

РАЗВИТИЕ РАБОТ В ОБЛАСТИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА РУБЕЖЕ XX-XXI ВЕКОВ

*Н.Г. Комаленкова, Г.Н. Яковлева

* Государственный научный центр Российской Федерации «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Обзор посвящен основным работам известного российского ученого, члена-корреспондента РАН Евгения Андреевича Чернышева по химии, технологии и практическому использованию элементоорганических соединений, имеющих важное значение в различных областях жизни и деятельности человека.

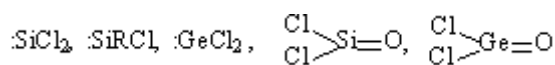
В 50-х годах прошлого века в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР (ИОХ) были начаты работы по химии органических соединений кремния. В составе группы молодых ученых под руководством члена-корреспондента АН СССР Александра Дмитриевича Петрова (Г. И. Никишин, О. М. Нефедов, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко) Евгений Андреевич Чернышев проводил обширные систематические исследования по синтезу и изучению свойств кремнийсодержащих ароматических и жирно-ароматических углеводородов. Это было время, когда отечественная элементоорганика делала свои первые шаги [1].

Позже работы, начатые Е. А. Чернышевым в ИОХ в 1952–1961 гг., получили дальнейшее развитие в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений – ныне Государственный научный центр РФ «ГНИИХТЭОС». С 1974 г. более 25 лет Е. А. Чернышев возглавлял этот уникальный, единственный в России и СНГ, комплексный научный центр по разработке методов синтеза и созданию промышленных технологий элементоорганических соединений и материалов на их основе.

Е. А. Чернышевым и его учениками создан принципиально новый метод получения кремнийорганических соединений, не имеющих аналогов в мировой практике [2–5]. Это новая крупная область синтетической элементоорганической химии – химия термических газофазных реакций элементоорганических соединений.

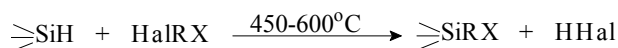
Многолетние исследования, посвященные изучению термических превращений элементоорганических соединений (в первую очередь, кремний- и германийорганических), показали значительную роль в этих превращениях нестабильных интермедиатов: ди-

хлорсилилена, органохлорсилиленов, дихлорсиланона, дихлоргермилена и др.



Выявлены и огромные синтетические возможности реакций с их участием.

Евгению Андреевичу Чернышеву и его школе принадлежит приоритет в разработке основ и промышленном осуществлении нового общего метода синтеза арилхлорсиланов, основанного на газофазном термическом взаимодействии гидросиланов с галогенпроизводными ароматических углеводородов в проточной системе, протекающем по схеме дегидрохлорирования:



R=C₆H₅, α- и β-C₁₀H₇ и др.

X=H, Cl, Alk, CH₂=CH₂, C≡CH₂, CN и др.

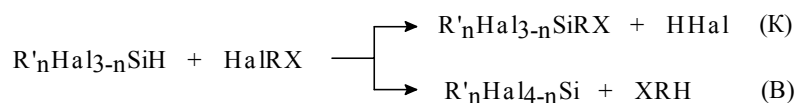
Общность обнаруженной реакции, изученной на многочисленных примерах, позволяет рассматривать ее как принципиально новый путь образования связи Si–C.

Простота аппаратного оформления и технологическая привлекательность процесса, доступность исходных реагентов, высокая степень конверсии и удовлетворительные выходы целевых продуктов обеспечили широкое практическое применение метода. Реакция Чернышева не только открыла новую страницу в синтетической химии кремнийорганических мономеров, но и явилась основой промышленного производства многих из них и, в первую очередь, фенилтрихлорсилана и метилфенилдихлорсилана [6].

Систематическое исследование влияния различных факторов на ход процесса газофазной термической конденсации (ГТК)

позволило установить, что при термическом взаимодействии галогенкремнийгидридов с арилгалогенидами параллельно протекают две основные реакции: конденсации (К) с

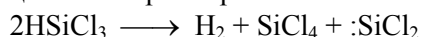
образованием арилгалогенсилана и HCl и восстановления (В) с образованием соответствующего ароматического углеводорода и галогенсилана:



Они сопровождаются процессами расщепления и пиролиза исходных реагентов и продуктов реакции. Отношение образующихся продуктов конденсации и восстановления, обозначаемое символом К/В, является, наряду с выходом целевого мономера, важнейшей характеристикой процесса ГТК, отражающей селективность. Величина К/В, в первую очередь, определяется природой исходных реагентов и, кроме того, зависит от температуры реакционной зоны синтеза и материала стенки реактора.

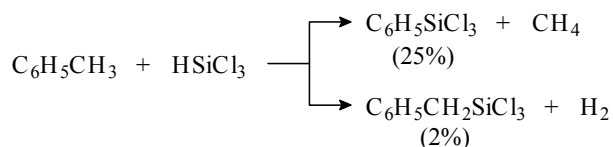
В своих исследованиях Е. А. Чернышев постоянно возвращался к изучению реакций, проводимых в условиях ГТК [4, 5, 7–9]. Так, работы с использованием полихлорпроизводных ароматических соединений (совместно с Е. В. Вангниц, Б. А. Чарской, В. И. Савушкиной) привели не только к получению новых полисилилпроизводных аренов, но также к открытию изомеризационных реакций и реакций пересилилирования в процессе ГТК.

Было установлено (совместно с Н. Г. Комаленковой, С. А. Щепиновым, В. Г. Быковченко), что при высоких температурах возможно участие в процессе ГТК дихлорсилена, образующегося из трихлорсилана по схеме:



с последующим внедрением его в связь $\text{C}_{\text{ар}}-\text{Cl}$.

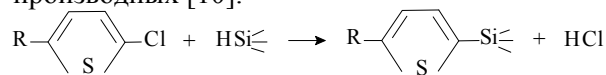
Синтетически полезной является и реакция газофазного силилирования алкилпроизводных ароматических углеводородов трихлорсиланом, например:



Гомолитическое силилирование по связи $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{алк}}$ является новым типом радикального замещения у ароматического атома углерода.

Е. А. Чернышевым совместно с В. И. Савушкиной, Н. Г. Комаленковой, Б. М. Табенко и др. проведены обширные исследования по синтезу методом ГТК и исследованию свойств тиенилхлорсиланов и их разнообразных

производных [10]:



Эти исследования послужили основой создания опытного производства тиенилтрихлорсилана, тиенилметилдихлорсилана, хлортиенилтрихлорсилана и силоксановых жидкостей на их основе (совместно с М. В. Соболевским, М. Л. Галашиной и Д. В. Назаровой).

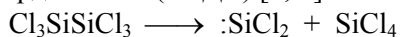
Большое внимание уделено поискам наиболее прогрессивных технологических схем процесса ГТК: Е. А. Чернышевым совместно с В. И. Савушкиной и А. И. Коршуновым разработана модификация процесса – фототермоконденсация с иницированием УФ-излучением; совместно с сотрудниками НИФХИ им. Л. Я. Карпова и ГНИИХТЭОС (Б. И. Вайнштейн, В. И. Сидоров, А. Н. Поливанов и др.) – иницирование процесса ГТК быстрыми электронами; совместно с В. И. Савушкиной и А. И. Коршуновым – иницирование химическими добавками [7, 9].

Очень эффективным воздействием на процесс ГТК, позволяющим снизить температуру реакции и повысить селективность и производительность процесса, является проведение термической конденсации при повышенном давлении (совместно с М. А. Езерцом, А. И. Коршуновым и др.). Благодаря реализации этого способа впервые в промышленной практике по методу ГТК стал возможным направленный синтез метилфенилдихлорсилана высокой степени чистоты [7, 8].

Указанные исследования послужили научной основой создания в химической промышленности крупнотоннажных производств нескольких кремнийорганических мономеров (фенилтрихлорсилана, метилдифенилдихлорсилана), а также ряда новых в мировой практике мономеров (тиенилхлорсилан, оксафен, дихлорсилациклопентен, дисилацен и др.).

Заслуживают особого внимания работы Е. А. Чернышева (совместно с Н. Г. Комаленковой, С. А. Башкировой и др.) по разработке доступного и высокоэффективного метода генерирования дихлорсилена пиролизом

гексахлордисилана (ГХДС) [8, 9]:

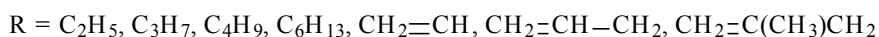
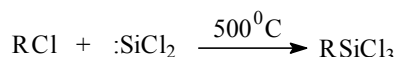


Технология получения ГХДС была внедрена в опытное производство. Высокая реакционная способность :SiCl_2 и значительная селективность его взаимодействия с определенными химическими связями позволили изучить поведение :SiCl_2 в различных газофазных реакциях и предложить ряд новых оригинальных способов синтеза элементоорганических соединений с его участием.

