

УДК 547.781.8

СИНТЕЗ ХЛОРИДОВ 4-АМИНО-1,3-ДИАРИЛИМИДАЗОЛИЯ

© 2024 г. М. А. Шевченко¹, Д. В. Пасюков¹, И. В. Лаврентьев¹,
М. Е. Миняев², В. М. Чернышев^{1,*}

Рукопись представлена академиком В.П. Ананиковым 29.11.2023 г.

Поступила 30.11.2023 г.

После доработки 14.01.2024 г.

Принято к публикации 23.01.2024 г.

Нагреванием хлорацетонитрила с *N,N'*-диарилформамидами, содержащими алкильные заместители в положениях 2 и 6 *N*-арильных групп, синтезированы первые представители хлоридов 4-амино-1,3-диарилимидазолия. Показана возможность постфункционализации полученных аминомидазолиевых солей путем ацилирования аминогруппы, а также их использование в качестве предшественников *N*-гетероциклических карбенов в синтезе комплексов Cu/NHC после предварительной защиты аминогруппы.

Ключевые слова: имидазол, формамидины, *N*-гетероциклические карбены, синтез, функционализация, комплексы меди

DOI: 10.31857/S2686953524020021 **EDN:** ZSAZMW

N-гетероциклические карбены (ННС) широко применяются в качестве лигандов в современном металлокомплексном катализе [1–3]. Дизайн структуры ННС-лигандов позволяет существенно влиять на их пространственные и электронные характеристики и, как следствие, на стабильность, динамические превращения и каталитические свойства систем металл/ННС [4, 5]. 1,3-Диарилимидазолиевые соли, особенно содержащие объемные *орто*-дизамещенные *N*-арильные группы, широко применяются в качестве предшественников ННС-лигандов в координационной химии и металлокомплексном катализе [3, 4, 6–8]. Значительное влияние на электронные и пространственные характеристики карбенов, образующихся из имидазолиевых солей, могут оказывать заместители и функциональные группы в положениях 4 и 5 имидазольного цикла [4, 9–11]. Например, комплексы палладия и никеля с ННС-лигандами, получаемыми из 4-*N,N*-диалкиламино- и 4-алкиламиномидазолиевых солей, проявляют в реакциях кросс-сочетания с участием неактивированных

арилхлоридов [12–15] более высокую активность, чем комплексы на основе ННС-лигандов, получаемых из 4-незамещенных имидазолиевых солей. Заместитель *RR'**N* в положении 4 имидазольного цикла может приводить к повышению электронодонорности ННС-лиганда за счет сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с имидазольным циклом [13, 16, 17]. Кроме того, аминогруппа оказывает существенное влияние на пространственные характеристики ННС-лиганда и, вследствие эффекта поддержки, приводит к увеличению “мертвого объема” (%*V*_{bur}) [18], что, зачастую, способствует повышению каталитической активности металлокомплексов [14].

Более выраженное влияние на электронные характеристики ННС-лиганда в основных средах могут оказывать заместители *RNH* (*R* = алкил, арил, ацил и др.), которые способны к депротонированию под действием оснований. Депротонирование таких заместителей приводит к появлению у ННС-лиганда отрицательного заряда и, как следствие, существенному увеличению электронодонорности лиганда и увеличению электронной плотности на атоме координированного металла [9, 19, 20]. Например, недавно было показано, что депротонирование *RNH*-групп в ННС-лигандах 1,2,4-триазольного ряда способствует существенной стабилизации связи металл–лиганд [21] и повышению каталитической

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428 Новочеркасск, Россия

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

*E-mail: chern13@yandex.ru

активности комплексов в реакциях с участием арилгалогенидов [22–24]. По аналогии с аминофункционализированными ННС-лигандами 1,2,4-триазольного ряда [25], удобной платформой для получения 4-RNH-замещенных имидазолиевых солей могли бы стать имидазолиевые соли, содержащие группу NH_2 в положении 4 имидазольного цикла. Однако, несмотря на наличие общих методов синтеза 4-RNH-замещенных имидазолиевых солей (R = алкил, арил) [12, 14, 20, 26], а также единичных примеров получения 1,3-диалкил-4-аминоимидазолиевых солей [27–30], сведения о синтезе 4- NH_2 -замещенных 1,3-диарилимидазолиевых солей в литературе не найдено.

В настоящей работе предложен метод синтеза ранее неизвестных 4-амино-1,3-диарилимидазолиевых солей на основе реакции *N,N'*-диарилформамидинов с хлорацетонитрилом, а также показана возможность постфункционализации полученных аминокимидазолиевых солей реакцией ацилирования аминокислотной группы и применение

в качестве предшественников N-гетероциклических карбенов в синтезе комплексов Cu/NHC.

Исходные формамидины **1** получали нагреванием анилинов с триэтилортоформиатом (схема 1). Влияние условий реакции формамидинов с хлорацетонитрилом (**ХА**) на образование имидзольевых солей исследовали на примере формамидина **1a**, содержащего *N,N'*-2,6-диизопропилфенильные группы (табл. 1, схема 1).

При нагревании **1a** с ХА в эквимольном соотношении при 80°C в ацетонитриле реакция протекала очень медленно, после 16 ч в реакционной смеси с помощью спектроскопии ¹H ЯМР фиксировались только следы целевого продукта **2a** (табл. 1, опыт 1). При изменении мольного соотношения ХА : **1a** до 3 : 1 выход **2a** в этих условиях возрастал до 18% (опыт 2). Попытки проведения реакции в других растворителях позволили выделить соединение **2a** с выходом не выше 46% (опыты 3–6). Применение Et₃N в качестве нуклеофильного катализатора также не способствовало увеличению выхода (опыты 7–9). Использование BF₃·Et₂O в качестве электрофиль-

