

进展评述

天然生物质腰果壳液的分离研究进展

王 俊 李 珺 李翠勤* 施伟光

(东北石油大学化学化工学院 石油与天然气化工省重点实验室 大庆 163318)

摘 要 天然生物质腰果壳液中的主要组分腰果酚可替代石油酚, 广泛应用于油田、涂料等领域; 腰果酸和强心酚具有较高的反应活性, 通过化学改性, 可广泛应用于医药和材料领域, 且各组分均具有很好的生物降解性。然而, 各组分的精确分离成为腰果壳液广泛应用的关键。本文通过对国内外腰果壳液的分离方法的系统总结, 综述了腰果酚、腰果酸、强心酚的精细分离方法以及其优缺点, 并对各组分的应用前景进行了简单的介绍和展望, 为这类来源广泛的生物质的应用提供理论支持。

关键词 腰果壳液 分离方法 腰果酚 腰果酸 强心酚

Progress in Separation of Natural Cashew Nut Shell Liquid

Wang Jun, Li Jun, Li Cuiqin*, Shi Weiguang

(Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, School of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318)

Abstract Cardanol, anacardic acid and cardol are the major components of natural cashew nut shell liquid (CNSL) and possess good biological degradability. As substitute for petroleum phenol, cardanol has been widely employed in the oil field, coating field, and so on. Anacardic acid and cardol exhibit high chemical activities, so they can be extensively used in the pharmaceutical and polymer industries through chemical modification. However, their separation and purification from CNSL is the key for their applications. In this paper, some present separation methods for CNSL are summarized, and their applications are prospected.

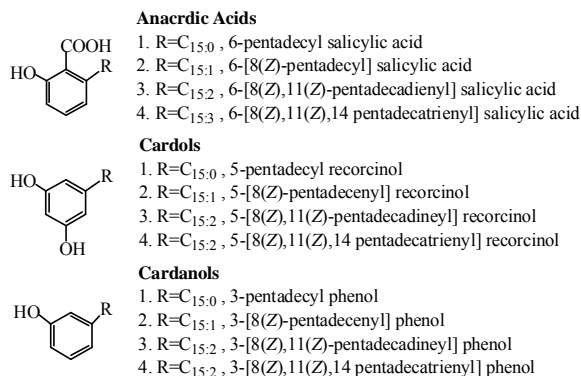
Keywords Cashew nut shell liquid, Separation methods, Cardanol, Anacardic acid, Cardol

腰果壳液(Cashew nut shell liquid, CNSL)是指腰果壳中大量酚类化合物的混合物, 是一种具有粘性和高发泡性的液体, 其主要成分是腰果酸(漆树酸或银杏酸)、腰果酚、强心酚和 2-甲基强心酚, 其中腰果酸的含量最高(75%), 分子式以及化学名称见图式 1^[1-6]。CNSL 价格低廉、来源广泛, 且其各种组分都具有重要的应用价值, 其中, 腰果酸具有良好的抗氧化性^[7]和抗肿瘤活性^[8], 可用在医药领域^[9, 10]; 腰果酚和强心酚具有较高的反应活性, 可作为合成涂料或树脂的共聚单体, 在材料领域具有广泛的应用前景^[5]。随着 CNSL 在工业中的广泛应用, 为了更好、更精细的合成腰果酚类衍生物, 腰果壳液各组分的进一步分离成为目前化学领域研究的热点之一。本文针对这种低廉生物质的各组分的市场需求, 综述了 CNSL 的分离方法, 并比较了它们的优缺点, 为这种低廉生物质的进一步工业化应用提供理论基础。

王 俊 男, 49 岁, 教授, 博士生导师, E-mail: wangjun1965@yeah.net。*联系人, 李翠勤 女, 副教授, 主要从事新型表面活性剂及合成材料助剂的结构与性能研究, E-mail: licuiqin78@163.com

