

KWASY BORONOWE I KARBOKSYLOWE - PODOBIENSTWA I RÓŻNICE

BORONIC AND CARBOXYLIC ACIDS - SIMILARITIES AND DIFFERENCES

Agnieszka Adamczyk-Woźniak¹,
Andrzej Sporzyński^{2,*}

¹*Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*

²*Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Wydział Rolnictwa i Leśnictwa,
Katedra Chemii*

*ul. Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn
e-mail: andrzej.sporzynski@uwm.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Charakter kwasowy

2. Struktury

3. Estry boronowe

4. Boroksyny

5. Wspólne układy dla kwasów boronowych i karboksylowych

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. inż. Agnieszka Adamczyk-Woźniak, prof. PW – pracownik Katedry Chemii Fizycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Stopień naukowy doktora uzyskała w 2007 roku, a doktora habilitowanego w 2014. Jej zainteresowania naukowe koncentrują się wokół tematyki syntezy, badań właściwości i zastosowań związków fenyloboronowych. Jest współautorką 57 publikacji w czasopiśmie naukowych z listy JCR oraz kilku rozdziałów monograficznych.



<https://orcid.org/0000-0002-0571-0197>



Prof. dr hab. inż. Andrzej Sporzyński uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na Politechnice Warszawskiej. Podczas stażu podoktorskiego w Max-Planck-Institut für Kohlenforschung w Mülheim a.d. Ruhr w grupie prof. Rolanda Köstera realizował badania nad związkami boroorganicznymi. Tematyka ta była przedmiotem jego habilitacji w 1994 r. na Politechnice Warszawskiej, gdzie w 2011 roku uzyskał tytuł profesora. Był profesorem wizytującym na University of Twente, Holandia (2009). Od 2020 roku jest profesorem Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Jego zainteresowania naukowe to dziedzina związków boroorganicznych, w szczególności spektroskopia, badania struktur i zastosowania biologiczne. Jest współautorem ponad 80 publikacji naukowych z listy JCR oraz kilkunastu opracowań monograficznych.



<https://orcid.org/0000-0001-8405-3297>

ABSTRACT

Two groups of compounds were compared - boronic acids RB(OH)_2 and carboxylic acids RCOOH . The similarities and differences in their acidic character, structures, esterification reactions, and anhydride formation are shown. The systems containing both the boronic $-\text{B(OH)}_2$ and carboxyl $-\text{COOH}$ functional groups were also discussed.

Keywords: boronic acid; carboxylic acid; acidity; boroxine; benzoxaborole

Słowa kluczowe: kwas boronowy; kwas karboksylowy; kwasowość; boroksyna; benzoksaborol

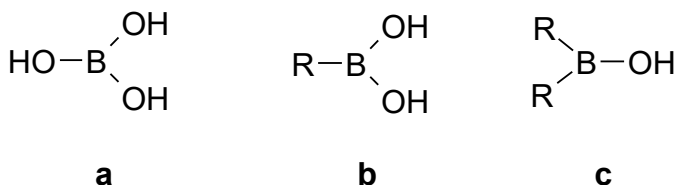
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

R, R'	– grupa alkilowa lub aryłowa
K_a	– stała kwasowości
AN	– liczba akceptorowa
σ	– stała podstawnika Hammetta
COF	– Covalent Organic Framework
MIDA	– <i>N</i> -methyliminodiacetic acid

WPROWADZENIE

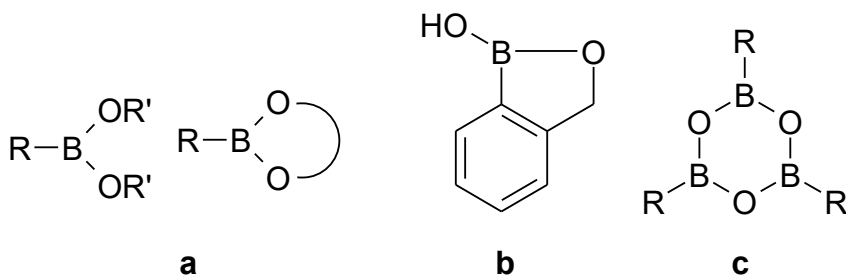
Kwasy karboksylowe zawierają grupę karboksylową -COOH związaną z grupą alkilową lub aryłową. Ich analogi – kwasy boronowe – zawierają zamiast grupy karboksylowej grupę boronową -B(OH)₂, związaną z grupą alkilową lub aryłową. Oba rodzaje związków mają szereg podobnych właściwości, jednak w większości przypadków różnią się one charakterem i reaktywnością. Celem obecnego przeglądu jest porównanie dwóch typów związków, a także opis układów zawierających obydwie grupy funkcyjne.

Związki boroorganiczne zawierają wiązania B-C. Tlenowe związki boroorganiczne można traktować jako pochodne kwasu borowego (Rys. 1a), w których formalnie zastąpiono jedną lub dwie grupy hydroksylowe grupami organicznymi – powstają kwasy boronowe (Rys. 1b) i borinowe (Rys. 1c).



Rysunek 1. Kwas borowy (a), kwasy boronowe (b) i borinowe (c). R: alkil lub arył
Figure 1. Boric acid (a), boronic (b) and borinic (c) acids. R: alkyl or aryl

Najważniejsze pochodne kwasów boronowych przedstawiono na Rys. 2.



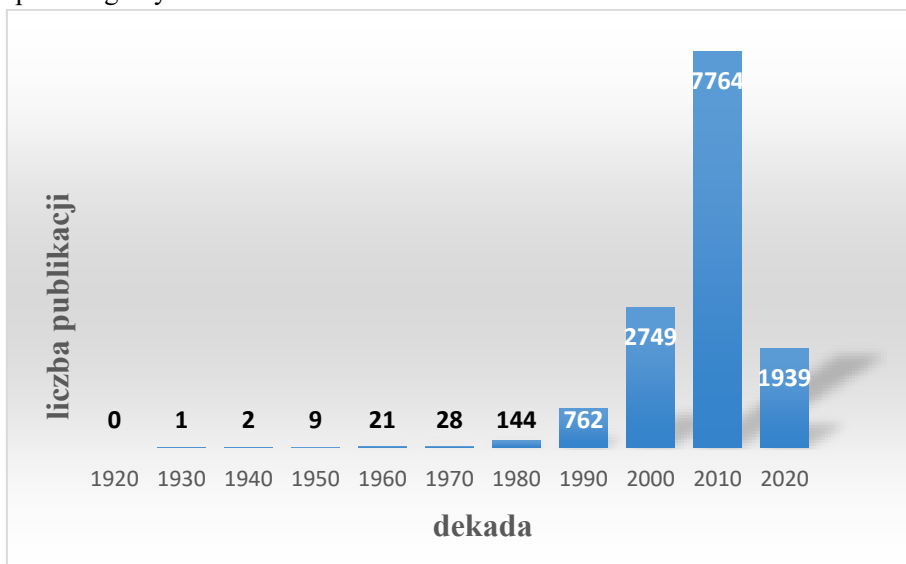
Rysunek 2. Pochodne kwasu boronowego: estry (otwarte lub cykliczne) (a), benzoksaborole (b), cykliczne bezwodniki (boroksyny) (c)
Figure 2. Derivatives of boronic acid: esters (open or cyclic) (a), benzoxaboroles (b), cyclic anhydrides (boroxines)

Nazwy kwasów boronowych tworzy się od grupy organicznej. Zgodnie z regułami IUPAC kwas C₆H₅B(OH)₂ to kwas benzenoboronowy, C₂H₅B(OH)₂ – etanoboronowy. Jednak powszechnie używane są nazwy pochodzące od grupy

arylowej i alkilowej – czyli np. kwas fenyloboronowy czy etyloboronowy. Te nazwy będą używane również w tym przeglądzie.

Należy podkreślić, że alifatyczne i aromatyczne kwasy boronowe różnią się znacznie między sobą reaktywnością wiązania węgiel-bor. Wiązanie to może ulegać rozerwaniu w dwóch typach reakcji: utleniania i hydrolizy. Kwasy alkiloboronowe, szczególnie te o krótkim łańcuchu alkiowym, ulegają samorzutnemu utlenianiu na powietrzu i wymagają pracy w atmosferze ochronnej. Jest to jedna z przyczyn, dla których badania podstawowe tych związków, mimo początkowego dużego nimi zainteresowania, nie rozwinęły się w szerokie badania aplikacyjne. Kwasy aryloboronowe są znacznie bardziej odporne na utlenianie tlenem z powietrza i mogą być przechowywane i używane bez zabezpieczeń. Ta grupa związków jest z kolei bardziej podatna na hydrolizę wiązania B-C (hydrodeboronację), szczególnie w przypadku obecności podstawników elektronoakceptorowych w pierścieniu aromatycznym. Mechanizm reakcji zależy od środowiska – reakcja przebiega szczególnie szybko w środowisku alkalicznym. Estry kwasów boronowych, szczególnie cykliczne, są zwykle mniej podatne na hydrodeboronację.

