

УДК 547.246

НОВЫЙ ГАЗОФАЗНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ОРГАНОХЛОРГЕРМАНОВ ЧЕРЕЗ ДИХЛОРГЕРМИЛЕН

Е.А. Чернышев, *Н.Г. Комаленкова, Г.Н. Яковлева, *В.Г. Быковченко

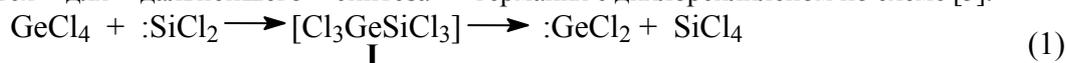
*Государственный научный центр Российской Федерации

«Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений»

Обобщены результаты работы авторов по исследованию газофазных реакций :GeCl_2 , генерируемого в системе $\text{GeCl}_4\text{--Si}_2\text{Cl}_6$, с арил-, алкил- и алкенилхлоридами, метилзамещенными бензолами и непредельными соединениями. Обсуждаются возможные схемы образования органохлоргерманов.

Аналоги карбенов (силилены, гермилены и др.) достаточно широко используются для получения элементоорганических соединений [1–4].

С 1994 года авторами настоящего обзора начаты и успешно развиваются фундаментальные исследования по созданию нового газофазного метода синтеза германийорганических соединений с функциональными группами у атома германия при участии дихлоргермилена. Эти соединения могут использоваться для дальнейшего синтеза



Ранее [1–3] был разработан доступный и высокоэффективный метод генерирования наиболее перспективного с практической точки зрения дихлорсилилена пиролизом гексахлордисилана (ГХДС):



Это соединение в основном и было использовано для генерирования дихлоргермилена в газовой фазе.

1. Синтез ароматических хлоргерманов

В работах [5, 6] описан газофазный метод синтеза фенилтрихлоргермана взаимодействием тетрахлоргермана с хлорбензолом в присутствии гексахлордисилана при температурах 450–550°C. Предложена возможная схема синтеза PhGeCl_3 (схема 1).

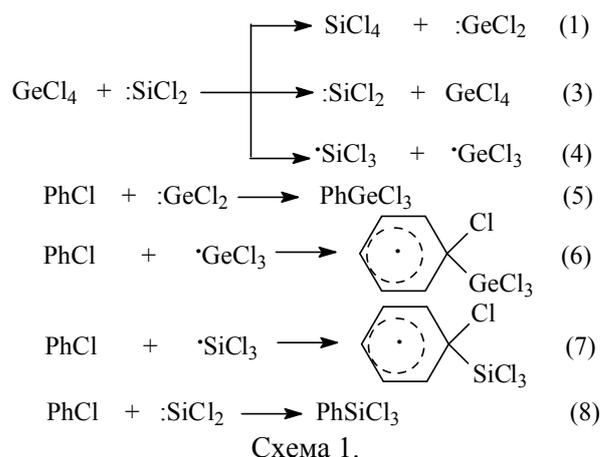
При внедрении :SiCl_2 в связь Ge--Cl четыреххлористого германия образуется соединение I [5–7], которое весьма лабильно и быстро распадается по реакциям (1), (3), (4). Показано [6, 7], что реакция (1) является экзотермической ($\Delta H_{289}^{\circ}(\text{газ}) = -174$ кДж/моль), а реакция (4) – эндотермической ($\Delta H_{289}^{\circ}(\text{газ}) = 8.9$ кДж/моль).

Для реакций (1), (3), (4), протекающих по свободнорадикальному или синхронному

биологически активных веществ.

Метод заключается в газофазном взаимодействии в проточной системе при температурах 450–550°C тетрахлоргермана с различными хлорорганическими и непредельными соединениями в присутствии кремнийорганических соединений – источников дихлорсилилена (гексахлордисилана, трихлорсилана, 1,1-дихлорсилациклопентена). Была установлена возможность генерирования :GeCl_2 при взаимодействии четыреххлористого германия с дихлорсилиленом по схеме [5]:

механизму, очевидно, применимо уравнение Поляни–Семенова [8], из которого следует, что энергия активации для экзотермической реакции меньше, чем для эндотермической и термонеutralной.



При близости величин предэкспоненциальных множителей однотипных процессов (1), (3), (4) это приведет к тому, что с наибольшей скоростью будет протекать экзотермическая реакция (1). Скорости термонеutralной (3) и эндотермической (4)

реакций будут существенно ниже. Образовавшийся в реакции (1) $\cdot\text{GeCl}_2$ взаимодействует с PhCl по уравнению (5), давая PhGeCl_3 .

