

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 544.65:54.057

## ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Чабакова А.К., Щепетова Е.В., Абдурахманова Н.М.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет», Астрахань,

e-mail: akuanchalieva@rambler.ru

В обзорной статье дан анализ основных направлений применения ионных жидкостей в современном органическом синтезе в качестве экологически безопасных растворителей и эффективных каталитических сред. Описан синтез новых ионных жидкостей, обладающих хорошей экологичностью, вязкостью, способностью к регенерации и неоднократному использованию без предварительной очистки. Реакции с этими ионными жидкостями отличаются мягкими условиями, короткой продолжительностью процесса, легкостью выделения продукта и их хорошими выходами. Преимуществом ионных жидкостей над традиционными растворителями является их нелетучесть, малая токсичность, негорючесть, термическая и химическая стойкость. Они в широком интервале температур остаются в жидком состоянии, являются отличными растворителями многих химических соединений, в том числе комплексных и полимерных материалов. В статье описаны синтезы диамантана в присутствии ионной жидкости  $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ , 2-арил-2,3-дигидрохинолин-4(1H)-онов с использованием бромидов 1-октил-4-аза-1-азобисцикло[2.2.2]октана ( $[\text{C}_8\text{dabco}] \text{Br}$ ), 2H-пиридазино[1,2-a]индазол-1,6,9(11H)-триона и 2H-индазоло[2,1-b]фталазин-1,6,11-триона с применением N, N-диэтил-N-сульфоэтанаммонийхлорида ( $[\text{Et}_2\text{N-SO}_3\text{H}]\text{Cl}$ ), 1,2,4,5-тетразамещенных имидазолов в присутствии три(1-бутил-3-метилимидазолий) гексахлорид гадолиния ( $[\text{bmim}]_3[\text{GdCl}_6]$ ), гетероциклизация o-галобензойной кислоты с алкином с использованием  $[\text{bmim}]\text{OH}$  в качестве «зеленого» катализатора и др. Ионные жидкости характеризуются многообразием структур, возможностью многократного применения, высокой ионной проводимостью (более  $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), большим напряжением разложения (более 4 В). В статье приведены не только литературные данные, но и результаты собственных исследований авторов, в частности по синтезу 3-пиррол-3'-илоксииндолов с карбаматной функцией. Обнаружен значительный каталитический эффект ионных жидкостей, а выход целевых продуктов реакции зависит от природы ионной жидкости. Ионные жидкости успешно применяются для получения самых разных классов органических соединений (пирролов, пиранов, диамантана, альдегидокислот, тиазоло[2,3-b]-хиназолин-3,5(2H)-диона, 5H-тиазоло[2,3-b]хиназолин-5-она, синтеза 2-арил-2,3-дигидрохинолин-4(1H)-онов, фитостеролов, имидазолов, пиперидинов, тетрагидропиридинов, индазолов и др.), а также в разнообразных реакциях (циклизация, альдольная конденсация, гетероциклизация, аминолит, нуклеофильное замещение, окисление и др.).

**Ключевые слова:** ионная жидкость, органический синтез, гетероциклы, зеленые реагенты, соли имидазолия, катализатор, селективность, рециркуляция

## IONIC LIQUIDS IN ORGANIC SYNTHESIS

Chabakova A.K., Shchepetova E.V., Abdurakhmanova N.M.

Astrakhan State University, Astrakhan, e-mail: akuanchalieva@rambler.ru

The review article gives an analysis of the main applications of ionic liquids in modern organic synthesis as environmentally safe solvents and effective catalytic media. The synthesis of new ionic liquids with good ecological compatibility, viscosity, ability to regenerate and repeated use without preliminary purification is described. Reactions with these ionic liquids are distinguished by mild conditions, short duration of the process, ease of product isolation and their good yields. The advantage of ionic liquids over traditional solvents is their non-volatility, low toxicity, and incombustibility, thermal and chemical resistance. They have a wide temperature range of the liquid state; they dissolve different chemical compounds, including metal complexes and polymers. The article describes the synthesis of diamantane in the presence of ionic liquid  $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ , 2-aryl-2,3-dihydroquinoline-4(1H)-ones using bromide 1-octyl-4-aza-1-azobicyclo[2.2.2]octane ( $[\text{C}_8\text{dabco}]\text{Br}$ ), 2H-pyridazino[1,2-a]indazole-1,6,9(11H)-trione and 2H-indazolo[2,1-b]phthalazine-1,6,11-trione using N,N-Diethyl-N-sulfoethan ammonium chloride ( $[\text{Et}_2\text{N-SO}_3\text{H}]\text{Cl}$ ), 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles in the presence of three(1-butyl-3-methylimidazolium) gadolinium hexachloride ( $[\text{bmim}]_3[\text{GdCl}_6]$ ), heterocyclization of o-halobenzoic acid with alkyne using  $[\text{bmim}]\text{OH}$  as a «green» catalyst, etc. Ionic liquids characterized by a variety of structures, the possibility of repeated use, high ionic conductivity (more than  $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), high decomposition voltage (more than 4 V). The article presents not only literary data, but also the results of the author's own research, in particular on the synthesis of 3-pyrrole-3'-yloxyindoles with a carbamate function. A significant catalytic effect of ionic liquids has been discovered, and the yield of the desired reaction products depends on the nature of the ionic liquid. Ionic liquids are successfully used for the synthesis of various classes of organic compounds (pyrroles, pyrans, diamantane, aldehyde acids, thiazolo[2,3-b]-quinazoline-3,5(2H)-dione, 5H-thiazolo[2,3-b]quinazolin-5-one, synthesis of 2-aryl-2,3-dihydroquinoline-4(1H)-ones, phytosterols, imidazoles, piperidines, tetrahydropyridines, indazoles, etc.), as well as in various reactions (cyclization, aldol condensation, heterocyclization, aminolysis, nucleophilic substitution, oxidation, etc.).

**Keywords:** ionic liquid, organic synthesis, heterocycles, green reagents, imidazole salts, catalyst, selectivity, recirculation

В последнее время соединения под названием «ионные жидкости» вызывают большой интерес у ученых в самых различных областях науки. Прежде всего это связано с тем, что ионные жидкости относят к числу «зеленых» реагентов. Многочис-

ленные исследования посвящены поиску решений экономических и экологических проблем, существующих в мире в настоящее время. Это, прежде всего, загрязнение окружающей среды и нерациональное использование природных ресурсов.

Ионные жидкости представляют собой огромный класс веществ, имеющих в своем составе определенные ионы. Эти соединения впервые были получены в 1914 г. Первая ионная жидкость имела температуру плавления 12 °С и получена была русским ученым П. Вальденом. В первой публикации об ионных жидкостях, которая вышла в 1888 г., говорилось о синтезе нитрата этаноламмония с температурой плавления 52–55 °С. В период с 1940 по 1980 г. было получено большое число самых разнообразных ионных жидкостей. Сейчас они представляют огромный интерес для ученых и в различных источниках информации описывается свыше 500 ионных жидкостей [1].

