

1،3-دی سولفونیک اسید ایمیدازولیوم کلرید به عنوان کاتالیستی بسیار کارآمد برای سنتز N,N' -آلکیلیدین بیس آمیدها

سهیلا کمان ترکی و عبدالکریم زارع*

دانشگاه پیام نور، بخش شیمی، تهران، ص.پ. 19395-3697، ایران

تاریخ دریافت: 1397/9/29 تاریخ پذیرش: 1398/12/5

در این تحقیق، یک روش جدید و بسیار کارآمد برای سنتز N,N' -آلکیلیدین بیس آمیدها ارائه شده است. واکنش بین آلدهیدهای آروماتیک و آمیدهای نوع اول در حضور مایع یونی اسیدی 1،3-دی سولفونیک اسید ایمیدازولیوم کلرید ([Dsim]Cl) تحت شرایط بدون حلال، N,N' -آلکیلیدین بیس آمیدها را با بازده بالا در زمان کوتاه تولید کرد.

کلید واژه: N,N' -آلکیلیدین بیس آمید، مایع یونی اسیدی، 1،3-دی سولفونیک اسید ایمیدازولیوم کلرید ([Dsim]Cl)، واکنش بدون حلال، آلدهید آروماتیک، آمید نوع اول

مقدمه

کاتالیست از قبیل نانو $\text{SnCl}_4 \cdot \text{SiO}_2$ [25]، بوریک اسید [26]، کربن سولفون شده/کامپوزیت نانو نیتانیم دی اکسید [27]، هیدروکسی آباتیت [28]، p -تولون سولفونیک اسید [29]، هتروپولی-11-تنگستو-1-وانادوفسفریک اسید نشانده شده روی خاک طبیعی [30]، مونتموریلونیت K10 [31]، روی اکسید متصل شده به KIT-6 مغناطیسی [32]، مایع یونی اسیدی بر پایه کالیکس [4] رسورسینارن نشانده شده روی پلیمر [33]، $\text{NiFe}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -PPA [34]، سیلیکا سولفوریک اسید [35] و مولیبداتو سولفوریک اسید [35] گزارش شده است. اما، روش های گذشته برای سنتز این مشتقات آمیدی دارای معایبی مانند دمای بالای واکنش، بازده های متوسط، زمان های واکنش طولانی، روش سخت تهیه کاتالیست، استفاده از حلال های آلی سمی و فرار به عنوان محیط واکنش و عدم توافق با قواعد شیمی سبز هستند. بنابراین، با توجه به اهمیت بالای N,N' -آلکیلیدین بیس آمیدها و همچنین وجود معایبی در روش های گزارش شده برای تهیه آنها، ارائه کاتالیست های جدید برای این واکنش که فاقد این نقاط ضعف باشند، مهم می باشد.

با توجه به مطالب گفته شده، در این تحقیق، از مایع یونی اسیدی 1،3-دی سولفونیک اسید ایمیدازولیوم کلرید ([Dsim]Cl) به عنوان کاتالیستی بسیار کارآمد برای سنتز N,N' -آلکیلیدین بیس آمیدها از آریل آلدهیدها و آمیدهای نوع اول در شرایط بدون حلال استفاده شده است. این روش، معایب روش های قبلی را تا حدود زیادی برطرف می سازد.

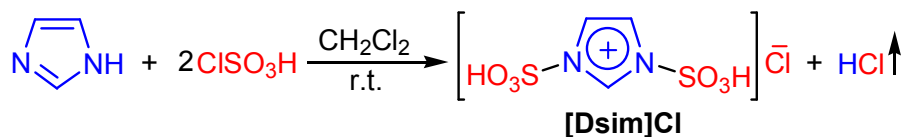
روش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاهها

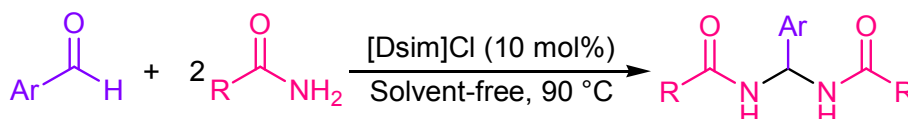
تمامی مواد اولیه و حلال هایی که در این تحقیق استفاده شده اند از شرکت مرک و فلوکا یا شرکت های ایرانی تهیه و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته اند. ترکیب های سنتز شده با داده های طیف سنجی و مقایسه نقطه ذوبشان با مقادیر گزارش شده در منابع شناسایی شدند. پیشرفت واکنش ها با کروماتوگرافی لایه نازک و با استفاده از ورقه های سیلیکاژل G/UV254 SIL پیگیری شد. نقاط ذوب محصول ها به وسیله دستگاه Buchi B-545 اندازه گیری شدند. طیف های ^1H NMR (500 MHz) و ^{13}C NMR (125 MHz) با طیف سنج FT-NMR مدل Bruker Avance DPX ثبت شدند.

