

**М. Н. Сайфутдинова, Н. И. Шаталова, С. Ю. Иванова,
Е. Л. Гаврилова**

**СИНТЕТИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ
ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ, ГИДРАЗИДОВ И ЭФИРОВ ГАЛОГЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
В РЕАКЦИИ АРБУЗОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСЕНАЗИДА И ЕГО ХЛОРИДИРАТА**

Ключевые слова: ионная жидкость (ИЖ), имидазол (im), 1-метилимидазол (mim), реакция Арбузова, Фосеназид, гидразид монохлоруксусной кислоты (ГМХУК), гидразид монобромуксусной кислоты (ГМБУК), этиловый эфир монобромуксусной кислоты (ЭЭМБУК).

Ионные жидкости (ИЖ) на основе имидазолов находят различное применение в органическом синтезе, катализе, биохимических процессах. В данной работе рассматривается возможность использования ИЖ для синтеза гидразидов фосфорилуксусных кислот (ФФУК), которые получают по реакции Арбузова, представляющей собой в классическом варианте взаимодействие триалкилфосфитов с алкилгалогенидами. Способность ионных жидкостей повышать нуклеофильность эфиров трехвалентного фосфора позволяет активировать реакцию Арбузова с алкилгалогенидами. В качестве объекта синтеза выбран гидразид фосфорилуксусной кислоты – Фосеназид, нейротропная активность которого не связана с угнетением холинэстеразы. Препарат Фосеназид разрешен в качестве транквилизатора и антиалкогольного средства. Общий алгоритм синтеза представляет собой следующие стадии: исходный дифенилхлорфосфин взаимодействует с этиловым спиртом в присутствии имидазола (im) или 1-метилимидазола (mim) с образованием дифенил(О-этил)фосфинита. Хлористый водород, который выделяется в процессе реакции, взаимодействует с гетероциклами с образованием ИЖ – хлорида имидазолия ($[Him]^+Cl^-$) или хлорида 1-метилимидазолия ($[Hmim]^+Cl^-$). Далее к реакционной смеси добавляли алкилирующие реагенты. В качестве алкилгалогенидов исследовались: гидразид монохлоруксусной кислоты (ГМХУК), гидразид монобромуксусной кислоты (ГМБУК), этиловый эфир монобромуксусной кислоты (ЭЭМБУК). Гидразиды галогенкарбоновых кислот в качестве галогеналкилов в реакции Арбузова исследовались впервые. Весь процесс протекает без выделения промежуточных продуктов реакции. В качестве среды реакционной смеси использовались следующие варианты: без растворителя, диметилсульфоксид, хлористый метилен. Было найдено, что: при проведении реакции с ГМХУК или ГМБУК без растворителя, не зависимо от ИЖ ($[Him]^+Cl^-$) или ($[Hmim]^+Cl^-$), в качестве основного продукта реакции образуется хлорид Фосеназида; при проведении реакции в ДМСО с ГМБУК в качестве алкилирующего реагента и $[Hmim]^+Cl^-$ как ИЖ в качестве основного продукта реакции образуется Фосеназид; при проведении реакции в хлористом метиле с ГМБУК в качестве алкилирующего реагента и $[Hmim]^+Cl^-$ как ИЖ в качестве основного продукта реакции образуется Фосеназид. Показана синтетическая возможность использования имидазолиевых ИЖ, гидразидов и эфиров галогенкарбоновых кислот в реакции Арбузова для получения Фосеназида и его хлоридрата.

**M. N. Sayfutdinova, N. I. Shatalova, S. Yu. Ivanova,
E. L. Gavriloa**

**SYNTHETIC POSSIBILITY OF USING IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS, HYDRAZIDES AND ESTERS
OF HALOGENATED CARBOXYLIC ACIDS IN THE ARBUZOV REACTION TO OBTAIN FOSENAZIDE
AND ITS HYDROCHLORIDE**

Keywords: ionic liquid (IL), imidazole (im), 1-methylimidazole (mim), Arbusov reaction, Phosenezide, monochloroacetic acid hydrazide (MCAAH), monobromoacetic acid hydrazide (MBAAH), ethyl ester of monobromoacetic acid (EEMBAA).

