

УДК 542.128.1

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЕЙ
ГЕРМАНИЙ—ЗАМЕСТИТЕЛЬ В ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕРМИЛЕНАХ**

© 2011 Н.В. Алексеев*, Е.А. Чернышев

*ГНЦ РФ "Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений", Москва**Статья поступила 24 февраля 2010 г.*

Методами DFT и HF с использованием программного комплекса PC GAMESS-Firefly проведены расчеты пространственных и электронных структур ряда молекул — замещенных гермиленов. Оптимизацию структур молекул проводили методом DFT (B3LYP/6-31G(2d,p)), расчеты волновых функций и топологических характеристик распределения электронной плотности выполнены в приближении HF/acc-pvtz. С использованием методов NBO и AIM определены основные характеристики связей Ge—X в этих молекулах. Показано, что связи Ge—X являются связями "промежуточного" типа. Проведена оценка энергий этих связей.

Ключевые слова: квантовая химия, гермилены, метод AIM, метод NBO.

Способы получения соединений двухвалентного германия были впервые описаны еще в первой половине прошлого столетия [1]. Тогда же были выполнены и первые определения кристаллических структур некоторых дигалогенидов германия [2, 3]. Начало современному этапу исследований стабильных при обычных условиях гермиленов положили работы [4], в которых методом рентгеноструктурного анализа были определены кристаллические и молекулярные структуры первых представителей этого класса веществ.

Устойчивость их молекул была достигнута путем введения заместителей большого объема, затрудняющих доступ к атому Ge. Этот способ стабилизации до сих пор является превалирующим. Наряду со стерическими факторами сейчас используются и "электронные" факторы. Например, включение атома двухвалентного германия в циклическую систему сопряженных связей (псевдоароматическую систему), присоединение σ -акцепторных заместителей с неподеленными электронными парами (Hal, O, S, N) непосредственно к атому Ge, создание внутри- или межмолекулярных координационных взаимодействий с участием германия. При этом стабилизация молекул достигается, с одной стороны, за счет понижения энергии молекулярной орбитали неподеленной электронной пары Ge, а с другой — за счет частичного переноса электронов НЭП заместителя на вакантную *p*-АО Ge.

Следует отметить, что стабилизация молекул гермиленов путем создания дополнительных меж- и внутримолекулярных связей атома германия слишком сильно искажает структуру исходного гермиленового фрагмента. По сути дела, получается новое соединение со своими структурно-химическими характеристиками. Поэтому такие молекулы должны быть предметом отдельного рассмотрения.

Гермилены привлекали и привлекают внимание исследователей, работающих в области теоретической органической химии. Обобщению результатов исследования их свойств методами ИК и ЯМР спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, электронографии и квантовой

* E-mail: nalekseev1@rambler.ru

химии посвящено несколько обзорных работ [5]. Но неэмпирических теоретических расчетов распределения электронной плотности в этих молекулах и топологических характеристик связей германий—заместитель никогда не проводили. Между тем, данные такого рода представляют большой интерес для исследователей, работающих в области химии германийорганических соединений. Поэтому нами было предпринято настоящее исследование электронных структур ряда молекул — замещенных гермиленов с различными заместителями у атома германия.

Расчеты структур молекул и волновых функций выполнены с использованием программного комплекса PC GAMESS-Firefly [6]. Оптимизацию структур молекул проводили методом DFT (функционал B3LYP, базисный набор 6-31G(2d,p)), расчеты волновых функций и топологических характеристик распределения электронной плотности выполнены в приближении HF/acc-pvtz. Для визуализации молекулярных графов, распределения электронной плотности, критических точек и лапласиана электронной плотности использовали программы MORPHY и AIMPAC [7, 8].

На рис. 1 представлены вычисленные и экспериментальные величины структурных параметров координационных полиэдров атомов Ge исследованных молекул. Как видно из приведенных там данных, результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с данными рентгеноструктурных исследований. Среднеквадратичное расхождение вычисленных и экспериментальных величин длин связей не превышает в среднем $\sim 0,02 \text{ \AA}$, а валентных углов $\sim 1,5^\circ$. При этом наибольшие отклонения вычисленных величин от экспериментальных наблюдаются для молекулы бис(три-*трет*-бутилметокси-О)-гермилена VIII [16]. Но это, скорее всего, произошло из-за того, что в монокристаллах этого соединения атомы Ge неупорядочены и велик разброс величин межатомных расстояний Ge—O (см. данные на рис. 1).