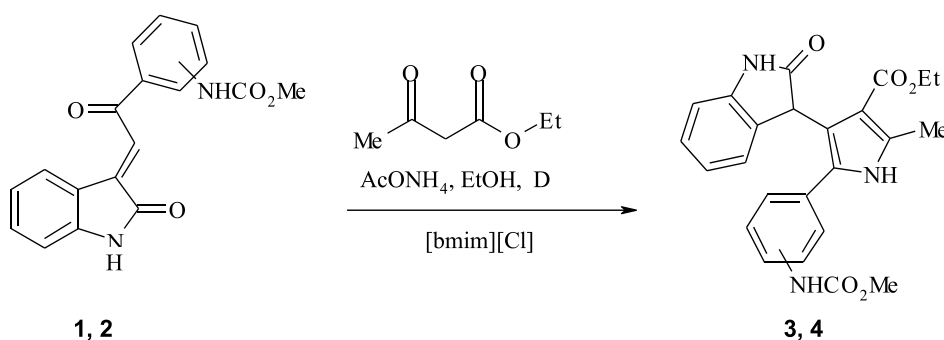
Ионные жидкости – низкотемпературные ( $t_{пл} < 100\text{ °C}$ ) расплавы солей, используемые в качестве электролитов в электрохимических процессах или среды в химических процессах и процессах разделения. Чаще всего применяют расплавы на основе органических солей. Содержат органические катионы, например диалкилимидазолиевые, алкилпиридиниевые, алкиламмониевые, алкилфосфониевые, и неорганические ( $\text{Br}^+$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  и др.) либо органические ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  и др.) анионы. Впервые были исследованы П. Вальденом в 1914 г. на примере жидкой при комнатной температуре комплексной соли  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ . Термин «ионные жидкости» появился в начале 1980-х гг., систематические исследования ионных жидкостей проводятся с 1990-х гг. [2].

Ионные жидкости нелетучи, малотоксичны, негорючи, устойчивы по отношению к высоким температурам и различ-

ным химическим веществам, в широком интервале температур остаются в жидком состоянии, являются отличными растворителями для различных химических соединений, в том числе комплексных и полимерных материалов. Ионные жидкости имеют разнообразные структуры (что позволяет варьировать в широких пределах свойства ионных жидкостей, например кислотно-основные или вязкость), пригодны для многократного использования, имеют хорошую ионную проводимость (более  $10^{-4}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ), большим напряжением разложения (более 4 В) [2].

Наиболее распространённые ионные жидкости получают N-алкилированием гетероциклических соединений галогеналканами с последующим анионным обменом. Представляет интерес применение ионных жидкостей в роли катализаторов и реакционных сред при получении органических, металлоорганических и полимерных соединений, электролитов в электрохимии, гальванических элементов в процессах электроосаждения металлов и сплавов, продуктивных и безвредных для окружающей среды растворителей и экстрагентов, в частности катионов металлов [2].

Большой интерес представляет использование ионных жидкостей в органическом синтезе. Нами изучено взаимодействие халконов (**1, 2**) с этилацетоацетатом и ацетатом аммония в присутствии 10–30 мол. % хлорида 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия и тетрафторбората 1-*n*-октил-3-метилимидазолия. Процесс осуществляли кипячением реагентов в абсолютном этаноле [3].

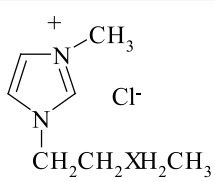
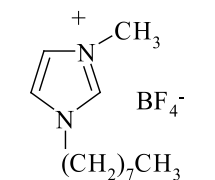


Найдено, что наименьшая продолжительность процесса (3 ч) и наибольшие выходы 3-пиррол-3'-илоксииндолов (**3, 4**) наблюдаются при использовании 20 мол. % хлорида 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия. Применение тетрафторбората 1-*n*-октил-3-метилимидазолия в этих превращениях также приводит к получению пирро-

лоиндолов (**3, 4**) с высокими выходами (88, 90% соответственно), однако продолжительность процесса при этом возрастает до 4 ч. Повышение концентрации ионной жидкости до 30 мол. % не приводит к увеличению выхода продуктов и сокращению продолжительности реакций (табл. 1) [3].

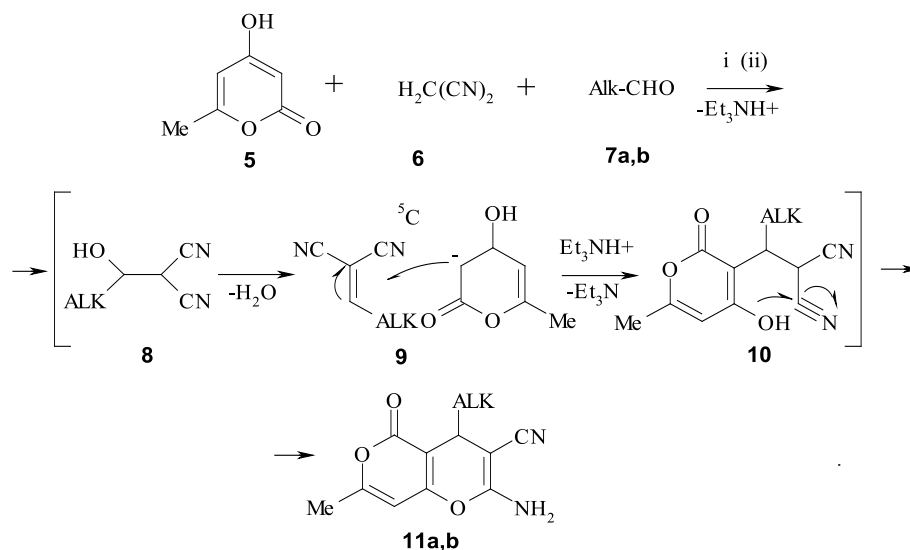
Таблица 1

Выходы 3-пиррол-3'-илоксииндолов (3, 4) и продолжительность процесса в зависимости от типа и мольной доли ионной жидкости

Ионная жидкость	Концентрация, мол. %	Продолжительность процесса, ч	Выход, % (№ соед.)
	10	6	62 (3)
	20	3	91 (3) 92 (4)
	30	3	90 (3) 92 (4)
	10	7	43 (3) 56 (4)
	20	4	88 (3) 90 (4)
	30	4	89 (3)

Интересно использование ионной жидкости [bmim][PF<sub>6</sub>] в одностадийном синтезе замещенных 2-амино-7-метил-5-оксо-4,5-дигидропирано[4,3-6]пиранов.

Хороший выход пирано[4,3-6]пиранов (**11a,b**) замечен при замене EtOH на [bmim][PF<sub>6</sub>] в реакции пиранона **5**, малонитрила **6** и алифатических альдегидов **7**. При этом для осуществления реакции также нужно добавлять в реакционную массу в качестве катализатора Et<sub>3</sub>N. Эффективность применения [bmim][PF<sub>6</sub>], скорее всего, можно связать с различной скоростью элиминирования воды из образующегося в промежуточной стадии альдоля **8** в ионной жидкости и в EtOH [4].

