Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Syntéza organogallitých boroxínů

Yaraslava Milasheuskaya

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: **2017/2018**

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Yaraslava Milasheuskaya**
Osobní číslo:	**C15465**
Studijní program:	**B2830 Farmakochemie a medicinální materiály**
Studijní obor:	**Farmakochemie a medicinální materiály**
Název tématu:	**Syntéza organogallitých boroxínů**
Zadávající katedra:	**Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše zaměřená na využití boroxínů v organické syntéze.

2. Literární rešerše zaměřená na přípravu heteroboroxínů.

3. Syntéza vybraných sloučenin.

4. Výsledky zpracujte formou závěrečné zprávy.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Davies, A.G: Comprehensive Organometallic Chemistry II

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Roman Jambor, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2018**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 29. 6. 2018

Yaraslava Milasheuskaya

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce prof. Ing. Romanu Jamborovi za odborné vedení, ochotu a trpělivost v průběhu celé práce a Ing. Tomáši Řičicovi za pomoc při vypracovávání experimentální části.

ANOTACE

Součástí této bakalářské práce je literární rešerše zaměřená na využití boroxínů v různých oblastech chemie. Bylo zjištěno, že tento typ sloučenin lze využít v organické syntéze, elektrochemii, lithium iontových bateriích či v polymerní chemii. Bylo také zjištěno, že v centrálním kruhu B_3O_3 může dojít k substituci jednoho atomu boru jiným atomem za vzniku heteroboroxínů. Velmi neprobádanou oblastí jsou sloučeniny, které obsahují v centrálním kruhu jiný prvek 13 skupiny. Z tohoto důvodu v experimentální části bakalářské práce byly připraveny 2 organogallité prekurzory a 4 nové sloučeniny obsahující heteroboroxínový kruh, ve kterém je jeden atom boru nahrazen atomem galia. Sloučeniny byly charakterizovány ^{1}H a ^{11}B NMR spektry a bodem tání.

KLÍČOVÁ SLOVA

boroxín**,** heteroboroxín, chelatující ligand

TITLE

Synthesis of organogallium boroxines

ANNOTATION

This bachelor thesis includes a literary research which is focusing on the uses of boroxines in various fields. It has been found that this type of compound can be used in organic synthesis, electrochemistry, lithium ion batteries or polymer chemistry. It has also been found that a central ring of B_3O_3 may substitute one boron atom for another atom to form heteroboroxines. Compounds that contain another element of group 13 in the central circle are from very unexplored area. For this reason, in the experimental part of the bachelor thesis 2 organogallium precursors were prepared. 4 new compounds containing a heteroboroxine ring, in which one boron atom was replaced by a gallium atom, were also prepared. The compounds were characterized by ^{1}H and ^{11}B NMR spectra and melting point.

KEYWORDS

boroxine, heteroboroxinů, chelating ligand

OBSAH

0. ÚVOD 10

1. TEORETICKÁ ČÁST 11

1.1. Použití boroxínů v organické katalýze 12

1.2. Použití boroxínů v cross-coupling reakcích 13

1.3. Použití boroxínů v elektrochemii 15

1.3.1 Použití boroxínů jako aniontových receptorů 15

1.3.2 Použití boroxínů v lithium-iontových bateriích 17

1.4. Použití boroxínů v polymerní chemii 18

1.4.1. Dendrimery 19

1.4.2. Samo opravitelné materiály 19

1.4.4. Použití boroxínů jako retardérů hoření 21

1.4.5. Použití boroxínů v konstrukci kovalentních organických koster (COF) 22

1.5. Použití boroxínů jako nelineární optické (NLO) materiály 25

1.6. Použití boroxínů v nanotechnologii 25

1.7. Heteroboroxíny 27

1.7.1. Heteroboroxíny s atomem nepřechodných prvků 27

1.7.2. Heteroboroxíny s atomem přechodných prvků 30

2. CÍLE A ZÁMĚRY BAKALÁŘSKÉ PRÁCE 34

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 35

3.1. Seznam použitých chemikálií 35

3.2. Přehled připravených sloučenin 36

3.2.1. Příprava $[2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]GaCl_2$ (I) 37

3.2.2. Příprava $[2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Ga(NEt_2)_2$ (II) 38

3.2.3. Příprava $[2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Ga(OBOH)_2O$ (III) 39

3.2.4. Příprava $[2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Ga(OBPh)_2O$ (IV) 40

3.2.5. Příprava $[2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Ga(OBPhCHO)_2O$ (V) 41

3.2.6. Příprava [2,6-(Me_2NCH_2)$_2C_6H_3$]Ga(OBFc)$_2$O (VI) 42

4. DISKUZE A ZÁVĚR 43

5. POUŽITÁ LITERATURA: 44

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

COF – kovalentních organická kostra

NLO – nelineární optické materialy

NMR – spektroskopie nukleární magnetické resonance

DMAP – 4-dimethylaminopyridin

THF – tetrahydrofuran

DCE – 1,2-dichlorethan

EI – hmotnostní spektrometrie s elektronovou ionizací

ESI-MS – hmotnostní spektrometrie s elektronsprejovou ionizací

DFT – diskrétní Fourierova transformace

BE – vazebná energie

EC – ethylenkarbonát

EMC – ethylmethylkarbonát

CV – cyklická voltametrie

EIS – elektrochemická impedanční spektroskopie

TMB – trimethylboroxín

PDMS – poly(dimethylsiloxan)

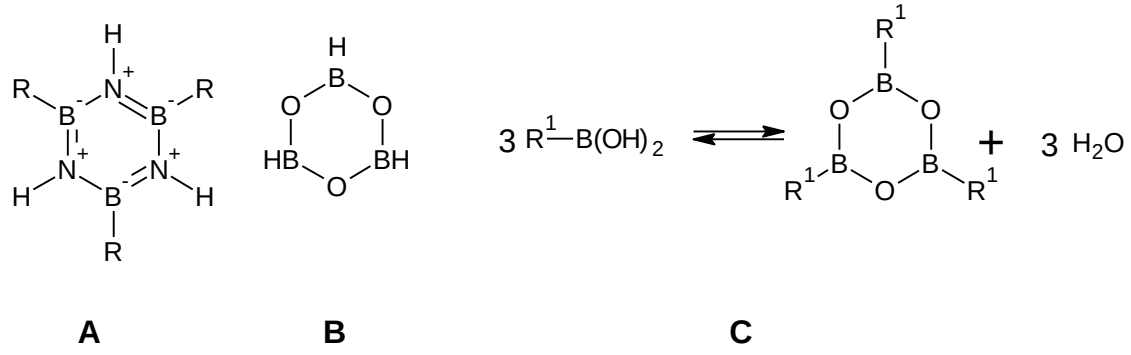
STM – řádkovací tunelový mikroskop

BET – metoda Brunauer-Emmett-Teller

TIATB – triisopropylaminotrinitrobe

0. ÚVOD

Bor je poměrně rozšířený prvek v přírodě patřící do III. skupiny. Atomy borů jsou schopny vytvářet silné kovalentní vazby nejen mezi sebou, ale i mnoha dalšími prvky. Jednou ze zajímavých vlastností boru je jeho schopnost vytvářet sloučeniny s cyklickými strukturami. Nejčastějším motivem v takovýchto sloučeninách je pravidelné střídání atomu boru s atomy jiného prvku. Největší skupinou takovýchto sloučenin jsou látky, které ve své struktuře obsahují atom boru a dusíku nebo kyslíku. V prvním případě se jedná o tzv. boraziny (viz. Obr. 1A), zatímco u druhého případu se jedná o tzv. boroxíny (Obr. 1B). Sloučeniny obou těchto tříd obsahují šestičlenný kruh. V případě borazinů jsou tyto sloučeniny studovány vzhledem k jejich aplikace – boraziny a jejich deriváty jsou používané jako prekurzory pro optoelektronické organické materiály, molekulární materiály pro skladování plynů a supramolekulární systémy.[1]



Obrázek 1 - struktura borazinů (A); struktura (B) a obecná rovnice přípravy boroxínů (C)

Vzhledem k uspořádání v obou typech molekul, lze tyto sloučeniny také chápat jako analoga benzenu. Sloučeniny obou typů jsou izoelektronové s molekulou benzenu, nicméně jejich aromatické vlastnosti jsou mnohem slabší kvůli významné lokalizaci nábojů v rámci těchto molekul. Tato vlastnost se např. projevuje ve snadných adičních reakcích lokalizovaných B=N vazeb, které vedou ke ztrátě konjugace a následnému rozpojeni cyklu.

Boroxíny jsou cyklotrimerické anhydridy boronových kyselin $RB(OH)_2$ (Obr. 1C) a jsou tedy formárně odvozené z anorganického spořádání kyseliny orthoborité H_2BO_2. Boroxínové kruhy nejsou pasivní, ale naopak jsou chemicky aktivní. Díky Lewisově kyselosti atomu boru tyto sloučeniny vykazují velkou afinitu k ligandům obsahujícím atom dusíku. Výzkum spojený s chemií boroxínů se zabývá nejen základními akademickými zájmy (např. posouzením struktury, termodynamikou, interakcemi mezi boroxínem a ligandem) ale také aplikačně orientovaným výzkumem (retardéry hoření, lithium-iontové baterie atd.).

1. TEORETICKÁ ČÁST

Obecně syntézu boroxínů lze shrnout do schématu 1, kdy odpovídající aryl boronová kyselina za zahříváni se přemění na boroxín. Při skladovaní boronových kyselin v lahvích při pokojové teplotě dochází k postupné přeměně na odpovídající boroxín a naopak, při rekrystalizace boroxínu z vody ten může poskytnout odpovídající boronovou kyselinu (viz. Schéma 1). Tím pádem tyto jevy ukazují, že dehydratace boronové kyseliny a hydrolýza boroxínu probíhají reverzibilně v nepřítomnosti jakýchkoliv přísad.

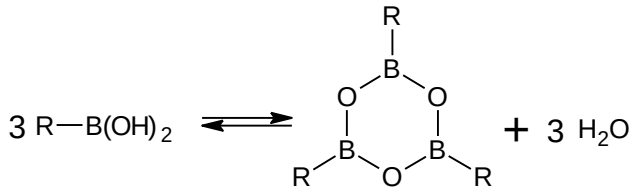


Schéma 1. Rovnovážná reakce přeměny boronových kyselin na boroxíny

Byla také popsána jiná metoda přípravy boroxínů, a to reakcí triorganoboranu s oxidem boritým za vzniku odpovídajícího boroxínu v dobrém výtěžku (viz. Schéma 2).[2]

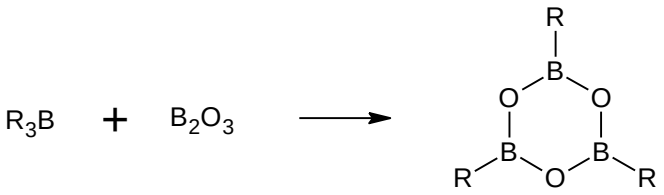
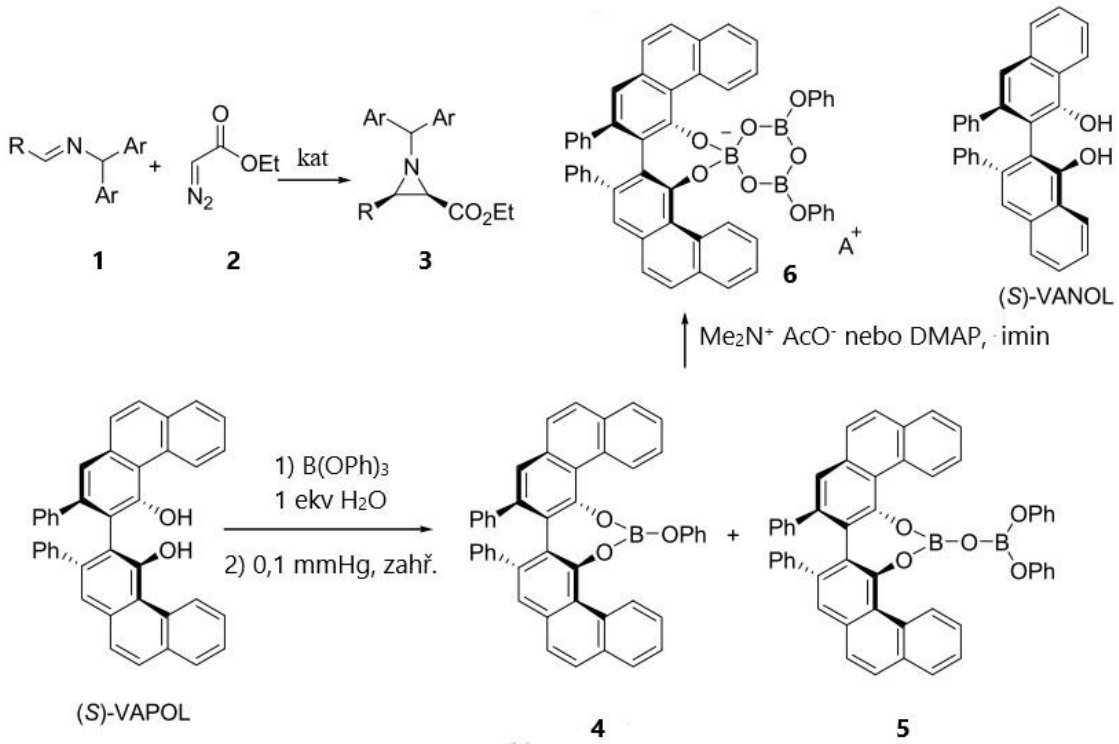


