

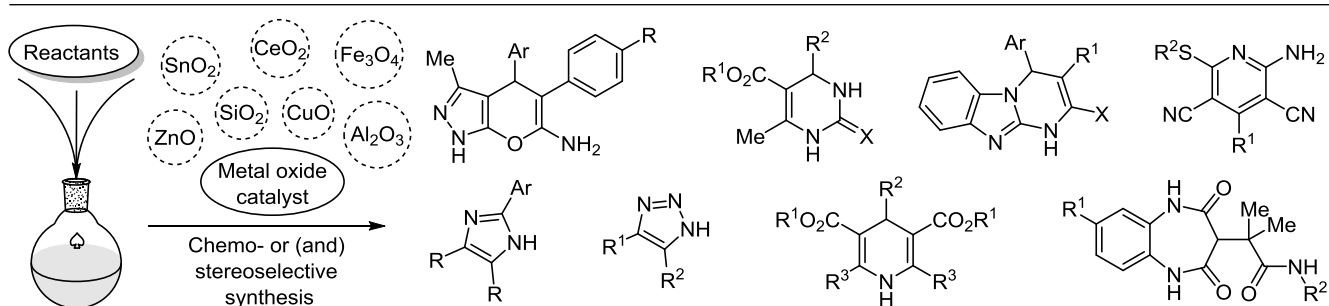
Оксиды металлов в многокомпонентном синтезе гетероциклов

Ольга В. Федорова¹, Юлия А. Титова^{1,2*}, Ирина Г. Овчинникова¹

¹ Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. Софьи Ковалевской, 22/20, Екатеринбург 620108, Россия
e-mail: fedorova@ios.uran.ru

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия; e-mail: titova@ios.uran.ru

Поступило 31.05.2021
Принято после доработки 2.09.2021



В обзоре обсуждаются перспективы использования оксидов металлов в качестве гетерогенных катализаторов многокомпонентных реакций, приводящих к фармакологически значимым гетероциклическим соединениям. Рассмотрены публикации 2013–2021 гг. Материал систематизирован в соответствии с числом атомов в целевом гетероцикле.

Ключевые слова: гетероциклические соединения, оксиды металлов, гетерогенный катализ, многокомпонентные реакции, стереоселективный синтез, хемоселективный синтез.

Главное преимущество многокомпонентных реакций (МКР), в которых реагенты последовательно и согласованно взаимодействуют друг с другом, заключается в отсутствии необходимости выделения промежуточных соединений. Традиционный многостадийный синтез связан с разделением и очисткой промежуточных веществ на каждом этапе, при этом каждая стадия требует соответствующих растворителей и/или катализаторов, зачастую необходима защита и снятие защиты определенных функциональных групп.^{1,2}

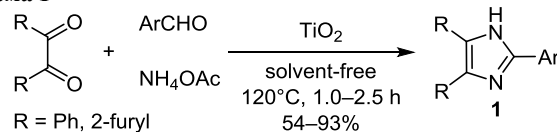
Известно, что многие МКР, приводящие к гетероциклическим соединениям, протекают в присутствии гетерогенных катализаторов. В этом отношении интересны оксиды металлов, способные повышать хемо- и стереоселективность различных химических реакций.³ Синтетическая доступность, возможность регулирования кислотно-основных свойств их поверхности, устойчивость к дезактивации, а также способность к регенерации – отличительные особенности, которые позволяют успешно использовать оксиды металлов в качестве катализаторов в лабораторных и промышленных процессах.^{4,5} В обзоре приведены

данные по пяти-, шести- и семичленным азаетероциклам, а также замещенным имидазопиридинам и конденсированному пиранам.