مایع های یونی دسته مهمی از ترکیب های آلی هستند که دارای یک کاتیون آلی حجیم (و معمولاً نامتقارن) و یک آنیون معدنی یا آلی هستند و در دمای 100 درجه سانتی گراد یا پایین تر ذوب می شوند. این نمک های آلی دارای خواص بی نظیری مانند فشار بخار بسیار کم، پایداری گرمایی و شیمیایی بالا، حلالیت زیاد برای مواد آلی و معدنی، آتش گیر نبودن، مایع بودن در گستره وسیع دمایی و نقطه جوش بالا هستند. به علت این خواص ویژه، مایع های یونی کاربردهای فراوانی در صنایع و رشته های علمی مختلف پیدا کرده اند. تعدادی از کاربردهای آنها شامل استفاده به عنوان حلال و کاتالیست در واکنش های آلی [5-1]، کاربرد در الکتروشیمی [6]، استفاده در طیف سنجی و فرایندهای استخراج و جداسازی [7] و کاربرد در باطری [8] می باشد. در بین گروه های مختلف این ترکیب ها (خنثی، اسیدی و بازی)، مایع های یونی اسیدی به طور ویژه به عنوان کاتالیست در سنتز های آلی مورد استفاده قرار گرفته اند [3-5]. در بسیاری از سنتزها، استفاده از حلال های آلی فرار و سمی به عنوان محیط واکنش اجتناب ناپذیر است که این کار با اصول شیمی سبز سازگاری ندارد. یکی از بهترین روش ها برای حل این مشکل، انجام واکنش در شرایط بدون حلال می باشد که برتری های گوناگونی از قبیل: سنتز آسان تر، صرفه جویی در انرژی و زمان، بازده بالاتر، زمان واکنش کوتاه تر، استخراج و خالص سازی راحت تر محصول، افزایش مکان گزینی واکنش و جلوگیری از پسماند حلال یا کاهش آن، نسبت به انجام واکنش ها در حلال های آلی دارد [9-11].

ترکیب های دارای گروه عاملی آمید در صنایع شیمیایی و دارویی کاربردهای فراوانی دارند. بیس آمیدها گروه مهمی از این ترکیب ها هستند که در سنتز مواد زیستی پپتیددار و شبه پپتیدی و دیگر ترکیب های دارویی کاربرد وسیعی دارند [12-19]. همچنین، به عنوان لیگاند در واکنش اولمن برای سنتز مواد دارویی مورد استفاده قرار گرفته اند [20]. N,N' -آلکیلیدین بیس آمیدها زیرگروه پرکاربردی از بیس آمیدها می باشند که به طور نمونه به عنوان حشره کش [21] و داروی ضد تومور [22] به کار رفته اند. علاوه بر این، در پلیمره شدن [23] و جداسازی ایزومرهای زايلن [24] استفاده شده اند. یکی از بهترین روش های تهیه N,N' -آلکیلیدین بیس آمیدها، واکنش تراکمی بین آمید نوع اول و آلدهید می باشد. برای این واکنش چندین

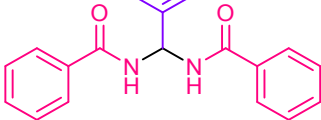


طرح 1. تهیه 3،1-دی سولفونیک اسید ایمیدازولیوم کلرید



طرح 2. سنتز N',N-آلکیلیدن بیس آمیدها

جدول 1. مطالعه اثر مقدار کاتالیست [Dsim]Cl، دما و حلال روی واکنش مدل

ردیف	مول درصد کاتالیست	حلال	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)	محصول
1	7	-	90	15	84	
2	10	-	90	10	97	
3	12/5	-	90	7	97	
4	10	-	80	15	89	
5	10	-	95	8	97	
6	10	اتیل استات	بازروانی	30	49	
7	10	اتانول	بازروانی	30	56	
8	10	استونیتریل	بازروانی	30	43	
9	10	دی متیل فرمامید	90	20	68	

