

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2024

Bc. Robin Majoroš

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Studium hydrofobních vlastností polymerů obsahující atomy boru a gallia
Diplomová práce

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

Study of hydrophobic properties of polymers containing boron and gallium
atoms

Master's Thesis

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Robin Majoroš**
Osobní číslo: **C22328**
Studijní program: **N0531A130053 Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Téma práce: **Studium hydrofobních vlastností polymerů obsahujících atomy boru a gallia**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na syntézu a využití polymerů obsahujících ve své struktuře atom boru a gallia.
2. Syntéza a charakterizace jednoduchých a polymerních sloučenin obsahujících gallium-boroxinový skelet.
3. Příprava a charakterizace tenkých vrstev založených na gallium-boroxinových sloučeninách.
4. Stanovení hydrofobních vlastností připravených tenkých vrstev.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

1. R. D. Archer, Inorganic and Organometallic Polymers
2. V. Chandrashekar, Inorganic and Organometallic Polymers

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Miroslav Novák, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání diplomové práce: **22. prosince 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. David Veselý, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Studium hydrofobních vlastností polymerů obsahující atomy boru a gallia jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 9. 5. 2024

Bc. Robin Majoroš v.r.

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval Ing. Miroslavu Novákovi, Ph.D. za odborné vedení diplomové práce, zkušenosti a dovednosti při laboratorních pokusech a cenné rady při vypracování této práce. Dále bych rád poděkoval prof. Ing. Romanu Jamborovi, Ph.D. za měření NMR spekter, dále prof. Ing. Štěpánu Podzimekovi, CSc. za stanovení molárních hmotností a doc. Ing. Marku Bouškovi, Ph.D. za obrázky ze skenovací elektronové mikroskopie a měření drsnosti na mikroskopii atomárních sil. Dále bych rád poděkoval přítelkyni a rodině za jejich podporu a trpělivost po celou dobu studia.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá syntézou série organogallitých boroxinů obsahujících iminovou CH=N funkční skupinu. Tyto látky byly připraveny pomocí Schiffova couplingu výchozího LGa[(OB-4-CH=O-C₆H₄)₂O] (**1**) s primárními alifatickými aminy v molárním poměru 1:2, což poskytlo sloučeniny LGa[(OB-4-CH=N(C₈H₁₇)-C₆H₄)₂O] (**2**), LGa[(OB-4-CH=N(C₁₂H₂₅)-C₆H₄)₂O] (**3**) a LGa[(OB-4-CH=N(C₁₈H₃₇)-C₆H₄)₂O] (**4**). Pomocí této metody byl následně začleněn gallaboroxinový skelet do oligomerních a polymerních struktur, a to reakcí LGa[(OB-4-CH=O-C₆H₄)₂O] (**1**) s různými diaminy lišícími se linkerem mezi oběma aminovými skupinami v molárním poměru 1:1. Takto byly připraveny sloučeniny (-N=CH-C₆H₄-LGa(O₃B₂)-C₆H₄-CH=N-C₆H₄-)_n (**5**), (-N=CH-C₆H₄-LGa(O₃B₂)-C₆H₄-CH=N-C₂H₄-)_n (**6**) a (-N=CH-C₆H₄-LGa(O₃B₂)-C₆H₄-CH=N-C₃H₆-SiMe₂-O-SiMe₂-C₃H₆-)_n (**7**). Připravené sloučeniny **2 – 7** byly dále studovány z hlediska jejich hydrofobních vlastností. Pro tento účel byly vyhotoveny tenké vrstvy sloučenin **2 – 7** metodou spin-coating a hydrofobita byla stanovena měřením kontaktního úhlu vody metodou přisedlé kapky.

KLÍČOVÁ SLOVA

heteroboroxin, Schiffův coupling, hydrofobita, kontaktní úhel vody

ANNOTATION

This thesis deals with the synthesis of a series of organogallite boroxines containing an imine CH=N functional group. These compounds were prepared by Schiff coupling of the starting LGa[(OB-4-CH=O-C₆H₄)₂O] (**1**) with primary aliphatic amines in a molar ratio of 1:2, which gave the compounds LGa[(OB-4-CH=N(C₈H₁₇)-C₆H₄)₂O] (**2**), LGa[(OB-4-CH=N(C₁₂H₂₅)-C₆H₄)₂O] (**3**) and LGa[(OB-4-CH=N(C₁₈H₃₇)-C₆H₄)₂O] (**4**). Using this method, the gallaboroxin skeleton was subsequently incorporated into oligomeric and polymeric structures by reacting LGa[(OB-4-CH=O-C₆H₄)₂O] (**1**) with various diamines differing in the linker between the two amine groups in a 1:1 molar ratio. Thus, the compounds (-N=CH-C₆H₄-LGa(O₃B₂)-C₆H₄-CH=N-C₆H₄-)_n (**5**), (-N=CH-C₆H₄-LGa(O₃B₂)-C₆H₄-CH=N-C₂H₄-)_n (**6**) and (-N=CH-C₆H₄-LGa(O₃B₂)-C₆H₄-CH=N-C₃H₆-SiMe₂-O-SiMe₂-C₃H₆-)_n (**7**) were prepared. The prepared compounds **2** - **7** were further studied for their hydrophobic properties. For this purpose, thin films of compounds **2** - **7** were prepared by spin-coating method and the hydrophobicity was determined by measuring the water contact angle by the sessile drop method.

KEYWORDS

heteroboroxin, Schiff coupling, hydrophobicity, water contact angle

OBSAH

ÚVOD	15
1. TEORETICKÁ ČÁST	17
1.1. Polymery obsahující prvky 13. skupiny	18
1.2. Bor	18
1.2.1. Poly(borazyleny) a poly(cyklodiborazany)	19
1.2.2. Polymery obsahující organoborité heterocykly	20
1.2.3. Poly(aminoborany)	22
1.2.4. Poly(fosfinoborany)	22
1.2.5. Poly(arylen/vinyl/ethynylborany)	23
1.2.6. Poly(9,10-diboranthraceny)	26
1.2.7. Makromolekuly obsahující borol	27
1.2.8. Lineární makromolekuly s atomem boru v postranním řetězci	28
1.3. Gallium	29
1.4. Boroxiny	31
1.4.1. Boroxiny jako jednotky v polymerních a síťovaných materiálech	33
1.5. Heteroboroxiny	36
2. Cíle a záměry	39
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	41
3.1. Použité chemikálie	41
3.1.1. Použitá rozpouštědla	41
3.1.2. Použitá výchozí látky	41
3.2. Použité experimentální techniky	42
3.2.1. NMR spektroskopie	42
3.2.2. Elementární analýza	42
3.2.3. Stanovení bodu tání	42
3.2.4. Infračervená spektroskopie	42
3.2.5. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	43
3.2.6. Mikroskopie atomárních sil (AFM)	43
3.2.7. Elipsometrie	43
3.2.8. Měření kontaktních úhlů	43
3.3. Přehled připravených sloučenin	44
3.4. Syntéza sloučenin	46
3.4.1. Příprava LGa[(OB-4-CH=O-C ₆ H ₄) ₂ O] (1)	46
3.4.1.1. Příprava LGaCl ₂	46

3.4.1.2.	Příprava $\text{LGa}(\text{NEt}_2)_2$	46
3.4.1.3.	Příprava $\text{LGa}[(\text{OB}-4\text{-CH}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]$ (1)	47
3.4.2.	Příprava $\text{LGa}[(\text{OB}-4\text{-CH}=\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]$ (2)	47
3.4.3.	Příprava $\text{LGa}[(\text{OB}-4\text{-CH}=\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]$ (3)	48
3.4.4.	Příprava $\text{LGa}[(\text{OB}-4\text{-CH}=\text{N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]$ (4)	49
3.4.5.	Příprava $(-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{LGa}(\text{O}_3\text{B}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-)_n$ (5)	50
3.4.6.	Příprava $(-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{LGa}(\text{O}_3\text{B}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-)_n$ (6)	50
3.4.7.	Příprava $(-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{LGa}(\text{O}_3\text{B}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{C}_3\text{H}_6-)_n$ (7)	51
3.5.	Stanovení hydrofobity	52
3.5.1.	Příprava tenkých vrstev	52
4.	VÝSLEDKY A DISKUZE	53
4.1.	Syntéza jednoduchých Schiffových bází odvozených od organogallitého boroxinu	54
4.2.	Stanovení hydrofobity tenkých vrstev sloučenin 2 – 7	58
5.	ZÁVĚR	66

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1. Čtyři hlavní třídy makromolekul složených z prvků p-bloku v hlavním řetězci. ...15	15
Obrázek 2. Schematické znázornění metod řetězovité polymerace pro přípravu anorganických a anorganicko-organických polymerů.17	17
Obrázek 3. Schematické znázornění metod stupňovité polymerace pro přípravu anorganických a anorganicko-organických polymerů.18	18
Obrázek 4. Běžné strukturní formy poly(borazylenu).19	19
Obrázek 5. Syntéza poly(cyklodiborazanu) s disilanem a oligothiofenem.20	20
Obrázek 6. Syntéza chinolát-boritých polymerů pomocí Sonogashira cross-couplingu.20	20
Obrázek 7. Syntéza chinolát-boritých polymerů pomocí borem indukovaného etherového štěpení arylmethoxidu.21	21
Obrázek 8. Způsob přípravy makromolekuly s funkčními skupinami BODIPY v hlavním řetězci.22	22
Obrázek 9. Dehydrogenační polymerace amin-boranových aduktů za vzniku poly(aminoboranů).22	22
Obrázek 10. Dehydrogenační polymerace aduktu fenylfosfin-boranu za vzniku poly(fosfinoboranu).23	23
Obrázek 11. Vybrané příklady prvních poly(vinylboranů) a poly(alkylenboranů).23	23
Obrázek 12. Kopolymerace arylendiynů a bromdifenylboranu za vzniku poly(arylvinylboranů).24	24
Obrázek 13. Kondenzační polymerace organodilithného derivátu arylendiynu a arylboronátového esteru za vzniku poly(fenylendiethynylboranu).24	24
Obrázek 14. Syntéza poly(arylenboranů) polykondenzací di-Grignardových činidel a arylboronátových esterů.25	25
Obrázek 15. Způsoby přípravy π -konjugovaných organoboritých polymerů s fluorenovými a thiofenovými spacery.26	26
Obrázek 16. Syntéza poly(9,10-diboraanthracenu) za pomoci hydroborační polymerace.27	27
Obrázek 17. Kondenzační polymerační cesty k 9,10-diboranthracenovým makromolekulám.27	27
Obrázek 18. Syntéza polymeru obsahujícího borolovou jednotku.28	28
Obrázek 19. Syntéza polystyrenových polymerů s pendantními boritými skupinami.29	29
Obrázek 20. Boronem a boritanem substituovaný polystyren.29	29
Obrázek 21. Syntéza organogallitých polymerů pomocí Ni(0)-katalyzovaného homocouplingu nebo Pd(0) katalyzovaného Suzuki cross-couplingu.30	30
Obrázek 22. ROP galla[1]ferrocenofanu poskytující poly(ferrocenylgallan).31	31
Obrázek 23. Zobecněná struktura sloučenin obsahujících boroxinový kruh.31	31
Obrázek 24. Dehydratace 1,4-benzendiborité kyseliny.32	32
Obrázek 25. Dvoukroková sekvenční reakce popisující tvorbu a ligaci arylboroxinu.33	33
Obrázek 26. Metody příprav polymerů obsahujících boroxinovou jednotku.34	34
Obrázek 27. Příprava oligofluorenových sítí dehydratací kyseliny diborité.34	34
Obrázek 28. Syntéza polymeru na základě benzen-1,3,5-triborité kyseliny jako příklad retardéru hoření.35	35
Obrázek 29. Syntéza polymeru zachycujícího anionty obsahující boroxinové kruhy.36	36
Obrázek 30. Příprava N→M intramolekulárně koordinovaných heteroboroxinů.37	37
Obrázek 31. Foto-ilustrace tenké vrstvy na základě organogallitého boroxinu LGa[(OAr) ₂ O] (Ar = 4-CH=O-C ₆ H ₄) metodou spin-coating.38	38

Obrázek 32. Struktura N→M koordinovaných heteroboroxinů.	39
Obrázek 33. Struktura gallitého boroxinu s alifatickými aminy (A) a obecná struktura polymeru (B).....	40
Obrázek 34. SEM snímky tenkých vrstev sloučenin 2 – 7 na křemíkovém substrátu.....	61
Obrázek 35. AFM snímky tenkých vrstev sloučenin 2 – 7 na křemíkovém substrátu.	62

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

DSX – propylamin-terminovaný disiloxan

NMR – nukleární magnetická rezonance

IR – infračervená spektroskopie

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

AFM – mikroskopie atomárních sil

OWRK – Owens-Wendt-Rabel-Kaelbleho metoda

GPC – gelová permeační chromatografie

BODIPY – (4,4-difluor-4-bor-3*a*,4*a*-diazas-indacen)

COD – cyklooktadien

OTf – trifluormethansulfonát

ATRP – atom transfer radical polymerization (radikálová polymerace s přenosem atomu)

DFT – density functional theory

TGA – termogravimetrická analýza

PEO – poly(ethylenoxid)

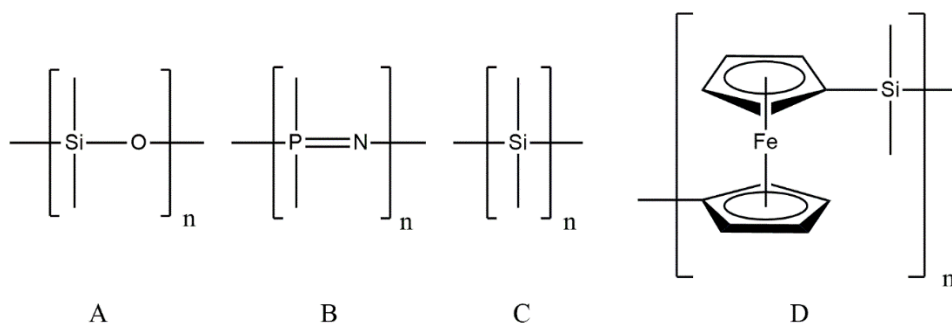
PDMS – poly(dimethylsiloxan)

PE – poly(ethylen)

ÚVOD

V posledních letech se v polymerní chemii začaly studovat látky, obsahující ve svém skeletu nepřechodné kovy a polokovy, tj. prvky z 13. – 16. skupiny periodického systému. Začlenění těchto prvků do makromolekulárních řetězců poskytuje přístup k materiálům s unikátními chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Pro tento účel byly vyvinuty kreativní metodologie pro inkorporaci zmíněných prvků do polymerních struktur, přičemž možná největší pokrok nastal u hybridních organicko-anorganických polymerů obsahujících atomy boru, křemíku, fosforu a síry. S tímto vývojem jsou v současné době realizovány materiály, které mají neobvyklé chemické, foto-fyzikální a termodynamické vlastnosti, kterých není možné u běžných organických polymerů dosáhnout.

Snad největším přínosem syntetické chemie 20. století je náhlá všudypřítomnost polymerních materiálů v našem každodenním životě. Je těžké si představit moderní společnost bez syntetických textilií, elektroniky, jednorázových obalů a konstrukčních materiálů. Všudypřítomnost plastů, pryží a vláken je o to působivější, že naprostá většina těchto produktů je vyrobena především z organických polymerů (složených téměř výhradně z uhlovodíků). Vzhledem k velké šíři vlastností a aplikací polymerních řetězců složených pouze z kombinace uhlíku, dusíku a kyslíku je potenciál pro polymery obsahující další prvky p-bloku dosti problematický. Nicméně, začlenění anorganických prvků do lineárních makromolekul otevírá dveře materiálům s unikátními fyzikálními a chemickými vlastnostmi, které nejsou dosažitelné s čistě organickými systémy. Navzdory těmto slibným vyhlídkám zůstává obor chemie anorganických polymerů ve srovnání s organickými polymery mnohem méně probádanou oblastí. Až do konce minulého tisíciletí v oblasti anorganických polymerů dominovaly tři třídy sloučenin: polysiloxany (A), polyfosfazeny (B) a polysilany (C), (Obrázek 1).



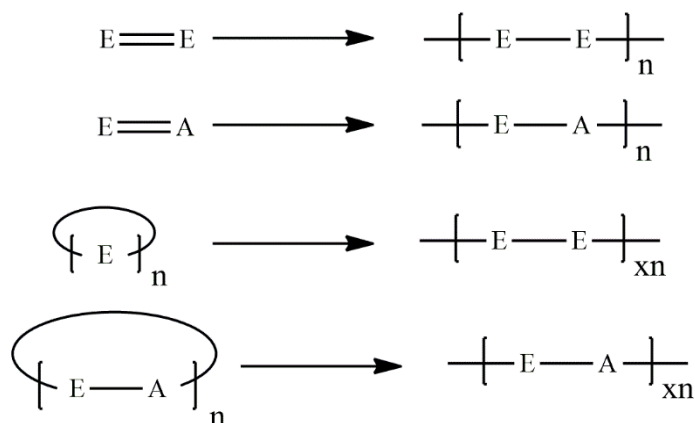
Obrázek 1. Čtyři hlavní třídy makromolekul složených z prvků p-bloku v hlavním řetězci.

Výzkum těchto komerčně významných polymerů zůstává ohniskem aktivity díky jejich jedinečným vlastnostem, jako je vynikající termo-oxidační stabilita a vysoká flexibilita při

nízkých teplotách. Nedávno se jako čtvrtá hlavní třída anorganických polymerů objevily poly(ferrocenylsilany) (D) (Obrázek 1). Relativní nedostatek polymerů obsahujících prvky p-bloku lze částečně přičíst absenci sofistikovaných metod dostupných pro spojení anorganických funkčních skupin do dlouhých řetězců. Naproti tomu, přípravě polymerů na bázi uhlovodíků napomáhá vyspělost syntetické organické chemie. Hlavním problémem, kterému čelí chemici v oblasti makromolekul obsahujících prvek p-bloku, je tedy vývoj obecných syntetických metod pro spojení anorganických prvků dohromady. I když je nedávný vývoj polymerů složených čistě z anorganických řetězců nevýrazný, explozi růstu v současnosti zaznamenává oblast anorganicko-organických hybridních polymerů.

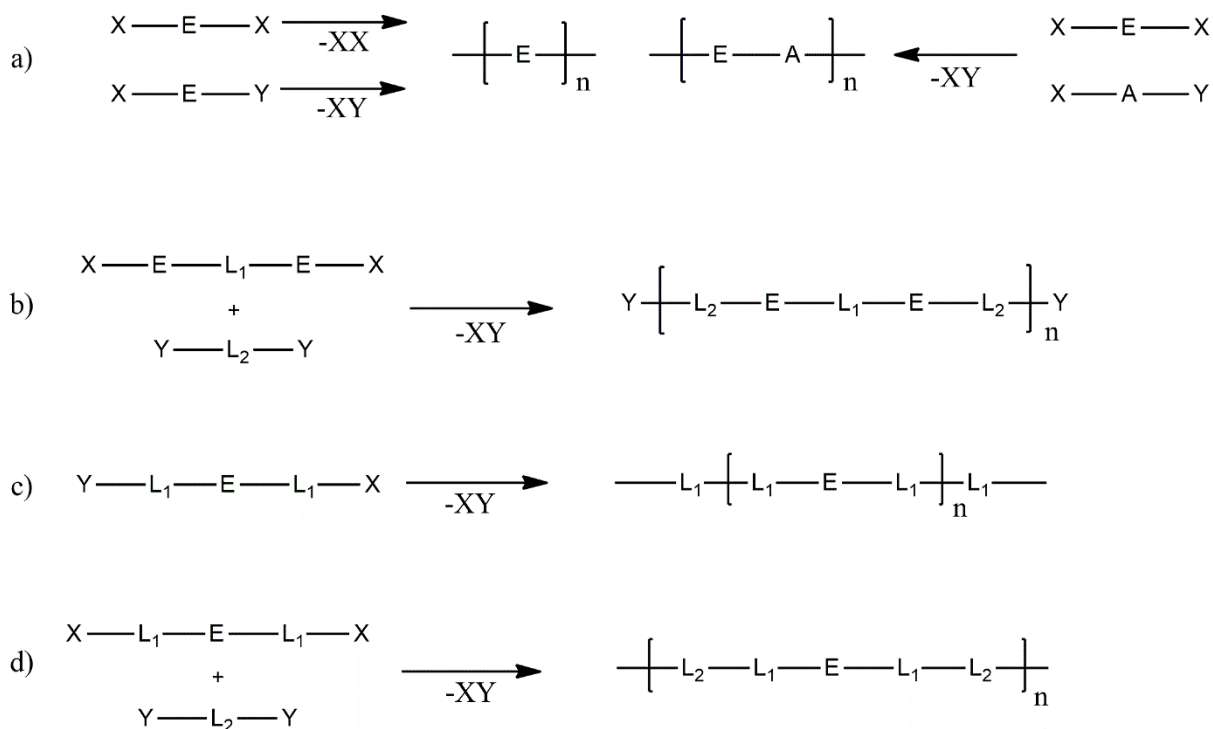
1. TEORETICKÁ ČÁST

Základní strategie začlenění anorganických prvků (E nebo A) do makromolekulárních řetězců jsou stejné jako při syntéze organických polymerů (Obrázek 2). Metoda řetězové polymerace nabízí výhodu poskytování vysokých molekulových hmotností i při nízké konverzi monomeru, avšak vyžadují buď nenasycené monomery, nebo kruhy pro polymeraci s otevřením kruhu (ROP).



Obrázek 2. Schematické znázornění metod řetězové polymerace pro přípravu anorganických a anorganicko-organických polymerů.

Pro čistě anorganické systémy je často obtížné získat monomery obsahující násobnou vazbu, kdy je nutné začlenit do jejich struktur objemné substituenty inhibující polymeraci. Podobně je často velmi obtížné připravit vhodně napjaté cyklické anorganické sloučeniny. Druhou syntetickou metodou je pak stupňovitá polymerace. Tato metoda však vyžaduje vysoce čisté monomery v přísných stechiometrických poměrech pro dosažení vysokých molekulových hmotností. Splnění těchto požadavků je zvláště náročné pro monomery obsahující prvek p-bloku, které je často obtížné získat ve vysoké čistotě kvůli jejich tendenci být citlivé na vzduch a vlhkost. Navzdory těmto omezením byly pro přípravu anorganických a anorganicko-organických polymerů vyvinuty katalytické metody, jako je např. dehydrogenační kondenzace (Obrázek 3a,b). Navíc použití organických spacerů, jak je znázorněno cestami (c) a (d), nabylo na popularitě v důsledku rozvoje katalytické coupling chemie. [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9]



Obrázek 3. Schematické znázornění metod stupňovité polymerace pro přípravu anorganických a anorganicko-organických polymerů.

1.1. Polymery obsahující prvky 13. skupiny

Začlenění prvků boru a gallia do polymerních řetězců představuje značnou syntetickou výzvu kvůli jejich charakteru, který přináší vytváření dativních, iontových a kovalentně vázaných struktur. Bor zaujímá jedinečné místo v chemii polymerů kvůli jeho elektronové deficitě a schopnosti fungovat jako Lewisova kyselina. Inkorporace organoboritých jednotek do p-konjugovaných polymerů v současné době prochází rychlým růstem. Polymery obsahující bor tak vykazují fascinující vlastnosti, zejména v oblasti optoelektroniky a senzorů. [10] [11]

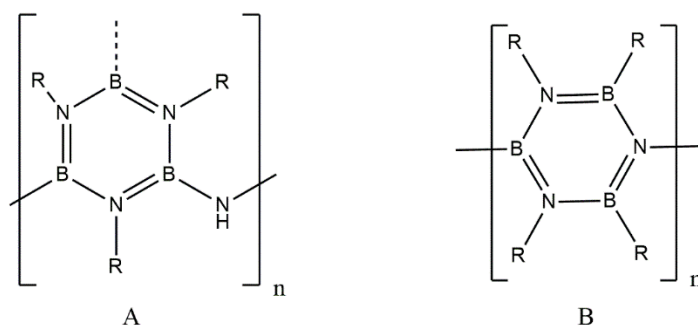
1.2. Bor

Počátek chemie organoboritých sloučenin se datuje do roku 1859, kdy Frankland objevil triethylboran (Et_3B). Během posledního desetiletí se chemie organoboritých sloučenin vyvinula v oblast primárního zájmu s ohledem na aplikace organické syntézy, kde organoborany hrají klíčovou roli jednak jako činidla, tak jako katalyzátory. Zvláštní význam v chemii organoboranů má jejich chování jako Lewisovy kyseliny, které je výsledkem prázdného p-orbitálu tri-koordinovaného atomu boru. Bor může dosáhnout požadované oktetové konfigurace buď π -překrytím se substituentem X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nebo tvorbou neutrálních komplexů s Lewisovou bází. A právě tyto interakce byly využity v mnoha aplikacích organoboritých sloučenin. Například interakce prázdného p-orbitálu atomu boru s

organickými π -systemy vedla k zajímavým luminiscenčním a nelineárním optickým vlastnostem. Selektivní koordinace nukleofilů D ($D = \text{Me}_2\text{S}, \text{THF}, \text{NR}_3, \text{PR}_3$) navíc otevřela novou cestu k sensorickým materiálům. Ve skutečnosti je právě tato donor-akceptorová interakce hlavním faktorem, který umožňuje organoboritým sloučeninám působit jako účinné katalyzátory a kokatalyzátory v organické syntéze. Kromě toho jsou intramolekulární donor-akceptorová interakce všudypřítomné při navrhování nových heterocyklů a intermolekulární interakce umožňují sestavení makrocyclických sloučenin nebo koordinačních polymerů. [12]

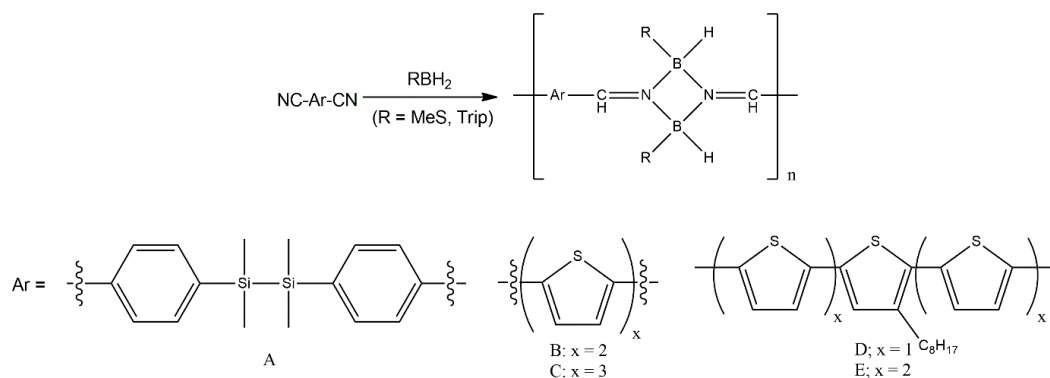
1.2.1. Poly(borazyleny) a poly(cyklodiborazany)

Existuje dlouhodobý zájem o anorganické polymery obsahující bor, jako jsou poly(borazyleny) (Obrázek 4A, B). Tyto makromolekuly jsou zvláště důležité jako prekurzory nitridoborité keramiky. [13] [14] V mnoha případech se tyto materiály skládají buď z oligomerů s krátkým řetězcem, nebo vysoce zesíťovaných sítí, a proto je obtížné je studovat pomocí konvenčních technik charakterizace polymerů. Lineární makromolekuly odvozené od vinylborazinu vykazují zvýšenou rozpustnost a také našly uplatnění jako keramické prekurzory. [15]



Obrázek 4. Běžné strukturální formy poly(borazylenu).