Расчеты, проведенные методом NBO* показали, что для связей Ge—X в исследованных молекулах характерны:

- низкие величины заселенностей МО-связей;
- малые вклады АО Ge в МО связей;
- большое различие величин зарядов атомов германия и заместителя.

В молекулах V, VI, VIII и IX, где у связанных с Ge атомов N и O имеются фенильные заместители, заселенности МО связей Ge—X особенно низкие (1,8 и менее). По-видимому, это происходит из-за того, что в этих молекулах атомы N и O участвуют в сопряжении с π -системами фенильных колец. Если в молекуле V фенильные заместители заменить метильными и тем самым исключить эффект сопряжения, то заселенность pz-NAO атомов азота (с которых переносится электронная плотность на π -систему фенильных колец) возрастает с 1,68 до 1,81. Одновременно увеличиваются заселенности МО связей Ge—N и увеличивается доля NAO азота в их составе. Примерно то же самое получается при замене фенильных групп метильными в молекулах VII и IX.

Как было показано в работах [19, 20], в карбенах типа Ардуенго (со связями C—N) происходит перенос электронной плотности с МО неподеленных электронных пар атомов азота на вакантные МО углерода карбена. Это приводит к понижению электрофильности последнего и стабилизации молекулы в целом. Аналогичные процессы происходят и в молекулах гермиленов со связями Ge—N. Расчеты, проведенные с использованием метода NBO, показывают, что для этих молекул характерны очень низкие заселенности NBO неподеленных электронных пар атомов азота. В молекулах III и IV — $1,84 \div 1,82$, а в молекулах V и VI — $1,75 \div 1,78$. Электронная плотность с этих NBO переносится главным образом на несвязывающие NBO неподеленных электронных пар германия. В результате такого перераспределения электронной плотности у атомов азота реализуется плоская конфигурация валентных связей, соответствующая состоянию sp^2 -гибридизации, с длинами валентных связей Ge—N, близкими к величине суммы ковалентных радиусов германия и sp^2 -гибридизованного азота ($1,22$ и $0,615 \text{ \AA}$ соответственно [21]).

* Использовали вариант метода NBO, реализованный в программе PC GAMESS-Firefly.

