

С. А. Бочкор (к.х.н., доц.), В. В. Кузнецов (д.х.н., проф.)

ГЕТЕРОАНАЛОГИ ЦИКЛОГЕКСАНА С ФРАГМЕНТОМ О–Х–О (Х=С, В, Si): СРАВНИТЕЛЬНАЯ КОНФОРМАЦИОННАЯ ДИНАМИКА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО КОЛЬЦА

Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра «Физика»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: kuzmaggy@mail.ru

S. A. Bochkor, V. V. Kuznetsov

HETEROANALOGUES OF CYCLOHEXANE WITH THE FRAGMENT O–X–O (X=C, B, Si): COMPARATIVE CONFORMATIONAL DYNAMIC OF HETEROCYCLIC RING

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: kuzmaggy@mail.ru

С помощью расчетных приближений PBE/3 ζ и riMP2/3 ζ (программное обеспечение ПРИРОДА) впервые исследована конформационная подвижность молекул гипотетического аниона: 2-Н-2[Н[–]]-1,3,2-диоксаборинана с четырехвалентным атомом бора – как дополнительный пример в ряду других гетероаналогов циклогексана с фрагментом О–Х–О: 1,3-диоксана, 1,3-диокса-2-силациклогексана и 2-Н-1,3,2-диоксаборинана. Показано, что для всех соединений характерна интерконверсия кольца *кресло-кресло* либо *софа-софа*. Установлено, что мера конформационной подвижности – потенциальный барьер этого процесса, $\Delta G_{298}^\ddagger$ – в случае тетраэдрической конфигурации атома Х определяется главным образом длинами связей в гетероатомном фрагменте молекул исследуемых соединений. Максимальное значение $\Delta G_{298}^\ddagger$ наблюдается для 1,3-диоксана, далее в порядке убывания следуют 2-Н-2[Н[–]]-1,3,2-диоксаборинан и 1,3-диокса-2-силациклогексан.

Ключевые слова: 1,3,2-диоксаборинан; 2-Н-2[Н[–]]-1,3,2-диоксаборинан; 1,3-диоксан; 1,3-диокса-2-силациклогексан; квантово-химическое приближение; компьютерное моделирование; конфигурация атома; конформационный анализ

Представители шестичленных насыщенных гетероциклических соединений являются значимыми объектами исследования в органической химии. В частности, 1,3-диоксаны широко используются в качестве реагентов тонкого органического синтеза^{1–6}, включая создание жидкокристаллических композиций^{7,8}, а также проектирование биоактивных веществ^{9–11}, и относятся к класси-

Using the PBE/3 ζ and riMP2/3 ζ calculations (PRIRODA software), the conformational mobility of molecules of the hypothetical anion 2-H-2[Н[–]]-1,3,2-dioxaborinane with a tetravalent boron atom was studied for the first time – in comparison with other heteroanalogues of cyclohexane with an O–X–O fragment: 1,3-dioxane, 1,3-dioxa-2-silacyclohexane and 2-H-1,3,2-dioxaborinane. It was established that all compounds are characterized by the *chair-chair* or *sofa-sofa* interconversion of the ring. The measure of conformational mobility – the potential barrier of this process, $\Delta G_{298}^\ddagger$ – in the case of the tetrahedral configuration of atom X is determined mainly by the lengths of the bonds in the heteroatomic fragment of the molecules under study. The maximum value $\Delta G_{298}^\ddagger$ is observed for 1,3-dioxane, then in descending order follow 2-H-2[Н[–]]-1,3,2-dioxaborinane and 1,3-dioxa-2-silacyclohexane.

Key words: computer simulation; configuration of atom; conformational analysis; 2-H-1,3,2-dioxaborinane; 2-H-2[Н[–]]-1,3,2-dioxaborinane; 1,3-dioxane; 1,3-dioxa-2-silacyclohexane; quantum chemical approximation

ческим объектам конформационного анализа^{12–16}. Замещенные 1,3,2-диоксаборинаны играют важную роль в стереоселективном синтезе замещенных алиловых спиртов и полиенов в результате разнообразных реакций борилирования и кросс-сочетания^{17–21}, а также отличаются уникальными особенностями строения (электронные и стерические внутримолекулярные взаимодействия)^{14,22–24}. 1,3-Диокса-2-силациклогексаны имеют ограни-

Дата поступления 12.10.25

ченную область применения из-за склонности к самопроизвольной полимеризации²⁵. Тем не менее, они актуальны в качестве агентов сополимеризации, защитных фрагментов и структурирующих добавок²⁶, а также при получении других гетероциклов^{27–29}.