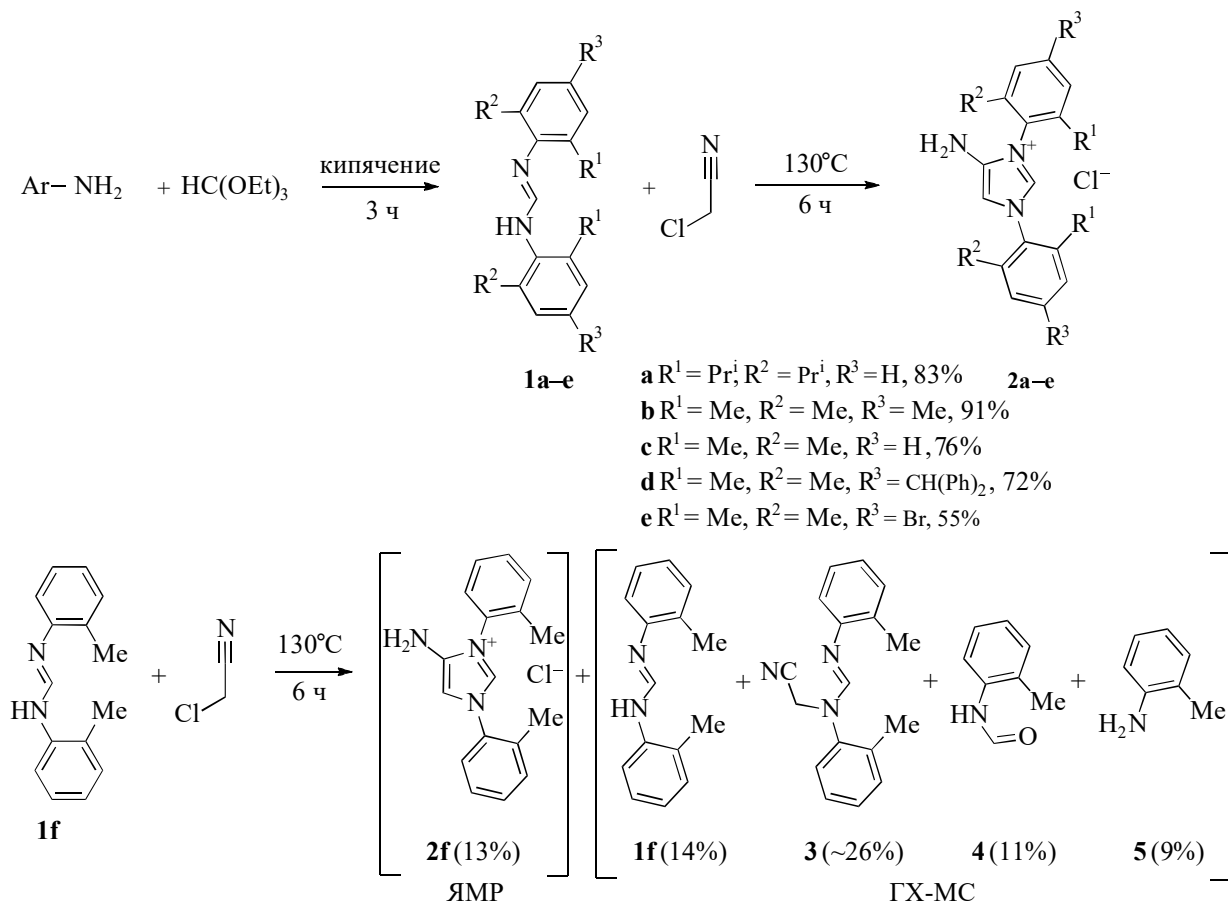


Схема 1. Синтез соединений **2a–e** и основные продукты реакции соединения **1f** с хлорацетонитрилом.

Таблица 1. Оптимизация синтеза соединения **2a**^a

Опыт	Растворитель	ХА : 1a , моль/моль	Катализатор	Температура, °С	Время, ч	Выход 2a , % ^b
1	MeCN	1	нет	80	16	5
2	MeCN	3	нет	80	16	18
3	ДМФА	3	нет	120	16	31
4	EtOH	3	нет	85	16	9
5	1,4-Диоксан	3	нет	110	16	46
6	Бензол	3	нет	80	16	19
7	MeCN	3	Et ₃ N (30 мол. %)	80	16	22
8	EtOH	3	Et ₃ N (30 мол. %)	85	16	8
9	ДМФА	3	Et ₃ N (30 мол. %)	85	16	20
10	1,4-Диоксан	3	BF ₃ ·Et ₂ O (30 мол. %)	110	16	62
11	Бензол	3	BF ₃ ·Et ₂ O (30 мол. %)	80	16	34
12	нет	1	нет	130	6	32
13	нет	2	нет	130	6	67 (54) ^c
14	нет	3	нет	130	6	95 (80) ^c
15	нет	5	нет	130	6	99 (83) ^c
16	нет	10	нет	130	6	99 (82) ^c

^a Реагенты и условия: **1a** (0.182 г, 0.5 ммоль), хлорацетонитрил, растворитель (1 мл), катализатор. ^b Выход соединения **2a** определяли по данным ¹H ЯМР, внутренний стандарт – ГМДС. ^c Выход выделенного и очищенного продукта (%).

ного катализатора (опыты 10 и 11) в диоксане позволило повысить выход до 62%, но даже в присутствии катализатора реакция протекала довольно медленно (опыт 10). Однако оказалось, что при проведении реакции без растворителя и катализатора при 130°C (опыты 12–16) выход увеличился. При значительном избытке ХА (мольное соотношение ХА : **1a** = 5 : 1) реакция протекает почти с количественным выходом, причем продукт **2a** после отгонки избытка ХА и перекристаллизации удалось выделить с выходом 83% (опыт 15). По-видимому, значительный избыток ХА необходим для полного растворения формамида и обеспечения гомогенности реакционной смеси в течение времени, необходимого для завершения реакции. При использовании меньшего количества ХА исходный формамидин не успевает полностью раствориться, тогда как быстрая кристаллизация продукта **2a** затрудняет массо- и теплообмен в реакционной смеси, что приводит к снижению выхода (опыты 12–14). Увеличение мольного соотношения ХА : **1a** до 10 : 1 не приводит к дальнейшему увеличению выхода **2a** (опыт 16). Поэтому условия опыта 15 были приняты в качестве оптимальных.

В оптимизированных условиях нами исследована реакция различных формамидинов с ХА. В результате взаимодействия с ХА формамидины **1a–e**, содержащие *N,N'*-2,6-диалкиларильные группы, приводили к образованию соответствующих имидазольевых солей **2a–e** с выходами 55–91% (схема 1).

Однако *N,N'*-бис(2-метилфенил)формамидин (**1f**), *N,N'*-бис(4-метоксифенил)формамидин (**1g**), *N,N'*-дифенилформамидин (**1h**) и *N,N'*-бис(2,6-дифторфенил)формамидин (**1i**) в реакции с ХА образовывали сложные смеси продуктов, разделить которые не удалось. Анализ реакционных смесей с помощью спектроскопии ¹H ЯМР показал, что содержание в них целевых имидазольевых солей составило всего 10–17%. Анализ реакционных смесей методом ГХ-МС выявил присутствие в значительных концентрациях непрореагировавших формамидинов **1** (выход 14–47%), продуктов моноалкилирования формамида хлорацетонитрилом и продуктов разложения формамидинов – *N*-арилформамидов и анилинов. Например, после нагревания соединения **1f** с ХА выход соли **2f** составил всего 13%, при

этом состав реакционной смеси был следующим: непрореагировавший исходный формамидин **1f** (14%), соединение **3** ($m/z = 263.1$, выход ~26%), соединение **4** (выход 11%) и соединение **5** (выход 9%), а также другие продукты, идентифицировать которые не удалось. Причины пониженной реакционной способности формамидинов **1f–i** не вполне понятны. По-видимому, низкая реакционная способность *N,N'*-бис(2,6-дифторфенил)формамидина (**1i**) обусловлена, прежде всего, отрицательным индуктивным эффектом двух атомов фтора (в реакционной смеси зафиксировано ~47% исходного формамидина, по данным ГХ-МС и спектроскопии ЯМР). Пониженная реакционная способность диарилформамидинов **1f–h**, возможно, связана с особенностями пространственного строения молекул, а именно их большей уплощенностью, по сравнению с формамидами **1a–e**, содержащими 2,6-дизамещенные арильные группы. Например, сравнение структур молекул **1a** [31, 32] и **1h** [33], установленных с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), показывает, что в молекуле **1a** обе арильные группы почти ортогональны плоскости амидинового фрагмента $N=C-N$, тогда как молекула **1h** существенно уплощена; углы между плоскостями амидинового фрагмента и бензольных ядер не превышают 42.5° . Вероятно, такая геометрия приводит к большей делокализации электронной плотности и, как следствие, меньшей нуклеофильности атомов азота в молекулах **1f–h** по сравнению с молекулами **1a–e**.