Синтез 2,4,5-триарилимидазолов

Замещенные 2,4,5-триарилимидазолы **1**, известные широким спектром биологической активности,⁶ были получены взаимодействием 1,2-дикетонов с ацетатом аммония и ароматическим альдегидом в присутствии коммерчески доступного оксида титана (схема 1).⁷ При нагревании смеси указанных реагентов в отсутствие растворителя наблюдалось увеличение выходов целевых продуктов в сравнении с известными методами. При этом после пяти циклов использования оксидного катализатора его активность снизилась незначительно (выход уменьшился с 93 до 84%).

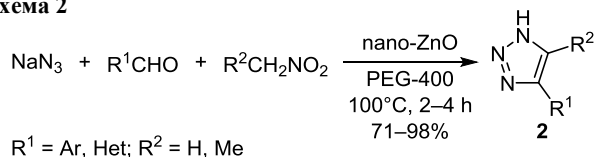
Схема 1



Синтез замещенных 4-арил-1*H*-1,2,3-триазолов

В качестве нового катализатора синтеза биологически активных 1,2,3-триазолов⁸ с участием альдегида, нитроалкана и азид натрия (схема 2) предложен наноразмерный оксид цинка.⁹ Данный подход распространен на широкий ряд ароматических и гетероароматических альдегидов. Нагревание реагентов в полиэтиленгликоле PEG-400 при 100°C в течение 2–4 ч позволило получить целевые продукты **2** с выходами до 98%. Показано, что морфология и кристаллическая структура nano-ZnO сохраняется после 4-кратного использования, что подтверждается его высокой каталитической эффективностью.

Схема 2

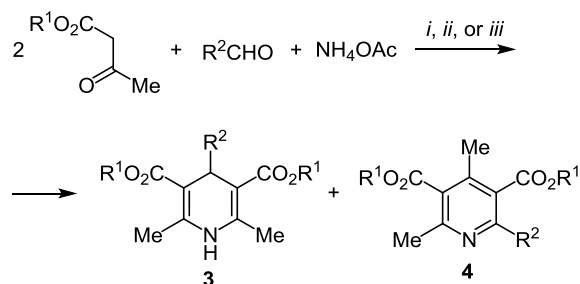


Синтез замещенных 1,4-дигидропиридинов (реакция Ганча)

Реакция Ганча – конденсация β-дикарбонильных соединений с альдегидами и аммиаком – приводит к 1,4-дигидропиридинам (схема 3) и их производным, обладающим кардиотропным, противотуберкулезным, противовоспалительным, антиконвульсантным и др. действием.¹⁰

Взаимодействие эфиров ацетоуксусной кислоты с разнообразными по природе альдегидами и ацетатом аммония было исследовано в присутствии оксида марганца или церия без растворителя (схема 3).¹¹ Показано, что в отсутствие катализатора реакция идет неселективно, приводя к образованию смеси продуктов **3** и **4** ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}$), соотношение которых мало зависит от температуры. Напротив, в присутствии CeO_2 при 80°C основным продуктом реакции является 1,4-дигидропиридин **3** (выход 74%), а при 40°C преимущественно образуется нехарактерный для реакции Ганча 2-фенилпиридин **4** (выход 91%).¹¹

Схема 3



$\text{R}^1 = \text{Me, Et, } i\text{-Pr}; \text{R}^2 = \text{Alk, Ar, Het}$

i: CeO_2 or Mn_2O_7 , 25–100°C, 1–6 h, solvent-free (GC: **3/4** 3/97–3/1)¹¹

ii: Fe_3O_4 or nano- Fe_3O_4 , 80°C, 5–46 h, solvent-free (72–94%)¹²

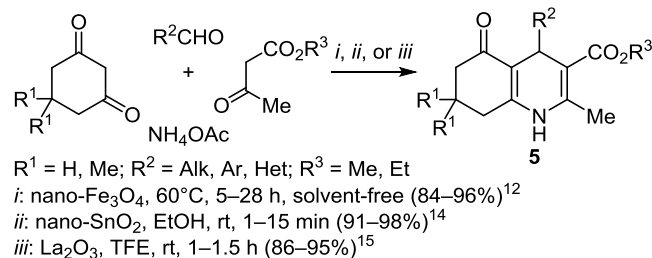
iii: 3D- Al_2O_3 or powder Al_2O_3 , MW, 120°C, 0.5–1 h (61–94%)¹³