Многие уникальные в практическом отношении свойства органических соединений в значительной мере определяются их строением. Хорошо известно, что незамещенные молекулы гетероаналогов циклогексана с фрагментом O–X–O (X = CH₂, SiH₂ и B–H) при комнатной температуре пребывают в состоянии быстрой в шкале времен ЯМР интерконверсии кольца^{12–14}. Ее количественной мерой является величина потенциального барьера инверсии $\Delta G^{\ddagger}_{298}$ между двумя альтернативными конформерами *кресла* либо – для 2-Н-1,3,2-диоксаборинана – *софы*. Известно также, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) 1,3-диоксана **1** в качестве стационарных точек содержит конформеры *кресла* и инвертированного *кресла*, *K* и *K** (главный минимум), а также промежуточные минимумы *2,5-твист* (*2,5-T*) и *1,4-твист* (*1,4-T*) и переходные состояния: ПС-1 и ПС-2 (практически вырожденные по энергии формы *полукресла*, *ПК*), а также ПС-3 (конформация несимметричной ванны НВ) (схема 1)¹⁴.

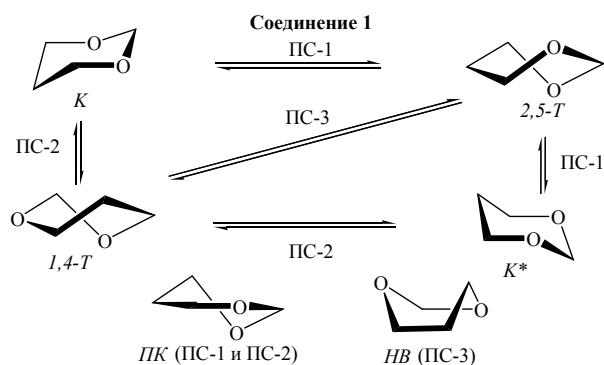


Схема 1

В работах^{30, 31} на основании данных ЯМР ¹H и ¹³C показано, что в зависимости от числа, природы и положения заместителей для 1,3-диокса-2-силациклогексанов характерно равновесие между двумя инвертомерами кресла с довольно низким барьером, либо наличие преимущественного конформера кресла, в отдельных случаях с предполагаемым вкладом гибких форм. Наличие уплощенного в эфирной части кольца кресла подтверждается и данными метода дифракции электронов³². Согласно результатам квантовохимических расчетов, для 1,3-диокса-2-силациклогексана **2** в процессе интерконверсии между формами кресла участвует только один промежуточный минимум: кон-

формер *2,5-T* через переходное состояние ПС-4, близкое к несимметричной ванне (схема 2)¹⁴.

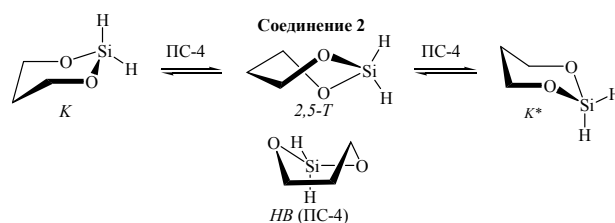


Схема 2

Для 1,3,2-диоксаборинана **3** процесс интерконверсии идет между двумя конформерами *софы* (*C*) через переходное состояние ПС-5, отвечающее форме *2,5-T* (схема 3)¹⁴.



Схема 3

Однако гетероатом бора, являясь кислотным по Льюису²³, может легко присоединять нуклеофильную группу, в частности, гидрид-ион H[–], с формированием аниона **4** или 2-Н-2-[H[–]]-1,3,2-диоксаборинана с тетраэдрическим атомом бора (схема 4).

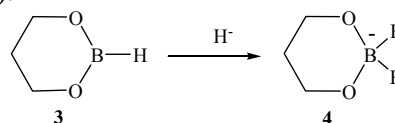


Схема 4

Соединения подобного рода в свободном виде должны существовать в виде солей, но до настоящего времени они неизвестны. В литературе разных лет фигурируют лишь отдельные примеры цвиттерионных циклических борных эфиров с тетраэдрическим атомом бора, в частности, структуры **A**³³, **B**³⁴ и **B**³⁵ (схема 5).

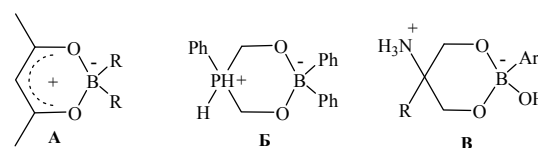


Схема 5

При этом конформационные свойства эфира **4** в силу ряда причин должны заметно отличаться от своего аналога **3** с трехвалентным атомом бора. С другой стороны, ключевым вопросом стереохимии гетероаналогов циклогексана с фрагментом O–X–O является оценка влияния конфигурации атома X на конформационную подвиж-

ность таких систем. В связи с этим целью настоящей работы является конформационный анализ молекулы аниона **4** в сравнении с данными для соединений **1–3** с помощью DFT-расчетного приближения PBE/3 ζ , а также метода теории возмущений второго порядка Меллера-Плессе riMP2/3 ζ в рамках пакета квантовохимических программ ПРИРОДА³⁶.

