

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им.
А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Темников
Максим Николаевич

БЕСХЛОРНЫЙ ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ОРГАНОАЛКОКСИСИЛАНОВ

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва 2025

Работа выполнена в лаборатории кремнийорганических соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской
академии наук (ИНЭОС РАН).

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение	7
2.	Литературный обзор	20
2.1.	Прямой синтез алкоксисиланов (ПСА)	20
2.1.1.	Ценные синтетические полупродукты на основе HSi(OR)_3 и Si(OR)_4	20
2.1.2.	Прямой синтез три- и тетраалкоксисиланов	22
2.1.3.	Механизм прямого синтеза	24
2.2.	Факторы, влияющие на процесс ПСА	32
2.2.1.	Тип используемого кремния	32
2.2.2.	Влияние присутствия оксидного слоя на поверхности контактной массы на протекание реакции прямого синтеза	34
2.2.3.	Способ подготовки КМ	36
2.2.4.	Влияние типа и концентрации используемого катализатора	50
2.2.5.	Использование различных добавок (промоторов) в составе КМ	54
2.2.6.	Сореагенты (промоторы), вводимые с потоком реагентов в процессе реакции	56
2.2.7.	Технологические особенности проведения процесса	57
2.2.8.	Температура проведения процесса.....	61
2.3.	Способы активации ПСА путём физических воздействий	65
2.3.1.	Использование излучения	65
2.3.2.	Механохимический способ	66
2.3.3.	Высокое давление	66
2.3.4.	Активация водородом.....	71
2.4.	Перспективы получения органоалкоксисиланов.....	72
2.4.1.	Использование простых эфиров	73
2.4.2.	Другие прекурсоры	75
2.5.	Получение диметилкарбоната	79
2.6.	Активация молекулы диметилового эфира.....	82
2.7.	Выводы из литературного обзора	89
3.	Обсуждение результатов.....	92
3.1.	Прямой синтез алкоксисиланов	92

3.1.1.	Подготовка контактной массы.....	92
3.1.2.	Жидкофазный процесс	92
3.1.3.	Газофазный процесс.....	98
3.2.	Пути активации ПСА.....	106
3.2.1.	Газофазный процесс с добавлением MeCl	106
3.2.2.	Газофазный процесс с УФ-облучением.....	107
3.2.3.	Влияние высокого давления на ПСА	112
3.2.4.	Механохимический способ проведения ПСА.....	113
3.2.5.	Промежуточные выводы	119
3.3.	Развитие механохимического метода прямого синтеза алкоксисиланов	120
3.3.1.	Проведение ПСА в механохимическом реакторе без предварительных стадий подготовки КМ	120
3.3.2.	Механохимический реактор высокого давления.....	129
3.3.3.	Исследование влияния типа катализатора и промотирующих добавок на прямой синтез алкоксисиланов в МХРВД	150
3.4.	Прямой синтез органоалкоксисиланов.....	182
3.4.1.	Реакция кремния и ДМК	182
3.4.2.	Реакция кремния и диметилового эфира	211
3.4.3.	Использование других органических прекурсоров.....	233
3.4.4.	Реакция КМ и ДМЭ без механоактивации	237
4.	Экспериментальная часть	251
4.1.	Исходные материалы и методы исследования	251
4.2.	Прямой синтез три- и тетраалкоксисиланов – общие процедуры	254
4.2.1.	Удаление оксидной пленки с поверхности кремния.....	254
4.2.2.	Подготовка контактной массы.....	254
4.2.3.	Расчет основных параметров процесса прямого синтеза алкоксисиланов и органоалкоксисиланов.	254
5.	Выводы.....	260
6.	Список литературы.....	265

Список сокращений

АС – активированный уголь

BEA – цеолит структурного типа BEA (beta polymorph A)

D4, D5 – полидиметилсилоксановые циклы (цифра – число звеньев)

DFT – теория функционала плотности (Density Functional Theory)

EXAFS – протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (extended X-ray absorption fine structure)

FAU – цеолит структурного типа FAU (faujasite)

FER – цеолит структурного типа FER (ferrerite)

MFI – цеолит структурного типа MFI (mordenite fraimwork inverted)

MOR – цеолит структурного типа MOR (mordenite)

MWW – цеолит структурного типа MWW

ppm – миллионные доли

Ср. - сравни

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия (Scanning Electron Microscopy)

СЭМ-ЭДС – энергодисперсионный анализ в сканирующей электронной микроскопии (Scanning Electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy)

БКЦ – Бренстедовские кислотные центры

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГЖХ – газожидкостная хроматография

ГПК – гетерополикислоты

ГХ-МС – газовая хроматография - масс-спектрометрия

ДМК – диметилкарбонат

ДМЭ – диметиловый эфир

ДЭДАС – диэтилдиалкоксисилан

кат – катализатор

КМ – контактная масса

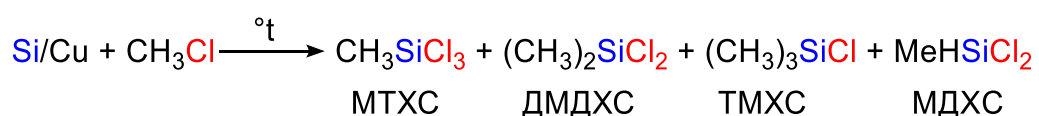
МА – метилацетат
МТ – мелющие тела
ММ – средняя молекулярная масса
 M_w/M_n – индекс полидисперсности
ОП – органический прекурсор
ПДМС – полидиметилсилоксан
пов(sur) – расположенный на поверхности
ПСА – прямой синтез алкоксисиланов
ПСХ – прямой синтез хлорсиланов
РФА – рентгенофазовый анализ
РФЭС – рентгенофотоэлектронная спектроскопия
ТАОС – тетраалкоксисилан
ТМОС – тетраметоксисилан
ТХС – трихлорсилан
ТЭОС – тетраэтоксисилан
ФТАС – фенилтриалкоксисилан

1. Введение

Актуальность темы и степень ее разработанности заключается в создании нового бесхлорного подхода к синтезу органоалкоксисиланов – мономеров нового поколения для производства силиконов. Практическому применению силиконов уже более 80 лет. Использование силиконов охватывает такие сферы, как авиационное и космическое аппаратостроение, медицина и фармакология, строительство зданий и дорог, производство текстиля и бумаги [1–3]. Между тем, мнение профессора Киппинга – одного из самых известных ученых, работавших в химии силиконов, прозвучало как приговор: «...те немногие [кремнийорганические соединения], которые известны, очень ограничены в своих реакциях, перспективы каких-либо немедленных и важных достижений в этом разделе органической химии не кажутся очень обнадеживающими [4]». К счастью, это мнение было быстро опровергнуто первыми практическими применениями силиконов, которые мгновенно определили их судьбу на долгие годы. В конце 30-х гг. XX в. К.А. Андрианов получил этилсилоксановые смолы и продемонстрировал их эффективность в качестве гидрофобизаторов [5–8].

С тех пор промышленное производство силиконов развивалось устойчиво и непрерывно. Первые способы производства силиконов основывались на реакции Гриньяра, однако вскоре Е. Rochow [9] сделал революционное открытие. Он разработал метод прямого синтеза органохлорсиланов (ПСХ), основанный на взаимодействии металлического кремния с алкилхлоридом (Схема 1) в присутствии медного катализатора при температуре 200-400 °С.

Схема 1



Данный процесс реализован на метил-, этил- и фенилхлоридах. В ходе реакции образуется главным образом диорганодихлорсилан. Наиболее востребован среди всех органохлорсиланов диметилдихлорсилан (ДМДХС) [4]. Это связано с тем, что объем производства полидиметилсилоксана (ПДМС), прекурсором которого является ДМДХС, составляет до 90% всего объема производимой силиконовой продукции.

С момента своего открытия прямой синтез прошел долгий путь. Были определены оптимальные условия проведения процесса и тип реактора. Огромная работа была проделана, чтобы найти подходящий способ приготовления так называемой контактной массы (КМ) – смеси кремния и меди. Все это позволило получать ДМДХС с селективностью 85-95% и конверсией кремния, близкой к количественной [10]. На специализированных предприятиях ПДМС получают на основе ДМДХС. Это позволяет создать практически безотходное производство, в котором ДМДХС сразу же поступает на стадию гидролиза [11]. Полученный таким образом ПДМС направляют на дальнейшие превращения, такие как каталитическая перегруппировка, отделение от циклических продуктов и др. Выделяющийся же в реакции HCl используют для синтеза исходного метилхлорида (Рисунок 2) [12–14].

Как и многие другие области техники, производство силиконов можно представить в виде поколений [13] (Рисунок 1).

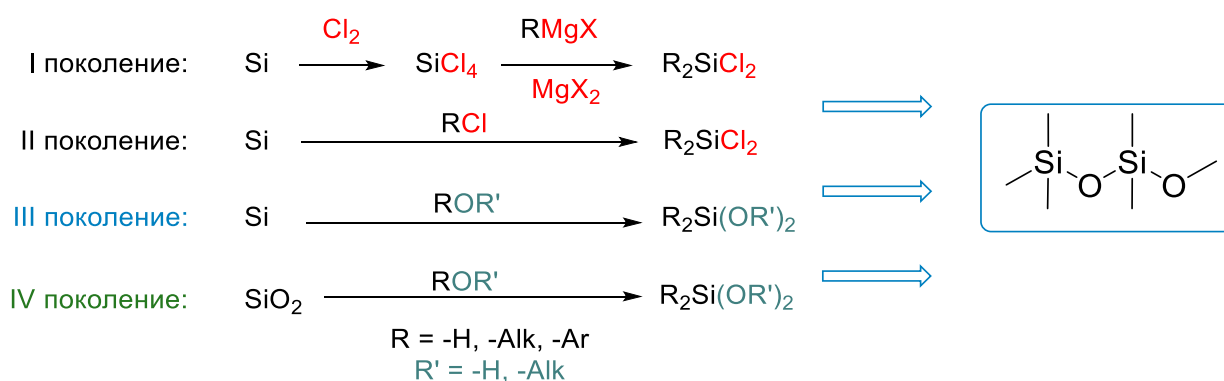


Рисунок 1. Схема технологических поколений производства силиконов [13].

По сути, поколение – это совокупность базовых технологий производства силиконов, которые определяют объем производства и стоимость (следовательно, и доступность) силиконовой продукции.

Первое поколение – это технологии синтеза тетрахлорсилана, последующего магнийорганического синтеза органохлосиланов и их дальнейшего превращения в органосилоксаны (Рисунок 1, I). Переход к прямому синтезу из кремния и органогалогенида (второе поколение, Рисунок 1, II) был революционным, мгновенным в масштабе времени. Второе поколение стал доминирующим на всех производственных площадках во множестве вариаций [4]. Процесс получения полиорганосилоксанов из органохлорсиланов также подвергался модификациям от поколения к поколению, однако именно стадия синтеза исходных кремнийорганических мономеров всегда являлась лимитирующей.

И тем не менее технология второго поколения производства силиконов уже практически исчерпала себя. Даже увеличение единичных мощностей не может избавить этот процесс от недостатков, главным из которых является так называемый «хлорный цикл» (Рисунок 2), в котором кремний сначала восстанавливают из кремнезема [15], освобождаясь от связей кремний-кислород, затем окисляют хлором, а затем или одновременно с этим замещают хлор на углерод или кислород в составе конечных продуктов. И замыкает этот цикл взаимодействие HCl с MeOH для получения исходного метилхлорида.

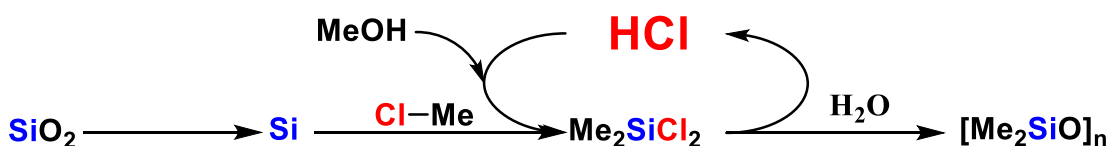


Рисунок 2. «Хлорный цикл» технологии второго поколения.

«Хлорный цикл» потенциально очень опасен, поскольку в процессе трансформации в качестве мономеров при получении разнообразных силиконов используются хлорсиланы. Увеличение единичных мощностей реакторов привело к тому, что в одном месте концентрируются десятки и

сотни тысяч тонн этих опасных реагентов. Хранение, транспортировка, очистка хлорсиланов сопряжены с рисками в масштабах, сопоставимых с применением фосгена в период первой мировой войны.

Другие недостатки ПСХ – экономические. Процессы с большим количеством вредных отходов и реагентов требуют достаточно сложных технологических линий с множеством рециклов и других сложных аппаратурных решений для реализации безотходности, а также значительных капиталовложений. Предприятие по производству силиконов, основанное на технологии второго поколения, должно иметь в своем составе производство хлорсиланов, блок по получению силоксанов на их основе, модули по синтезу и подготовке исходного сырья, не говоря уже о цехах подготовки кремния и КМ, местах утилизации отработанных КМ. Получать КМ отдельно и транспортировать их потом на завод ПСХ крайне невыгодно. КМ быстро окисляются на воздухе, после чего использовать их невозможно [16; 17]. Утилизировать отработанные КМ также нужно на месте по причине их высокой взрывоопасности [18]. Органохлорсиланы необходимо использовать сразу, так как их транспортировка довольно опасна. Эти высоко реакционноспособные соединения очень быстро гидролизуются на воздухе, выбрасывая в атмосферу колоссальные количества газообразного HCl.

Наконец, наиболее важный экономический недостаток ПСХ – разделение целевых метилхлорсиланов. Как уже было сказано, основной продукт ПСХ – ДМДХС. Помимо ДМДХС образуются метилтрихлорсилан (МТХС) и триметилхлорсилан (ТМХС). Температуры кипения этих продуктов составляют 70 °C, 66 °C, и 57 °C соответственно. Разделить такую смесь очень сложно. Для этого применяют несколько последовательно соединенных ректификационных колонн высотой более 50 м [19]. Очевидно, что обслуживание таких колонн дорого, а энергозатратность велика.