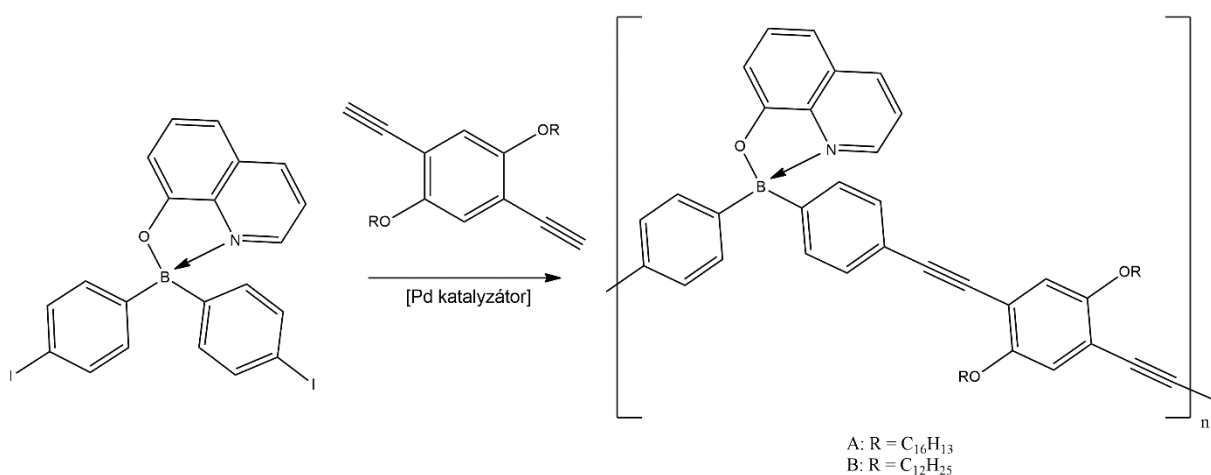
Hydroborace můstkových dikyanomonomerů s borany poskytuje účinnou cestu k poly(cyklodiborazanům) (Obrázek 5), prvním polymerům s cyklickými B_2N_2 kruhy v hlavním řetězci polymeru. [16] [17] Tato metodika umožňuje začlenění nových funkčních skupin, jako je např. jako disilan (Obrázek 5A) nebo oligothiofen (Obrázek 5B-E). Tyto polymery jsou potenciálně zajímavé pro své jedinečné fotofyzikální vlastnosti. Zejména batochromní posuny jsou pozorovány s rostoucí délkou thiofenového řetězce, kdy každý polymer vykazuje v roztoku fluorescenční chování. [18] [19]



Obrázek 5. Syntéza poly(cyklodiborazanu) s disilanem a oligothiofenem.

1.2.2. Polymery obsahující organoborité heterocykly

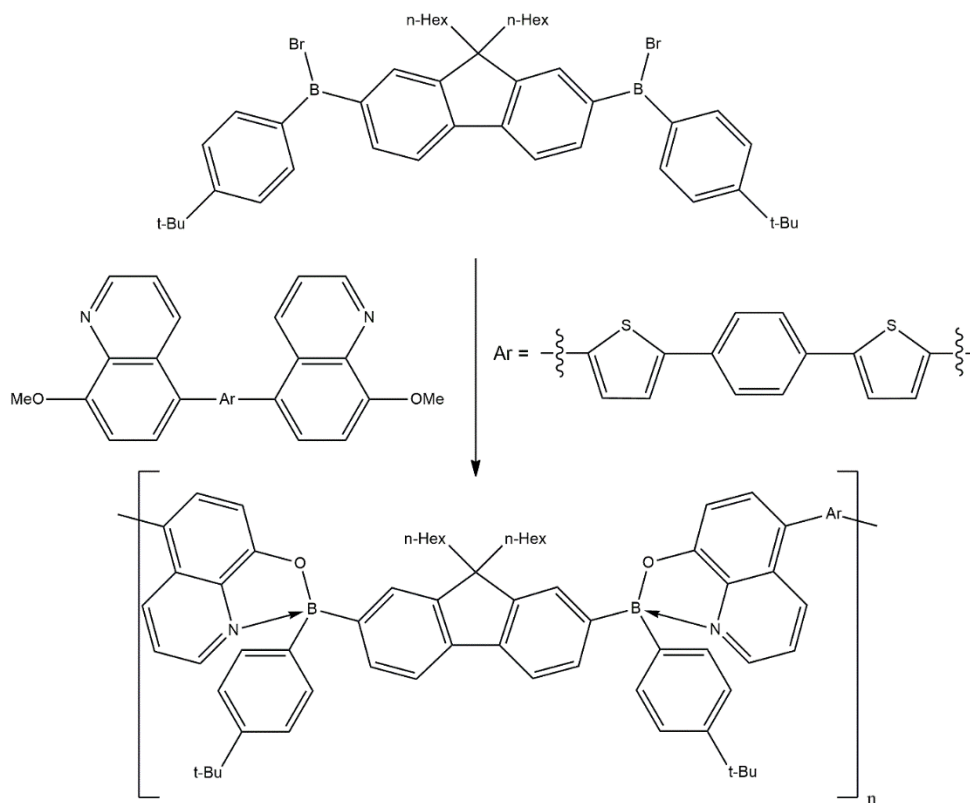
Atraktivními organoboritými sloučeninami, které mohou být začleněny do makromolekulárního řetězce, jsou organoborité sloučeniny stabilizované chinolátovým ligandem. Jak tyto sloučeniny, tak *p*-konjugované spacery jsou samostatné chromofory, které nezávisle odpovídají za emisní vlastnosti těchto materiálů. Tyto makromolekuly jsou často vysoce fluorescenční a emitovaná barva je laditelná změnou povahy substituentu na chinolátovém kruhu. Původně byly polymery obsahující organoborité sloučeniny stabilizované chinolátovým ligandem syntetizovány pomocí Sonogashira cross-couplingu arylendiynů s bis(*p*-jodfenyl)chinolát-boritými sloučeninami (Obrázek 6). [20] Izolované polymery 6A a 6B silně absorbují ve viditelné oblasti ($\lambda_{\text{max}} = 375 \text{ nm}$) a vykazují zelenomodrou fluorescenci ($\lambda_{\text{em}} = 486\text{--}512 \text{ nm}$) v roztoku i v pevném stavu.



Obrázek 6. Syntéza chinolát-boritých polymerů pomocí Sonogashira cross-couplingu.

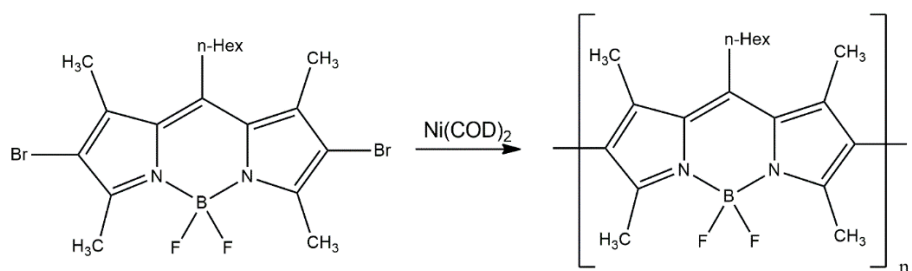
Metodika Sonogashira cross-couplingu byla následně rozšířena tak, aby zahrnovala podobné organoborité polymery obsahující různé chinoláty, [21] aminochinoláty, [22] [23] chinolonthioláty, [24] chinolonselenoláty, [24] a 1,3-diketony [25]. Alternativně bylo k inkorporaci chinolátových skupin do hlavního řetězce vyvinuto borem indukované etherové

štěpení arylmethoxidu (Obrázek 7). [26] V tomto případě je polymerace založena na štěpení methylové skupiny v bifunkčním 8-methoxychinolinu pomocí brom-borité funkční skupiny. Další strategie pro polymery tohoto typu zahrnuje postpolymerační tvorbu borchinolátové skupiny. [27] [28]



Obrázek 7. Syntéza chinolát-boritých polymerů pomocí borem indukovaného etherového štěpení arylmethoxidu.

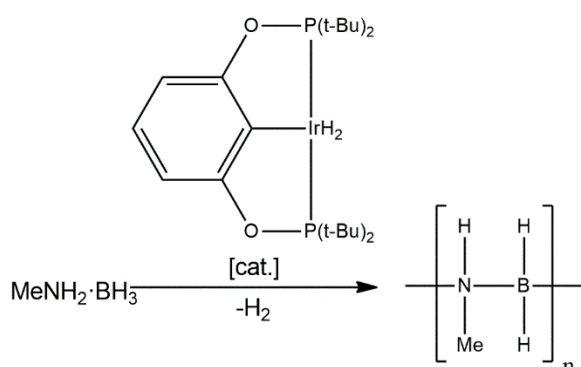
Jeden z nejběžnějších motivů obsahujících atom boru v konjugovaných polymerech je systém zahrnující BODIPY fragment (4,4-difluor-4-bor-3a,4a-diaza-s-indacen). Je to proto, že v molekulární i makromolekulární chemii jsou sloučeniny obsahující BODIPY fragment typicky vysoce emisní. [29] Polymery obsahující BODIPY byly připraveny pomocí Sonogashira cross-couplingu. [30] [31] [32] [33] [34] [35] Suzuki [36] [37] [38] [39] [40] a Stille [41] cross-coupling byly použity k syntéze dalších BODIPY polymerů s aromatickými spacersy, které jsou vhodné pro své potenciální fotovoltaické aplikace. Boritý homopolymer na bázi BODIPY byl syntetizován Ni(0) katalytickou reakcí dibromovaného prekurzoru (Obrázek 8). [41]



Obrázek 8. Způsob přípravy makromolekuly s funkčními skupinami BODIPY v hlavním řetězci.

1.2.3. Poly(aminoborany)

V poslední době se sloučeninám boru a dusíku věnuje značná pozornost kvůli jejich potenciálu pro skladování vodíku. [42] [43] Poly(aminoborany) byly připraveny katalytickou dehydrogenací amin-boranových aduktů (Obrázek 9). Výběr katalyzátoru je u této syntézy klíčový, neboť při použití katalyzátorů na bázi Rh(I) nebo Rh(III) je reakce bržděna tvorbou cyklických oligomerů $(R_2NBH_2)_x$ ($x = 2$ nebo 3) nebo borazinů $(RNBH_3)$. [44] [45] Naopak, N-methylaminoboran ($MeNH_2 \cdot BH_3$) poskytuje za katalýzy sloučeniny na bázi Ir(III) rozpustný polymerní materiál (Obrázek 9). [46]

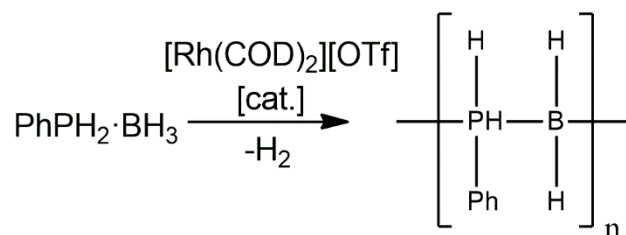


Obrázek 9. Dehydrogenační polymerace amin-boranových aduktů za vzniku poly(aminoboranů).

1.2.4. Poly(fosfinoborany)

První pokusy o syntézu poly(fosfinoboranů) se datují do poloviny 50. let 20. století, kdy byla studována termická dehydrogenační polymerace fosfin-boritých aduktů při teplotě $200\text{ }^\circ\text{C}$. První poly(fosfinoboran) s vysokou molekulovou hmotností ($33\ 300\text{ g/mol}$) byl však připraven pomocí katalyzované dehydrogenace $PhPH_2 \cdot BH_3$, kdy byl jako katalyzátor použit $[Rh(COD)_2][OTf]$ (Obrázek 10). [47] Volba monomeru je kritická, protože podobné pokusy o polymeraci $Ph_2PH \cdot BH_3$ poskytly pouze 6- a 8-členné fosfinoboranové heterocykly. Následně však byla popsána příprava a charakterizace poly(fosfinoboranů) nesoucích na atomu fosforu různé substituenty (např. $4-BuC_6H_4$, $4-DodecC_6H_4$, $4-CF_3C_6H_4$, $i-Bu$). [48] [49] V každém případě pouze monomery odvozené od primárních fosfinů jsou schopny tvořit

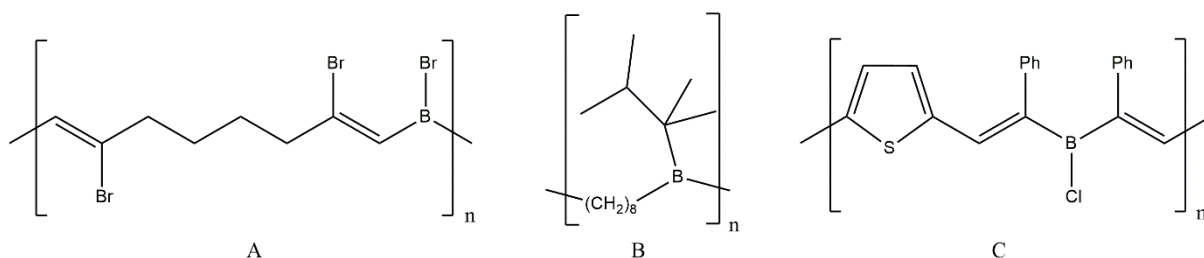
materiály s vysokou molekulovou hmotností. Poly(fosfinoborany) vykazují vysokou tepelnou a oxidační stabilitu.



Obrázek 10. Dehydrogenační polymerace aduktu fenyfosfin-boranu za vzniku poly(fosfinoboranu).

1.2.5. Poly(arylen/vinyl/ethynylenborany)

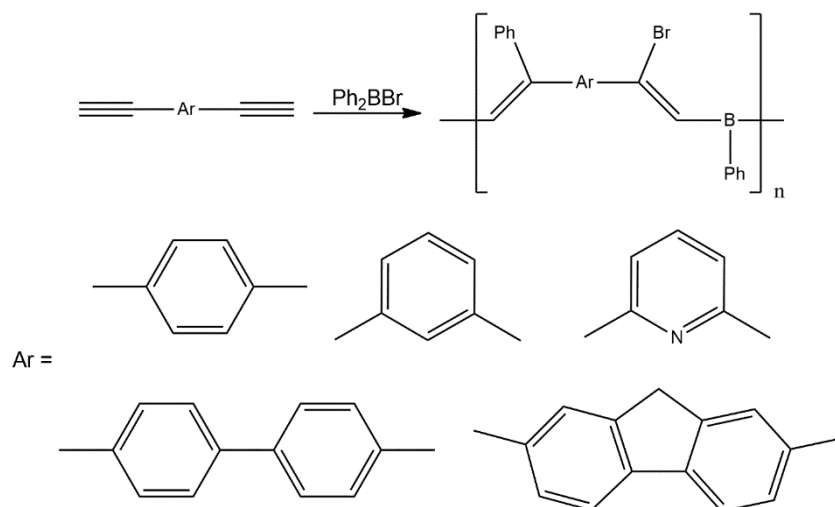
Poly(arylen/vinyl/ethynylenborany) představují další významnou třídu organoboritých polymerů. V počáteční studii byla popsána syntéza těchto polymerů halogenborací koncových alkynylových skupin vázaných na organický spacer bromidem boritým. [50] Výsledný polymer vykazuje divinylbromborité vazby s alkylovými spacery (Obrázek 11A). I když jsou vazby B–Br citlivé na vlhkost, představují příležitost pro další funkcionalizaci. Nasycené polyalkylenborany byly syntetizovány hydroborací dienů *t*-hexylboranem (Obrázek 11B). [51] Hydroborační reakce byla využita také pro syntézu poly(thienyldivinylenboranu) (Obrázek 11C), kdy jako hydroborační činidlo byla použita směs BCl₃/Et₃SiH. [52]



Obrázek 11. Vybrané příklady prvních poly(vinylenboranů) a poly(alkylenboranů).

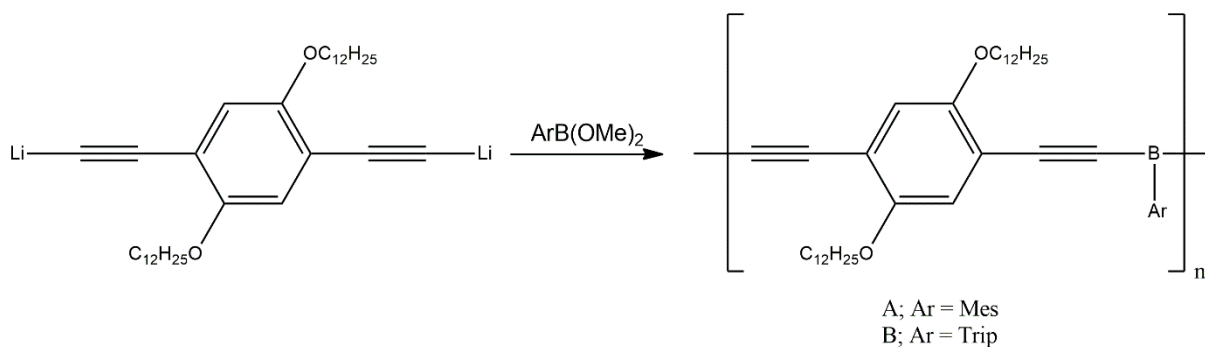
Obtížná manipulace s výše uvedenými materiály znemožnila podrobné prozkoumání jejich vlastností. Zavedení stericky objemných substituentů (mesityl [53] [54] [55] a triisopropylfenyl [56] [57]) na atom boru v poly(vinylenboranu) výrazně zvýšilo stabilitu vůči vlhkosti ve srovnání s dříve používanými *t*-hexylovými nebo halogenovými skupinami. Cesta k poly(arylvinylenboranům) [53] [54] [55] [56] [57] pomocí zajímavé halogenborační-fenylové transformace v polymeračním kroku byla demonstrována reakcí aromatických dienů s Ph₂BBr (Obrázek 12). [57] V tomto příkladu Ph₂BBr působí jako dvoj-funkční monomer poskytující jednak bromovou tak i fenylovou skupinu. Byly připraveny polymery s různými

arylovými spacery se zřetelně odlišnými molekulovými hmotnostmi (M_n) pohybujícími se od 1000 g/mol do 7500 g/mol. [53] [54] [55] [56] [57]



Obrázek 12. Kopolymerace arylendiynů a bromdifenyloboranu za vzniku poly(arylenevinyleneboranů).

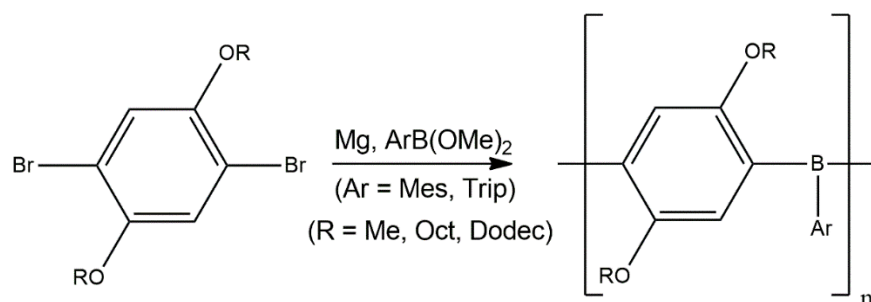
Jinou možností, jak připravit poly(*p*-fenylendiethynyleneborany) je reakce organodilithného derivátu diethynylfenylenu s aryldimethoxyborany (Obrázek 13). [58] Nicméně, gelová permeační chromatografie ukázala pouze nízké molekulové hmotnosti těchto polymerů (13A: $M_n = 1800$ g/mol; 13B: $M_n = 2700$ g/mol). Polymer 13B absorbuje při vlnové délce $\lambda = 397$ nm, což představuje výrazně bathochromní posun ve srovnání s trimethylsilylovaným dialkynovým monomerem ($\lambda = 345$ nm) a tento fakt indikuje významnou π -konjugaci prostřednictvím atomů boru. [58]



Obrázek 13. Kondenzační polymerace organodilithného derivátu arylendiynů a arylboronátového esteru za vzniku poly(fenylendiethynyleneboranů).

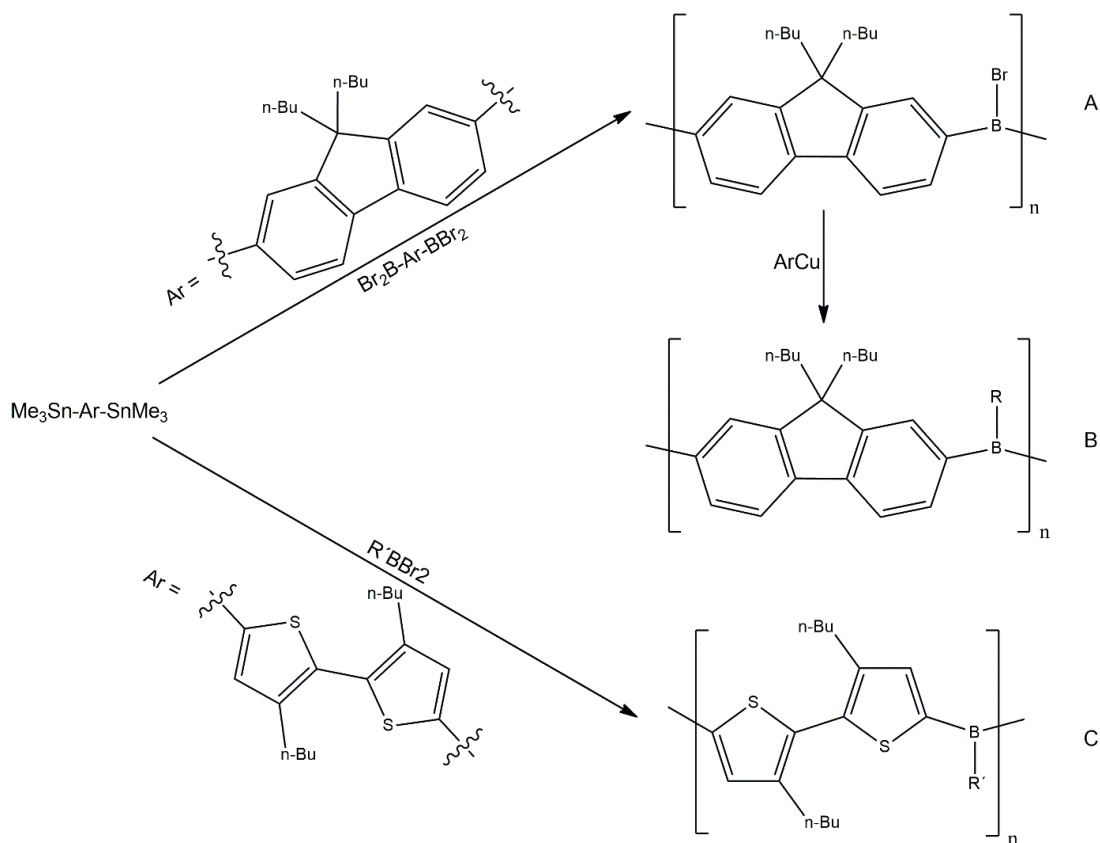
Klíčovou studií v této oblasti chemie se stal příspěvek, který popisuje syntézu poly(*p*-fenyleneboranů), které se ukázaly být stabilní na vzduchu a vůči vlhkosti. Tato syntéza spočívá v reakci $ArB(OMe)_2$ ($Ar =$ mesityl nebo triisopropylfenyl) s různými 1,4-dibrom-2,5-dialkoxybenzenovými deriváty v přítomnosti kovového hořčíku (Obrázek 14). [59] Absorpční maxima ($\lambda = 350$ – 360 nm) vykazují bathochromní posun ve srovnání s molekulárními modely,

což je v souladu s p-konjugací prostřednictvím atomů boru. Bylo zjištěno, že polymer obsahující ve své struktuře současně triisopropylfenylovou a n-dodecyllovou skupinu po ozáření ($\lambda = 350$ nm) silně emituje modrozelené světlo ($\lambda_{em} = 487$ nm). Tyto excitační poly(*p*-fenylenborany) byly však získány pouze s nízkými molekulovými hmotnostmi ($M_n \approx 3000$ g/mol). Jiné deriváty vykazovaly podobné fotofyzikální vlastnosti, i když s nižší molekulovou hmotností a izolovanými výtěžky.



Obrázek 14. Syntéza poly(arylenboranů) polykondenzací di-Grignardových činidel a arylboronátových esterů.

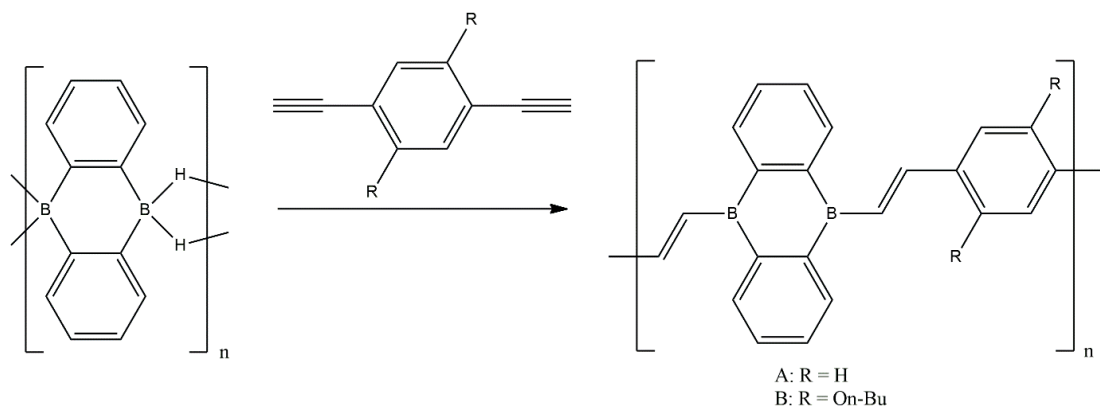
Začlenění fluorenové skupiny jako arylového spaceru zvyšuje délku konjugace, čímž poskytuje přístup k makromolekulám s požadovanými fotofyzikálními vlastnostmi. Poly(fluorenylenborany) byly syntetizovány pomocí Stille cross-couplingu 2,7-bis(trimethylstannyl)fluorenu s 2,7-bis(dibromboryl)fluorenu (Obrázek 15A). [28] Výsledné polymery obsahují labilní vazby B–Br, které lze snadno modifikovat arylací za použití organomědného(I) činidla (Obrázek 15B). Tato makromolekulární substituce poskytuje materiály stabilní na vzduchu a odolné vůči vlhkosti. [28] Zajímavé je, že tyto materiály jsou silně absorbující ($\lambda_{max} = 390$ nm), přičemž maximum absorbance je posunuto do červené oblasti ve srovnání s dihexylfluorenem ($\Delta\lambda = 80$ nm) a 2,7-bis(dimesitylboryl)-9,9-diethylfluorenem ($\Delta\lambda = 20$ nm). Tyto materiály jsou atraktivní pro „turn-off“ chemosenzory, které vykazují vysokou citlivost vůči fluoridům a kyanidům, ale nereagují na chloridové a bromidové anionty. Podobná polymerační strategie byla použita při syntéze poly(arylenboranů) s 2,2'-bithiofenovým spacerem (Obrázek 15C). [60]



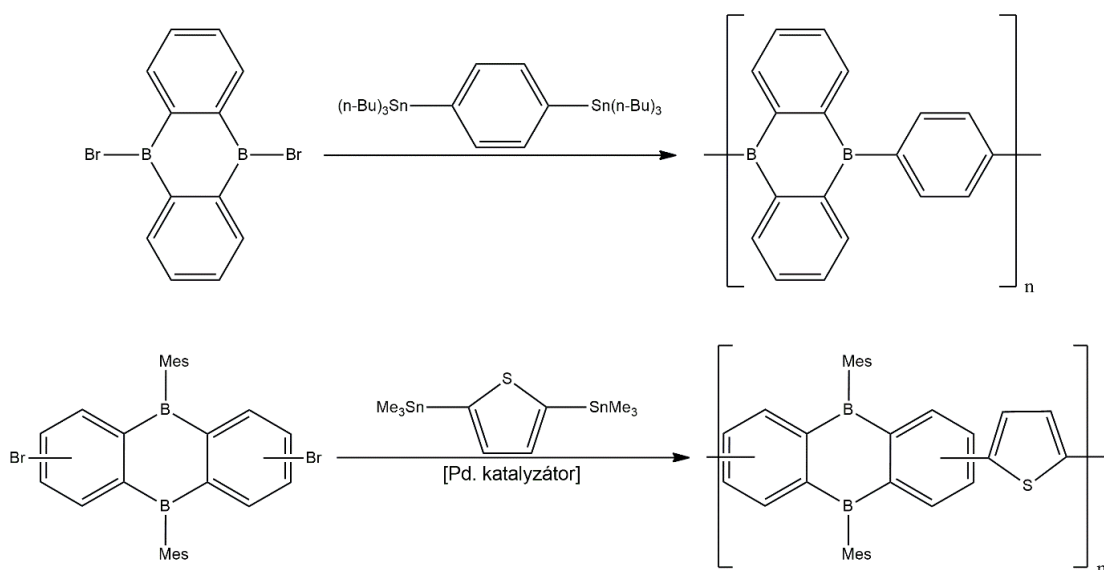
Obrázek 15. Způsoby přípravy π -konjugovaných organoboritých polymerů s fluorenovými a thiofenovými spacery.

