



1,3-dimetil-5-(3,5-dimetilfenil)aminometilenbarbitürat bor diflorür kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi

Erkan Fırıncı*

Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Aydın, Türkiye,
ORCID ID orcid.org/0000-0003-0741-9608

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:
İlk gönderi 15 Şubat 2019
Revize gönderi 06 Eylül 2019
Kabul 11 Eylül 2019
Online 30 Eylül 2019

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.527576

Anahtar kelimeler:
Barbitürik asit,
Bor diflorür kompleksi,
Spektroskopi.

ÖZET

Sunulan çalışmada, barbitürik asitten türevlendirilen 1,3-dimetil-5-(3,5-dimetilfenil)aminometilenbarbitürat ve 1,3-dimetil-5-(3,5-dimetilfenil)aminometilenbarbitürat bor diflorür kompleksi başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısal karakterizasyonları elementel analiz, ATR FTIR ve NMR spektroskopileri kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin lüminesans özelliğe sahip oldukları mor ötesi ve görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ve floresans emisyon spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Komplekste bulunan BF_2 grubunun emisyon bandını kırmızı bölgeye kaydırıldığı tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular yeni lüminesans bor bileşiklerinin sentezlenebilmesi için barbitürat iskeletinin önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Synthesis, characterization of 1,3-dimethyl-5-(3,5-dimethylphenyl)aminomethylenebarbiturate boron difluoride complex and investigation of photophysical properties

ARTICLE INFO

Articl history:
Received 15 February 2019
Revised form 06 September 2019
Accepted 11 September 2019
Available online 30 September 2019

Research Article

DOI: 10.30728/boron.527576

Keywords:
Barbituric acid,
Boron difluoride complex,
Spectroscopy.

ABSTRACT

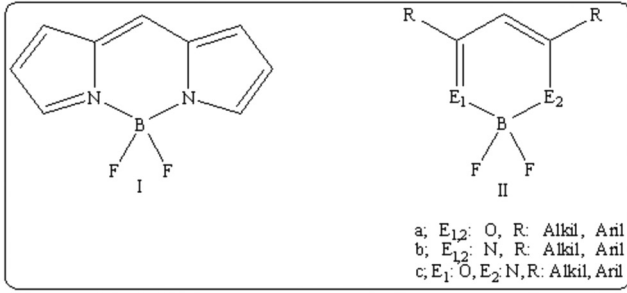
In the present study, 1,3-dimethyl-5-(3,5-dimethylphenyl)aminomethylenebarbiturate and 1,3-dimethyl-5-(3,5-dimethylphenyl)aminomethylenebarbiturate boron difluoride complex were successfully prepared. The characterizations of synthesized compounds were done by using elemental analysis, ATR FTIR and NMR spectroscopies. The synthesized compounds were determined to have luminescence properties by using ultraviolet-visible absorption and fluorescence emission spectroscopies. It was determined that the BF_2 group in the complex shifted the emission band to the red zone. The results showed that the barbiturate framework has a great potential for the synthesis of new luminescence boron compounds.

1. Giriş (Introduction)

Organik lüminesans bileşikler kolorimetrik detektörler, biyo-etiketleme, biyo-görüntüleme, organik ışık yayan diyotlar (OLED) ve optoelektronik cihazların geliştirilmesi gibi geniş bir kullanım alanına sahiptirler [1]. Bu nedenle lüminesans özelliğe sahip yeni organik bileşiklerin sentezlenmesi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması ilgi çekmektedir. Organobor bileşikler elektronik ve sterik özelliklerine bağlı olarak farklı lüminesans özellikler göstermesinden dolayı ilgili çekmektedir. Bor atomu içeren organik lüminoforlar, üç koordine aril boranlar ve dört koordine boranlar olarak iki sınıfta değerlendirilebilir [1]. Bor atomu içeren yeni lüminoforların geliştirilmesi için dört koordine boranlar

kararlı olmalarından dolayı sentez çalışmalarında daha yaygın olarak kullanılmaktadır [2]. Hem $BF_3 \cdot Et_2O$ 'nun başlangıç maddesi olarak kullanımının BCl_3 ve BBr_3 'ten daha kolay olması hem de flor atomu bağlı BF_2 komplekslerinin ilginç lüminesans özelliklere sahip olması dört koordine bor diflorür komplekslerini daha cazip hale getirmektedir. Bu sınıfın en bilinen türevleri aza-dipiro-meten bor diflorür (Aza-BODIPY) kompleksleridir (Şekil 1.1) [3]. Literatürde Aza-BODIPY türevlerinin lüminesans özelliklerinin incelenmesini konu alan pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar Aza-BODIPY bileşiklerinin etkin lüminoforlar olduğunu ortaya koymuştur [4-8]. Fakat Aza-BODIPY türevlerinin genelde katı fazda zayıf lüminesans özellik göstermeleri endüstriyel açıdan uygulama alanlarını sınırlamaktadır [9].