Ionic liquids based on imidazoles find various applications in organic synthesis, catalysis, and biochemical processes. In this paper, the possibility of using IL for the synthesis of phosphorylacetate hydrazides, which are obtained by the Arbusov reaction, which in the classical version is the interaction of trialkyl phosphites with alkyl halides, is considered. The ability of ionic liquids to increase the nucleophilicity of trivalent phosphorus esters makes it possible to activate the reaction of Arbusov with alkyl halides. Phosphorylacetate hydrazide – Phosenezide, whose neurotropic activity is not associated with cholinesterase inhibition, was chosen as the object of synthesis. The drug Phosenezide is allowed as a tranquilizer and anti-alcohol agent. The general synthesis algorithm consists of the following stages: the initial diphenyl chlorophosphine interacts with ethyl alcohol in the presence of imidazole (im) or 1-methylimidazole (mim) to form diphenyl (O-ethyl)phosphinite. Hydrogen chloride, which is released during the reaction, interacts with heterocycles to form imidazolium chloride ($[Him]^+Cl^-$) or 1-methylimidazolium chloride ($[Hmim]^+Cl^-$). Next, alkylating reagents were added to the reaction mixture. The following alkyl halides were studied: monochloroacetic acid hydrazide (MCAAH), monobromoacetic acid hydrazide (MBAAH), ethyl ether of monobromoacetic acid (EEMBAA). The hydrazides of halocarboxylic acids as haloalkyl in the Arbusov reaction were studied for the first time. The whole process proceeds without the release of intermediate reaction products. The following variants were used as the medium of the reaction mixture: solvent-free, dimethyl sulfoxide, methylene chloride. It was found that: when conducting a reaction with DMSO or MBAAH without a solvent, regardless of the IL ($[Him]^+Cl^-$) or ($[Hmim]^+Cl^-$), Phosenezide hydrochloride is formed as the main reaction product; when conducting a reaction in DMSO with MBAAH as an alkylating reagent and $[Hmim]^+Cl^-$ as IL, Phosenezide is formed as the main product of the reaction; during the reaction in methylene chloride with MBAAH as an alkylating reagent and $[Hmim]^+Cl^-$ as IL, Phosenezide is formed as the main reaction product. The

synthetic possibility of using imidazolium ions, hydrazides and halocarboxylic acid esters in the Arbusov reaction to obtain Phosenzide and its hydrochloride is shown.

Введение

Ионные жидкости (ИЖ) на основе имидазолинов находят различное применение в органическом синтезе, катализе, биохимических процессах [1-8].

Преимущества ИЖ:

- температурный диапазон применения – от -80°C до 350°C ;

- способность растворять различные неорганические, органические и полимерные материалы;

- негорючесть, малотоксичность и удобство в применении;

- возможность получения их «*in situ*» непосредственно в реакторе [9, 10] перед запуском химического процесса или каталитической реакции.

Несмотря на широкую область применения ИЖ, в фосфорорганическом синтезе химии примеры использования ионных жидкостей ограничены.

В данной работе рассматривается возможность использования ИЖ для синтеза гидразидов фосфорилуксусных кислот (ГФУК).

Активация реакции Арбузова (в классическом варианте представляет собой взаимодействие триалкилфосфитов с алкилгалогенидами) ионными жидкостями имидазолевого ряда показана в работах [11, 12] – алкилимидазолиевые ионные жидкости способны катализировать реакцию, приводя к получению производных фосфорилуксусных кислот с высокими выходами. Известно, что за счет специфической сольватации в ионных жидкостях нуклеофильность аминов повышается по сравнению с органическими растворителями [13]. По аналогии можно предположить, что ионные жидкости способны повышать нуклеофильность эфиров трехвалентного фосфора, тем самым ускоряя реакцию Арбузова с алкилгалогенидами.

Имидазол (im) и 1-метилимидазол (mim) способны акцентировать хлористый водород, при этом образующийся хлорид имидазолия ($[\text{Him}]^+\text{Cl}^-$) или хлорид 1-метилимидазолия ($[\text{Hmim}]^+\text{Cl}^-$) выступают в роли ионной жидкости. В результате реакции реакционная масса представляет собой два несмешивающихся слоя: эфир P(III) – верхний, ионная жидкость – нижний. Так как, ИЖ является средой реакции Арбузова, то реакционная смесь может быть сразу обработана галоидным алкилом при температуре $\sim 100^{\circ}\text{C}$, при этом продукт реакции остается в верхнем слое реакционной смеси и его можно легко отделить даже в технологическом процессе.

