

**Н-АРИЛОКСИ-β-КЕТОИМИНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
ГЕРМАНИЯ(II) И ОЛОВА(II): ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ
И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОБОРИРОВАНИЯ****К.В. Арсеньева¹, А.В. Климашевская¹, И.А. Якушев²,
П.В. Дороватовский³, А.В. Пискунов¹**¹*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: pial@iomc.ras.ru²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
E-mail: cs68@mail.ru³*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
E-mail: paulgemini@mail.ru*Статья поступила*
27.04.2026*С доработки*
13.05.2026*Принята к публикации*
14.05.2026

Гибридный тридентатный N-фенокси-β-кетоиминатный лиганд (PacNacH₂) впервые использован для получения низковалентных производных элементов 14-й группы, что позволило синтезировать и охарактеризовать стабильные в отсутствии кислорода и влаги воздуха соединения олова(II) (PacNacSn) и германия(II) (PacNacGe). По данным рентгеноструктурных исследований установлено, что комплекс олова PacNacSn представляет собой димер, сформированный за счет дополнительных межмолекулярных контактов Sn—O. В ходе каталитических тестов синтезированные тетрилены продемонстрировали высокую каталитическую активность в реакциях гидроборирования бензальдегида пинаколбораном (HBPin) в мягких условиях и при загрузке катализатора до 0.1 мол. %.

DOI: 10.26902/JSC_id170719
EDN: XYCQFY**Ключевые слова:** гермилен, станнилен, гидроборирование, *o*-аминофенол, β-кетимин, PCA.**ВВЕДЕНИЕ**

Химия тяжелых аналогов карбенов прошла путь от области, представляющей преимущественно синтетический интерес, до направления, имеющего практическое применение в органическом синтезе [1–7]. Тяжелые аналоги карбенов все чаще используются в качестве донорных лигандов в низковалентных соединениях элементов главных подгрупп [8–14], а также в комплексах переходных металлов [15–19]. При этом синтез соединений, содержащих двухвалентные кремний, германий или олово, требует тщательного подбора лигандного окружения [20]. Занимающие значительный объем в координационной сфере металла и блокирующие возможные пути деструкции, стерически объемные лиганды часто применяются для повышения кинетической стабильности карбенов и их тяжелых родственных соединений и аналогов. Наиболее распространены в химии низковалентных элементов 14-й группы среди бидентатных лигандов, включающих донорные атомы азота с объемными заместителями, β-дикетиминатные, широко известные под названием «паспас» и являющиеся дииминовыми аналогами ацетилацетонатных

лигандов «асас» (схема 1). Описано множество вариаций таких лигандов в зависимости от заместителей при атомах азота, и на их основе синтезирована обширная серия металлокомплексов [21, 22]. Дополнительную стабилизацию комплексам с высокорекреакционноспособными центрами придает использование пинцерных лигандов, которые зарекомендовали себя как универсальные вспомогательные и в координационной химии, и в катализе, поскольку позволяют тонко настраивать активность и селективность металлических катализаторов [23–25]. В этом контексте интерес к β -дикетиминатным лигандам возрастает, область их применения распространяется от неорганической химии до катализа, процессов химического осаждения из газовой фазы (CVD) и технологии нанесения покрытий погружением [21, 26–28]. В структуру β -дикетиминатного остова вносятся ряд модификаций с целью создания пинцерных структур [29, 30]. При этом чаще всего исследователи ограничиваются введением нейтральных донорных групп (эфиров или аминов) на азотсодержащие заместители β -дикетиминатного скелета [29, 31]. Ди- или трианионные полидентатные β -дикетиминатные лиганды, содержащие анионные амидные или алкоксидные фрагменты, оказываются востребованными для стабилизации металлических центров в высоких степенях окисления, однако примеры таких лигандов крайне немногочисленны [30, 32].

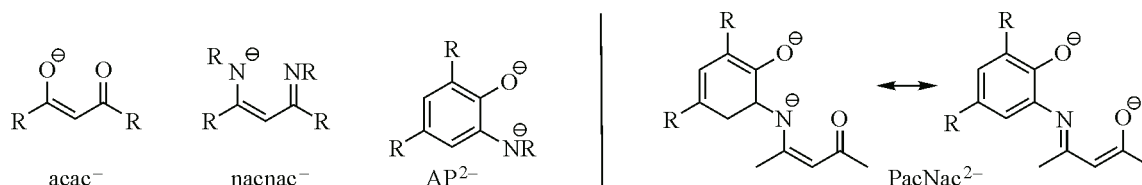


Схема 1. Наиболее распространенные бидентатные лиганды (слева) и β -дикетиминатный пинцерный лиганд, применяемый в настоящей работе (справа)

В отличие от β -дикетиминатов, классу β -кетоиминатных лигандов не уделено значительно-го внимания, что связано уменьшением стерической нагрузки вокруг металлического центра. В настоящей работе нами синтезированы и охарактеризованы два новых тетрилена (гермилена и станнилена) на основе тридентатного дианионного PacNacH_2 , сочетающего в себе фрагменты кетоиминатной и амидофенолятной (AP^{2-}) систем (схема 1). Изучены особенности их строения в кристаллической фазе, а также оценена каталитическая активность в реакциях гидроборирования бензальдегида.

Превращение карбонильных соединений в спирты представляет собой важный синтетический подход. Каталитическое гидросилилирование и гидроборирование – привлекательные альтернативы использованию газообразного водорода (пожароопасного и требующего повышенного давления) или традиционных гидридных восстановителей на основе металлов, поскольку протекают в мягких условиях. Примечательно, что, несмотря на широкое распространение каталитического гидросилилирования, каталитическое гидроборирование карбонильных соединений находится на этапе развития [33]. Поскольку силильные и борильные группы служат ортогональными защитными группами для спиртов, прогресс в области каталитического гидроборирования существенно расширил бы синтетические возможности. Гидроборирование связи $\text{C}=\text{O}$ органических субстратов с использованием экологичных реагентов – пинаколборана (HBpin) и катехолборана (HBcat) – успешно катализируется как d -металлами (Ti [34, 36], Zn [37, 38], Ru [39, 40]), так и соединениями p -элементов (Mg [41–43], P [44], Ga [45], Ge и Sn [46]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и исследованию химических превращений комплексов олова и германия проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Используемые в работе растворители очищали и обезвоживали согласно рекомендациям [47]. 4,6-Ди-*трет*-бутил-*о*-аминофенол получали в соответствии с ранее опубликованной синтетической процедурой [48]. Тетрилени Лапперта ($\text{E}(\text{Si}(\text{NMe}_3)_2)_2$, $\text{E} = \text{Sn}, \text{Ge}$) синтезированы согласно известной методике [49].

ИК спектры записаны при помощи «FSM1201 Fourier-IR» спектрометра в вазелиновом масле в кюветах из KBr в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Элементный анализ получен на анализаторе «Elementar Vario El cube». Перед проведением элементного анализа и регистрацией спектральных характеристик кристаллические образцы синтезированных соединений высушивали от остатков кристаллизационных растворителей в течение 4 ч при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в динамическом вакууме ($\approx 10^{-2}$ мм рт. ст.).