Впервые о возможности синтеза разнообразных арилтрихлорсиланов с высокими выходами при взаимодействии хлористых

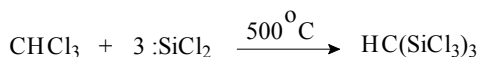
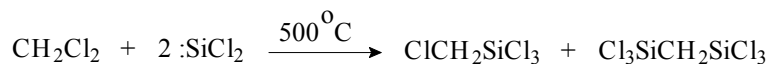
ариллов с гексахлордисиланом было сообщено в работах Е. А. Чернышева совместно с Н. Г. Комаленковой и С. А. Башкировой. Эти же авторы сообщали и о синтезе некоторых органилтрихлорсиланов из хлорпроизводных алифатических и жирноароматических углеводородов через дихлорсилилен.

Проведение систематических исследований неизвестных ранее газофазных реакций внедрения :SiCl_2 , генерируемого из ГХДС, в связи $\text{C}_{\text{алк}}-\text{Cl}$ хлористых алкилов, $\text{C}_{\text{алкенил}}-\text{Cl}$ хлористых алкенилов позволило разработать простые методы синтеза органохлорпроизводных кремния [10, 11]:



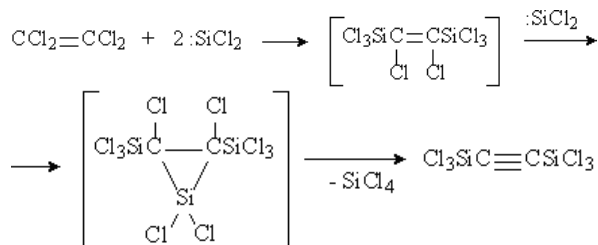
Использование гексахлордисилана в термических реакциях позволило ввести

CH_2Cl_2 , CHCl_3 в реакции с получением кремнийсодержащих соединений:



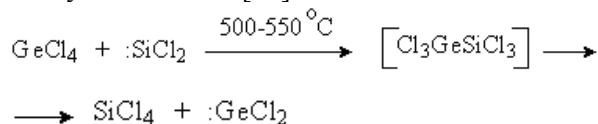
Интересно отметить, что взаимодействие хлористого метилена с гексахлордисиланом приводит к образованию двух ценных соединений – хлорметилтрихлорсилана, который является основой для получения биологически активного препарата «Мивал», и бис(трихлорсилил)метана – принципиально нового центра разветвления при создании уникальных полимерных материалов.

В результате проведенных исследований установлено, что газофазное взаимодействие гексахлордисилана с тетрахлорэтиленом приводит к направленному образованию бис(трихлорсилил)ацетилена по следующей схеме [8, 11]:



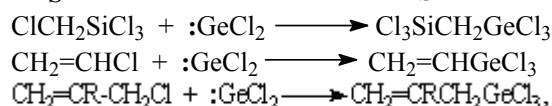
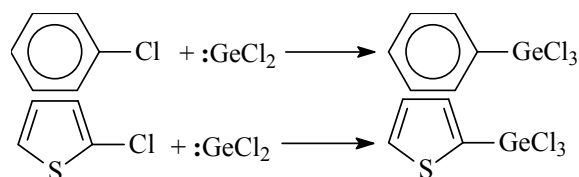
В 90-х годах прошлого века Е. А. Чернышевым совместно с Н. Г. Комаленковой, Г. Н. Яковлевой, В. Г. Быковченко и др. начаты фундаментальные исследования по созданию нового газофазного метода синтеза германийорганических соединений с функциональными группами у атома германия при

участии дихлоргермилена. Эти соединения могут использоваться для дальнейшего синтеза биологически активных веществ. Установлена возможность генерирования :GeCl_2 при взаимодействии четыреххлористого германия с дихлорсилиленом, в свою очередь генерируемым из ГХДС, по следующей схеме [12]:

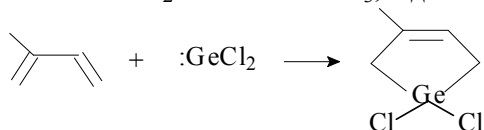


Специально поставленными опытами установлено, что пиролиз четыреххлористого германия в интервале температур $450-550^\circ\text{C}$ в газовой фазе не приводит к образованию дихлоргермилена в отсутствие ГХДС.

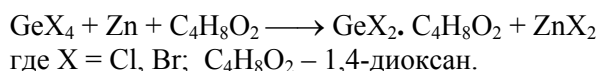
Доказательством образования дихлоргермилена в системе $\text{GeCl}_4-\text{Si}_2\text{Cl}_6$ явились результаты, полученные с использованием химических перехватчиков дихлоргермилена:



где R=H, CH₃.



Тогда же Е. А. Чернышевым (совместно с В. В. Щербининым, К. В. Павловым и др.) были разработаны новые жидкофазные методы получения дигалогенидов германия и их комплексов, основанные на реакции тетрагалогенидов германия с металлическим цинком в среде низкомолекулярных спиртов (метиловый, этиловый), кислот (уксусной и пропионовой) и диоксана:



Солянокислые растворы GeCl₂ в метилом, этиловом спирте и уксусной кислоте были использованы для синтеза германийорганических соединений.

Обнаруженные реакции в значительной степени расширяют возможности получения исходных веществ для получения биологически активных германийорганических соединений.

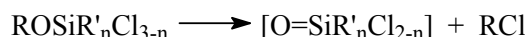
В конце 60-х годов был начат цикл исследований с целью разработки пиролитических методов синтеза и определения свойств кремнийорганических соединений нового класса – циклических соединений с включением одного

или нескольких атомов кремния или фрагментов Si–O в гетероциклическую систему.

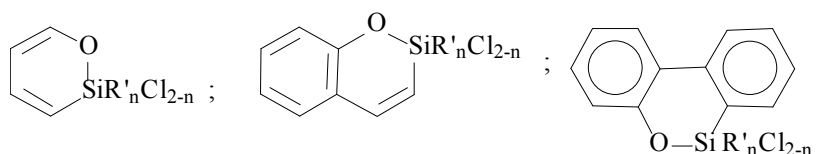
Эти работы явились оригинальным продолжением метода термической газофазной циклизации и в настоящее время выделились в самостоятельное направление кремнийорганической химии.

Е. А. Чернышев явился пионером в этой области, а его исследования, которые открывают простые и эффективные пути синтеза многих ранее недоступных классов гетероциклов кремния, получили мировое признание и широко используются российскими и зарубежными учеными.

Совместно с Т. Л. Красновой и Н. А. Мудровой впервые было установлено, что в качестве доноров силанонов в условиях пиролиза (температура 500÷700°C, время пребывания реагентов в зоне реакции 30 с, атмосферное давление) могут быть использованы органооксисиланы общей формулы ROSiR'_nCl_{3-n}, где R = Ph, PhCH₂, All; R' = H, Cl, Me; n = 0, 1, 2. Образование силанонов из органооксисиланов может быть представлено следующей схемой [9]:



Методом низкотемпературной матричной ИК-спектроскопии был идентифицирован дихлорсиланон, генерируемый из бензилокситрихлорсилана [9]. Непредельные кремнийкислородсодержащие гетероциклические соединения:



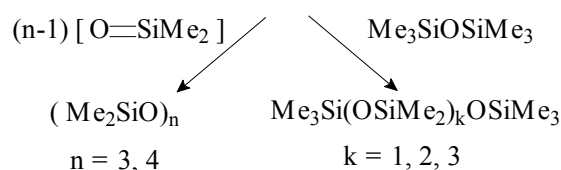
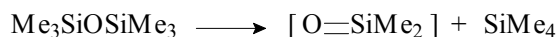
где R'=H, Cl, Me; n= 0, 1, 2

при пиролизе (температура выше 500°C, τ ≈ 30 с, атмосферное давление) в проточной системе также генерируют силаноны.

О способности генерировать силаноны при пиролизе указанных ранее гетероциклов свидетельствуют данные по образованию продуктов внедрения интермедиата в исходные соединения, его олигомеризация, а также данные по образованию новых соединений, получающихся за счет стабилизации углеводородных бирадикалов.

Е. А. Чернышевым совместно с Т. Л. Красновой, А. П. Сергеевым, Е. С. Абрамовой впервые было установлено, что простейший силосан – гексаметилдисилоксан (ГМДС) в условиях пиролиза (τ = 30 с, температура

выше 675°C, атмосферное давление) является источником диметилсиланона, который участвует в реакциях гомоциклизации и внедрения по связи Si–O ГМДС [9]:



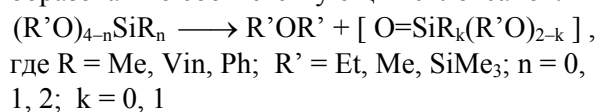
В качестве «химических ловушек» диметилсиланона, генерируемого из ГМДС, были использованы тетрахлорсилан и триметилхлорсилан.