Решением описанных выше проблем может стать использование алкоксисиланов вместо хлорсиланов. Rochow [20; 21] в период открытия

прямого синтеза органохлорсиланов показал, что возможен бесхлорный синтез алкоксисиланов реакцией спирта с кремнием. Но в тот момент хлорный процесс оказался намного более выгодным со всех точек зрения, кроме экологической, о которой тогда думали меньше всего. Прямой синтез мономеров из спирта и кремния не просто экологичнее, он исключает две химические стадии в производстве силиконов, а именно операции введения, а затем удаления хлора из процесса синтеза силиконов. Также при реализации прямого синтеза метилалкоксисиланов разница в их температурах кипения будет значительно больше, по сравнению с аналогичными метилхлорсиланами (например для $\text{Me}_n\text{Si}(\text{OMe})_{4-n}$: $n = 1 - 103^\circ\text{C}$, $2 - 82^\circ\text{C}$, $3 - 57^\circ\text{C}$). Благодаря этим особенности такой подход можно смело отнести к технологиям третьего поколения – бесхлорным процессам синтеза силиконов.

Степень разработанности темы исследования. В отличие от революционной поступи второго поколения, третье поколение (Рисунок 1, III) развивается гораздо медленней. Тем не менее работы в этом направлении ведутся и привлекают все больше внимания. К сожалению, вплоть до самого последнего времени, исследователи работали с три- и тетраалкоксисиланами, которым до превращения в кремнийорганические производные, содержащие Si-C связь, необходима как минимум одна дополнительная стадия [22; 23]. Процесс синтеза этих соединений доведен до промышленного масштаба, но в качестве вспомогательной опции по утилизации кремниевой пыли – отхода хлорного процесса прямого синтеза.

Технологии третьего поколения будут развиваться медленно, заимствуя лучшие технологические решения и, в конце концов, займут доминирующее положение на мировом рынке силиконов. Особенно актуально развитие технологии третьего поколения выглядит в нашей стране. Это связано с тем, что после распада СССР всё производство на основе второго поколения было утрачено. При этом Россия остается в лидерах по производству кремния в мире [24]. Воссоздавать производство второго поколения в России лишено смысла,

т.к. советские технологии давно устарели и не будут конкурентоспособными на мировом рынке.

В данном контексте нельзя не упомянуть и о технологии четвертого поколения (Рисунок 1, IV), основанной на прямом получении алкоксисиланов из SiO_2 [25]. Несмотря на то, что получить органоалкоксисиланы таким способом пока не удалось, есть отдельные примеры синтеза тетраалкоксисиланов из силикагеля, золы рисовой шелухи и некоторых минералов [26–35]. Кроме того, данный подход может лечь в основу переработки силиконовых отходов.

Важно отметить, что весь технологический интерфейс для перехода на третье поколение уже создан [13]. Бесхлорная химия, основанная на органоалкоксисиланах, уже функционирует и очень эффективно используется, ознаменовав собой новый уровень управления свойствами материалов [36–42]. Кроме того, в ряде реакций и процессов достойной альтернативы алкоксисиланам нет (например, в реакции Пирса-Рубинштейна [43] и золь-гель процессе [44]). Нельзя не отметить и технологические процессы на основе алкоксисиланов, которые были реализованы в СССР. В промышленных масштабах были осуществлены процессы получения фенилсилсесквиоксановой смолы Ф-9 и полидиэтилсилоксанов (ПЭС) [45; 46]. Наверняка существуют не менее эффективные технологии, реализованные и в других мировых центрах производства силиконов, но такие данные относятся к промышленным секретам компаний, которые обычно не разглашают.

Таким образом, ключевым элементом технологии третьего поколения является прямой синтез органоалкоксисиланов, реализация которого в промышленных масштабах и является важнейшей задачей современной кремнийорганической химии.

Целью работы является создание научных и практических основ для разработки эффективного метода прямого синтеза органоалкоксисиланов из

кремния и органического прекурсора, отвечающих современным экологическим и экономическим требованиям.

Основные задачи работы:

1. Изучение и определение наиболее перспективного способа проведения прямого синтеза алкоксисиланов из кремния и спирта (метилового, этилового);
2. Поиск, изучение и оптимизация способа активации кремниймедной контактной массы в ее реакции с метанолом и этанолом;
3. Исследование возможности получения органоалкоксисиланов в найденных оптимальных условиях активации контактной массы. Оптимизация разработанного подхода с целью максимального увеличения его характеристик, таких как конверсия кремния, конверсия органического прекурсора, селективность по диорганодиалкоксисилану.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в создании оригинального механохимического подхода к получению органоалкоксисиланов. Данный подход позволил впервые получать метилметоксисиланы из кремния и диметилового эфира в граммовых количествах и с высокими выходами.

В ходе диссертационной работы впервые были проведены систематические исследования по сравнению способов проведения прямого синтеза алкоксиланов (ПСА) и активации КМ в его процессе. Было установлено, что газофазный вариант проведения реакции кремния и спирта предпочтительнее жидкофазного аналога, т.к. имеет ряд преимуществ: высокая интенсивность процесса, образование органоалкоксисиланов, высокий потенциал модификации. Последнее преимущество было использовано для сравнения способов активации КМ. Было изучено влияние таких способов активации, как: использование органогалогенидов в качестве со-добавки, воздействие УФ-излучения, проведение ПСА при повышенном давлении и использование механоактивации. Было показано, что каждый из рассмотренных способов имеет свои преимущества и недостатки, однако

механохимический подход оказывает наиболее сильное активирующее воздействие на процесс ПСА. Используя разработанный механохимический реактор, удалось получать тетраэтоксисилан с практически полной конверсией кремния без ряда подготовительных стадий. Так, использовался крупный кремний (1-2 мм), не очищенный от оксидной пленки. Было показано, что, используя мелющие тела, выполненные из латуни, удастся вводить необходимое количество катализатора (меди) и промотора (цинка) за счет эффекта натира непосредственно в ходе ПСА. Это позволило избежать стадии подготовки КМ. Полученные данные позволили разработать механохимический реактор высокого давления. В данном реакторе были исследованы закономерности работы различных медных катализаторов и промотирующих добавок. Введен термин – механохимическая контактная масса. Это означает, что в такой КМ не происходит локального накопления катализатора и основных промотирующих добавок, что пагубно сказывается на основных характеристиках ПСА. Благодаря этому можно использовать большую загрузку промоторов, что оказывает решающее значение для активации таких органических прекурсоров как диметилкарбонат (ДМК) и диметиловый эфир. В ходе работы определены основные пути по управлению селективностью в реакции КМ и ДМК с целью получения метилметоксисиланов с различной степенью замещения. Полученные данные позволили провести реакцию КМ и диметилового эфира.

Практическая значимость. Практическую значимость работы трудно переоценить. Современную суверенную страну сложно представить независимой от силиконовой продукции. Силиконы не только нашли применение, но и, по сути, стали незаменимы в таких стратегически важных отраслях как: оборонная, авиакосмическая, текстильная, строительная, медицинская, машиностроительная. Также силиконы необходимы в косметике, в пищевой промышленности и для изделий различного бытового назначения.

Во всем мире производство силиконов основано на технологиях второго поколения (Рисунок 1). На сегодняшний день разработки синтеза алкоксисиланов и, в особенности, органоалкоксисиланов находятся в состоянии ожидания. Это означает, что основные производители кремнийорганических мономеров не заинтересованы в создании производств на основе технологий 3-го и 4-го поколений. Связано это с тем, что технологии второго поколения доведены до производства силиконов сотнями тысяч тонн с одной технологической линии. Все присущие второму поколению проблемы, по-видимому, решаются высокой маржинальностью силиконовой продукции и максимальной утилизацией всех побочных продуктов на таких производствах.

В то же самое время в России нет собственных производств силиконовых мономеров. Восстановление их в формате второго поколения не имеет смысла. Связано это с тем, что после распада СССР технологии второго поколения ушли далеко вперед. По официальным данным единичная мощность китайских реакторов прямого синтеза метилхлорсиланов достигает 150 тыс. тонн в год [10]. Лучшие советские технологии позволяли получать всего лишь до 20 тыс. тонн в год. Кроме несопоставимой производительности, советские технологии безнадежно отстали по характеристикам процесса, а именно по конверсии кремния (70-80% против 95-99%) и по селективности по основному продукту – диметилдихлорсилану (80-85% против 95-98%). Все это означает, что даже при восстановлении советских технологий прямого синтеза метилхлорсиланов, Россия не сможет конкурировать с существующими производителями силиконов.

Таким образом, развитие третьего поколения производства силиконов для нашей страны особенно актуально, т.к. позволит вывести отечественную силиконовую продукцию на принципиально новый, опережающий мировых конкурентов уровень. Использование органоалкоксисиланов могло бы решить перечисленные выше проблемы, так как при использовании данных, не

представляющих экологической угрозы, мономеров возможно получение практически всей основной линейки кремнийорганической продуктов без образования токсичных отходов. Сами по себе алкоксисиланы также являются уникальным классом мономеров, необходимых для всей кремнийорганической отрасли. Они применяются в производстве связующих агентов для многих отраслей промышленности, включая производство клеящих веществ и уплотнителей, покрытий, пластмасс, тканей, медицинского оборудования, косметики и др.

Теоретическая значимость работы заключается в систематических исследованиях способов проведения ПСА и активации КМ, определении закономерности работы различных промотирующих добавок, основных закономерностей протекания механохимической реакции получения алкоксисиланов и органоалкоксисиланов из кремния и ряда органических прекурсоров таких как метиловый и этиловый спирты, диорганокрботаты, простые эфиры и др.

Методология и методы диссертационного исследования. Анализ литературы позволил выявить основные возможные пути прямого синтеза три- и тетраалкоксисиланов. Для реализации данных подходов в лабораторных условиях были сконструированы или модифицированы лабораторные реактора. Мониторинг продуктов реакции проводился путем отбора проб и их анализа методом ГЖХ. Структура и состав полученных соединений были подтверждены комплексом физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия (на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si), масс-спектрометрия и гель-проникающая хроматография. Контактные массы до и после ПСА анализировались методами РФА, СЭМ-ЭДС, РФЭС.

Личный вклад автора. Работы в области прямого синтеза органоалкоксисиланов начались в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН в 2010 г. Автор диссертации принимал непосредственное участие в данных исследованиях практически с самого их

начала и по настоящее время. За этот период автор лично, или при его непосредственном участии в сотрудничестве с коллегами, прошел долгий путь, начиная с литературного анализа современного состояния в области ПСА и заканчивая реализацией реакции кремния с диметиловым эфиром. Вклад автора состоял в выборе направлений исследований, определении целей и постановке задач, систематизации литературных данных, планировании и проведении экспериментов, анализе, обобщении и интерпретации результатов, подготовке материала к публикации, представлении полученных результатов на конференциях. Начиная с 2018 г. работа велась в рамках проекта РНФ под руководством автора диссертационного исследования.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Сравнение двух основных способов (жидкофазный, газофазный) проведения прямого синтеза три- и тетраалкоксисиланов реакцией кремния и спирта;
2. Исследование способов активации кремниймедной контактной массы в процессе прямого синтеза три- и тетраалкоксисиланов реакцией кремния и спирта. Исследование эффекта воздействия таких способов активации КМ как: добавление органогалогенида, воздействие УФ-излучения, высокого давления и механоактивации;
3. Исследование особенностей механохимического варианта проведения реакции кремния и спирта в проточном реакторе с целью достижения максимальной интенсивности и выхода по целевым алкоксисиланам;
4. Исследование закономерностей протекания механохимического варианта реакции кремния и спирта в периодическом реакторе высокого давления. Определение особенностей использования в качестве катализаторов CuCl, CuO, Cu, а также влияния таких промотирующих добавок как Zn, Sn, Pb;
5. Разработка подхода для получения органоалкоксисиланов $(R_nSi(OR')_{4-n})$, где $R = R' = Me, Et$) из кремния и диалкилкарбонатов. Исследование

закономерностей влияния промотирующих добавок на процесс прямого синтеза. Оптимизация процесса с целью получения диметилдиметоксисилана с наибольшим выходом;

6. Разработка подхода для получения органоалкоксисиланов ($R_nSi(OR')_{4-n}$, где $R = R' = Me, Et$) из кремния и диалкиловых эфиров. Исследование закономерностей работы промотирующих добавок. Оптимизация процесса с целью получения диметилдиметоксисилана с наибольшим выходом.

Достоверность полученных результатов подтверждена физико-химическими методами анализа (структура синтезированных соединений), экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых были опубликованы результаты данной работы. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными отсутствуют. Исследования поддержаны грантами РНФ 18-73-10153, 22-13-00279.

Апробация работы. По материалам диссертационного исследования опубликовано 10 статей в рецензируемых научных журналах, 6 патентов РФ, соавтор 1 монографии и 11 тезисов (4 пленарных, 2 приглашенных, 2 устных и 3 стендовых) докладов. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: 8th European Silicone Days (Poznan, Poland 2016), XIII, XIV, XV, XVI Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение." (Москва, Россия, 2015, 2018, 2022, 2024, 5 докладов), Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения (Нальчик, Россия, 2023), IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (Тула, Россия 2023, 2 доклада), XXV Международная конференция по химическим реакторам ХимРеактор-25 Новосибирск, Россия, 2023), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии («Сириус», Россия, 2024).

Структура работы. Диссертационная работа общим объемом 298 страницы состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Работа содержит 38 таблиц и 110 рисунков. Список литературы включает 280 наименований.

Благодарность. Автор выражает искреннюю благодарность академику РАН Музафарову А.М., Чистовалову С.М., сотрудникам лаборатории кремнийорганических соединений № 304 (ИНЭОС РАН), и лаборатории синтеза элементоорганических полимеров № 1 (ИСПМ РАН), а также всем коллегам из институтов ИОХ РАН, ИНХС РАН, ИК СО РАН так или иначе принимавших участие в развитии представленной работы.

2. Литературный обзор

2.1. Прямой синтез алкоксисиланов (ПСА)

Алкоксисиланы и алкилалкоксисиланы являются малотоннажными продуктами химической индустрии. Они широко используются для производства огромной номенклатуры кремнийорганических материалов, которые находят применение в различных областях [13].

