Дегидросочетание алкоксиаренов с ароматическими гидросиланами, катализируемое аминобензильными комплексами скандия*

А. И. Бабкин,^а А. А. Кисель,^а А. М. Объедков,⁶ А. А. Трифонов^{а,6*}

^аИнститут элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28. Факс: (499) 1355 085. E-mail: trif@iomc.ras.ru ^бИнститут металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева Российской академии наук, Российская Федерация, 603137 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Трис(о-аминобензильный) комплекс скандия Sc(о-CH₂C₆H₄NMe₂)₃ (1) и его катионное производное $[Sc(o-CH_2C_6H_4NMe_2)_2][B(C_6F_5)_4]$ (2) катализируют дегидросочетание алкоксиаренов с различными ароматическими гидросиланами в толуоле при 90 °C, приводя к образованию продуктов С-H-силилирования с выходами 15—89% (24 ч). Выход продуктов зависит как от природы субстратов, так и их соотношения, при этом образование новой связи углерод-кремний происходит исключительно в орто-положении по отношению к алкоксильному заместителю ароматического кольца. Катионный комплекс 2 оказался гораздо более активным катализатором реакции дегидросочетания по сравнению с нейтральным 1 и обеспечил конверсию субстратов 55-89% против 15-45%. Методом ЯМРспектроскопии было установлено, что комплекс 1 в условиях каталитической реакции реагирует с обоими субстратами. Взаимодействие 1 с анизолом протекает с орто-металлированием последнего и образованием комплекса (о-СН₂- $C_6H_4NMe_2_2Sc(o-C_6H_4OMe)$ (4), тогда как реакция с PhSiH₃ приводит к образованию гидрида [Sc(o-CH₂C₆H₄NMe₂)₂H] (5). Последовательные реакции 1 с $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ и анизолом (мольное соотношение 1 : 1 : 1) приводят к образованию катионного комплекса $[(o-CH_2C_6H_4NMe_2)Sc(o-C_6H_4OMe)]^+[B(C_6F_5)_4]^-(6).$

Ключевые слова: редкоземельные металлы, скандий, катализ, дегидросочетание, силаны, алкоксиарены.

Кремнийорганические соединения относятся к одному из наиболее востребованных классов веществ, нашедших применение в качестве теплоносителей, гидравлических жидкостей, высокотемпературных смазок, герметиков, эластомеров, диэлектриков и т.д.¹ Многокомпонентные материалы на основе кремнийсодержащих соединений широко используются в строительстве в качестве замазок, цементов, влагостойких эмалей, красок, клеев, отвердителей, а также полировочных паст, гидрофобных и антикоррозионных пропиток, средств для придания морозостойкости бетонам, улучшения пластификации бетонных смесей². Органические производные кремния играют незаменимую роль в авиастроительной промышленности, а кремнийсодержащие смолы широко применяются в качестве защитных покрытий жестких и гибких печатных схем, толстопленочных резисторов и многих других электронных компонентов²⁻³. Кроме того, кремнийорганические вещества применяются для разработки эффективных мембран для газоразделительных систем⁴⁻⁵. Обладая такими характеристиками, как низкая токсичность и высокий метаболический потенциал, кремнийсодержащие молекулы зарекомендовали себя в качестве перспективных фармацевтических препаратов $^{6-9}$. Кроме того, силиконовые жидкости могут быть использованы в качестве неводного носителя для внутримышечного введения препаратов⁶. Благодаря биосовместимости и необходимым физико-механическим характеристикам кремний-

^{*} Посвящается академику Российской академии наук В. А. Тартаковскому в связи с его 90-летием.

По материалам Всероссийской конференции «VII Всероссийский день редких земель» (14—16 февраля 2022, г. Казань).

^{© 2022 «}Известия Академии наук. Серия химическая»

органические соединения могут применяться в области экзо- и эндопротезирования¹⁰.

Классические методы синтеза кремнийорганических производных, основанные на обменных реакциях галогенидов кремния с магний- или литийорганическими соединениями, реакции гидросилилирования, процессе Барри, имеют ряд недостатков, таких как низкий выход продукта, ограниченный круг применимых субстратов, высокие температуры процесса или образование большого количества отходов^{11,12}. Напротив, селективное силилирование углеводородов, основанное на активации ароматической С-Н-связи, может быть перспективным методом получения кремнийорганических соединений^{11,12}. Каталитическое дегидросочетание гидросиланов с ароматическими соединениями представляет собой эффективный, атом-экономный и универсальный метод синтеза кремнийсодержащих ароматических молекул, в котором единственным побочным продуктом является молекулярный водород.

Алкильные соединения скандия зарекомендовали себя эффективными катализаторами разнообразных реакций^{13–17}, в том числе, процессов активации С—H-связей^{18–20}, полимеризации олефинов^{21,22} и диенов^{21,22}, межмолекулярного дегидросочетания алкоксиаренов с гидросиланами^{23,24}.

Каталитическое дегидросочетание аренов с гидросиланами обычно является достаточно труднореализуемым процессом, осуществление которого требует высоких температур^{11,12,25}. При использовании комплексов d-переходных металлов в качестве катализаторов дегидросочетание протекает при температурах выше 120 °С, а для достижения хороших конверсий и высоких скоростей необходимо использование большого избытка ароматического субстрата, а, в большинстве случаев, и акцептора выделяющегося молекулярного водорода^{11,12}. В настоящее время известно лишь несколько примеров применения комплексов редкоземельных элементов в качестве катализаторов силилирования ароматических соединений^{23,24}. Так, было показано, что алкильный комплекс скандия, координированный анса-циклопентадиениламидным лигандом, является эффективным катализатором силилирования ароматических соединений, обеспечивающим в отсутствие акцептора водорода количественные выходы продуктов реакции²³.

В настоящей работе сообщается о каталитической активности доступного и термически стабильного трис(аминобензильного) комплекса скандия $Sc(o-CH_2C_6H_4NMe_2)_3$ (1)^{26,27}, а также его монокатионного производного [Sc($o-CH_2C_6H_4NMe_2$)_2]-[B(C_6F_5)_4] (2) в силилировании алкоксиаренов гидросиланами. Благодаря ярко выраженной оксофильной природе редкоземельных элементов алкоксильные заместители ароматических соединений выступают в роли направляющей группы для селективной активации ароматической С—Н-связи, находящейся в *орто*-положении к алкоксильной группе, обеспечивая исключительную региоселективность реакций силилирования алкоксиаренов.

Обсуждение полученных результатов

Термически стабильный трис(аминобензильный) комплекс скандия $Sc(o-CH_2C_6H_4NMe_2)_3$ (1) (см. лит.²⁶⁻²⁷), который может быть легко получен в граммовых количествах, был протестирован нами в качестве катализатора дегидросочетания алкоксизамещенных ароматических соединений с первичными, вторичными и третичными ароматическими гидросиланами (схема 1). Реакции проводили при 90 °C в толуоле-d₈, продолжительность реакции не оптимизировали. Продукты силилирования были выделены с помощью колоночной хроматографии с гексаном в качестве элюента и охарактеризованы с помощью ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Отметим, что при проведении реакции PhSiH₃ и PhOMe в эквимольном соотношении образования продуктов дегидросочетания не наблюдалось (табл. 1, опыт 1). При мольном соотношении $[PhSiH_3]_0$: $[C_6H_5OMe]_0 = 1$: 4 выход продукта реакции За составил 45% (см. табл. 1, опыт 2). Дальнейшее увеличение концентрации анизола в реакционной смеси не приводило к увеличению выхода продукта. При использовании вторичных силанов PhMeSiH₂ и Ph₂SiH₂ выходы продуктов реакции **3b** и **3c** ожидаемо^{11,12,27} оказались несколько ниже: 40 и 33% соответственно (см. табл. 1, опыты 3 и 4). В случае Ph₃SiH продукт дегидросочетания 3d был выделен лишь с выходом 15% (см. табл. 1, опыт 5). Увеличение мольного избытка С₆Н₅ОМе по отношению к Ph₃SiH до десятикратного не приводило к увеличению выхода продукта силилирования.

Схема 1



Условия: катализатор — комплекс **1** или **2** (4 мол.%), толуол, 90 °C, 2 ч.