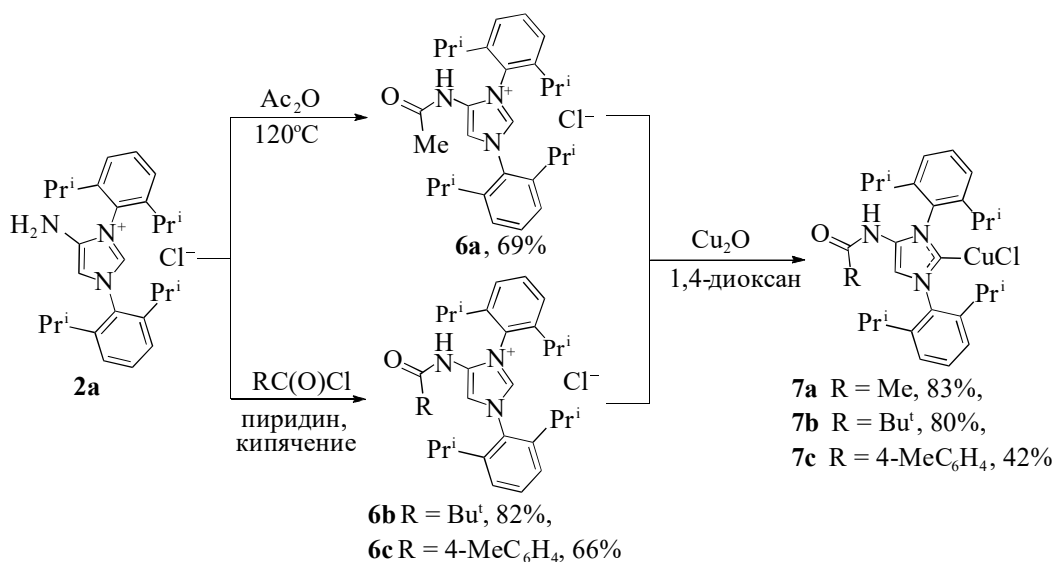
Возможность потенциального применения полученных аминокимидазолиевых солей в качестве предшественников *N*-гетероциклических карбенов была исследована в синтезе медных комплексов общей формулы $(NHC)CuCl$ металлизацией соединения **2a** и его ацилпроизводных. Выбор соединения **2a** в качестве предшественника *NHC* обусловлен наличием в его структуре объемных 2,6-диизопропилфенильных заместителей при атомах *N* имидазольного цикла, поскольку *NHC*-лиганды, содержащие эти *N*-арильные группы, широко применяются в металлокомплексном катализе [4]. Следует отметить, что комплексы меди с *N*-гетероциклическими карбенами могут представлять интерес в качестве катализаторов [35, 36], лекарств [37] и реагентов для синтеза комплексов других металлов с помощью реакций трансметаллирования [38–40].

Осуществить селективное металлизирование соединения **2a** при нагревании с оксидом

меди (I) по описанной в литературе методике синтеза комплексов $(NHC)CuCl$ [34] не удалось: при всех попытках образовывалась трудноразделимая смесь соединений, что, предположительно, можно объяснить мультидентатностью соединения **2a** (возможность координации с участием как карбенового атома *C*, так и аминогруппы) и его недостаточной устойчивостью в условиях реакции. Поэтому аминогруппа была защищена путем ацилирования. Нагреванием соединения **2a** в уксусном ангидриде при $120^\circ C$ получено ацетилпроизводное **6a**, а кипячением **2a** в пиридине с хлорангидридами пивалоиловой или *para*-толуиловой кислот синтезированы ацилпроизводные **6b** и **6c** соответственно (схема 2). Нагреванием соединений **6a–c** с оксидом меди (I) в диоксане при $100^\circ C$ получены комплексы $(RCONH-NHC)CuCl$ – соединения **7a–c** (схема 2).

Соединения **2a–e** и **6a–c** представляют собой высокоплавкие бесцветные кристаллические вещества, нерастворимые в гексане, бензоле и других малополярных растворителях, хорошо растворимые в горячей воде, спирте, ДМФА. Комплексы **7a–c** представляют собой бесцветные, стабильные на воздухе кристаллические вещества, хорошо растворимые в хлороформе, ацетонитриле, бензоле, нерастворимые в воде. Строение солей **2a–e**, **6a–c** и комплексов **7a–c** подтверждено данными 1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, элементным анализом; структура комплекса **7a** подтверждена РСА (рис. 1). В спектрах 1H ЯМР соединений **2a–e** в $DMCO-d_6$, помимо сигналов протонов *N*-арильных групп и сигналов H_2 (δ_H 8.98–9.47 м. д.) и H_5 (δ_H 6.97–7.14 м. д.) имидазольного ядра (дублеты с КССВ 1.9–2.0 Гц), наблюдается уширенный двупротонный синглет группы NH_2 в области 5.8–6.1 м. д. (исчезает после добавления D_2O). Спектры 1H ЯМР соединений **6a–c** в $DMCO-d_6$, помимо характеристических сигналов *N*-арильных групп и дублетов протонов H_2 (δ_H 9.9–10.1 м. д.) и H_5 (δ_H 8.36–9.60 м. д.) имидазольного фрагмента молекулы (КССВ 1.6–1.9 Гц), содержат сигналы протонов ацильной группы и амидной группы NH (уширенный синглет в области δ_H 9.90–10.95 м. д.). Спектры 1H ЯМР комплексов **7a–c** в дейтерохлороформе похожи на спектры солей **6a–c**, однако в них отсутствует сигнал атома H_2 имидазольного цикла.

Согласно данным РСА, в элементарной ячейке кристалла соединения **7a** (рис. 1) содержатся две кристаллографически неэквивалентных

Схема 2. Синтез соединений **6a–c** и **7a–c**.

молекулы (А и Б), отличающиеся разворотом ацетиламиногруппы относительно плоскости имидазольного цикла. Например, псевдоторсионный угол C2–C3–C28–O1 в молекуле А составляет $-13.2(2)^{\circ}$, тогда как в молекуле Б аналогичный угол равен $10.62(2)^{\circ}$. Геометрические

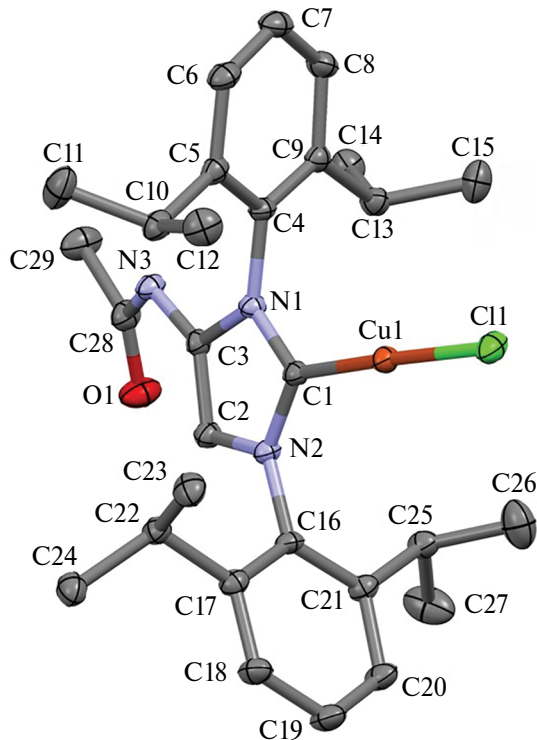


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **7a**. Показана одна из двух неэквивалентных молекул комплекса. Атомы водорода не показаны. Колебания неводородных атомов показаны в анизотропном приближении ($p = 50\%$).