Schéma 2. Příprava boroxínů reakcí triorganoboranu s oxidem boritým

V současné době je v chemické syntéze kladen velký požadavek na reakce, které snadno s vysokým výtěžkem tvoří požadované sloučeniny. Reakce, které vedou k přípravě boroxínových kruhů odpovídají většině výše zmíněných atributů. Díky teoreticky snadné přípravě lze dosáhnout syntézy nových boroxínů, jejich struktury vykazují jak molekulární, tak makromolekulární charakter. Z tohoto důvodu není překvapující fakt, že tyto sloučeniny nachází uplatnění v různých oblastech, jako organická katalýza, v elektrochemii, polymerní chemii a jako COF, NLO a nanomateriály.[3]

1.1. Použití boroxínů v organické katalýze

Jako příklad využití boroxínů v katalýze se dá uvést chirální-spiroborát-anion (boroxínát) - katalyzovanou asymetrickou aziridinaci iminů **1** za použití diazosloučeniny **2** (Obr. 2). Zjistilo se, že katalytický systém VAPOL (nebo VANOL) + přebytek $B(OPh)_3$ byl účinný pro asymetrickou syntézu aziridinu **3.** Zahříváním roztoku VAPOLu a přebytku $B(OPh)_3$ v přítomnosti jednoho ekvivalentu vody vznikly pyroboráty **4** a **5** (jejich přítomnost byla podpořena ^1H a ^{11}B NMR spektry). Výsledky NMR a rentgenové analýzy vedou k závěru, že skutečným katalyzátorem byl chirální boroxínát **6**. Tyto analýzy ukázaly π-π interakci mezi fenantrenovým kruhem ligandu VAPOL a pyridinium-iontem protonovaného DMAP, po přidaní DMAP ke směsi **4** a **5**. Kromě toho byla pozorována CH-π interakce mezi ortho-vodíkem v kruhu DMAP a jedním z fenoxykruhů v systému boroxínu. Smíchaní směsi s iminem **1** vedlo k vytvoření katalyzátoru, který se skládal z anionu boroxínátu a protonované formy iminu **1** jako proti-iontu. Rentgenová difrakční analýza komplexu boroxínátu **6** (kation: protonovaný imin) odhalila interakce mezi boroxínátovým anionem a protonovaným iminem. [2]



Obrázek 2. Boroxínát-katalyzovaná asymetrická aziridinace iminů

1.2. Použití boroxínů v cross-coupling reakcích

Vedle použití boroxínů v organické katalýze, jsou také boroxíny používány jako arylové zdroje v C-C (cross-coupling) reakcích. V organické syntéze jsou triarylboroxíny alternativními činidly v Suzuki-Miyaura coupling reakcích. Tato reakce je jedním z nejužitečnějších nástrojů pro konstrukci biarylu a probíhá dle obecného schématu (viz. Schéma 3), přičemž jako katalyzátory se nejčastěji používají nikl, rhodium, palladium nebo jejich komplexy.[4,5]

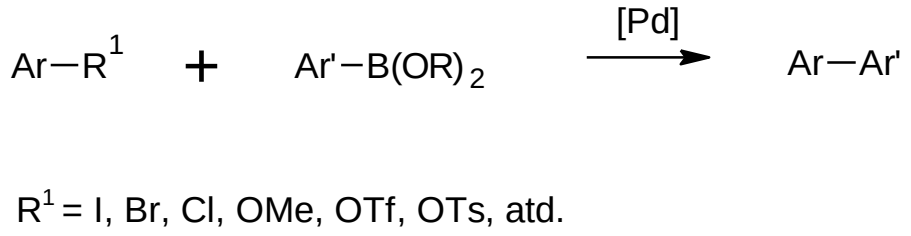


Schéma 3. Cross-coupling reakce s použitím tradičních výchozích sloučenin

Kromě tradičních elektrofilních sloučenin byly zkoumány jiné moznosti, a to sloučeniny obsahující siru (např. methylarylsulfidy) vzhledem k jejich odolnosti a rozšířené existenci v přírodě. Nicméně obecně se může atom síry pevně vázat na přechodné kovy, což je podstatou reakci, jelikož obecně používané katalyzátory jsou přechodné kovy. Ukázalo se, že nejvhodnějšími na štěpení „inertní“ C-S vazby jsou rhodiové katalyzátory a obecná reakce probíhá dle schématu 4.

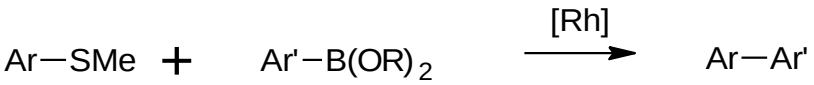
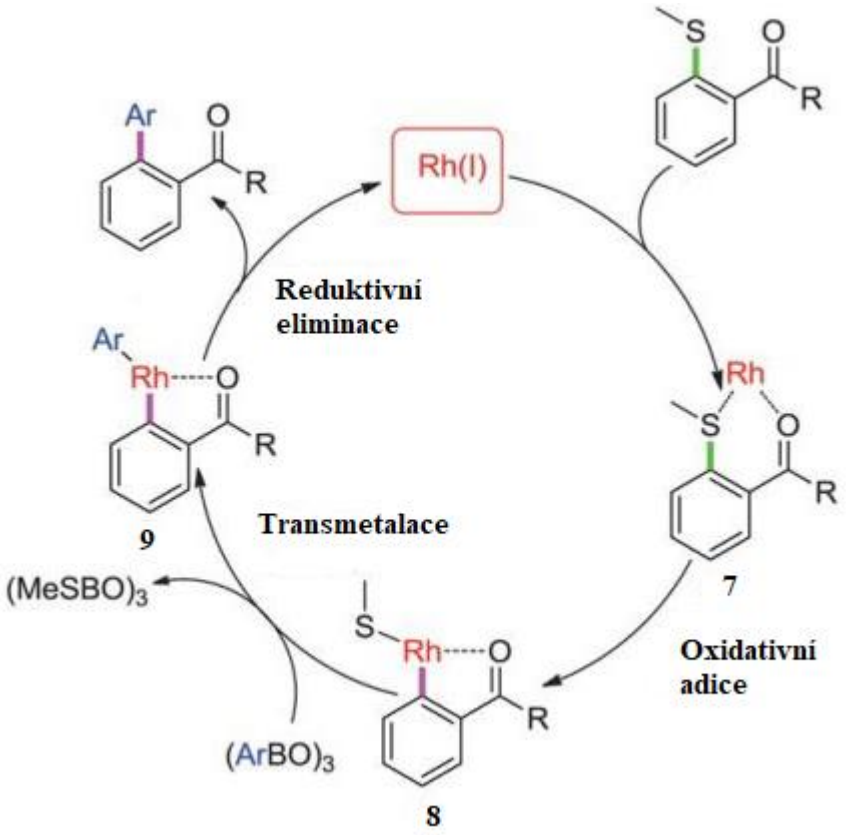


Schéma 4. Cross-coupling reakce methylarylsulfidu s arylboronovou kyselinou

Komplex rhodia se nejprve nakoordinuje na síru a karbonylovou skupinu za vzniku komplexu **7**. Stejně jako u tradičního Suzuki-Miyaura couplingu dochází k následné oxidativní adici vazby C-S na komplex Rh(I), za vzniku klíčového meziprodukt **8**. Za pomoci vhodné báze se fenylová skupina převede z arylboroxínu na vzniklý Rh(III) komplex, čímž vznikne biaryl-Rh(III) meziprodukt **9**. V závěru dojde k reduktivní eliminaci a vytvoření nové vazby C-C spolu s regenerací původního Rh(I) katalyzátoru čímž katalyticky cyklus bude ukončen (Obr. 3).



Obrázek 3. Mechanismus cross-coupling reakce katalyzované Rh(I) komplexem

Největší výtěžek v 88 % byl dosazen s použitím $[Rh(CO)_2Cl]_2$ jako katalyzátoru a to reakci 1-(2-(methylthio)fenyl)ethanonu s fenylbroxinem v THF-DCE 1:2 při přídavku K_3PO_4 jako báze a Ag_2CO_3 jako aditiva (viz. Schéma 5).[6]

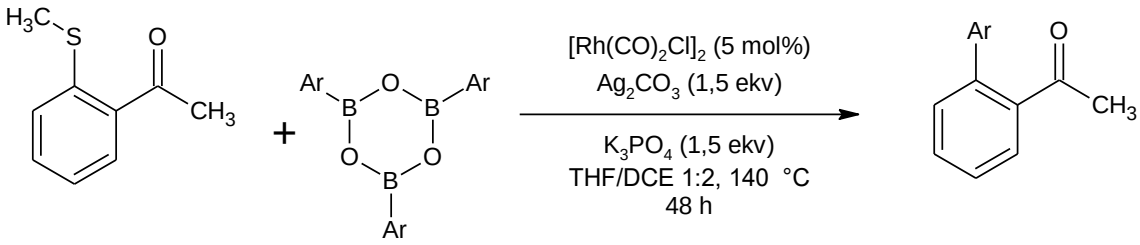


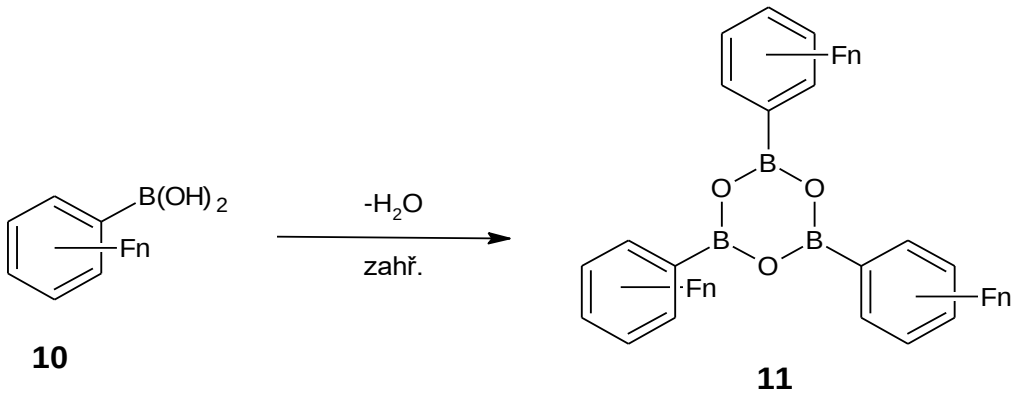
Schéma 5. Reakce 1-(2-(methylthio)fenyl)ethanonu s fenylbroxinem

1.3. Použití boroxínů v elektrochemii

Vzhledem k faktu, že atomy boru jsou Lewisovými kyselinami, boroxíny našly také uplatnění v elektrochemii, kdy tento typ sloučenin je studován jako možné receptory pro rozpoznávání malých molekul.

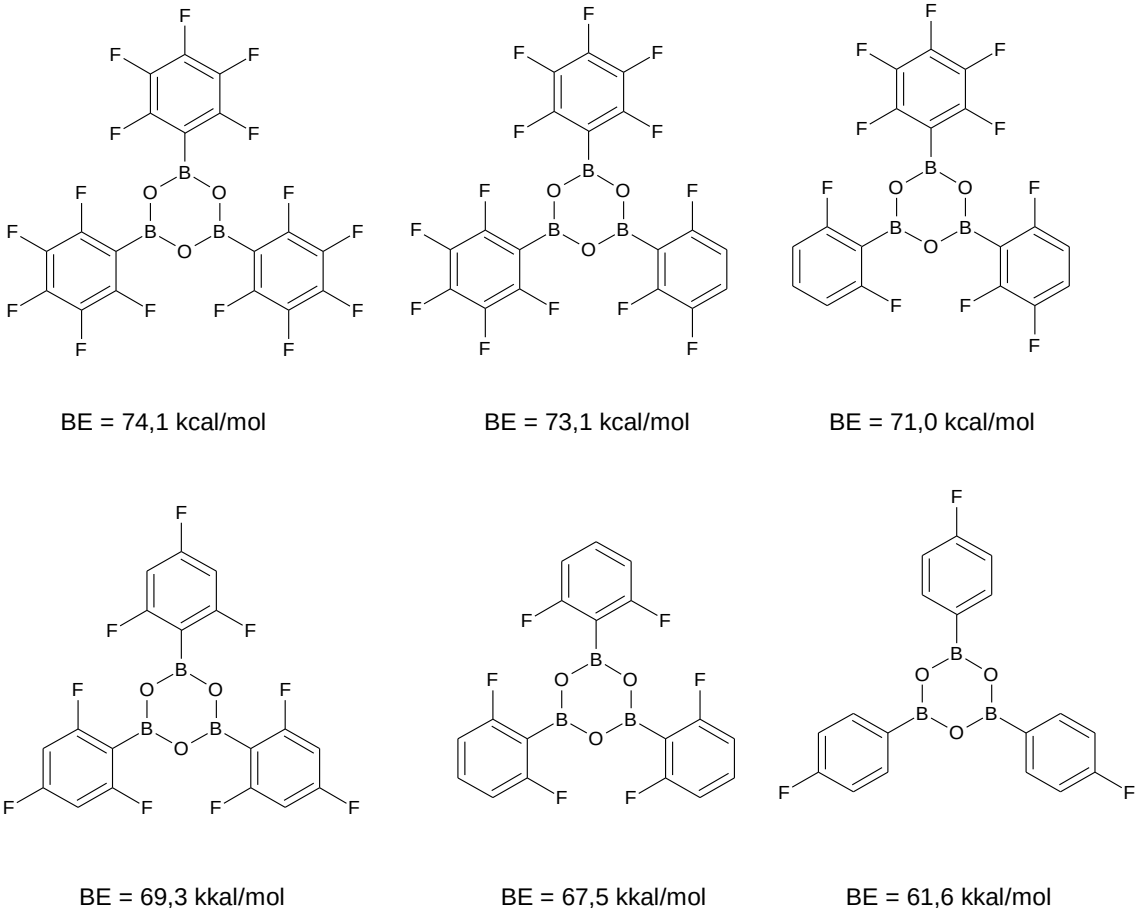
1.3.1 Použití boroxínů jako aniontových receptorů

Fluorované boroxíny jsou známy jako fluor-specifické aniontové receptory v bezvodých elektrolytech na bázi uhličitanu. Syntéza boroxínů je vhodná pro přípravu řady fluorovaných různě substituovaných boroxínů. Odpovídající boronové kyseliny **10** jsou snadno transformovány na cyklické boroxíny **11** dehydratačními cyklizacemi v kvantitativních výtěžcích (viz. Schéma 6).