Как было сказано выше, прямой синтез органоалкоксисиланов (Рисунок 1, III) является приоритетной задачей исследователей. В 2020 г. был представлен успешный подход к получению метилметоксисиланов (ММОС) из силицида кремния и ДМК [47]. До этого положительные результаты были получены в синтезе три- и тетраалкоксисиланов путем взаимодействия кремния со спиртом (Схема 2).

2.1.1. Ценные синтетические полупродукты на основе HSi(OR)_3 и Si(OR)_4

Тетраалкоксисилан (ТАОС) – основной прекурсор для золь-гель процессов [13], синтеза носителей для катализаторов, цеолитов и адсорбентов [48; 49], отверждающий агент в силоксановых композициях [50]. Кроме того, ТАОС является исходным соединением для получения фенил- и этилэтоксисиланов путем магнийорганического синтеза (например, фенилтриалкоксисилана (ФТАС) и диэтилдиалкоксисилана (ДЭДАС)) [45; 46]. ФТАС служит основным мономером для широкого ряда фенилсилсесквиоксанов различной структуры [51]. Фенилсилсесквиоксаны находят применение в качестве основ лаков и смол, оптических материалов, входят в состав множества полимерных композиций для придания им улучшенных физико-механических свойств. ДЭДАС – основной мономер для получения уникального продукта – полиэтилсилоксановых жидкостей (таких, как жидкость марки ПЭС). Эти полимеры имеют существенные преимущества по сравнению с классическими полидиметилсилоксанами: улучшенную совместимость с органическими соединениями и отсутствие кристаллизации.

Благодаря этому их используют в качестве низкотемпературных теплоносителей в смазывающих композициях, косметических средствах [52].

Еще более ценен триалкоксисилан. Во-первых, это источник полупроводникового кремния, без которого нельзя представить ни один современный электроприбор. Сегодня процесс получения полупроводникового кремния, называемый «Сименс»-процессом, основан на диспропорционировании трихлорсилана [53]. Очевидно, что переход на триалкоксисилан серьёзно улучшит экологическую составляющую данного метода. Во-вторых, производство полупроводникового кремния бесхлорным методом значительно выгоднее с точки зрения энергопотребления [53].

Кроме того, триалкоксисилан – прекурсор для получения целого ряда органотриалкоксисиланов, которые могут быть, в частности, использованы для модификации полимерных систем и получения различных типов гибридных материалов: от сорбентов для ВЭЖХ или адсорбентов для выделения различных металлов из растворов до создания новых катализаторов. Перечислим некоторые из наиболее важных представителей таких производных триалкоксисилана и области их применения:

- 3-аминопропилтриэтоксисилан – сшивающий агент для фенольных, эпоксидных, полиамидных и поликарбонатных смол [54], используется для связывания салицилальдимида меди в силикагеле [55];
- винилтриэтоксисилан – используется в качестве связующего для наполнителей или стекловолокна со смолами [56], в некоторых реакциях кросс-сочетания [57], при получении некоторых олефиновых сополимеров [58];
- 3-меркаптопропилтриметоксисилан – отверждающий агент для некоторых резин [54], широко используется при обработке поверхностей и адсорбентов для высокоэффективного связывания

тяжёлых металлов [59], иммобилизации флуоресцентных меток на поверхности наночастиц [60];

- 3-азидопропилтриметоксисилан – используется в клик-химии для введения и иммобилизации на поверхности мезопористого силикагеля дискретных комплексов [61] или поли-L-лизина [62].

Из приведенных данных следует, что развитие спиртового варианта прямого синтеза алкоксисиланов даст мощный импульс для развития их промышленного производства и, в перспективе, целого ряда областей практического использования силиконов.

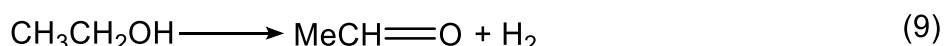
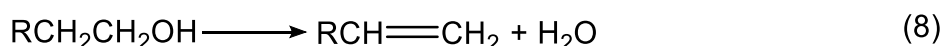
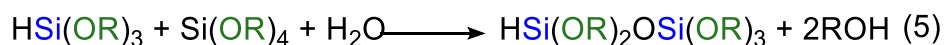
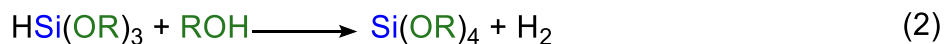
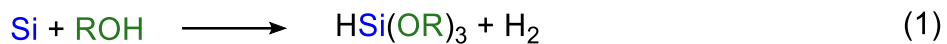
2.1.2. Прямой синтез три- и тетраалкоксисиланов

Впервые реакция прямого синтеза три- и тетраалкоксисиланов (Схема 2) была открыта Е. Rochow [20; 21]. Процесс протекает при температуре 200-350 °С. В качестве катализатора используется медь или её соединения. Наиболее часто используемые спирты – метанол и этанол.

Схема 2



На Схеме 2 изображена общая схема процесса. В действительности основная реакция выглядит как представлено на Схема 3 (реакция 1).



(R = Me, Et)

Главным продуктом является триалкоксисилан, который при дальнейшем взаимодействии со спиртом превращается в тетраалкоксисилан (Схема 3, реакция 2). При этом может протекать целый ряд других побочных процессов (Схема 3, реакции 3-11). Образующаяся в реакциях 7, 8, 10, 11 вода приводит к гидролизу и конденсации основных продуктов (Схема 3, реакции 4-6). Дегидрирование спирта приводит к получению альдегида (Схема 3, реакция 9). При его дальнейшем взаимодействии со спиртом образуются ацетали (Схема 3, реакция 10). Побочные продукты, получаемые в реакциях 3-11 (Схема 3), зафиксированы рядом авторов [63–67]. Все эти реакции приводят к ухудшению характеристик основного процесса, таких как скорость, степень конверсии кремния, селективность. Соотношение скоростей этих реакций зависит от факторов управления процессом, таких как температура, давление, скорость подачи реагентов, гидродинамика реактора. Также большую роль играют способ приготовления КМ, марка кремния, тип и концентрация медного катализатора, наличие, количество и способ введения промотирующих добавок, тип реактора.

Практически все исследователи отмечают, что первоначально образуется преимущественно HSi(OR)_3 с незначительной примесью Si(OR)_4 , при этом с увеличением времени реакции и конверсии кремния, селективность по триалкоксисилану снижается. В качестве иллюстративного примера ниже приведена зависимость состава смеси продуктов от конверсии кремния, полученная авторами работы [67] для реакции активированного кремния с метанолом (**Рисунок 3**).

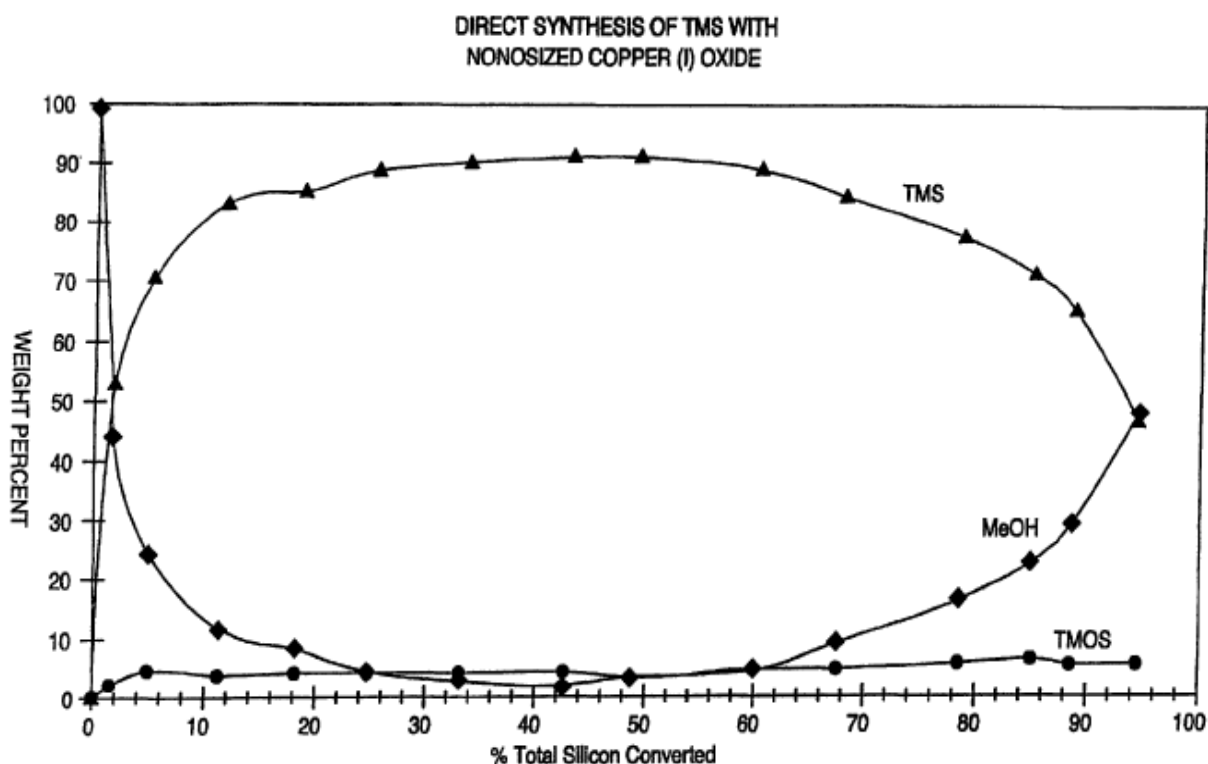


Рисунок 3. Зависимость состава смеси продуктов реакции кремния с метанолом в жидкофазном реакторе: TMS – $(\text{MeO})_3\text{SiH}$, TMOS – $(\text{MeO})_4\text{Si}$ [67].

При всей сложности процесса, правильный выбор его условий, а именно типа катализатора, промотирующих добавок и аппаратуры позволяет оптимизировать процесс и свести влияние побочных реакций к минимуму.

2.1.3. Механизм прямого синтеза

Несмотря на то, что реакции ПСХ и ПСА были открыты еще в середине прошлого века, точного механизма, удовлетворительно описывающего все стадии процесса, так и не было установлено. По мнению Newton и Rochow [63] механизмы этих процессов должны быть во многом похожи и заключаются в

поляризации органического компонента (в случае алкоксисиланов это спирт) на меднокремниевом активном центре с последующим отщеплением продуктов реакции (Рисунок 4).

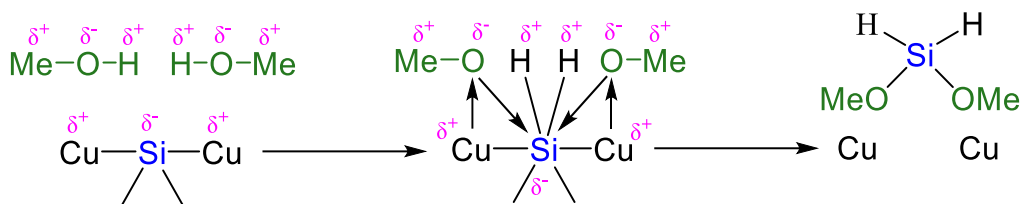
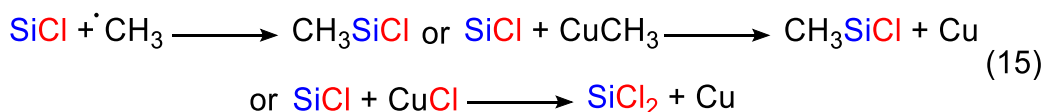
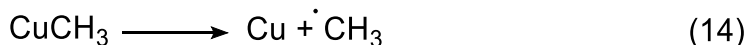
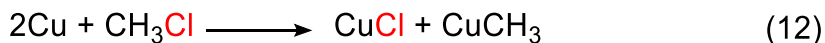


Рисунок 4. Предположительный механизм ПСА согласно E. Rochow [63].

В дальнейшем механизм ПСА практически не исследовался. Выбор ПСХ в качестве основы для развития промышленного производства силиконов обусловил тот факт, что основное внимание исследователей было сосредоточено на механизме прямого синтеза хлорсиланов.

Механизм ПСХ, первоначально предложенный E. Rochow [68] (Схема 4, реакции 12–15), впоследствии был опровергнут многочисленными исследованиями.

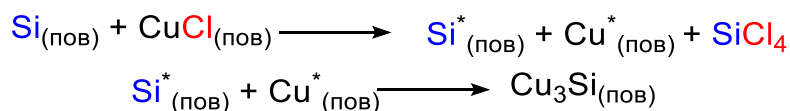
Схема 4



Было установлено, что реакция протекает на отдельных участках поверхности КМ. Плотность сайтов контролируется природой поверхностного оксидного слоя и зависит от количества дефектов на поверхности. Реакция имеет индукционный период, продолжительность которого зависит от способа подготовки КМ, и приводит к образованию поверхностных меднокремниевых интерметаллидов Cu_xSi ($x \geq 3$) и активных сайтов Si-Cl, причем последние и являются активными центрами реакции [69]. В ходе реакции, по мере удаления

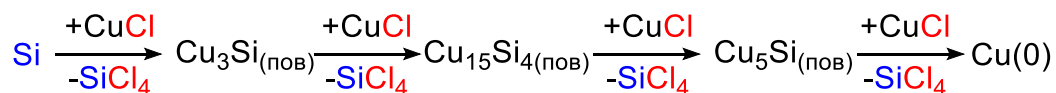
кремния с поверхности, он диффундирует из объема к $\text{Cu}_3\text{Si}/\text{Si}$ – поверхности раздела фаз, формируя новую η -фазу, которая участвует в продолжении реакции. Роль Cu_3Si фазы заключается в посредничестве при транспортировке кремния из нижних слоев на поверхность КМ. СЭМ анализ КМ до и в ходе реакции с метанолом показал, что реакция начинается вокруг области локализации Cu_3Si и протекает в полостях/ямках на поверхности кремния. Количество углублений на единицу поверхности характеризует удельную концентрацию активных сайтов. В ходе реакции эти углубления становятся больше и при 45% конверсии соединяются друг с другом [70; 71]. В литературе представлены два основных механизма образования силицидов меди. Оба механизма предполагают наличие Cu-Si фазы, нейтральной меди и удаление Cl в виде SiCl_4 . В первом варианте в месте физического контакта Si и CuCl , взаимодействуя, формируют активный Si^* и активную Cu^* , которые при реакции друг с другом образуют Cu_3Si (Схема 5) [72].

