

**БОРАЗОТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИИ БОРНОЙ
И БОРОНОВЫХ КИСЛОТ С АМИНАМИ****С.В. Строкова, М.А. Ленский**

Светлана Владимировна Строкова (ORCID 0009-0008-3292-8336)*, Максим Александрович Ленский (ORCID 0000-0002-5903-7137)

Лаборатория полимерных композиционных материалов, Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, ул. Трофимова, 27, Бийск, Российская Федерация, 659305

Институт проблем химико-энергетических технологий РАН, ул. Социалистическая, 1Е, Бийск, Российская Федерация, 659322

E-mail: sveta.ru.1997@bk.ru*, lenskiy@bk.ru

Статья является обзором реакций борной или фенилбороновых кислот с алифатическими и ароматическими аминами. Обзор носит ознакомительный характер по взаимодействию рассматриваемых кислот с аминами. Показано, что данные о реакции борной кислоты с аминами являются противоречивыми и, в настоящее время, отсутствуют подтверждённые сведения о получении ковалентной связи между бором и азотом без участия гидроксильных групп и образования циклических систем, например, в случае оксоазаборолитидинов. Литературные поиски показали, что сообщение о получении анилинборной кислоты в 1963 г. не получило развития, а также отсутствуют данные о синтезе подобных соединений. Наряду с этим борная кислота легко образует соли боратов различной конфигурации с аминами, что подтверждается современными методами анализа (ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементный анализ). Также показано, что борная кислота способна к образованию соединений с внутримолекулярной донорно-акцепторной связью между бором и азотом. Приводятся результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные изучения взаимодействия фенилбороновых кислот с различными заместителями ароматического кольца, с о-бензедитиолами, о-гидроксибензедитиолами, о-фенилендиаминами и пирокатехинами. Отмечается, что во всех указанных реакциях наблюдается конкурентное образование ангидридоподобных структур. Показано, что наиболее термодинамически выгодным является взаимодействие с пирокатехинами. В реакции фенилбороновых кислот с о-бензедитиолами, о-гидроксибензедитиолами в хлороформе не были выделены соответствующие оксоазаборолы и дитиаборолы. Последние были получены реакцией трихлорида бора с соответствующими донорами электронов. Сообщается, что нет сведений о получении продуктов конденсации фенилбороновых кислот с анилином и бензиламином.

Ключевые слова: борная кислота, фенилбороновые кислоты, амины, бораты, боразотные соединения, синтез

Для цитирования:

Строкова С.В., Ленский М.А. Боразотные соединения в реакции борной и бороновых кислот с аминами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 6. С. 6–13. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6988.

For citation:

Strokova S.V., Lenskiy M.A. Boron-nitrogen compounds in the reaction of boric and boronic acids with amines. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 6. P. 6–13. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6988.

BORON-NITROGEN COMPOUNDS IN THE REACTION OF BORIC AND BORONIC ACIDS WITH AMINES

S.V. Strokova, M.A. Lenskiy

Svetlana V. Strokova (ORCID 0009-0008-3292-8336)*, Maxim A. Lenskiy (ORCID 0000-0002-5903-7137)
 Laboratory of Polymer Composite Materials, Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University, Trofimova st., 27, Biysk, 659305, Russia
 Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the RAS, Sotsialisticheskaya st., 1E, Biysk, 659322, Russia
 E-mail: sveta.ru.1997@bk.ru*, lenskiy@bk.ru

The article is a review of boric or arylboronic acids reactions with aliphatic and aromatic amines. The review is for informational purposes only on the interaction of the acids in question with amines. It is shown that the data on the boric acid reaction with amines are contradictory and, at present, there is no confirmed information on obtaining a covalent bond between boron and nitrogen without the involvement of hydroxyl groups and the cyclic systems formation, for example, in the oxazaborolidines case. Literary searches have shown that the report on the anilinboronic acid production in 1963 was not developed, and there is also no data on the synthesis of those compounds. Along with this, boric acid easily forms borate salts of various configurations with amines, that is confirmed by modern methods of analysis (IR- and NMR-spectroscopy, elemental analysis). It has also been shown that boric acid is capable of forming compounds with an intramolecular donor-acceptor bond between boron and nitrogen. The theoretical calculations results and experimental data on the arylboronic acids interaction, with various aromatic ring substituents, with pyrocatechines, o-phenylenediamines, 2-hydroxybenzenetiols and o-benzenedithiols are presented. It is noted that competitive formation of anhydride-like structures is observed in all these reactions. It is shown that the interaction with pyrocatechins is the most thermodynamically advantageous. In the arylboronic acids reaction with ortho-benzenedithiols, ortho-hydroxybenzenetiols in chloroform, the corresponding oxathiaboroles and dithiaboroles were not isolated. The latter were obtained by the boron trichloride reaction with the corresponding electron donors. It is reported that there is no information on the preparation of condensation products of phenylboronic acids with aniline and benzylamine.