10 **11**

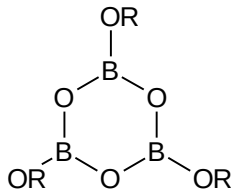
Schéma 6. Příprava triarylboroxínů



Obrázek 4. Vazebné energie pro rozdílně fluorované boroxíny.

Struktury boroxínů byly potvrzeny pomocí ^{1}H, ^{13}C a ^{11}B NMR spektroskopie a hmotnostní spektrometrií (EI a ESI-MS). Teoretické výpočty DFT ukazují, že zvýšení počtu atomů fluoru na arylových skupinách zvyšuje schopnost aniontových receptorových vlastností. Vazebné energie (BE), které odpovídají interakci daného boroxínu s fluoridovým aniontem jsou uvedeny na obrázku 4.[7]

Jako aniontové receptory byly také zkoumány trialkoxyboroxíny (Obr. 5). Tyto boroxíny byly rozpuštěny v kapalném elektrolytu $LiCF_3SO_3$ obsahujícím ethylenkarbonát (EC) a ethylmethylkarbonát (EMC) a byla zkoumaná interfaciální reakce elektrolytu s tenkou vrstvou $LiMn_20_4$. Bylo zjištěno ze interfaciální odpor na délce řetězce substituentů u boroxínů a snižuje se s nárůstem délky řetězce. Cyklická voltametrie (CV) a elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) ukázaly, že po přidání boroxínu se anodická stabilita elektrolytu zvýší na 5 V oproti původnímu roztoku bez boroxínu.[8]



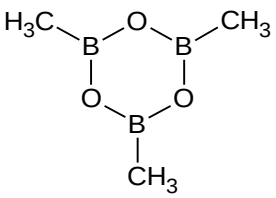
R: Me, Et, Bu, isopropyl

Obrázek 5. Struktura trialkoxyboroxínů

1.3.2 Použití boroxínů v lithium-iontových bateriích

Aby byly aniontové receptory v lithium-iontových bateriích efektivní, vazebné konstanty fluoridového aniontu k receptoru by měly být vhodně optimalizovány tak, aby vazba byla dostatečně reverzibilní. Aniontové receptory na bázi boroxínu mají takovou výhodu, protože účinnost vazby aniontů je modulována elektronickými a sterickými účinky substituentů kolem boru. Fluoridové anionové vázání boroxínů může být modulováno v širokém rozmezí změnou počtu sousedních fluorů, jak vyplývá z výpočtů DFT (Obr. 4).

Trimethylboroxín (TMB) (Obr. 6) při použití jako elektrolytická přísada zlepšuje výkon lithium-iontového článku. V lithium-iontových článcích $LiCoO_2$/grafit s použitím elektrolytu na bázi ethylenkarbonátu (EC) 0,5 hm. % trimethylboroxínu se zlepšil výkon na 66 % ve srovnání s hodnotou 29 % v jeho nepřítomnosti. Tato zlepšená výkonnost lithium-iontových článků v přítomnosti boroxínu byla spojená s preferenční oxidací TMB nad elektrolytem na bázi EC na kladné elektrodě ($LiCoO_2$), což vedlo k vytvoření ochranné vrstvy na povrchu elektrody. Podobné zlepšení bylo pozorováno také v lithium-iontových článcích sestavených z $LiCoPO_4$/C katod v přítomnosti 0,5-1 % TMB.[9]



Obrázek 6. Trimethylboroxín

1.4. Použití boroxínů v polymerní chemii

Jak již bylo předesláno, boroxíny jsou snadno tvořeny chemickou dehydratací arylboronových kyselin. V literatuře se objevily práce týkající se tepelné dehydratace di- a tri- arylboronových kyselin (Schéma 7) dále používaných pro syntézu materiálů obsahujících zesíťované arylboroxíny (viz. Kapitolu 1.5.3).

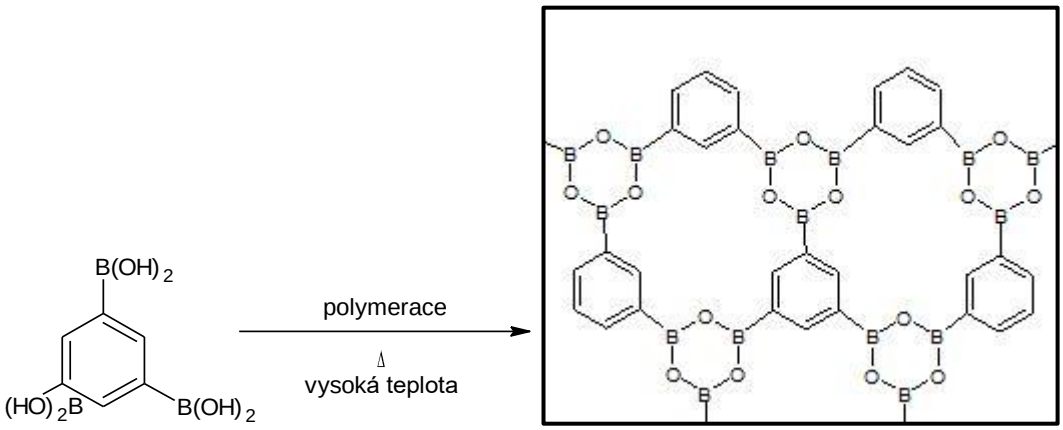
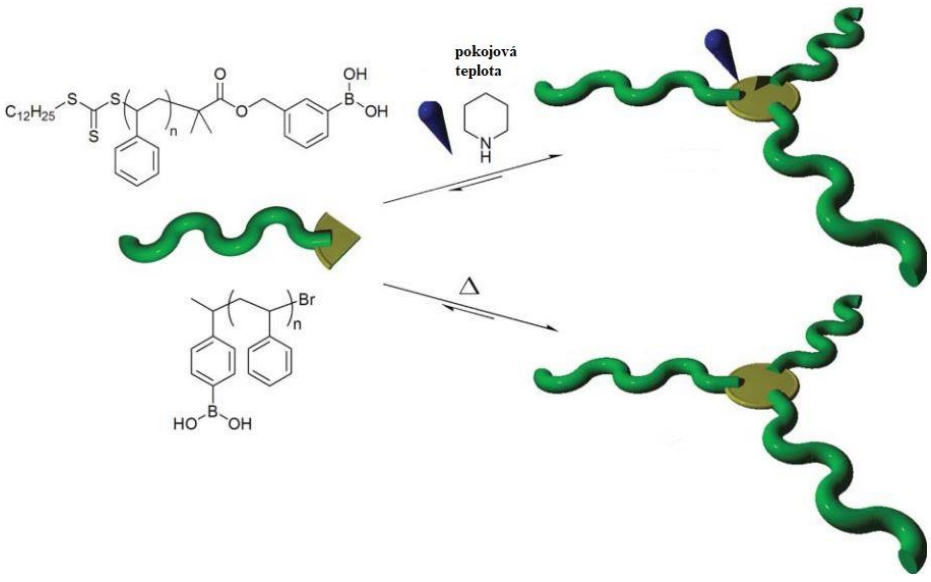


Schéma 7. Tepelná dehydratace di- a tri- arylboronových kyselin



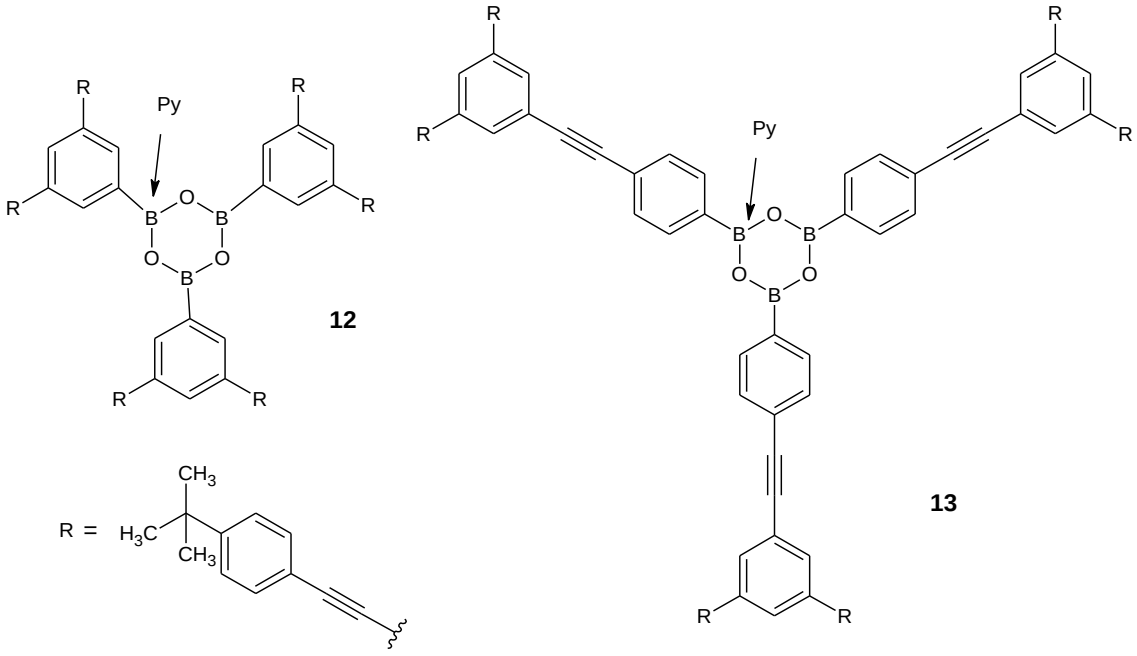
Obrázek 7. Příprava boroxínových hvězdicových polymeru s třemi rameny

Další možnosti přípravy polymeru s boroxínovými kruhy byla publikována v roce 2005 (J¨akle) a 2007 (Sumerlin), kdy polymerní skelet již obsahoval arylboronovou kyselinu a její chemickou dehydratací (J¨akle) nebo ligandem usnadněného trimerizací (Sumerlin) došlo k vytvoření

nového boroxínového kruhu, kdy na každého atomu boru je vázán původní polymerní řetězec (viz. Obrázek 7).[3]

1.4.1. Dendrimery

V roce 2005 byla syntetizována rozvětvená boronová kyselina a následně s použitím chloridu vápenatého jako dehydratačního činidla vznikly odpovídající dendrimerní boroxíny **12** a **13** (Obr. 8). Tyto boroxíny byly nejprve rozpustné v chloroformu; nicméně, pak se vysráželi, pravděpodobně kvůli tvorbě π-interagujících agregátů. Odpovídající pyridin-boroxínové adukty byly vysoce rozpustné v chloroformu, protože koordinace pyridinu deformovala rovinný boroxínový kruh.[2]



Obrázek 8. Dendrimerické boroxíny

1.4.2. Samo opravitelné materiály

Ukázalo se, že rovnováha mezi boroxínem a původní kyselinou boronovou může být snadno posunuta přídavkem či odstraněním Lewisových bází nebo vody. Této vlastnosti bylo využito při studiu samo opravitelných materiálů. Byl připraven poly(dimethylsiloxan)boroxín (PDMS-

boroxínu), polymer obsahující boroxínový kruh, který vykazuje dobré mechanické vlastnosti (viz. Tabulka 1).

Tabulka 1. Shrnutí mechanických vlastností PDMS-boroxínu

Youngův modul (MPa)	182 ± 15,8
Pevnost v tahu (MPa)	9,64 ± 0,28
Pevnost v tlaku (MPa)	9,46 ± 0,09
Deformace (%)	9,72 ± 0,19

Tento PDMS-boroxínu byl připraven reakcí arylboroxínu obsahující acylovou skupinu s bis(3-aminopropyl)poly(dimethylsiloxanem) (Schéma 8).

