motohashi, N.; Molnár, J.; Michalak, K., *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2003**, *304* (2), 260-265.
2. Bernthsen, A., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1883**, *16* (2), 2896-2904.
3. Bernthsen, A., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1883**, *16* (1), 1025-1028.
4. Schirmer, R. H.; Coulibaly, B.; Stich, A.; Scheiwein, M.; Merkle, H.; Eubel, J.; Becker, K.; Becher, H.; Muller, O.; Zich, T.; Schiek, W.; Kouyate, B., *REDOX REPORT* **2003**, *8* (5), 272-275.
5. Turner, T., *BMJ* **2007**, *334 Suppl 1* (suppl 1), s7.
6. Dana T. Aftab, L. M. B., Carson R. Loomis, and William N. Halt, *Molecular Pharmacology* **1991**, *40*, 798-805.
7. Nishizuka, Y., *FASEB journal : official publication of the Federation of American Societies for Experimental Biology* **1995**, *9* (7), 484-96.
8. Anderson, P. W.; McGill, J. B.; Tuttle, K. R., *Curr Opin Nephrol Hypertens* **2007**, *16* (5), 397-402.
9. Alcolea Palafox, M.; Gil, M.; Nunez, J. L.; Tardajos, G., *International Journal of Quantum Chemistry* **2002**, *89* (3), 147-171.
10. Litman, T.; Druley, T. E.; Stein, W. D.; Bates, S. E., *Cellular and Molecular Life Sciences* **2001**, *58* (7), 931-959.
11. Liu, R. H.; Sharom, F. J., *BIOCHEMISTRY* **1996**, *35* (36), 11865-11873.
12. Konya, A.; Andor, A.; Satorhelyi, P.; Nemeth, K.; Kurucz, I., *Biochem Biophys Res Commun* **2006**, *346* (1), 45-50.
13. Hollenstein, K.; Dawson, R. J.; Locher, K. P., *Curr Opin Struct Biol* **2007**, *17* (4), 412-8.
14. Okumura, H.; Nakazawa, J.; Tsuganezawa, K.; Usui, T.; Osada, H.; Matsumoto, T.; Tanaka, A.; Yokoyama, S., *Toxicology letters* **2006**, *166* (1), 44-52.
15. Jaszczyszyn, A.; Gasirowski, K.; Swiatek, P.; Malinka, W.; Cieslik-Boczula, K.; Petrus, J.; Czarnik-Matuszewicz, B., *Pharmacological Reports* **2012**, *64* (1), 16-23.
16. Rätsch, C., *The Encyclopedia of Psychoactive Plants: Ethnopharmacology and Its Applications*. Park Street Press: 2005.
17. Samoylenko, V.; Rahman, M. M.; Tekwani, B. L.; Tripathi, L. M.; Wang, Y. H.; Khan, S. I.; Khan, I. A.; Miller, L. S.; Joshi, V. C.; Muhammad, I., *Journal of ethnopharmacology* **2010**, *127* (2), 357-67.
18. Tipton, K. F.; Boyce, S.; O'Sullivan, J.; Davey, G. P.; Healy, J., *Curr Med Chem* **2004**, *11* (15), 1965-82.
19. Hare, M. L., *The Biochemical journal* **1928**, *22* (4), 968-79.
20. Orelan, L.; Hallman, J.; Damberg, M., *Curr Med Chem* **2004**, *11* (15), 2007-16.
21. Herraiz, T., *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 4900-4904.
22. Herraiz, T.; Chaparro, C., *Life sciences* **2006**, *78* (8), 795-802.
23. Barbara Hoefgen, M. D., Patrick Mohr, Astrid M. Schramm, Sherif A. F. Rostom, Hussein El-Subbagh, Peter M. Schweikert, D. R. R., Matthias U. Kassack, and Jochen Lehmann, *J. Med. Chem.* **2006**, (49), 760-769.
24. Hironori Tsuchiya, H. S. a. M. I., *Chem. Pharm. Bull.* **1999**, *47* (3), 440-443.
25. Herraiz, T., *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1996**, *44* (10), 3057-3065.
26. Herraiz, T., *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1998**, *46* (9), 3484-3490.

27. Herraiz, T.; Ough, C. S., *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1993**, *41* (6), 959-964.
28. Herraiz, T. H., Z.; Ough C. S., *J. Agric. Food Chem.* **1993**, *41*, 455-459.
29. Moura, D. J.; Richter, M. F.; Boeira, J. M.; Pegas Henriques, J. A.; Saffi, J., *Mutagenesis* **2007**, *22* (4), 293-302.
