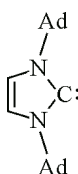


**ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ТЯЖЕЛЫЕ АНАЛОГИ КАРБЕНОВ:
СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ОБЗОР****К.В. Арсеньева, А.В. Пискунов***Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: pial@iomc.ras.ru*Статья поступила*
24.10.2022*С доработки*
25.10.2022*Принята к публикации*
25.10.2022

Обобщены сведения по синтезу, исследованию особенностей молекулярного и электронного строения гетероциклических производных низковалентных кремния, германия, олова и свинца, опубликованные с 2016 по 2021 г. Рассматриваются основные направления химических превращений описанных соединений.

DOI: 10.26902/JSC_id103879
EDN: JONZJX**Ключевые слова:** германий, олово, свинец, аналоги карбенов, гетероциклы.**ВВЕДЕНИЕ**

Элементы, составляющие одну группу в периодической системе Менделеева, обладают одинаковым количеством валентных электронов и, чаще всего, схожими химическими свойствами: щелочные металлы характеризуются высокой склонностью к окислению, все галогены, наоборот, реакционноспособные окислители, а благородные газы инертны к большинству реагентов. Это правило не распространяется на элементы 14-й группы, которая включает углерод, кремний, германий, олово и свинец. По мере продвижения сверху вниз в группе металлические свойства элементов от углерода (неметалла) до свинца (тяжелого металла) неуклонно возрастают. Сходство между соединениями углерода и свинца в высших степенях окисления трудно найти. С другой стороны, элементы подгруппы углерода роднит между собой способность образовывать соединения степени окисления +2. Производные углерода типа R_2C представляют собой особый класс веществ и называются карбенами. Их существование в виде короткоживущих, чрезвычайно реакционноспособных промежуточных продуктов предсказано давно, однако выделить такие соединения в индивидуальном состоянии долгое время не удавалось [1, 2]. В 1991 г. у Ардуэнго получилось в кристаллическом виде синтезировать устойчивый карбен, который является представителем N-гетероциклических карбенов (NHC) [3] (схема 1).

Схема 1. Карбен
Ардуэнго

Данное соединение имеет циклическую структуру и два объемных алкильных заместителя при атомах азота в непосредственной близости от атома углерода. После этого фундаментального открытия исследования карбенов невероятно быстро продвинулись вперед, было открыто множество их приложений [4—11]. Карбены весьма реакционноспособные частицы даже в условиях инертной атмосферы, что позволяет им вступать в реакции с небольшими и особенно трудно активируемыми молекулами, такими как водород или оксид углерода [12, 13]. К настоящему времени карбены являются интермедиатами многих химических процессов, а исследователи продолжают интенсивно изучать новые грани их возможных применений. Так, все чаще проявляется свойство карбенов выступать в качестве органокатализаторов [14]. Широко эксплуатируется в координационной и элементорганической химии способность соединений двухвалентного углерода стабилизировать соединения низковалентных элементов [15].

В последние годы все большее внимание уделяется получению более тяжелых аналогов карбенов — силиленов, гермиленов, станиленов и плюмбиленов, (тетриленов или металленов) (схема 2), — обладающих серьезным потенциалом применения в фундаментальной и прикладной химии, а также изучению их молекулярного и электронного строения. На данный момент, этой, одной из актуальнейших задач современной элементорганической химии, посвящена серия тематических обзоров [16—21].

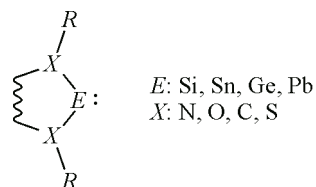


Схема 2. Тяжелые аналоги карбенов

Основное спиновое состояние тетриленов — синглетное, они обладают вакантной p -орбиталью и неподеленной электронной парой с выраженным s -характером. По сравнению с классическими карбенами у тетриленов ниже способность к образованию гибридных орбиталей. Соответственно, образование гетероциклических металленов возможно только при надлежащей электронной и стерической стабилизации, в противном случае они подвержены реакции диспропорционирования и симметризации. В настоящем обзоре значительное внимание сосредоточено на тяжелых аналогах карбенов с бидентатными гетероциклическими лигандами, а также с полидентатными лигандными системами, обладающими дополнительной координацией на металлоцентр. Большинство результатов, обсуждаемых в данном обзоре, получены за последние пять-шесть лет, более ранние значимые работы привлечены для полноты отражения материала.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КАРБЕНОВ И ИХ ТЯЖЕЛЫХ АНАЛОГОВ

Реакционная способность тетриленов существенно зависит от их электронного строения (рис. 1). Из четырех валентных электронов атома тетрилена два участвуют в образовании связи с заместителями R , а два других будут определять их химические свойства. Можно выделить три различные электронные конфигурации: синглетные формы ($^1\sigma^2$, 1p) и триплетная форма (3p) [22]. Основное состояние, принимаемое соединениями в каждом отдельном случае, зависит от энергетического положения граничных орбиталей и определяется как природой атома тетрилена, так и заместителями R при нем. Энергия, которую нужно затратить для возбуждения синглетного тетрилена в триплетное, растет с увеличением атомного номера элемента [22, 23], в результате чего вероятность существования тетриленов с триплетным основным состоянием неуклонно снижается. Триплетное состояние типично для (алкил)карбенов — например для родоначальника ряда H_2C [24]. При переходе к тяжелым аналогам карбенов [25] основным состоянием постепенно становится синглетное: для силиленов возможны как синглетное [26, 27] так

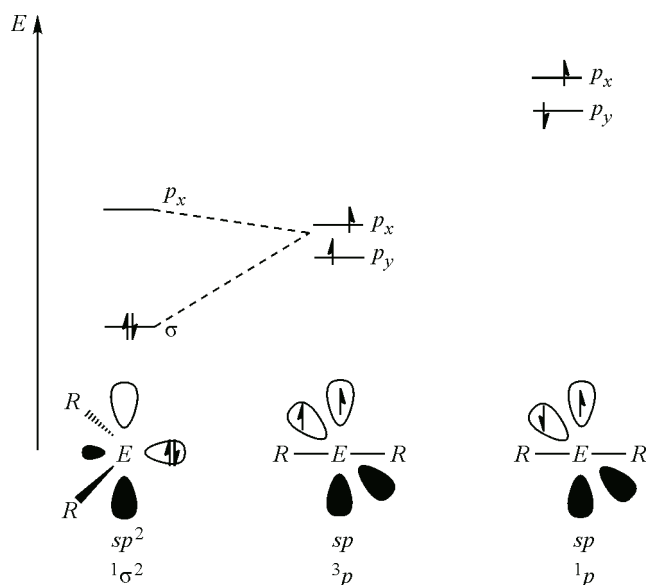


Рис. 1. Электронная конфигурация карбенов и их аналогов

и триплетное [28—30] состояния, в то время как более тяжелые тетриллы типа R_2E существуют в синглетном основном состоянии [26, 27].

При рассмотрении синглетных карбенов неподеленная электронная пара атома углерода карбена размещена на гибридной sp^2 -орбитали. Для тяжелых аналогов такая интерпретация с гибридными орбиталями нецелесообразна (рис. 2) [31]. Неподеленная пара металленов имеет выраженный s -характер, который увеличивается вниз по группе. Во всех случаях формируется угловая структура синглетного аналога карбена, при этом вакантная орбиталь всегда имеет np -характер и ортогональна к плоскости фрагмента R_2E .

С увеличением порядкового номера элементов 14-й группы проявляются некоторые тенденции, которые можно проиллюстрировать с помощью простых примеров. Например, дихлорсоединения элементов 14-й группы существенно отличаются друг от друга. Дихлоркарбен крайне реакционноспособен и является промежуточным соединением во многих реакциях органической химии. Дихлорсилилен также обладает высокой реакционной способностью к реакциям димеризации, однако может быть выделен в мономерной форме как аддукт с ННС-карбеном [32]. $GeCl_2$ является уже ионным соединением и может быть стабилизирован с помощью эфирных растворителей, таких как 1,4-диоксан [33] или THF (диоксанатный комплекс устойчив, в то время как $[GeCl_2(THF)]$ — лабильное соединение, которое разлагается при температурах выше $-30\text{ }^\circ\text{C}$) [34]. $SnCl_2$ и $PbCl_2$ — устойчивые кристаллические соединения, при этом хлорид свинца(II) обладает ионной структурой и его не следует называть плюмбиленом [31]. Таким образом, соединения двухвалентных элементов 14-й группы становятся более стабильными с увеличением атомного номера.

По мере возрастания атомного номера количество положительных зарядов в атомном ядре также увеличивается. Кулоновское взаимодействие между электронами и ядром атома особенно сильно влияет на ближайшие к ядру. С одной стороны, это электроны из внутренних оболочек;

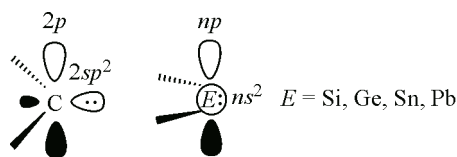


Рис. 2. Синглетный карбен и его тяжелый аналог

с другой, влияние на электроны взаимодействия внутри оболочки n на ns -орбиталях значительно сильнее, чем на np -орбиталях, поскольку сферическая структура s -орбиталей означает, что электроны с этой орбитали имеют небольшую, но не нулевую вероятность оказаться в ядре. Благодаря более сильным кулоновским взаимодействиям от периода к периоду, увеличение скорости электронов около ядра приводит к увеличению массы электронов из-за релятивистских эффектов [35, 36]. Вдобавок s -электроны сильно экранируют заряд ядра на более высоких периодах, так что эффективный ядерный заряд для p -электронов становится ниже [31, 37, 38]. Как следствие, происходит энергетическое понижение орбиталей. Размеры $2s$ и $2p$ орбиталей атома углерода практически эквивалентны, в то время как валентные и атомные орбитали более тяжелых атомов (Si, Ge, Sn, Pb) демонстрируют большую разницу в радиусах [39]. Поэтому в отличие от атома С такие атомы, как Si, Ge, Sn, Pb, менее склонны к образованию sp -гибридных орбиталей с высоким p -характером и сохраняют электронную конфигурацию ns^2np^2 . Таким образом, можно сказать, что вниз по группе энергетическое расстояние и размер s - и p -орбиталей увеличиваются, что, безусловно, влияет и на химическое поведение их соединений. Энергия неподеленной пары уменьшается с увеличением порядкового номера атома, и соединения становятся менее нуклеофильными, а электрофильный характер приобретает все большее значение.

На энергетические положения неподеленной пары и вакантной орбитали, имеющие решающее значение в химическом поведении тетриленов, также влияют заместители у низковалентного атома. Для них характерна следующая качественная тенденция: увеличение электроноакцепторных свойств заместителей при атоме тетрилена приводит к понижению энергии ВЗМО и, как следствие, уменьшению нуклеофильных свойств тетрилена. Этот эффект сравнительно ясно описывается полярностью связи $X-E$ ($X = O, N$; $E =$ элемент 14-й группы). При переходе в группе от углерода к свинцу длина связи $X-E$ ($E = C$ [40, 41], Si [42–44], Ge [45, 46], Sn [47, 48], Pb [49]) существенно увеличивается. Это наглядно можно продемонстрировать на ряде тетриленов с идентичной структурой замещения (схема 3). В циклических соединениях типа $(R_2N)_2E C1-C9$ увеличение длины связи N также оказывает влияние на геометрию гетероцикла. Из чисто геометрических соображений: в одной и той же планарной гетероциклической системе увеличение размера атома тетрилена неизбежно приводит к более острому углу $X-E-N$ (схема 3).

Анализ энергетического положения ВЗМО и НСМО индивидуальных N-гетероциклических тетриленов с помощью квантово-химических расчетов позволяет исследователям предсказывать и количественно определять реакционную способность [23, 50, 51]. На сегодняшний день существует только один полный гомологический ряд соединений, которые различаются лишь своим атомом комплексообразователя (схема 3, строка 1). В других случаях известно в основном только по три наиболее устойчивых гомологов ($C10^{t-Bu}-C12^{t-Bu}$), но эта тенденция также прослеживается (схема 3, строки 2 и 3) [52–54]. Для углеродных соединений соотношение между углом и s/p -компонентом в соответствующих связях углеродного атома карбена можно интерпретировать с помощью правила Бенга: электроотрицательные заместители уменьшают валентные углы [55]. В случае более тяжелых аналогов карбенов, для которых концепция гибридизации почти не применима, это соотношение для прогнозирования строения подходит плохо. Таким образом, предсказывать реакционную способность тетрилена становится достаточно проблематично.

При наличии гетероатомов с неподеленными электронными парами в окружении атома тетрилена появляется возможность его сопряжения с гетероциклическими фрагментами. Гетероциклические карбены и их тяжелые аналоги могут рассматриваться с точки зрения концепции ароматичности: делокализация электронов в закрытых циклах или в трехмерных клетках приводит к понижению энергии и проявлению множества необычных химических и физических свойств. В число таковых включают тенденцию к выравниванию длин связей, химическое поведение с сохранением структуры, характерные магнитные и спектральные свойства. Ароматичность — очень многогранное качество системы, которое довольно легко распознать, но трудно напрямую измерить. Степень ароматичности в качестве количественной характеристики оп-

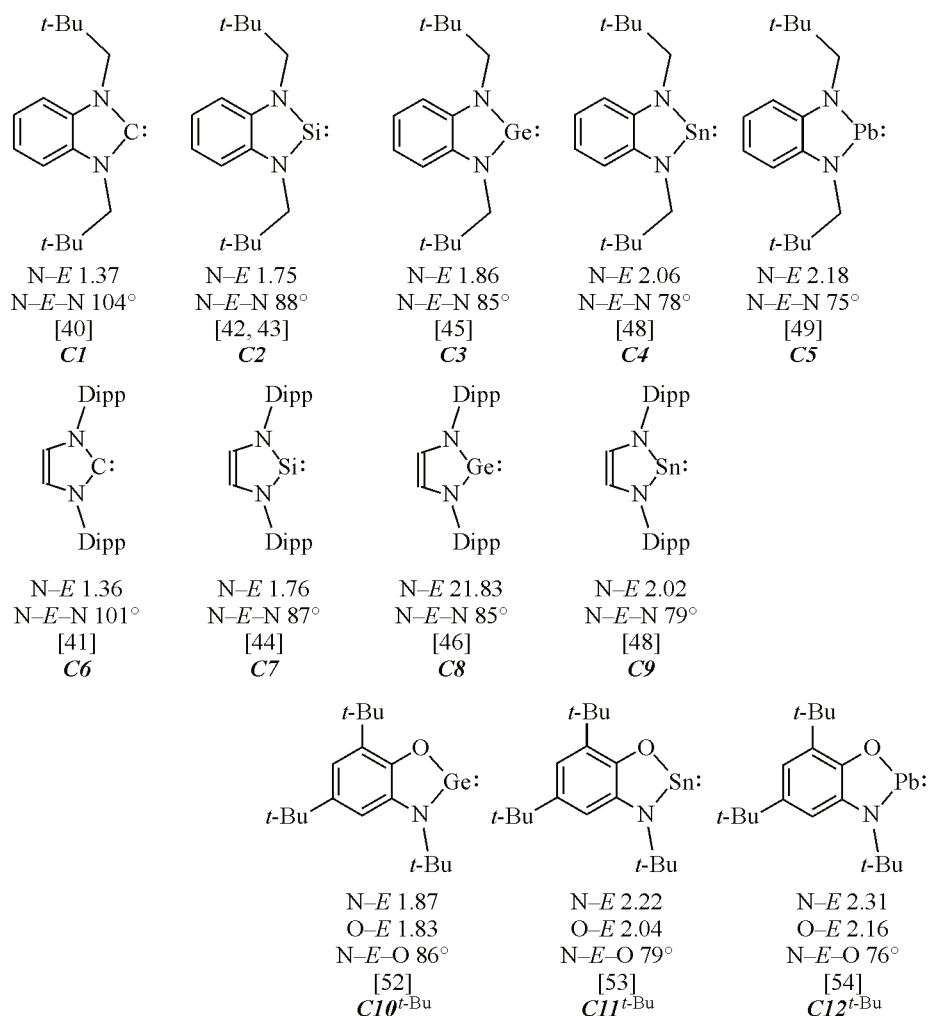


Схема 3. Тетрилены с идентичной структурой замещения. Длины связей N—E (Å) и величины углов X—E—N

ределяют для той или иной системы путем применения критериев ароматичности — как экспериментальных, так и теоретических. Диаминокарбены и их аналоги могут дополнительно стабилизироваться за счет эффектов, связанных с циклизацией. Например, включение двухвалентного атома *E* в ненасыщенные имидазольные или бензимидазольные гетероциклические системы (схема 4, типы II и III соответственно) обеспечивает их дополнительную термодинамическую стабилизацию.

Различные теоретические [56—61] и экспериментальные [62] исследования, проведенные для неаннелированных циклов типа II, содержащих двухвалентный атом *E*, продемонстрировали делокализацию π -электронов. Этот эффект играет важную (но не решающую) роль в стабилизации этих гетероциклов, что подтверждается выделением насыщенных имидазолидин-2-илиденов [63]. Замена ненасыщенного фрагмента —CH=CH— в II на группу —CH₂CH₂— приводит к дестабилизации гетероцикла на 27.4 ккал/моль для *E* = Si и на 32.1 ккал/моль для *E* = Ge [64].

Влияние бензо-, нафто- и пиридоаннелирования на стабильность и свойства карбенов и их более тяжелых аналогов обсуждалось авторами [45, 65]. Был сделан вывод, что бензо- и нафтоаннелирование имеет стабилизирующий эффект. Это контрастирует с ситуацией, обнаруженной для пиридоаннелированных карбенов и их более тяжелых аналогов, где несимметричная 10π -электронная система приводит к понижению кинетической стабильности, тогда как термодина-

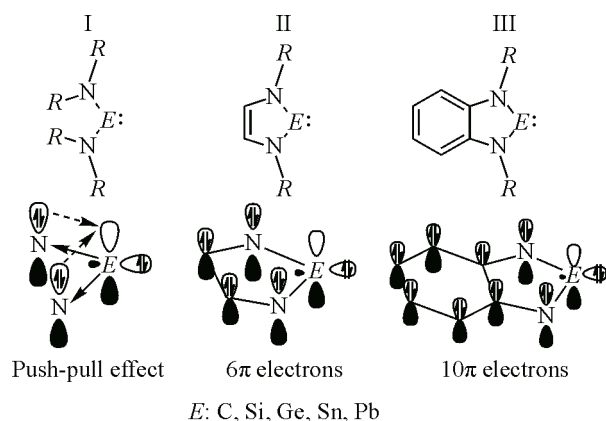


Схема 4. Стабилизация низковалентного атома в тетриленах

мическая стабильность остается сравнимой с таковой у бензаннылированных соединений типа III (схема 4) [66]. Пиридо[b]-аннелированные аналоги карбенов с узловой плоскостью, проходящей через атом азота пиридина, и симметричной плотностью π -заряда в ВЗМО менее дестабилизированы. На сегодняшний день не было выделено ни одного примера аналогов карбена с пиридо[c]-аннелированием из-за их кинетической нестабильности. Орбитальные корреляции, основанные на спектроскопических данных, показывают обратный порядок n - и π -орбиталей для NHC-карбенов по сравнению с их более тяжелыми аналогами. Этим объясняются различия в активности, которая наблюдается в реакциях, контролируемых орбитально пиридоаннелированного N-гетероциклического соединения, содержащего двухвалентный атом 14-й группы [67].

Ароматичность N,O-гетероциклических тяжелых аналогов карбенов $C10^{t-Bu}-C12^{t-Bu}$ подтверждена экспериментальными (длины связей в ароматических соединениях имеют тенденцию к «выравниванию», кратные связи удлиняются, а одинарные укорачиваются по сравнению с длинами связей в неароматических аналогах), оптическими (сдвиг полос в электронных спектрах поглощения, понижение частот колебаний и рост интенсивности линий в КР) и вычислительными магнитными (возникновение кольцевых токов при наложении внешнего магнитного поля, приводящих к повышению магнитной восприимчивости) NICS- (независимый от ядра химический сдвиг) и GIMIC- (метод координатно-инвариантных магнитно-наведенных токов) критериями [68]. В работе [69] для этих целей также предложен расчетный метод электронной плотности делокализованных связей — EDDB. Согласно данным PCA, гермилен $t-Bu$ ArGe

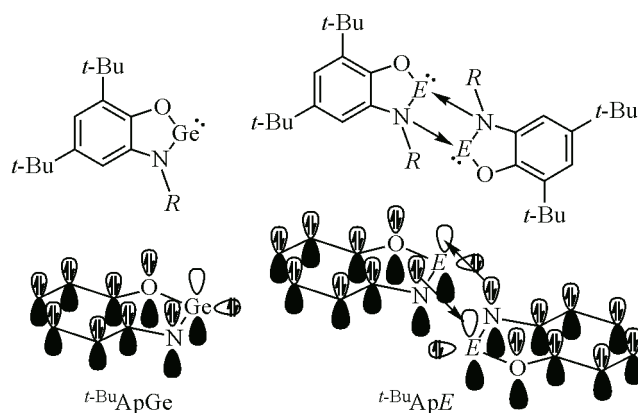


Схема 5. Строение мономерного и димерного тяжелых аналогов карбенов

($C10^{t-Bu}$) мономерен в твердом состоянии, в отличие от оловянного $^{t-Bu}ApSn$ ($C11^{t-Bu}$) и свинцового $^{t-Bu}ApPb$ ($C12^{t-Bu}$) аналогов. Также существенны различия в УФ-видимых и рамановских спектрах мономерного соединения германия и димерных соединений олова и свинца. Причина описанных явлений — подавление в димерных молекулах 10π -электронной ароматичности из-за частичного заполнения вакантной p_z -орбитали атома E^{II} , вызванного межмолекулярной координацией $N \rightarrow E^{II}$ (схема 5).

Степень ароматичности циклов $[C_2NOE]$ в мономерах ($C10$ — $C12$) близка к таковой для циклов $[C_2N_2E]$ в соединениях типа III (схема 4) [68].

Как уже отмечалось, на поведение тетриленов существенное влияние оказывает эффект димеризации. Формирование димеров может происходить как за счет образования двойной связи $E=E$, так и при донорно-акцепторных взаимодействиях E —гетероатом соседней молекулы. Реакция димеризации с образованием двойной связи $C=C$ типична для диалкилкарбенов. Аналогичный процесс с участием диалкилсилилена впервые описан в [70]. Особого внимания заслуживает циклический силилен $C13$ (схема 6) [71]. В растворе мономер и димер находятся в равновесии. При этом как мономер, так и димер этого силилена удалось выделить в качестве сокристаллизата и исследовать методом рентгеноструктурного анализа. Примечательной структурной характеристикой димерного дисилилена является большое межатомное расстояние $Si=Si$ (2.252(3) Å) с углом закручивания 22.6° . Данная длина связи попадает в интервал зарегистрированных расстояний $Si=Si$ (2.13217—2.28917 Å), но оно значительно короче, чем у структурно подобного трициклического тетраалкилдисилена (2.2687(7) Å) [72]. Длины связей $Si-C$ в дисилилене значительно увеличены по сравнению с таковыми в мономерном производном.

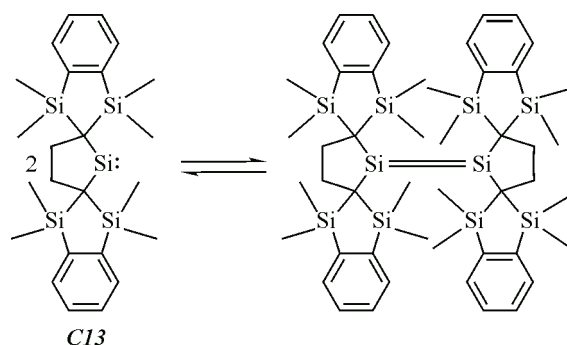


Схема 6. Циклический силилен $C13$

Диалкилметаллены $[(SiMe_3)_2CH]_2Ge$ ($C14$) и $[(SiMe_3)_2CH]_2Sn$ ($C15$) (схема 7) даже с объемными заместителями в кристаллическом состоянии находятся в димерной форме. При этом формируется связь, которую можно описать как двойную $E=E$ [73, 74]. При растворении указанных соединений в циклогексане или бензоле наблюдается диссоциация данной связи, и в растворе надежно идентифицировано присутствие мономерной формы этих соединений. Вместе с тем азотсодержащие аналоги $C17$ — $C19$ [73, 75, 76] остаются мономерными в кристаллическом состоянии. Это, очевидно, связано с дополнительной стабилизацией, вызванной сопряжением неподеленных пар электронов у атомов азота и вакантной p -орбитали элемента 14-й группы.

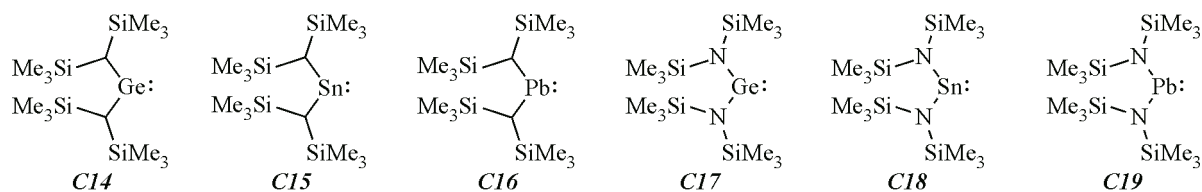


Схема 7. Диалкилметаллены и их азотсодержащие аналоги

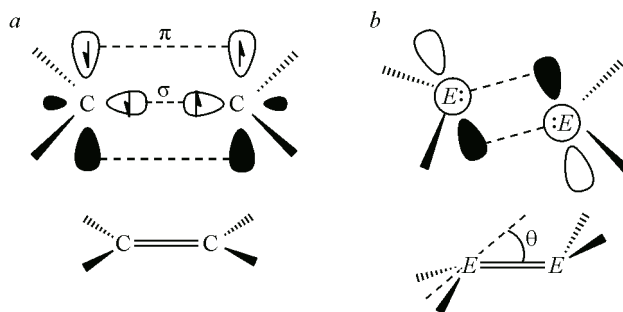


Рис. 3. Схематическое изображение формирования двойной связи при димеризации карбенов (а) и их тяжелых аналогов (b) [23, 80]

В отличие от продукта димеризации двух триплетных карбенов (R_2C) [77], имеющего плоское строение (рис. 3a) [78], строение такого для тяжелых аналогов **C14**—**C16** не плоское. Связи $E=E$ существенно отличаются от связи $C=C$ и могут быть разрушены в полярных растворителях. В данных димерах атомы заместителей при тетриленах наклонены в противоположных направлениях относительно двойной связи. Образование двойной связи осуществляется путем симметричного взаимодействия между неподеленной электронной парой одного тетрилена и вакантной p -орбиталью другого (схематически на рис. 3b) [79].

