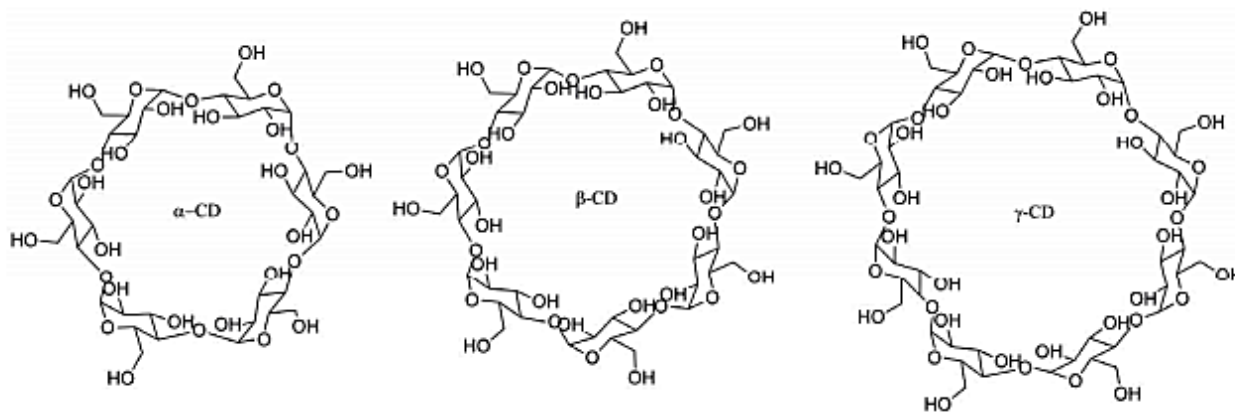


## 3 Přehled problematiky (strana 11)

### 3.1 Cyklodextriny

Cyklodextriny (CD) jsou cyklické oligosacharidy skládající z různého počtu jednotek D-glukopyranosy. Jednotlivé jednotky D-glukopyranosy jsou mezi sebou navzájem spojené  $\alpha$ - (1,4) glykosidickou vazbou. Nejznámějšími druhy CD jsou  $\alpha$ -,  $\beta$ - a  $\gamma$ -CD (obr. 3.1), skládající se ze šesti, sedmi a osmy jednotek glukopyranosy<sup>1</sup>. Dále jsou známy i CD s více jednotkami, např. devíti ( $\delta$ ), desíti ( $\epsilon$ ), jedenácti ( $\zeta$ ) a dvanácti ( $\eta$ ), které objevil French v 60. letech 20. století, avšak ty už netvoří symetrické struktury schopné inkludovat hostující molekuly podobně jako  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, díky jejich flexibilitě<sup>2,3</sup>.



Obr. 3.1 Chemická struktura cyklodextrinů.

#### 3.1.1 Historie cyklodextrinů

Popis historie CD byl nedávno obsahem přehledného článku<sup>2</sup>. Za objevitele dextrinů (cyklodextrinů) se považuje francouzský farmakolog a chemik Antonie Villiers<sup>4</sup>, který v roce 1891 studoval kultivace *Bacillus amylobacter* za přítomnosti škrobu. Během experimentu odbourávání a redukci sacharidů při kvašení zaznamenal tvorbu neznámých krystalů se zvláštními vlastnostmi. Podařilo se mu izolovat 3 gramy těchto krystalů z 1 kilogramu bramborového škrobu. Získal dvě odlišné látky, které nazval cellulosity s největší pravděpodobností se jednalo o  $\alpha$  a  $\beta$  dextryny.

Až o desetiletí později objevil rakouský chemik a bakteriolog Franz Schardinger<sup>5</sup> při odbourávání škrobu tvorbu krystalů podobné Villiersovu cellulositě. Jodometrickým testem zjistil přítomnost dvou odlišných typů sacharidů, které nazval krystalický dextrin A ( $\alpha$ ) a B ( $\beta$ ). A dextrin tvořil s jodem šedozelený komplex a B dextrin červenofialový komplex. Domníval se, že se jedná o cyklické oligosacharidy, ale nedokázal strukturu objasnit.

