

## КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

### «Оптически активные ионные жидкости с борорганическими анионами: новые материалы для применения в органическом синтезе и катализе»

*Приходько Сергей Александрович, Шабалин Антон Юрьевич*

#### *Введение*

Ионные жидкости (ИЖ), органические соли с низкими температурами плавления, являются перспективными материалами для применения в тонком органическом синтезе и катализе [1,2]. Введение различных функциональных групп в структуру ИЖ позволяет получать ионные жидкости со специфическими свойствами [3]. Оптически активные ионные жидкости занимают среди функциональных ИЖ особое место. Комбинация полезных свойств ионных жидкостей с оптической активностью делает такие материалы применимыми для разделения оптических изомеров или проведения стереоспецифических процессов. На настоящий момент известно небольшое количество примеров синтеза и применения оптически активных ИЖ. В основном это ионные жидкости с хиральным фрагментом в структуре катиона или с анионами на основе хиральных гидроксо- или аминокислот [4].

В настоящей работе предполагается синтезировать и исследовать свойства нового класса ионных жидкостей на основе производных имидазола и полифторароматических соединений бора, содержащих в своей структуре оптически активные фрагменты. Выбор объекта исследований обусловлен рядом положительных свойств, которыми обладают органофторбораты. Во-первых, наличие атомов фтора в борорганическом фрагменте приводит к его стабилизации, что позволяет предполагать достаточно высокую химическую и термическую устойчивость новых ионных жидкостей. Во-вторых, структура органотрифторборат-аниона легко модифицируема, что дает широкие возможности для синтеза ИЖ с заданными свойствами. Кроме того установлено, что ионные жидкости с анионом  $C_6F_5BF_3^-$ , являясь высокополярными соединениями, вместе с тем обладают гидрофобными свойствами, что открывает перспективы их использования для экстракции полярных субстратов из водных растворов.

#### *Цель работы*

Целью работы является разработка методов синтеза оптически активных ионных жидкостей с борорганическими анионами, исследование их свойств и возможности применения для разделения хиральных соединений и проведения стереоспецифических каталитических реакций.

#### *Основные задачи*

1) Оптимизация методов получения полифторароматических борсодержащих соединений с оптически активными заместителями.

2) Разработка методов получения оптически активных ионных жидкостей с борорганическими анионами и различными катионами на основе имидазола, исследование их физико-химических и спектральных свойств.

3) Исследование применимости оптически активных ионных жидкостей для разделения смесей оптических изомеров.

4) Изучение возможности использования оптически активных ИЖ в качестве среды для проведения каталитических реакций с образованием оптически активных продуктов.

5) Изучение состояния комплексов переходных металлов в среде оптически активных ИЖ, исследование каталитической активности таких комплексов в реакциях с образованием хиральных субстратов.

#### *Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)*

Для выполнения поставленных задач предполагается проведение следующих исследований:

1) Оптимизация методов синтеза и выделения полифторированных борорганических соединений, содержащих оптически активные фрагменты. Целевые соединения предполагается получать путем нуклеофильного замещения атома F в *para*-положении молекулы C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>K в реакции с оптически активными спиртами или их алкоголятами (Схема 1).

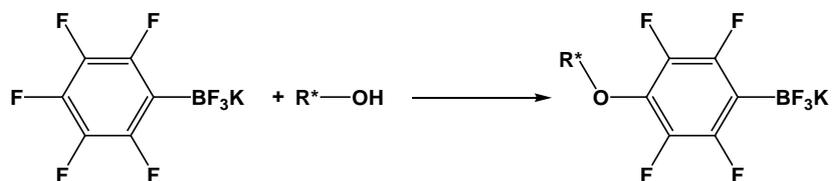


Схема 1. Получение оптически активных предшественников ИЖ.

В качестве исходных оптически активных спиртов будут использованы доступные природные соединения – ментол, борнеол и изопулегол. Также будут предприняты попытки синтеза органофторборатов, содержащих фрагменты простых углеводов. По разработанным методикам будет проведена наработка оптически активных замещенных органотрифторборатов, являющихся предшественниками анионных фрагментов ИЖ.