Key words: boric acid, arylboronic acids, amines, borates, boron-nitrogen compounds, synthesis

ВВЕДЕНИЕ

Развитие направлений синтеза и изучение свойств соединений бора с азотом (аминоборанов, боразолов, полиаминоборанов и др.) сопровождалось как разработкой новых препаративных методов, так и расширением компонентной базы. Особым вниманием из BN-соединений пользовался боразол – неорганический аналог бензола, который впервые был получен реакцией диборана с аммиаком [1]. Замена диборана на трихлорид бора при его получении способствовала расширению методов синтеза боразотных соединений с использованием различных источников бора [1]. В сравнении с галогенидами и гидридами бора борная и бороновые кислоты являются наиболее привлекательными реагентами [2, 3] благодаря отсутствию необходимости в специальной технике при их использовании.

Борная, фенил- и метилбороновые кислоты (наиболее часто встречаются в исследуемой области) являются кристаллическими и стабильными при нормальных условиях веществами, вместе с тем они способны к самоконденсации до соответствующих бороксиновых ангидридов (схема 1) [4].

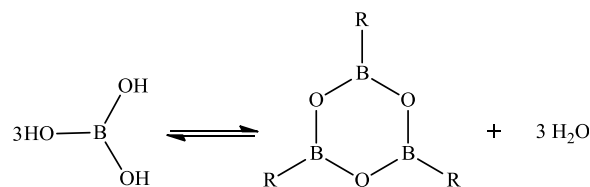


Схема 1. Дегидратация борной и бороновых кислот
 Scheme 1. Boric and boronic acids dehydration

В работе [5] Чаудхури сообщил, что борная кислота взаимодействует с анилином в присутствии хлорида цинка по схеме 2:

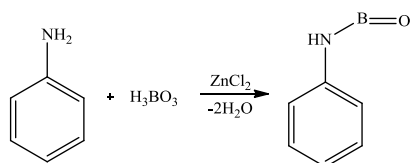


Схема 2. Взаимодействие борной кислоты с анилином в присутствии хлорида цинка
Scheme 2. Boric acid interaction with aniline in the presence of zinc chloride

Полученный продукт не плавился до 212 °С [5]. Позднее Киней [6] указывает, что таким образом образуется двойная соль анилина и хлорида цинка, с температурой плавления 255 °С (схема 3):

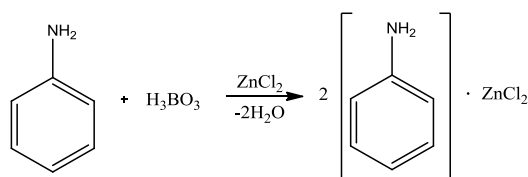


Схема 3. Взаимодействие борной кислоты с анилином в присутствии хлорида цинка
Scheme 3. Boric acid interaction with aniline in the presence of zinc chloride

В работе [7] авторы повторяют методику Чаудхури [5] и продукт с анилином идентифицируют как анилинборную кислоту, $C_6H_5NH(B(OH)_2)$, с температурой плавления 241-243 °С (схема 4):

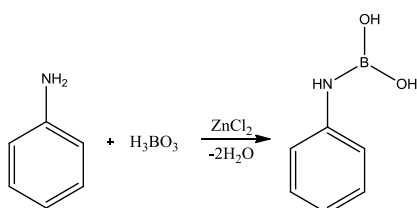


Схема 4. Взаимодействие борной кислоты с анилином в присутствии хлорида цинка
Scheme 4. Boric acid interaction with aniline in the presence of zinc chloride

Алифатические первичные и вторичные амины в указанных условиях с борной кислотой не взаимодействовали. Продукты их конденсации с последней были получены реакцией обмена между алифатическими аминами и анилинборной кислотой (схема 5):

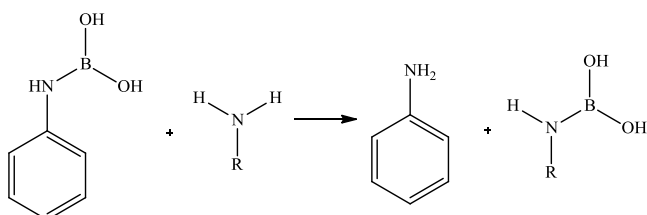


Схема 5. Реакция обмена между анилинборной кислотой и алифатическими аминами. R = CH₃, nC₃H₇, iC₄H₉, iC₅H₁₁, nC₆H₁₃
Scheme 5. Exchange reaction between anilineboric acid and aliphatic amines. R = CH₃, nC₃H₇, iC₄H₉, iC₅H₁₁, nC₆H₁₃

В работе [8] получена соль полигидроксидбороксина и бензиламина (рис. 1) взаимодействием борной кислоты с бензиламино в среде *o*-ксилол-ДМСО:

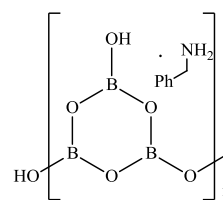


Рис. 1. Соль полигидроксидбороксина и бензиламина
Fig. 1. Polyhydroxyboroxin and benzylamine salt

В работе [9] получены гидроксидбороксин-амонийные соли взаимодействием борной кислоты с аминами в среде смеси бензола и воды. Синтезированные продукты содержали три атома бора на одну молекулу амина, что могло соответствовать структурам 1 или 2 (схема 6):