параметры молекулы комплекса **7a** близки к параметрам комплексов (NHC)CuCl с обычными NHC-лигандами IPr (1,3-бис-(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден) [41, 42] и IMes (1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден) [43, 44]. Угол C–Cu–Cl составляет $176.50(7)^{\circ}$ в молекуле А и $176.76(7)^{\circ}$ в молекуле Б. Длина связи C–Cu равна $1.880(2)$ Å в молекуле А и $1.874(2)$ Å в молекуле Б, что очень близко к длине аналогичной связи в комплексах (IPr)CuCl и (IMes)CuCl (1.881 – 1.956 Å). Длина связи C–Cl составляет $2.1069(5)$ Å в молекуле А и $2.1022(5)$ Å в молекуле Б, что также близко к длине аналогичной связи в комплексах с лигандами IPr и IMes (2.089 – 2.106 Å). N-Арильные группы почти перпендикулярны плоскости имидазольного цикла. Например, торсионный угол C3–N1–C4–C5 составляет $102.8(2)^{\circ}$. Длины связей и валентные углы в имидазольном цикле близки к таковым в комплексах с лигандами IPr и IMes.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker Avance Neo (300 МГц для ^1H и 75 МГц для ^{13}C ЯМР соответственно; США) в CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$, с использованием в качестве внутреннего стандарта остаточных сигналов растворителя. Газовую хромато-масс-спектрометрию осуществляли на хроматографе Agilent 7890A (США), снабженном масс-селективным детектором Agilent 5975C (ЭУ, 70 эВ) и капиллярной колонкой HP5MS (30 м $\times$ 0.25 мм $\times$ 0.25 мкм).

Элементный анализ (С, Н, N) выполнен при использовании анализатора Perkin Elmer 2400 (США). Температуры плавления веществ определены в запаянных капиллярах на приборе ПТП-М (Россия). Для препаративной колоночной хроматографии использовали пластины с неподвижной фазой Silica gel 60 (Merck). Хлорацетонитрил предварительно перегоняли. *N,N'*-бис(2,6-диизопропилфенил)формамидин (**1a**) [45], *N,N'*-бис(2,4,6-триметилфенил)формамидин (**1b**) [45], *N,N'*-бис(2,6-диметилфенил)формамидин (**1c**) [46], *N,N'*-бис(4-бром-2,6-диметилфенил)формамидин (**1e**) [47], *N,N'*-бис(2-метилфенил)формамидин (**1f**) [45], *N,N'*-бис(4-метоксифенил)формамидин (**1g**) [48], *N,N'*-дифенилформамидин (**1h**) [45] и *N,N'*-бис(2,6-дифторфенил)формамидин (**1i**) [49] получены в соответствии с методиками, описанными в литературе. Остальные исходные вещества и соединения **4** и **5**, использовавшиеся для построения калибровочных графиков в хроматографических анализах, коммерчески доступны. Для синтеза медных комплексов **7a–c** использовали оксид меди (I) квалификации “ч. д. а.” (99.9%, ТУ 6-09-765-76).

N,N'-Бис[4-(дифенилметил)-2,6-диметилфенил]формамидин **1d**. Смесь 2,6-диметил-4-(дифенилметил)анилина (2.87 г, 10 ммоль), триэтилортоформиата (0.74 г, 5 ммоль) и трифторуксусной кислоты (57 мг, 0.5 ммоль) перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 1 ч. Затем отсоединяли обратный холодильник, упаривали этанол и перемешивали реакционную смесь при 140°C в течение 2 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры и разбавляли н-гексаном (30 мл). Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси хлороформ–гексан (1 : 3). Выход 1.83 г (83%); кристаллы бесцветные, имеют форму призмы; $T_{пл} = 190–195^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 2.31 (с, 12H, 2CH_3), 5.49 (с, 1H, NH), 6.88 (с, 2H, 2CHPh_2), 7.06–7.12 (м, 4H, Ar), 7.21–7.37 (м, 20H, Ar), 13.92 (с, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 18.6, 56.4, 126.7, 128.6, 129.5, 130.1, 134.3, 143.3, 144.7. ESI-MS (m/z): 585.3270 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{N}_2$ $^+$: 585.3265. Найдено, %: С, 88.13; Н, 6.82; N, 4.73. Вычислено для $\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{N}_2$, %: С, 88.32; Н, 6.89; N, 4.79.

Исследование влияния условий реакции **1a,f** с хлорацетонитрилом на выход **2a,f**. *Осторожно, реакция идет под давлением!* Смесь соединения **1a,f** (0.182 г, 0.5 ммоль) с хлорацетонитрилом

(табл. 1) и, при необходимости, соответствующий растворитель (1 мл, табл. 1) и катализатор (30 мол. %, табл. 1) перемешивали при заданной температуре в течение необходимого времени (табл. 1, схема 1) в стеклянной пробирке высокого давления, закрытой завинчивающейся тefлоновой пробкой. Затем смесь упаривали в вакууме, полученную массу растворяли в ацетонитриле, объем раствора доводили до 1 мл. Для анализа реакционной смеси методом ^1H ЯМР отбирали 600 мкл полученного раствора, к пробе добавляли гексаметилдисилоксан (16 мг, 0.1 ммоль) в качестве внутреннего стандарта, записывали спектр полученного раствора и рассчитывали выход соли **2a,f** используя в качестве референтного сигнал протона H2, представленный дублетом в области δ_{H} 8.5–10.0 м. д. Для анализа методом ГХ-МС от полученного раствора отбирали пробу (10 мкл), которую смешивали с раствором 0.16 мг (0.001 ммоль) диизопропилбензола (внутренний стандарт) в 1 мл ацетонитрила. Выходы соединений **1f**, **4** и **5** (схема 1) определяли, используя калибровочные графики, построенные с использованием растворов ранее полученных образцов соединений **1f**, **4** и **5** заданных концентраций. Выход соединения **3** (схема 1) оценивали приблизительно, исходя из допущения равной интенсивности сигналов соединений **3** и **1f** при равной концентрации.

