

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.31

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ GeC_n В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ© 2023 г. М. О. Карасев^{a,*}, В. А. Фомина^a, И. Н. Карасева^b, Д. В. Пушкин^a^aСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия^bСамарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail: maxkarasev@inbox.ru

Поступила в редакцию 28.02.2023 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 24.03.2023 г.

С использованием метода пересекающихся секторов и полиэдров Вороного–Дирихле осуществлен кристаллохимический анализ соединений германия, структура которых включает координационные полиэдры GeC_n . Показано, что атомы германия в структурах германийорганических соединений по отношению к атомам углерода проявляют координационные числа 2–6 и 10. Рассмотрено влияние координационного числа и степени окисления атомов германия на основные характеристики их полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД). Установлено существование единой линейной зависимости телесных углов граней ПВД, соответствующих валентным и невалентным контактам $\text{Ge}-\text{C}$ и $\text{Ge}\cdots\text{C}$, от соответствующих межъядерных расстояний. Установлено наличие стереоэффекта неподеленной пары электронов атомов Ge(II) , входящих в состав комплексов GeC_n ($n = 2-6$ или 10) и проявляющегося в смещении ядер атомов Ge(II) из центров тяжести их ПВД (0.15–0.58 Å) и асимметрии координационной сферы. Показано, что отклонение геометрии комплексов GeC_3 от планарной в структурах кристаллов, прямо пропорционально величине смещения ядер атомов Ge из центра тяжести их ПВД.

Ключевые слова: полиэдры Вороного–Дирихле, кристаллохимический анализ, германий, германий-органические соединения

DOI: 10.31857/S0044453723090078, **EDN:** XJLJOT

ВВЕДЕНИЕ

Германий представляет собой уникальный элемент, поскольку располагается в центре Периодической таблицы, благодаря чему сочетает в себе типичные свойства металлов и неметаллов. В настоящее время органические производные германия не находят широкого практического и синтетического применения, представляя в основном академический интерес [1]. Однако, стоит отметить, что в последние годы на их основе удалось изготовить материалы, способные поглощать ультрафиолетовое излучение, что может быть использовано при изготовлении оптических датчиков [2–4].

Несмотря на то, что к настоящему времени имеются сведения о строении более 5000 различных германийорганических соединений [5], кристаллохимический анализ структур, содержащих в своем составе координационные полиэдры (КП) GeC_n не проводился. Настоящая работа предпринята с целью установления основных закономерностей стереохимии германия в кристаллах германийорганических соединений, структура которых включает КП GeC_n . Данное исследование продолжает цикл работ, посвященных

изучению стереохимии элементов главных подгрупп в углеродном окружении [6–9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллохимический анализ осуществлен с использованием комплекса структурно-топологических программ TOPOS [10], с помощью которого были рассчитаны полиэдры Вороного–Дирихле (ПВД) [11] всех атомов и осуществлен статистический анализ, полученных данных. К структурам предъявляли требования, аналогичные приведенным в работах [6–9]: структуры решены с фактором недостоверности менее 10%, в них установлены координаты всех атомов, включая атомы водорода, отсутствует статистическое разупорядочение каких-либо атомов, а также присутствуют КП GeC_n . Объектами кристаллохимического анализа явились 363 структуры, в состав которых входили 476 кристаллографически разных атомов Ge . (Полный перечень всех изученных соединений можно получить у авторов по адресу: maxkarasev@inbox.ru.)

Координационные числа атомов германия определяли с помощью метода пересекающихся

Таблица 1. Характеристики ПВД атомов германия в окружении атомов углерода

С.О.	КЧ	КП	Состав КП	<i>N</i>	$V_{\text{ПВД}}, \text{\AA}^3$	$R_{\text{сд}}, \text{\AA}$	G_3	$D_A, \text{\AA}$
2+	2	Уголковый	GeC ₂	11	18(1)	1.611(34)	0.089(2)	0.29(8)
	3	Тригональный зонтичный полиэдр	GeC ₃	12	16(1)	1.544(47)	0.092(4)	0.37(9)
	4	Тетрагональный зонтичный полиэдр	GeC ₄	1	17.7	1.617	0.088	0.35
		Тетраэдр		1	13.5	1.476	0.095	0.16
	5	Пентагональный зонтичный полиэдр	GeC ₅	3	20(3)	1.674(84)	0.088(3)	0.37(9)
		Тетрагональная пирамида		1	18.8	1.650	0.090	0.41
	6	Пентагональная пирамида	GeC ₆	1	15.0	1.529	0.088	0.34
	10	Пентагональная антипризма	GeC ₁₀	15	18.4(7)	1.637(21)	0.089(2)	0.24(9)
	Все	—	—	45	17(2)	1.603(62)	0.089(2)	0.28(9)
3+	3	Тригональный зонтичный полиэдр	GeC ₃	2	12(1)	1.421(41)	0.089(6)	0.1(1)
4+	3	Тригональный зонтичный полиэдр	GeC ₃	11	11.5(8)	1.398(34)	0.090(4)	0.04(2)
	4	Тетраэдр	GeC ₄	417	10.7(5)	1.367(22)	0.089(3)	0.05(3)
	6	Октаэдр	GeC ₆	1	8.6	1.272	0.083	0.008
	Все	—	—	429	10.7(5)	1.368(23)	0.089(3)	0.05(3)

Обозначения: С.О. — степень окисления; КЧ — координационное число; $V_{\text{ПВД}}$ — объем ПВД; $R_{\text{сд}}$ — радиус сферы, объем которой равен объему ПВД; G_3 — безразмерная величина второго момента инерции ПВД; D_A — смещение ядра атома металла из геометрического центра тяжести его ПВД, N — число атомов.

секторов [12], который позволяет в автоматическом режиме определять КЧ атомов на основании характеристики их ПВД. При этом химически связанным атомам отвечают типы перекрывания типов P_2 , P_3 или P_4 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности строения КП GeC_n. Согласно методу пересекающихся секторов [12] в структурах кристаллов по отношению к атомам углерода атомы Ge(II) проявляют координационные числа (КЧ) 2–6 и 10, атомы Ge(III) — КЧ 3, а атомы Ge(IV) — КЧ 3, 4 и 6 (табл. 1).

Согласно полученным данным, в охарактеризованной выборке присутствуют 45 комплексов, образованных посредством участия атомов Ge(II).

Двухкоординированное состояние атомов Ge(II) наблюдается в 11 структурах (24.4% от выборки, состоящей из комплексов Ge(II)C_n), которые можно поделить на две группы. В первую группу входят девять структур, атомы Ge(II) в которых представляют собой бирадикалы. При этом в восьми комплексах Ge(II)C₂ атомы германия не входят в состав каких-либо циклических систем — их КП построены за счет координации довольно крупных лигандов, таких как производные трифенилметана или бензола. В структуре GeC₄H₂(SiMe₃)₄ {DAZWAC} [13] атомы Ge являются частью замещенной пятичленной гетероциклической гермолановой системы. Здесь и далее в фигурных скобках указан