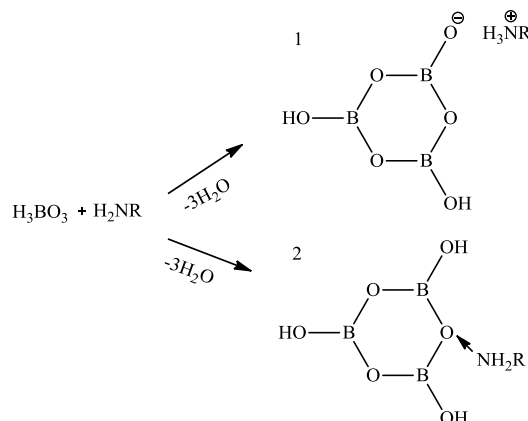


Схема 6. Взаимодействие борной кислоты с аминами в среде смеси бензола и воды. R = nC₄H₉, nC₈H₁₇, nC₃H₇, tC₄H₉
Scheme 6. Boric acid interaction with amines in benzene and water mixture. R = nC₄H₉, nC₈H₁₇, nC₃H₇, tC₄H₉

Из более стерически затрудненных аминов авторы выделили соли пентаборатов и аминов (рис. 2) [9]:

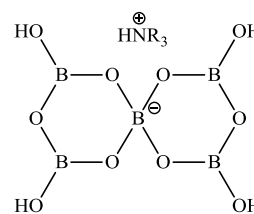


Рис. 2. Соль пентабората с амином. R = C₂H₅, C₃H₅, CH₃
Fig. 2. Pentaborate salt with amine. R = C₂H₅, C₃H₅, CH₃

В работе также отмечается, что с ослаблением основности аминов снижается их реакционная способность в данной реакции, в частности ме-

нее основные, чем пиридин амины, такие как анилин и *n*-толуидин, не дают продуктов в аналогичных условиях.

Смешением борной кислоты с аминами (*n*-фенилендиамином и имидазолом) в воде с последующим нагревом при 90 °С, а затем высушиваем при 120 °С были получены поликомплексы, представляющие собой линейные олигомеры на основе β-формы борной кислоты, связанные с аминами за счет водородных связей [10, 11]. Авторы приводят компьютерную модель равновесной структуры димера поликомплекса продукта реакции борной кислоты с *n*-фенилендиамином (рис. 3):

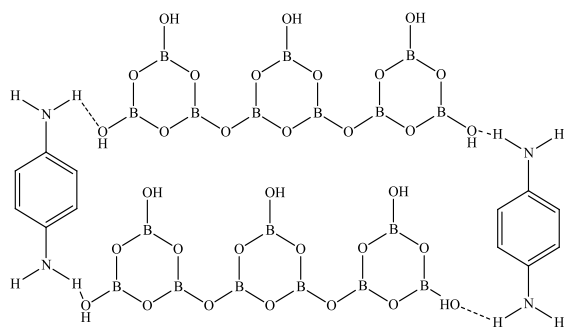


Рис. 3. Димер поликомплекса на основе 1,4-фенилендиамина и продуктов дегидратации борной кислоты
Fig. 3. Dimer of a polycomplex based on 1,4-phenylenediamine and boric acid dehydration products

В среде бензола с аминокислотами борная кислота конденсируется с гидроксильной группой аминокислоты, а с азотом аминогруппы образует донорно-акцепторную связь (схема 7) [12]:

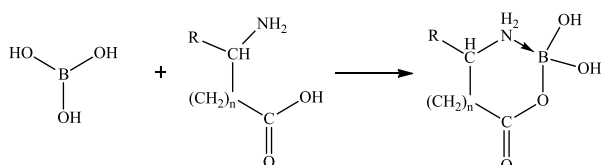


Схема 7. Взаимодействие борной кислоты с аминокислотами. $n=0$, $R = H, CH_3, CH_2Ph, CH_2Me$; $n=1$, $R=H, CH_3, CH_2Ph, CH_2Me$; $n=1$, $R=H$

Реакция протекает только в присутствии диметилформамида, роль которого может заключаться в преобразовании цвиттериона в нормальную форму [13].

Описано множество соединений с внутри-молекулярной донорно-акцепторной BN-связью борновых кислот [14-25].

Ковалентная боразотная связь образуется, например, при взаимодействии метилбороновой или фенилбороновой кислот с (S)- α , α -дифенил-2-пиридинметанолом в толуоле с образованием

оксазаборолидинов, которые находят применение в качестве катализаторов в реакции Дильса-Адлера (схема 8) [26]:

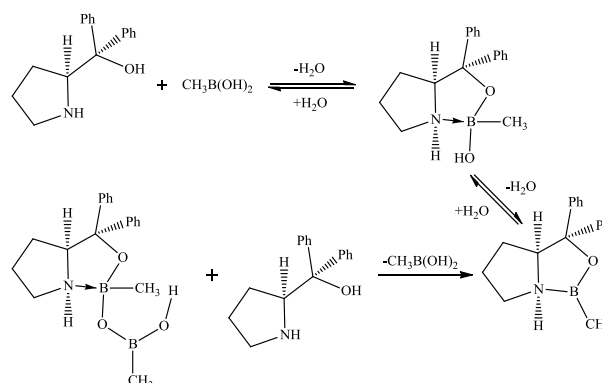


Схема 8. Получение оксазаборолидинов
Scheme 8. Oxazaborolidines production

Автор работы [27] установил, что фенилбороновая кислота, в отличие от борной, вступает в реакцию с *o*-фенилендиамином с образованием BN-связи, что подтверждается рядом работ [28-31], однако, как и борная, фенилбороновая кислота не взаимодействует с анилином с образованием BN-связи.