2) Разработка методов получения ионных жидкостей на основе различных соединений имидазола с оптически активными борорганическими анионами (Схема 2).

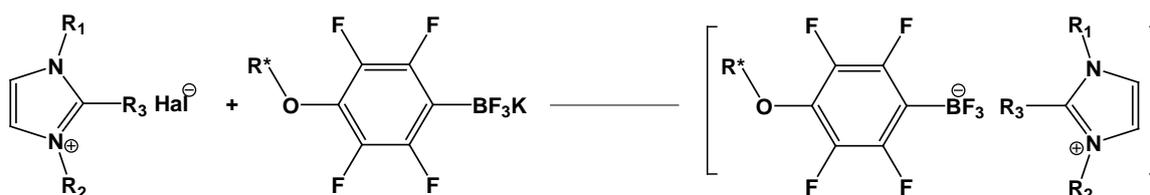


Схема 2. Получение оптически активных ионных жидкостей. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = алкилы C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, R<sub>3</sub> = H, CH<sub>3</sub>

Полученные ИЖ будут охарактеризованы комплексом физико-химических методов (ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F, измерение угла вращения поляризованного света и др.).

3) Изучение возможности разделения смесей оптических изомеров модельных соединений (вторичные спирты, гидроксо- и аминокислоты) путем экстракции с использованием оптически активных ИЖ. Ожидается, что оптические изомеры будут по-разному взаимодействовать с ионной жидкостью, что приведет к различной растворимости изомеров в ИЖ и, таким образом, позволит произвести их разделение.

4) Исследование применимости полученных ИЖ в качестве среды для проведения процессов, в ходе которых происходит образование хиральных продуктов: альдольной конденсации бензальдегида с различными кетонами, асимметрического восстановления кетонов в спирты с помощью формиата натрия и реакции асимметрического присоединения активированных алкенов к циклогексанону (реакция Михаэля).

5) Изучение каталитических свойств комплексов переходных металлов (Ni, Co, Cu, Pd) в среде оптически активных ионных жидкостей. Предполагается также изучить образование комплексов переходных металлов с ионными жидкостями, в том числе за счет координационных взаимодействий атома металла с оптически активным фрагментом. Каталитические свойства полученных комплексов будут изучены в реакциях гидрирования непредельных соединений (алкены, имины, кетоны) с образованием оптически активных продуктов.

#### *Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование*

Коллектив авторов имеет большой опыт исследования процессов с участием ионных жидкостей. Так, ранее было показано, что использование ионных жидкостей в качестве реакционной среды для реакции гидродефторирования приводит к значительному повышению скорости реакций [5]. Помимо этого, авторами разработаны методы введения алкокси-заместителей в структуру  $C_6F_5BF_3K$  путем нуклеофильного замещения атома F в *para*-положении молекулы при взаимодействии с алкоголями щелочных металлов [6]. Показано, что условия проведения реакции существенно зависят от природы используемого спирта. Кроме того, предварительные эксперименты показали, что при взаимодействии  $C_6F_5BF_3K$  с солями 1-бутил-3-метилимидазолия образуется новая ионная жидкость на основе катиона алкилимидазолия и органотрифторборат-аниона, являющаяся гидрофобной.

В распоряжении коллектива авторов имеются все реактивы, материалы, экспериментальное и аналитическое оборудование для успешного выполнения работы по проекту.

#### *Использованная литература*

1. Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2084.
2. Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508-3576.
3. Sawant, A. D.; Raut, D. G.; et all. *Green Chem. Lett. and Rev.* **2011**, *4*, 41-54.
4. Winkel, A.; Reddy, P. V. G.; et all. *Synthesis* **2008**, 999-1016.
5. Prihod'ko, S. A.; Adonin, N. Y.; et all. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2265-2268.
6. Shabalin, A. Y.; Adonin, N. Y.; et all. *J. Fluorine Chem.* **2013**, *149*, 82-87.