Экспериментальные данные о кристаллическом строении силилена $[(SiMe_3)_2CH]_2Si$, аналогичного серии **C14**—**C16**, отсутствуют, а подобное производное **C16** демонстрирует только слабый контакт $Pb \cdots Pb$ (данные плумбилена не хранятся в базе данных CCDC, однако эта связь кратко обсуждается в [81]). Для простых молекул, таких как $H_2E=EH_2$ ($E = Si, Ge, Sn, Pb$) выполнены подробные квантово-химические расчеты димерных молекул [23, 79]. Совокупность полученных данных позволяет выделить общую тенденцию. Угол изгиба θ увеличивается с ростом атомного номера тетрилена.

Формирование димеров за счет донорно-акцепторных взаимодействий E —гетероатом соседней молекулы контролируется прежде всего стерическим фактором. Это наглядно можно продемонстрировать на примере *o*-амидофенолятных производных свинца **C12** (R : *dipp* **C12^{dipp}** или *t*-Bu **C12^{t-Bu}**) (схема 8) [54]. Наличие очень объемного диизопропилфенильного заместителя при гетероатоме в **C12^{dipp}** не оставляет свободного пространства около атома азота, и димеризация протекает посредством контакта $Pb—O$. Для гораздо менее стерически загруженного *N*-*трет*-бутильного производного димеризация осуществляется путем донорно-акцепторного взаимодействия $Pb—N$ в **C12^{t-Bu}**. Аналогичное поведение демонстрируют станнилены на основе *o*-амидофенолятных лигандов [53, 82—84].

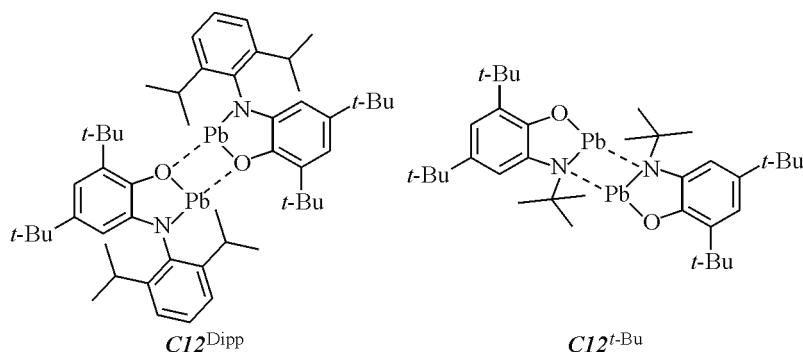


Схема 8. *o*-Амидофенолятные производные свинца

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТЯЖЕЛЫХ АНАЛОГОВ КАРБЕНОВ

В настоящем обзоре мы не будем подробно останавливаться на таком обширном направлении, как тяжелые аналоги карбенов на основе кремния: эта область подробно обсуждается в целом ряде недавних обзоров, посвященных NHSi [85—90], моноанионным негетероциклическим металленам [91—97] и расчетным работам [21, 98—100].

Существует несколько подходов к синтезу низковалентных производных элементов 14-й группы. Классический и наиболее распространенный путь получения гетероциклических металленов включает в себя обменную реакцию литированных органических лигандов с дигалогенидами германия, олова и свинца (схема 9). Альтернативный метод синтеза двухвалентных производных 14-й группы — реакция трансаминирования между протоформой лиганда и силиламидом $E[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$. Менее популярным считается восстановительное дегалогенирование соединений E^{IV} [101].

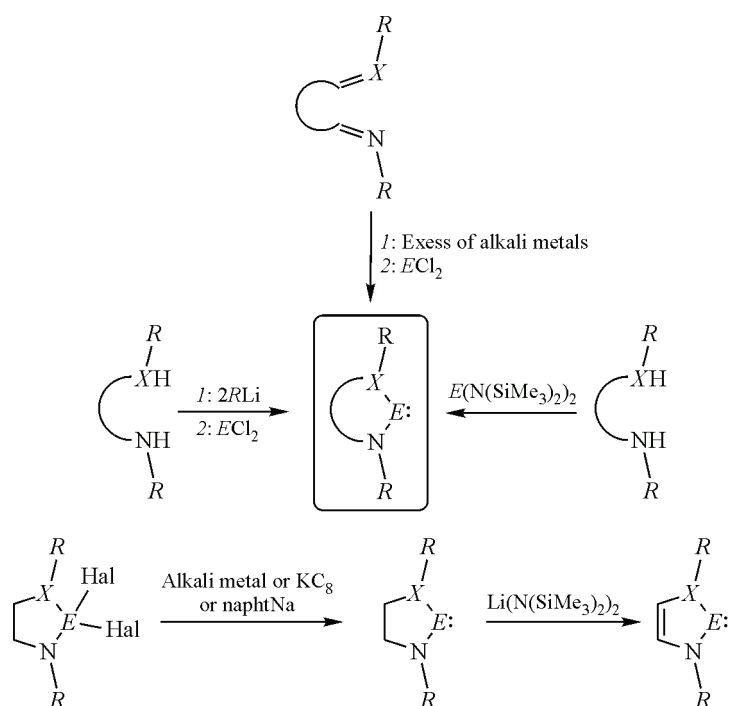
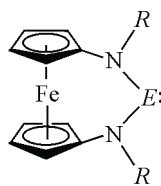


Схема 9. Пути синтеза низковалентных производных элементов 14-й группы

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЕНЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В продолжение работ [102—105] в области металленов с объемными ферроцинильными лигандами авторами [106] представлены первые примеры редокс-активных мономерных тяжелых аналогов карбенов $C20$ — $C21$ на основе ферроцена (схема 10).

Интересными представляются некоторые различия в поведении гермилена $C20^{\text{Np}}$ и станилена $C21^{\text{Np}}$ на основе ферроцена с неопентильными заместителями при атомах азота. Ни переаминирование, ни метатезис солей не привели к выделению мономерного станилена. Во всех случаях из реакционных смесей выделен тетраамид олова(IV). Авторы предполагают склонность $C21^{\text{Np}}$ к разложению путем β -элиминирования атома водорода. В случае $C20^{\text{Np}}$ проблем со стабильностью не возникает.



E : Ge $C20^R$ (R : Np, TMS, Mes)
 E : Sn $C21^R$ (R : TMS, Mes)

Схема 10. Тяжелые аналоги карбенов на основе ферроцена

Одноэлектронное окисление тяжелых аналогов карбена $C20$ — $C21$ дает соответствующие катионы ферроцена. И напротив, соответствующие окисленные карбены NHC — делокализованные катионы со спиновой плотностью, поровну распределенной между атомами железа и углерода карбена. При переходе от электронобогащенных диаминоферроценов типа RH_2 к RSn , RGe и RC плотность заряда неподеленной электронной пары на атоме азота отводится от ферроценилового фрагмента двухвалентным атомом тетрилена через π -сопряжение. Электрохимические данные подтверждают, что указанный электронный эффект наименее выражен в этой серии для станиленов из-за несоответствия энергетических уровней орбиталей между элементами пятого (олово) и второго (азот) периодов. В последующих работах [107] показано, что $C20^{Mes}$ (схема 11) может быть использован в качестве редокс-управляемого лиганда для комплексов металлов d -блоков. Строение гетерометаллических комплексов родия и иридия в растворе подтверждено спектроскопическими методами, комплексы молибдена и вольфрама стабильны и охарактеризованы структурно. Предполагается, что у соединений данного типа богаты возможности в координационной химии; перспективно использование тетриленов на ферроцинильных лигандах в окислительно-восстановительном катализе.

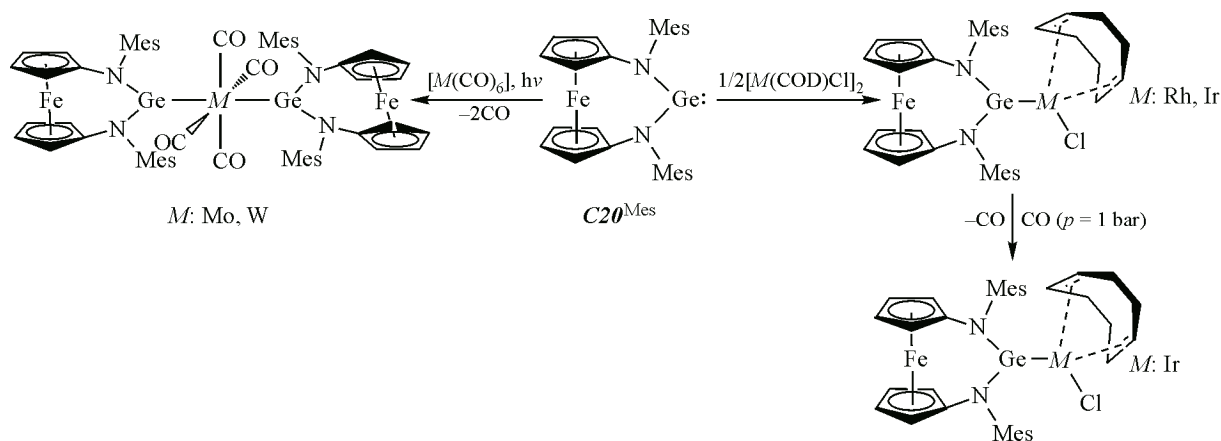


Схема 11. Реакционная способность гермилена с ферроцинильным лигандом по отношению к соединениям переходных металлов

О более детальном изучении химического поведения металленов $C20$ — $C21$ сообщено в [108]. Показано, что второй реакционный центр в соединениях данного типа — низковалентный атом металла — способен к участию в реакциях окислительного присоединения с элементарной серой, селеном, а также с $PhSeSePh$ (схема 12).

С серым селеном реакции не осуществляются, в то же время взаимодействия с красным селеном и с S_8 дают труднорастворимые продукты типа $[C20^R(\mu-E)]_2$. Однако разветвленный N-1,1,2,2-тетраметилпропильный заместитель создает для димерных халькогенидов выраженный сольбилизирующий эффект. Согласно РСА, в структурах алкилзамещенных соединений

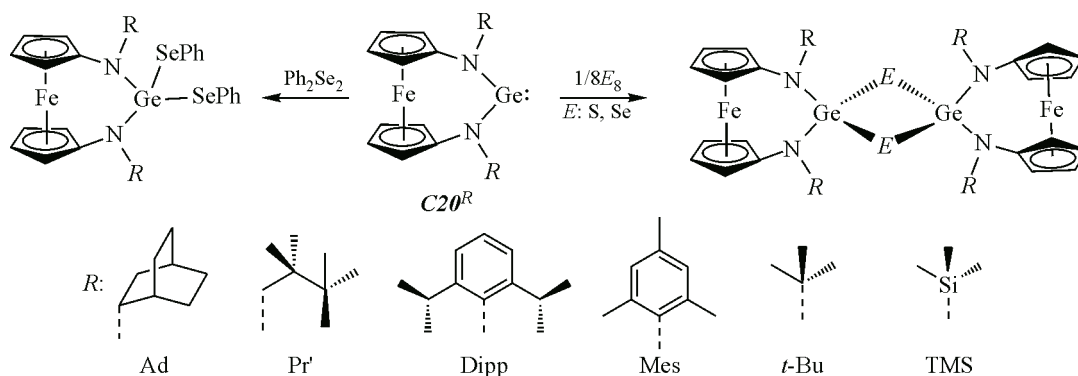


Схема 12. Реакционная способность гермилена с ферроцильным лигандом по отношению к производным халькогенов

$C20^R(SePh_2)$ и $[C20^R(\mu-E)]_2$ (R : Ad, Pr, *t*-Bu) наблюдаются внутримолекулярные контакты $CN \cdots Se$, схожие по природе с водородными связями.

Авторам [109] удалось синтезировать подобный N-гетероциклический плюмбилен $C22$ (схема 13), который в растворе находится в равновесии с димерной формой.

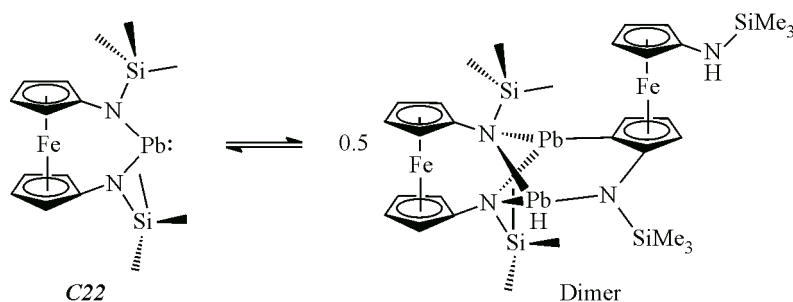


Схема 13. Димерная и мономерная формы плюмбилена $C22$

Формирование димера сопровождается расщеплением связи $C-N$ и образованием связей $Pb-C$ и $N-H$ по пути электрофильного ароматического замещения. Указанное значительно отличается от агрегации, наблюдаемой для диаминоплюмбиленов и их более легких родственных соединений. Такие соединения могут использоваться в синтезе планарно-хиральных производных диаминоферроцена, которые на сегодняшний день недоступны для получения обычными способами. Плюмбилен с более объемными силиламиидными заместителями $C22^{Si(t-Bu)Me_2}$, в свою очередь, не димеризуется, однако компенсирует свою электрофильность за счет образования внутримолекулярной связи $Fe-Pb$. Это подтверждается не только данными РСА, но и значительным сдвигом в область сильного поля сигнала ^{207}Pb в спектре ЯМР. Координация основа-

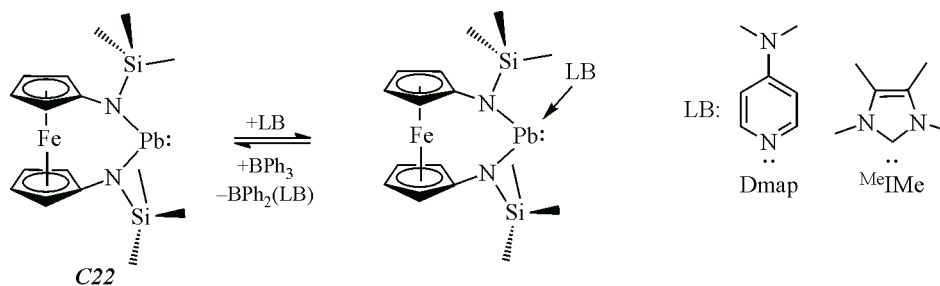


Схема 14. Взаимодействие $C22$ с основаниями Льюиса

ний Льюиса сопровождается выраженным удлинением расстояния Pb...Fe с 3.27 Å до приблизительно 4.0 Å (схема 14).

Четырехчленный гетероциклический гермилен **C23** на основе борагуанидинатного лиганда проявляет типичную способность вступать в реакции окислительного присоединения с диенами, галогенами, дифенилдиалкогенидами [110], а также хлорфосфинами [111]. В реакциях с органическими азидами и изотиоцианатами (схема 15) формируются новые гетероциклы — Ge₂N и Ge₃S соответственно [112]. Причем строение продуктов реакции не зависит от стехиометрии исходных компонентов и заместителя у атома азота в изотиоцианате. В реакции с изотиоцианатом гермилен ведет себя совершенно иначе: реакция протекает с сохранением степени окисления металлоцентра и расширением исходного гетероцикла (BN₂Ge) до шестичленного (GeNBNCN). В шестичленном кольце взаимодействие Ge—N более эффективно из-за увеличения угла NGeN. Соответственно, полная энергия донорно-акцепторных взаимодействий N—Ge, рассчитанная с помощью подхода NBO возрастает. Таким образом, наблюдается дополнительная стабилизация низковалентного германиевого центра в шестичленном кольце.

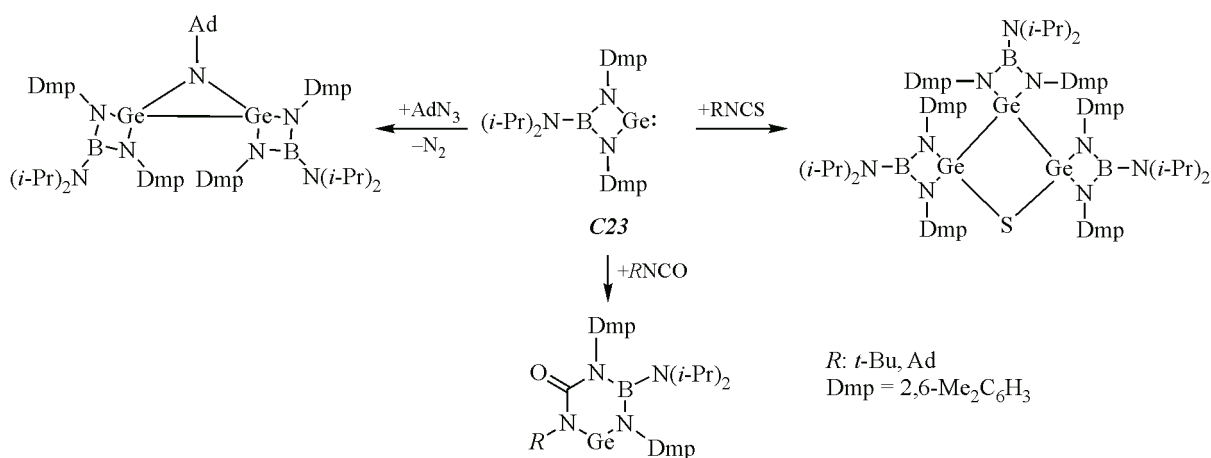


Схема 15. Реакционная способность борагуанидинатного гермилена **C23**

Другой пример шестичленного гетероцикла — амино(фосфанилиден-σ⁴-фосфоран)гермилен **C24**, так называемый N,P-гетероциклический гермилен (схема 16). Он обладает слабой π-связью Ge=P и высокой π-донорной способностью, что объясняет особенные химические свойства по сравнению с классическими NHGe [113].

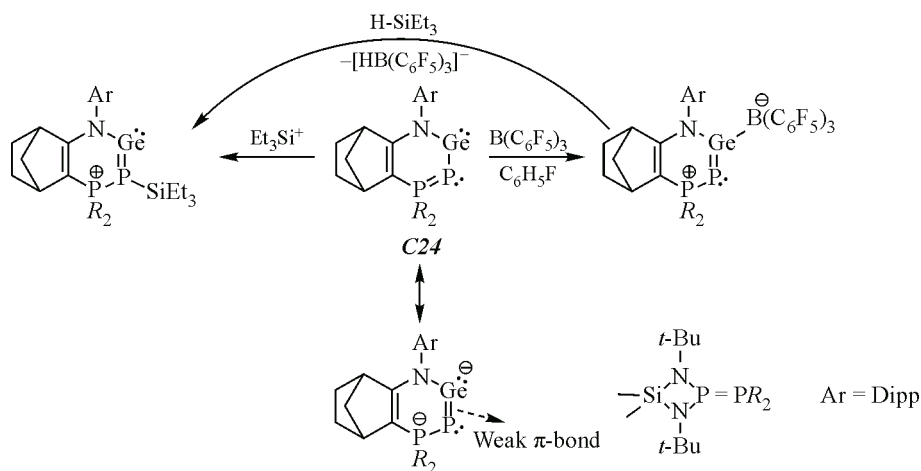


Схема 16. Реакционная способность гермилена **C24**

Наличие в **C24** целого набора близко расположенных нуклеофильных и электрофильных центров позволяет активировать различные молекулы, что делает такие гермилены хорошими кандидатами для осуществления сложных каталитических процессов. Из комплекса **C24** с легкостью можно получить его донорно-акцепторный аддукт с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, где неподеленная электронная пара атома германия координирована атомом бора. Однако в реакции с силанами реализуется обратная ситуация: превалирует присоединение по фосфорному центру, несмотря на то, что между Ge- и P-замещенным аддуктами, согласно расчетам, нет существенной разницы в энергиях. Примечательно, что комплексы **C24**— $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и **C24**— SiEt_3 проявляют себя как катализаторы гидросилилирования CO_2 в присутствии триэтилсилана с выходами до 82 % [114].

Недавно изучен еще один тип бидентатных гетероциклических аналогов карбенов, которые обладают мультифункциональными свойствами и в которых низковалентный металлоцентр связан с лигандом двумя ковалентными связями через атомы азота и кислорода. Такое окружение позволяет производить тонкую настройку стерической загруженности и, как следствие, их реакционной способности [52—54]. Металлены на O,N-хелатных лигандах **C10**—**C12** имеют различное строение в кристаллическом состоянии. Если соединения германия представляют собой мономерные фрагменты с 10π -электронной ароматичностью пятичленных циклов [52, 115, 116], то аналогичные им комплексы олова [53, 82, 83] и свинца [54] имеют димерное строение за счет донорно-акцепторных взаимодействий $M \cdots N$ между соседними фрагментами, т.е. каждый фрагмент одновременно и кислота и основание Льюиса. Такая координация влечет за собой подавление ароматичности пятичленных циклов за счет частичного заполнения вакантной p_z -орбитали атома E, это подтверждается данными УФ, рамановской спектроскопией и соответствующими расчетами [68]. Кроме классической реакционной способности, обусловленной наличием низковалентного металла, производные **C10**—**C12** характеризуются присутствием редокс-активного лиганда, позволяющего расширить окислительно-восстановительные свойства комплексов (схема 17).

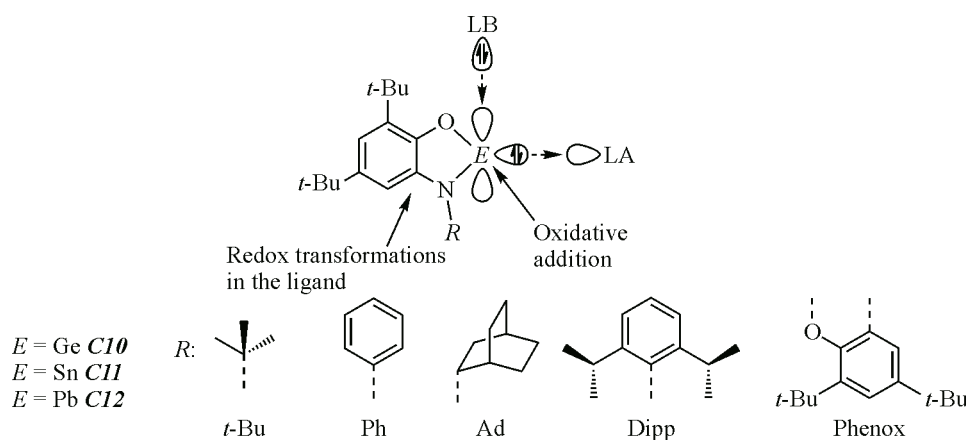


Схема 17. Тяжелые аналоги карбенов с редокс-активным *o*-амидофенолятными лигандами

Как основания Льюиса, *o*-амидофеноляты **C10**^{phenox} и **C11**^{*t*-Bu} вступают в реакции с карбонилами переходных металлов. При взаимодействии станиленов **C11** с нонакарбонил дижелезом [53, 83] реакция протекает с сохранением димерного фрагмента и укорочением межмолекулярных донорно-акцепторных контактов Sn—N (схема 18). Таким образом, координация неподеленной электронной пары олова(II) атомом железа сопровождается усилением донорно-акцепторного взаимодействия между двумя молекулами станилена в димере. Реакция станилена **C11**^{*t*-Bu} с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [83] приводит к замещению лишь одной группы CO у атома переходного металла. И наоборот, взаимодействие мономерного гермилена **C10**^{phenox} с $\text{Ni}(\text{COD})_2$ происходит с замещением всех циклооктадиеновых фрагментов и координацией четырех молекул аналога карбена на нульвалентный никель [117].

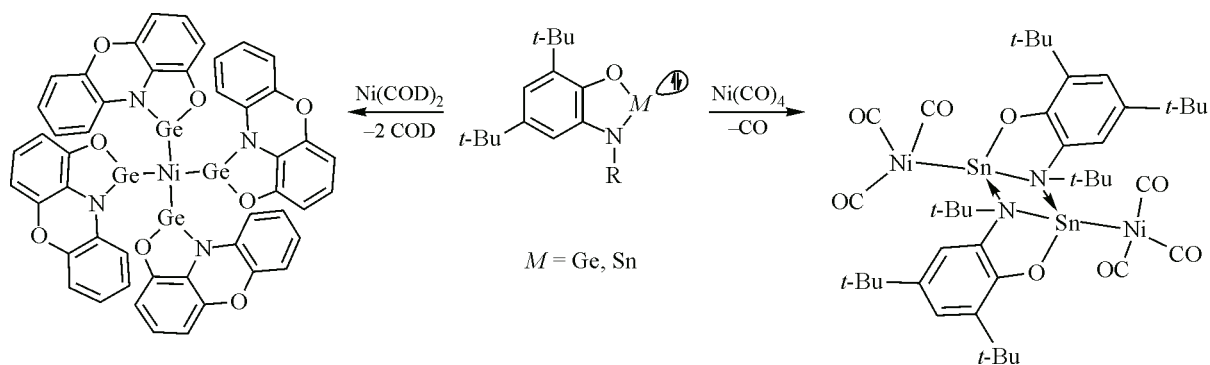


Схема 18. Реакции **C10** и **C11** с соединениями никеля

Взаимодействие тяжелых аналогов карбена с сильными восстановителями, такими как щелочные металлы или KC_8 , — мощный инструмент для получения веществ с необычными свойствами [118, 119]. Так, обработка органогалогермиленов RGeHal восстановителями приводит к образованию димерных производных Ge(I) [120—122], Ge -содержащим аналогам циклопентадиенида или дианиона циклобутана [123]. Недавно опубликовано несколько сообщений о $4p$ -антиароматических тяжелых тетрагермациклобутанах [124, 125]. Введение громоздких амидинатных заместителей позволило выделить цвиттер-ионный базовый стабилизированный тетрагермациклобутанин [125]. Свободный циклобутаниновый аналог германия недавно получен в результате реакции с нафталенидом лития 1,2-дихлордигермента, несущего стерически затрудненные гидриндаценильные группы [124].