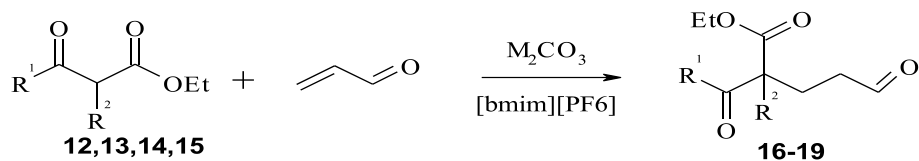


7, 11: ALK = CHMe<sub>2</sub> (a); CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub> (b)

Реагенты и условия: i) EtOH, Et<sub>3</sub>N, Δ; ii) [bmim][PF<sub>6</sub>], Et<sub>3</sub>N, 70 °C

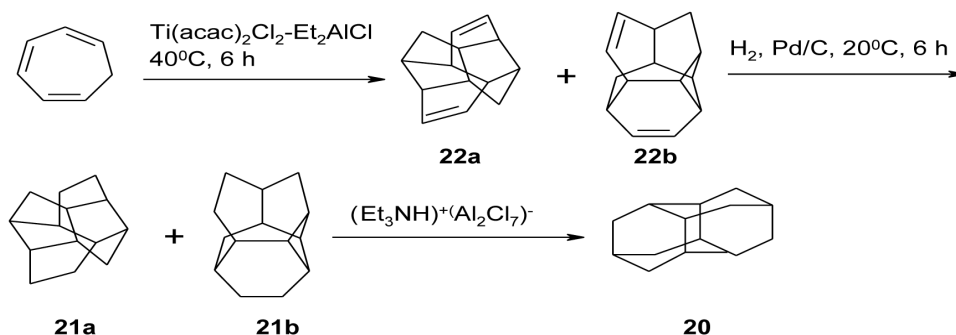
Полученные результаты показывают, что осуществление альдольной конденсации в ионных жидкостях значительно увеличивает скорость реакции и выход продуктов конденсации [4].

Ионные жидкости в качестве растворителей могут многократно использоваться в реакциях. Например, это было показано в реакции СН-кислот **12**, **13**, **14**, **15** с акролеином в ионной жидкости [bmim][PF<sub>6</sub>]. В результате реакции образуются с умеренными выходами аддукты Михаэля **16**—**19**. Повышению выходов альдегидокислот **16**—**19** благоприятствует применение «мягкого» депротонирующего агента карбоната натрия и инициирование системы ультразвуком [5].

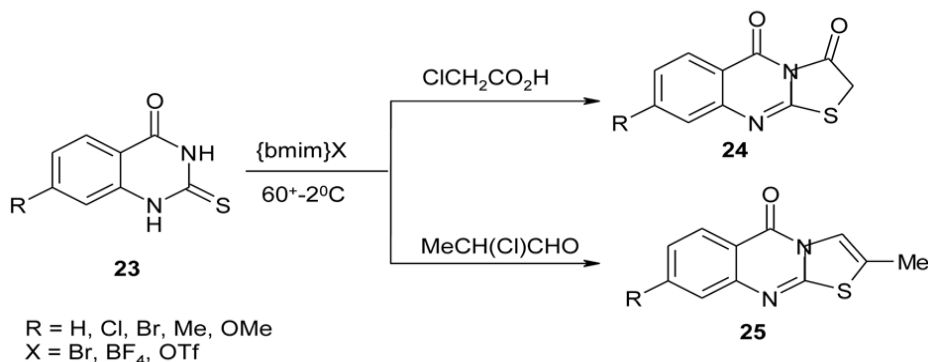


Ионную жидкость [bmim][PF<sub>6</sub>] регенерировали и использовали неоднократно в нескольких реакционных циклах без уменьшения выходов и чистоты продуктов присоединения. Практически количественная регенерация спектроскопически чистой ионной жидкости свидетельствует о том, что она не взаимодействует в изученных условиях с компонентами реакционной смеси, в частности с карбонатами металлов и анионами СН-кислот. Применение ионной жидкости [bmim][PF<sub>6</sub>] позволило повысить выход соединения **19**, являющегося ключевым интермедиатом в синтезе 5,9-диметил-2-(3-*N,N*-диметиламинопропил)додека-4,8-диеновой кислоты – эффективного средства для лечения инфаркта миокарда [5].

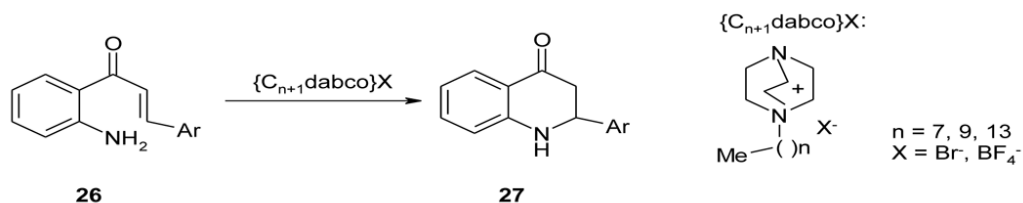
Диамтанан **20** синтезирован с выходом 91–97% путем скелетной изомеризации смеси гидрогенизированных димеров циклопента-1,3,5-триена, пентацикло[8.4.0.0<sup>3,7</sup>.0<sup>4,14</sup>.0<sup>6,11</sup>]тетрадекана **21a** и пентацикло[7.5.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>5,14</sup>.0<sup>7,11</sup>]тетрадекана **21b** в соотношении 3 : 2 в присутствии ионной жидкости [Et<sub>3</sub>NH]<sup>+</sup>[Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> [6].



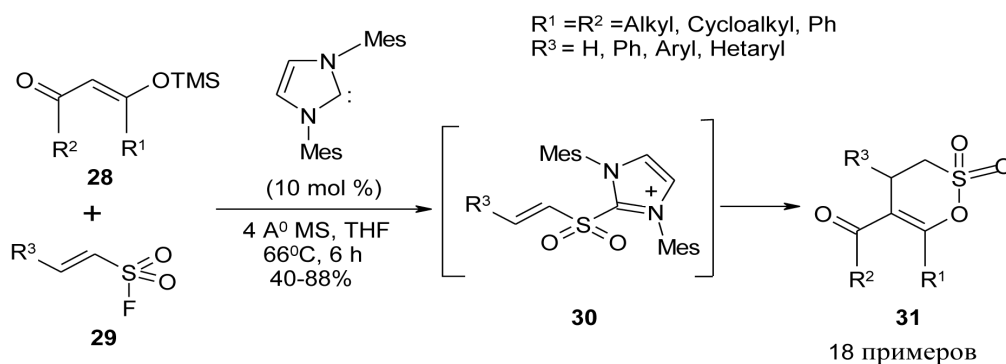
Известно о применении трех различных ионных жидкостей [bmim]X (X = Br, BF<sub>4</sub>, OTf) в реакции циклизации 2-тиоксо-2,3-дигидрохинолин-4(1*H*)-онов **23** с 2-хлоруксусной кислотой или 2-хлорпропанолом в атмосфере азота при температуре ~60 °С для синтеза производного тиазоло[2,3-*b*]-хинолин-3,5(2*H*)-диона **24** и производного 5*H*-тиазоло[2,3-*b*]хинолин-5-она **25** соответственно. Наилучшие выходы соединений **24,25** получены при использовании [bmim]OTf (83-92 и 82-91 % соответственно) [7].