буквенный или числовой код соединения в базах данных [5, 14]. Вторую группу составляют производные, содержащие в своем составе атомы Ge(II), входящие в состав анионов. Так, в структурах [K(2.2.2-криптан)]GeC₅H₄(*t*-Bu)·C₆H₆ {CAYJIY} [15] и [K(18-краун-6)]GeC₅H₄(*t*-Bu) {CAYJOE} [15] атомы германия являются анионными центрами и образуют шестичленные гетероароматические герминовые системы. Валентные углы C—Ge—C для ациклических производных Ge(II) лежат в диапазоне 101.4–117.2° (в среднем 108(6)°). В случае гетероциклических производных Ge(II) валентные углы C—Ge—C лежат в достаточно узком диапазоне значений 91.0–96.4°, в среднем составляя 95(3)°. Все 11 комплексов Ge(II)C₂ располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Образование трех связей Ge—C наблюдается для 13 атомов Ge(II), что соответствует 26.7% от выборки, содержащей производные двухвалентного германия. Комплексы Ge(II)C₃ являются не планарными — атомы германия выходят из плоскости, образованной тремя координированными атомами углерода на величину $\delta = 0.1933$ – $0.5827 \text{ \AA}$. При этом восемь из 13 комплексов Ge(II)C₃ представляют собой анионы и входят в состав структур [K(2.2.2-криптан)]GeC₆H₄(SiMe₂F) {NUVJUK} [16], [Li(12-краун-4)]₂GeC₄Me₃(C₆H₂Me₃) {TOZBOZ} [17], Me₃Si(GePC₃H₂)Ph₃C₆H₃(C₆H₂(*i*-Pr)₃)₂ {EPOTEK} [18], [K(18-краун-6)]GeC₄Me₂(SiMe₃)₂(C₆H₂Me₃) {UNHESEI} [19] и C₃(N(*i*-Pr)₂)₂GeC₄Me₂(SiMe₃)₂ {WIYKOH} [20]. Отметим, что в случае структур [Li(12-краун-4)]₂GeC₄Me₃(C₆H₂Me₃)

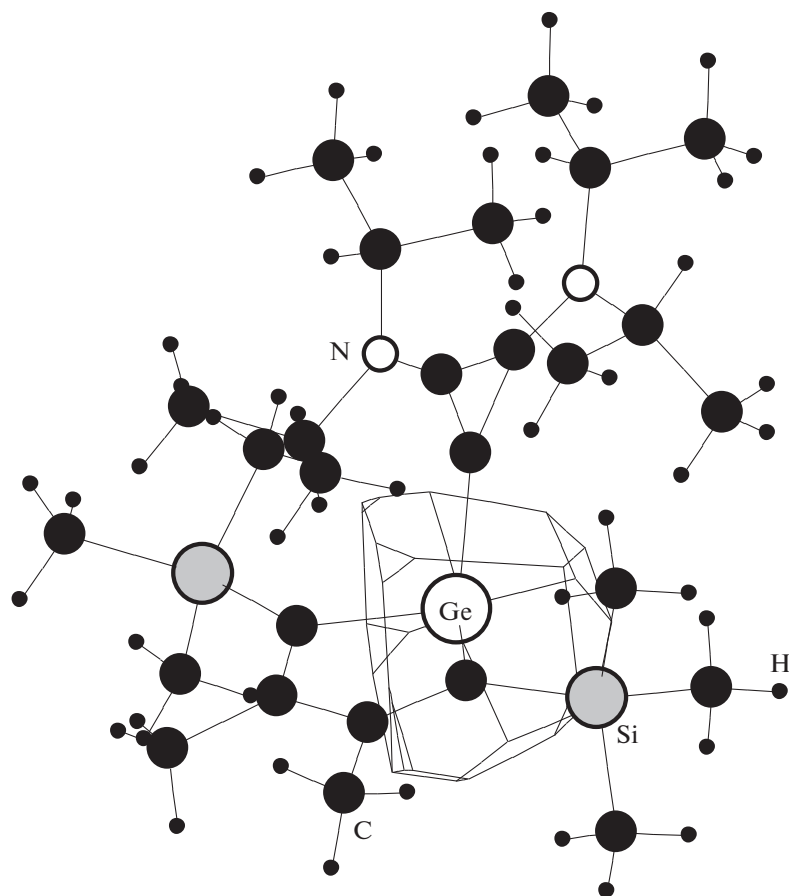


Рис. 1. ПВД атома Ge в структуре $C_3(N(i\text{-Pr})_2)_2GeC_4Me_2(SiMe_3)_2$ {WIYKOH} [20].

{TOZBOZ} [17], $[K(18\text{-краун-6})]GeC_4Me_2(SiMe_3)_2(C_6H_2Me_3)$ {UHESEI} [19] и $C_3(N(i\text{-Pr})_2)_2GeC_4Me_2(SiMe_3)_2$ {WIYKOH} [20] атомы Ge(II) являются частью ненасыщенных пятичленных гетероциклических систем (рис. 1), однако, вследствие пирамидального строения комплексов Ge(II) C_3 , p - π -сопряжение с участием неподеленной электронной пары атомов Ge(II) и кратной связью $C=C$ не реализуется. Структуры $Me_3Si(GePC_3H_2)Ph_3C_6H_3(C_6H_2(i\text{-Pr})_3)_2$ {EPOTEK} [18] и $C_3(N(i\text{-Pr})_2)_2GeC_4Me_2(SiMe_3)_2$ {WIYKOH} [20] построены на основе цвиттер-ионов. В случае структуры $Me_3Si(GePC_3H_2)Ph_3C_6H_3(C_6H_2(i\text{-Pr})_3)_2$ {EPOTEK} [18] положительный заряд располагается на тетракоординированном атоме фосфора, в то время как в $C_3(N(i\text{-Pr})_2)_2GeC_4Me_2(SiMe_3)_2$ {WIYKOH} [20] содержится замещенный катион циклопропенилия. Отметим, что в $Me_3Si(GePC_3H_2)Ph_3C_6H_3(C_6H_2(i\text{-Pr})_3)_2$ {EPOTEK} [18] присутствуют четыре кристаллографически неэквивалентных атомов Ge, входящих в состав пятичленных гетероциклических систем. В случае структуры $[K(2.2.2\text{-криптан})]GeC_6H_4(SiMe_2F)_2$ {NUVJUK} [16] атомы Ge(II) являются экзоцик-

личными — они координируют три фтордиметилсилилфенил-радикала. Электронейтральные комплексы Ge(II) C_3 содержатся в трех структурах $((Me_3C_6H_2)_2C_6H_3)_2GeCNMe$ {IFABAU} [21], $(Me_3C_6H_2)_2GeImMe_4$ {QACJOV} [22] и $((i\text{-Pr})_2PC_6H_4)_2GeImMe_2(i\text{-Pr})_2$ {WUCYIF} [23], в которых наряду с двумя ароматическими лигандами атомы Ge(II) связаны с электронейтральными карбенами. Единственной структурой, содержащей катионный комплекс Ge(II) C_3 , является $((Me_3C_6H_2)_2C_6H_3)Ge(ImMe_4)_2Cl$ {IFABAU} [21]. В этом случае атом Ge(II) координирует две карбеновые частицы, представленные производными имидазола. Величина валентного угла $C-Ge-C$ в обсуждаемых структурах лежит в диапазоне $84.8-116.7^\circ$, в среднем составляя $99(9)^\circ$. Комплексы Ge(II) C_3 в структуре $[K(18\text{-краун-6})]GeC_4Me_2(SiMe_3)_2(C_6H_2Me_3)$ {UHESEI} [19] занимают позиции с симметрией C_s , в то время как оставшиеся 11 трехкоординированных атомов Ge(II) располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Тетракоординированное состояние атомов Ge(II) нехарактерно и представлено всего двумя