При изучении пиролиза 1,1,1-триметил-3,3,3-трихлордисилоксана сделано предположение о возможности генерирования дихлор- и диметилсиланона в условиях синтеза, причем необходимо отметить, что преимущественно образуется дихлорсиланон.

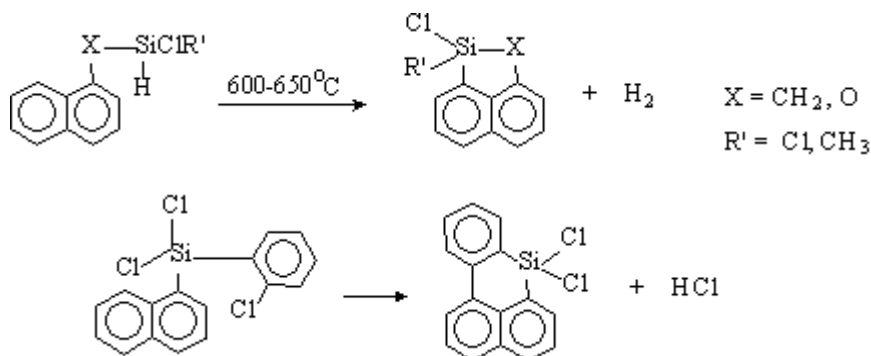
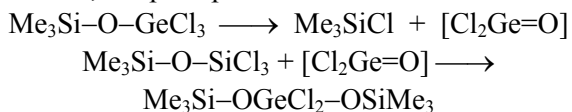
Дальнейшие исследования показали, что при сопиролизе 1,1,1-триметил-3,3,3-трихлордисилоксана с ГМДС простейшие силосаны в условиях пиролиза являются как источниками, так и акцепторами силанонов.

Е. А. Чернышевым совместно с Т. Л. Красновой, А. П. Сергеевым и др. открыта реакция, позволяющая генерировать силаноны с различными заместителями у атома кремния в жидкой фазе при атмосферном или повышенном давлении в присутствии каталитических добавок (2÷5 мольн.%) КУ-23, кислот Льюиса, KOH и др. из соединений с фрагментом O–Si–O [9].

Установлено, что при каталитическом термолитическом разложении органилосиланов образуются простые эфиры и силаноны, реакции которых по связи Si–O исходных соединений приводят к образованию соответствующих силосанов:



Те же авторы впервые получили данные, свидетельствующие о возможности генерирования нестабильных германийкислородсодержащих соединений с функциональными группами (Cl, OEt) у атома германия как при пиролизе, так и при температурах 100÷200°C в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса, например:

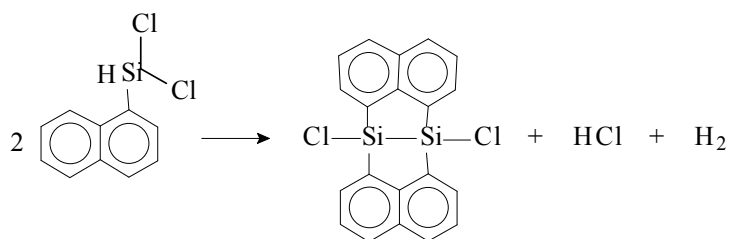


в том числе и не имеющих углеводородных аналогов (совместно с Н. Г. Комаленковой,

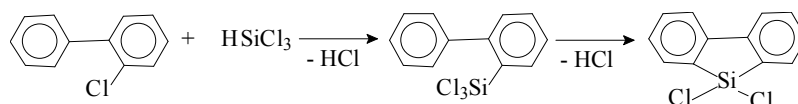
С середины 60-х годов группа ученых под руководством Е. А. Чернышева ведет систематические исследования путей синтеза и свойств нового класса соединений – кремнийсодержащих гетероциклов с одним или несколькими атомами кремния в цикле. На сегодняшний день изучены различные химические превращения этих гетероциклов, в том числе получение их π-комплексов с переходными металлами. С использованием силациклических мономеров созданы новые классы олигомерных и полимерных соединений, обладающих целым рядом уникальных свойств: высокой термической и термоокислительной стабильностью, высокой радиационной стойкостью, уникальными диэлектрическими характеристиками и т.п. [10, 11].

Обширное исследование внутримолекулярной термической циклизации кремнийорганических соединений, содержащих необходимые для циклизации структурные фрагменты, позволило установить основные закономерности этого процесса и разработать основные принципы осуществления таких реакций. Это, прежде всего, наличие в исходном соединении термически лабильных связей, а также связей, обладающих повышенной реакционной способностью, вследствие пространственного взаимодействия с объемными заместителями (в α-замещенных нафталина, орто-замещенных дифенила и бензола). Реакции протекают с выбросом водорода, хлористого водорода, метана, бензола или нафталина. Так, использование α-замещенных нафталинов привело к получению обширного ряда гетероциклических соединений со скелетом аценафтена, бензофеналена, пирацена, феналана и др., например:

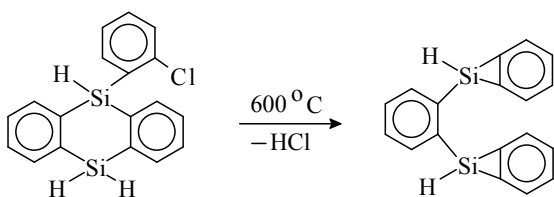
С. А. Щепиновым, Т. А. Клочковой и др.) [10, 11]:



Использование *o*-замещенных дифенила и антрацена, индана (совместно с бензола позволило получить ряд кремний- С. А. Щепиновым, Т. Л. Красновой, Н. Г. Комаленковой и др.), например:

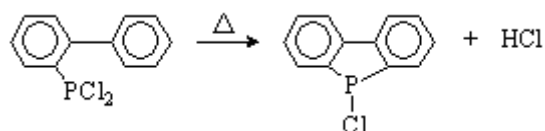


При изучении пиролиза 9-(*o*-хлорфенил)-9,10-дисила-9,10-дигидроантрацена, потенциально пригодного для создания внутренней *o*-фениленовой «перемычки» между двумя эндоциклическими атомами кремния, Е. А. Чернышевым совместно с Н. Г. Комаленковой и И. А. Шашковым установлена принципиальная возможность синтеза первого представителя нового класса кремний-органических гетероциклических соединений – дисилатриптицена:

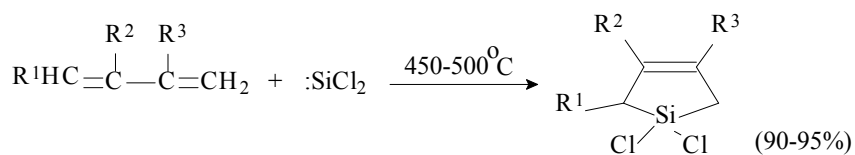


В совместных работах с Е. Ф. Бугеренко и В. С. Аксеновым были значительно раздвинуты границы метода внутримолекулярной циклизации. Е. А. Чернышевым была показана

перспективность его применения для получения не только кремний-, но и фосфор-содержащих гетероциклических соединений. Реакции протекают по схеме внутримолекулярного фосфорилирования [11]:



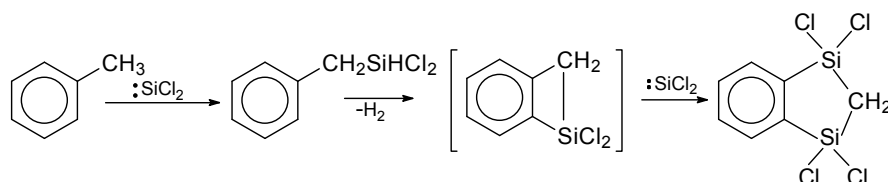
В результате систематических исследований Е. А. Чернышевым совместно с Н. Г. Комаленковой, С. А. Башкировой, М. Я. Кельман и Л. И. Шамшиным установлены огромные синтетические возможности гексахлордисилана (ГХДС) как источника $:\text{SiCl}_2$ для синтеза гетероциклических структур различных классов. Так, гексахлордисилан является уникальным сырьем для образования непереломных кремнийорганических мономеров – дихлорсилациклопентенов в реакциях с сопряженными диенами [11]:



Изучены термические превращения в газовой фазе и установлено, что дихлорсилациклопентены могут подвергаться ретро-диеновому распаду (возможность генерировать дихлорсилилен подтверждена методом «химических ловушек») и изомеризоваться в 1,1-дихлор-1-силацикло-2-пентены.