Квантово-химические расчеты методом функционала плотности (ТФП) с использованием функционала PBE0 [50] и полноэлектронного базиса для всех элементов Jorge-DZP-DKH [51] выполнены в программном комплексе Gaussian09 [52]. Локализацию стационарных точек осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур. Отсутствие мнимых частот свидетельствует о том, что молекулы находятся в минимуме потенциальной энергии.

Данные рентгеновской дифракции для монокристалла PacNacSn получены на рентгеновском пучке станции «Белок» Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» (Москва, РФ) в режиме ф-сканирования с использованием CCD детектора «Rayonix SX165» при 100 К [53]. Первичное определение, уточнение параметров элементарной ячейки, интегрирование отражений, а так же поправка на поглощение интенсивности рефлексов произведены с помощью программного пакета XDS [54]. Структуру расшифровывали прямыми методами [55] и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 [56] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. В уточнении разупорядоченных молекул сольватного растворителя (пентана) применены ограничения на геометрические смещения атомов (инструкции DFIX, DANG, SADI) и их тепловые параметры (инструкции RIGU, SIMU, ISOR). Атомы водорода выявляли из карты разностной электронной плотности и уточняли без применения каких-либо ограничений. Расчеты выполнены с помощью пакета программ ShelXTL [55, 56] в среде обработки и визуализации структурных данных Olex2 [57].

Основные параметры эксперимента, решения и уточнения структуры: $\text{C}_{40.50}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}_2$, размер кристалла $0.420 \times 0.300 \times 0.027$ мм, $M = 876.28$ г/моль, кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 14.1007(14)$, $b = 17.1041(9)$, $c = 17.7198(10)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105.020(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4127.6(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1.410$ г/см³, $\mu = 1.447$ мм⁻¹, 28240 собранных отражений

Т а б л и ц а 1

Избранные длины связей и значения углов для комплекса PacNacSn

Расстояние	Длина связи, Å	Угол	Значение, град.
Sn1—O1	2.1555(17)	O1—Sn1—O4	81.80(7)
Sn1—O4	2.1832(16)	O1—Sn1—N1	83.30(7)
Sn1—N1	2.2474(19)	O4—Sn1—N1	105.13(7)
Sn1—O2	2.3463(17)	O1—Sn1—O2	134.55(6)
Sn2—O3	2.1581(18)	O4—Sn1—O2	71.82(6)
Sn2—O2	2.1845(16)	N1—Sn1—O2	69.37(7)
Sn2—N2	2.230(2)	O3—Sn2—O2	83.26(7)
Sn2—O4	2.3687(17)	O3—Sn2—N2	82.39(7)
O1—C1	1.295(3)	O2—Sn2—N2	104.15(7)
O2—C11	1.363(3)	O3—Sn2—O4	134.85(7)
O3—C20	1.291(3)	O2—Sn2—O4	71.36(6)
O4—C30	1.363(3)	N2—Sn2—O4	69.11(7)
N1—C4	1.317(3)		
N1—C6	1.430(3)		
N2—C23	1.324(3)		
N2—C25	1.421(3)		

($\theta_{\max} = 30.551^\circ$), из них 10593 независимых ($R_{\text{int}} = 0.0337$), 8599 с $I > 2\sigma(I)$, 526 уточняемых параметров, для $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0.0353$ и $wR_2 = 0.0922$, $\Delta\rho(\text{max} / \text{min}) = 0.781 / -1.013 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Избранные длины связей и значения углов для комплекса PacNacSn приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные и полные сведения о уточнении структуры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2542987, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Получение 4-((3,5-ди-*tert*-бутил-2-гидроксифенил)амино)пент-3-ен-2-она. Реакцию эквивалентных количеств 4,6-ди-*tert*-бутил-*o*-аминофенола (3 г, 0.0135 моль) и ацетилацетона (1.53 мл, 0.0135 моль) проводили в метаноле (30 мл) (схема 2) при кипячении раствора в течение 2 ч. После завершения реакции реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и затем выдерживали при -18°C . Через 12 ч целевой продукт PacNacH_2 выделяли фильтрованием в виде мелкокристаллического белого осадка. Выход: 3.84 г (94 %). Спектральные характеристики полученного соединения идентичны опубликованным ранее [58].

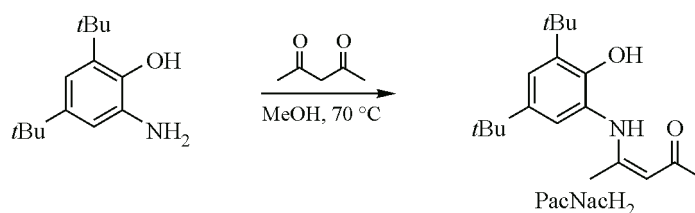


Схема 2. Синтез лиганда PacNacH_2

Синтез комплексов PacNacSn и PacNacGe , общая методика. К раствору PacNacH_2 (0.3 г, 0.99 ммоль) в 10 мл толуола при комнатной температуре добавляли раствор $\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ или $\text{Ge}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (0.43 г и 0.38 г соответственно, 0.99 ммоль) в толуоле, реакционная смесь при этом моментально приобретает ярко-оранжевый цвет. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем жидкую фазу удаляли при пониженном давлении, а желтый остаток растворяли в 7 мл пентана и хранили при -18°C для получения мелкокристаллических образцов соединений.

PacNacSn . Выход: 0.365 г (88 %). Вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Sn}$ (%): C 54.32, H 6.48, N 3.33. Найдено (%): C 54.69, H 6.76, N 3.19.

^1H (бензол- d_6 , 20°C , δ , м.д., J , Hz): 1.32 (s, 18H, *t*Bu); 1.71 (s, 18H, *t*Bu); 1.78 (s, 3H, Me); 1.98 (s, 3H, Me); 4.57 (s, 1H, $\text{C}=\text{CHCO}(\text{Me})$); 6.85 (d, 2H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.3$); 7.37 (d, 2H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.3$).

^{13}C (бензол- d_6 , 20°C , δ , м.д.): 31.4, 31.8 ($\text{CH}_3(\text{tBu})$); 25.7, 25.4 (C_{quat}); 29.1, 35.3 (Me); 101.6 ($\text{C}=\text{C}(\text{O})\text{Me}$), 119.2, 120.8 ($\text{C}-\text{N}$); 121.5, 136.7 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{tBu}$); 140.3, 140.9 ($\text{C}-\text{O}$).

^{119}Sn (бензол- d_6 , 20°C , δ , м.д.): -518.8 .

