

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ХИМИИ ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СССР

В настоящее время органическая химия германия переживает расцвет своего развития. Это обусловлено тем, что органические соединения германия оказались классом соединений, среди которых ведется интенсивный и успешный поиск новых фармацевтических препаратов.

Несколько препаратов, содержащих германий, уже вошли в фармакопеи США и Японии и используются в клиниках при лечении рака, полиартрита, а также исследуются и в борьбе со СПИДом.

Советские ученые оказались одними из пионеров в создании химии органических соединений германия и изучения их биологической активности.

В Советском Союзе экспериментальные исследования в области химии германийорганических соединений (ГОС) были впервые начаты в середине пятидесятых годов группой молодых ученых (В.Ф.Мироновым, В.А.Понамаренко, О.М.Нефедовым, Е.А.Чернышевым) в лаборатории член-корреспондента АН СССР А.Д.Петрова (Институт органической химии АН СССР г.Москва).

Любопытно, что все началось с шуток В.Ф.Миронова, который неоднократно заявлял своему шефу, А.Д.Петрову, что химия кремнийорганических соединений ему надоела, что она мол де себя исчерпала и, что он хотел бы заняться химией ГОС, и вот если бы ему шеф предоставил хотя бы пару килограммов германия (в этом и заключалась основная соль шуток, поскольку в то время это количество казалось фантастически нереальным), то он бы развил органическую химию германия.

В 1955г. А.Д.Петров неожиданно передал В.Ф.Миронову кусочек германия граммов в пятьдесят. Оказывается, отдел снабжения института уже давно и безуспешно пытался избавиться от этого дорогого неликвидного реактива. Таким образом и появилась в 1956г. первая статья В.Ф.Миронова /1/, которая оказалась вообще первой публикацией в нашей стране в области экспериментальной химии ГОС.

Эта публикация положила начало систематическому исследованию В.Ф.Миронова в области ГОС, которое продолжается им и в настоящее время и уже насчитывает более двухсот работ /2/, в том числе и монографии по химии, физико-химии и биологии ГОС /3-5/.

Подавляющее число этих работ было проведено начиная с 1964г. в Институте химии и технологии элементоорганических соединений (Москва) в сотрудничестве с Татьяной Константиновной Гар.

Откуда же появился германий в отделе снабжения Института органической химии АН СССР?

В конце сороковых годов академик А.И.Берг, осматривая радиооборудование иностранного самолета, обнаружил отсутствие радиоламп, их заменяли устройства, содержащие пластинки какого-то металла*. В ГИРИДМЕТе установили, что эти пластинки состоят из чистого германия.

Вскоре по инициативе академиков А.И.Берг и Н.П.Сажина появилось постановление правительства о создании в ГИРИДМЕТе лаборатории по германию. Академик Н.П.Сажин был наделен при этом полномочиями Генерального конструктора и лично стал руководить этой проблемой /6/.

Так в 1951г. в ГИРИДМЕТе появилась лаборатория, возглавляемая Н.М.Эльхонес.

В Одесском университете В.А.Назаренко /7/ были начаты исследования по аналитической химии германия, которые продолжаются и в настоящее время, в основном, в области комплексных соединений германия /8/. Здесь следует упомянуть и о монографии И.В.Тананаева и М.Я.Шпирт /9/, также касающейся аналитической химии германия.

Еще ранее Н.М.Эльхонес в 1948-1949гг. была послана в Донбасс для нахождения сырья, содержащего германий. Были исследованы каменные угли, их зола, каменноугольные смолы и надсмольные воды коксохимического производства. (О промышленных источниках германия см. /10/).

Вскоре в 1949г. в филиале ГИРИДМЕТа при Одесском университете были получены первые 1,7 г двуокиси германия, которые в сопровождении двух вооруженных охранников Н.М.Эльхонес и доставила в Москву. Однако, этого количества явно не хватало, чтобы получить из него металл и далее монокристалл. Поэтому в Бельгии было закуплено 1 кг двуокиси германия за 260000 золотых рублей. Любопытно, что в 1966г. Советский Союз начинает экспорт двуокиси германия, а в 1988, например, продал его Японии 3000 кг*. За решение проблемы получения германия в нашей стране была получена Государственная премия 1952г.

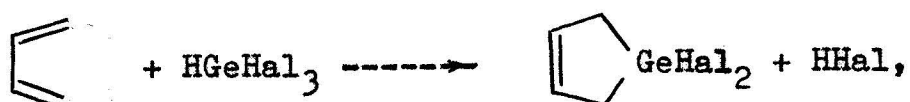
Так, в 1955 году в ИОХ АН СССР оказался металлический германий, который и положил начало развитию химии ГОС в нашей стране.

Даже в настоящее время синтеза в области ГОС осуществляются на основе трех единственно доступных его неорганических соединений:

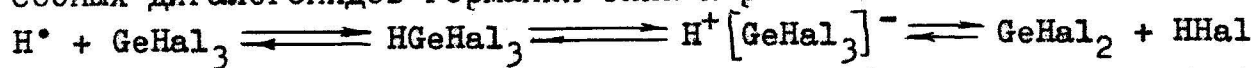
* Частное сообщение Н.М.Эльхонес.

металлического германия, его диоксида и тетрагалогенидов. Поэтому существенную роль в развитии химии ГОС сыграло решение В.Ф.Миронова исследовать в препаративных синтезах трихлоргерман, достаточно просто получающийся из германия и HCl.

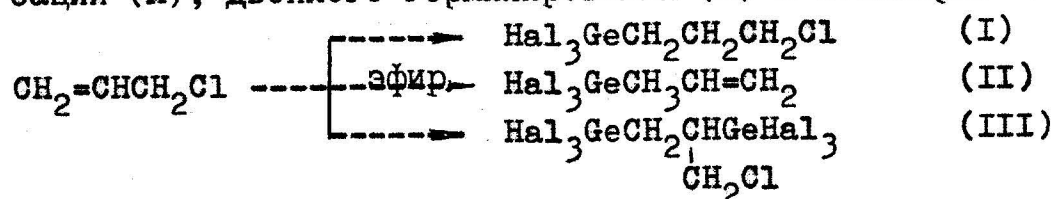
Тригалогенгерманы оказались чрезвычайно плодотворным объектом исследования как в теоретическом, так и препаративном отношении /II/. Например, было обнаружено, что с сопряженными диенами реакция протекает следующим образом:



т.е. тригалогенгерманы могут являться источниками реакционноспособных дигалогенидов германия типа карбенов:

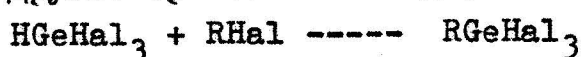


Это обстоятельство и определяет многообразие химических превращений HGeHal_3 в реакциях даже с одними и теми же соединениями. При наличии в реакционной среде простых эфиров или аминов, образующих с HGeHal_3 эфираты и аминаты, указанное равновесие сдвигается вправо и реакция гидрогермилирования (I), например в случае хлористого аллила, вытесняется неизвестными ранее реакциями конденсации (II), двойного гермилирования (III) и полимеризации (IV):