Опыт	Арен	Силан	Катализатор	Продукт	\mathbb{R}^1	R ²	R ³	R ⁴	Выход (%) ^b
1 ^c	PhOMe	PhSiH ₃	1	3a	Me	Н	Н	Н	Следы
2/2'	PhOMe	$PhSiH_3$	1/2	3a	Me	Н	Н	Н	45/89
3/3'	PhOMe	PhMeSiH ₂	1/2	3b	Me	Н	Н	Me	40/83
4/4'	PhOMe	Ph ₂ SiH ₂	1/2	3c	Me	Н	Н	Ph	33/88
5/5'	PhOMe	Ph ₃ SiH	1/2	3d	Me	Н	Ph	Ph	15/17
6/6'	4-MeC ₆ H ₄ OMe	PhSiH ₃	1/2	3e	Me	Me	Н	Н	43/77
7/7′	4-MeC ₆ H ₄ OMe	PhMeSiH ₂	1/2	3f	Me	Me	Н	Me	39/69
8/8'	PhOEt	PhSiH ₃	1/2	3g	Et	Н	Н	Н	39/85
9/9'	PhOEt	PhMeSiH ₂	1/2	3h	Et	Н	Н	Me	35/55
	OMe	_					OMe	H ₂ Ph	
10/10'		PhSiH ₃	1/2	3i					40/79

Таблица 1. Дегидросочетание алкоксиаренов с гидросиланами, катализируемое комплексом 1 (опыты 1-10) генерируемым *in situ* комплексом 2^a (опыты 1'-10')

^{*а*} Условия реакции в опытах 2, 2'-10, 10': **1** (0.03 ммоль), силан (0.75 ммоль), алкоксиарен (3 ммоль), толуол (1 мл), 90 °C, 24 ч. ^{*b*} Конверсия определена с помощью спектров ЯМР ¹Н. Продолжительность реакции не оптимизировали. ^{*c*} Условия реакции в опыте 1: силан (0.75 ммоль), анизол (0.75 ммоль).

Для определения границ применимости подхода комплекс 1 был также протестирован в реакциях дегидросочетания с использованием различных ароматических соединений с алкоксильными заместителями (см. табл. 1, опыты 6-10). В случае 4-MeC₆H₄OMe продукты дегидросочетания с PhSiH₃ (3e) и PhMeSiH₂ (3f) были выделены с выходами 43 и 39% соответственно (см. табл. 1, опыты 6 и 7). При использовании Ph₂SiH₂ и Ph₃SiH образования продукта силилирования не наблюдалось. В результате реакции дегидросочетания PhOEt с PhSiH₃ и PhMeSiH₂ были выделены продукты силилирования 3g и 3h с выходами 39 и 35% соответственно (см. табл. 1, опыты 8 и 9). В случае 1-метоксинафталина реакция дегидросочетания проходила только с PhSiH₃, приводя к образованию продукта 3і с выходом 39% (см. табл. 1, опыт 10).

Как известно, катионные алкильные соединения редкоземельных элементов демонстрируют высокую реакционную способность в катализе различных реакций^{28–30}. В этой связи было исследовано каталитическое дегидросочетание алкоксиаренов с гидросиланами в аналогичных условиях (толуол, 90 °C, 24 ч), катализируемое катионным бис(аминобензильным) комплексом [Sc(o-CH₂C₆-H₄NMe₂)₂][B(C₆F₅)₄], который был генерирован *in situ* по реакции между Sc(o-CH₂C₆H₄NMe₂)₃ (1) и [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (2) (схема 2).

Результаты каталитических тестов представлены в таблице 1. Выход продукта дегидросочетания **3a** в реакции PhSiH₃ с PhOMe, катализируемой комплексом **2**, через 2 ч составил 89% (см. табл. 1, опыт 2'), что существенно выше по сравнению с результатом, полученным при использовании нейтрального комплекса скандия **1** (см. табл. 1, строка 2). Увеличение выхода продуктов каталити-

Схема 2

Sc(o-CH₂C₆H₄NMe₂)₃
$$\xrightarrow{[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]}{-Ph_3C-2-CH_2C_6H_4NMe_2}$$
1
$$\xrightarrow{[Sc(o-CH_2C_6H_4NMe_2)_2]^{+}[B(C_6F_5)_4]^{-}}{2}$$

Условия: бензол-d₆, 20 °С.

ческой реакции также наблюдалось и при использовании вторичных силанов PhMeSiH₂, Ph₂SiH₂ до 83 и 88% (см. табл. 1, опыты 3' и 4'). Продукт реакции PhOMe с Ph₃SiH 3d был выделен с выходом 17% (см. табл. 1, опыт 5'), что может быть связано как со стерическими свойствами Ph₃SiH, так и с низкой активностью связи Si-H в этом соединении. Реакции 4-MeC₆H₄OMe с PhSiH₃ и PhMeSiH₂ приводят к образованию продуктов дегидросочетания Зе и Зf с выходами 77 и 69% (см. табл. 1, опыты 5' и 6'). Силилирование PhOEt с PhSiH₃ приводило к образованию продукта 3g с выходом 85%, тогда как в случае вторичного силана PhMeSiH₂ продукт **3h** был выделен с гораздо более низким выходом — 55% (см. табл. 1, опыты 8' и 9'). При этом образования продукта в реакции PhOEt c Ph₂SiH₂ и Ph₃SiH не наблюдалось. Для 1-метоксинафталина продукт реакции с PhSiH₃ был выделен с выходом 79% (см. табл. 1, опыт 10'), при использовании вторичных (PhMeSiH, Ph₂SiH₂) и третичных силанов (Ph₃SiH) образования продуктов дегидросочетания не наблюдалось. Таким образом, было установлено, что катионное алкильное производное скандия [Sc(o-CH₂C₆H₄- $NMe_{2}_{2}[B(C_{6}F_{5})_{4}]$ (2) демонстрирует более высокую каталитическую активность в реакции дегидросочетания алкоксиаренов с гидросиланами по сравнению с нейтральным комплексом $Sc(o-CH_2C_6H_4NMe_2)_3$ (1).

С целью подтверждения образования катионного алкильного комплекса **2** была проведена реакция **1** с $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ в бензоле-d₆ под контролем ЯМР-спектроскопии. В спектре ЯМР ¹Н реакционной смеси (рис. 1) метиленовые протоны аминобензильных групп, связанные с ионом Sc³⁺, проявляются в виде синглета с химическим сдвигом 1.74 м.д. и интегральной интенсивностью, соответствующей четырем протонам. К метильным протонам *o*-CH₂C₆H₄N(CH₃)₂-групп относится синглет с химическим сдвигом 2.19 м.д. Метиленовым протонам образовавшегося соединения $Ph_3C-CH_2C_6H_4NMe_2$ соответствует синглет с химическим сдвигом 3.38 м.д., а протоны N(CH₃)₂-группы проявляются в спектре в виде синглета с химическим сдвигом 2.76 м.д. Группа сигналов в области 6.37—7.45 м.д. относится к ароматическим протонам. В спектре ЯМР $^{13}C{^1H}$ реакционной смеси (рис. 2) два сигнала с химическими сдвигами 46.1 (N(<u>CH₃)</u>₂) и 47.3 м.д. (Sc<u>CH₂</u>) относятся к атомам углерода ScCH₂C₆H₄NMe₂-групп, связанных с ионом скандия. Метильным атомом



Рис. 1. Спектр ЯМР ¹Н реакционной смеси Sc(o-CH₂C₆H₄NMe₂)₃ (1) и [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (мольное соотношение 1 : 1, 400 МГц, бензол-d₆, 293 К, J/Γ ц).



Рис. 2. Спектр ЯМР ¹³С{¹H} реакционной смеси Sc(o-CH₂C₆H₄NMe₂)₃ (1) и [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (мольное соотношение 1 : 1, 101 МГц, бензол-d₆, 293 K).

углерода образовавшегося в ходе реакции соединения $Ph_3C-CH_2C_6H_4N(CH_3)_2$ соответствует синглет с химическим сдвигом 44.1 м.д., а метиленовая группа продукта реакции проявляется в спектре в виде синглета с химическим сдвигом 48.9 м.д. Группа сигналов в области 108.0—158.1 м.д. относится к ароматическим атомам углерода.

В спектре ЯМР ${}^{19}F{}^{1}H{}$ реакционной смеси наблюдаются три пика с химическими сдвигами -166.2, -163.0, -130.8 м.д. (рис. 3), соответствующие атомам фтора аниона [B(C₆F₅)₄]. Атом бора в спектре ЯМР ${}^{11}B{}^{1}H{}$ наблюдается в виде уширенного синглета с химическим сдвигом -15.0 м.д. (рис. 4).