примерами (4.4% от выборки соединений Ge(II)), в которых комплексы Ge(II)C₄ построены на основе σ - и π -связей Ge—C. В структуре ((i-Pr)₂C₆H₃)₂C₆H₃GeCp {AXEREB} [24] атом германия образует одну σ -связь Ge—C с замещенным *мета*-терфенилрадикалом и три π -связи Ge—C, посредством координации π -электронной плотности ароматического цикlopentadiенид-аниона, являющегося по отношению к атому германия η^3 -лигандом, в результате чего образует тетрагональный зонтичный КП состава Ge(II)C₄. В случае структуры ((Me₃C₆H₂)₂C₆H₃)₂Ge(HC—CPh) {VIYBIR} [25] атомы Ge образуют две σ -связи Ge—C с производным *мета*-терфенил-радикала, а также две π -связи Ge—C, координируя молекулу фенилацетилена посредством π -электронной плотности, реализуя в итоге КП в виде тетраэдра. Валентный угол между двумя σ -связями Ge—C в ((Me₃C₆H₂)₂C₆H₃)₂Ge(HCCPh) {VIYBIR} [25] равен 117.5°, а между двумя π -связями Ge—C его величина равна 69.1°. Комплексы Ge(II)C₄ располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Пентакоординированное состояние атомов Ge(II) представлено четырьмя примерами (8.9% от выборки комплексов Ge(II)C_n). В структурах [GeC₅Me₅]⁺[BF₄][−] {FECSIT} [26], [(C₅Me₄H)SiMe₂(C₅Me₄)Ge]⁺[GeCl₃][−] {FIGHUY} [27] и [GeC₅Me₅]⁺[SnCl₃][−] {XUDHAF} [28] атомы Ge(II) образуют изолированные катионные частицы за счет координации замещенных ароматических η^5 -циклопентадиенид-анионов и их КП можно охарактеризовать как пентагональные зонтичные. В случае структуры (Me₃Si)₂CHGeC₅Me₅ {FALDAX} [29] атом Ge(II) характеризуется тетрагонально-пирамидальной геометрией и образует одну σ -связь Ge—C с *бис*-(триметилсил)метильным радикалом и четыре π -связи Ge—C путем координации η^4 -пентаметилциклопентадиенид-аниона. При этом длины связей d (Ge—C) между атомом германия и атомами углерода пентаметилциклопентадиенид-аниона в обсуждаемой структуре лежат в диапазоне 2.242–2.864 Å. Отметим, что авторы [29], основываясь на межатомном расстоянии, считают, что КЧ атома Ge в структуре (Me₃Si)₂CHGeC₅Me₅ {FALDAX} является 3. В качестве валентных взаимодействий между атомами германия и атомами углерода пентаметилциклопентадиенид-аниона в работе [29] рассматриваются контакты Ge(1)—C(1) и Ge(1)—C(3), которым соответствуют длины связей d (Ge—C) 2.242 и 2.249 Å соответственно. В то же время контакты Ge(1)—C(9), Ge(1)—C(5) и Ge(1)—C(7) с длинами 2.625, 2.654 и 2.864 Å соответственно, считаются невалентными взаимодействиями. Однако в соответствии с методом пересекающихся секторов [12] контактам Ge(1)—

C(9) и Ge(1)—C(7) отвечают типы перекрывания Π_2 , что в соответствии с [12] следует интерпретировать как валентные взаимодействия Ge—C. Отметим, что ПВД атомов Ge(1) и C(5) пентаметилциклопентадиенид-аниона не имеют общих граней, и, в соответствии с [12], между ними не осуществляется каких-либо взаимодействий. Комплексы Ge(II)C₅ располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Гексакоординированное состояние атомов Ge(II) представлено единственным примером. Структура (t-Bu)₃C₆H₂GeC₅Me₅ {VOLHAF} [30] содержит атом германия, образующий σ -связь Ge—C с три-*мет*-бутилфенильным радикалом и пять π -связей Ge—C благодаря координации π -электронной плотности ароматического η^5 -пентаметилциклопентадиенид-аниона, благодаря чему геометрию комплекса Ge(II)C₆ можно охарактеризовать как пентагональнопирамидальную. Заметим, что в работе [30] предполагается трехкоординированное состояние атомов германия, поскольку часть контактов между атомами Ge и C цикlopentadiенильного фрагмента, авторами, на основании длины d (Ge—C), не рассматриваются в качестве валентных. Так, согласно [30] в образовании химических связей Ge—C принимают участие атомы C(1) и C(5) цикlopentadiенильного ядра. В то же время, контакты Ge(1)—C(2), Ge(1)—C(3) и Ge(1)—C(4) в работе [30] рассматриваются в качестве невалентных взаимодействий, поскольку их длина, лежащая в диапазоне 2.684–2.889 Å, значительно превышает длины связей Ge(1)—C(1) и Ge(1)—C(5), равных 2.324 и 2.305 Å соответственно. Однако, расчет КЧ по методу пересекающихся секторов [12] указывает на реализацию между атомами германия всеми пятью атомами углерода цикlopentadiенильного ядра типов перекрывания Π_2 , что соответствует образованию сильных химических связей Ge—C. Комплекс Ge(II)C₆ располагается в общей позиции в структуре кристалла.

Образование десяти связей Ge—C наблюдается для 15 комплексов Ge(II)C₁₀, образованные за счет координации атомом Ge(II) π -электронной плотности двух ароматических η^5 -циклопентадиенид-анионов, располагающихся в заторможенной конформации по отношению друг к другу, в результате чего образуются сэндвичевые комплексы. Отметим, что согласно данным табл. 1 декакоординированное состояние атомов Ge(II) является наиболее характерным — на его долю приходится 33.3% выборки, включающей в себя соединения Ge(II). В 14 комплексах Ge(II)C₁₀ плоскости ароматических цикlopentadiенид-ионов располагаются под углом 22.2–50.4°, при этом обсуждаемые комплексы занимают общие позиции в структурах кристаллов. В случае структуры Ge(C₅Me₄SiMe₂(t-Bu))₂ {QEXNEG} [31] ком-

плекс Ge(II)C_{10} характеризуется сайт-симметрией C_6 , в результате чего плоскости циклопентанид-анионов располагаются параллельно друг другу.