В качестве объекта синтеза выбран гидразид фосфорилуксусной кислоты – Фосеназид 1, нейротропная активность которого не связана с угнетением холинэстеразы. Препарат Фосеназид 1 разрешен в качестве транквилизатора и антиалкогольного средства [14].

Общий алгоритм синтеза Фосеназида 1 с использованием ИЖ имидазолевого типа представлен на схеме 1.

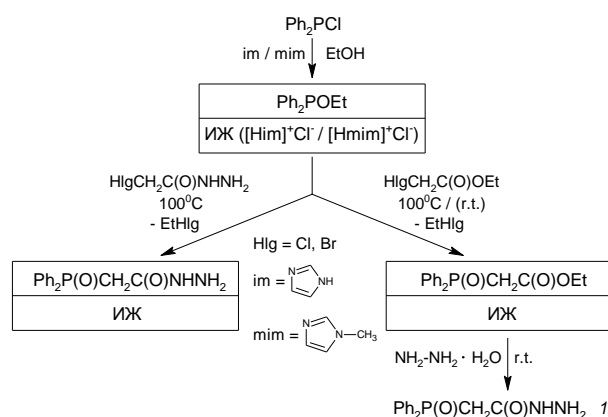


Схема 1
Scheme 1

Исходный дифенилхлорфосфин взаимодействует с этиловым спиртом в присутствии im или mim с образованием дифенил(О-этил)фосфинита 2. Хлористый водород, который выделяется в процессе реакции, взаимодействует с гетероциклами с образованием ИЖ. Далее к реакционной смеси добавляли алкилирующие реагенты. Весь процесс протекает без выделения промежуточных продуктов реакции.

В качестве алкилгалогенидов исследовались: гидразид монохлоруксусной кислоты (ГМХУК), гидразид монобромуксусной кислоты (ГМБУК), этиловый эфир монобромуксусной кислоты (ЭЭМБУК). Отметим, что в литературе не было найдено примеров использования гидразидов галогенкарбоновых кислот в качестве галогеналкилов в реакции Арбузова.

В качестве прекурсоров ИЖ использовали имидазол (im) и 1-метилимидазол (mim).

В качестве среды реакционной смеси использовались следующие варианты: без растворителя, диметилсульфоксид, хлористый метилен.

На схеме 2 представлен «one-pot» синтез Фосеназида 1 с участием ГМХУК или ГМБУК в присутствии имидазола или 1-метилимидазола.

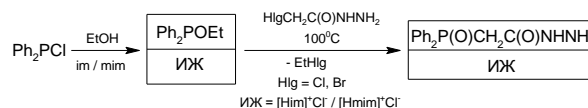


Схема 2
Scheme 2

Реакцию проводили как без растворителя, так и в среде диметилсульфоксида (ДМСО). Выбор органического растворителя ограничен из-за низкой растворимости гидразидов. После смешения дифенилхлорфосфина и этилового спирта в ЯМР ^{31}P спектре реакционной смеси наблюдается основной резонансный сигнал в области 110 м.д., соответствующий продукту реакции 2. Далее в

реакцию вводились ГМХУК и ГМБУК. В таблице 1 приведены результаты проведенных экспериментов.

Таблица 1 – Взаимодействие дифенил(О-этил)фосфинита с ГМХУК и ГМБУК
Table 1 – Interaction of diphenyl(O-ethyl)phosphinite with Monochloroacetic acid hydrazide (МСААН) and Monobromoacetic acid hydrazide (МБААН)