ИК спектр, (KBr, ν , cm^{-1}): 1760 сл., 1746 сл., 1584 с., 1557 ср., 1514 с., 1416 с., 1387 с., 1360 с., 1302 ср., 1271 ср., 1252 ср., 1233 с., 1202 ср., 1165 ср., 1125 ср., 1043 ср., 1015 ср., 984 ср., 936 ср., 918 сл., 891 сл., 874 ср., 826 ср., 777 ср., 752 ср., 717 ср., 652 сл., 636 сл., 619 сл., 522 ср., 513 ср., 484 сл.

PacNacGe . Выход: 0.296 г (80 %). Вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Ge}$ (%): C 61.01, H 7.28, N 3.74. Найдено (%): C 61.44, H 7.58, N 3.42.

^1H (бензол- d_6 , 20°C , δ , м.д., J , Hz): 1.30 (s, 18H, *t*Bu); 1.83 (s, 18H, *t*Bu); 1.91 (s, 3H, Me); 2.08 (s, 3H, Me); 5.17 (s, 1H, $\text{C}=\text{CHCO}(\text{Me})$); 6.69 (d, 2H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.3$); 7.54 (d, 2H, H_{AP} , $J_{\text{H,H}} = 2.3$).

^{13}C (бензол- d_6 , 20°C , δ , м.д.): 27.5, 29.4 ($\text{CH}_3(\text{tBu})$); 23.9, 24.4 (C_{quat}); 29.7, 33.3 (Me); 98.6 ($\text{C}=\text{C}(\text{O})\text{Me}$), 118.2, 122.1 ($\text{C}-\text{N}$); 127.4, 133.9 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{tBu}$); 148.3, 143.4 ($\text{C}-\text{O}$).

ИК спектр, (KBr, ν , cm^{-1}): 1582 ср., 1563 ср., 1518 с., 1437 ср., 1416 ср., 1361 ср., 1300 ср., 1281 ср., 1267 ср., 1232 с., 1203 ср., 1171 сл., 1126 сл., 1052 ср., 1021 с., 991 сл., 976 сл., 942 с., 919 ср., 870 ср., 833 с., 794 сл., 774 ср., 754 сл., 725 с., 674 с., 645 ср., 606 ср., 586 ср., 559 ср., 529 ср., 518 ср., 492 сл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Используемый гибридный тридентатный лиганд PacNacH_2 ранее уже был известен по работе [58]. Мы модифицировали опубликованную методику [58], что позволило повысить выход целевого продукта с 80 до 94 % и существенно сократить время реакции. Конденсация 4,6-ди-*tert*-бутил-*o*-аминофенола с ацетилацетоном в кипящем метаноле (схема 2) заканчивается в течение 2 ч. Последующее выдерживание реакционной смеси в течение 12 ч при -18°C позволяет выделить кристаллический аналитически чистый PacNacH_2 .

Комплексы германия и олова получали по реакции металлизации лиганда PacNacH_2 соответствующими тетриленами Лапперта (схема 3). Реакция между эквимольным количеством силиламидов олова или германия $\text{E}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ и PacNacH_2 в растворе толуола протекает количественно с образованием соответствующих станилена PacNacSn и гермилена PacNacGe . После концентрирования реакционной смеси производные олова(II) и германия(II) выделены в виде желтых твердых веществ, обладающих очень высокой растворимостью в большинстве органических растворителей. Монокристаллы станилена PacNacSn получены из раствора в пентане, при длительном хранении при -18°C . Все попытки получить монокристаллы гермилена в аналогичных условиях не имели успеха.

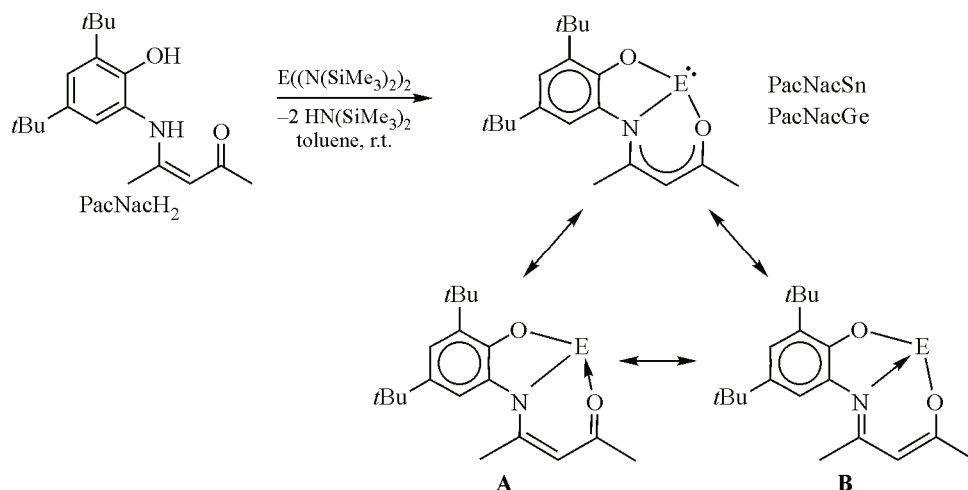


Схема 3. Получение тетриленов PacNacSn и PacNacGe

Исследование методом РСА монокристаллов позволило установить молекулярное и кристаллическое строение комплекса олова (рис. 1). По данным структурного исследования комплекс PacNacSn представляет собой димер, образованный за счет межмолекулярных контактов $\text{Sn}\cdots\text{O}$ с участием фенольных атомов кислорода. Необходимо отметить, что формирование димеров в кристаллическом состоянии достаточно распространенная ситуация для станиленов с родственными O,N-лигандами [59–65]. При этом для амидофенолятных комплексов олова(II), характеризующихся ковалентным связыванием азот–олово, превалирует димеризация посредством дополнительных $\text{Sn}\cdots\text{N}$ взаимодействий [62]. Последние уступают место димеризации через $\text{Sn}—\text{O}$ контакты лишь в случае сильно стерически загруженного атома азота [62]. В то же время соединения, содержащие донорно-акцепторную связь между азотным координационным сайтом и металлом, закономерно димеризуются за счет мостиковых кислородных атомов лигандов [63, 64]. Учитывая невысокую стерическую нагруженность азота в PacNacSn , димеризация через мостиковый кислородный атом свидетельствует в пользу имино-енолатной таутомерной формы В (схема 3) кетиминатного фрагмента лиганда. Об этом же говорит и соотношение длин связей в комплексе. Так, расстояние $\text{Sn}—\text{N}$ (2.230(2)–2.247(2) Å) существенно превышает величины ковалентных связей олово–азот в амидофенолятных производных $\text{Sn}(\text{II})$ [59, 62] и лежит в области значений, характерных для *o*-иминофенолятов металла [66]. Межатомные расстояния