Атомы Ge(III) содержатся всего в двух структурах. Образование атомами Ge(III) трех связей $\text{Ge}-\text{C}$ наблюдается в $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}(t\text{-Bu})_2(\text{OEt})_2)_3$ {XOWZOZ} [32] и $(t\text{-Bu}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ge}_2\text{C}_4\text{Ph}_4$ {YIRMIY} [33]. Комплексы Ge(III)C_3 представляют собой радикальные частицы, стабилизированные благодаря стерическому фактору громоздких заместителей. Величины валентных углов $\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ для КП Ge(III)C_3 лежат в диапазоне $115.5-125.3^\circ$, что в среднем составляет $120(4)^\circ$. Значения валентных углов указывают на sp^2 -гибридное состояние орбиталей атомов Ge(III) , однако несмотря на это комплексы Ge(III)C_3 не являются плоскими — атомы Ge(III) выходят из плоскости, образованной тремя координированными атомами углерода на величину δ равную 0.0028 (структура {XOWZOZ} [32]) и $0.1668 \text{ \AA}$ (структура {YIRMIY} [33]). Комплексы трехвалентного германия располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Согласно данным табл. 1, в охарактеризованной выборке встречаются 429 четырехвалентных атомов Ge . Трехкоординированное состояние атомов Ge(IV) наблюдается для 11 комплексов, образованных путем реализации двух σ -связей $\text{Ge}-\text{C}$ и одной двойной связи $\text{Ge}=\text{C}$. Комплексы Ge(IV)C_3 условно можно поделить на две группы. Так, структуры $(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{GeC}_{13}\text{H}_8$ {JAHJEN} [34] $((t\text{-Bu})\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ge}_2((n\text{-Bu})_2\text{C}_4)\cdot n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ {MENFAM} [35] и $((t\text{-Bu})\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{GeC}_2\text{B}_2(\text{SiMe}_3)_2(t\text{-Bu})_2$ {SUXZIU} [36] включают в себя экзоциклические атомы Ge(IV) , образующие две σ -связи $\text{Ge}-\text{C}$ с $(t\text{-Bu})\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ - или $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -радикалами и кратную связь $\text{Ge}=\text{C}$ с атомом углерода, являющегося частью флуореновой системы (структура {JAHJEN} [34]), находящимся в пропаргиловом положении замещенной додец-6-иновой системы (структура {MENFAM} [35]), или диборетаном (структура {SUXZIU} [36]). Ко второй группе относятся структуры $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{GeC}_{13}\text{H}_9$ {LEMPOL} [37], $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{GeC}_5\text{H}_5$ {OFOBAM} [38], $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{GeC}_{13}\text{H}_9\text{Cr}(\text{CO})_3\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ {YONMUL} [39], $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{GeC}_5\text{H}_3(\text{Si}(i\text{-Pr})_3)$ {KIXYUO} и $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{NGeC}_5\text{H}_3(\text{Si}(i\text{-Pr})_3)$ {KIXZAV} [40], атомы Ge(IV) в которых являются эндоциклическими и входят в состав таких ароматических систем как гермабензол, гермаантрацен и гермафенантрен. Величины валентных углов $\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ в обсуждаемых комплексах лежат в диапазоне $105.8-132.2^\circ$, в среднем составляя $120(7)^\circ$. Атомы Ge(1) и Ge(2) в структуре $((t\text{-Bu})\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{GeC}_2\text{B}_2(\text{SiMe}_3)_2(t\text{-Bu})_2$ {SUXZIU} [36] располагаются на поворотных

осях второго порядка, в то время как оставшиеся 9 комплексов Ge(IV)C_3 занимают общие позиции в структурах кристаллов.

Тетракоординированное состояние атомов Ge(IV) является наиболее характерным и встречается для 417 комплексов Ge(IV)C_4 , имеющих геометрию искаженного тетраэдра. Атомы германия в тетраэдрах Ge(IV)C_4 образуют четыре σ -связи $\text{Ge}-\text{C}$, валентные углы $\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ лежат в диапазоне $69.1-135.2^\circ$ (в среднем $108(9)^\circ$). Отметим, что столь значительный диапазон значений валентных углов $\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ для обсуждаемых комплексов обусловлен включением атомов германия в напряженные циклические системы. Например, в структуре $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{GeC}_7\text{H}_4\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(i\text{-Pr})_2\cdot\text{CHCl}_3$ {TANZEO} [41] атом Ge образует четырехчленный цикл, в результате чего один из валентных углов $\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ для такого комплекса становится равным 69.1° . Несмотря на то, что КП атомов германия в комплексах Ge(IV)C_4 можно охарактеризовать как тетраэдр, симметрия таких КП не соответствует симметрии тетраэдра, а понижена до C_1 (374 атома), C_2 (22 атома), C_3 (3 атома), C_s (8 атомов) и S_4 (10 атомов).

Единственным примером гексакоординированного комплекса Ge(IV)C_6 является октаэдрический анион гексацианогерманата в структуре $[\text{NP}_2\text{Ph}_6][\text{Ge}(\text{CN})_6]$ {VIXXIM} [42]. Величины валентных углов $\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ располагаются в диапазоне значений $88.1-91.9^\circ$, что в среднем составляет $91(1)^\circ$. Комплекс Ge(IV)C_6 занимает позицию с симметрией C_1 .

Характеристики ПВД атомов германия. В структурах 363 исследованных соединений ПВД атомов германия, входящих в состав КП GeC_n , в сумме образуют 7868 граней. Проведенный анализ показал, что химическим взаимодействиям $\text{Ge}-\text{C}$ отвечают 1955 граней. Невалентные взаимодействия $\text{Ge}\cdots\text{Z}$ чаще всего реализуются с атомами H (4636 граней), C (850 граней) и F (131 грань). В табл. 2 приведена краткая характеристика всех валентных $\text{Ge}-\text{C}$ и невалентных взаимодействий $\text{Ge}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{C}$ или Ge) в структурах рассматриваемых соединений. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что независимо от степени окисления атома Ge средняя длина химической связи $\text{Ge}-\text{C}$ закономерно увеличивается с ростом КЧ атома германия.

Наглядно охарактеризовать такие взаимодействия позволяет график зависимости телесных углов (Ω), выраженных в процентах от полного телесного угла 4π стерадиан, под которыми грани ПВД “видны” из ядер атомов германия, от соответствующих межъядерных расстояний $\text{Ge}-\text{C}$ и $\text{Ge}\cdots\text{C}$ (рис. 2). Химические связи $\text{Ge}-\text{C}$ лежат в диапазоне $1.77-2.89 \text{ \AA}$ (табл. 2). Следует отметить, что указанное среднее значение длины связи $\text{Ge}-$

Таблица 2. Характеристики взаимодействий Ge–C и Ge...Z (Z = C или Ge) в структуре углеродсодержащих соединений германия

СО	КЧ	Число атомов Ge	Связи Ge–C				Невалентные контакты Ge...C				Невалентные контакты Ge...Ge			
			Число связей	d(Ge–C), Å		$\Omega(\text{Ge–C}), \%$	Число контактов	d(Ge...C), Å		$\Omega(\text{Ge...C}), \%$	Число контактов	d(Ge...Ge), Å		$\Omega(\text{Ge...Ge}), \%$
				диапазон	среднее			диапазон	среднее			диапазон	среднее	
2+	2	11	22	1.90–2.15	2.00(6)	16.1–22.4	64	2.74–4.29	3.37(39)	<7.3	–	–	–	–
	3	12	36	1.96–2.13	2.04(4)	15.9–20.8	46	2.72–3.87	3.29(38)	<6.8	–	–	–	–
	4	2	8	1.91–2.53	2.11(22)	6.7–22.7	16	2.80–4.01	3.24(34)	<5.0	–	–	–	–
	5	4	20	2.04–2.86	2.31(16)	3.8–17.3	5	2.65–3.72	3.30(4)	<5.6	–	–	–	–
	6	1	6	2.09–2.89	2.50(30)	3.7–18.3	–	–	–	–	1	3.79	–	<2.9
	10	15	150	2.33–2.77	2.53(11)	4.9–9.8	24	3.39–4.74	3.90(39)	<1.4	–	–	–	–
3+	Всё	45	242	1.90–2.89	2.37(25)	3.7–22.7	155	2.65–4.74	3.41(43)	<7.3	1	3.79	–	<2.9
	3	2	6	1.87–1.95	1.92(3)	19.8–23.5	5	2.86–2.93	2.89(3)	<1.1	1	3.40	–	<0.2
	4	11	33	1.77–2.02	1.90(7)	17.5–24.2	17	2.71–4.26	3.00(38)	<1.1	–	–	–	–
4+	4	417	1668	1.80–2.08	1.95(3)	12.1–24.7	673	2.44–4.59	3.05(38)	<3.2	18	2.77–3.83	3.43(39)	<1.1
	6	1	6	2.04–2.06	2.05(1)	16.4–16.8	–	–	–	–	–	–	–	–
	Всё	429	1707	1.77–2.08	1.95(3)	12.1–24.7	690	2.44–4.59	3.05(38)	<3.2	18	2.77–3.83	3.43(39)	<1.1