黑龙江省教育厅科技公关项目(KY120124)资助

2014-09-25 收稿, 2014-12-29 接受



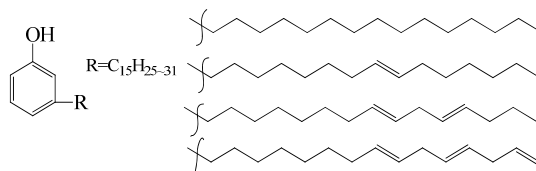
图式 1 CNSL 主要成分的化学式及名称

Scheme 1 Chemical structures of main components of CNSL

1 腰果酚的分离

早期人们对生物质的分离主要是采用物理蒸馏分离法,对于生物质 CNSL 各组分的分离最早也是采用该方法。1847 年,Stadeler 等^[1]最先报道了 CNSL 的主要成分是腰果酸,但是在 102~104℃腰果酸会发生脱羧反应生成腰果酚,因此,工业上高温处理后的 CNSL 中含量最多的是腰果酚。

1991 年,林金火等^[6]利用常压蒸馏法对 CNSL 进行了分离,首先低温时得到≤88℃的轻馏分;当釜温达 260℃以上时,得到(260±5)℃的主馏分(色度=8)。当蒸馏时的真空度为 2000Pa 时,可以收集到若干不同温度范围的馏分,其中温度为 140±5℃的主馏分中含有 75%的腰果酚。2007 年,胡家朋等^[12]研究发现,腰果酚的沸点较高,高温下容易聚合形成粘稠的聚合物,且常压下蒸馏得到的主馏分(腰果酚)含量较低,因此采用分段减压蒸馏法对 CNSL 进行分离,当蒸馏真空度为 0~500Pa、蒸馏温度为 140~230(±5)℃时,总馏出率可达 78%,且馏分中腰果酚的含量较高,该阶段馏分为淡黄色油状液体(色度=6)。他们进一步采用液-质联用分析了馏分的组成,发现主馏分主要有侧链含饱和、单烯、双烯和三烯的腰果酚,而且,真空度越高,总馏出率越高,主馏分腰果酚的含量也越大。2009 年,张玉玲等^[13]为了避免 CNSL 在高温下发生聚合反应,缩短了蒸馏时间,指出工业级分离腰果壳液的最佳条件为真空度 2000Pa、塔釜最高温度 240℃和操作时间 2.0h。他们对 200~220℃的馏分进行液相色谱-质谱分析的结果表明,该馏分主要为侧链饱和度不同的 4 种腰果酚(图式 2),分子量分别为 298、300、302、304,且质量比为 2.00:36.75:20.44:40.81。蒸馏分离法由于简单易行,且分离出的腰果酚纯度可达 90%^[14],成为了国内外分离 CNSL 中腰果酚的主要方法。



图式 2 含有不同双键数的腰果酚

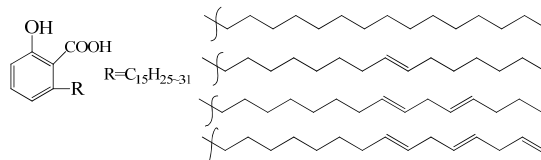
Scheme 2 Chemical structure of cardanols

2 腰果酸的分离

CNSL 中除了含有应用广泛的腰果酚外,还含有大量与腰果酚具有类似结构的腰果酸和强心酚。然而,采用蒸馏分离法时,由于温度较高,绝大部分腰果酸脱羧转变成了腰果酚,因此蒸馏分离法不能分离腰果酸,仅能将腰果酚与其它物质分离开^[6]。21 世纪以来,如何既高效、便捷地分离出 CNSL 中的腰果酸,又不破坏各化合物的结构及性能,成为了许多科研工作的关键。

2007 年, Philip 等^[15]采用超临界 CO₂ 分离法成功地从 CNSL 中分离出纯度达到 82% 腰果酸, 并确定了最佳分离条件^[16]: 萃取温度 50℃、萃取压力 300 bar、CO₂ 最小流速 5 g/min、CNSL: 固体吸附剂(1:2, w/w)。该方法分离 CNSL 的过程中, 腰果酸首先被洗脱出来, 这可能是相邻的苯酚和羧基基团之间形成了分子内氢键使其与固体吸附剂之间的结合力减弱所致。

与其他分离方法不同, 采用超临界 CO₂ 分离 CNSL 中的腰果酸不仅绿色环保, 而且无有机溶剂残留, 分离产物可直接用于医药领域, 但此分离方法的操作条件比较苛刻, 分离成本也比较高。