Использование оксида железа в качестве катализатора повышает хемоселективность этой реакции: выходы целевых продуктов **3** при этом достигают 94%, а соединение **4** в реакционной смеси не обнаруживается (схема 3).¹² В присутствии массивного и наноразмерного Fe_3O_4 (нано- Fe_3O_4) выходы несколько лучше, а время реакции сокращается. Например, выход соединения **3** ($\text{R}^1 = \text{Et}, \text{R}^2 = \text{Ph}$) в присутствии нано- Fe_3O_4 за 5 мин составил 92%, а в присутствии массивного Fe_3O_4 за 10 мин – 89%.

Описано применение в этой реакции и оксида алюминия, напечатанного на 3D-принтере (3D- Al_2O_3) из коммерчески доступного Al_2O_3 с последующим спеканием (схема 3).¹³ При воздействии микроволнового излучения и температуре 120°C реакция Ганча завершается через 0.5–1.0 ч с выходом 87–94%. Показано, что выход соединения **3** ($\text{R}^1 = \text{Et}, \text{R}^2 = \text{Ph}$) в присутствии 3D- Al_2O_3 выше, чем в присутствии массивного Al_2O_3 либо в отсутствие катализатора (94, 79 и 74% соответственно).

Наноразмерный оксид олова (нано- SnO_2) эффективно катализирует четырехкомпонентную реакцию Ганча – конденсацию димедона, алкилацетоацетата и ацетата аммония с различными альдегидами (схема 4) – и позволяет проводить ее в мягких условиях с превосходными выходами. При этом не только повышается хемоселективность реакции, но и уменьшается ее продолжительность.¹⁴

Схема 4



Магнитные наночастицы Fe_3O_4 использовали в качестве недорогого и рециклизуемого катализатора этой же реакции (схема 4).¹² В присутствии нано- Fe_3O_4 реакцию проводили без растворителя при температуре 60°C в течение 5–28 ч. Выходы и время реакции в присутствии массивного и наноразмерного Fe_3O_4 сопоставимы. Например, при использовании нано- Fe_3O_4 выход соединения **5** ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{R}^3 = \text{Et}$) за 5 мин составил 94%, а в случае массивного Fe_3O_4 за 10 мин – 90%.

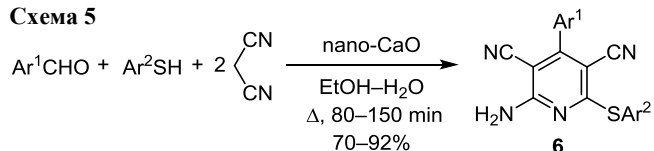
Оксид лантана (La_2O_3) также эффективно катализирует реакцию Ганча (схема 4). В 2,2,2-трифторэтанол (TFE) при комнатной температуре реакция заканчивается за 1–1.5 ч с выходами соединений **5** 86–95%.¹⁵

Для всех оксидных катализаторов отмечена возможность их повторного использования (4–10 раз) без заметного снижения каталитической активности. Количество используемого катализатора, как правило, составляет 1–10 моль. %.

Синтез замещенных пиридинов

Наноразмерный оксид кальция (нано-СаО) был использован в качестве основного катализатора трехкомпонентной конденсации альдегида, тиола и малонитрила. Полизамещенные пиридины **6** были получены с хорошими выходами за непродолжительное время (схема 5). Показано, что выходы целевого продукта в присутствии нано-СаО в два раза выше, чем в присутствии коммерчески доступного массивного СаО (соответственно 85 и 40%). При этом выходы соединений **6** ($\text{Ar}^1 = \text{Ar}^2 = \text{Ph}$) зависят от природы наноразмерного оксида и увеличиваются в ряду $\text{SiO}_2 < \text{Mn}_3\text{O}_4 < \text{CuO} < \text{NiO} < \text{CaO}$ от 40 до 85%.¹⁶