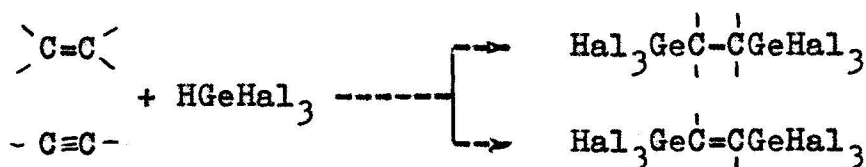
Оказалось, что реакция гидрогермилирования (I) протекает практически с любыми соединениями, содержащими кратные связи. Это открыло широкие возможности для получения ранее неизвестных карбофункциональных органических соединений германия, среди которых оказались вещества с исключительной фармакологической ценностью, например $(\text{O}_{1,5}\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_x$ /I2/.

В реакцию конденсации (II) особенно активно вступают иодиды и другие органогалогениды, способные к реакции по механизму SN_1 :

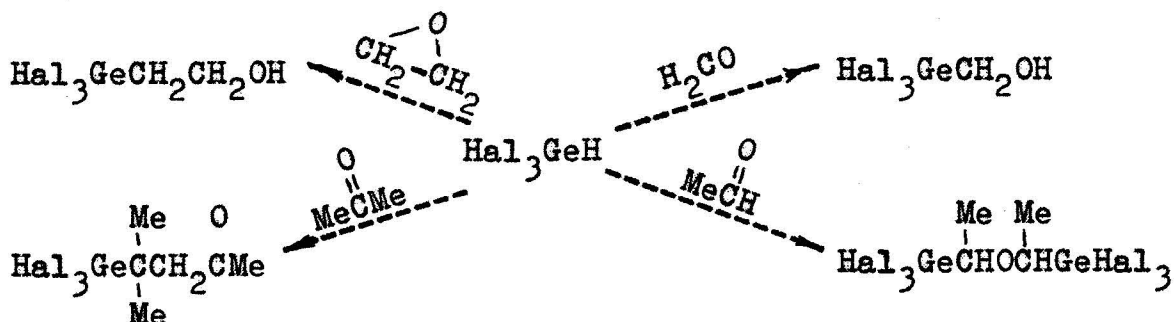


(где $\text{R} = \text{t-Bu}$; Ph_3C -, Ad -; $-\text{CH}_2\text{SiR}_3$; $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2$ -; PhCH_2 -; $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$; $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$; RCNCH_2 -).

Оригинальная реакция двойного гермилирования (III) также оказалась довольно общей и была осуществлена на ряде олефиновых и ацетиленовых соединений



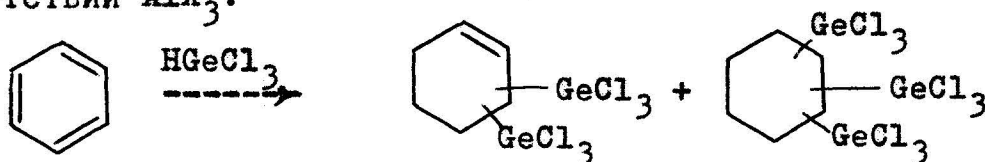
Тригалогенгерманы вступают в неожиданные реакции с кетонами, альдегидами и окисью этилена:



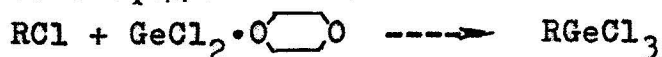
О.М.Нефедов и С.П.Колесников /13/ обнаружили еще несколько оригинальных превращений трихлоргермана. Например, с циклопропилсодержащими соединениями:



Они обнаружили и тщательно изучили способность HGeCl_3 гидрогермилировать связи ароматического кольца с образованием производных циклогексана /13/. В эту реакцию легко вступают фенокси- и алкоксибензолы, трифениламин, алкилнафтааны и антрацены, и особенно тиофен. Даже бензол и метилбензолы, правда, в жестких условиях (14 бар, $t=150^\circ\text{C}$) вступают в эту реакцию; особенно хорошо в присутствии AlX_3 :

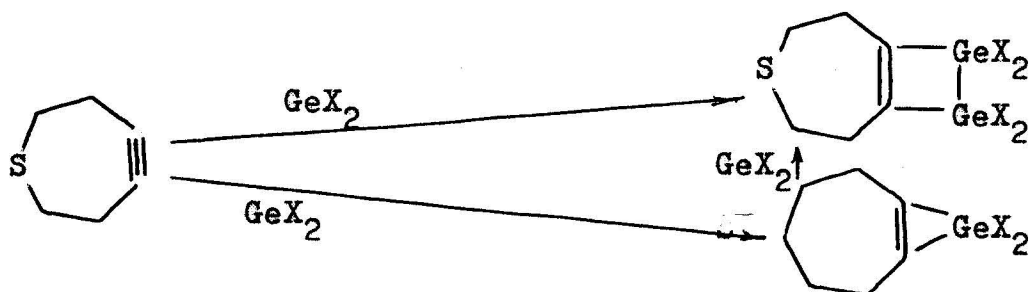


Впоследствии группа исследователей в Институте органической химии АН СССР в Москве во главе с О.М.Нефедовым сосредоточилась в основном на изучении реакций германиевых аналогов карбенов, т.е. гермиленов ($:\text{GeX}_2$) /13-15/. Они установили, что трихлоргерман с диоксаном образует диоксанат двухлористого германия, а не ожидаемый диоксанат трихлоргермана. Этот комплекс, оказавшийся в то время одним из наиболее доступных гермиленов, был тщательно изучен О.М.Нефедовым и С.П.Колесниковым во многих реакциях /13-15/:

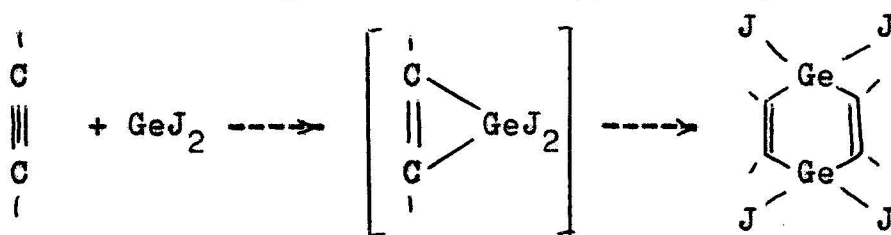


Особенно пристально была изучена реакция гермиленов с циклическими ацетиленовыми соединениями /14/.