При взаимодействии гермилена $\text{C10}^{t\text{-Bu}}$ с восстановителем (KC_8 или K) в соотношении 1:1 проходит полное переметаллирование с выделением элементарного германия. При вдвое меньшем количестве восстановителя удается остановить реакцию на образовании тетрамерного комплекса, содержащего четыре атома низковалентного германия $(\text{C10}^{t\text{-Bu}})_4\text{K}_2(\text{THF})_6$ [52] (схема 19).

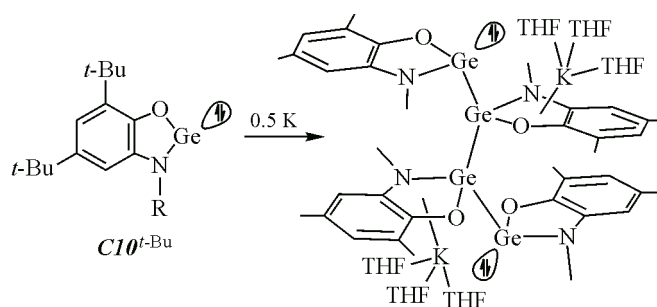


Схема 19. Восстановление гермилена **C10**

В случае одноэлектронного окисления o -амидофенолятов **C10—C12** [54, 82, 116, 117] (схема 20) такими мягкими окислителями как соли ртути HgHal_2 (где $\text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$) или стабиль-

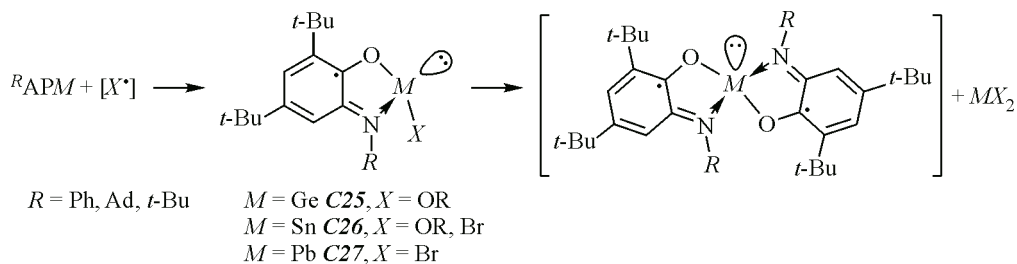


Схема 20. Одноэлектронное окисление металлоенов **C10—C12**

ный 3,6-ди-*tert*-бутил-2-этоксифеноксильный радикал RO^\bullet , происходит формирование парамагнитных короткоживущих аналогов карбена **C25**—**C27**. Время жизни в растворе может составлять от нескольких секунд до десятков минут. Отмечено, что стабильность парамагнитных частиц увеличивается при переходе от Ge к Pb.

Окислителем в подобных реакциях может быть и нитроксильный радикал TEMPO ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил) [126] (схема 21).

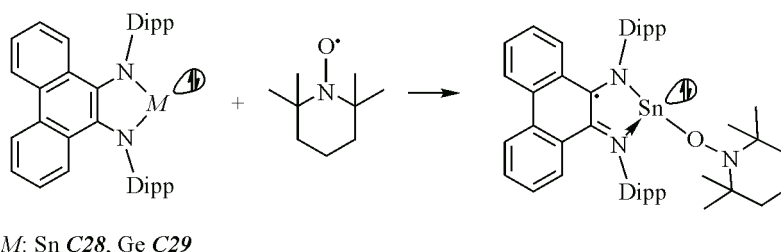


Схема 21. Окисление металленов **C28** и **C29** нитроксильным радикалом

Парамагнитный комплекс двухвалентного олова **C28**TEMPO однозначно идентифицирован при помощи ЭПР спектроскопии. Сигнал от парамагнитной частицы возможно наблюдать только при температуре около 230 К, а при повышении температуры до 250 К сигнал исчезает. Стоит отметить, что при окислении аналогичного гермилена **C29** парамагнитных продуктов обнаружить не удалось. При этом в случае окисления **C28** и **C29** феноксильным радикалом парамагнитные частицы детектируются как для олова, так и для германия.

Парамагнитные тяжелые аналоги карбенов доступны не только при окислении редокс-активного лиганда, но и при восстановлении гермиленхлоридов нафтаденидами щелочных металлов [127] (схема 22).

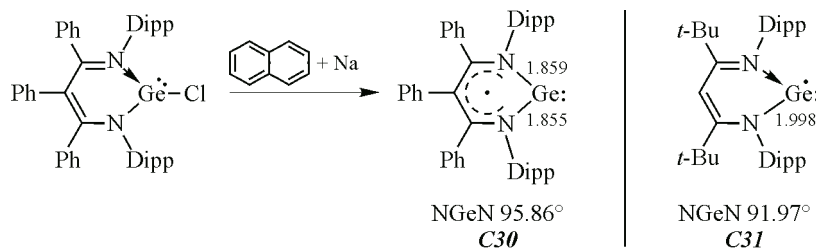


Схема 22. Парамагнитные гермилены **C30** и **C31**

Анализируя РСА, ЭПР, а также данные расчетов DFT, авторы [127] сделали вывод о том, что радикальный β -дикетиминатогермилен **C30** имеет существенные отличия от радикала **C31** (схема 22). Индуктивный эффект трех фенильных групп приводит к тому, что основа лиганда становится более электронодефицитной, и поэтому однократно занятая молекулярная орбиталь (ОЗМО) радикала в **C30** расположена в основном на делокализованной в гетероцикле π -антисвязывающей орбитали. Это приводит к тому, что связи N—Ge короче примерно на 0.14 Å, а связи С—N длиннее примерно на 0.1 Å по сравнению с таковыми в родственном **C31**. Таким образом, радикальный β -дикетиминатогермилен представляет собой двухкоординированный гермилен, стабилизированный N-гетероциклическим радикальным лигандом.

Стабилизировать радикальную форму станнилена удалось при использовании конформационно жесткого BIAN-лиганда [128] в ходе его реакции с пятикратным избытком $SnCl_2$ и KC_8 . По результатам исследований методом РСА атом галогена в парамагнитном станнилене **C32** расположен ортогонально к плоскости анион-радикального диминового лиганда, как предполагалось в более ранних работах по данным спектроскопии ЭПР [129, 130].

Сочетание стерически объемного, сложного тетраизопротил *o*-фенилендиамидолиганда и иона олова(II) позволило образовать редокс-активный станилен **C33**, который активен в отношении химического окисления нозилазидами [131]. Реакция **C33** с серией нозилазидов (NsN_3) при низкой температуре позволила осуществить одноэлектронный перенос с фенилендиамидного фрагмента на органический азид с образованием реакционноспособных радикальных комплексов олово(II)-нитрен путем элиминирования азота (схема 23). Комплексы преобразуют ксантен и 9,10-дигидроантрацен до амина и антрацена соответственно. Трисилазид ($TrsN_3$) при этом был трансформирован в сульфам в присутствии полностью восстановленного комплекса **C33**.

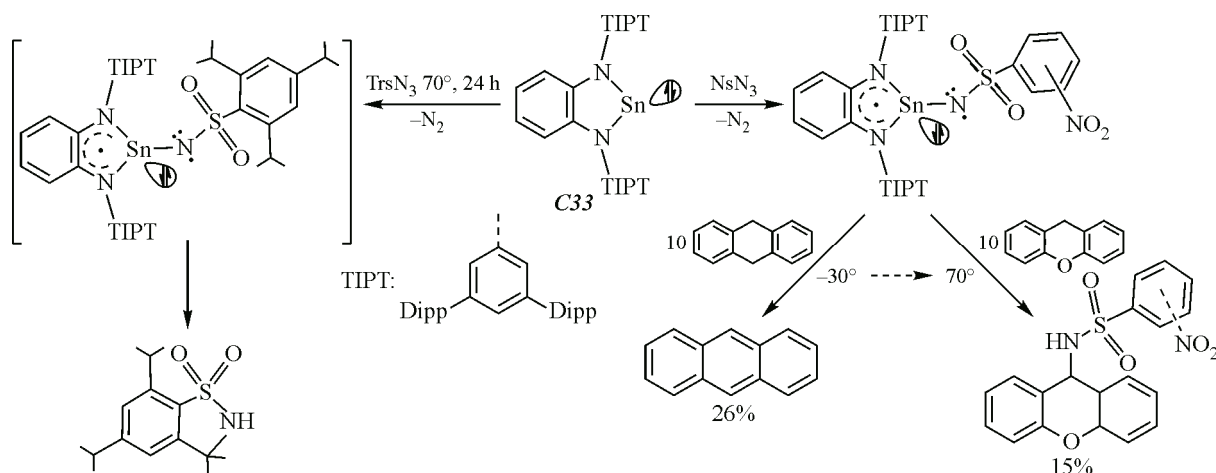


Схема 23. Реакции редокс-активного станилена **C33** с азидами

Для создания электроно- и стерически насыщенных металлоцентров подробно изучаются лиганды с диазaborолильными группами $[(HC^{Dipp}N)_2B]$ в качестве заместителей в ациклических лигандных системах [118, 132—135]. Подобные борильные группы можно использовать в качестве N-связанного заместителя в насыщенных N-гетероциклических металленах **C34**—**C35**. Гермилены и станилены на лигандах подобного рода получены группой авторов [136] (схема 24).

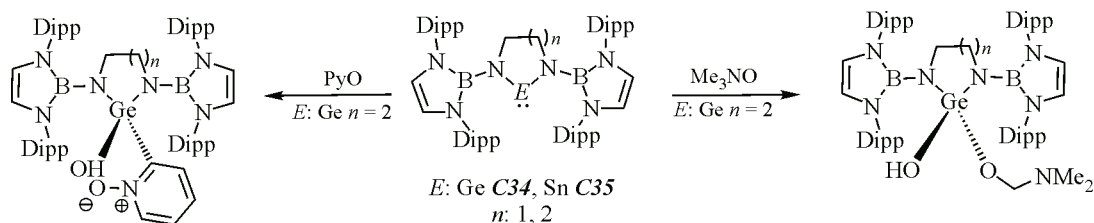


Схема 24. Реакции металленов с диазaborолильными заместителями с N-оксидами

Металлены **C34**—**C35** проявляют реакционную способность по отношению к переносчикам кислорода, таким как Me_3NO и пиридин оксид. Реакция протекает в соотношении 2:1. При этом на первой стадии происходит образование германона, который затем посредством активации СН связей взаимодействует со второй молекулой субстрата.

Существуют примеры металленов ионного строения, металлоцентр которых обладает слабым взаимодействием с положительно или отрицательно заряженным противоионом [137, 138]. В N-гетероциклическом гермилене **C36** (схема 25) [138] на основе оксаламидинового каркаса, π -сопряжение в мостиковом фрагменте увеличивается, а связь $n(N)$ — $p(Ge)$ ослабевает при координации родия ко второй паре атомов азота. Дальнейшее ослабление связи Ge—N происходит при координации трифлат-аниона к низковалентному атому. При этом гермилен **C36**

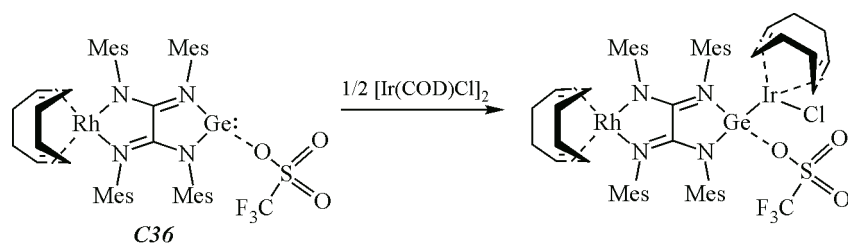


Схема 25. Взаимодействие гермилена **C36** с $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$

ведет себя как двухэлектронный донорный лиганд и в реакции с $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ формирует гетеробиметаллический комплекс (схема 25).

Ионные комплексы, содержащие атом олова или германия в низкой степени окисления можно получать также по пути восстановления NH группы щелочным металлом в аминометалленах **C37**, **C38** (схема 26) [137]. Однако в случае оловянного производного **C37** реакция восстановления протекает не по аминогруппе, а по низковалентному центру с последующим осаждением свободного металла. Иную картину можно наблюдать при использовании более электронодефицитного лиганда на основе дибромфенилендиамин в комплексе **C39**. В этом случае реакционный центр переходит с атома Sn на лиганд и удается получить 5,6-дибромбензимидазолин-2-станол.

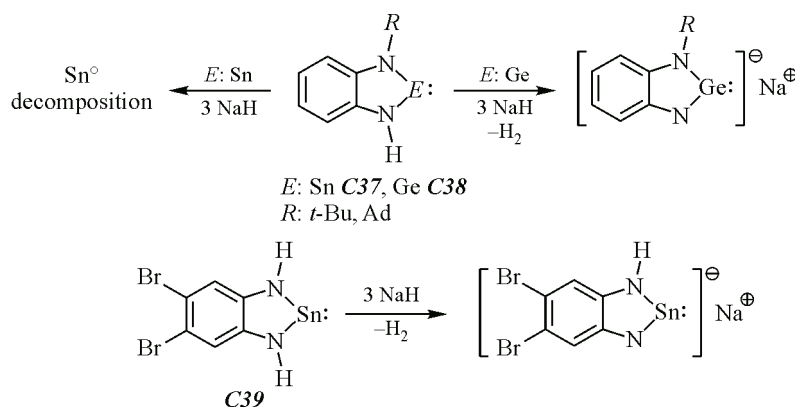


Схема 26. Реакции металленов **C37—C39** с гидридом натрия

Серия низкокоординированных комплексов, стабилизированных бисимидодисилаксановыми NONR-лигандами ($R = t\text{-Bu}$, Ph, Dmp, Dipp) **C40—C42** (схема 27) [139], показывает структурные особенности, схожие с описанными для O,N-гетероциклических производных **C10—C12** [52—54, 116, 117]. Комплексы германия **C40^{Ph}**, **C40^{Dmp}** и **C40^{Dipp}** мономерные. Комплексы олова **C41^{Ph}**, **C41^{Dmp}** и **C41^{*t*-Bu}** димерные в твердом состоянии, причем **C41^{Ph}** образует связь через мостиковые N-атомы, **C41^{Dmp}** связан через $\text{Sn}\cdots\text{Ag}$ контакты, а **C41^{*t*-Bu}** формирует первый

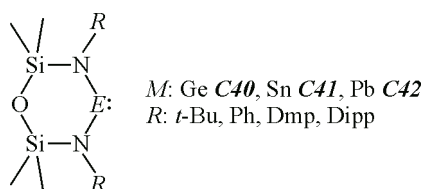


Схема 27. Мономерные металлены, стабилизированные бисимидодисилаксановыми лигандами

дистаннен (со связью Sn—Sn), несущий два амидных лиганда. И напротив, $C41^{Dipp}$ в твердом состоянии мономерный. Комплексы свинца $C42^{Ph}$ и $C42^{Dmp}$ изоструктурны аналогичным комплексам олова, а $C42^{t-Bu}$ мономерный в твердом состоянии. По данным спектроскопии ЯМР все соединения $C40—C42$ мономерные в растворе.

Льюисова основность неподеленной электронной пары у атома тетрилена в комплексах с бидентатными лигандами зачастую оказывается достаточно низкой, что влияет на их реакционную способность и не позволяет получить широкий спектр координационных соединений. Повысить нуклеофильность низковалентного центра можно путем создания дополнительных внутри- или межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий (схема 28).

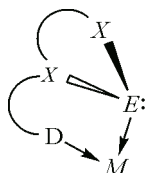


Схема 28. Металлены с дополнительными донорно-акцепторными группами

Для реализации такого типа соединений синтезирован гермилен на основе диаминового лиганда $C43$ с двумя фосфиновыми хелатирующими группами [140]. При этом в кристаллическом состоянии обнаружено лишь слабое дальней взаимодействие между атомами фосфора и германия. В реакции с циклооктадиенильным хлоридным комплексом родия атом низковалентного металла склонен внедряться по связи переходный металл—галоген, а не замещать группы COD (схема 29). При этом формируются гетерометаллические комплексы, в которых фосфиновые группы дополнительно координируются с переходным металлом. Авторам удалось добиться координации обоих фосфиновых фрагментов с атомом Rh путем замещения COD на CO. В реакции с карбонилем кобальта также протекает окислительное присоединение с замещением карбонильных групп у атома переходного металла. В реакции $C43$ с серией дихлоридов переходных металлов одновременно происходит внедрение Ge по связи $M—Cl$ и вытеснение координирующего растворителя фосфиновыми группами (схема 29) [141]. Производные пла-

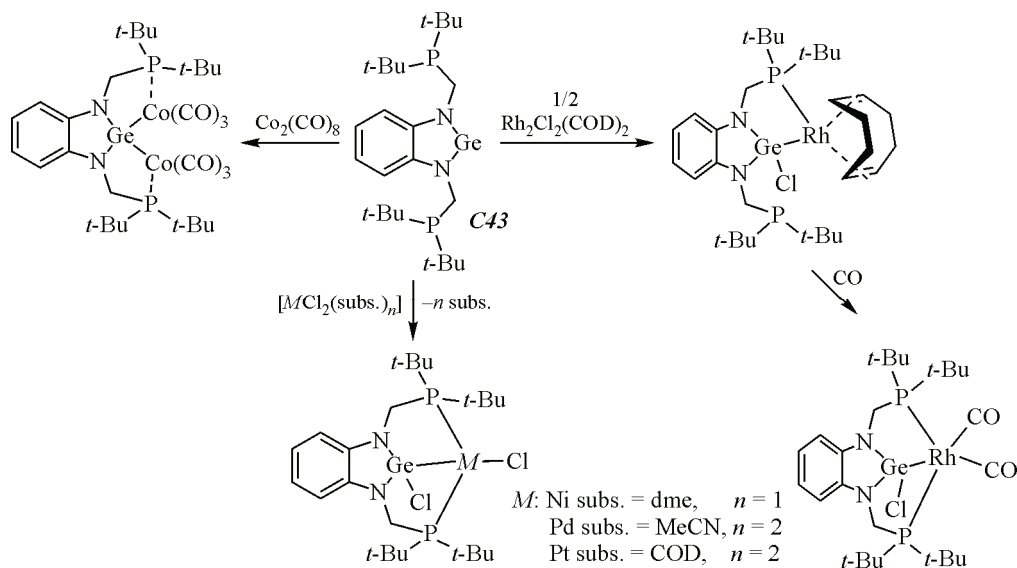


Схема 29. Реакционная способность гермилена с фосфиновыми хелатирующими группами

тины и палладия выделены в индивидуальном состоянии и структурно охарактеризованы, однако комплекс с никелем оказался гиперчувствительным к следовым количествам воды. Структурно охарактеризовать удалось лишь продукт его гидролиза.

Известно, что тетрилены с ненасыщенным гетероциклом термически менее стабильны [142, 143] в сравнении с их насыщенными аналогами [144]. Последние способны демонстрировать необычные координационные взаимодействия, включая более высокую склонность к формированию мостиковых структур [145]. Так, авторами [146] продемонстрирован пример стабилизации NN-гетероциклического станилена **C44** за счет η^2 -координации инденильного аниона (схема 30). Комплекс **C44** представляет собой классическое соединение низковалентного олова на основе лиганда с двумя объемными заместителями у атомов азота, который в кристаллическом состоянии представляет собой димер, образованный двумя донорно-акцепторными взаимодействиями Sn—N. При последовательном добавлении силиламида лития и краун-эфира происходит разрушение димерной структуры и депротонирование инденильного мотива, который связывается с низковалентным атомом олова через диметиленовый линкер.

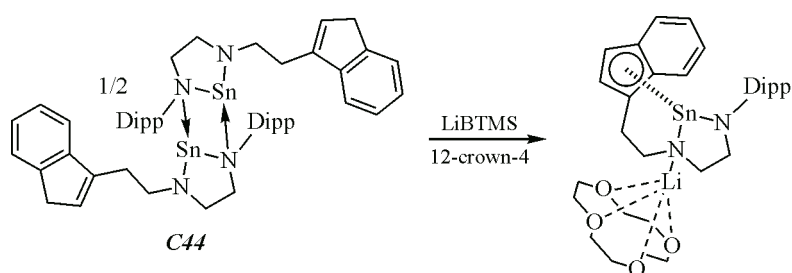


Схема 30. Взаимодействие димерного станилена **C44** с LiBTMS в присутствии краун-эфира

СТАБИЛИЗАЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛЕНОВ ЛИГАНДАМИ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

Интенсивно развивается новое направление — получение тяжелых аналогов карбенов, молекулярное строение которых формируется с пинцерными, би- и полидентатными хелатирующими лигандными системами и введением дополнительных функциональных группировок в боковые цепи органических фрагментов. Это позволяет дополнительно повысить нуклеофильность тетриленового центра и тем самым модифицировать его реакционную способность. Широкую выборку лигандных систем, обладающих аксессуарными донорными центрами, можно классифицировать по количеству формируемых ковалентных и дативных взаимодействий на несколько групп. Рассмотрим отдельно семейства гетероциклических тетриленов с каждым типом хелатирующих систем.

Металлены с моноанионными, бидентатными лигандами. Яркие представители этой группы — комплексы низковалентных элементов 14-й группы с амидинатными, гуанидинатными и аминопиридинатными лигандами. Атом металла при этом может быть связан с алкильным или амидным заместителем и хелатирован одним или сразу двумя лигандами. Амидинатный силилен **C45** в реакциях с $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-cod})_2]$ и $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$ при комнатной температуре претерпевает активацию связи C—H мезитилметильной группы [147] (схема 31). Аналогичная реакция с участием идентичного гермилена **C46** приводит к нециклометаллированным комплексам [148] (схема 31). Только термолиз **C46-Ir**($\eta^5\text{-Cp}$)Cl₂ при 90 °C позволил выделить продукт активации связи C—H в мезитиленовом заместителе. По всей видимости, это связано с более сильной электронодонорной способностью силилена по сравнению с гермиленом. При замене алкильного заместителя на амидный гермилен **C47** и силилен **C48** в реакциях с галогенидами индия демонстрируют идентичные свойства, выступая в роли оснований Льюиса [149]. Связь Si—In или Ge—In при этом может быть интерпретирована либо как классическая донорно-

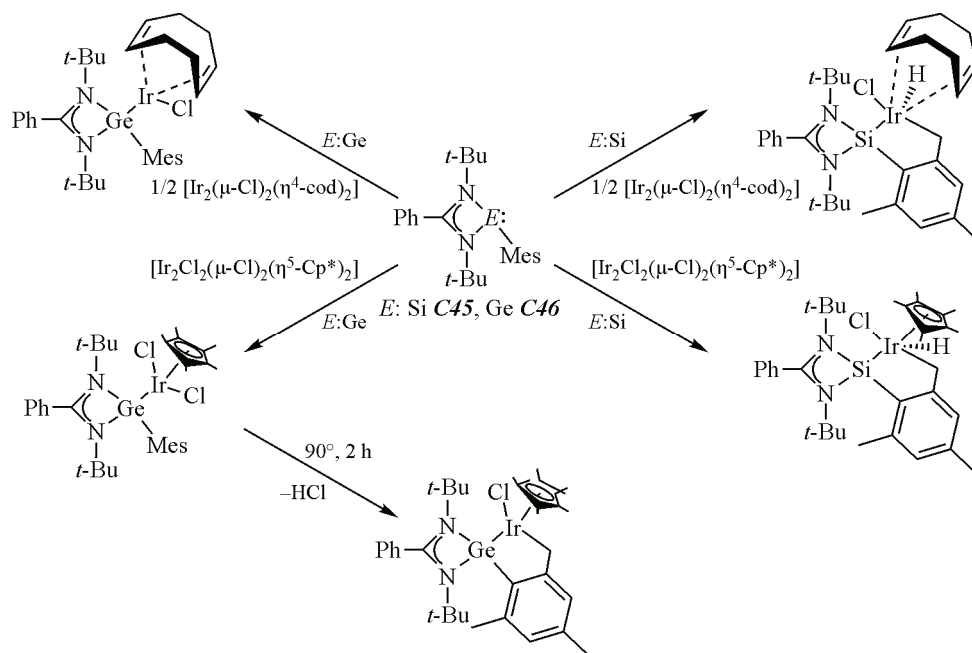


Схема 31. Реакции амидинатных металленов с комплексами иридия

акцепторная связь между In(III) и силиленом (гермиленом), либо как ионная пара, состоящая из катиона силила или гермила с одинарной связью Si—In или Ge—In.