Схема 5

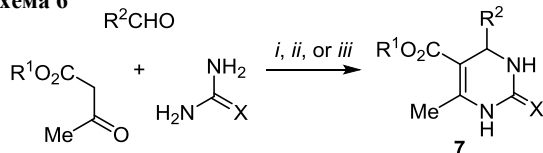


Синтез замещенных 3,4-дигидропиридин-2(1H)-онов (реакция Биджинелли)

Реакция Биджинелли позволяет получать 3,4-дигидропиридин-2(1H)-оны и их производные, которые, как известно, являются блокаторами кальциевых каналов, обладают противовирусной, противоопухолевой, антибактериальной, противотуберкулезной и противодиабетической активностью.¹⁷

Необходимо подчеркнуть, что проблема хемоселективности реакции Биджинелли остается актуальной, особенно для реакций с участием тиомочевин или гуанидина. Оксиды металлов позволяют успешно решать эту задачу. Наночастицы оксида меди действуют как эффективный катализатор реакции Биджинелли, приводя к образованию 3,4-дигидропиридинов **7** ($\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{Ar}$, $\text{X} = \text{O}$) с выходами 87–98% за 50–120 мин при нагревании в EtOH (схема 6).¹⁸

Схема 6



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Het}; \text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NH}$

i: nano-CuO, EtOH, 90°C, 50–120 min (87–98%)¹⁸

ii: La₂O₃, solvent-free, MW, 20–60 s (90–98%)¹⁹

iii: ZnO or nano-ZnO, solvent-free, 60°C, 10–16 h (59–95%)²⁰

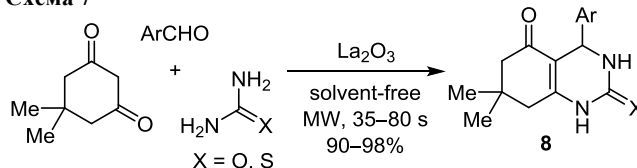
3,4-Дигидропиридины **7** ($\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{Ar}$, $\text{X} = \text{O}, \text{S}$) также были синтезированы в присутствии оксида лантана (La₂O₃) без растворителя при микроволновом облучении.¹⁹ По сравнению с классическим для реакции Биджинелли многочасовым нагреванием в спиртах, метод обеспечивает выходы до 98% за 20–60 секунд (схема 6).

При использовании наноразмерного (нано-ZnO) или массивного оксида цинка²⁰ в реакции Биджинелли без растворителя целевые продукты **7** ($\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{Ar}$, $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NH}$) были получены с выходами 59–95%, в

отсутствие катализатора выход составил лишь 20%. При микроволновом облучении (120–140°C) в воде в присутствии нано-ZnO или массивного ZnO вместо реакции Биджинелли реализуется реакция Ганча, приводящая к образованию соединения **3** ($\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = 4\text{-НОС}_6\text{H}_4$, 4-Ph, схема 3), что связано с полной диссоциацией мочевины до аммиака на поверхности оксидных катализаторов. Авторы цитируемой работы считают, что мочевины можно использовать как удобный источник аммиака в промышленном синтезе замещенных дигидропиридинов. В обеих реакциях (Биджинелли и Ганча) выходы целевых продуктов в присутствии нано-ZnO и массивного ZnO сопоставимы, однако требуемое количество нано-ZnO в два раза меньше, чем количество массивного ZnO (5 и 10 моль. %).²⁰

Разработан простой эффективный и экономичный метод синтеза замещенных октагидрохиназолинов **8** взаимодействием ароматических альдегидов, димедона и мочевины или тиомочевины в присутствии La₂O₃ в качестве катализатора (схема 7).²¹

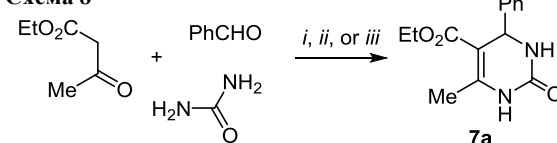
Схема 7



Для всех оксидных катализаторов реакции Биджинелли отмечена возможность их повторного использования (не менее 5 раз) при минимальном снижении каталитической активности. Количество используемого катализатора составляет 5–10 моль. %.