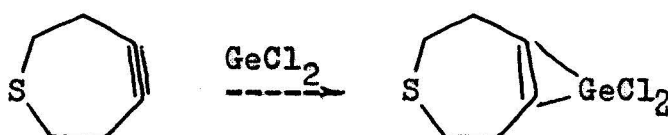
Развивая работу Krebs /16/, они получили дигермациклобутен и показали его генетическую связь с гермациклопропеном:



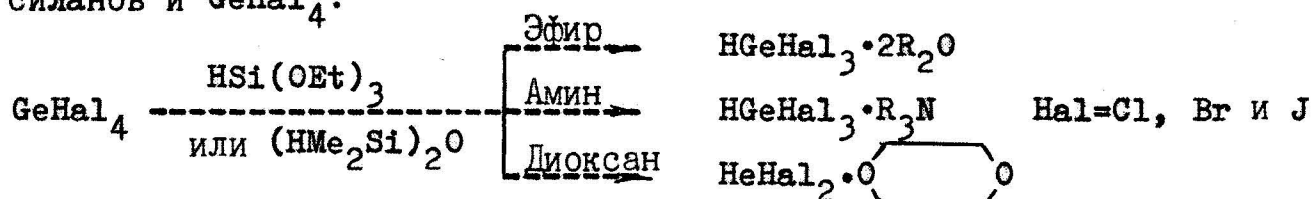
Впервые эту задачу получения гермациклопропена пытался в 1962 году решить М.Е.Вольпин (ИНЭОС г.Москва) /17,18/. Он полагал, что это соединение будет обладать ароматическими свойствами, так как является первым членом ряда циклических соединений, отвечающих правилу Хюкеля. Намеченный М.Е.Вольпиным путь получения этого соединения вместо трехчленного соединения привел к шестичленному:



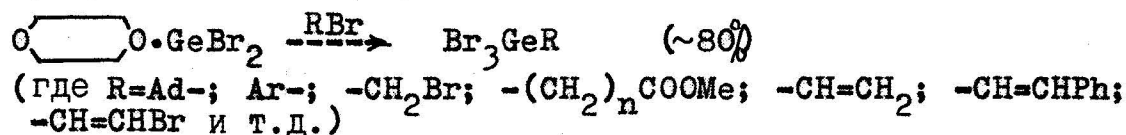
Однако Кребс только через 10 лет, используя этот путь, сумел наконец получить первый гермациклопропен /16/:



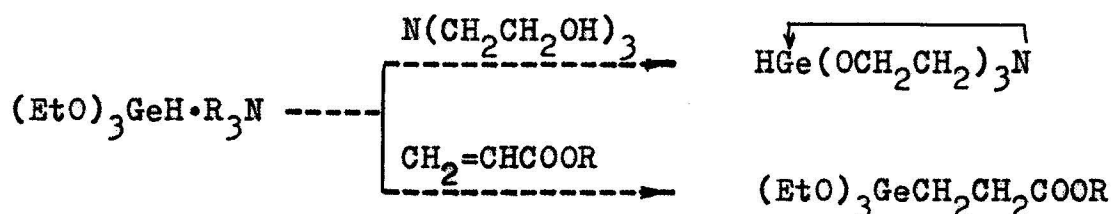
Особенно расширили синтетические возможности в химии ГОС найденные В.Ф.Мироновым простые пути получения эфиров и аминов тригалогенгерманов, а также диоксонатов GeHal_4 из доступных гидросиланов и GeHal_4 :



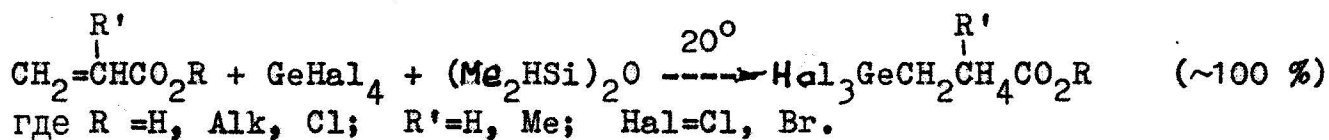
Оказалось, что впервые полученный таким образом диоксанат двухбромистого германия, существенно превосходит по своей реакционной способности диоксанат двуххлористого германия и реакции с ним не требуют автоклавных условий:



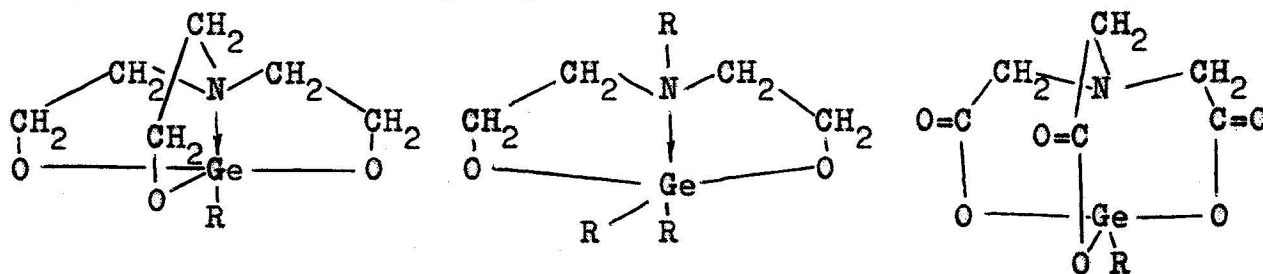
Аминаты триалкоксигерманов – новые комплексные соединения германия – еще более расширили синтетические возможности в химии органических соединений германия:



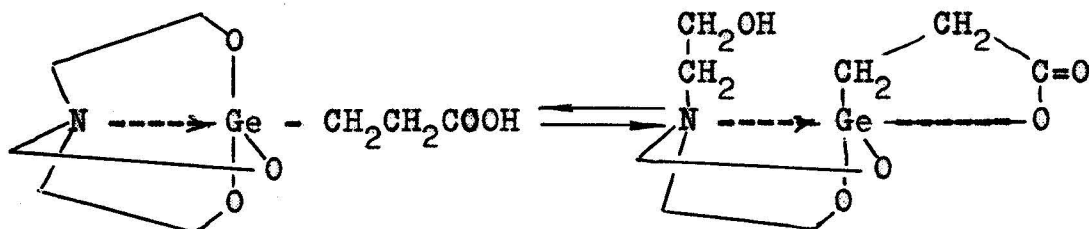
Впоследствии оказалось, что в случае ряда непредельных карбонильных соединений нет необходимости в отдельном получении трихлоргерманов или их эфиров:



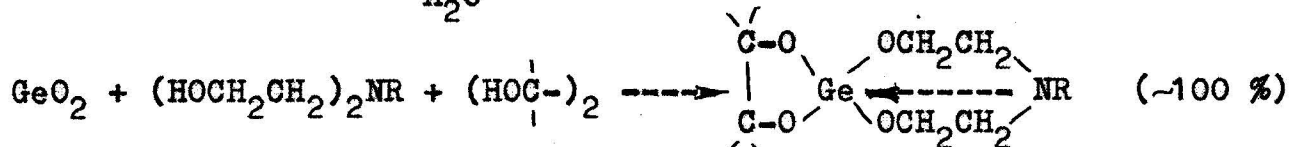
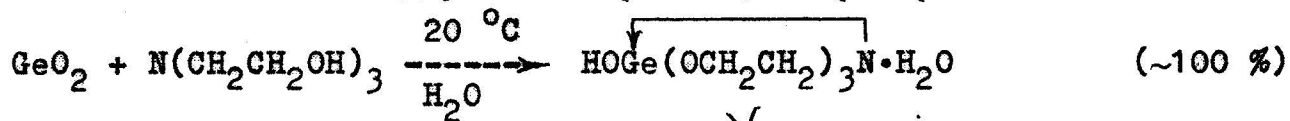
Наконец, особое внимание было уделено В.Ф.Мироновым и Т.К.Гархимии биологически активных пятикоординационных соединений германия, так называемым герматранам и их аналогам /19/:



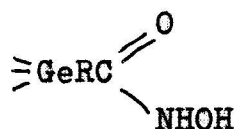
При этом обнаружено неизвестного ранее типа таутомерное превращение:



Существенно упростило получение ряда герматранов и гермоцинов вовлечение в синтез двуокиси германия, например:



Развита была и химия С-гермилкарбоновых кислот и особенно С-гермилгидроксамовых кислот типа



/20/, а также химия гермилзамещенных адамантанов /21/.

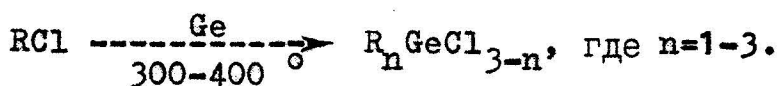
Стали доступными ранее неизвестные неопределенные соединения германия [1], что позволило провести под руководством академика В.В.Коршака /22/ обширное исследование по получению на их основе высокомолекулярных материалов. Неожиданный вывод из этого исследования заключается в том, что склонность к радикальной полимеризации структурно подобных неопределенных соединений типа $R_3MCH=CH_2$ и $R_3MCH_2CH=CH_2$ снижается в ряду $Si > C > Ge > Sn$.

На базе многочисленных ГОС были проведены обширные физико-химические исследования: дипольные моменты (Г.Н.Карцев), оптическая спектроскопия (Л.А.Лейтес), вакуумная УФ спектроскопия (В.А.Петухов). Особенно следует отметить фундаментальные работы Н.А.Чумаевского по спектроскопии ГОС /4,23/.

Сопоставительное изучение химических превращений аналогичных соединений элементов IУб группы в однотипных реакциях позволило В.Ф.Миронову сделать фундаментальный вывод, что в химии элементов IУб группы (C, Si, Ge, Sn, Pb) после очевидного резкого перелома в химических свойствах при переходе от углерода к кремнию имеется и другой, менее выраженный, перелом между германием и оловом, т.е. органическая химия германия и кремния имея между собой много общих черт, значительно отличается от химии органических производных олова и свинца, хотя это различие не столь принципиально как между химией углерода и остальных элементов IУб группы.

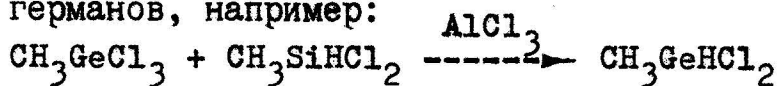
И, наконец, в настоящее время подтверждается прогноз, сделанный В.Ф.Мироновым еще в 50-е годы, что органические соединения германия играют благотворную роль в жизнедеятельности всех живых организмов /12/.

Так называемый "прямой" синтез ГОС, т.е. взаимодействие в газовой фазе элементарного германия с галогеналкилами для низших членов ряда, особенно обстоятельно изучил В.А.Понамаренко и Г.Я.Зуева /24/. Ими были найдены условия направленного получения одного из возможных соединений:



На основе этих соединений были получены серии алкокси-, гидро- и дейтеросодержащих ГОС и изучены их физико-химические свойства.

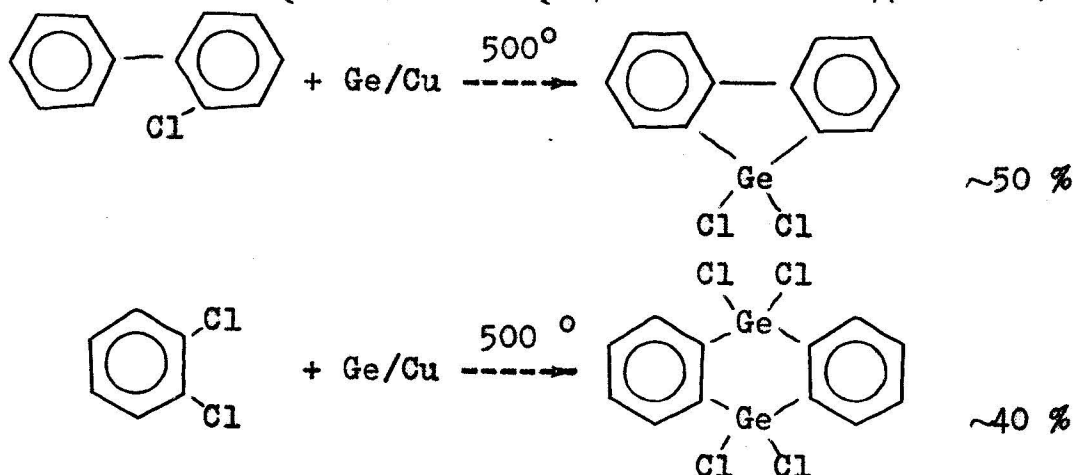
Следует отметить оригинальный способ получения метилгидрохлоргерманов, например:



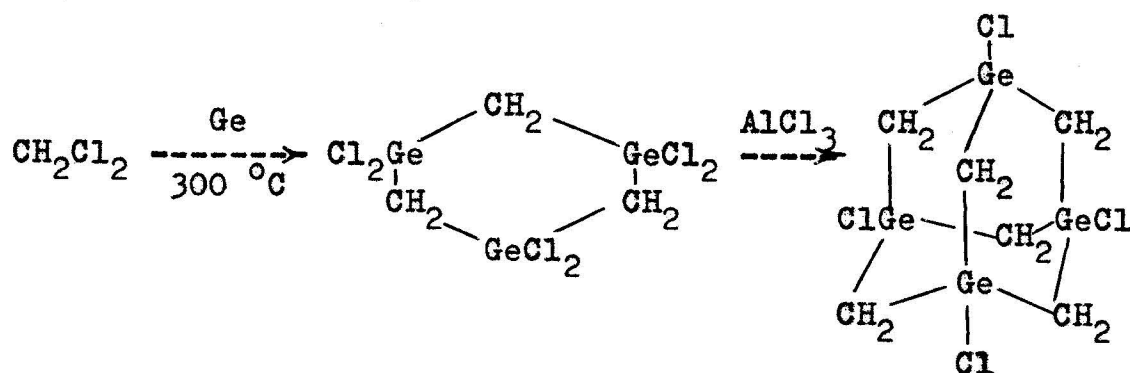
Кроме того, Г.Я.Зуева и В.А.Понамаренко изучали хлорирование метилхлоргерманов. Особенно хорошие результаты были ими получены

при лазерном инициировании этой реакции.