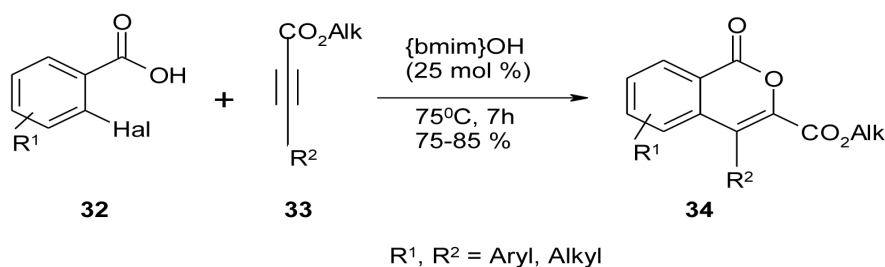
Современный эффективный синтез 2-арил-2,3-дигидрохинолин-4(1*H*)-онов **27** был предложен с применением внутримолекулярной циклизации 2-аминоалконов **26**, ускоренной бромидом 1-октил-4-аза-1-азобисцикло[2.2.2]октана ([C8dabco]Br). Возможность повторного использования катализатора, высокие выходы продуктов, простое выделение продуктов и высокая атомная эффективность – достоинства этого метода [8].



О получении N-гетероциклического карбен-катализируемого (NHC)  $\delta$ -султона **31** с использованием триметилсилильных эфиров енола **28** и  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных сульфонилфторидов **29** через  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный сульфоилазолиевый интермедиат **30** сообщалось в работе [9]. Реакция умеренно чувствительна к электронным эффектам заместителей в исходных веществах: электронодефицитные и электроноизбыточные сульфонилфториды превращаются в соответствующие султаны практически с одинаковой скоростью. В этой удобной методике может быть использован как алифатический, так и ароматический триметилсилильный эфир енола. В случае несимметричных триметилсилильных эфиров енола региоселективность реакции была умеренной [9].

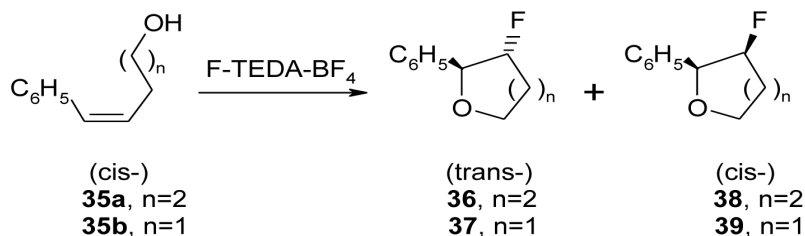


Разработана эффективная и экологически безопасная гетероциклизация *o*-галобензойной кислоты **32** с алкином **33** с использованием [bmim]OH в качестве «зеленого» катализатора. Эта методология дает высокие выходы, а также позволяет ввести различные функциональные группы. Выделение и повторное использование [bmim]OH позволяет широко использовать данную методологию [10].

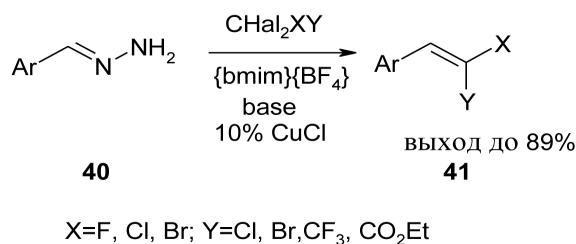


Фитостеролы эффективны в снижении холестерина в плазме. Известно исследование, направленное на создание зеленого и высокоэффективного метода синтеза линолената фитостерола с использованием кислотной ионной жидкости Bronsted (IL) в качестве катализатора для улучшения растворимости фитостерола в масле. Продукт отделяли, анализировали и затем характеризовали с использованием тонкослойной хроматографии, инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии. Преобразование фитостеролов может достигать 96% за очень короткое время (30 мин) при следующих оптимальных условиях: 3%-ный трифторметансульфонат 1-бутилсульфонат-3-метилимидазолия ([BSO<sub>3</sub>HMim]OTf) в качестве катализатора, 110°C и 1: 1,75 М фитостеролинов и этиллинолената. Установлено, что [BSO<sub>3</sub>HMim]OTf является потенциальным катализатором синтеза эфира фитостерола. Растворимость линолената фитостерола в масле должна быть намного больше, чем растворимость соответствующих свободных фитостеролинов [11].

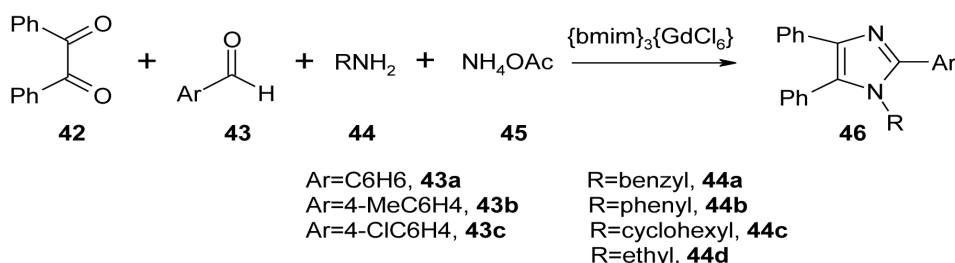
Фторциклизация *cis*-алкенолов **35a** и **35b** с помощью F-TEDA-BF<sub>4</sub> была проведена в нитрометане и [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] в качестве реакционной среды. Фторциклизация *cis*-алкенола **35a** в нитрометане при 25 °C и 80 °C, а также в [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] при 105 °C протекает с предпочтительным образованием *cis*-изомера **38** с низкой стереоселективностью. Интересно отметить, что снижение температуры реакции в ионной жидкости до 80 °C уменьшает выход *cis*-изомера **38**. В случае фторциклизации *cis*-алкенола **35b** в ионной жидкости при 80 °C *cis*-продукт **39** был получен с лучшей стереоселективностью по сравнению с реакцией в нитрометане [12].



Найдено, что ионные жидкости являются превосходными средами для реакций, катализируемых медью, например в реакции каталитического олефинирования. В результате появился новый зеленый подход к галогеноалкенам. Отмечена возможность проведения до 5 циклов реакции без регенерации катализатора и без снижения выхода целевых продуктов. В результате скрининга ряда различных ионных жидкостей было выявлено, что тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim][BF<sub>4</sub>]) является наиболее эффективным растворителем. Мягкие условия, высокая атомная эффективность по сравнению с другими известными методами, низкое количество отходов и возможность извлечения и повторного использования ионной жидкости являются преимуществами предлагаемого метода [13].

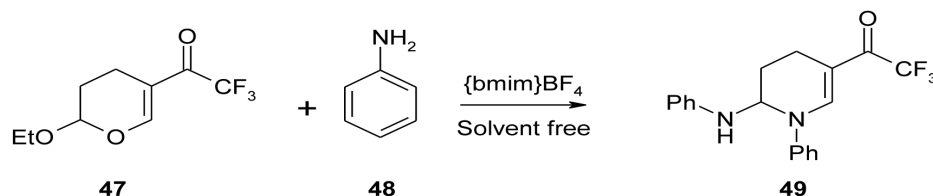


Магнитная ионная жидкость, три(1-бутил-3-метилимидазолий) гексахлорид гадолиния ([bmim]<sub>3</sub>[GdCl<sub>6</sub>]), была использована в качестве эффективного зеленого катализатора в *one-pot* синтезе 1,2,4,5-тетразамещенных имидазолов **46** путем конденсации бензила **42**, ароматического альдегида **43**, амина **44** и ацетата аммония **45**. Отличная селективность, мягкие условия реакции, а также легкость выполнения эксперимента – только некоторые преимущества данного метода [14].