№ п/п	RHgl	T, °C	ИЖ / растворитель	$\delta^{31}\text{P}$, м.д. (растворитель)	Продукт реакции	Выход, %
1	ГМХУК	100	im	23.60 ^a	хлоргидрат Фосеназида	10
2	ГМБУК	100	im	24.02 ^a	хлоргидрат Фосеназида	11
3	ГМХУК	100	mim	25.01 ^b	хлоргидрат Фосеназида	30
4	ГМБУК	100	mim	24.72 ^b	хлоргидрат Фосеназида	62
5	ГМХУК	100	mim / ДМСО	21.00 ^b	Ph ₂ P(O)H	-
6	ГМБУК	100	mim / ДМСО	31.14 ^b	Фосеназид	50

a – без растворителя; b – ДМСО

Было найдено, что при проведении реакции без растворителя, не зависимо от ИЖ ([Him]⁺Cl⁻) или ([Hmim]⁺Cl⁻), в качестве основного продукта реакции образуется хлоргидрат Фосеназида 3 (схема 3). В ЯМР ³¹P спектре реакционной смеси присутствует резонансный сигнал фосфора в области 23-24 м.д. Так как гидразидная группа проявляет более сильные основные свойства, чем атом азота в имидазолах, то происходит миграция хлористого водорода с гидрохлорида имидазолов на гидразидную группу. Таким образом, алкилирующим реагентом являются хлоргидраты гидразидов галогенуксусных кислот.

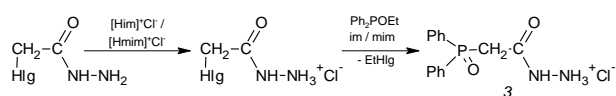


Схема 3
Scheme 3

Максимальный выход продукта 3 достигает 62 % в следующих условиях: прекурсор ИЖ – 1-метилимидазол, алкилгалогенид – ГМБУК.

При проведении реакции в растворе ДМСО в ЯМР ³¹P спектре реакционной смеси присутствуют два резонансных сигнала ядра фосфора в соотношении 1:1. Дублет в области 20.15 м.д. с константой спин - спинового взаимодействия J_{PH} = 480 Гц относится к дифенилфосфиновой кислоте Ph₂P(O)H 4, сигнал в области 31.17 м.д. соответствует Фосеназиду 1. На схеме 4 представлен возможный путь образования кислоты 4. Очевидно, дифенил(О-этил)фосфинит не только реагирует с этилбромацетатом по схеме пергруппировки Арбузова с образованием целевого продукта 1, но и способен к образованию соли 5 при взаимодействии с хлористым 1-метилимидазолием. В дальнейшем соль 5 распадается с образованием дифенилфосфинистой кислоты 4.

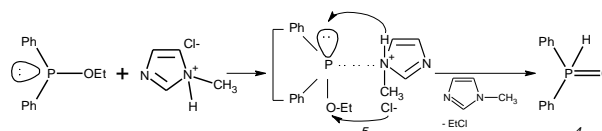


Схема 4
Scheme 4

Необходимо отметить, что в среде ДМСО образование хлоргидрата Фосеназида 3 не наблюдалось.

На схеме 5 представлены стадии получения Фосеназида 1 с участием ЭЭМБУК в присутствии mim без растворителя с последующим гидразиолизом гидразингидратом.

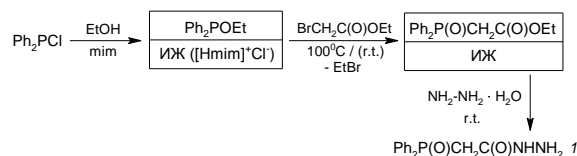


Схема 5
Scheme 6

В ЯМР ³¹P спектре реакционной смеси наблюдаются два резонансных сигнала фосфора в области 29.17 м.д. и 29.50 м.д. с соотношением 1:1, которые можно соотнести с основным продуктом реакции этилдифенилфосфинилацетатом 6, и дифенилфосфорилуксусной кислотой 4, соответственно. Мы предполагаем, что причиной образования кислоты 4 в данной реакции является аммонолиз этилдифенилфосфинилацетата 6 хлористым метилимидазолием (схема 6).