Асимметричная реакция Биджинелли. Известно, что оксиды металлов способны повышать стереокаталитическую активность хиральных индукторов в асимметричной реакции Биджинелли. Так, путем простого добавления к реакционной смеси двойного наноксида ZrO₂–SiO₂ удалось увеличить почти в полтора раза активность известного хирального индуктора ((2*S*,4*R*)-4-гидроксипролил)-(S)-1-фенилэтиламина (**9**)²² (схема 8), энантиомерный избыток (*ee*)

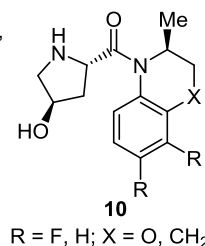
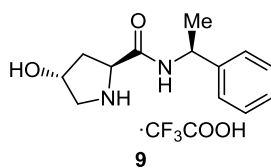
Схема 8



i: nano-ZrO₂–SiO₂, **9**, THF, rt, 40 h (36–82%, *ee* 46–54%)²³

ii: Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, nano-TiO₂–SiO₂, or Al₂O₃–TiO₂, **9**, THF, rt, 45 h (30–92%, *ee* 36–66%)²⁴

iii: SiO₂, ZrO₂, or nano-ZrO₂–SiO₂, **10**, THF, rt, 45 h (5–20%, *ee* 30–76%)²⁶



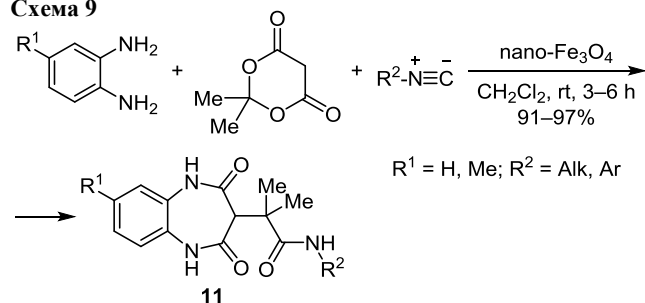
продукта реакции **7a** при этом увеличился с 39 до 54%.²³ Лучшее одновременное влияние на хемо- и стереоселективность реакции Биджинелли в присутствии индуктора **9** показал двойной наноксид TiO₂–SiO₂ (выход 92%, *ee* 66%).²⁴ Массивные оксиды по влиянию на стереоселективность могут давать сопоставимые результаты с наноразмерными оксидами. При этом наличие гетеросвязей Ti–O–Si, а также молекул активированной воды на поверхности катализатора оказалось важным фактором, влияющим на процессы сорбции и активации исходных реагентов и интермедиатов реакции Биджинелли.²⁵

При проведении реакции Биджинелли в присутствии производного 4-гидрокси-(2*S*)-пролина **10**, содержащего 1,2,3,4-тетрагидрохиолиновый фрагмент (R = H, X = CH₂, схема 8), энантиомерный избыток продукта **7a** составил 54%. Добавка наноразмерных оксидов SiO₂–ZrO₂ позволила увеличить значение *ee* до 76%. Предполагается, что ключевой ролью оксидного катализатора является создание дополнительного стерического контроля (наряду с хиральным индуктором) в переходном состоянии асимметрической реакции, что способствует преимущественному образованию одного из энантиомеров.²⁶

Синтез замещенных 1,5-бензодиазепинов

Описан высокоэффективный одnoreакторный синтез фармакологически значимых 1,5-бензодиазепинов²⁷ взаимодействием ароматических диаминов, кислоты Мельдрума и изоцианидов в присутствии наночастиц магнетита.²⁸ Производные бензодиазепина **11** были получены с отличными выходами при комнатной температуре (схема 9). Выход реакции без катализатора за 9 ч составил 62%, в присутствии HCl за 7 ч – 45%, в присутствии nano-Fe₃O₄ за 3 ч выход увеличился до 94%. Катализатор использовали повторно 6 раз без значительной потери активности.