图式 3 含有不同双键数的腰果酸

Scheme 3 Chemical structure of anacardic acids

2010 年, Gómez-Caravaca 等^[17]采用固相萃取技术(SPE)(见图 1)分离出纯度高达 95% 的腰果酸, 他们选用硅胶为固定相, 先用正己烷-乙醚(8:2, v/v)溶液除去 CNSL 中的非极性馏分后, 再依次用正己烷-乙醚(1:1, v/v)和甲醇-乙酸(97:3, v/v)溶液洗脱, 回收洗脱液蒸干后得干燥产物。将产物溶于少量正己烷-2-丙醇(3:2, v/v)溶液中, 用 TLC 检测可知, 腰果酸存在于第二和第三馏分中。

与超临界 CO₂ 分离法相比, SPE 分离腰果酸方便快捷、成本低、纯度高, 可以直接用于精细加工。但是该方法只能分开保留性质有很大差别的化合物, 对 CNSL 中的同系物单体的分离比较困难。

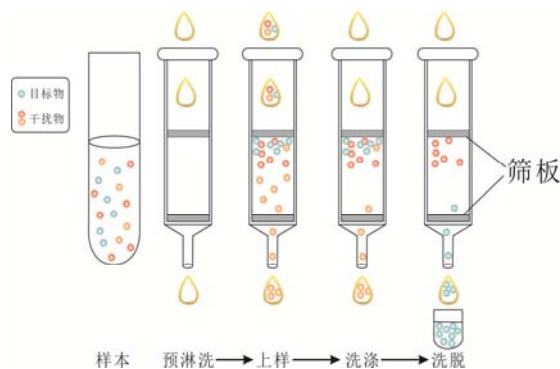


图 1 SPE 的分离步骤

Fig. 1 The separation steps of SPE

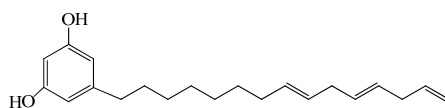
3 强心酚的分离

2001 年, Paramashivappa 等^[18]采用溶剂萃取法成功分离了 CNSL, 他们首先将 CNSL 溶解在含 5% 甲醇的水溶液中, 再加入过量的氢氧化钙, 使腰果酸与之反应生成腰果酚钙盐并析出; 用甲醇过滤和洗涤, 将含有强心酚和腰果酚的滤液收集后用液氨处理无酸的滤液, 再用己烷-乙酸乙酯(98:2, v/v)溶液萃取出腰果酚; 最后, 用乙酸乙酯-己烷(80:20, v/v)溶液萃取出强心酚。2002 年, Kumar 等^[19]改进了萃取分离方法, 将 CNSL 溶解于甲醇-氢氧化铵(8:5, v/v)溶液中, 加入己烷萃取, 有机层用含 5% 盐酸的水溶液洗涤后干燥、浓缩得到腰果酚; 再将甲醇氨溶液用乙酸乙酯-己烷(4:1, v/v)萃取, 同上步骤得到强心酚。将分离产物进行了液相色谱和质谱检测, 证实该方法可以高效分离出 CNSL 中的腰果酚和强心酚。

与蒸馏分离法和超临界 CO₂ 分离法相比, 萃取分离操作简单, 成本低廉, 并且分离量较大、纯度较高, 适合用于工业分离 CNSL, 但采用该方法分离强心酚时有机溶剂的用量较大, 容易造成环境污染。

2010 年, Zhuang 等^[20]将萃取分离得到的强心酚通过制备高效液相色谱(P-HPLC)再次分离, 采用 Hypersil ODS 25 μm(4.6×150 mm)型色谱柱, 流动相为乙腈-水-乙酸(80:20:1, 体积比), 流速 1.8 mL/min,

收集到侧链仅含 3 个不饱和双键的强心酚(图式 4)。



图式 4 强心酚三烯的结构

Scheme 4 Chemical structure of tri-cardol

4 CNSL 的精细分离

CNSL 中的腰果酸、腰果酚和强心酚在化学结构上有较大差异, 分离起来比较容易。但对于化学性质极其相似、仅有侧链饱和度不同的单酚混合物来说, 采用简单的分离方法已经不能达到分离目的。现代分离研究技术表明, 柱层析(柱色谱)法对于分离具有类似化学性质的化合物具有较高的分离能力。