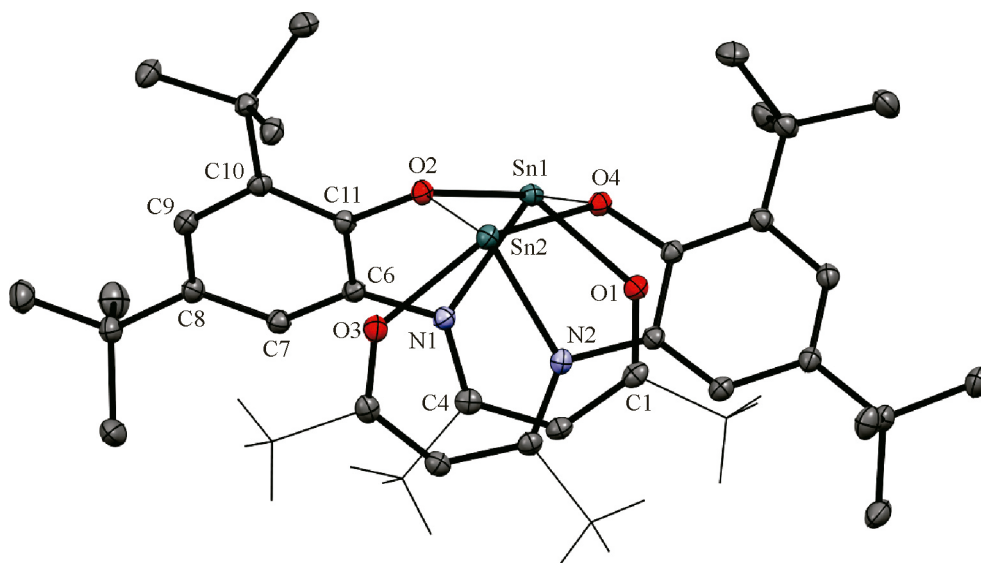


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса PacNacSn. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны

внутри кетиминатных фрагментов находятся в типичном диапазоне значений для подобного типа лигандов [67], а порядок чередования длинных и коротких связей также указывает на таутомерную форму В. Координационный полиэдр каждого из атомов олова описывается искаженной квадратной пирамидой. Основания пирамид сформированы тремя атомами кислорода и одним атомом азота, а сами полиэдры сдвоены между собой по общему ребру O2O4. Атомы металла в димере сближены на расстояние (3.645(3) Å) меньше двойного ван-дер-ваальсового радиуса атома олова (4.4 Å [68]). Дианионный ONO-лиганд не плоский – фенолятный и кетиминатный фрагменты образуют диэдральные углы 39.5° и 41.85°. Атомы олова Sn1 и Sn2 лежат в плоскости кетиминовых фрагментов (сумма углов в Sn1O1C1C3C4N1 составляет 717.56°, что близко к сумме углов в плоском шестиугольнике 720°); угол O1Sn1N1 составляет 83.29°, в то время как все остальные углы в данном фрагменте находятся в диапазоне 123.10–128.98°. Для иминофенолятного хелатного узла наблюдается конформация типа *конверта* – атом олова выходит из плоскости соответствующего пятичленного цикла на 1.35 Å. Длины связей C—O Å и C—N Å в хелатных фрагментах лежат в области значений, характерных для *o*-иминофенолятной формы лиганда [69–71]. Длины связей C—C в шестичленных циклах лежат в области 1.389(3)–1.416(3) Å и типичны для ароматических систем.

Распределение связей вокруг атомов металла в комплексе PacNacSn заслуживает отдельного внимания. Так, расстояния между атомами олова и фенолятными атомами кислорода (Sn2—O4 2.368(7) Å, Sn1—O2 2.346(3) Å) увеличены на 0.18–0.19 Å относительно схожего по строению димерного амидофенолятного комплекса олова(II) [62]. При этом длины связей формирующих димер – Sn2—O2 2.184(5) Å и Sn1—O4 2.183(2) Å – существенно короче и отвечают ковалентному связыванию по аналогии с работой [62]. Наименьшим расстоянием олово–кислород в исследуемом комплексе характеризуется связывание металла с кислородами кетиминатного фрагмента, длины связи лежат в диапазоне 2.155(5)–2.158(1) Å. Сравнивая их, можно сделать вывод, что ковалентное связывание наблюдается в случае Sn1—O1(O4) и Sn2—O3(O2), а контакты Sn2···O4, Sn1···O2 имеют донорно-акцепторную природу. Каждый из тридентатных лигандов проявляет мостиковый характер и формирует ковалентные связи с обоими атомами олова(II). Данная структура дополнительно стабилизируется внутримолекулярными взаимодействиями кислота–основание Льюиса, формируя таким образом биядерный кластер с ядром Sn₂O₂ (схема 4). В кристалле комплекса олова наблюдаются также слабые межмолекулярные контакты на расстояниях 3.563–3.608 Å, за счет взаимодействий между низковалентными металлическими центрами и кетиминатными фрагментами двух соседних димерных молекул.

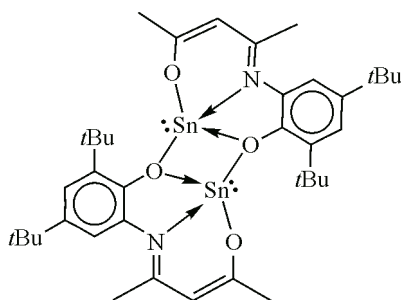


Схема 4. Схематическое изображение биядерной структуры для PacNacSn

Необходимо отметить, что биядерное строение комплекса PacNacSn сохраняется в растворе. Так, химический сдвиг в спектре ^{119}Sn ЯМР полученного комплекса PacNacSn составляет $\delta = -518.8$ м.д., что существенно отличается от значений (в интервале от -200 до -300 м.д.), характерных для известных *o*-амидофенолятных аналогов олова(II). Наблюдаемое высокопольное смещение согласуется с увеличением координационного числа центрального атома в производном PacNacSn при условии сохранения его димерной структуры и повышенной экранированностью металлического центра в сравнении с трехкоординационными амидофенолятами олова(II) [59–62].

Оптимизация молекулярной структуры биядерного комплекса PacNacSn методом функционала плотности хорошо воспроизводит геометрию соединения, полученную при РСА. При этом энергия стабилизации биядерной конфигурации по сравнению с оптимизированной мономерной молекулой составляет 36.1 ккал/моль. В случае производного германия квантово-химические расчеты также отдадут предпочтение биядерной структуре (рис. 2), однако в данном случае выигрыш в энергии при димеризации существенно ниже и составляет 9.1 ккал/моль. В оптимизированной димерной молекуле PacNacGe сохраняются все структурные особенности, выявленные для производного олова, при этом перераспределение длин связей в хелатных циклах в пользу структуры, подобной изображенной на схеме 4, становится еще более выраженным (рис. 2).