Kwasy boronowe są znane od ponad 150 lat. Kwas etyloboronowy został otrzymany i scharakteryzowany w 1860 r. [1,2], a kwas fenyloboronowy w 1880 r. [3]. Jednak zainteresowanie tymi związkami w owym czasie było niewielkie, a publikowane prace obejmowały głównie wyniki badań podstawowych. Na Rys. 3 przedstawiono liczbę artykułów zawierających termin „boronic” (boronowy) w poszczególnych dekadach.



Rysunek 3. Liczba publikacji ze słowem „boronic” w poszczególnych dekadach (według bazy Scopus)
Figure 3. Number of publications with the word "boronic" in each decade (according to the Scopus database)

Wzrost zainteresowania tymi związkami wiąże się z odkryciem ich szczególnych właściwości i związanych z nimi zastosowań. W historii badań nad kwasami boronowymi można wyróżnić kilka najważniejszych faktów:

- Już w 1954 r. Kuivila [4] opisał tworzenie przez kwasy boronowe cyklicznych estrów z *cis*-diolami w szybkiej i odwracalnej reakcji. W 1959 r. Lorand i Edwards wyznaczyli wartości stałych równowagi tworzenia estrów przez serię cukrów [5]. Szerokie praktyczne zastosowanie tej reakcji nastąpiło dopiero na początku XXI wieku [6] i jest podstawą konstruowania receptorów molekularnych ważnych związków biologicznie czynnych, np. glukozy czy katecholaminy [7].

- W 2010 r. Akiro Suzuki otrzymał nagrodę Nobla za „katalizowane palladem reakcje sprzęgania w chemii organicznej” [8]. Reakcja ta, nazywana reakcją Suzuki-Miyaura, była opisana jako reakcja kwasów aryloboronowych z bromkami aryłowymi i doczekała się licznych modyfikacji reagentów, rozpuszczalników i katalizatorów. O jej znaczeniu w syntezie układów biarylowych może świadczyć liczba występowania terminu „Suzuki” w tytułach i abstraktach – w bazie Scopus w 2020 r. termin ten pojawił się w 1355 publikacjach.

- W ostatnich dwóch dekadach nastąpił znaczny wzrost zainteresowania pochodnymi kwasów aryloboronowych – benzoksaborolami. Związki te można traktować jako wewnętrzne hemiestry kwasu 2-hydroksymetylofenyloboronowego (Rys. 2b). Są one znane od 1957 r. [9], jednak dopiero odkrycie wiązania przez nie cukrów przy fizjologicznym pH [10] spowodowało burzliwy rozwój badań nad nimi. Badania te pozwoliły nie tylko otrzymać nowego typu receptory molekularne, ale również zastosować te związki jako substancje aktywne biologicznie o działaniu przeciwbakteryjnym, przeciwgrzybiczym i przeciwpierwotniaczym. Najbardziej znanym przedstawicielem tej klasy związków jest 5-fluoro-1,3-dihydro-2,1-benzoksaborol-1-ol, stosowany jako skuteczny lek przeciw grzybicy paznokci, Keridin (Tavaborole) [11].

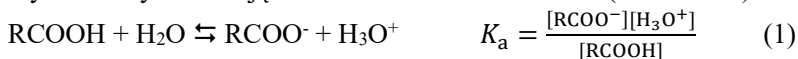
Już te trzy przykłady z dziedziny syntezy organicznej, chemii analitycznej i medycyny świadczą o dużym znaczeniu związków boronowych we współczesnej chemii. A poza nimi są liczne przykłady wykorzystania tych związków w katalizie, chemii materiałowej czy jako substancji biologicznie czynnych.

Oprócz licznych oryginalnych prac badawczych dotyczących związków boronowych istnieje obszerna literatura przeglądowa, spośród której ważne pozycje to: monografie „Boronic acids” pod redakcją D. G. Halla (2 wydania) [12,13], monografia poświęcona boronowym receptorom cukru [7] czy artykuł przeglądowy na temat benzoksaboroli [14].

Celem niniejszego przeglądu jest pokazanie podobieństw i różnic między kwasami karboksylowymi a kwasami boronowymi oraz obszarów, w których obydwie grupy związków reagują lub oddziałują ze sobą.

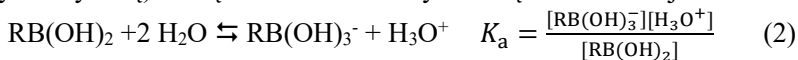
1. CHARAKTER KWASOWY

Kwasy karboksylowe mają charakter kwasów Brønsteda (równanie 1):



Wartości pK_a dla kwasu octowego i benzoesowego wynoszą odpowiednio 4,20 i 4,76 [15]. Podstawniki w grupie alkilowej czy arylowej w istotny sposób wpływają na wartości stałej kwasowości. Podstawniki elektronoakceptorowe zwiększają kwasowość; np. pK_a dla kwasu trifluorooctowego wynosi 0,23, a dla kwasu pentafluorobenzoesowego 1,60.

Kwasy boronowe w przeważającej większości nie wykazują natomiast charakteru kwasów Brønsteda. Dzięki deficytowi elektronowemu na atomie boru stanowią one kwasy Lewisa i jako takie mogą reagować z zasadami Lewisa (np. grupą hydroksylową). Stałą kwasowości dla tych związków definiuje równanie 2:

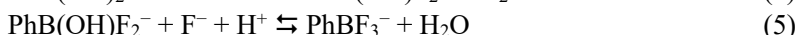


Wartości pK_a dla analogów kwasu octowego i benzoesowego – kwasów metyloboronowego i fenylboronowego – wynoszą odpowiednio 10,4 i 8,9 [12]. Są to więc kwasy znacznie słabsze od karboksylowych. Podstawniki w podobny sposób wpływają na kwasowość, jak w przypadku kwasów karboksylowych.

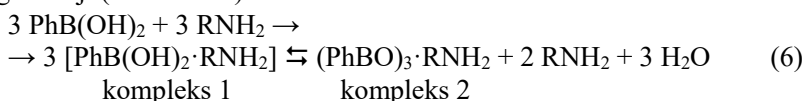
Kwasy boronowe mogą również tworzyć kompleksy z innymi niż anion OH^- zasadami Lewisa. Przykładem powstawania stosunkowo silnego kompleksu jest reakcja z jonami fluorkowymi (3), będąca podstawą działania sensorów jonów halogenkowych [16]:



Jednak w roztworach wodnych bieżą dalsze reakcje wymiany anionu OH^- na F^-



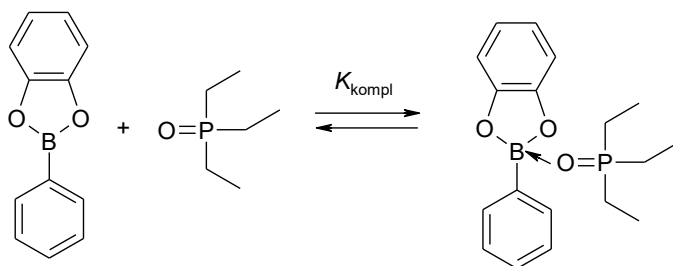
Stałe równowagi reakcji (3-5) wynoszą odpowiednio $10^{0,6}$, $10^{6,2}$ i $10^{6,5}$, z czego wynika, że w roztworach wodnych występuje głównie anion PhBF_3^- [17,18]. Jeszcze bardziej złożona sytuacja występuje w reakcji kwasów boronowych z aminami. Wiele źródeł zawiera stwierdzenie, że kwasy boronowe tworzą kompleksy z aminami o wystarczająco wysokiej zasadowości. Reakcję tę opisali po raz pierwszy już w 1933 r. Yabroff i Branch [19]. Stwierdzili oni, że kwas fenylboronowy reaguje z dostatecznie zasadowymi aminami w stosunku molowym 3:1, niezależnie od stosunku molowego reagentów. Struktura produktu została zaproponowana na podstawie analizy elementarnej i była bliska określonej znacznie później metodą rentgenograficzną [20]. Dalsze badania reakcji w roztworach pozwoliły określić przebieg reakcji (równanie 6):



Tworzący się początkowo kompleks 1:1 kwasu fenylboronowego z aminą (kompleks 1) jest nietrwały i ulega dalszej reakcji z utworzeniem kompleksu tri-

fenyloboroksyny (PhBO)₃ z aminą (kompleks 2). Jest to trwała forma krystaliczna. Obecność kompleksu 1 można stwierdzić tylko dla reakcji prowadzonej w roztworze wodnym, kiedy równowaga drugiego etapu reakcji (6) jest przesunięta na lewo [21]. Właściwości i znaczenie boroksyn opisano w dalszej części publikacji. Reakcję tę ponownie opisali Iovine i wsp. [22] (nie cytując wyników wcześniejszych prac [19,21]), a obserwowany efekt przesunięcia równowagi w prawą stronę nazwali „ligand-facilitated trimerization”.