### 3.3 Vazebná konstanta (strana 18-20)

Vazebná konstanta ( $K$ ), se používá jako kritérium pro kvantifikaci procesu H-G komplexace, je závislá na síle nekovalentní interakce mezi H-G<sup>21</sup>. Z termodynamického hlediska jsou pro určení  $K$  nejvhodnějšími veličinami standardní reakční enthalpie ( $\Delta_r H^\circ$ ), standardní reakční entropie ( $\Delta_r S^\circ$ ) a standardní reakční Gibbsova energie ( $\Delta_r G^\circ$ ), jejichž vzájemný vztah popisují rovnice (3.3) a (3.4).

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (3.3)$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (3.4)$$

Spojením rovnic (3.3) a (3.4) získáme van't Hoffův vztah (3.5), který popisuje lineární závislost  $\ln K$  na reciproké hodnotě teploty.

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (3.5)$$

K určování vazebných konstant patří mezi běžně používané dvě metody, jedna je založena na užití UV-spektroskopie a druhá na NMR-spektroskopie. Mezi další metody určování vazebné konstanty patří izotermní titrační kalorimetrie (ITC), která spočívá ve sledování tepelných změn během interakce malých molekul, protilátek, proteinů, lipidů, komplexaci látek s cyklodextrinem aj. ITC je nejlepší metodou pro stanovení vazebné konstanty<sup>22</sup>.

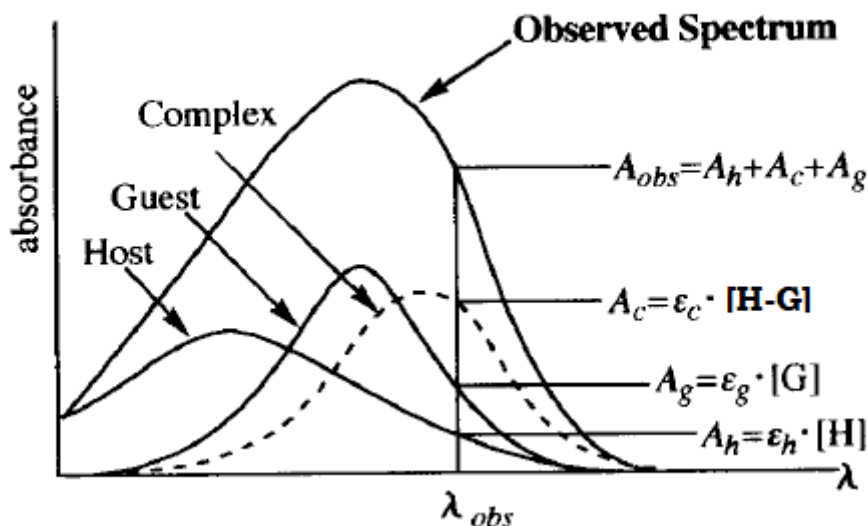
Smíchání H a G je popsáno stechiometrickou rovnicí (3.6) a z toho vyplývá vztah pro vazebnou konstantu (3.7) dle Guldberg-Waagova zákona.



$$K = \frac{[H-G]}{[H]^a \cdot [G]^b} \quad (3.7)$$

Při použití UV-VIS spektroskopie se sleduje absorbance H, G a H-G ( $A_H$ ,  $A_G$  a  $A_{H-G}$ ) viz obr. 3.5 a koncentrace, které jsou postupně popsány rovnicemi (3.9-3.20), ve kterých vystupuje molární absorpční koeficient  $\varepsilon_H$ ,  $\varepsilon_G$  a  $\varepsilon_{H-G}$ , a kde  $a$  a  $b$  z rovnice (3.7) jsou stechiometrické koeficienty H a G. Molární absorpční koeficienty se určí ze změřených absorbancí čistých H a

G o známé koncentraci, dle Lambert-Beerova zákona (3.8), kde  $l$  tloušťka kyvety a  $c$  analytická koncentrace látky.