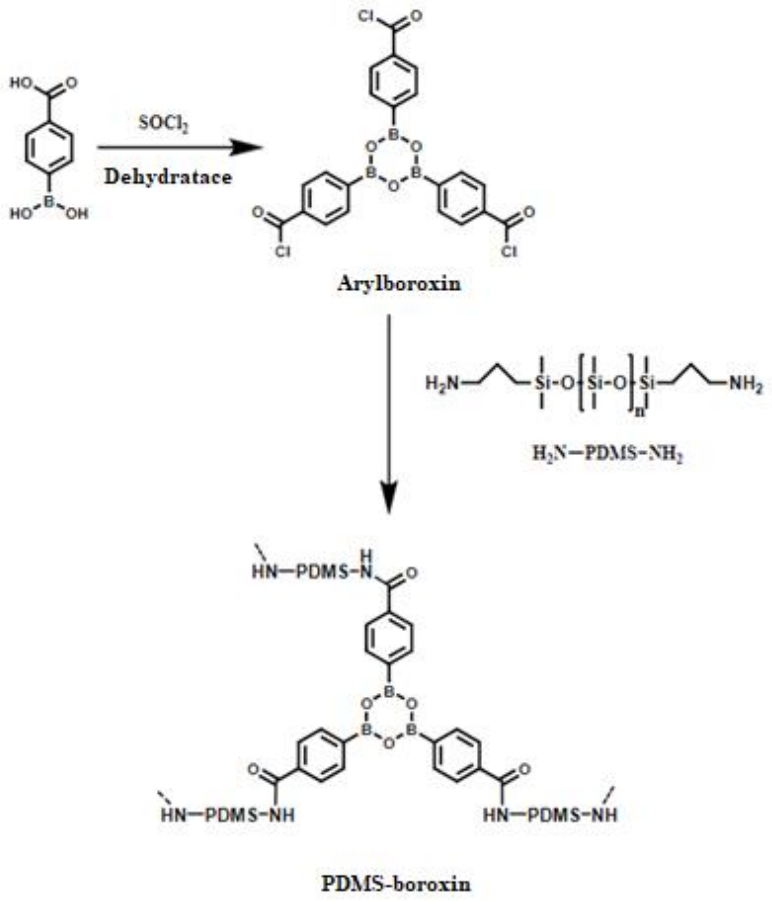
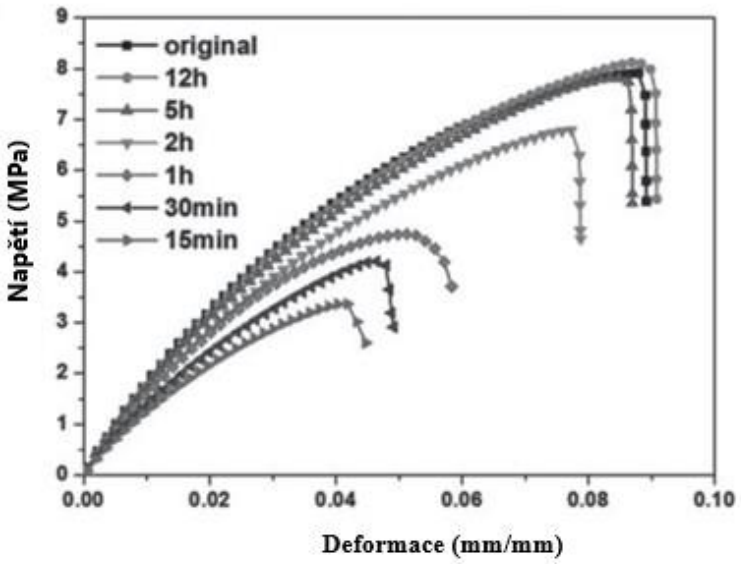


Schéma 8. Syntéza arylboroxínů a PDMS-boroxínů

Samo opravitelné vlastnosti PDMS-boroxínu byly zkoumané následujícím způsobem: vzorek byl nakrájen na 2 kusy, které poté byly navlhčeny vodou a podlehly opravitelnému procesu při teplotě 70 °C po dobu 12 hodin, což se ukázalo jako nejlepší kombinace teploty a času (např.

při 70 °C po dobu 30 min byla opravitelná účinnost > 50 % a 95 % po dobu 5 h). Po vysušení byl zjištěn úplný návrat k původní mechanické pevnosti (Obr. 9). Cyklus se může několikrát opakovat.[10]



Obrázek 9. Deformační křivka opraveného PDMS-boroxínu při 70 °C pro různé časy

1.4.4. Použití boroxínů jako retardérů hoření

Začlenění mono, di- a triarylboronové kyseliny do polymerních směsí vedlo také ke vzniku kompozitního materiálu, který vykazuje vlastnosti retardéru hoření. V roce 1999 bylo zkoumáno využití struktur **14** a **15**, které byly syntetizované substituční reakcí katalyzovanou niklem podle schémat 9A a 9B.

Dehydratací boronylových skupin u vzniklé boroxínové sítí pak tyto materiály působily jako retardéry hoření. Plamenové testy také ukázaly účinnost kyseliny diboronové jako retardéru hoření.[2]

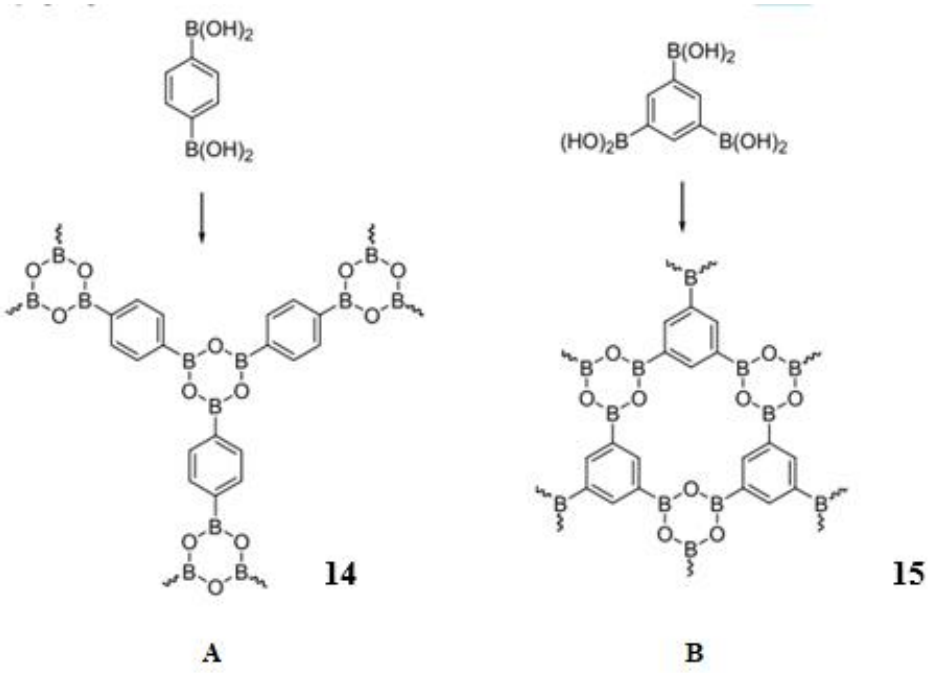


Schéma 9. Substituční reakce přípravy boroxínových struktur

1.4.5. Použití boroxínů v konstrukci kovalentních organických koster (COF)

Dynamická kovalentní povaha konstrukce boroxínového kruhu byla také využita při vývoji kovalentní organické kostry (COF). COF jsou konstruovány z nekovových stavebních bloků pouze pomocí stabilních kovalentních vazeb. Modifikaci organické složky stavebních bloků lze kontrolovat velikost, tvar a vlastnosti porézních materiálů v kostře. Z roku 2005 se začaly objevovat články spojené s COF a metodikou jejich syntézy a tím byl otevřen nový směr výzkumu v oblasti porézních materiálů.

Jako příklad dvoudimenzionálních COF na bázi boroxínů lze uvést COF syntetizované prostřednictvím kondenzační reakce aryl boronových kyselin **16** a **17** (viz. Schéma 10). Vznik 2D kostry byl prokázán řádkovacím tunelovým mikroskopem (STM).

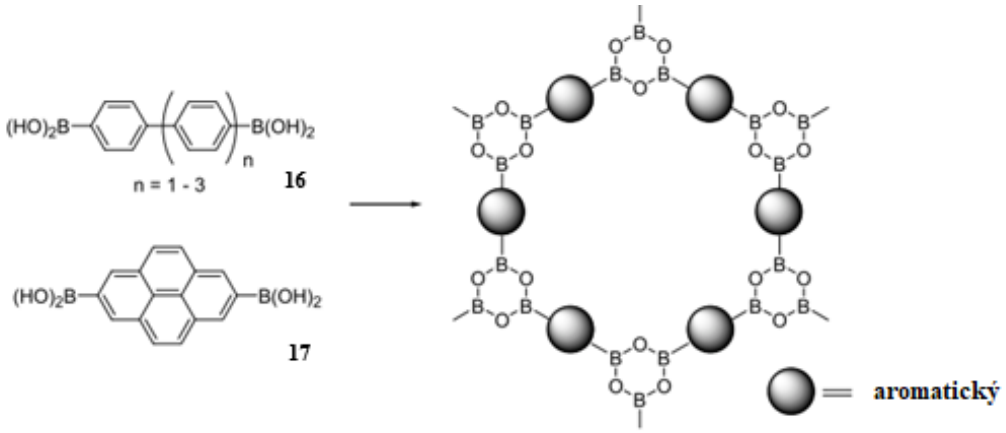


Schéma 10. Tvorba COF kondenzační reakcí

V rámci výzkumu byla vytvořena řada isoretikulárních dvourozměrných koster s použitím diboronových kyselin, přičemž velikost organického řetězce se postupně měnila od bifenylu po quaterfenylu. Vysoce povrchově uspořádané COF byly získány za přítomnosti malého množství vody, která reguluje chemickou rovnováhu dehydratační reakce, což umožňuje konstrukci termodynamicky stabilní architektury. Jako zdroj vody byl použit $CuSO_4.5H_2O$.

Jako příklad třídimenzionálních COF se může uvést COF-102, která je připravená reakcí dehydratace tetraboronové kyseliny **18** (viz. Schéma 11). Reakce je analogická pro COF-103, ve které namísto středového uhlíku byl použit křemík.

Tepelná stabilita těchto COF byla potvrzena měřením teploty skelného přechodu, pro povrchové plochy BET byly naměřeny hodnoty 3472 $m^2\ g^{-1}$ (COF-102) a 4210 $m^2\ g^{-1}$ (COF-103). Popsané COF jsou vhodná na skladovaní vodíku a methanu.[2]

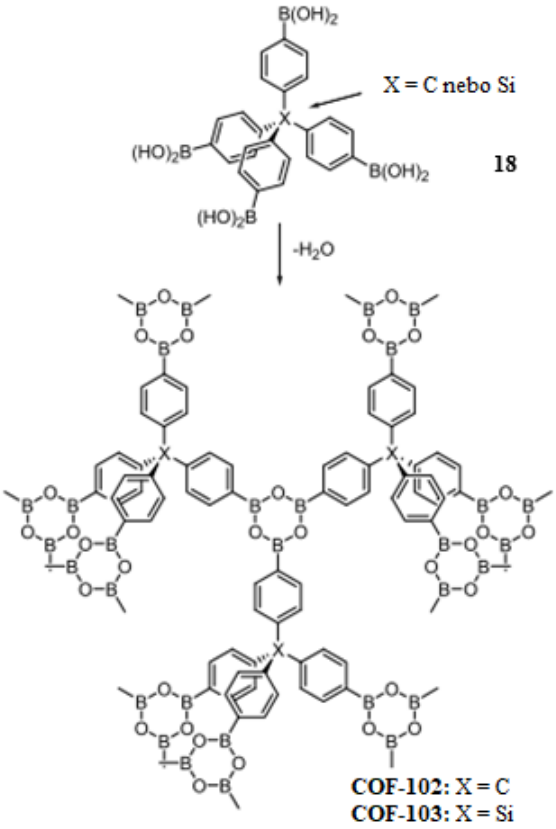


Schéma 11. Reakce přípravy COF-2 a COF-3

Jiná syntetická cesta byla odhalena v roce 2009 pro COF-102 a COF-5 na bázi boronátu **19** za použití mikrovlnného ohřevu (viz. Schéma 12). Popsaná mikrovlnná syntetická byla 200x rychlejší než uváděné výše slovo-thermální metody.[3]