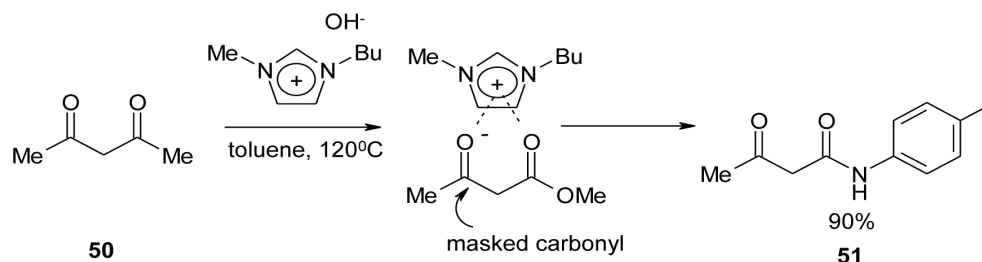


Функционализированные пиперидины или тетрагидропиперидины имеют важное значение в качестве строительных блоков для синтеза многочисленных классов азотистых гетероциклических соединений, включая природные соединения. Методики синтеза, описанные в литературе для получения этого класса соединений, характеризуются сложностями выделения продуктов из смеси реагентов и их очисткой, требующей использования вредных органиче-

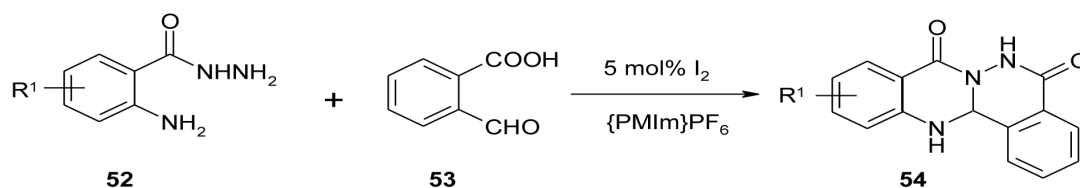
ских растворителей при больших значениях температур, большой длительностью по времени и многостадийностью реакций. Ионные жидкости помогают в решении этих проблем. Известно о получении 1-арил-2-ариламино-5-трифторацетил-1,2,3,4-тетрагидропиридинов **49** из циклических енонов **47** и ариламинов **48** с отличными выходами (87–97%), при этом продолжительность реакций варьировала в широком диапазоне в зависимости от используемого метода. В то же время при использовании тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия [bmim]BF<sub>4</sub> при микроволновом облучении продолжительность реакции уменьшалась до 1 мин, что свидетельствует о синергетическом эффекте [15].



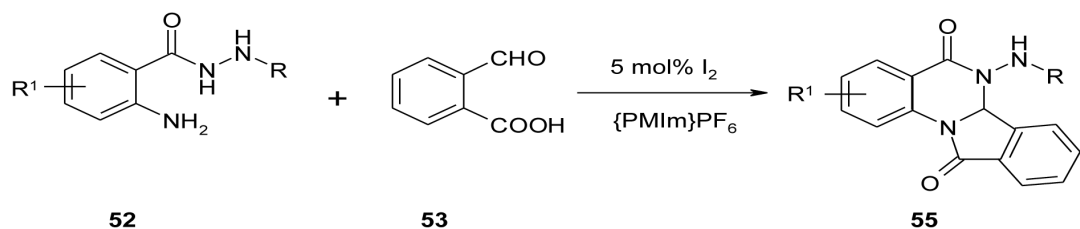
Ионная жидкость основания Бренстеда позволила осуществить селективный аминолиз сложного эфира **50** с получением ацетоацетамидных производных **51**. Другая ионная жидкость, бромид 1-бутил-3-метилимидазолия, выполняет продуктивный катализ с использованием карбонильных групп ацетоуксусного эфира и *o*-фенилендиамина при высоких температурах с получением бензимидазолов с помощью разрыва связи C-C в промежуточном 1,5-бензодиазепиноне без растворителей [16].



Хемоселективные реакции 2-аминобензогидразидов **52** и 2-формилбензойной кислоты **53**, описанные в получении 5*H*-фталазино[1,2-*b*]хиназолина **54** и изоиндоло[2,1-*a*]хиназолина **55** осуществляются в ионных жидкостях, с использованием иода в качестве катализатора. Установлено, что тип продуктов зависит от стерического эффекта в 2-аминобензогидразиде [17].

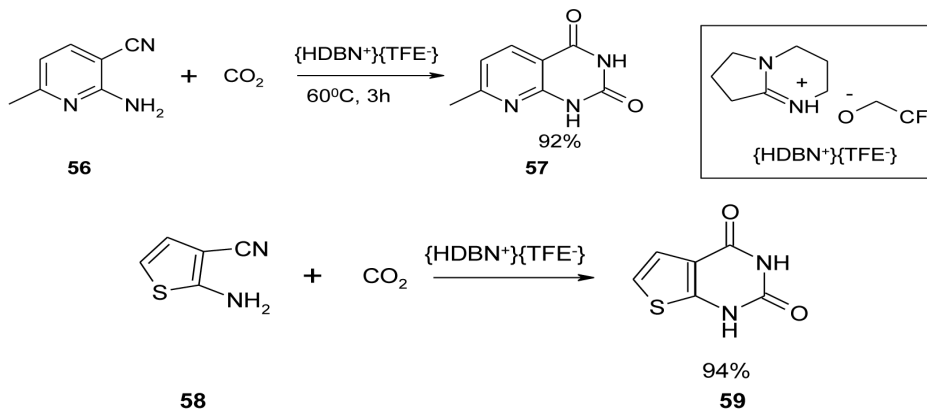


R<sup>1</sup> = H, 5-CH<sub>3</sub>, 4-Cl, 5-Cl, 5-F, 5-Br, 6-Cl

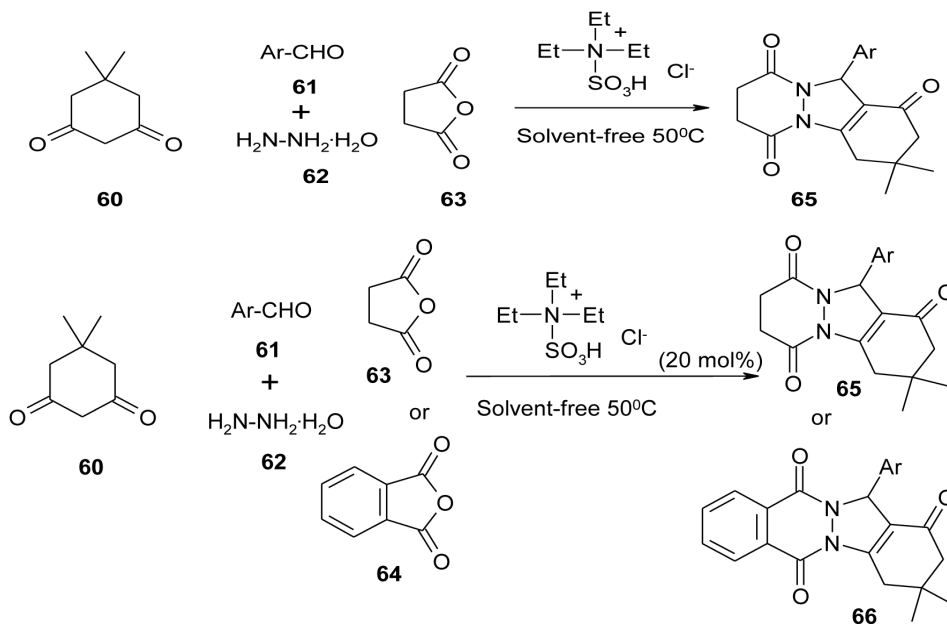


R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph, Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph, Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
 R<sup>1</sup> = 5-Br, 5-CH<sub>3</sub>, H, 5-Br, H, 5-Cl, 4-Cl, 5-Br, 5-CH<sub>3</sub>, 4-Cl

Разработана эффективная ионная жидкая система для получения пиридин-2, 4(1*H*, 3*H*)-дионов с умеренными и отличными выходами (52–95%). Обнаружено, что [HDBN +] [TfE<sup>-</sup>], простая и легко получаемая ионная жидкость, может действовать как растворитель и катализатор реакции. Эти реакции могут эффективно осуществляться при взаимодействии *o*-аминогетарилнитрилов с CO<sub>2</sub> при атмосферном давлении [18].