Dla ilościowego określenia kwasowości Lewisa używa się różnych parametrów. Jednym z nich jest liczba akceptorowa (Acceptor Number, *AN*). Została ona zaproponowana w 1975 r. przez Gutmanna [23,24] i była wykorzystywana początkowo do ilościowego opisu właściwości elektrofilowych rozpuszczalników. Podstawą metody jest reakcja tworzenia kompleksu przez kwas Lewisa z tlenkiem trietylofosfiny (Rys. 4).



Rysunek 4. Tworzenie kompleksu przez ester katecholowy kwasu fenyloboronowego z tlenkiem trietylofosfiny

Figure 4. Complex formation by phenylboronic acid catechol ester with triethylphosphine oxide

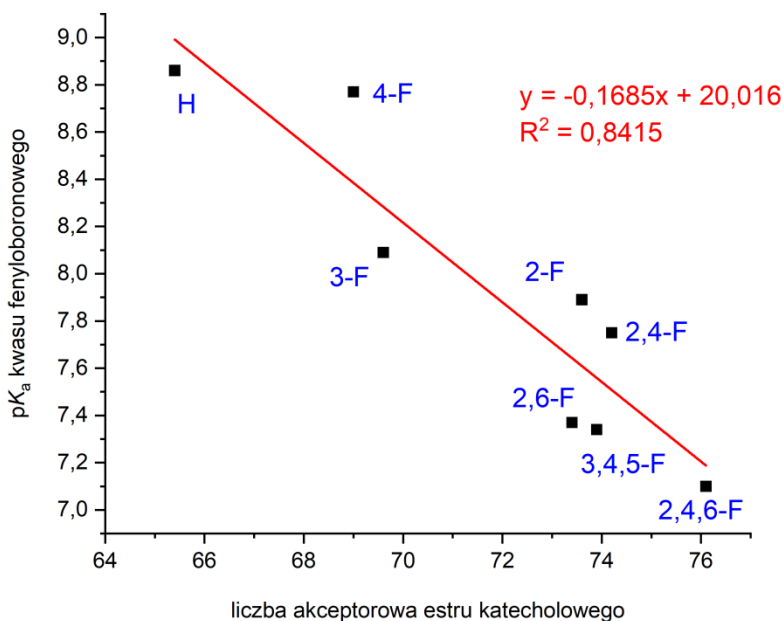
Liczba akceptorowa jest definiowana jako względna różnica przesunięć chemicznych w widmach ³¹P NMR odpowiadających skompleksowanemu i nieskompleksowanemu tlenkowi trietylofosfiny (równanie 7).

$$AN = \frac{\delta_{\text{kompl}} - \delta_1}{\delta_2 - \delta_1} \cdot 100 \quad (7)$$

gdzie δ_{kompl} odpowiada przesunięciu chemicznemu ³¹P NMR kompleksu Et_3PO z kwasem Lewisa, a δ_1 i δ_2 to przesunięcia chemiczne sygnałów w widmie ³¹P NMR Et_3PO w heksanie (41,0 ppm) i SbCl_3 (86,1 ppm). Wartości w heksanie ($AN = 0$) i SbCl_3 ($AN = 100$) są to arbitralnie wyznaczone punkty w skali *AN*. Liczba akceptorowa jest powszechnie stosowana do określania kwasowości Lewisa związków boroorganicznych, w tym pochodnych kwasów boronowych, np. estrów [25,26]. Ponieważ tworzenie kompleksów z Et_3PO jest reakcją równowagową, metoda Gutmanna została zmodyfikowana przez przeprowadzenie ekstrapolacji danych do nieskończonego nadmiaru estru [26].

Chociaż zarówno kwasy, jak i ich pochodne, np. estry, są kwasami Lewisa, to ilościowe określenie kwasowości obydwu grup związków jest oparte na dwóch różnych reakcjach. Dla kwasów boronowych stałą kwasowości określa równanie 2, a dla estrów stałą równowagi pokazano na Rys. 4. Przykładowa korelacja między

stałą kwasowości serii fluoropodstawionych kwasów fenylboronowych a liczbą akceptorową odpowiadających im estrów katecholowych jest pokazana na Rys. 5.

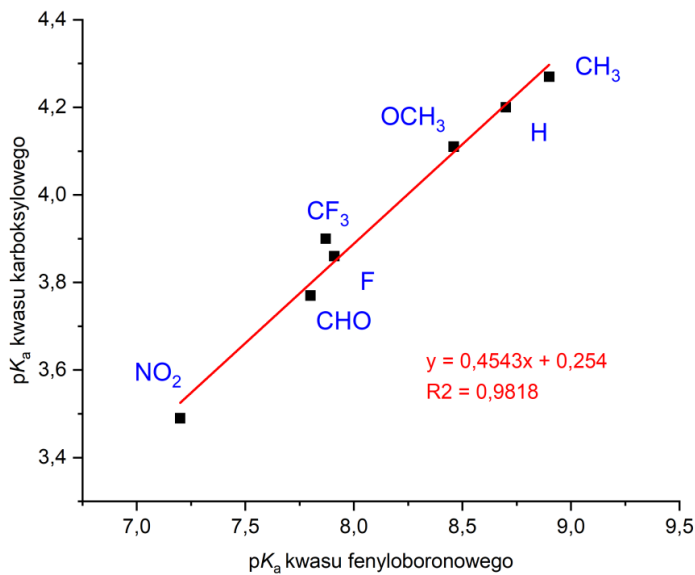


Rysunek 5. Zależność pK_a fluoropodstawionych kwasów fenylboronowych w funkcji liczby akceptorowej odpowiadających im estrów katecholowych

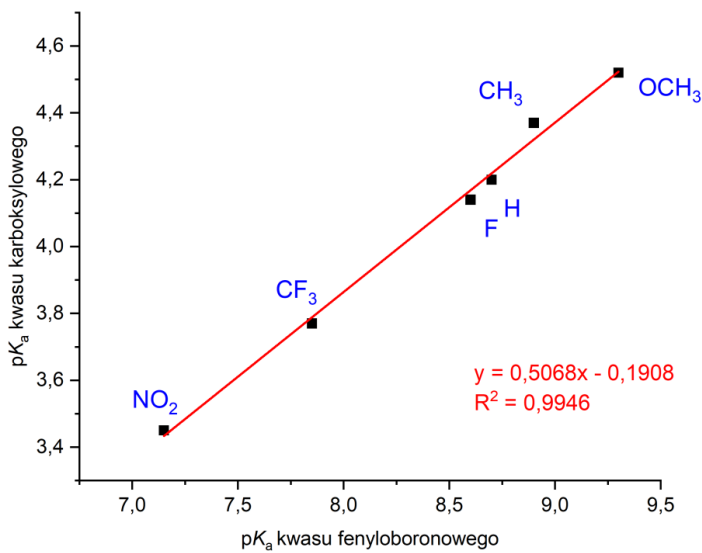
Figure 5. pK_a of fluoro-substituted phenylboronic acids vs. acceptor number of the corresponding catechol esters

Przedstawione na Rys. 5 dane wykazują stosunkowo słabą korelację ($R^2 = 0,8415$), co może być spowodowane efektem sterycznym, występującym w reakcji z tlenkiem trietylofosfiny. Należy dodać, że struktura części diolowej estru ma również wpływ na wartość liczby akceptorowej [27].

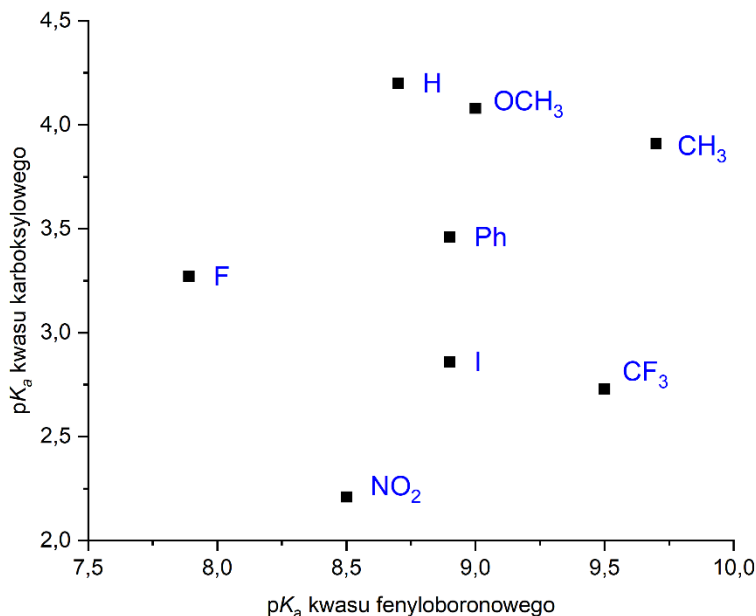
Chociaż kwasy karboksylowe i boronowe są odmiennymi typami kwasów, to w obydwu przypadkach o ich kwasowości decyduje gęstość elektronowa. Jak już wspomniano, podstawniki elektronoakceptorowe w pierścieniu zwiększają, a elektrondonorowe zmniejszają kwasowość zarówno kwasów karboksylowych, jak i boronowych. Na Rys. 6 przedstawiono korelacje między wartościami pK_a dla wybranych podstawionych kwasów benzoesowych i fenylboronowych.