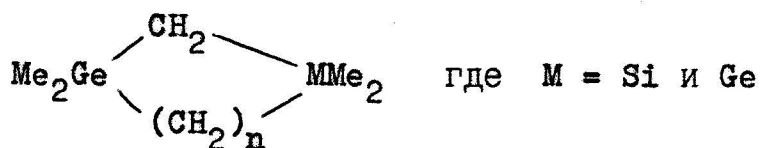
Прямой синтез оказался пригодным и для получения аллилгерманов (В.Ф.Миронов) и гетероциклических соединений (Е.А.Чернышев):



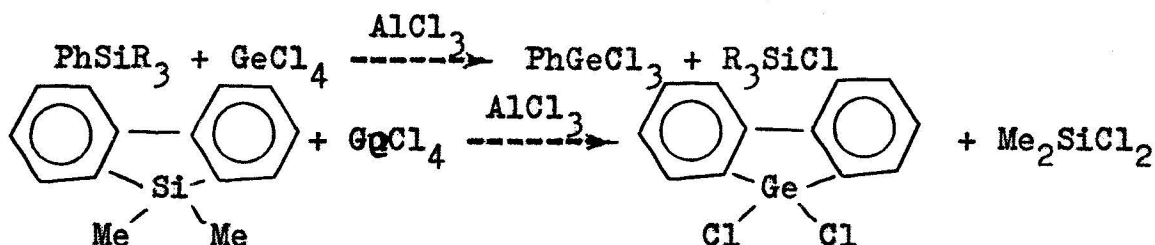
Благодаря вовлечению в прямой синтез α -галогенметилгерманов и α -силанов были получены разнообразные мостиковые, в том числе и циклические соединения, на основе которых были синтезированы гермаадамантаны (В.Ф.Миронов):



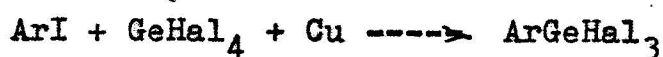
Получены 1,3-дигермациклобутаны и другие гермациклоалканы типа:



Оригинальный препаративный метод получения ряда ароматических соединений германия предложил Е.А.Чернышев:



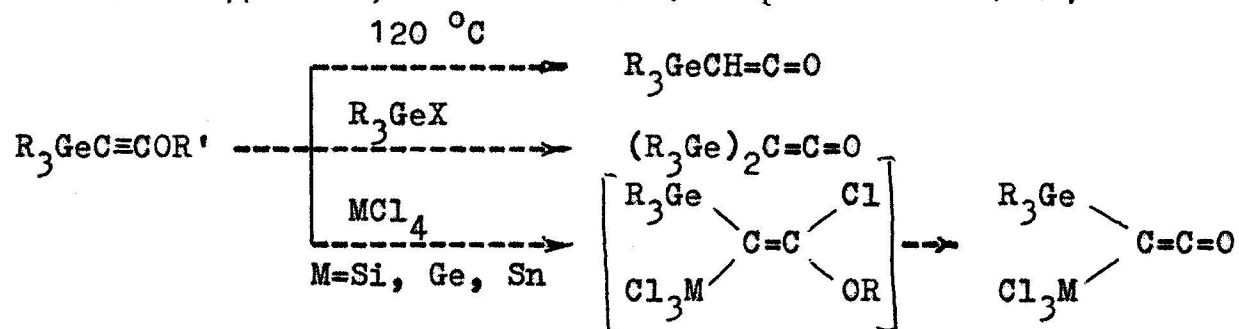
и В.Ф.Миронов:



По мере возрастания доступности германия и его соединений в СССР стали возникать новые центры по исследованию ГОС.

Особенно оригинальные результаты были получены в лаборатории профессора И.Ф.Луценко (Московский Государственный университет) его сотрудниками Ю.И.Бауковым, Н.С.Зайцевой, М.А.Казанковой, С.В.Пономаревым и В.Л.Фосс /25-28/.

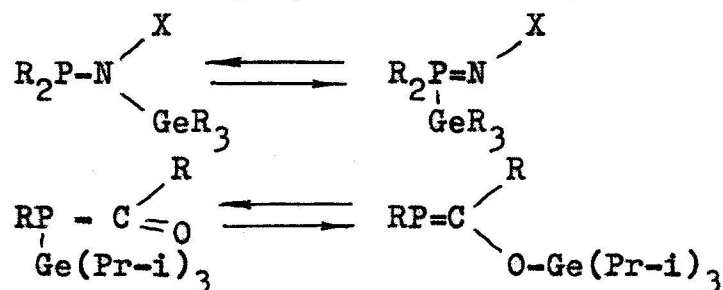
Их исследование началось с синтеза α -гермиллированных карбонильных соединений, в том числе и α -гермилкетенов /25/:



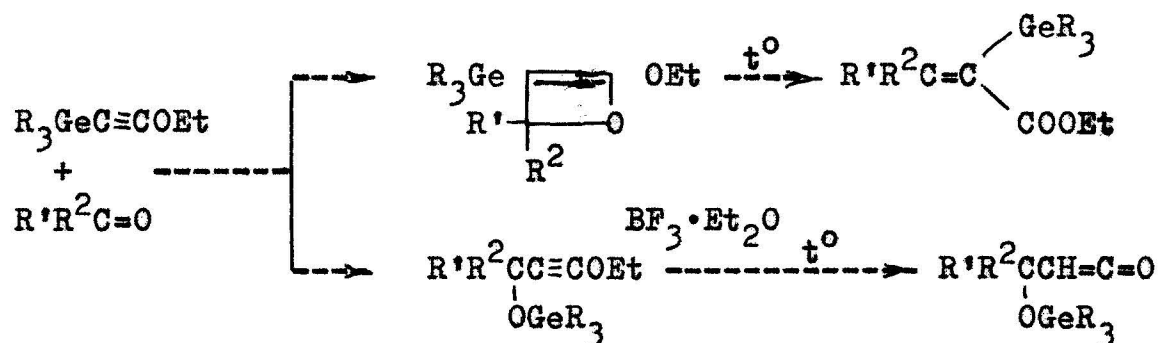
Венцом этих исследований было открытие явления германотропии /28/:

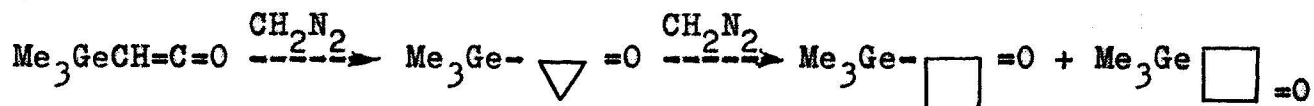


Подобная германотропия была обнаружена и для германийсодержащих амидов фосфиновых кислот, а также для ацилфосфинов:

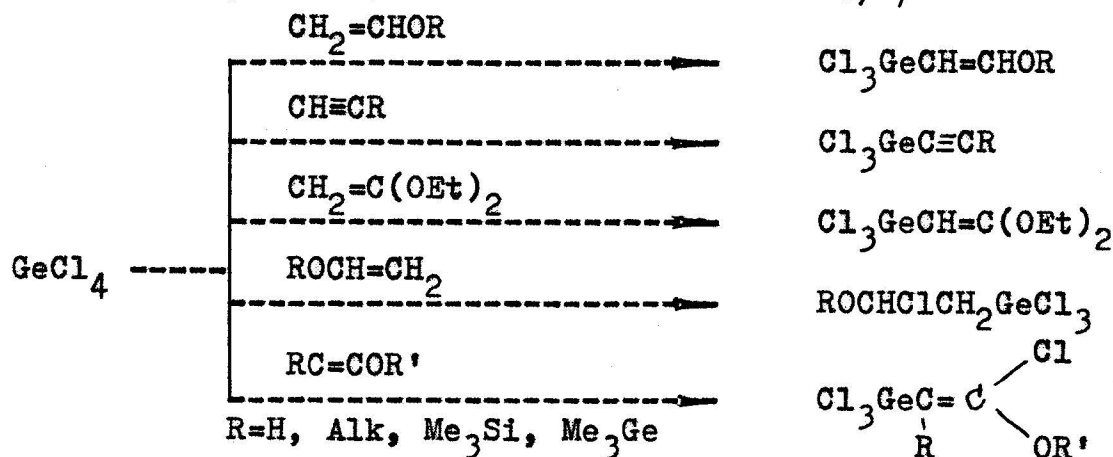


Эти германотропные равновесия, связанные с изменением координационного числа фосфора, устанавливаются достаточно медленно, что позволило синтезировать любую из приведенных форм в индивидуальном состоянии. Были осуществлены оригинальные подходы к получению O- и C-германийзамещенным оксопроизводных малых карбо- и гетероциклов /28/:





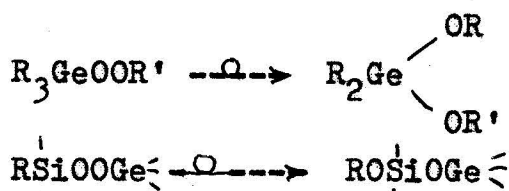
Особенно следует отметить открытие этой группой исследователей новых путей образования связей Ge-C /26,27/:



В Институт органического синтеза АН Латв.ССР (г.Рига) первая работа по химии ГОС появилась в 1965г. /29/. Она была посвящена синтезу первого представителя герматранов, обширного класса соединений интенсивно изучаемого во многих лабораториях /19/. В настоящее время в этом институте под руководством академика Э.Я.Лукевиц ведутся систематические работы по синтезу фурановых, тиофеновых и других производных германия /30/. Основной целью этих исследований является изучение биологической активности ГОС с последующим нахождением новых лекарственных препаратов. В результате этих исследований установлено, что ГОС всегда менее токсичны, чем аналогичные по строению соединения кремния, и в большинстве своем обладают громадным терапевтическим индексом [5].

Помимо указанных направлений в ИОС проводятся комплексные исследования по изучению строения ГОС, особенно методом ЯМР на ядрах германия (Э.Я.Лукевиц).

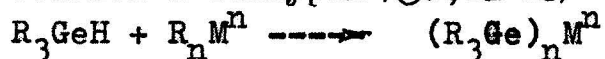
В г.Горьком под руководством академика Разуваева Г.А. /31/ развит новый раздел химии – химия пероксидных элементоорганических соединений. В их число в 70-х годах получены и германийорганические перексиды типа R₃GeOOR, R₃GeOOGеR₃ и R₃GeRC(=O)OOR и обнаружены их перегруппировка при нагревании:



Широко изучены термоллиз, автоокисление ГОС и их взаимодейст-

вие с органическими пероксидами и озоном /31,32/.

В 1963г. сотрудником Г.А.Разуваева, Вязанкиным Н.С. был открыт метод синтеза соединений со связями германий-ртуть. Затем этот метод был распространен на получение аналогичных соединений, где германий связан с кадмием, цинком, таллием, сурьмой, висмутом, селеном и теллуром /31,33-35/



Впоследствии в Иркутском ИОХ Вязанкин Н.С. широко развил химию этого нового класса ди- и полиметаллических соединений, что раскрыло новые пути получения недоступных ранее ГОС /31-35/.

Большая серия работ вышла из этого института посвященная перфторалкильным и -арильным соединениям германия. И, наконец, следует отметить обширное сравнительное спектроскопическое исследование органических соединений элементов IV группы начатое в начале 60 годов и ведущееся и в настоящее время Егорочкиным А.И. /31/.

В этом же институте проведены под руководством академика П.Г.Девярых обширные исследования по получению сверхчистого германа (GeH_4) для нужд электронной промышленности /36/.

Вскоре возник новый центр по химии ГОС в Иркутском Институте органической химии, куда переехали в 1970г. М.Г.Воронков и Н.С.Вязанкин. Ими были продолжены исследования и получены многие герматраны и полиметаллические соединения, появилось много работ по физико-химии и биологической активности соединений германия нередко совместно с учеными из ГНИИХТЭОС.

В этом институте появились оригинальные работы В.В.Фешина по ЯКР спектроскопии ГОС. Им была показана возможность применения метода ЯКР для изучения электронных эффектов в ГОС.

Несомненный интерес для фармакологии представляют работы М.Г.Воронкова по синтезу ГОС, содержащих серу и многочисленные работы по химии ацетиленовых соединений германия.

В институте им.Карпова в Москве в лаборатории академика К.А.Кочешкова появилось несколько диссертаций в области химии ГОС. Следует отметить, что К.А.Кочетков еще в 1934г. написал первый в Советском Союзе обзор по химии ГОС /37/, в 1947г. он вновь обобщил материал по химии ГОС /38/ и, наконец, в 1968г. в серии монографий "Методы элементоорганической химии" вновь появляется обобщение синтетических методов получения ГОС /39/.