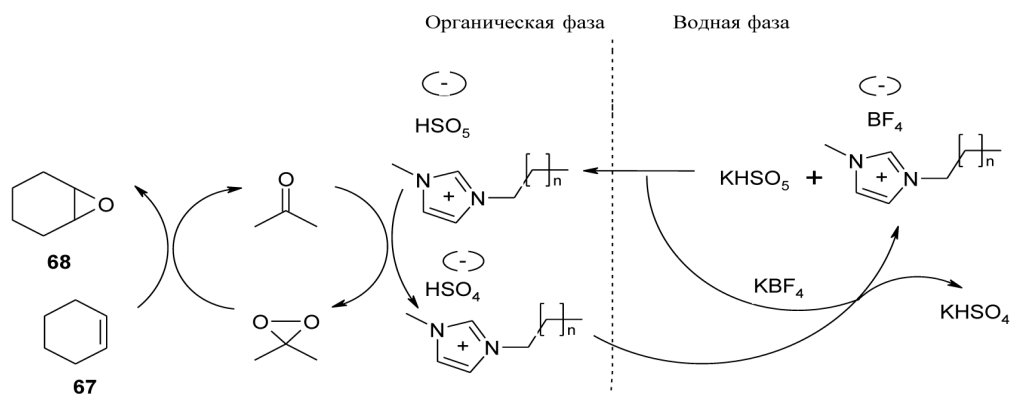
Был разработан быстрый и эффективный *one-pot* четырехкомпонентный синтез нового 2*H*-пиридино[1,2-*a*]индазол-1,6,9(11*H*)-триона (**65**) и 2*H*-индазоло[2,1-*b*]фталазин-1,6,11-триона (**66**) с использованием стабильной и ионной жидкости Бренстеда, N, N-диэтил- N-сульфоэтанаммонийхлорида ([Et<sub>3</sub>N-SO<sub>3</sub>H]Cl). В этом превращении использовался ряд разнообразных альдегидов и получены соответствующие продукты с хорошими и отличными выходами без каких-либо побочных продуктов [19].



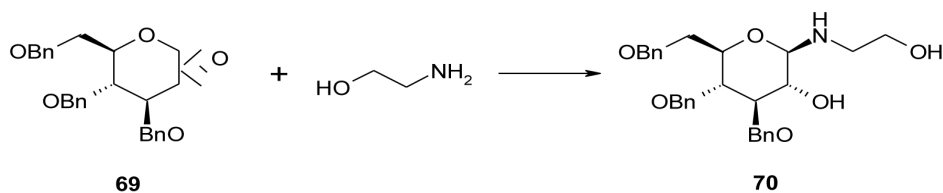
Сообщается об эффективном синтезе новых конденсированных пиридинов трехкомпонентной конденсацией альдегидов, койевой кислоты и 6-амино-1,3-диметилурацила, катализируемой ионной жидкостью гидросульфатом аминопропил-1,3,5-триазин-2,4-дифосфония. Катализатор наносился на функционализированный нанокремнезем в отсутствие растворителей. Бис-производные этих соединений легко синтезировали из диальдегидов. Этот метод имеет ряд преимуществ: мягкие условия, высокие выходы, короткое время реакции, легкое выделение и экологичность процесса. Кроме того, катализатор можно легко выделить из реакционной смеси, регенерировать и неоднократно использовать без заметного снижения каталитической активности [20].



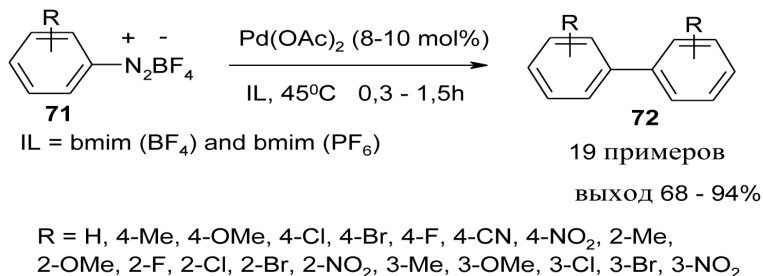
Установлено, что ионные жидкости катализируют эпексидирование сахаров, работая как межфазные катализаторы. 1,2-Ангидросахара синтезированы реакцией окисления диметилдиоксирана, образующегося *in situ* из оксона и ацетона с участием амфифильных ионных жидкостей в качестве катализаторов.  $\beta$ -О-гликозиды синтезированы с хорошими выходами путем раскрытия эпексидного цикла углеводных производных под действием нуклеофилов. Кроме того, этим способом могут быть получены 3,4,6-бензилзащищенные углеводы и  $\beta$ -N-гликозиды [21]. На схеме, приведенной ниже, показано эпексидирование циклогексена **67** диметилдиоксираном при участии ионной жидкости с образованием эпексидного производного **68**.



Раскрытие эпексидного цикла 1,2-ангидросахара **69** под действием этаноламина с образованием соответствующего производного **70** проиллюстрировано ниже на схеме.

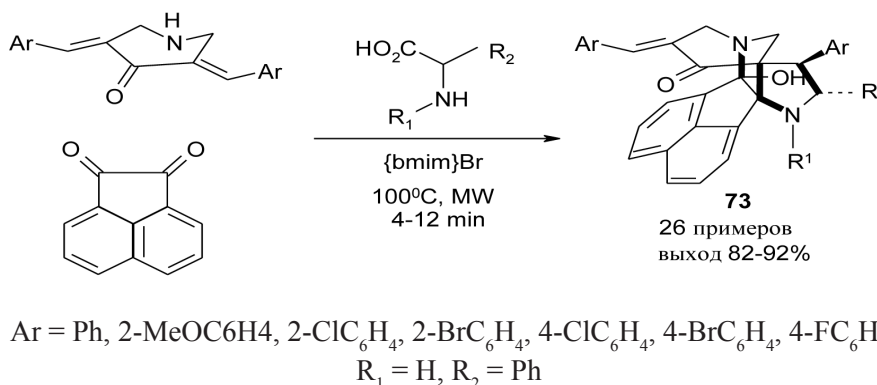


Предложен высокоэффективный и удобный метод получения симметричных биариллов **72** из солей арилдазония **71** с использованием небольших количеств  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и доступных ионных жидкостей на основе имидазола, без окислителей, летучих растворителей, лигандов и добавок. Высокий выход продукта, легкое выделение, регенерация и повторное использование ионных жидкостей являются важными преимуществами этого метода [22].

