

УДК 548.737:547.1:547.89

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА  
1,1-КВАЗИГЕРМАТРАНДИОЛА — 1,1-ДИГИДРОКСИ-2,8-ДИОКСА-5-АЗАГЕРМАКАНА****М.Г. Воронков<sup>1</sup>, А.А. Корлюков<sup>2</sup>, Д.Р. Хамитова<sup>2</sup>, М.И. Бузин<sup>2</sup>, Г.С. Самохин<sup>1</sup>,  
Т.А. Кочина<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

E-mail: t-kochina@mail.ru

<sup>2</sup>Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Статья поступила 22 марта 2012 г.

Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура квазигерматрандиола  $(\text{HO})_2\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$  при 155 К. Квантово-химическим методом с использованием теории возмущения Меллера—Плессе второго порядка (MP2) и валентно-расщепленного базисного набора с поляризационными и диффузными функциями для всех типов атомов 6-311++G(d,p) рассчитаны структурные параметры этой молекулы. В кристалле молекулы квазигерматрандиола объединены в колонки за счет водородных связей  $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{N}—\text{H}\cdots\text{O}$  средней силы. Колонки между собой объединяются за счет слабых водородных связей  $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{N}—\text{H}\cdots\text{O}$ . Методом калориметрии установлен фазовый переход в кристалле квазигерматрандиола при 150—145 К.

**Ключевые слова:** квазигерматрандиол, молекулярная и кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, фазовый переход.

Соединения пентакоординированного германия (герматраны, квазигерматраны [ I—5 ], гипогерматраны [ 6 ]), содержащие трансаннулярную координационную связь  $\text{N}\rightarrow\text{Ge}$ , в последние годы вызывают большой интерес. Это особенно относится к их представителям, содержащим у атома Ge гидроксильную группу: 1-герматранол  $\text{HOGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  (I) [ 7, 8 ], 1,1-квазигерматрандиол (1,1-дигидрокси-2,8-диокса-5-азагермокан)  $(\text{HO})_2\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$  (II) [ 9, 10 ] и 1,1,1-гипогерматрантриол  $(\text{HO})_3\text{GeOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (III) [ 11 ]. Судя по реакционной способности и данным ЯМР  $^1\text{H}$  [ 12 ], внутрикомплексные германийорганические соединения I и II значительно отличаются повышенной основностью группировки OH от изоструктурных соединений пентакоординированного кремния — 1-силатранола  $\text{HOSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  (IV) и 1,1-квазисилатрандиола (1,1-дигидрокси-2,8-диокса-5-азасилокан)  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  (V).

Аналогичная зависимость наблюдается и для изоструктурных соединений мезоидов  $\text{R}_3\text{MOH}$  (M = Si, Ge, Sn; R = Me, Ph) [ 13—16 ].

Благодаря этому гидроксильная группа в этих соединениях с M = Ge легко замещается на электроотрицательные заместители X при взаимодействии с соответствующими солями аммония  $(\text{NH}_4\text{X})$  [ 17, 18 ]. Кристаллические и молекулярные структуры 1-герматранола [ 19, 20 ], его комплекса с хлороформом [ 20 ] и моногидрата [ 19 ] установлены методом рентгеновской дифракции. Этим же методом также установлено строение молекулы 1-силатранола [ 21 ].

Попытка синтезировать индивидуальный 1,1-квазигерматрандиол (II) взаимодействием диэтаноламинов  $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  (R = H, Me) с диоксидом германия успехом не увенчалась [ 10 ]. При этом удалось выделить лишь спироциклический  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]_2\text{Ge}$  и трицикличе-

ский  $[N(CH_2CH_2O)_2GeO]_3$  продукты его ангидроконденсации. Тем не менее соединение **II** этим путем все же удалось синтезировать и установить его кристаллическую и молекулярную структуру [9]. Однако структура дигидроксиквазигерматрана **II** при этом была определена лишь при комнатной температуре. Это побудило нас изучить этим же методом кристаллическую структуру 1,1-квазигерматрандиола **II** при более низкой температуре (155 К), поскольку при этом межмолекулярные водородные связи в кристалле наиболее устойчивы.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1-Квазигерматрандиол **II** синтезирован с выходом 93 % взаимодействием диэтанолamina с диоксидом германия в водной среде при 90 °С в отсутствие какого-либо катализатора [6] (бесцветные кристаллы с  $T_{пл} = 182^\circ (185^\circ [9])$ ).

