ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1278–1289

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]

[a]*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия*

[b]*Самарский 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 Ge–C и Ge···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, германийорганические 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	N	$V_{ПВД}$, Å^3	$R_{СД}$, Å	G_3	D_A, Å
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; $V_{ПВД}$ – объем ПВД; $R_{СД}$ – 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 $П_2$, $П_3$ или $П_4$.

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 $Ge(II)C_2$ 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 $GeC_4H_2(SiMe_3)_4$ {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-криптанд)]GeC_5H_4(*t*-Bu)·C_6H_6 {CAYJIY} [15] и [K(18-краун-6)]GeC_5H_4(*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 $Ge(II)C_2$ 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 $Ge(II)C_3$ являются не планарными – атомы германия выходят из плоскости, образованной тремя координированными атомами углерода на величину $\delta = 0.1933–0.5827$ Å. При этом восемь из 13 комплексов $Ge(II)C_3$ представляют собой анионы и входят в состав структур [K(2.2.2-криптанд)]$GeC_6H_4(SiMe_2F)$ {NUVJUK} [16], [Li(12-краун-4)$_2$]$GeC_4Me_3(C_6H_2Me_3)$ {TOZBOZ} [17], $Me_3Si(GePC_3H_2)Ph_3C_6H_3(C_6H_2(i\text{-}Pr)_3)_2$ {EPOTEK} [18], [K(18-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]. Отметим, что в случае структур [Li(12-краун-4)$_2$]$GeC_4Me_3(C_6H_2Me_3)$

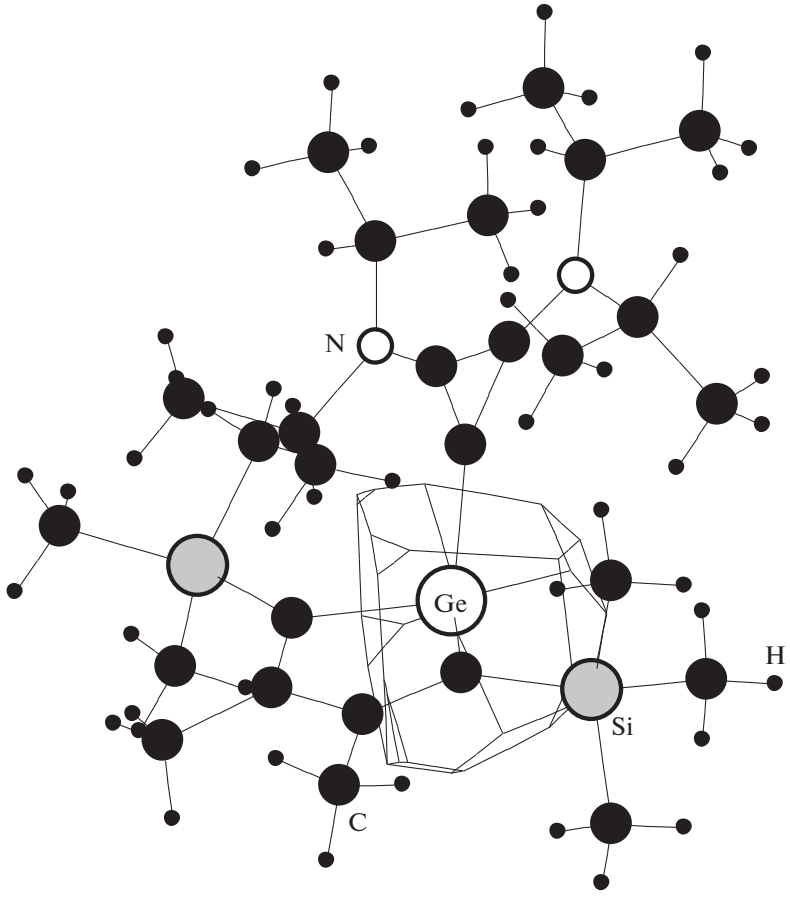

Рис. 1. ПВД атома Ge в структуре $C_3(N(i\text{-}Pr)_2)_2GeC_4Me_2(SiMe_3)_2$ {WIYKOH} [20].

