

Н. К. Гусарова, С. Н. Арбузова, А. М. Реуцкая,
Н. И. Иванова, Л. В. Байкалова, Л. М. Синеговская,
Н. Н. Чипанина, А. В. Афонин, И. А. Зырянова

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-(ДИОРГАНИЛФОСФОРИЛГИДРОКСИМЕТИЛ)- 1-ОРГАНИЛИМИДАЗОЛОВ*

1-Органил-2-формилимидазолы и -бензимидазолы в мягких условиях (комнатная температура, диоксан, 1 ч) реагируют с диорганилфосфиноксидами, образуя практически с количественным выходом 2-(диорганилфосфорилгидроксиметил)-1-органилимидазолы – высокорекционноспособные синтоны и полидентатные лиганды для дизайна металлокомплексных катализаторов.

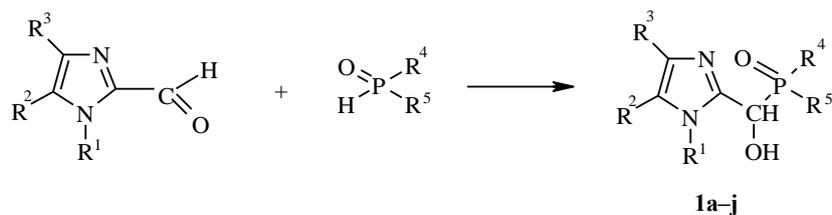
Ключевые слова: диорганилфосфиноксиды, 2-(диорганилфосфорилгидроксиметил)-1-органилимидазолы, 1-органил-2-формилбензимидазолы, 1-органил-2-формилимидазолы, камфорсульфоновая кислота, фосфорилирование, сульфонаты, комплексы.

Альдегиды азольного ряда, ставшие недавно доступными [1], являются высокоактивными полупродуктами для получения синтетических аналогов природных веществ, а также перспективными лигандами в синтезе металлокомплексных соединений [2]. Одним из реальных путей дальнейшего расширения синтетического потенциала этих альдегидов может стать их реакция с вторичными фосфиноксидами. Последние взаимодействуют с формальдегидом [3], алифатическими [4] и ароматическими альдегидами [4–7], хлоралем [5, 6], циклогексан- и циклогексенальдегидами [6] как в присутствии основания (системы EtONa–этанол [3, 4], KOH–DMCO [3], NaOH–диоксан [6]), так и без катализатора [5–7].

Цель настоящей работы – синтез из 1-органил-2-формилимидазолов или -бензимидазолов и диорганилфосфиноксидов – новых функционально замещенных хиральных азолов с гидроксильными и фосфорильными группами и изучение свойств этих реакционноспособных соединений как перспективных объектов для решения фундаментальных вопросов координационной химии.

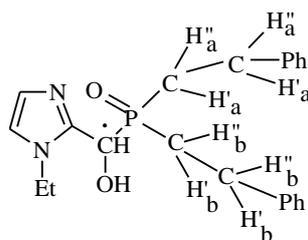
Оказалось, что 1-органил-2-формилимидазолы и -бензимидазолы легко в мягких условиях (комнатная температура, диоксан, 1 ч) реагируют с диорганилфосфиноксидами, образуя практически с количественным выходом 2-(диорганилфосфорилгидроксиметил)-1-органилимидазолы **1a–j**, строение которых изучено методом ЯМР.

* Посвящается академику РАН М. Г. Воронкову в связи с его 80-летием.



1 a $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = R^5 = \text{Ph}$; **b** $R^1 = \text{Et}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = R^5 = \text{Ph}$; **c** $R^1 = \text{Vin}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = R^5 = \text{Ph}$; **d** $R^1 = \text{Et}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = R^5 = \text{PhCH}_2\text{CH}_2$; **e** $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{Et}$, $R^5 = \text{Ph}$; **f** $R^1 = \text{Et}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{Et}$, $R^5 = \text{Ph}$; **g** $R^1 = \text{Vin}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{Et}$, $R^5 = \text{Ph}$; **h** $R^1 = \text{Et}$, $R^2 + R^3 = (\text{CH})_4$, $R^4 = R^5 = \text{Ph}$; **i** $R^1 = \text{Vin}$, $R^2 + R^3 = (\text{CH})_4$, $R^4 = R^5 = \text{Ph}$; **j** $R^1 = \text{Et}$, $R^2 + R^3 = (\text{CH})_4$, $R^4 = \text{Et}$, $R^5 = \text{Ph}$