Генерируемые в меньших количествах радикалы $\cdot\text{SiCl}_3$ и $\cdot\text{GeCl}_3$ (реакция (4)) реагируют далее с PhCl по уравнениям (6) и

(7). Фенилтрихлорсилан может также образовываться в результате внедрения $\cdot\text{SiCl}_2$ в молекулу PhCl (реакция (8)). Однако реакции (7) и (8) протекают в малой степени, поскольку выход PhSiCl_3 в 5-16 раз меньше, чем PhGeCl_3 (см. табл. 1). Реакции типа (6) и (7) были исследованы ранее [9–11].

Таблица 1. Синтез PhGeCl_3 реакцией GeCl_4 с PhCl в присутствии Si_2Cl_6 (продолжительность реакции 30-35 с).

Т, °С	Мольное соотношение GeCl_4 : PhCl : Si_2Cl_6	Конверсия GeCl_4 , %	Выход PhGeCl_3 , %		
			на исходный GeCl_4	на прореагировавший GeCl_4	PhGeCl_3 / PhSiCl_3^a
460	1.0 : 1.0 : 0.5	57	6.54	11.5	16.2
500	1.0 : 1.0 : 0.5	60	7.65	12.8	11.3
550	1.0 : 1.0 : 0.5	62	16.4	26.4	9.8
550	1.0 : 1.0 : 1.0	71	41.1	57.9	4.7

^a Мольное соотношение

Использование в этой реакции вместо гексахлордисилана трихлорсилана, распадающегося при температурах 450-550°С по радикальной схеме [9–11]

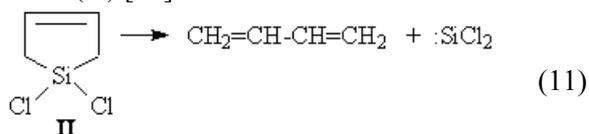


и далее



показало, что инициаторами взаимодействия GeCl_4 с хлорбензолом, по-видимому, могут быть и соединения, генерирующие свободные радикалы (реакции (6), (7)) [6].

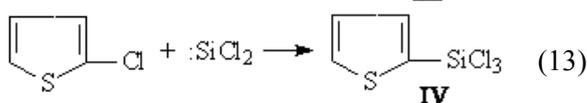
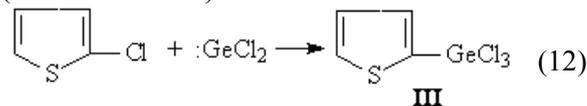
Для генерирования $\cdot\text{GeCl}_2$ может быть использован также дихлорсилилен, полученный пиролизом 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ена (II) [12]:



Реакция (11) была детально исследована ранее [13]. В результате взаимодействия GeCl_4 с хлорбензолом в присутствии

силациклопентена (II) при 550°С был получен фенилтрихлоргерман с выходом 45.9%. Выход фенилтрихлорсилана при этом составил лишь 4.6% [12].

В работах [5, 14] показано, что $\cdot\text{GeCl}_2$, генерируемый в системе GeCl_4 - Si_2Cl_6 , может с успехом использоваться и для синтеза 2-трихлоргермилтиофена (III). Так, газофазное взаимодействие $\cdot\text{GeCl}_2$ с 2-хлортиофеном приводит к образованию тиенилтрихлоргермана (III) с хорошим выходом (65%). Выход 2-трихлорсилилтиофена (IV) невысок (не более 6-7%).



В табл. 2 приведены условия проведения опытов, выходы и соотношения образующихся по реакциям (12), (13) соединений III и IV.

Таблица 2. Условия проведения и выходы продуктов реакции GeCl_4 с 2-хлортиофеном в присутствии Si_2Cl_6 (время пребывания реагентов в реакционной зоне 30-40 с, мольное соотношение GeCl_4 : $\text{C}_4\text{H}_3\text{ClS}$: Si_2Cl_6 = 2 : 2 : 1).