Obr. 3.5 UV-VIS spektrum absorbance hostitele H, hosta G a jejich komplexu H-G v závislosti na vlnové délce (převzato z<sup>23</sup>).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (3.8)$$

$$A_G^0 = \epsilon_G \cdot l \cdot c_G^0 \quad (3.9)$$

$$A^\infty = \epsilon_{H-G} \cdot l \cdot c_G^0 \quad (3.10)$$

$$A = \epsilon_G \cdot l \cdot [G] + \epsilon_{H-G} \cdot l \cdot [H-G] \quad (3.11)$$

Absorbanci samotného chromoforu  $A_G^0$  zobrazuje rovnice (3.9), absorbanci komplexu  $A^\infty$  určuje rovnice (3.10) a měřená absorbance  $A$  je popsána rovnicí (3.11). Rovnice (3.11) platí za předpokladu, že H neabsorbuje. Vztahy mezi koncentracemi chromoforu  $[G]$ , cyklodextrinu  $[H]$  a jejich komplexu  $[H-G]$  popisují rovnice (3.12-3.14). Dosazením rovnice (3.12) do rovnice (3.11) a vyjádřením  $A_G^0$  z rovnice (3.9) s následným převedením absorbancí na jednu stranu je získána rovnice (3.15). Koncentraci komplexu  $[H-G]$  (rovnice 3.16) lze vyjádřit z rovnice (3.15).

$$[G] = c_G^0 - [H-G] \quad (3.12)$$

$$[H] = c_H - [H-G] \cong c_H \quad (3.13)$$

$$[H-G] = c_G^0 - [G] \quad (3.14)$$

$$A - A_G^0 = (\varepsilon_{H-G} \cdot l - \varepsilon_G \cdot l) \cdot [H-G] \quad (3.15)$$

$$[H-G] = \frac{A - A_G^0}{(\varepsilon_{H-G} \cdot l - \varepsilon_G \cdot l)} \quad (3.16)$$

Obdobně lze získat i koncentraci samotného chromoforu  $[G]$  rovnice (3.18), dosazením rovnice (3.14) do rovnice (3.11) a vyjádřením  $A^\infty$  z rovnice (3.10), převedením absorbancí na jednu stranu získáme rovnici (3.17), ze které lze vyjádřit koncentrace  $[G]$  rovnice (3.18). U rovnice (3.13), je předpokládána vysoká koncentrace H oproti G a pak tedy přibližně platí rovnice (3.17).

$$A^\infty - A = (\varepsilon_{H-G} \cdot l - \varepsilon_G \cdot l) \cdot [G] \quad (3.17)$$

$$[G] = \frac{A^\infty - A}{(\varepsilon_{H-G} \cdot l - \varepsilon_G \cdot l)} \quad (3.18)$$

Výsledný vztah pro vazebnou konstantu  $K$  (3.19) je získán dosazením rovnic (3.13), (3.16) a (3.18) do rovnice (3.7). Rovnici (3.19) převedeme do tvaru rovnice přímky (3.20), hodnota vazebné konstanty poté odpovídá záporné reciproké hodnotě směrnice přímky  $-\frac{1}{K}$ .

$$K = \frac{(A - A_G^0)}{(A^\infty - A) \cdot c_H} \quad (3.19)$$

$$A = A^\infty - \frac{1}{K} \left( \frac{A - A_G^0}{c_H} \right) \quad (3.20)$$

## 5 Experimentální část (strana 29-33)

### 5.1 Obecné postupy a chemikálie

$\beta$ -Cyklodextrin byl vyroben společností Wako. 1,3-Diaminpropan, 1,2-diaminoethan, *n*-propylamin, *n*-hydrát kyseliny 1,4,5,8-naftalentetrakarboxylové byly zakoupeny od firmy Sigma-Aldrich, běžné chemikálie a rozpouštědla byly zakoupeny od firem Lach-Ner a Penta.