a



b

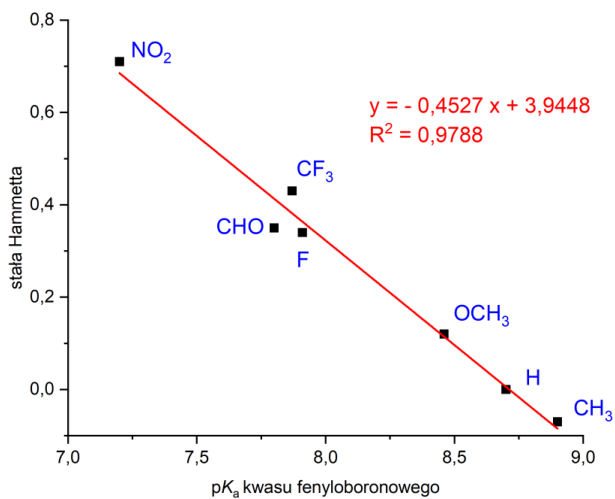


C

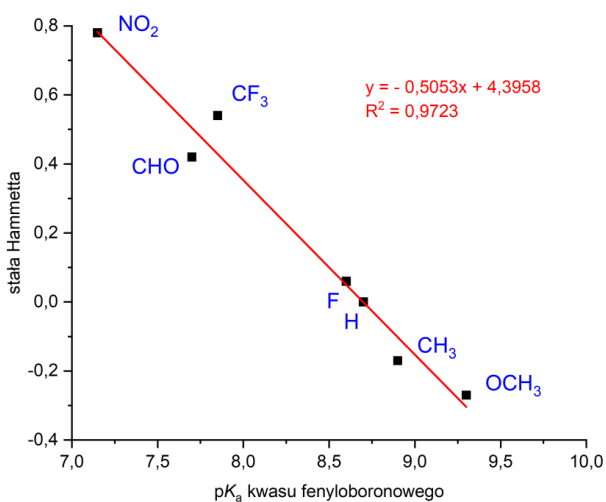
Rysunek 6. Korelacje między wartościami pK_a kwasów fenyloboronowych i ich odpowiedników karboksylowych dla podstawników w pozycji *meta* (a), *para* (b) i *orto* (c)

Figure 6. Correlations between the pK_a values of phenylboronic acids and their carboxylic equivalents for the substituents in the *meta* (a) and *para* (b), and *ortho* (c), positions

Jak można było się spodziewać, układy *meta* i *para* (Rys. 6 a, b) wykazują bardzo dobrą korelację między wartościami pK_a kwasów fenyloboronowych i benzoesowych. Zaobserwowano natomiast całkowity brak korelacji tych wartości dla związków z podstawnikami w pozycji *orto*. Podstawniki w tej pozycji oddziałują z grupami $-COOH$ i $-B(OH)_2$ wykazując efekty steryczne, a także w wielu przypadkach tworzą wiązania wewnątrzcząsteczkowe (wodorowe lub donorowo-akceptorowe) [28]. Wypadkowy wpływ sąsiadujących podstawników na oderwanie protonu od grupy $-COOH$ i przyłączenie jonu OH^- do grupy $-B(OH)_2$ jest z pewnością bardziej złożony i odmienny dla obydwu klas związków. Znakomitą korelację obserwuje się również między wartościami stałych podstawnika (σ) w równaniu Hammetta [29] a pK_a kwasów aryloboronowych podstawionych w pozycjach *meta* i *para* (Rys 7).



a



b

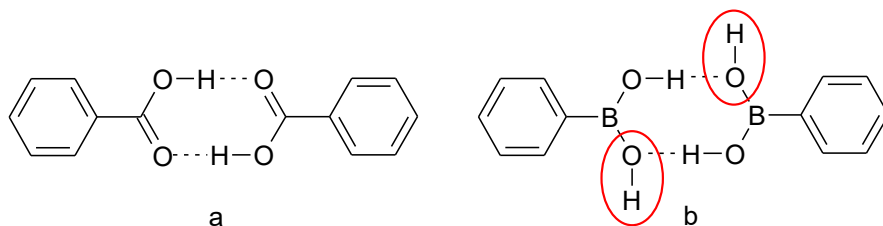
Rysunek 7. Korelacje między wartościami pK_a kwasów fenyloboronowych i wartościami stałych Hammetta podstawnika dla pozycji *meta* (a) i *para* (b)

Figure 7. Correlations between the pK_a values of phenylboronic acids and Hammett constant values for the *meta* (a) and *para* (b) positions

Ze względu na ograniczoną liczbę danych na temat kwasowości kwasów boronowych oraz trudności ich wyznaczenia dla niektórych typów związków [30], przedstawione korelacje mogą być podstawą do oszacowania wartości stałych kwasowości *meta*- i *para*-podstawionych kwasów fenylboronowych z wykorzystaniem obszernych baz danych dla kwasów benzoesowych.

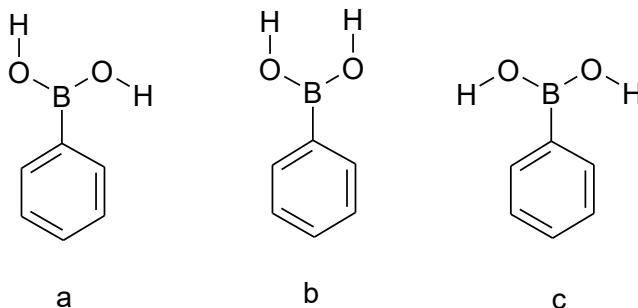
2. STRUKTURY

Podobnie jak kwasy karboksylowe, kwasy boronowe zwykle tworzą dimery poprzez wiązania wodorowe (Rys. 8). Różnica między tymi dwiema klasami związków polega na obecności w kwasach fenylboronowych drugiej grupy hydroksylowej, która może tworzyć dodatkowe wewnątrz- lub międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, prowadzące do różnych układów przestrzennych.



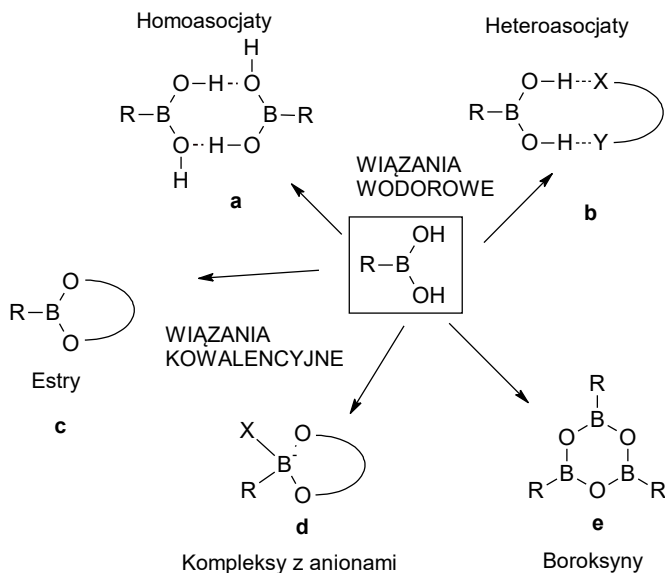
Rysunek 8. Dimery z wiązaniami wodorowymi tworzone przez kwasy karboksylowe (a) i boronowe (b). Zaznaczono grupę hydroksylową zdolną do tworzenia dodatkowych wiązań wodorowych
 Figure 8. Dimers with hydrogen bonds formed by carboxylic acids (a) and boronic acids (b). The hydroxyl group capable of forming additional hydrogen bonds is marked

Najczęściej występującym motywem w strukturach krystalicznych kwasów boronowych jest dimer z dwoma międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi [31]. Odpowiada mu konformacja *syn-anti* grupy boronowej (Rys. 9a). Inne możliwe konformacje to *syn-syn* i *anti-anti* (Rys. 9b, c).



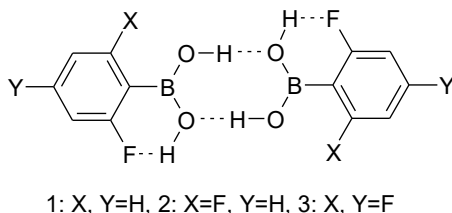
Rysunek 9. Możliwe konformacje grupy boronowej: *syn-anti* (a), *syn-syn* (b) i *anti-anti* (c)
 Figure 9. Possible conformations of the boronic group: *syn-anti* (a), *syn-syn* (b) and *anti-anti* (c)

O dużej elastyczności grupy boronowej świadczy nie tylko występowanie w różnych konformacjach, ale także zmienne wartości kąta skręcenia między płaszczyznami C-B(OH)₂ i pierścienia fenylowego. Kąt ten zależy od podstawników w pierścieniu i przyjmuje wartości z zakresu od 0° do 90°. Efektem tego jest duża różnorodność struktur supramolekularnych, w których mogą uczestniczyć kwasy boronowe (Rys. 10). W tym rozdziale omówiono tworzenie homoasocjatów z wiązaniami wodorowymi (a), a pozostałe układy opisano w dalszej części pracy.