Температура реакции, °С	Выход продуктов реакции ^a , %		III/IV ^b
	III	IV	
450	20.4	1.2	17.0
500	53.5	5.1	10.5
550	63.1	6.8	9.3
580 ^b	57.4	6.2	9.2
580	48.3	6.4	7.5

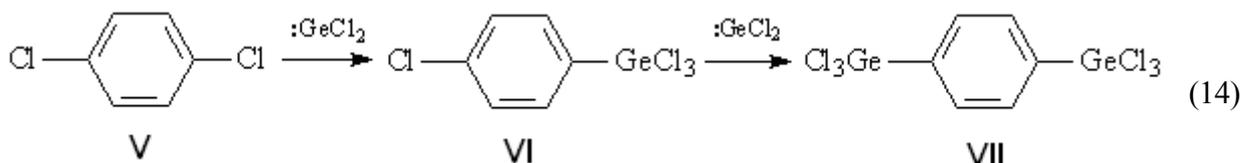
^a В расчете на исходный Si_2Cl_6 . ^b Мольное соотношение. ^c Продолжительность реакции 14-15 с.

Следует отметить, что соотношение образующихся тиопроизводных **III** и **IV** уменьшается с повышением температуры реакции, что обусловлено в значительной степени пиролизом соединения **III**. Такая же закономерность в соотношении образующихся фенилтрихлоргермана и фенилтрихлорсилана наблюдается при газофазном взаимодействии GeCl_4 с хлорбензолом в присутствии Si_2Cl_6 [6].

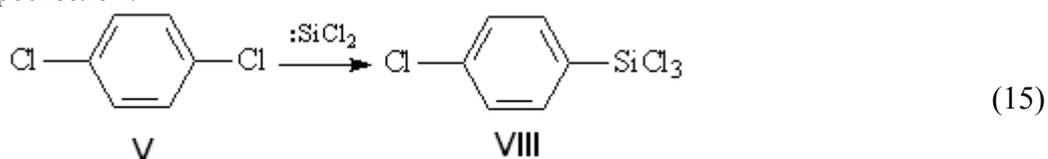
Для синтеза ароматических соединений

германия вышеуказанным методом использовались не только моноклорпроизводные ароматических соединений: хлорбензол и 2-хлортиофен, но и их дихлорзамещенные. Впервые в качестве исходных взяты *para*- и *ortho*-дихлорбензолы, 2,5-дихлортиофен [15].

Реакция с *n*-дихлорбензолом (**V**) протекает путем последовательного внедрения дихлоргермилена по связям C–Cl *n*-дихлорбензола с образованием *n*-хлорфенилтрихлоргермана (**VI**) и 1,4-бис(трихлоргермил)бензола (**VII**):



В условиях реакции образуется также и *n*-хлорфенилтрихлорсилан (**VIII**) аналогично реакции с хлорбензолом:



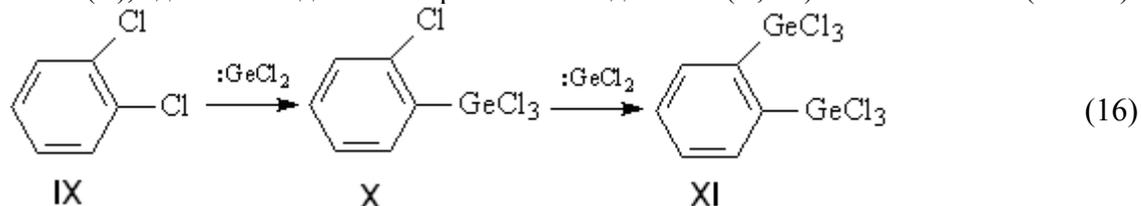
Условия проведения и выходы продуктов реакции представлены в табл. 3.

Таблица 3. Условия проведения и выходы продуктов реакции тетрахлоргермана с *n*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**V**) и *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**IX**) в присутствии Si_2Cl_6 (температура реакции 550°C , время реакции 30-40 с).

№ опыта	Дихлорбензол (ДХБ)	Мольное соотношение реагентов GeCl_4 : ДХБ : Si_2Cl_6	Выход продуктов реакции ^a , %			$(\text{VI}+\text{VII})/\text{VIII}$ (или $(\text{X}+\text{XI})/\text{VIIIa}^b$)
			VI (или X)	VII (или XI)	VIII (или VIIIa) ^b	
1	V	1.5 : 2 : 1	40.3	2.1	3.0 ^b	14.1
2	V	2 : 2 : 1	54.5	2.5	5.4 ^b	10.6
3	V	3 : 3 : 1	32.5	30.0	6.1 ^b	10.2
4	IX	2 : 2 : 1	16.3	0.2	1.6	10.3
5	IX	2 : 3 : 1	22.0	0.3	1.8	12.3
6	IX	3 : 3 : 1	34.2	0.7	3.1	11.2

^a В расчете на исходный Si_2Cl_6 . ^b **VIIIa** – *o*-хлорфенилтрихлорсилан. ^b Образуется также 1,4-бис(трихлорсилил)бензол с выходом 0.05-0.1%.