Схема 5



Во втором варианте Cu_3Si фаза образуется сразу из Si и CuCl в месте контакта и далее трансформируется в медь через последовательные реакции с CuCl (Схема 6) [73].

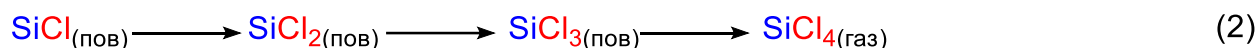
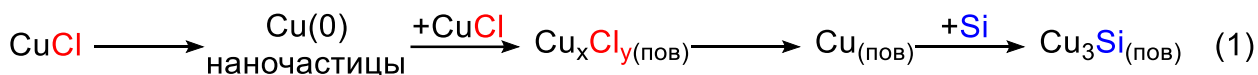
Схема 6



Исследуя реакцию в жидкофазном реакторе, авторы работы [74] показали, что процесс взаимодействия более сложен. Они отметили топохимическую природу взаимодействия CuCl с Si , которое начинается в месте их контакта и сопровождается распределением хлора по поверхности кремния. В результате образуются наночастицы меди, частично

стабилизированные хлором, адсорбированным на поверхности (Схема 7, реакция 1). Cu-Si фаза возникает на границе контакта металлической меди и кремния.

Схема 7



Хлор расходуется в процессе диффузии на поверхности кремния с последовательным образованием Si-Cl связей (Схема 7, реакция 2).

Если представить поперечный разрез участка активной фазы реакции, то картина для реакции ПСА будет следующей (Рисунок 5).

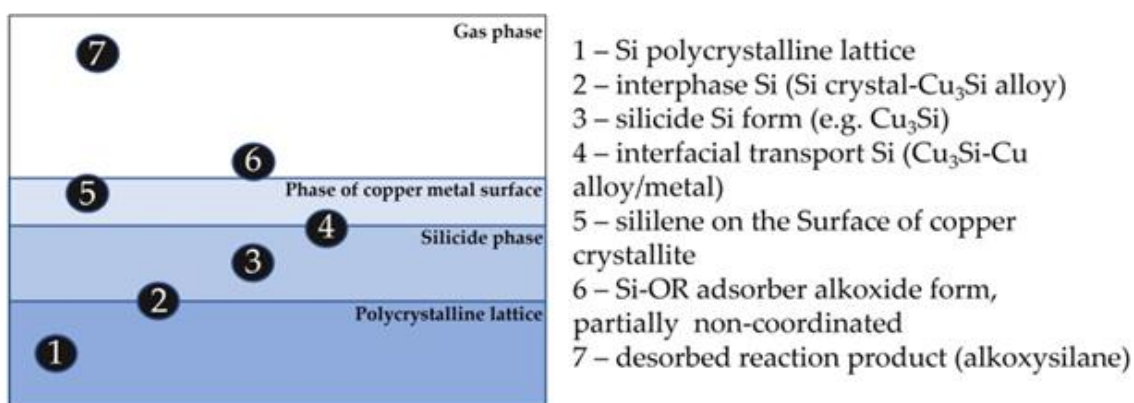
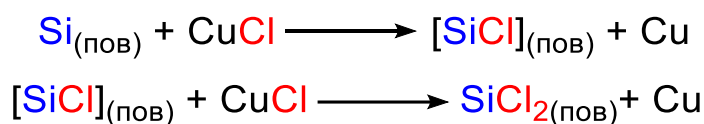


Рисунок 5. Вероятные химические формы кремния в КМ и процессы, происходящие в ходе каталитической реакции ПСА [24; 75].

Зона 1 содержит частицы поликристаллического кремния с размерами частиц от 500 нм до 20 мкм, зона 3 – силицидные фазы (например, Cu₃Si) толщиной сотни нанометров с градиентом концентрации кремния по отношению к меди, уменьшающимся в направлении к контактной поверхности с зоной 5, в зоне 5 преобладает медь и встречаются высокореакционные силиленовые фрагменты, зона 7 – диффузионная. Кремний диффундирует из объема через межфазную границу силицида меди и в результате переходит в молекулярную форму продукта в газовой фазе.

Механизм, обсуждаемый в настоящее время в литературе, включающий участие поверхностных промежуточных силиленовых частиц в реакции, был предложен К.А. Андриановым и сотр. [76], которые показали, что в случае MeCl основное образование метилхлорсиланов Me_2SiCl_2 и MeSiCl_3 происходит на поверхности КМ через $\text{MeSiCl}_{\text{пов}}$ и $\text{SiCl}_{2\text{пов}}$ (Схема 8). Хотя силиленовые частицы и десорбируются в газовую фазу, их превращения в газовой фазе несущественны для прямого синтеза. Впоследствии такой подход был развит другими исследователями [77–79].

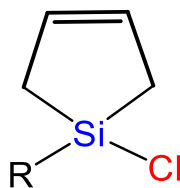
Схема 8



Еще одним аргументом в пользу участия силиленовых частиц в реакции кремния с метилхлоридом является получение силациклопентенов наряду с метилхлорсиланами. В экспериментах, проведенных в присутствии бутадиена, который является хорошей ловушкой для силиленов, силациклопентены I-III были получены с общим выходом 25% (Схема 9) [80; 81].

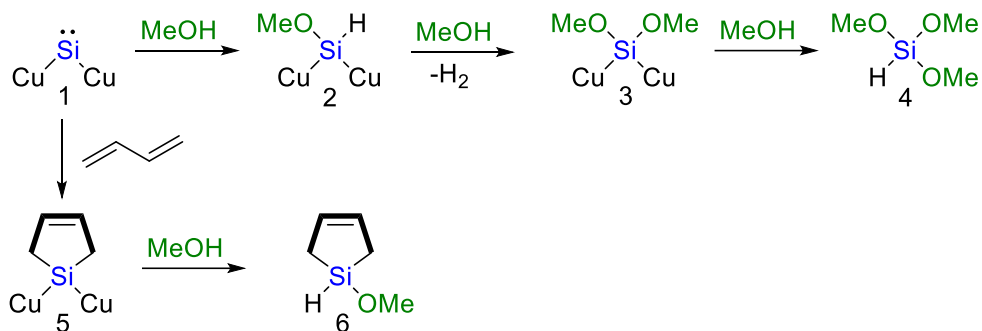
Схема 9

Структуры I-III



I - R = H (6%),
II - R = Me (10%),
III - R = Cl (9%)

Аналогичный механизм предложен и для реакции кремния со спиртами [82–84]. Эти исследования были суммированы в работе [81], авторы которой предполагают, что активные центры на поверхности КМ имеют силиленовую природу (частица **1** на Схема 10).



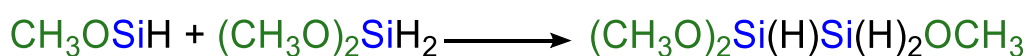
Активный силиленовый центр реагирует с молекулой спирта с образованием промежуточного соединения 2. Реакция со следующей молекулой спирта приводит к образованию интермедиата 3, при этом выделяется газообразный водород. На заключительной стадии происходит взаимодействие с третьей молекулой спирта и в результате образуется триалкоксисилан 4.

Для доказательства предложенного механизма данную реакцию проводили в присутствии карбеновых ловушек и их аналогов. Добавление в реакционный поток метанола бутадиена, в качестве такой ловушки, приводит к образованию циклического алкоксисилана 6 через интермедиат 5. Подобные результаты были получены и для хлорного варианта синтеза [77–79], что свидетельствует в пользу данного механизма. Несмотря на это, выходы продуктов реакции с «ловушками» малы. Селективность по полученным органоалкоксисиланам составляет от 3 до 33%.

Дополнительным аргументом протекания реакции через силиленовый интермедиат могут служить результаты исследования криогенных реакций кремния с метанолом в аргоновой матрице методами ИК-спектроскопии. Эксперименты показали, что указанное взаимодействие протекает постадийно и включает образование различных интермедиатов. При соотношении реагентов Si:MeOH:Ar = 1:1:500 при 15 К, в ИК-спектре были зафиксированы интенсивные полосы (1966, 1929 и 1917, 1911, 1849 см⁻¹), отнесенные к продукту внедрения кремния в О-Н связь метанола – CH₃OSiH. Его

образование происходило намного предпочтительней внедрения в связь C-O, хотя были также зафиксированы очень слабые полосы, отнесенные к фрагменту CH₃SiOH. Результаты расчетов методом DFT (теория функционала плотности) показали, что первоначально экзотермически образующийся комплекс CH₃(H)O...Si (-23.2 ккал/моль) может давать либо силилен CH₃OSiH, либо силилен CH₃SiOH, при этом энергетический барьер для образования первого (5.6 ккал/моль) значительно меньше второго (26.1 ккал/моль) с экзотермичностью -96.3 и -119.3 ккал/моль соответственно [85]. Препаративные эксперименты при 77 К показали, что основными продуктами являются (CH₃O)₂SiH₂ и (CH₃O)₂SiHSiH₂(OCH₃), наряду с минорными (CH₃O)SiH₃, (CH₃O)₃SiH и (CH₃O)₄Si. Образование дисилана возможно в результате внедрения первоначально образующегося силилена CH₃OSiH в связь Si-H диметоксисилана (Схема 11).

Схема 11



Отсутствие внедрения кремния в спиртовую C-O связь характерно и для поверхности монокристаллического кремния. Методами фотоэмиссионной спектроскопии было показано, что метанол адсорбируется на поверхности кремния Si(100) с разрывом связи O-H и образованием связи Si-O [86]. Подобная реакционная способность найдена также для этанола [87], фенола [88] и 1,4-бутандиола [89]. Для поверхности Si(111) при адсорбции спиртов также не было обнаружено фрагментации алкоксигрупп.

Не все экспериментально наблюдаемые детали реакции можно объяснить обсуждаемым в литературе механизмом прямого синтеза. Остаются невыясненными механизмы влияния различных активаторов и добавок на протекающий процесс. Поэтому механизм реакции прямого синтеза, безусловно, нуждается в дальнейшем уточнении и развитии, что вполне объяснимо в виду сложностей, связанных с гетерогенным характером

процесса и целым рядом факторов, оказывающих влияние на его ход и не получивших пока адекватного описания в рамках предложенного механизма, среди которых можно выделить:

1. тип используемого кремния;
2. способ подготовки КМ;
3. тип и концентрацию используемого медного катализатора;
4. использование, концентрацию и способ введения различных промоторов;
5. технологические особенности проведения процесса (тип реактора, скорости введения реагента и пр.);
6. температуру проведения процесса.

Пункты с 1 по 3 можно отнести к подготовительной стадии, т.е. к выбору исходных реагентов и их подготовке к реакции. Пункты 5-6 относятся к течению самого процесса и включают метод (тип реактора) и температурный режим, в котором он проводится. Как правило, ПСХ проводят в реакторах с псевдоожиженным слоем [10]. Для ПСА в основном используют реактор с неподвижным слоем или проводят его в среде высокотемпературного теплоносителя [24]. Подробнее способы проведения ПСА будут описаны в разделе 2.2.7. Особенно стоит отметить пункт 4 – его можно отнести и к первой, и ко второй категории. Это связано с тем, что промоторы можно вводить как на стадии подготовки, т.е. добавлять их в контактную массу, так и непосредственно в ходе реакции [90].

Из простого перечисления факторов и их отнесения к той или иной стадии процесса видно, что изменение хотя бы одного из этих пунктов может затронуть и все остальные. Так, например, исследуя влияние концентрации катализатора на основные характеристики процесса (такие как скорость реакции, конверсия кремния, селективность по продуктам), нужно оставлять все остальные неизменными. К примеру, при изменении типа используемого

кремния исследование приходится начинать сначала из-за различий в составе примесей в последнем (см. далее).

Таким образом, процесс прямого синтеза хлор- и алкоксисиланов является сложным. Несмотря на имеющиеся работы по исследованию этой реакции, однозначного понимания её механизма на сегодняшний день нет. Связано это, прежде всего, с многочисленными факторами, влияющими на течение реакции и, как следствие, осложняющими её понимание. Еще одним весомым обстоятельством, не упомянутым раньше, является прикладная значимость прямого синтеза для химии силиконов. Вследствие этого, результаты исследований в этой области держат в секрете в виде патентов и ноу-хау, что не может не сказаться на темпах развития знаний о данном процессе. Несмотря на все перечисленные сложности, прогресс в области исследований механизма прямого синтеза очевиден. Рассмотрим последовательно влияние перечисленных факторов на процесс ПСА.

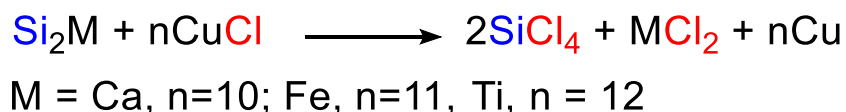
2.2. Факторы, влияющие на процесс ПСА

В связи с недостаточностью литературных данных по ПСА, в данной главе рассматриваются также результаты исследований ПСХ для факторов, влияющих на стадии прямого синтеза, схожих как для хлор-, так и для алкоксисиланов.

2.2.1. Тип используемого кремния

Традиционно в промышленных процессах ПСХ используют технический кремний. Он может быть получен любым методом: литьем, водной грануляцией, атомизацией и кислотной обработкой и т.д. Присутствие примесей различных металлов может как промотировать реакцию прямого синтеза, так и замедлять процесс, а также влиять на селективность образования целевых продуктов. Для реакции ПСА известны примеры использования различного кремния – от технического (чистота $\leq 98\%$) до полупроводникового. Предварительно кремний измельчают и фракционируют.