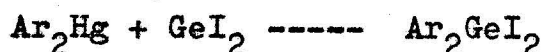
Наиболее интересными из этой лаборатории представляются работы Н.Н.Землянского. Им разработаны пути синтеза разнообразных цикло-

пентадиенильных и трисильных $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{Ge}^{\leq}$ соединений германия. Совместно с Ю.А. Устынником /40/ он обнаружил внутримолекулярную германотропную перегруппировку в циклопентадиенилгерманах, т.е. 1,2-перемещение гермильного радикала по циклопентадиеновому кольцу.

Н.Н.Землянский также впервые использовал γ -излучение Co^{60} для реакций перераспределения органических радикалов в ГОС.

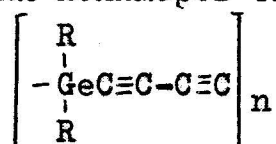
В Дзержинском филиале ГИАП А.И.Востоков, Ю.И.Дергунов и А.С.Гордецов нашли пути получения разнообразных производных угольной кислоты, содержащих германий: изоцианатов, карбодиимидов, мочевины, триазинов, уретанов и т.п. /41/.

В Институте элементоорганических соединений АН СССР (Москва) во многих лабораториях стали использовать ГОС в русле своих традиционных интересов. Например, было показано, что реакцию А.Н.Несмеянова (с помощью солей диазония) можно распространить и для получения ряда арилтрихлоргерманов, правда, с низкими выходами (не более 28 %). Диарилдихлоргерманы были получены по другой тоже оригинальной реакции



Была получена серия соединений имеющих связь переходный металл-германий /42/ в ацетиленовых и карбонильных комплексах марганца, рения, ниобия, кобальта и т.д. типа $\text{R}_{4-n}\text{Ge Mn}(\text{CO})_5$ и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeGeX}_3$.

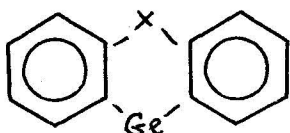
А.М.Сладков (ИНЭОС) на базе этинилгерманов исследовал возможность получения полимеров типа:



и т.п., от которых ожидалось необычные электрические свойства /43/. Г.С.Колесников из этого же института наряду с В.В.Коршаком достаточно широко изучал полимеризацию непредельных ГОС. В этом же институте были проведены широкие физико-химические исследования ГОС: рентгенография (Ю.Т.Стручков), ЯМР (Э.И.Федин), оптическая спектроскопия (Л.А.Лейтес) и ЯКР (Г.К.Семин).

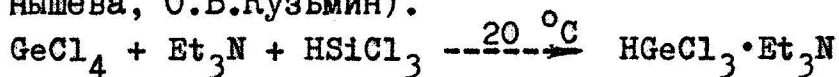
В Ленинградском политехническом институте в лаборатории чл.-корр. АН СССР А.А.Петрова были начаты исследования химии соединений с сопряженными кратными связями типа $\geq\text{GeC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$ и $\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и изучены их свойства (М.Д.Стадничук, В.С.Завгородний).

В этом же институте В.О.Рейхсфельд получил соединения типа



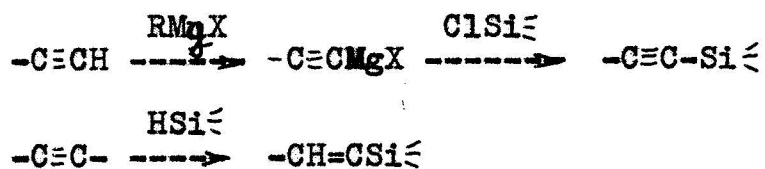
Гидрогермирование сопряженных диенов изучали и В.П.Юрьев с И.М.Салимгаревой из Уфы (Институт химии АН СССР).

В Институте нефтехимического синтеза АН СССР в лаборатории Н.А.Наметкина проведен поиск путей синтеза селективного восстановления GeCl_4 и метилхлоргерманов до HGeCl_3 и т.п. Был найден удобный препаративный путь получения аминов трихлоргермана (Т.И.Чернышева, О.В.Кузьмин).



С.Г.Дургарбян из этого же института провел систематическое исследование по получению высокомолекулярных материалов на основе винилтриметилгермана и других непредельных ГОС. В.М.Вдовин с Э.Д.Баби-чем нашли несколько катализаторов, содержащих ГОС для метатезиса олефинов.

Доступность германия и его соединений с каждым годом возрастала. Многочисленные группы исследователей в области химии органических соединений кремния, стали чаще всего по уже проторенным путям для химии кремния осуществлять синтез аналогичных соединений германия. Особенно много работ появилось в области ацетиленовых соединений германия. Любопытно отметить, что около 15 % всех защищенных в СССР диссертаций по химии кремнеорганических соединений посвящено ацетиленовым соединениям кремния. Это при том, что этот класс соединений до сих пор не имеет никакого практического значения и его перспективность весьма сомнительна. Внимание к этому разделу химии кремния объясняется достаточно простыми причинами: доступностью многочисленных производных ацетилена (спирты, гликоли, кетоны, винилацетилены и т.д. и т.п.), а, главное, простотой получения на их основе новых соединений в основном на базе двух реакций



Замена в этих реакциях соединений кремния на аналогичные соединения германия достаточно просто приводит к накоплению необходимого для диссертационной работы количества неописанных в литературе соединений.

Серии таких работ и диссертаций появились под главенством, в основном, И.А.Шихиева и С.И.Садых-Заде (Баку), И.М.Гвердцители

(Тбилиси), С.Д.Комарова (Краснодар).

Впрочем, подобные работы относятся не только к ацетиленовым соединениям. Например работы З.М.Манулкина с сотрудниками (г.Ташкент) посвящены синтезу при помощи Гриньяровых реагентов многочисленных германов с различным сочетанием непредельных, ароматических и алифатических радикалов у атома германия. Аналогичные работы принадлежат И.И.Лапкину из Пермского Университета.

В заключение следует отметить, что в СССР опубликовано более 4500 работ, посвященных органической химии германия.