Синтезы с участием *o*-дихлорбензола (**IX**) проводили в тех же условиях, что и с соединением (**V**), однако выходы синтезированных соединений (**X**, **XI**) оказались ниже (табл. 3):



Снижение выходов германийорганических соединений (**X–XI**) свидетельствует о большом тормозящем влиянии заместителей в *ortho*-положении на реакции внедрения $:\text{GeCl}_2$ и $:\text{SiCl}_2$ в связь C–Cl.

В табл. 3 приведено соотношение выходов германийорганических (**VI+VII**) или (**X+XI**) и

кремнийорганических (**VIII**) или (**VIIIa**) соединений. Эта величина находится в пределах 10–14. Она близка к соответствующему соотношению для газофазного взаимодействия GeCl_4 и хлорбензола в присутствии гексахлордисилана.

Опыты с 2,5-дихлортиофеном (**XII**)

проводили при температуре 550°C и различных соотношениях исходных реагентов (табл. 4). В этих синтезах основными продуктами являются 2-трихлоргермил-5-

хлортиофен (XIII), 2,5-бис(трихлоргермил)тиофен (XIV) (реакция (17)); 2-трихлорсилил-5-хлортиофен (XV) и 2,5-бис(трихлорсилил)тиофен (XVI) (реакция (18)).

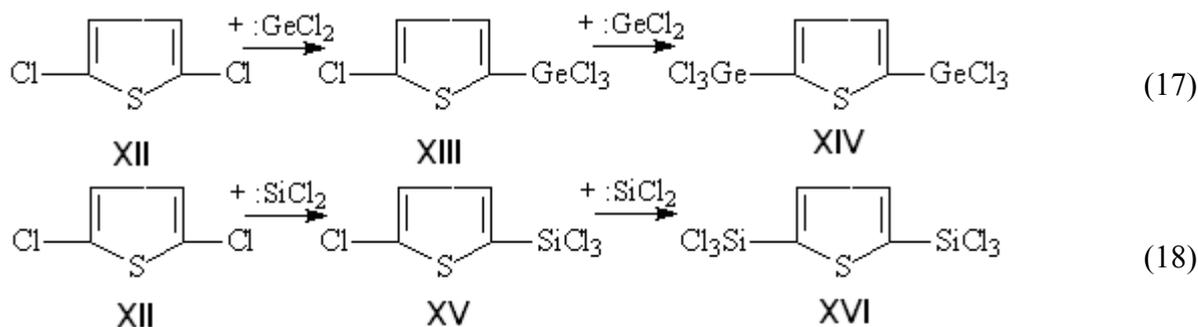


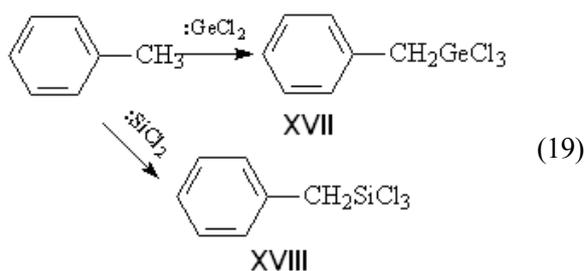
Таблица 4. Условия проведения и выходы продуктов реакции GeCl₄ с 2,5-дихлортиофеном (XII) в присутствии Si₂Cl₆ (температура реакции 550°C, время реакции 30-40 с).

№ опыта	Мольное соотношение реагентов GeCl ₄ : XII : Si ₂ Cl ₆	Выход продуктов реакции ^a , %			
		XIII	XIV	XV	XVI
1	2 : 2 : 1	31.4	13.0	5.5	0.3
2	3 : 1 : 2	33.5	16.1	2.0	11.5

^a В расчете на исходный Si₂Cl₆.

Из экспериментальных данных можно сделать вывод о большей склонности 2,5-дихлортиофенов образовывать бис(трихлоргермил)производные по сравнению с *n*-дихлорбензолом (опыт № 2 табл. 3, опыт № 1 табл. 4).