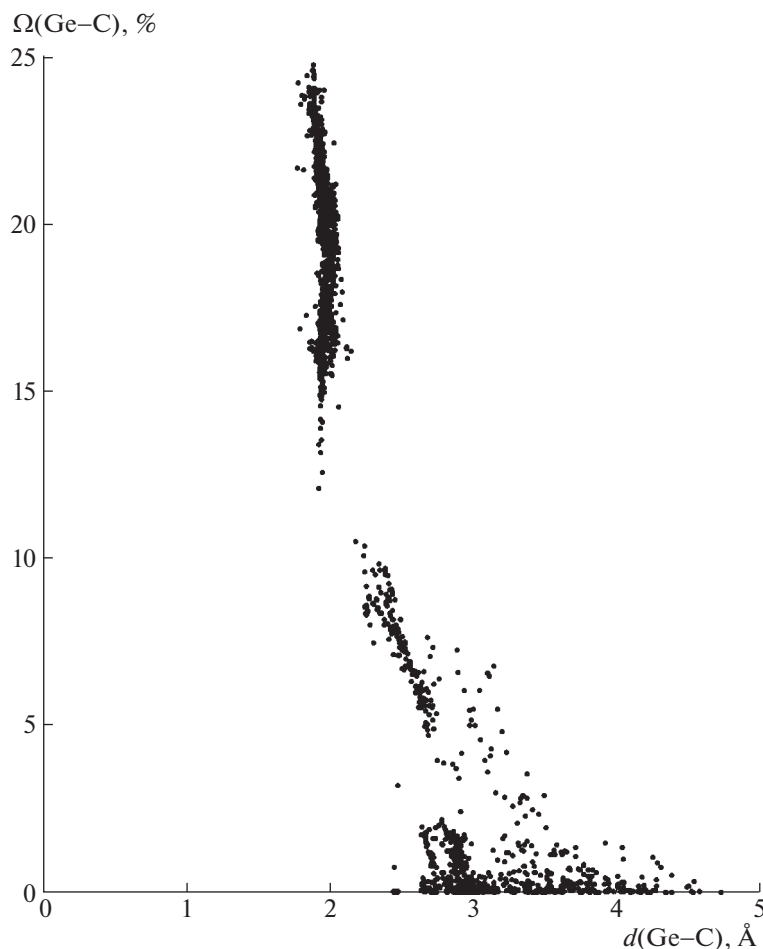


Рис. 2. Зависимость телесных углов Ω (выраженных в % от 4π стерadians) граней ПВД атомов германия в комплексах GeC_n от межатомных расстояний $\text{Ge}-\text{C}$, соответствующих этим граням.

C в пределах погрешности совпадают с межатомным расстоянием $d(\text{Ge}-\text{C}) = 1.988 \text{ \AA}$, наблюдающимся в структуре карбида германия $\text{GeC}\{182363\}$, принадлежащего к структурному типу сфалерита. Подчеркнем, что средняя длина углерод-углеродной связи фрагмента $\text{Ge}-\text{C}-\text{C}$ закономерно изменяется в зависимости от типа гибридизации орбиталей атомов C. Так в ряду $\text{Ge}-\text{C}-\text{C}$, $\text{Ge}-\text{C}=\text{C}$ и $\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{C}$ средние величины $d(\text{C}-\text{C})$ принимают значения $1.47(6)$, $1.40(4)$ и $1.20(1) \text{ \AA}$ соответственно. Указанные значения $d(\text{C}-\text{C})$ в пределах погрешности совпадают с длинами связей $\text{C}-\text{C}$, установленными для случая реализации комплексов состава GaC_n [9].

Независимо от КЧ и степени окисления атомов германия, а также формы и симметрии их ПВД валентные и невалентные взаимодействия между атомами Ge и C описываются единой линейной зависимостью значений телесных углов граней ПВД от соответствующих межатомных расстояний (рис. 2):

$$\Omega(\text{Ge}-\text{C}) = 44.77(31) - 13.65(13)d(\text{Ge}-\text{C}) \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции $\rho = -0.895$ (для 2805 граней $\text{Ge}-\text{C}$). В соответствии с [43], существование подобных линейных корреляций является критерием существования ближнего порядка в структурах кристаллов, что является следствием химического взаимодействия между атомами. Поэтому следует считать, что взаимодействия $\text{Ge}-\text{C}$ в структурах охарактеризованных кристаллов подчиняются общей закономерности, которая не зависит от валентного состояния атомов Ge.

Как видно из представленных в табл. 2 данных, для обсуждаемых органических соединений германия длина связи $\text{Ge}-\text{C}$ изменяется более чем на $1.1 \text{ \AA}$, однако указанная вариация межатомного расстояния $\text{Ge}-\text{C}$ практически не сказывается на величине объема ПВД атомов Ge, который в пределах $3\sigma(V_{\text{ПВД}})$ является постоянной величиной, практически не зависящий от значения КЧ. В то же время, изменение степени окисления центрального атома германия неминуемо отражается на величине $V_{\text{ПВД}}$. Так, согласно данным

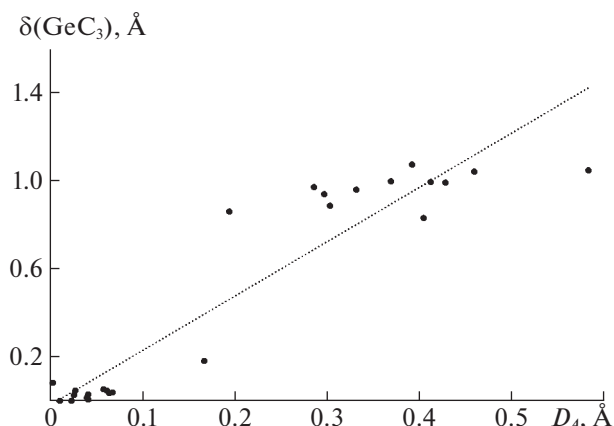


Рис. 3. Зависимость параметра δ комплексов GeC_3 от величины смещения (D_A) ядра атома Ge из центра тяжести его ПВД. Линии регрессии отвечает уравнение (2).

табл. 1, уменьшение степени окисления атома германия сопровождается закономерным ростом величины $V_{\text{ПВД}}$ атомов германия, средние значения которых составляют 10.7(5), 12(1) и 17(2) $\text{\AA}^3$ для атомов Ge(IV), Ge(III) и Ge(II) образующих КП GeC_n , соответственно. В соответствии с ранее полученными данными о характеристиках ПВД атомов щелочных, щелочноземельных металлов и элементов подгруппы галлия, находящихся в углеродном окружении [6, 9], $V_{\text{ПВД}}$ центрального атома, находящегося в высшей степени окисления, в комплексах MC_n ($M = \text{K}, \text{Ca}, \text{Ga}, \text{Ge}$) при движении по периоду слева направо монотонно уменьшается, принимая значения 22.6 (2.4), 17.4 (1.1), 12.4(1.1) и 10.7(5) $\text{\AA}^3$ для атомов K, Ca, Ga, Ge соответственно.

Нецентросимметричность окружения атомов германия можно охарактеризовать величиной вектора смещения ядра атома из центра тяжести его ПВД (D_A) [44]. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, величина D_A в случае комплексов четырех- и трехвалентного германия равна нулю в пределах $2\sigma(D_A)$. Для комплексов Ge(II) C_n величина D_A в пределах $2\sigma(D_A)$ не является нулевой, причиной чего является наличие стереоактивных неподеленных электронных пар у атомов Ge(II).