ЛИТЕРАТУРА

- I. А.Д.Петров, А.Ф.Миронов, И.Е.Долгий. Синтез непредельных германийорганических соединений. Изв. АН СССР ОХН, 1956, № 9, II46.
2. Mironov V.F. Synthetic studies in the field of organic germanium compounds. Harwod Academic Publishers GmbH., Sov. B.Chem., Vol.12, 1989, p.341, bib.: 164.
3. Миронов В.Ф., Гар Т.К. Органические соединения германия. М.: "Наука", 1967, 363 с., библиорг.: I506.
4. Гар Т.К., Минаева Н.А., Миронов В.Ф., Чумаевский Н.А. Инфра-красные спектры поглощения соединений германия. М.: "Наука", 1977, 219 с., библиогр.: 38.
5. Лукевиц Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. г.Рига, "Зинатне", 1990, 191 с., библиогр.: 767.
6. Бочкарев Э.П., Эльхонес Н.М. Выдающийся ученый (к 90-летию со дня рождения Н.П.Сажина). Ж.цветные металлы, 1987, № 6, 47-56.
7. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. Из-во: "Наука", М., 1973, с.264, биб.: I6I9.
8. Сейфулина И.И. Докторская диссертация. Одесса, 1990.
9. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. Из-во: "Химия", М., 1967, с.441, биб.: II84.
10. Иванов В.В., Кац А.Я., Костин Ю.П., Мептов Е.С., Соловьев Е.Б. Промышленные типы природных концентраций германия. М.: "Недра", 1984, 246 с.
- II. Mironov V.F., Gar T.K. Trichlorogermane chemistry. Organometal.Chem.Revs., 1968, 3A, № 3, p.311-321, bib.: 45.
12. Гар Т.К., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. Обзор инф. Сер. Элементоорганические соединения и их применение. М., НИИТЭХИМ, 1982, стр.25. Биб.I68.
13. Nefedov O.M., Kolesnikov S.P., Egorov M.P. Trichlorogermane - A new Superaacid in Organic Chemistry Reaction with Aromatic Compounds. Sov.Sci.Rev.B.Chem., Vol.12, 1988, p.83-105. Harwood Academic Publishers GmbH, 1988.
14. Nefedov O.M., Egorov M.P., Kolesnikov S.P. Sov.Sci.Rev.B. Chem., Vol.12, 1988, p.53-82. Synthesis structure, and properties of the first examples of germacyclopropenes (germopenes) and 1,2-digermacyclobutenes.
15. Kolesnikov S.P. Recent advances in trichlorogermane chemistry.

- Main Group Metal Chemistry, Vol.12, № 5-6, 1989, p.300-321.
16. Krebs A., Berndt J. Tetrahedron Letters, 1983, Vol.24, № 38, p.4083.
 17. Вольпин М.Е., Курсанов Д.Н. Трехчленные ароматические гетероциклы. ЖОХ, 1962, 32, 1137-1146.
 18. Вольпин М.Е., Курсанов Д.Н. Трехчленные ароматические гетероциклы. ЖОХ, 1962, № 6, 1455-1460.
 19. Гар Т.К., Миронов В.Ф. Герматраны и их аналоги. Ж.металлоорг. химия, 1988, 1, № 2, 260-276.
 20. Феоктистов А.Е., Миронов В.Ф. Гидроксамовые кислоты, содержащие элементы IV Б группы. Ж.металлоорг.химия, 1990, № 6, 428.
 21. Чернышева О.Н., Гар Т.К., Миронов В.Ф. Адамантановые структуры, содержащие германий. Ж.металлоорг.химия, 1989, 2, № 6, 1209-1220.
 22. Коршак В.В. Полимеры содержащие элементы IV группы. В кн. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М., "Наука", 1966, с.39-49. Биб. IOI назв.
 23. Чумаевский Н.А. Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IV Б и V Б групп. М., 1971, "Наука", с.242.
 24. Гар Т.К., Миронов В.Ф. Элементоорганические соединения. Прямой синтез органических соединений олова и германия. Труды 3, М., Мин-во хим.пром., 1976, с.83-122.
 25. Пономарев С.В., Луценко И.Ф. Элементы (Si, Ge, Sn, В, Р) замещенные кетены. Вест.Моск.Ун-та, сер.2, "Химия", 1987, т.28, № 1, с.3-25.
 26. Казанкова М.А., Луценко И.Ф. Элемент (Hg, Si, Ge, Sn, P^{III}, P^V) замещенные I-галогеналкенилалкиловые эфиры. Вест.Моск.Ун-та, сер.2, "Химия", 1983, т.24, № 4, с.315-331.
 27. Baukov Yu.I., Lutsenko I.F. Organo-element (Si, Ge, Sn, Pb) derivatives of ketoenols. Organometallic Chem. Reviews A 9 (1970), 355-445.
 28. Zaitseva G.S., Baukov Yu.I., Lutsenko I.F. New Developments in the Chemistry of O- and C-Allicon- and Germanium-Substituted Oxoderivatives of small Carbo- and Heterocyclic Compounds. Chemistry Reviews. Sov.Sci.Rev.B.Chem., 1988, V.12, p.1-51.
 29. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Миронов В.Ф., Блейделис Я.Я., А.Д.Кемме. Атрены. I-Органилгерматраны. Химия гетероцикл. соедин., 1968, № 2, 227-229.

30. E.Lukevics, L.M.Ignatovich. Organosilicon and organogermanium derivatives of furan. Sov.Sci.Rev.B.Chem., Vol.12, 1988, pp.167-205. Bibl.80.
31. Металлоорганические соединения и радикалы. (К 90-летию со дня рождения академика Г.А.Разуваева). М.: "Наука", 1985.
32. Александров Ю.А. Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений. М.: "Наука", 1978, 278.
33. Vyazankin N.S., Razuvaev G.A., Kruglaya O.A. Reaction of bimetallic Organometallic Compounds: Organometallic Compounds with metal-A Alkali metal bonds in boon Organometallic Reactions. V.5, Wiley, 1975, p.101-312, Ref.704.
34. Razuvaev G.A., Bochkarev M.N. Polymetallic organometallic derivatives of germanium. Organometallic Chemistry Reviews. Organometallic Chemistry Library 12, pp.241-266, bib.39, (1981).
35. Razuvaev G.A. Advances in the Chemistry of Organometallic Polynuclear -Bonded Metals. J.Organometal.Chem., 1980, v.200, pp.243-259.
36. Девятых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: "Наука", 1974, 204 стр., биб. 819.
37. Кочешков К.А. Органические соединения германия, олова и свинца. Успехи химии, 3, № 1, 83-115 (1934).
38. Кочешков К.А. Синтетические методы в области металлоорганических соединений элементов IV группы. Вып.5. И-во АН СССР. М.-Л. 1947. Часть I, стр.22.
39. Кочешков К.А., Землянский Н.Н., Шевердина Н.И., Панов Е.М. Методы элементоорганической химии (германий, олово, свинец). И-во "Наука", М., 1968. стр.163.
40. С-ка на Устынюка с Землянским.
41. Гордецов А.С., Козюков В.П., Востоков И.А., Шелудякова С.В., Дергунов Ю.И., Миронов В.Ф. Синтез и свойства кремний-, германий-, олово- и свинецсодержащих карбодимидов и цианамидов. Успехи химии, 1982, 51, № с.848-878. Библ.221 назв.
42. Лунева Л.К. Этинильные производные кремния, германия, олова и свинца. Успехи химии, 1967, 36, № 7, 1140-1157.
43. Колобова Н.Е., Антонова А.Б., Анисимов. Производные карбонил-металлов содержащие связи между атомами переходных металлов и элементов IV Б группы. Успехи химии, 38, № 10, 1812, 1969.