Все синтезированные соединения имеют асимметрический атом углерода, а некоторые из них (**1e–g, j**) также асимметрический атом фосфора. Наличие в фосфиноксиде **1d** хирального атома углерода и прохирального центра на атоме фосфора приводит к неэквивалентности всех метиленовых протонов двух фенилэтильных фрагментов [8], которые в спектре ЯМР ^1H проявляются в области 2.03–2.98 м. д. в виде пяти сложных мультиплетов с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 2 : 1 : 2.

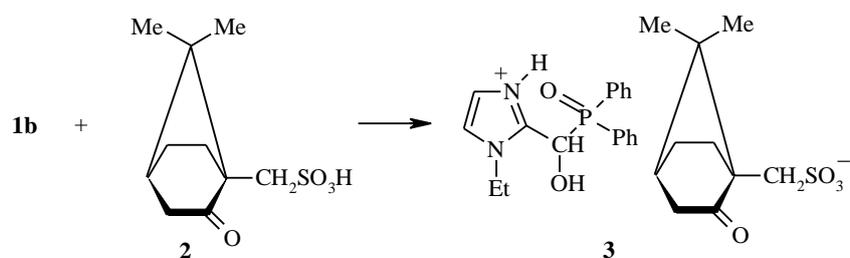


1d

Использование методики 2M COSY и эксперимента с развязкой от ядра ^{31}P , а также анализ 1M сечений 2M (^1H , ^{13}C) HSQC спектра [9] позволили идентифицировать каждый из сигналов указанных метиленовых протонов в фосфиноксиде **1d** (δ , м. д.): $\text{O}=\text{PCH}'_a - 2.03$; $\text{O}=\text{PCH}''_a - 2.21$; $\text{PhCH}'_a - 2.40$; $\text{PhCH}''_a - 2.75$; $\text{O}=\text{PCH}'_b - 2.21$; $\text{O}=\text{PCH}''_b - 2.40$; $\text{PhCH}'_b - 2.98$; $\text{PhCH}''_b - 2.98$.

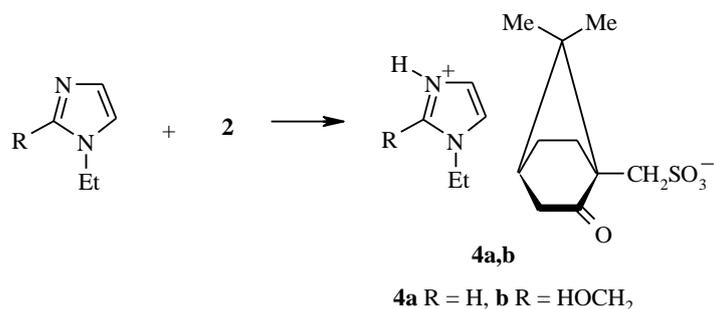
Фосфиноксиды **1e–g, j**, имеющие два асимметрических центра, образуются в виде двух диастереомеров, на что указывает расщепление большинства сигналов в спектрах ЯМР ^1H , а также сигнала в спектре ЯМР ^{31}P этих соединений. Различия в интегральных интенсивностях сигналов двух диастереомеров молекул **1e–g, j** свидетельствуют о значительном преобладании одного из них, т. е. реакция исследуемых альдегидов с несимметричными вторичными фосфиноксидами имеет диастереонаправленный характер. Для указанных диастереомеров разность химических сдвигов протонов фрагмента $\text{O}=\text{PCH}_2$ составляет 0.15–0.25 м. д., а сигнал метиленового протона ($\text{OCH}_2\text{P}=\text{O}$) преобладающего диастереомера проявляется в более слабом поле. В спектре ЯМР ^{31}P сигнал этого диастереомера также находится в более слабом поле.

Соединения **1a–d, h, i** могут служить предшественниками оптически активных лигандов. Так, осуществленная нами реакция 2-(дифенилфосфорилгидроксиметил)-1-этилимидазола (**1b**) с оптически активной (+)-камфорсульфоновой кислотой (**2**), протекающая при комнатной температуре и приводящая практически количественно к соответствующему сульфонату **3** (в виде пары диастереомеров), является первой стадией реального пути расщепления рацемата на энантиомеры [10].