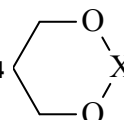
Методика расчетов

Первоначальная оптимизация геометрии конформеров соединений **1–4** осуществлялась в рамках программного обеспечения HyperChem 8.0 (полуэмпирический метод PM3)³⁷, и далее – с помощью приближений PBE/3 ζ и riMP2/3 ζ (программное обеспечение ПРИРОДА, версия 16³⁶). Метод PBE, основанный на принципе обобщенного градиентного приближения (GGA), хорошо рекомендовал себя при анализе различных моле-

кулярных систем³⁸. Метод теории возмущений второго порядка Меллера-Плессе MP2 повышает точность расчета за счет добавления эффектов электронной корреляции и часто используется для анализа относительно небольших молекулярных систем³⁹. Базисный набор тройного валентного расщепления 3 ζ , разработанный Д.Н. Лайковым⁴⁰, является полноэлектронным нерелятивистским атомным базисом гауссового типа, содержащим ускоряющую **aux**-часть и поляризационные функции. Моделирование интерконверсии цикла проводилось путем сканирования соответствующих внутрициклических торсионных углов (рис. 1). Значения потенциальных барьеров установлены с помощью процедуры поиска переходных состояний в рамках программного обеспечения ПРИРОДА. Принадлежность стационарных точек ППЭ к переходному состоянию подтверждалась наличием одной мнимой частоты в соответствующем гессиане, а к минимуму – отсутствием

Таблица 1

Параметры конформационной динамики соединений **1–4**



X	Конформер	Метод расчета	ΔG^0_{298} ($\Delta G^{\ddagger}_{298}$) ккал/моль	ΔS^0_{298} ($\Delta S^{\ddagger}_{298}$) кал/моль·К
CH ₂	K	PBE/3 ζ	0	0
	2,5-T		5.02	1.95
	1,4-T		5.52	2.39
	ПС K-2,5-T		(9.59)	(1.48)
	ПС K-1,4-T		(9.68)	(1.18)
	ПС 2,5-T-1,4-T		(6.60)	(-1.27)
	K	riMP2/3 ζ	0	0
	2,5-T		4.66	1.71
	1,4-T		5.59	1.85
	ПС K-2,5-T		(10.54)	(0.69)
	ПС K-1,4-T		(10.54)	(0.69)
	ПС 2,5-T-1,4-T		(6.69)	(-1.29)
SiH ₂	K	PBE/3 ζ	0	0
	2,5-T		3.39	0.92
	ПС K-2,5-T		(4.17)	(-2.37)
	K	riMP2/3 ζ	0	0
	2,5-T		3.24	0.20
	ПС K-2,5-T		(4.60)	(-1.45)
B-H	C	PBE/3 ζ	0	0
	ПС C-C		(7.16)	(-0.71)
	C	riMP2/3 ζ	0	0
	ПС C-C		(7.87)	(-1.48)
BH ₂ ⁻	K	PBE/3 ζ	0	0
	2,5-T		4.08	1.87
	1,4-T		5.28	2.76
	ПС K-2,5-T		(7.63)	(0.78)
	ПС K-1,4-T		(7.60)	(0.84)
	ПС 2,5-T-1,4-T		(7.60)	(0.83)
	K	riMP2/3 ζ	0	0
	2,5-T		3.80	1.50
	1,4-T		5.37	2.09
	ПС K-2,5-T		(8.61)	(0.71)
	ПС K-1,4-T		(8.61)	(0.71)
	ПС 2,5-T-1,4-T		(8.61)	(0.71)

мнимых частот. Расчетная погрешность оптимизации энергии составила 0.01 ккал/моль.

Обсуждение результатов

Данные расчетов соединений **1–4** представлены в табл. 1. В первую очередь следует отметить, что оба использованных расчетных приближения дают вполне согласующиеся друг с другом результаты. Для впервые исследуемого аниона борного эфира **4** путь инверсии цикла $K \leftrightarrow K^*$ аналогичен наблюдаемому для 1,3-диоксана **1** (схема 1) и предполагает существование на ППЭ двух промежуточных минимумов. При этом в обоих случаях наиболее близкой по энергии к креслу является форма 2,5-*T*, а самой лабильной остается конформация 1,4-*T*. Диоксан **1** характеризуется максимальным среди всех исследованных соединений значением потенциального барьера инверсии $\Delta G^\ddagger_{298}$ (9.6–10.5 ккал/моль), что хорошо согласуется с данными эксперимента для этого соединения (9–10 ккал/моль)¹².

1,3-Диокса-2-силациклогексан **2**, напротив, демонстрирует самое низкое значение $\Delta G^\ddagger_{298}$ (4.2–4.6 ккал/моль), в целом типичное для соединений этого класса^{30, 31}. Введение в шестичленный цикл атома кремния, проявляющего сильный индуктивный электронодонорный эффект и обладающего вакантными *d*-орбиталями, приводит к формированию более протяженных связей в гетероатомной части кольца: длина связи Si–O (1.651 Å³²) заметно превышает длину C–O связи в 1,3-диоксанах (1.390–1.420 Å^{12, 16}). В результате этого заметно понижаются энергетические барьеры интерконверсии кремнийсодержащих гетероциклов, а также повышается роль стереоэлектронных эффектов в их молекулах⁴¹. Вероятно, всем этим обусловлена еще одна важная особенность конформационных свойств эфира **2**: сближение энергий кресла и 2,5-*T* конформера по сравнению с диоксаном **1** (табл. 1).