Также сообщается, что фенилбороновая кислота конденсируется с амидразоном в 1,4-диоксане, тетрагидрофуране, диметилформамиде, пиридине, метаноле, воде. Учитывая, что реакция протекает с выделением воды, примечательно, что и в водной среде бортриазол образуется с 21% выходом, выпадая в осадок (схема 9) [32]:

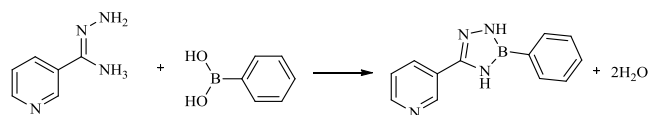
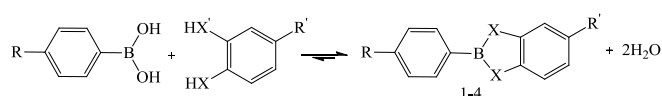


Схема 9. Конденсация фенилбороновой кислоты с амидразоном
Scheme 9. Phenylboronic acid condensation with amidrazone

Подробные исследования взаимодействия фенилбороновых кислот с аминами и другими донорами электронов в хлороформе при комнатной температуре приведены в работе [33] (схема 10):



R= OMe, <i>t</i> Bu, H, F, CO ₂ Me, CN				
	1	2	3	4
X	O	NH	O	S
X'	O	NH	S	S
R'	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	H	Me

Схема 10. Конденсация фенилбороновых кислот с донорами электронов
Scheme 10. Arylboronic acids condensation with electron donors

Таблица

Выход продуктов конденсации бороновых кислот с пирокатехинами (1), *o*-фенилендиаминами (2), *o*-гидроксibenзентиолами (3), *o*-бензедитиолами (4), энергии Гиббса из данных ЯМР ^1H и M06-2X/6-31+G(d,p)

Table. Condensation products yield of boronic acids with pyroatechines (1), *o*-phenylenediamines (2), 2-hydroxybenzenetioles (3) and *o*-benzenedithioles (4), Gibbs energy from NMR ^1H data and M06-2X/6-31+G(d,p)

	R	%, продукта	ΔG° (ЯМР ^1H)	ΔG° (M06-2X/6-31+G(d,p))
1	OMe	97	-2,3	-2,1
	<i>t</i> Bu	96	-1,9	-2,0
	H	97	-2,5	-1,7
	F	96	-2,1	-1,6
	CO ₂ Me	94	-1,4	-1,7
	CN	92	-1,1	-1,2
2	OMe	33	3,3	2,1
	<i>t</i> Bu	44	2,5	1,6
	H	30	3,5	1,4
	F	30	3,5	1,9
	CO ₂ Me	42	2,7	1,2
	CN	42	2,7	1,4
3	OMe	-	-	5,2
	<i>t</i> Bu	-	-	5,4
	H	-	-	5,7
	F	-	-	5,7
	CO ₂ Me	-	-	5,7
	CN	-	-	6,2
4	OMe	-	-	12,4
	<i>t</i> Bu	-	-	12,2
	H	-	-	10,4
	F	-	-	11,1
	CO ₂ Me	-	-	11,4
	CN	-	-	11,4

Согласно результатам эксперимента, образование диоксоборолов проходит в течение 30 мин, диазоборолов на основе третбутилортофенилендиамина – в течение 24 ч. Вместо оксопиоборолов и дитиоборолов были получены соответствующие бороксины, данные результаты и расчеты энергии Гиббса позволили заключить, что образование оксопиоборолов и дитиоборолов в экспериментальных условиях термодинамически не выгодно. Последние структуры были получены с использованием трихлорида бора [34, 35].

Результаты всех экспериментов согласовались с расчетными значениями энергий Гиббса

(полученных с помощью ^1H ЯМР спектроскопии и компьютерных методов) для проводимых реакций (таблица).

Отмечается, что в реакции фенилбороновых кислот с электронодонорными заместителями в значительных количествах был получен бороксиновый ангидрид. Также замечено, что ангидриды арилбороксинов с низким содержанием электронов гидролизуются легче, чем разновидности бороксинов с высоким содержанием электронов, вероятно поэтому бороновые кислоты с электронодонорными заместителями легче образуют бороксины.

ВЫВОДЫ

Таким образом, как показывают результаты многочисленных исследований, реакция фенилбороновых кислот с аминами сильно зависит от электронного строения кислоты, и BN-связь образуется только при построении кольцевой системы, но и здесь наблюдается конкурентное образование ангидрида. Вероятно, в случае взаимодействия борной кислоты с аминами термодинамически более выгодна сборка ангидридоподобных структур.