Pro TLC eluční soustavu byly použity hliníkové destičky pokryté silikagelovým sorbentem 60 F<sub>254</sub> Merck jako stacionární fáze. Jako mobilní fáze byly použity směsi dichlormethan/hexan o různých poměrech. Změny na TLC destičce byly detekovány pomocí UV lampy.

U sloupcové chromatografie byl silikagel 60 (0,040-0,063 mm, Merck) použit jako stacionární fáze. Mobilní fází byly směsi dichlormethan/hexanu a aceton/hexan o různých poměrech.

Ke spektrofotometrickému měření byl použit spektrofotometr od firmy Thermo Electron Corporation, Helios  $\gamma$ . UV křemenné kyvety.

MS spektra byly měřeny na přístroji LCMS-2020 Shimadzu. Rozpouštědlo pro MS bylo methanol a acetonitril.

K získání NMR spekter byl použit přístroj Bruker AVANCE III 600. Rozpouštědlo pro NMR bylo DMSO.

### 5.2 Syntéza

#### 5.2.1 Dianhydrid kyseliny 1,4,5,8-naftalentetrakarboxylové (1)

Do 250 ml baňky byl odvážen hydrát kyseliny 1,4,5,8-naftalentetrakarboxylové (1080 mg, 3,55 mmol) K tomuto množství kyseliny byl přidán hydroxid sodný (526 mg, 13,14 mmol) a směs by míchána při laboratorní teplotě 1 hodinu. Vzniklý roztok byl následně do sucha odpařen na vakuové odparce, rozpuštěn ve 30 ml ethanolu a na 1 hodinu umístěn pod reflux při teplotě 75 °C. Poté byla směs sejmuta, přefiltrována a několikrát promyta ethanolem. Takto připravená látka byla poté opět vložena do 250 ml baňky, kam bylo přidáno 50 ml kyseliny octové a směs byla pod refluxem míchána při teplotě 85 °C dalších 120 minut. Následně byla směs přefiltrována na fritě se zrnitostí S<sub>4</sub>, promyta vodou. Takto bylo připraveno 600 mg

běžovo-hnědého prášku dianhydridu kyseliny 1,4,5,8-naftalentetrakarboxylové (**1**). Reakce byla monitorována pomocí TLC s mobilní fází dichlormethan/aceton 6/1,  $R_F$  0,5. NMR-spektrum se shodovalo s spektry v literatuře<sup>27</sup>. EI-MS-spektrum:  $m/z$   $[M]^+$  268,18, nalezeno 268.

### **5.2.2 Dianhydrid kyseliny 2,6-dibromo-1,4,5,8-naftalen-tetrakarboxylové (2)**

V 50 ml baňce bylo v 10 ml kyseliny sírové a 1 ml kyseliny dusičné rozpuštěno (500 mg, 1,76 mmol) látky (**1**). K této směsi bylo přidáno (330 mg, 4,13 mmol) bromu. Směs se obarvila do oranžova, a pod zpětným chladičem byla míchána při teplotě 75 °C po dobu 15 hodin. Po této době byl roztok v baňce nažloutlý a byl vytemperován na laboratorní teplotu. Po vytemperování na pokojovou teplotu byl roztok opatrně převeden do vody chlazené ledovou lázní, kde se vysrážela světle žlutá pevná látka, byl zfiltrován na fritě zrnitosti S<sub>4</sub> a vysušen ve vakuu. Bylo získáno 510 mg světle žluté barvy s výtěžkem 68 % 2,6-dibromo-1,4,5,8-naftalen tetrakarboxylové kyseliny. Tato látka byly použita pro přípravu derivátů NDI (**3-5**). Reakce byla monitorována pomocí TLC s mobilní fází chloroform/hexan 1/1. ESI-MS spektrum:  $m/z$   $[M]^-$  425,972, nalezeno 426. NMR-spektrum dle literatury<sup>20</sup> <sup>1</sup>H NMR (60 MHz, DMSO):  $\delta$  = 159,9; 156,3; 137,4; 135,9; 129,4; 128,9; 125,1.