В спектре ЯМР ^{31}P диастереомерной смеси соединения **3** присутствует только один сигнал, а в спектре ЯМР ^1H не наблюдается удвоения многих характерных сигналов (например, протона фрагмента $\text{OCHP}=\text{O}$ и протонов группы CH_2SO_3). Однако об образовании двух изомеров свидетельствует удвоение сигналов протонов имидазольного кольца в спектре ЯМР ^1H соединения **3**, причем присутствие двух независимых (спиново несвязанных) пар этих протонов было доказано методом ЯМР $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY.

Поскольку фосфиноксиды также способны образовывать с кислотами соли [11, 12], причем значения относительной основности (сдвиг полосы фенола при образовании ассоциатов) для третичных фосфиноксидов [13] и 1-органилимидазолов [14] близки ($\Delta\nu_{\text{OH}}$ в интервале $430\text{--}530\text{ см}^{-1}$), с целью подтверждения структуры сульфоната **3** были синтезированы модельные соединения **4a, b**.



Сравнительный анализ ИК спектров сульфонатов **3** и **4a, b** свидетельствует, что центром протонирования в реакции соединения **1b** с кислотой **2** является "пиридиновый" атом азота. Так, ожидаемая интенсивная полоса

со сложной структурой при $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$, характеризующая колебание $\nu_{\text{N}^+\text{H}}$, присутствует в спектрах как солей **4a, b**, так и сульфоната **3**. В спектрах солей **4a, b** полоса валентных колебаний имидазольного кольца проявляется при 1545 и 1527 см^{-1} и смещается (на 35 и 23 см^{-1} соответственно) в высокочастотную область по сравнению с аналогичными колебаниями для исходных 1-этил- и 2-гидрокси-метил-1-этилимидазола. Полоса валентных колебаний имидазольного кольца в сульфонате **3** находится при 1520 см^{-1} , тогда как в исходном гетероцикле **1b** она проявляется при 1509 см^{-1} , т. е. и в этом случае протонирование имидазольного цикла приводит к повышению частоты валентных колебаний кольца.

В спектре исходного твердого имидазола **1b** валентным колебаниям группы OH, участвующей в межмолекулярных связях OH...N, соответствует широкая полоса при 2600 см^{-1} . Фосфорильная группа при этом остается свободной и имеет частоту $\nu_{\text{P=O}}$ 1195 см^{-1} , характерную для третичных фосфиноксидов с арильными заместителями [13]. В соединении **3** эта полоса проявляется при 1204 см^{-1} , что также свидетельствует о ее несвязанном характере.

На примере имидазолов **1c, e** показано, что соединения **1a–j** могут быть использованы в синтезе металлокомплексных соединений. Так, имидазолы **1c, e** легко реагируют с дихлоридами цинка и кадмия в этаноле, образуя комплексы состава 1 : 1 (данные элементного анализа) с высоким выходом. Строение полученных комплексов изучается.

Таким образом, реакция альдегидов азольного ряда с доступными диорганилфосфиноксидами [15] является удобным методом синтеза новых функционально замещенных производных имидазола – перспективных для получения амфифильных лигандов (в том числе оптически активных), экстрагентов благородных и редких металлов, антипиренов, полупродуктов в синтезе биологически активных препаратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P сняты на спектрометре Bruker DPX (400 МГц) в растворе CDCl_3 ; внутренний стандарт ГМДС, внешний – $85\% \text{ H}_3\text{PO}_4$. ИК спектры записаны на приборе Bruker IFS 25 в таблетках KBr и в микрослое.

Общая методика получения 2-(диорганилфосфорилгидрокси-метил)-1-органил-имидазолов (1a–j). Смесь 3 ммоль 1-органил-2-формилимидазола и 3 ммоль диорганилфосфиноксида в 2 мл диоксана перемешивают при комнатной температуре 1 ч, при этом образуется кристаллический продукт. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток промывают эфиром, сушат.