Rysunek 10. Układy supramolekularne tworzone przez kwasy boronowe
Figure 10. Supramolecular systems formed by boronic acids

Podstawniki w pierścieniu kwasów aryloboronowych wpływają na strukturę krystaliczną tych związków. Nawet słabe oddziaływania mogą powodować tworzenie różnych form krystalicznych dla pozornie podobnych związków. Przykładem mogą być kwasy fenyloboronowe z podstawnikami fluorowymi. Związki 1 - 3 (Rys. 11) tworzą płaskie dimery z dwoma międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi O-H...O i dwoma wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi O-H...F.



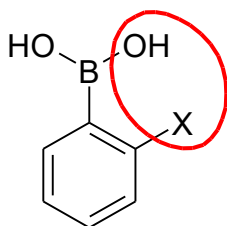
Rysunek 11. Struktura dimerów fluoro-podstawionych kwasów fenyloboronowych
Figure 11. Structures of fluoro-substituted phenylboronic acids dimers

Zróznicowanie struktur związków 1 – 3 następuje na wyższych poziomach strukturalnych (Tabela 1) [32].

Tabela 1. Różnice strukturalne fluoro-podstawionych kwasów fenyloboronowych 1 – 3
Table 1. Structural differences of fluoro-substituted phenylboronic acids 1 – 3

Związek	1	2	3
1 poziom: dimer (0D)	O-H...O	O-H...O	O-H...O
2 poziom: wstążka (1D)	O-H...O	O-H...O	O-H...O
3 poziom: warstwa (2D)	C-H _{meta} ...F1 _{orto}	C-H _{meta} ...F2 _{orto}	C-H _{meta} ...F2 _{orto}
4 poziom: struktura przestrzenna (3D)	C-H...π	C-H...F2 _{orto}	C-H...F3 _{para}

Podstawniki w pozycji *orto* mogą na wiele sposobów oddziaływać z grupa boronową (Rys. 12). Powoduje to nie tylko różnice w strukturach krystalicznych, ale wpływa również na istotne właściwości tych związków, np. kwasowość czy rozpuszczalność. Informacje na temat struktur *orto*-podstawionych kwasów aryloboronowym i ich właściwości zostały zebrane w artykule przeglądowym [28].



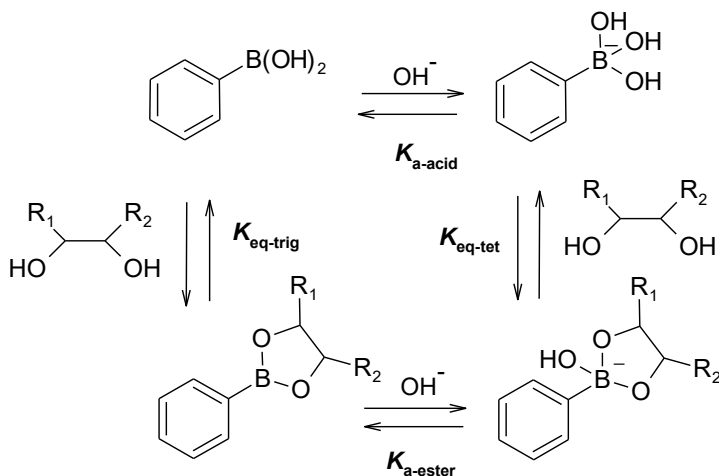
Tworzenie wiązań wodorowych
Tworzenie wiązań donorowo-akceptorowych
Reakcje intramolekularne
Zawada przestrzenna

Rysunek 12. Możliwe oddziaływania grupy boronowej z podstawnikiem w pozycji *orto*
Figure 12. Possible interactions of the boronic group with the *ortho* substituent

3. ESTRY BORONOWE

Zarówno kwasy karboksylowe jak i boronowe reagują ze związkami hydroksylowymi tworząc estry. Jednak obecność dwóch grup hydroksylowych związanych z atomem boru i elastyczność grupy boronowej powoduje znacznie większą różnorodność pochodnych estrowych w porównaniu z kwasami karboksylowymi. Związki te mają szerokie zastosowania. Estry otwarte RB(OR')₂ mają mniejsze znaczenie od estrów cyklicznych, są także bardziej podatne na hydrolizę. Tworzenie estrów cyklicznych z diolami jest jedną z najważniejszych reakcji kwasów boronowych, wykorzystywaną przede wszystkim w dziedzinie

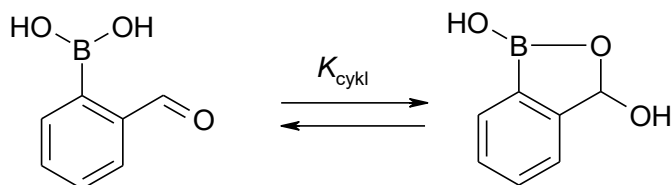
receptorów molekularnych cukrów i innych ważnych bioanalitów [7]. Reakcja jest reakcją równowagową, a jej ogólny schemat przedstawiono na Rys. 13.



Rysunek 13. Równowagi w układzie kwas boronowy - diol w roztworach wodnych
Figure 13. Equilibria of the boronic acid – diol system in aqueous solutions

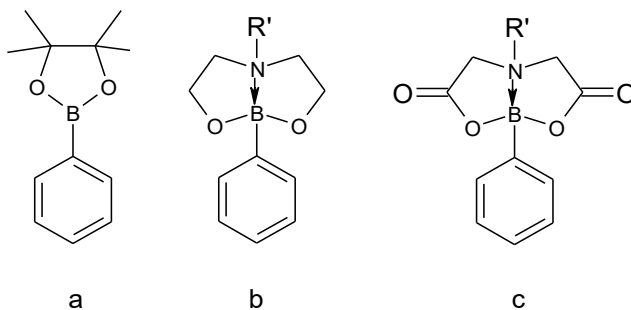
Stała równowagi tworzenia estru w roztworze obojętnym ($K_{\text{eq-trig}}$) ma zwykle niezbyt dużą wartość. Wyższe wartości uzyskuje się w środowisku zasadowym ($K_{\text{eq-tet}}$). Na wartości stałych równowagi wiązania dioli mają wpływ różne czynniki, przede wszystkim wartość $\text{p}K_{\text{a}}$ kwasu boronowego [6].

Pośród estrów kwasów boronowych, specjalne miejsce zajmują benzoksaborole, cykliczne hemiestry kwasu 2-hydroksymetylofenyloboronowego (Rys. 2b). Związki te wiążą cukry przy pH bliskim fizjologicznego (ok. 7,4), co jest podstawą ich wykorzystania jako nowej grupy receptorów molekularnych [10]. Co więcej, związki z tej grupy wykazują silne działanie przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwprzotniakowe i przeciwnowotworowe [14]. Ostatnio stwierdzono, że wprowadzenie podstawnika formylowego w pozycję *ortho* powoduje aktywność biologiczną kwasów aryloboronowych. Wiąże się to z tworzeniem w roztworze formy cyklicznej (hydroksybenzoksaborolu), która wykazuje aktywność biologiczną (Rys. 14) [33]. Równowaga tej reakcji zależy od podstawników w pierścieniu aromatycznym [34].



Rysunek 14. Cyklizacja kwasu 2-formylofenyloboronowego z utworzeniem 3-hydroksybenzoksaborolu
Figure 14. Cyclization of 2-formylphenylboronic acid with the formation of 3-hydroxybenzoxaborole

Duże znaczenie cyklicznych estrów wynika również z ich korzystnych, w porównaniu z samymi kwasami, właściwości. Kwasy aryloboronowe ulegają reakcji odwodnienia, opisaną w następnym rozdziale, i występują zwykle jako mieszaniny kwasu i bezwodnika. W przeciwieństwie do nich, estry mogą być łatwo oczyszczane przez chromatografię kolumnową. Ponadto estry są znacznie lepiej rozpuszczalne od kwasów w rozpuszczalnikach organicznych [35] oraz wykazują mniejszą podatność na hydrolizę [36]. Należy podkreślić, że w wielu reakcjach estry mogą być używane zamiast samych kwasów, a po przeprowadzeniu reakcji można usunąć grupę zabezpieczającą stosując odpowiednie dla niej metody. Najczęściej używane w syntezie cykliczne estry fenyloboronowe przedstawiono na Rys. 15.



Rysunek 15. Ważne cykliczne estry kwasów boronowych: ester pinakolowy (a), azaester (b), ester MIDA (c)
Figure 15. Important cyclic boronic esters: pinacol ester (a), azaester (b), MIDA ester (c)

Bardzo ważną reakcją jest tworzenie przez kwasy aryloboronowe estrów z katecholami (Rys. 10c). Reakcja ta jest podstawą tworzenia jednego z rodzajów kowalencyjnych organicznych struktur szkieletowych (COF). Temat ten zostanie omówiony w następnym rozdziale razem z opisem układów COF tworzonych przez boroksyiny.