在采用柱层析分离混合物前, 需要用薄层色谱(TLC)探索分离条件, 其中, 薄层硅胶的种类与柱层析固定相相同, 展开剂的极性与洗脱剂的极性相近。早在 1967 年, Tyman 等^[21]用轻质石油醚-乙醚-甲酸(70:30:1, v/v/v)作为薄层色谱的展开剂, 在硅胶 G 板上分离出了 3 种组分, 用相同条件的柱层析大量分离后, 经液相色谱-质谱监测这 3 种组分分别为腰果酸、腰果酚和强心酚; 1968 年, Murthy 等^[22]为减少洗脱剂用量、加快分离速度, 选用 4 种不同极性的洗脱剂: 石油醚(40~60℃)、苯、乙酸乙酯-苯(3:100, v/v)、乙酸乙酯-苯(20:100, v/v)依次洗脱硅胶柱, 分离出了腰果酚和强心酚, 如表 1。2008 年, Lomonaco 等^[23]采用低毒、环保型洗脱剂正己烷-乙酸乙酯(9:1 到 7:3, v/v)依次分离出 CNSL 中的腰果酚和强心酚。

表 1 硅胶柱色谱法分离腰果酚和强心酚

Tab. 1 Isolation of pure cardanol and cardol by column chromatography

序号	洗脱剂	洗脱剂回收量/mL	TLC 检测结果	产率/%
1	石油醚 (40~60℃)	50	-	-
2	苯	250	腰果酚	94.6
3	乙酸乙酯-苯(3:100, v/v)	100	未知化合物	1.2
4	乙酸乙酯-苯(20:100, v/v)	200	强心酚	3.8

由于 CNSL 在硅胶 G 板上展开时容易产生拖尾, 2010 年, Gómez-Caravaca 等^[17]在采用 TLC 分离前选用三甲基硅烷化重氮甲烷甲基化 CNSL, 然后用正己烷-乙醚(3:2, v/v)作为薄层色谱展开剂。TLC 分析结果可见图 2, 条带 5 为腰果酸, 4 为 2-甲基强心酚, 3 为腰果酚, 1 为强心酚。

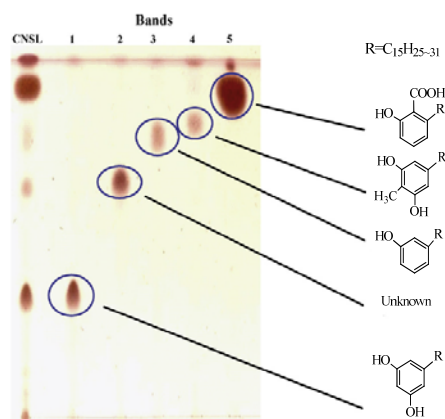


图 2 TLC 分离甲基化腰果壳液^[17]

Fig. 2 TLC separation of methylated alky-phenols in CNSL^[17]

2014 年, Yuliana 等^[24]首次采用两步反相硅胶柱层析法分离 CNSL, 该方法不仅能够从高极性到低极性反相分离 CNSL, 而且模拟了高效液相色谱柱的分离原理, 使 HPLC 对所分离化合物的检测更加准确。采用该方法分离 CNSL 使连续 2 个酚之间的保留时间加长, 从而更易于提纯且不影响收率。同样,

在反相柱层析分离 CNSL 前需先用反相薄层色谱检测 CNSL(甲醇为展开剂),与常规硅胶 G 板相比, C18 反相硅胶板灵敏度更高、分离度更好,适合定量分析;检测后将 CNSL 经 2 次相同条件(层析柱(高:直径=8:1), 甲醇(流动相), C-18 反相硅胶(固定相), CNSL:硅胶(1:20, w/w))的柱层析分离,最终得到纯度可达 99.2%的腰果酚、99.3%的强心酚和 98.8%的腰果酸, TLC 及 HPLC 检测结果见图 3。