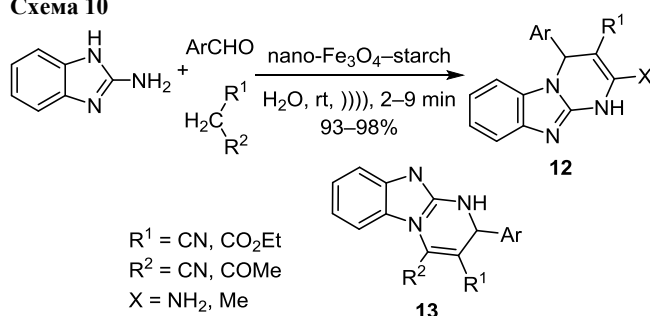
Схема 9



Синтез замещенных имидазопиримидинов

Наноразмерный оксид железа, обработанный крахмалом, использовали в реакции получения производных имидазопиримидина **12** (схема 10). Реакция ароматического альдегида, СН-активного соединения и 2-аминобензимидазола протекает в воде при комнатной температуре и ультразвуковом облучении.²⁹ Процесс завершается за 2–9 мин, причем катализатор можно повторно использовать 6 раз. В присутствии оксидного катализатора наблюдается высокая хемоселективность

Схема 10

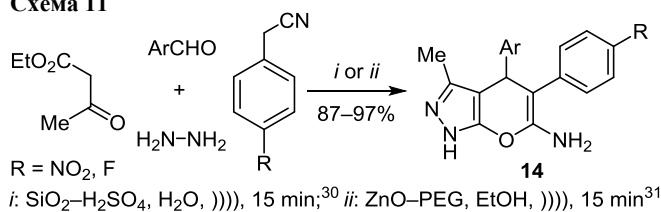


процесса: из возможных продуктов **12** и **13** образуются только имидазопиримидины **12**. Выходы целевых продуктов составили 93–98%. Необходимо подчеркнуть, что в отсутствие nano-Fe₃O₄ реакция не идет.

Синтез полизамещенных конденсированных пиранов

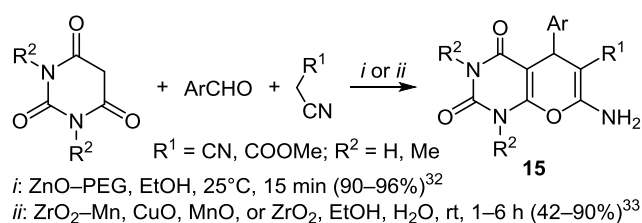
В качестве катализаторов МКР используются также оксиды металлов, модифицированные неорганическими или органическими соединениями методом пропитки (импрегнирования). Например, силикагель, модифицированный серной кислотой (SiO₂–H₂SO₄), оказался более эффективным катализатором, нежели исходный оксид кремния, в многокомпонентном синтезе пирано[2,3-*c*]пиразоламинов **14** (схема 11). Реакция с участием 4-нитро(фтор)фенилацетонитрила, этилацетоацетата и гидразина с разнообразными ароматическими альдегидами завершается за 15 мин в воде под воздействием ультразвука.³⁰ Выход соединения **14** (Ar = 4-CNC₆H₄, R = NO₂) в присутствии 10 моль. % катализатора составил 55% (SiO₂), 67% (H₂SO₄) и 97% (SiO₂–H₂SO₄). При использовании оксида цинка, модифицированного ПЭГ-400 (ZnO–PEG), пирано[2,3-*c*]пиразоламины **14** были получены с выходами 87–97%.³¹

Схема 11



Конденсацией ароматических альдегидов с малонитрилом или метилцианоацетатом (R¹ = CN, COOMe) и барбитуровой кислотой (R² = H) в присутствии ZnO–PEG получены замещенные пирано[2,3-*d*]пиримидины **15** (схема 12).³² Метод отличается коротким временем

Схема 12



реакции, превосходными выходами и возможностью повторного использования катализатора.