2-(Дифенилфосфорилгидрокси-метил)-1-метилимидазол (1a), выход 99%, т. пл. $156\text{--}158 \text{ }^\circ\text{C}$ (из гексана). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J (Гц): 3.71 (3H, с, CH_3); 5.64 (1H, д, $^2J_{\text{HP}} = 5.2$, СНР); 6.81 (1H, с), 6.83 (1H, с) (H-4, H-5); 7.43–7.82 (10H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P : 31.8. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2600 (OH); 3175, 3066 (СН фенольного, имидазольного колец); 2957, 2889 (С–H); 1589, 1520, 1486 (С=C, С=N фенольного, имидазольного колец); 1178 (P=O); 1055 ($\delta_{\text{C-O-N}}$). Найдено, %: С 65.48; Н 5.53; N 8.79; P 9.65. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 65.38; Н 5.49; N 8.97; P 9.92.

2-(Дифенилфосфорилгидрокси-метил)-1-этилимидазол (1b), выход 99%, т. пл. $138\text{--}140 \text{ }^\circ\text{C}$ (из гексана). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J (Гц): 1.31 (3H, т, $^3J = 7.3$, CH_3); 4.11 (2H, м, CH_2); 5.70 (1H, д, $^2J_{\text{HP}} = 4.9$, СНР); 6.70 (1H, с), 6.83 (1H, с) (2H, H-4, H-5); 7.32–7.85 (10H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P : 34.2. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2620 (OH); 3100, 3050, 3010 (СН

фенильного, имидазольного колец); 2970, 2940 (C–H); 1590, 1490 (C=C, C=N фенильного, имидазольного колец); 1195 (P=O); 1050 (δ_{C-O-H}). Найдено, %: С 66.07; Н 6.01; N 8.56; P 9.25. C₁₈H₁₉N₂O₂P. Вычислено, %: С 66.25; Н 5.87; N 8.58; P 9.49.

2-(Дифенилфосфорилгидроксиметил)-1-винилимидазол (1c), выход 96%, т. пл. 146–148 °С (из гексана). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., J (Гц): 4.85 (1H, д. д., ²J = 1.3, ³J = 8.8, =CH₂ *цис*); 5.16 (1H, д. д., ²J = 1.3, ³J = 15.6, =CH₂ *транс*); 5.70 (1H, д., ²J_{HP} = 6.0, СНР); 6.84 (1H, д., ³J = 0.8, Н-5); 7.17 (1H, с, Н-4); 7.42 (1H, д. д., =СН); 7.36–7.90 (10H, м, Ph). Спектр ЯМР ³¹P: 30.2. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2620 (ОН); 3100, 3052, 3010, 2970 (=СН₂, СН фенильного, имидазольного колец); 1645 (C=C винил); 1589, 1528, 1486 (C=C, C=N фенильного, имидазольного колец); 1202 (P=O); 1035 (δ_{C-O-H}). Найдено, %: С 66.49; Н 5.32; N 8.59; P 9.42. C₁₈H₁₇N₂O₂P. Вычислено, %: С 66.66; Н 5.28; N 8.64; P 9.55.

2-[Бис(2-фенилэтил)фосфорилгидроксиметил]-1-этилимидазол (1d), выход 98% (масло). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., J (Гц): 1.42 (3H, т., ³J = 7.3, СН₃); 2.03 (1H, м), 2.21 (2H, м), 2.40 (2H, м), 2.75 (1H, м), 2.98 (2H, м), [(СН₂СН₂Ph)₂]; 4.13 (2H, м, СН₂N); 5.08 (1H, д., ²J_{HP} = 7.7, СНР); 6.94 (1H, д., ³J₅₄ = 1.4, Н-5); 6.98 (1H, д., ³J₄₅ = 1.4, Н-4); 7.07–7.28 (10H, м, Ph). Спектр ЯМР ³¹P: 54.7. ИК спектр, пленка, ν , см⁻¹: 3100 (O–H), 3080, 3065, 3020 (C–H фенильного, имидазольного колец); 2960, 2920, 2840 (C–H); 1600, 1580, 1498 (C=C, C=N фенильного, имидазольного колец); 1157 (P=O); 1045 (δ_{C-O-H}). Найдено, %: С 68.96; Н 6.95; N 7.80; P 7.21. C₂₂H₂₇N₂O₂P. Вычислено, %: С 69.09; Н 7.12; N 8.10; P 7.32.