1.2.6. Poly(9,10-diboranthraceny)

Začlenění 9,10-diboranthracenových skupin do polymerních řetězců zajišťuje významnou p-konjugaci díky rigiditě diboranthracenového kruhu. Hydroborační polymerace 9,10-dihydro-9,10-diboranthracenu s 1,4-diethynylbenzenovými linkery poskytuje polymery s převážně E-konfigurací (Obrázek 16). [61] Polymer nesoucí *n*-butyloxy substituent vykazuje absorpční maxima při $\lambda_{\max} = 410, 349$ a 290 nm a emituje zelené záření ($\lambda_{\text{em}} = 518$ nm) jak v roztoku tak i tuhé fázi. Polykondenzací 9,10-dibrom-9,10-diboranthracenu s 1,4-bis(tributylstannyl)benzenem byla získána diboranthracenová makromolekula (Obrázek 17A). Díky vysoké citlivosti na vzduch nebylo možné tento materiál analyzovat pomocí gelové permeační chromatografie. Nicméně analýza koncových skupin za použití ^1H NMR spektroskopie umožnila stupeň polymerace (cca 24) alespoň odhadnout [62] Stille cross-coupling 2,5-bis(trimethylstannyl)thiofenu se směsí 2,6- a 2,7-dibrom-9,10-boranthracenu dovolil syntézu odpovídajícího polymeru (Obrázek 17B), jako materiálu odolného proti vlhkosti a stabilního na vzduchu. [63] V tomto případě jsou monomerní jednotky spojeny spíše přes atomy uhlíku arylového kruhu než přes atomy boru.



Obrázek 16. Syntéza poly(9,10-diboranthracenu) za pomoci hydroborační polymerace.

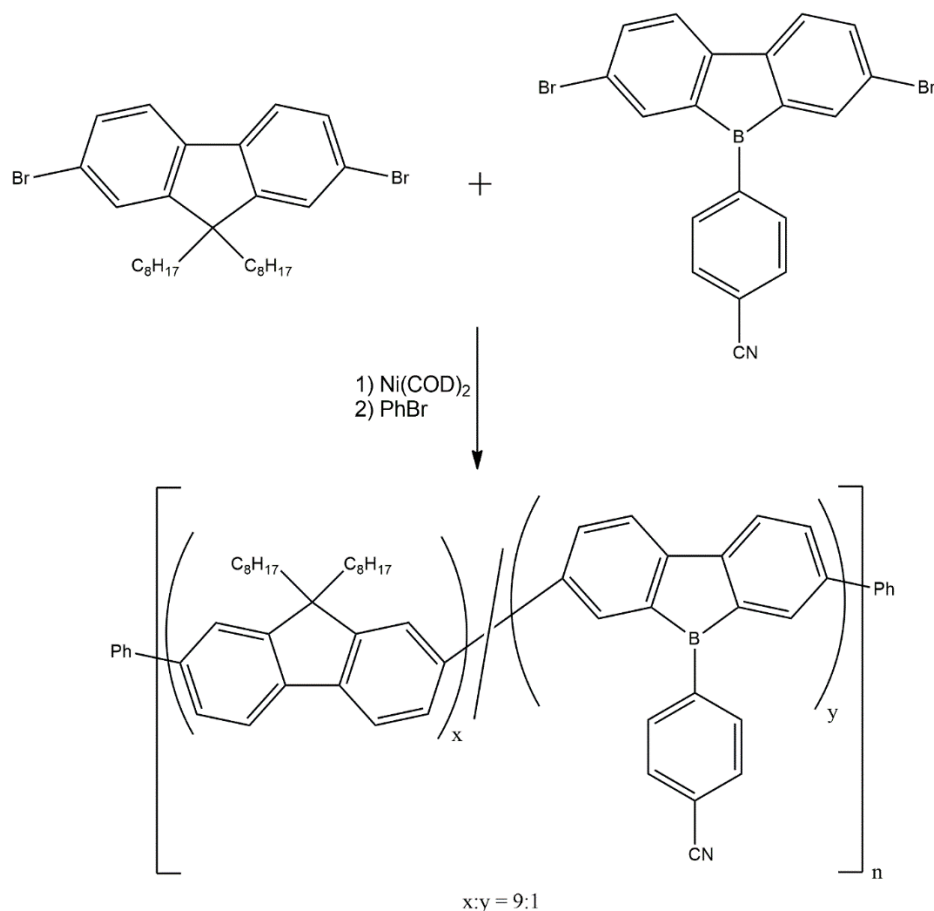


Obrázek 17. Kondenzační polymerační cesty k 9,10-diboranthracenovým makromolekulám.

1.2.7. Makromolekuly obsahující borol

Sloučeniny na bázi borolů obsahují atomy boru v rigidním p-konjugovaném fragmentu a jsou zajímavé díky svým elektronovým vlastnostem v kombinaci s jejich chemickou povahou, kdy vystupují jako Lewisovy kyseliny. [64] Navzdory této skutečnosti jsou však makromolekuly obsahující borolové jednotky mimořádně vzácné. Jedním z příkladů je statistický kopolymer, který byl syntetizován polykondenzací 2,7-dibrom-9,9-di-*n*-oktylfluorenu s dibromovaným 9-borafluorenem, kdy výsledná molekulová hmotnost dosahuje hodnoty $M_n = 22\,900 \text{ g/mol}$ (Obrázek 18). [65] Roztoky kopolymeru vykazují zhášení luminiscence v přítomnosti určitých aniontů (např. F^- , CN^- , I^- , $H_2PO_4^-$), ale žádnou odezvu vůči jiným (např. Br^- , Cl^- , BF_4^- , HSO_4^- , NO_3^-). Bylo postulováno, že přítomnost *para*-kyanoskupiny na 9-fenylovém substituentu elektronicky stabilizuje kopolymer vůči oxidaci vzduchem. Poly(dioxaboroly) s rozumnými molekulovými hmotnostmi (např. $M_n = 10\,400$

g/mol) byly připraveny kondenzací 9,9-dihexylfluoren-2,7-diborité kyseliny a 1,2,4,5-tetrahydroxybenzenu. [66]

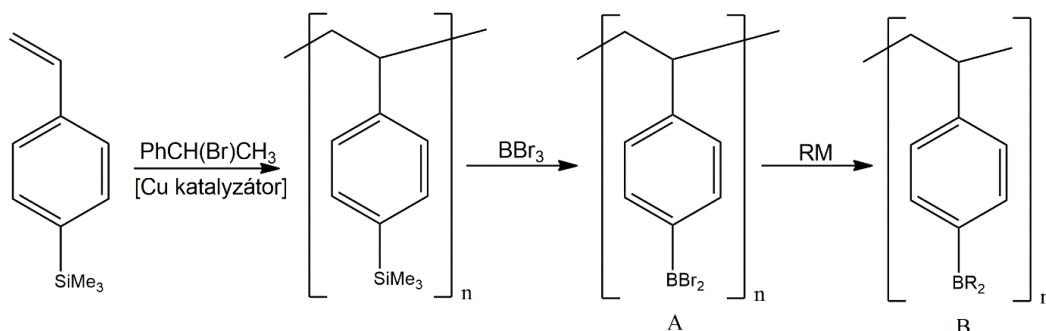


Obrázek 18. Syntéza polymeru obsahujícího borolovou jednotku.

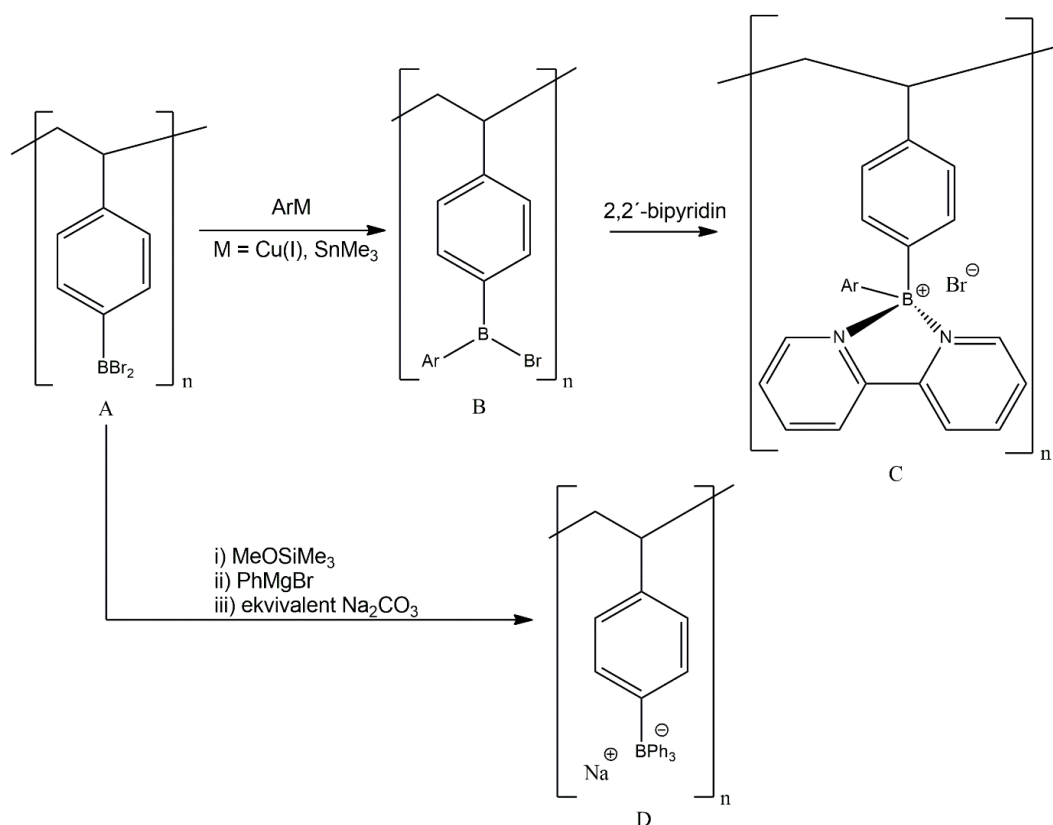
1.2.8. Lineární makromolekuly s atomem boru v postranním řetězci

Řízená polymerace 4-trimethylsilylstyrenu radikálovou polymerací s přenosem atomů (ATRP) následovaná výměnou atomu křemíku za atom boru pomocí BBr₃ poskytuje snadnou cestu k borem substituovanému polymeru (Obrázek 19A). [67] Vazby B–Br jsou snadno substituovatelné, čímž poskytují přístup k řadě organoboritých makromolekul. Například uvedený polymer (Obrázek 19A) může tedy dále reagovat různými nukleofilními činidly, jako jsou např. organoměďné nebo organocíníkové sloučeniny (RM, kde R = ferrocenyl, [68] thienyl, [69] [70] pentafluorfenyl [70] a polyaryl [71]), za vzniku poly(organoboranů) (Obrázek 19B). Syntetizované polymery nesoucí různé fluorescenční skupiny vykazují silné emisní vlastnosti v roztoku i v pevném stavu. Tyto materiály vykazují zhašení fluorescence po přidání aniontů F⁻ nebo CN⁻, ale u aniontů Cl⁻, Br⁻ nebo NO₃⁻ nebyla pozorována žádná odezva. Kationtové polymery obsahující atom boru v postranním řetězci byly připraveny reakcí polymeru (Obrázek 20A) s (4-*t*-butylfenyl)trimethylcíníkovou sloučeninou, nebo

mesitylměďnou sloučeninou za vzniku odpovídajících polymerů (Obrázek 20B). Následným přidáním 2,2'-bipyridinu se získaly tetrakoordinované organoboroniové ionomery (Obrázek 20C). [72] [73] Podle odlišného syntetického protokolu lze výchozí dibromboritý polymer převést na polystyren funkcionalizovaný trifenylborátovou jednotkou (Obrázek 20D). [74]



Obrázek 19. Syntéza polystyrenových polymerů s pendantními boritými skupinami.

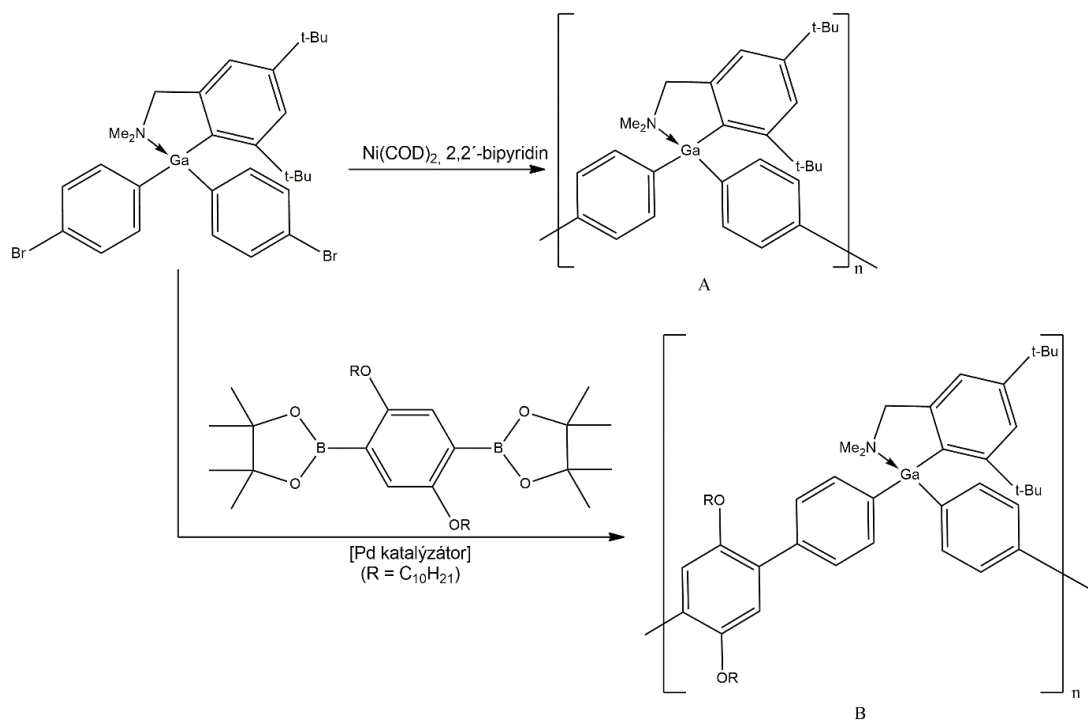


Obrázek 20. Boronem a boritanem substituovaný polystyren.

1.3. Gallium

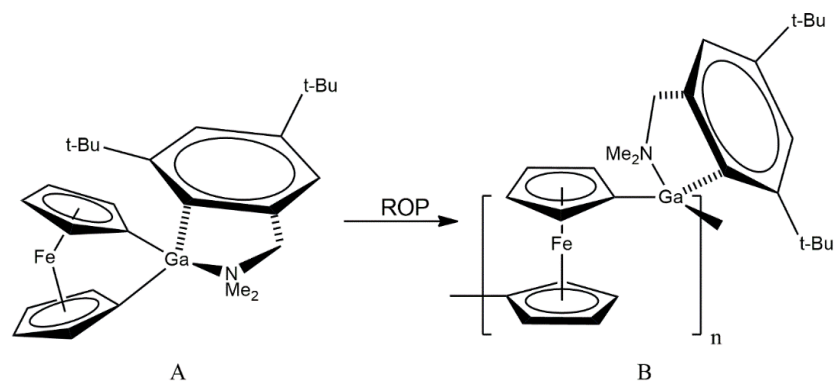
Sloučeniny gallia se staly velmi důležitými v elektronickém průmyslu a některé komplexy gallia byly zkoumány pro použití jako protirakovinná činidla nebo diagnostická činidla. V tomto ohledu byly učiněny značné pokroky od osmdesátých let v syntéze a strukturní analýze organokovových sloučenin gallia. Tento výzkum odhalil, že organogallité sloučeniny mají tendenci agregovat za vzniku dimerů, trimerů nebo vyšších polymerů. [75]

Nedávno byl popsán první příklad organogallitého polymeru. [76] Reduktivní homocoupling dibrom-substituovaného monomeru katalyzovaného pomocí katalyzátoru na bázi Ni(0) poskytl odpovídající organogallitý polymer s $M_n = 3500$ g/mol (Obrázek 21A). Alternativně lze k získání organogallitého polymeru ($M_n = 8800$ g/mol) využít Pd(0)-katalyzovanou cross-couplingovou reakci stejného dibrom-substituovaného monomeru s bis(pinakolboranem) (Obrázek 21B). Objemný substituent Mamx (Mamx = 2-Me₂NCH₂-4,6-tBu₂-C₆H₂) na atomu gallia slouží ke zvýšení stability výsledného polymeru. Je zvláště pozoruhodné, že tetra-koordinovaný centrální atom gallia má téměř rovinnou geometrii. Tento fakt byl potvrzen pomocí rentgenové difrakční analýzy a DFT kalkulacemi modelových sloučenin, které naznačují, že zde existuje významná p-konjugace prostřednictvím atomů gallia. Dále, makromolekuly obsahující 9-gallafluorenové jednotky spojené arylovými spacery byly syntetizovány pomocí Suzuki, Sonogashira a Stille cross-couplingu. [77]



Obrázek 21. Syntéza organogallitých polymerů pomocí Ni(0)-katalyzovaného homocouplingu nebo Pd(0) katalyzovaného Suzuki cross-couplingu.

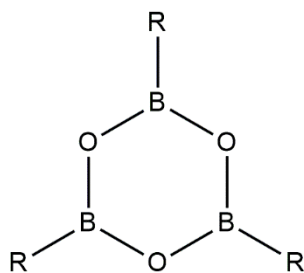
Jinou metodou pro získání polymerů obsahujících atom gallia v hlavním řetězci je ROP. Výchozím monomerem pro tuto techniku byl použit galla[1]ferrocenofan (Obrázek 22A). [78] Amorfní poly(ferrocenylgallan) (Obrázek 22B) má nízkou molekulovou hmotnost a širokou polydisperzitu ($M_n = 15000$ g/mol, $D = 3,3$). Zajímavé je, že analýza tohoto nového poly(ferrocenylgallanu) pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) ukázala, že má vysokou tepelnou stabilitu, přičemž 98 % jeho hmoty je zachováno při teplotě 340 °C. [79]



Obrázek 22. ROP galla[1]ferrocenofanu poskytující poly(ferrocenylgallan).

1.4. Boroxiny

Boroxiny, někdy nazývané anhydridy kyseliny borité, jsou produkty dehydratace organoboritových kyselin. Substituce na boroxinovém kruhu obecně spadá do tří kategorií: trialkyl, trialkoxy nebo triaryl (Obrázek 23).

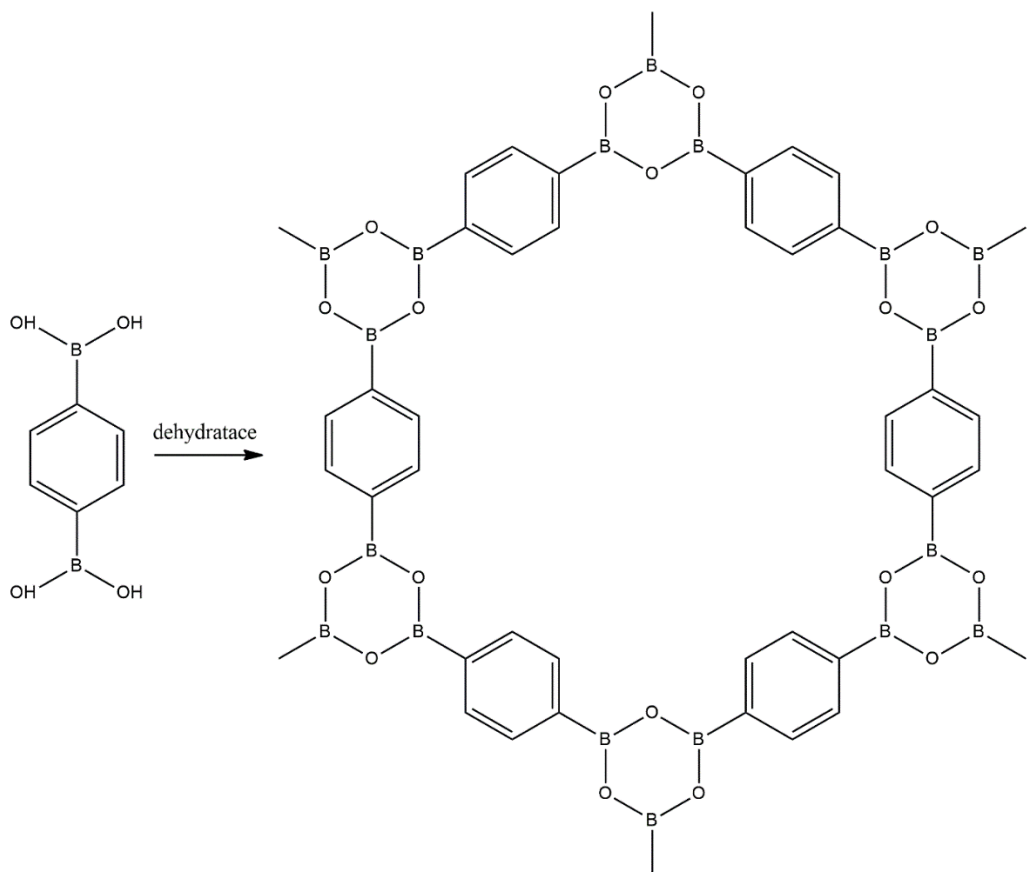


R = alkyl, alkoxy nebo aryl

Obrázek 23. Zobecněná struktura sloučenin obsahujících boroxinový kruh.

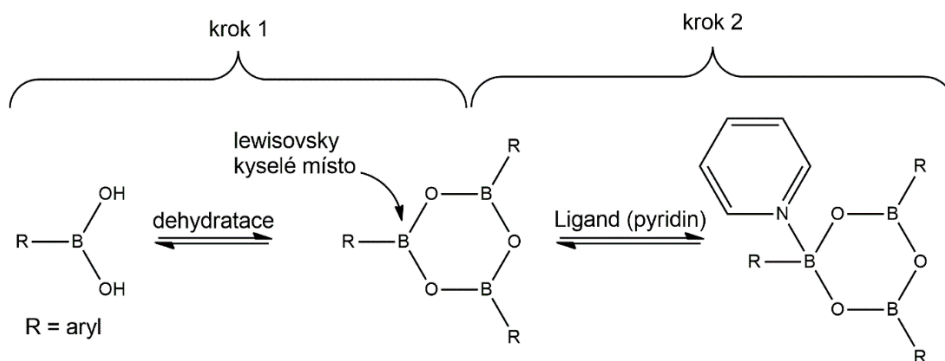
Výzkum boroxinů se tradičně těší vyvážené existenci mezi základními akademickými zájmy (např. strukturální úvahy, termodynamika, interakce boroxin-ligand) a výzkumem řízeným aplikacemi (retardéry hoření, materiály lithium-iontových baterií atd.).

V roce 2005 se boroxiny dostaly do centra pozornosti, když byla popsána syntéza a charakterizace prvního materiálu na bázi krystalického arylboroxinu (Obrázek 24).



Obrázek 24. Dehydratace 1,4-benzendiborité kyseliny.

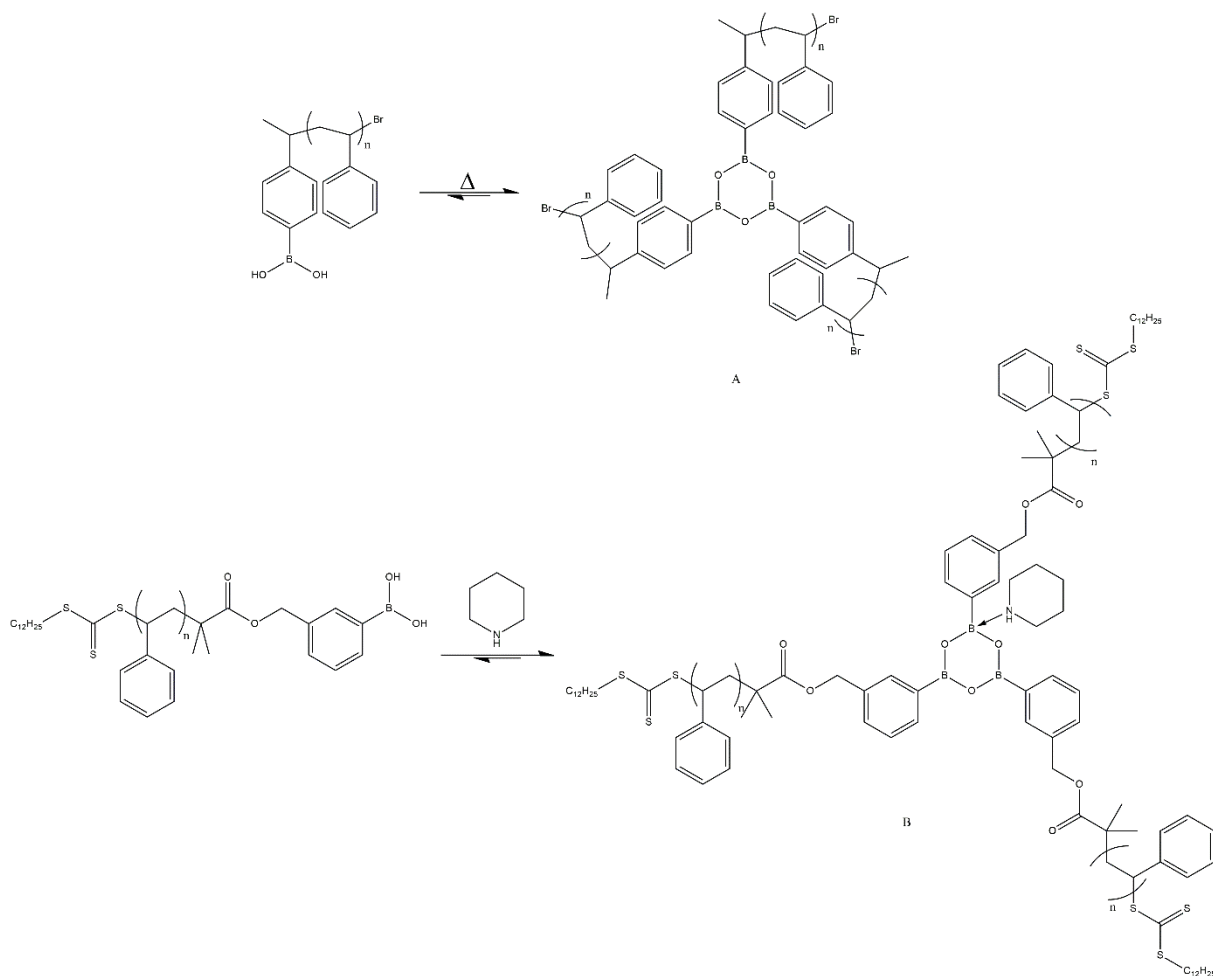
Reakce tvorby boroxinového kruhu nezapadá přesně do filozofie click chemie, lze však říci, že tvorba boroxinu má některé vlastnosti podobné této metodě, díky čemuž je užitečná při syntéze nových struktur, makromolekulárních architektů a pevných látek. Při pozornějším zkoumání tohoto problému je možné učinit určitá zobecnění týkající se reakcí tvořících boroxinový kruh a výsledných produktů. Za prvé, boroxinové kruhy poskytují rychlý a obecně účinný přístup k tripodálním molekulárním architektuřám – fixují tři skupiny v definované prostorové orientaci za mírných reakčních podmínek; boroxinové vazby nejsou pasivní, ale spíše chemicky adresovatelné díky jejich Lewisově kyselosti a afinitě k ligandům obsahujícím dusík. Tripodální architektura je důležitý strukturální motiv, který se nachází v tak rozmanitých oblastech, jako jsou dendrimery, hyper-rozvětvené polymery, katalýza a receptory pro rozpoznávání malých molekul. Za druhé, boroxiny se snadno tvoří jednou ze dvou metod, termickou dehydratací nebo trimerizací monomerů boronových kyselin usnadněnou ligandem (Obrázek 25). [80]



Obrázek 25. Dvoukroková sekvenční reakce popisující tvorbu a ligaci arylboroxinu.