30. Harman, D., *Journal of Gerontology* **1956**, *11* (3), 298-300.
31. Van Raamsdonk, J. M.; Hekimi, S., *PLoS genetics* **2009**, *5* (2), e1000361.
32. Pictet, A.; Spengler, T., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1911**, *44* (3), 2030-2036.
33. Whaley, W. M.; Govindachari, T. R., The Pictet-Spengler Synthesis of Tetrahydroisoquinolines and Related Compounds. In *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc.: 1951; Vol. 6, pp 151-190.
34. Hahn, G.; Ludewig, H., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1934**, *67* (12), 2031-2035.
35. Cox, E. D.; Cook, J. M., *Chemical Reviews* **1995**, *95* (6), 1797-1842.
36. Beke, G.; Szabó, L. F.; Podányi, B., *Journal of Natural Products* **2002**, *65* (5), 649-655.
37. Cesati, R. R.; Katzenellenbogen, J. A., *Organic Letters* **2000**, *2* (23), 3635-3638.
38. Allen, M. S.; Hagen, T. J.; Trudell, M. L.; Codding, P. W.; Skolnick, P.; Cook, J. M., *Journal of Medicinal Chemistry* **1988**, *31* (9), 1854-1861.
39. Farzin, D.; Mansouri, N., *European neuropsychopharmacology : the journal of the European College of Neuropsychopharmacology* **2006**, *16* (5), 324-8.
40. Ya-Ching SHEN, C.-Y. C., Pei-Wen HSIEH, Chang-Yih DUH, Yat-Min LIN, and Chin-Lien Ko, *Chem. Pharm. Bull.* **2005**, *53* (1), 32—36.
41. Hotha, S.; Yarrow, J. C.; Yang, J. G.; Garrett, S.; Renduchintala, K. V.; Mayer, T. U.; Kapoor, T. M., *Angew Chem Int Ed Engl* **2003**, *42* (21), 2379-82.
42. Sunder-Plassmann, N.; Sarli, V.; Gartner, M.; Utz, M.; Seiler, J.; Huemmer, S.; Mayer, T. U.; Surrey, T.; Giannis, A., *Bioorganic & medicinal chemistry* **2005**, *13* (22), 6094-111.
43. Sun, C.-M.; Wu, C.-Y., *Synlett* **2002**, *2002* (10), 1709-1711.
44. Grigg, R.; Gunaratne, H. Q. N.; McNaghten, E., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I* **1983**, 185-187.
45. Bratulescu, G., *Tetrahedron Letters* **2008**, *49* (6), 984-986.
46. Hadjaz, F.; Yous, S.; Lebegue, N.; Berthelot, P.; Carato, P., *Tetrahedron* **2008**, *64* (42), 10004-10008.
47. Yokoyama, A.; Ohwada, T.; Shudo, K., *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (2), 611-617.
48. Saha, B.; Sharma, S.; Sawant, D.; Kundu, B., *Tetrahedron Letters* **2007**, *48* (8), 1379-1383.
49. Prajapati, D.; Gohain, M., *Synthetic Communications* **2008**, *38* (24), 4426-4433.
50. Aganofov, N. E., Dudin, A. V. , Preobrazhenskii, A. A. and Zhulin, V. M., *Russian Chemical Bulletin, International Edition* **2001**, *50* (3), 560-562.
51. Yu, J.; Wearing, X. Z.; Cook, J. M., *J Org Chem* **2005**, *70* (10), 3963-79.
52. Liu, F.; You, Q. D., *Synthetic Communications* **2007**, *37* (22), 3933-3938.
53. Csámpai, A.; Györfi, A. Z.; Túrós, G. I.; Sohár, P., *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694* (22), 3667-3673.
54. Drent, E., *Ferrocenes. Homogeneous Catalysis. Organic Synthesis. Materials Science. A. Togni and T. Hayashi, eds. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995. 540 pp. DM 248.00 ISBN 3-527-29048-6. WILEY-VCH Verlag: 2010; Vol. 115, p 448-449.*

55. Dombrowski, K. E.; Baldwin, W.; Sheats, J. E., *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *302* (3), 281-306.