### **5.2.3 2,6-Di(aminopropylamino)-1,4,5,8-naftalenpropyldiimid (3)**

Do 50 ml baňky bylo dáno (100 mg, 0,219 mmol) látky (**2**), které byly rozpuštěny v 10 ml DMF. Dále bylo přidáno (82 mg, 1,44 mmol) propylaminu. Směs byla zahřáta na 110 °C a za stálého míchání ponechána pod zpětným chladičem přes noc. Poté byla směs vytemperována na pokojovou teplotu, a vysrážena přidávkem 30 ml vody. Dále byla přefiltrována na fritě se zrnitostí S<sub>4</sub> a přečištěna na silikagelové koloně směsí hexan/DCM ¼. Výtěžek byl 43,2 mg (42,5 %) červeno-růžové barvy. Reakce byla monitorována na TLC s mobilní fází hexan/DCM 1/4 s  $R_F$  0,69. ESI-MS spektrum:  $m/z$   $[M]^+$  464,242; změřeno 464. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO):  $\delta$  = 10,0 (br-t, 2H, N-H), 8,5 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H, Ar-H), 4,0 (m, 4H, 2C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 3,6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,7 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,0 (t, 12H, 4CH<sub>3</sub>), 0,9 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (600 MHz, DMSO):  $\delta$  = 163,5; 163,2; 138,4; 126,7; 126,6; 115,4; 108; 42,1; 22,7; 21,3; 11,9; 11,8.

#### **5.2.4 2,6-Di(2-aminoethylamino)-1,4,5,8-naftalen-di(2-aminoethyl)diimid (4)**

Do 50 ml baňky bylo dáno (100 mg, 0,219 mmol) látky (2), které byly rozpuštěny v 10 ml DMF. Ethylendiamin (500 mg, 8,3 mmol) byl smíchán s 10 ml DMF a posléze byl k roztoku ethyldiaminu přikapáván připravený roztok látky (2). Směs byla míchána při pokojové teplotě po dobu dvou hodin a poté zahřáta na 80 °C přes noc. Poté byla směs odpařena ve vakuu do sucha a přečištěna na silikagelové koloně směsí hexan/aceton  $\frac{1}{4}$  s neměřitelným výtěžkem. Reakce byla monitorována na TLC s mobilní fází hexan/aceton  $\frac{1}{4}$ ,  $R_F$  0,6.

#### **5.2.5 2,6-Di(3-aminopropylamino)1,4,5,8-naftalen-di(3-aminopropyl)diimid (5)**

Do 50 ml baňky bylo dáno (100 mg, 0,219 mmol) látky (2), které byly rozpuštěny v 10 ml DMF. Propyldiamin (500 mg, 6,76 mmol) byl smíchán s 10 ml DMF a posléze bylo k roztoku propyldiaminu přikapáván připravený roztok látky (2). Směs byla míchána při pokojové teplotě po dobu dvou hodin a poté zahřáta na 80 °C přes noc. Poté byla směs odpařena ve vakuu do sucha a přečištěna na silikagelové koloně směsí hexan/aceton  $\frac{1}{4}$  s neměřitelným výtěžkem.