Основные экспериментальные и кристаллографические данные, полученные от монокристалла **II** при 155 К, приведены в табл. 1. Структурные параметры молекулы **II** отражены в табл. 2. Структура молекулы **II** представлена на рис. 1.

Обработка экспериментальных данных и расчеты по расшифровке и уточнению кристаллических структур проведены с использованием программного комплекса SHELXTL PLUS 5.1 [22]. Все структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода групп OH и NH выявлены из разностных рядов Фурье и уточнены в изотропном приближении. Позиции атомов водорода метиленовых групп рассчитаны из геометрических соображений и включены в уточнение с фиксированным тепловым параметром  $U_{изо} = 1,2C_{изо}$ .

Измерения дифракционной картины от поликристаллического образца **II** выполнены с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance, оснащенного монохроматором Ge ( $\lambda[CuK_{\alpha 1}] = 1,54056 \text{ \AA}$ ) и позиционно-чувствительным детектором LynxEye (апертура  $3^\circ$ ). Измерения проводили в вакуумированной температурной камере Anton Paar ТТК 450 охлаждаемой жидким

Т а б л и ц а 1

Основные экспериментальные и кристаллографические параметры 1,1-квазигерматрандиола

Параметр	<b>II</b>
Брутто-формула	$C_4H_{11}GeNO_4$
Молекулярная масса	209,73
$T$ , К	155(2)
$a, b, c$ , Å; $\beta$ , град.	5,1508(1), 12,1829(2), 11,1989(1); 94,696(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	700,39 (2)
$d_{выч}$ , г·см <sup>-3</sup>	1,989
Пространственная группа, $Z$	$P2_1/n$ , 4
$2\theta_{max}$ , град.	100
$F(000)$	424
Сканирование	$\omega$
Число собранных отражений	83993
Число независимых отражений ( $R_{int}$ )	9203 (0,039)
Число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$	7430
Количество уточняемых параметров	103
Коэффициент поглощения, см <sup>-1</sup>	4,33
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0262
$wR_2$	0,0527
$R_1$ (по $F$ для отр. с $I > 3\sigma(I)$ , мульт.)	0,020
$wR$ (по $F$ для отр. с $I > 3\sigma(I)$ , мульт.)	0,018

Т а б л и ц а 2

## Экспериментальные и расчетные структурные параметры 1,1-квазигерматрандиола II

Связь	Эксперимент, Å	MP2/6-311++G(d,p)	Связь	Эксперимент, Å	MP2/6-311++G(d,p)
N1→Ge1	2,1246(5)	2,207	N1—Ge1—O1	84,24(2)	82,3
Ge1—O1	1,8044(5)	1,813	N1—Ge1—O2	83,99(2)	81,9
Ge1—O2	1,7969(5)	1,823	N1—Ge1—O3	177,53(2)	176,3
Ge1—O3	1,7994(5)	1,799	N1—Ge1—O4	85,76(2)	81,1
Ge1—O4	1,7735(5)	1,805	O3—Ge1—O1	95,44(2)	101,3
O1—C1	1,4288(8)	1,413	O3—Ge1—O2	94,02(3)	96,1
O2—C2	1,4219(9)	1,411	O3—Ge1—O4	96,51(2)	97,5
C1—C3	1,5169(11)	1,528	O1—Ge1—O2	118,15(3)	116,9
C2—C4	1,5238(10)	1,530	O1—Ge1—O4	119,67(3)	114,7
N1—C3	1,4789(9)	1,472	ΔGe*	0,16650(5)	0,25943
N1—C4	1,4739(9)	1,470			

азотом (остаточное давление не более  $8 \cdot 10^6$  мБар). Образец наносили тонким слоем на пластину из монокристаллического кремния. Время измерения дифракционной картины в интервале углов  $2\theta$  5—80° для каждой температуры составляло 2 ч при шаге 0,01°.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводили на приборе Mettler DSC-822e на образце массой ~8 мг, скорость нагревания/охлаждения составляла 10 град./мин.