Примечательно, что при использовании в качестве катионизирующих агентов боратов аммония [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] и [Et₃NH][BPh₄] образования продуктов дегидросочетания анизола с гидросиланами не наблюдалось. Вероятно, это связано с образованием в их реакциях с 1 амина (PhNMe₂, Et₃N), который, координируясь с каталитическим центром, блокирует координационный сайт, препятствуя таким образом протеканию каталитической реакции. Попытки расширить круг ароматических субстратов за счет соединений, содержащих различные донорные группы (PhNMe₂, PhSMe, Ph₃P), а также гетероциклических ароматических соединений (пиридин, фуран, тиофен) к успеху не привели. В присутствии комплексов **1** и **2** эти соединения с PhSiH₃ не реагируют.

Ранее²³ был детально исследован механизм реакции дегидросочетания ароматических гидросиланов с алкоксиаренами, катализируемой полусэндвичевыми алкильными комплексами редкоземельных металлов. Было установлено, что на первой стадии каталитического цикла алкильный комплекс в условиях проведения реакции может взаимодействовать с каждым из субстратов. Так, *орто*-металлирование анизола алкильным производным редкоземельных металлов приводит к образованию 2-анизильного производного, тогда как гидридный комплекс является результатом реакции метатезиса σ -связи между катализатором и PhSiH₃. При этом каждый из образующихся интермедиатов может дальше вести каталитическую реакцию.

С целью изучения механистических аспектов, а также выяснения природы истинной каталитиче-



Рис. 3. Спектр ЯМР ¹⁹F{¹H} реакционной смеси Sc(o-CH₂C₆H₄NMe₂)₃ (1) и [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (мольное соотношение 1 : 1, 376 МГц, бензол-d₆, 293 K).



Рис. 4. Спектр ЯМР ¹¹В{¹H} реакционной смеси $Sc(o-H_2C_6H_4NMe_2)_3$ (1) и [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (мольное соотношение 1 : 1, 128 МГц, бензол-d₆, 293 K).

ской частицы, образующейся в катализируемых соединением 1 реакциях дегидросочетания анизола с силанами был исследован ряд стехиометрических реакций. В частности, было исследовано взаимодействие 1 с эквимольным количеством PhOMe в толуоле при 90 °C (схема 3).

Схема 3



Условия: толуол, 90 °С, 1 ч.

Удаление толуола и образовавшегося толуидина в вакууме и последующая перекристаллизация твердого остатка из хлорбензола позволили выделить продукт реакции Sc(o-CH₂C₆H₄NMe₂)₂-(C₆H₄OMe) (4) в виде желтого мелкокристаллического порошка с выходом 67%. Получить монокристаллические образцы 4, пригодные для РСА, к сожалению, пока не удалось. Однако состав и строение 4 были однозначно установлены с помощью методов ЯМР ¹H, ¹³С{¹H}, ИК-спектроскопии, а также элементного анализа. В спектре ЯМР 1 Н соединения 4, зарегистрированного в бензоле-d₆ (рис. 5), метиленовым протонам, связанным с ионом Sc³⁺, соответствует синглет с химическим сдвигом 1.78 м.д. Синглет при δ 2.18 м.д. относится к метильным протонам аминобензильных групп. Два синглета с б 47.2 и 45.8 м.д.







Рис. 6. Спектр ЯМР ¹³С{¹H} комплекса **4** (101 МГц, бензол-d₆, 293 К).

в спектре ЯМР ${}^{13}C{}^{1}H{}$ соответствуют метиленовым и метильным атомам углерода аминобензильных групп (рис. 6). Положение пиков, относящихся к фрагментам o-CH₂C₆H₄NMe₂, соответствует данным, опубликованным ранее для бис(аминобензильных) комплексов скандия^{23,26,31}. Метильные протоны фрагмента C₆H₄OMe проявляются в спектре ЯМР ¹Н в виде синглета с химическим сдвигом 3.42 м.д., тогда как углеродный атом метоксигруппы дает в спектре ЯМР ¹³С синглет с химическим сдвигом 56.7 м.д. Сложный мультиплет в спектре ЯМР ¹Н комплекса **3** в области 6.11-6.83 м.д. относится к ароматическим протонам аминобензильных и анизильного фрагментов. Атом углерода анизильного лиганда, связанный с ионом скандия, проявляется в спектре ЯМР ¹³С в виде синглета с б 181.1 м.д., что сопоставимо с химическими сдвигами, опубликованными ранее для арильных производных скандия (168.2-201.2 м.д.)^{31—35}.·

Исследование взаимодействия эквимольных количеств $Sc(o-CH_2C_6H_4NMe_2)_3$ и PhSiH₃ при контроле методом спектроскопии ЯМР (бензол-d₆, 90 °C) показало, что так же, как и в случае, описанном ранее²³, реакция протекает с образованием гидридного комплекса [Sc(o-CH₂C₆H₄NMe₂)₂H] (5) (схема 4).

Схема 4



Условия: бензол-d₆, 90 °С.

В спектре ЯМР ¹Н (рис. 7) сигналы метильных протонов аминобензильных групп образующегося бис(алкил)гидридного комплекса скандия **5** силь-

но смещены в сторону слабого поля (2.48 м.д.) по сравнению с сигналами исходного трис(алкильного) соединения 1 (2.28 м.д.) и катионного алкильного комплекса 2 (2.19 м.д.). Протоны CH₂-групп у иона скандия, напротив, смещены в сторону сильного поля и проявляются в виде синглета с интегральной интенсивностью, равной четырем и б 1.59 м.д. (1.66 для **1**, 1.74 м.д. для **2**). Уширенный синглет при 4.59 м.д. предположительно относится к гидридному атому водорода ScH. Несмотря на ограниченное число надежно охарактеризованных гидридов скандия, известных в настоящее время, для всех из них гидридный лиганд дает сигнал в спектрах ЯМР ¹Н в интервале 4.12—5.41 м.д. (см. лит.^{23,36–39}), что коррелирует с нашими наблюдениями. В результате реакции в спектре ЯМР ¹Н наблюдаются сигналы, которые соответствуют образующемуся кремнийорганическому продукту PhSiH₂-2-СН₂С₆Н₄NMe₂. Триплет с интегральной интенсивностью два при 1.51 м.д. относится к метиленовым протонам аминобензильной группы, связанной с атомом кремния. Два протона SiH₂ проявляются в спектре в виде дублета дублетов (${}^{3}J_{\mathrm{H,H}} = 5.1$ Гц, ${}^{3}J_{\rm H,H} = 0.8$ Гц) при 3.52 м.д. К ароматическим протонам алкилгидридного производного скандия 5 и нового кремнийсодержащего продукта относится комплексный мультиплет в области 6.69—7.31 м.д.

В спектре ЯМР ¹³С{¹H} (рис. 8) метиленовым атомам углерода аминобензильных групп, связанным с ионом скандия, соответствует синглет при δ 46.0 м.д., тогда как атомы углерода метиленовой группы SiCH₂ проявляются в виде синглета при δ 24.2 м.д. Метильные атомы углерода фрагментов CH₂C₆H₄N(CH₃)₂ продуктов реакции дают два близкорасположенных синглета с химическими сдвигами 44.9 м.д. (ScCH₂C₆H₄N(CH₃)₂) и 45.0 м.д. (SiCH₂C₆H₄N(CH₃)₂).

В спектре ЯМР 29 Si{ 1 H} реакционной смеси (рис. 9) наблюдаются два сигнала при δ –21.7 и –60.2 м.д., которые соответствуют продукту PhSiH₂–2-CH₂C₆H₄NMe₂ и исходному PhSiH₃.



Рис. 7. Спектр ЯМР ¹Н реакционной смеси 1 и PhSiH₃ (мольное соотношение 1 : 1), 90 °С, 1 ч (400 МГц, бензол- d_6 , 293 К, J/Γ_{II}).



Рис. 8. Спектр ЯМР ${}^{13}C{}^{1}H$ реакционной смеси 1 и PhSiH₃ (мольное соотношение 1 :1), 90 °C, 1 ч (101 МГц, бензол-d₆, 293 К).



Рис. 9. Спектр ЯМР ²⁹Si{¹H} реакционной смеси 1 и PhSiH₃ (мольное соотношение 1 : 1) (79 МГц, бензол-d₆, 293 K).



Рис. 10. Спектр ЯМР ¹Н реакционной смеси **4** и PhSiH₃ (мольное соотношение 1 : 2), 90 °C, 1 ч (400 МГц, бензол-d₆, 293 К, *J*/Гц).

С целью изучения последующих стадий каталитического цикла реакции было исследовано взаимодействие соединения **4** с избытком $PhSiH_3$ в бензоле-d₆ (схема 5).

Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 90 °С. Было продемонстрировано, что в ходе реакции образуется гидридный комплекс 5 и *о*-силилированный анизол **За**. Так, в спектре ЯМР ¹Н реакционной смеси (рис. 10) наблюдают-

Схема 5

Условия: бензол-d₆, 90 °С.

ся два синглета при 3.64 (ОСН₃) и 4.51 м.д. (SiH₂), относящиеся к продукту дегидросочетания **3а**.

Схема 6



Кроме этого был обнаружен набор сигналов протонов аминобензильных групп (2.49 и 1.60 м.д.), а также гидридного лиганда, связанного с ионом скандия (4.59 м.д.), свидетельствующих об образовании гидридного производного **5**.

Таким образом, на основании приведенных выше результатов исследований стехиометрических реакций механизм каталитической реакции силилирования анизола, катализируемой комплексом **1**, может быть представлен схемой 6.

Была исследована реакция соединения 2 с PhOMe (схема 7). Комплекс 2 генерировали *in situ* по реакции эквивалентных количеств 1 и [Ph₃C]-[B(C₆F₅)₄] в толуоле при 20 °С, через 2 ч добавили анизол (1 экв.) и реакционную смесь нагревали при температуре 90 °С в течение 1 ч. Реакция приводит к отрыву одной аминобензильной группы катионом Ph₃C⁺, тогда как вторая группа отрывается в результате металлирования sp^2 -гибридизованной СН-связи анизола в *орто*-положении к метоксильному заместителю. В результате перечисленных трансформаций образуется катионное аминобензиланизильное производное скандия **6** (см. схему 7).

После удаления летучих соединений в вакууме и перекристаллизации твердого остатка из смеси $T\Gamma \Phi$ —толуол (2 : 1) было получено соединение **6** в виде мелкокристаллического порошка желто-

C	-
Схемя	1

Sc(o-CH₂C₆H₄NMe₂)₃

$$-o-MeC_6H_4NMe_2$$

 $-Ph_3C-2-CH_2C_6H_4NMe_2$
 $(Sc(o-CH_2C_6H_4NMe_2)(C_6H_4OMe))^+[B(C_6F_5)_4]$
 $6 (49\%)$

Реагенты и условия: 1) [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], толуол, 20 °C, 2 ч; 2) PhOMe, толуол, 90 °C, 1 ч.

оранжевого цвета с выходом 49%. Комплекс 6 был охарактеризован методами ${}^{1}H$, ${}^{13}C{}^{1}H$, ${}^{19}F{}^{1}H$, ¹¹В{¹H} ЯМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа. В спектре ЯМР 1 Н комплекса **6** (рис. 11) метиленовым протонам остаточной аминобензильной группы, связанной с ионом Sc³⁺, соответствует синглет с химическим сдвигом 1.77 м.д. Синглет с химическим сдвигом 2.27 м.д. относится к метильным протонам группы *о*-CH₂C₆H₄N(CH₃)₂. Метоксидная группа анизола проявляется в спектре в виде синглета при δ 3.36 м.д, что свидетельствует о координации атома кислорода на ион скандия. Протоны метоксидной группы свободного PhOMe проявляются в виде синглета при 3.25 м.д в ТГФ-d₈. Мультиплет в области 6.12-6.87 м.д. относится к ароматическим протонам аминобензильной и анизильной групп. В спектре ЯМР ¹³С{¹H} комплекса 6 (рис. 12) метильным атомам углерода аминобензильной группы соответствует синглет с химическим сдвигом 45.3 м.д. Синглет при δ 47.8 м.д. относится к метиленовой группе, связанной с ионом скандия. Для исходного Sc(o-CH₂C₆-H₄NMe₂)₃ данные метиленовые атомы углерода проявляются в спектре ЯМР ¹³С{¹H} в виде синглета при 48.5 м.д. Синглет при 56.0 м.д. относится к метоксидной группе. Атом углерода анизильного фрагмента, связанного с ионом скандия, проявляется в виде синглета при 168.2 м.д., что сопоставимо с раннее опубликованными комплексами скандия, содержащими связь Sc-C_{Ar} (168.2 м.д.²³, 167.3 м.д.⁴⁰, 174.4 м.д.⁴¹, 166.6 м.д.⁴²). Ароматическим атомам углерода соответствует группа сигналов в области 115.4—145.9 м.д.

В спектре ЯМР¹⁹F комплекса **6** (рис. 13) наблюдаются три сигнала при -166.4, -162.8 и -130.9 м.д., которые относятся к атомам фтора аниона [B(C₆F₅)₄]. В спектре ЯМР¹¹B{¹H} атому бора аниона [B(C₆F₅)₄] соответствует синглет при -14.8 м.д. (рис. 14).



Рис. 11. Спектр ЯМР ¹Н комплекса 6 (400 МГц, ТГФ-d₈, 293 К, *J*/Гц).



Рис. 12. Спектр ЯМР ¹³С{¹H} комплекса **6** (101 МГц, ТГФ-d₈, 293 К).



Рис. 13. Спектр ЯМР ¹⁹F{¹H} комплекса **6** (376 МГц, ТГФ-d₈, 293 К).

Была оценена активность анизильных производных **4** и **6** в качестве катализаторов реакции дегидросочетания алкоксиаренов с гидросиланами (табл. 2) в условиях, аналогичных каталитическим тестам, проведенным с комплексами **1** и **2**. Отметим, что выходы продуктов реакций, катализируемых анизильными производными **4** и **6**, очень близки к выходам, наблюдаемым для соответствующих алкильных комплексов.

Таким образом, было установлено, что комплекс $Sc(o-CH_2C_6H_4NMe_2)_3(1)$, а также генерированный

in situ катионный бис(аминобензильный) комплекс $[Sc(o-CH_2C_6H_4NMe_2)_2][B(C_6F_5)_4]$ (2) являются эффективными катализаторами дегидросочетания алкоксиаренов с различными ароматическими гидросиланами, позволяющими проводить реакцию в отсутствие акцептора водорода и в мягких условиях (90 °C) достигать высоких выходов продуктов. Образование новой связи углерод—кремний происходит исключительно в *орто*-положение по отношению к алкоксигруппе ароматического субстрата. Катионное производное скандия [Sc(*o*-



Рис. 14. Спектр ЯМР ¹¹В{¹H} комплекса **6** (128 МГц, ТГФ-d₈, 293 К).

Таблица 2. Дегидросочетание алкоксиаренов с гидросиланами, катализируемое анизильными комплексами **4** (опыты 1-9) и **6** (опыты 1'-9')

Опыт	Арен	Силан	Катализатор	Продукт	Выход (%)
1/1'	PhOMe	PhSiH ₃	4/6	3a	50/80
2/2'	PhOMe	PhMeSiH ₂	4/6	3b	39/83
3/3'	PhOMe	Ph ₂ SiH ₂	4/6	3c	32/79
4/4'	PhOMe	Ph ₃ SiH	4/6	3d	11/12
5/5'	4-MeC ₆ H ₄ OMe	PhSiH ₃	4/6	3e	48/49
6/6'	$4 - MeC_6H_4OMe$	PhMeSiH ₂	4/6	3f	31/60
7/7'	PhOEt	PhSiH ₃	4/6	3g	41/69
8/8'	PhOEt	PhMeSiH ₂	4/6	3h	45/50
	OMe	D 4 0111			
9/9'		PhSiH ₃	4/6	3i	47/71

Примечание. Условия реакции: катализатор **4** или **6** (0.03 ммоль), силан (0.75 ммоль), алкоксиарен (3 ммоль), толуол (1 мл), 90 °C, 24 ч. Продолжительность реакции не оптимизировали.

 $CH_2C_6H_4NMe_2)_2][B(C_6F_5)_4]$ (2) демонстрирует более высокую каталитическую активность, чем нейтральный комплекс 1, и позволяет получать продукты силилирования аренов с высокими выходами. Была установлена природа частиц, образующихся в реакционной смеси при взаимодействии катализатора с субстратами и являющихся интермедиатами каталитического цикла, ответственными за протекание реакции. В настоящее время продолжаются работы по исследованию механизма реакции и оптимизации условий каталитического процесса.