Согласно [45], вектор D_A представляет собой параметр пропорциональный градиенту локального электрического поля, созданного в области атома-комплексобразователя собственными электронами, а также всеми электронами, принадлежащими атомам лигандов. В работе [46], нами показано, что нелинейность ионов уранила UO_2^{2+} обусловлена градиентом электрического поля в области ядер атомов U^{6+} , и величина D_A прямо пропорциональна значению

угла $\text{O}=\text{U}=\text{O}$. На наш взгляд, аналогичная зависимость обязана существовать для комплексов GeC_3 между величиной вектора D_A и параметром δ , характеризующим выход атома Ge из плоскости, образованной тремя координированными атомами C. Для проверки этой гипотезы были использованы значения величин D_A и δ для всех 25 комплексов GeC_3 . По данным регрессионного анализа зависимость параметра δ от величины D_A для GeC_3 описывается линейным уравнением:

$$\delta(\text{GeC}_3) = 2.461D_A - 0.016 \quad (2)$$

с коэффициентом корреляции 0.939 (рис. 3). Следует отметить, что на величину δ могут оказывать влияния дополнительные факторы, вызывающие разброс точек от линии регрессии, представленной на рис. 3. Например, атом Ge(3) в структуре $\text{Me}_3\text{Si}(\text{GePC}_3\text{H}_2)\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_2(i\text{-Pr})_3)_2$ {EPOTEK} [18] характеризуется величиной $D_A = 0.5827 \text{ \AA}$, что, согласно уравнению (2), соответствует параметру $\delta = 1.4180 \text{ \AA}$, однако фактическая величина δ равна 1.0424 $\text{\AA}$. Такое несоответствие может быть следствием нескольких факторов, среди которых следует упомянуть вхождение атома Ge(3) в состав пятичленного гетероцикла, координацию атомом Ge(3) довольно громоздкого заместителя, а также наличие на атоме Ge(3) отрицательного заряда. Подчеркнем, что структурными группировками в $\text{Me}_3\text{Si}(\text{GePC}_3\text{H}_2)\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_2(i\text{-Pr})_3)_2$ {EPOTEK} [18] являются цвиттер-ионы, благодаря чему, на величину δ могут оказывать влияние и электростатические взаимодействия, вызванные наличием катионного (атом фосфора) и анионного (атом германия) центров. В случае структуры $((\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ge}(\text{ImMe}_4)_2\text{Cl}$ {IFABAU} [21] параметр δ комплексов GeC_3 оказывается завышен примерно на 0.4 $\text{\AA}$, по сравнению с расчетной величиной, равной 0.4597 $\text{\AA}$, что, по всей видимости, связано с образованием в этой структуре атомом германия катионного центра. Следует отметить, что немаловажным фактором, оказывающим влияние на δ , является стерический фактор, обуславливающий отталкивание между заместителями R в комплексах GeR_3 , поскольку рост величины δ должен приводить к неминусемому их сближению. В качестве подтверждения данной гипотезы может служить факт того, что среди рассмотренных 25 комплексов нет ни одного, величина δ которого превышала бы значение в 1.1 $\text{\AA}$.

Помимо вектора D_A , искажение ПВД можно охарактеризовать, используя величину второго момента инерции (G_3), представляющего из себя безразмерный параметр, характеризующий степень сферичности полиэдра [47]. В случае КП GeC_n величина G_3 изменяется в диапазоне 0.083–0.102, в среднем составляя 0.089(3). Согласно [47] на основании величины G_3 связи Ge–C следует

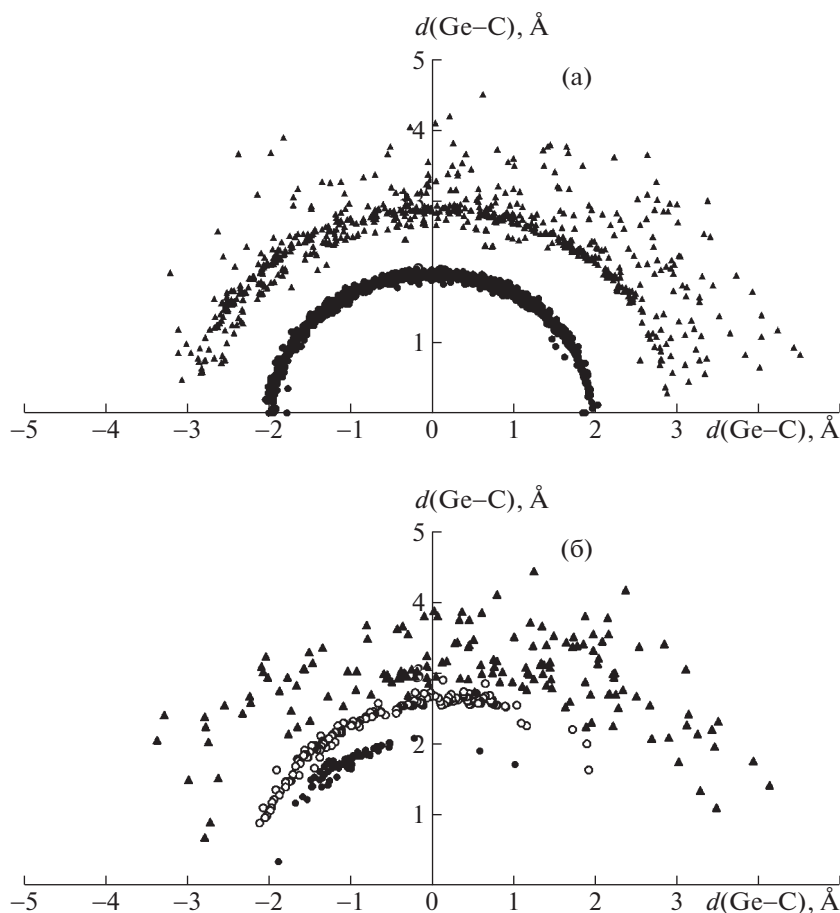


Рис. 4. Распределение (d, φ) для ПВД атомов германия, входящих в состав комплексов $\text{Ge(IV)}C_n$ (а) и $\text{Ge(II)}C_n$ (б). Черными кружками обозначены σ -связи Ge—C, белыми кружками обозначены π -связи Ge—C, а черными треугольниками — невалентные взаимодействия Ge/C.

интерпретировать преимущественно как ковалентные ($G_3 > 0.082$). Отметим, что минимальным значением параметра $G_3 = 0.083$ характеризуются октаэдрические комплексы $\text{Ge(IV)}C_6$, входящие в состав структуры $[\text{NP}_2\text{Ph}_6][\text{Ge}(\text{CN})_6]$ {VIXXIM} [42]. С учетом данных [6, 9] ПВД атомов K, Ca, Ga и Ge, входящих в состав комплексов MC_n (M = K, Ca, Ga или Ge), величина параметра G_3 при движении по периоду слева на право закономерно увеличивается, принимая значения равные 0.081(1), 0.083(2), 0.088(2) и 0.089(3) для K, Ca, Ga и Ge соответственно, что указывает на рост ковалентности связей M—C.

Наглядно охарактеризовать особенность окружения атомов германия в исследованных структурах позволяет (d, φ) -распределение [44], графики которого для ПВД атомов Ge, входящих в КП состава $\text{Ge(II)}C_n$ и $\text{Ge(IV)}C_n$, представлены на рис. 4.