*Sorumlu yazar: efirinci@adu.edu.tr



Şekil 1. Literatürde yaygın bulunan BF₂ kompleksleri (The common known BF₂ complexes in literature).

Son yıllarda yapılan çalışmalar β-diketon (Şekil 1. IIa) [1, 10], β-diketimin (Şekil 1. IIb) [11] ve β-ketoimin bor diflorür (Şekil 1. IIc) [12] komplekslerinin lüminoforlar olarak BODIPY bileşiklerine alternatif olabileceğini göstermiştir. Ayrıca istenen elektronik ve sterik özellikte β-diketon, β-ketoimin ve β-diketimin bor diflorür komplekslerinin kolayca hazırlanabilmesi ve katı halde de floresans özellik göstermeleri araştırmacıların ilgisini çekmesine neden olmuştur. Bu bağlamda, sunulan çalışmada ligand olarak yeni bir 1,3-dimetilbarbitürik asit türevi β-ketoimin ve bu ligandın bor diflorür kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatmaları uygun spektroskopik yöntemlerle yapılmıştır. Ayrıca hazırlanan moleküllerin lüminesans özellikleri de incelenmiştir.

2. Malzemeler ve yöntemler (Material and methods)

Bu makaleye konu olan deneysel çalışmalarda kullanılan 1,3-dimetil barbitürik asit, trietil ortoformat, bor triflorür dietil eterat Alfa Aesar'dan, 3,5-dimetilanilin, trietilamin, diklormetan, etanol, metanol, dietil eter Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. 5-formil-1,3-dimetilbarbitürik asit ilgili literatürde gösterilen yöntem ile sentezlenmiştir [13]. Çalışmada sunulan Uv-vis ölçümleri diklormetan içinde Shimadzu marka UV-1240 model spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. İnfrared spektrumları Perkin-Elmer marka ATR Spectrum-II model spektrofotometrede ölçülmüştür. Bileşiklerin floresans spektrumları Horiba Jobin Yvon marka Fluoro-Max-4 model floresans spektrofotometre ile ölçülmüştür. ¹H, ¹¹B ve ¹³C Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları Varian 400 model spektrofotometre

ile dötero kloroform içinde uygun standartlar referans alınarak ölçülmüştür. Elementel analiz sonuçları LECO marka CHNS-932 model cihaz ile yapılmıştır. Bileşiklerin erime noktası Stuart SMP30 marka cihaz ile belirlenmiştir.

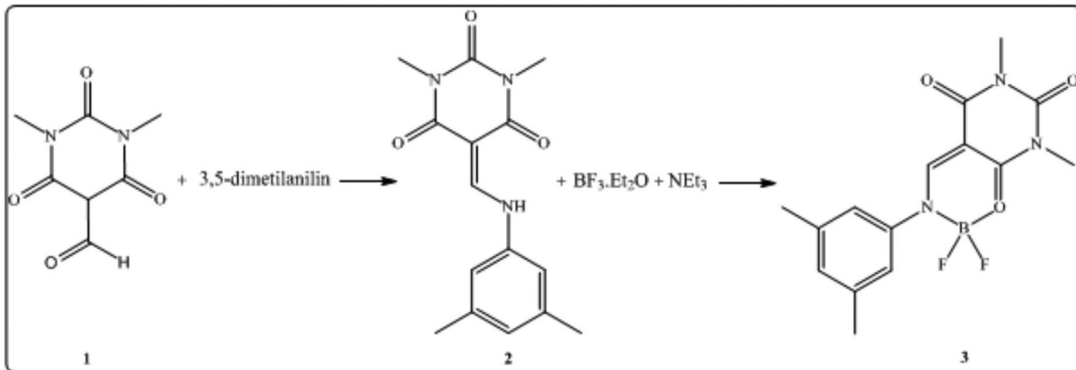
2.1. 1,3-dimetil-5-(3,5-dimetilfenil)aminometilenbarbitürik asitin sentezi (Synthesis of 1,3-dimethyl-5-(3,5-dimethylphenyl)aminomethylenebarbituric acid) (2):

5-formil-1,3-dimetil barbitürik asitin **1** (1g, 5,3 mmol) 50 mL susuz etanol içerisindeki süspansiyonuna oda sıcaklığında 3,5-dimetilanilin (0,66 g, 5,43 mmol) ilave edildi (Şekil 2). Bir gece oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiden oluşan beyaz renkli çökelek süzülerek ayrıldı. Safsızlıkların uzaklaşması için ham ürün iki defa dietil eter ile yıkandı ve daha sonra kurutuldu.