{TOZBOZ} [17], [K(18-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 $Ge(II)C_3$, $p-\pi$-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-криптанд)]$GeC_6H_4(SiMe_2F)$ {NUVJUK} [16] атомы Ge(II) являются экзоциклическими – 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°, в среднем составляя 99(9)°. Комплексы $Ge(II)C_3$ в структуре [K(18-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 $Ge(II)C_4$ построены на основе σ- и π-связей Ge–C. В структуре ((*i*-$Pr)_2C_6H_3)_2C_6H_3GeCp$ {AXEREB} [24] атом германия образует одну σ-связь Ge–C с замещенным *мета*-терфенилилрадикалом и три π-связи Ge–C, посредством координации π-электронной плотности ароматического циклопентадиенид-аниона, являющегося по отношению к атому германия η^3-лигандом, в результате чего образует тетрагональный зонтичный КП состава $Ge(II)C_4$. В случае структуры $((Me_3C_6H_2)_2C_6H_3)_2Ge(HCCPh)$ {VIYBIR} [25] атомы Ge образуют две σ-связи Ge–C с производным мета-терфинилил-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 $((Me_3C_6H_2)_2C_6H_3)_2Ge(HCCPh)$ {VIYBIR} [25] равен 117.5°, а между двумя π-связями Ge–C его величина равна 69.1°. Комплексы $Ge(II)C_4$ 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 $[GeC_5Me_5]^+[BF_4]^-$ {FEGSIT} [26], $[(C_5Me_4H)SiMe_2(C_5Me_4)Ge]^+[GeCl_3]^-$ {FIGHUY} [27] и $[GeC_5Me_5]^+[SnCl_3]^-$ {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 $(Me_3Si)_2CHGeC_5Me_5$ {FALDAX} [29] атом Ge(II) характеризуется тетрагонально-пирамидальной геометрией и образует одну σ-связь Ge–C с *бис*-(триметилсилил)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 $(Me_3Si)_2CHGeC_5Me_5$ {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), котором 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 $П_2$, 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 $Ge(II)C_5$ располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Гексакоординированное состояние атомов Ge(II) представлено единственным примером. Структура $(t\text{-}Bu)_3C_6H_2GeC_5Me_5$ {VOLHAF} [30] содержит атом германия, образующий σ-связь Ge–C с три-*трет*-бутилфенильным радикалом и пять π-связей Ge–C благодаря координации π-электронной плотности ароматического η^5-пентаметилциклопентадиенид-аниона, благодаря чему геометрию комплекса $Ge(II)C_6$ можно охарактеризовать как пентагональнопирамидальную. Заметим, что в работе [30] предполагается трехкоординированное состояние атомов германия, поскольку часть контактов между атомами Ge и C циклопентадиенильного 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) циклопентадиенильного 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 циклопентадиенильного ядра типов перекрывания $П_2$, что соответствует образованию сильных химических связей Ge–C. Комплекс $Ge(II)C_6$ располагается в общей позиции в структуре кристалла.

Образование десяти связей Ge–C наблюдается для 15 комплексов $Ge(II)C_{10}$, 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 $Ge(II)C_{10}$ плоскости ароматических циклопентадиенид-ионов располагаются под углом 22.2–50.4°, при этом обсуждаемые комплексы занимают общие позиции в структурах кристаллов. В случае структуры $Ge(C_5Me_4SiMe_2(t\text{-}Bu))_2$ {QEXHEG} [31] ком-