Вместе с тем, привлекательность синтеза боразотсодержащих соединений (аминоборанов, боразолов, BN-полимеров) на основе реакции борной кислоты с аминами интересует многих исследователей мира, поэтому не исключено, что появятся методы ее осуществления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИПХЭТ СО РАН (проект № FUFЕ-2021-0004 «Разработка методов синтеза и технологий получения лекарственных веществ и материалов»).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment of the Institute of Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (project No. FUFЕ-2021-0004 “Development of synthesis methods and technologies for the production of medicinal substances and materials”).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ниденцу К., Даунсон Дж. Химия боразотных соединений. М.: Наука. 1968. 238 с.

REFERENCES

1. Nidentsu K., Dawson J. Chemistry of borazote compounds. M.: Nauka. 1968. 238 p. (in Russian).

2. **Ленский М.А., Новицкий А.Н., Корабельников Д.В., Ожогин А.В., Шульц Э.Э.** Синтез и свойства борсодержащих олигомеров на основе гидрохинона и борной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 4-11. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6116.
3. **Липунов И.Н., Первова И.Г., Никифоров А.Ф.** Сорбция борной кислоты анионитами поликонденсационного типа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 42-48. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6320.
4. **Hall D.G.** Boronic acids: preparation and applications in organic synthesis and medicine. Wiley-VCH. 2005. 549 p. DOI: 10.1002/3527606548.
5. **Chaudhuri T.C.** CXXI. — Synthesis of boranilides. Part I. Boranilide and its derivatives. *J. Chem. Soc., Trans.* 1920. V. 117. P. 1081–1086. DOI: 10.1039/CT9201701081.
6. **Kinney C.R., Pontz D.F.** Boranilide. *J. Am. Chem. Soc.* 1935. V. 57. N 6. P. 1128–1129. DOI: 10.1021/ja01309a054.
7. **Паушкин Я.М., Панади И.С.** Синтез бор-азотсодержащих соединений на основе борной кислоты. *Тр. Моск. ин-та нефт. и газ. пром-сти*. 1963. Т. 44. № 33. С. 34-38.
8. **Строкова С.В., Ленский М.А., Ожогин А.В., Корабельников Д.В., Усков В.Г., Петров М.А., Горшков Д.С., Квасков Д.В., Балахнина А.В.** Взаимодействие борной кислоты с бензиламином. *Юж.-Сибир. науч. вестн.* 2023. Т. 2. № 48. С. 119-123. DOI: 10.25699/SSSB.2023.48.2.007.
9. **Vineyard B.D., Godt H.C.** A Study of the Reaction of Boric Acid with Amines: Hydroxyboroxin-Amine Salts. *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. N 8. P. 1144–1147. DOI: 10.1021/ic50018a017.
10. **Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Грачев А.В., Владимиров Л.В., Шашкин Д.П., Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.** Гибридные комплексные полимеры гидроксида бора и имидазола. *Хим. физика*. 2017. Т. 36. № 9. С. 66-73. DOI: 10.7868/S0207401X17090072.
11. **Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Грачев А.В., Глаголев Н.Н., Мотякин М.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.** Поликомплексы продуктов поликонденсации борной кислоты и п-фенилендиамина. *Хим. физика*. 2017. Т. 36. № 5. С. 82-86. DOI: 10.7868/S0207401X17050077.
12. **Das M.K., Bandyopadhyay S.N.** Synthesis and Reactivity of Boron Heterocycles Derived from Amino Acids. *Synth. React. Inorg. Metal-Organic Chem.* 1991. V. 21. N 6-7. P. 931–939. DOI: 10.1080/15533179108020193.
13. **Cabiddu S., Secci M., Maccioni A., Mura L.** Preparation of some 1,2,3-benzoxathiaborole derivatives. *J. Heterocycl. Chem.* 1975. V. 12. N 1. P. 169–170. DOI: 10.1002/jhet.5570120131.
14. **Bandyopadhyay A., Cambray S., Gao J.** Fast and selective labeling of N-terminal cysteines at neutral pH via thiazolidino boronate formation. *Chem. Sci.* 2016. V. 7. P. 4589–4593. DOI: 10.1039/c6sc00172f.
15. **Li K., Weidman C., Gao J.** Dynamic Formation of Imidazolidino Boronate Enables Design of Cysteine-Responsive Peptide. *Org. Lett.* 2017. V. 20. N 1. P. 20–23. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b03116.