Низковалентный тетраионовый центр может быть стабилизирован двумя моноанионными бидентатными лигандами, что придает иную геометрию металлоцентру и позволяет расширить спектр возможных доступных превращений [150]. Различия в реакционной способности исходного бисамидината олова(II) **C49** в реакциях с серией различных 1,2-дионов (1,2-бисиминов) и 1,3-дионов показывают важность взаимного расположения карбонильных групп и наличия подвижного атома водорода (схема 32). Формально 1,2-дионы подвержены реакции (4+1) окислительного циклоприсоединения (типа Дильса—Альдера), где **C49** играет роль диенофила. Наличие «более бедного электронами» по сравнению с гуанидинатом [151] амидинатного лиганда

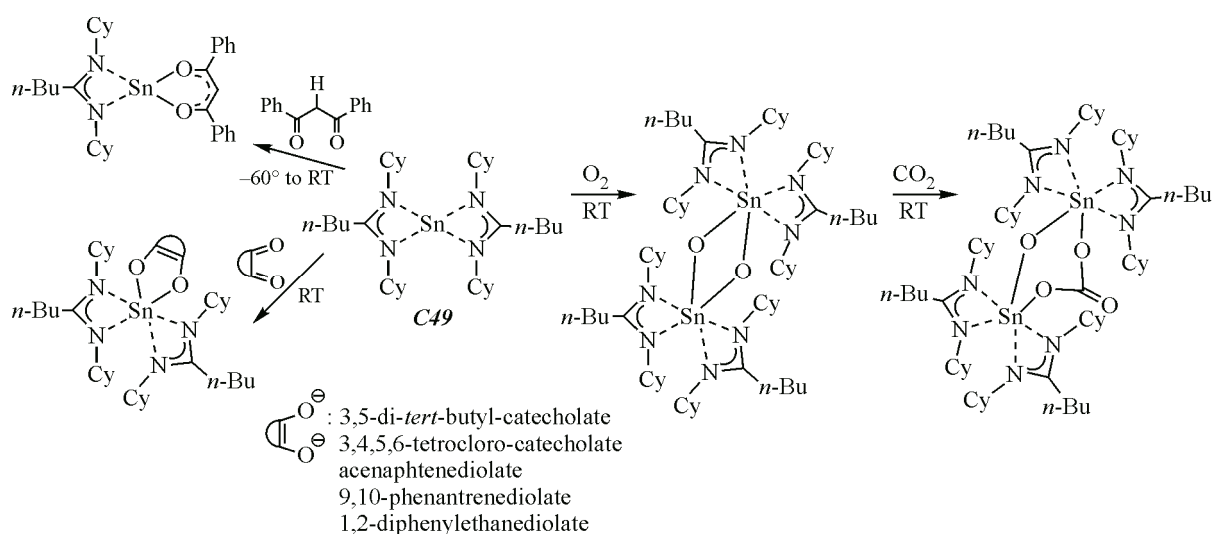


Схема 32. Окислительные превращения бисамидината олова (II)

обеспечивает способность успешно реагировать с аценафтенхиноном, чего не наблюдается в случае бисуанидината олова(II). Реакция с молекулярным кислородом приводит к образованию биядерного станноксана, который впоследствии способен к присоединению молекулы газообразного диоксида углерода по одинарной связи Sn—O в мягких условиях.

Циклические полихалькогенидные соединения удается получать реакцией окислительного присоединения халькогенов к бисуанидинатному станилену **C50** [152]. Реакции Sn(II) с элементарными халькогенами обычно непредсказуемы, их результатом может стать целый ряд систем, в том числе комплексы, содержащие мостиковые и терминальные фрагменты $[Ch_2^{2-}]$, а также группы $[Ch_2^{2-}]$ и $[Ch_4^{2-}]$. Так, при взаимодействии станилена **C50**^{Cy} с порошкообразными серой и селеном атом олова оказывается вовлечен в пятичленный халькогенидный цикл (схема 33).

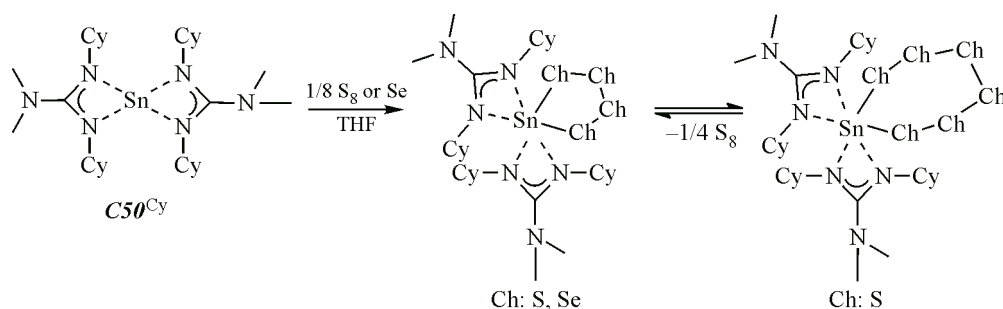


Схема 33. Взаимодействие бисамидината олова с халькогенами

Примечательно, что тиапроизводное **C50**^{Cy}—S₄ является не основным продуктом в этой реакции, в системе существует равновесие между гексатиапроизводным и тетрациапроизводными олова(IV), причем равновесие смещено в сторону формирования S₆²⁻. Реакция с элементарным теллуром при этом приводит к формированию пятикоординационных монотеллуорокомплексов с двойной связью Sn=Te. Аналогичные моноциа- и селенопроизводные могут быть получены в реакциях с пропиленсульфидом и триэтилфосфинселенидом соответственно (схема 34).

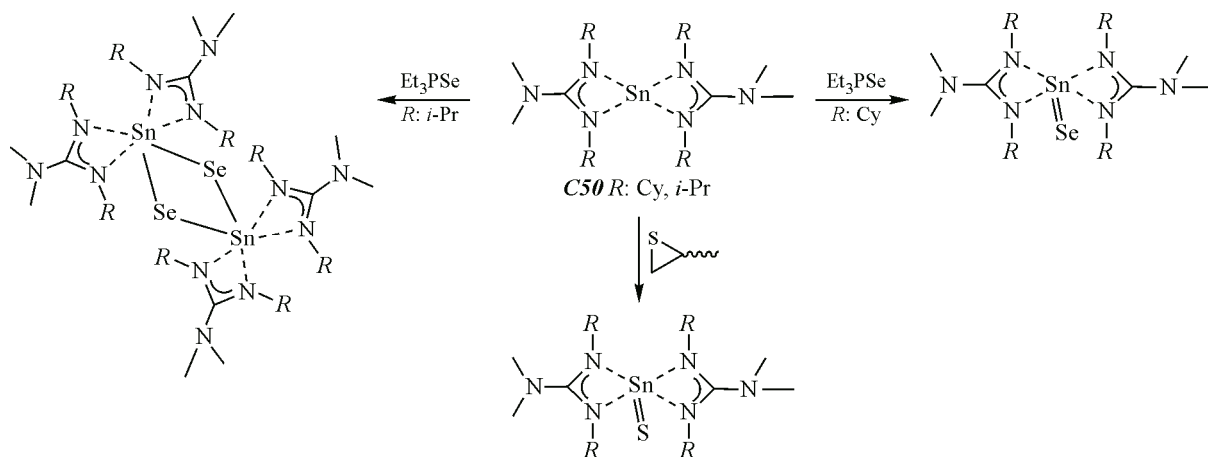


Схема 34. Взаимодействие бисамидината олова с производными халькогенов

Реакция гуанидинатного комплекса **C50**^{Cy} с дифенилхалькогенидами протекает с внедрением низковалентного центра по связи халькоген—халькоген и с образованием новых псевдооктаэдрических производных Sn(IV) [153].

Все халькогенидные гуанидинатные комплексы олова — потенциальные прекурсоры для формирования халькогенидооловянных нанокристаллов. Дифенилхалькогенидные прекурсоры

$C50^{Cy}(\text{ChPh})_2$, в отличие от монохалькогенидных, не образуют желаемых материалов SnCh из-за неполного разложения на начальных этапах термоллиза. Для прекурсоров со связями Sn=Se(Te) подтверждено получение кристаллических халькогенидов SnSe и SnTe.

В случае стабилизации атома низковалентного металла в комплексе $C51$ с двумя аминопиридинатными лигандами происходит образование структур, подобных уже описанным. Однако при замещении только одного атома галогена в SnCl_2 станилен стабилизируется не внутримолекулярным, а межмолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием с пиридинильным атомом азота (схема 35). За счет этого станилены типа $C52$ имеют димерное строение [154].

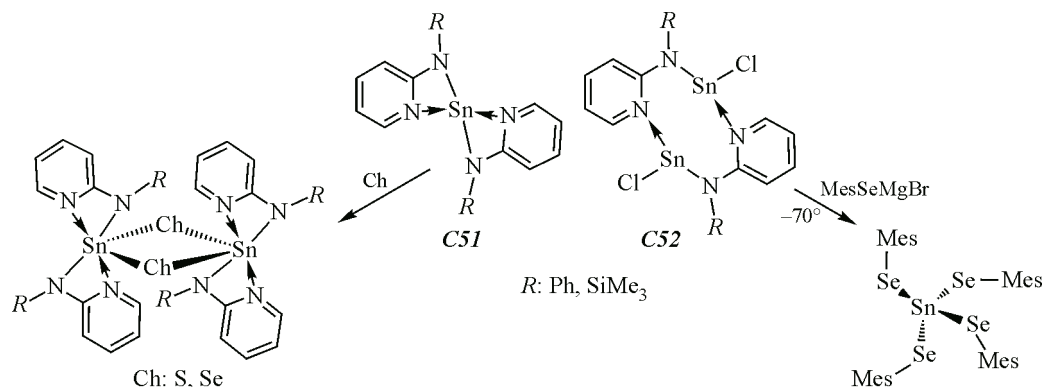


Схема 35. Свойства станиленов на основе аминопиридинатных лигандов

Комплексы $C51$ взаимодействуют с элементарными серой и селеном и образуют соединения с четырехчленным циклом Sn_2E_2 ($E = \text{S}$ и Se) и соотношением халькоген—тетрилен 1:1. Реакция станиленов $C52$ с MesSeMgBr неожиданно приводит к окислению металлоцентра и формированию образования тетразамещенного мезитилтетраселенового производного олова(IV).

Наличие в составе хелатирующих лигандов нескольких функциональных групп, способных к созданию межмолекулярных контактов, определяет возникновение эффектов полиморфизма в кристаллах комплексов тетриленов. Так, станилен $C53$ (схема 36) на основе 3-амино-2-пиазинкарбоновой кислоты [155] в различных гидротермальных условиях формирует различные кристаллические формы соединения олова(II) общей формулы $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_4\text{Sn}$. PCA показал, что они являются упаковочными полиморфами. Один кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$, а второй — в моноклинной $P21/c$. Согласно анализу поверхности Хиршфельда супрамолекулярные особенности обеих форм определяются Sn---O и Sn---N контактами, а также сильными N—H---O и N—H---N водородными связями, которые обуславливают различные упаковки. Полиморф 1 демонстрирует одномерную сеть водородных связей, тогда как второй полиморф — двумерную (формируются бесконечные двумерные зигзагообразные листы) сеть водородных связей. Эти полиморфы взаимопревращаемы при перекристаллизации в подогретом растворителе или смеси растворителей.

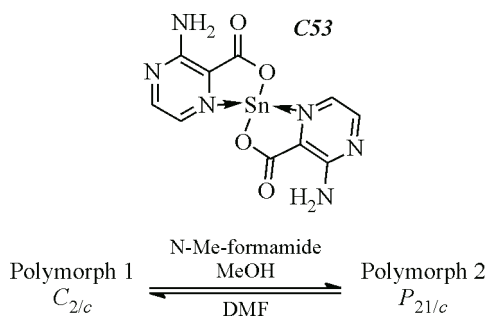


Схема 36. Станилен на основе 3-амино-2-пиазинкарбоновой кислоты

Еще одним заслуживающим внимания примером моноанионных бидентатных лигандов представляются amino-, amino(эфир)- и amino(краун-эфир)-фенол. В их окружении низковалентный металлоцентр существует в мономерном трехкоординационном окружении **C54—C56** [156] (схема 37). И это трехкоординационное окружение металла в данных соединениях позволяет получать гетеробиметаллические комплексы **C57** и **C58** путем включения солей лития в краун-эфирное боковое звено лиганда (схема 37). Включение катиона лития (имеющего тесный контакт с трифлат-анионом) в макроцикл не оказывает влияния на координационную сферу двухвалентного элемента. В присутствии *i*-PrOH указанные металлены контролируемо катализируют полимеризацию лактида. Активность возрастает в ряду $\text{Ge}^{\text{II}} \ll \text{Sn}^{\text{II}} \ll \text{Pb}^{\text{II}}$. При этом простые гермилены слабые катализаторы, но активность значительно повышается, если вместо них использовать гетеробиметаллический комплекс **C58**.

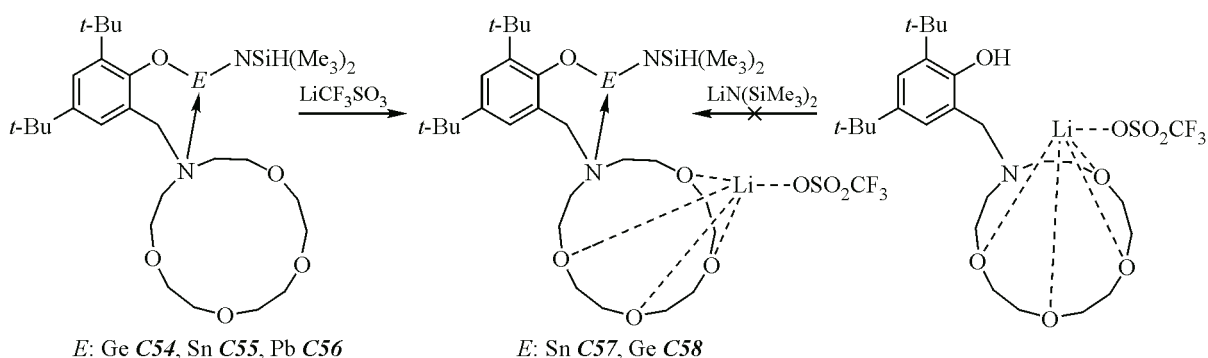


Схема 37. Получение содержащих краун-эфир металленов

β -Кетоиминатные и β -дикетоиминатные лиганды (известные как *pacnac*) также относятся к моноанионным, способным бидентатно хелатировать металлоцентр. Многочисленные вариации лиганда *pacnac* в отношении заместителя при атоме азота представлены обширной серией металлических комплексов. Знаковые примеры металленов, стабилизированных с помощью *pacnac*-лигандов, представлены в обзоре [157]. По сравнению с β -дикетоиминатами, класс β -кетоиминатных лигандов описан в литературе в гораздо меньшей степени. Производные германия **C61** и олова **C62** получены путем обменной реакции с их галогенсодержащими аналогами **C59**, **C60** [158, 159] (схема 38).

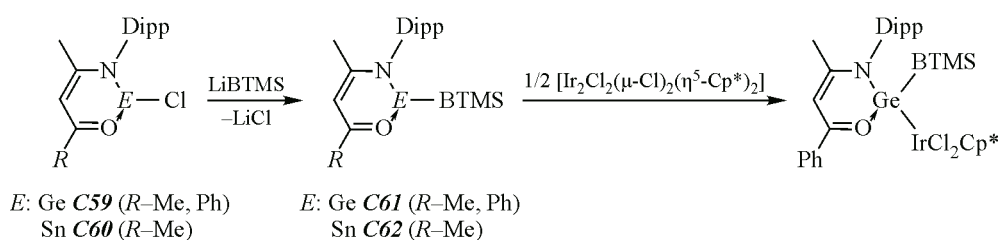


Схема 38. Получение β -кетоиминатных гермиленов и станиленов

Гермилен **C61^{Ph}** проявляет свойства основания Льюиса и вступает в реакцию с димером $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$, образуются аддукты с донорно-акцептной связью Ge—Ir. Аналогичная реакция с родиевым димером не реализуется. β -Кетоиминат германия **C61^{Me}** при этом вступает в реакцию и с родиевым и с иридиевым димером с формированием продуктов циклометаллирования — комплексов Rh(III) и Ir(III) (схема 39). Этот процесс протекает через взаимодействие неподеленной электронной пары металлоцентра с переходным металлом с последующим элиминированием галогена и стадией депротонирования—металлирования (более подробно механизм описан в работе [159]).

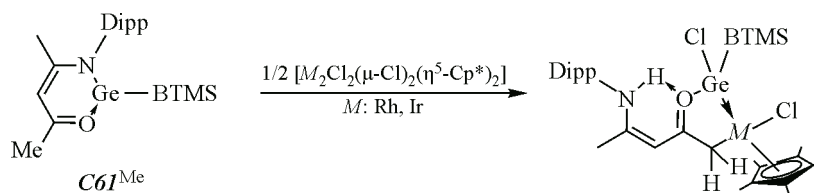


Схема 39. Взаимодействие β-кетоиминатного гермилена с производными переходных металлов

Неожиданно реакция кетоиминатных гермиленов **C59** и станилена **C60** с $[\text{Cr}^*\text{TaCl}_4]$ вместо циклометаллирования приводит к полному переметаллированию [160] .

Диазафосфолиды германия и олова **C63**, **C64** достаточно легкодоступны по реакции метатезиса (схема 40) в одну стадию, при этом между ними есть существенные различия. Для гермилена **C63** в растворе характерна динамическая $\eta^1 \leftrightarrow \eta^2$ таутомерия депротонированного диазафосфолидного лиганда, которая подтверждается двойным набором сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C . Что касается станилена **C64**, его строение подтверждено структурно, он содержит атом олова в степени окисления +2, который бидентатно хелатирован каждым из двух диазафосфолидных лигандов [161] .

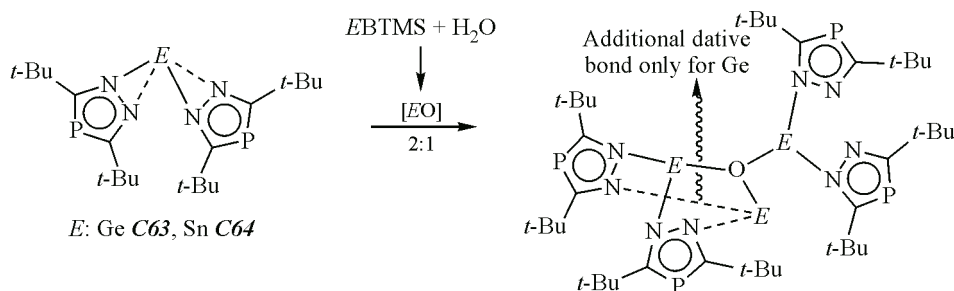


Схема 40. Гидролиз диазафосфолидов германия и олова

Бислигандные **C63**, **C64** продемонстрировали способность связывать $[\text{GeO}]$ и $[\text{SnO}]$, которые генерировались *in situ* путем гидролиза $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ и $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ соответственно. Последующее добавление диазафосфолидов германия и олова в соотношении 1:2 привело к формированию блока $[\text{Ge}_3\text{O}]$ двумя формальными $\eta_1(\text{N})$ -гермиленовыми молекулами через связи $\text{O}-\text{Ge}$ и двумя дополнительными координациями $\text{N}-\text{Ge}$. Аналогично, блок $[\text{Sn}_3\text{O}]$ получен при участии двух молекул **C64**. Атомы олова связаны двумя 1,2,4-диазафосфолидами в координационном режиме $\eta_1(\text{N})$ в отличие от координационного режима $\eta_2(\text{N},\text{N})$, наблюдаемого в случае германиевого производного.

На основе объемного карборанильного лиганда удастся получить как моно- (**C65**), так и дизамещенные (**C66**) иминокарборанилгермилены [162] (схема 41).

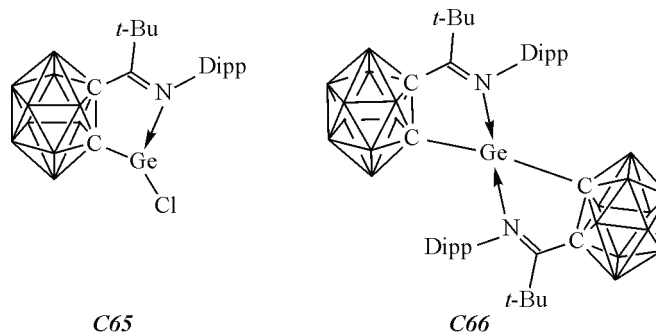


Схема 41.Mono- и дизамещенные иминокарборанилгермилены

У гермиленов **C65** и **C66** различная реакционная способность по отношению к тримеламиноксиду. Если моноиминокарборанилгермилен окисляется с образованием μ -оксо димера, содержащего четырехчленный цикл Ge_2O_2 , то бис(иминокарборанил)гермилен не реагирует с Me_3NO даже в жестких условиях. Халькогенидное производное с двумя мостиками μ -S получается в случае окисления гермилена элементарной серой (схема 42). Формирование мостиковых структур свидетельствует о том, что иминокарборановый лиганд не может в полной мере стабилизировать образующимися частицы $\text{LGe}=\text{S}(\text{O})$. Заместить галоген на низковалентном атоме Ge можно путем взаимодействия с $\text{K}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$, при этом формируется трехкоординационный гермилен, имеющий пирамидальное строение, которое свидетельствует о сохранении неподеленной электронной пары.

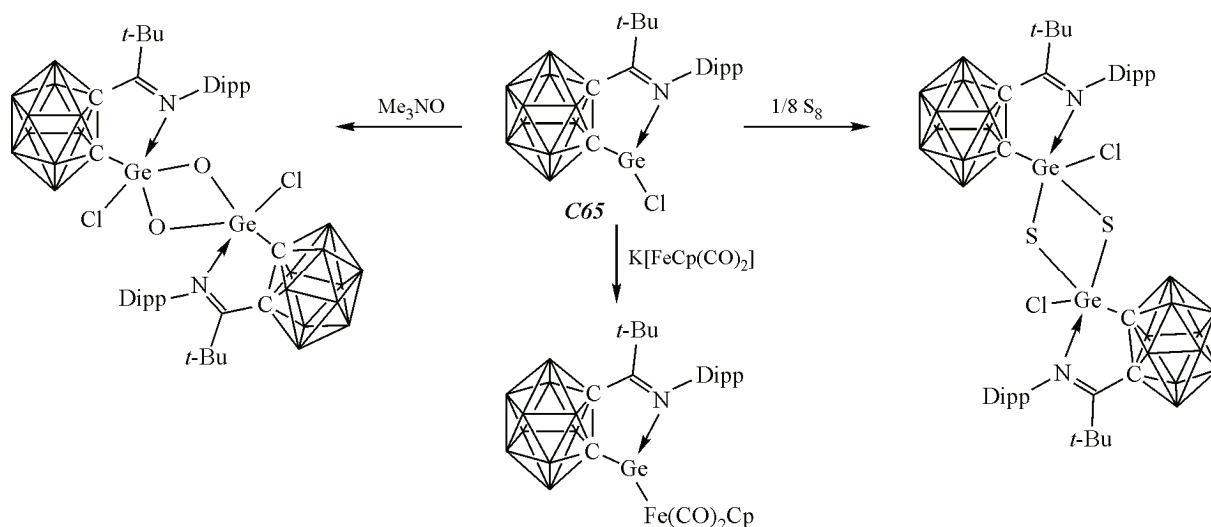


Схема 42. Реакционная способность монозамещенных иминокарборанилгермиленов

Необычной электронной структурой обладают бисилидзамещенные тетрилены [163]. В кристаллическом состоянии обе сульфонильные группы симметрично связываются с оловянным центром в станнилене **C68**, и только одна из сульфонильных групп активно взаимодействует с германиевым центром в аналогичном гермилене **C67** ($\text{Ge}-\text{O}$ 2.299(1) Å и 3.269(4) Å) (схема 43).

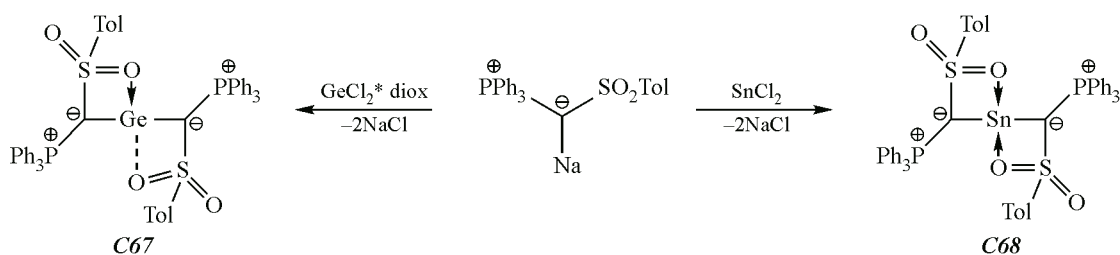


Схема 43. Получение бисилидзамещенных тетриленов

В отличие от типичных π -донорных заместителей, илидные группы (плоскость $\text{P}-\text{C}-\text{S}$) в обоих тетриленах расположены перпендикулярно к связи $\text{C}-\text{E}-\text{C}$ (схема 44). Это говорит о том, что π -донирование от илидзаместителей на пустую p -орбиталь в Ge/Sn невозможно и что неподеленные пары остаются локализованными на углеродных атомах илیدا. Это приводит к необычной ситуации связывания, при которой три неподеленные пары электронов находятся в одной плоскости и расположены рядом друг с другом, что явно контрастирует с типичными диаминотетриленами, в которых атомы азота донируют электронную плотность на вакантную p -орбиталь у центрального атома.