Незамещенный 1,3,2-диоксаборинан **3**, существующий только при температурах ниже –100 °С²³, характеризуется расчетной величиной $\Delta G^\ddagger_{298}$, не превышающей 7.9 ккал/моль (табл. 1), что находится в хорошем согласии с данными эксперимента для соединений этого класса (7–8 ккал/моль)^{14, 24}. Это обусловлено частично двойным характером В–О связи из-за *p*- π сопряжения *n*-электронных пар кислорода с вакантной орбиталью атома бора²³. Однако переход к аниону **4** такое взаимодействие обнуляет и приводит, как уже отмечалось выше, к более развитой ППЭ, аналогичной диоксану **1**. При этом закономерно нарушается симметрия кривой зависимости потенциальной энергии аниона **4** от внутрициклического торсион-

ного угла (рис. 1), становясь идентичной кривой, полученной для диоксана **1**.

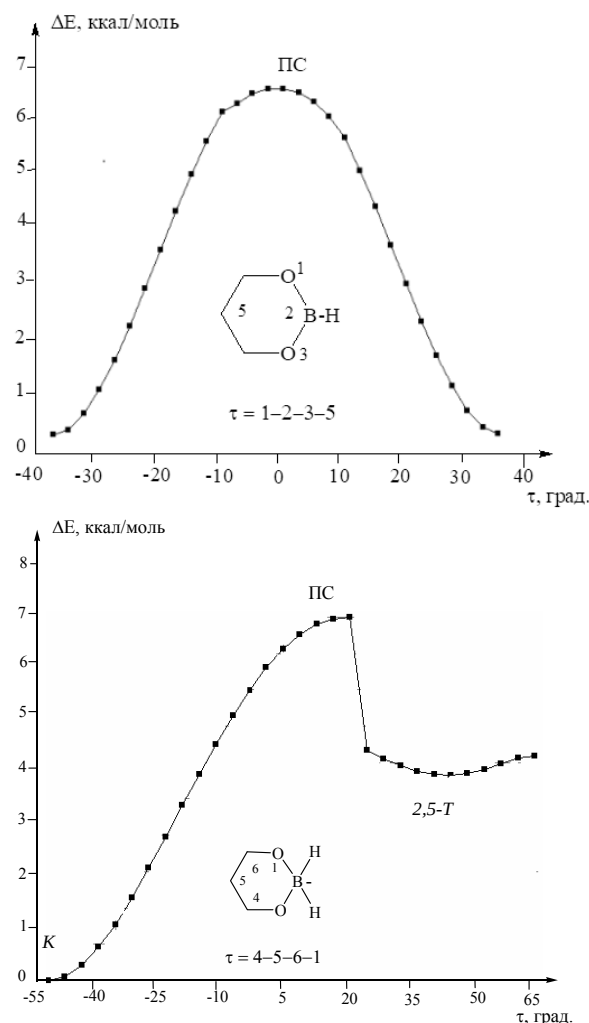


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии эфиров **3** и **4** от величины торсионного угла τ (при 0 К)

В то же время потенциальный барьер инверсии кольца соединения **4** оказывается промежуточным между борным эфиром **3** и диоксаном **1**, оставаясь при этом на 1–2 ккал/моль ниже последнего. Вероятной причиной этого, как и в случае эфира **2**, является увеличение расчетных длин связей в гетероатомном фрагменте аниона **4** по сравнению с диоксаном **1** (схема 6).

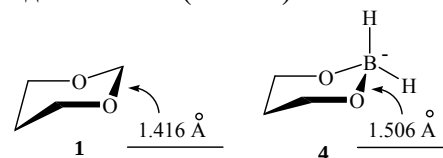


Схема 6

Еще одним следствием возрастания длин связей в циклическом сегменте молекулы аниона **4** является сближение энергий конформеров *K* и 2,5-*T* сравнительно с диоксаном **1** и аналогичное наблюдаемому для кремниевого эфира **2** (табл. 1).

Следует также отметить, что вклад энтропийного фактора в конформационную динамику молекул соединений **1–4** относительно невелик; при этом энтропия активации $\Delta S^\ddagger_{298}$ за редкими исключениями остается положительной величиной (табл.1).

Таким образом, исследование конформационной динамики молекул гетероаналогов циклогексана с фрагментом O–X–O **1–4** показало, что

конформационные свойства впервые изученного циклического борного аниона **4** логично укладываются в общую закономерность, присущую соединениям **1** и **2**: в случае тетраэдрической конфигурации атома X доминирующим фактором, влияющим на величину потенциального барьера интерконверсии цикла, являются длины связей в гетероатомной части кольца.