Общая методика синтеза соединений **2a–e**. *Осторожно, реакция идет под давлением!* Раствор *N,N'*-диарилформамида **1a–e** (5 ммоль) в хлорацетонитриле (1.887 г, 25 ммоль) перемешивали при 130°C в течение 6 ч в стеклянной пробирке высокого давления, закрытой завинчивающейся тefлоновой пробкой. Затем избыток хлорацетонитрила отгоняли в вакууме, к остатку прибавляли диэтиловый эфир (20 мл). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали эфиром, перекристаллизовывали из ацетонитрила и сушили в вакууме при 100°C.

4-Амино-1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазолий хлорид **2a**. Выход 1.83 г (83%); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы; $T_{пл} = 317–320^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м. д.): 1.11–1.21 (м, 12H, $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25–1.34 (м, 12H, $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.42–2.56 (м, 4H, $4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.11 (с, 2H, NH_2), 7.14 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH), 7.48 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.51 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.60–7.70 (м, 2H, Ar), 9.47 (д, J 2.0 Гц 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м. д.): 22.5,

23.3, 24.2, 24.5, 28.4, 28.7, 101.9, 124.4, 124.8, 126.7, 130.7, 131.3, 131.5, 131.8, 141.7, 144.9, 145.9. Найдено, %: С, 73.53; Н, 8.63; N, 9.49. Вычислено для $C_{27}H_{38}ClN_3$, %: С, 73.69; Н, 8.70; N, 9.55.

4-Амино-1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-1H-имидазолий хлорид 2b. Выход 1.62 г (91%); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы; $T_{пл} = 320-323^{\circ}C$. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2.10 (с, 6H, $2CH_3$), 2.14 (с, 6H, $2CH_3$), 2.33 (с, 3H, CH_3), 2.35 (с, 3H, CH_3), 5.83 (с, 2H, NH_2), 6.97 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH), 7.16 (с, 2H, Ar), 7.19 (с, 2H, Ar), 9.04 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 16.7, 17.1, 20.6, 20.7, 101.5, 127.6, 129.2, 129.4, 130.7, 131.5, 134.2, 135.5, 140.1, 140.5, 140.8. Найдено, %: С, 70.79; Н, 7.31; N, 11.91. Вычислено для $C_{21}H_{26}ClN_3$, %: С, 70.87; Н, 7.36; N, 11.81.

4-Амино-1,3-бис(2,6-диметилфенил)-1H-имидазолий хлорид 2c. Выход 1.24 г (76 %); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы; $T_{пл} = 293-298^{\circ}C$. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2.16 (с, 6H, $2CH_3$), 2.20 (с, 6H, $2CH_3$), 5.90 (с, 2H, NH_2), 7.05 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH), 7.37 (т, J 8.4 Гц, 4H, Ar), 7.42–7.53 (м, 2H, Ar), 9.13 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 16.8, 17.1, 101.5, 128.8, 128.9, 130.1, 130.5, 130.6, 130.9, 134.0, 134.6, 135.9, 140.7. Найдено, %: С, 69.53; Н, 6.70; N, 12.75. Вычислено для $C_{19}H_{22}ClN_3$, %: С, 69.61; Н, 6.76; N, 12.82.

4-Амино-1,3-бис[4-(дифенилметил)-2,6-диметилфенил]-1H-имидазолий хлорид 2d. Выход 2.37 г (72 %); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы; $T_{пл} = 210-214^{\circ}C$. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2.08 (с, 6H, $2CH_3$), 2.12 (с, 6H, $2CH_3$), 5.66 (с, 2H, $2CH(Ph)_2$), 5.84 (уш. с, 2H, NH_2), 7.03 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH), 7.14–7.22 (м, 10H, Ar), 7.24–7.28 (м, 4H, Ar), 7.31–7.36 (м, 10H, Ar), 8.98 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 16.9, 17.3, 55.5, 101.4, 126.50, 126.53, 128.47, 128.50, 129.0, 129.1, 134.6, 135.8, 140.6, 143.0, 143.2, 146.5. Найдено, %: С, 81.74; Н, 6.38; N, 6.31. Вычислено для $C_{45}H_{42}ClN_3$, %: С, 81.86; Н, 6.41; N, 6.36.

4-Амино-1,3-бис(4-бром-2,6-диметилфенил)-1H-имидазолий хлорид 2e. Выход 1.32 г (55 %); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы; $T_{пл} = 231-235^{\circ}C$. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2.14 (с, 6H, $2CH_3$), 2.18 (с, 6H, $2CH_3$), 5.95 (уш. с, 2H, NH_2), 7.04 (д, J 1.9 Гц, 1H, CH), 7.64 (с, 2H, Ar), 7.68 (с, 2H, Ar), 9.02 (д, J 2.0 Гц, 1H, CH). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.):

17.0, 17.4, 126.3, 131.0, 131.7, 132.0, 136.6, 137.8, 139.1 (некоторые сигналы $C_{аром}$ перекрываются). Найдено, %: С, 46.90; Н, 4.23; N, 8.72. Вычислено для $C_{19}H_{20}Br_2ClN_3$, %: С, 46.99; Н, 4.15; N, 8.65.

4-Ацетиламино-1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазолий хлорид 6a. Смесь соединения **2a** (0.44 г, 1 ммоль) и уксусного ангидрида (3 г, 0.03 моль) перемешивали при $120^{\circ}C$ и в течение 2 ч в стеклянной пробирке высокого давления, закрытой завинчивающейся тефлоновой пробкой. Затем охлаждали до комнатной температуры и добавляли 0.3 мл воды, вновь нагревали при $100^{\circ}C$ и перемешивали в течение 10 мин для разрушения избытка Ac_2O , после чего летучие компоненты отгоняли в вакууме. Полученный остаток обрабатывали горячим бензолом (5 мл). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали бензолом, перекристаллизовывали из смеси CH_2Cl_2 –гексан и сушили в вакууме при $100^{\circ}C$. Выход 333 мг (69%); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы; $T_{пл} = 188-192^{\circ}C$. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 1.13 (д, J 6.8 Гц, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.16 (д, J 6.8 Гц, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.26 (д, J 6.8 Гц, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.28 (д, J 6.7 Гц, 6H, $CH(CH_3)_2$), 2.04 (с, 3H, $NHCH_3$), 2.35 (квинт, J 6.8 Гц, 2H, $2CH(CH_3)_2$), 2.42 (квинт, J 6.8 Гц, 2H, $2CH(CH_3)_2$), 7.50 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.53 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.66 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar), 7.70 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar), 8.36 (д, J 1.8 Гц, 1H, CH), 9.96 (д, J 1.9 Гц, 1H, CH), 10.64 (с, 1H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 22.5, 22.6, 23.2, 24.2, 24.6, 28.6, 28.8, 115.4, 124.6, 124.9, 126.6, 130.2, 131.5, 131.8, 132.2, 135.3, 144.8, 145.8, 169.2. Найдено, %: С, 72.39; Н, 8.42; N, 8.67. Вычислено для $C_{29}H_{40}ClN_3O$, %: С, 72.25; Н, 8.36; N, 8.72.

Общая методика синтеза соединений **6b,c**. Раствор соединения **2a** (0.44 г, 1 ммоль) и соответствующего хлорангидрида (1.3 ммоль) в пиридине (3 мл) перемешивали при $120^{\circ}C$ в течение 2 ч в стеклянной пробирке высокого давления, закрытой завинчивающейся тефлоновой пробкой. Затем смесь упаривали в вакууме (досуха!), к остатку прибавляли воду (2 мл) и полученную смесь кипятили в течение 10 мин, затем охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, перекристаллизовывали из 2-пропанола и сушили в вакууме при $100^{\circ}C$.