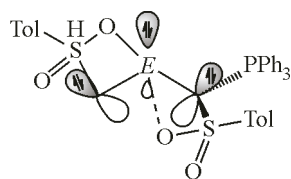
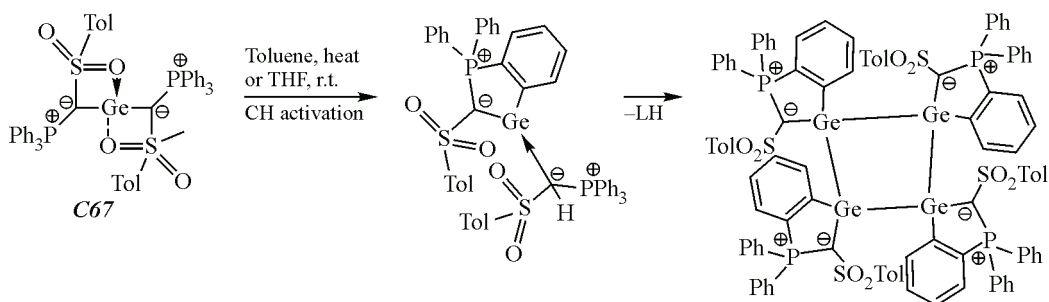


Схема 44. Электронное строение бисилилзамещенных тетриленов

Выравнивание трех одиночных пар приводит к значительному повышению энергии уровней ВЗМО и НСМО и, следовательно, донорных способностей тетриленов. Таким образом, **C67** и **C68** становятся более сильными донорами, чем их диамино- или диарильные аналоги, и сравнимыми с сильными, циклическими алкил(амино)карбенами. Станнилен **C68** стабилен в растворе при комнатной температуре в течение нескольких дней без проявления реакций разложения, в то время как гермилен **C67** медленно разлагается в THF в течение одной недели или за 1 ч при нагревании в толуоле. При этом образуется циклометаллированный гермилен путем активации связи C—H одной из фенильных групп PPh₃, который элиминирует иллидный лиганд и тетрамеризуется (схема 45).

Схема 45. Путь разложения гермилена **C67** в растворе

Стабилизация соединений низковалентных элементов 14-й группы может быть обусловлена не только дополнительной координацией привычных гетероатомов, таких как кислород или азот. В 2018 г. было показано, что два коротких внутримолекулярных контакта Fe^{II}---Sn^{II} имеют донорно-акцепторную природу и проявляют стабилизирующий эффект в ациклическом ферроцениламинозамещенном станнилене **C69** (схема 46) [164]. Расчеты методом DFT подтверждают, что внутримолекулярное взаимодействие между атомами железа и олова не обусловлено эффектами упаковки. Обнаружены четыре возможных конформера с одним или двумя взаимодействиями Sn—Fe, которые могут быть локализованы на поверхности потенциальной энергии. Конформеры a, b и c с одним или двумя взаимодействиями Fe—Sn почти изоэнергетичны, при

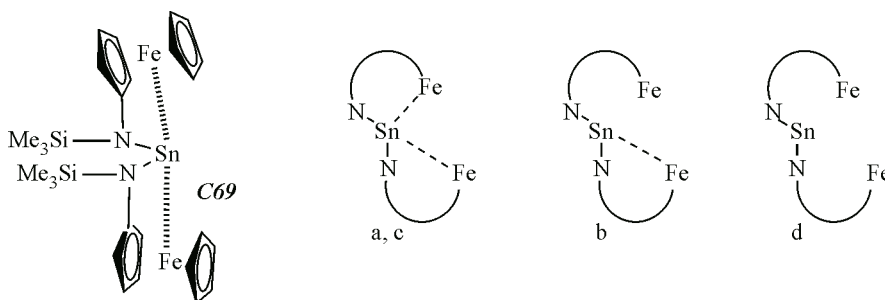


Схема 46. Стабилизация атома олова в ациклическом ферроцениламинозамещенном станнилене

этом а и с характеризуются двумя короткими контактами Sn---Fe, что соответствует молекулярной структуре **C69** в твердом состоянии; в основном воспроизводятся все структурные параметры. Однако четвертый изомер d без каких-либо контактов между Fe и Sn значительно дестабилизирован на 25 кДж/моль.

Металлены с моноанионными тридентатными лигандами. Примеры моноанионных лигандов, имеющих две дополнительные координации к атому тетраэлена, не так многочисленны. Металлены **C70** на основе 1,3-бис-диметилметанамин фениленового лиганда (схема 47) [165, 166] позволили получить серию соединений, содержащих комбинацию кислот и оснований Льюиса, в которых стерические требования препятствуют образованию классических кислотно-основных Льюисовых взаимодействий.

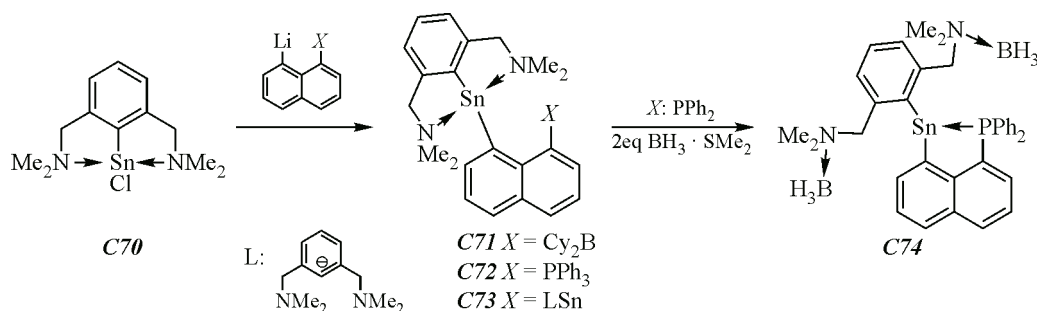
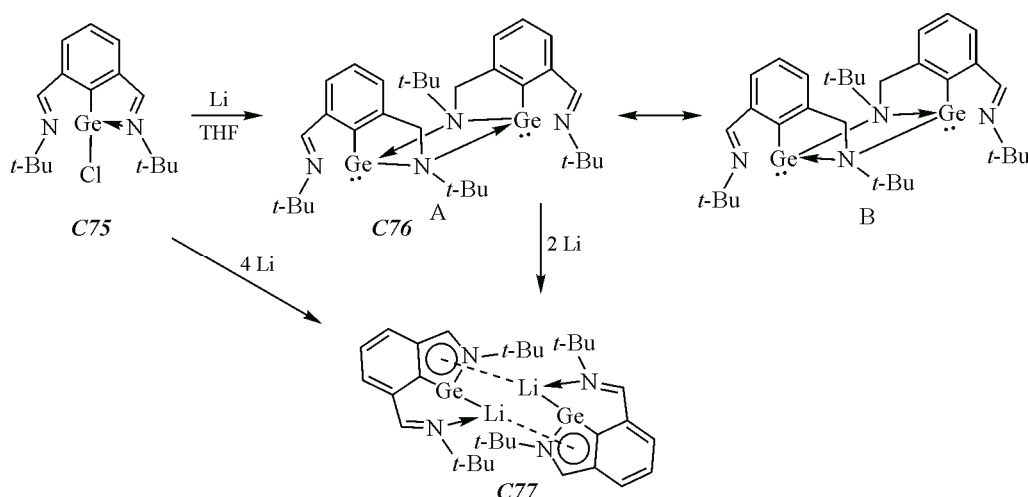


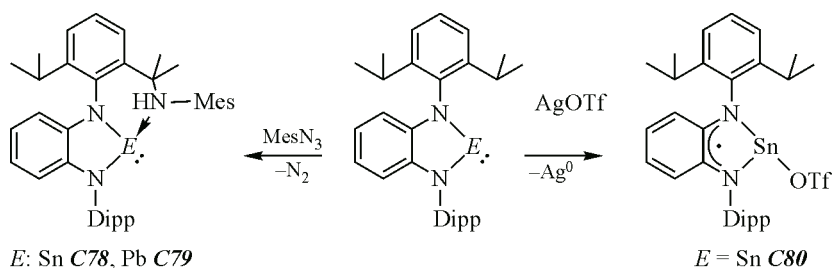
Схема 47. Свойства станилена, стабилизированного 1,3-бис-диметилметанамин фениленовым лигандом

Экспериментально показано, что атом олова может взаимодействовать с льюисовским кислотным центром BCu_2 , а возможность взаимодействия $\text{Sn} \rightarrow \text{B}$ продемонстрирована в **C71**. Напротив, присутствие в одной молекуле фрагмента LSn вместе с PPh_2 и LSn в качестве оснований Льюиса не приводило к эффективным взаимодействиям Sn/P или Sn/Sn . Отталкивание неподеленных электронных пар Sn/P или Sn/Sn при этом обеспечивает сильную деформацию в нафталиновом фрагменте. Поэтому **C73** представляет собой бистанилен без контакта олово—олово. Добавление внешней кислоты Льюиса ($\text{BH}_3\text{-SMe}_2$) к соединению **C72** с различными донорными атомами Sn/P неожиданно дало комплекс **C74**, где обе группы CH_2NMe_2 лиганда **L** были скоординированы на BH_3 , и, как следствие, появилось взаимодействие $\text{P} \rightarrow \text{Sn}$. Расчеты DFT показывают наличие связей — полярно-ковалентных $\text{Sn}-\text{B}$ и $\text{Sn}-\text{P}$. Примечательно, что зарядовая ситуация в производных **C71** и **C74** обладает противоположными эффектами, что подтверждает формальное обозначение $\text{Sn} \rightarrow \text{B}$ и $\text{Sn} \leftarrow \text{P}$.

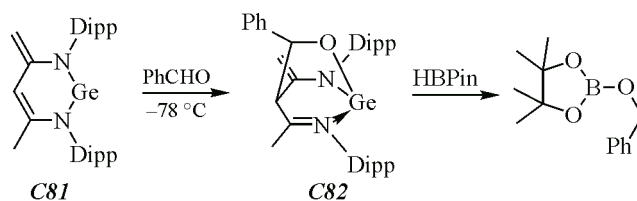
Металлены с дианионными тридентатными лигандами. 2,6-Бис-иминофенил потенциально может выступать в роли моноанионного лиганда с возможностью дополнительной стабилизации от двух периферических атомов азота, но в комплексе **C75** происходит координация только одного атома на низковалентный атом германия [96, 167] (схема 48). Вместе с тем при восстановлении гермилена **C75** этот процесс затрагивает не только металлоцентр, но и иминовый скелет с образованием промежуточного анион-радикала, который затем подвергается сочетанию $\text{C}-\text{C}$ и элиминированию LiCl . За счет этого формируется бисгермилен, каждый фрагмент которого бидентатно связан с атомом тетраэлена и, в свою очередь, дополнительно стабилизирован двумя внутримолекулярными донорно-акцепторными взаимодействиями. Анализ длин связей указывает на то, что бисгермилен **C76** обладает резонансными структурами А и В, в результате чего образуются слабые связи $\text{N}^{\text{amino}}-\text{Ge}$ (схема 48). При более глубоком восстановлении гермилена хлорида **C75** или бисгермилена **C76** четырьмя или двумя эквивалентами лития соответственно параллельно протекает гомолитическое расщепление связи $\text{C}-\text{C}$ с образованием чрезвычайно чувствительного гермилиденидного аниона $[\text{LGeLi}]_2$ **C77**. При этом атом Li η_1 -координирован с атомом N (удаётся задействовать второй хелатный атом азота), η_1 -координирован с атомом Ge и η_5 -координирован с кольцом GeCCCN другой молекулы.

Схема 48. Восстановление гермилена *C75*

Комплексы с тридентатными дианионными лигандами доступны не только по прямому взаимодействию лиганда с металлопрекурсором, но в реакциях, в которых лиганд повышает свою дентатность [168, 169]. Так, при нагревании металленов на основе *N,N'*-бис(2,6-диизопропилфенил)-*o*-фенилендиамина в присутствии азид мезитила (схема 49) [168], который потенциально является двухэлектронным окислителем, происходит внедрение мезитилнитрена в бензильную связь С—Н. Новый вторичный амин образует дативное взаимодействие с комплексообразователем, повышая координационное число металлоцентра до трех в комплексах *C78* и *C79*. Примечательно, что в случае станилена реакция протекает за 24 ч, что в три раза быстрее, чем с более тяжелым аналогом — плюмбиленом. Устойчивый парамагнитный станилен *C80* при этом выделен из реакции одноэлектронного окисления с AgOTf .

Схема 49. Реакционная способность металленов на основе *N,N'*-бис(2,6-диизопропилфенил)-*o*-фенилендиамина

Большую часть примеров тридентатных лигандов для стабилизации низковалентных производных 14-й группы составляют системы, которые связываются с металлоцентром посредством разного числа таких гетероатомов, как азот и кислород. В 2016 г. было показано, что трех-

Схема 50. Формирование трехкоординированного интермедиата *C82*

координированный гермилен **C82**, синтезированный по реакции [4+2] циклоприсоединения [169], это интермедиат в реакции гидроборирования бензальдегида (схема 50). **C81** и **C82** активны в реакциях гидроборирования при загрузке катализатора от 10 мол.% до 2 мол.%. Реакции протекают с высокими выходами за 24 ч. **C81** также способен промотировать реакции широкого спектра ароматических альдегидов и кетонов. Механизм включает в себя следующие два основных этапа: 1) активацию карбонильных соединений с образованием каталитически активного интермедиата **IC82** и 2) перенос карбонильных соединений от **IC82** к HBPin с получением продукта гидроборирования через переходное состояние четырехчленного кольца TS (схема 51). Таким образом, сотрудничество Ge центра и лиганда в **C81** имитирует катализаторы на основе переходных металлов.

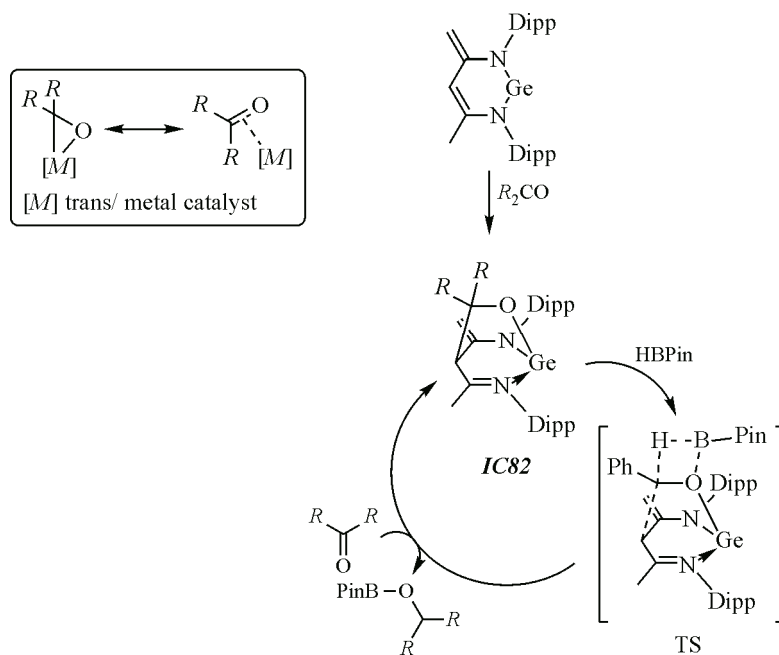


Схема 51. Механизм реакции гидроборирования в присутствии **C82**

Еще один пример устойчивых металленов с тридентатными N,O-лигандами — станилен **C83**, поддерживаемый аминоалкоксидным фрагментом [170]. В кристаллическом состоянии он формирует димеры посредством донорно-акцепторных взаимодействий между металлоцентром и атомом кислорода в лиганде соседнего фрагмента. Аминоалкоголят олова **C83** может вести себя по отношению к солям Pt(II) как нейтральный донорный лиганд, внедряться по связи Pt—Cl, либо участвовать в перегруппировках с образованием различных гетеробиметаллических продуктов и кластеров. Так, в реакции станилена **C83** с двумя эквивалентами дихлор(диметилсульфид)платиной(II) (схема 52) происходит формирование *cis*-конfigurационного димера через межмолекулярную координацию O—Sn с образованием четырехчленного Sn_2O_2 цикла, каждый атом олова в котором координирован с Pt. Авторы при помощи спектроскопии ЯМР доказали что внутримолекулярная координация N—Sn сохраняется в растворе, димер кинетически лабилен на временных шкалах ЯМР 1H и ^{13}C при комнатной температуре и, скорее всего, участвует в равновесии мономер—димер, а связь Sn—Pt (2.49—2.50 Å) кинетически инертна.

Однако при реакции **C83** с одним эквивалентом $[PtCl_2(SMe_2)_2]$ получается смесь продуктов. Очевидно, что здесь реализуется несколько процессов: это образование $[C83PtCl_2(SMe_2)_2]_2$ в результате реакции аминоалкоксида олова(II) с двумя мольными эквивалентами дихлоридобис(диметилсульфида) платины(II), сопровождающееся выделением диметилсульфида. Далее окислительно-восстановительная реакция комплекса $[C83PtCl_2(SMe_2)_2]_2$ со вторым молярным эквива-

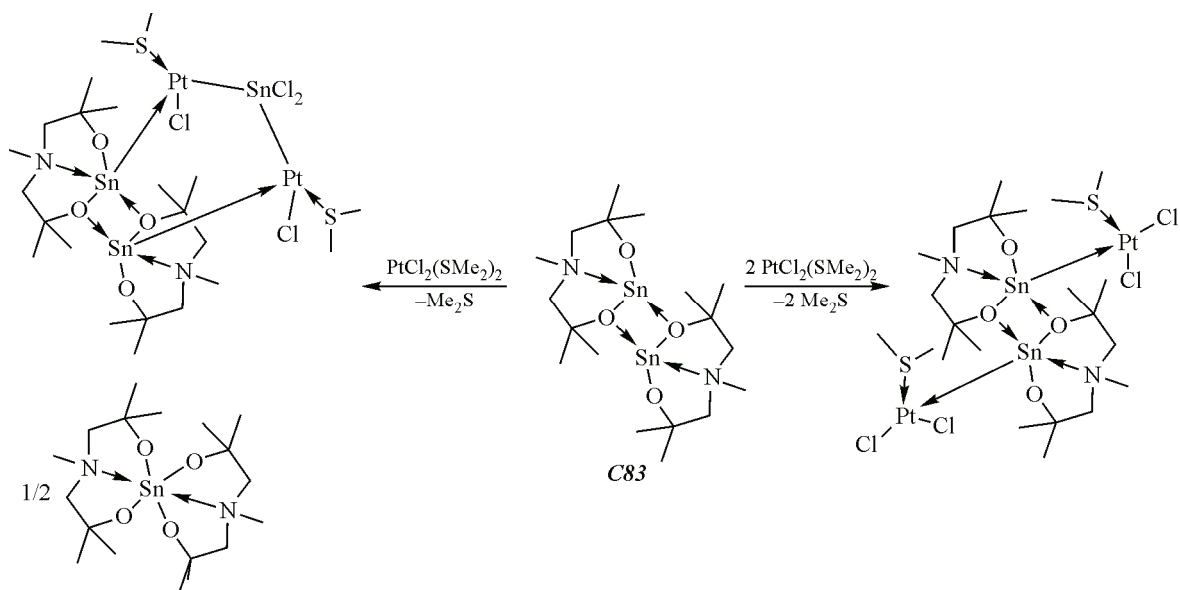
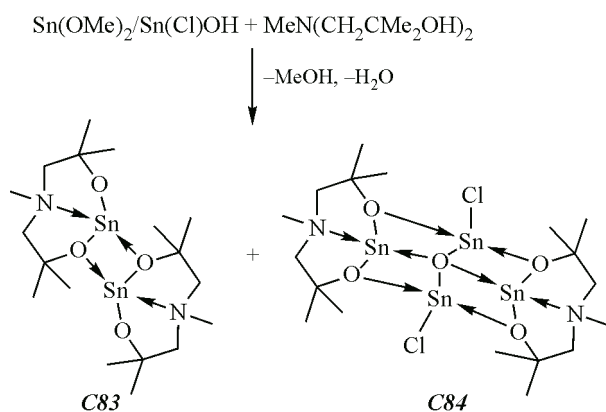


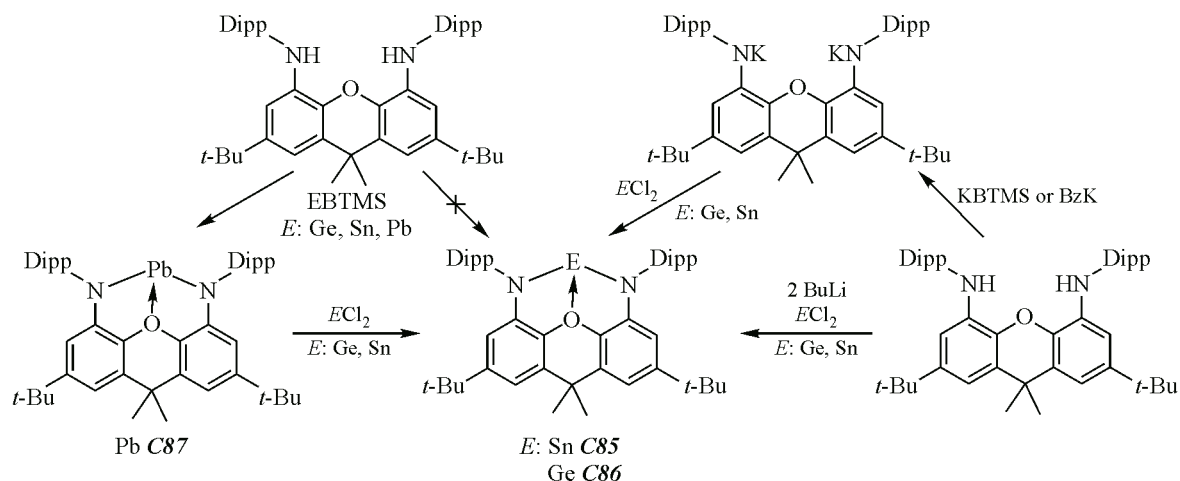
Схема 52. Реакции аминоалкоксидного станилена с соединением платины

лентом станилена **C83** протекает при межмолекулярной перегруппировке и генерирует фрагмент $[[PtCl(SMe_2)_2]_2SnCl_2]$ и бислигандный комплекс олова(IV) спиро- $[MeN(CH_2CMe_2O)_2]_2Sn$. Соединение $[\{C83PtCl(SMe_2)_2\}_2SnCl_2]$ — это редкий пример связывания Pt—SnCl₂—Pt. Такой фрагмент реализован ранее путем окислительного присоединения SnCl₂ по связи Pt—Pt, координации SnCl₂ на платиновых сетках или окислительного присоединения комплексов платины к связям Sn—Cl трихлоридостаннилплатиновых комплексов [171].

Нетипичный четырехядерный кластер **C84** как побочный продукт получен случайно (схема 53), когда в реакцию с лигандом вступает смесь Sn(OMe)₂ и Sn(Cl)OH. **C84** можно интерпретировать как состоящий из двух молекул станилена, координирующих ранее неизвестный центральный фрагмент оксохлорида олова, ClSnOSnCl посредством взаимодействий O → Sn.

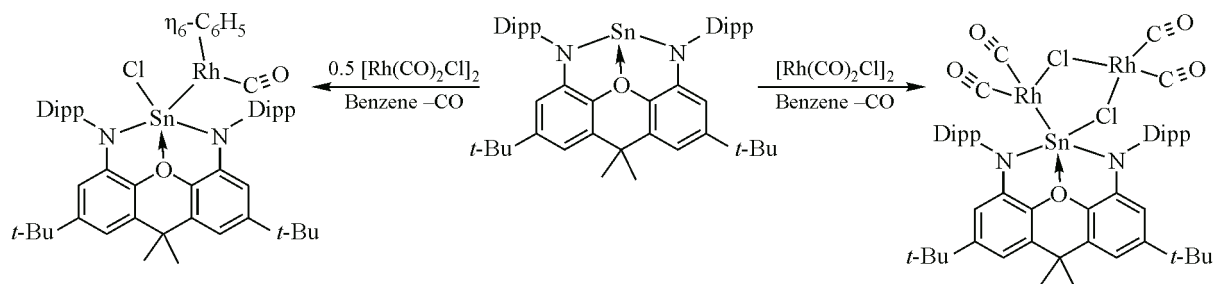
Схема 53. Образование четырехядерного кластера **C84**

Как уже описывалось, синтез низковалентных соединений 14-й группы можно проводить несколькими путями (схема 9), которые сохраняют свою актуальность и для дианионных, полидентатных лигандов. Однако, как показано в работе Крамера с сотрудниками, синтетически они могут быть неравнозначны [172]. Получена серия N-гетероциклических тетриленинов **C85**—**C87** на базе 4,5-бис(2,6-диизопропилфенил-амино)-2,7-ди-*терт*-бутил-9,9-диметилксантена (схема 54).


 Схема 54. Получение тетриленов **C85**—**C87**

В результате исследований установлено, что **C86** и станилен **C85** получают путем металлирования легкодоступного известного по публикациям диамина $[\text{dippNON}^{\text{dipp}}]_2 \text{H}_2$ $n\text{-BuLi}$ и дальнейшей реакцией обмена с $M\text{Cl}_2$, однако ЯМР анализ показал, что они не могут быть выделены в чистом виде указанным путем. Похожая ситуация наблюдалась и в случае реакции трансаминирования между диамином $[\text{dippNON}^{\text{dipp}}]_2 \text{H}_2$ и $E[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). Реакция не протекает даже в жестких условиях (кипячение в толуоле в течение нескольких дней). Но плюмбилен **C87** удалось выделить при условии присутствия в реакционной смеси 5—10 мол.% $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$. Очевидно, что при реакции лиганда с бис-триметилсилиламидами лития образуется $[\text{dippNON}^{\text{dipp}}]_2 \text{Li}_2$, за ней следует трансметаллирование до плюмбилена и повторное генерирование $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$. Таким образом, силиламид лития в данной реакции выступает в роли катализатора. Плюмбилен **87** может быть использован в качестве прекурсора для дальнейшего получения **C85** и **C86** по реакции обмена с SnCl_2 и GeCl_2 -диоксидом, однако этот способ неудобен из-за чувствительности плюмбилена к влаге воздуха. Согласно PCA, все три комплекса идентичны, и два ковалентных взаимодействия между металлоцентрами и атомами азота лиганда дополняются донорно-акцепторным взаимодействием с кислородом. Наиболее пригодным способом для синтеза гермилена и станилена оказалась реакция обмена дихлоридов олова и германия с калиевой солью $[\text{dippNON}^{\text{dipp}}]_2 \text{K}_2$.