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

Атомы Ge(III) содержатся всего в двух структурах. Образование атомами Ge(III) трех связей Ge–C наблюдается в $Ge(C_6H(t\text{-}Bu)_2(OEt)_2)_3$ {XOWZOZ} [32] и $(t\text{-}Bu((Me_3Si)_2CH)_2C_6H_2)_2Ge_2C_4Ph_4$ {YIRMIY} [33]. Комплексы Ge(III)C_3 представляют собой радикальные частицы, стабилизированные благодаря стерическому фактору громоздких заместителей. Величины валентных углов C–Ge–C для КП Ge(III)C_3 лежат в диапазоне 115.5–125.3°, что в среднем составляет 120(4)°. 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 Å (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 Ge–C и одной двойной связи Ge=C. Комплексы Ge(IV)C_3 условно можно поделить на две группы. Так, структуры $(Me_3C_6H_2)_2GeC_{13}H_8$ {JAHJEH} [34] $(((t\text{-}Bu)Me_3C_6H)_2Ge)_2((n\text{-}Bu)_2C_4)\cdot n\text{-}C_6H_{14}$ {MENFAM} [35] и $((t\text{-}Bu)Me_3C_6H)_2GeC_2B_2(SiMe_3)_2(t\text{-}Bu)_2$ {SUXZIU} [36] включают в себя экзоциклические атомы Ge(IV), образующие две σ-связи Ge–C с (*t*-Bu)Me_3C_6H- или $Me_3C_6H_2$-радикалами и кратную связь Ge=C с атомом углерода, являющегося частью флуореновой системы (структура {JAHJEH} [34]), находящимся в пропаргиловом положении замещенной додец-6-иновой системы (структура {MENFAM} [35]), или диборетаном (структура {SUXZIU} [36]). Ко второй группе относятся структуры $(Me_3Si)_3C((Me_3Si)_2CH)_2C_6H_2GeC_{13}H_9$ {LEMPOJ} [37], $((Me_3Si)_2CH)_3C_6H_2GeC_5H_5$ {OFOBAM} [38], $((Me_3Si)_2CH)_3C_6H_2GeC_{13}H_9Cr(CO)_3\cdot C_6H_6$ {YONMUL} [39], $Me_3C_6H_2GeC_5H_3(Si(i\text{-}Pr)_3)$ {KIXYUO} и $C_{14}H_8NGeC_5H_3(Si(i\text{-}Pr)_3)$ {KIXZAV} [40], атомы Ge(IV) в которых являются эндоциклическими и входят в состав таких ароматических систем как гермабензол, гермаантрацен и гермафенантрен. Величины валентных углов C–Ge–C в обсуждаемых комплексах лежат в диапазоне 105.8–132.2°, в среднем составляя 120(7)°. Атомы Ge(1) и Ge(2) в структуре $((t\text{-}Bu)Me_3C_6H)_2GeC_2B_2(SiMe_3)_2(t\text{-}Bu)_2$ {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 Ge–C, валентные углы C–Ge–C лежат в диапазоне 69.1–135.2° (в среднем 108(9)°). Отметим, что столь значительный диапазон значений валентных углов C–Ge–C для обсуждаемых комплексов обусловлен включением атомов германия в напряженные циклические системы. Например, в структуре $((Me_3Si)_2CH)_3C_6H_2GeC_7H_4OC_6H_3(i\text{-}Pr)_2\cdot CHCl_3$ {TANZEO} [41] атом Ge образует четырехчленный цикл, в результате чего один из валентных углов C–Ge–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 $[NP_2Ph_6][Ge(CN)_6]$ {VIXXIM} [42]. Величины валентных углов C–Ge–C располагаются в диапазоне значений 88.1–91.9°, что в среднем составляет 91(1)°. 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 Ge–C отвечают 1955 граней. Невалентные взаимодействия Ge···*Z* чаще всего реализуются с атомами H (4636 граней), C (850 граней) и F (131 грань). В табл. 2 приведена краткая характеристика всех валентных Ge–C и невалентных взаимодействий Ge···*X* (*X* = 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 Ge–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 Ge–C и Ge···C (рис. 2). Химические связи Ge–C лежат в диапазоне 1.77–2.89 Å (табл. 2). Следует отметить, что указанное среднее значение длины связи Ge–