Квантово-химические расчеты проведены по программам Gaussian 03 [23], с использованием теории возмущения Меллера—Плессе второго порядка (MP2) и валентно-расщепленного базисного набора с поляризационными и диффузными функциями для всех атомов 6-311++G(d,p).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные и расчетные параметры молекулы 1,1-дигидрокси-2,8-диокса-5-азагермокана (1,1-квазигерматрандиола, II) достаточно хорошо согласуются (см. табл. 2). Координационный полиэдр атома германия в молекуле II — искаженная тригональная бипирамида. В кристалле II выход атома Ge из экваториальной плоскости трех атомов O больше, чем в изолированной молекуле (см. табл. 2). Длина связи N→Ge (~2,125 Å) незначительно короче, чем в герматраноле (2,135 Å [10]). Это указывает на повышенную основность групп OH в молекуле II по сравнению с 1-герматранолом I. Связи C—C в молекуле II несколько укорочены (1,52 Å) по сравнению с обычной длиной этой связи в органических соединениях (1,54 Å), что является общим явлением для всех соединений, содержащих группировку N—C—C—O (например, в силатранах [24]), обусловленным смещением электронной плотности по системе σ-связей от атома азота к атому кислорода. Длины связей O—C и N—C соответствуют обычным значениям для силатранов и герматранов (см., например, [20]).

Длина трансаннулярной координационной связи N → Ge, обеспечивающей бициклическую структуру квазигерматранов (2,125 Å), в кристалле II короче межатомного расстояния

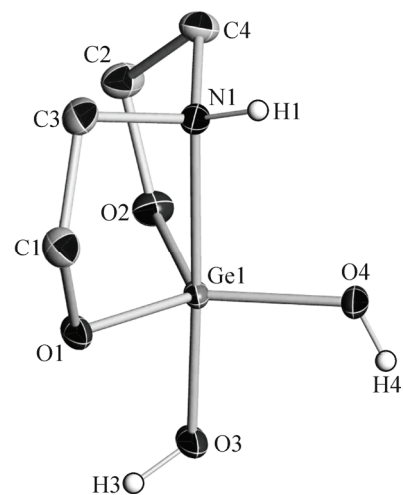


Рис. 1. Общий вид молекулы II в представлении атомов эллипсоидами. Атомы водорода углеродного скелета не приводятся

$N \rightarrow Ge$  во всех изученных до сих пор квазигерматранах  $X_2Ge(OCH_2CH_2)_2NMe$ , содержащих у атома Ge два электроотрицательных заместителя с  $X = Cl, OMe, Br$  (2,159 Å, 2,202 Å, 2,217 Å соответственно [ 4 ]).

Наиболее короткой из четырех связей  $Ge-O$  в молекуле **II** является экзоциклическая экваториальная связь  $Ge-O_4(H)$  (~1,77 Å), находящаяся в *транс*-положении к связи  $N \rightarrow Ge$ . В то же время две другие (эндоциклические) экваториальные связи  $Ge-O_1$  и  $Ge-O_2$  практически одинаковы (1,80 Å) и длиннее связи  $Ge-O_4$ . При этом, вопреки ожиданиям, аксиальная связь  $Ge-O_3(H)$  не является самой длинной, а имеет такую же длину (1,80 Å), как и экваториальные связи  $Ge-O_1$  и  $Ge-O_2$ . Связи  $N \rightarrow Ge$  и  $Ge-O$  в молекуле **II** длиннее, чем в соединениях тетракоординированного германия. Максимальное различие между экспериментальной и вычисленной длиной связи наблюдается для координационной связи  $N \rightarrow Ge$  (0,08 Å). Экспериментальные и вычисленные значения длины аксиальной связи  $Ge-O_3$  практически одинаковы. Эндоциклические экваториальные связи  $Ge-O$  в изолированной молекуле **II** на ~0,01—0,03 Å длиннее, чем в кристалле.