Квантово-химические исследования показали, что все металлены **C85**—**C87** характеризуются высокой по сравнению с родственными модельными системами σ -донорной и π -акцепторной способностью. Для изучения донорных свойств данных металленов проведены реакции с карбонилами переходных металлов $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, и $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Продукты реакций доказывают различия в реакционной способности NHTs и NHCs. Вместо простого донорно-акцепторного взаимодействия станилен **C85** участвует в реакции внедрения по связи $\text{Rh}-\text{Cl}$ (схема 55). При этом внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие между металлоцентром и атомом кислорода лиганда сохраняется.


 Схема 55. Окислительное присоединение станилена **C85** по связи $\text{Rh}-\text{Cl}$

Реакции внедрения предотвращаются путем отказа от галогенированных предшественников переходных металлов. Так, в реакции с карбонилем никеля гермилен **C86** демонстрирует «классическую» координационную химию (схема 56), образуя комплекс с $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$. При этом наблюдаются существенные изменения в координационном окружении германиевого центра: укорочение связей Ge—N на 0.09 Å и отсутствие контакта с атомом кислорода в лиганде.

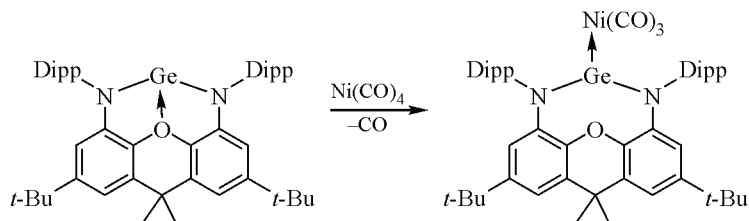


Схема 56. Реакция гермилена **C86** с карбонилем никеля

Российская группа исследователей [173] активно изучает низковалентные производные 14-й группы на основе три- и тетрадентатных лигандных систем различной природы: ONO-лиганды (диалканолламины, (2,6-бис(гидроксиалкил)пиридины), аминокислоты, 2,6-пиридино-бис(фенолы)); ONNO-лиганды ((2,9-бис(гидроксиалкил)-1,10-фенантролины), (6,6'-бис(гидроксиалкил)-2,2'-бипиридин), (иминофенолы)); NNN-лиганды (диалкилентриамины); OONO-лиганды (четырёхдентатные лиганды включают триэтанолламин и два трис(фенола)). Все эти координационные соединения проявляют от умеренной до высокой активность в качестве инициаторов полимеризации ϵ -капролактона, которая приводит к синтезу высокомолекулярных полимеров с относительно узким молекулярно-массовым распределением. В 2019 г. опубликован обзор, посвященный тетриленам с три- и тетрадентатными лигандами [173]. Здесь мы уделим внимание относительно недавним работам упомянутой группы ученых.

Для синтеза тетриленов на основе NNO-алканолдиаминовых лигандов [174], отличающихся заместителями в CR_2OH группе (схема 57), использовался метод прямого взаимодействия протоформ соответствующих лигандов с бис-три-метилсилиламидами элементов 14-й группы.

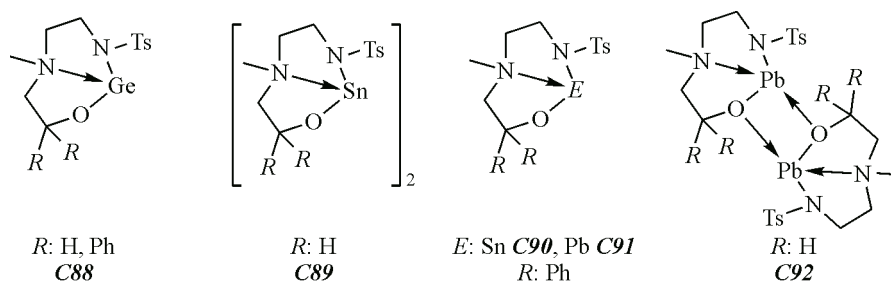
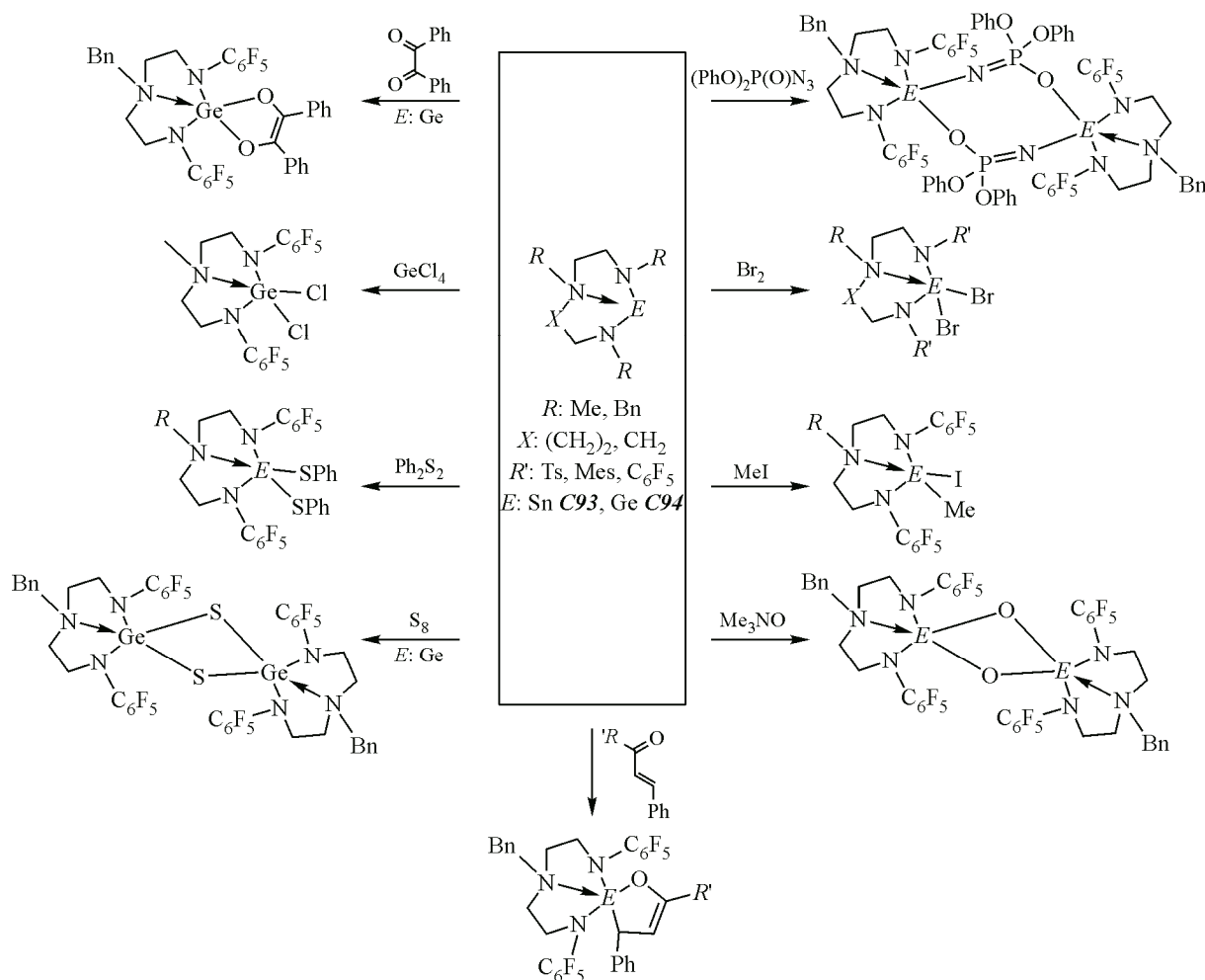


Схема 57. Тетрилены на основе NNO-алканолдиаминовых лигандов

При этом в кристалле гермилены **C88^H** и **C88^{Ph}** мономерные, дополнены внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием N—Ge, координационный полиэдр атома Ge представляет собой тетраэдр. Плюмбilen **C92** на основе незамещенного несимметричного лиганда димерен и обладает, помимо $\text{Pb} \leftarrow \text{N}$ контакта, еще и межмолекулярным $\text{Pb} \cdots \text{O}$. Полученный на основе более объемного лиганда плюмбilen **C91** в твердой фазе мономерный. Уменьшение координационного числа при переходе мономера к димеру приводит к ожидаемому укорочению длин связей.

Тетрилены на основе триаминов **C93**, **C94** (схема 58) получены переаминированием тетриленов Лапперта соответствующими лигандами [175, 176]. Направление реакции определяется кислотностью связей N—H лиганда (кислотность выше в лигандах, содержащих акцепторные


 Схема 58. Окислительные превращения тетриленов **C93—C94**

C_6F_5 и Ts группы). Для мономерных станиленов на основе триамина с заместителем C_6F_5 установлено, что в растворе реализуется слабый контакт $\text{Sn}\dots\text{F}$, который подтверждается данными ЯМР спектроскопии. Бромирование мономерных тетриленов приводит к ожидаемым продуктам окислительного присоединения, содержащим $E(\text{IV})$. В качестве альтернативного галогенирующего (хлорирующего) агента можно использовать GeCl_4 . Реакция протекает в мягких условиях, движущая сила превращения — образование нерастворимого $[\text{GeCl}_2]_n$ и гиперкоординированного комплекса. При воздействии на мономерные гермилены и станилены алкилгалогенидами, например метилиодидом, в растворе толуола гладко протекает реакция внедрения низковалентного атома по связи галоген—углерод с формированием четырехвалентных производных. Мономерные тетрилены на основе триаминов взаимодействуют с Ph_2S_2 с хорошими выходами продуктов внедрения, но диэтилдисульфид в такие реакции не вступает. В реакции мономерных тетриленов с Me_3NO получены соответствующие диоксетаны. Мономерный станилен с серой не взаимодействует, что отличает его от родственного гермилена. Такое различие можно объяснить большей стабильностью соединений $\text{Sn}(\text{II})$. В реакциях с азидом $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$ формируются восьмичленные циклические продукты. Реакция циклоприсоединения мономерного гермилена с 1,2-дикарбонильными соединениями (бенzilом) реализуется благодаря образованию двух прочных связей $E\text{—O}$. Мономерные гермилены, в отличие от станиленов, реагируя с халконом и его ферроценильным аналогом $\text{FcCH=CHC}(\text{O})\text{Ph}$, образуют продукты циклоприсоединения.

В реакции **C94** гермилена с *in situ* полученными $M(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) протекает ступенчатое замещение карбонильных групп (схема 59). В этих условиях селективно синтезированы моногермиленовые комплексы. Их можно использовать для создания дигермиленовых производных, если обрабатывать их свободными гермиленами при УФ облучении.

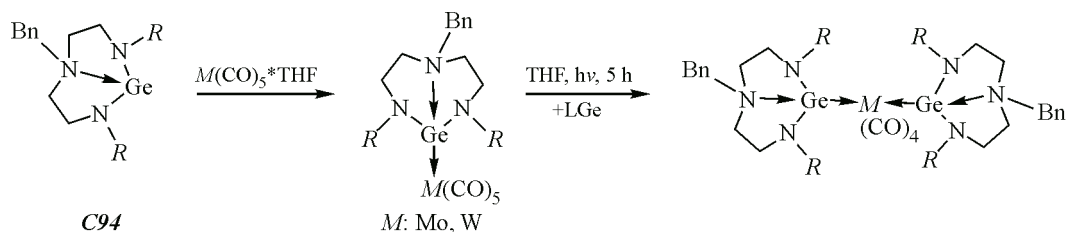


Схема 59. Реакции **C94** с карбонилами молибдена и вольфрама

Сравнение длин связей Ge—N в соответствующих свободных гермиленах и в комплексах указывает на их укорочение в комплексах с металлами, т.е. атом Ge ведет себя как кислота Льюиса по отношению к диалканоламину или диэтилентриамину и как основание (σ -донор) по отношению к переходному металлу (Mo, W), при этом его π -акцепторная способность низкая.

В реакции мономерного станилена **C93** с $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (соотношение 4:1) в результате обмена лигандов получен комплекс, содержащий в качестве лигандов четыре станилена (схема 60).

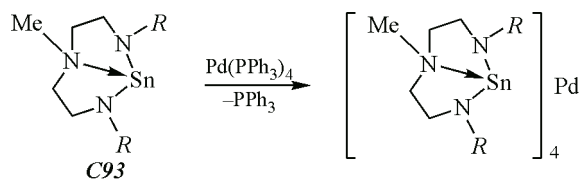


Схема 60. Взаимодействие станилена **C93** с $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

Реакция станилена с PdCl_2L_2 ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{MeCN}$) происходит как с замещением лиганда L, так и с восстановлением Pd(II) в Pd(0), для чего требуется применять избыток тетрилена (5:1) (схема 61). В результате также образуется комплекс Pd(0), содержащий четыре станилена в качестве лиганда. Можно предположить, что станилен при этом окисляется в четырехвалентное дигалогенпроизводное. Аналогично, взаимодействие станилена с $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ приводит к комплексу Pd(0) и соединению, содержащему атом олова в степени окисления +4.

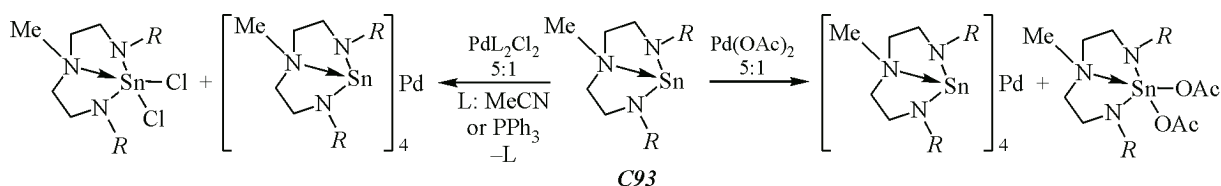


Схема 61. Реакции станилена **C93** с соединениями палладия

Изменение типа атома кислорода в ONO-лигандах у диалканоламинов относительно бис(гидроксиалкил)пиридинов с аминокислотами сопровождается уменьшением основных по Льюису свойств атома O, благодаря сопряжению с ароматическим кольцом. Это отражается в синтезе мономерных комплексов **C95**—**C97** (схема 62) [177, 178]. По данным РСА в гермилене **C95** окружение атомов германия можно описать как искаженный тетраэдр, где одно из координационных мест занимает неподеленная электронная пара атома германия. Напротив, в аналогичном станилене **C96** ($\text{Sn} \leftarrow \text{N} 2.3192(15) \text{ \AA}$, $\text{Sn} \leftarrow \text{NPy} 2.7059(17) \text{ \AA}$) реализуется внутри-

молекулярная координация атома Sn с якорным заместителем Ru, что можно объяснить как бóльшим размером атома олова, так и более электроположительным характером его по сравнению с германием. Координационный полиэдр атома олова представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду, основание которой образовано двумя атомами кислорода и NPy и неподделенной парой атома олова, а NAlk — аксиальный заместитель. Мономерные тетрилены **C95** способны вступать в реакцию с бромистым аллилом, причем реакция происходит только при нагревании (70 °С), что указывает на высокую стабилизацию *E*(II) центра под действием полидентатного ONO-лиганда.

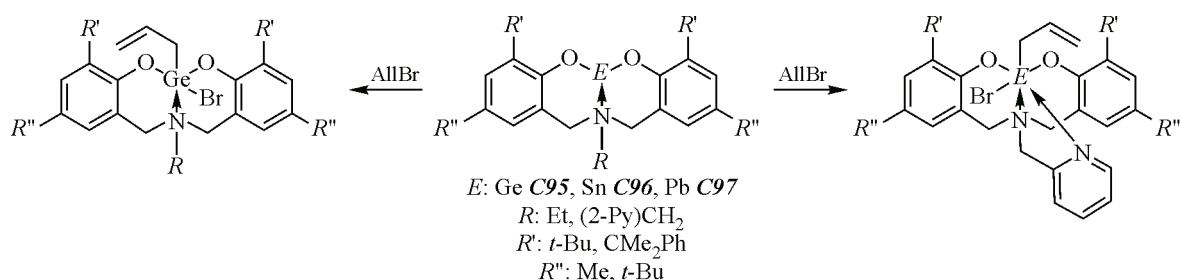


Схема 62. Взаимодействие мономерных тетриленов **C95**—**C97** с бромистым аллилом

Для синтеза тетриленов использовали пиридинобисфенолы с различными заместителями в α -положении к фенольной группе. При проведении реакции в стандартных условиях (соотношение реагентов 1:1) установлено, что структура лиганда определяет тип продукта. При взаимодействии дизамещенного лиганда с тетриленами Лапперта получены бис(лигандные) алкоксиды *E*(IV) **C98**, **C99**, а при использовании более объемных лигандов — ожидаемые тетрилены *E*(II) **C100**, **C101** (схема 63). В случае дизамещенного лиганда получающиеся *in situ* тетрилены, благодаря повышенной кислотности фенольных групп, участвуют в дальнейшей реакции с лигандом быстрее, чем тетрилен Лапперта, образуя **C98** и **C99**. Движущей силой этой реакции, вызванной отсутствием стерических препятствий, становится выделение газообразного водорода и формирование комплекса элемента 14-й группы, в котором атом *E* гексакоординирован.

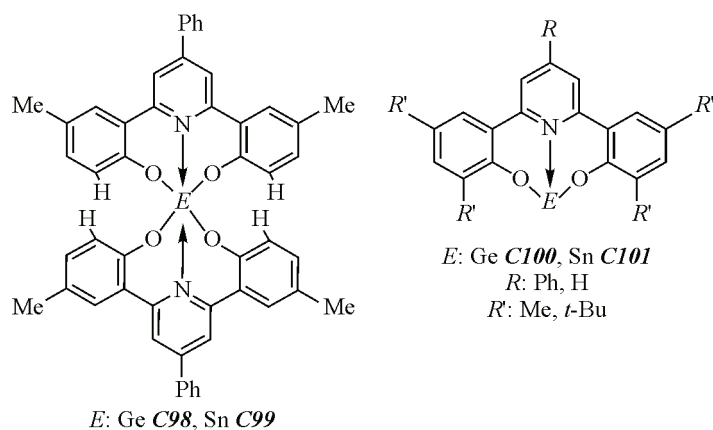


Схема 63. Бис(лигандные) алкоксиды *E*(IV) и алкокситетрилены *E*(II)

Металлены с дианионными, тетрадентатными лигандами. Лиганды, образующие две ковалентные и две координационные связи, способны в значительной степени стабилизировать низковалентное состояние элементов 14-й группы. Однако примеры металленов на основе подобных лигандов ограничиваются на данный момент всего несколькими типами скелетов. Группой российских исследователей получен ряд соединений **C102**—**C103** на основе различных

диолов фенантролинового ряда (схема 64) [179]. Все синтезированные тетриллы на основе этого лиганда мономерные.

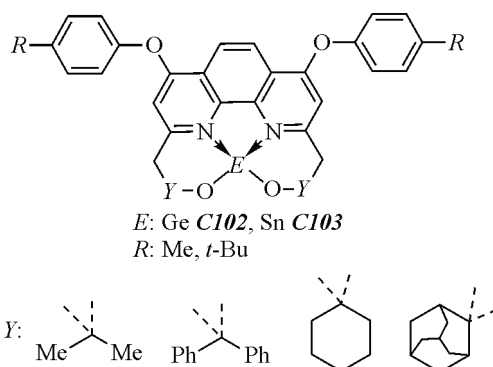


Схема 64. Металлены на основе диолов фенантролинового ряда

Другой пример применения дианионной тетраденатной лигандной системы — станилены **C104** с полиденатными лигандами на основе замещенного *o*-аминофенола (схема 65) [180, 181]. Два дополнительных донорно-акцепторных взаимодействия позволяют им существовать в мономерном состоянии, в отличие от родственных *o*-аминофенолятов олова **C11**. Хелатирующая часть представлена в двух вариантах, различных по стерической нагрузке. Характерно, что введение координирующих групп в лиганд, которые дополнительно хелатируют металлоцентр, обеспечивает станиленам повышенную устойчивость к аэробным условиям.

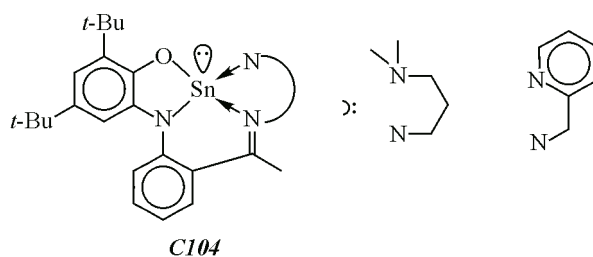


Схема 65. Станилены на основе тетраденатных *o*-аминофенолов

Низковалентные комплексы олова **C104** проявляют многогранную реакционную способность и могут выступать в роли основания Льюиса и взаимодействовать с двухэлектронными окислителями различной природы (схема 66). В ходе реакции с димером циклопентадиенил-дикарбонил железа происходит необычная трансформация лигандного скелета [180]: наблюдается окисление четырехкоординационного атома Sn(II) до пятикоординационного Sn(IV), а лиганд при этом восстанавливается до трианионного состояния. Можно предположить формирование такого трианионного лиганда по следующей схеме (схема 66). Нестабильный промежуточный продукт может быть получен при внедрении атома низковалентного олова по связи Fe—Fe. Последующее депротонирование группы C—N и элиминирование $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]\text{H}$ приводит к образованию стабильного комплекса с трианионным лигандом.

ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ

Наряду с фундаментальным интересом, связанным с вопросами электронного и молекулярного строения низковалентных производных элементов 14-й группы, неуклонно растет их прикладное значение.Metalлоорганические и координационные соединения олова и германия

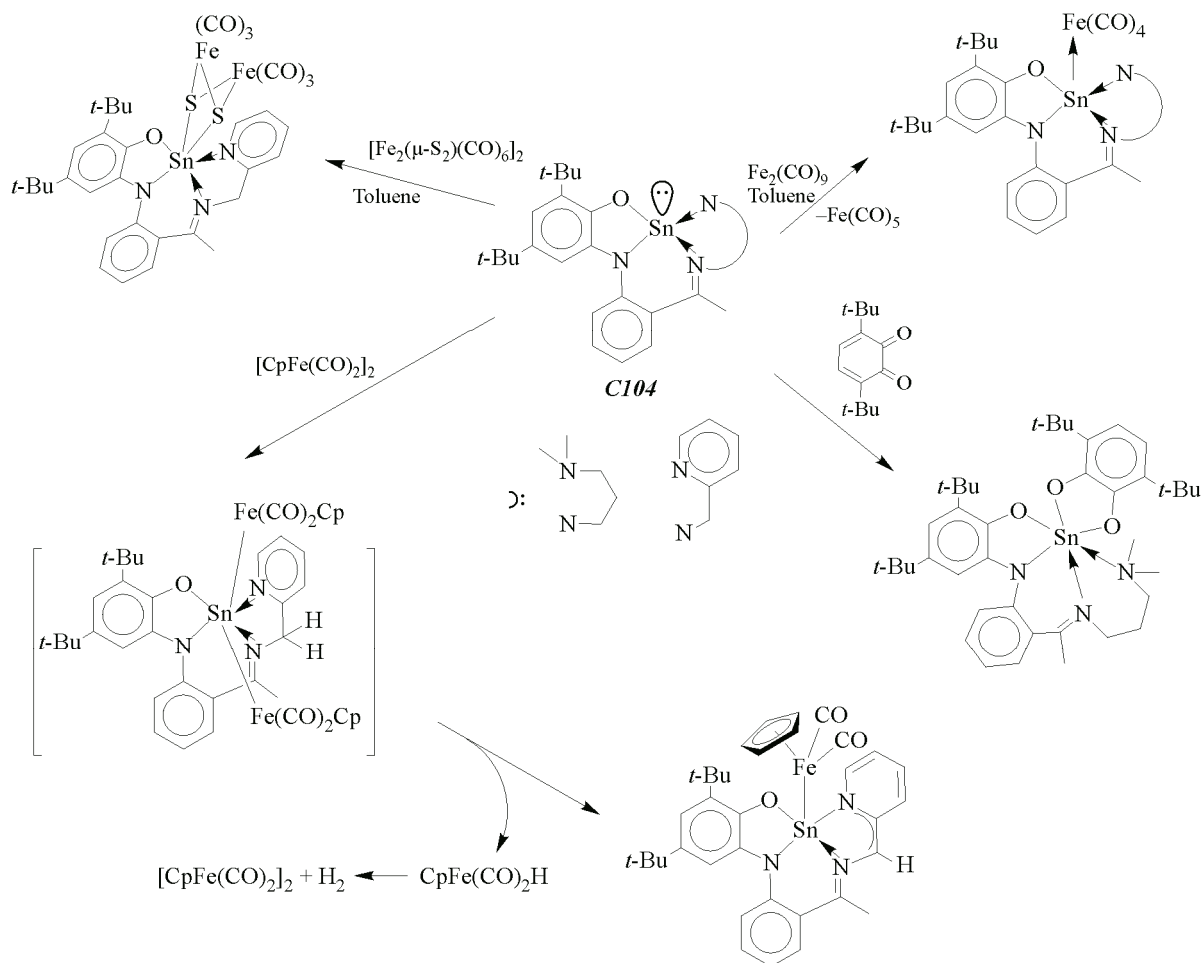


Схема 66. Реакционная способность комплексов олова с тетраденатными лигандами

имеют большое значение в связи с их уникальным применением в качестве прекурсоров для получения материалов в области электроники. Высокая прозрачность и способность оксида олова(IV) отражать ИК изучение активно используются при создании энергосберегающих окон, датчиков газа и прозрачных проводящих электродов в тонкопленочных солнечных элементах [182—184]. За последние несколько десятилетий достигнут огромный прогресс в получении пленок Ge и SnOx методом атомно-слоевого осаждения (ALD) [185—188]. Прекурсорами для синтеза оксидов олова и германия все чаще используются комплексы низковалентного олова, отличающиеся простотой синтеза и масштабируемостью. Все чаще применяется новый процесс химического осаждения из раствора (CSD), который характеризуется низкой стоимостью при внедрении в технологические приложения. Пленки, приготовленные данным методом из β -кетоиминатов и N-алкоксикарбоксамидов элементов 14-й группы, признаны перспективными для применения в качестве сенсорных материалов [185—188]. Другая многообещающая особенность производных низковалентных тетриленов — их каталитические возможности. В публикациях описан целый ряд примеров таких катализаторов для полимеризации лактида, цианосилилирования или гидроборирования карбонильных соединений [155, 189, 190]. Химики-синтики все чаще переключают свои интересы от токсичных и дорогостоящих катализаторов на основе переходных металлов на более экономичные, экологичные, легкодоступные и распространенные промоутеры реакций. Известны примеры N-гетероциклических карбенов, действующих исключительно как органокатализаторы или дополняющих координирующую сферу катализаторов на основе переходных металлов в качестве вспомогательного лиганда [14, 20, 100, 191].