Литература

1. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. М.: ВИНТИ, 1979.– Т.5.– 288 с.
2. Ram V.J., Sethi A., Nath M., Pratar R. The chemistry of heterocycles. Chemistry of six- to eight-membered N, O, S, P and Se heterocycles.– Amsterdam: Elsevier Publ., 2019.– Pp.340-392.
3. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С. Синтез, строение и превращение циклических формалей глицерина // Изв. АН. Сер. хим.– 2015.– №9.– С.2095-2099.
4. Раскильдина Г.З., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Спирихин Л.В., Злотский С.С. Синтез и некоторые реакции формалей полиолов // ЖОХ.– 2020.– Т.90, №1.– С.3-9.
5. Janssens J., Risseuw M.D.P., Eycken J.V., Calenbergh S.V. Regioselective ring opening of 1,3-dioxane-type acetals in carbohydrates // Eur. J. Org. Chem.– 2018.– V.2018.– Pp.6405-6431.
6. Asare-Nkansah S., Wunsch B. Double intramolecular transacetalization of polyhydroxy acetals: synthesis of conformationally-restricted 1,3-dioxanes with axially-oriented phenyl moiety // Molecules.– 2016.– V.21.– Art.no.1503.
7. Maebayashi H., Fuchigami T., Gotoh Y., Inoue M. Stereoselective acetalization for the synthesis of liquid-crystal compounds possessing a *trans*-2,5-disubstituted 1,3-dioxane ring with saturated aqueous solutions of inorganic salts // Org. Process Res. Dev.– 2019.– V.23.– Pp.477-483.
8. Hobbs J., Gibb C.J., Mandle R.J. Emergent antiferroelectric ordering and the coupling of liquid crystalline and polar order // Small Sci.– 2024.– Art.no.2400189.
9. Pingali H., Jain M., Shah S., Basu S., Makadia P., Goswami A., Zaware P., Patil P., Godha A., Giri S., Goel A., Patel M., Patel H., Patel P. Discovery of a highly orally bioavailable c-5-[6-(4-metyhanesulfonyloxyphenyl)hexyl]-2-methyl-1,3-dioxane-R-2-carboxylic acid as a potent hypoglycemic and hypolipidemic agent // Bioorg. Med. Chem. Lett.– 2008.– V.18.– Pp.5586-5590.
10. Aoki T., Asaki T., Hamamoto T., Sugiyama Y., Ohmachi S., Kuwabara K., Murakami K., Todo M. Discovery of a novel class of 1,3-dioxane-2-carboxylic acid derivatives as subtype-selective peroxisome proliferator-activated receptor α (PPAR α) agonists // Bioorg. Med. Chem. Lett.– 2008.– V.18.– Pp.2128-2132.
11. Тугарова А.В., Казакова А.Н., Камнев А.А., Злотский С.С. Синтез и бактерицидная активность замещенных циклических ацеталей // ЖОХ.– 2014.– Т.84.– С.1652-1655.

References

1. Rakhmankulov D.L., Karakhanov R.A., Zlotskii S.S., Kantor E.A., Imashev Y.B., Syркиn A.M. *Itogi nauki i tekhniki. Tekhnologiya organicheskikh veshchestv* [Results of Science and Technology. Technology of Organic Compounds]. Moscow, VINITI Publ., 1979, vol.5, 288 p.
2. Ram V.J., Sethi A., Nath M., Pratar R. [The chemistry of heterocycles. Chemistry of six- to eight-membered N, O, S, P and Se heterocycles]. Amsterdam, Elsevier Publ., 2019, pp.340-392.
3. Raskil'dina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotskij S.S. [Synthesis, structure, and transformations of cyclic glycerol formals]. *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol.64, pp.2095-2099.
4. Raskil'dina G.Z., Dzhumaev S.S., Borisova Y.G., Zlotsky S.S., Spirikhin L.V. [Synthesis and some reactions of polyols formals]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol.90, pp.1-6.
5. Janssens J., Risseuw M.D.P., Eycken J.V., Calenbergh S.V. [Regioselective ring opening of 1,3-dioxane-type acetals in carbohydrates]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, vol.2018, pp.6405-6431.
6. Asare-Nkansah S., Wunsch B. [Double intramolecular transacetalization of polyhydroxy acetals: synthesis of conformationally-restricted 1,3-dioxanes with axially-oriented phenyl moiety]. *Molecules*, 2016, vol.21, 1503-№статья.
7. Maebayashi H., Fuchigami T., Gotoh Y., Inoue M. [Stereoselective acetalization for the synthesis of liquid-crystal compounds possessing a *trans*-2,5-disubstituted 1,3-dioxane ring with saturated aqueous solutions of inorganic salts]. *Org. Process Res. Dev.*, 2019, vol.23, pp.477-483.
8. Hobbs J., Gibb C.J., Mandle R.J. [Emergent antiferroelectric ordering and the coupling of liquid crystalline and polar order]. *Small Sci.*, 2024, Art.no.2400189.
9. Pingali H., Jain M., Shah S., Basu S., Makadia P., Goswami A., Zaware P., Patil P., Godha A., Giri S., Goel A., Patel M., Patel H., Patel P. [Discovery of a highly orally bioavailable c-5-[6-(4-metyhanesulfonyloxyphenyl)hexyl]-2-methyl-1,3-dioxane-R-2-carboxylic acid as a potent hypoglycemic and hypolipidemic agent]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2008, vol.18, pp.5586-5590.
10. Aoki T., Asaki T., Hamamoto T., Sugiyama Y., Ohmachi S., Kuwabara K., Murakami K., Todo M. [Discovery of a novel class of 1,3-dioxane-2-carboxylic acid derivatives as subtype-selective peroxisome proliferator-activated receptor α (PPAR α) agonists]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2008, vol.18, pp.2128-2132.
11. Tugarova A.V., Kazakova A.N., Kamnev A.A., Zlotskii S.S. [Synthesis and bactericidal activity of substituted cyclic acetals]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol.84, pp.1930-1933.