Verim: 1,37 g, % 87,8, e. n.: 250-252 °C, IR (v cm⁻¹): 2919, 1737, 1712, 1656, 1616, 1583. Elementel analiz hesaplanan: C₁₅H₁₇N₃O₃: C, 62,71; H, 5,96; N, 14,93; bulunan: C, 62,77; H, 6,02; N, 14,88. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 2,32 (s, 6H, C₆H₃(CH₃)₂-m-CH₃), 3,34 (s, 3H, NCH₃), 3,35 (s, 3H, NCH₃), 6,86 (s, 2H, C₆H₃-o-H), 6,88 (s, 1H, C₆H₃-p-H), 8,66 (d, 1H, NHCH=C, J: 14,1 Hz), 11,96 (d, 1H, NHCH=C, J: 14,1 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 21,3 (C₆H₃(CH₃)₂), 27,2 (NCH₃), 28,0 (NCH₃), 92,6 (NHCH=C), 115,7 (C₆H₃), 128,4 (C₆H₃), 137,8 (C₆H₃), 140,0 (C₆H₃), 151,9 (NHCH=C), 162,7 (C=O), 165,0 (C=O), 167,9 (C=O).

2.2 1,3-dimetil-5-(3,5-dimetilfenil)aminometilenbarbitürat bor diflorür kompleksinin sentezi (Synthesis of 1,3-dimethyl-5-(3,5-dimethylphenyl)aminomethylenebarbiturate boron difluoride complex) (3):

Yüksek vakum ile oksijen ve nemi uzaklaştırılmış 100 mL'lik musluklu balonun içine argon atmosferi altında 1,3-dimetil-5-(3,5-dimetilfenil)aminometilenbarbitürik asit **2** (0,54 g, 1,9 mmol) koyuldu ve 10 mL kuru toluen ile çözüldü. Bu çözeltiye oda sıcaklığında trietilamin (2,6 mL, 19 mmol) damla damla ilave edilip 1 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye bor triflorür dietil eterat (5,3 mL, 20 mmol) damla damla ilave edildi (Şekil 2). Çözelti bir saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra bir gece geri soğutucu altında kaynatıldı.



Şekil 2. Bileşik 2 ve 3'ün sentezi (Synthesis of compound 2 and 3).

Oda sıcaklığına soğutulan çözeltideki tüm çözücü ve uçucular vakum altında uzaklaştırıldı. Kalan katı madde kloroformda çözüldü ve bor triflorür dietil eteratin aşırısını hidroliz etmek için sodyum bikarbonatın doygun sulu çözeltisi ile muamele edildi. Organik faz ile sulu faz bir ayırma balonu hunisi ile ayrıldı. Organik faz susuz sodyum sülfat ile kurutuldu. Yüksek vakum ile çözücünün tamamı uzaklaştırıldı. Ürün açık sarı renkli katı olarak elde edildi.

Verim: 0,20 g, % 32, e. n.: 228-230 °C, IR (v cm⁻¹): 2970, 1723, 1667, 1620, 1522, 1029. Elementel analiz hesaplanan: C₁₅H₁₆BF₂N₃O₃: C, 53,76; H, 4,81; N, 12,54; bulunan: C, 53,77; H, 4,92; N, 12,49. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 2,35 (s, 6H, C₆H₃(CH₃)₂-*m*-CH₃), 3,38 (s, 3H, NCH₃), 3,53 (s, 3H, NCH₃), 7,02 (s, 2H, C₆H₃-*o*-H), 7,03 (s, 1H, C₆H₃-*p*-H), 8,55 (s, 1H, NHCH=C). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 21,2 (C₆H₃(CH₃)₂), 28,2 (NCH₃), 29,0 (NCH₃), 90,0 (NHCH=C), 120,8 (C₆H₃), 130,5 (C₆H₃), 139,6 (C₆H₃), 141,7 (C₆H₃), 150,0 (NHCH=C), 158,6 (C=O), 159,7 (C=O), 163,3 (C=O). ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1,0.