Потенциал элементов 14-й группы в качестве катализаторов превращения органических субстратов обусловлен их способностью действовать как кислотные центры Льюиса за счет связывания донорных молекул и анионов. Одной из актуальных задач в этой области является разработка эффективных каталитических систем для гидроборирования карбонильных соединений. Для решения этой задачи мы исследовали каталитические свойства комплексов PacNacSn

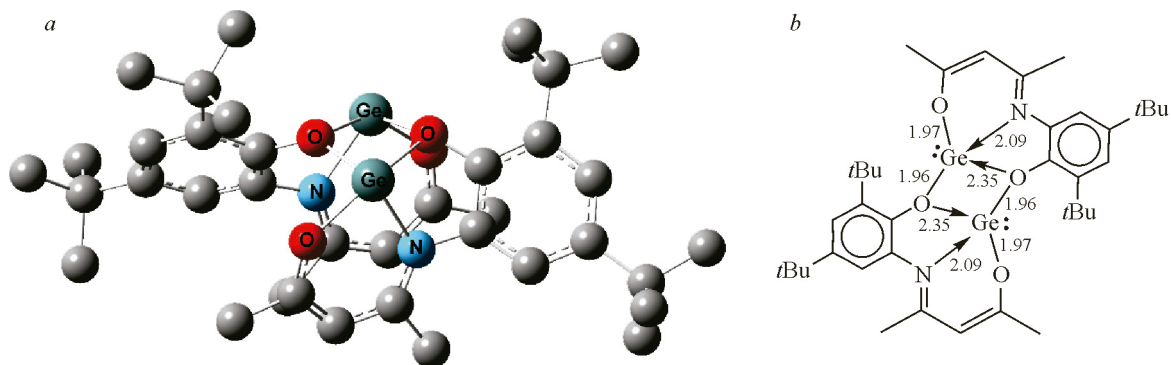


Рис. 2. Молекулярное строение (a) и распределение длин связей (Å) германий-гетероатом (b) в комплексе PacNacGe по данным квантово-химических расчетов

и PacNacGe . Мы сравнили эффективность соединений в тестовой реакции гидроборирования бензальдегида с использованием пинаколборана (HBpin, 1.1 экв.), которая приводит к образованию соответствующего боранатного эфира (схема 5, табл. 2) – широко распространенного синтетического предшественника спиртов [72]. Реакционную смесь выдерживали в бензоле- d_6 в течение 0.2–2 ч при 25 °С с концентрацией катализатора в интервале 0.25–0.1 мол.%. Выходы реакции определяли методом ^1H ЯМР-спектроскопии, добавляя мезитилен в качестве внутреннего стандарта.

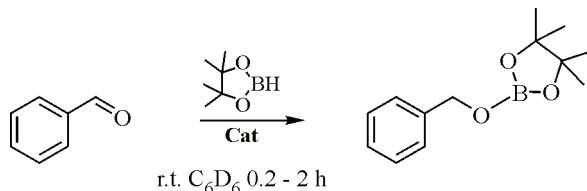


Схема 5. Каталитическое гидроборирование бензальдегида

При сопоставлении двух катализаторов выявлено, что оба обеспечивают хорошие выходы целевого алкоксипинаколборанатного эфира в течение 2 ч, включая минимальную загрузку 0.1 мол.%. Комплекс олова характеризуется более высокой начальной активностью, чем его германиевый аналог: через 12 мин при загрузке катализатора 0.5 мол.% конверсия достигает 89 % для PacNacSn и 71 % для PacNacGe . Через 2 ч после начала реакции различия в активности катализаторов нивелируются: оба демонстрируют стабильно высокую конверсию (~96–98 %) при всех исследованных загрузках.

При сравнении каталитической активности с известными катализаторами реакции гидроборирования бензальдегида выявлено, что комплексы PacNacE обеспечивают достаточно высокую конверсию в выбранном диапазоне загрузок [73, 74], но не превосходят производные олова(II) на основе других полиидентатных амидофенолятных лигандов [65, 75]. Необходимо при этом отметить, что описанные в настоящей работе и полученные ранее [65, 73–75] тетрилены как катализаторы отличает важная особенность – их способность сохранять активность при комнатной температуре и загрузке всего 0.1 мол.%, в то время как для некоторых Si- и Ge-содержащих катализаторов [76–78], требуется нагрев и концентрации до 10 раз выше. В бессольватных условиях NacNacGeH также способен эффективно катализировать боргидрирование бензальдегида при комнатной температуре [79], однако существенно уступает по скорости катализаторам на основе PacNacH_2 . Полученные нами соединения превосходят также и некоторые катализаторы на основе переходных металлов [39, 80]. При этом самые активные каталитические системы, известные на данный момент, построены на основе двухвалентных цинка [81], магния [82], кальция [82] и олова [83].

Т а б л и ц а 2

Степень превращения (%) бензальдегида при его гидроборировании, катализируемом PacNacSn и PacNacGe после фиксированного времени реакции

Катализатор	Время, ч	0.5 мол.%, %	0.25 мол.%, %	0.1 мол.%, %
PacNacSn	0.2	89	71	68
	1	90	82	76
	2	98	95	94
PacNacGe	0.2	71	67	59
	1	88	85	78
	2	98	96	96

Детальное изучение механизмов гидроборирования карбонильных соединений, проведенное ранее с привлечением как экспериментальных подходов, так и квантово-химических расчетов [65, 73, 75], позволило предложить несколько энергетически близких маршрутов каталитического цикла с участием металленов. Согласно этим данным, каталитический цикл может стартовать двумя альтернативными путями: координацией одного из кислородов пинаколборана низковалентным центром E(II) либо образованием слабого аддукта тетралена с бензальдегидом. Несмотря на то, что эти два пути равновероятны по данным расчетов, экспериментально удалось доказать только комплексообразование первого типа. Была также проверена гипотеза о возможности протекания реакции гидроборирования через первоначальное формирование донорно-акцепторного комплекса E: $\rightarrow$ B (E = Ge, Sn) [73]. Результаты расчетов показали, что такой механизм потребовал бы преодоления крайне высокого энергетического барьера на стадии окислительного присоединения низковалентного центра по связи B—H в пинаколборане, что делает его маловероятным. Таким образом, механистические эксперименты и расчеты свидетельствуют в пользу пути, ключевой стадией которого является безбарьерная координация HBrp к центру E(II). За ним следует координация атома кислорода к атому бора за счет подачи электронной пары на вакантную орбиталь последнего и перенос водорода с бора на карбонильный углерод в четырехчленном переходном состоянии. Последующая декоординация боронатного эфира замыкает цикл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования впервые синтезированы и охарактеризованы два тетрилена – станнилен и гермилен, стабилизированные тридентатным N-фенокси-β-кетиминатным лигандом. По данным рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов полученные производные германия(II) и олова(II) образуют биядерные молекулы за счет формирования межмолекулярных ковалентных и донорно-акцепторных связей. Синтезированные соединения протестированы в качестве катализаторов в реакции гидроборирования бензальдегида пинаколбораном. Показано, что новые каталитические системы на основе непереходных элементов (Ge и Sn) являются перспективной альтернативой комплексам дорогостоящих переходных металлов в реакциях гидроборирования. Простота синтеза, высокая активность в мягких условиях и низкая загрузка катализатора (до 0.1 мол.%) делают комплексы PacNacSn и PacNacGe привлекательными для дальнейших исследований в области каталитического гидроборирования.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук». Исследования рентгеновской дифракции проведены посредством уникальной научной установки «Курчатовский источник синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» НИЦ «Курчатовский институт».