2-[Этил(фенил)фосфорилгидроксиметил]-1-метилимидазол (1e), смесь двух диастереомеров (соотношение 2 : 1), выход 99%, т. пл. 157–159 °С (из гексана). *Первый диастереомер*, спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., J (Гц): 1.00 (3H, д. т., ³J = 7.6, ³J_{HP} = 17.0, СН₃СН₂P); 2.28 (2H, м, СН₂P); 3.32 (1H, с, СН₃N); 5.42 (1H, д., ²J_{HP} = 7.2, СНР); 6.94 (1H, д., ³J₅₄ = 1.4, Н-5); 7.11 (1H, д., ³J₄₅ = 1.4, Н-4); 7.48–7.51 (5H, м, Ph); спектр ЯМР ³¹P: 48.3. *Второй диастереомер*, спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., J (Гц): 1.01 (3H, д. т., ³J = 7.6, ³J_{HP} = 17.2, СН₃СН₂); 2.15 (2H, м, СН₂P); 3.33 (1H, с, СН₃N); 5.33 (1H, д., ²J_{HP} = 7.8, СНР); 6.88 (1H, д., ³J₅₄ = 1.3, Н-5); 7.09 (1H, д., ³J₄₅ = 1.3, Н-4); 7.48–7.51 (5H, м, Ph); спектр ЯМР ³¹P: 48.2. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2600 (ОН); 3100, 3030 (C–H фенильного, имидазольного колец); 2970, 2930, 2870 (C–H); 1580, 1480 (C=C, C=N фенильного, имидазольного колец); 1435 ($\delta_{СН3, P-Ph}$, ν имидазольного кольца); 1275 (δ_{C-H}); 1180 (P=O); 1160, 1105 (δ_{C-H}); 1050 (δ_{C-O-H}); 1070, 930, 780, 755, 735, 700, 550, 490 (δ_{C-H}). Найдено, %: С 58.94; Н 6.46; N 10.12; P 11.83. C₁₃H₁₇N₂O₂P. Вычислено, %: С 59.09; Н 6.48; N 10.62; P 11.72.

2-[Этил(фенил)фосфорилгидроксиметил]-1-этилимидазол (1f), смесь двух диастереомеров (2.3 : 1), выход 97%, т. пл. 194–195 °С (из гексана). *Первый диастереомер*, спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., J (Гц): 1.03 (3H, д. т., ³J = 7.7, ³J_{HP} = 17.3, СН₃СН₂P); 1.40 (3H, т., ³J = 7.3, СН₃СН₂N); 2.13 (2H, м, СН₂P); 4.12 (2H, м, СН₂N); 5.29 (1H, д., ²J_{HP} = 5.8, СНР); 6.87 (1H, д., ³J = 1.3, Н-5); 6.93 (1H, д., Н-4); 7.41–7.95 (5H, м, Ph); спектр ЯМР ³¹P: 47.9. *Второй диастереомер*, спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., J (Гц): 1.01 (3H, д. т., ³J = 7.7, ³J_{HP} = 17.1, СН₃СН₂P); 1.40 (3H, т., ³J = 7.3, СН₃СН₂N); 2.40 (2H, м, СН₂P); 4.11 (2H, м, СН₂N); 5.25 (1H, д., ²J_{HP} = 6.5, СНР); 6.99 (1H, д., ³J₅₄ = 1.3, Н-5); 7.08 (1H, д., ³J₄₅ = 1.3, Н-4); 7.41–7.95 (5H, м, Ph); спектр ЯМР ³¹P: 47.7. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2630 (ОН); 3120, 3095 (C–H фенильного, имидазольного колец); 2970, 2940, 2870 (C–H); 1580, 1490 (C=C, C=N фенильного, имидазольного колец); 1180 (P=O); 1045 (δ_{C-O-H}). Найдено, %: С 60.53; Н 7.11; N 10.07; P 11.30. C₁₄H₁₉N₂O₂P. Вычислено, %: С 60.42; Н 6.88; N 10.07; P 11.13.