(2 میلی مول)، 3،1-دی سولفونیک اسید ایمیدازولیوم کلرید (0/10 میلی مول، 0/026 گرم) اضافه و مخلوط حاصل به وسیله همزن شیشه‌ای در دمای 90 درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. پس از اتمام واکنش (ردیابی پیشرفت واکنش با TLC انجام شد)، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد، و رسوب حاصل در اتانول (95%) تبلور مجدد یافت تا محصول خالص تولید شد.

داده‌های طیفی برخی از محصولات

N,N'-(3-Bromophenyl)methylene)dibenzamide (2).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 7.00 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, methine CH), 7.36 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.47-7.50 (m, 5H, H_{Ar}), 7.52-7.58 (m, 3H, H_{Ar}), 7.67 (s, 1H, H_{Ar}), 7.92 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H, H_{Ar}), 9.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, 2NH); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 58.9, 122.1, 126.4, 128.1, 128.8, 129.8, 131.0, 131.1,

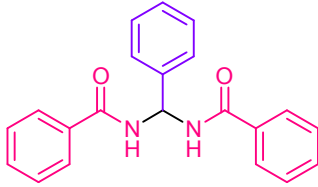
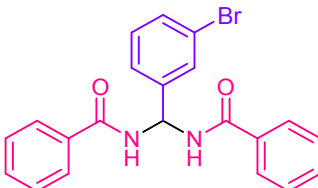
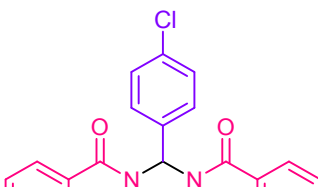
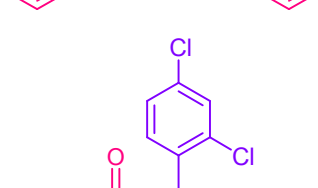
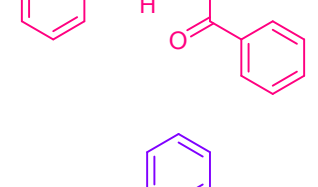
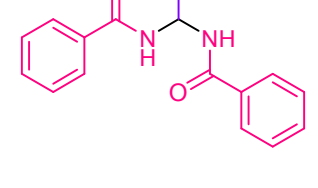
روش تهیه 3،1-دی سولفونیک اسید ایمیدازولیوم کلرید [Dsim]Cl

محلول کلروسولفونیک اسید (2/10 میلی مول، 1/189 گرم یا 0/680 میلی لیتر) در دی‌کلرومتان (20 میلی لیتر) قطره قطره به محلول ایمیدازول (5 میلی مول، 0/340 گرم) در دی‌کلرومتان (20 میلی لیتر) که در حال همزدن در دمای اتاق بود، اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت 12 ساعت در دمای محیط به هم زده شد (در این مدت، برای جلوگیری از جذب رطوبت، بالون محتوی مخلوط واکنش با لوله L مانند حاوی کلسیم کلرید پوشانده شد). سپس، محلول به مدت 5 دقیقه به حالت سکون در آمد و سرریز شد، مایع غلیظ باقیمانده با دی‌کلرومتان (20 میلی لیتر) شسته و خشک شد تا [Dsim]Cl با بازده 95 درصد به دست آمد (طرح 1) [36]. این واکنش در زیر هود انجام شد.

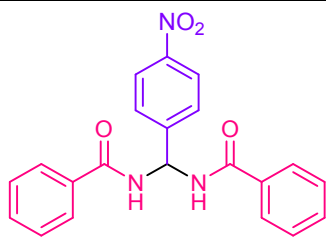
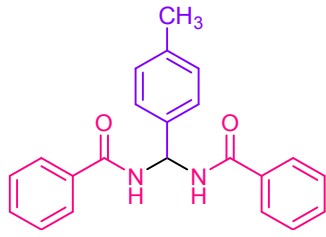
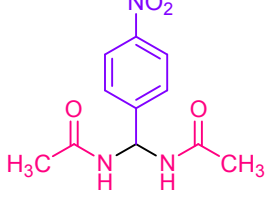
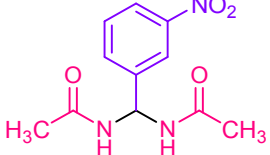
روش تهیه مشتق‌های *N',N*-آلکیلیدن بیس آمیدها