12. Внутреннее вращение молекул. Ред. В.Дж. Орвилл-Томас. – М.: Мир, 1977. – С.355-391.
13. Kleinpeter E. Conformational analysis of saturated heterocyclic six-membered rings // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 2004. – V.86. – Pp.41-127.
14. Кузнецов В.В. Компьютерное моделирование конформационных превращений 1,3-диоксанов и их 2-гетероаналогов с атомами кремния и бора // *ЖОрХ.* – 2014. – Т. 50, №9. – С.1247-1265.
15. Pihlaja K., Kivela H., Vainiotalo P., Steele W.V. Enthalpies of combustion and formation of severely crowded methyl-substituted 1,3-dioxanes. The magnitudes of 2,4- and 4,6-diaxial Me,Me-interactions and the chair-2,5-twist energy difference // *Molecules.* – 2020. – V.25. – Art.no.2762.
16. Khazhiev Sh.Yu., Khusainov M.A., Khalikov R.A., Kataev V.A., Tyumkina T.V., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kuznetsov V.V. Structure and conformational analysis of 5,5-bis(bromomethyl)-2-trichloromethyl-1,3-dioxane by XRD, NMR and computer simulation // *J. Mol. Struct.* – 2022. – V.1254. – Art.no.132326.
17. Madden K.S., Laroche B., David S., Batsanov A.S., Thompson D., Knowles J.P., Whiting A. Approaches to styrenyl building blocks for the synthesis of polyene xanthomonadin and its analogues // *Eur. J. Org. Chem.* – 2018. – №38. – Pp.5312-5322.
18. Yus M., Gonzalez-Gomez J.C., Foubelo F. Diastereoselective allylation of carbonyl compounds and imines: Application to the synthesis of natural products // *Chem. Rev.* – 2013. – V.113. – Pp.5595-5698.
19. Madden K.S., Knowles J.P., Whiting A. A low temperature, vinylboronate ester-mediated, iterative crosscoupling approach to xanthomonadin polyenyl pigment analogues // *Tetrahedron.* – 2019. – V.75. – Art.no.130657.
20. Madden K.S., Johhoo H.R.E., Conradi F.D., Knowles J.P., Mullineaux C.W., Whiting A. Using Nature's polyenes as templates: studies of synthetic xanthomonadin analogues and realizing their potential as antioxidants // *Org. Biomol. Chem.* – 2019. – V.17. – Pp.3752-3759.
21. Cubinak M., Edlova T., Polak P., Tobrman T. Indolylboronic acids: preparation and applications // *Molecules.* – 2019. – V.24. – Art.no.3523.
22. Ito M., Tanaka A., Hatakeyama K., Kano E., Higuchi K., Sugiyama S. One-pot generation of benzyne from 2-aminophenylboronates via a Rh(II)-catalyzed N-H amination/oxidation/elimination cascade process // *Org. Chem. Front.* – 2020. – V.7. – Pp.64-68.
23. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова думка. – 1988. – 160 с.
24. Кузнецов В.В. Успехи органического катализа и химии гетероциклов. – М.: Химия, 2006. – С.336-355.
25. Cragg R., Lane R. Contributions to group IV organometallic compounds. V. Organo-1,3,2-dioxasilacyclohexanes // *J. Organometal. Chem.* – 1984. – V.268. – Pp.1-3.
26. Mori Y., Hayashi H. J. Practical synthesis of 1,3-O-di-tert-butylsilylene-protected d- and l-erythritols as a four-carbon chiral building block // *J. Org. Chem.* – 2001. – V.66. – Pp.8666-8668.
27. Silcox C. M., Zuckerman J. J. Transformations of heterocycles. The conversion of cyclic esters of silicon into their phosphorus (III) and phosphorus (V) analogs in one step // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – Pp.168-169.