3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

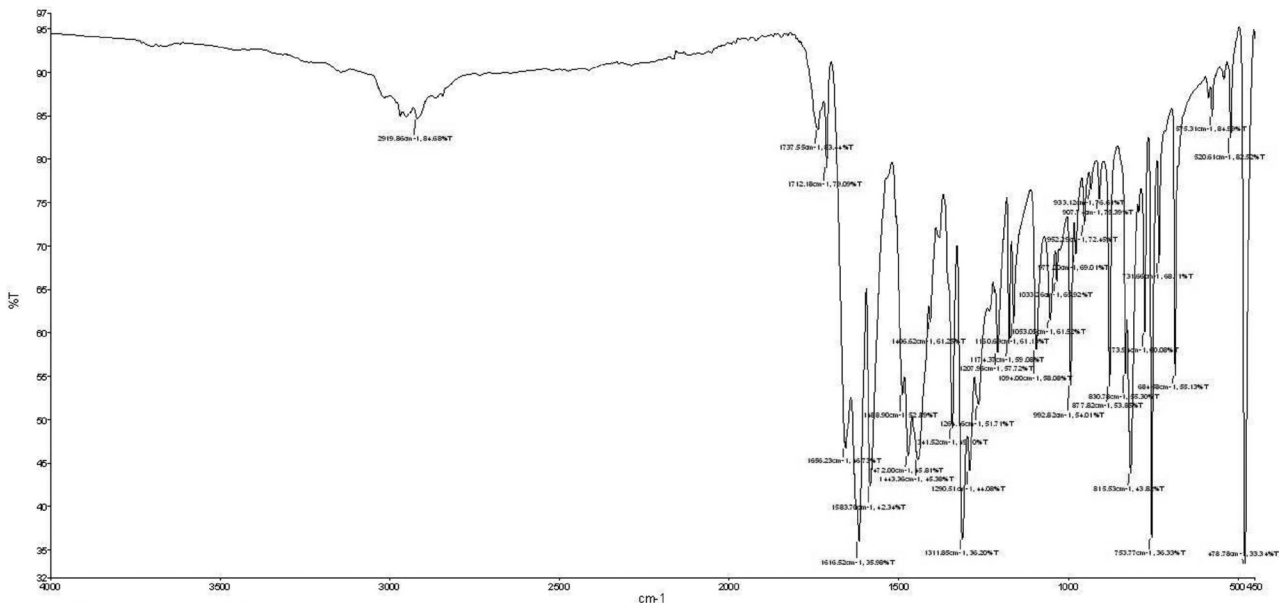
Bileşik 2'nin yapısı ATR-FTIR, ¹H ve ¹³C NMR spektroskopileri ile aydınlatılmıştır. Bileşik 2'ye ait IR spektrumunda 2900 cm⁻¹ civarındaki zayıf yayvan absorpsiyon pikleri barbitürat halkasındaki -NCH₃, enamin grubuna bağlı fenil halkasındaki CH ve CH₃'lere ait bağ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Karbonil gruplarına ait keskin karakteristik titreşim frekansları 1750 ile 1580 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir (Şekil 3).

Bileşiğe ait ¹H NMR spektrumundan 3,5-dimetilfenil halkasındaki metil protonlarının 2,32 ppm, aromatik halkanın orto protonları 6,86 ppm, para protonu ise 6,88 ppm'de singlet olarak rezonansa geldiği tespit

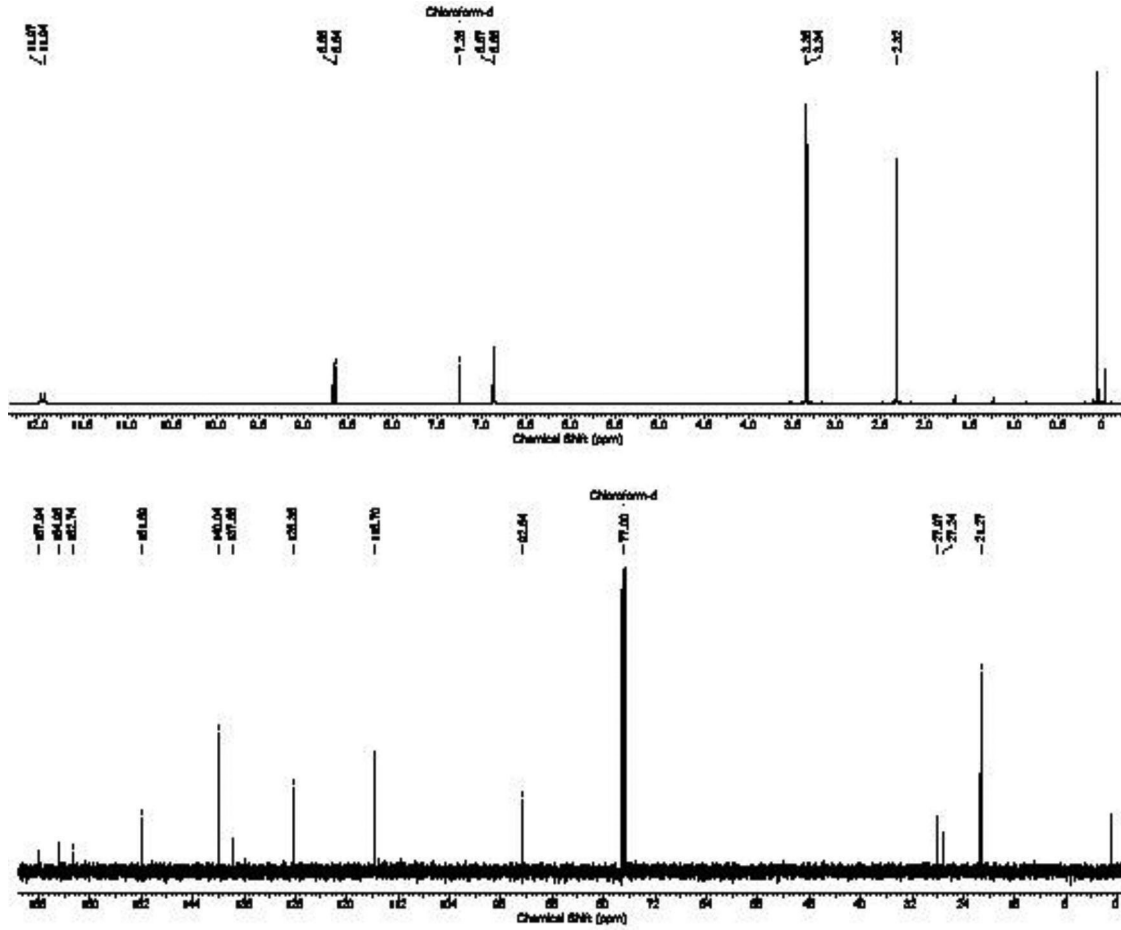
edilmiştir. Barbitürat halkasındaki azot atomlarına bağlı metil gruplarının protonları 3,34 ve 3,35 ppm'de pik vermiştir. Enamin grubunun CH ve NH protonları için kimyasal kayma değerlerinin sırasıyla 8,66 ve 11,96 ppm olduğu ve dublet şeklinde pikler verdikleri belirlenmiştir (Şekil 4). ¹³C NMR spektroskopisi ile bileşikte kimyasal çevresi farklı on iki karbon atomu olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4). 3,5-dimetilfenil halkasındaki metil karbonları 21,3 ppm, -NCH₃ gruplarının karbon atomları 27,2 ve 28,0 ppm'de rezonansa gelmiştir. C=C grubunun karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri 92,6 ve 151,9 ppm olarak belirlenmiştir. Fenil halkasındaki karbon atomları beklenildiği gibi 115 ile 140 ppm arasında dört adet pik vermiştir. Yapıdaki kimyasal çevresi farklı üç karbonil grubunun karbon pikleri 162,7, 165,0 ve 167,9 ppm'de gözlenmiştir. Elde edilen spektroskopik veriler literatürde rapor edilmiş 1,3-dimetil-5-fenilaminometilenbarbitürat türevleri için verilen değerler ile uyumludur [13,14].