به مخلوطی از آرپال‌آلدهید (1 میلی مول) و آمید نوع اول

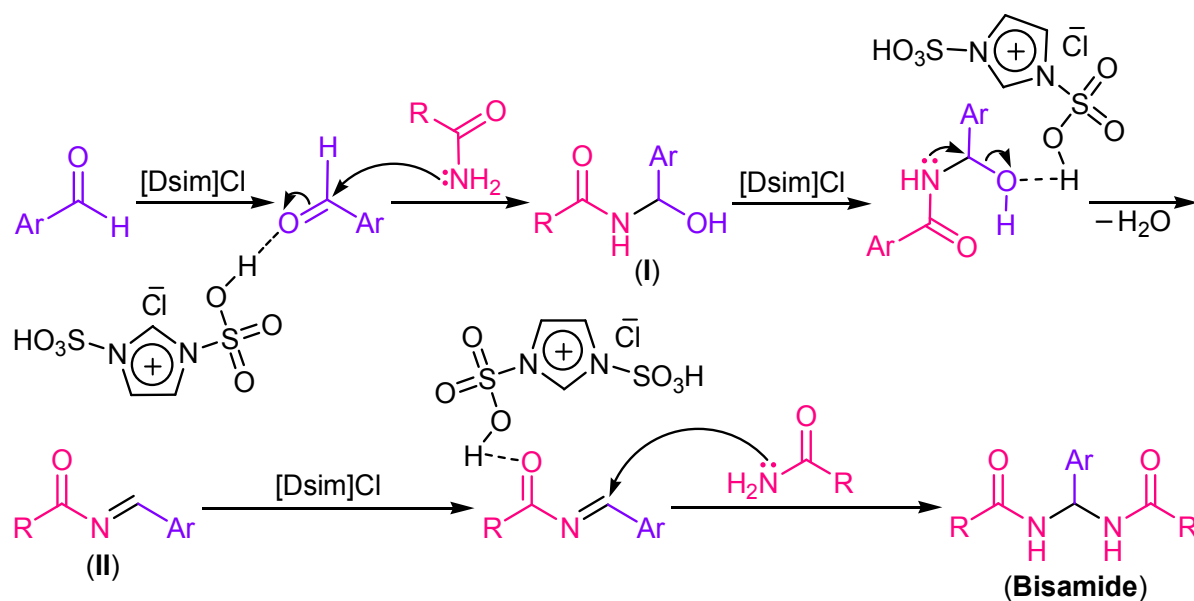
جدول 2. تهیه مشتقات مختلف *N,N*-آکیلیدین بیس‌آمید در حضور [Dsim]Cl (طرح 2)

شماره محصول	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب به دست آمده [گزارش شده °C] [Ref.]
1		15	91	[32] (221-220) 223-221
2		15	88	[32] (225-224) 223-221
3		20	92	[34] (252-250) 254-252
4		15	89	[34] (200-198) 202-200
5		20	96	[31] (259-257) 256-254
6		15	97	[25] (238-237) 238-236

جدول 2. ادامه

[31] (262-260) 262-260	97	10		7
[26] (240) 239-237	94	10		8
[33] (273-271) 275-273	89	20		9
[34] (232-230) 235-233	82	20		10

الف بازده جداسازی شده.



طرح 3. سازوکار پیشنهادی سنتز N,N' -آلکیلیدن بیس آمیدها

جدول 3. مقایسه نتایج به دست آمده از مایع یونی [Dsim]Cl با تعدادی از کاتالیست‌های گزارش شده برای تهیه N,N' -آلکیلین بیس‌آمیدها