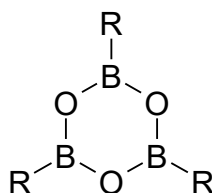
Przegląd właściwości i zastosowań estrów boronowych przedstawiono w monografii [37].

4. BOROKSYNY

Obecność dwóch grup hydroksylowych przy atomie boru pozwala nie tylko na tworzenie estrów cyklicznych (patrz rozdział 3), ale daje również więcej możliwości

tworzenia różnych struktur bezwodników w porównaniu z kwasami karboksylowymi. Bezwodniki kwasów karboksylowych mają strukturę liniową $RC(O)-O-C(O)R$, a ich synteza przez odwodnienie kwasu wymaga wysokiej temperatury i katalizatora. Łatwiejszemu odwodnieniu ulegają niektóre kwasy dikarboksylowe, tworząc cykliczne bezwodniki. W przeciwieństwie do kwasów karboksylowych, kwasy boronowe znacznie łatwiej tworzą bezwodniki. Dotyczy to przede wszystkim kwasów aryloboronowych, które w wielu przypadkach ulegają spontanicznemu odwodnieniu pozostawione w otwartym naczyniu.

Podstawową formą bezwodników kwasów boronowych są boroksyny – cykliczne związki zawierające sześcioczłonowy pierścień położonych na przemian atomów boru i tlenu (Rys. 16).



Rysunek 16. Boroksyna – cykliczny bezwodnik kwasu boronowego
Figure 16. Boroxine – cyclic anhydride of boronic acid

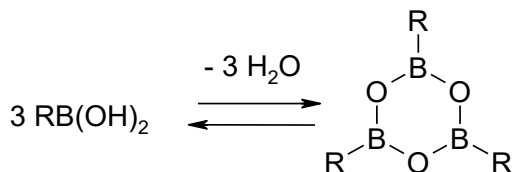
Strukturę trimetyloroksyny zbadali po raz pierwszy Bauer i Beach w 1941 r. metodą dyfrakcji elektronów [38]. Stwierdzili oni, że pierścień jest płaski, a atomy węgla grup metylowych leżą w jego płaszczyźnie. W 1987 r. określono strukturę krystaliczną trietyloroksyny, otrzymując podobne wyniki [39]. W tym samym roku została zbadana struktura pierwszego związku z podstawnikami aryłowymi, trifenyloboroksyny [40]. Pierścień centralny jest prawie płaski – jeden z atomów boru jest odchylony o ok. 0,1 Å, a pierścienie fenylove są prawie koplarnarne z pierścieniem centralnym. Dla podstawionych związków aryloboronowych występują większe deformacje płaskiej struktury.

We wczesnych pracach rozważano możliwość występowania dla boroksyny innych form – monomeru RBO lub dimeru $(RBO)_2$. Pomiaru ebulliometryczne nie potwierdziły jednak obecności takich form w roztworze, a obliczenia kwantowomechaniczne wykazały znacznie niższą energię formy trimerycznej $(RBO)_3$ [41]. Forma monomeryczna może jednak występować w równowadze z trimeryczną w wyższych temperaturach [42].

Trialkilboroksyny są dla krótszych grup alkilowych (C1 - C4) cieczami, łatwymi do oczyszczenia przez destylację. Mogą być stosowane w wielu reakcjach zamiast kwasów alkiloboronowych. Z kolei triaryloboroksyny są ciałami stałymi o temperaturach topnienia zwykle powyżej 200 °C. Wykazują wysoką trwałość termiczną oraz odporność na działanie elektronów o energii do 70 eV, co może być podstawą ich nowych zastosowań, np. w projektowaniu leków [43].

Reakcje odwodnienia kwasów aryloboronowych do boroksynów, zarówno

w fazie stałej jak i w roztworach, były przedmiotem wielu badań. W obu przypadkach duży wpływ mają podstawniki w pierścieniu aromatycznym. Przykładem może być zachowanie trzech izomerów kwasu izobutoksyfenyloboronowego [44]. Metodą analizy termicznej stwierdzono, że podczas ogrzewania może następować najpierw topnienie kwasu, a następnie jego odwodnienie. Drugą możliwością jest odwodnienie stałego kwasu, najczęściej wieloetapowe, a dopiero w wyższej temperaturze topnienie bezwodnika. Reakcja odwodnienia kwasów (Rys. 17) przebiega również w roztworach.

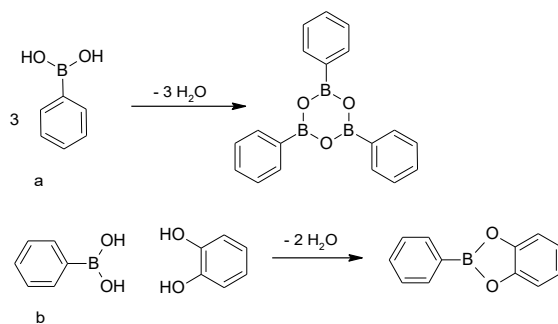


Rysunek 17. Reakcja odwodnienia kwasu boronowego do bezwodnika (boroksyny)
Figure 17. Dehydration of boronic acid with the formation of anhydride (boroxine)

W roztworze ustala się równowaga, zależna dla danego kwasu zarówno od rozpuszczalnika, jak i temperatury. Badania dla układu modelowego (kwas 3-trifluorometylofenyloboronowy) wykazały, że w rozpuszczalnikach mieszających się z wodą równowaga reakcji jest przesunięta całkowicie na lewo, podczas gdy dla rozpuszczalników niemieszających się z wodą obserwuje się porównywalną zawartość kwasu i bezwodnika. Badania wykazały również, że oprócz kwasu i boroksyny obecna jest w niewielkiej ilości forma częściowo odwodniona, R-B(OH)-O-B(OH)-R. Występowanie równowagi (Rys. 17) w istotny sposób wpływa na przebieg krzywych rozpuszczalności kwasów boronowych [45]. W cytowanej pracy opisano również możliwości wykorzystania różnych metod analitycznych do badania równowag w roztworach.

W ostatnich latach nastąpił wzrost zainteresowania boroksynami z powodu rozwoju prac nad kowalencyjnymi organicznymi strukturami szkieletowymi (Covalent Organic Frameworks, COFs). Układy te to nowa klasa porowatych struktur organicznych, których szkielety składają się z lekkich pierwiastków (B, C, N, O, Si) i są połączone wiązaniami kowalencyjnymi. Są to materiały o założonych właściwościach, tj. odpowiedniej porowatości, uporządkowanej strukturze kanałów, dużej powierzchni oraz wysokiej trwałości. Wykorzystywane są do magazynowania i rozdzielania gazów, a także w katalizie, optoelektronice, adsorpcji małych cząsteczek i transporcie leków [46].

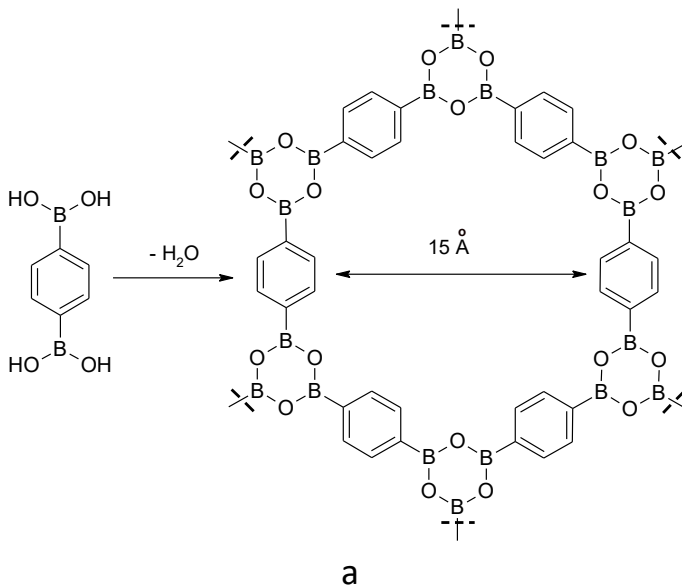
Powstawanie COFs opiera się na dwóch reakcjach kwasów boronowych: ich odwodnieniu z wytworzeniem boroksyny (a) i estryfikacji katecholami (b) (Rys. 18).