При этом границы каталитических возможностей тяжелых гетероциклических тетралиленов — гермиленов и станиленов — лишь на начальной стадии активного изучения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Staudinger, O. Kupfer. Ueber Reaktionen des Methylens. Diazomethan. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1912**, 501. <https://doi.org/10.1002/cber.19120450174>
2. M. Schmeisser, H. Schroter. Darstellung des Dichlorcarbens CCl₂ aus CCl₄ und Kohlenstoff. *Angew. Chem.*, **1960**, 349. <https://doi.org/10.1002/ange.19600721010>
3. A.J. Arduengo, R.L. Harlow, M. Kline. A stable crystalline carbene. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361. <https://doi.org/10.1021/ja00001a054>
4. W.A. Herrmann. N-heterocyclic carbenes: a new concept in organometallic catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 1290. [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)
5. M.N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius. An overview of N-heterocyclic carbenes. *Nature*, **2014**, 510, 485. <https://doi.org/10.1038/nature13384>
6. S. Wurf, U. Radius, T.B. Marder. 25 years of N-heterocyclic carbenes: activation of both main-group element-element bonds and NHCs themselves. *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 5880. <https://doi.org/10.1039/c5dt04106f>
7. M.C. Jahnke, F.E. Hahn. Introduction to N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Stereoelectronic Parameters. In: *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, 2nd ed. / Ed. S. Díez-González. The Royal Society of Chemistry, **2016**, 1–45. <https://doi.org/10.1039/9781782626817-00001>
8. D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler. Organocatalysis by N-heterocyclic carbenes. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 5606. <https://doi.org/10.1021/cr068372z>
9. R. Visbal, M. C. Gimeno. N-heterocyclic carbene metal complexes: photoluminescence and applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 3551. <https://doi.org/10.1039/c3cs60466g>
10. S. Naumann, M.R. Buchmeiser. Liberation of N-heterocyclic carbenes (NHCs) from thermally labile progenitors: protected NHCs as versatile tools in organo- and polymerization catalysis. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 2466. <https://doi.org/10.1039/c4cy00344f>
11. W. Liu, R. Gust. Metal N-heterocyclic carbene complexes as potential antitumor metallodrugs. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 755. <https://doi.org/10.1039/c2cs35314h>
12. V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W.W. Schoeller, G. Bertrand. CO fixation to stable acyclic and cyclic alkyl amino carbenes: stable amino ketenes with a small HOMO-LUMO gap. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 3488. <https://doi.org/10.1002/anie.200600987>
13. G.D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W.W. Schoeller, G. Bertrand. Facile splitting of hydrogen and ammonia by nucleophilic activation at a single carbon center. *Science*, **2007**, 316, 439. <https://doi.org/10.1126/science.1141474>
14. E. Peris. Smart N-heterocyclic carbene ligands in catalysis. *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 9988. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00695>
15. D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbaï, G. Bertrand. Stable carbenes. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39. <https://doi.org/10.1021/cr940472u>
16. S. Yao, Y. Xiong, M. Driess. A new area in main-group chemistry: zerovalent monoatomic silicon compounds and their analogues. *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50, 2026. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00285>
17. T. Chu, G.I. Nikonov. Oxidative addition and reductive elimination at main-group element centers. *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 3608. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00572>
18. T.J. Hadlington, M. Driess, C. Jones. Low-valent group 14 element hydride chemistry: towards catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 4176. <https://doi.org/10.1039/C7CS00649G>
19. C. Weetman, S. Inoue. The road travelled: after main-group elements as transition metals. *ChemCatChem*, **2018**, 10, 4213. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800963>
20. R. Dasgupta, S. Khan. N-Heterocyclic Germylenes and Stannylens: Synthesis, reactivity and catalytic application in a nutshell. In: *Advances in Organometallic Chemistry*. Elsevier, **2020**, Vol. 74, Ch. 3. <https://doi.org/10.1016/bs.adomc.2020.04.001>
21. M.S. Nechaev. Tetrylenes: electronic structure, stability, reactivity, and ligand properties — a comparative DFT study. *Organometallics*, **2021**, 40, 3408–3423. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00440>

22. V.Y. Lee, A. Sekiguchi. Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds. Chichester, UK: John Wiley & Sons, **2010**, Ch. 4, 139. <https://doi.org/10.1002/9780470669266>
23. G. Trinquier. Double bonds and bridged structures in the heavier analogues of ethylene. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 2130. <https://doi.org/10.1021/ja00162a014>
24. W. Kirmse. Carbene Chemistry. Academic Press, **1964**.
25. W. Kirmse. Persistent triplet carbenes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 2117. <https://doi.org/10.1002/anie.200301638>
26. K. Balasubramanian, A.D. McLean. The singlet-triplet energy separation in silylene. *J. Chem. Phys.*, **1986**, 85, 5117. <https://doi.org/10.1063/1.451704>
27. K. Balasubramanian. Relativistic configuration interaction calculations for polyatomics: applications to PbH₂, SnH₂, and GeH₂. *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 5731. <https://doi.org/10.1063/1.455583>
28. P.P. Gaspar. Silylenes. In: The Chemistry of Organic Silicon Compounds / Eds. Z. Rappoport, Y. Apeloig. John Wiley & Sons, **1998**, Vol. 2, Ch. 43. <https://doi.org/10.1002/0470857250>
29. P.P. Gaspar, P. Jiang. Tri-*tert*-butylsilyl(triisopropylsilyl)silylene (*t*-Bu)₃Si—Si—Si(*i*Pr)₃ and chemical evidence for its reactions from a triplet electronic state. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8622. <https://doi.org/10.1021/ja016325c>
30. A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota. Bis(tri-*tert*-butylsilyl)silylene: triplet ground state silylene. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4962. <https://doi.org/10.1021/ja020929e>
31. J.E. Huheey, A. Keiter, E.R.L. Keiter. Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität. De Gruyter, **2012**. <https://doi.org/10.1515/9783110249088>
32. R.S. Ghadwal, R. Azhakar, H.W. Roesky. Dichlorosilylene: a high temperature transient species to an indispensable building block. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 444. <https://doi.org/10.1021/ar300196u>
33. V.I. Kulishov, N.G. Bokii, Y.T. Struchkov, O.M. Nefedov, S.P. Kolesnikov, B.L. Perlmutter. Crystal structure of the germanium dichloride complex with 1,4-dioxane. *J. Struct. Chem.*, **1970**, 11(1), 61–64. <https://doi.org/10.1007/bf00743908>
34. X. Tian, T. Pape, N.W. Mitzel. Crystal structure of germanium(II) dichloride solvated by tetrahydrofuran. *Heteroat. Chem.*, **2005**, 16, 361. <https://doi.org/10.1002/hc.20105>
35. P. Pyykkö. Relativistic theory of nuclear spin-spin coupling in molecules. *Chem. Phys.*, **1977**, 289. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(77\)87013-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(77)87013-4)
36. P. Pyykkö. Relativistic effects in chemistry: more common than you thought. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2012**, 63, 45. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143755>
37. E. Clementi, D.L. Raimondi. Atomic screening constants from SCF functions. *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2686. <https://doi.org/10.1063/1.1733573>
38. J.C. Slater. Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, **1930**, 36, 57. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57>
39. J.P. Desclaux. Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with Z = 1 to Z = 120. *At. Data Nucl. Data Tables*, **1973**, 12, 311. [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(73\)90020-X](https://doi.org/10.1016/0092-640X(73)90020-X)
40. F.E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser. N,N'-bis(2,2-dimethylpropyl)benzimidazolin-2-ylidene: a stable nucleophilic carbene derived from benzimidazole. *Chem. – Eur. J.*, **1995**, 5, 1931. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990604\)5:6<1931::AID-CHEM1931>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990604)5:6<1931::AID-CHEM1931>3.0.CO;2-M)
41. A.J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler. Imidazolylidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 14523. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(99\)00927-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(99)00927-8)
42. B. Gehrhus, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser. Synthesis, structures and oxidative addition reactions of new thermally stable silylenes; crystal structures of [(CH₂*t*-Bu)₂C₆H₄-1,2] and [(CH₂*t*-Bu)₂C₆H₄-1,2)(μ-*E*)₂ (*E* = Se or Te). *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 521(1–2), 211–220. [https://doi.org/10.1016/0022-328x\(96\)06361-9](https://doi.org/10.1016/0022-328x(96)06361-9)
43. B. Gehrhus, M.F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser. Synthesis, structures and reactions of new thermally stable silylenes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1931. <https://doi.org/10.1039/C39950001931>
44. L. Kong, J. Zhang, H. Song, C. Cui. N-aryl substituted heterocyclic silylenes. *Dalton Trans.*, **2009**, 28, 5444. <https://doi.org/10.1039/b905905a>
45. O. Kuhl, P. Lonnecke, J. Heinicke. Influence of anellation in unsaturated heterocyclic diaminogermyle. *Polyhedron*, **2001**, 2215. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00821-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00821-X)
46. C.A. Dodds, A.R. Kennedy, M.D. Spicer. N-heterocyclic germylenes: structural characterisation of some heavy analogues of the ubiquitous N-heterocyclic carbenes. *Heteroat. Chem.*, **2019**, 2019, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2019/9178371>

47. H. Braunschweig, B. Gehrhus, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert. Synthesis and characterisation of N,N-disubstituted 1,2-phenylenebis(amido)tin(II) compounds; X-ray structures of 1,2-C₆H₄[N(CH₂Bu)₂Sn]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, 621, 1922. <https://doi.org/10.1002/zaac.19956211115>
48. L.A. Leites, S.S. Bukalov, R.R. Aysin, A.V. Piskunov, M.G. Chegerev, V.K. Cherkasov, A.V. Zabula, R. West. Aromaticity of an unsaturated N-heterocyclic stannylene (HCRN)₂Sn^{II} as studied by optical spectra and quantum chemistry. Comparison in the series (HCRN)₂E^{II}, E = C, Si, Ge, Sn (R = *t*-Bu or Dip). *Organometallics*, **2015**, 34, 2278. <https://doi.org/10.1021/om501054t>
49. F.E. Hahn, D. Heitmann, T. Pape. Synthesis and characterization of stable N-heterocyclic plumbylenes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2008, 1039. <https://doi.org/10.1002/ejic.200701260>
50. R.R. Aysin, S.S. Bukalov, L.A. Leites, A.V. Zabula. Optical spectra, electronic structure and aromaticity of benzannulated N-heterocyclic carbene and its analogues of the type C₆H₄(NR)₂E: (E = Si, Ge, Sn, Pb). *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 8774. <https://doi.org/10.1039/c7dt00356k>
51. J.Y. Chen, M.D. Su. Theoretical investigations of the reactivities of saturated five-membered ring N-heterocyclic carbenes with heavier group 14 elements. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7898. <https://doi.org/10.1039/c1dt10054h>
52. K.V. Tsys, M.G. Chegerev, G.K. Fukin, A.G. Starikov, A.V. Piskunov. Low-valent oligogermanium amido-phenolate complex comprising a unique Ge₄ chain. *Mendeleev Commun.*, **2020**, 30, 205. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.03.025>
53. M.G. Chegerev, A.V. Piskunov, K.V. Tsys, A.G. Starikov, K. Jurkschat, E.V. Baranov, A.I. Stash, G.K. Fukin. Insight into the electron density distribution in an O,N-heterocyclic stannylene by high-resolution X-ray diffraction analysis. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 2019, 875. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801383>
54. K.V. Tsys, M.G. Chegerev, G.K. Fukin, A.V. Piskunov. Stable O,N-heterocyclic plumbylenes bearing sterically hindered *o*-amidophenolate ligands. *Mendeleev Commun.*, **2018**, 28, 527. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.026>
55. H.A. Bent. An appraisal of valence-bond structures and hybridization in compounds of the first-row elements. *Chem. Rev.*, **1961**, 61, 275. <https://doi.org/10.1021/cr60211a005>
56. I. Krummenacher, F. Breher. Two different products observed in the reaction of a bis(germylene) with molybdenum hydride [Mo(H)Cp(CO)₃]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, 965. <https://doi.org/10.1002/zaac.200500503>
57. I. Krummenacher, C. Oswald, H. Rügger, F. Breher. Cationic main group element cages of germanium(II) and tin(II) consisting of 3,5-di(*t*-butyl) substituted pyrazolyl ligands in the bridging position. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 2354. <https://doi.org/10.1002/zaac.200700237>
58. F.E. Hahn, A.V. Zabula, T. Pape, A. Hepp. Preparation and molecular structures of stable bis(germylenes) with pincer topology. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2007, 2405. <https://doi.org/10.1002/ejic.200700295>
59. A.V. Zabula, F.E. Hahn, T. Pape, A. Hepp. Preparation and coordination chemistry of bidentate benzimidazolone-2-germylenes. *Organometallics*, **2007**, 26, 1972. <https://doi.org/10.1021/om070054i>
60. F.E. Hahn, A.V. Zabula, T. Pape, A. Hepp. Benzannulated bisgermylenes — aggregation behavior and coordination chemistry. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 2397. <https://doi.org/10.1002/zaac.200800113>
61. M.V. Zabalov, M.A. Syroeshkin, B.N. Mankaev, S.V. Timofeev, M.P. Egorov, S.S. Karlov. Search for tetrylene structures that can exhibit catalytic activity: a quantum chemical approach. *Russ. Chem. Bull.*, **2021**, 6, 1075. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3186-3>
62. F.E. Hahn, A.V. Zabula, T. Pape, F. Hupka. Preparation and molecular structure of a cyclic bisgermylene with two lutidine bridging groups. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 1341. <https://doi.org/10.1002/zaac.200801421>
63. F.E. Hahn, M. C. Jahnke. Heterocyclic carbenes: synthesis and coordination chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2008**, 47, 3122. <https://doi.org/10.1002/anie.200703883>
64. C. Boehme, G. Frenking. Electronic structure of stable carbenes, silylenes, and germlylenes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2039. <https://doi.org/10.1021/ja9527075>
65. J. Heinicke, A. Oprea. Higher carbene homologues: naphtho[2,3d]-1,3,2k₂ attempted reduction of 2,2-dichloronaphtho[2,3-d]-1,3,2-diazasilole. *Heteroat. Chem.*, **1998**, 4, 439. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-1071\(1998\)9:4%3C439::AID-HC13%3E3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-1071(1998)9:4%3C439::AID-HC13%3E3.0.CO;2-S)
66. J. Heinicke, A. Oprea, M.K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulászi, T. Veszprémi. Unsymmetrical carbene homologues: isolable pyrido[b]-1,3,2λ²-diazasilole, -germole and -stannole and quantum-chemical comparison with unstable pyrido[c] isomers. *Chem. – Eur. J.*, **1998**, 4, 541. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19980310\)4:3<541::AID-CHEM541>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19980310)4:3<541::AID-CHEM541>3.0.CO;2-%23)
67. F. Ullah, G. Bajor, T. Veszprémi, P.G. Jones, J.W. Heinicke. Stabilization of unsymmetrically annelated imidazol-2-ylidenes with respect to their higher group 14 homologues by *n*- π -HOMO inversion. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2007**, 46, 2697. <https://doi.org/10.1002/anie.200604516>

68. R.R. Aysin, S.S. Bukalov, L.A. Leites, A.V. Lalov, K.V. Tsys, A.V. Piskunov. Aromaticity suppression by intermolecular coordination. optical spectra and electronic structure of heavy carbene analogues with an amidophenolate backbone. *Organometallics*, **2019**, *38*, 3174. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00434>
69. R.R. Aysin, S.S. Bukalov. Probing the aromaticity of unsaturated N-heterocyclic carbenes and their heavy analogues with the EDDB criterion. *Russ. Chem. Bull.*, **2021**, *4*, 706. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3140-4>
70. M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto. The first isolable dialkylsilylene. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9722. <https://doi.org/10.1021/ja9925305>
71. T. Abe, R. Tanaka, S. Ishida, M. Kira, T. Iwamoto. New isolable dialkylsilylene and its isolable dimer that equilibrate in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 20029. <https://doi.org/10.1021/ja310391m>
72. R. Tanaka, T. Iwamoto, M. Kira. Fused tricyclic disilenes with highly strained Si—Si double bonds: addition of a Si—Si single bond to a Si—Si double bond. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2006**, *45*, 6371. <https://doi.org/10.1002/anie.200602214>
73. P.J. Davidson, D.H. Harris, M.F. Lappert. Subvalent group 4B metal alkyls and amides. Part I. The synthesis and physical properties of kinetically stable bis[bis(trimethylsilyl)methyl]germanium(II), -tin(II), and -lead(II). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2268. <https://doi.org/10.1039/dt9760002268>
74. D.E. Goldberg, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, K.M. Thomas, A.J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B.E.R. Schilling. Subvalent group 4B metal alkyls and amides. Part 9. Germanium and tin alkene analogues, the dimetallenes M_2R_4 [$M = Ge$ or Sn , $R = CH(SiMe_3)_2$]: X-ray structures, molecular orbital calculations for M_2H_4 and trends in the series M_2R_4 . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2387. <https://doi.org/10.1002/chin.198714055>
75. P.J. Davidson, M.F. Lappert. Stabilisation of metals in a low co-ordinative environment using the bis(trimethylsilyl)methyl ligand; coloured Sn^{II} and Pb^{II} alkyls, $M[CH(SiMe_3)_2]_2$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 317. <https://doi.org/10.1039/c3973000317a>
76. D.H. Harris, M.F. Lappert. Monomeric, volatile bivalent amides of group IVB elements, $M(NR_2)_2$ and $M(NR_1R_2)_2$ ($M = Ge, Sn, or Pb$; $R_1 = Me, Si, R_2 = Me, C$). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 895. <https://doi.org/10.1039/c39740000895>
77. R. Hoffmann, R. Gleiter, F.B. Mallory. Non-least-motion potential surfaces. The dimerization of methylenes and nitroso compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 1460. <https://doi.org/10.1021/ja00709a002>
78. R.W. Alder, M.E. Blake, J.M. Oliva. Diaminocarbenes; calculation of barriers to rotation about $C_{carbene}-N$ bonds, barriers to dimerization, proton affinities, and ^{13}C NMR shifts. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 11200. <https://doi.org/10.1021/jp9934228>
79. H. Jacobsen, T. Ziegler. Nonclassical double bonds in ethylene analogues: influence of pauli repulsion on trans bending and π -bond strength. A density functional study. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 3667. <https://doi.org/10.1021/ja00088a001>
80. G. Trinquier, J.P. Malrieu. Nonclassical distortions at multiple bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5303. <https://doi.org/10.1021/ja00252a002>
81. K.W. Klinkhammer. Recent Advances in Structural Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds. In: *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds* / Ed. Z. Rappoport. John Wiley & Sons, **2002**, Vol. 2, 283. <https://doi.org/10.1002/0470857188.ch4>
82. A.V. Piskunov, K.V. Tsys, M.G. Chegerev, A.V. Cherkasov. Tin(II) complexes based on N-alkyl-substituted *o*-amidophenolate ligands: acid-base and redox transformations. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2019**, *45*(9), 626. <https://doi.org/10.1134/s1070328419090069>
83. M.G. Chegerev, A.V. Piskunov, A.V. Maleeva, G.K. Fukin, G.A. Abakumov. Multiple reactivity of snii-complexes bearing catecholate and *o*-amidophenolate ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, *2016*, 3813. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600501>
84. A.V. Piskunov, I.A. Aivaz'yan, G.K. Fukin, E.V. Baranov, A.S. Shavyrin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov. New tin(II) and tin(IV) amidophenolate complexes. *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, *9*, 612. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2006.03.012>
85. S. Fujimori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh. Stannabenzenylium: the first isolable tin-containing benzene derivative. *Chem. – Eur. J.*, **2018**, *24*, 17039. <https://doi.org/10.1002/chem.201804858>
86. M. Ghosh, S. Khan. N-heterocyclic silylenes in coinage metal chemistry: an account of recent advances. *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 10674. <https://doi.org/10.1039/d1dt01955d>
87. M.J. Krahfuss, U. Radius. N-heterocyclic silylenes as ambiphilic activators and ligands. *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 6752. <https://doi.org/10.1039/d1dt00617g>
88. C. Shan, S. Yao, M. Driess. Where silylene-silicon centres matter in the activation of small molecules. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, 6733. <https://doi.org/10.1039/d0cs00815j>

89. W. Yang, Y. Dong, H. Sun, X. Li. Progress in the preparation and characterization of silylene iron, cobalt and nickel complexes. *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 6766. <https://doi.org/10.1039/d1dt00523e>
90. L. Wang, Y. Li, Z. Li, M. Kira. Isolable silylenes and their diverse reactivity. *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 457, 214413. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214413>
91. N. Deak, D. Madec, G. Nemes. The role of monoanionic aryl pincer ligands in the stabilization of group 14 metallylenes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 2020, 2769. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000409>
92. J.D. Erickson, R.D. Riparetti, J.C. Fettinger, P.P. Power. Molecular zinc species with Ge—Zn and Sn—Zn bonds: a reversible insertion of a stannylene into a zinc—carbon bond. *Organometallics*, **2016**, 35, 2124. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00344>
93. M.L. McCrea-Hendrick, M. Bursch, K.L. Gullett, L.R. Maurer, J.C. Fettinger, S. Grimme, P.P. Power. Counter-intuitive interligand angles in the diaryls $E\{C_6H_3-2,6-(C_6H_2-2,4,6-t-Pr_3)_2\}_2$ ($E = Ge, Sn, \text{ or } Pb$) and Related Species: The role of London dispersion forces. *Organometallics*, **2018**, 37, 2075. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00225>
94. L.G. Perla, J.M. Kulenkampff, J.C. Fettinger, P.P. Power. Steric and electronic properties of the bulky terphenyl ligand Ar^{tBu6} ($Ar^{tBu6} = C_6H_3-2,6-(C_6H_2-2,4,6-t-Bu_3)_2$) and synthesis of its tin derivatives $Ar^{tBu6}SnCl$, $Ar^{tBu6}SnSn(H)_2Ar^{tBu6}$, and $Ar^{tBu6}SnSnAr^{tBu6}$: a new route to a distannyne via thermolysis of the asymmetric hydride $Ar^{tBu6}SnSn(H)_2Ar^{tBu6}$. *Organometallics*, **2018**, 37, 4048. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00624>
95. J. Schneider, C.P. Sindlinger, S.M. Freitag, H. Schubert, L. Wesemann. Diverse activation modes in the hydroboration of aldehydes and ketones with germanium, tin, and lead lewis pairs. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2017**, 56, 333. <https://doi.org/10.1002/anie.201609155>
96. C. Seow, M.L.B. Ismail, H.-W. Xi, Y. Li, K. H. Lim, C.-W. So. A bis(germyliumylidene)silver(I) complex dication. *Organometallics*, **2018**, 37, 1368. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00044>
97. A.R. Planells, A.E. Ferao. Accurate ring strain energies of unsaturated three-membered heterocycles with one group 13-16 element. *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 6459. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00067>
98. I. Purushothaman, S. De, P. Parameswaran. Different donor-acceptor interactions of carbene ligands in heteroleptic divalent group 14 compounds, LEL' ($E = C-Sn$; $L = N$ -heterocyclic carbene; $L' =$ cyclic alkyl(amino) carbene). *Chem. – Eur. J.*, **2018**, 24, 3816. <https://doi.org/10.1002/chem.201705719>
99. P. Vermeeren, M.T. Doppert, F.M. Bickelhaupt, T.A. Hamlin. How metallylenes activate small molecules. *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 4526. <https://doi.org/10.1039/d0sc05987k>
100. S.J. Grabowski. π -Hole tetrel bonds — Lewis acid properties of metallylenes. *Crystals*, **2022**, 12, 112. <https://doi.org/10.3390/cryst12010112>
101. W.A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner. Stable cyclic germanediyls («cyclogermylenes»): synthesis, structure, metal complexes, and thermolyses. *Angew. Chem.*, **1992**, 31, 1485. <https://doi.org/10.1002/anie.199214851>
102. W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess. Bis(silylenyl)- and bis(germylenyl)-substituted ferrocenes: synthesis, structure, and catalytic applications of bidentate silicon(II)-cobalt complexes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2012**, 51, 6167. <https://doi.org/10.1002/anie.201202175>
103. T. Sasamori. Ferrocenyl-substituted low-coordinated heavier group 14 elements. *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 8029. <https://doi.org/10.1039/d0dt01426e>
104. Y. Suzuki, T. Sasamori, J.D. Guo, N. Tokitoh. A redox-active bis(ferrocenyl)germylene and its reactivity. *Chem. – Eur. J.*, **2018**, 24, 364. <https://doi.org/10.1002/chem.201705598>
105. B. Nayyar, H. Alnasr, W. Hiller, K. Jurkschat. N-functionalized ferrocenes: subvalent group XIV element chlorides and tert-butyllithium-induced C—C bond cleavage under mild conditions. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2018**, 57, 5544. <https://doi.org/10.1002/anie.201800128>
106. J. Oetzel, N. Weyer, C. Bruhn, M. Leibold, B. Gerke, R. Pottgen, M. Maier, R.F. Winter, M.C. Holthausen, U. Siemeling. Redox-active N-heterocyclic germylenes and stannylenes with a ferrocene-1,1'-diyl backbone. *Chem. – Eur. J.*, **2017**, 23, 1187. <https://doi.org/10.1002/chem.201605074>
107. F. Walz, E. Moos, D. Garnier, R. Koppe, C.E. Anson, F. Breher. A redox-switchable germylene and its ligating properties in selected transition metal complexes. *Chem. – Eur. J.*, **2017**, 23, 1173. <https://doi.org/10.1002/chem.201605073>
108. N. Weyer, R. Guthardt, B.A. Correia Bicho, J. Oetzel, C. Bruhn, U. Siemeling. Stable N-heterocyclic germylenes of the type $[Fe\{\eta^5-C_5H_4\}NR\}_2Ge]$ and their oxidation reactions with sulfur, selenium, and diphenyl diselenide. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2019**, 645, 188. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800449>
109. U. Siemeling, R. Guthardt, J. Oetzel, J.I. Schweizer, C. Bruhn, R. Langer, M. Maurer, J. Vicha, P. Shestakova, M.C. Holthausen. Reactive dimerization of an N-heterocyclic plumbylene: CH activation with PbII. *Angew. Chem.*, **2019**, 58, 1387. <https://doi.org/10.1002/ange.201811559>