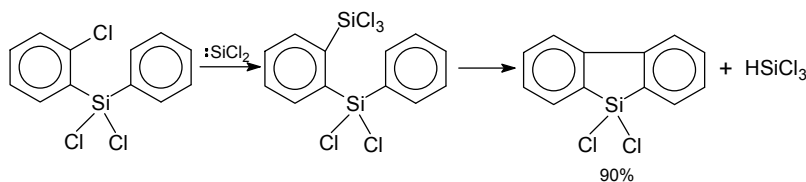
Выявлена общая закономерность в проте-

кании газофазных реакций внедрения $:\text{SiCl}_2$ в связи С–Н, приводящих к образованию новых гетероциклических структур: образование гетероциклов происходит за счет превращений первичных продуктов внедрения путем их внутримолекулярной циклизации и последующей стабилизации при внедрении второй молекулы $:\text{SiCl}_2$, например:

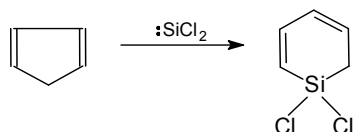


Нельзя не отметить и необычную новую газофазную реакцию образования ароматических кремнийсодержащих гетероциклов с участием :SiCl_2 , обнаруженную Е. А. Чернышевым совместно с Н. Г. Комаленковой и Л. Н. Шамшиным, не имеющую аналогий в

химии карбенов и карбеноидов. При термическом взаимодействии с некоторыми производными (*o*-хлорфенил)-фенилдихлорсилана :SiCl_2 отщепляет атом хлора, способствуя внутримолекулярной циклизации, и не входит в состав образующегося гетероцикла:

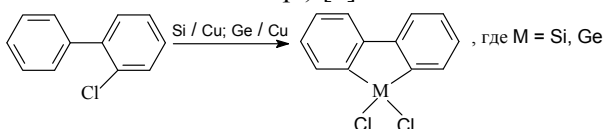


Те же авторы обнаружили образование кремнийсодержащих гетероциклов не только путем циклизации, но и расширением некоторых циклических систем. Так, газофазное взаимодействие циклопентадиена с гексахлордисуланом приводит к образованию силациклогексадиена-2,4:

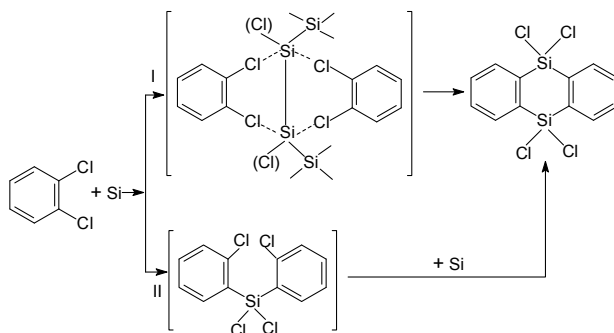


а реакции непредельных кислородсодержащих гетероциклических систем с трихлорсиланом – к соединениям с шестичленным гетероциклическим кольцом, включающим фрагмент Si–O (совместно с Т. Л. Красновой, В. В. Степановым, М. О. Лабарткавой).

В круг научных интересов Евгения Андреевича Чернышева входят также вопросы, связанные с прямым синтезом кремнийорганических мономеров – реакциями непосредственного взаимодействия хлористых алкилов или арилов с кремнием в присутствии медных и иных катализаторов. Впервые метод прямого синтеза применен Е. А. Чернышевым для получения гетероциклических кремний- и германийорганических соединений с ароматическими радикалами. Так, на основе *o*-хлордифенила с хорошим выходом получены дихлорсила- и дихлоргермафлуорены – гетероциклы с одним атомом кремния или германия в кольце (совместно с Т. Л. Красновой, В. Л. Рогачевским и др.) [9]:



а из *o*-дихлорбензола – тетрахлордисиладигидроантрацены – гетероциклы со скелетом дигидроантрацена с двумя атомами кремния в кольце (совместно с Н. Г. Комаленковой, Л. Н. Шамшиным, И. А. Шашковым и др.):

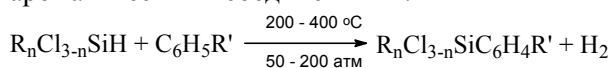


Реакция идет с практически избирательным образованием 9,9,10,10-тетрахлор-9,10-дисила-9,10-дигидроантрацена (дисилацена). Разработка технологии получения дисилацена проводилась на специально созданной опытной установке прямого синтеза, работающей в режиме «кипящего слоя» при атмосферном давлении.

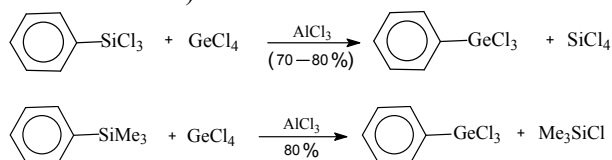
Интересный результат получен при исследовании взаимодействия галогенпроизводного кремнийорганического соединения – *o*-хлорфенилфенилдихлорсилана с кремне-медной контактной массой. Вышеуказанное взаимодействие не приводит к разрыву связи Si–C исходного соединения, а позволяет получать одновременно две гетероциклические системы: дихлорсилафлуорен и тетрахлордисиладигидроантрацен. В зависимости от состава контактной массы процесс можно направить в большей степени на один из этих гетероциклов [9].

С использованием кремнийфункциональных гетероциклических систем созданы новые классы олигомерных и полимерных соединений, которые позволили значительно изменять свойства кремнийорганических полимеров по сравнению с применением традиционных мономеров. Возможности прикладного применения синтезированных кремнийгетероциклических мономеров были изучены совместно с М. В. Соболевским, В. В. Северным, А. С. Шапатыным, Б. В. Молчановым, С. Р. Нанушьяном, Е. И. Алексеевой, М. Б. Лотаревым и др. [9].

Среди жидкофазных методов синтеза кремнийсодержащих соединений, изучаемых Е. А. Чернышевым [3, 9], следует отметить взаимодействие хлоркремнийгидридов с ароматическими соединениями:



кремнеалкилирование ароматических соединений моно- и дихлоралкилсиланами (совместно с А. Д. Петровым и М. Е. Долгой было показано, что в качестве катализатора реакции вместо AlCl_3 с успехом может быть использован металлический алюминий); реакцию переметаллирования (замену кремния на германий) (совместно с М. Е. Курек и А. Н. Поливановым):



Совместно с В. Г. Лахтиным показано, что этим путем могут быть получены германийорганические соединения с двумя и тремя фенильными радикалами у атома германия, а также другими заместителями, такими как тиенил, дифенил и др.

Е. А. Чернышев и его ученики внесли существенный вклад в изучение реакции гидросилилирования непредельных соединений – одной из основных реакций кремнийорганической химии [13–20]. Ими показано, что присоединение галогенкремнийгидридов к алкилбензолам (в присутствии катализатора – H_2PtCl_6) является удобным методом синтеза ряда жирноароматических галогенсиланов. Группы Cl_3Si - трихлорсилана и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Si}$ - фенилдихлорсилана присоединяются к концевому атому углерода кратной связи, группа RCl_2Si - алкилдихлорсиланов – как к одному, так и к другому атомам углерода при двойной связи.

Впервые отмечено, что алкилфторкремнийгидриды в реакциях присоединения к

ненасыщенным соединениям являются исключительно активными веществами и обладают значительно большей реакционной способностью, нежели их хлорсодержащие аналоги. Присоединение группы $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2\text{Si}$ фенилдифторсилана проходит к обоим атомам углерода, связанным кратной связью.

Е. А. Чернышевым совместно с З. В. Беляковой, М. Г. Померанцевой, Л. К. Князевой было исследовано гидросилилирование аллилариловых эфиров, аллиламина, вторичных и третичных аминов, циклогексена, хлористого аллила, пропилена, этилена. Изучено образование побочных продуктов реакции, а также способы и катализаторы, способствующие преимущественному протеканию реакций гидросилилирования. Исследование гидросилилирования олефинов в присутствии устойчивых к лигандному обмену комплексов $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pt}(\text{acac})_2$, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$, а также конкурирующего гидросилилирования в присутствии катализатора Спайера (КС) позволило Е. А. Чернышеву, совместно с З. В. Беляковой и Л. К. Князевой, предложить механизм реакции, альтернативный обсуждаемому ранее в литературе. Основная идея этого предложения заключается в том, что вхождение олефина во внутреннюю сферу платины не является обязательным. На основании предложенного механизма было сделано предположение, что, используя добавки к КС, которые способны быстро образовывать активные стабильные комплексы, можно получать более эффективные каталитические системы. Действительно, было обнаружено значительное (в 2–4 раза) ускорение реакции гидросилилирования аллиламина триэтоксисланом в присутствии КС. Установлено, что добавки влияют не только на скорость, но и на региоселективность реакции: изменяется соотношение β - и γ -изомеров. В присутствии добавок значительно снижается, а иногда и полностью исключается протекание побочных реакций восстановления и изомеризации олефинов. С помощью добавок можно регулировать скорость силилирования очень активных олефинов, где реакция в присутствии собственно КС протекает настолько бурно, что становится неуправляемой.