مرجع	بازده (%)	زمان (دقیقه)	شرایط واکنش	کاتالیست
-	97	10	بدون حلال، 90 °C	[Dsim]Cl
[25]	94	115	n -هگزان، رفلاکس	SnCl ₄ .SiO ₂ نانو
[26]	60	30	دی‌کلرومتان، ریزموج	بوریک اسید
[27]	90	150	بدون حلال، 100 °C	C/TiO ₂ - SO ₃ H ^{الف}
[28]	94	120	استونیتریل، رفلاکس	هیدروکسی‌آپاتیت
[29]	90	60	بدون حلال، 100 °C	p -تولوئن سولفونیک اسید
[30]	92 ^ب	35	بدون حلال، 110 °C	HPVAC-20 ^ب
[31]	83	27	بدون حلال، 100 °C	مونتموریلونیت K10
[32]	96	10	بدون حلال، 60 °C	ZnO/KIT- 6@NiFe ₂ O ₄
[33]	91	20	تولون، بازروانی	مایع یونی اسیدی نشانه شده روی پلیمر
[34]	92	40	متانول، بازروانی	NiFe ₂ O ₄ @Si O ₂ -PPA
[35]	88	25	اتیل استات، بازروانی	سیلیکا سولفوریک اسید
[35]	89	25	اتیل استات، بازروانی	مولبیدات سولفوریک اسید

^{الف}کربن سولفات شده/کامپوزیت نینانیوم اکسید نانو. ^بهتروپلی-11-تنگستو-1-وانادوفسفریک اسید نشانه شده روی خاک طبیعی. ^جدر این کار، نتایج سنتز ترکیب 6 گزارش شده، زیرا محصول 7 در آن ساخته نشده است.

سازوکار تهیه N',N -آلکیلیدین بیس آمیدها در حضور مایع یونی اسیدی [Dsim]Cl

سازوکار پیشنهادی این سنتز (که توسط منابع شیمی تایید می‌گردد [33-35]) در طرح 3 نشان داده شده است. در ابتدا، هیدروژن اسیدی کاتالیست، باعث فعال شدن گروه کربونیل آلدئید شده و سپس، آمید حمله هسته‌دوستی به این گروه کربونیل انجام می‌دهد تا حدواسط I به دست آید. با حذف یک مولکول آب از I به کمک [Dsim]Cl، حدواسط II تولید می‌گردد. در آخر، افزایش هسته‌دوستی آمید به پیوند ایمینی حدواسط II (که توسط هیدروژن اسیدی کاتالیست فعال شده)، N',N -آلکیلیدین بیس آمید سنتز می‌شود. قدرت بالای کاتالیستی این مایع یونی می‌تواند به متناسب بودن قدرت اسیدی آن با این واکنش و همچنین داشتن دو گروه اسیدی مربوط باشد.

مقایسه کارایی [Dsim]Cl با کاتالیست‌های گزارش شده برای سنتز N',N -آلکیلیدین بیس آمیدها

در مطالعه‌های دیگر، نتایج (زمان، بازده، دما و شرایط واکنش) حاصل از کاتالیست [Dsim]Cl در سنتز محصول 7، با نتایج گزارش شده در تعدادی از مقالات برای تهیه این ترکیب مقایسه شد، نتایج این مقایسه در جدول 3 آورده شده است. همان‌طور که از این جدول پیداست، زمان و بازده کاتالیست حاضر نسبت به کاتالیست‌های دیگر مناسب‌تر می‌باشد، دمای واکنش نیز پایین‌تر از اکثر کاتالیست‌هاست. علاوه بر این، در این روش، از حلال‌های آلی به عنوان محیط واکنش استفاده نشده است.

نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، در این پژوهش، مایع یونی اسیدی 3،1-دی سولفونیک اسید ایمیدازولیوم کلرید به عنوان کاتالیستی همگن برای سنتز N',N -آلکیلیدین بیس آمیدها از آلدئیدهای آروماتیک و آمیدهای نوع اول معرفی شد. مزایای این روش، کارآمدی، عمومیت، بازده بالای محصول‌ها، زمان کوتاه واکنش، سادگی، ارزان بودن، سهولت تهیه کاتالیست و انجام واکنش در شرایط بدون حلال می‌باشند.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از فراهم ساختن مواد شیمیایی، وسایل و تجهیزات لازم برای انجام این پژوهش توسط دانشگاه پیام نور، صمیمانه قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- 1) A.S. Bronyca Clare, D.R. Mac Farlane Ionic Liquids (Topics in Current Chemistry), B. Kirchner (Ed.), Springer, 2010.
- 2) P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

132.1, 134.1, 143.4, 166.2.