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

CO	КЧ	Число атомов Ge	Связи Ge–C				Невалентные контакты Ge···C				Невалентные контакты Ge···Ge			
			Число связей	d(Ge–C), Å		Ω(Ge–C), %	Число контактов	d(Ge···C), Å		Ω(Ge···C), %	Число контактов	d(Ge···Ge), Å		Ω(Ge···Ge), %
				диапазон	среднее	диапазон		диапазон	среднее	диапазон		диапазон	среднее	диапазон
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	–	–	–	–
	Все	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+	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+	3	11	33	1.77–2.02	1.90(7)	17.5–24.2	17	2.71–4.26	3.00(38)	<1.1	–	–	–	–
	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	–	–	–	–	–	–	–	–
	Все	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

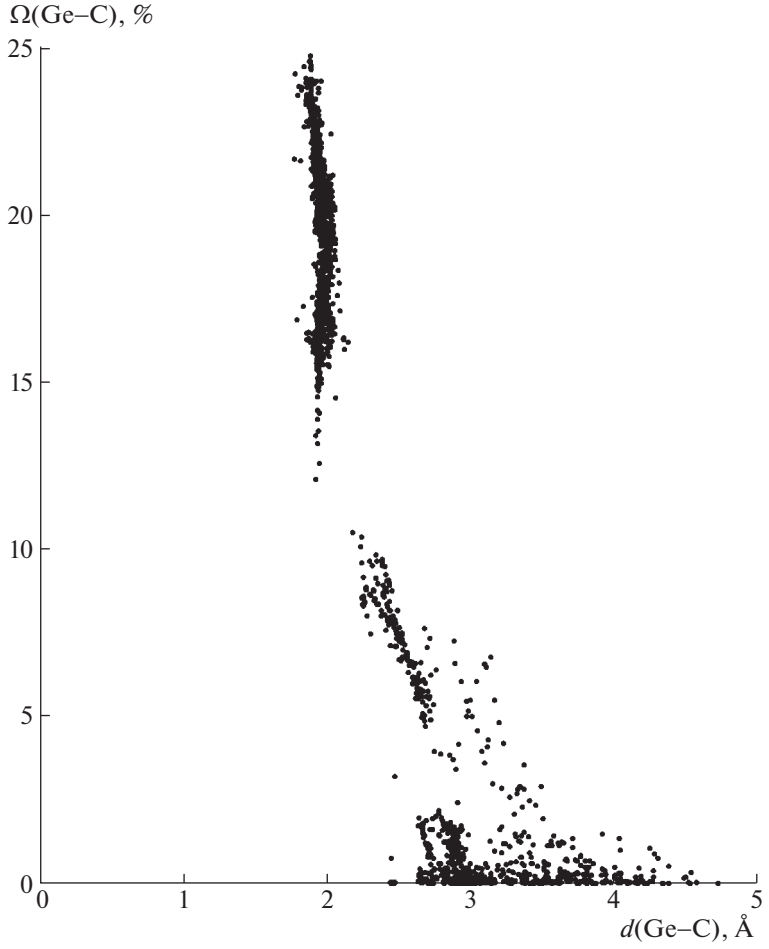

Рис. 2. Зависимость телесных углов Ω (выраженных в % от 4π стерадиан) граней ПВД атомов германия в комплексах GeC_n от межатомных расстояний Ge–C, соответствующих этим граням.