12. [Internal Rotation in Molecules]. Orville-Thomas, W.J. (Ed.) London, New York, Wiley-Interscience Publ., 1974, 606 p.
13. Kleinpeter E. [Conformational analysis of saturated heterocyclic six-membered rings]. *Adv. Heterocycl. Chem.*, 2004, vol.86, pp.41-127.
14. Kuznetsov V.V. [Computer simulation of conformational transformations of 1,3-dioxanes and their 2-sila and 2-bora analogs]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2014, vol.50, pp.1227-1246.
15. Pihlaja K., Kivela H., Vainiotalo P., Steele W.V. [Enthalpies of combustion and formation of severely crowded methyl-substituted 1,3-dioxanes. The magnitudes of 2,4- and 4,6-diaxial Me,Me-interactions and the chair-2,5-twist energy difference]. *Molecules*, 2020, vol.25, Art.no.2762.
16. Khazhiev Sh.Yu., Khusainov M.A., Khalikov R.A., Kataev V.A., Tyumkina T.V., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kuznetsov V.V. [Structure and conformational analysis of 5,5-bis(bromomethyl)-2-trichloromethyl-1,3-dioxane by XRD, NMR and computer simulation]. *J. Mol. Struct.*, 2022, vol.1254, Art.no.132326.
17. Madden K.S., Laroche B., David S., Batsanov A.S., Thompson D., Knowles J.P., Whiting A. [Approaches to styrenyl building blocks for the synthesis of polyene xanthomonadin and its analogues]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, N 38, pp.5312-5322.
18. Yus M., Gonzalez-Gomez J.C., Foubelo F. [Diastereoselective allylation of carbonyl compounds and imines: Application to the synthesis of natural products]. *Chem. Rev.*, 2013, vol.113, pp.5595-5698.
19. Madden K.S., Knowles J.P., Whiting A. [A low temperature, vinylboronate ester-mediated, iterative crosscoupling approach to xanthomonadin polyenyl pigment analogues]. *Tetrahedron*, 2019, vol.75, Art.no.130657.
20. Madden K.S., Johhoo H.R.E., Conradi F.D., Knowles J.P., Mullineaux C.W., Whiting A. [Using Nature's polyenes as templates: studies of synthetic xanthomonadin analogues and realizing their potential as antioxidants]. *Org. Biomol. Chem.*, 2019, vol.17, pp.3752-3759.
21. Cubinak M., Edlova T., Polak P., Tobrman T. [Indolylboronic acids: preparation and applications]. *Molecules*, 2019, vol.24, Art.no.3523.
22. Ito M., Tanaka A., Hatakeyama K., Kano E., Higuchi K., Sugiyama S. [One-pot generation of benzyne from 2-aminophenylboronates via a Rh(II)-catalyzed N-H amination/oxidation/elimination cascade process]. *Org. Chem. Front.*, 2020, vol.7, pp.64-68.
23. Gren A.I., Kuznetsov V.V. *Khimiya tsiklicheskih efirov bornykh kislot* [Chemistry of cyclic esters of boronic acids]. Kiev: Naukova dumka Publ., 1988, 160 p.
24. Kuznetsov V.V. *Uspekhi organicheskogo kataliza i khimii geterotsiklov* [Advances of organic catalysis in the chemistry of heterocycles]. Moscow, Khimiya Publ., 2006, pp.336-355.
25. Cragg R., Lane R. [Contributions to group IV organometallic compounds. V. Organo-1,3,2-dioxasilacyclohexanes]. *J. Organometal. Chem.*, 1984, vol.268, pp.1-3.
26. Mori Y., Hayashi H. J. [Practical synthesis of 1,3-O-di-tert-butylsilylene-protected d- and l-erythritols as a four-carbon chiral building block]. *J. Org. Chem.*, 2001, vol.66, pp.8666-8668.
27. Silcox C. M., Zuckerman J. J. [Transformations of heterocycles. The conversion of cyclic esters of silicon