Повышение эффективности КС с помощью добавок ввиду их доступности и простоты использования значительно перспективнее, чем синтез комплексных соединений платины. Метод внедрен в промышленность при производстве АГМ-9.

Большое внимание уделяется Е. А. Черны-

шевым поиску новых катализаторов [19, 20]. Были получены новые гетерогенные высокоактивные металлокомплексные катализаторы (совместно с С. А. Щепиловым, З. В. Беляковой, М. Г. Померанцевой), сэндвичевый комплекс Pt(IV) с карборановыми лигандами $3,3'$ -Pt(1,2-C₂B₉H₁₁)₂ (совместно с З. В. Беляковой и Л. К. Князевой), соли бис-(диалкиламино)карбения $\{[Me_2NC(X)NR_2]\}_2^+[PtCl_6]^{2-}$ (где R = Me, All, X = H, Cl) (совместно с В. Д. Шелудяковым, З. В. Беляковой, В. М. Шевченко).

Используя возможности компьютерной химии, Е. А. Чернышевым совместно С. П. Князевым и З. В. Беляковой было проведено компьютерное моделирование (Gaussian 98, B3LYP/LanL2DZ) реакции гидросилилирования этилена метилдихлор-, диметилхлор- и метилметоксисиланами на этиленовых комплексах и показано, что на первой стадии происходит образование относительно устойчивых олефиновых платинакремнийгидридных комплексов, которые на второй стадии могут реагировать как с внутрикоординированным, так и с внешним олефином, приводя к продуктам гидросилилирования. Потенциальные барьеры обоих направлений на второй стадии соизмеримы. Это подтверждает возможность гидросилилирования по предложенному авторами механизму. Компьютерное моделирование отдельных стадий реакции гидросилилирования на катализаторах Pt(0) и Pt(II) показало, что комплекс Pt(0) является более активным в реакции гидросилилирования.

Впервые установлен тот факт, что аренкарбонильные комплексы хрома проявляют свойства катализаторов гидросилилирования (Е. А. Чернышев, О. Б. Афанасова).

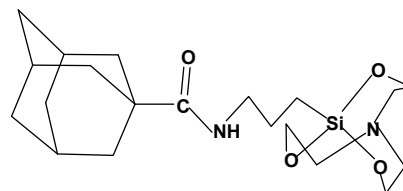
Большую научную и практическую значимость имеют работы под руководством Е. А. Чернышева по проблеме высокочистых веществ. Была разработана усовершенствованная технологическая схема получения моносилана, дисилана и поликристаллического кремния для нужд микроэлектроники [9].

Важными и актуальными для полимерной химии и топливной энергетики являются исследования, проводимые Е. А. Чернышевым с сотрудниками по разработке химии и промышленной технологии ценовых соединений переходных металлов (железа, марганца, хрома и др.) [9].

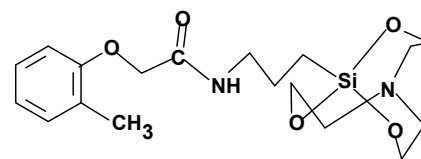
Одно из приоритетных направлений исследований, возглавляемых Е. А. Чернышевым, связано с созданием нового поколения

биологически активных соединений для медицины и сельского хозяйства. Основой разработок стали каркасные кремний-, германий- и борорганические соединения: силатраны, герматраны, карбораны и их производные. Характерной особенностью этого направления является развертывание широких комплексных исследований с привлечением научного потенциала многих ведущих организаций, в том числе МСХА им К.А. Тимирязева (В. Н. Казакова) и кафедры Химии и технологии элементоорганических соединений (ХТЭОС) МИТХТ им. М.В. Ломоносова (С. П. Князев, В. Г. Лахтин, В. Н. Кирин и др.). Это обеспечило высокий профессионализм, практическую значимость научных разработок и позволило организовать подготовку высококвалифицированных специалистов в области химии биологически активных элементоорганических соединений [9, 21].

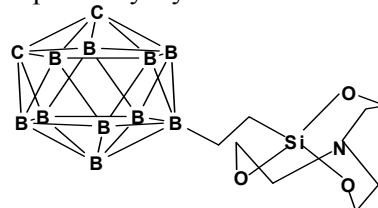
Фундаментальные научные исследования химии силатранов, герматранов и полиэдрических соединений бора заложили основы целенаправленного синтеза их модифицированных производных с заданной структурой, в том числе содержащих в молекуле дополнительные биологически активные центры, например:



N-[(1-Силатранил)пропил-3]амид
1-адамантанкарбоновой кислоты



N-[(1-Силатранил)пропил-3]амид
о-крезоксисукусной кислоты



9-[(1-Силатранил)этил-2]-
-1,2-дикарба-клозо-додекаборан(12)
и другие производные.

На кафедре ХТЭОС совместно с С. П. Князевым, В. Г. Лахтиным, В. Н. Кириным за последние годы синтезировано и изучено более 30 биологически активных соединений этих классов.

Объемная пространственная структура атрановых и полиэдрических соединений определяет их мембранную активность, а особенности электронного строения обеспечивают достаточную для практического применения стабильность даже водных растворов. Исследования молекулярной и электронной структуры ряда модельных соединений методами компьютерной химии выявили новые особенности их строения (С. П. Князев, Н. В. Алексеев). Было показано, что стабилизация *эндо*-формы силатранов и герматранов обусловлена рядом связывающих МО, включающих АО азота, кремния или германия и кислорода. Отмечено увеличение величины энергетической щели между НВМО и ВЗМО при переходе от *экзо*- к *эндо*-структурам и большая стабилизация герматрановых структур в сравнении с силатрановыми. По результатам исследований опубликовано более 10 работ.

Наиболее значимым практическим результатом исследований биологически активных элементоорганических соединений на кафедре ХТЭОС стала разработка на основе силатранов нового регулятора роста и развития растений «Черказ». Препарат не имеет аналогов за рубежом, а по эффективности, технологической простоте получения, доступности исходного сырья и ряду других параметров превосходит многие отечественные препараты.

«Черказ» укрепляет и стимулирует иммунную систему растений. Он способствует лучшему усвоению питательных веществ на всех стадиях роста и развития растений, балансирует содержание активных элементов и соединений на оптимальном уровне. Использование препарата «Черказ» позволяет защитить растения в неблагоприятных условиях, увеличить и лучше сохранить урожай. Препарат успешно используется в различных регионах России (Московская, Ростовская, Самарская обл., Алтайский край и др.). «Черказ» не токсичен, не накапливается в почве и растениях.

Е. А. Чернышевым (совместно с В. Ф. Мироновым, В. И. Казаковой и др.) показана перспективность использования в сельском хозяйстве биологически активного германийорганического соединения – герматранола,

синтезированного в ГНИИХТЭОС. Предложен способ регулирования развития культурных растений путем обработки семян или вегетирующих растений в различные фазы органогенеза водным раствором герматранола в концентрации 50-500 мг/л. Обработка культурных растений водным раствором герматранола позволяет повысить интенсивность прохождения физиологических процессов, метаболизма в растениях, иммунитет последних. Все эти факторы повышают устойчивость растений к неблагоприятным условиям внешней среды увеличивая продуктивность и качество культурных растений [9, 21].

С 1988 года Евгений Андреевич Чернышев заведует кафедрой Химии и технологии элементоорганических соединений (ХТЭОС) МИТХТ им. М. В. Ломоносова. Под его руководством успешно развиваются начатые ранее и организуются новые научные направления.

Так, проводятся научные исследования в рамках Госзаказа «Синтез, исследование закономерностей образования, строения и реакционной способности элементоорганических соединений, мономеров, катализаторов, модификаторов и полимеров на их основе», Федеральной целевой программы «Интеграция науки и высшего образования России в 2002-2006 гг.» по теме: «Создание наукоемких технологий и продуктов на основе фундаментальных и прикладных исследований по приоритетным направлениям химии и технологии элементоорганических соединений», а также МНТЦ, РФФИ, межвузовских и межотраслевых программ.

Совместно с В. Г. Лахтиным проведено систематическое исследование химических свойств силлилхлоролефинов, закономерности их поведения в различных реакциях, представляющих интерес как в научно-исследовательской практике, так и в промышленности [22–28]. Проведено детальное изучение закономерностей изменения активности кратной связи силлилхлоролефинов в таких распространенных и промышленно важных реакциях как гидросилилирование, гидрохлорирование, жидкофазное хлорирование. Выявлен совершенно различный характер поведения изучаемых мономеров в данных реакциях в зависимости от количества и положения в молекуле атомов хлора и силлильных групп, а также от характера

заместителей, обрамляющих атом кремния. Обнаружена интересная перегруппировка, связанная с миграцией силильных групп при каталитическом гидрохлорировании силлилхлоролефинов.