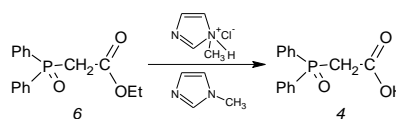


Схема 6
Scheme 6

После удаления хлористого метилимидазолия в спектре ЯМР ^{31}P хлороформной фракции реакционной смеси наблюдаются три резонансных сигнала фосфора в области 27.87 м.д., 29.45 м.д. и 31.71 м.д. Сигнал в области 27.87 м.д. относится к этилдифенилфосфинилацетату **6**, сигнал в области 29.45 м.д. относится к кислоте **4**, сигнал с химическим сдвигом 31.71 м.д. можно соотнести с солью **7**, которая может образоваться при взаимодействии кислоты **4** с $[\text{Hmim}]^+\text{Cl}^-$ (схема 7).

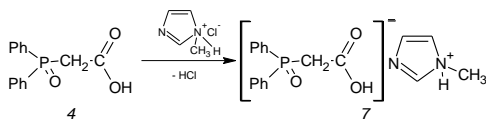


Схема 7
Scheme 7

После обработки хлороформной фракции гидразингидратом был выделен Фосеназид **1** ($\delta^{31}\text{P}$ 28.29 м.д.). Перекристаллизация из воды дает чистый кристаллический Фосеназид **1** с выходом 20 %.

Более мягкие температурные условия позволили уменьшить долю побочных реакций. Стадия синтеза дифенил(О-этил)фосфинита и дальнейшее введение его в реакцию с ЭМБУК в присутствии *mim* проводили при комнатной температуре в среде хлористого метилена. Температуру реакции повышали до 80°C с одновременной отгонкой хлористого метилена. В ЯМР ^{31}P спектре реакционной смеси наблюдается единственный сигнал в области 28 м.д., относящийся к целевому продукту реакции – этиловому эфиру дифенилфосфорилуксусной кислоты **6**. После обработки этилового эфира дифенилфосфорилуксусной кислоты **6** гидразингидратом и перекристаллизации продукта реакции из воды был выделен чистый кристаллический Фосеназид **1** с выходом 52 %.

Таким образом, показана синтетическая возможность использования имидазолиевых ИЖ, гидразидов и эфиров галогенкарбоновых кислот в реакции Арбузова для получения Фосеназида и его хлоргидрата.

Экспериментальная часть

Синтез [2-(дифенилфосфорил)ацетогидразид]-хлоргидрата 3 (хлоргидрата Фосеназида) (без растворителя, общая методика)

Смесь 1.84 г (40 ммоль) этанола и 2.72 г / 3.28 г (40 ммоль) имидазола / 1-метилимидазола охлаждали до 0°C. 8.82 г (40 ммоль) Дифенилхлорфосфина прикапывали к реакционной смеси в течение 40 минут при постоянном перемешивании. Температуру реакционной смеси доводили до комнатной температуры в течение часа и затем нагревали до 100°C до полного растворения ИЖ. При этой температуре к реакционной смеси порциями добавляли 4.34 г / 6.12 г (40 ммоль) алкилирующего реагента (ГМХУК / ГМБУК) и перемешивали в течение 1 часа. Реакционную массу охлаждали,

добавляли 20 мл этанола, органический слой отделяли. Растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса (10 мм рт. ст.). Остаток промывали диэтиловым эфиром, сушили в вакууме водоструйного насоса. Выделили соединение **3** в виде белого порошка. Выход 62 %, $T_{\text{пл}}$ 151-153°C. Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6), δ , м.д. 24.72. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1180 (P=O), 1666 (C=O), 2603, 3218, 3431 (NH, NH $_3^+$). Найдено, %: C, 54.21; H, 5.43; Cl, 11.40; N, 9.05; P, 9.94. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: C, 54.11; H, 5.15; Cl, 11.43; N, 9.02; P, 9.98.

Физико-химические константы совпадают с литературными данными [15].