Экспериментальная часть

Коммерчески доступные реактивы ScCl₃, [Ph₃C]-[B(C₆F₅)₄], [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] использовали без дополнительной очистки. Синтез соединений скандия и каталитические тесты проводили в вакуумной аппаратуре или в инертной атмосфере с использованием стандартной техники Шленка, а также в заполненном N₂ перчаточном боксе. Толуол перегоняли над бензофенонкетилом натрия; PhOMe, PhOEt, 4-MeC₆H₄OMe, C₉H₇OMe, PhSiH₃, PhMeSiH₂, Ph₂SiH₂, Ph₃SiH сушили

перегонкой над CaH₂ и хранили в перчаточном боксе в атмосфере N2. Бензол-d6, толуол-d8 и ТГФ-d8 перегоняли над бензофенонкетилом натрия. По опубликованной ранее методике²¹ был синтезирован Sc(o-CH₂C₆H₄NMe₂)₃ (1). Спектры ЯМР ¹Н и ¹³C{¹H} и 2D (H-H ge-COSY; C-H ge-HSQC) регистрировали на приборе «Inova 400» (400.13 (¹H), 100.61 (¹³C), 376.5 (¹⁹F), 128.4 (¹¹B), 79 МГц (²⁹Si), 293 К, бензол-d₆, толуол- d_8 , ТГФ- d_8). Отнесение сигналов проводили при помощи двумерных С—Н-корреляций (¹³С—¹Н ge-HSQC, ¹³С—¹Н *ge*-HMBC). Химические сдвиги приведены в миллионных долях по отношению к известным сдвигам остаточных протонов дейтерированных растворителей. ИК-спектры регистрировали на приборе «Bruker-Vertex 70». Элементный анализ выполнен на приборе «Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyser 2400». Содержание скандия определяли комплексонометрическим титрованием с натриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты с использованием ксиленолового оранжевого в качестве индикатора43.

Реакция Sc(*o*-CH₂C₆H₄NMe₂)₃ (1) с [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], контролируемая методом ЯМР. В перчаточном боксе к раствору 1 (0.025 г, 0.056 ммоль) в бензоле-d₆ (0.35 мл) добавили раствор [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (0.052 г, 0.056 ммоль) в бензоле-d₆ (0.35 мл) при 20 °C. Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ, м.д., *J*/Гц): 1.75 (с, 4 H, ScC<u>H</u>₂); 2.19 (c, 12 H, N(C<u>H</u>₃)₂); 2.76 (c, 6 H, Ph₃CCH₂-C₆H₄N(C<u>H</u>₃)₂); 3.38 (c, 2 H, Ph₃CC<u>H</u>₂C₆H₄N(CH₃)₂); 6.37 (α , 2 H, CH, Ar, ³J_{H,H} = 7.4); 6.77–7.18 (α , 21 H, CH_{Ar}); 7.37 (α , 2 H, CH, Ar, ³J_{H,H} = 7.7); 7.45 (α , 1 H, CH, Ar, ³J_{H,H} = 6.9). Cneктр ЯМР ¹³C{¹H} (101 MГц, бензол-d₆, 293 K, δ , α , α .): 44.1 (c, Ph₃CCH₂C₆H₄N(CH₃)₂); 46.1 (c, N(<u>C</u>H₃)₂); 47.3 (c, Sc<u>C</u>H₂); 48.9 (c, Ph₃C<u>C</u>H₂C₆H₄N(CH₃)₂); 108.0 (c, C_{Ar}); 111.1 (c, C_{Ar}); 112.2 (c, C_{Ar}); 121.6 (c, C_{Ar}); 123.0 (c, C_{Ar}); 124.2 (c, C_{Ar}); 125.3 (c, C_{Ar}); 125.9 (c, C_{Ar}); 126.3 (c, C_{Ar}); 129.0 (c, C_{Ar}); 129.8 (c, C_{Ar}); 135.4 (c, C_{Ar}); 135.8 (c, C_{Ar}); 138.1 (c, C_{Ar}). Cneктр ЯМР ¹⁹F{¹H} (376 MГц, TГФ-d₈, 293 K): -166.2 (c, *m*-F, B(C₆F₅)₄); -163.0 (c, *p*-F, B(C₆F₅)₄); -130.8 (c, *o*-F, B(C₆F₅)₄). Cneктр ЯМР ¹¹B{¹H} (128 МГц, ТГФ-d₈, 293 K, δ , м.д.): -15.0 (c, <u>B</u>(C₆F₅)₄).

Ди-[2-(диметиламино)бензил](2-метоксифенил)скандий, Sc(o-CH₂C₆H₄NMe₂)₂(C₆H₄OMe) (4). К раствору 1 (0.250 г, 0.559 ммоль) в толуоле (5 мл) добавили раствор PhOMe (0.060 г, 0.559 ммоль) в толуоле (5 мл) при температуре 20 °C. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре 90 °C, растворитель и летучие продукты удалили в вакууме, а твердый остаток растворили в хлорбензоле (5 мл). Охлаждением концентрированного раствора в хлорбензоле получили мелкокристаллический порошок соединения 4 желтого цвета. Маточный раствор декантировали, кристаллический порошок промыли гексаном и высушили в вакууме. Выход комплекса **3** составил 67% (0.157 г). Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ, м.д., *J*/Гц): 1.78 (с, 4 Н, ScCH₂); 2.18 (c, 12 H, N(CH₃)₂); 3.42 (c, 3 H, OCH₃); 6.11 (д, 1 H, CH $-C_6H_4OMe$, ${}^3J_{H,H} = 7.9$); 6.21-6.45 (м, 8 H, CH_{Ar}); 6.65 (д.д. 2 H, CH $-C_6H_4OMe$, ³ $J_{H,H} = 6.3$ Гц, ${}^{3}J_{\text{H,H}} = 8.2$); 6.83 (g, 1 H, CH-C₆H₄OMe, ${}^{3}J_{\text{H,H}} = 8.0$). Спектр ЯМР ¹³С{¹H} (101 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ, м.д.): 45.8 (c, N(<u>C</u>H₃)₂); 47.2 (c, Sc<u>C</u>H₂); 56.7 (c, O<u>C</u>H₃); 115.9 (c, <u>C</u>H, C₆H₄OMe); 119.4 (c, C_{Ar}); 121.2 (c, C_{Ar}); 123.9 (c, C_{Ar}); 124.3 (c, C_{Ar}); 124.5 (c, C_{Ar}); 126.8 (c, C_{Ar}); 137.4 (c, C_{Ar}); 139.8 (c, C_{Ar}); 139.9 (c, C_{Ar}); 143.3 (c, C_{Ar}); 146.9 (с, С_{Аг}); 181.1 (с, Sc<u>С</u>, С₆Н₄ОМе). Найдено (%): С, 71.09; H, 7.16; N, 6.94; Sc, 10.85. $C_{25}H_{31}N_2OSc$ (420.48). Вычислено (%): C, 71.41; H, 7.43; N, 6.66; Sc, 10.69. ИКспектр (Nujol, KBr), v/см⁻¹: 633 (сл), 656 (сл), 789 (сл), 799 (сл), 843 (ср), 901 (ср), 945 (сл), 965 (сл), 1078 (ср), 1089 (ср), 1121 (с), 1140 (ср), 1201 (ср), 1332 (сл), 1378 (сл), 1566 (сл), 1598 (ср), 1678 (ср), 1788 (ср), 2340 (ср), 2665 (ср).

Реакция комплекса Sc(*o*-CH₂C₆H₄NMe₂)₃ (1) с PhSiH, контролируемая методом ЯМР. В перчаточном боксе к раствору 1 (0.045 г, 0.100 ммоль) в бензоле-d₆ (0.65 мл) добавили PhSiH₃ (0.011 г, 0.100 ммоль) при 20 °С. Далее реакционную смесь нагревали до 90 °С в течение 1 ч. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, бензол-d₆, 293 K, δ, м.д., J/Γ ц): 1.59 (с, 4 H, ScCH₂); 2.21 (т, 2 H, SiCH₂, ³J_{H,H} = 5.4); 2.41 (с, 6 H, SiCH₂C₆H₄N(CH₃)₂); 2.48 (с, 12 H, ScCH₂C₆H₄N(CH₃)₂); 3.52 (д.д. 2 H, PhSiH₂, ³J_{H,H} = 5.1, ³J_{H,H} = 0.8); 4.17 (с, 1 H, PhSiH₃); 4.59 (с, 1 H, ScH); 6.69–7.10 (м, 15 H, CH_{Ar}); 7.31 (д. 2 H, CH_{Ar}, ³J_{H,H} = 7.9). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (101 МГц, бензол-d₆, 293 K, δ, м.д.): 24.2 (с, SiCH₂); 44.9 (с, SiCH₂C₆H₄N(CH₃)₂); 45.0 (с, ScCH₂C₆H₄N(CH₃)₂); 46.0 (с, ScCH₂); 117.9 (с, C_{Ar}); 118.7 (с, C_{Ar}); 119.0 (с, C_{Ar}); 119.9 (с, C_{Ar}); 121.0 (с, C_{Ar}); 122.2 (с, C_{Ar}); 126.6 (с, C_{Ar}); 127.1 (с, C_{Ar}); 128.0 (с, C_{Ar}); 129.4 (с, C_{Ar}); 129.6 (с, C_{Ar}); 130.4 (с, C_{Ar}); 131.3 (с, C_{Ar}); 135.7 (с, C_{Ar}); 140.7 (с, C_{Ar}). Спектр ЯМР ²⁹Si{¹H} (79 МГц, бензол-d₆, 293 K, δ , м.д.):-21.7 (с, <u>Si</u>H₂); -60.2 (с, PhSiH₃).