56. Koepf-Maier, P.; Koepf, H., *Chemical Reviews* **1987**, *87* (5), 1137-1152.
57. Neuse, E. W.; Meirim, M. G.; Blom, N. F., *Organometallics* **1988**, *7* (12), 2562-2565.
58. Scarcia, V.; Furlani, A.; Longato, B.; Corain, B.; Pilloni, G., *Inorganica Chimica Acta* **1988**, *153* (1), 67-70.
59. Hill, D. T.; Girard, G. R.; McCabe, F. L.; Johnson, R. K.; Stupik, P. D.; Zhang, J. H.; Reiff, W. M.; Eggleston, D. S., *Inorganic Chemistry* **1989**, *28* (18), 3529-3533.
60. Motohashi, N.; Meyer, R.; Gollapudi, S. R.; Bhattiprolu, K. R., *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, *398* (3), 205-217.
61. Neuse, E. W.; Kanzawa, F., *Applied Organometallic Chemistry* **1990**, *4* (1), 19-26.
62. Houlton, A.; Roberts, R. M. G.; Silver, J., *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *418* (1), 107-112.
63. Top, S.; Tang, J.; Vessieres, A.; Carrez, D.; Provot, C.; Jaouen, G., *Chemical Communications* **1996**, (8), 955-956.
64. Delhaes, L.; Abessolo, H.; Biot, C.; Berry, L.; Delcourt, P.; Maciejewski, L.; Brocard, J.; Camus, D.; Dive, D., *Parasitol Res* **2001**, *87* (3), 239-44.
65. Klimova, T.; Klimova, E. I.; Martínez García, M.; Vázquez López, E. A.; Alvarez Toledano, C.; Toscano, A. R.; Ruíz Ramírez, L., *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *628* (1), 107-113.
66. Ma, H.; Hou, Y.; Bai, Y.; Lu, J.; Yang, B., *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *637-639* (0), 742-744.
67. Top, S.; Vessières, A.; Cabestaing, C.; Laios, I.; Leclercq, G.; Provot, C.; Jaouen, G., *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *637-639* (0), 500-506.
68. Gerard, J., *Current Medicinal Chemistry* **2004**, *11* (18), 2505-2517.
69. Weber, B.; Serafin, A.; Michie, J.; Van Rensburg, C.; Swarts, J. C.; Bohm, L., *Anticancer Res* **2004**, *24* (2B), 763-70.
70. Bincoletto, C.; Tersariol, I. L.; Oliveira, C. R.; Dreher, S.; Fausto, D. M.; Soufen, M. A.; Nascimento, F. D.; Caires, A. C., *Bioorganic & medicinal chemistry* **2005**, *13* (8), 3047-55.
71. Hillard, E.; Vessieres, A.; Thouin, L.; Jaouen, G.; Amatore, C., *Angew Chem Int Ed Engl* **2005**, *45* (2), 285-90.
72. Moriuchi, T., Hirao, T., Ferrocene-Peptide Bioconjugates. In *Bioorganometallic Chemistry*, Simonneaux, G., Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006: Heidelberg, 2006; Vol. 17, p 143.
73. Biot, C.; Glorian, G.; Maciejewski, L. A.; Brocard, J. S., *J Med Chem* **1997**, *40* (23), 3715-8.
74. Loev, B.; Flores, M., *JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY* **1961**, *26* (9), 3595-3595.
75. Popp, F. D.; Roth, S.; Kirby, J., *Journal of Medicinal Chemistry* **1963**, *6* (1), 83-85.
76. Osella, D.; Ferrali, M.; Zanello, P.; Laschi, F.; Fontani, M.; Nervi, C.; Cavigiolio, G., *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *306* (1), 42-48.
77. van Staveren, D. R.; Metzler-Nolte, N., *Chem Rev* **2004**, *104* (12), 5931-85.
78. Neuse, E., *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2005**, *15* (1), 3-31.
79. Allardyce, C. S.; Dorcier, A.; Scolaro, C.; Dyson, P. J., *Applied Organometallic Chemistry* **2005**, *19* (1), 1-10.

80. Fouda, M. F. R.; Abd-Elzaher, M. M.; Abdelsamaia, R. A.; Labib, A. A., *Applied Organometallic Chemistry* **2007**, *21* (8), 613-625.
81. Zsoldos-Mady, V.; Csampai, A.; Szabo, R.; Meszaros-Alapi, E.; Pasztor, J.; Hudecz, F.; Sohar, P., *ChemMedChem* **2006**, *1* (10), 1119-25.
82. Károlyi, B. I.; Bősze, S.; Orbán, E.; Sohár, P.; Drahos, L.; Gál, E.; Csámpai, A., *Molecules* **2012**, *17* (3), 2316-2329.