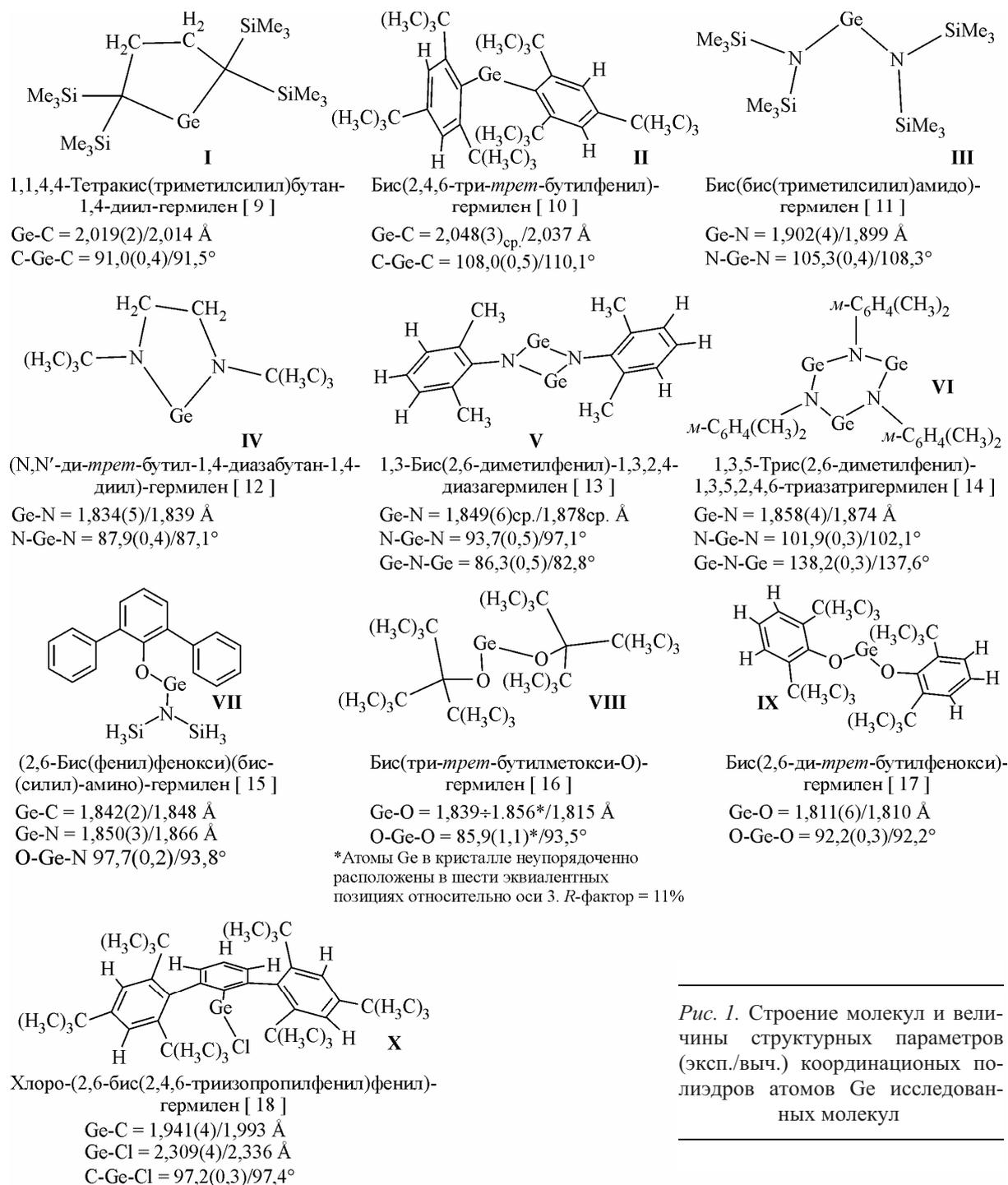


Рис. 1. Строение молекул и величины структурных параметров (эксп./выч.) координационных полиэдров атомов Ge исследованных молекул

Другим следствием этого процесса является то, что величины ΔQ^* для связей Ge—N намного меньше аналогичных величин для связей Ge—C, где никакого перераспределения электронной плотности не происходит. Аналогичные процессы переноса электронной плотности с NBO неподделенных электронных пар атомов кислорода на несвязывающие NBO неподделенных электронных пар германия происходят и в молекулах VII и IX. Заселенность этих NBO увеличена там до 0,28—0,32. Интересно отметить, что длины связей Ge—O в этих соединениях меньше

* Абсолютная величина разницы величин зарядов атомов, связанных валентной связью.

Т а б л и ц а 1

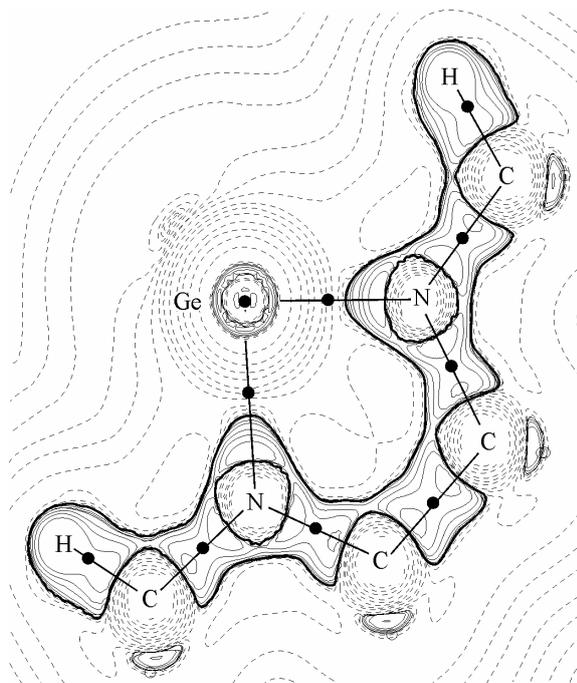
Основные топологические характеристики связей германия в исследованных молекулах гермиленов