16. **Bandyopadhyay A., Gao J.** Iminoboronate-Based Peptide Cyclization That Responds to pH, Oxidation, and Small Molecule Modulators. *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. N 7. P. 2098–2101. DOI: 10.1021/jacs.5b12301.
17. **Lopes R.M., Ventura A.E., Silva L.C., Faustino H., Gois P.M.P.** N,O -Iminoboronates: Reversible Iminoboronates with Improved Stability for Cancer Cells Targeted Delivery. *Chem. A Eur. J.* 2018. V. 24. N 48. P. 12495-12499. DOI: 10.1002/chem.201802515.
2. **Lenskiy M.A., Novitskiy A.N., Korabel'nikov D.V., Ozhogin A.V., Shul'ts E.E.** Synthesis and properties of boron-containing oligomers based on hydroquinone and boric acid. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 4. P. 4-11 (in Russian). DOI: 10.60/ivkkt.20206304.6116.
3. **Lipunov I.N., Pervova I.G., Nikiforov A.F.** Sorption of boric acid using polycondensation anion exchangers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 42-48 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6320.
4. **Hall D.G.** Boronic acids: preparation and applications in organic synthesis and medicine. Wiley-VCH. 2005. 549 p. DOI: 10.1002/3527606548.
5. **Chaudhuri T.C.** CXXI. — Synthesis of boranilides. Part I. Boranilide and its derivatives. *J. Chem. Soc., Trans.* 1920. V. 117. P. 1081–1086. DOI: 10.1039/CT9201701081.
6. **Kinney C.R., Pontz D.F.** Boranilide. *J. Am. Chem. Soc.* 1935. V. 57. N 6. P. 1128–1129. DOI: 10.1021/ja01309a054.
7. **Paushkin Ya.M., Panami I.S.** Synthesis of boron-nitrogen-containing compounds based on boric acid. *Tr. Mosk. In-ta Neft. Gaz. Prom-sti*. 1963. V. 44. N 33. P. 34-38 (in Russian).
8. **Strokova S.V., Lenskiy M.A., Ozhogin A.V., Korabelnikov D.V., Uskov V.G., Petrov M.A., Gorshkov D.S., Kvasov D.V., Balakhmina A.V.** Interaction of boric acid with benzylamine. *Yuzh.-Sibir. Nauch. Vestn.* 2023. V. 2. N 48. P. 119-123 (in Russian). DOI: 10.25699/SSSB.2023.48.2.007.
9. **Vineyard B.D., Godt H.C.** A Study of the Reaction of Boric Acid with Amines: Hydroxyboroxin-Amine Salts. *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. N 8. P. 1144–1147. DOI: 10.1021/ic50018a017.
10. **Nechvolodova E.M., Sakovich R.A., Grachev A.V., Vladimirov L.V., Shashkin D.P., Tkachenko L.A., Shaulov A.Yu., Berlin A.A.** Hybrid complex polymers of boron hydroxide and imidazole. *Khim. Fizika*. 2017. V. 36. N 9. P. 66-73 (in Russian). DOI: 10.7868/S0207401X17090072.
11. **Nechvolodova E.M., Sakovich R.A., Grachev A.V., Glagolev N.N., Motyakin M.V., Shaulov A.Yu., Berlin A.A.** Polycomplexes of polycondensation products of boric acid and p-phenylenediamine. *Khim. Fizika*. 2017. V. 36. N 5. P. 82-86 (in Russian). DOI: 10.7868/S0207401X17050077.
12. **Das M.K., Bandyopadhyay S.N.** Synthesis and Reactivity of Boron Heterocycles Derived from Amino Acids. *Synth. React. Inorg. Metal-Organic Chem.* 1991. V. 21. N 6-7. P. 931–939. DOI: 10.1080/15533179108020193.
13. **Cabiddu S., Secci M., Maccioni A., Mura L.** Preparation of some 1,2,3-benzoxathiaborole derivatives. *J. Heterocycl. Chem.* 1975. V. 12. N 1. P. 169–170. DOI: 10.1002/jhet.5570120131.
14. **Bandyopadhyay A., Cambray S., Gao J.** Fast and selective labeling of N-terminal cysteines at neutral pH via thiazolidino boronate formation. *Chem. Sci.* 2016. V. 7. P. 4589–4593. DOI: 10.1039/c6sc00172f.
15. **Li K., Weidman C., Gao J.** Dynamic Formation of Imidazolidino Boronate Enables Design of Cysteine-Responsive Peptide. *Org. Lett.* 2017. V. 20. N 1. P. 20–23. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b03116.
16. **Bandyopadhyay A., Gao J.** Iminoboronate-Based Peptide Cyclization That Responds to pH, Oxidation, and Small Molecule Modulators. *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. N 7. P. 2098–2101. DOI: 10.1021/jacs.5b12301.