Экспериментальная длина экваториальной связи  $Ge-O_4$  меньше рассчитанной на 0,03 Å. Это можно объяснить аномерным эффектом в координационном окружении атома Ge. Положения неподеленных электронных пар (НЭП) атомов O не зависят от влияния кристаллической упаковки. Однако НЭП атомов O в кристалле участвуют в водородных связях средней силы, что отсутствует в изолированной молекуле. В изолированной молекуле разрыхляющая орбиталь экваториальной связи  $Ge-O_4$  взаимодействует с НЭП атомов  $O_1$  и  $O_2$ , что и приводит к заметному удлинению связи  $Ge-O_4$  по сравнению с кристаллом.

Как известно, в свете современных представлений о стереоэлектронных взаимодействиях, образование координационной связи  $N \rightarrow M$  объясняется дативным  $n \rightarrow \sigma^*$  взаимодействием, которое заключается в переносе электронной плотности с атома N на разрыхляющую орбиталь  $\sigma^*$  связи  $M-X$  ( $M = Si, Ge$ ; X — заместитель в *транс*-положении относительно связи  $N \rightarrow M$ ) [ 25 ].

Другим теоретическим представлением для описания природы координационной связи  $N \rightarrow M$  является гипервалентная связь второго рода — трехцентровое четырехэлектронное ( $3c-4e$ ) связывание [ 26, 27 ].

В обоих случаях рассматривается перенос электронной плотности атома азота на одну из связей  $M-X$ . Эти два представления различаются лишь степенью участия электронной плотности атома азота во взаимодействии с разрыхляющей орбиталью связи  $M-X$ .

$n \rightarrow \sigma^*$  Перенос электронной плотности атома азота на несвязывающую орбиталь  $\sigma^*$  связи  $Ge-O_4(H)$  (ОН-заместитель в *транс*-положении относительно связи  $N \rightarrow Ge$ ) значительно понижает энергию занятой орбитали и делает эту связь более прочной и короткой.

Если порядки связей  $M-X$  и  $N-M$  близки, химическое связывание во фрагменте  $N \rightarrow M-X$  более корректно рассматривать как  $3c-4e$  взаимодействие (гипервалентное связывание). Следует отметить, что оба вышеприведенных представления не учитывают влияния на связь  $N \rightarrow Ge$  экваториальных заместителей (в частности, взаимодействие атомов O и N).

Рассмотренные теоретические представления свидетельствуют, что экваториальные связи  $Ge-O$  должны быть короче, чем аксиальная связь  $Ge-O_3$ , и соответствовать по длине связям  $Ge-O$  в соединениях тетракоординированного кремния. Однако, как уже отмечалось выше, аксиальная связь  $Ge-O_3(H)$  не является самой длинной из связей  $Ge-O$ . Эта "аномалия", очевидно, обусловлена обобщенным аномерным эффектом [ 28 ].

Валентные связи  $O_3-N$  и  $Ge-O_4(H)$  лежат почти в одной плоскости и направлены в разные стороны, соответствующий торсионный угол 178,4°, т.е. связь  $O_3-N$  анти-*перу*-планарна связи  $Ge-O_4(H)$ . Это доказывает, что неподеленные электронные пары атома  $O_3$  анти-*перу*-планарны связям  $Ge-O_1$  и  $Ge-O_2$ ; угол между НЭП аксиального кислорода и связями  $Ge-O$  близок к 180° (псевдоторсионные углы между неподеленными электронными парами  $O_3$  и свя-

Рис. 2. Колонки в кристаллической упаковке **II** за счет водородных связей O—H...O и N—H...O

зьями Ge—O<sub>1</sub> и Ge—O<sub>2</sub> равны 177,5 и 149,4°). Подобное расположение НЭП благоприятно для соответствующих аномерных взаимодействий  $n \rightarrow \sigma^*$  и приводит к удлинению двух из трех экваториальных связей (Ge—O<sub>1</sub> и Ge—O<sub>2</sub>) и укорочению аксиальной связи Ge—O<sub>3</sub>, что и наблюдается в нашем случае. При этом по сравнению с 1-герматранолом, в котором длина Ge—O<sub>ак</sub> 1,78 Å [21], связь Ge—O<sub>3</sub> в молекуле **II** несколько длиннее.