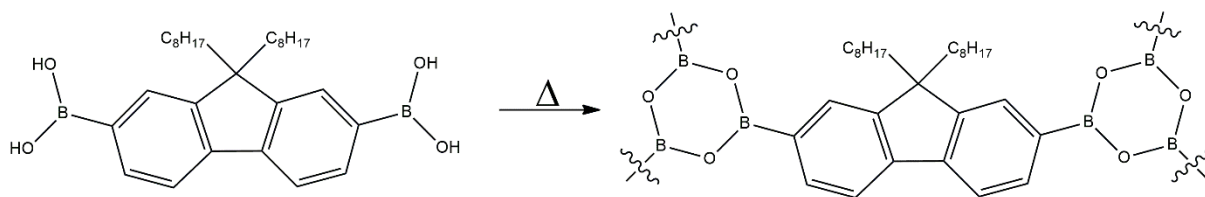
1.4.1. Boroxiny jako jednotky v polymerních a síťovaných materiálech.

Obou výše uvedených metod bylo využito také pro začlenění boroxinové jednotky do polymerního řetězce. První z nich je tedy termická dehydratace arylborité kyseliny, což vede k uzavření šestičlenného B_3O_3 cyklu za současné eliminace vody (Obrázek 26A). [81] Druhou možností je trimerizace koncové arylborité kyseliny usnadněná N-donorovým ligandem (Obrázek 26B). [82] V souvislosti s velkým rozvojem těchto polymerů se očekává, že nové trendy výzkumu se zaměří spíše na vlastnosti a aplikace než na jednoduchou syntézu.



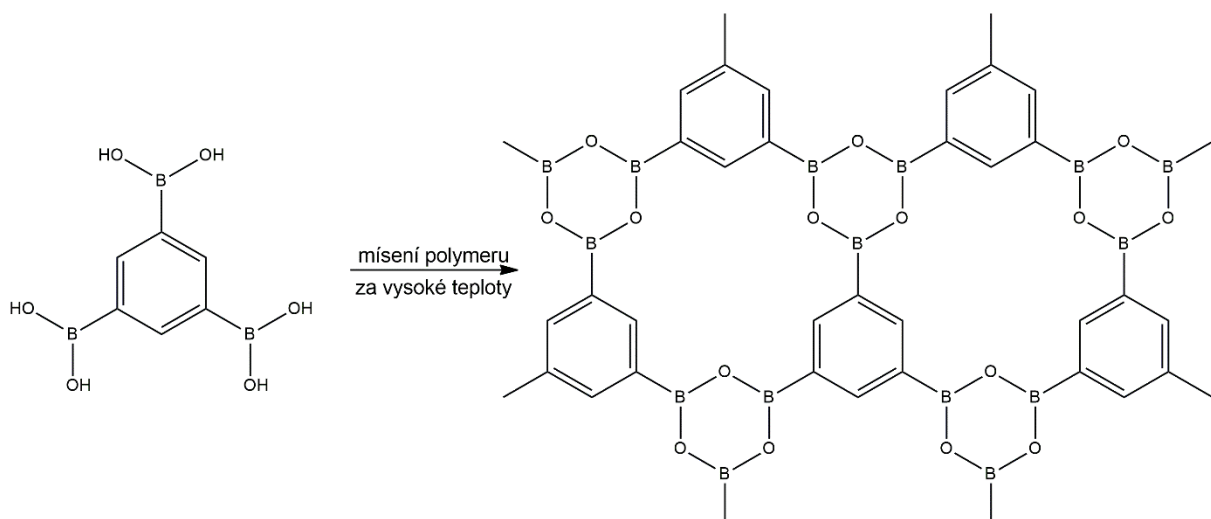
Obrázek 26. Metody příprav polymerů obsahujících boroxinovou jednotku.

Jedním z aplikačních příkladů je syntéza fluorenových oligomerů zesíťovaných boroxinovými jednotkami (Obrázek 27). Tyto sloučeniny byly následně využity pro tvorbu tenkých vrstev využitelných jako LED materiály. [83]



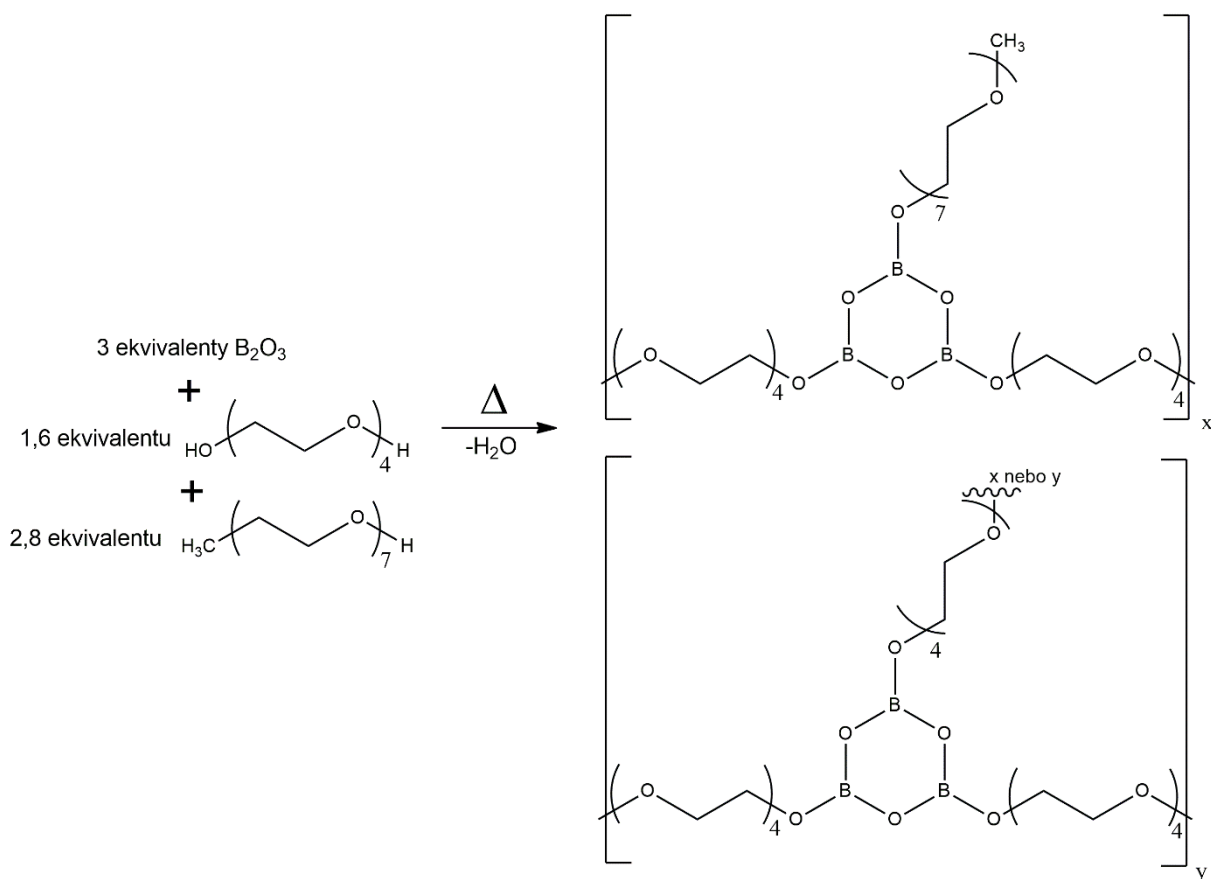
Obrázek 27. Příprava oligofluorenových sítí dehydratací kyseliny diborité.

Další aplikační oblastí, ve které se uplatnily polymery na bázi boroxinů, jsou retardéry hoření. Začlenění sloučenin mono aryldi- a tri-boritých kyselin do polymerních směsí vedlo ke kompozitním materiálům vykazujícím vlastnosti zpomalující hoření. Tour a spolupracovníci termickou dehydratací benzen-1,3,5-triborité kyseliny (Obrázek 28) získali zesíťovaný polymer, který při hoření podporuje tvorbu zuhelnatělých směsí a omezuje přístup plamene k palivu.



Obrázek 28. Syntéza polymeru na základě benzen-1,3,5-triborité kyseliny jako příklad retardéru hoření.

V dnešní době moderní a velmi studovanou oblastí aplikační chemie je výzkum materiálů schopných uchovat elektrickou energii. Nedílnou součástí těchto materiálů jsou elektrolyty. Jedním z příkladů těchto elektrolytů jsou tzv. pevné polymerní elektrolyty. Jako nejúčinnější polymer v této oblasti byl shledán poly(ethylenoxid), a to díky jeho silnému komplexačnímu chování se solemi alkalických kovů a příznivé elektrochemické stabilitě. Samotný PEO jako pevný polymerní elektrolyt, například v aplikacích lithium-iontových baterií, vykazuje nízkou iontovou vodivost díky své vysoké krystalinitě. Jednou ze strategií zaměřenou na zlepšení vodivosti iontů je kombinace PEO s boroxinovými přísadami nebo polymery obsahujícími boroxin. Boroxinové kruhy jako Lewisovy kyseliny jsou schopny koordinovat anion v rozpuštěné elektrolytické soli, což vede ke zlepšení vodivosti jednotlivých iontů. Yang a kolektiv popsali přípravu boroxinových polymerů. Tyto polymery byly připraveny reakcí oxidu boritého s glykolem a glykolmonomethyletherem pomocí termické dehydratace (Obrázek 29). Tyto polymery v kombinaci s PEO ukázaly velmi silnou koordinaci aniontů, čímž se staly slibnými aditivy do pevných polymerních elektrolytů. [84]



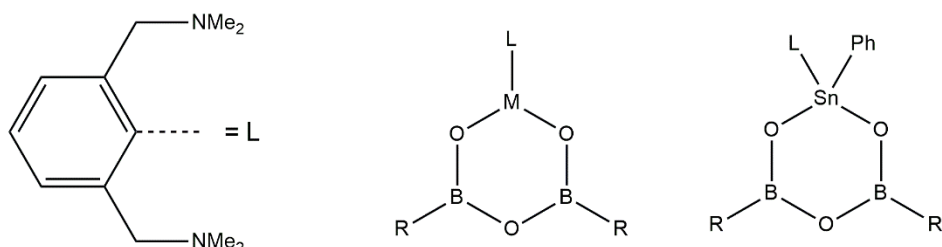
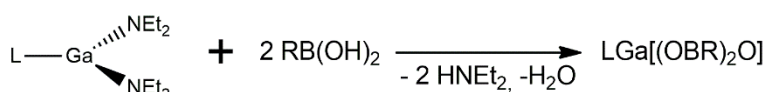
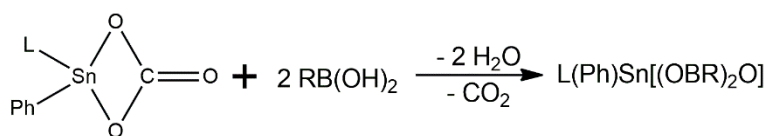
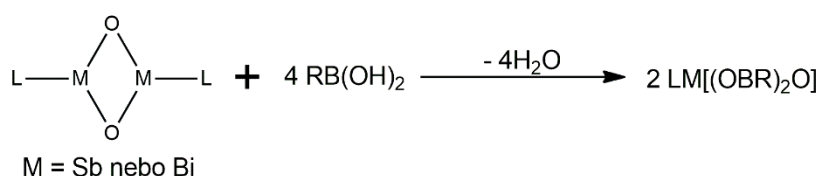
Obrázek 29. Syntéza polymeru zachycujícího anionty obsahující boroxinové kruhy.

1.5. Heteroboroxiny

Alternativou ke klasickým boroxinům jsou tzv. heteroboroxiny, ve kterých je jeden atom boru nahrazen jiným nepřechodným prvkem periodického systému. Tyto sloučeniny mají původ v polyborátových sloučeninách. Alumino/gallaboráty se zabudovanými ionty Al^{3+}/Ga^{3+} do polyborátových jader jsou dobře prozkoumaným tématem a přitahují pozornost díky svému širokému použití v katalýze, iontové výměně nebo laserové technologii. [85] Studie zabývající se optickými vlastnostmi alumino/gallaborátů ukazují, že jsou vysoce transparentní v oblasti viditelné vlnové délky a mohou absorbovat UV záření. Aluminoboráty dopované Ce jsou také studovány jako vynikající materiály odolné vůči UV záření. Gallaboráty se strukturou $[GaB_5O_{10}]_n^{(2n)-}$ jsou také studovány jako nelineární optické materiály. [86] [87]

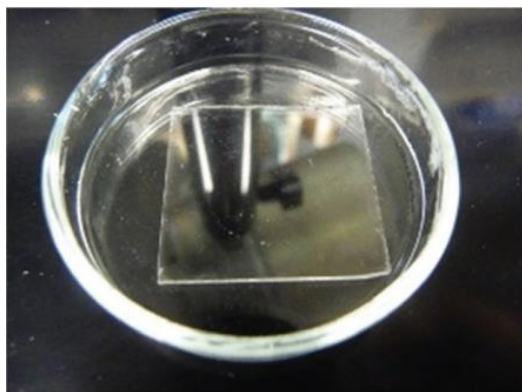
Nedávno byla zjištěna syntéza $N \rightarrow M$ intramolekulárně koordinovaných heteroboroxinů s centrálním šestičlenným kruhem MB_2O_3 , kde M je Ga, Sn, Sb nebo Bi. [88] [89] [90] Syntéza těchto $N \rightarrow M$ koordinovaných heteroboroxinů (M = Sb, Bi) spočívá v reakci organických antimonytých a bismutitých oxidů $(LSbO)_2$ a $(LBiO)_2$ (kde L = 2,6-(Me_2NCH_2) $_2C_6H_3$) se čtyřmi ekvivalenty organoboritých kyselin $ArB(OH)_2$ (Ar = arylový substituent) za vzniku

odpovídajících sloučenin obecného vzorce $\text{LSb}[(\text{OAr})_2\text{O}]$ a $\text{LBi}[(\text{OAr})_2\text{O}]$ za současné eliminace vody. V případě organocínitých heteroboroxinů je výchozí sloučeninou organocínitý uhličitan $\text{L(Ph)Sn}(\text{CO}_3)$ a v případě organogallitých analogů je to organogallitý diamid $\text{LGa}(\text{NEt}_2)_2$, kdy reakce se dvěma ekvivalenty organoboritých kyselin vede, za eliminace CO_2 (pro $\text{M} = \text{Sn}$) a Et_2NH (pro $\text{M} = \text{Ga}$) a vody, k odpovídajícím organocínitým $\text{L(Ph)Sn}[(\text{OAr})_2\text{O}]$ a organogallitým $\text{LGa}[(\text{OAr})_2\text{O}]$ boroxinům.



Obrázek 30. Příprava $\text{N} \rightarrow \text{M}$ intramolekulárně koordinovaných heteroboroxinů.

Hlavní výhodou těchto heteroboroxinů je jejich rozpustnost v organických rozpouštědlech, což umožňuje snadnou přípravu tenkých vrstev těchto sloučenin snadno dostupnými technikami, jako je tisk, spin-coating nebo dip-coating. Je tedy zřejmé, že aplikace tenkých vrstev na bázi nové řady heteroboroxinů může vést k velmi zajímavým výsledkům, například jako ochranné nátěry nebo hydrofobní materiály. Jeden z nedávných výsledků ukázal, že příprava tenké vrstvy na bázi organogallitého boroxinu $\text{LGa}[(\text{OAr})_2\text{O}]$ ($\text{Ar} = 4\text{-CH=O-C}_6\text{H}_4$) metodou spin-coating vede k nanášení transparentních tenkých vrstev (Obrázek 31) s vlastnostmi, které jsou srovnatelné s amorfními oxidovými skly obsahující B_2O_3 a Ga_2O_3 . [91]

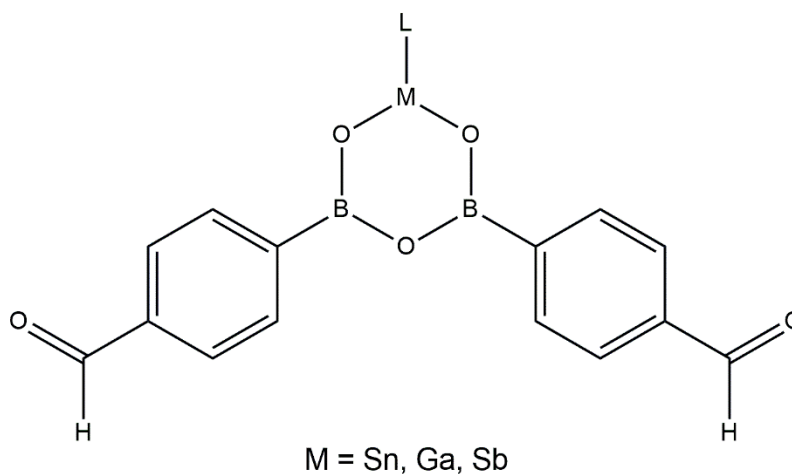


Obrázek 31. Foto-ilustrace tenké vrstvy na základě organogallitého boroxinu $LGa[(OAr)_2O]$ ($Ar = 4\text{-CH=O-C}_6\text{H}_4$) metodou spin-coating

2. Cíle a záměry

Z teoretické části vyplývá, že oblast polymerů obsahujících ve své struktuře atomy boru je relativně dobře prozkoumána. Pro přípravu těchto polymerů bylo vyvinuto několik syntetických metod. Na druhou stranu, syntéza polymerů obsahujících ve své struktuře atom gallia je vzácná. Tyto polymery byly využity převážně v oblasti fotoluminiscence. Li a spol. nedávno vyrobili transparentní superhydrofobní povlak s pomocí N-boroxin-PDMS. N-boroxin-PDMS byl syntetizován z PDMS zakončeného aminopropylovou skupinou a kyseliny 2-formylfenylboronové. Povrch modifikovaný získaným N-boroxinem-PDMS vykazoval hydrofobní vlastnosti s kontaktním úhlem vody 118° a propustností $> 95\%$. [92] Tento materiál je jedním z mála příkladů hydrofobních nefluorovaných materiálů. Výzkum v oblasti nefluorovaných hydrofobních a superhydrofobních materiálů je v dnešní době atraktivním tématem, a to z důvodu zákazu použití fluorovaných substancí, např. při jejich použití jako lyžařských vosků.

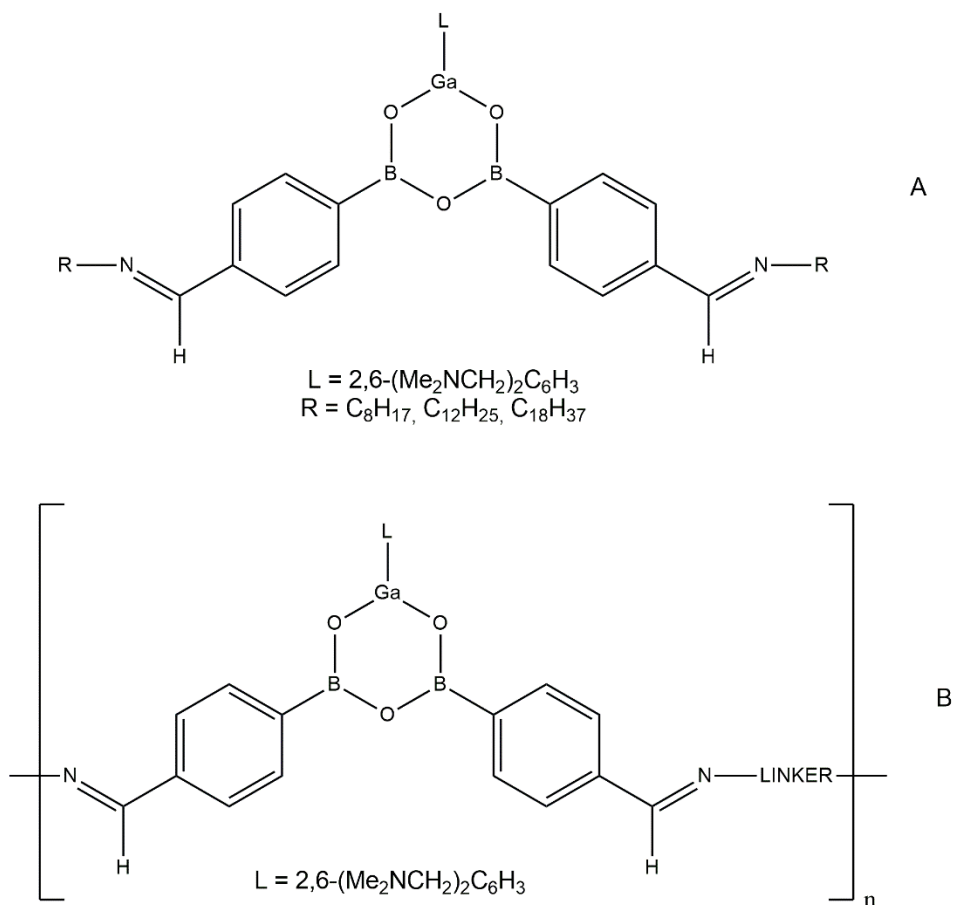
Vzhledem k faktu, že se naše skupina dlouhodobě zabývá studiem intramolekulárně koordinovaných $N \rightarrow M$ heteroboroxinů LMB_2O_3 , kde $L = 2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$, $M = Sn, Ga, Sb$, obsahujících šesti-členný cyklus MB_2O_3 , bylo naším cílem studovat využití těchto sloučenin jako hydrofobních materiálů. Výhodou heteroboroxinů je jejich snadná příprava a rozpustnost v organických rozpouštědlech. Navíc je zde možnost inkorporace celé řady funkčních skupin, jako je např. formyllová $CH=O$ skupina.



Obrázek 32. Struktura $N \rightarrow M$ koordinovaných heteroboroxinů.

V rámci této diplomové práce byla naše pozornost zaměřena na využití organogallitých boroxinů obsahujících právě tuto formyllovou $CH=O$ skupinu. Tyto sloučeniny byly následně využity pro přípravu série Schiffových bází. V první řadě byla studována metodika této syntézy s použitím alifatických primárních aminů lišících se délkou alkylového řetězce.

Ukázalo se, že tento typ reakce je univerzální, proto bylo dalším cílem této diplomové práce začlenit organogallitý boroxin do polymerního řetězce reakcí s diaminy (s různým linkerem).



Obrázek 33. Struktura gallitého boroxinu s alifatickými aminy (A) a obecná struktura polymeru (B)

Všechny připravené sloučeniny na bázi gallitého boroxinu byly následně využity pro přípravu tenkých vrstev metodou spin-coating na různých substrátech (Si, sklo, PE). Tyto tenké vrstvy byly následně studovány z hlediska jejich hydrofobních vlastností.

Cíle diplomové práce tedy jsou

- Syntéza a charakterizace jednoduchých Schiffových bází odvozených od gallitého boroxinu
- Začlenění gallitého boroxinu do polymerních řetězců
- Příprava a charakterizace tenkých vrstev výše uvedených sloučenin
- Stanovení hydrofobních vlastností

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Veškeré reakce zahrnující na vzduchu nestabilní reaktanty, meziprodukty, nebo produkty byly provedeny pod inertní argonovou atmosférou pomocí metody Schlenkových baněk s využitím sept a kanyl. Při těchto reakcích byla zároveň použita bezvodá rozpouštědla vysušená pomocí zařízení Pure-Solv Innovative Technology. Reakce sloučenin stabilních na vzduchu, poskytující na vzduchu stabilní meziprodukty a produkty byly provedeny bez přítomnosti inertní atmosféry. Při těchto reakcích byla použita rozpouštědla čistoty p.a. (pokud není uvedeno jinak). Výsledné produkty či meziprodukty byly charakterizovány různými metodami pro ověření navržené struktury. Jednalo se zejména o nukleární magnetickou rezonanci (NMR-spektroskopie), elementární analýzu, stanovení teploty tání, IR spektroskopie. Připravené sloučeniny byly následně aplikovány ve formě tenkých vrstev metodou spin-coating. Povrch připravených tenkých vrstev a jejich chemické složení bylo charakterizováno pomocí skenovací elektronové mikroskopie, mikroskopii atomárních sil, elipsometrie a profilometrie. Dále byly tenké vrstvy charakterizovány z hlediska jejich hydrofobity, a to metodou přisedlé kapky.

3.1. Použité chemikálie

3.1.1. Použitá rozpouštědla

Hexan (p.a., Lach-Ner, s.r.o.)

Diethylether (p.a., Lach-Ner, s.r.o.)

Benzen (p.a., Lach-Ner, s.r.o.)

Dichlormethan (p.a., Lach-Ner, s.r.o.)

Chloroform (p.a., Lach-Ner, s.r.o.)

Tetrahydrofuran (p.a., Lach-Ner, s.r.o.)

Chloroform-D1 ($\geq 99,8\%$, Sigma-Aldrich)

Benzen-D6 ($\geq 99,8\%$, Sigma-Aldrich)

3.1.2. Použité výchozí látky

1,3-bis(dimethylaminomethyl)benzen (ze zásob KOAnCh)

n-butyllithium (1,6 M roztok v hexanu, Sigma-Aldrich)

n-butyllithium (2,5 M roztok v hexanu, Sigma-Aldrich)

chlorid gallitý ($\geq 99,999\%$, Sigma-Aldrich)

diethylamin ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich)

4-formylfenylboritá kyselina ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich)

oktylamin ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich)

dodecylamin ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich)

oktadecylamin (99% (GC), Sigma-Aldrich)

1,4-diaminobenzen (98% (GC), Sigma-Aldrich)

1,2-diaminoethan (ReagentPlus®, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich)

1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan (Sigma-Aldrich)

3.2. Použité experimentální techniky

3.2.1. NMR spektroskopie

NMR spektra studovaných sloučenin byla měřena v deuterovaném benzenu a chloroformu při laboratorní teplotě na přístroji Bruker Avance 500 vybaveném 5 mm širokopásmovou sondou se Z-gradientem v pulzním módu s využitím Fourierovy transformace. ^1H , ^{13}C a ^{11}B NMR spektra byla měřena při frekvenci 500,13 MHz (^1H), 125,77 MHz (^{13}C) a 160,42 MHz (^{11}B). Hodnoty ^1H a ^{13}C chemických posunů byly vztaženy k standardu Me_4Si ($\delta = 0,00$ ppm) a hodnoty ^{11}B chemických posunů k standardu $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

3.2.2. Elementární analýza

Elementární analýza byla měřena pomocí Fisons Instruments. Naměřené experimentální výsledky byly porovnány s procentickým teoretickým zastoupením.

3.2.3. Stanovení bodu tání

Body tání byly měřeny pomocí stolního bodotávku Stuart MP3.

3.2.4. Infračervená spektroskopie

U vzorků polymerů byla měřena IR spektra na infračerveném mikroskopu Nicolet iN10 s Fourierovou transformací a analyzovány v programu Thermo Scientific™ OMNIC™ Series Software.

3.2.5. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Povrch připravených filmů a jejich chemické složení byly studovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM, TESCAN, VEGA 3, EasyProbe, Brno, Česká republika) spojené s energeticky disperzním rentgenovým analyzátozem. Měření EDX byla provedena na 3 místech na vzorek.

3.2.6. Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (Solver NEXT, NT-MDT) byla použita ke studiu topografie tenkých vrstev v typické snímané oblasti 5 μm x 5 μm . Naměřená data byla editována pomocí zarovnání řádků pomocí polynomiální funkce čtvrtého řádu. Snímky AFM byly prováděny v semikontaktním režimu (amplitudově modulovaná mikroskopie atomárních sil – AM-AFM) za použití oboustranného výložníku s rezonanční frekvencí 235 a 140 kHz ($\pm 10\%$). Data byla zpracována pomocí softwaru Gwyddion.