Следует отметить, что в работах [16, 17] впервые показана принципиальная возможность внедрения :GeCl₂ по связи C–H метильной группы толуола и *орто*-ксилола. Так, в случае толуола основными соединениями являются бензилтрихлоргерман (XVII) и бензилтрихлорсилан (XVIII):

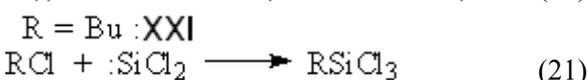
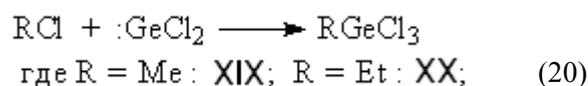


В случае с *орто*-ксилолом при температуре 550-650°C преимущественно образуются *о*-(толилметил)трихлоргерман, *о*-(толилметил)трихлорсилан, 2,2-дихлор-2-гермаиндан и 2,2-дихлор-2-силаиндан.

2. Синтез алкилтрихлоргерманов

В работах [18, 19] было исследовано взаимодействие хлористых метила, этила и бутила с GeCl₄ в присутствии гекса-

хлордисилана с целью получения алкилтрихлоргерманов. Реакции протекают по схеме:



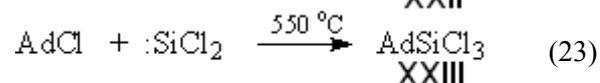
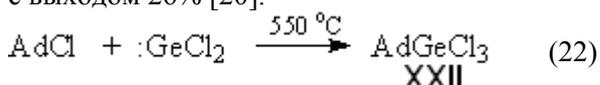
Исследования проводили в интервале температур 500-550°C при мольном соотношении реагентов RCl : GeCl₄ : Si₂Cl₆ = 2 : 2 : 1.

Установлено, что при R = Me основным продуктом реакции является метилтрихлоргерман (XIX). Выход метилтрихлоргермана при 500 и 550°C составил 38 и 23%, соответственно. При этом метилтрихлорсилан образуется в очень небольших количествах. Среди продуктов практически отсутствуют продукты побочных реакций. Следует отметить, что образование этилтрихлоргермана (XX) и бутилтрихлоргермана (XXI) очень сильно зависит от температуры реакции. Так, при R = Et при 500°C в основном образуется этилтрихлоргерман (31.2%). При повышении температуры реакции до 550°C выход соединения (XX) падает до 3.4%. Мольное соотношение EtGeCl₃/EtSiCl₃ при 500°C составляет 12, а при 550°C снижается до 1.8. При повышении температуры до 550°C происходит пиролиз исходного хлористого этила, который

сопровождается образованием неопределенных соединений и их реакциями с различными свободными радикалами.

При взаимодействии же хлористого бутила с GeCl_4 в присутствии ГХДС уже при температуре 500°C происходит частичный пиролиз исходного хлористого алкила, поэтому выход бутилтрихлоргермана не превышает 12.8%.

Интересно отметить, что при использовании объемного органического радикала адамантана ($\text{R} = \text{Ad}$) в реакции (22) 1-трихлоргермиладамантан (**XXII**) образуется с выходом 26% [20].



Обращает на себя внимание отсутствие в продуктах реакции AdSiCl_3 (**XXIII**), который мог бы образоваться по реакции (23) [21]. Однако, по-видимому, эта реакция является более медленной, чем взаимодействие SiCl_2 с GeCl_4 в реакции с образованием :GeCl_2 . Исчезновение :SiCl_2 и появление :GeCl_2 в этой реакции приводит в дальнейшем к образованию лишь AdGeCl_3 по реакции (22).

3. Синтез алкенилхлоргерманов

Было показано [7, 22, 23], что генерируемый по реакции (1) :GeCl_2 можно также применять в синтезе алкенилтрихлоргерманов, если в качестве химической ловушки использовать алкенилхлориды: винилхлорид, аллилхлорид, метилаллилхлорид. Выходы полученных алкенилтрихлоргерманов при температуре 500°C находятся в пределах 22-31%. В ходе реакций, однако, образуются также алкенилтрихлорсиланы. Их выход незначителен в случае винилхлорида, но существенно повышается в реакциях с аллилхлоридом или метилаллилхлоридом (см. табл. 5).

Таблица 5. Синтез алкенилхлоргерманов реакцией GeCl_4 с алкенилхлоридами (RCl) в присутствии Si_2Cl_6 (500°C)^a.

RCl	Выход, %		$\text{RGeCl}_3/\text{RSiCl}_3$ ^b
	RGeCl_3	RSiCl_3	
VinCl	30.9	4.8	6.44
AlCl	23.5	21.6	1.09
$\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}^b$	22.4	25.5	0.87

^a Мольное соотношение исходных реагентов $\text{GeCl}_4 : \text{RCl} : \text{Si}_2\text{Cl}_6 = (1.5-2.0) : 1 : 1$.