Реакция комплекса Sc(o-CH₂C₆H₄NMe₂)₂(C₆H₄OMe) (4) с PhSiH₃, контролируемая методом ЯМР. В перчаточном боксе к раствору 4 (0.060 г, 0.142 ммоль) в бензоле-d₆ (0.65 мл) добавили PhSiH₃ (0.031 г, 0.285 ммоль) при 20 °C. Далее реакционную смесь нагревали до 90 °C в течение 1 ч. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, бензол-d₆, 293 K, δ, м.д., J/Γ ц): 1.60 (с, 4 H, ScCH₂); 2.49 (с, 12 H, ScCH₂C₆H₄N(CH₃)₂); 3.64 (с, 3 H, OCH₃); 4.17 (с, 1 H, PhSiH₃); 4.59 (с, 1 H, ScH); 6.70–6.76 (м, 6 H, CH_{Ar}); 6.82–6.93 (м, 6 H, CH_{Ar}); 7.01–7.10 (м, 3 H, CH_{Ar}); 7.31 (д, 2 H, CH_{Ar}, ³J_{H,H} = 7.7).

Тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)бор 2-(диметиламино)бензил-(2-метоксифенил)скандия (6). К раствору 1 (0.155 г, 0.346 ммоль) в толуоле (5 мл) добавили раствор [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (0.319 г, 0.346 ммоль) в толуоле (7 мл) при температуре 20 °С и реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, после чего добавили анизол (0.037 г, 0.346 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при температуре 90 °C, летучие соединения удалили в вакууме. Твердый остаток высушили в вакууме и растворили в смеси ТГФ-толуол (2:1). Медленным концентрированием раствора при 20 °С получили мелкокристаллический порошок соединения 6 желто-оранжевого цвета. Маточный раствор декантировали, кристаллический порошок промывали гексаном и сушили в вакууме. Выход комплекса 6 составил 49% (0.164 г). Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, ТГФ-d₈, 293 К, б, м.д., *J*/Гц): 1.77 (с, 2 Н, ScCH₂); 2.27 (c, 6 H, N(CH₃)₂); 3.36 (c, 3 H, OCH₃); 6.12 (α , 1 H, CH–C₆H₄OMe, ³J_{H,H} = 8.1); 6.49 (α , 1 H, CH– C_6H_4OMe , ${}^{3}J_{H,H} = 8.1$); 6.63—6.87 (м, 6 H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³С{¹H} (101 МГц, ТГФ-d₈, 293 К, б, м.д.): 45.3 (c, N(<u>C</u>H₃)₂); 47.8 (c, Sc<u>C</u>H₂); 56.0 (c, O<u>C</u>H₃); 115.4 (c, <u>C</u>H, C₆H₄OMe); 119.9 (c, C_{Ar}); 122.0 (c, <u>C</u>H, C₆H₄OMe); 124.1 (c, C_{Ar}); 127.8 (c, C_{Ar}); 128.0 (c, C_{Ar}); 129.8 (c, C_{Ar}); 130.9 (c, C_{Ar}); 131.1 (c, C_{Ar}); 132.5 (c, C_{Ar}); 145.9 (c, C_{Ar}); 168.2 (с, Sc<u>C</u>, C₆H₄OMe). Спектр ЯМР ¹⁹F{¹H} (376 МГц, ТГФ-d₈, 293 К, δ, м.д.):-166.4 (с, *m*-F, B(C₆F₅)₄); -162.8 (с, *p*-F, B(C₆F₅)₄); -130.9 (с, *o*-F, B(C₆F₅)₄). Спектр ЯМР ¹¹В{¹H} (128 МГц, ТГФ-d₈, 293 К, б, м.д.): -14.8 (с, <u>В</u>(С₆F₅)₄). Найдено (%): С, 50.03; Н, 1.66; F, 40.05; N, 1.66; Sc, 4.89. С₄₀Н₁₉ВF₂₀NOSc (965.32). Вычислено (%): С, 49.77; Н, 1.98; F, 39.36; N, 1.45; Sc, 4.66. ИК-спектр (Nujol, KBr), v/см⁻¹: 645 (сл), 689 (ср), 756 (сл), 769 (сл), 805 (сл), 859 (ср), 924 (ср), 944 (сл), 960 (с), 1031 (ср), 1043 (cp), 1077 (cp), 1140 (c), 1189 (c), 1210 (cp), 1256 (cp), 1307 (сл), 1423 (сл), 1523 (ср), 1599 (с), 1664 (с), 1733 (ср), 1798 (ср), 2312 (ср), 2655 (с), 2788 (с), 3012 (сл), 3067 (ср).

Каталитические тесты дегидросочетания алкоксиаренов с силанами. В перчаточном боксе в атмосфере азота к раствору 1 (0.010 г, 0.022 ммоль) в толуоле (1 мл). добавляли анизол (0.238 г, 2.200 ммоль) и фенилсилан (0.059 г, 0.550 ммоль). Реакционный раствор перемешивали в течение 24 ч при температуре 90 °С. Полученную смесь профильтровали, удалили растворитель в вакууме, маслянистый остаток высушили в вакууме и очищали колоночной хроматографией на силикагеле с гексаном вкачестве элюента. Получили 2-MeO $-C_6H_4$ —SiH₂Ph (**3a**)²³, 2-MeOC₆H₄—SiHMePh (**3b**)⁴⁴, 2-MeOC₆H₄—SiHPh₂ (**3c**)²³, 2-MeOC₆H₄—SiPh₃ (**3d**)²⁴, 2-MeO-4-Me $-C_6H_3$ —SiH₂Ph (**3e**)²³, 2-EtO-SiH₂Ph (**3g**)²³ — известные соединения, которые были идентифицированы на основании спектров ЯМР.

2-Метоксифенилфенилсилан (3а). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ , м.д., J/Γ ц): 3.65 (с, 3 H, OC<u>H</u>₃); 4.53 (с, 2 H, Si<u>H</u>₂); 6.61 (д, 1 H, CH, Ar, ³ $J_{H,H}$ = 7.8); 6.68 (т, 1 H, CH, Ar, ³ $J_{H,H}$ = 7.8); 6.95—6.98 (м, 5 H, CH_{Ar}); 7.22—7.25 (м, 2 H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (101 МГц, бензол-d₆, 293 K, δ , м.д.): 55.2 (с, O<u>C</u>H₃); 114.9 (с, C_{Ar}); 121.4 (с, C_{Ar}); 121.5 (с, C_{Ar}); 129.1 (с, C_{Ar}); 130.3 (с, C_{Ar}); 130.7 (с, C_{Ar}); 136.8 (с, C_{Ar}); 138.2 (с, C_{Ar}); 139.8 (с, C_{Ar}); 160.9 (с, C_{Ar}).

2-Метоксифенилметил(фенил)силан (3b). Спектр ЯМР¹H (400 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ , м.д., J/Γ ц): 0.21 (д, 3 H, SiCH₃, ${}^{3}J_{\text{H,H}} = 5.2$); 3.67 (с, 3 H, OCH₃); 4.85 (к, 1 H, SiH, ${}^{3}J_{\text{H,H}} = 5.2$); 6.73—6.78 (м, 2 H, CH_{Ar}); 7.07—7.10 (м, 5 H, CH_{Ar}); 7.38—7.41 (м, 2 H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (101 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ , м.д.): 5.3 (с, SiCH₃); 55.9 (с, OCH₃); 115.3 (с, C_{Ar}); 126.4 (с, C_{Ar}); 129.6 (с, C_{Ar}); 130.8 (с, C_{Ar}); 131.3 (с, C_{Ar}); 131.4 (с, C_{Ar}); 137.4 (с, C_{Ar}); 138.7 (с, C_{Ar}); 140.4 (с, C_{Ar}); 159.5 (с, C_{Ar}).