83. Gaina, L.; Csampai, A.; Turos, G.; Lovasz, T.; Zsoldos-Mady, V.; Silberg, I. A.; Sohar, P., *Organic & Biomolecular Chemistry* **2006**, *4* (23), 4375-4386.
84. Abrán, Á.; Csámpai, A.; Böcskei, Z.; Sohár, P., *Tetrahedron* **1999**, *55* (17), 5441-5448.
85. Túrós, G.; Csámpai, A.; Czugler, M.; Wamhoff, H.; Sohár, P., *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *634* (2), 122-130.
86. Túrós, G.; Csámpai, A.; Lovász, T.; Györfi, A.; Wamhoff, H.; Sohár, P., *European Journal of Organic Chemistry* **2002**, *2002* (22), 3801-3806.
87. Csámpai, A.; Túrós, G.; Kudar, V.; Simon, K.; Oeynhausien, H.; Wamhoff, H.; Sohár, P., *European Journal of Organic Chemistry* **2004**, *2004* (4), 717-723.
88. Kiss, K.; Csámpai, A.; Sohár, P., *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *695* (15-16), 1852-1857.
89. Gál, E.; Cristea, C.; Silaghi-Dumitrescu, L.; Lovász, T.; Csámpai, A., *Tetrahedron* **2010**, *66* (52), 9938-9944.
90. Csámpai, A.; Abrán, Á.; Kudar, V.; Túrós, G.; Wamhoff, H.; Sohár, P., *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690* (3), 802-810.
91. Gyömöre, Á.; Csámpai, A., *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696* (8), 1626-1631.
92. Manfredini, S.; Bazzanini, R.; Baraldi, P. G.; Guarneri, M.; Simoni, D.; Marongiu, M. E.; Pani, A.; La Colla, P.; Tramontano, E., *Journal of Medicinal Chemistry* **1992**, *35* (5), 917-924.
93. Katayama, H.; Oshiyama, T., *Canadian Journal of Chemistry* **1997**, *75* (6), 913-919.
94. Park, H. J.; Lee, K.; Park, S. J.; Ahn, B.; Lee, J. C.; Cho, H.; Lee, K. I., *Bioorganic & medicinal chemistry letters* **2005**, *15* (13), 3307-12.
95. L. CECCHI, F. M., G. PALAZZINO, G. FILACCHIONI, G. PORRETTA, *FARMACO* **1984**, *39*, 888 - 900.
96. L. CECCHI, F. M., G. PALAZZINO, G. FILACCHIONI, G. PORRETTA, *FARMACO* **1984**, *39*, 953-962.
97. Güniz Küçükgülzel, Ş.; Rollas, S.; Erdeniz, H.; Kiraz, M.; Cevdet Ekinci, A.; Vidin, A., *European Journal of Medicinal Chemistry* **2000**, *35* (7-8), 761-771.
98. Genin, M. J.; Allwine, D. A.; Anderson, D. J.; Barbachyn, M. R.; Emmert, D. E.; Garmon, S. A.; Graber, D. R.; Grega, K. C.; Hester, J. B.; Hutchinson, D. K.; Morris, J.; Reischer, R. J.; Ford, C. W.; Zurenko, G. E.; Hamel, J. C.; Schaadt, R. D.; Stapert, D.; Yagi, B. H., *Journal of Medicinal Chemistry* **2000**, *43* (5), 953-970.
99. Bekhit, A., *European Journal of Medicinal Chemistry* **2003**, *38* (1), 27-36.
100. Garg, H. G.; Singhal, A.; Mathur, J. M. L., *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1973**, *62* (3), 494-496.
101. Rathelot, P.; Azas, N.; El-Kashef, H.; Delmas, F.; Di Giorgio, C.; Timon-David, P.; Maldonado, J.; Vanelle, P., *Eur J Med Chem* **2002**, *37* (8), 671-9.
102. Eid AI, K. M., Fahmy HH., *J. Pharm. Belg.* **1978**, *33*, 303.
103. Menozzi, G.; Mosti, L.; Fossa, P.; Mattioli, F.; Ghia, M., *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1997**, *34* (3), 963-968.

104. Bhat, B. A.; Dhar, K. L.; Puri, S. C.; Saxena, A. K.; Shanmugavel, M.; Qazi, G. N., *Bioorganic & medicinal chemistry letters* **2005**, *15* (12), 3177-80.