| Молекула | Межатомное расстояние | Длина связи (выч.), Å | $\rho(r_c)$ | $\nabla^2\rho(r_c)$ | $ \lambda_{1,2(\text{сред.})} /\lambda_3$ | Вклад кинетической энергии | | $V^e(r)$ | $E^e(r)$ | Энергия связи, ккал/моль |
|----------|-----------------------|-----------------------|-------------|---------------------|---|----------------------------|--------------------|----------|----------|--------------------------|
| | | | | | | $G(r_c)$ | $G(r_c)/\rho(r_c)$ | | | |
| I | Ge—C | 2,014 | 0,113 | 0,0476 | 0,422 | 0,069 | 0,611 | -0,126 | -0,057 | -39,5 |
| II | Ge—C | 2,037 | 0,109 | 0,0466 | 0,436 | 0,065 | 0,599 | -0,118 | -0,053 | -37,0 |
| III | Ge—N | 1,899 | 0,123 | 0,278 | 0,265 | 0,130 | 1,055 | -0,190 | -0,060 | -59,6 |
| IV | Ge—N | 1,839 | 0,135 | 0,440 | 0,234 | 0,180 | 1,333 | -0,250 | -0,070 | -78,5 |
| V | Ge—N | 1,878 | 0,125 | 0,348 | 0,245 | 0,151 | 1,208 | -0,215 | -0,064 | -67,5 |
| VI | Ge—N | 1,874 | 0,125 | 0,372 | 0,236 | 0,154 | 1,227 | -0,213 | -0,061 | -66,9 |
| VII | Ge—O | 1,848 | 0,120 | 0,526 | 0,206 | 0,183 | 1,522 | -0,235 | -0,051 | -73,7 |
| VIII | Ge—N | 1,866 | 0,130 | 0,384 | 0,242 | 0,163 | 1,254 | -0,230 | -0,067 | -72,2 |
| IX | Ge—O | 1,815 | 0,130 | 0,571 | 0,212 | 0,201 | 1,546 | -0,260 | -0,059 | -81,6 |
| X | Ge—O | 1,810 | 0,132 | 0,585 | 0,208 | 0,208 | 1,578 | -0,279 | -0,071 | -87,5 |
| | Ge—C | 1,993 | 0,129 | 0,070 | 0,412 | 0,093 | 0,721 | -0,168 | -0,075 | -52,7 |
| | Ge—Cl | 2,336 | 0,084 | 0,136 | 0,301 | 0,069 | 0,821 | -0,104 | -0,035 | -32,6 |

Примечание. За исключением длин связей и энергий связей, все остальные величины приведены в ат. ед.

суммы ковалентных радиусов Ge и sp^3 -гибридизованного кислорода (1,88 Å), но больше суммы ковалентных радиусов Ge и sp^2 -гибридизованного кислорода (1,78 Å) [21].

В табл. 1 представлены топологические характеристики связей Ge—X исследованных молекул. У всех молекул на поверхности $\rho(r)$ (функции, описывающей распределение электронной плотности в молекуле) между атомами Ge и X имеются критические точки типа (3, -1) с координатами r_c , в которых градиент $\rho(r)$ равен нулю. Наличие таких точек является необходимым условием существования межатомной связи. Величины лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(r_c)$ в критических точках (3, -1) у всех молекул положительны, а отношения собственных значений гессиана $\rho(r_c)$ $|\lambda_{1,2(\text{сред.})}|/\lambda_3$ в этих точках намного меньше единицы. И чем больше расстояние Ge—X, тем больше величина этого отношения. Таким образом, можно констатировать, что для связей Ge—X в рассматриваемых соединениях характерен отток электронной плотности от межатомных поверхностей в околоатомные области атомов Ge и X. Это хорошо видно на контурной карте распределения лапласиана электронной плотности молекулы IV (рис. 2). Атом Ge со всех сторон окружен обла-