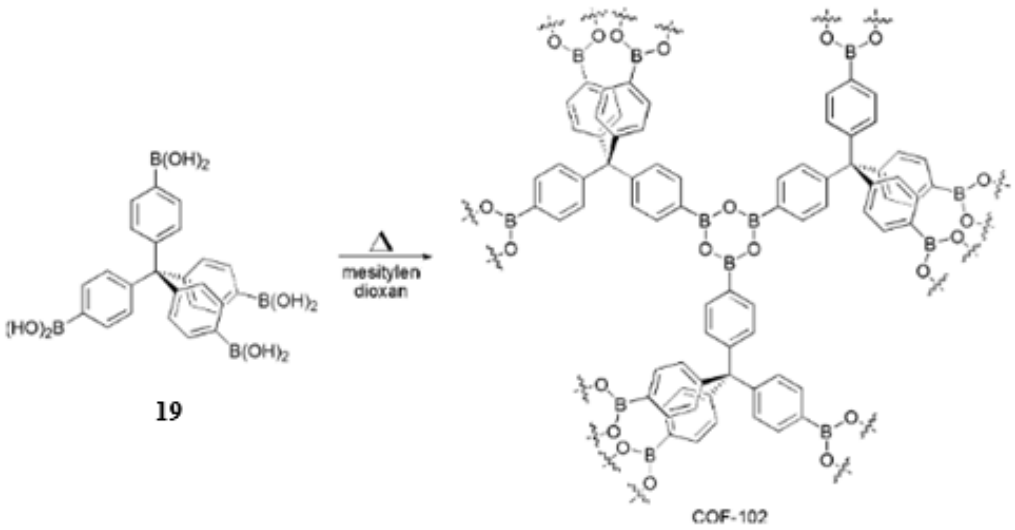
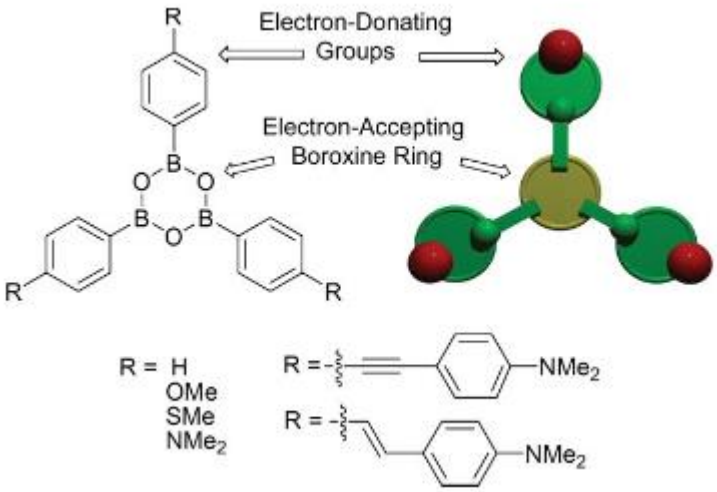


Schéma 12. Syntéza COF-102

1.5. Použití boroxínů jako nelineární optické (NLO) materiály

Trisubstituované boroxíny byly zkoumány jako potenciální nelineární optické (NLO) materiály. Teoretické a krystalografické údaje ukazují, že triarylboroxín je planární, což umožňuje konjugaci mezi arylovými kruhy a jádrem boroxínu s deficitem elektronů. Trisubstituované boroxíny mají také C_{3h} symetrii, čímž jsou potenciálně použitelnými pro nelineární optiku. Podobné systémy, které obsahují push-pull systémy, byly prokázány jako účinný NLO materiál díky vysokému poměru efektivity průhlednosti a necentrosymetrickým uspořádáním.

S tímto podkladem byla zkoumaná řada trisubstituovaných arylboroxínů (Obr. 10). Po přidání elektron donorové skupiny do polohy 4 fenylové skupiny u původně samostatně málo až vůbec NLO nenáchylnému trifenylboroxínu se dramaticky zvýšila odpověď NLO. Byla také experimentálně zjištěna korelace mezi schopnosti donace elektronů s vyššími hodnotami beta. Triarylboroxíny obsahující elektron-donorové substituenty mají vyšší NLO efekt ve srovnání s triisopropylaminotrinitrobenzen (TIATB).[3]

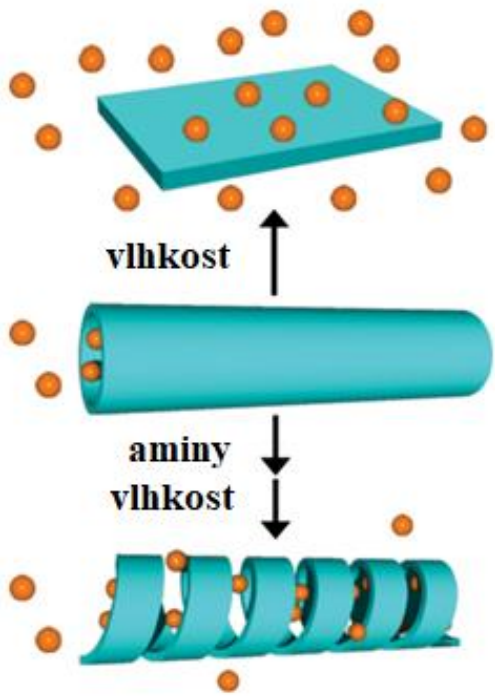


Obrázek 10. Zkoumané trisubstituované arylboroxíny

1.6. Použití boroxínů v nanotechnologii

Sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností jsou schopné samostatně transformovat do supramolekulárních nanostruktur, které jsou pak využitelné jako měkké materiály (gely a

kapalné krystaly). Ve srovnání s kovalentně vázanými polymery a anorganickými nanostrukturami jsou supramolekulární nanostruktury výhodnější díky své morfologii, která může definitivně a rychle změněna použitím vnějších stimulů. V důsledku je možné řídit nejen chemické ale i fyzikální vlastnosti supramolekulárních nanostruktur. Takto tvořené supramolekulární nanotrubice mohou působit jako kapsle pro zapouzdření molekul (např. léků a barviv), makromolekul (např. DNA a bílkovin) a nanočástic. Avšak kontrola uvolňování takto zapouzdřených molekul z dutého válce nanotrubice je náročná. Díky rovnovážné reakci přeměny derivátů kyseliny boronové na odpovídající boroxíny jsou tyto látky zajímavým mediem pro výzkum v této oblasti.



Obrázek 11. Transformace původní nanotrubice na jiné struktury vlivem samotné vlhkosti nebo s přítomností aminů

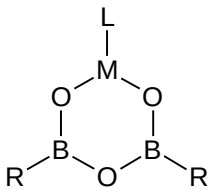
Dle popsaného principu boroxíny svou dehydratační reakcí z $RB(OH)_2$ mohou selektivně a samovolně vytvářet rozmanité nanostruktury, a to především nanotrubice. Spektroskopická měření ukazují, že nanotrubice jsou sestaveny z J-agregátu boroxínu. Morfologie se da humidifikačně přeměnit z nanotrubice na list v důsledku hydrolýzy komponentů boroxínu a následné přeměny J-agregátu na H-agregát. Taková transformace se využívá ke kompulzivnímu uvolnění předem umístěných v dutém válci nanotrubice hostujících molekul. Hydrolýza a přeskupení molekulárního balení popsané výše mohou být potlačeny koordinací pyridinu na

atom boru. Takto pyridinem koordinovaná nanotrubka byla take humidifikací transformována, ale tentokrát došlo k transformaci původní trubky na spirálovitou strukturu (viz. Obr. 11).

Uvolnění hostů během transformace nanotrubice na spirálu je mnohem pomalejší než během transformace nanotrubice na list, ale rychlejší než z nanotrubice, která neprošla morfologickou transformací. Tím pádem uskladnění a uvolňování hostujících molekul z boroxínových nanotrubic lze přesně řídit úpravou úrovně vlhkosti a koncentrace Lewisových bází (např. aminů).[11]

1.7. Heteroboroxíny

V nedávné době se začaly objevovat články týkající se sloučenin, které jsou strukturně odvozené od boroxínu, kde jeden či více atomů boru jsou nahrazeny atomy přechodných nebo nepřechodných prvků (viz. Obr. 12). Tyto sloučeniny jsou v literatuře označovány jako tzv. heteroboroxíny.



M = Al, Sn, Sb, Bi, Ga, Pt atd.

Obrázek 12. Uspořádání v tzv. heteroboroxínech

Heteroboroxíny se připravují převážně z arylboronových kyselin, ale ve srovnání se symetrickými boroxíny jejich příprava už není tak zcela jednoduchá. Kvůli tomu heteroboroxíny s atomy přechodných kovů nejsou běžné.

1.7.1. Heteroboroxíny s atomem nepřechodných prvků

V roce 2006 byla publikována první syntéza heteroboroxínů, kdy reakce mezi $LAlH_2$ (L = HC-(CMeNAr)$_2$, Ar = 2,6-i$Pr_2C_6H_3$, Al^{III}) **20** a $PhB(OH)_2$, vedla k izolaci sloučeniny

LAl[(OBPh)$_2$O] **21** (viz. Schéma 13). Analogicky byly reakcemi s RB(OH)$_2$, kde R = 3-MeC$_6$H$_4$ a 3-FC$_6$H$_4$ připraveny sloučeniny LAl[(OBR)$_2$O].

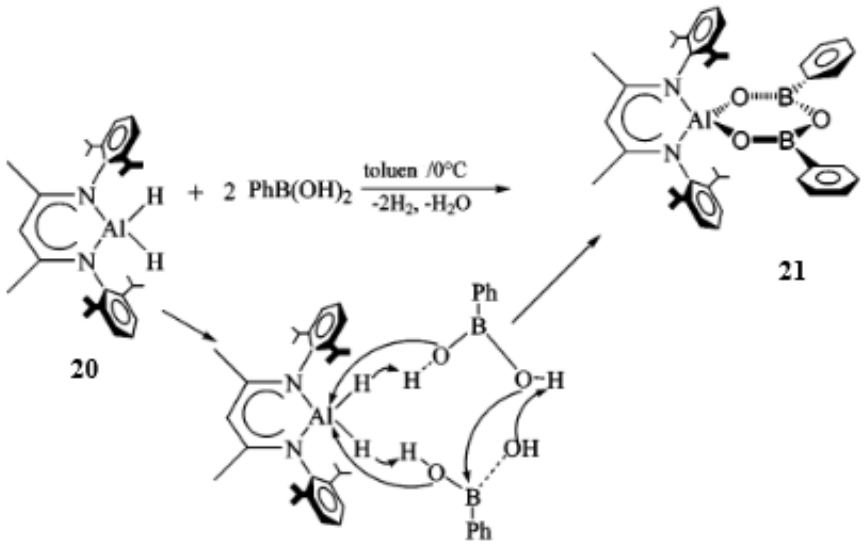


Schéma 13. Příprava heteroboroxínů obsahujících atom Al

Výsledné sloučeniny byly charakterizovány pomocí ^{1}H a ^{13}C NMR spektroskopie v roztoku CDCl$_3$, EI-MS, IČ a elementární analýzy.[12]

Na naší universitě taky byl proveden výzkum spojený s přípravou heteroboroxínů obsahující atomy Sn, Sb a Bi. Různé substituované arylboronové kyseliny podlehly reakcí s oxidy (LSbO)$_2$ a (LBiO)$_2$ (viz. Schéma 14) nebo uhličitanem L(Ph)Sn(CO$_3$) (Schéma 15) za vzniku heteroboroxínového kruhu MB$_2$O$_3$. Centrální atom kovu M (Sb, Bi, Sn) byl stabilizován pomocí N,C,N-chelatujícího ligandu L (kde L = C$_6$H$_3$-2,6-(CH$_2$NMe$_2$)$_2$). Byl také zkoumán vliv polohy substituentů (meta-, orto- a para-) na fenylovém kruhu kyseliny boronové na tvorbu očekávaných heteroboroxínů. V případě sloučenin antimonu a bismutu, použití orto-substituovaných boronových kyselin nevedlo k požadovaným heteroboroxínům. Dále bylo prokázáno, že heteroboroxíny, analogicky s klasickými boroxíny, se mohou účastnit různých intermolekulárních interakcí. Všechny sloučeniny byly charakterizovány elementární analýzou a NMR spektroskopií.[13]

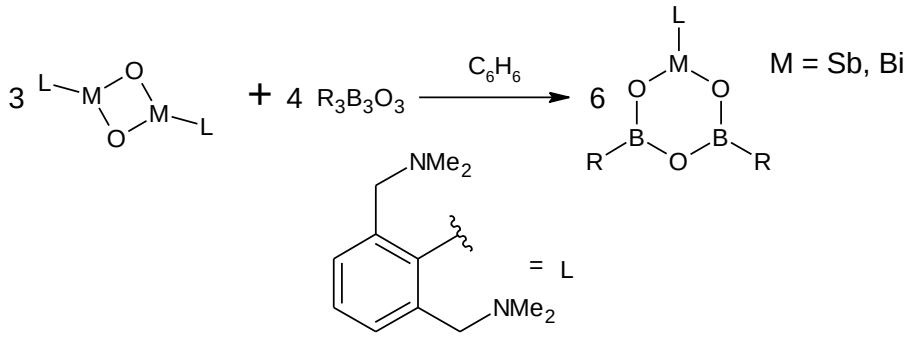


Schéma 14. Příprava heteroboroxínů obsahujících atomy Sb a Bi

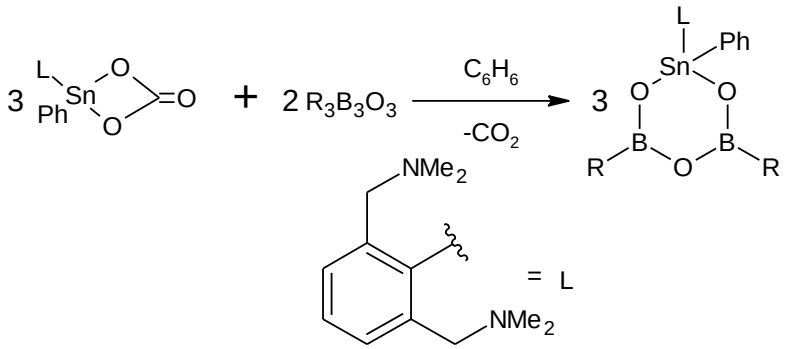


Schéma 15. Příprava heteroboroxínů obsahujících atom Sn

Zcela jiný postup přípravy heteroboroxínů, kde místo arylboronové kyseliny se používá BH_3, byl publikován v roce 2017. Reakce sloučeniny **22** s přebytkem BH_3.THF vedla ke vzniku šestičlenného heteroboroxínu **23** a to štěpením vazby Ga-O-Ga pomocí reakcí přenosu hydridového iontu z BH_3.THF na původně vytvořenou sloučeninu **24** (viz. Schéma 16)