В Советском Союзе в процессе ПСХ обычно использовали технический кремний с чистотой 98%, который производили под маркой КР-1 [91]. Остальные 2% примесей включали железо (0.7%), алюминий (0.7%) и кальций (0.6%). Использование технического кремния связано не только с его более низкой ценой по сравнению с полупроводниковым. Было показано [92], что для реакции технического кремния с этанолом (в присутствии EtCl в качестве промотора) характерен более короткий индукционный период реакции (2 часа вместо 5 часов) и более высокая скорость, по сравнению с аналогичной реакцией при использовании кремния полупроводниковой чистоты. Имеющиеся в техническом кремнии основные примеси (Fe, Al, Ca) наряду с кремнием обладают более низким окислительно-восстановительным потенциалом и способны восстанавливать CuCl, образуя активные атомы меди, причем восстановительная способность Al и Ca выше, чем у Si. Это приводит к увеличению числа активных центров и, как следствие, к увеличению скорости реакции (возможно, примеси играют роль зародышей образования Cu_3Si). Другая причина может заключаться в промотирующей способности примесей, например, Al оказывает влияние как на скорость образования активного интерметаллида Cu_3Si , так и на скорость его разложения, тогда как дополнительные примеси Ca и Fe стабилизируют Cu_3Si , уменьшая влияние алюминия на разложение Cu_3Si фазы [93]. Различные марки кремния могут содержать в своем составе разные примеси. Так, например, типичный состав используемого E. Rochow коммерческого кремния для прямого синтеза был следующий (мас.%): Si 98.53%, Fe 0.56%, Al 0.31%, Ca 0.12%, Mn 0.04%, Ti 0.02%, другие металлы 0.08%, кислород 0.35% [94]. Среди примесей содержание свинца наиболее критично, оно не должно превышать 0.001 мас.% [95]. Образование активной меди, диспергированной на поверхности кремния, может происходить и через прочие сплавы кремния с металлами, присутствующими в КМ (



Запатентовано применение в реакции прямого синтеза ферросилиция с содержанием железа до 30%, кальцийкремниевых сплавов с содержанием кальция до 27% [97]. Предварительно полученные силициды железа, кальция, магния и меди могут быть использованы в синтезе либо в виде индивидуальной фазы, либо в смеси с кремнием.

Размеры частиц кремния, используемого в реакции со спиртом, могут находиться в широком диапазоне – от 1 до 500 мкм [65], но, как правило, размер частиц составляет 40-200 мкм. При этом, чем меньше размер частиц, тем образующаяся дисперсия менее склонна к осаждению при проведении реакции в жидкой среде, быстрее реакция и минимальна эрозия реактора. Однако такая кремнийсодержащая фракция обладает большей площадью поверхности и, следовательно, большей площадью поверхности оксидного слоя.

2.2.2. Влияние присутствия оксидного слоя на поверхности контактной массы на протекание реакции прямого синтеза

Металлургический (технический) кремний, используемый в промышленных процессах получения органохлорсиланов, покрыт оксидным слоем, который ингибирует реакцию прямого синтеза, поскольку предотвращает контакт Cu с Si. Образование силицидов меди не зафиксировано даже при отжиге при 800 °C в течение 3 часов при 200 нм слое SiO₂ [16]. Толщина в 20 нм достаточна, чтобы полностью блокировать реакцию Si с MeCl [17]. Естественный оксидный слой обладает дефектами, которые представляют собой отверстия, пустоты или поры, плотность

которых на поверхности уменьшается с ростом толщины оксидного слоя. Многочисленные исследования показали, что скорость реакции Si с MeCl и селективность образования Me_2SiCl_2 увеличиваются при уменьшении толщины оксидного слоя. При взаимодействии порошков Si и CuCl реакция происходит при нагреве в местах дефектов оксидного слоя с образованием силицидов меди Cu_3Si , Cu_5Si , $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$, а также жидкого конденсата, состоящего из SiCl_4 (90%) и Si_2Cl_6 (10%) (по данным ГХ-МС). При этом более 95% Cl из CuCl идет на образование силанов. Авторы отмечают, что при 300 °C эта реакция происходит в течение нескольких секунд, тогда как при 260-300 °C реакция протекает с меньшей скоростью, однако не приводят конкретных данных [17].

Таким образом факторы, уменьшающие толщину оксидного слоя и увеличивающие дефекты на поверхности, благоприятно влияют на протекание реакции. Даже механические повреждения поверхности кремниевой пластины алмазным пером приводят к преимущественному осаждению соли меди на царапине [17]. Нанесение монослоя некоторых элементов (Au, Ag, Cu, W, Ni, Pt, Ti, Ge, Si, Mg, At) на поверхность $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ способствует разложению оксидного слоя при отжиге в высоком вакууме [98].

В большинстве статей, посвященных ПСА, оксидную пленку удаляли с поверхности кремния взаимодействием с HF. Так, например, в работе [70] авторы использовали кремний, отмытый и не отмытый фтористоводородной кислотой. Показано, что в случае отмытого кремния, реакция последнего со спиртом протекает без индукционного периода, с большей скоростью и большей селективностью по триметоксисилану (>98%) при почти полной конверсии Si. В данном случае КМ получали смешением порошков Si и CuCl с последующим прогревом при 240 °C в токе инертного газа. Пока необъяснимыми остаются результаты экспериментов, полученные при предварительном прогреве при 450 °C смеси CuCl с кремнием, покрытым естественным оксидным слоем, показывающие, что реакционные центры на

поверхности образуются даже в присутствии оксидного слоя, который в данном случае не препятствует образованию интерметаллида Cu_3Si . Селективность по триметоксисилану при этом снижается до 60%, скорость реакции уменьшается, и конверсия кремния составляет 70% [29; 71]. Энергия активации реакции кремния и метанола и ее порядок при предварительном прогреве КМ при 220 °С и при 400-450 °С имеют различные значения: 1 порядок и 88 кДж/моль и 1.4 порядок и 44 кДж/моль соответственно. Авторы полагают, что такое изменение кинетических параметров свидетельствует о том, что при разной температуре прогрева смеси природа реакционных центров на поверхности кремния изменяется [70]. Возможно, это связано с тем, что при высокой температуре медь активнее диффундирует в кремний в областях дефектов в слое SiO_2 .

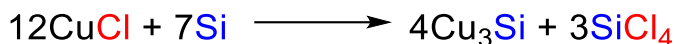
Таким образом, качество используемого кремния и его предварительная подготовка оказывают определяющее влияние на основные параметры реакции прямого синтеза, такие как скорость реакции, селективность образования алкоксисиланов и конверсия кремния.

2.2.3. Способ подготовки КМ

Исходя из анализа, проведенного в предыдущем разделе, очевидно, что подготовка контактной массы является важнейшим фактором, оказывающим значительное влияние на процесс прямого синтеза. В промышленности для ПСХ используют три подхода к подготовке КМ [99]:

1. прессование порошков меди и кремния под давлением 500 МПа при температуре 1050 °С в атмосфере водорода;
2. сплавление кремния и меди при 1200-1400 °С в атмосфере водорода;
3. химическое взаимодействие кремния с хлоридом меди (I).

Последний способ наиболее удобен для лабораторных исследований. Видимо поэтому он наиболее часто встречается в литературе, посвященной ПСА (Схема 13) [84].



Условия, в которых проводят подготовку КМ, оказывают существенное влияние на последующую реакцию прямого синтеза. Показано [100], что в реакторе с неподвижным слоем КМ, предварительно прогретой при 260, 350, 400, 450 и 500 °С в токе гелия в течение 3 часов, скорость реакции с метанолом при 240 °С значительно увеличивается при увеличении температуры прогрева КМ, причем зависимость скорости реакции от времени проходит через максимум, затем монотонно уменьшается. Селективность образования триметоксисилана достигает 98-99% для КМ, прогретой при 240-350 °С, тогда как для КМ, прогретой при более высокой температуре, селективность снижается до 77%. При этом повышение температуры предварительного прогрева КМ положительно сказывается на конверсии кремния: 98% за 3 часа при предварительном прогреве при 450-500 °С и 28% за 5 ч при 350 °С [100]. Те же авторы показали, что при проведении реакции при 270 °С с КМ, предварительно прогретой при 350 °С в токе гелия в течение 3 часов, достигнута селективность по триметоксисилану 98% за 5 ч при конверсии кремния 82% [101].

Позднее эти же исследователи [71] показали несколько отличающиеся от предыдущих данные (Рисунок 6).

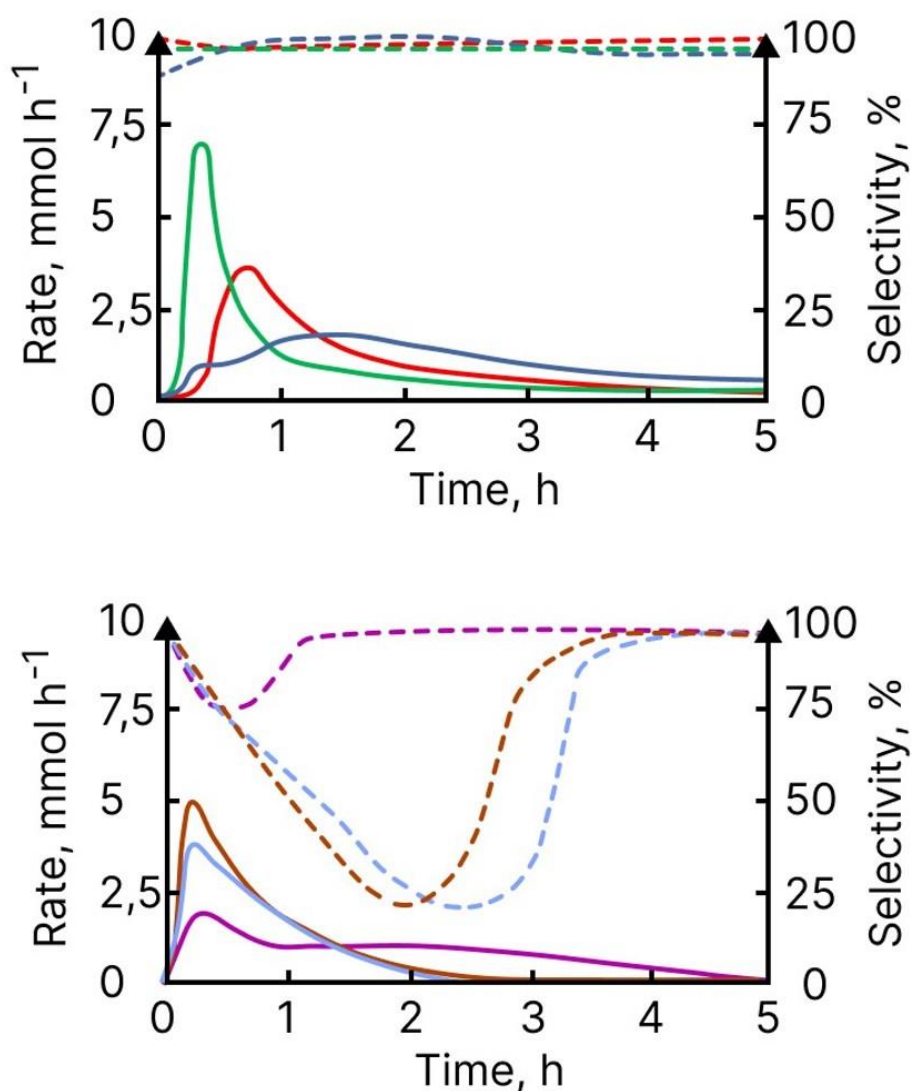


Рисунок 6. Влияние температуры предварительного прогрева КМ на скорость образования (сплошная линия) метоксисиланов (HSi(OMe)_3 и Si(OMe)_4) и селективность (пунктирная линия) по HSi(OMe)_3 в зависимости от продолжительности реакции: 240 °C (зеленая), 280 °C (красная), 330 °C (синяя), 350 °C (розовая), 400 °C (коричневая), 450 °C (голубая). Время прогрева 1 ч, концентрация $\text{Cu} = 10\%$. Температура реакции 240 °C [71].

Из Рисунок 6 видно, что при температуре реакции 240 °C и предварительном прогреве КМ при 240 °C в токе гелия в течение 1 ч реакция начиналась практически сразу после начала подачи метанола (Рисунок 6, зеленая линия). В тоже время при увеличении температуры прогрева до 350 °C в реакции появлялся индукционный период (Рисунок 6, красная линия). Скорость реакции при этом снижалась. Интересный эффект наблюдался при температуре предварительного прогрева КМ при 330 °C. Кривая зависимости

скорости ПСА от времени характеризовалась двумя максимумами (Рисунок 6, синяя линия). Авторы связывают такой характер скорости образования метоксисиланов с наличием двух типов реакционных центров в КМ. Соответственно, при температуре прогрева 330 °С в КМ образуются оба типа реакционных центров. При $T \leq 330$ °С только активные центры первого типа, а при $T \geq 330$ °С только второго типа. Природа данных реакционных центров авторами не обсуждалась. Возможно такая разница в данных для работ [100; 101] и работы [71] объясняется различным способом подготовки кремния и его начальной чистотой.

В работе [102] исследована реакция КМ с этанолом в горизонтальном трубчатом реакторе с неподвижным твердым слоем. Так, скорость образования триэтоксисилана выше при предварительном прогреве КМ при 220 °С и 350 °С (до 0.12 моль/ч). При прогреве выше 500 °С скорость образования триэтоксисилана снижается до значений, полученных с КМ, использованной в реакции без предварительного прогрева (<0.055 моль/ч) [102].

Наблюдаемая общая тенденция, состоящая в том, что селективность по триметоксисилану выше при прогреве КМ при 200-240 °С, чем при 260-340 °С, нашла подтверждение в работах других исследователей [103], причем при предварительном прогреве КМ при температуре > 280 °С селективность по тетраметоксисилану оказалась выше, чем по триметоксисилану.

Для реакции с этанолом получена аналогичная закономерность – при температуре предварительного прогрева 500 °С в течение 2 ч конверсия этанола составила 97%, селективность по тетраэтоксисилану $>92\%$, по триэтоксисилану – 8%. При прогреве КМ при 240-300 °С триэтоксисилан образуется с селективностью 84-97% [104]. Для других членов гомологического ряда наблюдается следующая общая тенденция – конверсия кремния и селективность образования триалкоксисилана уменьшаются при увеличении количества атомов углерода в спирте, что приписывают

уменьшению реакционной способности соответствующего спирта. Так, для пропанола-1 и бутанола-1 конверсия кремния составляет 54% и 48% соответственно, а селективность 91% и 88% соответственно [102].