C в пределах погрешности совпадают с межъядерным расстоянием *d*(Ge–C) = 1.988 Å, наблюдающимся в структуре карбида германия GeC {182363}, принадлежащего к структурному типу сфалерита. Подчеркнем, что средняя длина углерод-углеродной связи фрагмента Ge–C–C закономерно изменяется в зависимости от типа гибридизации орбиталей атомов C. Так в ряду Ge–C–C, Ge–C=C и Ge–C≡C средние величины *d*(C–C) принимают значения 1.47(6), 1.40(4) и 1.20(1) Å соответственно. Указанные значения *d*(C–C) в пределах погрешности совпадают с длинами связей C–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):

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

с коэффициентом корреляции ρ = –0.895 (для 2805 граней Ge–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 Ge–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 Ge–C изменяется более чем на 1.1 Å, однако указанная вариация межатомного расстояния Ge–C практически не сказывается на величине объема ПВД атомов Ge, который в пределах $3\sigma(V_{ПВД})$ является постоянной величиной, практически не зависящий от значения КЧ. В то же время, изменение степени окисления центрального атома германия неминуемо отражается на величине $V_{ПВД}$. Так, согласно данным

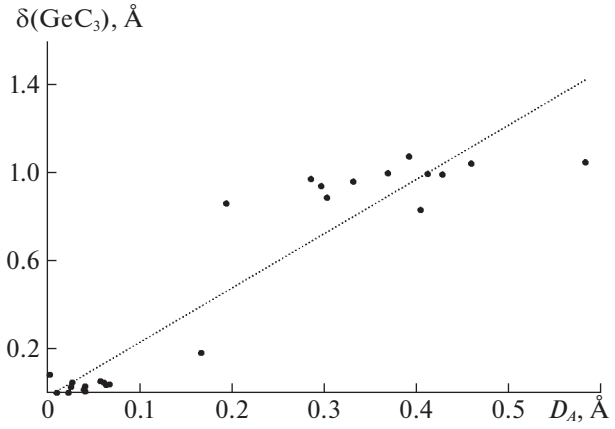

Рис. 3. Зависимость параметра δ комплексов GeC_3 от величины смещения (D_A) ядра атома Ge из центра тяжести его ПВД. Линии регрессии отвечает уравнение (2).

табл. 1, уменьшение степени окисления атома германия сопровождается закономерным ростом величины $V_{ПВД}$ атомов германия, средние значения которых составляют 10.7(5), 12(1) и 17(2) Å^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], $V_{ПВД}$ центрального атома, находящегося в высшей степени окисления, в комплексах MC_n (M = K, Ca, Ga, 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) Å^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-комплексообразователя 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 O=U=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:

$$\delta(GeC_3) = 2.461D_A - 0.016 \qquad (2)$$

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 $Me_3Si(GePC_3H_2)Ph_3C_6H_3(C_6H_2(i\text{-}Pr)_3)_2$ {EPOTEK} [18] характеризуется величиной D_A = 0.5827 Å, что, согласно уравнению (2), соответствует параметру δ = 1.4180 Å, однако фактическая величина δ равна 1.0424 Å. 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 $Me_3Si(GePC_3H_2)Ph_3C_6H_3(C_6H_2(i\text{-}Pr)_3)_2$ {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 $((Me_3C_6H_2)_2C_6H_3)Ge(ImMe_4)_2Cl$ {IFABAU} [21] параметр δ комплексов GeC_3 оказывается завышен примерно на 0.4 Å, по сравнению с расчетной величиной, равной 0.4597 Å, 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, обусловливающий отталкивание между заместителями R в комплексах GeR_3, поскольку рост величины δ должен приводить к неминуемому 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 Å.