При применении оксида циркония, импрегнированного марганцем (ZrO_2-Mn), аналогичная реакция с диметилбарбитуровой кислотой ($R^2 = Me$) протекает в течение 1 ч.³³ В реакции с участием малонитрила ($R^1 = CN$) в присутствии ZrO_2-Mn в водном этаноле при комнатной температуре наблюдается почти двукратное увеличение выходов целевых продуктов **15** по сравнению с аналогичным взаимодействием в присутствии ZrO_2 .

В некоторых публикациях приводятся предположительные механизмы каталитического действия оксидов металлов в МКР и отмечается особая роль поверхности катализатора, на которой происходит сорбция и активация реагентов МКР или ее ключевых интермедиатов.^{12,16,18,24,26,28,29,31–33}

Как катализаторы МКР, приводящих к азаетероциклам, были использованы смешанные (двойные) оксиды металлов, например $Fe_3O_4-SiO_2$ или $MgO-ZrO_2$, которые описаны в отдельном обзоре.³⁴

Таким образом, оксиды металлов, имеющие активные центры различной природы, оказались перспективными катализаторами МКР, что связано с активацией реагентов – компонентов МКР – при сорбции на поверхности катализатора. Оксидные катализаторы позволяют повышать хемоселективность МКР и смягчать условия их проведения, иногда они способствуют превращениям, которые невозможны в их отсутствие. Кроме того, оксидные катализаторы являются новым классом "помощников" хиральных индукторов в реакции Биджинелли, способных заметно повышать стереокаталитическую активность некоторых производных L-пролина. Эти результаты указывают на перспективность изучения оксидов металлов и кремния в качестве катализаторов МКР и особенно в качестве гетерогенных промоторов асимметрических МКР, приводящих к гетероциклическим соединениям, в том числе энантиомерно чистым.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания АААА-А19-119011790130-3.

Список литературы

1. *Synthesis of Heterocycles via Multicomponent Reactions I*; Orru, R. V. A.; Ruijter, E., Eds.; Springer: Berlin, 2010.
2. Hulme, C.; Gore, V. *Curr. Med. Chem.* **2003**, *10*, 51.
3. Titova, Yu. A.; Fedorova, O. V.; Rusinov, G. L.; Charushin, V. N. *Russ. Chem. Rev.* **2015**, *84*, 1294. [*Успехи химии* **2015**, *84*, 1294.]
4. Védrine, J. C. *Chin. J. Catal.* **2019**, *40*, 1627.
5. Shirini, F.; Abedini, M. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *13*, 4838.
6. Rulhania, S.; Kumar, S.; Nehra, B.; Gupta, G. D.; Monga, V. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1232*, 129982.
7. Brahmachari, G.; Das, S. *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **2013**, *52B*, 387.