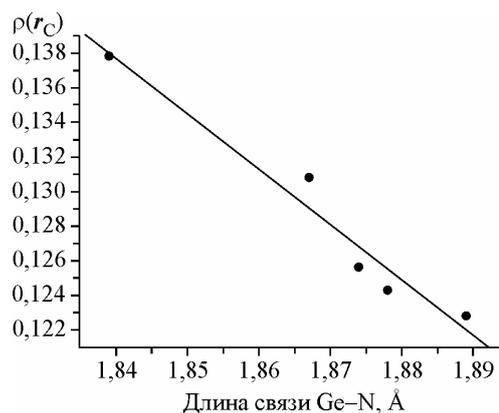


сти $\nabla^2\rho(r_c)$ в критических точках (3, -1) у всех молекул положительны, а отношения собственных значений гессиана $\rho(r_c)$ $|\lambda_{1,2(\text{сред.})}|/\lambda_3$ в этих точках намного меньше единицы. И чем больше расстояние Ge—X, тем больше величина этого отношения. Таким образом, можно констатировать, что для связей Ge—X в рассматриваемых соединениях характерен отток электронной плотности от межатомных поверхностей в околоатомные области атомов Ge и X. Это хорошо видно на контурной карте распределения лапласиана электронной плотности молекулы IV (рис. 2). Атом Ge со всех сторон окружен обла-

Рис. 2. Распределение лапласиана электронной плотности в молекуле IV.

Сплошными линиями выделены области локальной концентрации электронной плотности, штриховыми — области локального разрежения электронной плотности. Сплошные прямые линии соответствуют связевым линиям; черные кружки — критическим точкам (3, -1) связей

Рис. 3. Зависимость величин $\rho(r_c)$ связей Ge—N исследованных молекул гермиленов от межатомных расстояний Ge—N



тями пониженной электронной плотности. Электронные облака связанных с ним атомов в большей или меньшей степени деформированы. В сторону атома Ge тянутся отчетливо выраженные "языки" повышенной электронной плотности. Это происходит потому, что во всех своих соединениях германий имеет высокий положительный заряд, под действием которого и происходит деформация валентных электронных облаков соседних атомов в направлении, обратном переносу заряда.

В работах [22, 23] было показано, что между величинами электронной плотности $\rho(r_c)$ в критических точках $(3, -1)$ связей и длинами последних существуют простые зависимости. Для небольших интервалов изменений длин связей ($\sim 0,03$ — $0,05$ Å) это линейная зависимость, а для интервалов $\geq 0,1$ Å — экспоненциальная. На рис. 3 представлен график зависимости величин $\rho(r_c)$ от межатомных расстояний Ge—N, которые в исследованных нами молекулах изменяются от 1,84 до $\sim 1,89$ Å. Как видно, эта зависимость является линейной (с коэффициентом корреляции 0,97).

Для классификации типа связи существенное значение имеет величина отношения кинетической энергии к электронному заряду $G(r_c)/\rho(r_c)$. Из соотношения размерностей $G(r_c)$ и $\rho(r_c)$ следует, что она представляет собою меру локальной кинетической энергии, приходящейся на один электрон. Для ковалентных связей ее величина менее 0,3—0,4, а для связей между атомами с "закрытыми оболочками" (когда электронная плотность сосредоточена в основном в околоатомных "бассейнах") она может быть увеличена до единицы и более [24]. Из данных табл. 1 видно, что в рассмотренных молекулах отношения $G(r_c)/\rho(r_c)$ лежат в интервале 0,7÷1,6. При этом наименьшие величины (от 0,693 до 0,778) характерны для связей Ge—C (молекулы I, II и X) и Ge—Cl (молекула X). Наибольшие значения отношения $G(r_c)/\rho(r_c)$ получаются для связей Ge—O (1,522—1,578). Для связей Ge—N величины $G(r_c)/\rho(r_c)$ лежат в интервале от 1,055 (в III) до 1,333 (в IV). Но величина отношения $G(r_c)/\rho(r_c)$ не может служить однозначной характеристикой типа связи. Довольно часто возникают ситуации, когда величина $\rho(r_c)$ велика и сопоставима со значениями, характерными для ковалентных связей. Велики по абсолютным величинам и все три собственных значения матрицы Гессе λ_1 — λ_3 , характеризующие кривизну распределения электронной плотности в межатомном пространстве связи. Но лапласиан $\nabla^2\rho(r_c) > 0$ и отношение $|\lambda_{1,2(\text{сред.})}|/\lambda_3 < 1$. При подобном распределении электронной плотности кинетическая энергия, приходящаяся на один электрон, может быть велика и $G(r_c)/\rho(r_c)$ может быть существенно больше единицы. Так, для связей C=O в молекуле формальдегида и C=S в молекуле сероуглерода $G(r_c)/\rho(r_c)$ равны 1,988 и 1,926 соответственно [24]. Поэтому необходимо рассмотреть еще одну топологическую характеристику связи — величину локальной плотности энергии $E^c(r_c)$ в критической точке $(3, -1)$. У ковалентных связей $E^c(r_c)$ и $\nabla^2\rho(r_c)$ в критических точках $(3, -1)$ отрицательны, а отношение $G(r_c)/\rho(r_c)$ менее 0,3—0,4. У ионных и ван-дер-ваальсовых связей $\nabla^2\rho(r_c)$ и $E^c(r_c)$ положительны, а $G(r_c)/\rho(r_c) \approx 1$. Наконец, у связей, которые нельзя отнести ни к первому, ни ко второму предельному типу в критических точках $(3, -1)$ $\nabla^2\rho(r_c) > 0$ и $E^c(r_c) < 0$, а $G(r_c)/\rho(r_c) \geq 1$. По классификации Р. Бейдера — это так называемые "промежуточные связи" [24]. Как видно из данных табл. 1, для всех связей Ge—X исследованных молекул условие $\nabla^2\rho(r_c) > 0$ и $E^c(r_c) < 0$ выполняется. Поэтому мы можем отнести их к связям "промежуточного" типа.