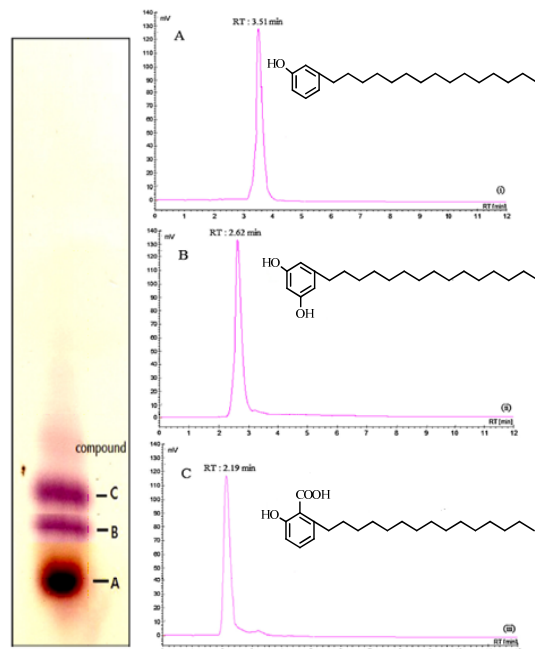


图 3 反相 TLC 及 HPLC 分离 CNSL^[24]

Fig.3 RP-TLC separation and HPLC analysis of CNSL^[24]

为了分离腰果酚同系物单体,需要采用硝酸银-柱色谱进行再次分离,此时吸附在硅胶上的银离子与不饱和键之间发生了电子转移形成可络合物,改变了分配系数,使饱和度不同的化合物得以分离^[25-27]。1967 年, Tyman 等^[21]最先采用硝酸银-薄层色谱(AgNO_3 -TLC)将侧链饱和度不同的腰果酚、强心酚和腰果酸在 10%硝酸银溶液浸泡过的硅胶 G 板上成功分离。2010 年, Gómez-Caravaca 等^[17]用正己烷-乙醚(9:1, v/v)为展开剂达到了最佳分离效果。Murthy 等^[22]用硝酸银-柱层析对纯腰果酚进行了分离,选择乙酸乙酯浓度为 5%、10%、20%的苯溶液为洗脱剂,依次洗脱出侧链含有饱和、单烯、双烯和三烯的腰果酚,结果见表 2。

表 2 硝酸银柱色谱法分离腰果酚组分

Tab. 2 Isolation of the components cardanol by chromatography on a silica gel-silver nitrate column

序号	洗脱剂	分离产物质量/g	含量/%	化合物名称	双键值
1	苯	0.0057	5.4	饱和腰果酚	-
2	乙酸乙酯-苯(5:100, v/v)	0.0534	48.5	腰果酚单烯	0.015
3	乙酸乙酯-苯(10:100, v/v)	0.0178	16.8	腰果酚二烯	0.336
4	乙酸乙酯-苯(20:100, v/v)	0.0361	29.3	腰果酚三烯	0.879

5 CNSL 主要成分的应用

CNSL 作为现代生物化工领域最常用的天然物质之一,对其高纯度、高精度的分离产物的开发与应用正逐步展开与深入。近年来,采用蒸馏分离法分离的腰果酚已大规模应用于工业领域中,杨玮等^[28]利用腰果酚的酚羟基邻对位的 C 原子易与醛类发生反应的特点,将腰果酚与甲醛和苯酚共缩聚得到强度、韧性和耐高温性能良好的模塑材料,降低了酚醛树脂的生产成本。刘小英等^[29]将腰果酚与醛、胺类物质共聚成