110. J. Böserle, M. Alonso, R. Jambor, A. Růžicka, L. Dostál. Synthesis and reactivity of a germylene stabilized by a boroguanidinate ligand. *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 19377. <https://doi.org/10.1039/c6ra01187j>
111. J. Böserle, R. Jambor, A. Růžicka, L. Dostál. Insertion of the N,B,N-chelated germylene into P—Cl bond(s) in selected chlorophosphines. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, *855*, 44. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.12.018>
112. J. Boserle, G. Zhigulin, S. Ketkov, R. Jambor, A. RuZicka, L. Dostal. Diverse reactivity of a boroguanidinato germylene toward organic pseudohalides. *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 14880. <https://doi.org/10.1039/c8dt03357a>
113. N. Del Rio, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Hashizume, D. Lutters, T. Muller, T. Kato. A stable heterocyclic amino(phosphanylidene-sigma(4)-phosphorane) germylene. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2016**, *55*, 4753. <https://doi.org/10.1002/anie.201511956>
114. N. Del Rio, M. Lopez-Reyes, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Lutters, T. Muller, T. Kato. N,P-heterocyclic germylene/B(C6F5)3 adducts: a Lewis pair with multi-reactive sites. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2016**, *56*, 1365. <https://doi.org/10.1002/anie.201610455>
115. K.V. Arsenyeva, I.V. Ershova, M.G. Chegerev, A.V. Cherkasov, R.R. Aysin, A.V. Lalov, G.K. Fukin, A.V. Piskunov. Reactivity of O,N-heterocyclic germylene and stannylene towards μ -dithio-bis(tricarbonyliron). *J. Organomet. Chem.*, **2020**, *927*, 121524. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121524>
116. K.V. Arsenyeva, K.I. Pashanova, O.Y. Trofimova, I.V. Ershova, M.G. Chegerev, A.A. Starikova, A.V. Cherkasov, M.A. Syroeshkin, A.Y. Kozmenkova, A.V. Piskunov. O,N-heterocyclic germylenes as efficient catalysts for hydroboration and cyanosilylation of benzaldehyde. *New J. Chem.*, **2021**, *45*, 11758. <https://doi.org/10.1039/d1nj01644j>
117. K.V. Arsenyeva, A.V. Klimashevskaya, M.A. Zhrebtsov, M.G. Chegerev, A.V. Cherkasov, I.A. Yakushev, A.V. Piskunov. Redox-active germylene based on 2,4,6,8-tetra-tert-butylphenoxazin-1-one: synthesis, structure, and chemical properties. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2022**, *48*, 464. <https://doi.org/10.1134/S1070328422070016>
118. J.A. Kelly, M. Juckel, T.J. Hadlington, I. Fernandez, G. Frenking, C. Jones. Synthesis and reactivity studies of amido-substituted germanium(I)/tin(I) dimers and clusters. *Chem. – Eur. J.*, **2019**, *25*, 2773. <https://doi.org/10.1002/chem.201804770>
119. W.D. Woodul, E. Carter, R. Muller, A.F. Richards, A. Stasch, M. Kaupp, D.M. Murphy, M. Driess, C. Jones. A neutral, monomeric germanium(I) radical. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10074. <https://doi.org/10.1021/ja204344e>
120. C. Jones, S.J. Bonyhady, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch. Preparation, characterization, and theoretical analysis of group 14 element(I) dimers: a case study of magnesium(I) compounds as reducing agents in inorganic synthesis. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 12315. <https://doi.org/10.1021/ic200682p>
121. J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones. A digermene with a Ge–Ge single bond that activates dihydrogen in the solid state. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 18622. <https://doi.org/10.1021/ja209215a>
122. D. Nieder, L. Klemmer, Y. Kaiser, V. Huch, D. Scheschkewitz. Isolation and reactivity of a digerma analogue of vinylolithiums: a lithium digermenide. *Organometallics*, **2017**, *37*, 632. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00470>
123. W. Wang, S. Yao, C. Wullen, M. Driess. A cyclopentadienide analogue containing divalent germanium and a heavy cyclobutadiene-like dianion with an unusual Ge₄ core. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9640. <https://doi.org/10.1021/ja802502b>
124. K. Suzuki, Y. Numata, N. Fujita, N. Hayakawa, T. Tanikawa, D. Hashizume, K. Tamao, H. Fueno, K. Tanaka, T. Matsuo. A stable free tetragermacyclobutadiene incorporating fused-ring bulky EMind groups. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*(18), 2200–2203. <https://doi.org/10.1039/c7cc09443d>
125. H.-X. Yeong, H.-W. Xi, Y. Li, S.B. Kunnappilly, B. Chen, K.-C. Lau, H. Hirao, K.H. Lim, C.-W. So. Zwitterionic base-stabilized digermadistannacyclobutadiene and tetragermacyclobutadiene. *Chem. – A Eur. J.*, **2013**, *19*(43), 14726–14731. <https://doi.org/10.1002/chem.201300447>
126. N.O. Druzhkov, G.G. Kazakov, A.S. Shavyrin, E.V. Baranov, E.N. Egorova, A.V. Piskunov, G.A. Abakumov. Stabilization of low valent 14 group metal complexes by 9,10-diamidophenanthrene ligand. *Inorg. Chem. Comm.*, **2018**, *90*, 92. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.02.009>
127. X. Lu, H. Cheng, Y. Meng, X. Wang, L. Hou, Z. Wang, S. Chen, Y. Wang, G. Tan, A. Li, W. Wang. A two-coordinate neutral germylene supported by a β -diketiminato ligand in the radical state. *Organometallics*, **2017**, *36*, 2706. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00400>
128. V.A. Dodonov, O.A. Kushnerova, D.A. Razborov, E.V. Baranov, E.A. Ulivanova, A.N. Lukoyanov, I.L. Fedushkin. Stannylenes based on neutral, anionic, and dianionic 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene. *Russ. Chem. Bull.*, **2022**, *71*(2), 322–329. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3414-5>

129. A.V. Piskunov, I.A. Aivaz'yan, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov. New paramagnetic N-heterocyclic stannylenes: An EPR study. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 1531. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.11.064>
130. G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov, A.V. Piskunov, N.O. Druzhkov. EPR spectra of paramagnetic stannylenes, derivatives of 1-chloro-1-stanna-2,5-diaza-3-cyclopentene. *Dokl. Chem.*, **2004**, *399*, 223. <https://doi.org/10.1023/B:DOCH.0000048083.43834.4d>
131. H. Sugimoto, M. Yano, K. Sato, M. Miyanishi, K. Sugisaki, Y. Shiota, A. Kaga, K. Yoshizawa, S. Itoh. Tin(II)-nitrene radical complexes formed by electron transfer from redox-active ligand to organic azides and their reactivity in C(sp₃)—H activation. *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 18603. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02806>
132. B.A. Clough, S. Mellino, E. Clot, P. Mountford. New scandium borylimido chemistry: synthesis, bonding, and reactivity. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 11165. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05405>
133. B.A. Clough, S. Mellino, A.V. Protchenko, M. Slusarczyk, L.C. Stevenson, M.P. Blake, B. Xie, E. Clot, P. Mountford. New titanium borylimido compounds: synthesis, structure, and bonding. *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 10794. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01831>
134. T.J. Hadlington, J.A. Abdalla, R. Tirfoin, S. Aldridge, C. Jones. Stabilization of a two-coordinate, acyclic diaminosilylene (ADASi): completion of the series of isolable diaminotetrylenes, E(NR₂)₂ (E = group 14 element). *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 1717. <https://doi.org/10.1039/c5cc09673a>
135. Y.K. Loh, L. Ying, M.A. Fuentes, D.C.H. Do, S. Aldridge. An N-heterocyclic boryloxy ligand isoelectronic with N-heterocyclic imines: access to an acyclic dioxysilylene and its heavier congeners. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2019**, *58*, 4847. <https://doi.org/10.1002/anie.201812058>
136. L. Kristinsdottir, N.L. Oldroyd, R. Grabiner, A.W. Knights, A. Heilmann, A.V. Protchenko, H. Niu, E.L. Kolychev, J. Campos, J. Hicks, K.E. Christensen, S. Aldridge. Synthetic, structural and reaction chemistry of N-heterocyclic germylene and stannylene compounds featuring N-boryl substituents. *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 11951. <https://doi.org/10.1039/c9dt02449b>
137. S. Krupski, C. Schulte to Brinke, H. Koppetz, A. Hepp, F.E. Hahn. Protic N-heterocyclic germylenes and stannylenes: synthesis and reactivity. *Organometallics*, **2015**, *34*, 2624. <https://doi.org/10.1021/om5012616>
138. E.M.B. Moos, W. Feuerstein, F. Krämer, F. Breher. A metal-containing N-heterocyclic germylene based on an oxalamidine framework. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2018**, *644*, 1115. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800298>
139. R.J. Schwamm, C.A. Randow, A. Mouchfiq, M.J. Evans, M.P. Coles, J.R. Fulton. Synthesis of heavy N-heterocyclic tetrylenes: influence of ligand sterics on structure. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, *2021*, 3466. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100447>
140. L. Alvarez-Rodriguez, J. Brugos, J.A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, E. Perez-Carreno, D. Polo. Synthesis and initial transition metal chemistry of the first PGeP pincer-type germylene. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 893. <https://doi.org/10.1039/c6cc09283g>
141. L. Álvarez-Rodríguez, J. Brugos, J.A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño. From a diphosphanegermylene to nickel, palladium, and platinum complexes containing germyl PGeP pincer ligands. *Chem. – Eur. J.*, **2017**, *23*, 15107. <https://doi.org/10.1002/chem.201702629>
142. T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nattinen, M. Nieger. The transfer of tin and germanium atoms from N-heterocyclic stannylenes and germylenes to diazadienes. *Chem. – Eur. J.*, **2006**, *12*, 1162. <https://doi.org/10.1002/chem.200500576>
143. T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger. Tin analogues of arduengo carbenes: synthesis of 1,3-diazastannoles and transfer of sn atoms between a diazastannole and a diazadiene. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2002**, *41*, 1888. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020603\)41:11<1888::AID-ANIE1888>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1888::AID-ANIE1888>3.0.CO;2-O)
144. J.P. Charmant, M.F. Haddow, F.E. Hahn, D. Heitmann, R. Frohlich, S.M. Mansell, C.A. Russell, D.F. Wass. Synthesis and structural characterization of tin analogues of N-heterocyclic carbenes. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 6055. <https://doi.org/10.1039/b808717b>
145. S.M. Mansell, R.H. Herber, I. Nowik, D.H. Ross, C.A. Russell, D.F. Wass. Coordination chemistry of N-heterocyclic stannylenes: a combined synthetic and Mossbauer spectroscopy study. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2252. <https://doi.org/10.1021/ic101920x>
146. T. Bischof, K.J. Evans, M.F. Haddow, S.M. Mansell. An indenide-tethered N-heterocyclic stannylene. *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.*, **2020**, *76*, 254. <https://doi.org/10.1107/S205698902000047X>
147. J.A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, L. Gonzalez-Alvarez. Facile cyclometallation of a mesitylsilylene: synthesis and preliminary catalytic activity of iridium(III) and iridium(V) iridasilacyclopentenes. *Chem Commun.*, **2017**, *53*, 10275. <https://doi.org/10.1039/c7cc04832g>
148. J.A. Cabeza, J.M. Fernandez-Colinas, P. Garcia-Alvarez, L. Gonzalez-Alvarez, E. Perez-Carreno. Mesityl(amidinato)tetrylenes as ligands in iridium(I) and iridium(III) complexes: silicon versus germanium and

- simple kappa(1)-coordination versus cyclometallation. *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 10996. <https://doi.org/10.1039/c9dt01853k>
149. S. Pahar, S. Karak, M. Pait, K.V. Raj, K. Vanka, S.S. Sen. Access to silicon(II)— and germanium(II)— indium compounds. *Organometallics*, **2018**, 37, 1206. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00093>
150. T. Chlupatý, Z. Růžičková, M. Horáček, M. Alonso, F. De Proft, H. Kampová, J. Brus, A. Růžicka. Oxidative additions of homoleptic tin(II) amidinate. *Organometallics*, **2015**, 34, 606. <https://doi.org/10.1021/om501074m>
151. T. Chlupatý, Z. Růžičková, M. Horáček, J. Merna, M. Alonso, F. De Proft, A. Růžicka. Reactivity of tin(II) guanidinate with 1,2- and 1,3-diones: oxidative cycloaddition or ligand substitution? *Organometallics*, **2014**, 34, 2202. <https://doi.org/10.1021/om500873a>
152. I.Y. Ahmet, M.S. Hill, P.R. Raithby, A.L. Johnson. Tin guanidinato complexes: oxidative control of Sn, SnS, SnSe and SnTe thin film deposition. *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 5031. <https://doi.org/10.1039/C8DT00773J>
153. I.Y. Ahmet, J.R. Thompson, A.L. Johnson. Oxidative addition to SnII guanidinate complexes: precursors to tin(II) chalcogenide nanocrystals. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 2018, 1670. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800071>
154. N. Sen, S. Pal, V.V. Khade, S. Khan. Cyclic four-membered stanna thio and seleno compounds from 2-amino-pyridinato stannylenes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 2019, 4450. <https://doi.org/10.1002/ejic.201901048>
155. A. Karmakar, S. Hazra, G.M.D.M. Rúbio, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro. Packing polymorphism in 3-amino-2-pyrazinecarboxylate based tin(II) complexes and their catalytic activity towards cyanosilylation of aldehydes. *New J. Chem.*, **2018**, 42, 17513. <https://doi.org/10.1039/c8nj03805h>
156. L. Wang, S.C. Rosca, V. Poirier, S. Sinbandhit, V. Dorcet, T. Roisnel, J.F. Carpentier, Y. Sarazin. Stable divalent germanium, tin and lead amino(ether)-phenolate monomeric complexes: structural features, inclusion heterobimetallic complexes, and ROP catalysis. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 4268. <https://doi.org/10.1039/c3dt51681d>
157. L. Álvarez-Rodríguez, J.A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo. The transition-metal chemistry of amidinatosilylenes, -germylenes and -stannylenes. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 300, 1. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.04.008>
158. B. Raghavendra, K. Bakthavachalam, T. Das, T. Roisnel, S.S. Sen, K. Vanka, S. Ghosh. Transmetallation vs adduct: diverse reactivity of N,O-ketiminato germylene with [Cp*MC₂]₂ (M = Rh or Ir; Cp* = η⁵-C₅Me₅) and MCl₅ (M = Nb and Ta). *J. Organomet. Chem.*, **2020**, 911, 121142. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121142>
159. K. Bakthavachalam, S. Dutta, A.C.B. Raghavendra, A. Haridas, S.S. Sen, D. Koley, S. Ghosh. Cyclometallation of a germylene ligand by concerted metalation-deprotonation of a methyl group. *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 15835. <https://doi.org/10.1039/c8dt03166e>
160. H.-M. Kao, S.-M. Ho, I. C. Chen, P.-C. Kuo, C.-Y. Lin, C.-Y. Tu, C.-H. Hu, J.-H. Huang, G.-H. Lee. Synthesis and structures of three, four, and six-coordinate monomeric tin(II) and tin(IV) compounds containing η²-ketiminate ligands. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 2792. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.02.002>
161. Y. Gao, Y. Yang, W. Zheng, Y. Su, X. Zhang, H.W. Roesky. Germanium and tin monoxides trapped by oxophilic germylene and stannylene ligands. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 10220. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00918>
162. H. Wang, Z. Xie. Synthesis, structure, and reactivity of carboranyl-supported germylenes: approaching germanones. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 2017, 4430. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700496>
163. C. Mohapatra, L.T. Scharf, T. Scherpf, B. Mallick, K.-S. Feichtner, C. Schwarz, V.H. Gessner. Isolation of a diylide-stabilized stannylene and germylene: enhanced donor strength through coplanar lone pair alignment. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2019**, 58, 7459. <https://doi.org/10.1002/ange.201902831>
164. C. Förster, P.M. Becker, K. Heinze. A ferrocenyl amino substituted stannylene as an intramolecular Fe→Sn Lewis adduct. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2018**, 644, 1057. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800269>
165. M. Aman, L. Dostál, Z. Růžičková, S. Mebs, J. Beckmann, R. Jambor. Ambiguous role of N→Sn coordinated stannylene: Lewis base or acid? *Organometallics*, **2019**, 38, 816. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00816>
166. M. Aman, O. Mrózek, L. Dostál, Z. Růžičková, R. Jambor. Stabilization of two coordinate tetrylene by borylamide ligand. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 872, 1. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.07.020>
167. C. Seow, H.-W. Xi, Y. Li, C.-W. So. Synthesis of a germylidenide anion from the C—C bond activation of a bis(germylene). *Organometallics*, **2016**, 35, 1060. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b01001>

168. T. Janes, P. Zatsepin, D. Song. Reactivity of heavy carbene analogues towards oxidants: a redox active ligand-enabled isolation of a paramagnetic stannylene. *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 3090. <https://doi.org/10.1039/c7cc00837f>
169. Y. Wu, C. Shan, Y. Sun, P. Chen, J. Ying, J. Zhu, L.L. Liu, Y. Zhao. Main group metal-ligand cooperation of N-heterocyclic germylene: an efficient catalyst for hydroboration of carbonyl compounds. *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 13799. <https://doi.org/10.1039/c6cc08147a>
170. T. Zoller, C. Dietz, F. Winter, R. Pottgen, S. I. Gorelsky, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat. Rational syntheses and serendipity: complexes $[\text{LSnPtCl}_2(\text{SMe}_2)]_2$, $[\{\text{LSnPtCl}(\text{SMe}_2)\}_2\text{SnCl}_2]$, $[(\text{LSn})_3(\text{PtCl}_2)(\text{PtClSnCl})\{\text{LSn}(\text{Cl})\text{OH}\}]$, and $[\text{O}(\text{SnCl})_2(\text{SnL})_2]$ with $\text{L} = \text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2$. *Chem. – Eur. J.*, **2018**, 24, 5551. <https://doi.org/10.1002/chem.201703520>
171. A. Ceriotti, M. Daghetta, S. El Afefey, A. Ienco, G. Longoni, G. Manca, C. Mealli, S. Zacchini, S. Zarra. Electronic stabilization of trigonal bipyramidal clusters: the role of the Sn(II) ions in $[\text{Pt}_5(\text{CO})_5\{\text{Cl}_2\text{Sn}(\mu\text{-OR})\text{SnCl}_2\}_3]^{3-}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{tPr}$). *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 12553. <https://doi.org/10.1021/ic201519j>
172. F. Krämer, M.S. Luff, U. Radius, F. Weigend, F. Breher. Non-ligated N-eterocyclic tetrylenes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 35, 3591. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100446>
173. S.S. Karlov, G.S. Zaitseva, M.P. Egorova. Tetrylenes based on tri- and tetradentate ONO-, NNO-, NNN-, and ONNO-type ligands: synthesis, structure, and reactivity. *Russ. Chem. Bull.*, **2019**, 68, 1129. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2532-1>
174. K.V. Zaitsev, V.S. Cherepakhin, A.V. Churakov, A.S. Peregudov, B.N. Tarasevich, M.P. Egorov, G.S. Zaitseva, S.S. Karlov. Extending the family of stable heavier carbenes: new tetrylenes based on N,N,O-ligands. *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, 443, 91. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.12.025>
175. B.N. Mankaev, K.V. Zaitsev, E.A. Kuchuk, M.V. Vershinina, G.S. Zaitseva, M.P. Egorov, S.S. Karlov. New tetrylenes based on substituted diethylenetriamines: synthesis and use as initiators for ϵ -caprolactone polymerization. *Russ. Chem. Bull.*, **2019**, 68, 389. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2397-3>
176. K.V. Zaitsev, O.K. Poleshchuk. Insertion of germylenes into Ge—X bonds giving molecular oligogermenes: theory and practice. *Monatsh. Chem.*, **2019**, 150, 1773. <https://doi.org/10.1007/s00706-019-02495-3>
177. K.V. Zaitsev, E.A. Kuchuk, A.V. Churakov, G.S. Zaitseva, M.P. Egorov, S.S. Karlova. Germylenes and stannylenes based on aminobisphenolate ligands: insertion into the C—Br bond. *Russ. Chem. Bull.*, **2017**, 66, 622. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1782-z>
178. K.V. Zaitsev, E.A. Kuchuk, A.V. Churakov, M.A. Navasardyan, M.P. Egorov, G.S. Zaitseva, S.S. Karlov. Synthesis and structural characterization of low-valent group 14 metal complexes based on aminobisphenol ligands. *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 461, 213. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.02.024>
179. B.N. Mankaev, K.V. Zaitsev, V.S. Timashova, G.S. Zaitseva, M.P. Egorov, S.S. Karlov. Tetrylenes based on 1,10-phenanthroline-containing diol: the synthesis and application as initiators of ϵ -caprolactone polymerization. *Russ. Chem. Bull.*, **2018**, 67, 542. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2108-5>
180. K.V. Arsenyeva, A.V. Klimashevskaya, K.I. Pashanova, O.Y. Trofimova, M.G. Chegerev, A.A. Starikova, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin, I.A. Yakushev, A.V. Piskunov. Stable heterocyclic stannylene: the metal, ligand-centered reactivity, and effective catalytic hydroboration of aldehydes. *Appl. Organomet. Chem.*, **2022**, 36, e6593. <https://doi.org/10.1002/aoc.6593>
181. K.V. Tsys, M.G. Chegerev, K.I. Pashanova, A.V. Cherkasov, A.V. Piskunov. Synthesis and reactivity of monomeric stannylene supported by the new tetradentate O,N,N,N-chelating ligand. *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, 490, 220. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.03.024>
182. R. Gordon. Chemical vapor deposition of coatings on glass. *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, 81. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00198-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00198-1)
183. Y.S. Lee, J. Heo, S.C. Siah, J.P. Mailoa, R.E. Brandt, S.B. Kim, R.G. Gordon, T. Buonassisi. Ultrathin amorphous zinc-tin-oxide buffer layer for enhancing heterojunction interface quality in metal-oxide solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 2112. <https://doi.org/10.1039/c3ee24461j>
184. A. Rosental, A. Tarre, A. Gerst, J. Sundqvist, A. Hårsta, A. Aidla, J. Aarik, V. Sammelselg, T. Uustare. Gas sensing properties of epitaxial SnO₂ thin films prepared by atomic layer deposition. *Sens. Actuators., B*, **2003**, 93, 552. [https://doi.org/10.1016/s0925-4005\(03\)00236-3](https://doi.org/10.1016/s0925-4005(03)00236-3)
185. S.M. George, J.H. Nam, G.Y. Lee, J.H. Han, B.K. Park, C.G. Kim, D.J. Jeon, T.-M. Chung. N-alkoxy carboxamide stabilized tin(II) and germanium(II) complexes for thin-film applications. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 2016, 5539. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600884>
186. J.H. Han, Y.J. Chung, B.K. Park, S.K. Kim, H.-S. Kim, C.G. Kim, T.-M. Chung. Growth of p-type tin(II) monoxide thin films by atomic layer deposition from bis(1-dimethylamino-2-methyl-2-propoxy)tin and H₂O. *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 6088. <https://doi.org/10.1021/cm503112v>

187. N. Huster, D. Zanders, S. Karle, D. Rogalla, A. Devi. Additive-free spin coating of tin oxide thin films: synthesis, characterization and evaluation of tin β -ketoiminates as a new precursor class for solution deposition processes. *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 10755. <https://doi.org/10.1039/D0DT01463J>
188. J. Tupala, M. Kemell, M. Mattinen, K. Meinander, S. Seppälä, T. Hatanpää, J. Räsänen, M. Ritala, M. Leskelä. Atomic layer deposition of tin oxide thin films from bis[bis(trimethylsilyl)amino]tin(II) with ozone and water. *J. Vac. Sci. Technol.*, **2017**, 35, 041506. <https://doi.org/10.1116/1.4984279>
189. S. Praban, S. Yimthachote, J. Kiriratnikom, S. Chotchatchawankul, J. Tantirungrotechai, K. Phomphrai. Synthesis and characterizations of bis(phenoxy)-amine tin(II) complexes for ring-opening polymerization of lactide. *J. Polym. Sci.*, **2019**, 57, 2104. <https://doi.org/10.1002/pola.29479>
190. R.D. Rittinghaus, J. Tremmel, A. Růžička, C. Conrads, P. Albrecht, A. Hoffmann, A.N. Ksiazkiewicz, A. Pich, R. Jambor, S. Herres-Pawlis. Undiscovered potential: Ge catalysts for lactide polymerization. *Chem. – Eur. J.*, **2020**, 26, 212. <https://doi.org/10.1002/chem.201903949>
191. N. Sen, S. Khan. Heavier tetrylenes as single site catalysts. *Chem. Asian J.*, **2021**, 16, 705. <https://doi.org/10.1002/asia.202100038>