Všechny manipulace byly prováděny v suché a bezkyslíkové atmosféře (N_2) za použití Schenkové techniky a rukavicového boxu.[14]

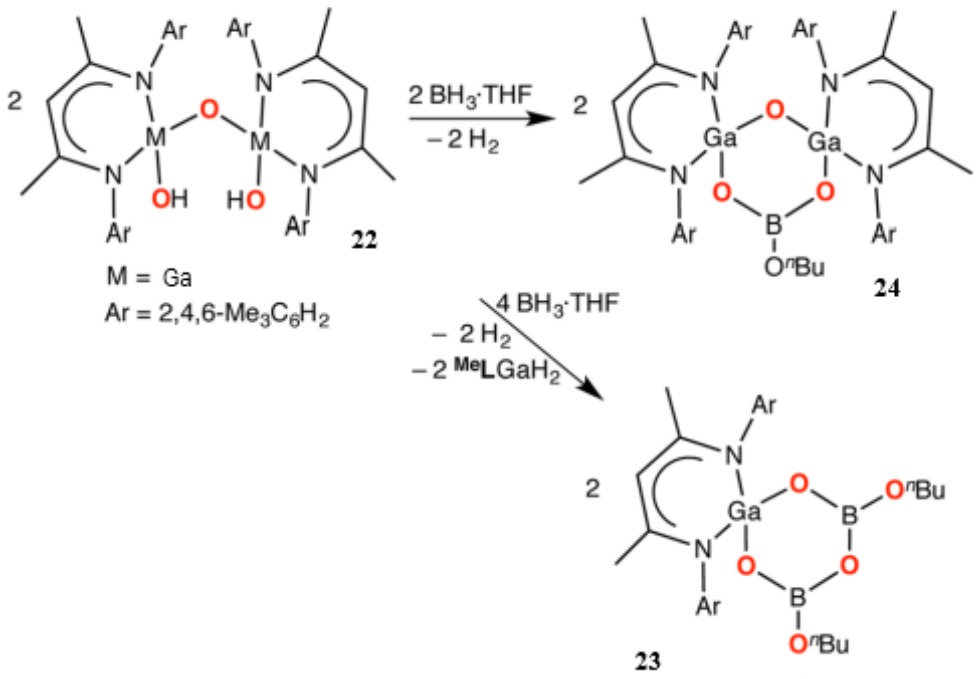
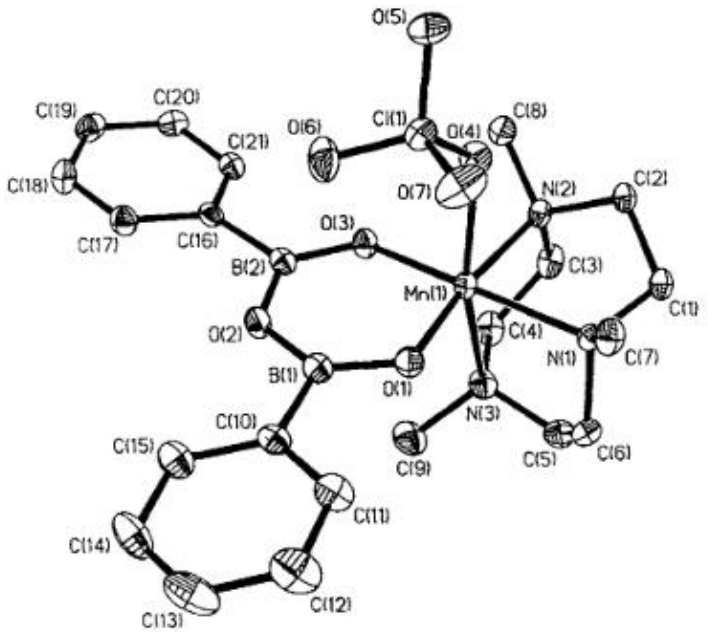


Schéma 16. Příprava heteroboroxínů obsahujících atom Ga

1.7.2. Heteroboroxíny s atomem přechodných prvků

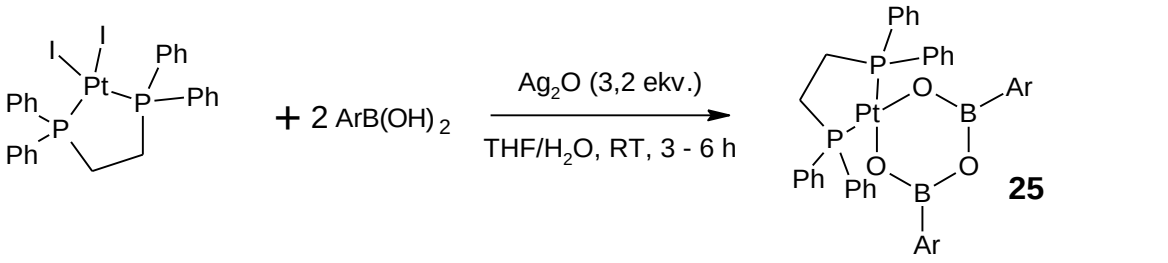
Heteroboroxínové komplexy přechodových prvků jsou také velmi vzácné. První sloučeniny byla připravena v roce 1996, kdy se objevil článek popisující syntézu fenyltrioxadiborrin-1,4,7-(triazacyklononan)manganitého komplexu. Tato sloučenina vznikla reakcí 1,4,7-trimethyl-l,4,7-triazacyklononanu (L) a fenylboronové kyseliny s $Mn(ClO_4).6H_2O$ v acetonu za přítomnosti vzduchu. Výsledné krystaly $[LMn(Ph_2B_2O_3)(ClO_4)]$ (Obr. 13) jsou zelené barvy.



Obrázek 13. Heteroboroxín obsahující atom Mn

Tento komplex hydrolyzuje za vzniku μ-oxo-dimanganičitého komplexu můstkově spojeného pomocí dvou dianionů fenylboronových kyselin. Tato můstková jednotka byla objevena v aktivních centrech některých metaloproteinů obsahujících mangan, a to v manganových katalázách a ribonukleotidové reduktáze.[15]

V roce 2006 byla publikovaná syntéza trioxadiborrin-1,2-bis(difenylfosfino)platnatých komplexů. Tři takové sloučeniny byly připraveny reakcí PtI_2(dppe) s dvěma ekvivalenty $ArB(OH)_2$ (Ar = C_6H_4OMe-4, Ph, C_6H_4COMe-4) a oxidem stříbrným ve směsi THF a vody za vzniku Pt(OBArOBArO)(dppe) **25** se šestičlenným kruhem složeným z jednoho atomu Pt, třech atomů O a dvou atomů B (viz. Schéma 17). Další reakce s arylboronovou kyselinou vede k platnatým diarylům (reakce transmetalace).[16]



Ar = C_6H_4OMe-4; Ph; C_6H_4COMe-4

Schéma 17. Příprava heteroboroxínů obsahujících atom Pt

V roce 2015 se byl publikován další článek vztahující k heteroboroxínům. Reakcí sloučeniny **26** s $RB(OH)_2$ v toluenu buď s K_2CO_3 nebo KOtBu poskytla produkt **27** (viz. Schéma_18).

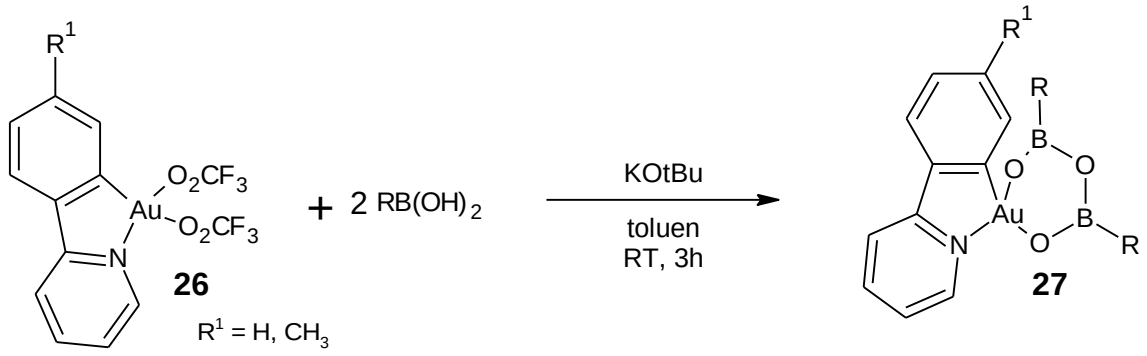
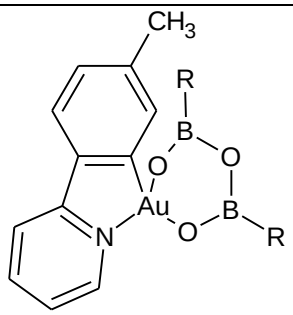


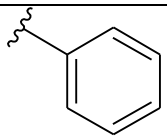
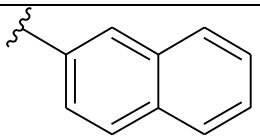
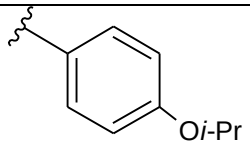
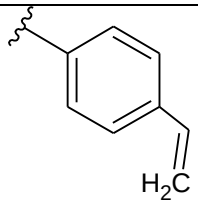
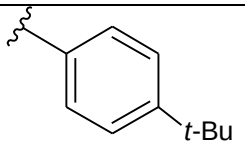
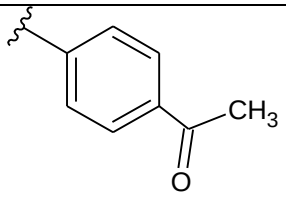
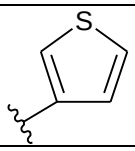
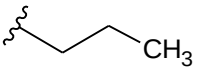
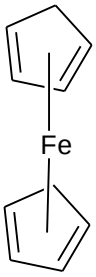
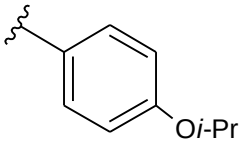
Schéma 18. Příprava heteroboroxínů obsahujících atom Au

Výše uvedeným postupem byla připravena řada zlatitých heteroboroxínových sloučenin s různým výtěžkem, závislým na substituentu R u $RB(OH)_2$. Reakce probíhá ve vysokém výtěžku pro boronové kyseliny, které mají elektron donorové skupiny. Například 4-isopropoxy- a 4-t-butylfenylboronové kyseliny poskytují heteroboroxíny (4, 5 a 12) s vysokými vítězky. Heterocyklická 3-thienylová skupina (6), stejně jako ferrocenyl (7) jsou reakcí podporujícími. Arylboronové kyseliny s aromatickým substituentem (8) nebo substituenty mírně odvádějící elektrony (9 až 10) vedou k menším výtěžkům stejně jako kyselina 4-acetylfenylboronová s Lewisovým karboxylovým uhlíkem v para- poloze (viz. Tabulka 2).

Zlatité heteroboroxíny fosforeskují při pokojové teplotě při ultrafialové excitaci. Emise jsou nezávislé na arylových nebo alkylových substituentech na boru; spektra jsou v celé sérii komplexů téměř vyrovnatelná. Doba záření v mikrosekundách při 77 K a 298 K odpovídá standardním pro použití v chemosensingu a v organických světelných diodách.[17,18]

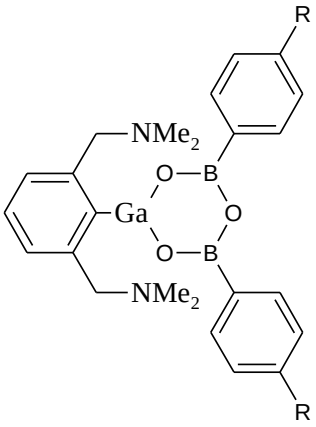
Tabulka 2. Syntéza (trioxadiborrin)zlatitých boroxínů



Číslo	R	Výtěžek (%)	Číslo	R	Výtěžek (%)
3		76	8		76
4		68	9		92
5		74	10		69
6		77	11		68
7		72	12		84

2. CÍLE A ZÁMĚRY BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Z literární rešerše vyplývá, že heteroboroxíny obsahující těžší prvky 13 skupiny jsou prakticky neprobádanou oblastí. Z tohoto důvodu cílem bakalářské práce je využít schopnosti ligandu C_6H_3-2,6-$(CH_2NMe_2)_2$ stabilizovat heteroboroxíny a pomocí tohoto ligandu najít vhodnou metodu pro snadnou přípravu heteroboroxínových sloučenin, kde atom boru bude nahrazen těžším prvkem 13 skupiny (Obr. 14).