Исследование осуществлено в рамках Государственного задания ИМХ РАН (тема FFSE-2026-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. Blom, A. Said, T. Szilvási, P.W. Menezes, G. Tan, J. Baumgartner, M. Driess. Alkaline-earth-metal-induced liberation of rare allotropes of elemental silicon and germanium from N-heterocyclic metallylenes. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54(17), 8840–8848. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01643>
2. E.N. Nikolaevskaya, M.A. Syroeshkin, M.P. Egorov, S.S. Karlov. Oxidative addition reactions of heavy analogs of carbenes (germylenes, stannylens, plumbylenes) to σ-bonds. *Coord. Chem. Rev.*, **2025**, 530, 216469. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216469>
3. M. He, C. Hu, R. Wei, X.-F. Wang, L.L. Liu. Recent advances in the chemistry of isolable carbene analogues with group 13–15 elements. *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53(8), 3896–3951. <https://doi.org/10.1039/d3cs00784g>
4. L. Zhu, R. Kinjo. Reactions of main group compounds with azides forming organic nitrogen-containing species. *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(16), 5563–5606. <https://doi.org/10.1039/d3cs00290j>
5. N. Nakata. Germylenes. In: *Organogermanium Compounds*. Wiley, **2023**, 387–433. <https://doi.org/10.1002/9781119613466.ch9>

6. T.J. Hadlington. Tin and lead in organic synthesis. In: *Comprehensive Organometallic Chemistry IV*. Elsevier, **2022**, 470–502. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820206-7.00022-6>
7. N. Sen, S. Khan. Heavier tetrylenes as single site catalysts. *Chem. – Asian J.*, **2021**, 16(7), 705–719. <https://doi.org/10.1002/asia.202100038>
8. F.M. Mück, J.A. Baus, C. Burschka, R. Tacke. Cationic five-coordinate bis(guanidinato)silicon(IV) complexes with SiN_4El skeletons (El = S, Se): «heterolytic activation» of S—S and Se—Se bonds. *Chem. – Eur. J.*, **2016**, 22(17), 5830–5834. <https://doi.org/10.1002/chem.201505083>
9. 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(7), 1206–1213. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00093>
10. B. Blom, G. Klatt, D. Gallego, G. Tan, M. Driess. Unprecedented silicon(II) → calcium complexes with N-heterocyclic silylenes. *Dalton Trans.*, **2015**, 44(2), 639–644. <https://doi.org/10.1039/c4dt03148b>
11. K. Junold, J.A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F.M. Bickelhaupt, R. Tacke. Bis[N,N' -diisopropylbenzamidinato(–)]silicon(II): Lewis acid/base reactions with triorganylboranes. *Chem. – Eur. J.*, **2014**, 20(39), 12411–12415. <https://doi.org/10.1002/chem.201403995>
12. R.S. Ghadwal, H.W. Roesky, S. Merkel, D. Stalke. Ambiphilicity of dichlorosilylene in a single molecule. *Chem. – Eur. J.*, **2010**, 16(1), 85–88. <https://doi.org/10.1002/chem.200902930>
13. E. Welz, J. Böhnke, R.D. Dewhurst, H. Braunschweig, B. Engels. Unravelling the dramatic electrostructural differences between N-heterocyclic carbene- and cyclic (alkyl)(amino)carbene-stabilized low-valent main group species. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(39), 12580–12591. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07644>
14. Y.-L. Shan, B.-X. Leong, H.-W. Xi, R. Ganguly, Y. Li, K.H. Lim, C.-W. So. Reactivity of an amidinato silylene and germylene toward germanium(II), tin(II) and lead(II) halides. *Dalton Trans.*, **2017**, 46(11), 3642–3648. <https://doi.org/10.1039/c7dt00051k>
15. N. Parvin, R. Dasgupta, S. Pal, S.S. Sen, S. Khan. Strikingly diverse reactivity of structurally identical silylene and stannylene. *Dalton Trans.*, **2017**, 46(20), 6528–6532. <https://doi.org/10.1039/c7dt01055a>
16. J.A. Baus, F.M. Mück, H. Schneider, R. Tacke. Iron(II), cobalt(II), nickel(II), and zinc(II) silylene complexes: reaction of the silylene [$i\text{PrNC}(\text{NiPr}_2)\text{NiPr}$] $_2\text{Si}$ with FeBr_2 , CoBr_2 , $\text{NiBr}_2 \cdot \text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$, ZnCl_2 , and ZnBr_2 . *Chem. – Eur. J.*, **2017**, 23(2), 296–303. <https://doi.org/10.1002/chem.201603802>
17. N. Parvin, S. Pal, S. Khan, S. Das, S.K. Pati, H.W. Roesky. Unique approach to copper(I) silylene chalcogenone complexes. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56(3), 1706–1712. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02833>
18. V.N. Gorokhova, R.V. Duritsyn, T.S. Sukhikh, N.A. Pushkarevsky, S.N. Konchenko. Coordination properties of N-heterocyclic stannylene with a silane bridge. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2026**, 96(4), 83. <https://doi.org/10.1134/s1070363225607628>
19. T.J. Hadlington. Heavier tetrylene- and tetrylene-transition metal chemistry: it's no carbon copy. *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53(19), 9738–9831. <https://doi.org/10.1039/d3cs00226h>
20. K.V. Arsenyeva, A.V. Piskunov. Heterocyclic heavy analogues of carbenes: structure and chemical properties. Review. *J. Struct. Chem.*, **2023**, 64(1), 1–45. <https://doi.org/10.1134/s0022476623010018>
21. L. Bourget-Merle, M.F. Lappert, J.R. Severn. The chemistry of β -diketiminato metal complexes. *Chem. Rev.*, **2002**, 102(9), 3031–3066. <https://doi.org/10.1021/cr010424r>
22. L. Kong, R. Ganguly, Y. Li, R. Kinjo. Serendipitous observation of Al^{I} insertion into a C—O bond in L_2PhB (L = oxazol-2-ylidene). *Chem. – Eur. J.*, **2016**, 22(6), 1922–1925. <https://doi.org/10.1002/chem.201504537>
23. C. Gunanathan, D. Milstein. Metal–ligand cooperation by aromatization–dearomatization: a new paradigm in bond activation and «green» catalysis. *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44(8), 588–602. <https://doi.org/10.1021/ar2000265>
24. A. Hagfeldt, G. Boschloo, H. Lindström, E. Figgemeier, A. Holmberg, V. Aranyos, E. Magnusson, L. Malmqvist. A system approach to molecular solar cells. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248(13–14), 1501–1509. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.04.012>
25. M. Poyatos, J.A. Mata, E. Peris. Complexes with poly(N-heterocyclic carbene) ligands: structural features and catalytic applications. *Chem. Rev.*, **2009**, 109(8), 3677–3707. <https://doi.org/10.1021/cr800501s>
26. K.-H. Park, A.Z. Bradley, J.S. Thompson, W.J. Marshall. Nonfluorinated volatile copper(I) 1,3-diketiminates as precursors for Cu metal deposition via atomic layer deposition. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45(21), 8480–8482. <https://doi.org/10.1021/ic061016e>
27. S. Yao, M. Driess. Lessons from isolable nickel(I) precursor complexes for small molecule activation. *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45(2), 276–287. <https://doi.org/10.1021/ar200156r>
28. S.P. Sarish, S. Nembenna, S. Nagendran, H.W. Roesky. Chemistry of soluble β -diketiminatoalkaline-earth metal complexes with M—X bonds (M = Mg, Ca, Sr; X = OH, halides, H). *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44(3), 157–170. <https://doi.org/10.1021/ar100103h>