18. **Wiskur S. L., Lavigne J.J., Ait-Haddou H., Vincent L., Chiu Y.H., Canary J.W., Anslyn E.V.** pKa values and Geometries of Secondary and Tertiary Amines Complexed to Boronic Acids-Implications for Sensor Design. *Org. Lett.* 2001. V. 3. N 9. P. 1311–1314. DOI: 10.1021/ol0156805.
19. **Lauer M., Wulff G.** Arylboronic acids with intramolecular B–N interaction: convenient synthesis through ortho-lithiation of substituted benzylamines. *J. Organometal. Chem.* 1983. V. 256. N 1. P. 1–9. DOI: 10.1016/s0022-328x(00)99290-8.
20. **Zhu L., Zhong Z., Anslyn E.V.** Guidelines in Implementing Enantioselective Indicator-Displacement Assays for α -Hydroxycarboxylates and Diols. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. N 12. P. 4260–4269. DOI: 10.1021/ja0435945.
21. **Williams G. T. Kedge J.L., Fossey J.S.** Molecular Boronic Acid-Based Saccharide Sensors. *ACS Sens.* 2021. V. 6. N 4. P. 1508–1528. DOI: 10.1021/acssensors.1c00462.
22. **Navarro R.C., Pérez V.M.J., Flores B.M.M., Dias H.V.R., Moggio I., Arias E., Ortíz G.R., Santillan R., García C., Ochoa M.E., Yousufuddin M., Waksman N.** Luminescent Organoboron Compounds Derived from Salicylidenebenzohydrazide: Synthesis, Characterization, Structure, and Photophysical Properties. *Dyes Pigments.* 2013. V. 99. N 3. P. 1036–1043. DOI: 10.1016/j.dyepig.2013.07.039.
23. **Navarro R.C., Flores B.M.M., Pérez V.M.J., Moggio I., Arias I.E., Ortíz G.R., López M.C.G., García V.R., Elizondo P., Rodríguez M.** Optical and Nonlinear Optical Properties, Thermal Analysis, Cyclic Voltammetry and DFT Studies: Green Synthesis Approach of Boronates Derived from Schiff Bases. *IJSET.* 2014. V. 1. N 10. P. 462–475.
24. **Rodríguez M., Maldonado J.L., Ortiz G.R., Lamere J.F., Lacroix P.G., Farfan N., Ochoa M.E., Santillan R., Nava M.A.M., Garcia O.B., Nakatani K.** Synthesis and non-linear optical characterization of novel borinate derivatives of cinnamaldehyde. *New J. Chem.* 2009. V. 33. P. 1693–1702. DOI: 10.1039/B820435G.
25. **Rao Y.L., Amarne H., Wang S.** Photochromic four-coordinate N,C-chelate boron compounds. *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. N 5–8. P. 759–770. DOI: 10.1016/j.ccr.2011.11.009.
26. **Mathre D.J., Jones T.K., Xavier L.C., Blacklock T.J., Reamer R.A., Mohan J.J., Grabowski E.J.J.** A practical enantioselective synthesis of .alpha.,.alpha.-diaryl-2-pyrrolidinemethanol. Preparation and chemistry of the corresponding oxazaborolidines. *J. Org. Chem.* 1991. V. 56. N 2. P. 751–762. DOI: 10.1021/jo00002a049.
27. **Letsinger R.L., Hamilton S.B.** Organoboron Compounds. VIII. Dihydrobenzoboradiazoles. *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. N 20. P. 5411–5413. DOI: 10.1021/ja01553a023.
28. **Goldberg A.R., Northrop B.H.** Spectroscopic and Computational Investigations of The Thermodynamics of Boronate Ester and Diazaborole Self-Assembly. *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. N 3. P. 969–980. DOI: 10.1021/acs.joc.5b02548.
29. **Kaupp G., Naimi-Jamal M.R., Stepanenko V.** Waste-Free and Facile Solid-State Protection of Diamines, Anthranilic Acid, Diols, and Polyols with Phenylboronic Acid. *Chem. – A Eur. J.* 2003. V. 9. N 17. P. 4156–4161. DOI: 10.1002/chem.200304793.
30. **Nyilas B.E., Soloway A.H.** Boron-containing Heterocycles I. Synthesis of Several Borimidialines. *Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. N 11. P. 2681–2683. DOI: 10.1021/ja01520a024.
17. **Lopes R.M. Ventura A.E., Silva L.C., Faustino H., Gois P.M.P.** N,O -Iminoboronates: Reversible Iminoboronates with Improved Stability for Cancer Cells Targeted Delivery. *Chem. A Eur. J.* 2018. V. 24. N 48. P. 12495–12499. DOI: 10.1002/chem.201802515.
18. **Wiskur S. L., Lavigne J.J., Ait-Haddou H., Vincent L., Chiu Y.H., Canary J.W., Anslyn E.V.** pKa values and Geometries of Secondary and Tertiary Amines Complexed to Boronic Acids-Implications for Sensor Design. *Org. Lett.* 2001. V. 3. N 9. P. 1311–1314. DOI: 10.1021/ol0156805.
19. **Lauer M., Wulff G.** Arylboronic acids with intramolecular B–N interaction: convenient synthesis through ortho-lithiation of substituted benzylamines. *J. Organometal. Chem.* 1983. V. 256. N 1. P. 1–9. DOI: 10.1016/s0022-328x(00)99290-8.
20. **Zhu L., Zhong Z., Anslyn E.V.** Guidelines in Implementing Enantioselective Indicator-Displacement Assays for α -Hydroxycarboxylates and Diols. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. N 12. P. 4260–4269. DOI: 10.1021/ja0435945.
21. **Williams G. T. Kedge J.L., Fossey J.S.** Molecular Boronic Acid-Based Saccharide Sensors. *ACS Sens.* 2021. V. 6. N 4. P. 1508–1528. DOI: 10.1021/acssensors.1c00462.
22. **Navarro R.C., Pérez V.M.J., Flores B.M.M., Dias H.V.R., Moggio I., Arias E., Ortíz G.R., Santillan R., García C., Ochoa M.E., Yousufuddin M., Waksman N.** Luminescent Organoboron Compounds Derived from Salicylidenebenzohydrazide: Synthesis, Characterization, Structure, and Photophysical Properties. *Dyes Pigments.* 2013. V. 99. N 3. P. 1036–1043. DOI: 10.1016/j.dyepig.2013.07.039.
23. **Navarro R.C., Flores B.M.M., Pérez V.M.J., Moggio I., Arias I.E., Ortíz G.R., López M.C.G., García V.R., Elizondo P., Rodríguez M.** Optical and Nonlinear Optical Properties, Thermal Analysis, Cyclic Voltammetry and DFT Studies: Green Synthesis Approach of Boronates Derived from Schiff Bases. *IJSET.* 2014. V. 1. N 10. P. 462–475.
24. **Rodríguez M., Maldonado J.L., Ortiz G.R., Lamere J.F., Lacroix P.G., Farfan N., Ochoa M.E., Santillan R., Nava M.A.M., Garcia O.B., Nakatani K.** Synthesis and non-linear optical characterization of novel borinate derivatives of cinnamaldehyde. *New J. Chem.* 2009. V. 33. P. 1693–1702. DOI: 10.1039/B820435G.
25. **Rao Y.L., Amarne H., Wang S.** Photochromic four-coordinate N,C-chelate boron compounds. *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. N 5–8. P. 759–770. DOI: 10.1016/j.ccr.2011.11.009.
26. **Mathre D.J., Jones T.K., Xavier L.C., Blacklock T.J., Reamer R.A., Mohan J.J., Grabowski E.J.J.** A practical enantioselective synthesis of .alpha.,.alpha.-diaryl-2-pyrrolidinemethanol. Preparation and chemistry of the corresponding oxazaborolidines. *J. Org. Chem.* 1991. V. 56. N 2. P. 751–762. DOI: 10.1021/jo00002a049.
27. **Letsinger R.L., Hamilton S.B.** Organoboron Compounds. VIII. Dihydrobenzoboradiazoles. *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. N 20. P. 5411–5413. DOI: 10.1021/ja01553a023.
28. **Goldberg A.R., Northrop B.H.** Spectroscopic and Computational Investigations of The Thermodynamics of Boronate Ester and Diazaborole Self-Assembly. *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. N 3. P. 969–980. DOI: 10.1021/acs.joc.5b02548.
29. **Kaupp G., Naimi-Jamal M.R., Stepanenko V.** Waste-Free and Facile Solid-State Protection of Diamines, Anthranilic