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

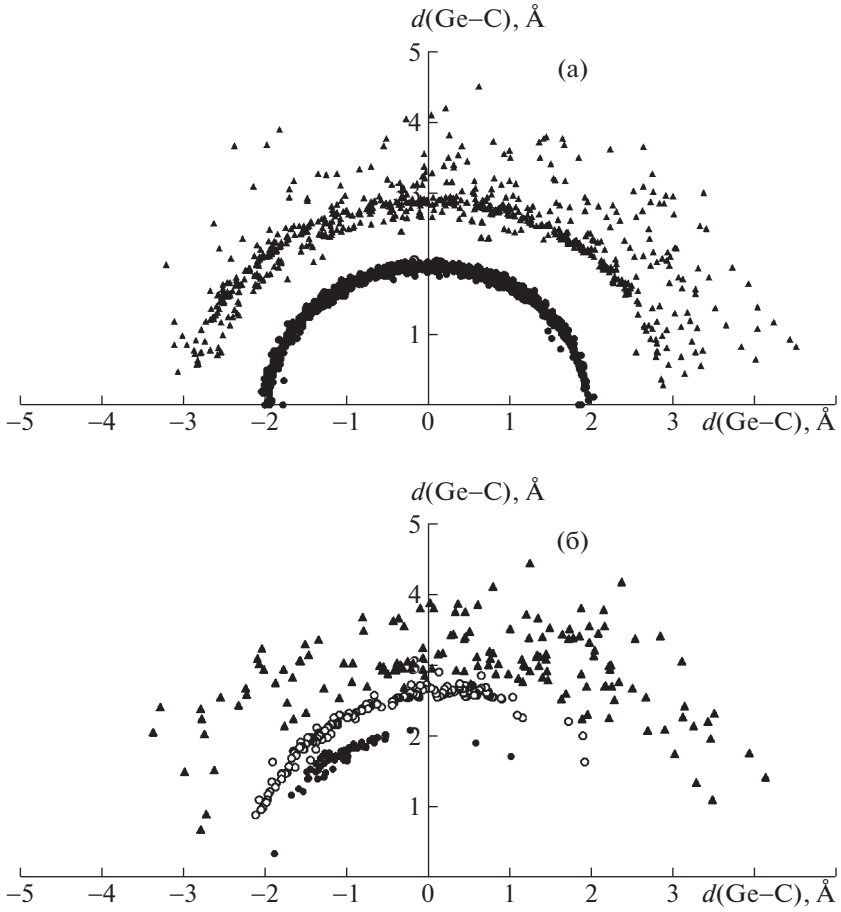

Рис. 4. Распределение (d, φ) для ПВД атомов германия, входящих в состав комплексов Ge(IV)C_n (а) и Ge(II)C_n (б). Черными кружками обозначены σ-связи Ge–C, белыми кружками обозначены π-связи Ge–C, а черными треугольниками – невалентные взаимодействия Ge/C.

интерпретировать преимущественно как ковалентные ($G_3 > 0.082$). Отметим, что минимальным значением параметра $G_3 = 0.083$ характеризуются октаэдрические комплексы Ge(IV)C_6, входящие в состав структуры $[NP_2Ph_6][Ge(CN)_6]$ {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 Ge(II)C_n и Ge(IV)C_n, представлены на рис. 4.

Вид (d, φ)-распределения для ПВД-атомов германия, входящих в состав комплексов Ge(IV)C_n, представлен двумя контактными кривыми, которые 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 Ge(II)C_n (рис. 4б), для которого контактные кривые, отвечающие сильным Ge–C и слабым Ge/C взаимодействиям описываются в виде образующих эллипса. 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 Ge(II)C_n обусловлена следствием анизотропии валентно-силового поля в области ядер Ge(II), вызванной наличием стереохимической