Синтез [2-(дифенилфосфорил)ацетогидразид] 1 (Фосеназида) 1 способ

Смесь 1.47 г (32 ммоль) этанола и 2.53 г (32 ммоль) 1-метилимидазола в 20 мл ДМСО охлаждали до 0°C. 7.06 г (32 ммоль) Дифенилхлорфосфина прикапывали к реакционной смеси в течение 40 минут при постоянном перемешивании. Температуру реакционной смеси доводили до комнатной температуры в течение часа и затем нагревали до 120°C до полного растворения ИЖ. При этой температуре к реакционной смеси порциями добавляли 4.90 г (32 ммоль) ГМБУК и перемешивали в течение 1 часа. Реакционную массу охлаждали, органический слой отделяли. Растворитель удаляли в вакууме масляного насоса (0.4 мм рт. ст.) при нагревании. Остаток перекристаллизовывали из этанола, сушили в вакууме водоструйного насоса. Выделили соединение **1** в виде белого порошка. Выход 50 %. $T_{\text{пл}}$ 159-160°C. Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 31.14. Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, ДМСО- d_6) 3.69 (д, 2H, PCH $_2$, $^3J_{\text{HH}}=14.0$ Гц), 4.15 (с, 2H, NH $_2$), 7.61-7.63 (м, 6H, Ph), 7.75-7.77 (м, 4H, Ph), 9.46 (уш.с, H, NH). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1187 (P=O), 1669 (C=O), 3213, 3330 (NH, NH $_2$). Найдено, %: C, 61.30; H, 5.49; N, 10.18; P, 11.31. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: C, 61.40; H, 5.79; N, 10.22; P, 11.31.

Синтез [2-(дифенилфосфорил)ацетогидразид] 1 (Фосеназида) 2 способ

Смесь 3.24 мл (55 ммоль) этанола и 4.43 мл (55 ммоль) 1-метилимидазола охлаждали до 0°C. 12.18 г (55 ммоль) Дифенилхлорфосфина в 50 мл хлористого метилена, предварительно охлажденного до 0°C, прикапывали к реакционной смеси. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Затем к реакционной смеси при постоянном перемешивании в течение 40 минут прикапывали 9.15 мл (82.50 ммоль) этилового эфира бромуксусной кислоты. Температуру реакции повышали до 80°C с одновременной отгонкой хлористого метилена. Реакционную массу охлаждали, добавляли 30 мл хлороформа. Хлороформную фракцию отделяли и добавляли 4.00 мл (82.50 ммоль) гидразингидрата. После перемешивания при комнатной температуре в течение 2 часов выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Выделили

соединение *I* в виде белого порошка. Выход 52 %. Тпл 158-160°C. Спектр ЯМР ³¹P (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 32.07. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д., J/Гц): 3.44 (д, 2H, PCH₂, ³J_{HH}=14.0 Гц), 4.17 (с, 2H, NH₂), 7.46-7.53 (м, 6H, Ph), 7.74-7.77 (м, 4H, Ph), 9.01 (с, H, NH). ИК-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1190 (P=O), 1669 (C=O), 3200, 3329 (NH, NH₂). Найдено, %: C, 61.34; H, 5.60; N, 10.20; P, 11.29. C₁₄H₁₅N₂O₂P. Вычислено, %: C, 61.40; H, 5.79; N, 10.22; P, 11.31.

Физико-химические константы совпадают с литературными данными [16].

Литература

1. M.D. Green, T.E. Long, *Polymer Reviews*, **49**, 4, 291-314 (2009).
2. H. Yang, Y. Liu, H. Ning, *RSC Advances*, **43**, 7, 33231-33240 (2017).
3. S. Dake, S. Sarda, R. Marathe, *Imidazolium Ionic Liquids: An Environment-Friendly Medium for Various Applications*. Chapter 2 in book *Green Chemistry – Synthesis of Bioactive Heterocycles*, 2014, P. 201-230.
4. G. Macarena, J. Honores, F. Celis, *New Journal of Chemistry*, **43**, 5, 2338-2346 (2019).
5. M. Green, T. Long, *Polymer Reviews. Part C*, **4**, 291-314 (2009).
6. Z. Kelei, D. Quanzhou, G. Bai, *Carbohydrate Polymers*, **115**, 1, 49-53 (2015).
7. A. Banerjee, J. Shah, *Journal of Chem. Physics*, **153**, 34306-34311 (2020).
8. В.Г. кызы Бабаева, *Вестник БГПУ им. М. Акмуллы*, **64**, 3, 11-17 (2022).
9. R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Ionic liquids as green solvents: progress and prospects*. ASC. Symposium Ser. 856, Washington, D.C., 2003. 616 p.
10. Л.А. Асланов, М.А. Захаров, Н.Л. Абрамычева, *Ионные жидкости в ряду растворителей*. Изд. МГУ, Москва, 2005. 272 с.
11. Авт. свид. СССР № 1346427/23 – 4 (1970).
12. Е.В. Матвеева. Дисс. канд. хим. наук, Москва, 2009. 110 с.
13. L. Crowhurst, N.L. Lancaster, J.M. Perez Arlandis, T. Welton, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, P. 11549 – 11555 (2004).
14. International Patent PCT/IB 94/00009 (1995).
15. А.И. Разумов, Р.И. Тарасова, А.С. Михеева, В.Г. Николаева, Р.Л. Яфарова, *Журн. прикл. Химии*, **54**, 2, 342-344 (1983).
16. Авт. свид. № 467593 (1973).