Время активации КМ за счет предварительного нагревания также оказывает заметное влияние на процесс ПСА. Оптимальное время предварительной активации КМ составляет от 2.5 до 5 ч, большая продолжительность (15 ч и 20 ч) приводит к уменьшению скорости образования триэтоксисилана [102]. Сообщается о высокой (98%) селективности по триметоксисилану в реакции с КМ, прогретой при 330 °С в токе гелия менее чем в течение часа [71]. При большей продолжительности времени активации КМ селективность по триметоксисилану уменьшается, конверсия же кремния при проведении реакции при 240 °С за 5 часов составила 83, 91, 67, 75, 83 и 74% при активации КМ при 330 °С за 0, 0.17, 0.5, 1.0, 5.0 и 12.0 часов соответственно [71]. На Рисунок 7 изображены кривые зависимости скорости образования метоксисиланов и селективности по HSi(OMe)_3 от времени прогрева КМ.

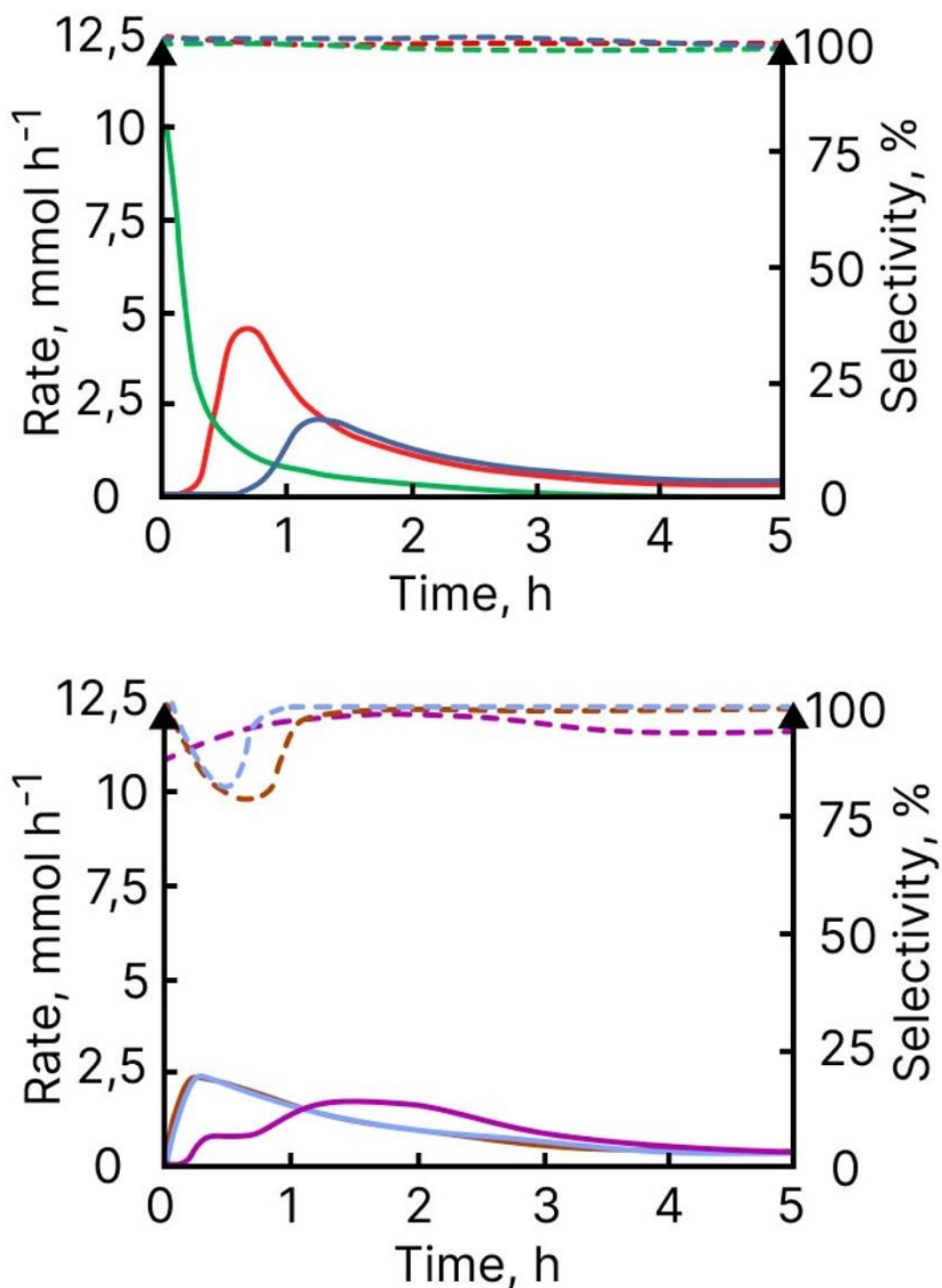


Рисунок 7. Влияние продолжительности предварительного прогрева КМ (сплошная линия) на скорость образования метоксисиланов ($\text{HSi}(\text{OMe})_3$ и $\text{Si}(\text{OMe})_4$) и селективность (пунктирная линия) по $\text{HSi}(\text{OMe})_3$ в зависимости от времени реакции: 0 ч (зеленая), 0.17 ч (красная), 0.5 ч (синяя), 1 ч (розовая), 5 ч (коричневая), 12 ч (голубой). Температура прогрева 330 °С, концентрация Си 10%. Температура реакции 240 °С [71].

Из рисунка видно, что время прогрева значительно влияет на характер протекания реакции. Так, в отсутствие предварительного прогрева КМ, реакция начинается сразу, а ее скорость быстро снижается. В то же время увеличение времени прогрева КМ до получаса приводит к появлению индукционного периода. Наиболее интересным является пример, обозначенный на Рисунок 7 розовой линией. На графике видно два максимума на кривой скорости образования метоксисиланов. Авторы также связывают это с образованием двух типов активных центров на КМ. Их соотношение зависит от времени прогрева КМ. Таким образом, при прогреве до 0.5 ч образуются только центры первого типа, при 1 ч прогрева в КМ возникают центры двух типов. После прогрева более 1 ч в КМ присутствуют центры второго типа.

Вероятной причиной разницы в результатах ПСА при разной продолжительности предварительного нагревания КМ является образование активного интерметаллида Cu_3Si . Как было сказано выше, в ряде работ как по ПСХ, так и ПСА, данный сплав является активным центром реакции прямого синтеза. В работе [103] показано, что при предварительном прогреве КМ непосредственно в реакторе перед прямым синтезом фаза Cu_3Si образуется только при $T = 280^\circ\text{C}$ и выше (Рисунок 8).

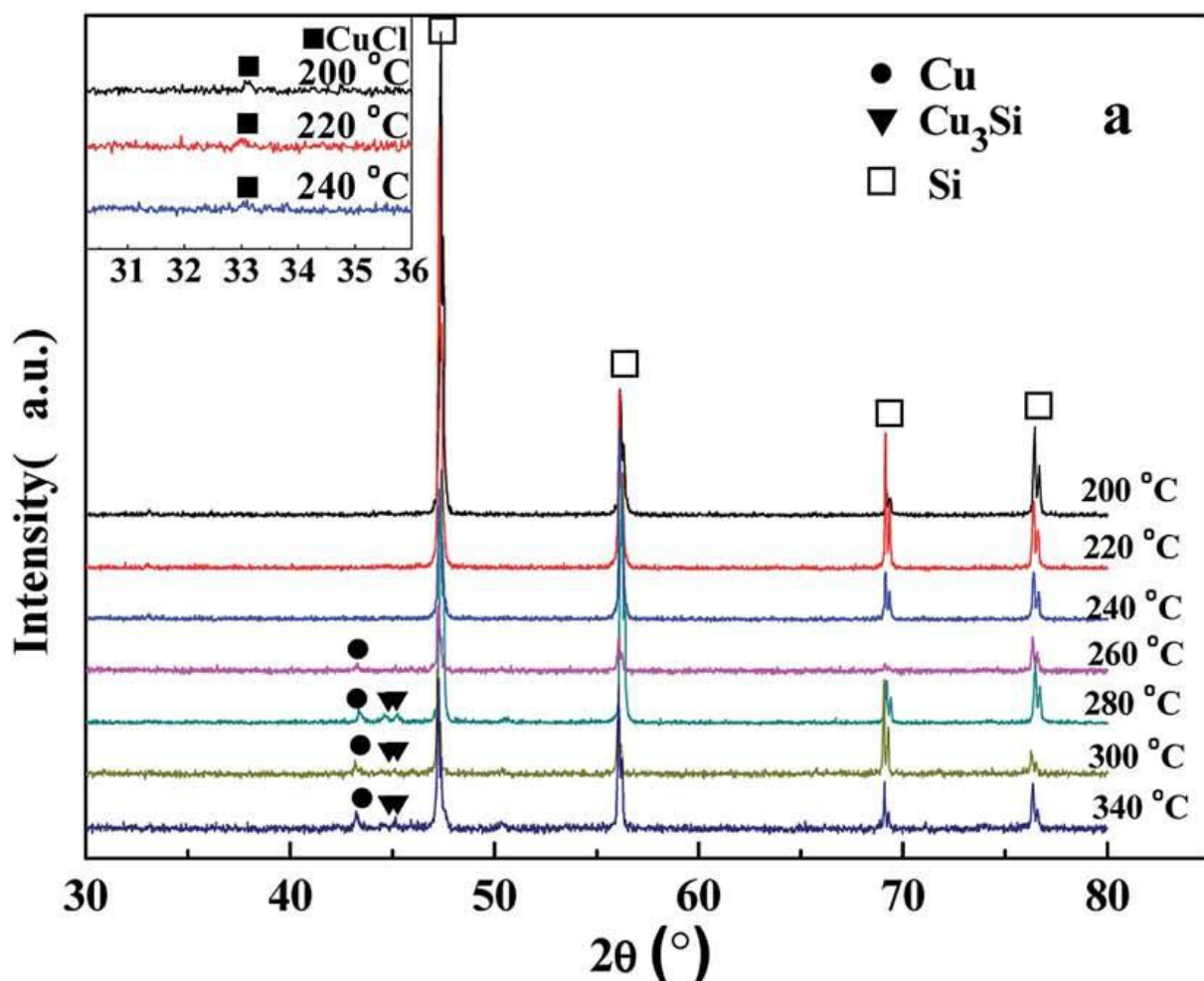


Рисунок 8. РФА контактных масс при различных температурах предварительного нагрева [103].

Вероятно, это и приводит к изменениям скорости процесса взаимодействия кремния и метанола, описанным в работах [70; 71]. Как было сказано выше, при приготовлении КМ при 450 °С скорость реакции заметно возрастала, а селективность по триметоксисилану снижалась с 98 до 60%.

О способности силицидов меди ослаблять связи Cu-Cu и Si-Si, находящиеся рядом, известно достаточно давно. Подробно этот факт описан в статье [105]. Долгое время основным источником активности считалась именно η -фаза (Cu_3Si) [106], однако со временем пришло понимание того, что процесс значительно сложнее и на поверхности реагирующих частиц кремния бывают и другие силициды, наличие которых также можно связать с активностью контактной массы [69]. В связи с этим возник интерес к более глубокому изучению реакций кремния и меди.

Исследования реакции кремния и меди, проведённых как в массе [107], так и в тонких плёнках [108], показали, что прямое взаимодействие кремния и меди приводит к образованию именно Cu_3Si . Температура данного процесса зависит от исходного состояния используемых кремния и меди, а также от способа их смешения. В целом же для подобных систем характерно образование различных кремниймедных фаз при различающихся (порой даже незначительно) условиях. Помимо исходного соотношения реагентов и температуры отжига, могут иметь значение такие факторы, как природа материала подложки, дефектность плёнки [109] и даже наличие внешнего магнитного поля [110].

Например, при использовании предельно аморфного, напыленного (as-deposited) кремния, температура образования Cu_3Si составляет $\sim 30^\circ\text{C}$, а при использовании кристаллического кремния Si(100) или Si(111) температура реакции возрастает до 200°C [105; 108; 111]. Такое различие может быть связано либо с более высокой активностью аморфного кремния, либо с полным отсутствием на нём оксидной плёнки, которая может присутствовать даже на самых чистых образцах кристаллического кремния. Авторы работы [111] склоняются ко второй версии.

Однако существуют и другие, более обогащённые медью силициды. Для системы Cu-Si построена фазовая диаграмма, в которой определены температуры и атомные соотношения меди и кремния, при которых существуют силициды разного состава (Рисунок 9) [112].

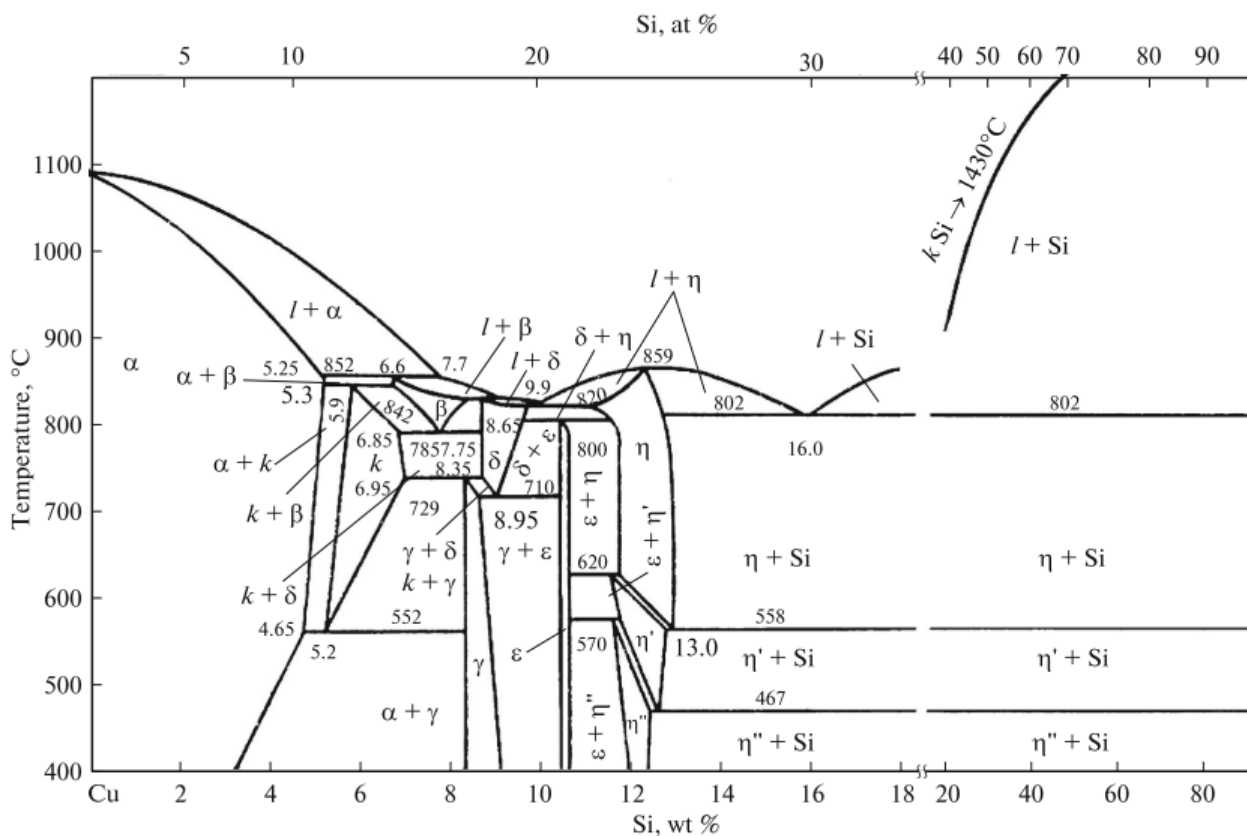


Рисунок 9. Фазовая диаграмма системы медь-кремний [112].