3.2.7. Elipsometrie

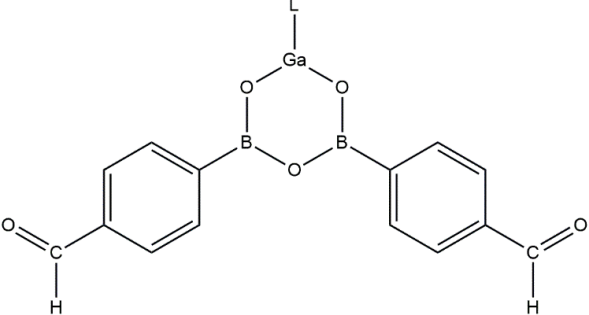
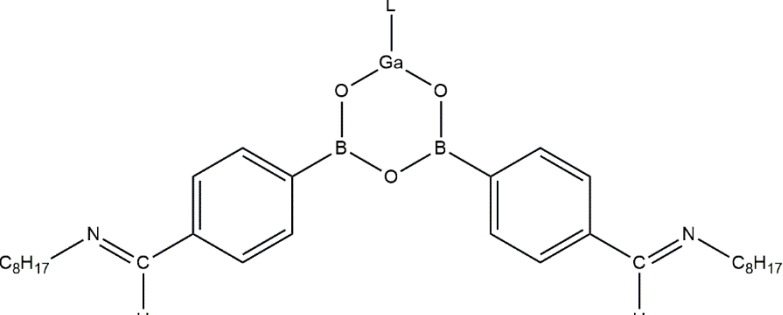
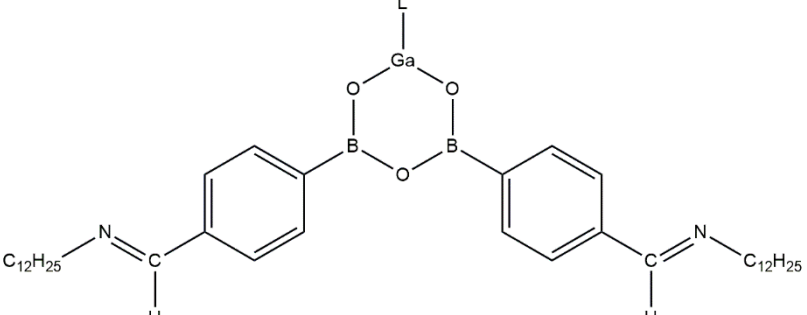
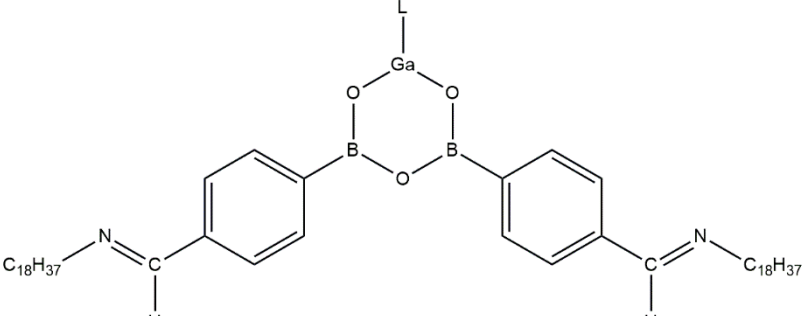
Optické funkce připravených vrstev i jejich tloušťky byly získány z analýzy dat spektroskopické elipsometrie naměřených pomocí elipsometru s automatickým rotačním analyzátozem (VASE, J. A. Woollam Co., Inc.). Experimentální data byla analyzována pomocí třívrstvého modelu optických funkcí: (i) substrát (křemíkové podstavy), (ii) tenký film a (iii) povrchová vrstva. Pro analýzu dat VASE v široké měřené spektrální oblasti (300 nm–2300 nm, s kroky vlnových délek 20 nm a úhly dopadu 65°, 70° a 75°.) jsme použili Cauchyho model.

3.2.8. Měření kontaktních úhlů

Kontaktní úhly byly měřeny pomocí přístroje Advex Instruments See System E. Jako testovací kapaliny byly použity voda, ethylenglykol a formamid. Vyhodnocení zajišťuje software See System 7.6.

3.3. Přehled připravených sloučenin

Tabulka 1. Přehled připravených sloučenin

Sloučenina	Vzorec
<p>LGa[(OB-4-CH=O-C₆H₄)₂O] (1)</p>	
<p>LGa[(OB-4-CH=N(C₈H₁₇)-C₆H₄)₂O] (2)</p>	
<p>LGa[(OB-4-CH=N(C₁₂H₂₅)-C₆H₄)₂O] (3)</p>	
<p>LGa[(OB-4-CH=N(C₁₈H₃₇)-C₆H₄)₂O] (4)</p>	

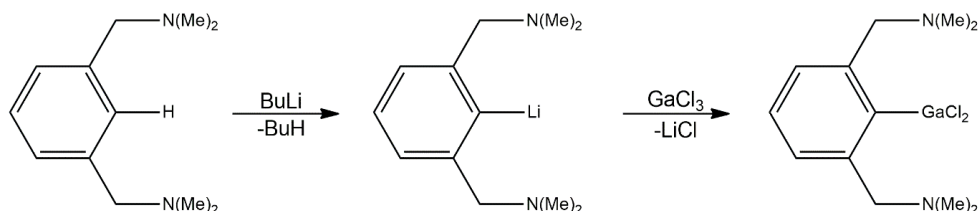
Tabulka 1. Přehled připravených sloučenin – pokračování.

Sloučenina	Vzorec
(5)	
(6)	
(7)	

3.4. Syntéza sloučenin

3.4.1. Příprava LGa[(OB-4-CH=O-C₆H₄)₂O] (1)

3.4.1.1. Příprava LGaCl₂



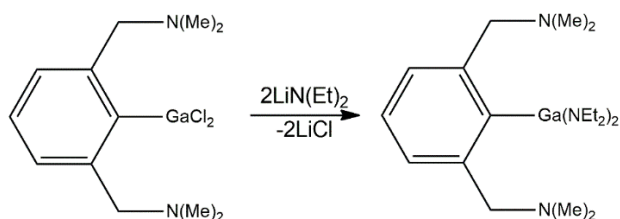
Pracovní postup

n-BuLi (5,38 ml; 2,5 M) bylo přidáno do roztoku 1,3-bis(dimethylaminomethyl)benzenu (L) (2,58 g; 13,44 mmol) v hexanu (30 ml). Reakční směs byla míchána 24 hodin. Poté byla všechna rozpouštědla odpařena za sníženého tlaku a výsledný organolithný derivát byl rozpuštěn v Et₂O (30 ml). Tento roztok byl následně přidán po kapkách a za stálého míchání do roztoku GaCl₃ (2,36 g; 13,44 mmol) v Et₂O. Reakční směs byla míchána 24 hodin. Následně byl nerozpustný materiál odfiltrován a Et₂O roztok odpařen za sníženého tlaku. Pevný zbytek byl extrahován benzenem a po odpaření rozpouštědla a promytí malým množstvím hexanu (5 ml) bylo získáno 2,90 g (65 %) bílého práškovitého materiálu charakterizovaného pomocí ¹H NMR spektroskopie jako sloučenina LGaCl₂.

Charakterizace

Všechna analytická data byla shodná s těmi publikovanými v literatuře [93].

3.4.1.2. Příprava LGa(NEt₂)₂



Pracovní postup

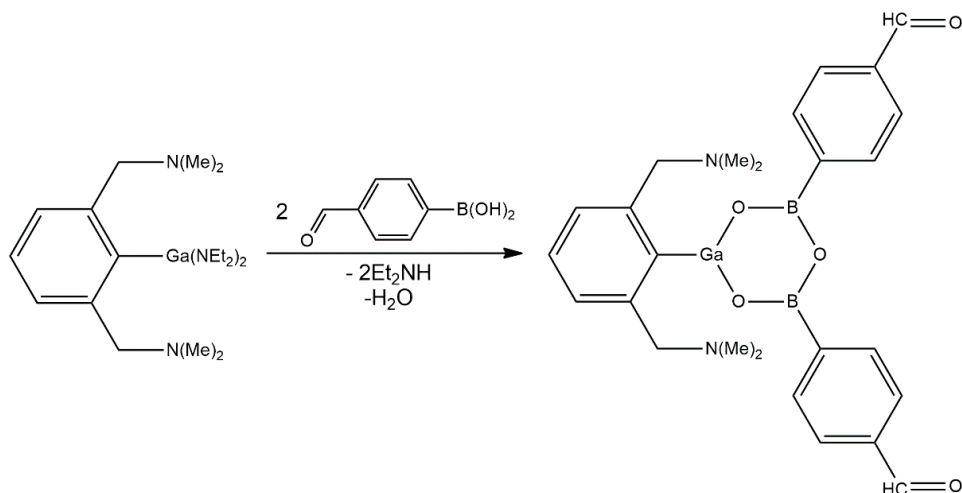
n-BuLi (6,98 ml; 2,5 M) bylo přidáno do roztoku Et₂NH (1,28 g; 17,50 mmol) v Et₂O (20 ml) při teplotě -196 °C. Reakční směs byla ohřáta na laboratorní teplotu a míchána 2 hodiny. Výsledný roztok byl přidán po kapkách a za stálého míchání do roztoku LGaCl₂ (2,90 g; 8,74 mmol) v Et₂O (20 ml) při teplotě -196 °C. Reakční směs byla ohřáta na laboratorní

teplotu a míchána 24 hodin. Poté byl nerozpustný materiál odfiltrován a Et₂O filtrát byl za sníženého tlaku odpařen za poskytnutí 1,82 g (51 %) bezbarvého olejovitého materiálu charakterizovaného ¹H NMR spektroskopií jako sloučenina LGa(NEt₂)₂.

Charakterizace

Všechna analytická data byla shodná s těmi publikovanými v literatuře [94].

3.4.1.3. Příprava LGa[(OB-4-CH=O-C₆H₄)₂O] (1)



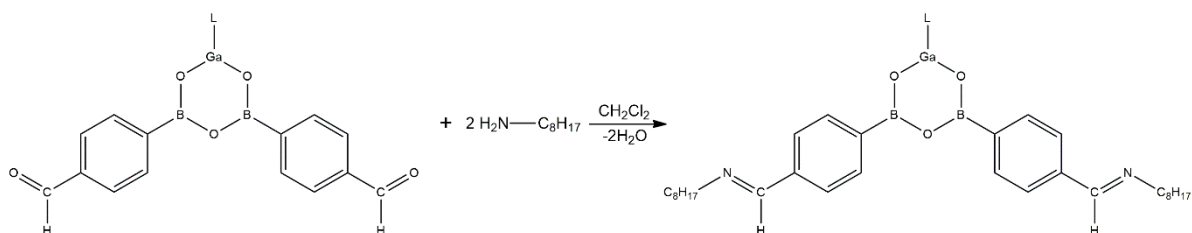
Pracovní postup

LGa(N(Et₂)₂) (1,82 g; 5,70 mmol) byl rozpuštěn v toluenu (20 ml) a do tohoto roztoku byla přidána 4-formylfenyl boritá kyselina (1,71 g; 11,40 mmol). Reakční směs byla míchána 72 hodin. Poté byl toluen za sníženého tlaku odpařena a pevný zbytek extrahován CH₂Cl₂ (25 ml). Následně byl CH₂Cl₂ odpařen za sníženého tlaku a pevný zbytek byl promyt malým množstvím hexanu (5 ml) za poskytnutí 2,31 g (74 %) bílého práškovitého materiálu charakterizované ¹H NMR spektroskopií jako sloučenina LGa[(OB-4-CH=O-C₆H₄)₂O] (1).

Charakterizace

Všechna analytická data byla shodná s těmi publikovanými v literatuře [91].

3.4.2. Příprava LGa[(OB-4-CH=N(C₈H₁₇)-C₆H₄)₂O] (2)



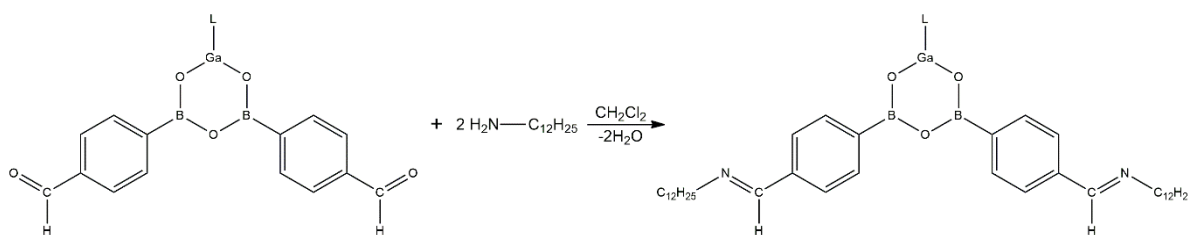
Pracovní postup

Do roztoku sloučeniny **1** (0,24 g; 0,44 mmol) v CH₂Cl₂ (20 ml) byl přidán za laboratorní teploty C₈H₁₇NH₂ (0,16 ml; 0,93 mmol) a molekulová síta jako sušivo. Reakční směs byla míchána 144 hodin. Poté byl nerozpustný materiál odfiltrován a CH₂Cl₂ filtrát byl za sníženého tlaku odpařen. Pevný zbytek byl promyt malým množstvím hexanu za poskytnutí 0,27 g (81 %) bílého práškovitého materiálu charakterizovaného multinukleární NMR spektroskopií jako sloučenina LGa[(OB-4-CH=N(C₈H₁₇)-C₆H₄)₂O] (**2**).

Charakterizace

M = 763,32 g/mol (C₄₂H₆₃O₃N₄B₂Ga). b.t. = 75 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 66,3/66,1; H 8,4/8,3. ¹H NMR (CDCl₃, 500,13 MHz): δ (ppm) 0,84 (t, 6H, CH₃-oktyl, ³J(¹H,¹H) = 6,8 Hz), 1,22-1,35 (m, 20H, CH₂-oktyl), 1,68 (t, 4H, CH₂-oktyl, ³J(¹H,¹H) = 7,3 Hz), 2,38 (s, 12H, (CH₃)₂N), 3,59 (t, 4H, CH₂-oktyl, ³J(¹H,¹H) = 7,0 Hz), 3,63 (s, 4H, CH₂N), 7,01 (d, 2H, Ar-H, ³J(¹H,¹H) = 7,5 Hz), 7,28 (t, 1H, Ar-H, ³J(¹H,¹H) = 7,5 Hz), 7,73 a 8,13 (AX system, 8H, Ar-H), 8,28 (s, 2H, CH=N). ¹³C NMR (CDCl₃, 125,77 MHz): δ (ppm) 9,0 (CH₃ (oktyl)), 17,5, 22,2, 24,1, 24,3, 25,8, 26,7 (CH₂-oktyl), 40,7 ((CH₃)₂N), 56,8 (CH₂-oktyl), 58,5 (CH₂N), 119,2, 121,9, 123,2, 125,1, 130,0, 132,5, 134,5, 138,7 (Ar-C), 156,2 (CH=N). ¹¹B NMR (CDCl₃, 160,42 MHz): δ (ppm) 25,6.

3.4.3. Příprava LGa[(OB-4-CH=N(C₁₂H₂₅)-C₆H₄)₂O] (3**)**



Pracovní postup

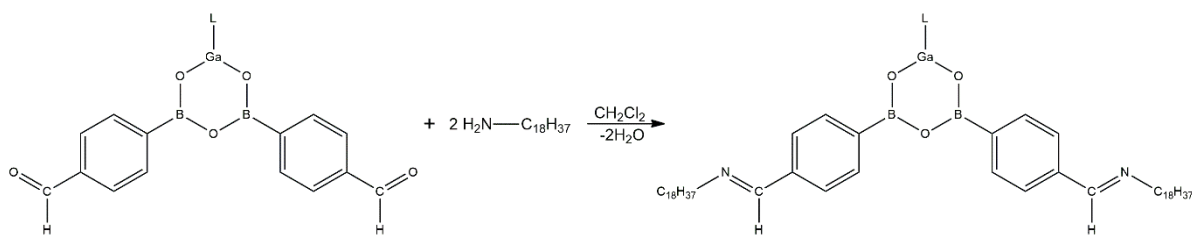
Analogický postup jako v případě sloučeniny **2**. Sloučenina **1** (0,26 g; 0,48 mmol), C₁₂H₂₅NH₂ (0,19 g; 1,02 mmol). Výtěžek: 0,33 g (77 %).

Charakterizace

M = 907,53 g/mol (C₅₀H₇₉O₅N₄B₂Ga). b.t. = 73 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 66,2/66,2; H 8,9/8,8. ¹H NMR (CDCl₃, 500,13 MHz): δ (ppm) 0,84 (t, 6H, CH₃-dodecyl, ³J(¹H,¹H) = 7,2 Hz), 1,22 (bs, 28H, CH₂-dodecyl), 1,30 (bs, 8H, CH₂-dodecyl), 1,67 (t, 4H, CH₂-dodecyl, ³J(¹H,¹H) = 7,2 Hz), 2,38 (s, 12H, (CH₃)₂N),

3,58 (t, 4H, CH₂-dodecyl, ³J(¹H,¹H) = 6,8 Hz), 3,63 (s, 4H, CH₂N), 7,00 (d, 2H, Ar-H, ³J(¹H,¹H) = 7,5 Hz), 7,28 (t, 1H, Ar-H, ³J(¹H,¹H) = 7,5 Hz), 7,72 a 8,12 (AX system, 8H, Ar-H), 8,27 (s, 2H, CH=N). ¹³C NMR (CDCl₃, 125,77 MHz): δ(ppm) 14,4 (CH₃ (dodecyl)), 22,9, 27,6, 29,6, 29,7, 29,8, 29,9 (2C), 29,9 (CH₂-dodecyl), 46,1 ((CH₃)₂N), 62,2 (CH₂-oktyl), 63,9 (CH₂N), 124,6, 127,3, 130,5, 135,1, 135,4, 137,9, 140,0, 144,1 (Ar-C), 161,6 (CH=N). ¹¹B NMR (CDCl₃, 160,42 MHz): δ(ppm) 31,3.

3.4.4. Příprava LGa[(OB-4-CH=N(C₁₈H₃₇)-C₆H₄)₂O] (4)



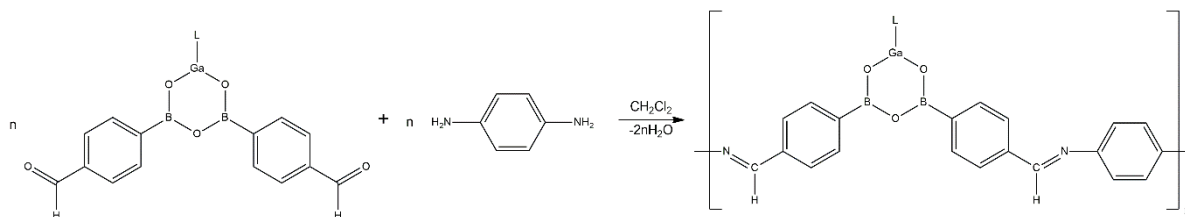
Pracovní postup

Analogický postup jako v případě sloučeniny **2**. Sloučenina **1** (0,20 g; 0,37 mmol), C₁₈H₃₇NH₂ (0,17 g; 0,63 mmol). Výtěžek: 0,32 g (78 %).

Charakterizace

M = 1123,89 g/mol (C₆₆H₁₀₃O₅N₄B₂Ga). b.t. = 81 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 70,4/70,5; H 9,3/9,2. ¹H NMR (CDCl₃, 500,13 MHz): δ(ppm) 0,91 (t, 6H, CH₃-oktadecyl, ³J(¹H,¹H) = 6,7 Hz), 1,28 (bs, 60H, CH₂-oktadecyl), 1,74 (t, 4H, CH₂-oktadecyl, ³J(¹H,¹H) = 6,7 Hz), 2,45 (s, 12H, (CH₃)₂N), 3,65 (t, 4H, CH₂-oktadecyl, ³J(¹H,¹H) = 7,0 Hz), 3,71 (s, 4H, CH₂N), 7,08 (d, 2H, Ar-H, ³J(¹H,¹H) = 7,6 Hz), 7,35 (t, 1H, Ar-H, ³J(¹H,¹H) = 7,6 Hz), 7,78 a 8,18 (AX system, 8H, Ar-H), 8,34 (s, 2H, CH=N). (ppm). ¹³C NMR (CDCl₃, 125,77 MHz): δ(ppm) 14,2 (CH₃ (oktadecyl)), 22,7, 27,4, 29,4, 29,5, 31,0, 32,0, 29,6-29,7 (CH₂-oktadecyl, 10 signálů), 45,9 ((CH₃)₂N), 62,0 (CH₂-oktadecyl), 63,8 (CH₂N), 124,4, 127,1, 130,3, 134,9, 135,2, 137,7, 139,7, 144,0 (Ar-C), 161,4 (CH=N). ¹¹B NMR (CDCl₃, 160,42 MHz): δ(ppm) 25,6.

3.4.5. Příprava $(-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{LGa}(\text{O}_3\text{B}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-)_n$ (**5**)



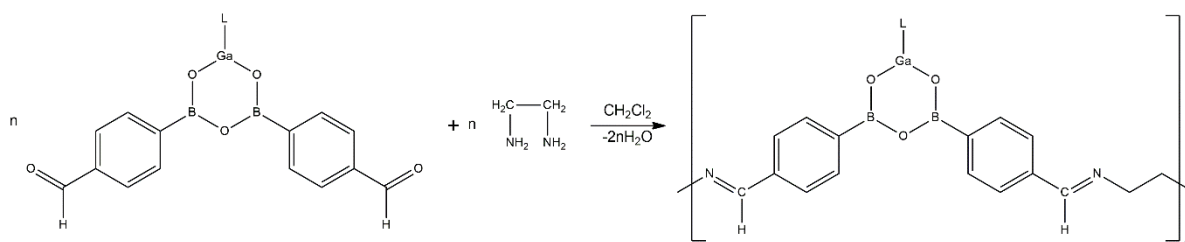
Pracovní postup

Do roztoku sloučeniny **1** (0,3 g; 0,055 mmol) v CH_2Cl_2 (20 ml) byl přidán za laboratorní teploty 1,4-diaminbenzen (0,06 g; 0,055 mmol) a molekulová síta jako sušivo. Reakční směs byla míchána 168 hodin. Poté byl nerozpustný materiál odfiltrován a CH_2Cl_2 filtrát byl za sníženého tlaku odpařen. Pevný zbytek byl promyt malým množstvím hexanu za poskytnutí 0,27 g (80 %) žlutého práškovitého materiálu charakterizovaného multinukleární NMR spektroskopií jako sloučenina poly($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{LGa}(\text{O}_3\text{B}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-$) (**5**).

Charakterizace

$M_w = 17000$ g/mol. ^1H NMR (CDCl_3 , 500,13 MHz): δ (ppm) 2,42 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 3,66 (s, 4H, CH_2N), 7,15 (d, 2H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$ Hz), 7,20 (t, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$ Hz), 7,30 (m, 4H, Ar-H), 7,92 a 8,21 (AX system, 8H, Ar-H), 8,55 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125,77 MHz): δ (ppm) 46,2 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 64,0 (CH_2N), 115,8, 122,1, 122,6, 124,7, 128,1, 130,6, 135,6, 137,8, 141,1, 144,2, 150,4 (Ar-C, jeden signál nenalezen), 160,6 ($\text{CH}=\text{N}$). ^{11}B NMR (CDCl_3 , 160,42 MHz): δ (ppm) 30,6.

3.4.6. Příprava $(-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{LGa}(\text{O}_3\text{B}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-)_n$ (**6**)



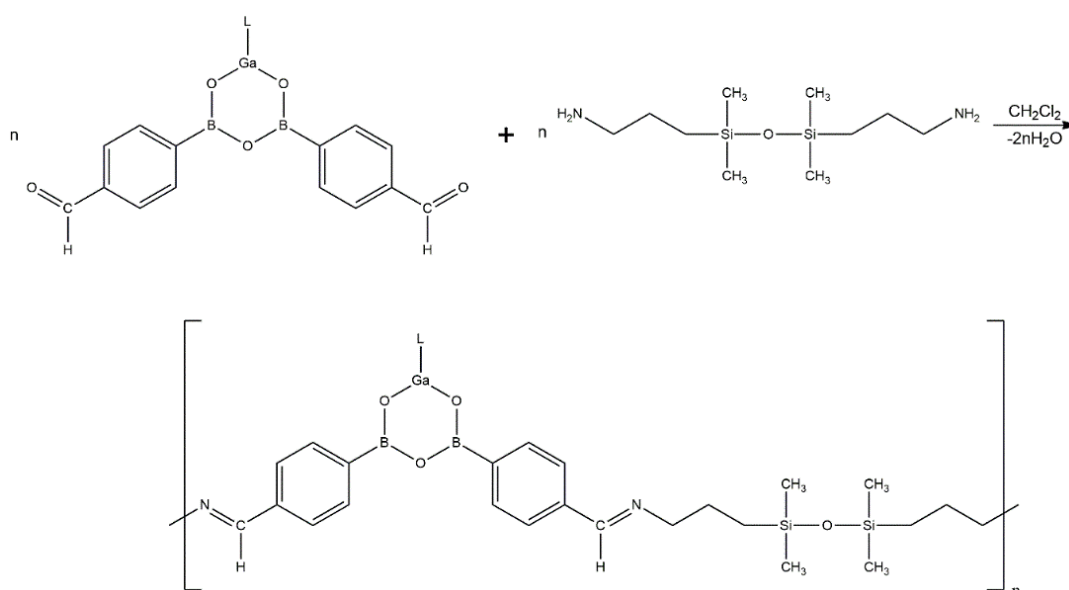
Pracovní postup

Analogický postup jako v případě sloučeniny **5**. Sloučenina **1** (0,504 g; 0,09 mmol), $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (0,062 ml; 0,055 g; 0,09 mmol). Výtěžek: 0,329 g (62 %).

Charakterizace

$M_w = 5600$ g/mol. ^1H NMR (CDCl_3 , 500,13 MHz): δ (ppm) 2,38 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 3,95 (s, 4H, CH_2 -ethylen, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8$ Hz), 3,61 (s, 4H, CH_2N), 7,00 (d, 2H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$ Hz), 7,28 (t, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$ Hz), 7,72 a 8,12 (AX system, 8H, Ar-H), 8,19, 8,30 (d, 2H, $\text{CH}=\text{N}$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125,77 MHz): δ (ppm) 46,0 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 60,3, 62,0 (CH_2 -ethylen), 63,8 (CH_2N), 124,5, 127,1, 127,3, 128,8, 130,4, 134,9, 135,2, 137,5 (Ar-C), 164,3 ($\text{CH}=\text{N}$). ^{11}B NMR (CDCl_3 , 160,42 MHz): δ (ppm) 30,4.

3.4.7. Příprava (-N=CH-C₆H₄-LGa(O₃B₂)-C₆H₄-CH=N-C₃H₆-SiMe₂-O-SiMe₂-C₃H₆-)_n (7)



Pracovní postup

Analogický postup jako v případě sloučeniny **5**. Sloučenina **1** (0,12 g; 0,22 mmol), 3-aminopropylenem terminovaný tetramethyldisiloxan (0,06 ml; 0,06 g; 0,22 mmol). Výtěžek: 0,14 g (75 %).

Charakterizace

$M_w = 12000$ g/mol. ^1H NMR (CDCl_3 , 500,13 MHz): δ (ppm) 0,02 (s, 12H, CH_3) 0,51 (t, 6H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,8$ Hz), 1,69 (t, 6H, CH_2 -propyl, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$ Hz), 2,37 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 3,57 (t, 4H, CH_2 -propyl, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$ Hz), 3,61 (s, 4H, CH_2N), 6,99 (d, 2H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$ Hz), 7,27 (t, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$ Hz), 7,72 a 8,11 (AX system, 8H, Ar-H), 8,26 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125,77 MHz): δ (ppm) 0,53 ($(\text{CH}_3)_4$), 10,84, 19,70 (CH_2 (ethylen)), 40,69 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 58,52 (CH_2 -propyl), 59,92 (CH_2N), 119,2, 121,94,

123,48, 125,09, 130,01, 132,50, 134,57, 138,74 (Ar-C), 156,28 (CH=N). ¹¹B NMR (CDCl₃, 160,42 MHz): δ (ppm) 31,3.