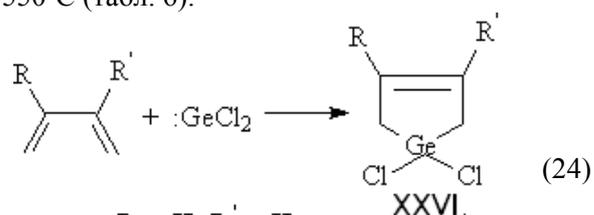
^b Мольное соотношение. ^b Метилаллилхлорид.

В табл. 1 и 5 приведены мольные соотношения продуктов RGeCl_3 и RSiCl_3 , образующихся при взаимодействии GeCl_4 с AlCl , VinCl и PhCl в присутствии ГХДС. Замечено, что это соотношение зависит от прочности связи C–Cl в используемом RCl. Чем прочнее эта связь, тем больше соотношение $\text{RGeCl}_3/\text{RSiCl}_3$ (1.09, 6.44 и 11.3 для AlCl , VinCl и PhCl , соответственно) [7]:

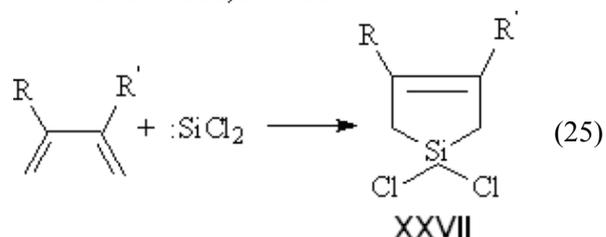
RCl	$E_{\text{св}}(\text{C-Cl})$ (кДж/моль)
AlCl	263.6 [24]
VinCl	338.9 [24]
PhCl	392.4 [25]

В этом разделе нельзя не отметить и интересную работу авторов [26] по синтезу неопределенных германийорганических соединений при изучении газофазного взаимодействия GeCl_4 с ациклическими сопряженными диенами – 1,3-бутадиеном (**XXIVa**), 2-метил-1,3-бутадиеном (**XXIVb**), 2,3-диметил-1,3-бутадиеном (**XXIVc**), и циклопентадиеном (**XXV**) в присутствии ГХДС. Результаты опытов с ациклическими соединениями представлены в табл. 6.

Основными продуктами реакции являются 5-членные гетероциклические соединения: 1,1-дихлор-1-гермацикло-3-пентены (**XXVI**) и 1,1-дихлор-1-силацикло-3-пентены (**XXVII**). Суммарный выход этих соединений при 500°C составляет 55% и увеличивается до 65-77% при повышении температуры реакции до 550°C (табл. 6).



где а : $\text{R} = \text{H}$; $\text{R}' = \text{H}$
 б : $\text{R} = \text{Me}$; $\text{R}' = \text{H}$
 с : $\text{R} = \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Me}$



При использовании диенов (**XXIVa**) и (**XXIVc**) выход германийорганических гетероциклов (**XXVIa**) и (**XXVIc**) составляет 29-30%. При использовании же 2-метил-1,3-бутадиена (**XXIVb**) выход гетероцикла (**XXVIb**) составил лишь 9-16%. В этом случае наблюдается также образование довольно

значительных количеств ациклических органохлоргерманов и органохлорсиланов, что, очевидно, связано с пиролизом исходного диена (XXIVb).

Установлено, что при использовании в

качестве сопряженного диена циклопентадиена (XXV) основными продуктами реакции являются циклопентадиенилтрихлоргерманы и циклопентадиенилтрихлорсиланы (табл. 7).

Таблица 6. Условия проведения и выходы продуктов реакции GeCl₄ с ациклическими сопряженными диенами в присутствии Si₂Cl₆ (продолжительность реакции 25-30 с).

Диен	Мольное соотношение реагентов GeCl ₄ :XXIV:Si ₂ Cl ₆	T, °C	Выход продуктов реакции ^a , %			Суммарный выход соединений XXVI и XXVII, %	XXVI / XXVII ^b
			XXVI	XXVII	Другие соединения		
XXIVa	2 : 2 : 1	550	30.1	34.7	C ₄ H ₇ GeCl ₃ – 23 C ₄ H ₇ SiCl ₃ – 0.9	64.8	0.87
XXIVb	2.5 : 3 : 1	500	8.9	45.5	C ₅ H ₉ GeCl ₃ – 3.7 C ₅ H ₉ SiCl ₃ – 2.3	54.4	0.20
XXIVb	2 : 2 : 1	550	13.0	55.8	C ₅ H ₉ GeCl ₃ – 6.9 C ₅ H ₉ SiCl ₃ – 2.8	68.8	0.23
XXIVb	4 : 2 : 1	550	15.7	49.5	C ₅ H ₉ GeCl ₃ – 3.3 C ₅ H ₉ SiCl ₃ – 2.1	65.2	0.32
XXIVc	2 : 2 : 1	550	29.2	47.9	–	77.1	0.61