Kompleks 3'e ait IR spektrumunda barbitürat halkasındaki -NCH₃, enamin grubuna bağlı fenil halkasındaki CH, CH₃'lere ve karbonil gruplarına ait absorpsiyon pikleri liganda ait değerler ile oldukça benzerdir. Bunun yanında bileşik 2'nin IR spektrumundan farklı olarak 1029 cm⁻¹'de ortaya çıkan keskin pik yapıda BF₂ grubu olduğuna işaret etmektedir (Şekil 5). B-F gerilme titreşimlerinin benzer frekanslarda absorpsiyon pikleri verdiği bilinmektedir [15].

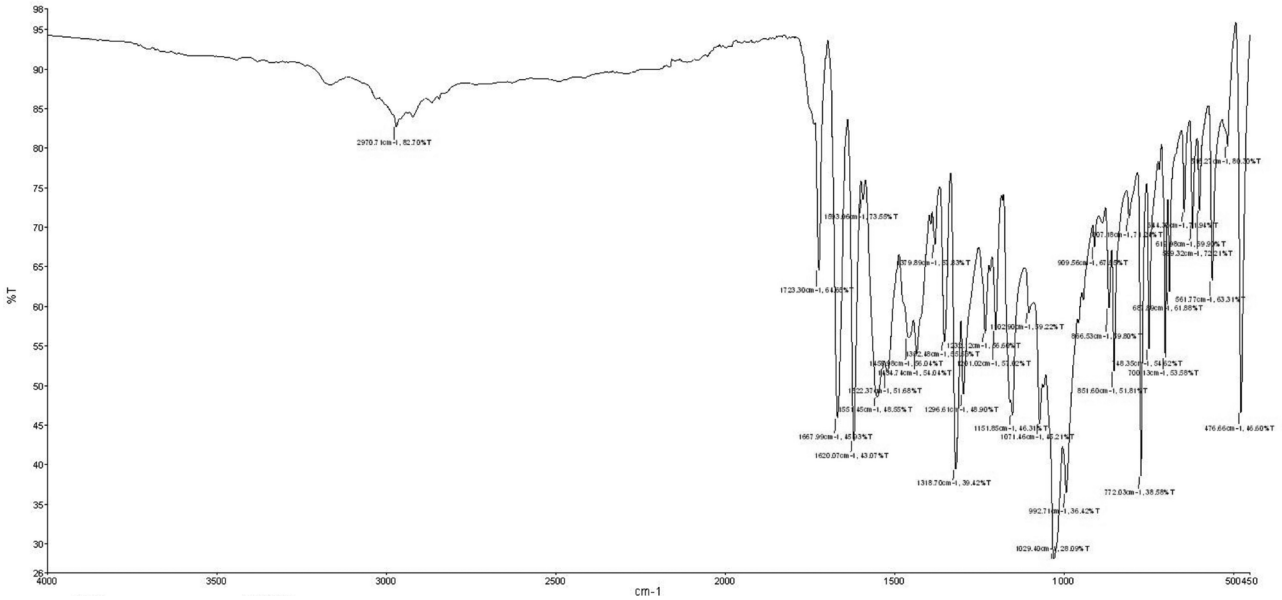
Kompleks 3'e ait ¹H NMR spektrumunda 3,5-dimetilfenil halkasındaki metil protonlarının 2,35 ppm, aromatik halkanın orto konumundaki protonlarının 7,02 ppm, para konumdaki protonun ise 7,03 ppm'de singlet olarak rezonansa geldiği tespit edilmiştir (Şekil 6). -NCH₃ gruplarının protonları 3,38 ve 3,53 ppm'de pik vermiştir. Başlangıç reaktifi olarak kullanılan bileşik 2'de 11,96 ppm görülen enamin grubunun NH protonuna ait pikin kompleks 3'e ait ¹H NMR spektrumunda