105. L. V. Snegur, V. N. B., A. A. Simenel, Yu. S. Nekrasov, L. A. Ostrovskaya, and N. S. Sergeevac, *Russian Chemical Bulletin, International Edition* **2010**, *59* (12), 2167-2178.
106. Dyson, P. J.; Sava, G., *Dalton Trans* **2006**, (16), 1929-33.
107. Williams, D. S.; Atilla, G. E.; Bregman, H.; Arzoumanian, A.; Klein, P. S.; Meggers, E., *Angew Chem Int Ed Engl* **2005**, *44* (13), 1984-7.
108. Gormen, M.; Plažuk, D.; Pigeon, P.; Hillard, E. A.; Plamont, M.-A.; Top, S.; Vessières, A.; Jaouen, G., *Tetrahedron Letters* **2010**, *51* (1), 118-120.
109. Dubar, F.; Khalife, J.; Brocard, J.; Dive, D.; Biot, C., *Molecules* **2008**, *13* (11), 2900-7.
110. Supan, C.; Mombo-Ngoma, G.; Dal-Bianco, M. P.; Ospina Salazar, C. L.; Issifou, S.; Mazuir, F.; Filali-Ansary, A.; Biot, C.; Ter-Minassian, D.; Ramharter, M.; Kremsner, P. G.; Lell, B., *Antimicrobial agents and chemotherapy* **2012**, *56* (6), 3165-73.
111. Pfeiffer, P.; Breith, E.; Lübbe, E.; Tsumaki, T., *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1933**, *503* (1), 84-130.
112. Tsumaki, T., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1938**, *13* (2), 252-260.
113. Diehl, H.; Hach, C. C.; Bailar, J. C., Bis(N,N'-Disalicylaethylenediamine)- μ - Aquodocobalt(II). In *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc.: 1950; pp 196-201.
114. Barkelew, C. H.; Calvin, M., *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68* (11), 2257-2262.
115. Calvin, M.; Bailes, R. H.; Wilmarth, W. K., *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68* (11), 2254-2256.
116. Calvin, M.; Barkelew, C. H., *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68* (11), 2267-2273.
117. Hughes, E. W.; Wilmarth, W. K.; Calvin, M., *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68* (11), 2273-2278.
118. Wilmarth, W. K.; Aranoff, S.; Calvin, M., *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68* (11), 2263-2266.
119. Smith, T. D.; Pilbrow, J. R., *Coordination Chemistry Reviews* **1981**, *39* (3), 295-383.
120. Smith, T. D.; Ruzic, I. M.; Tirant, S.; Pilbrow, J. R., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1982**, (2), 363-372.
121. Caputo, C. A.; Jones, N. D., *Dalton Transactions* **2007**, (41), 4627.
122. Daly, A. M.; Renahan, M. F.; Gilheany, D. G., *Organic Letters* **2001**, *3* (5), 663-666.
123. Deng, L.; Jacobsen, E. N., *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57* (15), 4320-4323.
124. Getzler, Y. D. Y. L.; Mahadevan, V.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W., *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (7), 1174-1175.
125. Jacobsen, E. N., *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33* (6), 421-431.
126. Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L., *ChemInform* **1991**, *22* (50), no-no.
127. McGarrigle, E. M.; Gilheany, D. G., *Chemical Reviews* **2005**, *105* (5), 1563-1602.
128. Palucki, M.; Pospisil, P. J.; Zhang, W.; Jacobsen, E. N., *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (20), 9333-9334.
129. Yoon, T. P.; Jacobsen, E. N., *Science* **2003**, *299* (5613), 1691-3.
130. Zhang, H.; Xiang, S.; Li, C., *ChemInform* **2005**, *36* (29), no-no.
131. Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (7), 2801-2803.

132. Hyunwoo Kim, M. S., Alan J. Lough, and Jik Chin, *Organic Letters* **2009**, *11* (1), 157-160.
133. Jik Chin, F. M., Nirusha Thavarajah, Donghyung Lee, Alan Lough, and Doo Soo Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15276-15277.
134. Kim, H. J.; Kim, H.; Alhakimi, G.; Jeong, E. J.; Thavarajah, N.; Studnicki, L.; Koprianiuk, A.; Lough, A. J.; Suh, J.; Chin, J., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (47), 16370-1.
135. Kiss, K.; Holczbauer, T.; Czugler, M.; Sohár, P.; Bodor, A.; Csámpai, A., *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, *706-707*, 46-51.