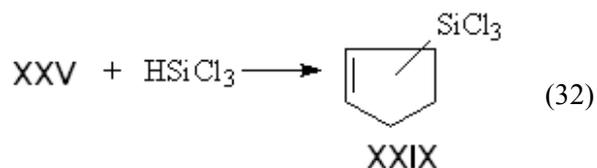
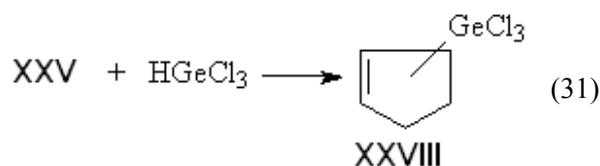
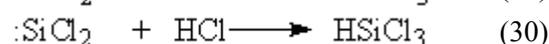
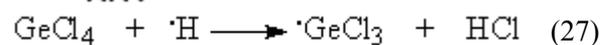
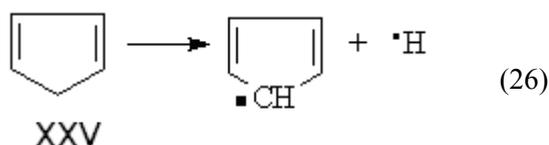
^a В расчете на исходный Si₂Cl₆. ^b Мольное соотношение.

Таблица 7. Условия проведения и выходы продуктов реакции GeCl₄ с циклопентадиеном XXV в присутствии Si₂Cl₆.

№	Мольное соотношение реагентов GeCl ₄ :XXV:Si ₂ Cl ₆	Температура, °C	Выход продуктов реакции ^a , %	
			XXVIII	XXIX
1	1 : 1 : 1	500	4.2	4.9
2	2 : 2 : 1	520	12.8	15.0
3	2 : 3 : 1	520	19.3	24.3

^a В расчете на исходный Si₂Cl₆.

Они образуются при гидрогермировании и гидросилилировании исходного диена. Предлагается следующая схема синтеза:



В заключение отметим, что приведенные в обзоре результаты исследований показали, что генерирование :GeCl₂ при участии дихлорсилилена открывает широкие возможности для синтеза органохлорпроизводных германия. Было установлено, что введение в газовой фазе в реакцию :SiCl₂ вместе с GeCl₄ приводит к образованию дихлоргермилена, который легко перехватывается различными акцепторами с образованием германийорганических соединений. Взаимодействие :GeCl₂ с алкил-, алкенил- и арилхлоридами было успешно использовано нами для синтеза германийорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Chernyshev, E. A. Gas phase reactions of dichlorosilylene / E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova, S. A. Bashkirova // *J. Organometal. Chem.* – 1984. – Vol. 271, № 1/3. – P. 129–143.
2. Чернышев, Е. А. Термический газофазный синтез гетероциклических соединений с одним или несколькими атомами кремния в кольце / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова // *Успехи химии.* – 1989. – Т. 58, вып. 6. – С. 951–982.
3. Чернышев, Е. А. Генерирование и реакции силиленов в газовой фазе / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова // *Успехи химии.* – 1990. – Т. 59, вып. 6. – С. 918–929.
4. Нефедов, О. М. Химия карбенов / О. М. Нефедов, А. И. Иоффе, Л. С. Менчиков. – М. : Химия, 1990. – 304 с. ISBN 5-7245-0568.
5. Чернышев, Е. А. О термическом образовании дихлоргермилена и его синтетических возможностях / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева // *Докл. РАН.* – 1994. – Т. 336, вып. 1. – С. 69–70.
6. Чернышев, Е. А. Газофазный синтез фенилтрихлоргермана взаимодействием тетрахлоргермана и хлорбензола в присутствии инициаторов / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко // *Ж. общ. химии.* – 1995. – Т. 65, вып. 11. – С. 1869–1872.
7. Чернышев, Е. А. Новое в области газофазного синтеза органохлорпроизводных кремния, германия и олова на основе реакций дихлорсилана / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, В. Г. Быковченко // *Изв. РАН. Сер.хим.* – 1998. – № 6. – С. 1063–1070.
8. Днепровский, А. С. Теоретические основы органической химии / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова – Л. : Химия, 1979. – 225 с.
9. Петров, А. Д. О механизме взаимодействия кремнийгидридов с органогалогенидами в газовой фазе / А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, Гуан-лиан Ли // *Докл. АН СССР.* – 1961. – Т. 137. – С. 876–879.
10. Davidson, J. M. T. Organosilicon compounds. XVI. A kinetic study of the gas-phase reaction between silicon hydrides and arylchlorides / J. M. T. Davidson, C. Eaborn, C. J. Wood // *J. Organomet. Chem.* – 1967. – Vol. 10. – P. 401–408.
11. Кинетика и механизм взаимодействия хлоркремнийгидридов с 2-хлортиофеном в газовой фазе / Е. А. Чернышев, В. Г. Быковченко, Г. К. Сульженко, В. П. Рутковский // *Кинетика и катализ.* – 1978. – Т. 19. – С. 1100–1105.
12. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-еном / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, Н. Н. Хромых, В. Н. Бочкарев, В. В. Щербинин // *Ж. общ. химии.* – 1997. – Т. 67, вып. 11. – С. 1830–1832.
13. Ретродиеновый распад 1,1-дихлор- и 1,1-дифтор-1-силацикло-3-пентенов при пиролизе / Е. А. Чернышев, С. А. Башкирова, Н. Г. Комаленкова, М. Я. Кельман, В. Н. Бочкарев // *Докл. АН СССР.* – 1984. – Т. 276, № 5. – С. 1151–1154.
14. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с хлортиофенами в присутствии гексахлордисилана. Синтез тиенилхлоргерманов / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, М. А. Дубихина, В. Г. Лахтин // *Ж. общ. химии.* – 2007. – Т. 77, вып. 8. – С. 1251–1255.
15. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с дихлорпроизводными бензола и тиофена в присутствии гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, В. Г. Лахтин // *Вестник МИТХТ.* – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 59–63.
16. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с толуолом в присутствии инициатора гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, М. Б. Ефремова // *Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение: тез. докл. Всерос. конф., Москва, 1 – 4 февр. 2000.* – М. : ИНЭОС, 2000. – С. 158.
17. Исследование газофазного взаимодействия дихлоргермилена с непредельными и метилзамещенными ароматическими углеводородами / М. Б. Ефремова, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, А. Н. Белоконь, Е. А. Чернышев // *Научные химические*

технологии : тез. докл. 7-ой Междунар. конф., 19 – 22 нояб. 2001. – Ярославль, 2001. – С. 122.

18. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с хлористым этилом и хлористым бутилом в присутствии инициатора гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, Н. Н. Хромых, В. Н. Бочкарев // Ж. общ. химии. – 1998. – Т. 68, вып. 3. – С. 433–436.

19. Газофазный синтез алкилтрихлоргерманов / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, Н. Н. Хромых, В. Н. Бочкарев, В. В. Щербинин // Ж. общ. химии. – 1999. – Т. 69, вып. 1. – С. 94–96.

20. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с 1-хлорадамантаном и адамантаном в присутствии инициатора гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, В. В. Щербинин, О. В. Криволапова, В. Г. Быковченко, Н. Г. Комаленкова, В. Н. Бочкарев // Ж. общ. химии. – 1999. – Т. 69, вып. 11. – С. 1798–1800.

21. Синтез трихлорсилладамантана и его производных / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Н. С. Федотов, Г. Е. Эверн, В. Ф. Миронов // Ж. общ. химии. – 1978. – Т. 48, вып. 3. – С. 633–635.

22. Взаимодействие тетрахлоргермана с хлористым аллилом и металилом в присутствии инициатора гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, Н. Н. Хромых, В. Н. Бочкарев // Ж. общ. химии. – 1997. – Т. 67, вып. 6. – С. 955–958.

23. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с хлористым винилом в присутствии инициатора гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, Н. Н. Хромых, В. Н. Бочкарев, В. В. Щербинин // Ж. общ. химии. – 1997. – Т. 67, вып. 11. – С. 1833–1835.

24. Веденеев, В. И. Энергия разрыва С–Сl-связей / В. И. Веденеев, В. И. Воеводский // Ж. физ. химии. – 1965. – Т. 30. – С. 789–793.

25. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. Н. Кондратьева. – М. : Наука, 1974. – 351 с.

26. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с сопряженными диенами в присутствии инициатора гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, В. В. Щербинин, А. И. Белоконь // Ж. общ. химии. – 2001. – Т. 71, вып. 9. – С. 1518–1522.