Şekil 3. Bileşik 2'nin IR spektrumu (IR spectra of compound 2).



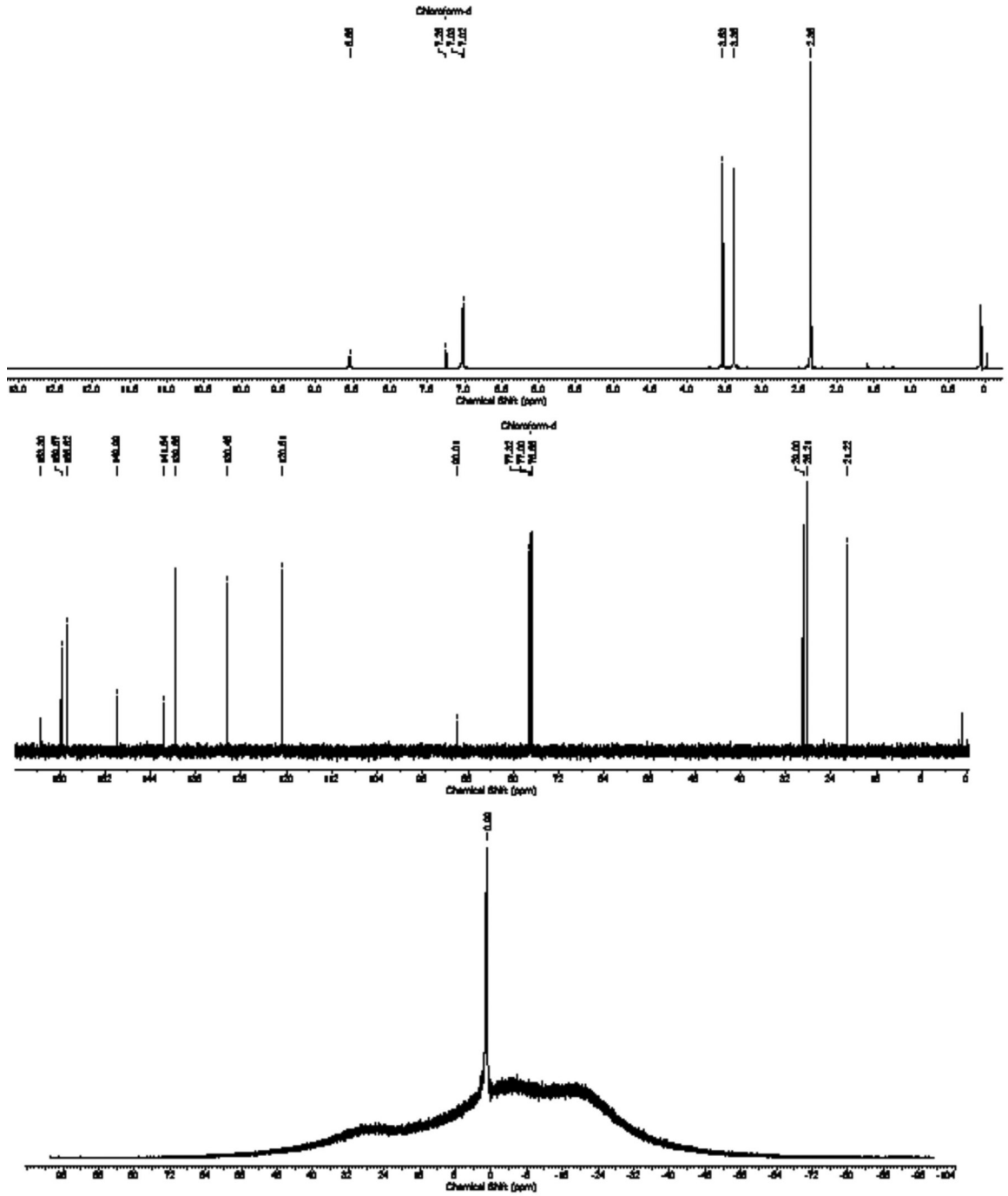
Şekil 4. Bileşik 2'nin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları (^1H and ^{13}C NMR spectra of compound 2).