具有优良干燥成膜性、耐化学介质性和耐热性的腰果酚缩醛胺树脂涂料。腰果酚的酚羟基也可以与炔烃进行取代反应合成耐热性能良好的炔基化腰果酚树脂^[30]，与酸酐类物质合成耐高温型增塑剂^[31]。由于腰果酚侧链上含有活泼的不饱和双键，可以将腰果酚催化加氢后合成饱和腰果酚，替代石油作为生产乙烯的裂解原料，产率高于轻质石脑油^[32]；饱和腰果酚利用酚羟基上的质子与氧结合还具有抗氧化的效果，也可作为一种高效抗氧化剂^[33]；腰果酚的结构中既含有酚羟基(亲水基团)，又含有 C₁₅ 烷基链(憎水基团)，这些特点都与表面活性剂结构类似，经过化学改性，腰果酚可以制备出性能优越的磺酸盐和羧酸盐型阴离子表面活性剂^[34]；以饱和腰果酚为原料，还可以合成饱和腰果酚聚氧乙烯醚羧酸钠 Gemini 表面活性剂^[35]。腰果酚侧链上的不饱和双键使其具有许多独特的化学性质：与过氧有机酸反应可使双键环氧化或酚羟基化，合成具有高抗压性的泡沫塑料^[36]；其长链结构还易与其他物质产生分子间氢键，自组装成两亲性软材料，此时侧链的不饱和度会影响自组装的结构^[37]，对纳米材料的制备有显著影响。

腰果酸作为 CNSL 的主要成分，具有与腰果酚类似的化学性质，它可以提供质子与超氧自由基结合达到抗氧化的目的^[7]；利用腰果酸苯环上的羧基，Morais 等^[38]合成了一类特殊的阴离子表面活性剂；另外，腰果酸具有良好的抗增殖作用，并且对人体的毒性较小，可以作为抗癌药物使用^[39,40]。

强心酚比腰果酚具有更高程度的不饱和侧链^[2]，因此将强心酚氧化聚合得到的聚强心酚在室温下的固化速度远高于聚腰果酚，而且强心酚间位不饱和度较高，具有更高的交联密度，其热稳定性也高于聚腰果酚。因此，Martinez-Castañon 等^[41]用聚强心酚合成耐高温涂料；Suresh 等^[42]将 Ag⁺嵌入不饱和聚强心酚中制出光滑的纳米 Ag 粒子薄膜，这种薄膜具有很高的抗菌性能^[43]。Zhuang 等^[20]研究发现，强心酚三烯是一种不可逆的竞争性抑制剂和配位型灭活剂，可以与酪氨酸酶中的 1 个分子结合，并导致其催化活性的完全丧失。该研究提供了强心酚对脂质抑制机制的全面了解，有利于新型酪氨酸酶抑制剂的合成研究。

6 结语

随着不可再生资源的日益匮乏，现代工业正面临着能源短缺、环境保护和资源高效利用等严峻考验。CNSL 价格低廉、来源充足、物理化学性质独特，对其开发利用可充分缓解当前石油化工原料的紧缺状况。近年来国内外学者对 CNSL 进行了大量的分析研究工作，并对其中有效组分的分离及鉴定取得了一定的进展。但由于 CNSL 的成分复杂、性质活泼，当前的分离手段并不完善，为了让 CNSL 在工业上发挥更加重要的作用，改进提取和分离工艺，减少活性组分的损失，降低分离成本，减少环境污染等问题还有待科研工作者们一一解决。今后，随着腰果酚分离技术的不断提高，如何利用其同系物单体的饱和度和不同来合成人们所需要的自组装材料和可控凝胶，将成为该领域的研究热点。由于腰果酸和强心酚都具有一定的细胞毒性，将会着重应用于合成天然杀虫剂或低毒抗癌药物。相信随着探索研究的不断深入、分离技术的不断提高、分析手段的不断先进，对 CNSL 中各组分的精细分离及开发利用一定会逐步发展和完善。

参考文献

- [1] D Wasserman, C R Dawson. *J. Ind. Eng. Chem.*, 1945, 38: 396-399.
- [2] J H P Tyman. *J. Chromatogr.*, 1975, 111: 285-292.
- [3] 甘舟, 孙晓锋, 李亚婧 等. *化工新型材料*, 2014, 42(4): 198-200.
- [4] 杨晓慧, 肖国民, 王治民 等. *林产化学与工业*, 2013, 33(4): 144-148.
- [5] 刘瑞杰, 谭卫红, 周永红 等. *化工新型材料*, 2012, 40(6): 130-132.
- [6] 林金火, 胡炳环, 陈文定. *林产化学与工业*, 1991, 1(11): 33-39.
- [7] I Kubo, N Masuok, T J Ha et al. *Food Chem.*, 2006, 99: 555-562.
- [8] I Kubo, M Ochi, P C Viera et al. *J. Agr. Food Chem.*, 1993, 41: 1012-1015.
- [9] M Toyomizu, K Okamoto, T Ishibashi et al. *Life Sci.*, 1999, 66: 229-234.