31. **Slabber S.A., Grimmer C.D., Robinson R.S.** Solution-state ^{15}N NMR and solid-state single-crystal XRD study of heterosubstituted diazaboroles and borinines prepared via an effective and simple microwave-assisted solvent-free synthesis. *J. Organometal. Chem.* 2013. V. 723. N 1. P. 122-128. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.09.018.
32. **Zurwerra D., Quetglas V., Kloer D.P., Renold P., Pitterna T.** Synthesis and Stability of Boratriazaroles. *Org. Lett.* 2015. V. 17. N 1. P. 74–77. DOI: 10.1021/ol5032552.
33. **Goldberg A.R., Northrop B.H.** Spectroscopic and Computational Investigations of The Thermodynamics of Boronate Ester and Diazaborole Self-Assembly. *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. N 3. P. 969–980. DOI: 10.1021/acs.joc.5b02548.
34. **Cabiddu S., Secci M., Maccioni A., Mura L.** Preparation of some 1,2,3-benzoxathiaborole derivatives. *J. Heterocycl. Chem.* 1975. V. 12. N 1. P. 169–170. DOI: 10.1002/jhet.5570120131.
35. **Goswami A., Maier C.J., Pritzkow H., Siebert W.** Cobalt-Mediated Cyclooligomerization Reactions of Borylacetylenes. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. V 13. P. 2635-2645. DOI: 10.1002/ejic.200400063.
30. **Nyilas B.E., Soloway A.H.** Boron-containing Heterocycles I. Synthesis of Several Borimidialines. *Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. N 11. P. 2681–2683. DOI: 10.1021/ja01520a024.
31. **Slabber S.A., Grimmer C.D., Robinson R.S.** Solution-state ^{15}N NMR and solid-state single-crystal XRD study of heterosubstituted diazaboroles and borinines prepared via an effective and simple microwave-assisted solvent-free synthesis. *J. Organometal. Chem.* 2013. V. 723. N 1. P. 122-128. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.09.018.
32. **Zurwerra D., Quetglas V., Kloer D.P., Renold P., Pitterna T.** Synthesis and Stability of Boratriazaroles. *Org. Lett.* 2015. V. 17. N 1. P. 74–77. DOI: 10.1021/ol5032552.
33. **Goldberg A.R., Northrop B.H.** Spectroscopic and Computational Investigations of The Thermodynamics of Boronate Ester and Diazaborole Self-Assembly. *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. N 3. P. 969–980. DOI: 10.1021/acs.joc.5b02548.
34. **Cabiddu S., Secci M., Maccioni A., Mura L.** Preparation of some 1,2,3-benzoxathiaborole derivatives. *J. Heterocycl. Chem.* 1975. V. 12. N 1. P. 169–170. DOI: 10.1002/jhet.5570120131.
35. **Goswami A., Maier C.J., Pritzkow H., Siebert W.** Cobalt-Mediated Cyclooligomerization Reactions of Borylacetylenes. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. V 13. P. 2635-2645. DOI: 10.1002/ejic.200400063.

Поступила в редакцию 10.10.2023

Принята к опубликованию 16.11.2023

Received 10.10.2023

Accepted 16.11.2023