### **5.3 Vazebná konstanta**

#### **5.3.1 Optimální koncentrace (3)**

Pro nalezení optimální koncentrace (3) byl připraven zásobní roztok o koncentraci 0,21 mM v methanolu do 10 ml odměrné baňky. Do 2 ml UV křemenné kyvety byl dán připravený zásobní roztok (3), poté bylo proměřeno spektrum. Posléze bylo podebráno 200  $\mu$ l látky z kyvety, a přidáno nových 200  $\mu$ l methanolu, čímž docházelo k ředění původního roztoku. Tento postup byl opakován celkem 6x, kde koncentrace posledního změřeného roztoku byla 0,1 mM. Tab. 5.1 shrnuje koncentrace získané ředěním roztoku, kde 1400  $\mu$ l zahrnuje celkový odebraný objem z roztoku. Zvolená optimální koncentrace se nacházela mezi 400 až 600  $\mu$ l celkového odebraného roztoku, a měla hodnotu 0,15 mM. U každého roztoku bylo proměřeno spektrum 3x pro získání směrodatné odchylky  $s_A$ .

Tab. 5.1 Vliv ředění roztoku na koncentraci (**3**) a absorbanci, kde  $V_{\text{celk. odebráno}}$  je součet objemů daný posloupností ředění.

$V_{\text{celk. odebráno}} (\mu\text{l})$	$c (\text{mM})$	$A_{265 \text{ nm}}$	$s_A$
0	0,21	1,73	$4,02 \cdot 10^{-3}$
200	0,19	1,64	$4,8 \cdot 10^{-2}$
400	0,17	1,42	$1,65 \cdot 10^{-3}$
600	0,16	1,30	$1,12 \cdot 10^{-3}$
800	0,14	1,19	$1,83 \cdot 10^{-3}$
1000	0,13	1,10	$2,01 \cdot 10^{-3}$
1200	0,11	1,02	$1,42 \cdot 10^{-3}$
1400	0,1	0,97	$3,95 \cdot 10^{-3}$

### 5.3.2 Prostředí methanol/voda

Byl připraven zásobní roztok (**3**) do 25 ml odměrné baňky o optimální koncentraci 0,15 mM v methanolu. Dle tab. 5.2 byly připraveny roztoky odpovídající daným poměrům methanol/voda. Pro každý poměr methanol/voda byl zvlášť změřen blank pro zjištění základní linie a následně byl proměřen daný poměr v přítomnosti (**3**) o konstantní koncentraci během měření. Vliv složení rozpouštědla nemá velký vliv na měřenou absorbanci, proto byl jako optimální poměr vybrán 3/1 (tj. 1,5 ml methanolu a 0,5 ml vody).

Tab. 5.2 Příprava roztoku o daném poměru methanol/voda.

<b>Poměr methanol/voda</b>	<b>Methanol (ml)</b>	<b>Voda (ml)</b>
1/1	1	1
1,5/1	1,2	0,8
2,33/1	1,4	0,6
3/1	1,5	0,5
4/1	1,6	0,4
9/1	1,8	0,2
2/0	2,0	0



### 5.3.3 Vazebná konstanta komplexu $\beta$ -CD/(3)

Roztoky  $\beta$ -cyklodextrinu ve vodě o dané koncentraci byly připraveny do 100 ml dle tab. 5.3. UV kyveta byla naplněna směs methanol/voda 1,5/0,5 (v/v) pro získání spektra pozadí. Roztoky komplexů byly připraveny z 1500  $\mu$ l roztoku (3) v methanolu o optimální koncentraci 0,15 mM a 500  $\mu$ l roztoku  $\beta$ -CD ve vodě o dané koncentraci dle tab. 5.3. Následně bylo proměřeno celé absorpční spektrum samotných chromoforů v daném rozsahu vlnových délek a byla nalezena jejich maximální hodnota absorpance  $A_{\max}$ . Postupně byly proměřovány spektra o daném systému o konstantní koncentraci chromoforu (3) v methanolu a postupně se zvyšující koncentrací  $\beta$ -CD ve vodě.

Tab. 5.3 Příprava roztoku  $\beta$ -CD ve vodě o dané koncentraci.