Obrázek 14. Heteroboroxínová sloučenina obsahující prvek 13. skupiny stabilizována C_6H_3-2,6-$(CH_2NMe_2)_2$ ligandem

V případě úspěšné syntézy, tento typ sloučenin také charakterizovat pomocí NMR spektroskopie.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Všechny přípravy popsané v experimentální části byly prováděny v inertní atmosféře argonu (Linde, 99,999%) technikou Schlenkových baněk s využitím sept a kanyl. Během chemických experimentů a po izolaci jednotlivých produktů či meziproduktů byly použity různé metody pro ověření navržené struktury sloučenin a jejich čistoty. Šlo především o nukleární magnetickou rezonanci (NMR-spektroskopie). Byly taky změřeny body tání sloučenin.

3.1. Seznam použitých chemikálií

Hexan - (p.a., Lach-Ner) sušen varem se sodíkovým drátem a $LiAlH_4$ a před použitím oddestilován.

Diethylether - (p.a., Lach-Ner) sušen varem se sodíkovým drátem a $LiAlH_4$ a před použitím oddestilován.

Toluen - (p.a., Lach-Ner) pod atmosférou argonu byl zahříván k varu se sodíkem a před použitím oddestilován.

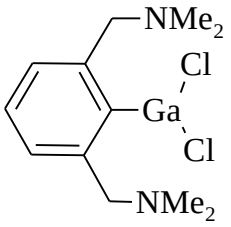
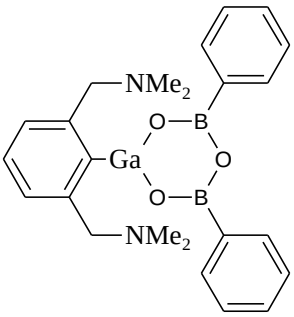
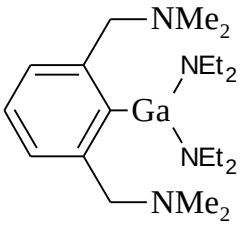
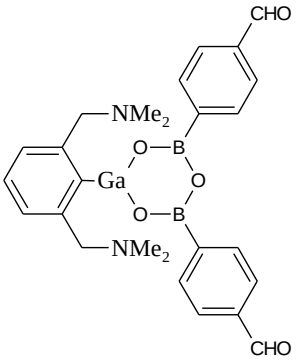
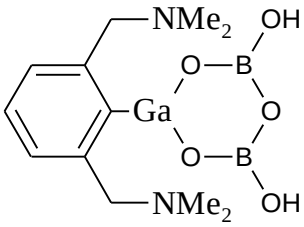
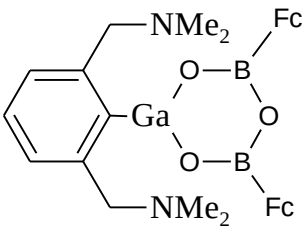
Dichlormethan – (p.a., Lach-Ner) sušen s CaH_2 a před použitím oddestilován.

Ligand L - 2,6-bis(N,N-dimethylaminomethyl)benzen – ze zásob katedry.

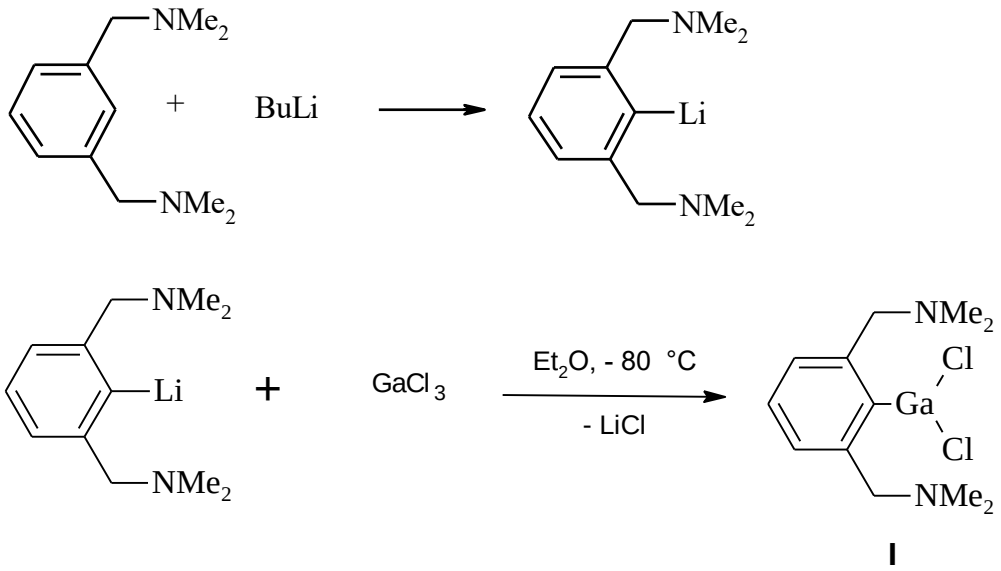
BuLi, $GaCl_3$, $HNEt_2$, H_3BO_3, $PhB(OH)_2$, $4\text{-}CHOPhB(OH)_2$, $FcB(OH)_2$ byly pořízeny od společnosti Sigma Aldrich.

3.2. Přehled připravených sloučenin

Tabulka 3. Přehled připravených sloučenin

Sloučenina	Vzorec	Sloučenina	Vzorec
I		**IV**	
II		**V**	
III		**VI**	

3.2.1. Příprava [2,6-(Me_2NCH_2)$_2C_6H_3$]$GaCl_2$ (**I**)

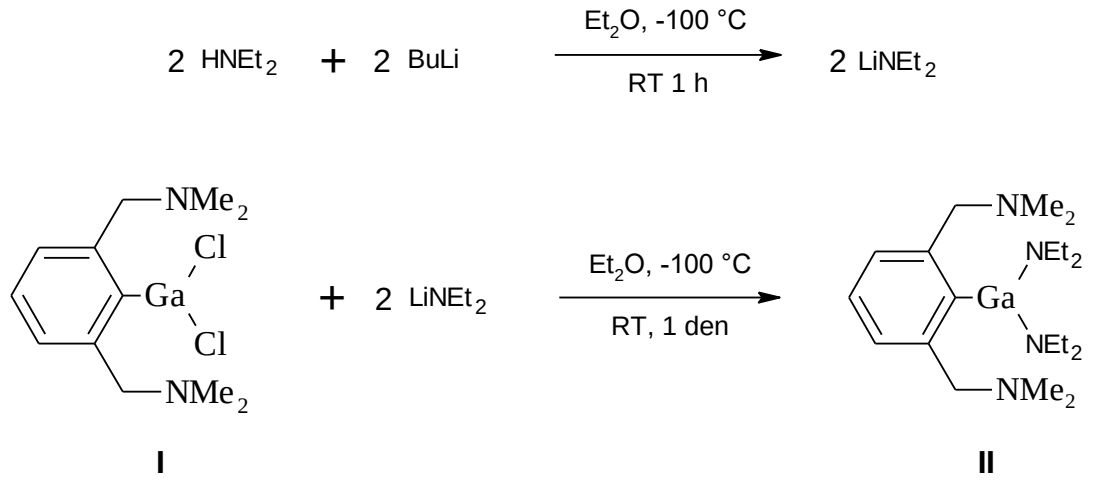


I

Pracovní postup:

Výchozí 2,6-bis(N,N-dimethylaminomethyl)benzen (2,55 g; 0,01 mol) byl rozpuštěn v hexanu. K roztoku bylo přidáno stechiometricky odpovídající množství *n*BuLi (2,5M roztok; 5,3 ml) a reakční směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 24 hodin. Hexan byl po té odpařen a pevný podíl byl následně rozpuštěn v čerstvě předestilovaném diethyletheru. Takto připravený roztok byl po kapkách přidán do Et_2O roztoku chloridu gallitého (2,3 g, 0,01 mol) při -80 °C. Vzniklá suspenze byla ohřáta na laboratorní teplotu a míchána dalších 24 h. Pevný podíl byl oddělen pomocí filtrace a filtrát byl koncentrován na 10 ml a k tomuto roztoku byl přidán hexan. Takto připravený roztok byl ponechán ke krystalizaci při 4°C. Získaný pevný podíl byl oddělen filtrací, dosušen na vakuu a charakterizován pomocí ^{1}H NMR jako sloučenina **I**. NMR spektrum odpovídal popsanému v literatuře.

3.2.2. Příprava [2,6-($Me_2NCH_2)_2C_6H_3$]Ga($NEt_2)_2$ (**II**)



Pracovní postup:

V čerstvě předestilovaném diethyletheru byl rozpuštěn 1 ml (0,01 mol, ρ = 0,707 g/cm^3) dietylaminu, roztok byl promíchán a ochlazen v kapalném dusíku. Následně bylo přidáno ekvivalentní množství *n*BuLi (1,6 M, 6,073 ml), směs byla následně ohřáta na laboratorní teplotu a míchána po dobu 1 hodiny. Takto získaný roztok byl za chladu (- 100 °C) přidán k Et_2O roztoku sloučeniny **I** (1,61 g, 0,005 mol). Vzniklá suspenze byla následně ohřáta na laboratorní teplotu a míchána po dobu 24h. Pevný podíl byl oddělen filtrací a filtrát byl vakuově odpařen. Výsledná olejovitá látka byla charakterizována pomocí ^{1}H NMR jako sloučenina **II**.

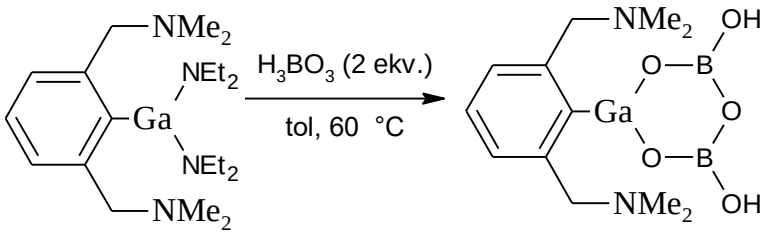
Charakterizace:

M = 405,273 g/mol

^{1}H NMR δ(ppm):

1,25 (t, 6H, CH_3); 2,21 (s, 12H, NCH_3); 3,16 (d, 4H, CH_2); 3,42 (s, 4H, CH_2N); 7,09 (d, 2H, ArH); 7,24 (t, 1H, ArH).

3.2.3. Příprava [2,6-(Me_2NCH_2)$_2C_6H_3$]Ga(OBOH)$_2$O (**III**)



II **III**

Pracovní postup:

K toluenovému roztoku sloučeniny **II** (1,84 g, 0,005 mol) byly přidány 2 ekvivalenty H_3BO_3 (0,65 g, 0,01 mol). Směs byla zahřívána na olejové lázni na teplotu 60 °C po dobu 2 dnů. Vzniklá sraženina byla oddělena pomocí filtrace a pevný podíl byl dosušen pomocí vakua. Pevný podíl byl extrahován pomocí CH_2Cl_2 a vzniklý roztok byl po filtraci odpařen. Výsledná pevná sloučenina byla charakterizovaná pomocí ^{1}H NMR jako sloučenina **III**.

Charakterizace:

M = 332,65 g/mol

B.t. = 200-205 °C

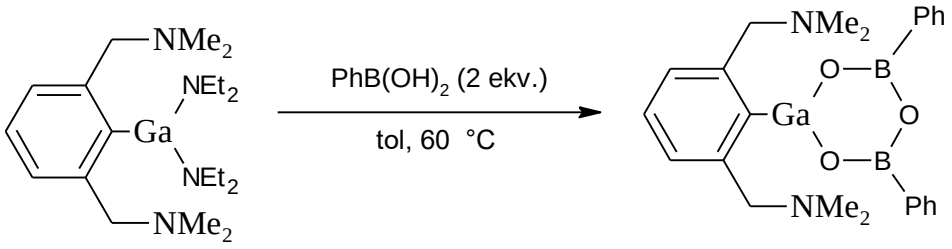
^{1}H NMR δ(ppm):

2,31 (s, 12H, NCH_3); 3,53 (s, 4H, CH_2N); 6,01 (s, 2H, OH); 6,90 (d, 2H, ArH); 7,19 (t, 1H, ArH).

^{11}B NMR δ(ppm):

17,86.