3.5. Stanovení hydrofobity

Z připravených sloučenin byly připraveny tenké vrstvy, které zlepšují kluzné vlastnosti monokrystalu křemíku, skla a také polyethylenu. Ukazatelem hydrofobity bylo stanovení kontaktního úhlu metodou přisedlé kapky vody s povrchem vzorku.

3.5.1. Příprava tenkých vrstev

Ze syntetizovaných sloučenin (2 – 7) byla připravena koncentrační řada o koncentracích 10, 15 a 25 mg/ml rozpouštědla. Rozpouštědly byly chloroform a tetrahydrofuran v zastoupení 1:1 (v/v).

Připravené roztoky sloučenin (2 – 7) byly následně aplikovány na čistý povrch monokrystalu křemíku, skla a polyethylenu o velikosti 1,5 x 1,5 cm metodou spin coating s cílem rovnoměrného nanesení tenké vrstvy (doba rotace = 30 s, rychlost otáčení = 3000 ot./min, zrychlení = 3000 (ot./min)/s). Po odpaření rozpouštědel byla u těchto tenkých vrstev stanovena hydrofobita.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Jak bylo uvedeno v kapitole Cíle a záměry hlavním cílem této diplomové práce bylo studium hydrofobních vlastností tenkých vrstev materiálů odvozených od organogallitého boroxinu, a tudíž obsahujících GaB_2O_3 šestičlenný cyklus. Syntéza organogallitých boroxinů stabilizovaných *N,C,N*-chelatujícím ligandem L ($\text{L} = 2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$) je velmi rychlá, univerzální a tolerantní vůči celé řadě funkčních skupin navázaných na arylborité jednotky. Tyto funkční skupiny pak mají velký potenciál pro jejich následnou chemickou transformaci a lze tak připravovat nové materiály s unikátními vlastnostmi. V rámci této práce byla pozornost zaměřena na využití organogallitého boroxinu $\text{LGa}[(\text{OB-4-CH=O-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]$ (**1**) obsahujícího formylovou CH=O funkční skupinu. Bylo ukázáno, že tento organogallitý boroxin má velmi dobré filmotvorné vlastnosti [91] a navíc může být slibným prekurzorem při reakcích s primárními aminy za vzniku odpovídajících Schiffových bází obsahujících iminovou CH=N funkční skupinu.

Pro tuto studii byl tedy nejprve dle literatury připraven výchozí $\text{LGa}[(\text{OB-4-CH=O-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]$ (**1**). [91] Příprava sloučeniny **1** spočívá ve tříkrokové syntéze. První krok zahrnuje reakci organolithného derivátu $[2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Li}$ (LLi) s GaCl_3 za poskytnutí odpovídajícího organogallitého dichloridu $[2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{GaCl}_2$ (LGaCl_2) (Schéma 1A). LGaCl_2 pak poskytuje reakcí s dvěma ekvivalenty LiNEt_2 organogallitý diamid $[2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Ga}(\text{NEt}_2)_2$ ($\text{LGa}(\text{NEt}_2)_2$) (Schéma 1B), který v posledním kroku reaguje s dvěma ekvivalenty $4\text{-CH=O-C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ za vzniku sloučeniny **1** při současném uvolnění dvou ekvivalentů Et_2NH a jednoho ekvivalentu H_2O (Schéma 1C).

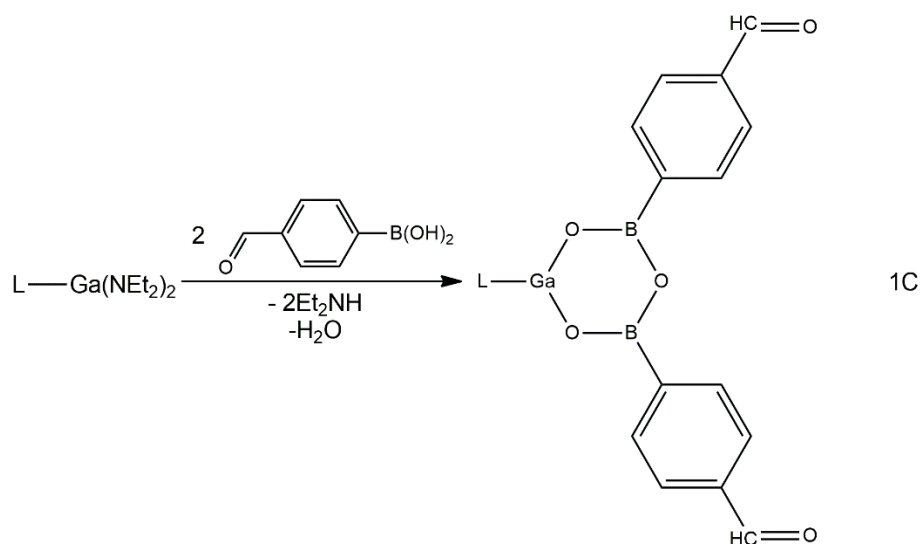
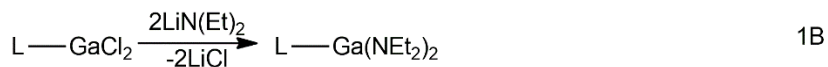


Schéma 1. Rovnice přípravy sloučeniny 1.

Sloučenina **1** byla charakterizována pomocí multinukleární NMR spektroskopie. V ¹H NMR spektru sloučeniny **1** byly nalezeny signály odpovídající ligandu L a arylboroxinového fragmentu v molárním poměru 1:2. Signál s chemickým posunem δ = 9,84 ppm byl přiřazen formylové CH=O skupině. Tato skupina pak v ¹³C {H} NMR spektru rezonuje při δ = 192,4 ppm. Přítomnost atomů boru ve sloučenině **1** byla prokázána nalezením signálu s δ = 28,5 ppm v ¹¹B {H} NMR spektru. Výše uvedená data jsou pak shodná s těmi uvedenými v literatuře. [91]

4.1. Syntéza jednoduchých Schiffových bází odvozených od organogallitého boroxinu

Takto připravená sloučenina **1** byla tedy dále využita v reakcích s primárními aminy s cílem chemicky transformovat formylovou CH=O za iminovou CH=N funkční skupinu. Pro tento účel byly vybrány tři reprezentativní alifatické primární aminy, a to oktylamin (C₈H₁₇NH₂), dodecylamin (C₁₂H₂₅NH₂) a oktadecylamin (C₁₈H₃₇NH₂). Tyto aminy byly vybrány nejen s cílem prokázat univerzálnost této reakce, ale také následně studovat vliv délky alifatického řetězce na hydrofobní vlastnosti připravených materiálů.

Reakce sloučeniny **1** s uvedenými aminy v molárním poměru 1:2 (Schéma 2) vedla k úspěšné transformaci formylové CH=O funkční skupiny za iminovou CH=N a izolaci sloučenin LGa[(OB-4-CH=N(C₈H₁₇)-C₆H₄)₂O] (**2**), LGa[(OB-4-CH=N(C₁₂H₂₅)-C₆H₄)₂O] (**3**) a LGa[(OB-4-CH=N(C₁₈H₃₇)-C₆H₄)₂O] (**4**).

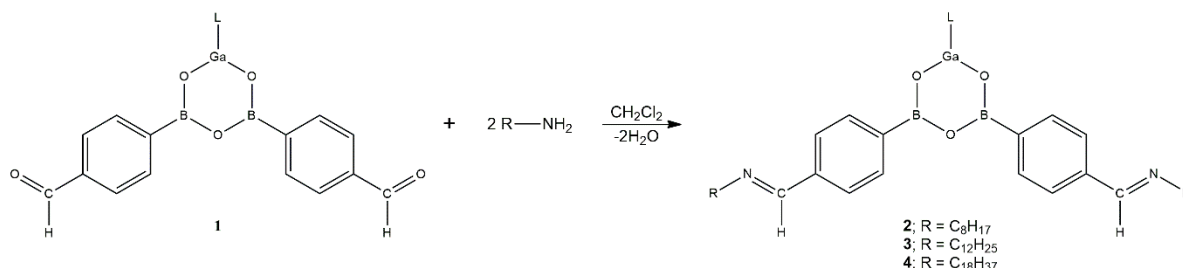


Schéma 2. Rovnice přípravy sloučenin **2** – **4**.

Sloučeniny **2** – **4** jsou bílé práškovité materiály dobře rozpustné v chlorovaných organických rozpouštědlech a THF, avšak nerozpustné v toluenu a hexanu. Sloučeniny **2** – **4** byly charakterizovány pomocí elementární analýzy, multinukleární NMR spektroskopie a IR spektroskopie. V ¹H NMR spektrech sloučenin **2** – **4** byly nalezeny signály N(CH₃)₂ a CH₂N skupin přítomných v ligandu L, které rezonují při δ = 2,38 a 3,63 ppm pro **2** (2,38 a 3,63 ppm pro **3** a 2,45 a 3,71 ppm pro **4**). Dále ¹H NMR spektra ukázaly začlenění alkylových řetězců, což bylo dokázáno přítomností signálů s δ = 0,84, 1,22-1,35, 1,68, 3,59 ppm pro oktylový řetězec v **2**, 0,84, 1,22, 1,30, 1,67, 3,58 ppm pro dodecylový řetězec v **3** a 0,91, 1,28, 1,74, 3,65 ppm pro oktadecylový řetězec v **4**. Navíc, úspěšná transformace formylové CH=O funkční skupiny ve výchozí sloučenině **1** na iminovou CH=N ve sloučeninách **2** – **4** byla dokázána vymizením signálu CH=O skupiny s δ = 9,84 ppm a vznikem nového signálu s δ = 8,28 ppm pro **2**, 8,27 ppm pro **3** a 8,34 ppm pro **4** odpovídajícího právě CH=N skupině. Analogická situace byla pozorována také v ¹³C{¹H} NMR spektrech sloučenin **2** – **4**, kde absence signálu s δ = 192,4 ppm odpovídajícího CH=O skupině ve výchozí sloučenině **1** a objevení nových signálů s δ = 156,2 ppm pro **2**, 161,6 ppm pro **3** a 161,4 ppm pro **4** přiřazených CH=N skupině opět potvrzuje navrženou strukturu sloučenin **2** – **4**. ¹¹B{¹H} NMR spektra pak vykazují přítomnost jediného signálu s δ = 25,6 ppm pro **2**, 31,3 ppm pro **3** a 25,6 ppm pro **4**, které se významně neliší od signálu pro sloučeninu **1** (28,5 ppm) a navíc spadají do oblasti chemických posunů typických pro tri-koordinovaný atom boru.

Pro další charakterizaci sloučenin **2** – **4** byla použita IR spektroskopie s Fourierovou transformací, kde byly zjištěny charakteristické píky pro alkylové řetězce, přesně tedy 2927,4 a 2845,8 cm⁻¹ pro sloučeninu **2**, 2920,0 a 2849,5 cm⁻¹ pro sloučeninu **3** a 2916,3 a 2849,5 cm⁻¹ pro sloučeninu **4**. Charakteristické iminové skupiny měly podobné hodnoty. Pro sloučeninu **2**

tato hodnota byla $1644,6\text{ cm}^{-1}$, $1642,7\text{ cm}^{-1}$ pro sloučeninu **3** a $1640,9\text{ cm}^{-1}$ pro sloučeninu **4**. Specifické B-O vazby mají hodnotu pro sloučeninu **2** $1232,2\text{ cm}^{-1}$ a pro sloučeninu **3** a **4** $1230,3\text{ cm}^{-1}$. Poté Ga-O vazba má hodnotu pro sloučeninu **2** $626,6\text{ cm}^{-1}$ a pro sloučeninu **3** $627,6\text{ cm}^{-1}$ a pro sloučeninu **4** $628,5\text{ cm}^{-1}$.

Na základě této studie lze tedy jednoznačně říct, že organogallitý boroxin **1** je schopen poskytovat reakci s primárními aminy v molárním poměru 1:2 odpovídající Schiffovy báze obsahující CH=N iminovou funkční skupinu. Tato reakce je navíc univerzální a nezávisí na délce alifatického řetězce použitého aminu. Tento fakt nás proto dále inspiroval začlenit gallium-boroxinovou jednotku GaB_2O_3 do polymerního řetězce. Sloučenina **1** obsahuje ve své struktuře dvě formylové CH=O funkční skupiny, a tudíž by se měla při polykondenzaci chovat jako dvoj-funkční monomer. Této skutečnosti bylo využito při Schiffově polykondenzaci sloučeniny **1** s diaminy v molárním poměru 1:1. Pro tento účel byly jako diaminy vybrány sloučeniny obsahující linkery lišící se chemickou povahou, a to fenylen-1,4-diamin ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$), ethylen-1,2-diamin ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$) a aminopropyl-terminovaný disiloxan ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$) (dále jen DSX), které reakcí se sloučeninou **1** poskytují odpovídající výše-molekulární sloučeniny $(-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{LGa}(\text{O}_3\text{B}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-)_n$ (**5**), $(-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{LGa}(\text{O}_3\text{B}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-)_n$ (**6**) a $(-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{LGa}(\text{O}_3\text{B}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{C}_3\text{H}_6-)_n$ (**7**) (Schéma 3).

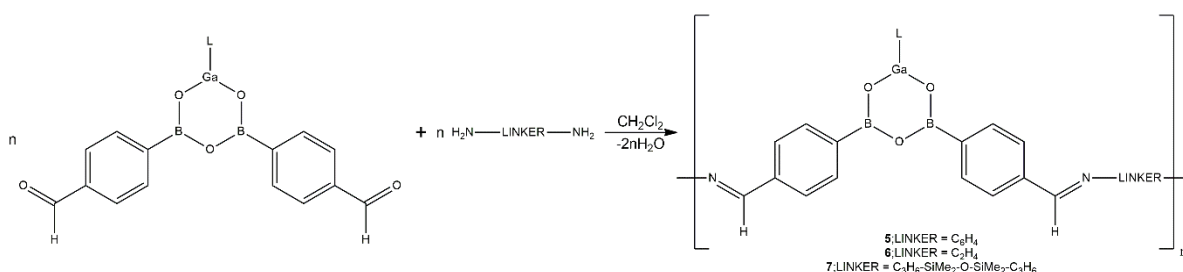


Schéma 3. Syntéza výše-molekulárních sloučenin na bázi organogallitého boroxinu.

V ^1H NMR spektrech sloučenin **5** – **7** byly nalezeny signály $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ a CH_2N skupin přítomných v ligandu L, které rezonují při $\delta = 2,42$ a $3,66$ ppm pro **5** ($2,38$ a $3,61$ ppm pro **6** a $2,37$ a $3,61$ ppm pro **7**). Dále ^1H NMR spektra ukázaly začlenění diiminových skupin s odpovídající základní sloučeninou, což bylo dokázáno přítomností signálů s $\delta = 7,30$, $7,92$ a $8,21$ ppm pro arylovou skupinu fenylen-1,4-diaminu v **5**, $3,95$ ppm pro ethylen v **6** a $0,02$, $1,69$, $3,57$, $3,61$ ppm pro DSX řetězec v **7**. Navíc, úspěšná transformace formylové CH=O funkční skupiny ve výchozí sloučenině **1** na iminovou CH=N ve sloučeninách **5** – **7** byla dokázána vymizením signálu CH=O skupiny s $\delta = 9,84$ ppm a vznikem nového signálu s $\delta =$

8,55 ppm pro **5**, 8,19 a 8,30 ppm pro **6** a 8,26 ppm pro **7** odpovídajícího právě CH=N skupině. Analogická situace byla pozorována také v $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR spektrech sloučenin **5** – **7**, kde absence signálu s $\delta = 192,4$ ppm odpovídajícího CH=O skupině ve výchozí sloučenině **1** a objevení nových signálů s $\delta = 160,6$ ppm pro **5**, 164,3 ppm pro **6** a 156,28 ppm pro **7** přiřazených CH=N skupině opět potvrzuje navrženou strukturu sloučenin **5** – **7**. $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ NMR spektra pak vykazují přítomnost jediného signálu s $\delta = 30,6$ ppm pro **5**, 30,4 ppm pro **6** a 31,3 ppm pro **7**, které se významně neliší od signálu pro sloučeninu **1** (28,5 ppm) a navíc spadají do oblasti chemických posunů typických pro tri-koordinovaný atom boru.

Charakterizace sloučenin **5** – **7** byla dále provedena pomocí IR spektroskopie s Fourierovou transformací, kde byly zjištěny charakteristické píky pro linkery těchto sloučenin, přesně tedy 877,4 cm^{-1} pro fenylenový linker sloučeniny **5**, 1384,5 cm^{-1} pro ethylenový linker sloučeniny **6** a 1035,3 cm^{-1} pro DSX linker u sloučeniny **7**. Charakteristické iminové skupiny měly hodnoty 1614,9 sloučeninu **5**, 1642,7 cm^{-1} pro sloučeninu **6** a 1644,6 cm^{-1} pro sloučeninu **7**. Specifické B-O vazby mají hodnotu pro sloučeninu **5** a **6** 1228,5 cm^{-1} a pro sloučeninu **7** 1230,3 cm^{-1} . Poté Ga-O vazba má hodnotu pro sloučeninu **5** 622,9 cm^{-1} a pro sloučeninu **6** 623,8 cm^{-1} a pro sloučeninu **7** 626,6 cm^{-1} .

Vzhledem k faktu, že sloučeniny **5** – **7** by měly vykazovat polymerní charakter, byla u nich snaha také stanovit molární hmotnost pomocí SEC-MALS-Visco analýzy. Stanovení molární hmotnosti a její distribuce sloučenin **5** – **7** se ukázalo jako velmi problematické. Přes velmi dobrou rozpustnost v chloroformu a THF se však v prvním kroku nepodařilo relevantní molární hmotnosti studovaných sloučenin změřit. Hmotnostní průměry molární hmotnosti vykazovaly povětšinou podezřele nízké hodnoty a není tak zcela jasné, zda byly syntetizovány pouze nízké oligomery nebo zda-li jsou nízké molární hmotnosti způsobeny silnou interakcí měřených vzorků s náplní kolon. Z tohoto důvodu byla použita alternativní cesta alespoň přibližného odhadu molárních hmotností sloučenin **5** – **7**. Takovou možností je odhad molární hmotnosti z difuzního koeficientu stanoveného dynamickým rozptylem světla. Vztah mezi molární hmotností a difuzním koeficientem lze popsat jednoduchým vztahem:

$$D = K_D \cdot M^\beta$$

Rovnice 4: Vztah mezi molární hmotností a difuzním koeficientem.

kde D je difuzní koeficient a K_D a β jsou konstanty platné pro daný polymer, teplotu a rozpouštědlo. Přestože tyto konstanty se pro různé polymery a rozpouštědla liší, podobně jako se liší konstanty Markovy-Houwinkovy rovnice, lze použít konstanty platné pro polystyren. Je to vlastně obdoba kalibrace GPC kolon polystyrenovými standardy. Pro polystyren v

chloroformu při 25 °C byla získána následující závislost mezi difuzním koeficientem a molární hmotností:

$$D = 2,793 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,551}$$

Rovnice 5: Vztah mezi molární hmotností a difuzním koeficientem pro polystyrenové standardy.

Pomocí této metody tak byly odhadnuty molární hmotnosti, které nabývají hodnot 17 000 g/mol pro **5**, 5 600 g/mol pro **6** a 12 000 g/mol pro **7**. Z těchto dat je tedy patrné, že sloučeniny **5 – 7** jsou spíše oligomerní povahy s polymeračním stupněm DP ~ 27 pro **5**, DP ~ 10 pro **6** a DP ~ 16 pro **7**.

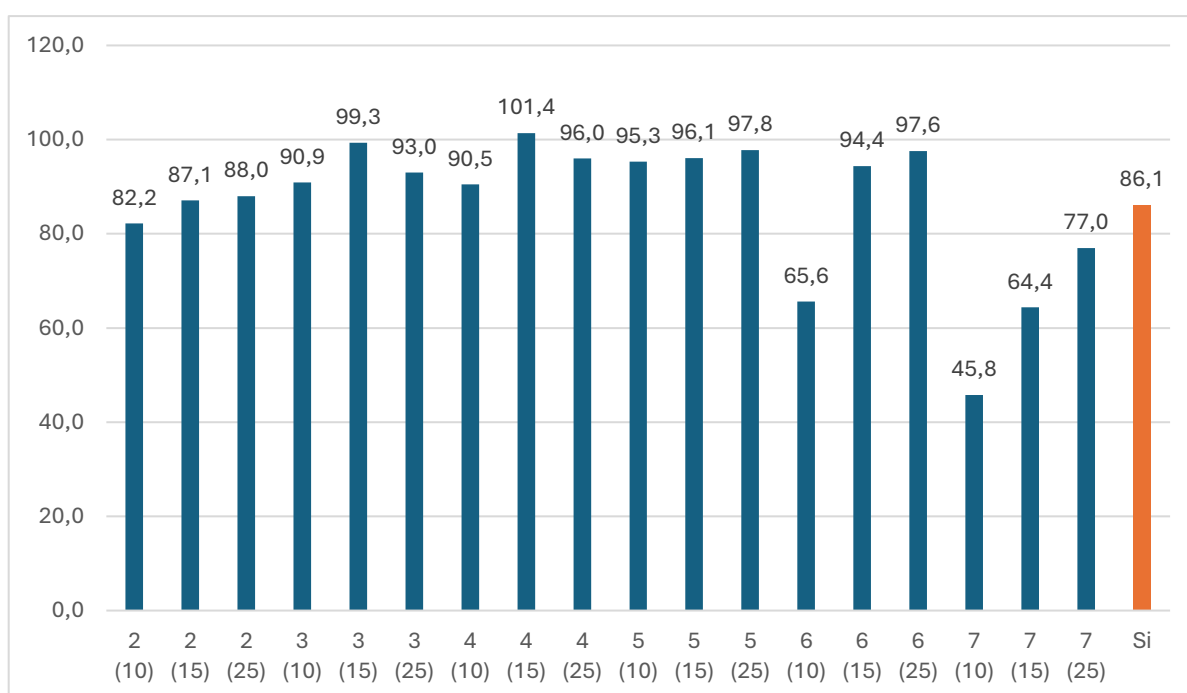
4.2. Stanovení hydrofobity tenkých vrstev sloučenin 2 – 7

Jak bylo uvedeno v kapitole Cíle a záměry této diplomové práce, jednou z možných aplikací boroxinových sloučenin je jejich použití jako hydrofobních materiálů. Tento fakt byl demonstrován díky sloučenině N-boroxin-PDMS obsahující šestičlenný kruh B₃O₃ spojených poly(dimethylsiloxanovými) linkery do dvourozměrné sítě. Tento polymer vykazoval hydrofobní vlastnosti s kontaktním úhlem 118°. [92] Vzhledem k faktu, že v rámci této diplomové práce byla připravena série sloučenin **2 – 7** obsahujících organogallitů boroxinový skelet GaB₂O₃ strukturně podobný právě B₃O₃ cyklu, bylo dalším cílem studovat hydrofobní vlastnosti tenkých vrstev těchto sloučenin na různých substrátech. Jako substráty byly zvoleny monokrystalický křemík, sklo a PE. V této studii jsme se zaměřili na vliv délky alifatického řetězce ve sloučeninách **2 – 4**, a také na vliv linkeru ve sloučeninách **5 – 7**. Dále jsme pak studovali koncentrační závislost na hydrofobitu výše uvedených sloučenin. Díky dobré rozpustnosti sloučenin **2 – 7** v chlorovaných organických rozpouštědlech a THF byla pro přípravu tenkých vrstev zvolena metoda spin-coating (3000 rpm), kdy byly zvoleny tři koncentrace, a to 10, 15 a 25 mg/ml ve směsi CHCl₃/THF = 1:1 (v/v). U takto připravených tenkých vrstev byly následně měřeny kontaktní úhly vody metodou přisedlé kapky. Hodnoty uvedené v Tabulkách 2, 4 a 5 a Grafech 1 – 3 odpovídají aritmetickému průměru deseti snímků, kdy toto stanovení bylo provedeno vždy na třech různých místech substrátu. Objem dávkované vody byl nastaven na 2 µl.

V Tabulce 2 a v Grafu 1 jsou shrnuty hodnoty kontaktních úhlů vody tenkých vrstev sloučenin **2 – 7** na křemíkovém substrátu společně s rozdíly oproti kontaktnímu úhlu vody nemodifikovaného substrátu, který vykazoval hodnotu 86,1°.

Tabulka 2. Hodnoty kontaktních úhlů vody stanovených na tenkých vrstvách sloučenin 2 – 7 na křemíkovém substrátu.

Sloučenina (mg/ml)	Kontaktní úhel vody [°]	Δ [°]
2 (10)	82,2 ± 5,0	-3,9
2 (15)	87,1 ± 2,9	1,0
2 (25)	88,0 ± 0,8	1,9
3 (10)	90,9 ± 3,0	4,8
3 (15)	99,3 ± 5,1	13,2
3 (25)	93,0 ± 6,7	6,9
4 (10)	90,5 ± 8,4	4,4
4 (15)	101,4 ± 3,8	15,3
4 (25)	96,0 ± 10,1	9,9
5 (10)	95,3 ± 3,1	9,2
5 (15)	96,1 ± 2,7	10,0
5 (25)	97,8 ± 2,5	11,7
6 (10)	65,6 ± 12,1	-20,5
6 (15)	94,4 ± 1,7	8,3
6 (25)	97,6 ± 2,1	11,5
7 (10)	45,8 ± 1,6	-40,3
7 (15)	64,4 ± 2,9	-21,7
7 (25)	77,0 ± 5,0	-9,1



Graf 1. Grafické znázornění hodnot kontaktních úhlů vody stanovených na tenkých vrstvách sloučenin 2 – 7 na křemíkovém substrátu.

Z uvedených dat je zřejmé, že pro sloučeniny **3** a **4** je nejvyšších kontaktních úhlů vody dosaženo při koncentraci 15 mg/ml (99,3° pro **3** a 101,4° pro **4**). Naproti tomu, v případě sloučeniny **2** je kontaktní úhel nejvyšší při 25 mg/ml (88,0°), avšak je téměř srovnatelný

s hodnotou naměřenou při 15 mg/ml ($87,1^\circ$). Porovnáním smáčivých vlastností sloučenin **2** – **4** při koncentraci 15 mg/ml je dále evidentní, že s délkou řetězce dochází k nárůstu hodnot kontaktních úhlů vody, a tudíž nejvyšších hydrofobních vlastností dosahuje sloučenina **4** obsahující ve svém skeletu oktadecylový fragment. Pokud porovnáme zvýšení kontaktních úhlů vody oproti čistému křemíkovému substrátu, je zřejmé, že sloučenina **2** výrazně neovlivňuje smáčivost v porovnání se sloučeninami **3** ($\Delta = 13,2^\circ$) a **4** ($\Delta = 15,3^\circ$), které transformují hydrofilní křemíkový substrát na hydrofobní.