Проведено алкоксилирование и оксимирование изучаемых соединений, выявлено влияние на данные процессы количества и местоположения атомов хлора и силильных групп, а также заместителей у атома кремния. Определено, что активность связей Si–O значительно увеличивается, если одним из заместителей у атома кремния является хлорвинильный, а не винильный радикал. В результате проведенного исследования синтезировано около 150 новых карбофункциональных мономеров, представляющих собой новые аппреты, катализаторы холодной вулканизации силиконовых каучуков, полифункциональных трисиллэтанов и -этиленов, являющихся принципиально новыми центрами разветвления для синтеза новых полимерных материалов.

Важное место в исследованиях, проводимых на кафедре ХТЭОС МИТХТ под руководством Е. А. Чернышева (С. П. Князев, В. Н. Кирич, И. М. Василев, Е. Г. Гордеев), занимают каркасные элементоорганические соединения на основе кремния, германия и бора [21, 29–32]. Наряду с синтезом новых перспективных соединений этих классов и изучением их свойств интенсивно развивалось новое направление исследований – компьютерная химия. Большое внимание в работе уделялось выявлению закономерностей образования, строения и реакционной способности силатранов, герматранов, боратрана, карборанов, комплексов с переходными металлами на их основе, координационно ненасыщенных соединений кремния и германия и ряду других перспективных направлений. За последние годы в этой области получены результаты, имеющие фундаментальное значение.

По тематике исследований силатранов, герматранов и других молекул с атрановой структурой выявлены новые закономерности влияния особенностей электронного строения на их структуру, свойства и реакционную способность [21]:

➤ Установлено, что характер стабилизации молекул атрановых соединений в *эндо*-конфигурации, определяется типом атома (Si,

Ge, В, Н), входящего в атрановую структуру.

➤ Совместно с центром рентгеноструктурных исследований ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН установлено, что в атрановых молекулах взаимодействие азота с кремнием и германием имеет электростатическую природу (относится к взаимодействию закрытых электронных оболочек), а координационно ненасыщенного атома бора в боратране – ковалентную.

➤ Найдена корреляция параметров граничных МО исследуемых атрановых молекул с их стабильностью в *эндо*-конфигурации, обусловленная эффектом Яна–Теллера второго порядка.

➤ Расчеты по методу локализованных МО в *ab initio* приближении с использованием расширенных валентно-расщепленных базисных наборов и учетом корреляционных поправок свидетельствует о локализации электронной плотности на атоме азота и отсутствии ковалентного связывания между атомами Si(Ge) и N в молекулах силатранов и герматранов.

➤ Показано отсутствие связывающих взаимодействий в модельной системе $\text{Me}_3\text{N}-\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ в области межатомных расстояний $\text{Si}-\text{N} = 1.7-3.5 \text{ \AA}$.

➤ Впервые синтезированы и изучены рентгеноструктурными, спектральными и квантовохимическими методами α, β, γ -трихлорвинилсилатран, 1,2-бис(1-силатранил)-этилен и 1,2-бис(1-силатранил)ацетилен.

➤ Впервые синтезированы и исследованы структура и свойства димеров молекул силатранола и герматранола.

➤ Показано, что для большинства изученных систем энтальпия реакций образования силатранов и герматранов положительна, а свободная энергия – отрицательна, что обусловлено положительными значениями энтропии. Герматраны в условиях равновесных реакций их образования более стабильны, чем силатраны. Выявлены закономерности влияния полярности среды на структурные, термодинамические параметры образования и гидролиза силатранов и герматранов.

➤ Найдены переходные состояния первой стадии реакции гидролиза силатранола и герматранола. Показано отсутствие кинетических запретов для протекания этих процессов.

Новые данные получены при исследовании

карборанов(12) [29–32]. Выявлены закономерности их строения и реакционной способности на разных уровнях теоретических приближений, основанных на анализе зарядов на атомах каркаса и атомах водорода, распределения электростатического потенциала в молекулах; параметров граничных МО, термодинамических и кинетических параметров реакций, топологических характеристик электронной плотности (ЭП):

➤ Впервые рассчитаны с экспериментальной точностью в диапазоне температур 298–1000 К термодинамические параметры реакций изомеризации карборанов(12).

➤ Установлено, что концепция трех-центральной двухэлектронной связи справедлива для простых циклических систем, типа H_3^+ , $B_3H_6^+$. В полиэдрических молекулах карборанов(12) результаты топологического анализа ЭП свидетельствуют о близости значений ЭП и лапласиана в к.т. (3; –1) и (3; +1), что подтверждает делокализацию ЭП по поверхности каркаса.

➤ Показано, что нуклеофильные, электрофильные свойства в ряду *o*-, *m*- и *n*-карборанов и конфигурационная устойчивость карборанов(12) согласуются с параметрами граничных орбиталей: электрофильные центры локализованы в области атомов бора, ближайших к атомам углерода, нуклеофильные центры – в области атомов бора, наиболее удаленных от атомов углерода.

➤ Установлено, что относительная активность нуклеофильных реакционных центров в молекулах карборанов(12) хорошо согласуется с зарядами на атомах водорода.

➤ Впервые проведено теоретическое исследование реакции расщепления карборанов(12) до дикарба-*нидо*-ундекаборатов. Показано, что термодинамически реакция разрешена для *o*- и *m*-изомеров, кинетический фактор является важным в определении направления и легкости протекания реакции: в ряду *o*-, *m*-, *n*-карборан(12) происходит увеличение потенциальных барьеров всех стадий процесса.

➤ Установлены линейные зависимости между значениями pK_a карборанов(12) и зарядами на атомах водорода C–H-связей, а также параметрами межмолекулярных комплексов карборанов и молекулы аммиака.

➤ Найдены переходные состояния реакции переноса протона в ассоциатах молекул карборанов(12) и карборанил-анионов. Установ-

лено, что величина потенциального барьера обмена водорода в этой системе не превышает 5.0 ккал/моль, что обуславливает возможность быстрого установления равновесия в этих системах.

➤ Впервые проведено теоретическое исследование кинетики реакции переноса протона в ассоциатах молекул карборанов и модельного электрофила – хлорида водорода. Показана низкая селективность этого процесса в рамках выбранной модели.

Развитием эмульсионной схемы гидролиза органохлорсиланов на кафедре ХТЭОС стали работы П. В. Иванова, В. И. Масловой, В. К. Филиппова, Н. Г. Мажоровой, Д. Н. Голубых, Н. М. Бузыревой, Н. Б. Соковой по изучению роли фазового квазиравновесия в реакционной системе органохлорсилан – вода – растворитель [33, 34]. Изучение макрокинетики гидролитической поликонденсации (ГК) органохлорсиланов проведено на основе классических законов термодинамики фазовых равновесий и термодинамики необратимых процессов: в частности, на основе представления о локальном термодинамическом равновесии. Результаты многолетнего исследования ГК органохлорсиланов показали, что ГК органохлорсиланов следует рассматривать как гетерофазный реакционный массообменный процесс, в котором массопередача и фазовое квазиравновесие реакционной системы играют определяющую роль в управлении полем концентрации реагентов и составом продуктов ГК органохлорсиланов. Формирование или, иначе говоря, химическая сборка полиорганосилоксанов проходит по механизму гетеросококонденсации продуктов гидролиза с исходными мономерами.

Целенаправленный синтез силанолов и полисилоксанов различного строения успешно осуществляется за счет регулирования интенсивности протекания гетеросококонденсации, которое, в свою очередь, определяется фазовым состоянием реакционной системы и может быть спрогнозировано расчетами. Сведение этого процесса до минимума позволило впервые в мировой практике синтезировать ранее недоступные соединения: метил-, этил- и винилсилантриолы [33, 34].

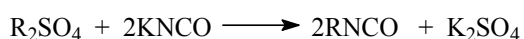
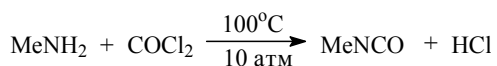
Установлено, что для направленного синтеза полисилоксанов при получении их гидролизом органохлорсиланов гидролизую-

щий агент следует вводить в зону реакции в минимальном количестве, обеспечивающем требуемые молекулярную массу и структуру.

Полученные закономерности легли в основу малоотходной технологии получения органоциклоксиланов с выходом более 90-95% с одновременным получением HCl-газа и его возвратом на стадию синтеза органохлорсиланов. Управляя полем концентрации реагентов в гетерофазных процессах гидролиза органохлор-алкокси- и ацилоксисиланов, удастся исключить побочные процессы гелеобразования и создавать безотходные технологии производства базовых кремнийорганических лаков и смол, таких, например, как метилсилсесквиоксанный лак КО-812. Впервые совместно с В. Г. Лахтиным осуществлен синтез разветвленных олигомеров с молекулярными массами от 5000 до 15000 на основе олигоорганокрбосилоксанов общей формулы $\text{MeCl}_2\text{Si-Q-SiCl}_2\text{Me}$, где $\text{Q} = \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CH}=\text{CH}, \text{C}\equiv\text{C}$. Указанные олигомеры проявляют термопластичные свойства.