2-[Этил(фенил)фосфорилгидроксиметил]-1-винилимидазол (1g), смесь двух диастереомеров (1.4 : 1), выход 96%, т. пл. 192–196 °С (из гексана). *Первый диастереомер*, спектр ЯМР ¹H (CDCl₃/CD₃OD), δ , м. д., J (Гц): 1.03 (3H, д. т., ³J = 7.6, ³J_{HP} = 17.2, СН₃); 2.25 (2H, м, СН₂); 4.78 (1H, д. д., ²J = 1.7, ³J = 8.8, =СН₂ *цис*); 5.28 (1H, д. д., ²J = 1.7, ³J = 15.7, =СН₂ *транс*); 5.53 (1H, д., ²J_{HP} = 7.8, СНР); 7.02 (1H, д., ³J = 1.4, Н-5); 7.30 (1H, д. д., =СН); 7.45–7.80 (6H, м, Н-4, Ph); спектр ЯМР ³¹P: 48.4. *Второй диастереомер*, спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., J (Гц): 0.99 (3H, д. т., ³J = 7.6, ³J_{HP} = 17.2, СН₃); 2.10 (2H, м, СН₂); 4.85 (1H, д. д., ²J = 1.6, ³J = 8.8, =СН₂ *цис*); 5.32 (1H, д. д., ²J = 1.6, ³J = 15.7, =СН₂ *транс*); 5.42 (1H, д., ²J_{HP} = 7.4, СНР); 6.96 (1H, д., ³J = 1.2, Н-5); 7.39 (1H, д. д., =СН); 7.45–7.80 (6H, м, Н-4, Ph); спектр ЯМР ³¹P: 48.1. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2650 (ОН); 3050, 3100 (СН₂, C–H фенильного, имидазольного колец); 2965, 2870 (C–H); 1645 (C=C винил); 1590, 1490 (C=C, C=N фенильного, имидазольного колец); 1185 (P=O); 1045 (δ_{C-O-H}). Найдено, %: С 60.76; Н 6.13; N 10.30; P 11.74. C₁₄H₁₇N₂O₂P. Вычислено, %: С 60.86; Н 6.20; N 10.14; P 11.21.

2-(Дифенилфосфорилгидроксиметил)-1-этилбензимидазол (1h), выход 98%, т. пл. 142–143 °С (из гексана). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., J (Гц): 1.41 (3H, т., ³J = 7.2, СН₃); 4.44 (2H,

м, CH₂); 5.85 (1H, д, ²J_{HR} = 6.6, СНР); 7.19–7.49 (10H, м, Ph); 7.68 (2H, м, H_{аром}); 7.90 (2H, м, H_{аром}). Спектр ЯМР ³¹P: 31.1. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3000 (ОН); 3057 (С–Н фенильного, бензимидазольного колец); 2936, 2861 (С–Н); 1613, 1591, 1487 (С=C, С=N фенильного, бензимидазольного колец); 1202 (P=O); 1067 (δ_{C–O–H}). Найдено, %: С 70.56; Н 5.73; N 7.44; P 8.22. C₂₂H₂₁N₂O₂P. Вычислено, %: С 70.20; Н 5.62; N 7.44; P 8.23.

2-(Дифенилфосфорилгидроксиметил)-1-винилбензимидазол (1i), выход 97%, т. пл. 178–180 °С (из гексана). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., J (Гц): 5.25 (1H, д, д, ²J = 1.0, ³J = 8.8, =CH₂ *цис*); 5.52 (1H, д, д, ²J = 1.3, ³J = 15.6, =CH₂ *транс*); 5.84 (1H, д, ²J_{HR} = 7.2, СНР); 7.25 (1H, д, д, =CH); 7.36–7.63 (10H, м, Ph); 7.66 (H, м, H_{аром}); 7.90 (2H, м, H_{аром}). Спектр ЯМР ³¹P: 31.3. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3180 (ОН); 3086, 3053 (CH₂, С–Н фенильного, бензимидазольного колец); 1643 (С=C винил); 1607, 1590, 1518, 1457 (С=C, С=N фенильного, бензимидазольного колец); 1190 (P=O); 1051 (δ_{C–O–H}). Найдено, %: С 70.49; Н 4.99; N 7.32; P 8.23. C₂₂H₁₉N₂O₂P. Вычислено, %: С 70.58; Н 5.12; N 7.48; P 8.27.