N,N' -(4-Methylphenyl)methylene)dibenzamide (8).
 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 2.31 (s, 1H, CH₃), 7.01 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, methine CH), 7.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.36 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.48-7.51 (m, 4H, H_{Ar}), 7.55-7.59 (m, 2H, H_{Ar}), 7.91 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H, H_{Ar}), 9.00 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, 2NH); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 21.3, 59.1, 127.0, 128.1, 129.0, 129.4, 132.1, 134.5, 137.4, 138.1, 166.1.

نتایج و بحث

بهینه‌سازی شرایط واکنش

برای بهینه‌سازی شرایط واکنش مانند مقدار کاتالیست، دما و حلال، واکنش بین بنزآمید (2 میلی‌مول) و 4-نیتروبنزآلدئید (1 میلی‌مول) به عنوان مدل در حضور مقادیر مختلف 3،1-دی سولفونیک اسید ایمیدازولیوم کلرید در محدوده دمایی 80-95 درجه سانتی‌گراد در شرایط بدون حلال و نیز در چند حلال (2 میلی‌لیتر) انجام شد (طرح 2)؛ نتایج حاصل در جدول 1 خلاصه شده است. مقدار 10 مول درصد کاتالیست، دمای 90 درجه سانتی‌گراد و شرایط بدون حلال به عنوان شرایط بهینه انتخاب شدند (جدول 1، ردیف 2). همان‌طور که جدول 1 نشان می‌دهد انجام واکنش با مقدار کمتر [Dsim]Cl یا در دمای پایین‌تر، بازده را کاهش و زمان واکنش را افزایش داد (جدول 1، ردیف‌های 1 و 4). همچنین، افزایش مقدار کاتالیست (تا 12/5 مول درصد) یا دما (تا 95 درجه سانتی‌گراد)، زمان واکنش را کمی کوتاه‌تر کرد (جدول 1، ردیف‌های 3 و 5)؛ ولی، با توجه به این که یکی از اهداف این کار پژوهشی، انجام واکنش در حضور مقدار کمتر کاتالیست در دمای پایین‌تر بود و این که افزایش مقدار کاتالیست یا دما، تاثیر بسیار کمی روی کاهش زمان داشت، مقدار 10 مول درصد کاتالیست و دمای 90 درجه سانتی‌گراد به عنوان شرایط بهینه برگزیده شد. انجام واکنش در حلال هم نتایج خوبی نداد (جدول 1، ردیف‌های 6-9).

سنتز مشتق‌های مختلف N',N -آلکیلیدین بیس آمید

برای ارزیابی کارایی و عمومیت کاتالیست، آریل آلدئیدهای مختلف (بنزآلدئید و آلدئیدهای آروماتیک دارای استخلاف‌های هالوژن، الکترون-کشنده و الکترون‌دهنده) با بنزآمید (و همچنین استامید) تحت شرایط بهینه واکنش داده شدند؛ نتایج در جدول 2 آورده شده است. همان‌طور که از جدول 2 مشخص است، تمام آلدئیدها به خوبی واکنش داده و محصول‌های مربوطه را در زمان‌های کوتاه با بازده بالا تولید کردند. آلدئیدهای دارای استخلاف الکترون‌کشنده نیترو بازده بیشتری را دادند (ترکیب‌های 5-7). همچنین، بنزآمید بازده بالاتری را نسبت به استامید داد (ترکیب‌های 9 و 10). طبق نتایج به دست آمده، مایع یونی 3،1-دی سولفونیک اسید ایمیدازولیوم کلرید کاتالیستی بسیار کارآمد و عمومی برای تهیه N',N -آلکیلیدین بیس آمیدها می‌باشد.