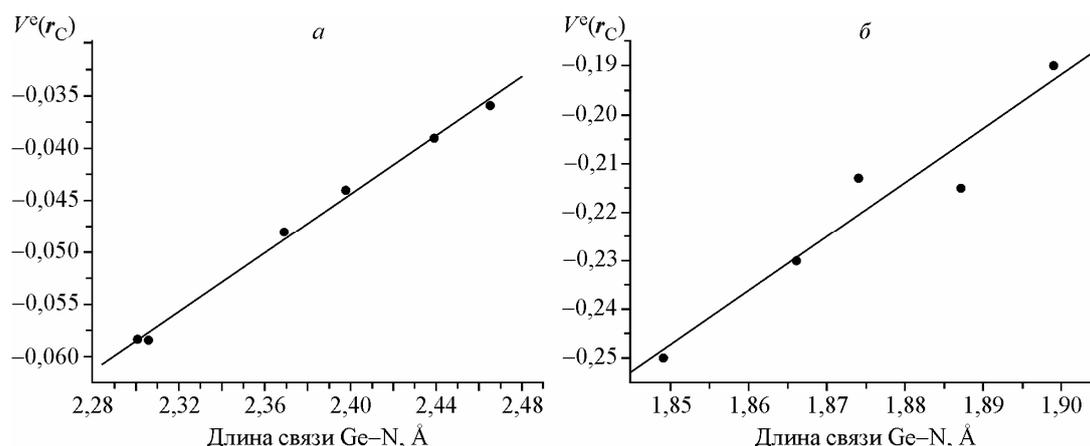


Рис. 4. Зависимость величин $V^e(r_c)$ связей Ge—N молекул герматранов (а) и исследованных молекул гермиленов (б) от длин этих связей

В работах [25, 26] было показано, что для оценки энергий связей между атомами может быть использована корреляционная формула:

$$E_{A-B} \approx 1/2 V^e(r_c). \quad (1)$$

Здесь E_{A-B} — энергия связи; $V^e(r_c)$ — плотность потенциальной энергии в критической точке (3, -1) этой связи. Это выражение использовали для оценки энергий водородных связей в свободных молекулах и в кристаллах [27, 28], энергий дативных связей Ge...R (R = N, O) в герматранах, гермоканах и производных трихлоргермана [29, 30].

Если выражение (1) справедливо, то для однотипных связей должна существовать зависимость между длиной связи и величиной $V^e(r_c)$. И такая зависимость существует. На рис. 4, а показан график зависимостей $V^e(r_c)$ связей Ge—N в молекулах герматранов от длин этих связей, полученный с использованием данных, определенных нами ранее [29]. Статистический анализ показывает, что наиболее значимой является линейная зависимость типа

$$V^e(r_c) = A \cdot d_{(Ge-N)} + B, \quad (2)$$

$d_{(Ge-N)}$ — длина связи Ge—N.