1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)-4-(триметилацетил)амино-1H-имидазолий хлорид 6b. Выход

432 мг (82%); бесцветные кристаллы иглообразной формы; $T_{пл.} = 219–222^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMCO}-d_6$, δ , м. д.): 0.89 (с, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.07 (д, J 6.9 Гц, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (д, J 6.9 Гц, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (д, J 6.8 Гц, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (д, J 6.6 Гц, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.37–2.48 (м, 2H, $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, накладывается на сигнал $\text{DMCO}-d_6$), 2.52–2.61 (м, 2H, $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, накладывается на сигнал $\text{DMCO}-d_6$), 7.44 (д, J 7.9 Гц, 2H, Ar), 7.54 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.61 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar), 7.69 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar), 8.55 (д, J 1.8 Гц, 1H, CH), 9.92 (с, 1 H, NH), 10.15 (д, J 1.8 Гц, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, $\text{DMCO}-d_6$, δ , м. д.): 22.6, 23.9, 24.6, 26.1, 26.9, 29.1, 39.0, 121.4, 124.8, 125.1, 127.42, 127.47, 130.7, 131.9, 132.3, 138.3, 143.0, 145.3, 145.7, 146.3, 179.1. Найдено, %: C, 73.19; H, 8.79; N, 8.10. Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{ClN}_3\text{O}$, %: C, 73.32; H, 8.85; N, 8.02.

1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)-4-(4-метилбензоил)амино-1Н-имидазолий хлорид 6с. Выход 371 мг (66%); бесцветные кристаллы иглообразной формы; $T_{пл.} = 261–267^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMCO}-d_6$, δ , м. д.): 1.12 (д, J 6.9 Гц, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (д, J 6.8 Гц, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (т, J 6.8 Гц, 12H, $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.33 (с, 3H, CH_3), 2.43–2.47 (м, 2H, $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, накладывается на сигнал $\text{DMCO}-d_6$), 2.52–2.66 (м, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.29 (д, J 7.9 Гц, 2H, Ar), 7.43 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.55 (д, J 7.9 Гц, 2H, Ar), 7.58 (т, J 7.7 Гц, 1H, Ar), 7.65–7.73 (м, 3H, Ar), 8.60 (д, J 1.6 Гц, 1H, CH), 10.15 (д, J 1.7 Гц, 1H, CH), 10.95 (с, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, $\text{DMCO}-d_6$, δ , м. д.): 21.0, 22.5, 23.4, 24.1, 25.2, 28.7, 28.7, 120.4, 124.6, 124.7, 127.0, 127.9, 128.9, 129.2, 130.3, 131.3, 131.9, 137.5, 143.2, 144.9, 145.7, 166.6 (некоторые сигналы $\text{C}_{аром}$ перекрываются). Найдено, %: C, 75.23; H, 7.89; N, 7.58. Вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{ClN}_3\text{O}$, %: C, 75.31; H, 7.95; N, 7.53.

Общая методика синтеза комплексов **7а–с**. Синтез проводили в атмосфере аргона. Смесь соединения **6а–с** (0.2 ммоль) и Cu_2O (16 мг, 0.11 ммоль) в 1,4-диоксане (3 мл) перемешивали при 100°C в течение 16 ч в стеклянной пробирке высокого давления, закрытой завинчивающейся тефлоновой пробкой. Затем нерастворимый осадок отделяли центрифугированием, растворитель отгоняли в вакууме, остаток целевого продукта хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент CH_2Cl_2).

[4-Ацетиламино-1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-дигидро-2Н-имидазол-2-илиден](хлоро)-

медь 7а. Выделенный продукт перекристаллизован из смеси CH_2Cl_2 –гексан, выход 45 мг (83%); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 1.18–1.34 (м, 24H, $4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.07 (с, 3H, CH_3), 2.46–2.69 (м, 4H, $4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.83 (с, 1H, NH), 7.28 (д, J 9.6 Гц, 2H, Ar, перекрывается с остаточным сигналом CDCl_3), 7.39 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.47 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar), 7.55 (с, 1H, CH), 7.60 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 23.2, 23.8, 24.0, 24.9, 25.2, 28.8, 29.0, 111.0, 124.3, 125.3, 129.3, 129.6, 130.7, 132.0, 134.8, 145.7, 147.0, 166.1. Найдено, %: C, 63.86; H, 7.18; N, 7.68. Вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{ClCuN}_3\text{O}$, %: C, 63.95; H, 7.22; N, 7.72.

[1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)-4-(триметилацетил)амино-1,3-дигидро-2Н-имидазол-2-илиден](хлоро)медь 7б. Выделенный продукт перекристаллизован из смеси диоксан–циклогексан, выход 47 мг (80%); бесцветные кристаллы, имеют форму призмы. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 1.08 (с, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.19–1.27 (м, 12H, $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28–1.35 (м, 12H, $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.45–2.70 (м, 4H, $4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.90 (с, 1H, NH), 7.29 (д, J 7.9 Гц, 2H, Ar), 7.40 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.44–7.53 (м, 2H, Ar), 7.61 (т, J 7.8 Гц, 1H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 23.6, 24.1, 25.0, 25.3, 27.3, 28.8, 29.0, 39.4, 110.3, 124.3, 125.3, 129.0, 129.6, 130.7, 132.1, 134.9, 145.8, 146.9, 174.3 (два $\text{C}_{аром}$ накладываются). Найдено, %: C, 65.42; H, 7.78; N, 7.20. Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{ClCuN}_3\text{O}$, %: C, 65.51; H, 7.73; N, 7.16.

[1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)-4-(4-метилбензоил)амино-1,3-дигидро-2Н-имидазол-2-илиден](хлоро)медь 7с. Выделенный продукт перекристаллизован из смеси CH_2Cl_2 –циклогексан, выход 26 мг (42%); бесцветные кристаллы, имеют форму пластинок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 1.20 (д, J 6.9 Гц, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (д, J 6.9 Гц, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29–1.35 (м, 12H, $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.38 (с, 3H, CH_3), 2.52–2.76 (м, 4H, $4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.22 (д, J 8.1 Гц, 2H, Ar), 7.30 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.33–7.40 (м, 3H, Ar), 7.44 (д, J 7.8 Гц, 2H, Ar), 7.46–7.53 (м, 1H, Ar), 7.59–7.70 (м, 2H, Ar). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 21.7, 23.7, 24.1, 25.0, 25.3, 28.9, 29.0, 110.8, 124.3, 125.4, 126.8, 129.10, 129.12, 129.8, 130.0, 130.7, 132.1, 134.9, 144.0, 145.8, 147.0, 162.8. Найдено, %: C, 67.59; H, 6.92; N, 6.83. Вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{ClCuN}_3\text{O}$, %: C, 67.72; H, 6.98; N, 6.77.