8. Bozorov, K.; Zhao, J.; Aisa, H. A. *Bioorg. Med. Chem.* **2019**, *27*, 3511.
9. Phukan, P.; Agarwal, S.; Deori, K.; Sarma, D. *Catal. Lett.* **2020**, *150*, 2208.
10. Sharma, V. K.; Singh, S. K. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 2682.
11. Alessandro, O.; Sathicq, Á. G.; Sambeth, J. E.; Thomas, H. J.; Romanelli, G. P. *Catal. Commun.* **2015**, *60*, 65.
12. Nasr-Esfahani, M.; Hoseini, S. J.; Montazerzohori, M.; Mehrabi, R.; Nasrabadi, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *382*, 99.
13. Azuaje, J.; Tubío, C. R.; Escalante, L.; Gómez, M.; Guitián, F.; Coelho, A.; Caamaño, O.; Gil, A.; Sotelo, E. *Appl. Catal., A* **2017**, *530*, 203.
14. Vahdat, S. M.; Chekin, F.; Hatami, M.; Khavarpour, M.; Bagheri, S.; Roshan-Kouhi, Z. *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 758.
15. Tekale, S. U.; Pagore, V. P.; Kauthale, S. S.; Pawar, R. P. *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25*, 1149.
16. Safaei-Ghomia, J.; Ghasemzadeha, M. A.; Mehrabi, M. *Sci. Iran., Trans. C* **2013**, *20*, 549.
17. Nagarajaiah, H.; Mukhopadhyay, A.; Moorthy, J. N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5135.
18. Prakash, S.; Elavarasan, N.; Venkatesan, A.; Subashini, K.; Sowndharya, M.; Sujatha, V. *Adv. Powder Technol.* **2018**, *29*, 3315.
19. Kuraitheerthakumaran, A.; Pazhamalai, S.; Gopalakrishnan, M. *Arabian J. Chem.* **2016**, *9*, S461.
20. Tamaddon, F.; Moradi, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *370*, 117.
21. Kuraitheerthakumaran, A.; Pazhamalai, S.; Manikandan, H.; Gopalakrishnan, M. *J. Saudi Chem. Soc.* **2014**, *18*, 920.
22. Xin, J.; Chang, L.; Hou, Z.; Shang, D.; Liu, X.; Feng, X. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 3177.
23. Krivtsov, I. V.; Titova, Yu. A.; Ilkaeva, M. V.; Avdin, V. V.; Fedorova, O. V.; Khainakov, S. A.; Garcia, J. R.; Rusinov, G. L.; Charushin, V. N. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *69*, 448.
24. Fedorova, O. V.; Titova, Yu. A.; Vigorov, A. Yu.; Toporova, M. S.; Alisienok, O. A.; Murashkevich, A. N.; Krasnov, V. P.; Rusinov, G. L.; Charushin, V. N. *Catal. Lett.* **2016**, *146*, 493.
25. Valova, M. S.; Koryakova, O. V.; Maksimovskikh, A. I.; Fedorova, O. V.; Murashkevich, A. N.; Alisienok, O. A. *J. Appl. Spectrosc.* **2014**, *81*, 402. [*Журн. прикл. спектроскопии* **2014**, *81*, 422.]
26. Titova, Yu. A.; Gruzdev, D. A.; Fedorova, O. V.; Alisienok, O. A.; Murashkevich, A. N.; Krasnov, V. P.; Rusinov, G. L.; Charushin, V. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 417. [*Химия гетероцикл. соединений* **2018**, *54*, 417.]
27. Arora, N.; Dhiman, P.; Kumar, S.; Singh, G.; Monga, V. *Bioorg. Chem.* **2020**, *97*, 103668.
28. Ghasemzadeh, M. A.; Ghasemi-Seresht, N. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 8625.
29. Verma, P.; Pal, S.; Chauhan, S.; Mishra, A.; Sinha, I.; Singh, S.; Srivastava, V. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1203*, 127410.
30. Govindaraju, S.; Tabassum, S. *Mater. Today: Proc.* **2021**, *45*, 3762.
31. Tabassum, S.; Sunaja Devi, K. R.; Govindaraju, S. *Mater. Today: Proc.* **2021**, *45*, 3898.
32. Tabassum, S.; Sunaja Devi, K. R.; Govindaraju, S. *Mater. Today: Proc.* **2021**, *45*, 3716.
33. Maddila, S. N.; Maddila, S.; van Zyl, W. E.; Jonnalagadda, S. B. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 37360.
34. Bhaskaruni, S. V. H. S.; Gangu, K. K.; Maddila, S.; Jonnalagadda, S. B. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1793.