- [10] A Laurens, C Fourneau, R Hocquemiller et al. *Phytother. Res.*, 1997, 11: 145~146.
- [11] 陈贻焱, 王红山, 赵学航 等. *四川化工*, 1997, 3: 54.
- [12] 胡家朋, 熊联明, 沈震. *应用化工*, 2007, 4(36): 345~351.
- [13] 张玉玲. 郑州大学硕士学位论文, 2009.
- [14] 毛治博, 雒延亮, 王钰. *林产化学与工业*, 2012, 30(2): 52~53.
- [15] J Y N Philip, J Buchweishaija, L M Kayula et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2007, 55: 8870~8876.
- [16] J Y N Philip, F J da Cruz, S D Estera et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2008, 56: 9350~9354.
- [17] M A Gómez-Caravaca, V Vito, M F F Caboni. *J. Chromatogr. A*, 2010, 1217: 7411~7417.
- [18] R Paramashivappa, P P Kumar, P J Vithayathil. *J. Agr. Food Chem.*, 2001, 49: 2548~2551.
- [19] P P Kumar, R Paramashivappa, P J Vithayathil. *J. Agr. Food Chem.*, 2002, 50: 4705~4708.
- [20] J X Zhuang, Y H Hu, M H Yang et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2010, 58: 12993~12998.
- [21] J H P Tyman, L J Morris. *J. Chromatogr.*, 1967, 27: 287~288.
- [22] B G K Murthy, M A Sivasamban, J S Aggarwal. *J. Chromatogr.* 1968, 32: 519~528.
- [23] D Lomonaco, G M P Santiago, Y S Ferreira et al. *Green Chem.*, 2009, 11: 31~33.
- [24] M Yuliana, B T Nguyen-Thi, S Faika et al. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 2014, 45: 2187~2193.
- [25] 凌满. 西北农林科技大学硕士学位论文, 2011.
- [26] 张余, 阚建全, 陈宗道. *离子交换与吸附*, 2005, 21(1): 47~54.
- [27] 夏向东, 吕飞杰, 台建祥 等. *中国粮油学报*, 2004, 3(19): 85~88.
- [28] 杨玮, 殷荣忠, 杨小云 等. *热固性树脂*, 2010, 25(5): 21~26.
- [29] 刘小英, 郑燕玉. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2013, 34(1): 63~67.
- [30] 吴竞, 史铁钧, 张方 等. *化工学报*, 2014, 65(6): 2372~2376.
- [31] 王莹, 蒋平平, 张伟杰 等. *精细化工*, 2014, 31(6): 53~758.
- [32] 陈峰博, 李红耀, 赵文辉 等. *河南化工*, 2013, 12(30): 38~39.
- [33] R Maria A de Sousa, S S Nascimento et al. *Energy Fuels*, 2010, 24: 3285~3291.
- [34] 王俊, 王玉伟, 李翠勤 等. *化学研究*, 2011, 22(2): 47~51.
- [35] 王俊, 张涛, 李翠勤 等. *化工进展*, 2014, 33(7): 1871~1874.
- [36] C Scorzza, J Nieves, F Vejar et al. *J. Surfactants Deterg.*, 2010, 13: 27~31.
- [37] V Chandregowda, A Kush, C R Goukanapalli. *Eur. J. Med. Chem.*, 2009, 44: 2711~2719.
- [38] T C Morais, N B Pinto, M B C K Maria. *Chem-Biol Interact.*, 2010, 183: 264~269.
- [39] Y P Seung, H K Yong, K Won et al. *J. Mol. Catal B-Enzym.*, 2009, 57: 312~316.
- [40] P Anilkumar, M Jayakannan. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114: 728~736.
- [41] G A Martinez-Castañon, N Nino-Martinez, F Martinez-Gutierrez et al. *J. Nanopart. Res.*, 2008, 10(8): 1343~1348.
- [42] K I Suresh. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2013, 1: 232~242.
- [43] V S Balachandran, S R Jadhav, P K Vemula et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42: 427~438.