Укорочение аксиальной связи Ge—O<sub>3</sub>(H) может быть обусловлено и другим взаимодействием. Квантово-химические расчеты 1-фторгерматрана [29, 30] показали, что в этой молекуле присутствует также взаимодействие  $n \rightarrow \sigma^*$  с участием электронных пар атома F и разрыхляющей орбитали связи N → Ge. Аналогично галогенгерматранам, в случае 1,1-дигидрокси-квазигерматрана возможно взаимодействие между неподеленными электронными парами аксиального атома O<sub>3</sub> и разрыхляющей орбиталью связи N → Ge. Наличие взаимодействия такого типа также приводит к укорочению аксиальной связи Ge—O<sub>3</sub> и делает ее сравнимой с экваториальными связями Ge—O<sub>1</sub> и Ge—O<sub>2</sub>.

В кристалле молекулы **II** объединены в колонки за счет средней силы водородных связей O—H...O и N—H...O (рис. 2).

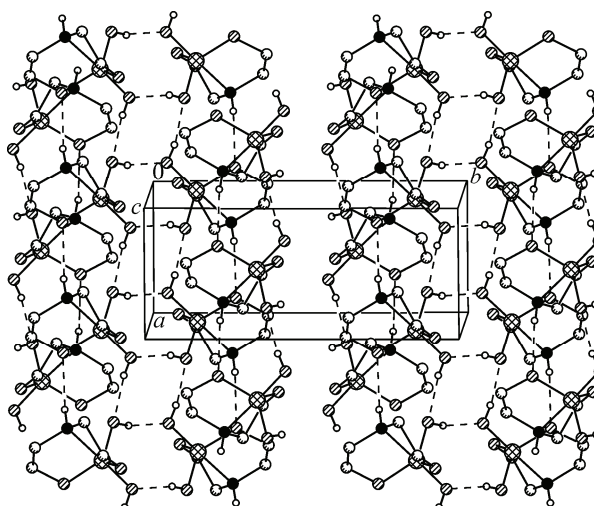
Водородные связи O—H...O образуют два типа H-связанных циклов: плоские четырехчленные и шестичленные циклы (углы между соответствующими плоскостями составляют 36°). В свою очередь, группа N—H участвует в H-связи с эндоциклическим атомом O<sub>2</sub>. Связывание колонок между собой осуществлено за счет слабых водородных связей C—H...O. Параметры водородных связей O—H...O и N—H...O приведены в табл. 3.

### ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛЕ **II**

При охлаждении ниже  $-160 \div -150$  °С монокристаллы **II** мутнеют и разрушаются. Температура, при которой наблюдается фазовый переход, зависит от скорости охлаждения. Для исследования термодинамических характеристик этого фазового перехода мы использовали метод калориметрии.

На рис. 3 приведены ДСК термограммы для квазигерматрандиола **II**. Они указывают, что при охлаждении ниже  $-160$  °С соединения **II** наблюдается обратимый фазовый переход ( $\Delta H = 3,1$  Дж/г). При нагревании и охлаждении в условиях эксперимента ДСК проявляется значительный гистерезис температур перехода.

При изменении температуры со скоростью 1 град./мин температура фазового перехода находится в интервале 150—145 К. Он протекает скачкообразно с полным разрушением монокристалла. Поэтому охарактеризовать низкотемпературную фазу соединения **II** методом рентгеновской дифракции монокристаллов невозможно. Более информативным представлялось изучить низкотемпературную фазу с помощью дифракции от поликристаллического образца. Охлаждение образца соединения **II** про-



Т а б л и ц а 3

Геометрические характеристики водородных связей D—H...A в квазигерматрандиоле **II**

D	H	A	H...A, Å	D...A, Å	D—H—A, град.
N(1)	H(1)	O(1)	2,018	2,9878(14)	154,3
O(3)	H(3)	O(4)	1,802	2,7169(16)	165,1
O(4)	H(4)	O(3)	1,761	2,7657(14)	164,2