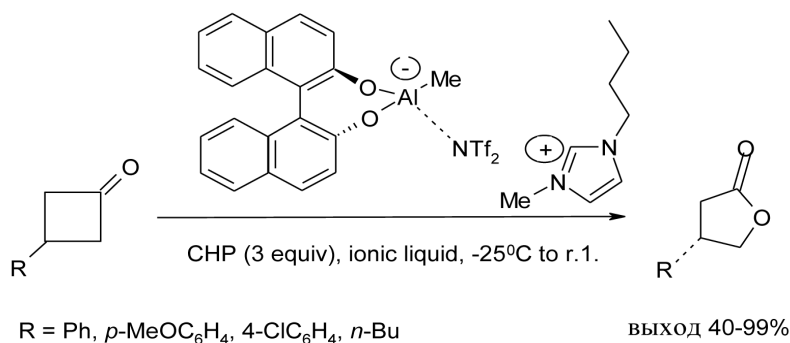


Синтезированы серии новых ионных жидкостей, обладающих хорошей экологичностью, вязкостью, способностью к регенерации и неоднократному использованию без предварительной очистки [23–25]. Реакции с этими ионными жидкостями отличаются мягкими условиями, короткой продолжительностью процесса, легкостью выделения продукта и их хорошими выходами [26–28].

Библиотека новых бифункциональных полициклических структур **73** была впервые синтезирована в ионной жидкости, в бромиде 1-бутил-3-метилимидазолия, в условиях микроволнового облучения, в одном реакторе трехкомпонентной реакцией [3+2]-циклоприсоединения с последующим аннелированием, с хорошими и отличными выходами. Созданные таким образом циклические системы содержат в качестве структурных элементов мостиковые, конденсированные и спиросочлененные кольца с полной регио- и стереоселективностью через образование двух С-С и двух С-N связей, что ведет к образованию двух азагетероциклических колец и пяти смежных стереогенных атомов углерода, три из которых являются четвертичными [29].



Описана новая каталитическая система для асимметричного окисления монозамещенных прохиральных циклобутанонов по реакции Байера – Виллигера с  $\gamma$ -бутиролактонами с высоким выходом (40–99%) и энантиоселективностью (45–87%). Представлены алюминийевые комплексы с биарильными лигандами и ионными жидкостями. Включение ионной жидкости в сложную структуру подтверждается наблюдаемой четырехкоординатной природой алюминия [30].



Таким образом, анализ литературных данных показывает, что ионные жидкости широко используются в органическом синтезе как «зеленые» растворители и как каталитические среды для получения различных классов органических соединений.

#### Список литературы / References

1. Бурмистр М.В., Свердловская О.С., Бурмистр О.М., Феденко О.А. Современное состояние и основные тенденции развития перспективных ионных жидкостей // Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. 2012. № 1. С. 55–68.
2. Steward M.V., Sverdlovskaya O.S., Steward O.M., Fedchenko O.A. Current state and basic tendencies of development of perspective ionic liquids // Vestnik of Udmurt University. Physics. Chemistry. 2012. № 1. P. 55–68 (in Russian).
3. Выгодский Я.С. Ионные жидкости [Электронный ресурс]. URL: <http://knowledge.su/i/ionnye-zhidkosti> (дата обращения: 17.08.2018).

4. Yagodsky Ya.S. Ionic liquid [Electronic resource]. URL: <http://knowledge.su/i/ionnye-zhidkosti> (date of access: 17.08.2018) (in Russian).
5. Великородов А.В., Куанчалиева А.К., Ионов В.А. Синтез 3-пиррол-3'-илоксиндолов с карбаматной функцией // Журнал органической химии. 2011. Т. 47. № 11. С. 1679–1681.
6. Velikorodov A.V., Kuanchaliev A.K., Ionova V.A. Synthesis of 3-Pyrrol-3'-yloxindoles with a Carbamate Function // Russian Journal of Organic Chemistry. 2011. Vol. 47. № 11. P. 1715–1717. DOI: 10.1134/S1070428011110108/
7. Шестопалов А. М., Злотин С.Г., Шестопалов А.А., Мортиков В.Ю., Родиновская Л.А. Кросс-реакции производных циануксусной кислоты и карбонильных соединений. Одностадийный синтез замещенных 2-амино-7-метил-5-оксо-4,5-дигидропирано[4,3-й]пиранов в этаноле и ионной жидкости [bmim][PF<sub>6</sub>] // Известия академии наук. Серия химическая. 2004. № 3. С. 546–552.
8. Shestopalov A.M., Zlotin S.G., Shestopalov A.A., Mortikov V.Y., Rodinovskaya L.A. Cross-reactions of cyanoglyoxylic acid derivatives and carbonyl compounds. One-step synthesis of substituted 2-amino-7-methyl-5-oxo-4,5-dihydropyrano[4,3-d]

of pirano in ethanol and ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>] // *Izvestiya akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2004. № 3. P. 546–552 (in Russian).

5. Крыштал Г. В., Жданкина Г. М., Астахова Ч. В., Злотин С. Г. Реакции СН-кислот с α,β-непредельными альдегидами в ионных жидкостях // *Известия академии наук. Серия химическая*. 2004. № 3. С. 618–621.

Kryshthal G.V., Zhdankina G.M., Astakhov H.V., Zlotin S.G. Reactions of CH-acids with α,β-unsaturated aldehydes in ionic liquids // *Izvestiya akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2004. № 3. P. 618–621 (in Russian).

6. Аминов Р.И., Хуснутдинов Р.И. Синтез диаманта путем скелетной изомеризации гидрированных циклогепта-1,3,5-триеновых димеров в ионной жидкости [Et<sub>3</sub>NH]<sup>+</sup>[Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> // *Журнал органической химии*. Т. 53. 2017. № 12. С. 1845–1847.

Aminov R.I., Khusnutdinov R.I. Diamantan Synthesis by skeletal isomerization of hydrogenated cyclohept-1,3,5-triene dimers in ionic liquid [Et<sub>3</sub>NH]<sup>+</sup>[Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2011. Vol. 53. № 12. P. 1881–1883 DOI: 10.1134/S107042801712017X.

7. Bekheit M.S., Farahat A.A., Abdel-Wahab B.F. Synthetic routes to thiazoloquinazolines. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2016. vol. 52. no. 10, P. 766–772. DOI: 10.1007/s10593-016-1961-0.

8. Derabli C., Mahdjoub S., Boulcina R., Boumoud B., Merazig H., Debache A. [C8dabco]Br: a mild and convenient catalyst for intramolecular cyclization of 2-aminochalcones to the corresponding 2-aryl-2, 3-dihydroquinolin-4(1H)-ones. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2016. vol. 52. no. 2. P. 99–103. DOI: 10.1007/s10593-016-1840-8.

9. Pustenko A., Zalubovskis R. Recent advances in sultone synthesis (microreview). *Chemistry of Heterocyclic Compound*. 2017. vol. 53. no. 12. P. 1283–1285. DOI: 10.1007/s10593-018-2208-z.

10 Saeed A., Larik F.A. Metal-free synthesis of isocoumarins (microreview). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2016. vol. 52. no. 7. P. 450–452. DOI: 10.1007/s10593-016-1911-x.