29. A.P. Dove, V.C. Gibson, E.L. Marshall, A.J.P. White, D.J. Williams. Magnesium and zinc complexes of a potentially tridentate β -diketiminato ligand. *Dalton Trans.*, **2004**, (4), 570–578. <https://doi.org/10.1039/b314760f>
30. E. Lu, W. Gan, Y. Chen. Monoalkyllanthanide complexes with new β -diketiminato derivative dianionic ligands. *Organometallics*, **2009**, 28(7), 2318–2324. <https://doi.org/10.1021/om900040r>
31. A.M. Neculai, D. Neculai, H.W. Roesky, J. Magull. Synthesis and structure of LLnBr_2 ($\text{L} = \text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$; $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{and Yb}$). *Polyhedron*, **2004**, 23(1), 183–187. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2003.10.009>
32. J.A. Bertrand, F.T. Helm, L.J. Carpenter. Complexes of $\text{N,N}'$ -di(2-hydroxyethyl)-2,4-pentanediiimine. Preparation and structure of a cobalt(III) complex. *Inorg. Chim. Acta*, **1974**, 9, 69–75. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)89885-0](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)89885-0)
33. C.C. Chong, R. Kinjo. Catalytic hydroboration of carbonyl derivatives, imines, and carbon dioxide. *ACS Catal.*, **2015**, 5(6), 3238–3259. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00428>
34. A.A. Oluyadi, S. Ma, C.N. Muhoro. Titanocene(II)-catalyzed hydroboration of carbonyl compounds. *Organometallics*, **2013**, 32(1), 70–78. <https://doi.org/10.1021/om300828m>
35. F. Almqvist, L. Torstensson, A. Gudmundsson, T. Frejd. New ligands for the titanium (IV)-induced asymmetric reduction of ketones with catecholborane. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36(4), 376–377. <https://doi.org/10.1002/anie.199703761>
36. I. Sarvary, F. Almqvist, T. Frejd. Asymmetric reduction of ketones with catecholborane using 2,6-BODOL complexes of titanium(IV) as catalysts. *Chemistry*, **2001**, 7(10), 2158–2166. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010518\)7:10<2158::aid-chem2158>3.0.co;2-i](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010518)7:10<2158::aid-chem2158>3.0.co;2-i)
37. M. Locatelli, P.G. Cozzi. Effective modular iminoxazoline (IMOX) ligands for asymmetric catalysis: $[\text{Zn}(\text{IMOX})]$ -promoted enantioselective reduction of ketones by catecholborane. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42(40), 4928–4930. <https://doi.org/10.1002/anie.200351754>
38. P.A. Lummis, M.R. Momeni, M.W. Lui, R. McDonald, M.J. Ferguson, M. Miskolzie, A. Brown, E. Rivard. Accessing zinc monohydride cations through coordinative interactions. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53(35), 9347–9351. <https://doi.org/10.1002/anie.201404611>
39. A. Kaithal, B. Chatterjee, C. Gunanathan. Ruthenium catalyzed selective hydroboration of carbonyl compounds. *Org. Lett.*, **2015**, 17(19), 4790–4793. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b02352>
40. L. Koren-Selfridge, H.N. Londino, J.K. Vellucci, B.J. Simmons, C.P. Casey, T.B. Clark. A boron-substituted analogue of the SHVO hydrogenation catalyst: catalytic hydroboration of aldehydes, imines, and ketones. *Organometallics*, **2009**, 28(7), 2085–2090. <https://doi.org/10.1021/om801228m>
41. M. Arrowsmith, T.J. Hadlington, M.S. Hill, G. Kociok-Köhn. Magnesium-catalysed hydroboration of aldehydes and ketones. *Chem. Commun.*, **2012**, 48(38), 4567. <https://doi.org/10.1039/c2cc30565h>
42. N.L. Lampland, M. Hovey, D. Mukherjee, A.D. Sadow. Magnesium-catalyzed mild reduction of tertiary and secondary amides to amines. *ACS Catal.*, **2015**, 5(7), 4219–4226. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01038>
43. D. Mukherjee, A. Ellern, A.D. Sadow. Magnesium-catalyzed hydroboration of esters: evidence for a new zwitterionic mechanism. *Chem. Sci.*, **2014**, 5(3), 959–964. <https://doi.org/10.1039/c3sc52793j>
44. C.C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo. Metal-free σ -bond metathesis in 1,3,2-diazaphospholene-catalyzed hydroboration of carbonyl compounds. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54(1), 190–194. <https://doi.org/10.1002/anie.201408760>
45. A.J. Blake, A. Cunningham, A. Ford, S.J. Teat, S. Woodward. Enantioselective reduction of prochiral ketones by catecholborane catalysed by chiral group 13 complexes. *Chem. – Eur. J.*, **2000**, 6(19), 3586–3594. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20001002\)6:19<3586::aid-chem3586>3.0.co;2-s](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20001002)6:19<3586::aid-chem3586>3.0.co;2-s)
46. T.J. Hadlington, M. Driess, C. Jones. Low-valent group 14 element hydride chemistry: towards catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47(11), 4176–4197. <https://doi.org/10.1039/c7cs00649g>
47. D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford, England: Pergamon Press, **1980**.
48. V.B. Vol'eva, T.I. Prokof'eva, A.I. Prokof'ev, I.S. Belostotskaya, N.L. Komissarova, V.V. Ershov. Reactions of isomeric 3,6- and 3,5-di-*tert*-butyl-ortho-benzoquinones with NH_3 . *Russ. Chem. Bull.*, **1995**, 44(9), 1720–1724.
49. 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**, (21), 2268. <https://doi.org/10.1039/dt9760002268>
50. J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105(22), 9982–9985. <https://doi.org/10.1063/1.472933>