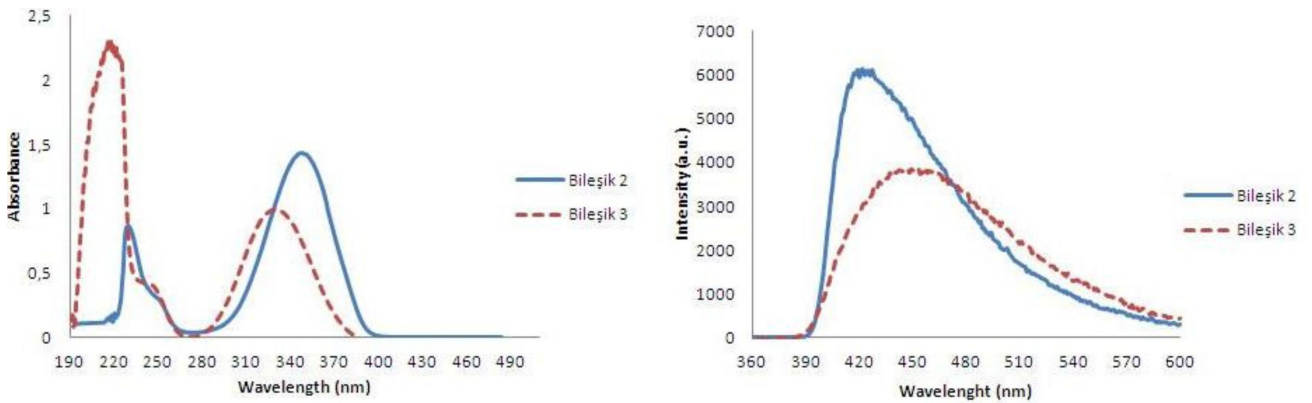
Şekil 5. Kompleks 3'ün IR spektrumu (IR spectra of complex 3).

görülmemesi BF_2 'nin deprotonasyon ile bağlandığını göstermektedir. Ayrıca enamin grubunun CH protonunun da 8,55 ppm'de singlet pik vermesi, komşu azot atomunda proton bulunmadığını kanıtlamaktadır. Kompleks 3'ün ^{13}C NMR spektrumundan yapıda kimyasal çevresi farklı on iki karbon atomu olduğu belirlenmiştir (Şekil 6). 3,5-dimetilfenil halkasındaki metil

karbonları 21,2 ppm, $-\text{NCH}_3$ gruplarının karbon atomları 28,2 ve 29,0 ppm'de rezonansa gelmiştir. $\text{C}=\text{C}$ grubunun karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri 90,0 ve 150,0 ppm olarak belirlenmiştir. Fenil halkasındaki karbon atomları 120 ile 140 ppm arasında dört adet pik vermiştir. Yapıdaki kimyasal çevresi farklı üç karbonil grubunun karbon pikleri 158,6, 159,7 ve



Şekil 6. Kompleks 3'ün ¹H, ¹³C ve ¹¹B NMR spektrumları (¹H, ¹³C and ¹¹B NMR spectra of complex 3).



Şekil 7. Bileşik 2 ve 3'ün UV/vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumları (CH₂Cl₂, 1.0x10⁻⁵ M) (UV/vis absorption and fluorescence emission spectra of 2 and 3).

163,3 ppm'de gözlenmiştir. ^{11}B NMR spektrumunda 1 ppm'de görülen kimyasal kayma değeri tetra koordine bor atomu içeren bileşikler için beklenen aralıktadır. Ayrıca bu değer benzer BF_2 kompleksleri için rapor edilmiş değerler ile örtüşmektedir [16-18].

Bileşik 2 ve 3'ün diklormetan ($1,0 \times 10^{-5}$ M) içindeki UV/vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumu Şekil 7'de görülmektedir. Bileşik 2 için 230 ve 347 nm'de, bileşik 3 için ise 216 ve 330 nm'de görülen absorpsiyon bantları $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bileşik 2 ve 3 için emisyon bantları sırasıyla 422 ve 446 nm olarak belirlenmiştir. Bileşik 3'ün emisyon bantının bileşik 2'ye göre bir miktar daha kırmızı alana kayması yapıda elektron çekici BF_2 grubunun bulunduğunu göstermektedir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada 1,3-dimetil-5-(3,5-dimetilfenil)aminometilenbarbitürik asit ve 1,3-dimetil-5-(3,5-dimetilfenil)aminometilenbarbitürat bor diflorür kompleksi sentezlenmiş, yapıları standart spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri incelenmiş ve iki bileşiğinde çözelti ortamında lüminesans özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Yapıda bulunan BF_2 grubunun emisyon bantını kırmızı alana kaydırıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca bor içeren yeni lüminesans bileşiklerin sentezlenebilmesi için barbitürat iskeletinin önemli bir potansiyele sahip olduğu ortaya konulmuştur.