Вид (d, φ) -распределения для ПВД-атомов германия, входящих в состав комплексов $\text{Ge(IV)}C_n$, представлен двумя контактными кривыми, кото-

рые представляют две координационные сферы атомов германия (рис. 4а). Первая координационная сфера обусловлена реализацией сильных химических связей Ge—C, которым отвечает контактная кривая с радиусом 1.95(3) Å. Вторая координационная сфера радиуса 2.95(46) Å, и имеющая достаточно диффузный вид, представлена невалентными взаимодействиями Ge/C.

Несколько иной вид имеет (d, φ) -распределение для комплексов двухвалентного германия $\text{Ge(II)}C_n$ (рис. 4б), для которого контактные кривые, отвечающие сильным Ge—C и слабым Ge/C взаимодействиям описываются в виде образующих эллипсов. В этом случае координационные сферы атомов Ge(II) необходимо рассматривать в качестве эллипсоидов вращения, длинная ось которых совпадает с направлением вектора D_A . Такая ярко выраженная асимметрия контактной кривой на (d, φ) -распределении в случае комплексов $\text{Ge(II)}C_n$ обусловлена следствием анизотропии валентно-силового поля в области ядер Ge(II), вызванной наличием стереохимической

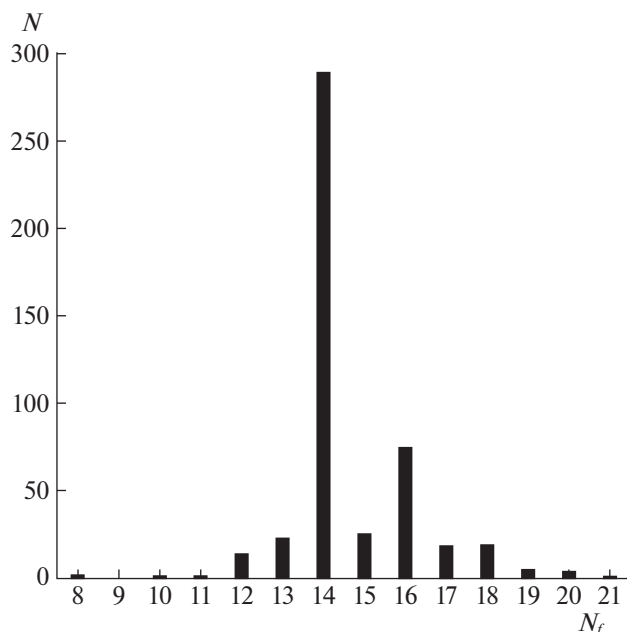


Рис. 5. Распределение ПВД атомов Ge, входящих в состав комплексов GeC_n , в зависимости от числа граней (N_f) полиэдров в Ge-подструктурах в кристаллах германийорганических соединений.

активностью электронной пары. Отметим, что на рис. 4б отчетливо видно разделение контактов $\text{Ge(II)}-\text{C}$ на σ - и π -связи, которым отвечают две контактные кривые с радиусами 2.02(5) и 2.50(14) Å.

Особенности топологии Ge-подструктуры. Поскольку стереоатомная модель строения кристал-

лов утверждает, что в подструктурах атомов одного химического сорта должно выполняться правило 14 соседей [48, 49] было интересно установить основные особенности в размещении атомов германия относительно друг друга в Ge-подструктуре обсуждаемых структур.

Проведенный нами анализ показал, что в Ge-подструктурах кристаллов рассматриваемых германийорганических соединений число граней ПВД, обозначаемое символом N_f и равное числу атомов германия, окружающих базисный атом Ge, изменяется от 8 до 21 (рис. 5). Как и следовало ожидать [48, 49], в Ge-подструктурах наиболее характерными являются ПВД, величина N_f которых равна 14 – на них приходится 288 ПВД из 478, что соответствует примерно 60.3% от объема изученной выборки. Следующие по частоте реализации после 14-гранников располагаются ПВД в виде 16-гранников – на их долю приходятся 75 ПВД, что составляет 15.7%. Следующими по частоте реализации оказываются ПВД, характеризующиеся 15 гранями. В исследованной выборке таких 15-гранников обнаружено 26, что отвечает 5.4% от выборки. Заметим, что ПВД в виде додекаэдров, которые с точки зрения классической кристаллохимии [50] должны составлять подавляющее большинство, занимают всего седьмое место по распространенности – 2.9%. Полиэдры, с $N_f < 12$ и $N_f > 18$ немногочисленны и в сумме их количество равно 7 ПВД или 1.5%.

На рис. 6 представлено распределение межатомных расстояний Ge/Ge в Ge-подструктурах. Область в районе 2.7–4.8 Å соответствует струк-

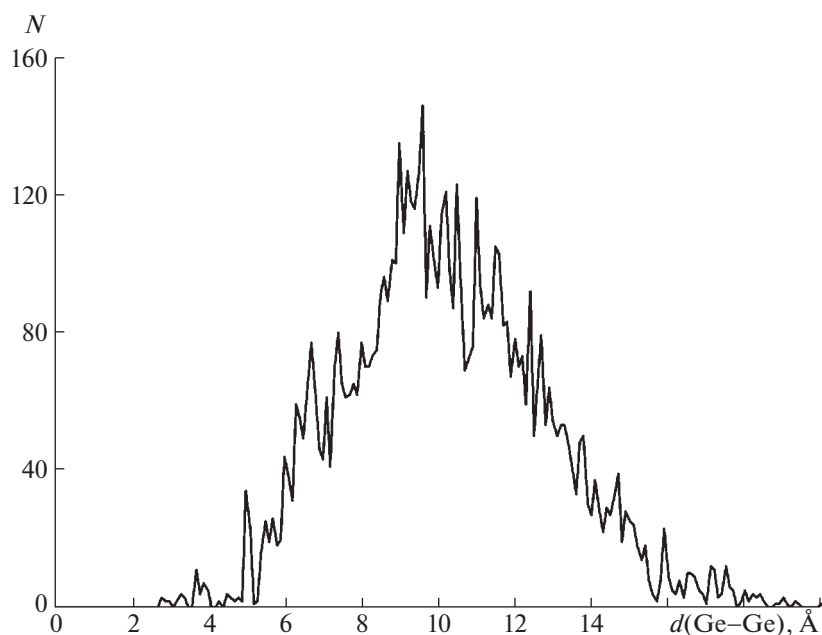


Рис. 6. Распределение межатомных расстояний в Ge-подструктурах в зависимости от величины $d(\text{Ge}-\text{Ge})$. Гистограмма построена с шагом 0.1 Å и учитывает все расстояния $d(\text{Ge}-\text{Ge}) \leq 20$ Å между атомами, имеющими общую грань ПВД.