Проведенные теоретические исследования позволили использовать процесс согидролиза мономеров для синтеза ряда уникальных кремнийорганических продуктов, ранее образующихся только в условиях многостадийных технологий, требующих выделения полупродуктов. Так, сегодня уже разработаны одностадийные технологии синтеза таких уникальных разветвленных полисилоксанов, как смолы К-9, КМ-9К, К-101 и известные продукты ТМФТ и МФСС-8.

Совместно с А. Д. Кирилиным, Л. О. Беловой, А. В. Гавриловой проведено изучение возможности использования кремнийорганических соединений в основном органическом синтезе [35–40]. В настоящее время в промышленности реализованы фосгенный и сульфатный методы синтеза органических изоцианатов:



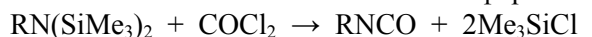
Однако, низкая технологичность и высокая опасность, а также отсутствие достаточной сырьевой базы делают данные методы не всегда приемлемыми. Особенно это касается метилизоцианата (метилизоцианат – сильный лакриматор с температурой кипения 38°C , очень чувствителен даже к следовым коли-

чествам влаги, имеет ограниченные сроки хранения и начинает «полимеризоваться» со взрывом от присутствия практически любых посторонних примесей в зоне его хранения).

Метилизоцианат – исходное сырье для получения многих ценных в прикладном плане соединений, особое место среди которых занимают гербицид «Севин» и лекарственный препарат «Пармидин».

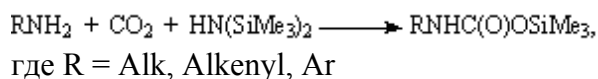
Разработанные на кафедре Химии и технологии элементоорганических соединений, совместно с ГНИИХТЭОС (лаборатория В. Д. Шелудякова), так называемые кремнийорганические методы являются практически безотходными и позволяют получать большинство органических изоцианатов, в том числе и труднодоступный метилизоцианат.

Один из них предусматривает использование в классической реакции с фосгеном аминов в так называемой «силильной форме»:



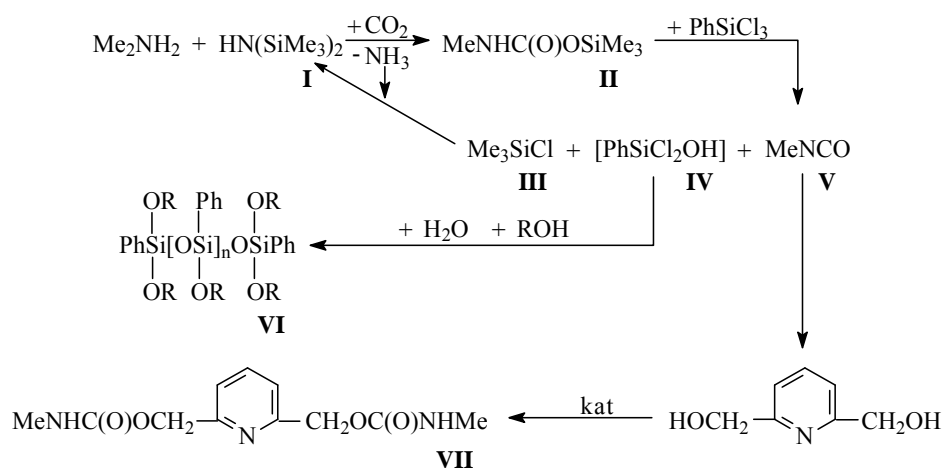
Силильная модификация первичного амина не только меняет его фазовое состояние в технологически благоприятном направлении, но и создает предпосылки для образования лабильного, из-за склонности к β -распаду, интермедиата – N-орган-N-(триметилсилил)-карбаминоилхлорида, который с регулируемой скоростью выделяет триметилхлорсилан и целевой изоцианат.

Дальнейшим развитием силильного варианта синтеза органических изоцианатов является обнаруженная возможность использования в качестве исходного сырья других кремнийазотсодержащих соединений, например, o-силилуретанов. Эти продукты стали доступными в результате предложенного авторами одностадийного метода их получения – реакции N-силоксикарбонилирования:



Совместно с А. Д. Кирилиным, Л. О. Беловой, А. В. Гавриловой проводится изучение возможных путей утилизации N,N-диметилгидразина (НДМГ) [38–40].

Известно, что одним из вариантов переработки НДМГ является его перевод в менее токсичные кремнийорганические продукты. Установлено, с помощью N,N-диметилгидразина и 1-метил-1-[2-(1-метилгидразино)этил]гидразина можно легко получать гетероциклические соединения:



Помимо синтеза и изучения физико-химических свойств полученных соединений ведется поиск путей их прикладного использования.

Оказалось, что продукт кремнийметилирования *N,N*-диметилгидразина – *N*-триэтоксисилилметил-*N',N'*-диметилгидразин (продукт АГ-3) является эффективным катализатором отверждения силиконовых каучуков типа СКТН и СКТНФ.

Показано, что использование АГ-3 позволило получить материал с физико-механическими свойствами на уровне серийных образцов, но с ускоренной вулканизацией и улучшенными адгезионными свойствами.

Научная деятельность Е. А. Чернышева и его школы характеризуется сочетанием исследований по созданию новых методов синтеза и неизвестных ранее классов элементоорганических соединений с направленностью

на практическую реализацию полученных результатов. Благодаря оригинальности и нестандартному подходу к выполнению поставленных задач были решены многие проблемы создания важнейших материалов для современных наукоемких технологий.

Результаты исследований Е. А. Чернышева и его учеников отражены в более чем 1100 научных работах, включая монографии, обзоры, статьи; он является автором более 200 авторских свидетельств и патентов. Им создана школа исследователей, успешно работающих в науке и промышленности [41–43]; более 50 его учеников защитили кандидатские и докторские диссертации. Данные фундаментальных и прикладных работ легли в основу монографий, учебных пособий, лекционных курсов кафедры ХТЭОС, используются при подготовке элементооргаников – магистров, специалистов, кадров высшей квалификации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чернышев, Е. А. Синтез и свойства кремнеуглеводородов и их производных / Е. А. Чернышев, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов // Успехи химии. – 1957. – Т. 26, № 3. – С. 292–344.
2. Чернышев, Е. А. Новый метод получения кремнеорганических мономеров высокотемпературной конденсацией хлористых алкенилов, арилов и олефинов с гидридсиланами / Е. А. Чернышев, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1960. – № 12. – С. 2147–2156.
3. Чернышев, Е. А. Синтез кремнийорганических мономеров / А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев. – М. : Изд-во АН СССР, 1961. – 551 с.
4. Чернышев, Е. А. Кремний-, германий- и оловосодержащие производные соединения переходных элементов / Е. А. Чернышев, М. Д. Решетова, А. Д. Волынских. – М. : НИИТЭХИМ, 1974. – 86 с.
5. Чернышев, Е. А. Газофазные термические методы синтеза кремнийорганических соединений / Е. А. Чернышев, Е. Ф. Бугеренко. – М. : НИИТЭХИМ, 1975. – 38 с.
6. Чернышев, Е. А. Развитие производств кремнийорганических соединений в СССР / Е. А. Чернышев, В. В. Северный // Хим. промышл. – 1984. – № 12. – С. 20 (724)–23 (727).