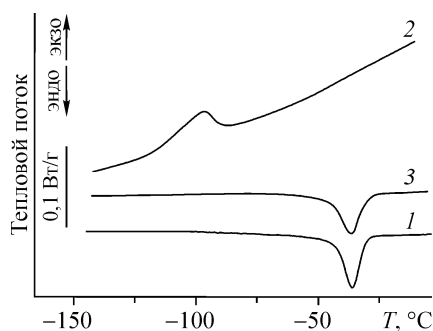


Рис. 3. ДСК термограммы для соединения II при первом (1), повторном (3) нагревании и охлаждении (2)

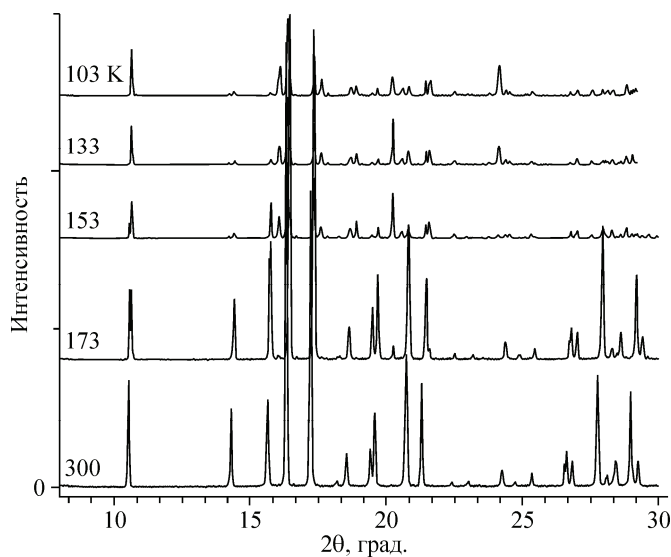


Рис. 4. Изменения в дифракционной картине порошкообразного образца соединения II при охлаждении в интервале углов  $2\theta$  8—30°

водили с помощью вакуумируемой температурной камеры. Скорость охлаждения составляла 12 град./мин. После достижения заданной температуры, перед началом дифракционных измерений, образец выдерживали 20 мин. Измерения были проведены при пяти температурах (300 К, 173 К, 153 К, 133 К, 103 К). При 300 К и 173 К дифрактограмма образца II соответствует параметрам ячейки, установленным при монокристалльном исследовании. При 153 К заметны изменения: появление новых дифракционных максимумов и резкое уменьшение интенсивности оставшихся. Дифрактограммы при 133 К и 103 К могут быть проиндексированы в триклинной ячейке с параметрами:  $a = 6,40618(64)$ ,  $b = 11,5448(10)$ ,  $c = 19,2933(18)$  Å,  $\alpha = 74,3338(60)$ ,  $\beta = 78,0905(83)$ ,  $\gamma = 94,5764(96)^\circ$ ,  $V = 1330,33(23)$  Å<sup>3</sup> (параметры относятся к 103 К). Объем триклинной ячейки примерно соответствует удвоенному объему моноклинной ячейки высокотемпературной фазы. По-видимому, при охлаждении соседние молекулы, связанные осью  $2_1$  и плоскостью  $n$ , становятся кристаллографически неэквивалентными. Этих изменений оказывается достаточно для разрушения монокристаллов вследствие искажения геометрии колонок, образованных в кристалле за счет водородных связей O—H...O и N—H...O.

Рис. 4 отражает изменения в дифракционной картине порошкообразного образца соединения II при охлаждении в интервале углов  $2\theta$  8—30°.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 09-03-00669 и 11-03-00652), а также в рамках научной программы Отделения химии и наук о материалах-1 (№ 3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронов В.Ф., Гар Т.К. // *Металлорг. химия*. – 1988. – 1, № 2. – С. 260 – 275.
2. Vercade // *Coord. Chem. Rev.* – 1994. – 137. – Р. 233 – 295.
3. Карлов С.С., Зайцева Г.С. // *Химия гетероцикл. соед.* – 2001. – № 11. – С. 1451 – 1486.
4. Lermontova E.Kh., Selina A.A., Karlov S.S., Churakov A.V., Howard J.A.K., Oprunenko Yu.F., Antipin M.Yu., Sundermeyer J., Zaitseva G.S // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – 691. – Р. 5710 – 5724.
5. Raymundo Cea-Olivares, Veronica Garcia-Montalvo, Monica M. Moya-Cabrera // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – 249. – Р. 859 – 872.
6. Самохин Г.С., Вразжнов Д.В., Кочина Т.А., Воронков М.Г. // *Физика и химия стекла*. – 2010. – 36, № 5. – С. 794 – 799.
7. Воронков М.Г., Овчинникова З.А., Барышок В.П. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1987. – № 4. – С. 880 – 882.