2-[Этил(фенил)фосфорилгидроксиметил]-1-этилбензимидазол (1j), смесь двух диастереомеров (2 : 1), выход 96%, т. пл. 129–132 °С (из гексана). *Первый диастереомер*, спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., J (Гц): 1.09 (3H, д, т, ³J = 7.7, ³J_{HR} = 17.4, CH₃CH₂P); 1.35 (3H, т, ³J = 7.2, CH₃CH₂N); 2.35 (2H, м, CH₂P); 4.35 (2H, м, CH₂N); 5.46 (1H, д, ²J_{HR} = 7.0, СНР); 7.15–7.28 (9H, м, Ph, H_{аром}); спектр ЯМР ³¹P: 47.1. *Второй диастереомер*, спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., J (Гц): 0.98 (3H, д, т, ³J = 7.9, ³J_{HR} = 17.2, CH₃CH₂P); 1.33 (3H, т, ³J = 7.3, CH₃CH₂N); 2.16 (2H, м, CH₂P); 4.28 (2H, м, CH₂N); 5.41 (1H, д, ²J_{HR} = 7.9, СНР); 7.15–7.28 (9H, м, Ph, H_{аром}); спектр ЯМР ³¹P: 45.8. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2700 (ОН); 3070, 3010 (С–Н фенильного, бензимидазольного колец); 2970, 2930 (С–Н); 1605, 1480 (С=C, С=N фенильного, бензимидазольного колец); 1190 (P=O); 1055 (δ_{C–O–H}). Найдено, %: С 65.62; Н 6.53; N 8.56; P 9.38. C₁₈H₂₁N₂O₂P. Вычислено, %: С 65.84; Н 6.45; N 8.53; P 9.43.

Синтез сульфоната 3. Смесь 0.29 г (0.9 ммоль) имидазола **1b** и 0.21 г (0.9 ммоль) камфорсульфоновой кислоты **2** в 6 мл ТГФ перемешивают при комнатной температуре 0.5 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, остаток промывают эфиром, сушат. Получают 0.49 г (выход 99%) сульфоната **3** в виде смеси двух диастереомеров (соотношение 1 : 1), т. пл. 184–186 °С (из гексана), [α]_D = 15.058° (c = 10, CH₃OH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., J (Гц): 0.79 (3H, с), 1.05 (3H, с) (2 CH₃); 1.37 (т, ³J = 7.3), 1.37 (т, ³J = 7.3) (3H, CH₂CH₂ двух диастереомеров); 1.35 (1H, м), 1.61 (1H, м), 1.84 (1H, д, ³J = 18.2), 1.97 (1H, м), 2.02 (1H, м), 2.29 (1H, м), 2.58 (1H, м) (циклогексановое кольцо); 2.69 (1H, д, ²J = 14.7), 3.14 (1H, д), (CH₂S); 4.42 (2H, м, CH₂N); 6.52 (1H, д, ²J_{HR} = 9.0, СНР); 7.01 (д, ³J₅₄ = 1.9), 7.02 (д, ³J₅₄ = 1.9) (1H, H-5 двух диастереомеров); 7.28 (д, ³J₄₅ = 1.9), 7.31 (д, 1H, ³J₄₅ = 1.9, H-4 двух диастереомеров); 7.44–7.94 (м, 10H, Ph). ИК спектр, ν, см⁻¹: ~3000 (N⁺H), 1737 (C=O), 1590, 1520, 1470 (С=C, С=N имидазольного, фенильного колец), 1163, 1144 (ν_{as S=O}), 1040 (ν_{s S=O}), 1204 (P=O). Найдено, %: С 59.35; Н 6.53; N 4.81; P 5.57, S 5.53. C₂₈H₃₅N₂O₆PS. Вычислено, %: С 60.20; Н 6.32; N 5.01; P 5.54; S 5.74.

Синтез сульфоната 4a. Смесь 0.14 г (1.5 ммоль) 1-этилимидазола и 0.34 г (1.5 ммоль) камфорсульфоновой кислоты **2** в 6 мл ТГФ перемешивают при комнатной температуре 0.5 ч. Растворитель удаляют в вакууме, остаток промывают эфиром, сушат. Получают 0.46 г (выход 95%) сульфоната **4a**, т. пл. 50–56 °С (из пентана). ИК спектр, ν, см⁻¹: ~3000 (N⁺H), 1741, 1731 (C=O), 1576, 1545, 1471 (С=C, С=N имидазольного кольца), 1189, 1172 (ν_{as S=O}), 1042 (ν_{s S=O}). Найдено, %: С 54.79; Н 7.34; N 8.56; S 9.68. C₂₅H₂₄N₂O₄S. Вычислено, %: С 54.86; Н 7.37; N 8.53; S 9.76.