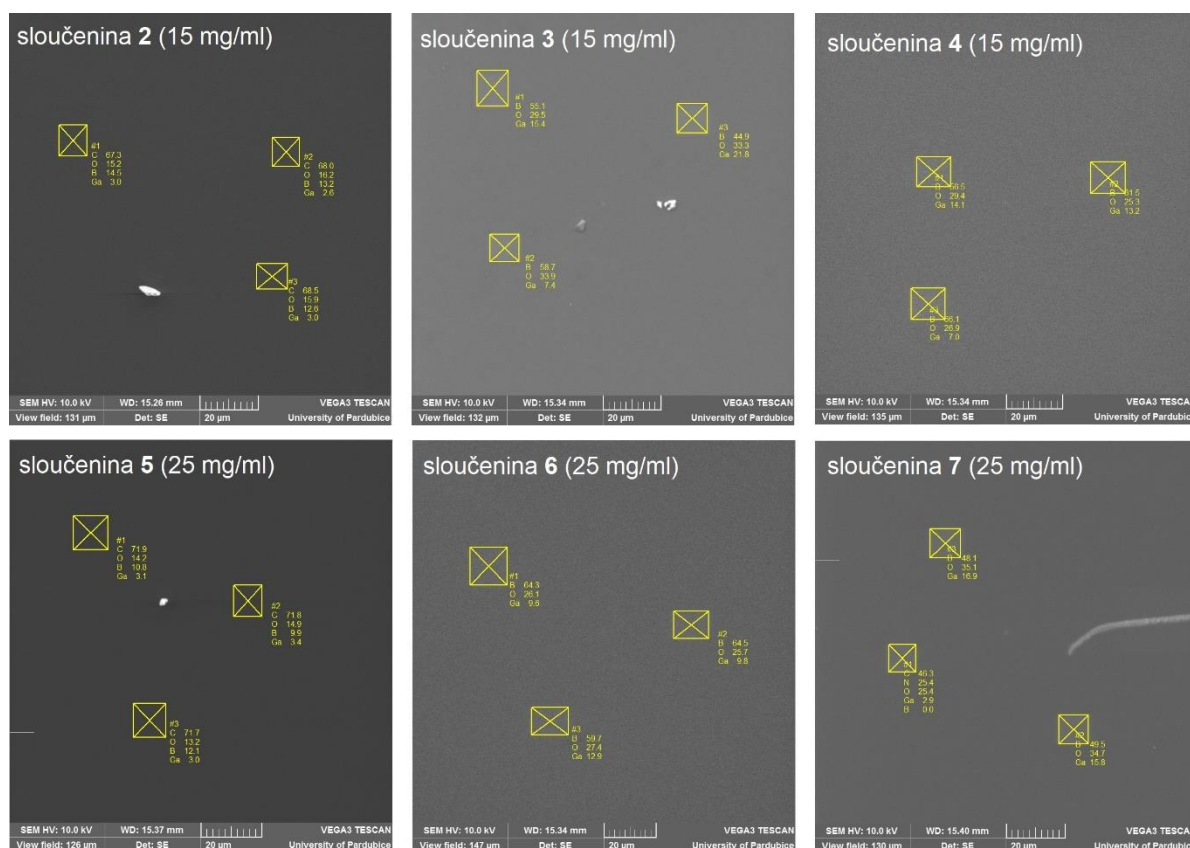
Z uvedených dat je dále patrné, že začlenění galla-boroxinového fragmentu GaB_2O_3 do oligomerních jednotek v rámci sloučenin **5** – **7** nikterak nevede ke zvýšení hydrofobních vlastností. Je patrné, že se zvyšující koncentrací sloučenin **5** – **7** dochází ke zvýšení kontaktních úhlů vody a nejvyšších hodnot bylo dosaženo při koncentracích 25 mg/ml ($97,8^\circ$ ($\Delta = 11,7^\circ$) pro **5**, $97,6^\circ$ ($\Delta = 11,5^\circ$) pro **6** a $77,0^\circ$ ($\Delta = -9,1^\circ$) pro **7**). Překvapivě, sloučenina **7** obsahující siloxanový fragment, a tudíž je strukturně podobná hydrofobním silikonům, vykazuje hydrofilní charakter. V rámci koncentrační závislosti můžeme shledat fakt, že u sloučeniny **5** se hydrofobní charakter mění jen minimálně, zatímco u sloučeniny **6** je velký rozdíl mezi koncentracemi 10, 15 a 25 mg/ml. U sloučeniny **7** dochází k postupnému zlepšení kontaktního úhlu s jeho koncentrací, ale i při koncentraci 25 mg/ml má stále hydrofilní charakter. V porovnání vůči čistému křemíkovému substrátu lze říct, že sloučenina **5** se všemi koncentracemi transformuje hydrofilní charakter tohoto substrátu na hydrofobní. Podobné to je i u sloučeniny **6** s koncentrací 15 a 25 mg/ml. Na druhou stranu, tenké vrstvy odvozené od sloučeniny **7** vykazují při všech studovaných koncentracích hydrofilní charakter.

Použití křemíkového substrátu nám dále dovolilo analyzovat tenké vrstvy studovaných sloučenin pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), mikroskopie atomárních sil (AFM) a spektroskopické elipsometrie s proměnným úhlem (VASE). V rámci této studie byla pozornost zaměřena na charakterizaci tenkých vrstev vykazující nejvyšší hodnoty kontaktních úhlů vody, tj. pro sloučeniny **2** – **4** se jedná o vrstvy připravené z roztoků o koncentraci 15 mg/ml a pro sloučeniny **5** – **7** se jedná o vrstvy připravené z roztoků o koncentraci 25 mg/ml. Pomocí těchto metod byla stanovena jednak uniformita, hrubost a také tloušťka vrstev. Získaná data týkající se hrubosti a tloušťky vrstev jsou shrnuta v Tabulce 3 a vybrané grafické SEM a AFM znázornění je uvedeno na Obrázku 34.

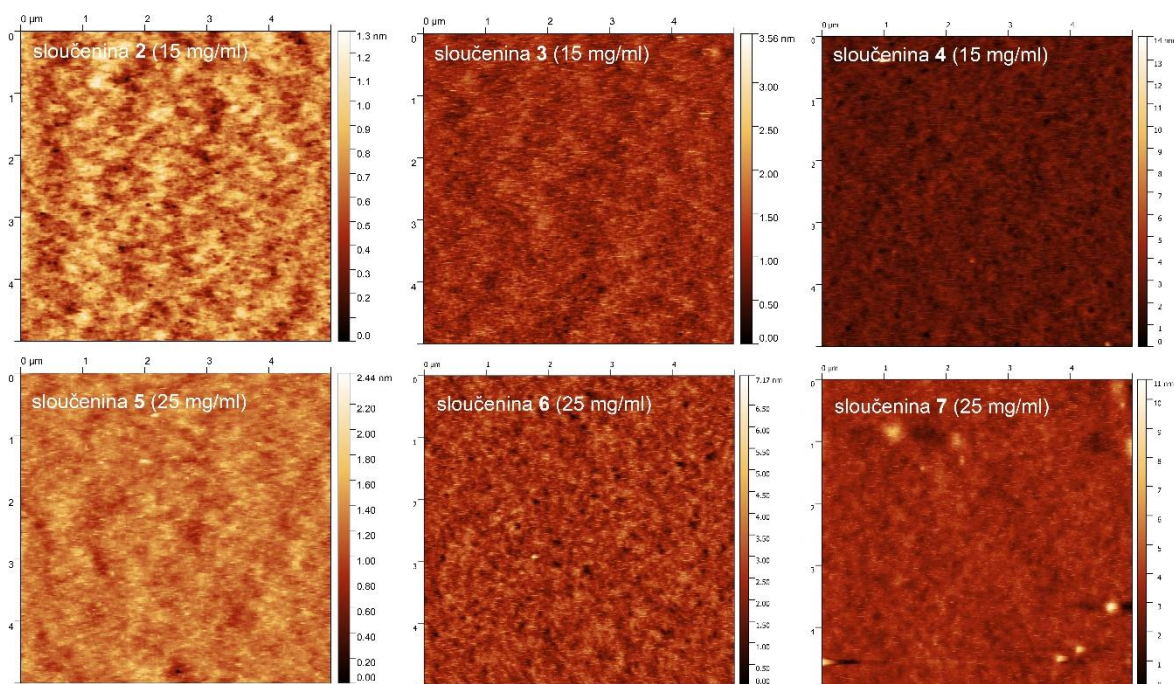
Tabulka 3. Hodnoty tloušťky tenkých vrstev sloučenin 2 - 7 stanovených pomocí VASE a hodnoty hrubosti tenkých vrstev sloučenin 2 – 7 stanovených AFM.

Sloučenina (koncentrace v mg/ml)	tloušťka vrstvy [nm]	hrubost [pm]
2 (15)	163,2	187,5
3 (15)	156,7	208,5
4 (15)	149,7	253,8
5 (25)	167,4	181,9
6 (25)	181,7	464,1
7 (25)	150,1	307,5

Z uvedených dat vyplývá, že v rámci nastavených experimentálních podmínek tloušťka tenkých vrstev sloučenin 2 – 7 nabývá hodnot v úzkém rozmezí 149,7 – 181,7 nm. Navíc, tyto tenké vrstvy jsou jednoznačně uniformní, hladké, bez trhlin a zvlnění s nízkou hodnotou hrubosti (rozmezí 181,9 – 464,1 pm), jak je patrné z Obrázku 34 a Obrázku 35. Navíc přítomnost prvků gallia, boru a kyslíku byla potvrzena SEM EDX analýzou.



Obrázek 34. SEM snímky tenkých vrstev sloučenin 2 – 7 na křemíkovém substrátu.

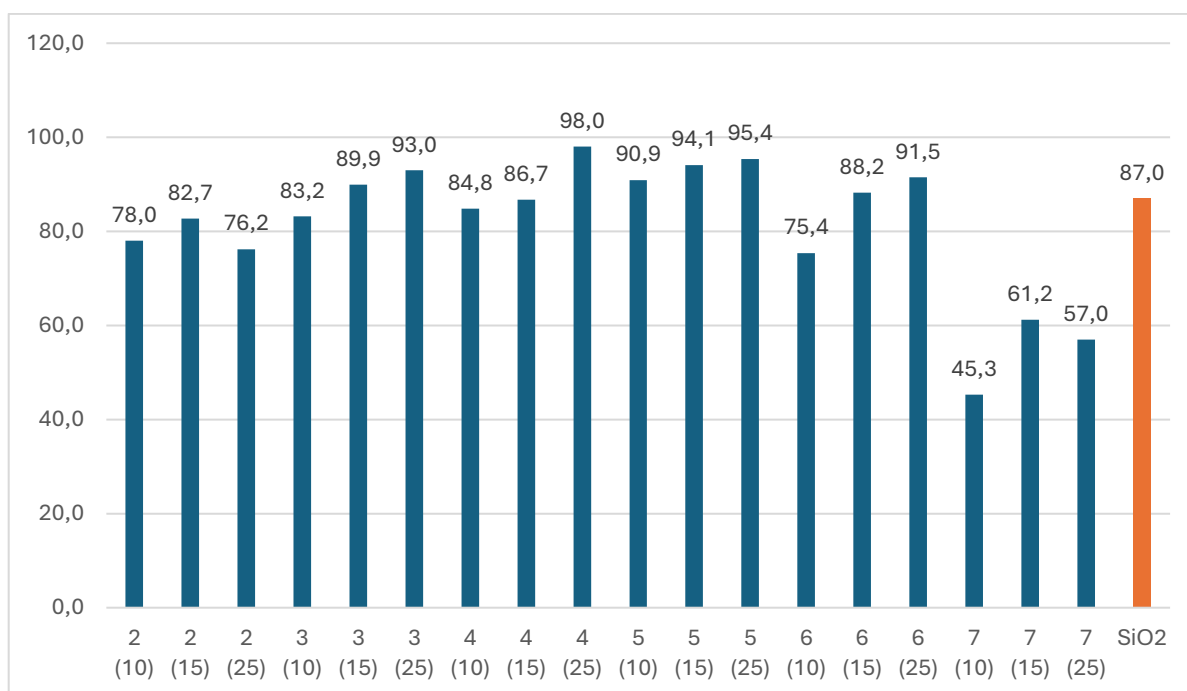


Obrázek 35. AFM snímky tenkých vrstev sloučenin 2 – 7 na křemíkovém substrátu.

Dalším substrátem, na který byly aplikovány sloučeniny **2** – **7** bylo čisté sklo. V Tabulce 4 a v Grafu 2 jsou shrnuty hodnoty kontaktních úhlů vody tenkých vrstev sloučenin **2** – **7** na skelném substrátu společně s rozdíly oproti kontaktnímu úhlu vody nemodifikovaného substrátu, který vykazoval hodnotu $87,0^\circ$. Z dat vypočítaných v Tabulce 4 a Grafu 2 lze vyhodnotit, že nejvyšších kontaktních úhlů vody bylo dosaženo při aplikaci sloučenin **3** a **4** při koncentraci 25 mg/ml ($93,0^\circ$ ($\Delta = 6^\circ$) pro **3** a $98,0^\circ$ ($\Delta = 11^\circ$) pro **4**), zatímco sloučenina **2** má na skleněném substrátu hydrofilní charakter s nejvyšší hodnotou kontaktního úhlu při koncentraci 15 mg/ml ($82,7^\circ$ ($\Delta = -4,3^\circ$) pro **2**). Obdobným porovnáním smáčivých vlastností jako u křemíkového substrátu vidíme, že s délkou alifatického řetězce dochází ke zvýšení kontaktního úhlu vody. V rámci sloučenin **5** – **7** bylo nejvyšších kontaktních úhlů vody dosaženo při použití sloučeniny **5** ($95,4^\circ$ ($\Delta = 8,4^\circ$)) při koncentraci 25 mg/ml, což opět potvrzuje, že ethylenový linker v oligomerních sloučeninách obsahujících GaB_2O_3 jednotku má zásadní vliv na hydrofobní vlastnosti těchto materiálů.

Tabulka 4. Hodnoty kontaktních úhlů vody stanovených na tenkých vrstvách sloučenin 2 – 7 na skleněném substrátu.

Sloučenina (mg/ml)	Kontaktní úhel vody [°]	Δ [°]
2 (10)	78,0 ± 2,7	-9,0
2 (15)	82,7 ± 3,6	-4,3
2 (25)	76,2 ± 2,8	-10,8
3 (10)	83,2 ± 4,1	-3,8
3 (15)	89,9 ± 3,4	2,2
3 (25)	93,0 ± 2,5	6
4 (10)	84,8 ± 6,9	-2,2
4 (15)	86,7 ± 5,6	-0,3
4 (25)	98,0 ± 5,8	11,0
5 (10)	90,9 ± 3,1	3,9
5 (15)	94,1 ± 2,4	7,1
5 (25)	95,4 ± 1,8	8,4
6 (10)	75,4 ± 15,4	-11,6
6 (15)	88,2 ± 3,4	1,2
6 (25)	91,5 ± 3,2	4,5
7 (10)	45,3 ± 3,6	-41,7
7 (15)	61,2 ± 1,8	-25,8
7 (25)	57,0 ± 7,3	-30,0



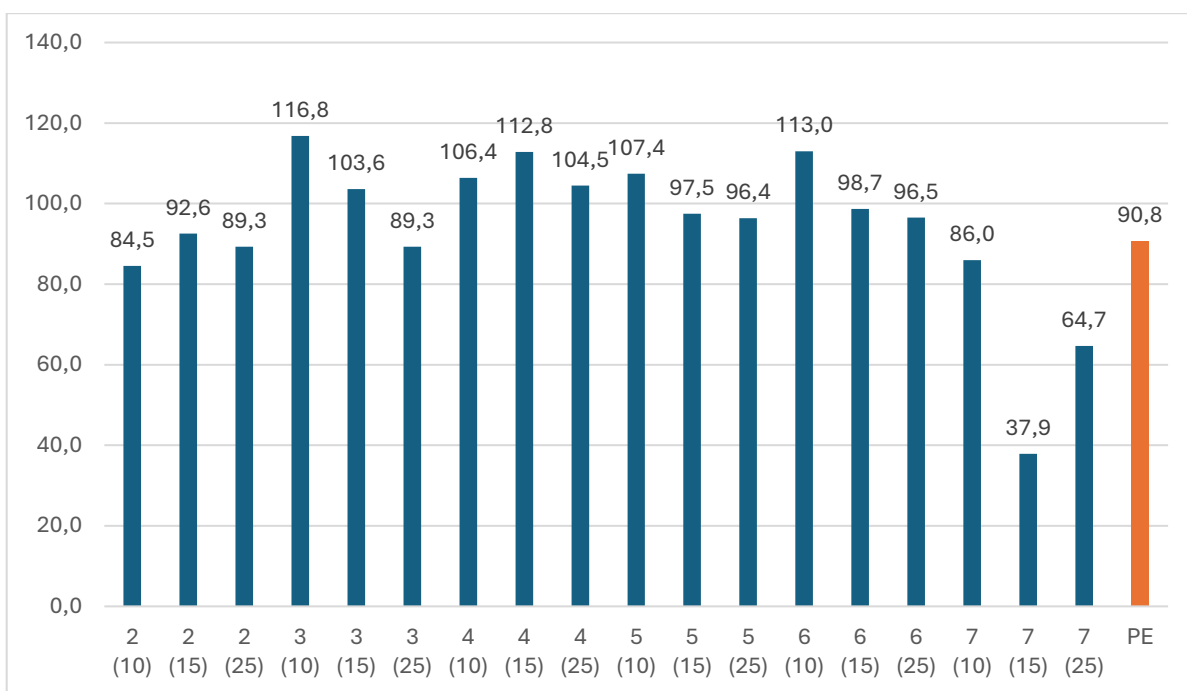
Graf 2. Grafické znázornění hodnot kontaktních úhlů vody stanovených na tenkých vrstvách sloučenin 2 – 7 na skleněném substrátu.

Posledním substrátem, na který byly aplikovány sloučeniny 2 – 7, byl PE substrát. V Tabulce 5 a v Grafu 3 jsou shrnuty hodnoty kontaktních úhlů vody tenkých vrstev sloučenin 2 – 7 na PE substrátu společně s rozdíly oproti kontaktnímu úhlu vody nemodifikovaného

substrátu, který vykazoval hodnotu $90,8^\circ$. U těchto tenkých vrstev můžeme říct, že nejlepších kontaktních úhlů vody bylo dosaženo u sloučeniny **3** při koncentraci 10 mg/ml ($116,8^\circ$; $\Delta = 26,0^\circ$) obsahující dodecylový fragment.

Tabulka 5. Hodnoty kontaktních úhlů vody stanovených na tenkých vrstvách sloučenin 2 – 7 na PE substrátu.

Sloučenina (mg/ml)	Kontaktní úhel vody [°]	Δ [°]
2 (10)	$84,5 \pm 6,8$	-6,3
2 (15)	$92,6 \pm 3,3$	1,8
2 (25)	$89,3 \pm 4,6$	-1,5
3 (10)	$116,8 \pm 2,4$	26,0
3 (15)	$103,6 \pm 4,4$	12,8
3 (25)	$89,3 \pm 5,2$	-1,5
4 (10)	$106,4 \pm 5,8$	15,6
4 (15)	$112,8 \pm 5,8$	22,0
4 (25)	$104,5 \pm 4,1$	13,7
5 (10)	$107,4 \pm 4,8$	16,6
5 (15)	$97,5 \pm 2,4$	6,7
5 (25)	$96,4 \pm 3,8$	5,6
6 (10)	$113,0 \pm 5,3$	22,2
6 (15)	$98,7 \pm 4,8$	7,9
6 (25)	$96,5 \pm 6,3$	5,7
7 (10)	$86,0 \pm 5,9$	-4,8
7 (15)	$37,9 \pm 1,5$	-52,9
7 (25)	$64,7 \pm 8,4$	-26,1



Graf 3. Grafické znázornění hodnot kontaktních uhlů vody stanovených na tenkých vrstvách sloučenin 2 – 7 na PE substrátu.

Ze získaných výsledků lze konstatovat, že nově syntetizované sloučeniny **2 – 7** na bázi organogallitých heteroboroxinů obsahujících iminovou CH=N funkční skupinu mohou být slibnými hydrofobními materiály.

5. ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla vypracována literární rešerše týkající se polymerů obsahujících prvky 13. skupiny, a to konkrétně atom boru a gallia. Byla podrobně popsána syntéza těchto polymerních sloučenin a na základě získaných poznatků je zřejmé, že tato oblast je relativně dobře prozkoumána. Studované materiály byly aplikovány zejména v oblasti fotoluminiscence. Specifickým případem je syntéza a využití polymerů obsahujících boroxinový fragment. V jednom konkrétním příkladu se ukázalo, že tyto materiály mohou vykazovat zajímavé hydrofobní vlastnosti. Vzhledem k faktu, že se naše skupina dlouhodobě zabývá syntézou a aplikací tzv. *N,C,N*-koordinovaných heteroboroxinů, kde je jeden atom boru nahrazen prvkem gallia, byla v rámci této diplomové práce snaha začlenit tento GaB_2O_3 fragment do polymerních sloučenin a studovat jejich hydrofobní vlastnosti. Pro tento účel byla jako výchozí sloučenina vybrána $\text{LGa}(\text{O}_3\text{B}_2(4\text{-CH=O-C}_6\text{H}_4)_2)$ (**1**) ($\text{L} = 2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$), která se ukázala jako velmi vhodný reaktant v reakcích s primárními aminy. Bylo zjištěno, že reakcí sloučeniny **1** s dvěma ekvivalenty primárních alkylaminů RNH_2 ($\text{R} =$ oktyl, dodecyl a oktadecyl) lze velmi snadno připravit odpovídající Schiffovy báze $\text{LGa}[(\text{OB-4-CH=N(C}_8\text{H}_{17}\text{)-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]$ (**2**), $\text{LGa}[(\text{OB-4-CH=N(C}_{12}\text{H}_{25}\text{)-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]$ (**3**) a $\text{LGa}[(\text{OB-4-CH=N(C}_{18}\text{H}_{37}\text{)-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]$ (**4**) obsahující iminovou CH=N funkční skupinu. Vzhledem k jednoduchosti této přípravy, byla dále sloučenina **1** použita v reakcích s diaminy $\text{H}_2\text{N-L-NH}_2$ ($\text{L} = 1,4\text{-fenylen, 1,2-ethylen a propyldisiloxan}$) obsahujících ve své struktuře různé linkery. Tímto způsobem byly připraveny nové výše-molekulární sloučeniny $(\text{-N=CH-C}_6\text{H}_4\text{-LGa(O}_3\text{B}_2\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-C}_6\text{H}_4\text{-})_n$ (**5**), $(\text{-N=CH-C}_6\text{H}_4\text{-LGa(O}_3\text{B}_2\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-C}_2\text{H}_4\text{-})_n$ (**6**) a $(\text{-N=CH-C}_6\text{H}_4\text{-LGa(O}_3\text{B}_2\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-C}_3\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-})_n$ (**7**). Sloučeniny **2 – 7** byly charakterizovány pomocí ^1H , ^{13}C a ^{11}B NMR spektroskopie a následně FTIR spektroskopie, čímž byla potvrzena námi navržená struktura studovaných sloučenin **2 – 7**. V případě sloučenin **5 – 7** byla také stanovena molární hmotnost, a to na základě koeficientu rozptylu světla ve srovnání se standardy polystyrenu o známé molární hmotnosti. Touto studií bylo zjištěno, že v tomto případě dochází ke vzniku spíše oligomerů s polymeračním stupněm $\text{DP} \sim 27$ pro **5**, $\text{DP} \sim 10$ pro **6** a $\text{DP} \sim 16$ pro **7**.

Připravené sloučeniny **2 – 7** byly dále studovány z hlediska jejich hydrofobních vlastností. Pro tuto studii byly připraveny tenké vrstvy zmíněných sloučenin metodou spin-coating, a to v různých koncentracích (10, 15 a 25 mg/ml v $\text{THF:CHCl}_3 = 1:1$) a na různých substrátech (monokrystalický křemík, sklo, PE). Hydrofobita takto připravených tenkých vrstev byla následně stanovena měřením kontaktního úhlu vody metodou přisedlé kapky.

Nejlepších kontaktních uhlů na křemíkovém substrátu bylo docíleno použitím sloučeniny **4** o koncentraci 15 mg/ml, kdy hodnota kontaktního úhlu vody činila 101,4°. V případě skleněného substrátu vykazovala nejvyšší hydrofobitu opět sloučenina **4** (25 mg/ml; 98,0°) a na PE substrátu to byla sloučenina **3** o koncentraci 10 mg/ml (116,8°). Na základě uvedených dat je patrné, že sloučeniny odvozené od organogallitých boroxinů mohou být slibnými nefluorovanými hydrofobními materiály a výzkum v této oblasti tak bude nadále pokračovat.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] CHIVERS, T. a MANNERS, I. *Inorganic Rings and Polymers of the p-Block Elements: From Fundamentals to Applications*. online. RSC eTextbook Collection. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. ISBN 978-1-84755-906-7. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/BK9781847559067-00328>. [cit. 2024-02-18].
- [2] WHITTELL, George R.; HAGER, Martin D.; SCHUBERT, Ulrich S. a MANNERS, Ian. Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers. online. *Nature Materials*. 2011, roč. 10, č. 3, s. 176-188. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/nmat2966>. [cit. 2024-02-18].
- [3] MARK, James E; ALLOCK, Harry R a WEST, Robert. *Inorganic Polymers*. online. 2nd ed. Oxford University Press, 2005. ISBN 9780197561454. Dostupné z: <https://doi.org/10.1093/oso/9780195131192.001.0001>. [cit. 2024-02-18].
- [4] CHANDRASEKHAR, V. *Inorganic and Organometallic Polymers*. online. Springer, 2005. ISBN 978-3-540-26215-2. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/b137079>. [cit. 2024-02-18].
- [5] MANNERS, Ian. *Synthetic Metal-Containing Polymers*. online. Wiley, 2003. ISBN 9783527601684. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/3527601686>. [cit. 2024-02-18].
- [6] ARCHER, Ronald D. *Inorganic and Organometallic Polymers*. online. Wiley, 2001. ISBN 9780471224457. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/0471224456>. [cit. 2024-02-18].
- [7] NGUYEN, Paul; GÓMEZ-ELIPE, Paloma a MANNERS, Ian. Organometallic Polymers with Transition Metals in the Main Chain. online. *Chemical Reviews*. 1999, roč. 99, č. 6, s. 1515-1548. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr960113u>. [cit. 2024-02-18].
- [8] MANNERS, Ian. Polymers and the Periodic Table: Recent Developments in Inorganic Polymer Science. online. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1996, roč. 35, č. 15, s. 1602-1621. ISSN 0570-0833. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.199616021>. [cit. 2024-02-18].
- [9] MARK, James E; ALLOCK, H. R. a WEST, Robert. *Inorganic Polymers*. Prentice Hall, 1992. ISBN 9780134658810.
- [10] JÄKLE, Frieder. Recent Advances in the Synthesis and Applications of Organoborane Polymers. online. *Synthesis and Application of Organoboron Compounds*. Topics in Organometallic Chemistry. 2015, s. 297-325. ISBN 978-3-319-13053-8. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-319-13054-5_10. [cit. 2024-02-18].
- [11] TANAKA, Kazuo a CHUJO, Yoshiki. Advanced Luminescent Materials Based on Organoboron Polymers. online. *Macromolecular Rapid Communications*. 2012, roč.

- 33, č. 15, s. 1235-1255. ISSN 1022-1336. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1002/marc.201200239>. [cit. 2024-02-18].
- [12] JÄKLE, Frieder. Boron: Organoboranes. online. *Wiley*. 2011, s. 1-2. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0027>. [cit. 2024-02-18].
- [13] PAINE, Robert T. a NARULA, Chaitanya K. Synthetic routes to boron nitride. online. *Chemical Reviews*. 1990, roč. 90, č. 1, s. 73-91. Dostupné z:
<https://doi.org/doi.org/10.1021/cr00099a004>. [cit. 2024-02-18].
- [14] SNEDDON, L. G.; MIRABELLI, M. G. L.; LYNCH, A. T.; FAZEN, P. J.; SU, K. et al. Polymeric precursors to boron based ceramics. online. *Pure and Applied Chemistry*. 1991, roč. 63, č. 3, s. 407-410. ISSN 1365-3075. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1351/pac199163030407>. [cit. 2024-02-18].
- [15] SU, Kai; REMSEN, Edward E.; THOMPSON, Helen M. a SNEDDON, Larry G. Syntheses and properties of poly(B-vinylborazine) and poly(styrene-co-B-vinylborazine) copolymers. online. *Macromolecules*. 1991, roč. 24, č. 13, s. 3760-3766. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma00013a004>. [cit. 2024-02-18].
- [16] MATSUMI, Noriyoshi a CHUJO, Yoshiki. π -Conjugated Organoboron Polymers via the Vacant p-Orbital of the Boron Atom. online. *Polymer Journal*. 2007, roč. 40, č. 2, s. 77-89. ISSN 0032-3896. Dostupné z: <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2007170>. [cit. 2024-02-18].
- [17] MATSUMOTO, Fukashi a CHUJO, Yoshiki. Synthesis of New Fluorescent Organoboron Polymers Based on Pyrazaboles. online. *Macromolecules*. 2003, roč. 36, č. 15, s. 5516-5519. ISSN 0024-9297. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1021/ma020577w>. [cit. 2024-02-18].
- [18] MATSUMI, Noriyoshi; UMEYAMA, Tomokazu a CHUJO, Yoshiki. Synthesis of Poly(cyclodiborazane)s Bearing a Disilanylene Unit and Their Optical and Electrochemical Properties. online. *Macromolecules*. 2001, roč. 34, č. 11, s. 3510-3511. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma0002444>. [cit. 2024-02-18].
- [19] MIYATA, Mamoru; MATSUMI, Noriyoshi a CHUJO, Yoshiki. Synthesis of Poly(cyclodiborazane)s by Hydroboration Polymerization of Dicyanooligothiophenes and Their Light-Emitting Properties. online. *Macromolecules*. 2001, roč. 34, č. 21, s. 7331-7335. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma010424t>. [cit. 2024-02-18].
- [20] NAGATA, Yuuya a CHUJO, Yoshiki. Main-Chain-Type Organoboron Quinolate Polymers: Synthesis and Photoluminescence Properties. online. *Macromolecules*. 2007, roč. 40, č. 1, s. 6-8. ISSN 0024-9297. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1021/ma062007s>. [cit. 2024-02-19].