$m_{\beta\text{-CD}}$ (g)	$c_{\beta\text{-CD}}$ (mM)
1	8,8
2	17,6
3	26,4
4	35,2

## 8 Literatura (strana 36-37)

- (1) Hayashita, T.; Yamauchi, A.; Tong, A. J.; Lee, J. C.; Smith, B. D.; Teramae, N. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2004**, *50*, 87–94.
- (2) ) Crini, G. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10940–10975.
- (3) Saenger, W.; Jacob, J.; Gessler, K.; Steiner, T.; Hoffmann, D.; Sanbe, H.; Koizumi, K.; Smith, S. M.; Tahaka, T. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1787–1802.
- (4) Viliers, A. *Bull. Soc. Chim. France* **1891**, *45*, 468.
- (5) Schardinger, F. *Wien. Klin. Wochenschr.* **1904**, *17*, 207.
- (6) Pringsheim, H. *Science* **1928**, *68*, 603.
- (7) Freudenberg, K. *Angew. Chem.* **1934**, *39*, 675.
- (8) French, D.; Knapp, D.; Pazur, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5150.
- (9) Xie, R. Q.; Liu, Y. C.; Lei, X. G. *Res. Chem. Intermed.* **1991**, *16*, 71–95.
- (10) Dong, Y. M.; Bolduc, A.; McGregor, N.; Skene, W. G. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1844–1847.
- (11) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; third ed. University of Maryland School of Medicine Baltimore, Maryland, USA, 2006.
- (12) <https://www.jandur.cz/optics/luminiscence/lu3.htm>.
- (13) Kasha, M. *Faraday Soc.* **1950**, 14–19 .
- (14) Oliva, M. M.; Casado, J.; Raposo, M. M. M.; Fonseca, A. M. C.; Hartmann, H.; Hernandez, V.; Navarrete, J. T. L. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7509–7520.
- (15) Kumari, N.; Naqvi, S.; Kumar, R. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 4046–4055.
- (16) Billeci, F.; D'Anna, F.; Marullo, S.; Noto, R. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 59502–59512.
- (17) Molla, M. R.; Gehrig, D.; Roy, L.; Kamm, V.; Paul, A.; Laquai, F.; Ghosh, S. *Chem.--Eur. J.* **2014**, *20*, 760–771.
- (18) Kar, H.; Molla, M. R.; Ghosh, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4220–4022.
- (19) Bell, T. D. M.; Yap, S.; Jani, C.; Langford, S. J.; Hofkens, J.; De Schryver, F.; Ghiggino, K. P. In *Ultrasensitive and Single-Molecule Detection Technologies II.*; Enderlein, J., Gryczynski, Z. K., Eds. **2007**, 6444.
- (20) Bell, T. D. M.; Yap, S.; Jani, C. H.; Bhosale, S. V.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Langford, S. J.; Ghiggino, K. P. *Chem.-Asian J.* **2009**, *4*, 1542–1550.
- (21) Sharma, H.; Kaur, N.; Singh, A.; Kuwar, A.; Singh, N. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 5154–5194.
- (22) Zeiss, D.; Bauer-Brandl, A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *83*, 309–312.

- (23) Hirose, K. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, *39*, 193–209.
- (24) Olson, E. J.; Buhlmann, P. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8406–8412.
- (25) Renny, J. S.; Tomasevich, L. L.; Tallmadge, E. H.; Collum, D. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 11998–12013.
- (26) Brynn Hibbert, D.; Thordarson, P. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12792–12805.
- (27) Miros, F. N.; Zhao, Y. J.; Sargsyan, G.; Pupier, M.; Besnard, C.; Beuchat, C.; Mareda, J.; Sakai, N.; Matile, S. *Chem.--Eur. J.* **2016**, *22*, 2648–2657.
- (28) Andrievsky, A. M.; Lomzakova, V. I.; Grachev, M. K.; Gorelik, M. V. *Open J. Synth. Theory Appl.* **2014**, *3*, 15–20.
- (29) Yorozu, T.; Hoshino, M.; Imamura, M.; Shizuka, H. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4422–4426.