3.2.4. Příprava [2,6-$(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$]Ga$(OBPh)_2O$ (**IV**)



II **IV**

Pracovní postup:

Postup byl analogický přípravě sloučeniny **III**. 1,5 g (0,004 mol) sloučeniny **II** a 1,05 g $PhB(OH)_2$ (0,008 mol) vedla k přípravě sloučeniny **IV.**

Charakterizace:

M= 471,82 g/mol

B.t. = 242-243 °C

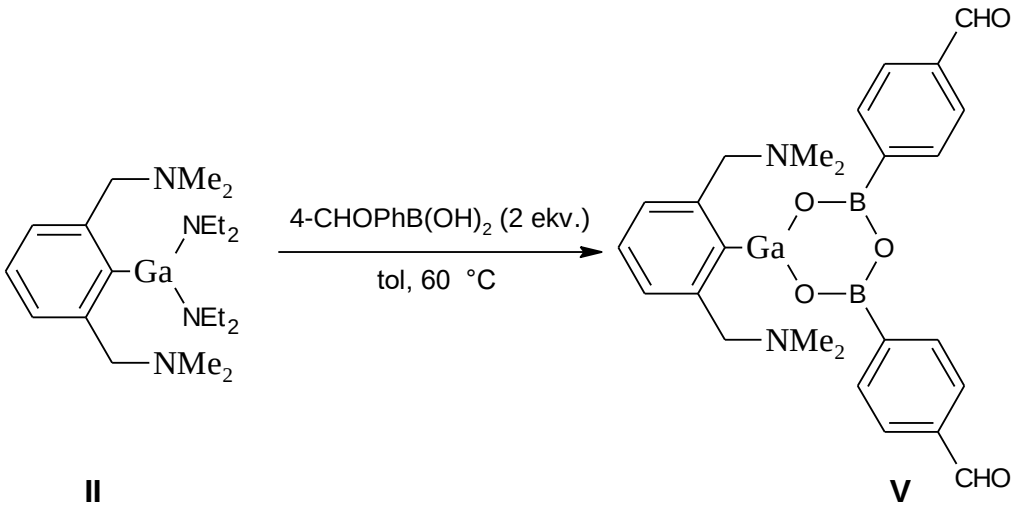
^{1}H NMR δ(ppm):

2,08 (s, 12H, NCH_3); 3,08 (s, 4H, CH_2N); 6,85 (d, 2H, ArH); 7,51 (t, 1H, ArH); 7,60 (m, 6H, ArH).

^{11}B NMR δ(ppm):

28,35.

3.2.5. Příprava [2,6-$(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$]Ga$(OBPhCHO)_2O$ (**V**)



II **V**

Pracovní postup:

Postup byl analogický přípravě sloučeniny **III**. 2,53 g (0,007 mol) sloučeniny **II** a 2,17 g 4-CHO-$PhB(OH)_2$ (0,014 mol) vedla k přípravě sloučeniny **V.**

Charakterizace:

M= 540,86 g/mol

B.t. = 236-238 °C

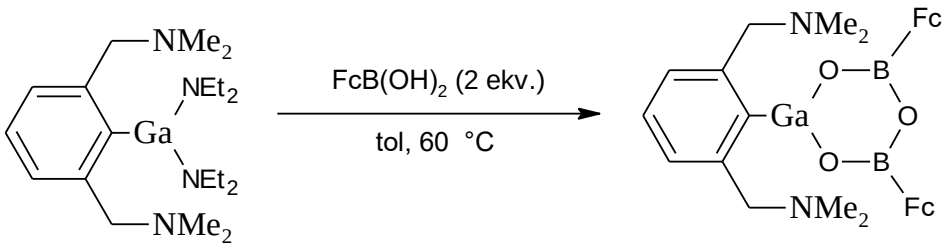
^{1}H NMR δ(ppm):

1,93 (s, 12H, NCH_3); 2,98 (s, 4H, CH_2N); 6,77 (d, 2H, ArH); 7,20 (t, 1H, ArH); 7,91 (d, 4H, ArH); 8,59 (d, 4H, ArH); 9,83 (s, 2H, CHO).

^{11}B NMR δ(ppm):

28,35.

3.2.6. Příprava [2,6-$(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$]Ga$(OBFc)_2O$ (**VI**)



II **VI**

Pracovní postup:

Postup byl analogický přípravě sloučeniny **III**. 0,38 g (0,001 mol) sloučeniny **II** a 0,5 g $FcB(OH)_2$ (0,002 mol) vedla k přípravě sloučeniny **VI.**

Charakterizace:

M= 700,68 g/mol

b.t. = 260-262 °C

^{1}H NMR δ(ppm):

2,28 (s, 12H, NCH_3); 3,44 (s, 4H, CH_2N); 4,40 (s, 10H, C_5H_5); 5,05 (m, 8H, C_5H_5); 6,84 (d, 2H, ArH); (t, 1H, ArH).

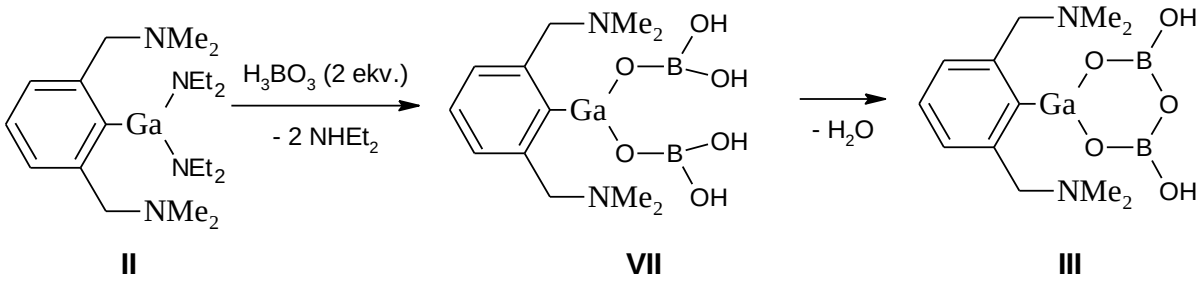
^{11}B NMR δ(ppm):

28,65.

4. DISKUZE A ZÁVĚR

Heteroboroxíny s heteroatomem patřícím k prvkům 13 skupiny jsou zajímavé jejich optickými a luminiscenčními vlastnostmi. Zejména heteroboroxíny obsahující atom Ga nebyly obzvlášť zkoumány, a proto v rámci této bakalářské práce byla provedena příprava a charakterizace řady sloučenin obsahujících heteroboroxínový kruh (viz. Tabulka 3). Prekurzory na přípravu těchto sloučenin jsou uvedeny pod čísly **I-II** v tabulce 3.

V literatuře byla doposud publikována jedna analogická sloučenina obsahující centrální kruh GaB_2O_3. Tato sloučenina byla připravena náhodně díky reakcí BH_3 v THF, kdy došlo k otevření THF kruhu. V této bakalářské práci byla tedy vyvinuta univerzálnější metoda pro přípravu heterboroxínů z amidů. Byla připravena nová sloučenina **II** obsahující amidickou skupinu. Tento organogallitý amid byl využít pro přípravu gallium obsahujících heteroboroxínů. Deaminační reakci sloučeniny **II** s kyselinou H_3BO_3 došlo ke vzniku sloučeniny **VII**, která následnou dehydratační reakcí vedla ke vzniku sloučeniny **III** (viz. Schéma 19).



II **VII** **III**

Schéma 19. Mechanismus reakci borité kyseliny s organogallitým amidem

Bylo prokázáno, že tento postup je univerzální a reakce sloučeniny **II** s arylboronovou kyselinou obsahující Ph, 4-CHO-Ph a ferrocenovou skupinu vedly stejným mechanismem ke vzniku sloučeniny **IV-VII** z tabulky 3**.**

Lze tedy konstatovat, že použití stabilizujícího ligandu C_6H_3-2,6-$(CH_2NMe_2)_2$ umožní velmi jednoduchou přípravu řady gallium obsahujících heterboroxínů, které budou obsahovat různé funkční skupiny R. Jejich následné využití v oblastech, které byly popsány v chemii boroxínů budou dále zkoumány.

5. POUŽITÁ LITERATURA:

1. BONIFAZI, Davide; FASANO, Francesco; LORENZO-GARCIA, M. Mercedes; MARINELLI, Davide; OUBAHA, Hamid; TASSEROUL, Jonathan. Boron–nitrogen doped carbon scaffolding: organic chemistry, self-assembly and materials applications of borazine and its derivatives. *Chemical Communications*. **2015**, 51 (83), 15222–15236.
2. TOKUNAGA, Yuji. Boroxine chemistry: from fundamental studies to applications in supramolecular and synthetic organic chemistry. *Heterocycles*. **2013**, 87 (5), 991 – 1021.
3. KORICH Andrew L.; IOVINE Peter M. Boroxine chemistry and applications: A perspective. *Dalton Transactions*. **2010**, 39, 1423–1431.
4. ROS, Abel; ESTEPA, Beatriz; RAMÍREZ-LÓPEZ, Pedro; ÁLVAREZ, Eleuterio; FERNÁNDEZ, Rosario; LASSALETTA, José M. Dynamic Kinetic Cross-Coupling Strategy for the Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Heterobiaryls. *Journal of the American Chemical Society.* **2013**, *135* (42), 15730–15733.
5. GUO, Yi-An; LIANG, Tao; KIM, Seung Wook; XIAO, Hongde; KRISCHE, Michael J. Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Vinyl Dioxanones to Form Enantiomerically Enriched Cyclopropanes. *Journal of the American Chemical Society.* **2017**, *139* (20), 6847–6850.
6. PAN, Fei; WANG, Hui; SHEN, Peng-Xiang; ZHAO, Jing; SHI, Zhang-Jie. Cross coupling of thioethers with aryl boroxines to construct biaryls via Rh catalyzed C–S activation. *Chemical science.* **2013**, 4, 1573-1577.
7. REDDY, V. Prakash; BLANCO, Mario; BUGGA, Ratnakumar. Boron-based anion receptors in lithium-ion and metal-air batteries. *Journal of Power Sources.* **2014**, 247, 813-820.
8. T. Horino, H. Tamada, A. Kishimoto, J. Kaneko, Y. Iriyama,, Y. Tanaka, T. Fujinami. High Voltage Stability of Interfacial Reaction at the $LiMn_2O_4$ Thin-Film Electrodes/Liquid Electrolytes with Boroxine Compounds. *Journal of The Electrochemical Society*. **2010**, 157 (6), A677-A681.
9. REDDY, V. Prakash; SINN, Ekkehard; HOSMANE, Narayan. Boron based fluoride anion receptors: Electrochemical and sensory applications. *Journal of Organometallic Chemistry.* **2015**, 798 (1), 5-12.
10. LAI, Jian-Cheng; MEI, Jin-Feng; JIA, Xiao-Yong; LI, Cheng-Hui; YOU, Xiao-Zeng; BAO, Zhenan. A stiff and healable polymer based on dynamic-covalent boroxine bonds. *Advanced Materials*. **2016**, 28, 8277-8282.
11. ISHIKAWA, Kazuyuki; KAMETA, Naohiro; MASUDA, Mitsutoshi; ASAKAWA, Masumi; SHIMIZU, Toshimi. Boroxine Nanotubes: Moisture-Sensitive Morphological Transformation and Guest Release. *Advanced Functional Materials.* **2014**, 24 (5), 603-609.

12. YANG, Zhi; MA, Xiaoli; OSWALD, Rainer B.; ROESKY, Herbert W.; NOLTEMEYER, Mathias. Synthesis of an Aluminum Spirocyclic Hybrid with an Inorganic B_2O_3 and an Organic C_3N_2 Core. *Journal of the American Chemical Society*. **2006**, 128 (38), 12406–12407.
13. KOŘENKOVÁ, Monika; MAIRYCHOVÁ, Barbora; RŮŽIČKA, Aleš; JAMBOR, Roman; DOSTÁL, Libor. Synthesis of heteroboroxines with MB_2O_3 core (M = Sb, Bi, Sn) - an influence of the substitution of parent boronic acids. *Dalton Transactions*. **2014**, 43, 7096-7108.
14. BERNABÉ-PABLO, Erandi; JANCIK, Vojtech; MARTÍNEZ-OTERO, Diego; BARROSO-FLORES, Joaquín; MOYA-CABRERA, Mónica. Molecular Group 13 Metallaborates Derived from M–O–M Cleavage Promoted by BH_3. *Inorganic Chemistry.* **2017**, 56 (14), 7890–7899.
15. BOSSEK, Ursula; HUMMEL, Helga; WEYHERMIILLER, Thomas; WIEGHARDT, Karl; RUSSELL, Stephen; van der WOLF, Lodewijk; KOLB, Uwe. The $[Mn^{IV}_2(p\text{-}O)(p\text{-}PhBO_2)_2]^{2+}$ Unit: A New Structural Model for Manganese-Containing Metalloproteins. *Communication.* **1996,** 35 (13-14), 1552-1554.
16. PANTCHEVA, Ivayla; OSAKADA, Kohtaro. Synthesis and Reactivity of a Platinum(II) Complex with a Chelating Dehydro(arylboronic anhydride) Ligand. Transmetalation of Arylboronic Acid. *Organometallics*. **2006**, 25 (7), 1735–1741.
17. BROWNE, Amberle R.; DELIGONUL, Nihal; ANDERSON, Bryce L.; ZELLER, Matthias; HUNTER, Allen D.; GRAY, Thomas G. Cyclometalated (boroxinato)gold(III) complexes from arrested transmetalation. *Chemical Communication.* **2015**, 51, 15800-15803.
18. AYOUB, Nicholas A.; BROWNE, Amberle R.; ANDERSON, Bryce L.; GRAY, Thomas G. Cyclometalated gold(III) trioxadiborrin complexes: studies of the bonding and excited states. *Dalton Transactions.* **2016**, 45, 3820-3830.