- [21] NAGATA, Yuuya a CHUJO, Yoshiki. Synthesis of Methyl-Substituted Main-Chain-Type Organoboron Quinolate Polymers and Their Emission Color Tuning. online. *Macromolecules*. 2008, roč. 41, č. 8, s. 2809-2813. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma7025918>. [cit. 2024-02-19].
- [22] NAGATA, Yuuya a CHUJO, Yoshiki. Main-Chain-Type N, N'-Chelate Organoboron Aminoquinolate Polymers: Synthesis, Luminescence, and Energy Transfer Behavior. online. *Macromolecules*. 2008, roč. 41, č. 10, s. 3488-3492. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma702873a>. [cit. 2024-02-19].
- [23] TOKORO, Yuichiro; NAGAI, Atsushi a CHUJO, Yoshiki. Synthesis of highly luminescent organoboron polymers connected by bifunctional 8-aminoquinolate linkers. online. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2010, roč. 48, č. 16, s. 3693-3701. ISSN 0887-624X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pola.24153>. [cit. 2024-02-19].
- [24] TOKORO, Yuichiro; NAGAI, Atsushi; KOKADO, Kenta a CHUJO, Yoshiki. Synthesis of Organoboron Quinoline-8-thiolate and Quinoline-8-selenolate Complexes and Their Incorporation into the π -Conjugated Polymer Main-Chain. online. *Macromolecules*. 2009, roč. 42, č. 8, s. 2988-2993. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma900008m>. [cit. 2024-02-19].
- [25] NAGAI, Atsushi; KOKADO, Kenta; NAGATA, Yuuya a CHUJO, Yoshiki. 1,3-Diketone-Based Organoboron Polymers: Emission by Extending π -Conjugation along a Polymeric Ligand. online. *Macromolecules*. 2008, roč. 41, č. 22, s. 8295-8298. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma801690d>. [cit. 2024-02-19].
- [26] LI, Haiyan a JÄKLE, Frieder. Facile Route to Organoboron Quinolate Polymers through Boron-Induced Ether Cleavage. online. *Macromolecules*. 2009, roč. 42, č. 10, s. 3448-3453. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma9001319>. [cit. 2024-02-19].
- [27] NAGAI, Atsushi; KOBAYASHI, Shigeo; NAGATA, Yuuya; KOKADO, Kenta; TAKA, Hideo et al. Luminescent alternating boron quinolate-fluorene copolymers exhibiting high electron mobility. online. *Journal of Materials Chemistry*. 2010, roč. 20, č. 25, s. 5196. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/b924729g>. [cit. 2024-02-19].
- [28] LI, Haiyan a JÄKLE, Frieder. Universal Scaffold for Fluorescent Conjugated Organoborane Polymers. online. *Angewandte Chemie International Edition*. 2009, roč. 48, č. 13, s. 2313-2316. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.200805863>. [cit. 2024-02-19].
- [29] BENSTEAD, Michael; MEHL, Georg H. a BOYLE, Ross W. 4,4'-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenes (BODIPYs) as components of novel light active materials. online. *Tetrahedron*. 2011, roč. 67, č. 20, s. 3573-3601. ISSN 00404020. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.03.028>. [cit. 2024-02-19].

- [30] ZHU, Mei; JIANG, Li; YUAN, Mingjian; LIU, Xiaofeng; OUYANG, Canbin et al. Efficient tuning nonlinear optical properties: Synthesis and characterization of a series of novel poly(aryleneethynylene)s co-containing BODIPY. online. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2008, roč. 46, č. 22, s. 7401-7410. ISSN 0887-624X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pola.23045>. [cit. 2024-02-19].
- [31] DONURU, Venkat R.; VEGESNA, Giri K.; VELAYUDHAM, Singaravelu; GREEN, Sarah a LIU, Haiying. Synthesis and Optical Properties of Red and Deep-Red Emissive Polymeric and Copolymeric BODIPY Dyes. online. *Chemistry of Materials*. 2009, roč. 21, č. 10, s. 2130-2138. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cm900276r>. [cit. 2024-02-19].
- [32] DONURU, Venkat R.; VEGESNA, Giri K.; VELAYUDHAM, Singaravelu; MENG, Ge a LIU, Haiying. Deep-red emissive conjugated poly(2,6-BODIPY-ethynylene)s bearing alkyl side chains. online. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2009, roč. 47, č. 20, s. 5354-5366. ISSN 0887-624X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pola.23585>. [cit. 2024-02-19].
- [33] POPERE, Bhooshan C.; DELLA PELLE, Andrea M. a THAYUMANAVAN, S. BODIPY-Based Donor–Acceptor π -Conjugated Alternating Copolymers. online. *Macromolecules*. 2011, roč. 44, č. 12, s. 4767-4776. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma200839q>. [cit. 2024-02-19].
- [34] NAGAI, Atsushi a CHUJO, Yoshiki. Aromatic Ring-Fused BODIPY-Based Conjugated Polymers Exhibiting Narrow Near-Infrared Emission Bands. online. *Macromolecules*. 2010, roč. 43, č. 1, s. 193-200. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma901449c>. [cit. 2024-02-19].
- [35] CAKMAK, Yusuf a AKKAYA, Engin U. Phenylethynyl-BODIPY Oligomers: Bright Dyes and Fluorescent Building Blocks. online. *Organic Letters*. 2009, roč. 11, č. 1, s. 85-88. ISSN 1523-7060. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ol802446e>. [cit. 2024-02-19].
- [36] ZHU, Shilei; ZHANG, Jingtuo; JANJANAM, Jagadeesh; BI, Jianheng; VEGESNA, Giri et al. Highly water-soluble, near-infrared emissive BODIPY polymeric dye bearing RGD peptide residues for cancer imaging. online. *Analytica Chimica Acta*. 2013, roč. 758, s. 138-144. ISSN 00032670. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.10.026>. [cit. 2024-02-19].
- [37] CHONG, Hui; NIE, Chenyao; ZHU, Chunlei; YANG, Qiong; LIU, Libing et al. Conjugated Polymer Nanoparticles for Light-Activated Anticancer and Antibacterial Activity with Imaging Capability. online. *Langmuir*. 2012, roč. 28, č. 4, s. 2091-2098. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/la203832h>. [cit. 2024-02-19].
- [38] ZHOU, Yuanrong; ZHOU, Zeyin; LI, Yongjin a YANG, Weijun. Synthesis and properties of BODIPY polymers and their photocatalytic performance for aerobic oxidation of benzylamine. online. *Catalysis Communications*. 2015, roč. 64, s. 96-100.

ISSN 15667367. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.01.034>. [cit. 2024-02-19].

- [39] YOSHII, Ryouyusuke; YAMANE, Honami; NAGAI, Atsushi; TANAKA, Kazuo; TAKA, Hideo et al. π -Conjugated Polymers Composed of BODIPY or Aza-BODIPY Derivatives Exhibiting High Electron Mobility and Low Threshold Voltage in Electron-Only Devices. online. *Macromolecules*. 2014, roč. 47, č. 7, s. 2316-2323. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma5002047>. [cit. 2024-02-19].
- [40] YOSHII, Ryouyusuke; NAGAI, Atsushi; TANAKA, Kazuo a CHUJO, Yoshiki. Highly near-infrared emissive boron di(iso)indomethene-based polymer: Drastic change from deep-red to near-infrared emission via quantitative polymer reaction. online. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2013, roč. 51, č. 8, s. 1726-1733. ISSN 0887-624X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pola.26547>. [cit. 2024-02-19].
- [41] ECONOMOPOULOS, S. P.; CHOCHOS, C. L.; IOANNIDOU, H. A.; NEOPHYTOU, M.; CHARILAOU, C. et al. Novel BODIPY-based conjugated polymers donors for organic photovoltaic applications. online. *RSC Advances*. 2013, roč. 3, č. 26. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c3ra40957k>. [cit. 2024-02-19].
- [42] MARDER, Todd B. Will We Soon Be Fueling our Automobiles with Ammonia–Borane?. online. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, roč. 46, č. 43, s. 8116-8118. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.200703150>. [cit. 2024-02-19].
- [43] HAMILTON, Charles W.; BAKER, R. Tom; STAUBITZ, Anne a MANNERS, Ian. B–N compounds for chemical hydrogenstorage. online. *Chem. Soc. Rev.* 2009, roč. 38, č. 1, s. 279-293. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/B800312M>. [cit. 2024-02-19].
- [44] JASKA, Cory A.; TEMPLE, Karen; LOUGH, Alan J. a MANNERS, Ian. Rhodium-catalyzed formation of boron–nitrogen bonds: a mild route to cyclic aminoboranes and borazines. online. *Chemical Communications*. č. 11, s. 962-963. ISSN 13597345. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/b102361f>. [cit. 2024-02-19].
- [45] JASKA, Cory A.; TEMPLE, Karen; LOUGH, Alan J. a MANNERS, Ian. Transition Metal-Catalyzed Formation of Boron–Nitrogen Bonds: Catalytic Dehydrocoupling of Amine-Borane Adducts to Form Aminoboranes and Borazines. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2003, roč. 125, č. 31, s. 9424-9434. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja030160l>. [cit. 2024-02-19].
- [46] STAUBITZ, Anne; PRESA SOTO, Alejandro a MANNERS, Ian. Iridium-Catalyzed Dehydrocoupling of Primary Amine–Borane Adducts: A Route to High Molecular Weight Polyaminoboranes, Boron–Nitrogen Analogues of Polyolefins. online. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008, roč. 47, č. 33, s. 6212-6215. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.200801197>. [cit. 2024-02-19].

- [47] DORN, Hendrik; SINGH, Ryan A.; MASSEY, Jason A.; NELSON, James M.; JASKA, Cory A. et al. Transition Metal-Catalyzed Formation of Phosphorus–Boron Bonds: A New Route to Phosphinoborane Rings, Chains, and Macromolecules. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2000, roč. 122, č. 28, s. 6669–6678. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja000732r>. [cit. 2024-02-19].
- [48] DORN, Hendrik; RODEZNO, José M.; BRUNNHÖFER, Björn; RIVARD, Eric; MASSEY, Jason A. et al. Synthesis, Characterization, and Properties of the Polyphosphinoboranes [RPH–BH₂]_n (R = Ph, i Bu, p - n BuC₆H₄, p -dodecylC₆H₄): Inorganic Polymers with a Phosphorus–Boron Backbone. online. *Macromolecules*. 2003, roč. 36, č. 2, s. 291–297. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma021447q>. [cit. 2024-02-19].
- [49] CLARK, Timothy J.; RODEZNO, José M.; CLENDENNING, Scott B.; AOUBA, Stephane; BRODERSEN, Peter M. et al. Rhodium-Catalyzed Dehydrocoupling of Fluorinated Phosphine–Borane Adducts: Synthesis, Characterization, and Properties of Cyclic and Polymeric Phosphinoboranes with Electron-Withdrawing Substituents at Phosphorus. online. *Chemistry – A European Journal*. 2005, roč. 11, č. 15, s. 4526–4534. ISSN 0947-6539. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/chem.200401296>. [cit. 2024-02-19].
- [50] CHUJO, Yoshiki; TOMITA, Ikuyoshi a SAEGUSA, Takeo. Haloboration polymerization. Novel organoboron polymers by polyaddition between boron tribromide and terminal diyne. online. *Macromolecules*. 1990, roč. 23, č. 2, s. 687–689. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma00204a054>. [cit. 2024-02-19].
- [51] CHUJO, Yoshiki; TOMITA, Ikuyoshi; HASHIGUCHI, Yuichi; TANIGAWA, Hiroto; IHARA, Eiji et al. Hydroboration polymerization. 1. Synthesis of organoboron polymers by polyaddition between diene and monoalkylborane. online. *Macromolecules*. 1991, roč. 24, č. 2, s. 345–348. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma00002a001>. [cit. 2024-02-19].
- [52] CORRIU, Robert J.-P.; DEFORTH, Thomas; DOUGLAS, William E.; GUERRERO, Gilles; DEFORTH, Thomas et al. Unsaturated polymers containing boron and thiophene units in the backbone. online. *Chemical Communications*. č. 9, s. 963–964. ISSN 13597345. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/a800690c>. [cit. 2024-02-19].
- [53] MATSUMI, Noriyoshi; NAKA, Kensuke a CHUJO, Yoshiki. Extension of π -Conjugation Length via the Vacant p-Orbital of the Boron Atom. Synthesis of Novel Electron Deficient π -Conjugated Systems by Hydroboration Polymerization and Their Blue Light Emission. online. *Journal of the American Chemical Society*. 1998, roč. 120, č. 20, s. 5112–5113. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja9741943>. [cit. 2024-02-19].
- [54] MATSUMI, Noriyoshi; MIYATA, Mamoru a CHUJO, Yoshiki. Synthesis of Organoboron π -Conjugated Polymers by Hydroboration Polymerization between Heteroaromatic Dienes and Mesitylborane and Their Light Emitting Properties. online.

Macromolecules. 1999, roč. 32, č. 13, s. 4467-4469. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma980785h>. [cit. 2024-02-19].

- [55] CHUJO, Y; SASAKI, Y; KINOMURA, N a MATSUMI, N. Stable organoboron polymers prepared by hydroboration polymerization of diynes with mesitylborane. online. *Polymer*. 2000, roč. 41, č. 13, s. 5047-5051. ISSN 00323861. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00567-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00567-4). [cit. 2024-02-19].
- [56] NAGAI, Atsushi; MURAKAMI, Takuya; NAGATA, Yuuya; KOKADO, Kenta a CHUJO, Yoshiki. Synthesis and Photostability of Poly(p-phenylenevinylene-borane)s. online. *Macromolecules*. 2009, roč. 42, č. 18, s. 7217-7220. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma901001b>. [cit. 2024-02-19].
- [57] SATO, N.; OGAWA, H.; MATSUMOTO, F.; CHUJO, Y. a MATSUYAMA, T. Studies on electrical transport properties of a novel n-type polymer containing triptylborane and fluorene moieties. online. *Synthetic Metals*. 2005, roč. 154, č. 1-3, s. 113-116. ISSN 03796779. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.07.029>. [cit. 2024-02-19].
- [58] MATSUMI, Noriyoshi; UMEYAMA, Tomokazu a CHUJO, Yoshiki. Novel π -conjugated organoboron polymers: Poly(ethynylene-phenylene-ethynylene-borane)s. online. *Polymer Bulletin*. 2000, roč. 44, č. 5-6, s. 431-436. ISSN 0170-0839. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s002890070062>. [cit. 2024-02-19].
- [59] MATSUMI, Noriyoshi; NAKA, Kensuke a CHUJO, Yoshiki. Poly(p-phenylene-borane)s. Novel Organoboron π -Conjugated Polymers via Grignard Reagent. online. *Journal of the American Chemical Society*. 1998, roč. 120, č. 41, s. 10776-10777. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja982037d>. [cit. 2024-02-19].
- [60] SUNDARARAMAN, Anand; VICTOR, Maria; VARUGHESE, Resmi a JÄKLE, Frieder. A Family of Main-Chain Polymeric Lewis Acids: Synthesis and Fluorescent Sensing Properties of Boron-Modified Polythiophenes. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, roč. 127, č. 40, s. 13748-13749. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja0537880>. [cit. 2024-02-19].
- [61] LORBACH, Andreas; BOLTE, Michael; LI, Haiyan; LERNER, Hans-Wolfram; HOLTHAUSEN, Max C. et al. 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracene: Supramolecular Structure and Use as a Building Block for Luminescent Conjugated Polymers. online. *Angewandte Chemie International Edition*. 2009, roč. 48, č. 25, s. 4584-4588. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.200901226>. [cit. 2024-02-19].
- [62] CHAI, Jianfang; WANG, Chao; JIA, Li; PANG, Yi; GRAHAM, Matthew et al. Synthesis and electrochemical properties of a new class of boron-containing n-type conjugated polymers. online. *Synthetic Metals*. 2009, roč. 159, č. 14, s. 1443-1449. ISSN 03796779. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.03.028>. [cit. 2024-02-19].
- [63] REUS, Christian; GUO, Fang; JOHN, Alexandra; WINHOLD, Marcel; LERNER, Hans-Wolfram et al. Air- and Water-Stable, Fluorescent Oligomers of 9,10-Dihydro-

- 9,10-diboraanthracene. online. *Macromolecules*. 2014, roč. 47, č. 11, s. 3727-3735. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma500518x>. [cit. 2024-02-19].
- [64] BERGER, Christopher J.; HE, Gang; MERTEN, Christian; MCDONALD, Robert; FERGUSON, Michael J. et al. Synthesis and Luminescent Properties of Lewis Base-Appended Borafluorenes. online. *Inorganic Chemistry*. 2014, roč. 53, č. 3, s. 1475-1486. ISSN 0020-1669. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ic402408t>. [cit. 2024-02-19].
- [65] BONIFÁCIO, Vasco D. B.; MORGADO, Jorge a SCHERF, Ullrich. Polyfluorenes with on-chain dibenzoborole units—Synthesis and anion-induced photoluminescence quenching. online. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2008, roč. 46, č. 8, s. 2878-2883. ISSN 0887-624X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pola.22610>. [cit. 2024-02-19].
- [66] NIU, Weijun; SMITH, Mark D. a LAVIGNE, John J. Self-Assembling Poly(dioxaborole)s as Blue-Emissive Materials. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2006, roč. 128, č. 51, s. 16466-16467. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja065986c>. [cit. 2024-02-19].
- [67] QIN, Yang; CHENG, Guanglou; SUNDARARAMAN, Anand a JÄKLE, Frieder. Well-Defined Boron-Containing Polymeric Lewis Acids. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2002, roč. 124, č. 43, s. 12672-12673. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja020773i>. [cit. 2024-02-19].
- [68] PARAB, Kshitij a JÄKLE, Frieder. Synthesis, Characterization, and Anion Binding of Redox-Active Triarylborane Polymers. online. *Macromolecules*. 2009, roč. 42, č. 12, s. 4002-4007. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma9001885>. [cit. 2024-02-19].
- [69] PARAB, Kshitij; VENKATASUBBAIAH, Krishnan a JÄKLE, Frieder. Luminescent Triarylborane-Functionalized Polystyrene: Synthesis, Photophysical Characterization, and Anion-Binding Studies. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2006, roč. 128, č. 39, s. 12879-12885. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja063302v>. [cit. 2024-02-19].
- [70] QIN, Yang; CHENG, Guanglou; ACHARA, Obianuju; PARAB, Kshitij a JÄKLE, Frieder. A New Route to Organoboron Polymers via Highly Selective Polymer Modification Reactions. online. *Macromolecules*. 2004, roč. 37, č. 19, s. 7123-7131. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma035880r>. [cit. 2024-02-19].
- [71] PARAB, Kshitij; DOSHI, Ami; CHENG, Fei a JÄKLE, Frieder. Synthesis and Characterization of Luminescent Polystyrene Derivatives with Sterically Protected Fluorenyl- and Carbazolyborane Moieties. online. *Macromolecules*. 2011, roč. 44, č. 15, s. 5961-5967. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma200358s>. [cit. 2024-02-19].
- [72] CUI, Chengzhong; BONDER, Edward M. a JÄKLE, Frieder. Organoboronium amphiphilic block copolymers. online. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer*

- Chemistry*. 2009, roč. 47, č. 23, s. 6612-6618. ISSN 0887-624X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pola.23703>. [cit. 2024-02-19].
- [73] CUI, Chengzhong a JÄKLE, Frieder. Organoboronium-functionalized polystyrenes as a new class of polycations. online. *Chemical Communications*. 2009, č. 19. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/b902644d>. [cit. 2024-02-19].
- [74] CUI, Chengzhong; BONDER, Edward M. a JÄKLE, Frieder. Weakly Coordinating Amphiphilic Organoborate Block Copolymers. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2010, roč. 132, č. 6, s. 1810-1812. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja908996e>. [cit. 2024-02-19].
- [75] YAMAMOTO, Hisashi a OSHIMA, Koichiro. Gallium in Organic Synthesis. online. Wiley. 2004, s. 307-322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/3527602607.ch7>. [cit. 2024-02-19].
- [76] MATSUMOTO, Takuya; ONISHI, Yoshinobu; TANAKA, Kazuo; FUENO, Hiroyuki; TANAKA, Kazuyoshi et al. Synthesis of conjugated polymers containing gallium atoms and evaluation of conjugation through four-coordinate gallium atoms. online. *Chem. Commun.* 2014, roč. 50, č. 99, s. 15740-15743. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C4CC07865A>. [cit. 2024-02-19].
- [77] MATSUMOTO, Takuya; TANAKA, Kazuo a CHUJO, Yoshiki. Synthesis and Characterization of Gallafluorene-Containing Conjugated Polymers: Control of Emission Colors and Electronic Effects of Gallafluorene Units on π -Conjugation System. online. *Macromolecules*. 2015, roč. 48, č. 5, s. 1343-1351. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma502592c>. [cit. 2024-02-19].
- [78] BAGH, Bidraha; GILROY, Joe B.; STAUBITZ, Anne a MÜLLER, Jens. Ring-Opening Polymerization of a Galla[1]ferrocenophane: A Gallium-Bridged Polyferrocene with Observable Tacticity. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2010, roč. 132, č. 6, s. 1794-1795. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja910648k>. [cit. 2024-02-19].
- [79] HILL, Michael S.; HITCHCOCK, Peter B. a PONGTAVORNPINYO, Ruti. A Linear Homocatenated Compound Containing Six Indium Centers. online. *Science*. 2006, roč. 311, č. 5769, s. 1904-1907. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1126/science.1123945>. [cit. 2024-02-19].
- [80] KORICH, Andrew L. a IOVINE, Peter M. Boroxine chemistry and applications: A perspective. online. *Dalton Trans.* 2010, roč. 39, č. 6, s. 1423-1431. ISSN 1477-9226. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/B917043J>. [cit. 2024-02-12].
- [81] QIN, Yang; CUI, Chengzhong a JÄKLE, Frieder. Silylated Initiators for the Efficient Preparation of Borane-End-Functionalized Polymers via ATRP. online. *Macromolecules*. 2007, roč. 40, č. 5, s. 1413-1420. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma061704h>. [cit. 2024-02-20].

- [82] DE, Priyadarsi; GONDI, Sudershan R.; ROY, Debashish a SUMERLIN, Brent S. Boronic Acid-Terminated Polymers: Synthesis by RAFT and Subsequent Supramolecular and Dynamic Covalent Self-Assembly. online. *Macromolecules*. 2009, roč. 42, č. 15, s. 5614-5621. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ma900835y>. [cit. 2024-02-20].
- [83] LI, Yuning; DING, Jianfu; DAY, Michael; TAO, Ye; LU, Jianping et al. Novel Stable Blue-Light-Emitting Oligofluorene Networks Immobilized by Boronic Acid Anhydride Linkages. online. *Chemistry of Materials*. 2003, roč. 15, č. 26, s. 4936-4943. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cm030402g>. [cit. 2024-02-20].
- [84] ANNE MEHTA, Mary; FUJINAMI, Tatsuo; INOUE, Satoshi; MATSUSHITA, Kazumi; MIWA, Takashi et al. The use of boroxine rings for the development of high performance polymer electrolytes. online. *Electrochimica Acta*. 2000, roč. 45, č. 8-9, s. 1175-1180. ISSN 00134686. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00378-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00378-3). [cit. 2024-02-20].
- [85] KIM, Kyoungun; MOON, Young-Min; CHOI, Sungho; JUNG, Ha-Kyun a NAHM, Sahn. Luminescent properties of a novel green-emitting gallium borate phosphor under vacuum ultraviolet excitation. online. *Materials Letters*. 2008, roč. 62, č. 24, s. 3925-3927. ISSN 0167577X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.04.085>. [cit. 2024-04-24].
- [86] HU, Ting; HU, Chun-Li; KONG, Fang; MAO, Jiang-Gao a MAK, Thomas C. W. Exploratory Investigation of New SHG Materials Based on Galloborates. online. *Inorganic Chemistry*. 2012, roč. 51, č. 16, s. 8810-8817. ISSN 0020-1669. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ic3006376>. [cit. 2024-04-24].
- [87] SMITH, Robert W.; KENNARD, Mark A. a DUDIK, Matthew J. Structure and properties of the noncentrosymmetric oxide borate $K_2Ga_2O(BO_3)_2$. online. *Materials Research Bulletin*. 1997, roč. 32, č. 6, s. 649-656. ISSN 00255408. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00030-5](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00030-5). [cit. 2024-04-24].
- [88] KOŘENKOVÁ, Monika; MAIRYCHOVÁ, Barbora; RŮŽIČKA, Aleš; JAMBOR, Roman a DOSTÁL, Libor. Synthesis of heteroboroxines with MB_2O_3 core (M = Sb, Bi, Sn)—an influence of the substitution of parent boronic acids. online. *Dalton Transactions*. 2014, roč. 43, č. 19, s. 7096-7108. ISSN 1477-9226. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c3dt53012d>. [cit. 2024-02-21].
- [89] DOSTÁL, Libor; JAMBOR, Roman; RŮŽIČKA, Aleš; JIRÁSKO, Robert; LYČKA, Antonín et al. From Stiba- and Bismaheteroboroxines to N,C,N-Chelated Diorganoantimony(III) and Bismuth(III) Cations—An Unexpected Case of Aryl Group Migration. online. *Inorganic Chemistry*. 2015, roč. 54, č. 12, s. 6010-6019. ISSN 0020-1669. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00893>. [cit. 2024-02-21].

- [90] MAIRYCHOVÁ, Barbora; SVOBODA, Tomáš; ŠTĚPNIČKA, Petr; RŮŽIČKA, Aleš; HAVENITH, Remco W. A. et al. Synthesis and Structural Characterization of Heteroboroxines with MB₂O₃ Core (M = Sb, Bi, Sn). online. *Inorganic Chemistry*. 2013, roč. 52, č. 3, s. 1424-1431. ISSN 0020-1669. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ic302153s>. [cit. 2024-02-21].
- [91] MILASHEUSKAYA, Yaraslava; SCHWARZ, Jiří; DOSTÁL, Libor; RŮŽIČKOVÁ, Zdenka; BOUŠKA, Marek et al. Synthesis and optical properties of N→Ga coordinated gallium boroxines. online. *Dalton Transactions*. 2021, roč. 50, č. 48, s. 18164-18172. ISSN 1477-9226. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D1DT02975D>. [cit. 2024-02-20].
- [92] LI, Xiang; LI, Bing; LI, Yang a SUN, Junqi. Nonfluorinated, transparent, and spontaneous self-healing superhydrophobic coatings enabled by supramolecular polymers. online. *Chemical Engineering Journal*. 2021, roč. 404. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126504>. [cit. 2024-03-07].
- [93] COWLEY, Alan H.; JONES, Richard A.; MARDONES, Miguel A.; RUIZ, Jaime; ATWOOD, Jerry L. et al. Synthese und Struktur eines Diphosphadigalietans: ein neuartiges, basenstabilisiertes Ga₂P₂-Ringsystem. online. *Angewandte Chemie*. 1990, roč. 102, č. 10, s. 1169-1171. ISSN 0044-8249. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/ange.19901021014>. [cit. 2024-04-01].
- [94] ŘIČICA, Tomáš; MILASHEUSKAYA, Yaraslava; RŮŽIČKOVÁ, Zdeňka; NĚMEC, Petr; ŠVANDA, Pavel et al. Synthesis and Application of Monomeric Chalcogenolates of 13 Group Elements. online. *Chemistry – An Asian Journal*. 2019, roč. 14, č. 23, s. 4229-4235. ISSN 1861-4728. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/asia.201901085>. [cit. 2024-04-02].