Рентгеноструктурное исследование. Монокристаллы соединения **7a** получены кристаллизацией из раствора **7a** (10 мг) в хлористом метиле (1 мл) в парах *n*-гексана при комнатной температуре (виала с раствором **7a** помещалась в закрытый эксикатор, в котором содержалась емкость с 5 мл *n*-гексана). Основные кристаллографические данные приведены в табл. 2. Данные рентгеновской дифракции (табл. 2) собраны при 100 К на дифрактометре Bruker Quest D8, оснащенный площадным детектором Photon-III (графитовый монохроматор, техника

беззатворного ω -сканирования), с использованием MoK_α -излучения. Данные об интенсивности интегрированы с помощью программы SAINT [50] и скорректированы на поглощение и распад с помощью программы SADABS [51]. Структура расшифрована прямыми методами с помощью программы SHELXT [52] и уточнена по F^2 с помощью программы SHELXL-2018 [53]. Положения всех неводородных атомов уточнены с индивидуальными параметрами анизотропного смещения. Положения атомов водорода, связанных с атомами азота (H3A, H6A), уточнялись с индивидуальными параметрами изотропного смещения, их положения находились по карте разности электронной плотности. Все остальные атомы водорода были помещены в идеальные расчетные положения и уточнены в модели наездника с параметрами относительного изотропного смещения. Для молекулярной графики использовался пакет программ Mercury [54].

Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных температурных параметров соединения **7a** депонированы в Кембриджский банк структурных данных, номер депонирования CCDC 2309709, и доступны онлайн www.ccdc.cam.ac.uk/structures/.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика синтеза ранее недоступных хлоридов 4-амино-1,3-диарилимидазолия на основе реакции хлорацетонитрила с *N,N'*-диарилформамидинами. Показано, что эта реакция очень чувствительна к структуре диарилформамидина: с препаративными выходами ее удалось провести только с участием формамидинов, содержащих алкильные заместители в положениях 2 и 6 *N*-арильных групп. Низкая селективность реакций остальных *N,N'*-диарилформамидинов, по-видимому, связана с их меньшей нуклеофильностью, обусловленной особенностями геометрии молекул, либо отрицательным индуктивным эффектом атомов галогена в арильных ядрах. Показана возможность постфункционализации хлоридов 4-амино-1,3-диарилимидазолия путем ацилирования аминогруппы, а также их использование в качестве предшественников *N*-гетероциклических карбенов в синтезе комплексов Cu/NHC после предварительной защиты аминогруппы ацилированием.

Таблица 2. Кристаллографические данные и параметры уточнения для структуры соединения **7a**

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{ClCuN}_3\text{O}$
Молекулярная масса	544.62
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$
a , Å	11.1690(2)
b , Å	14.9913(3)
c , Å	19.0634(4)
α , град.	99.6037(7)
β , град.	105.8130(7)
σ , град.	104.4087(7)
V , Å ³	2878.70(10)
Z	4
$d_{\text{выч}}$, г см ⁻³	1.257
$F(000)$	1152
μ , мм ⁻¹	0.876
R_{int}	0.0881
$\theta_{\text{мин}}/\theta_{\text{макс}}$, град.	1.993/33.114
Количество измеренных отражений	110798
Количество независимых отражений	21929
Количество отражений с $I > 2\sigma(I)$	13346
Количество уточняемых параметров	666
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0481/0.0925
S	1.008
$\Delta\rho_{\text{макс}}/\Delta\rho_{\text{мин}}$, еÅ ⁻³	0.583/−0.727
Номер депонирования CCDC	2309709

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность академику Российской академии наук В.П. Ананикову за плодотворное обсуждение результатов работы и ценные замечания. Также авторы благодарят ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ(НПИ) и ЦКП ИОХ РАН за проведение аналитических экспериментов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00088, <https://rscf.ru/project/23-73-00088/>).

СОБЛЮДЕНИЕ СТАНДАРТОВ РАБОТЫ С ЖИВОТНЫМИ

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Herrmann W.A. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002. V. 41. № 8. P. 1290–1309. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020415\)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y)
- Díez-González S., Marion N., Nolan S.P. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 8. P. 3612–3676. <https://doi.org/10.1021/cr900074m>
- Bellotti P., Koy M., Hopkinson M.N., Glorius F. // *Nat. Rev. Chem.* 2021. V. 5. № 10. P. 711–725. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00321-1>
- Nahra F., Nelson D.J., Nolan S.P. // *Trends Chem.* 2020. V. 2. № 12. P. 1096–1113. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.10.003>
- Chernyshev V.M., Denisova E.A., Eremin D.B., Ananikov V.P. // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. № 27. P. 6957–6977. <https://doi.org/10.1039/D0SC02629H>
- Benhamou L., Chardon E., Lavigne G., Bellemine-Laponnaz S., César V. // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. № 4. P. 2705–2733. <https://doi.org/10.1021/cr100328e>
- Hopkinson M.N., Richter C., Schedler M., Glorius F. // *Nature.* 2014. V. 510. № 7506. P. 485–496. <https://doi.org/10.1038/nature13384>
- Scattolin T., Nolan S.P. *Trends Chem.* 2020. V. 2. № 8. P. 721–736. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.06.001>
- Peris E. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 19. P. 9988–10031. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00695>
- Pasyukov D.V., Shevchenko M.A., Shepelenko K.E., Khazipov O.V., Burykina J.V., Gordeev E.G., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2022. V. 61. № 9. P. e202116131. <https://doi.org/10.1002/anie.202116131>
- Pasyukov D.V., Shevchenko M.A., Astakhov A.V., Minyaev M.E., Zhang Y., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. № 34. P. 12067–12086. <https://doi.org/10.1039/D3DT02296J>
- Zhang Y., César V., Storch G., Lugan N., Lavigne G. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014. V. 53. № 25. P. 6482–6486. <https://doi.org/10.1002/anie.201402301>
- Zhang Y., César V., Lavigne G. // *Eur. J. Org. Chem.* 2015. V. 2015. № 9. P. 2042–2050. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201500030>
- Zhang Y., Lavigne G., Lugan N., César V. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. № 55. P. 13792–13801. <https://doi.org/10.1002/chem.201702859>
- Chesnokon V.V., Shevchenko M.A., Soliev S.B., Tafeenko V.A., Chernyshev V.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. № 7. P. 1281–1289. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3212-5>
- Danopoulos A.A., Braunstein P. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. № 23. P. 3055–3057. <https://doi.org/10.1039/C3CC49517E>
- Huber S.M., Heinemann F.W., Audebert P., Weiss R. // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. № 46. P. 13078–13086. <https://doi.org/10.1002/chem.201101999>
- Gómez-Suárez A., Nelson D.J., Nolan S.P. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 18. P. 2650–2660. <https://doi.org/10.1039/C7CC00255F>
- Nasr A., Winkler A., Tamm M. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 316. P. 68–124. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.02.011>
- Danopoulos A.A., Monakhov K.Yu., Braunstein P. // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 2. P. 450–455. <https://doi.org/10.1002/chem.201203488>
- Chernenko A.Yu., Astakhov A.V., Kutyrev V.V., Gordeev E.G., Burykina J.V., Minyaev M.E., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *Inorg. Chem. Front.* 2021. V. 8. № 13. P. 3382–3401. <https://doi.org/10.1039/D1QI00453K>
- Chernenko A.Yu., Baydikova V.A., Minyaev M.E., Chernyshev V.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2024. V. 73. № 4. P. 932–949. <https://doi.org/10.1007/s11172-024-4206-x>
- Pyatachenko A.S., Chernenko A.Yu., Soliev S.B., Minyaev M.E., Chernyshev V.M. // *Mendeleev Commun.* 2024. V. 34. № 1. P. 39–42. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.01.012>
- Chernenko A.Yu., Baydikova V.A., Kutyrev V.V., Astakhov A.V., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *ChemCatChem.* 2024. V. 16. P. e202301471. <https://doi.org/10.1002/cctc.202301471>