Teşekkürler (Acknowledgements)

Bu çalışma Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri FEF-17020 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- Chen P. Z., Niu L. Y., Chen Y. Z., Yang Q. Z., Difluoroboron β -diketonate dyes: Spectroscopic properties and applications, *Coord. Chem. Rev.*, 350, 196-216, 2017.
- Tanaka K., Chujo Y., Recent progress of optical functional nanomaterials based on organoboron complexes with β -diketonate, ketoiminate and diiminate, *NPG Asia Mater.*, 7, e223, 2015.
- Yuan L., Lin W., Zheng K., He L., Huang W., Far-red to near infrared analyte-responsive fluorescent probes based on organic fluorophore platforms for fluorescence imaging, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 622-661, 2013.
- Turksoy A., Yildiz D., Akkaya E. U. Photosensitization and controlled photosensitization with BODIPY dyes, *Coord. Chem. Rev.*, 379, 47-64, 2019.
- Kolemen S., Akkaya E. U., Reaction-based BODIPY probes for selective bio-imaging, *Coord. Chem. Rev.*, 354, 121-134, 2018.
- Kolemen S., Cakmak Y., Ozdemir T., Erten-Ela S., Buyuktemiz M., Dede Y., Akkaya E. U., Design and characterization of Bodipy derivatives for bulk heterojunction solar cells, *Tetrahedron*, 70, 6229-6234, 2014.
- Kim S., Ohulchanskyy T. Y., Pudavar H. E., Pandey R. K., Prasad P. N., Organically modified silica nanoparticles co-encapsulating photosensitizing drug and aggregation-enhanced two-photon absorbing fluorescent dye aggregates for two-photon photodynamic therapy, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 2669-2675, 2007.
- Loudet A., Burgess K., BODIPY Dyes and their derivatives: Syntheses and spectroscopic properties, *Chem. Rev.*, 107, 4891-4932, 2007.
- Fraht D., Massue J., Ulrich G., Ziessel R., Luminescent Materials: Locking π -Conjugated and Heterocyclic Ligands with Boron(III), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 2290-2310, 2014.
- Zhang F., Liu O., Chen Y., Zhai L., Liu M., Sun J., Mi W., Sun M., Lu R., Mechanofluorochromism of D- π -A-Type difluoroboron β -carbonyl cyclic ketonate complexes that contain a carbazole unit, *Asian J. Org. Chem.*, 6, 1659-1666, 2017.
- Perumal K., Garg J. A., Blacque O, Saiganesh R., Kabilan S., Balasubramanian K. K., Venkatesan K., β -Iminoamine- BF_2 complexes: Aggregation-induced emission and pronounced effects of aliphatic rings on radiationless deactivation, *Chem. Asian J.*, 7, 2670-2677, 2012.
- Dousova H., Simunek P., Almonasy N., Ruzickova Z., Synthesis, NMR, X-ray and Uv/Vis characterization and preliminary luminescence study of some boron b-iminoenolates having 6-aminocoumarin moiety, *J. Organomet. Chem.*, 802, 60-71, 2016.
- Fırıncı E., Giziroğlu E., Celepci Barut D., Söyleyici C. H., Aygün M., Spiro copper(II)-metallacycles derived from 5-arylaminoethylene-barbituric acids: Synthesis and structural characterization, *J. Mol. Struct.*, 1137, 113-118, 2017.
- Neumann D. M., Cammarata A., Backes G., Palmer G. E., Jursic B. S., Synthesis and antifungal activity of substituted 2,4,6-pyrimidinetrione carbaldehyde hydrazones, *Bioorg. Med. Chem.*, 22, 813-826, 2014.
- Bamoniri A., Mirjalili B. B. F., Moshtael-Arani N., Nano $\text{BF}_3 \cdot \text{SiO}_2$: A green heterogeneous solid acid for synthesis of formazan dyes under solvent-free condition, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 393, 272-278, 2014.
- Bonacorso G. H., Calheiroa P. T., Acunhab V. T., Iglesiab A. B., Franceschinia Z. S., Ketzera A., Meyera R. A., Nogarac A. P., Rochac B. T. J., Zanattaa N., Martins A. P. M., Novel aryl(heteroaryl)-substituted (pyrimidyl)benzamide-based BF_2 complexes: Synthesis, photophysical properties, BSA-binding, and molecular docking analysis, *Dyes Pigm.*, 161, 396-402, 2019.
- Hisamune Y., Kim T., Nishimura K., Ishida M., Toganoh M., Mori S., Kim D., Furuta H., Switch-ON Near IR Fluorescent Dye Upon Protonation: Helically Twisted Bis(Boron Difluoride) Complex of p-Extended Corrorin, *Chem. Eur. J.*, 24, 4628-4634, 2018.
- Liu C., Zhang H., Zhao J., Synthesis, characterization and properties of furan-containing difluoroboron complexes, *RSC Adv.*, 95, 92341-92348, 2016.