136. Ronald Gust, I. O., Diana Posselt, and Klaus Sommer, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 5837-5846.
137. Li, Y.; Yang, Z.-y., *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362* (13), 4823-4831.
138. Ansari, K. I.; Kasiri, S.; Grant, J. D.; Mandal, S. S., *Journal of biomolecular screening* **2011**, *16* (1), 26-35.
139. Rosalind A. Rosenthal, B. F., Richard P. Hill, Karl D. Huffman, Zelmira Lazarova, Javed Mahmood, Meetha Medhora, Robert Molthen, John E. Moulder, Stephen T. Sonis, Philip J. Tofilon and Susan R. Doctrow, *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry* **2011**, *11*, 359-372.
140. Azam, M.; Hussain, Z.; Warad, I.; Al-Resayes, S. I.; Khan, M. S.; Shakir, M.; Trzesowska-Kruszynska, A.; Kruszynski, R., *Dalton Trans* **2012**, *41* (35), 10854-64.
141. Proetto, M.; Liu, W.; Hagenbach, A.; Abram, U.; Gust, R., *Eur J Med Chem* **2012**, *53* (0), 168-75.
142. Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J., *Tetrahedron Letters* **1986**, *27* (3), 279-282.
143. Mingos, D. M. P.; Baghurst, D. R., *Chemical Society Reviews* **1991**, *20* (1), 1-47.
144. Kappe, C. O., *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (46), 6250-6284.
145. Kiss, K.; Csampai, A.; Sohar, P., *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *695* (15-16), 1852-1857.
146. Hoefgen, B.; Decker, M.; Mohr, P.; Schramm, A. M.; Rostom, S. A.; El-Subbagh, H.; Schweikert, P. M.; Rudolf, D. R.; Kassack, M. U.; Lehmann, J., *J Med Chem* **2006**, *49* (2), 760-9.
147. Becke, A. D., *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98* (2), 1372.
148. C. Lee, W. Y., and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789
149. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J., *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (45), 11623-11627.
150. Wiberg, K. B., *Journal of Computational Chemistry* **1986**, *7* (3), 379-379.
151. Hill, E. A.; Richards, J. H., *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83* (20), 4216-4221.
152. Etter, M. C.; MacDonald, J. C.; Bernstein, J., *Acta Crystallographica Section B* **1990**, *46* (2), 256-262.
153. Saenger, W.; Lindner, K., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1980**, *19* (5), 398-399.
154. Weber, E.; Josel, H. P., *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **1983**, *1* (1), 79-85.
155. Weber, E.; Csoregh, I.; Stensland, B.; Czugler, M., *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106* (11), 3297-3306.

156. Lóránd, T.; Kocsis, B.; Emôdy, L.; Sohár, P., *European Journal of Medicinal Chemistry* **1999**, *34* (11), 1009-1018.
157. Jagtap, P. G.; Degterev, A.; Choi, S.; Keys, H.; Yuan, J.; Cuny, G. D., *Journal of Medicinal Chemistry* **2007**, *50* (8), 1886-1895.
158. Pearson, R. G., *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*. Wiley-VCH:: Weinheim, Germany, 1997.
159. Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G., *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (31), 12974-12980.
160. Izumi, T.; Tamura, F.; Sasaki, K., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1992**, *65* (10), 2784-2788.
161. A. Jalon, F.; Lopez-Agenjo, A.; R. Manzano, B.; Moreno-Lara, M.; Rodriguez, A.; Sturm, T.; Weissensteiner, W., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, (22), 4031-4039.
162. Ketata, I., *Open Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *02* (02), 33-39.
163. Frisch, M. J. T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A., *GAUSSIAN 03, Rev. A. 1*. Gaussian, Inc: Pittsburgh, PA, 2003.
164. Yang, C. J.; Chang, Y. J.; Watanabe, M.; Hon, Y. S.; Chow, T. J., *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (9), 4040-4049.
165. Iwaoka, T.; Kondo, M., *Chemistry Letters* **1978**, *7* (7), 731-734.
166. Jovanovic, M. V.; Biehl, E. R.; De Meester, P.; Chu, S. S. C., *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1986**, *23* (3), 801-807.
167. Jovanovic, M. V. B., Edward R., *Organic Magnetic Resonance* **1984**, *22* (8), 491-504.
168. Ebdrup, S., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1998**, (6), 1147-1150.
169. Srinivasan, N.; Ganesan, A., *Chemical Communications* **2003**, (7), 916-917.