2-Метоксифенилдифенилсилан (3с). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ , м.д., J/Γ ц): 3.48 (с, 3 H, OCH₃); 5.26 (с, 1 H, SiH); 6.73 (д, 1 H, CH_{Ar}, ³J_{H,H} = 8.7); 6.78 (д.т, 1 H, CH_{Ar}, ³J_{H,H} = 0.9, ³J_{H,H} = 7.3); 7.03–7.08 (м, 8 H, CH_{Ar}); 7.44–7.46 (м, 4 H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (101 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ , м.д.): 55.3 (с, OCH₃); 115.0 (с, C_{Ar}); 121.5 (с, C_{Ar}); 129.2 (с, C_{Ar}); 130.4 (с, C_{Ar}); 130.9 (с, C_{Ar}); 132.4 (с, C_{Ar}); 136.8 (с, C_{Ar}); 160.9 (с, C_{Ar}).

2-Метоксифенилтрифенилсилан (3d). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ , м.д., *J*/Гц): 3.55 (с, 3 H, OC<u>H</u>₃); 6.73 (д.д., 1 H, CH_{Ar}, ³*J*_{H,H} = 0.9, ³*J*_{H,H} = 7.8); 6.78 (д.т., 1 H, CH_{Ar}, ³*J*_{H,H} = 0.9, ³*J*_{H,H} = 7.2); 7.04–7.08 (м, 11 H, CH_{Ar}); 7.52–7.55 (м, 6 H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (101 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ , м.д.): 54.9 (с, O<u>C</u>H₃); 115.3 (с, C_{Ar}); 115.5 (с, C_{Ar}); 120.8 (с, C_{Ar}); 124.0 (с, C_{Ar}); 124.5 (с, C_{Ar}); 125.0 (с, C_{Ar}); 125.4 (с, C_{Ar}); 133.0 (с, C_{Ar}); 133.8 (с, C_{Ar}); 132.4 (с, C_{Ar}); 137.2 (с, C_{Ar}); 156.4 (с, C_{Ar}).

2-Метокси-5-метилфенилсилан (3е). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ , м.д., *Ј*/Гц): 2.25 (с, 3 H, C<u>H</u>₃); 3.58 (с, 3 H, C<u>H</u>₃); 4.42 (с, 2 H, Si<u>H</u>₂); 6.71 (д, 1 H, CH_{Ar}, ³*J*_{H,H} = 8.1); 6.90-6.92 (м, 2 H, CH_{Ar}); 7.05-7.10 (м, 3 H, CH_{Ar}); 7.34-7.37 (м, 2 H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (101 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ , м.д.): 20.1 (с, <u>C</u>H₃); 54.2 (с, O<u>C</u>H₃); 113.6 (с, C_{Ar}); 124.7 (с, C_{Ar}); 127.9 (с, C_{Ar}); 129.1 (с, C_{Ar}); 129.6 (с, C_{Ar}); 129.7 (с, C_{Ar}); 135.7 (с, C_{Ar}); 137.1 (с, C_{Ar}); 138.7 (с, C_{Ar}); 157.8 (с, C_{Ar}).

2-Метокси-5-метилфенилметил(фенил)силан (3f). Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ, м.д., J/Γ ц): 0.25 (д, 3 H, Si \underline{C} H₃, ³ $J_{H,H}$ = 4.9); 2.28 (с, 3 H, C \underline{H}_3); 3.61 (с, 3H, OC \underline{H}_3); 4.81 (к, 1 H, Si \underline{H} , ³ $J_{H,H}$ = 4.9); 6.84– 6.89 (м, 3 H, CH_{Ar}); 7.09–7.13 (м, 3 H, CH_{Ar}); 7.39–7.43 (м, 2 H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (101 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ, м.д.): 4.2 (с, Si \underline{C} H₃); 21.6 (с, C \underline{C} H₃); 56.4 (с, OC \underline{H}_3); 106.3 (с, C_{Ar}); 125.0 (с, C_{Ar}); 128.2 (с, C_{Ar}); 129.9 (с, C_{Ar}); 136.0 (с, C_{Ar}); 137.4 (с, C_{Ar}); 139.0 (с, C_{Ar}); 161.4 (с, C_{Ar}). Найдено (%): С, 74.49; Н, 7.33. $C_{15}H_{18}OSi$ (242.39). Вычислено (%):С, 74.33; Н, 7.49. ИК-спектр (Nujol, KBr), v/см⁻¹: 811 (сл), 833 (с), 877 (ср), 921 (ср), 910 (сл), 967 (ср), 1049 (с), 1103 (ср), 1145 (с), 1267 (с), 1389 (с), 1492 (с), 1531 (с), 1810 (с), 2169 (с), 2900 (ср), 2945 (с), 3012 (сл), 3065 (сл). Масс-спектр: найдено *m/z* 242.1123 [M]⁺; вычислено для $C_{15}H_{18}OSi^+$ 242.1127.

2-Этоксифенилфенилсилан (3g). Спектр ЯМР¹Н (400 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ, м.д., *J*/Гц): 1.17 (т, 3 H, OCH₂-C<u>H</u>₃, ${}^{3}J_{H,H} = 6.9$); 3.79 (к, 2 H, OC<u>H</u>₂CH₃, ${}^{3}J_{H,H} = 6.9$); 4.56 (с, 2 H, Si<u>H</u>₂); 6.76 (д, 1 H, CH_{Ar}, ${}^{3}J_{H,H} = 8.1$); 6.81 (т, 1 H, CH_{Ar}, ${}^{3}J_{H,H} = 7.6$); 7.07—7.11 (м, 5 H, CH_{Ar}); 7.35—7.39 (м, 2 H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР¹³C{¹H} (101 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ, м.д.): 14.5 (с, OCH₂<u>C</u>H₃); 63.7 (с, O<u>C</u>H₂CH₃); 114.3 (с, C_{Ar}); 120.2 (с, C_{Ar}); 124.5 (с, C_{Ar}); 127.9 (с, C_{Ar}); 129.2 (с, C_{Ar}); 129.6 (с, C_{Ar}); 135.7 (с, C_{Ar}); 137.1 (с, C_{Ar}); 138.7 (с, C_{Ar}); 159.2 (с, C_{Ar}).

2-Этоксифенилметил(фенил)силан (3h). Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ, м.д., *J*/Гц): 0.25 (д, 3 Н, SiC<u>H</u>₃, ${}^{3}J_{H,H} = 5.0$; 1.18 (T, 3 H, OCH₂C<u>H</u>₃, ${}^{3}J_{H,H} = 6.9$); 3.79 (K, 2 H, OCH_2CH_3 , ${}^3J_{H,H} = 6.9$); 4.78 (K, 1 H, Si<u>H</u>, ${}^{3}J_{\text{H,H}} = 5.0$; 6.77–6.80 (M, 2 H, CH_{Ar}); 7.08–7.11 (M, 5 H, CH_{Ar}); 7.37-7.41 (м, 2 H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³С{¹H} (101 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ, м.д.): 3.9 (с, Si<u>C</u>H₃); 15.0 (c, OCH₂<u>C</u>H₃); 64.1 (c, O<u>C</u>H₂CH₃); 113.8 (c, C_{Ar}); 120.4 (c, C_{Ar}); 124.7 (c, C_{Ar}); 128.0 (c, C_{Ar}); 129.2 (c, C_{Ar}); 129.6 (c, C_{Ar}); 135.7 (c, C_{Ar}); 137.1 (c, C_{Ar}); 138.7 (c, C_{Ar}); 159.8 (с, С_{Ar}). Найдено (%): С, 74.51; Н, 7.41. С₁₅Н₁₈OSi (242.39). Вычислено (%): C, 74.33; H, 7.49. ИК-спектр (Nujol, KBr), v/см⁻¹: 933 (сл), 971 (ср), 989 (сл), 1023 (с), 1056 (с), 1089 (сл), 1229 (с), 1434 (ср), 1477 (сл), 1512 (сл), 1603 (с), 1801 (с), 1831 (ср), 2155 (с), 2812 (ср), 2861 (ср), 3012 (сл), 3049 (сл), 3054 (сл). Масс-спектр: найдено *m/z* 242.1121 [M]⁺; вычислено для C₁₅H₁₈OSi⁺ 242.1127.