11. He W-S., Li L-L., Huang Q-J., Yin J., Cao X-C. Highly efficient synthesis of phytosterol linolenate in the presence of Bronsted acidic ionic liquid. *Food Chemistry*. 2018. vol. 263. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.04.107.

12. Lourie L.F., Serguchev Y.A., Ponomarenko M.V., Rusanov E.B., Vovk M.V., Ignat'ev N.V. Electrophilic fluorocyclization of unsaturated alcohols in ionic liquids. *Tetrahedron*. 2013. vol. 69. no. 2. P. 833–838. DOI: 10.1016/j.tet.2012.10.094.

13. Muzalevskiy V.M., Shastin A.V., Shikhaliev N.G., Maggeramov A.M., Teymurova A.N., Nenajdenko V.G. Ionic liquids as a reusable media for copper catalysis. Green access to alkenes using catalytic olefination reaction. *Tetrahedron*. 2016. vol. 72. no. 45. P. 7159–7163. DOI: 10.1016/j.tet.2016.09.050.

14. Akbari A. Tri(1-butyl-3-methylimidazolium) gadolinium hexachloride, ([bmim]<sub>3</sub>[GdCl<sub>6</sub>]), a magnetic ionic liquid as a green salt and reusable catalyst for the synthesis of tetrasubstituted imidazoles. *Tetrahedron Letters*. 2015. vol. 57. no. 3. P. 431–434. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.12.053.

15. Andrade V.P., Mittersteiner M., Lobo M.M., Frizzo C.P., Bonacorso H.G., Martins M., Zanatta N. A comparative study using conventional methods, ionic liquids, microwave irradiation and combinations thereof for the synthesis of 5-trifluoroacetyl-1,2,3,4-tetrahydropyridines. *Tetrahedron Letters*. 2018. vol. 59. no. 10. P. 891–894. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.01.059.

16. Chakraborty A., Majumdar S., Maiti D.K. Selective exploitation of acetoacetate carbonyl groups using imidazolium based ionic liquids: Synthesis of 3-oxo-amides and substituted benzimidazoles. *Tetrahedron Letters*. 2016. vol. 57. no. 30. P. 3298–3302. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.06.048.

17. Jin R-Z., Zhang W-T., Zhou Y-J., Wang X-S. Iodine-catalyzed synthesis of 5*H*-phthalazino[1,2-*b*]quinazoline and

isindolo[2,1-*a*]quinazoline derivatives via a chemoselective reaction of 2-aminobenzohydrazide and 2-formylbenzoic acid in ionic liquids. *Tetrahedron Letters*. 2016. vol. 57. no. 23. P. 2515–2519. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.04.101.

18. Li C., Lu X., Yang Y., Yang S., Zhang L. Ionic liquid promoted synthesis of heterocycle-fused pyrimidine-2,4(1*H*,3*H*)-diones utilising CO<sub>2</sub>. *Tetrahedron Letters*. 2018. vol. 59. no. 25. P. 2463–2466. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.05.043.

19. Pouramiri B., Kermani E.T. One-pot, four-component synthesis of new 3,4,7,8-tetrahydro-3,3-dimethyl-11-aryl-2*H*-pyridazino[1,2-*a*]indazole-1,6,9(1*H*)-triones and 2*H*-indazolo[2,1-*b*]phthalazine-1,6,11(13*H*)-triones using an acidic ionic liquid *N,N*-diethyl-*N*-sulfoethan ammonium chloride ([Et<sub>3</sub>N-SO<sub>3</sub>H]Cl) as a highly efficient and recyclable catalyst. *Tetrahedron Letters*. 2016. vol. 57. no. 9. P. 1006–1010. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.01.074.

20. Rahmani F., Mohammadpoor-Baltork I., Khosropour A.R., Moghadam M., Tangestaninejad S., Mirkhani V. Efficient one-pot synthesis of new fused pyridines and bis-pyridines catalyzed by triazine diphosphonium hydrogen sulfate ionic liquid supported on functionalized nano-silica. *Tetrahedron Letters*. 2016. vol. 57. no. 21. P. 2294–2297. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.04.053

21. Santiago C.C., Lafuente L., Bravo R., Diaz G., Ponzinibbio A. Ionic liquids as phase transfer catalysts: Enhancing the biphasic extractive epoxidation reaction for the selective synthesis of b-O-glycosides. *Tetrahedron Letters*. 2017. vol. 58. no. 38. P. 3739–3742. DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.08.033.

22. Savanur H.M., Kalkhambkar R.G., Laali K.K. Pd(OAc)<sub>2</sub> catalyzed homocoupling of arenediazonium salts in ionic liquids: synthesis of symmetrical biaryls. *Tetrahedron Letters*. 2016. vol. 57. no. 6. P. 663–667. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.12.108.

23. Xu H., Pan L., Fang X., Liu B., Zhang W., Lu M., Xu Y., Ding T., Chang H. Knoevenagel condensation catalyzed by novel Nmm-based ionic liquids in water. *Tetrahedron Letters*, 2017, vol. 58, no. 24, P. 2360–2365. DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.05.006.

24. Periyasami G, Arumugam N, Aldabahi A. Inexpensive ionic liquid mediated green synthetic approach of multi-functionalized regioselective β-lactam fused isoxazolidine heterocyclic hybrids. *Tetrahedron*, 2017, vol. 73, no. 4, P. 322–330. DOI: 10.1016/j.tet.2016.12.004.

25. Reddy M.V., Byeon K.B., Park S.H., Kim D.W. Polyethylene glycol methacrylate-grafted dicationic imidazolium-based ionic liquid: Heterogeneous catalyst for the synthesis of aryl-benzo[4,5]imidazo[1,2-*a*]pyrimidine amines under solvent-free conditions. *Tetrahedron*. 2017. vol. 73. no. 35. P. 5289–5296. DOI: 10.1016/j.tet.2017.07.025.

26. Li W., Dai S., Li D., Zhang Q., Fan H., Zhang T., Zhang Z. Redox reaction: a new route for the synthesis of water-miscible imidazolium ionic liquids. *Synthesis*. 2017. vol. 49. no. 5. P. 1065–1072. DOI: 10.1055/s-0036-1589402.

27. Palit S., Bera S., Singh M., Mondal D. Synthesis of novel indazole-derived ionic liquids. *Synthesis*. 2015. vol. 47. no. 21. P. 3371–3384. DOI: 10.1055/s-0034-1381135.

28. Speziali M.G., Monteiro A.L. Synthesis of imidazole-derived ionic liquids from monoterpenes by means of the sonogashira reaction. *Synthesis*. 2012. vol. 44. no. 22. P. 3505–3511. DOI: 10.1055/s-0032-1317354.

29. Kumar R.S., Almansour A.I., Arumugam N., Menéndez J.C., Osman H., Kumar R.R. Dipolar cycloaddition-based multicomponent reactions in ionic liquids: a green, fully stereoselective synthesis of novel polycyclic cage systems with the generation of two new azaheterocyclic rings. *Synthesis*. 2015. vol. 47. no. 18. P. 2721–2730. DOI: 10.1055/s-0034-1379931.

30. Drożdż A., Foreiter M.B., Chrobok A. Stable chiral complexes of ionic liquids with aluminium and biaryl ligands as efficient catalysts for the synthesis of chiral lactones. *Synlett*. 2014. vol. 25. no. 4. P. 559–563. DOI: 10.1055/s-0033-1340518.