8. Миронов В.Ф., Гар Т.К., Хромова Н.Ю., Фрид О.Д. // Журн. общ. химии. – 1986. – **56**. – С. 638.
9. *Bu Hung-Cheh Chiang, Su-Mi Lin, Chuen-Her Ueng* // Acta Crystallogr. – 1992. – **C48**. – P. 991 – 993.
10. *Deng-Hai Chen, Hung-Chen Chiang* // Polyhedron. – 1995. – **14**, N 5. – P. 687 – 691.
11. Воронков М.Г., Самохин Г.С., Вражнов Д.В., Кочина Т.А. // Журн. общ. химии. – 2011. – **81**, № 12. – С. 1 – 2.
12. Воронков М.Г., Тандура С.Н., Штеренберг Б.З., Кузнецов А.Л., Мирсков Р.Г., Зелчан Г.И., Хромова Н.Ю., Гар Т.К., Миронов И.Ф., Пестунович В.А. // Докл. АН. – 1979. – **248**, № 1. – С. 134.
13. *Lous Allred, Rochow E.G., Stone F.G.A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1956. – **2**. – P. 416.
14. *West R., Vanev R.H.* // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1958. – **7**. – P. 297.
15. *West R., Vanev R.H.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1959. – **81**, N 23. – P. 6145 – 6148.
16. *West R., Vanev R.H., Powell D.L.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – **82**, N 24. – P. 6269 – 6272.
17. Воронков М.Г., Овчинников З.А., Барышок В.П. // Маталлорг. химия. – 1991. – **4**, № 5. – С. 1194 – 1195.
18. Воронков М.Г., Кочина Т.А., Вражнов Д.В., Самохин Г.С., Албанов А.И., Аксаментова Т.Н., Клыба Л.В., Чипанина Н.Н. // Журн. общ. химии. – 2008. – **78**, № 12. – С. 1994 – 1998.
19. Гуркова С.Н., Гусев А.И., Алексеев Н.В., Гар Т.К., Хромова Н.Ю. // Журн. структур. химии. – 1985. – **26**, № 2. – С. 154.
20. Воронков М.Г., Корлюков А.А., Зельбст Э.А., Князев С.П., Васильев И.М., Чернышев Е.А., Антипин М.Ю. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 4. – С. 735 – 740.
21. Корлюков А.А., Лысенко К.А., Антипин М.Ю., Князев С.П., Курин В.Н., Васильев И.М., Чернышев Е.А. // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 11. – С. 1775 – 1779.
22. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2007. – **A64**. – P. 112 – 122.
23. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.* Gaussian 03, C.01.
24. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Фундаментский В.С., Беляева В.В. и др. // Докл. АН. – 2007. – **414**, № 1. – С. 49 – 53.
25. Воронков М.Г., Дьяков В.М. Силатраны. – Новосибирск: Наука, 1979.
26. Сидоркин В.Ф., Пестунович В.А., Воронков М.Г. // Успехи химии. – 1980. – **49**, № 5. – С. 789 – 813.
27. *Pestunovich V.A., Kirpichenko S.V., Voronkov M.G.* Silatranes and Their Tricyclic Analogs. Chapter in: Chemistry of Organosilicon Compounds / Eds. Z. Rapport, Y. Apeloig. – Chichester: Willey&Sons. – 1998. – **2**. – P. 1447 – 1537.
28. Фешин В.П. Геминальное взаимодействие в органической и элементорганической химии. – Екатеринбург: ИТХ УрО РАН, 2009.
29. *Ignatyev I.S.* // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1991. – **245**, N 1-2. – P. 139.
30. Игнатъев И.С., Воронков М.Г., Кочина Т.А., Вражнов Д.В. // Журн. общ. химии. – 2010. – **80**, № 11. – С. 1810 – 1818.