References

1. M.D. Green, T.E. Long, *Polymer Reviews*, **49**, 4, 291-314 (2009).
2. H. Yang, Y. Liu, H. Ning, *RSC Advances*, **43**, 7, 33231-33240 (2017).
3. S. Dake, S. Sarda, R. Marathe, *Imidazolium Ionic Liquids: An Environment-Friendly Medium for Various Applications*. Chapter 2 in book *Green Chemistry – Synthesis of Bioactive Heterocycles*, 2014, P. 201-230.
4. G. Macarena, J. Honores, F. Celis, *New Journal of Chemistry*, **43**, 5, 2338-2346 (2019).
5. M. Green, T. Long, *Polymer Reviews. Part C*, **4**, 291-314 (2009).
6. Z. Kelei, D. Quanzhou, G. Bai, *Carbohydrate Polymers*, **115**, 1, 49-53 (2015).
7. A. Banerjee, J. Shah, *Journal of Chem. Physics*, **153**, 34306-34311 (2020).
8. V.G. kzyy Babaeva, *Vestnik BSPU named after M. Akmulla*, **64**, 3, 11-17 (2022).
9. R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Ionic liquids as green solvents: progress and prospects*. ASC. Symposium Ser. 856, Washington, D.C., 2003. 616 p.
10. L.A. Aslanov, M.A. Zakharov, N.L. Abramychcheva, *Ionic liquids in a series of solvents*. Izd. MSU, Moscow, 2005. 272 p.
11. avt. svid. SSSR № 1346427/23 - 4 (1970).
12. E.V. Matveeva. Diss. candidate of chemical sciences, Moscow, 2009. 110 p.
13. L. Crowhurst, N.L. Lancaster, J.M. Perez Arlandis, T. Welton, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, P. 11549 - 11555 (2004).
14. International Patent PCT/IB 94/00009 (1995).
15. A.I. Razumov, R.I. Tarasova, A.S. Mikheeva, V.G. Nikolaeva, R.L. Yafarova, *Zhurn. prikl. Chemistry*, **54**, 2, 342-344 (1983).
16. Avt. svid. no. 467593 (1973).

© **М. Н. Сайфутдинова** – канд. хим. наук, доцент кафедры Органической химии имени академика А.Е. Арбузова (ОХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, SayfutdinovaMN@corp.knrtu.ru; **Н. И. Шаталова** – канд. хим. наук, доцент кафедры ОХ, КНИТУ, ShatalovaNI@corp.knrtu.ru; **С. Ю. Иванова** – канд. хим. наук, доцент кафедры ОХ, КНИТУ, IvanovaSU@corp.knrtu.ru; **Е. Л. Гаврилова** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой ОХ, КНИТУ, GavrilovaEL@corp.knrtu.ru.

© **M. N. Sayfutdinova** – PhD (Chemical Sci.), Associate professor, the department of Organic Chemistry (OC) named after academician A.E. Arbuzov, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, SayfutdinovaMN@corp.knrtu.ru; **N. I. Shatalova** – PhD (Chemical Sci.), Associate professor, the OC department, KNRTU, ShatalovaNI@corp.knrtu.ru; **S. Yu. Ivanova** – PhD (Chemical Sci.), Associate professor, the OC department, KNRTU, IvanovaSU@corp.knrtu.ru; **E. L. Gavrilova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the OC department, KNRTU, GavrilovaEL@corp.knrtu.ru.