Интересно отметить, что эта зависимость выполняется для больших интервалов длин связей $\sim 0,2$ Å. В исследованных молекулах гермиленов величины $V^e(r_c)$ для связей Ge—N в 5—7 раз больше, чем в молекулах герматранов и гермокано, тем не менее линейная зависимость типа (2) и в этом случае выполняется хорошо (см. рис. 4, б).

В табл. 2 приведены величины энергий связей Ge—X в исследованных молекулах, полученные с использованием уравнения (1). Как видно из приведенных там данных, наиболее

Т а б л и ц а 2

Энергии связей Ge—X в исследованных молекулах

| Молекула | Межатомное расстояние | Плотность потенциальной энергии $V^e(r)$, ат. ед. | Энергия связи E_{Ge-X} , ккал/моль | Молекула | Межатомное расстояние | Плотность потенциальной энергии $V^e(r)$, ат. ед. | Энергия связи E_{Ge-X} , ккал/моль |
|------------|-----------------------|--|--------------------------------------|-------------|-----------------------|--|--------------------------------------|
| I | Ge—C | -0,1481 | -46,5 | VII | Ge—O | -0,2828 | -88,7 |
| II | Ge—C | -0,1337 | -41,9 | VIII | Ge—O | -0,2346 | -73,6 |
| III | Ge—N | -0,2098 | -65,8 | | Ge—N | -0,2299 | -72,1 |
| IV | Ge—N | -0,2567 | -80,5 | IX | Ge—O | -0,2786 | -87,4 |
| V | Ge—N | -0,2126 | -66,7 | X | Ge—C | -0,1688 | -52,9 |
| VI | Ge—N | -0,2152 | -67,5 | | Ge—Cl | -0,0784 | -24,6 |

прочными являются связи Ge—O и Ge—N, для которых характерен перенос электронной плотности от кислорода и азота к германию. Связи Ge—C, где этот перенос невозможен, имеют существенно меньшую энергию. Самой "слабой" связью в исследованных молекулах оказалась связь Ge—Cl, длина которой на ~0,14 Å больше, чем в свободной молекуле GeCl₂ [31].

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

1. В молекулах исследованных гермиленов для связей Ge—X характерны:
 - низкие величины заселенностей связей германия;
 - малые вклады АО Ge в NBO этих связей;
 - большое различие величин зарядов атомов германия и заместителя.
2. Анализ основных топологических характеристик связей Ge—X позволяет заключить, что эти связи можно рассматривать как связи промежуточного типа.
3. Плотность потенциальной энергии $V^2(r_e)$ связей Ge—N исследованных молекул линейно зависит от величин межатомных расстояний.
4. Наиболее прочными в исследованных молекулах являются связи Ge—O и Ge—N, для которых характерен перенос электронной плотности от кислорода и азота к германию. Связи Ge—C, где этот перенос невозможен, имеют существенно меньшую энергию. Самой "слабой" связью в исследованных молекулах является связь Ge—Cl.