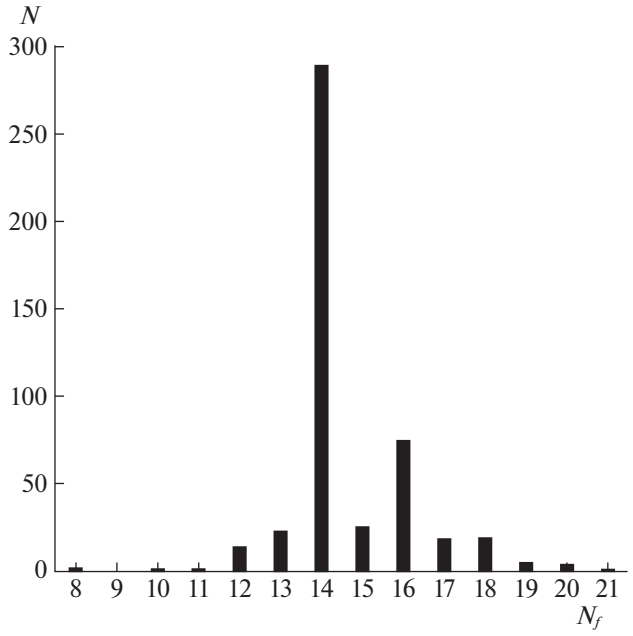

Рис. 5. Распределение ПВД атомов Ge, входящих в состав комплексов GeC_n, в зависимости от числа граней (N_f) полиэдров в Ge-подструктурах в кристаллах германийорганических соединений.

активностью электронной пары. Отметим, что на рис. 4б отчетливо видно разделение контактов Ge(II)–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 кристаллов 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, обозначающееся 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 $N_f > 18$ немногочислены 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-

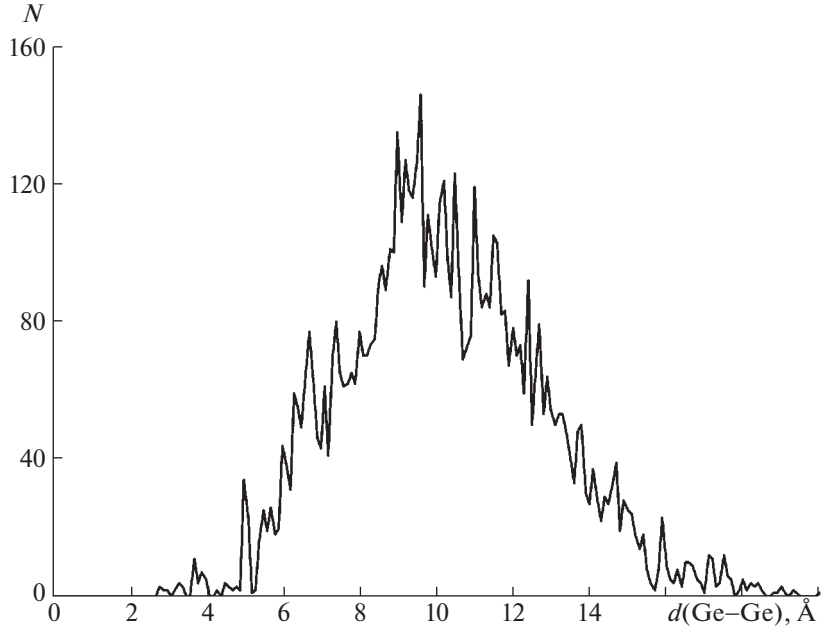

Рис. 6. Распределение межатомных расстояний в Ge-подструктурах в зависимости от величины d(Ge–Ge). Гистограмма построена с шагом 0.1 Å и учитывает все расстояния d(Ge–Ge) ≤ 20 Å между атомами, имеющими общую грань ПВД.

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(Ge–Ge) = 4.99(4) Å 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. неорган. 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. C. 453. [*Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н.* // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.]
11. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденмоб 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., Сережкин В.Н.* // Координац. химия. 2000. Т. 26. № 12. С. 903.]
13. *Kira M., Iwamoto T., Ichinihe M. et al.* // Chemisry Letters. 1999. V. 28. № 3. P. 263. https://doi.org/10.1246/cl.1999.263
14. Inorganic crystal structure database. Gmelin-institut fur 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., Schmidtmann M., Muller T.* // Ibid. 2019. V. 25. № 46. P. 10858. https://doi.org/10.1002/chem.201902238
20. *Dong Z.W., Albers L., Schmidtmann 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/doi.org/10.1021/ja4003553.
22. *Ruddy A.J., Rupar P.A., Bladek 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., Fettinger 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
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
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. *Sturmann 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

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., Веревкин 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.