51. B.P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T.D. Gibson, T.L. Windus. New basis set exchange: an open, up-to-date resource for the molecular sciences community. *J. Chem. Inf. Model.*, **2019**, 59(11), 4814–4820. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725>
52. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. Gaussian09, Revision E.01. Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc., **2013**.
53. R.D. Svetogorov, P.V. Dorovatovskii, V.A. Lazarenko. Belok/XSA diffraction beamline for studying crystal-line samples at kurchatov synchrotron radiation source. *Cryst. Res. Technol.*, **2020**, 55(5), 1900184. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
54. W. Kabsch. XDS. *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, **2010**, 66(2), 125–132. <https://doi.org/10.1107/s0907444909047337>
55. G.M. Sheldrick. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053273314026370>
56. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
57. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
58. F. Dulong, O. Bathily, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat. A N-aryloxy- β -diketiminate ligand in 4d, 4f and 5f-metals complexes. *Dalton Trans.*, **2012**, 41(39), 11980. <https://doi.org/10.1039/c2dt31220d>
59. M.G. Chegerev, A.V. Piskunov, A.V. Maleeva, G.K. Fukin, G.A. Abakumov. Multiple reactivity of Sn^{II} complexes bearing catecholate and o-amidophenolate ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 2016(23), 3813–3821. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600501>
60. 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), 626–636. <https://doi.org/10.1134/s1070328419090069>
61. 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(6), 875–884. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801383>
62. 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(6), 612–615. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2006.03.012>
63. 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(3), 542–547. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2108-5>
64. S.S. Karlov, G.S. Zaitseva, M.P. Egorov. Tetrylenes based on tri- and tetradentate ONO-, NNO-, NNN-, and ONNO-type ligands: synthesis, structure, and reactivity. *Russ. Chem. Bull.*, **2019**, 68(6), 1129–1142. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2532-1>
65. K.V. Arsenyeva, A.V. Klimashevskaya, A.V. Maleeva, S.V. Baryshnikova, I.N. Meshcheryakova, I.A. Yakushev, A.V. Cherkasov, M.G. Chegerev, A.A. Starikova, A.V. Piskunov. Stabilization options of three coordinate tetrylenes by O,N,O'-coordinating scaffold: features and catalytic activity. *Inorg. Chem. Commun.*, **2026**, 189, 116697. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2026.116697>
66. S.V. Baryshnikova, E.V. Bellan, A.I. Poddel'sky, G.K. Fukin, G.A. Abakumov. The synthesis and structure of new tin(II) complexes based on ferrocenyl-containing o-iminophenols. *Inorg. Chem. Commun.*, **2016**, 69, 94–97. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.05.003>
67. Y.K. Sánchez-Romero, O.J. García-de-Jesús, N. Lopez, C. Scott, M.-Á. Muñoz-Hernández. Cationic aluminum complexes supported on tridentate O,N,O platform and activity studies in the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone. *Inorg. Chim. Acta*, **2021**, 520, 120296. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120296>
68. S.S. Batsanov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1991**, 1694–1706.

69. S.V. Baryshnikova, G.K. Fukin, A.I. Poddel'sky. The synthesis and structure of new ferrocenyl-containing *o*-iminophenol Schiff bases and nickel(II), copper(II) bis-*o*-iminophenolato complexes. *J. Organomet. Chem.*, **2020**, 923, 121421. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121421>
70. S.V. Baryshnikova, A.I. Poddel'sky, A.V. Cherkasov, I.V. Smolyaninov. The synthesis, structure and electrochemical properties of new cobalt and nickel complexes based on ferrocenyl-containing *o*-iminophenols. *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, 495, 118963. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.118963>
71. N.A. Protasenko, S.V. Baryshnikova, A.V. Cherkasov, A.I. Poddel'skii. Pentacoordinated complexes of triphenyltin(IV) with bidentate *N*-phenyl-*o*-iminophenols. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2022**, 48(8), 478–486. <https://doi.org/10.1134/s1070328422070077>
72. M.L. Shegavi, S.K. Bose. Recent advances in the catalytic hydroboration of carbonyl compounds. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9(13), 3307–3336. <https://doi.org/10.1039/c9cy00807a>
73. 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(26), 11758–11767. <https://doi.org/10.1039/d1nj01644j>
74. K.V. Arsen'eva, A.V. Klimashevskaya, A.V. Cherkasov, A.V. Piskunov. Bis(*o*-aminophenolato)germanium(II) and tin(II) complexes in hydroboration reactions of aromatic aldehydes. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2025**, 51(4), 246–254. <https://doi.org/10.1134/s1070328425600238>
75. 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(4), e6593. <https://doi.org/10.1002/aoc.6593>
76. J. Lee, J. Fan, A. Koh, W. Joslyn Cheang, M. Yang, M. Su, C. So. Amidinato isopropylmethylamidossilylene-catalyzed hydroboration of carbonyl compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2022**, 2022(19), e202200129. <https://doi.org/10.1002/ejic.202200129>
77. S. Sinhababu, D. Singh, M.K. Sharma, R.K. Siwatch, P. Mahawar, S. Nagendran. Ge(II) cation catalyzed hydroboration of aldehydes and ketones. *Dalton Trans.*, **2019**, 48(13), 4094–4100. <https://doi.org/10.1039/c8dt05121f>
78. C. Fontanilla, Y. Shimizu, K. Nagata, S. Iwatsuki, A. Tanamura, S. Mori, T.P. Dhungana, H. Hashimoto. Hydroboration of carbonyl compounds catalysed by a molybdenum germylene complex: metal–ligand cooperative mechanism. *Dalton Trans.*, **2026**, 55(2), 663–670. <https://doi.org/10.1039/d5dt02829a>
79. A.P. Khuntia, N. Sarkar, A.G. Patro, R.K. Sahoo, S. Nembenna. Germanium hydride catalyzed selective hydroboration and cyanosilylation of ketones. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2022**, 2022(20), e202200209. <https://doi.org/10.1002/ejic.202200209>
80. N. Sarkar, M. Mahato, S. Nembenna. Palladium-catalyzed selective reduction of carbonyl compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 2020(23), 2295–2301. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000310>
81. B. Wei, Z. Qin, H. Miao, C. Wang, M. Huang, C. Liu, C. Bai, Z. Chen. Alkyl zinc complexes derived from formylfluorenimide ligands: synthesis, characterization and catalysis for hydroboration of aldehydes and ketones. *Dalton Trans.*, **2025**, 54(8), 3427–3436. <https://doi.org/10.1039/d4dt03395g>
82. C. Ginés, B. Parra-Cadenas, R. Fernández-Galán, D. GarcíaVivó, D. Elorriaga, A. Ramos, F. Carrillo-Hermosilla. Magnesium and calcium bisguanidines: catalytic activity in the hydroboration of unsaturated molecules. *Adv. Synth. Catal.*, **2025**, 367(1), e202400843. <https://doi.org/10.1002/adsc.202400843>
83. M.K. Sharma, M. Ansari, P. Mahawar, G. Rajaraman, S. Nagendran. Expanding the limits of catalysts with low-valent main-group elements for the hydroboration of aldehydes and ketones using [L[†]Sn(II)][OTf] (L[†] = aminotroponate; OTf = triflate). *Dalton Trans.*, **2019**, 48(2), 664–672. <https://doi.org/10.1039/c8dt02857e>