7. Чернышев, Е. А. Исследование синтеза ароматических кремнийорганических мономеров методом термической конденсации при повышенном давлении / Е. А. Чернышев, А. И. Коршунов, В. И. Савушкина, В. А. Остапенко // Химия элементоорганических соединений. Сб. науч. тр. – М. : НИИТЭХИМ, 1985. – С. 49–59.
8. Chernyshev, E. A. Gas-phase thermal synthesis of organosilicon compounds / E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova // Sov. Sci. Rev. B. – 1988. – Vol. 12. – P. 107–165.
9. Евгений Андреевич Чернышев / Сост. Г. А. Ларина и др.; под ред. Н. Г. Комаленковой. – М. : ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, 1998. – 150 с.
10. Синтез кремнийсодержащих гетероциклических соединений при участии нестабильных производных двухвалентного кремния и углерода / Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Л. Н. Шамшин, Е. А. Чернышев // Газофазные высокотемпературные методы синтеза кремнийорганических мономеров. Сб. научных ст. / Под ред. проф. Д. Я. Жинкина. – М. : НИИТЭХИМ, 1979. – С. 59–83.
11. Газофазные высокотемпературные методы синтеза кремнийорганических мономеров. Сб. научных ст. / Под ред. проф. Д. Я. Жинкина. – М. : НИИТЭХИМ, 1979. – 162 с.
12. Чернышев, Е. А. Новое в области газофазного синтеза органохлорпроизводных кремния, германия и олова на основе реакций дихлорсилена / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, В. Г. Быковченко // Изв. РАН. Сер. хим. – 1998. – № 6. – С. 1063–1070.
13. Чернышев, Е. А. Влияние заместителей у атома кремния на этерификацию органохлорсиланов этанолом / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, Б. К. Комаров // Ж. общ. химии. – 2001. – Т. 71. – С. 1103–1105.
14. Обменные реакции в алкоксипроизводных кремния и германия / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, С. П. Князев, Г. Н. Туркельтауб, Е. А. Дванкин, И. Н. Угарова, Н. В. Яковлев // Ж. орг. химии. – 2004. – Т. 74. – С. 681–683.
15. Гидросилилирование аллилглицидилового эфира триэтоксисиланом / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, Л. К. Князева, Н. Н. Хромых // Ж. общ. химии. – 2007. – Т. 77. – С. 61–67.
16. Взаимодействие аллиламина с гексилсиланом / П. А. Стороженко, З. В. Белякова, С. П. Князев, О. Г. Шутова, Н. Н. Хромых, О. А. Старикова, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2006. – Т. 76. – С. 234–238.
17. Гидросилилирование этилена / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, С. П. Князев, Г. Н. Туркельтауб, Е. А. Паршина, И. В. Серова, П. А. Стороженко // Ж. общ. химии. – 2006. – Т. 76. – С. 239–242.
18. Патент № 2277538 РФ, МПК C07F 7/08. Способ получения алкилсиланов / З. В. Белякова, П. А. Стороженко, Е. А. Чернышев, С. П. Князев, Г. Н. Туркельтауб, Е. В. Паршина, Т. В. Щербакова. – № 2005109343/04 ; заявлено 01.04.2005 ; опубл. 10.06.2006, Бюл. № 16. – 5 с.
19. Гидросилилирование циклогексена и хлористого аллила трихлорметилдихлор- и диметилхлорсиланом в присутствии комплексов Pt(0) / П. А. Стороженко, З. В. Белякова, Е. А. Чернышев, С. П. Князев, Г. Н. Туркельтауб и др. // Ж. общ. химии. – 2006. – Т. 76. – С. 967–972.
20. Взаимодействие гексиламина с N-замещенными аллиамина и аллилхлоридом / З. В. Белякова, П. А. Стороженко, Е. А. Чернышев, С. П. Князев, О. Г. Шутова, Т. В. Щербакова // Ж. общ. химии. – 2006. – Т. 76. – С. 571–574.
21. Особенности строения силатранов и герматранов / С. П. Князев, Е. А. Чернышев, В. Н. Кирил, И. М. Василев, Н. В. Алексеев // Ж. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 1. – С. 65–73.
22. Гидросилилирование дисилильных производных этилена и ацетиленов / В. Д. Шелудяков, А. И. Коршунов, В. Г. Лахтин, В. С. Тимофеев, Т. Ф. Слюсаренко, В. М. Носова, Е. В. Градова // Ж. общ. химии. – 1986. – Т. 56, вып. 12. – С. 2743–2750.
23. Исследование гидросилилирования хлорэтиленов и их силлизамещенных производных методом спектроскопии ЯМР / В. Д. Шелудяков, В. Г. Лахтин, В. М. Носова, О. В. Столярова, А. В. Кисин, А. И. Коршунов, Н. В. Алексеев // Ж. общ. химии. – 1987. – Т. 57, вып. 6. – С. 1280–1286.
24. Взаимодействие биссилилацетиленов с хлористым водородом / В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков, В. С. Тимофеев, В. Н. Бочкарев, Т. Ф. Слюсаренко, В. М. Носова // Ж. общ. химии. – 1992. – Т. 62, вып. 1. – С. 91–96.

25. Жидкофазное хлорирование С-хлорвинилсиланов / В. Г. Лахтин, В. Л. Рябков, М. В. Полякова, А. В. Кисин, В. М. Носова, Е. А. Чернышев // Изв. РАН. Сер. хим. – 1995. – № 11. – С. 2256–2259.
26. Взаимодействие хлорированных винилсиланов с хлористым водородом / В. Г. Лахтин, В. Л. Рябков, А. В. Кисин, В. М. Носова, Е. А. Чернышев // Изв. РАН. – 1999. – № 2. – С. 377–380.
27. 1,2–1,1-Миграция силильной группы. Образование 1,1-бис(метилдихлорсиллил)-2-хлорэтана при каталитическом гидрохлорировании 1,2-бис(метилдихлорсиллил)-этилена / В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков, В. М. Носова, А. В. Кисин, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2001. – Т. 71, вып. 10. – С. 1641–1643.
28. Миграция силильных групп в 1,2-бис(силлил)карбокатионах при взаимодействии бис(силлил)ацетиленов с хлористым водородом / В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков, В. М. Носова, А. В. Кисин, Е. А. Чернышев // Доклады РАН. – 2001. – Т. 377, № 1. – С. 55–56.
29. Квантовохимическое исследование циклических дииминных комплексов никеля(II) на основе бис[3,3'-иминопропил]метиламина / С. П. Князев, Е. Г. Гордеев, М. В. Печерский, А. С. Френкель, Е. А. Чернышев, П. А. Стороженко // Ж. структ. химии. – 2006. – Т. 47, № 1. – С. 20–24.
30. Князев, С. П. Термодинамические критерии конфигурационной устойчивости дикарба-клозо-додекаборанов(12) / С. П. Князев, Е. Г. Гордеев, Е. А. Чернышев // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1, № 2. – С. 76–77.
31. Князев, С. П. Теоретическое исследование селективного расщепления дикарба-клозо-додекаборанов(12) под действием аммиака / С. П. Князев, Е. Г. Гордеев, Е. А. Чернышев // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 67–72.
32. Князев, С. П. Квантовохимическое исследование закономерностей строения и свойств 1,2-, 1,7- и 1,12-дикарба-клозо-додекаборанов(12) / С. П. Князев, Е. Г. Гордеев, Е. А. Чернышев // Изв. РАН. Сер. хим. – 2006. – № 12. – С. 2074–2080.
33. Иванов, П. В. Гидролиз органохлорсиланов: этапы развития, проблемы, решения / П. В. Иванов, Е. А. Чернышев // Основные достижения научных школ. Юбилейный сб. – М.: МИТХТ, 2000. – 360 с.
34. Макрокинетика гидролитической поликонденсации органохлорсиланов / П. В. Иванов, В. И. Маслова, Н. М. Бузырева, Н. Г. Мажорова, Д. Н. Голубых, Л. В. Костикова, А. С. Мозжухин, Е. А. Чернышев // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. – 1998. – Т. XLII, № 6. – С. 87–94.
35. Использование бис-О-силилуретанов в синтезе гетероциклических продуктов / А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, А. С. Максимов, А. В. Лега, С. В. Петров, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 7. – С. 1227–1229.
36. Кирилин, А. Д. Использование кремнийазотсодержащих соединений в синтезе гетероциклических продуктов / А. Д. Кирилин, А. С. Максимов, А. В. Лега // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1, № 2. – С. 78–80.
37. Кирилин, А. Д. Использование кремнийорганических соединений в основном органическом синтезе / А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, А. С. Максимов // Учебное пособие. – М.: ИПЦ МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2005. – 25 с.
38. N,N-Диметилгидразин как сырье при получении кремнийорганических продуктов. Синтез, свойства и методы анализа / А. Д. Кирилин, А. А. Докучаев, Н. Б. Сокова, А. В. Пацкевич, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 1. – С. 51–60.
39. Органосилилизоцианаты. Взаимодействие с гидразином, N,N-диметилгидразином и 1-метил-1-[2-(1-метилгидразино)этил]гидразином, исследование структурной и электронной характеристик / А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, С. П. Князев, А. В. Лега, М. Ю. Петров, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 12. – С. 2021–2025.
40. Использование производных гидразина в синтезе линейных и гетероциклических продуктов / А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, А. В. Гаврилова, Е. А. Коробова, В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков // Ж. общ. химии. – 2007. – Т. 77, № 11. – С. 1711–1715.
41. Чернышев Евгений Андреевич // Научная элита: Кто есть кто в Российской академии наук. – М., 1993. – С. 420–425.
42. Чернышев Евгений Андреевич // Кто есть кто в высшей школе: В 5 т. – М., 1992. – Т. 5. Ученые и преподаватели: С–Я. Указатель научных интересов. – С. 119.
43. Chernyshev Evgenii Andreevich // Who's who in the world. 16th ed. – N. Y., 1999. – P. 291.