- 18) J.W. Bode, *Curr. Opin. Drug. Discovery* 9 (2006) 765.
- 19) M. Rodriguez, P. Dubreuil, J.P. Bali, J. Martinez, J. *Med. Chem.* 30 (1987) 758.
- 20) J.P. Wan, Y.F. Chai, J.M. Wu, Y.J. Pan, *Synlett* 19 (2008) 3068.
- 21) F.C. Sumera, *Kimika* 10 (1994) 1.
- 22) A.S. Tomcufcik, S.D. Willson, A.W. Vogel, US Patent (1963) 3,085,940.
- 23) D.L. Murfin, K. Hayashi, L.E. Miller, *J. Polym. Sci. A* 8 (1970) 1967.
- 24) A.T. Coscia, US Patent (1963) 3,114,784.
- 25) B.F. Mirjalili, M.A. Mirhoseini, *J. Chem. Sci.* 125 (2013) 1481.
- 26) G. Harichandran, S. D. Amalraj, P. Shanmugam, *J. Iran. Chem. Soc.* 8 (2011) 298.
- 27) M. Kour, S. Paul, *New J. Chem.* 39 (2015) 6338.
- 28) G. Ramachandran, R. Saraswathi, M. Kumarraja, P. Govindaraj, T. Subramanian, *Synth. Commun.* 48 (2018) 216.
- 29) M. Anary-Abbasinejad, M.H. Mosslemin, A. Hassanabadi, S. Tajik Safa, *Synth. Commun.* 40 (2010) 2209.
- 30) K. Selvakumar, T. Shanmugaprabha, M. Kumaresan, P. Sami, *Synth. Commun.* 47 (2017) 2115.
- 31) T.L. Lambat, S.S. Deo, F.S. Inam, T.B. Deshmukh, A.R. Bhat, *Karbala Int. J. Modern Sci.* 2 (2016) 63.
- 32) H.R. Saadati-Moshtaghin, F.M. Zonoz, M.M. Amini, *J. Solid State Chem.* 260 (2018) 16.
- 33) A. Mouradzadegun, S. Elahi, F. Abadast, *RSC Adv.* 4 (2014) 31239.
- 34) B. Maleki, M. Baghayeri, *RSC Adv.* 5 (2015) 79746.
- 35) F. Tamaddon, H. Shooroki-Kargar, A.A. Jafari, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 368 (2013) 66.
- 36) M.A. Zolfigol, A. Khazaei, A.R. Moosavi-Zare, A. Zare, V. Khakyzadeh, *Appl. Catal. A: Gen.* 400 (2011) 70.
- 3) R.L. Vekariya, *J. Mol. Liq.* 227 (2017) 44.
- 4) J.P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3508.
- 5) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A: Gen.* 373 (2010) 1.
- 6) P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2238.
- 7) J. Pavlinac, M. Zupan, K.K. Laali, S. Stavber, *Tetrahedron* 65 (2009) 5625.
- 8) J.R. Nair, F. Colò, A. Kazzazi, M. Moreno, D. Bresser, R. Lin, F. Bella, G. Meligrana, S. Fantini, E. Simonetti, G.B. Appetecchi, S. Passerini, C. Gerbaldi, *J. Power Sources* 412 (2019) 398.
- 9) M. Beyrati, A. Hasaninejad, *Tetrahedron Lett.* 58 (2017) 1947.
- 10) A. Zare, M. Merajoddin, A.R. Moosavi-Zare, M. Zarei, M.H. Beyzavi, M.A. Zolfigol, *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 2365.
- 11) A. Selka, N.A. Levesque, D. Foucher, O. Clarisse, F. Chemat, M. Touaibia, *Org. Process Res. Dev.* 21 (2017) 60.
- 12) X.-L. Wang, X.-T. Sha, G.-C. Liu, N.-L. Chen, Y. Tian, *Cryst. Eng. Comm.* 17 (2015) 7290.
- 13) M.-N. Chang, X.-K. Yang, P.M. Chhetri, J.-D. Chen, *Polymers* 9 (2017) 691.
- 14) R.S. Mulla, M.S. Beecroft, R. Pal, J.A. Aguilar, J. Pitarch-Jarque, E. García-España, E. Lurie-Luke, G.J. Sharples, J.A.G. Williams, *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 7137.
- 15) S.A. Ramachandran, P.S. Jadhavar, S.K. Miglani, M.P. Singh, D.P. Kalane, A.K. Agarwal, B.D. Sathe, K. Mukherjee, A. Gupta, S. Haldar, M. Raja, S. Singh, S.M. Pham, S. Chakravarty, K. Quinn, S. Belmar, I.E. Alfaro, C. Higgs, S. Bernales, F.J. Herrera, R. Rai, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 27 (2017) 2153.
- 16) T. Yamazaki, K.I. Nunami, M. Goodman, *Biopolymers* 31 (1991) 1513.
- 17) M. Goodman, H. Shao, *Pure Appl. Chem.* 68 (1996) 1303.