В заключение авторы статьи хотели бы выразить благодарность А.А. Грановскому и его сотрудникам (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за предоставление программы PC GAMESS-Firefly, адаптированной для параллельных вычислений. Руководству и сотрудникам Межведомственного суперкомпьютерного центра за предоставление возможности использования вычислительных ресурсов. К.х.н. З.А. Стариковой (ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова) за предоставление возможности использования последней версии Кембриджского банка структурных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронов В.Ф., Гап Т.К. Органические соединения германия. – М.: Наука, 1967.
2. Powell H.M., Brewer F.M. // J. Chem. Soc. – 1938. – P. 197 – 208.
3. Bartlett G.N., Yu K.C. // Canad. J. Chem. – 1961. – **39**. – P. 80 – 88. Trotter J.K., Akhar M.I., Bartlett G.N. // J. Chem. Soc. – 1966. – **64**. – P. 5852 – 5866.
4. Neumann W.P. // Chem. Rev. – 1991. – **91**. – P. 311 – 337; Jastrzebski J.T.B.H., Schaaf P.A., Boersma J., Koten G. // Organometallics. – 1989. – **8**. – P. 1373 – 1780; Drost C., Hitchcock P.B., Lappert M.F., Pierssens L.J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1997. – P. 1141 – 1148; Землянский Н.Н., Борисова И.В., Нечаев М.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2004. – № 5. – С. 939 – 964.
5. Nefedov O.M., Kolesnikov S.P., Ioffe A.I. // Organomet. Chem. Revs. – 1977. – **5**. – P. 5 – 54; Колесников С.П. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1979. – **24**. – С. 505 – 539; Nagendran S., Roesky H.W. // Organometallics. – 2008. – **27**. – P. 457 – 492.
6. Granovsky A.A. // GAMESS Firefly version 7.1.G. <http://www/classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
7. Popelier P.L.A. // Comput. Phys. Commun. – 1996. – **93**. – P. 212 – 223; Popelier P.L.A. // MOR PHY 98: A Topological Analysis Program, UMIST, England, EU, 1998.
8. Biegler-Koning F.W., Bader R.F., Tang T.H. // J. Comput. Chem. – 1982. – **3**. – P. 317 – 321.
9. Kira M., Ishida S., Iwamoto T. et al. // Chem. Lett. – 1999. – P. 263 – 268.
10. Jutzi P., Schmidt H., Neumann B., Stammer H.-G. // Organometallics. – 1996. – **15**. – P. 741 – 752.
11. Schnepf A. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2006. – **632**. – P. 935 – 947.
12. Herrmann W.A., Denk M., Behm J. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. – 1992. – **31**. – P. 1485 – 1491.
13. Hitchcock P.B., Lappert M.F., Thorne A.J. // Chem. Commun. – 1990. – P. 1587 – 1592.
14. Bartlett R.A., Power P.P. // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – **112**. – P. 3660 – 3664.
15. Dickie D.A., MacIntosh I.S., Ino D.D. et al. // Canad. J. Chem. – 2008. – **86**. – P. 20 – 24.
16. Fjeldberg T., Hitchcock P.B., Lappert M.F. et al. // Chem. Commun. – 1985. – P. 939 – 944.
17. Gerung H., Boyle T.J., Tribby L.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – **128**. – P. 5244 – 5249.
18. Lihung Pu, Olmstead M.M., Power P.P., Schiemenz B. // Organometallics. – 1998. – **17**. – P. 5602 – 5612.
19. Arduengo A.J., Harlow R.L., Kline M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1991. – **113**. – P. 361 – 368; Regitz M. // Angew. Chem. – 1996. – **108**. – P. 791 – 829; Regitz M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1996. – **35**. – P. 725 – 7749; Herrmann W.A., Kocher C. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1997. – **36**. – P. 2163 – 2181.

20. *Boehme C., Frenking G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1996. – **118**. – P. 2039 – 2046.
21. *Blom K., Haaland A.* // *J. Mol. Struct.* – 1985. – **6**. – P. 25 – 27; *Тандура С.Н., Гуркова С.Н., Гусев А.И., Алексеев Н.В.* Структура биологически активных соединений германия с расширенной координационной сферой. – М.: НИИТЭХИМ, 1983.
22. *Alkorta I., Rozas I., Elguero J.* // *Struct. Chem.* – 1998. – **9**. – P. 243 – 247; *Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E.* // *J. Chem. Phys.* – 2002. – **117**. – P. 5529 – 5532.
23. *Zborowskil K., Alkorta I., Elguero J.* // *Polish J. Chem.* – 2007. – **81**. – P. 621 – 629.
24. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001.
25. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – **285**. – P. 170 – 173.
26. *Abramov Yu.A.* // *Acta Crystallogr.* – 1997. – **A53**. – P. 264 – 271.
27. *Espinosa E., Alkorta L., Mata I., Molins E.* // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – **109**. – P. 6532 – 6534.
28. *Korlyukov A.A., Alekseev N.V., Antipin M.Yu. et.al.* // *J. Mol. Struct.* – 2008. – **875**. – P. 135 – 142.
29. *Алексеев Н.В., Чернышев Е.А.* // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 5. – С. 861 – 870.
30. *Алексеев Н.В., Чернышев Е.А.* // *Журн. структур. химии.* – 2010. – **51**, № 3. – С. 442 – 450.
31. *Hargittai M.* // *Chem. Rev.* – 2000. – **100**. – P. 2233 and Refs. there in.