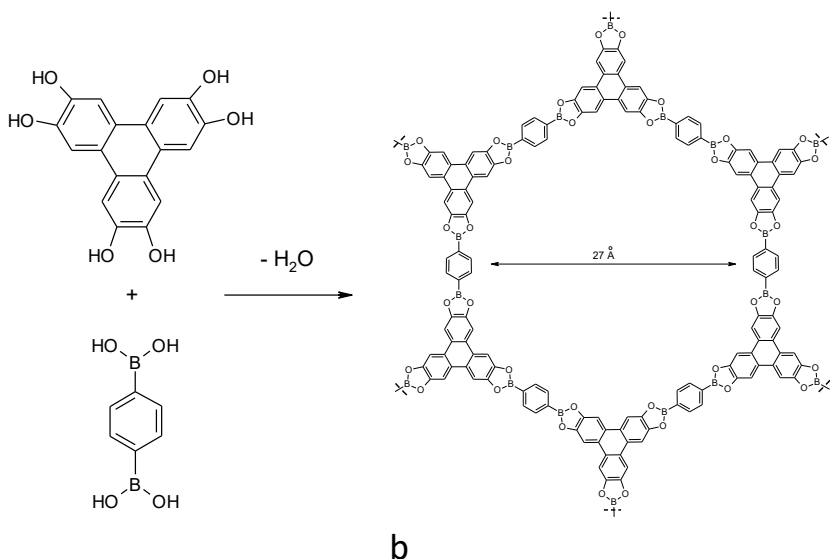


Rysunek 18. Reakcje będące podstawą tworzenia COFs: odwodnienie kwasów boronowych (a) i tworzenie estrów z katecholami (b)

Figure 18. Reactions used to form COFs: dehydration of boronic acids (a) and formation of esters with catechols (b)

Aby w wyniku tych dwóch typów reakcji uzyskać układy COF, należy użyć kwasów diboronowych oraz polioli, które umożliwią powstanie struktury przestrzennej. Przykłady struktur z wykorzystaniem kwasu 1,4-fenyleneodiboronowego, reprezentujących oba typy układów, przedstawiono na Rys. 19.





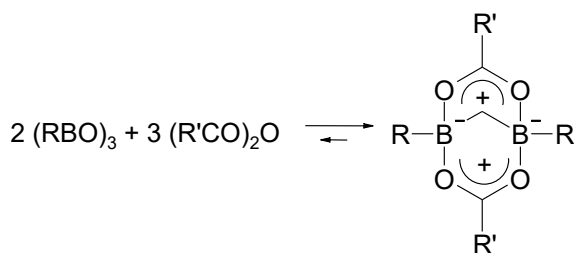
Rysunek 19. Tworzenie dwóch podstawowych typów COF: struktura boroksyny (COF-1, a) i struktura estru (COF-5, b)

Figure 19. Formation of two basic types of COF: boroxine structure (COF-1, a) and ester structure (COF-5, b)

Zarówno COF-1, jak i COF-5 wykazują wysoką stabilność termiczną (do 500 - 600 °C), jednolitą porowatość i dużą powierzchnię (odpowiednio 711 i 1590 m²·g⁻¹) [46]. Od czasu pierwszej syntezy COF zbadano wiele nowych układów, stosując różne kwasy boronowe i poliole. Przegląd różnych typów COF przedstawiono w monografii [47].

5. WSPÓLNE UKŁADY DLA KWASÓW BORONOWYCH I KARBOKSYLOWYCH

Kwasy boronowe w reakcji z kwasami karboksylowymi tworzą mieszane bezwodniki. Związki te były wcześniej otrzymywane w reakcjach różnych związków boroorganicznych z kwasami karboksylowymi, jednak otrzymywano zwykle mieszaninę produktów, a wydajności były niskie. Związki te można otrzymać bez produktów ubocznych w reakcji dwóch rodzajów bezwodników: boronowych (boroksyn) i karboksylowych (Rys. 20).

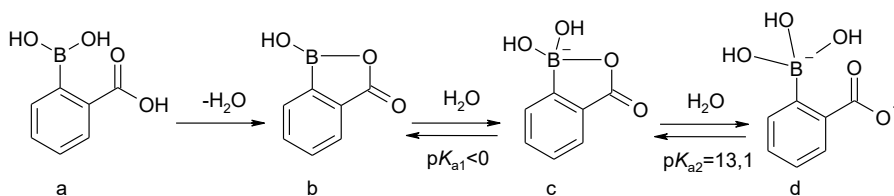


Rysunek 20. Synteza mieszanych bezwodników
Figure 20. Synthesis of mixed anhydrides

Produkt ma strukturę bicykliczną z czterokoordynacyjnym atomem boru. Równowaga reakcji dla podstawników alkilowych w części karboksylowej i boronowej jest przesunięta na korzyść produktu, który jest stabilizowany poprzez delokalizację ładunku [48]. W przypadku reakcji z bezwodnikiem kwasu trifluorooctowego równowaga jest przesunięta na korzyść substratów [49].

Powstawanie mieszanych bezwodników może wyjaśniać działanie katalityczne związków boronowych w reakcjach związków karboksylowych, np. w reakcji syntezy amidów [50]. Ostatnio opisano badania przebiegu i mechanizmu reakcji tworzenia mieszanych bezwodników dla związków pentafluorofenyloboronowych [51]. W obszernym artykule przeglądowym podano szereg dalszych przykładów działania katalitycznego mieszanych bezwodników fluorowanych kwasów aryloboronowych [52].

W literaturze opisane są wszystkie trzy izomery kwasów karboksylofenyloboronowych. Kwasy *meta*- i *para*-karboksylofenyloboronowe ulegają dwustopniowej dysocjacji, a wartości pK_a wynoszą odpowiednio 4,04 i 8,56 (*meta*) oraz 3,95 i 8,56 (*para*) [53]. Są to typowe wartości dla kwasów karboksylowych i boronowych. Co ciekawe, zmiana położenia podstawnika COOH nie wpływa na wartości pK_a odpowiadające grupie boronowej. W kryształach kwasu 4-karboksylofenyloboronowego grupa boronowa przybiera konformację *anti-anti* (Rys. 9c). Dimer tworzą dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe z grupą COOH [54]. Niedawno opisany trzeci izomer - kwas *orto*-karboksylofenyloboronowy [55] ma szczególne właściwości. W postaci krystalicznej występuje jako hydrat mieszanego bezwodnika - benzoksaborolonu. W roztworze związek ten w szerokim zakresie pH (0,9 - 12) występuje w formie monoanionu: nawet w 6 M HCl_{aq} nie jest widoczna jego obojętna forma. W silnie zasadowym środowisku tworzy dianion (Rys. 21).



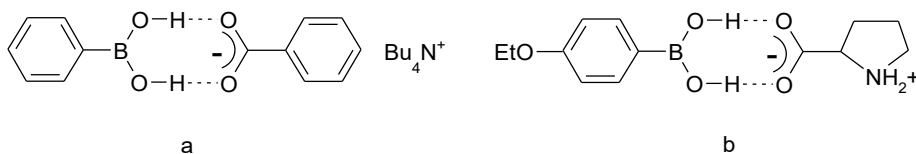
Rysunek 21. Kwas 2-karboksylofenyloboronowy (a) i jego wewnętrzny bezwodnik -benzoksaborolon (b) oraz jego monoanion (c) i dianion (d)

Figure 21. 2-Carboxyphenylboronic acid (a), its internal anhydride (b) and its monoanion(c) and dianion (d)

Wprowadzenie grupy karboksylowej w pozycję *ortho* kwasu fenylboronowego zwiększa jego odporność na utlenianie 10000 razy w porównaniu z kwasem fenylboronowym [55].

Warto wspomnieć, że wewnątrzcząsteczkowy bezwodnik tworzy się również w przypadku kwasu 1,2-fenilenodiboronowego i powoduje znaczny wzrost kwasowości: pK_a tego związku wynosi 6,0 w porównaniu z wartością 7,9 dla kwasu 1,4-fenilenodiboronowego [56].

Kwasy boronowe tworzą heteroasocjaty z wiązaniami wodorowymi z układami zawierającymi anion karboksylanowy $RCOO^-$ (Rys. 10 b). Przykładem są trwałe związki krystaliczne utworzone z benzoesanem tetrabutylamoniowym oraz z proliną (Rys. 22) [57,58].



Rysunek 22. Heterodimer kwasu fenylboronowego z benzoesanem tetraetyloamoniowym (a) i kwasu 4-etoksyfenyloboronowego z proliną (b)

Figure 22. Heterodimer of phenylboronic acid with tetraethylammonium benzoate (a) and of 4-ethoxyphenylboronic acid with proline (b)

Obliczenia wykazały, że energia omawianych heterodimerów jest o 15 - 30 kcal/mol niższa od energii homodimerów kwasów boronowych [57,58]. Jest to istotne z punktu widzenia inżynierii krystalicznej, ponieważ zwiększa różnorodność układów przy kokryształacji. Nowe metody otrzymywania kokryształów metodą mechanochemiczną i ich zastosowania opisano w ostatnio opublikowanej pracy [59].

UWAGI KOŃCOWE

Kwasy boronowe są kwasami słabszymi od karboksylowych. Mają charakter kwasów Lewisa, podczas gdy kwasy karboksylowe wykazują charakter kwasów Brønsteda. Jednak wartości stałych kwasowości obydwu grup związków dobrze korelują

ze sobą dla podstawników w pozycjach *meta* i *para*. Dla związków *orto*-podstawionych nie obserwuje się jakiegokolwiek korelacji, co jest spowodowane odmiennym charakterem tych grup związków i odmiennymi oddziaływaniami sąsiadującego podstawnika z grupą kwasową.