Синтез сульфоната 4b. Смесь 0.19 г (1.5 ммоль) 1-этил-2-гидроксиметилимидазола и 0.34 г (1.5 ммоль) камфорсульфоновой кислоты **2** в 6 мл ТГФ перемешивают при комнатной температуре 0.5 ч. Растворитель удаляют в вакууме, остаток промывают эфиром, сушат. Получают 0.52 г (выход 98%) сульфоната **4a**, т. пл. 94–98 °С (из пентана). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3290 (ОН), ~3000 (N⁺H), 1742, 1732 (C=O), 1602, 1527, 1456 (С=C, С=N имидазольного кольца), 1189, 1173 (ν_{as S=O}), 1042 (ν_{s S=O}). Найдено, %: С 53.59; Н 7.28; N 7.81; S 8.96. C₁₆H₂₆N₂O₅S. Вычислено, %: С 53.61; Н 7.31; N 7.82; S 8.95.

Синтез комплексного соединения хлорида цинка с лигандом 1c. Эквимольную смесь имидазола **1c** и ZnCl₂ в этаноле перемешивают 15 ч при 60 °С. Образовавшийся продукт осаждают эфиром, отфильтровывают, сушат. Выход 74%, т. разл. 160 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1483, 1442 (С=C, С=N имидазольного и фенильного колец), 1140 (P=O). Найдено, %: С 47.15; Н 3.97; Cl 15.22; N 6.35; P 6.73. C₁₈H₁₇Cl₂N₂O₂PZn. Вычислено, %: С 46.94; Н 3.72; Cl 15.39; N 6.08; P 6.72.

Синтез комплексного соединения хлорида кадмия с лигандом 1e получают аналогично из имидазола **1e** и CdCl₂, выход 59%, т. разл. 160 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1490, 1440 (C=C, C=N имидазольного и фенильного колец), 1150 (P=O). Найдено, %: С 35.03; Н 4.17; Cl 15.76; N 6.57; P 6.85. C₁₃H₁₇CdCl₂N₂O₂P. Вычислено, %: С 34.89; Н 3.83; Cl 15.84; N 6.26; P 6.92.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. В. Байкалова, Е. С. Домнина, Н. Н. Чипанина, А. В. Афонин, А. М. Шулунова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 971 (1999).
2. Л. В. Байкалова, Е. С. Домнина, Т. В. Кашик, Г. А. Гаврилова, В. А. Кухарева, А. В. Афонин, Т. В. Мамасева, *ЖОХ*, **68**, 842 (1998).
3. И. И. Пацановский, Э. А. Ишмаева, Е. Н. Сундукова, А. Н. Яркевич, Е. Н. Цветков, *ЖОХ*, **56**, 567 (1986).
4. R. C. Miller, C. D. Miller, W. Rogers, L. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 424 (1957).
5. В. С. Абрамов, Н. И. Дьяконова, В. Д. Ефимова, *ЖОХ*, **39**, 1971 (1969).
6. H.-J. Kleiner, *Lieb. Ann. Chem.*, 751 (1974).
7. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1227 (1963).
8. Х. Гюнтер, *Введение в курс спектроскопии ЯМР*, Мир, Москва, 1984.
9. T. Parella, *Magn. Reson. Chem.*, **36**, 467 (1998).
10. В. М. Потапов, *Стереохимия*, Химия, Москва, 1988, **2**, 50.
11. J. Drabowicz, P. Lyzwa, J. Omelanczuk, K. M. Pietruiewicz, M. Mikolajczyk, *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 2757 (1999).
12. Д. Пурдела, Р. Вылчану, *Химия органических соединений фосфора*, Химия, Москва, 1972.
13. Л. Беллами, *Новые данные по ИК спектрам сложных молекул, Инфракрасные спектры сложных молекул*, Мир, Москва, 1971.
14. Н. Н. Чипанина, Ю. Л. Фролов, Н. А. Казакова, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, М. Г. Воронков, *ДАН*, **216**, 371 (1974).
15. Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, С. Н. Арбузова, Б. А. Трофимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1695 (1998).

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Поступило в редакцию 30.05.2001
СО РАН, Иркутск 664033, Россия
e-mail: admin@irioch.irk.ru