Представленная фазовая диаграмма имеет достаточно сложный вид. Отчасти, это объясняется различиями в относительной растворимости меди и кремния. Растворимость меди в кремнии крайне мала (0,5 ат. %) при 200 °С), в то время как растворимость кремния в меди может достигать 15%. Диффузия кремния в медь при этом очень медленная, а меди в кремний – наоборот [113].

Закономерности образования этих фаз были изучены в работе [111]. Авторы исследовали превращения в слоях кремния толщиной ~100 нм, на который осаждали медь в количестве, необходимом для получения силицидов определенного состава. При таком способе нанесения меди на кремний, при содержании кремния 25 ат. % реакция кремния и меди с образованием Cu_3Si идёт при 150-200 °С. При содержании кремния <25 ат. % и по достижении 300 °С начинаются процессы образования других фаз и их взаимодействие друг с другом. В результате, авторы пришли к следующим выводам:

- Даже при низком содержании кремния (<25 ат. %, необходимых для получения Cu_3Si) первым образующимся соединением является Cu_3Si (η'' см. Рисунок 9);
- При избытке меди η'' -фаза начинает с ней реагировать с образованием γ -фазы (Cu_5Si), в которой содержится 17-18 ат. % кремния;
- При содержании кремния ~20 ат. % возможно появление ε -фазы ($\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$), которая образуется при взаимодействии η'' - и γ -фаз;
- k -фаза появляется только при температурах $>555^\circ\text{C}$ из γ -фазы и при содержании кремния 10-17 ат. % (см. Рисунок 9). Таким образом, описанные выше превращения можно выразить следующей схемой (Рисунок 10).

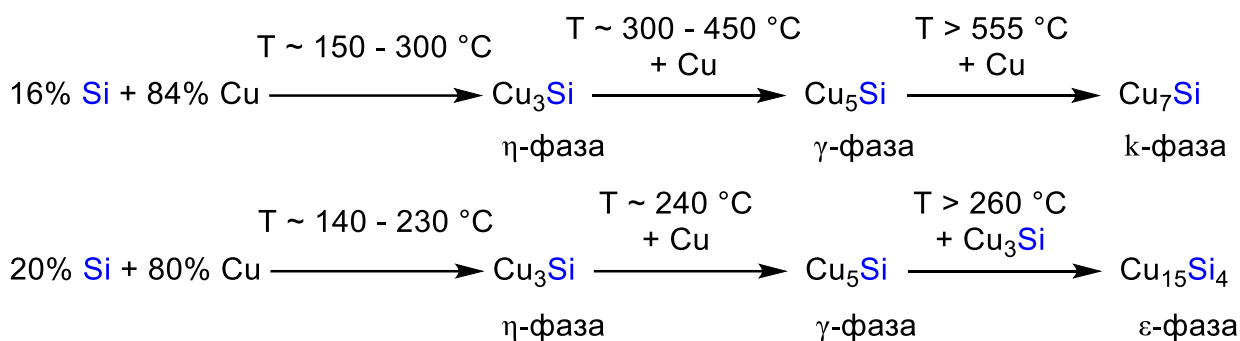


Рисунок 10. Последовательность превращений в ходе твердофазной реакции кремния и меди.

Впоследствии была изучена возможность получения нанопористых силицидных плёнок посредством отжига и последующего травления трёхслойной системы Si (50 нм) - Cu (200 нм) - Si (50 нм), в которой авторы предполагают следующую последовательность превращений (Рисунок 11) [114].

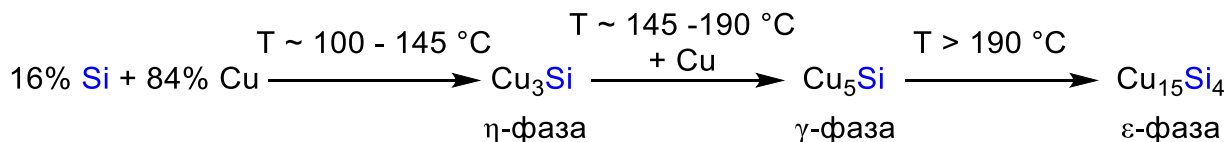


Рисунок 11. Последовательность превращений в ходе твердофазной реакции кремния и меди [114].

Правые границы диапазонов температуры соответствуют не максимальной конверсии предыдущей фазы в последующую, а температуре начала образования последующей фазы. Иными словами, эта температура соответствует накоплению предыдущей фазы в количестве, достаточном для того, чтобы она стала матрицей для образования последующей. То есть при содержании Si 16%, а Cu 84% достижение 450 °C не означает, что весь Cu_3Si перешел в Cu_5Si . Это означает, что при 450 °C и выше уже может начать образовываться фаза Cu_5Si (Рисунок 10).

Следует отметить, что данные работ Stolt с сотр. [111] и Buchin с сотр. [114] не согласуются между собой. Причины уже обсуждались выше: такие системы чрезвычайно чувствительны к условиям осуществления процесса. Часть условий приведена выше, а в работе [113] дополнительно показана зависимость результата от последовательности нанесения слоёв (Рисунок 12, *слева*). Так, найдено, что при нанесении кремния на медь образуется резкая граница (Рисунок 12, *справа, снизу*) без поверхностного градиента концентраций. На такой границе появление Cu_3Si затруднено и начинается только при температуре от 200 °C. При нанесении меди на слой кремния образуется область градиента концентраций, в которой образование зародышей Cu_3Si протекает намного легче (Рисунок 12, *справа, сверху*).

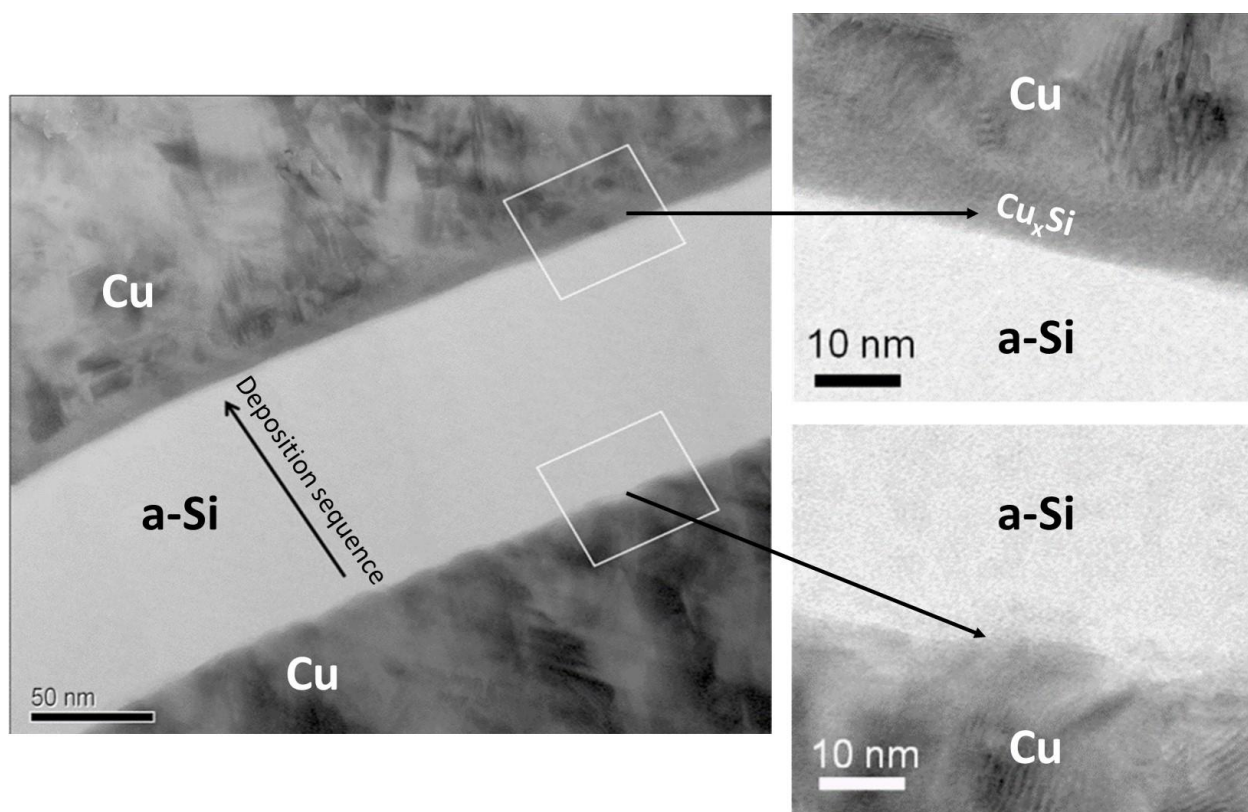


Рисунок 12. СЭМ-фотографии – влияние последовательности нанесения элемента на характер границы раздела фаз [113]. Общая фотография слоёв (слева); приближение соответствующего участка (справа), на котором виден результат нанесения меди на кремний (образование интерметаллида) (справа, сверху). На участке (справа, снизу) последовательность нанесения была обратной, поэтому образования интерметаллидов не наблюдалось.

Ещё один наглядный пример зависимости результата взаимодействия силицидов различного состава от условий можно найти в статье [115]. Были исследованы продукты восстановления различных кремнийсодержащих соединений (SiH_4 , EtSiH_3 , BuSiH_3) на $\text{Cu}/\text{Cu}_5\text{Si}$ прекурсорах при $500\text{ }^\circ\text{C}$ как в присутствии водорода, так и в его отсутствие. Авторы обнаружили, что в зависимости от условий проведения процесса образуются либо наностержни η' - Cu_3Si , либо наноленты η'' - Cu_3Si , либо γ - Cu_5Si в виде нанопроволоки.

Авторы [116] получили практически чистый Cu_3Si и использовали его в синтезе трихлорсилана (ТХС). Интерметаллид был приготовлен путём механического перетирания в ступке тонкодисперсных кремния и меди с последующим прокаливанием в атмосфере аргона при $1050\text{ }^\circ\text{C}$. На основе результатов фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа был

сделан вывод о том, что Cu_3Si образуется на поверхности частиц кремния и превращается в $\text{Cu}_{6,69}\text{Si}$, который, по мнению авторов, является активным поверхностным центром реакции (Схема 14).

Схема 14



В качестве доказательства авторы приводят данные физико-химического исследования контактных масс. В пробах, отобранных в моменты наибольшей активности КМ (высокая конверсия кремния и селективность по ТХС) была обнаружена фаза $\text{Cu}_{6,69}\text{Si}$ в небольшом количестве.

Ещё одна работа тех же авторов [117] посвящена прямому синтезу триметоксисилана из метанола и кремния. В данном случае был использован катализатор на основе смеси CuCl и Cu_2O . Сравнивая контактные массы, приготовленные в различных условиях с использованием данного катализатора, авторы пришли к несколько другой цепочке реакций, приводящих к образованию активного центра $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ (Схема 15).

Схема 15

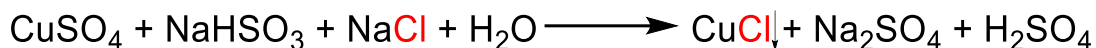


С нашей точки зрения, причинно-следственная конструкция последних двух работ непротиворечива. Исходя из написанного выше, более обогащённые медью фазы образуются из Cu_3Si , то есть он является своеобразной матрицей, в которой возможен рост других фаз. В ходе прямого синтеза выделяется нульвалентная медь, которая при попадании в области, богатые Cu_3Si , способна взаимодействовать с последним, образуя силициды с большим содержанием меди. Этим также можно объяснить отмеченное авторами уменьшение количества выделяющейся свободной меди в процессе реакции.

Таким образом, условия приготовления КМ крайне важны для последующего прямого синтеза алкоксисиланов. Взаимодействие кремния с медью в разных условиях может приводить к получению силицидов разного состава. Это дополнительно затрудняет установление химического состава и природы активных центров реакции, хотя на данный момент основным источником активности по-прежнему следует считать Cu_3Si .

2.2.4. Влияние типа и концентрации используемого катализатора

Наиболее часто используемым катализатором реакции прямого синтеза алкоксисиланов является хлорид меди (I). Установлено [104; 118; 119], что на его каталитическую активность влияет размер частиц, кристалличность, метод синтеза. Сравнение [118] коммерчески доступного и свежеприготовленного лабораторным способом CuCl показало, что при использовании лабораторного, структурированного (по данным СЭМ), мелкодисперсного, наноразмерного CuCl , полученного «мокрым» способом [120] (Схема 16), скорость реакции Si с EtOH выше, чем при использовании коммерческого CuCl , полученного «сухим» методом путем сжигания меди в атмосфере хлора. Оптимальная температура получения CuCl мокрым методом составляет 45°C , при этом полученный CuCl имеет размеры частиц менее 80 нм, большую площадь поверхности, больший общий и средний размеры пор, чем CuCl , полученный сухим методом [121]. При содержании CuCl , полученного «мокрым» способом, 5% в КМ достигнута высокая селективность (98%) по триэтоксисилану, а конверсия кремния составила 95%. Увеличение количества хлорида меди до 10% уменьшает селективность по триэтоксисилану. Обнаружение CuCl на поверхности частиц кремния после проведения реакции свидетельствует о том, что в большой концентрации CuCl ингибирует образование меди в процессе синтеза, располагаясь на поверхности частиц кремния.