25. Pasyukov D.V., Chernenko A.Yu., Shepelenko K.E., Kutyrev V.V., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 2. P. 176–178. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.010>
26. César V., Tourneux J.-C., Vujkovic N., Brousses R., Lugan N., Lavigne G. // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. № 17. P. 2349. <https://doi.org/10.1039/c2cc17870b>
27. Mackenzie G., Wilson H.A., Shaw G., Ewing D.J. // *Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1988. № 9. P. 2541–2546. <https://doi.org/10.1039/P19880002541>
28. Ewing D.F., Mackenzie G., Rouse S.P.N., Scowston R.M. // *Nucleosides and Nucleotides.* 1995. V. 14. № 3–5. P. 367–368. <https://doi.org/10.1080/15257779508012384>
29. Groziak M.P., Huan Z.-W., Ding H., Meng Z., Stevens W.C., Robinson P.D. // *J. Med. Chem.* 1997. V. 40. № 21. P. 3336–3345. <https://doi.org/10.1021/jm970301s>
30. Chattopadhyay G., Ray P.S. // *Indian J. Chem. Sec. B.* 2013. V. 52B. P. 546–552.
31. Masuda J. // *Acta Cryst.* 2008. V. E64. № 8. P. o1447. <https://doi.org/10.1107/S160053680802076X>
32. Cole M.L., Junk P.C. // *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 666. № 1. P. 55–62. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)02033-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)02033-8)
33. Anulewicz R., Wawer I., Krygowski T.M., Männle F., Limbach H.-H.J. // *Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 50. P. 12223–12230. <https://doi.org/10.1021/ja970699h>
34. Chun J., Lee H.S., Jung I.G., Lee S.W., Kim H.J., Son S.U. // *Organometallics.* 2010. V. 29. № 7. P. 1518–1521. <https://doi.org/10.1021/om900768w>
35. Egbert J.D., Cazin C.S.J., Nolan S.P. // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. № 4. P. 912–926. <http://dx.doi.org/10.1039/C2CY20816D>
36. Beig N., Goyal V., Bansal R.K. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2023. V. 19. P. 1408–1442. <https://doi.org/10.3762/bjoc.19.102>
37. Nayak S., Gaonkar S.L. // *ChemMedChem.* 2021. V. 16. № 9. P. 1360–1390. <https://doi.org/10.1002/cmdc.202000836>
38. Nahra F., Gómez-Herrera A., Cazin C.S.J. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 3. P. 628–631. <https://doi.org/10.1039/C6DT03687B>
39. Mikhaylov V.N., Balova I.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. № 11. P. 2194–2248. <https://doi.org/10.1134/S1070363221110098>
40. Mikhaylov V.N., Kazakov I.V., Parfeniuk T.N., Khoroshilova O.V., Scheer M., Timoshkin A.Y., Balova I.A. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 8. P. 2872–2879. <https://doi.org/10.1039/D1DT00235J>
41. Kaur H., Zinn F.K., Stevens E.D., Nolan S.P. // *Organometallics.* 2004. V. 23. № 5. P. 1157–1160. <https://doi.org/10.1021/om034285a>
42. Mankad N.P., Gray T.G., Laitar D.S., Sadighi J.P. // *Organometallics.* 2004. V. 23. № 6. P. 1191–1193. <https://doi.org/10.1021/om034368r>
43. McLean A.P., Neuhardt E.A., John J.P.St., Findlater M., Abernethy C.D. // *Transition Met. Chem.* 2010. V. 35. № 4. P. 415–418. <https://doi.org/10.1007/s11243-010-9343-4>
44. Díez-González S., Escudero-Adán E.C., Benet-Buchholz J., Stevens E.D., Slawin A.M.Z., Nolan S.P. // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. № 32. P. 7595–7606. <https://doi.org/10.1039/C0DT00218F>
45. Hirano K., Urban S., Wang C., Glorius F. // *Org. Lett.*, 2009. V. 11. № 4. P. 1019–1022. <https://doi.org/10.1021/ol8029609>
46. Konstandaras N., Dunn M.H., Luis E.T., Cole M.L., Harper J.B. // *Org. Biomol. Chem.* 2020. V. 18. № 10. P. 1910–1917. <https://doi.org/10.1039/D0OB00036A>
47. Zhukhovitskiy A.V., Mavros M.G., Van Voorhis T., Johnson J.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 20. P. 7418–7421. <https://doi.org/10.1021/ja401965d>
48. Dar B.A., Ahmad S.N., Wagay M.A., Hussain A., Ahmad N., Bhat K.A., Khuroo M.A., Sharma M., Singh B. // *Tetrahedron Lett.* 2013. V. 54. № 36. P. 4880–4884. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.06.131>
49. Mazloumi M., Shirini F., Goli-Jolodar O., Seddighi M. // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 8. P. 5742–5752. <https://doi.org/10.1039/C8NJ00171E>
50. Bruker and APEX-III // Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2019.
51. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. № 1. P. 3–10. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
52. Sheldrick G.M. // *Acta Cryst.* 2015. V. A71. № 1. P. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
53. Sheldrick G.M. // *Acta Cryst.* 2015. V. C71. № 1. P. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
54. Macrae C.F., Sovago I., Cottrell S.J., Galek P.T.A., McCabe P., Pidcock E., Platings M., Shields G.P., Stevens J.S., Towler M., Wood P.A. // *J. Appl. Cryst.* 2020. V. 53. № 1. P. 226–235. <https://doi.org/10.1107/S1600576719014092>

SYNTHESIS OF 4-AMINO-1,3-DIARYLIMIDAZOLIUM CHLORIDES**M. A. Shevchenko^a, D. V. Pasyukov^a, I. V. Lavrentiev^a, M. E. Minyaev^b, V. M. Chernyshev^{a,#}**^a *Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 346428 Novocherkassk, Russian Federation*^b *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*[#] *E-mail: chern13@yandex.ru*

The first representatives of 4-amino-1,3-diarylimidazolium chlorides have been synthesized by heating chloroacetonitrile with *N,N'*-diarylformamidines containing alkyl substituents at positions 2 and 6 of the N-aryl groups. The possibility of postfunctionalization of the obtained aminoimidazolium salts by acylation of the amino group was demonstrated, as well as their applicability as precursors of N-heterocyclic carbenes in the synthesis of Cu/NHC complexes after preliminary protection of the amino group.

Keywords: imidazole, formamidines, N-heterocyclic carbenes, synthesis, functionalization, copper complexes