1-Метоксинафтил-2-фенилсилан (3i). Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ, м.д., *J*/Гц): 3.67 (с, 3 Н, ОС<u>Н</u>₃); 4.55 (с, 2 H, Si<u>H</u>₂); 7.02–7.08 (м, 4 H, CH_{Ar}); 7.10 (T, 1 H, CH_{Ar} , ${}^{3}J_{H,H} = 8.1$); 7.21–7.23 (M, 2 H, CH_{Ar}); 7.25—7.29 (м, 2 H, CH_{Ar}); 7.52 (д, 1 H, CH_{Ar}, ${}^{3}J_{H,H} = 7.6$); 8.34 (д, 1 H, CH_{Ar}, ${}^{3}J_{H,H} = 8.1$). Спектр ЯМР ${}^{13}C{\{}^{1}H{\}}$ (101 МГц, бензол-d₆, 293 К, δ, м.д.): 57.6 (с, О<u>С</u>H₃); 103.5 (c, C_{Ar}); 120.2 (c, C_{Ar}); 122.1 (c, C_{Ar}); 124.4 (c, C_{Ar}); 124.7 (c, C_{Ar}); 124.9 (c, C_{Ar}); 125.7 (c, C_{Ar}); 126.2 (c, C_{Ar}); 127.4 (c, C_{Ar}); 127.9 (c, C_{Ar}); 129.6 (c, C_{Ar}); 134.7 (c, C_{Ar}); 135.7 (c, C_{Ar}); 137.1 (c, C_{Ar}); 138.7 (c, C_{Ar}); 155.4 (c, C_{Ar}). Найдено (%): С, 77.35; Н, 6.01. С₁₇Н₁₆ОSi (264.39). Вычислено (%): C, 77.23; H, 6.10. ИК-спектр (Nujol, KBr), v/см⁻¹: 931 (ср), 945 (сл), 990 (сл), 1049 (с), 1077 (ср), 1132 (ср), 1202 (с), 1278 (с), 1369 (ср), 1489 (ср), 1521 (сл), 1603 (сл), 1732 (ср), 1755 (ср), 2878 (сл), 2912 (сл), 3009 (сл), 3023 (сл). Масс-спектр: найдено *m/z* 264.1077 [M]⁺; вычислено для C₁₇H₁₆OSi⁺ 264.1079.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00304). Исследования проводили с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Настоящая статья не содержит описания выполненных авторами исследований с участием людей или использованием животных в качестве объектов.

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

Список литературы

- Organosilicon Chemistry VI: From Molecules to Metarials, Eds N. Auner, J. Weis, WILEY-VCH (Germany), 2008; DOI: 10.1002/1099-0739(200008)14:8<451::AID-AOC30>3.0.CO;2-L.
- C. Rücker, K. Kümmerer, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 466; DOI: 10.1021/cr500319v.
- B. G. Yacobi, Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles (Microdevices), Springer Publishing Company, Incorporated, 2013; DOI: 10.1007/b105378.
- E. A. Grushevenko, I. L. Borisov, A. A. Knyazeva, V. V. Volkov, A. V. Volkov, *Sep. Purif. Technol.*, 2020, 241, 116696; DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116696.
- 5. J. Schultz, K.-V. Peinemann, J. Membr. Sci., 1996, **110**, 37; DOI: 10.1016/0376-7388(95)00214-6.
- L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, in *Ullmann's Encyclopedia* of *Industrial Chemistry*, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000; DOI: 10.1002/14356007.a24_021.
- 7. M. B. Frampton, P. M. Zelisko, *Silicon*, 2009, **1**, 147; DOI: 10.1007/s12633-009-9021-3.
- S. Fujii, Y. Hashimoto, *Future Med. Chem.*, 2017, 9, 485; DOI: 10.4155/fmc-2016-0193.
- 9. A. K. Franz, S. O. Wilson, J. Med. Chem., 2013, 56, 388; DOI: 10.1021/jm3010114.
- N. S. Sarai, B. J. Levin, J. M. Roberts, D. M. Katsoulis, F. H. Arnold, *ACS Cent. Sci.*, 2021, 7, 944; DOI: 10.1021/ acscentsci.1c00182.
- R. Sharma, R. Kumar, I. Kumar, B. Singh, U. Sharma, Synth., 2015, 47, 2347; DOI: 10.1055/s-0034-1380435.
- Z. Xu, W. S. Huang, J. Zhang, L. W. Xu, Synth., 2015, 47, 3645; DOI: 10.1055/s-0035-1560646.
- A. A. Trifonov, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254, 1327; DOI: 10.1016/j.ccr.2010.01.008.
- 14. H. Pellissier, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **313**, 1; DOI: 10.1016/j.ccr.2016.01.005.
- A. A. Trifonov, D. M. Lyubov, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, 340, 10; DOI: 10.1016/j.ccr.2016.09.013.
- M. Zimmermann, R. Anwander, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6194; DOI: 10.1021/cr1001194.
- M. Nishiura, F. Guo, Z. Hou, Acc. Chem. Res., 2015, 48, 2209; DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00219.
- P. L. Arnold, M. W. McMullon, J. Rieb, F. E. Kuhn, Angew. Chem., Int. Ed., 2015, 54, 82; DOI: 10.1002/ anie.201404613.
- B.-T. Guan, Z. Hou, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 18086; DOI: 10.1021/ja208129t.
- 20. R. Waterman, *Organometallics*, 2013, **32**, 7249; DOI: 10.1021/om400760k.
- Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 231, 1; DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00111-X.

- 22. X. Li, Z. Hou, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 1842; DOI: 10.1016/j.ccr.2007.11.027.
- 23. J. Oyamada, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 10720; DOI: 10.1002/anie.201105636.
- 24. G. A. Gurina, A.A. Kissel, A. M. Ob'edkov, A. V. Cherkasov, A. A. Trifonov, *Mendeleev Commun.*, 2021, 31, 631; DOI: 10.1016/j.mencom.2021.09.013.
- C. Cheng, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.*, 2015, **17**, 8946; DOI: 10.1021/cr5006414.
- 26. L. E. Manzer, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 8068; DOI: 10.1021/ja00494a007.
- 27. N. Yu. Rad'kova, G. S. Skvortsov, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, T. A. Kovylina, A. M. Ob'edkov, A. A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021, 2365; DOI: 10.1002/ejic.202100238.
- 28. S. Arndt, J. Okuda, Adv. Synth. Catal., 2005, 347, 339; DOI: 10.1002/adsc.200404269.
- S. Bambirra, M. Bouwkamp, A. Meetsman, B. Hessen, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 9182; DOI: 10.1021/ja0475297.
- 30. L. Zhang, M. Nishiura, M. Yuki, Y. Luo, Z. Hou, Angew. Chem., Int. Ed., 2008, 47, 2642; DOI: 10.1002/ anie.200705120.
- M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Commun.*, 2008, 2019; DOI: 10.1039/B719182K.
- 32. J. Hong, L. Zhang, K. Wang, Z. Chen, L. Wu, X. Zhou, Organometallics, 2013, 32, 7312; DOI: 10.1021/om400787j.
- 33. Y. Chen, D. Song, J. Li, X. Hu, X. Bi, T. Jiang, Z. Hou, *ChemCatChem*, 2017, **10**, 159; DOI: 10.1002/ cctc.201700980.
- 34. J. Oyamada, Z. Hou, Angew. Chem., Int. Ed., 2012, 51, 12828; DOI: 10.1002/anie.201206233.
- T. Jia, S.-y. Xu, Li-C. Huang, W. Gao, *Polyhedron*, 2018, 145, 182; DOI: 10.1016/j.poly.2018.02.010.
- 36. Y. Wang, I. D. Rosal, G. Qin, L. Zhao, L. Maron, X. Shi, J. Cheng, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 7766; DOI: 10.1039/ D1CC01841H.
- N. R. Halcovitch, M. D. Fryzuk, *Organometallics*, 2013, 32, 5705; DOI: 10.1021/om400353h.
- 38. P. Cui, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 424; DOI: 10.1039/C3CC47805J.
- 39. W. Huang, F. Dulong, S. I. Khan, T. Cantat, P. L. Diaconescu, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 17410; DOI: 10.1021/ja510761j.
- 40. A. Yamomoto, M. Nishiura, Y. Yang, Z. Hou, Organometallics, 2017, 36, 4635; DOI: 10.1021/acs. organomet.7b00526.
- W. Mao, L. Xiang, L. Maron, X. Leng, Y. Chen, J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 17759; DOI: 10.1021/jacs.7b11097.
- P.G. Hayes, W.E. Piers, M. Parvez, *Organometallics*, 2005, 24, 1173; DOI: 10.1021/om050007v.
- 43. S. Misumi, T. Taketatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1959, **32**, 873; DOI: 10.1246/bcsj.32.873.
- 44. N. Hirone, H. Sanjiki, R. Tanaka, T. Hata, H. Urabe, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 7762; DOI: 10.1002/ anie.201003174.

Поступила в редакцию 6 мая 2022; после доработки — 4 июля 2022; принята к публикации 8 июля 2022