турам, построенным на основании молекул, содержащих несколько атомов германия, разделенных друг от друга одним или двумя атомами углерода, находящимися в sp^3 - или sp^2 -гибридном состоянии. Локальный максимум в области $d(\text{Ge}-\text{Ge}) = 4.99(4) \text{ \AA}$ отвечает атомам германия, связанным друг с другом посредством ацетиленового фрагмента. Статистический анализ показал, что распределение атомов Ge относительно друг друга характеризуется коэффициентами асимметрии и эксцесса равными, соответственно, 0.33(3) и 0.13(6).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2011. С. 746.
2. Ludwiczak M., Bayda M., Dutkiewicz M. et al. // *Organometallics*. 2016. V. 35. № 15. P. 2454. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00336>
3. Cao H., Brettell-Adams I.A., Qu F. et al. // *Ibid.* 2017. V. 36. № 14. P. 2565. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00135>
4. Ohshita J., Sugino M., Ooyama Y. et al. // *Ibid.* 2019. V. 38. № 7. P. 1606. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00036>
5. Cambridge Structural Database System, Version 5.32 (Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2022).
6. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 3. P. 324. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // *Журн. неорг. химии*. 2018. Т. 63. № 3. С. 307]. <https://doi.org/10.1134/S0036023618030105>
7. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Ibid.* 2018. V. 63. № 8. P. 1032. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // Там же. 2018. Т. 63. № 8. С. 996]. <https://doi.org/10.1134/S0036023618080107>
8. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Ibid.* 2019. V. 64. № 7. P. 870. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // Там же. 2019. Т. 64. № 7. С. 714]. <https://doi.org/10.1134/S003602361907009X>
9. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Ibid.* 2021. V. 66. № 11. P. 1669. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // Там же. 2021. Т. 66. № 11. С. 1647]. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110115>
10. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. // *Russ. J. Coord. Chem.* 1999. T. 25. № 7. С. 453. [Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезжин В.Н. // *Координац. химия*. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.]
11. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденгоб В.Л. Современная кристаллография в четырех томах. Т. 1. М.: Наука, 1979. С. 161.
12. Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2000. V. 26. № 12. P. 847. [Блатова О.А., Блатов В.А., Серезжин В.Н. // *Координац. химия*. 2000. Т. 26. № 12. С. 903.]
13. Kira M., Iwamoto T., Ichinihe M. et al. // *Chemistry Letters*. 1999. V. 28. № 3. P. 263. <https://doi.org/10.1246/cl.1999.263>
14. Inorganic crystal structure database. Gmelin-institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 2022.
15. Mizuhata Y., Fujimori S., Sasamori T. et al. // *Angewandte Chemie*. 2017. V. 56. № 16. P. 4588. <https://doi.org/10.1002/anie.201700801>
16. Kawachi A., Machida K., Yamamoto Y. // *Chemical Communication*. 2010. V. 46. № 11. P. 1890. <https://doi.org/10.1039/b923606f>
17. Freeman W.P., Tilley T.D., Liable-Sands L.M. et al. // *J. of the American Chemical Society*. 1996. V. 118. № 43. P. 10457. <https://doi.org/10.1021/ja962103g>
18. Schneider J., Krebs K.M., Freitag S. // *Chemistry-A European Journal*. 2016. V. 22. № 28. P. 9812. <https://doi.org/10.1002/chem.201601224>
19. Dong Z.W., Schmidtman M., Muller T. // *Ibid.* 2019. V. 25. № 46. P. 10858. <https://doi.org/10.1002/chem.201902238>
20. Dong Z.W., Albers L., Schmidtman M. et al. // *Chemistry A European Journal*. 2019. V. 25. № 4. P. 1098. <https://doi.org/10.1002/chem.201805258>
21. Brown Z., Vasko P., Erickson J.D. et al. // *J. of the American Chemical Society*. 2013. V. 135. № 16. P. 6257. <https://doi.org/10.1021/ja4003553>
22. Ruddy A.J., Rupar P.A., Bladec K.J. et al. // *Organometallics*. 2010. V. 29. № 6. P. 1362. <https://doi.org/10.1021/om900977g>
23. Watanabe T., Kasai Y., Tobita H. // *Chemistry A European Journal*. 2019. V. 25. № 59. P. 13491. <https://doi.org/10.1002/chem.201903069>
24. Summerscales O.T., Fetting J.C., Power P.P. // *Journal of the American Chemical Society*. 2011. V. 133. № 31. P. 11960. <https://doi.org/10.1021/ja205816d>
25. Lai T.Y., Gullett K.L., Chen C.Y. et al. // *Organometallics*. 2019. V. 38. № 7. P. 1421. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00077>
26. Winter J.G., Portius P., Kociok-Kohn G. et al. // *Ibid.* 1998. V. 17. № 19. P. 4176. <https://doi.org/10.1021/om980425i>
27. Kohl F.X., Dickbreder R., Jutzi P. et al. // *J. of Organometallic Chemistry*. 1986. V. 309. № 3. P. C43. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)99641-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)99641-4)
28. Rouzaud J., Joudat M., Castel A. et al. // *Ibid.* 2002. V. 651. № 1–2. P. 44. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01221-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01221-4)
29. Jutzi P., Hampel B., Hursthouse M.B. et al. // *Organometallics*. 1986. V. 5. № 10. P. 1944. <https://doi.org/10.1021/om00141a003>
30. Jutzi P., Becker A., Leue C. et al. // *Ibid.* 1991. V. 10. № 11. P. 3838. <https://doi.org/10.1021/om00057a012>

31. Constantine S.P., Cox H., Hitchcock P.B. *et al.* // Ibid. 2000. V. 19. № 3. P. 317.
<https://doi.org/10.1021/om990884z>
32. Drost C., Griebel J., Kirmse R. *et al.* // Angewandte Chemie, International Edition. 2009. V. 48. № 11. P. 1962.
<https://doi.org/10.1002/anie.200805328>
33. Sugahara T., Guo J.D., Hashizume D. *et al.* // J. of the American Chemical Society. 2019. V. 141. № 6. P. 2263.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b00129>
34. Lazraq M., Escudie J., Couret C. *et al.* // Angewandte Chemie, International Edition. 1988. V. 27. № 6. P. 828.
<https://doi.org/10.1002/anie.198808281>
35. Meiners F., Saak W., Weidenbruch M. // Organometallics. 2000. V. 19. № 15. P. 2835.
<https://doi.org/10.1021/om000284w>
36. Sturmman M., Saak W., Weidenbruch M. *et al.* // Heteroatom Chemistry. 1999. V. 10. № 7. P. 554.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-1071\(1999\)10:7<554::AID-HC7>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-1071(1999)10:7<554::AID-HC7>3.0.CO;2-X)
37. Sasamori T., Inamura K., Hoshino W. *et al.* // Organometallics. 2006. V. 25. № 15. P. 3533.
<https://doi.org/10.1021/om060371+>
38. Nakata N., Takeda N., Tokitoh N. // Journal of the American Chemical Society. 2002. V. 124. № 24. P. 6914.
<https://doi.org/10.1021/ja0262941>
39. Mizuhata Y., Inamura K., Tokitoh N. // Canadian J. of Chemistry. 2014. V. 92. № 6. P. 441.
<https://doi.org/10.1139/cjc-2013-0501>
40. Kaiya C., Suzuki K., Yamashita M. // Organometallics. 2019. V. 38. № 3. P. 610.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00938>
41. Tajima T., Sasaki T., Sasamori T. *et al.* // Applied Organometallic Chemistry. 2005. V. 19. № 4. P. 570.
<https://doi.org/10.1002/aoc.810>
42. Smallwood Z.M., Davis M.F., Grant Hill J. *et al.* // Inorganic Chemistry. 2019. V. 58. № 7. P. 4583.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00150>
43. Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия. С-Пб.: Изд-во СПбГУ, 2004. С. 503.
44. Serezhkin V.N., Buslaev Yu.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. V. 42. № 7. P. 1064 [Сережкин В.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. хим. 1997. Т. 42. № 7. С. 1180].
45. Пушкин Д.В., Сережкин В.Н., Карасев М.О., Кравченко Э.А. // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 4. С. 576–582.
46. Сережкин В.Н., Карасев М.О., Сережкина Л.Б. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 2. С. 97.
47. Блатов В.А., Полькин В.А., Сережкин В.Н. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 457.
48. Сережкин В.Н., Вережкин А.Г., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. // Координац. химия. 2008. Т. 34. № 3. С. 230–237.
49. Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В. // ЖСХ. 2009. Т. 50. Приложение. С. S18–S25.
50. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. КДУ. М.: 2005. С. 592.