28. Кузнецов В.В., Грень А.И., Ларионов В. И., Мусави-
ров Р.С. Реакция замещенных 2-сила-1,3-диокса-
циклогексанов с эфирами алкилборных кислот // *Укр. хим. ж.*– 1991.– Т.57.– С.868-870.
29. Кузнецов В.В. Взаимодействие 2,2,4,5-тетраметил-
1,3-диокса-2-сила-циклогексана с диизобутиловым
эфиром изобутилборной кислоты // *ЖОрХ.*–
1997.– Т.33.– С.1757-1758.
30. Гвоздик С.В., Гальченко Е.П., Мусавилов Р.С. Не-
которые вопросы синтеза и стереохимии замещен-
ных 1,3-диокса-2-силациклогексанов. V. Замещен-
ные 2-хлор-1,3-диокса-2-силациклогексаны // *ЖОХ.*– 1996.– Т.66.– С.804-807.
31. Кузнецов В.В., Бочкор С. А. Квантовохимическое
исследование конформационного состава стерео-
изомеров 2,2,4,5-тетраметил-1,3-диокса-2-сила-
циклогексана // *ЖСХ.*– 2001.– Т.42.– С.173-178.
32. Shultz G., Gergo E., Kolonits M., Hargittai I. Molecular structure of 2,2-dimethyl-1,3-dioxo-2-silacyclohexane from gas phase electron diffraction // *J. Mol. Struct.*– 1993.– V.295.– Pp.143-146.
33. Boese R., Koster R., Yalpani M. The colour of chelates
of boron. An X-ray structural investigation of bis(4-
methylphenyl)boryl and 9-borabicyclo-[3.3.1]nonyl
acetylacetonates // *Chem. Ber.*– 1985.– V.118.–
Pp.670-675.
34. Ерастов О.А., Никонов Г.Н. Функционально заме-
щенные фосфины и их производные. – М.: Наука,
1986. – С.75-76.
35. Leon-Negrete A., Villamil-Ramos R., Sanchez-Portillo
P., Gonzalez-Hernandez A., Barba V. Six-membered
heterocyclic boronate esters. Synthesis and structural
analysis // *J. Mex. Chem. Soc.*– 2022.– V.66, №4.–
Pp.421-432.
36. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-хи-
мических программ «ПРИРОДА-04». Новые воз-
можности исследования молекулярных систем с
применением параллельных вычислений // *Изв.
АН. Сер. хим.*– 2005.– №3.– С.804-810.
37. HyperChem 8.01. Trial version. www.hyper.com.
38. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized
gradient approximation made simple. // *Phys. Rev.
Lett.*– 1996.– V.77.– Pp.3865-3868.
39. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. MP2 energy
evaluation by direct methods // *Chem. Phys. Lett.*–
1988.– V.153, №6.– Pp.503-506.
40. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional
exchange-correlation terms using the expansion of the
electron density in auxiliary basis sets // *Chem. Phys.
Lett.*– 1997.– V.281, №1-3.– Pp.151-156.
41. Shainyan, B.A., Kleinpeter E. Silacyclohexanes and
silaheterocyclohexanes – why are they so different
from other heterocyclohexanes? // *Tetrahedron.*–
2013.– V.69.– Pp.5927-5936.
- into their phosphorus (III) and phosphorus (V)
analogs in one step]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol.88,
pp.168-169.
28. Kuznetsov V.V., Gren A.I., Larionov V.I., Musavirov R.S.
*Reaktsiya zameshennykh 1,3-dioxo-2-silacyclohtxanov s
alkylboronovymi efirami* [Reaction of substituted 1,3-
dioxo-2-silacyclohexanes with alkylboronic esters].
Ukrainskiy khimicheskii zhurnal [Ukrainian Chemical
Journal], 1991, vol.57, pp.868-870.
29. Kuznetsov V.V. [Interaction of 2,2,4,5-tetramethyl-1,3-
dioxo-2-silacyclohexane with isobutyl ester of isobutyl-
boronic acid]. *Russ. J. Org Chem.*, 1997, vol.33, p. 1674.
30. Gvozdk S.V., Galchenko E.P., Musavirov R.S. [Some
questions of synthesis and stereochemistry of substi-
tuted 1,3-dioxo-2-silacyclohexanes V. Substituted 2-
chloro-1,3-dioxo-2-silacyclohexanes]. *Russ. J. Gen.
Chem.*, 1996, vol.66, pp.784-787.
31. Kuznetsov V.V., Bochkor S.A. [Quantum-chemical
study of the conformational composition of 2,2,4,5-
tetramethyl-1,3-dioxo-2-silacyclohexane stereoisomers].
J. Struct. Chem., 2001, vol.42, no.1, pp.144-148.
32. Shultz G., Gergo E., Kolonits M., Hargittai I.
[Molecular structure of 2,2-dimethyl-1,3-dioxo-2-
silacyclohexane from gas phase electron diffraction]. *J.
Mol. Struct.*, 1993, vol.295, pp.143-146.
33. Boese R., Koster R., Yalpani M. [The colour of chelates of
boron. An X-ray structural investigation of bis(4-
methylphenyl)boryl and 9-borabicyclo- [3.3.1]nonyl
acetylacetonates]. *Chem. Ber.*, 1985, vol.118, pp.670-675.
34. Erastov O.A., Nikonov G.N. *Funktsionalno
zameshennye fosfiny i ikh proizvodnye* [Functionally
substituted phosphines and their derivatives].
Moscow, Nauka Publ., 1986, pp.75-76.
35. Leon-Negrete A., Villamil-Ramos R., Sanchez-Portillo P.,
Gonzalez-Hernandez A., Barba V. [Six-membered hete-
rocyclic boronate esters. Synthesis and structural ana-
lysis]. *J. Mex. Chem. Soc.*, 2022, vol.66, no.4, pp.421-432.
36. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. [PRIRODA-04: A
quantum-chemical program suite. New possibilities in
the study of molecular systems with the application of
parallel computing]. *Russ. Chem. Bull.*, 2005, vol.54,
pp.820-826.
37. HyperChem 8.01. Trial version. www.hyper.com.
38. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. [Generalized
gradient approximation made simple]. *Phys. Rev. Lett.*,
1996, vol.77, pp.3865-3868.
39. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. [MP2 energy
evaluation by direct methods]. *Chem. Phys. Lett.*, 1988,
vol.153, no.6, pp.503-506.
40. Laikov D.N. [Fast evaluation of density functional
exchange-correlation terms using the expansion of the
electron density in auxiliary basis sets]. *Chem. Phys.
Lett.*, 1997, vol.281, no.1-3, pp.151-156.
41. Shainyan B.A., Kleinpeter E. [Silacyclohexanes and
silaheterocyclohexanes – why are they so different
from other heterocyclohexanes?]. *Tetrahedron*, 2013,
vol.69, pp.5927-5936.