Obecność dwóch grup hydroksylowych oraz elastyczność grupy boronowej powoduje dużą różnorodność struktur supramolekularnych, które mogą tworzyć kwasy boronowe. Struktury te mogą powstawać przez wiązania wodorowe lub wiązania kowalencyjne. Do najważniejszych pochodnych kwasów boronowych należą estry cykliczne, wewnętrzne hemiestry - benzoksaborole oraz cykliczne bezwodniki - boroksyny.

Związki zawierające obie grupy funkcyjne - boronową i karboksylową - w jednej cząsteczce wykazują charakter obydwu rodzajów kwasów. Oddziaływania międzycząsteczkowe dwóch omawianych grup funkcyjnych prowadzą do utworzenia zróżnicowanych struktur krystalicznych. Kwasy boronowe i karboksylowe tworzą mieszane bezwodniki, będące podstawą działania katalitycznego w reakcjach związków organicznych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] E. Frankland, B. Duppa, Proc. R. Soc., 1860, **10**, 568.
- [2] E. Frankland, B.F. Duppa, Liebigs Ann. der Chemie, 1860, **115**, 319.
- [3] A. Michaelis, P. Becker, Berichte, 1880, **13**, 58.
- [4] H.G. Kuivila, A.H. Keough, E.J. Soboczenski, J. Org. Chem., 1954, **19**, 780.
- [5] J.P. Lorand, J. O. Edwards, J. Org. Chem., 1959, **24**, 769.
- [6] G. Springsteen, B. Wang, Tetrahedron, 2002, **58**, 5291.
- [7] Boronic Acids in Saccharide Recognition; T.D. James, M.D. Phillips, S. Shinkai, (red.), RSC Publishing, UK, 2006.
- [8] A. Suzuki, Angew. Chemie Int. Ed., 2011, **50**, 6722.
- [9] K. Torssell, Ark. Kemi, 1957, **10**, 507.
- [10] M. Dowlut, D.G. Hall, J. Am. Chem. Soc., 2006, **128**, 4226.
- [11] F.L. Rock, W. Mao, A. Yaremchuk, M. Tuko, T. Crépin, H. Zhou, Y.K. Zhang, V. Hernandez, T. Akama, S.J. Baker, J.J. Plattner, L. Shapiro, S.A. Martinis, S.J. Benkovic, S. Cusack, M.R K. Alley, Science, 2007, **316**, 1759.
- [12] Boronic Acids. Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine, Wyd. 1, D.G. Hall (red.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
- [13] Boronic Acids. Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials, Wyd. 2, D.G. Hall (red.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011.
- [14] A. Adamczyk-Woźniak, K.M. Borys, A. Sporzyński, Chem. Rev., 2015, **115**, 5224.
- [15] G. Kortüm, W. Vogel, K. Andrussov, Dissociation constants of organic acids in aqueous solution, London, Butterwords, 1961.
- [16] M. Jańczyk, A. Adamczyk-Woźniak, A. Sporzyński, W. Wróblewski, Anal. Chim. Acta, 2012, **733**, 71.
- [17] C.R. Wade, A.E.J. Broomsgove, S. Aldridge, F.P. Gabbai, Chem. Rev., 2010, **110**, 3958.
- [18] A. Yuchi, J. Sakurai, A. Tatebe, H. Hattori, H. Wada, Anal. Chim. Acta 1999, **387**, 189.
- [19] D.L. Yabroff, G.E.K. Branch, J. Am. Chem. Soc, 1933, **55**, 1633.
- [20] M. Yalpani, R. Boese, Chem. Ber., 1983, **116**, 3347.
- [21] A. Sporzyński, M. Lewandowski, B. Zarychta, J. Zaleski, Pol. J. Chem., 2005, **79**, 1099.

- [22] P.M. Iovine, M.N. Fletcher, S. Lin, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6324.
- [23] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.*, 1975, **106**, 1235.
- [24] V. Gutmann, *Electrochim. Acta*, 1976, **21**, 661.
- [25] M.A. Beckett, G.C. Strickland, J.R. Holland, K.S. Varma, *Polymer*, 1996, **37**, 4629.
- [26] A. Adamczyk-Woźniak, M. Jakubczyk, A. Sporzyński, G. Żukowska, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 1753.
- [27] A. Adamczyk-Woźniak, M. Jakubczyk, P. Jankowski, A. Sporzyński, P.M. Urbański, *J. Phys. Org. Chem.*, 2013, **26**, 415.
- [28] A. Adamczyk-Woźniak, A. Sporzyński, *J. Organomet. Chem.*, 2020, **913**, 121202.
- [29] C. Hansch, A. Leo, W. Taft, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 185.
- [30] D. Zarzeczańska, A. Adamczyk-Woźniak, A. Kulpa, T. Ossowski, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 4493.
- [31] K. Czerwińska, I.D. Madura, J. Zachara, *Acta Crystallogr.*, 2016, **B72**, 241.
- [32] I.D. Madura, K. Czerwińska, D. Soldańska, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 5912.
- [33] A. Adamczyk-Woźniak, M. Tarkowska, Z. Lazar, E. Kaczorowska, I.D. Madura, A.M. Dąbrowska, J. Lipok, D. Wiczorek, *Bioorg. Chem.*, 2022, **119**, 105560.
- [34] A. Adamczyk-Woźniak, A. Sporzyński, *Molecules*, 2022, **27**, 3427.
- [35] P. Leszczyński, T. Hofman, A. Sporzyński, *J. Solution Chem.*, 2020, 814.
- [36] P.A. Inglesby, L. Agnew, H.I. Carter, O.T. Ring, *Org. Proc. Res. Dev.*, 2020, **24**, 1683.
- [37] A. Adamczyk-Woźniak, *Synthesis, application and stability of phenylboronic esters, w: Functionalized molecules - synthesis, properties and application. V.I. Rybachenko (red.), Schidnyj Wydawnyczyj Dim, Donieck, 2010, ISBN 978-966=317-076.*
- [38] S.H. Bauer, J.Y. Beach, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1394.
- [39] R. Boese, M. Pols, D. Bläser, *Angew Chem.*, 1987, **99**, 239.
- [40] C.P. Brock, R.P. Minton, K. Niedenzu, *Acta Crystallogr.*, 1987, **C43**, 1775.
- [41] A. Sporzyński, H. Szatyłowicz, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **470**, 31.
- [42] H. Bock, L. Cederbaum, W. von Nissen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 77.
- [43] J. Pereira-da-Silva, M. Mendes, A. Nunes, J. Araujo, L. Cornetta, F. Ferreira da Silva, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 10025.
- [44] A. Adamczyk-Woźniak, E. Kaczorowska, J. Kredatusova, I. Madura, P.H. Marek, A. Matuszewska, A. Sporzyński, M. Uchman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 1492.
- [45] P. Leszczyński, T. Hofman, E. Kaczorowska, A. Adamczyk-Woźniak, A. Sporzyński, *J. Organomet. Chem.*, 2021, **949**, 121947.
- [46] A.P. Côté, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M. O'Keeffe, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, *Science*, 2005, **310**, 1166.
- [47] A. Adamczyk-Woźniak, A. Sporzyński, *Diboronic Acids and Their Derivatives, w: Advances in Materials Science Research, M.C. Wythers (red.), Nova Science Publishers, New York, 2018.*
- [48] R. Köster, A. Sporzyński, W. Schüßler, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.*, 1994, **127**, 1191.
- [49] A. Sporzyński, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **448**, C1.
- [50] S. Arkhipenko, M.T. Sabatini, A.S. Batsanov, V. Karaluka, T.D. Sheppard, H.S. Rzepa, A. Whiting, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 1058.
- [51] D. Zhu, J.H.W. LaFortune, R.L. Melen, D.W. Stephan, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 2038.
- [52] N.Y. Adonin, V.V. Bardin, *Mendeleev Commun.*, 2020, **30**, 262.
- [53] G.A. Bektenova, *Zh. Fiz. Khim.*, 2010, **84**, 475.
- [54] N. SeethaLekshmi, V. R. Pedireddi, *Cryst Growth Des.*, 2007, **7**, 945.
- [55] B.J. Graham, I.W. Windsor, B. Gold, R.T. Raines, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2021, **118**, e2013691118.

- [56] K. Durka, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Organometallics*, 2014, **33**, 1608.
- [57] P. Rodríguez-Cuamatzi, O.I. Arillo-Flores, M.I. Bernal-Uruchurtu, H. Höpfl, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 167.
- [58] P. Rogowska, M.K. Cyrański, A. Sporzyński, A. Ciesielski, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 1389.
- [59] O. Hernández-Negrete, R.R. Sotelo-Mundo, H.E. Esparza-Ponce, M.A. Encinas-Romero, J. Hernández-Paredes, *J. Solid State Chem.*, **2022**, 313, 123282.

Praca wpłynęła do Redakcji 25 maja 2022 r.