При проведении реакции в реакторе с неподвижным твердым слоем селективность по триэтоксисилану снижается от ~100% до 94% при уменьшении количества катализатора от 5% до 2.5%. Конверсия кремния составила 83%, 90%, 95% и 93% при содержании CuCl 2.5%, 5%, 10% и 20%, соответственно [122]. Такая же тенденция – снижение селективности образования триалкоксисилана и снижение конверсии кремния при уменьшении количества катализатора в КМ от 10% до 1%, наблюдается и в случае метанола [84].

В литературе представлены противоречивые данные по скорости этой реакции. При увеличении количества катализатора возрастает число образующихся активных центров на поверхности кремния и, следовательно, увеличивается скорость реакции. При повышении концентрации катализатора от 5% до 15% зафиксировано увеличение площади поверхности КМ и увеличение количества адсорбированного на ней метанола [123]. При увеличении количества катализатора от 0.5% до 12% отмечено постепенное увеличение максимума скорости реакции [92; 122]. В других исследованиях найдено, что скорость образования триэтоксисилана в реакторе с неподвижным твердым слоем для разного содержания CuCl (2.5%, 5%, 10% и 15%) различается незначительно, постоянно увеличиваясь в течение 6 часов [102].

При содержании CuCl 10% было отмечено наличие индукционного периода в ходе прямого синтеза (Рисунок 13), появление которого объяснили протеканием последовательных реакций при взаимодействии CuCl с Si (Схема 17) [118].

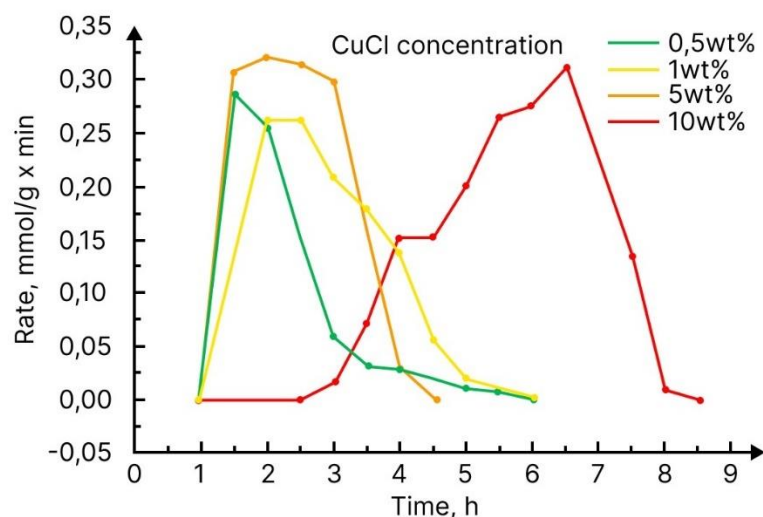
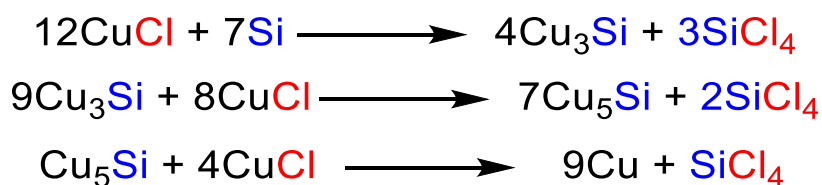


Рисунок 13. Влияние концентрации CuCl на скорость прямого синтеза [118].

Схема 17



В присутствии избытка CuCl η-фаза Cu₃Si трансформируется в менее активную Cu₅Si, и время образования активного сайта реакции увеличивается. Отметим, что такое объяснение согласуется с вышеописанной трактовкой процессов [116; 117].

Cu(0) выделяется вследствие дезактивации активных центров [92], как показано на Рисунок 14.

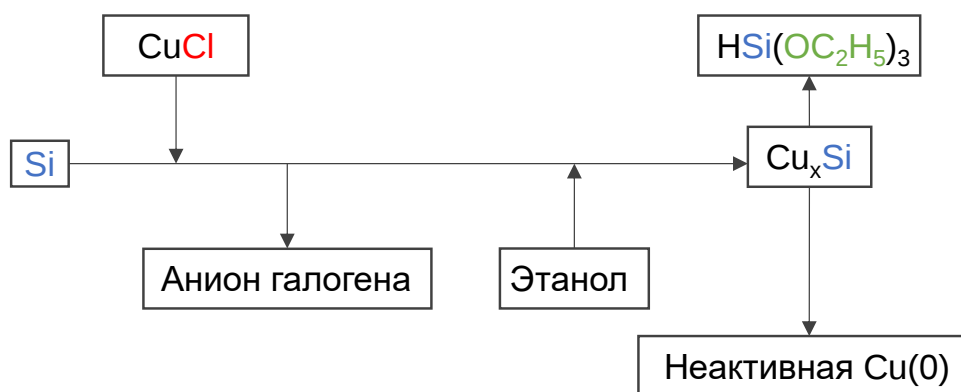


Рисунок 14. Схема образования неактивной Cu(0) [92].

Использование CuCl в качестве катализатора влечет за собой образование хлорсодержащих продуктов, загрязняющих окружающую среду. Чтобы избежать их образования, в качестве катализаторов реакции прямого синтеза были исследованы другие соединения меди. Так, показано, что каталитическая активность снижается в ряду CuCl , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , Cu_2O , CuSO_4 , что отражается на скорости реакции (Рисунок 15) [102].

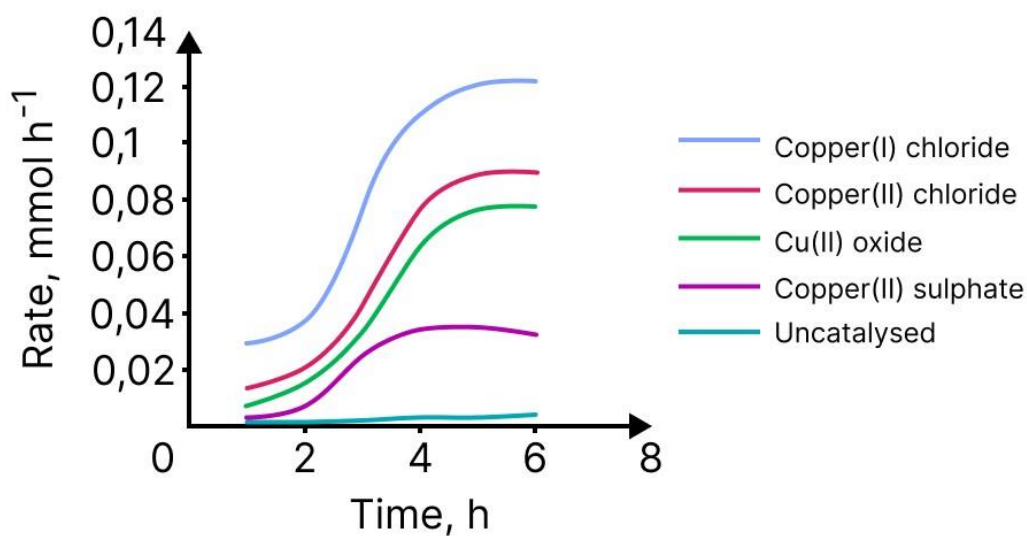


Рисунок 15. Сравнение скорости реакций, катализируемых различными соединениями меди [102].

При тестировании ряда соединений меди(II) было найдено, что в ряду: оксалат, формиат, фталат, оксид и ацетат конверсия кремния составляет 1%, 11%, 23%, 50% и 82% соответственно при селективности по триметоксисилану 0%, 9%, 21%, 57% и 8% соответственно. Лучший результат получен для Cu_2O : конверсия кремния – 82%, селективность – 19%. Для сравнения, при использовании CuCl в этих условиях конверсия составляла 88%, селективность по триметоксисилану – 98%. Другие соединения – тиоцианат меди (I), сульфат меди (II), гидроксокарбонат меди (II), нитрат меди (II), – не проявили никакой каталитической активности [124].

Кроме приведенных выше примеров, использование значительного числа катализаторов на основе меди представлено в патентной литературе [65; 66; 125; 126].

Эффективность использования $\text{Cu}(\text{OH})_2$ продемонстрирована на примере синтеза триэтоксисиланов и их высших гомологов [123].

Таким образом, выбор типа катализатора и его содержание в контактной массе значительно влияет на ход процесса прямого синтеза алкоксисиланов. Наиболее распространённым катализатором является хлорид меди(I). Тем не менее, различные источники CuCl , например, коммерческий или полученный в лаборатории, порой оказывают различное воздействие на реакцию кремния со спиртом. Эти данные необходимо учитывать при сравнении между собой других факторов, например, температуры или способа проведения процесса.

2.2.5. Использование различных добавок (промоторов) в составе КМ

Современные контактные массы для производства органохлорсиланов содержат промоторы. Два из них – Zn и Sn – всегда присутствуют в КМ. Механизм влияния промоторов на процесс ПСХ не менее сложен, чем основной механизм прямого синтеза. Влияние промотирующих добавок на ПСХ описано в ряде работ [90; 127; 128], а также подробно описано в обзоре [24]. Здесь же мы затронем лишь ключевые моменты влияния промоторов на ПСХ, которые, по нашему мнению, могут стать ключом к пониманию путей образования метилалкоксисиланов при реакции КМ с органическими прекурсорами.

Использование промоторов в ПСА не так хорошо освещено в литературе, как для ПСХ. Kareem с сотр. [123] выяснили, что добавление Al , Sn , ZnCl_2 или CaCl_2 благоприятно сказывается на основных параметрах процесса прямого синтеза. При этом в указанном ряду эффективность добавки уменьшается слева направо. Авторам патента [120] также удалось достичь хороших результатов при добавлении в КМ алюминия. По-видимому, роль

добавок различных металлов и их соединений в КМ весьма схожа с описанным выше эффектом примесей в техническом кремнии. Тем не менее, сравнение влияния рассмотренных добавок в этом ряду не совсем корректно. Это связано с разным механизмом действия различных элементов на процесс прямого синтеза. Например, добавки алюминия и кальция в КМ для ПСХ повышают селективность по алкилсодержащим хлорсиланам [99]. Кроме того, большое значение имеет массовое содержание промоторов в КМ. Так, цинк и алюминий добавляют в количестве 100-5000 и 500-4000 ppm соответственно. Добавление олова свыше определённого количества (от 100 до нескольких тысяч ppm в зависимости от технологии и способа приготовления КМ) приводит к отравлению КМ [129]. Более точные цифры оптимальных загрузок добавок, как правило, являются коммерческой тайной.

Остановимся на наиболее важных, с нашей точки зрения, промоторах – Zn и Sn. В обзорной статье [127] данные промоторы относят к разным типам в соответствии с принципом их действия в процессе прямого синтеза. Цинк добавляют в относительно больших количествах (0.05-1 % масс.). Его введение снижает энергию активации реакции КМ и метилхлорида. В то же время олово добавляют в КМ в количестве 300-1000 ppm. Его добавка не приводит к снижению энергии активации ПСХ. Олово концентрируется на КМ в местах протекания реакции (активных центрах) ПСХ. Высказано предположение, что Sn мигрирует к границам зерен в фазе Cu-Si и вызывает образование трещин на поверхности раздела, что приводит к возникновению дополнительных активных центров реакции [127]. При этом олово было обнаружено только на поверхности КМ [130], т.е. оно не диффундирует в объем кремния. Соответственно, в большом количестве олово может экранировать активные центры реакции, что приводит к отравлению КМ. Еще одной примечательной особенностью олова является его способность стабилизировать метильные радикалы. Показано, что следствием этого является уменьшение селективности по SiH-содержащим продуктам, которые

образуются в процессе ПСХ наряду с метилхлорсиланами [131]. Наибольший интерес вызывает совместное влияние промоторов на реакцию ПСХ. В работе [130] удалось показать синергетический эффект Zn и Sn в реакции КМ и метилхлорида. Результаты экспериментов показали, что присутствие Zn в КМ способствует образованию интерметаллида Cu_3Si . В то же время Sn способствует расходу Cu_3Si . Таким образом, при совместном использовании цинка и олова (что, собственно, и имеет место в промышленности) возникает баланс между образованием и расходом Cu_3Si . Это, в свою очередь, способствует поддержанию высокой активности КМ на протяжении всего синтеза и замыканию каталитического цикла.

2.2.6. Сореагенты (промоторы), вводимые с потоком реагентов в процессе реакции

Помимо добавления промоторов к КМ до реакции, можно также вводить различные органические соединения и в процессе прямого синтеза. И если первый вариант больше используется для ПСХ, то в работах по ПСА исследуют оба варианта активации.

Интересное влияние на процесс прямого синтеза оказывают органогалогениды [92; 132; 133]. Так, предварительная термическая обработка КМ в потоке MeCl увеличивает селективность по триметоксисилану с 56% до 84% при сравнении с КМ, предварительно прогретой без добавления MeCl , при этом конверсия кремния также возрастает с 66% до 84% [132]. Введение же алкилгалогенидов непосредственно в ходе реакции крайне благотворно сказывается на селективности по триалкоксисилану, повышая ее практически до 100%. Okamoto с соавт. [84] выяснили, что этот эффект вызван отравлением $\text{Cu}(0)$, являющейся катализатором перехода триалкоксисилана в тетраалкоксисилан, органогалогенидом. Похожих результатов удалось достичь и при использовании тиофена [82].

Примечательное влияние на процесс прямого синтеза оказывает плавиковая кислота, вводимая в смеси с этанолом в течении всей реакции. В

частности показано, что под её влиянием неактивная $\text{Cu}(0)$ вновь возвращается в каталитический цикл [92] (Рисунок 16).

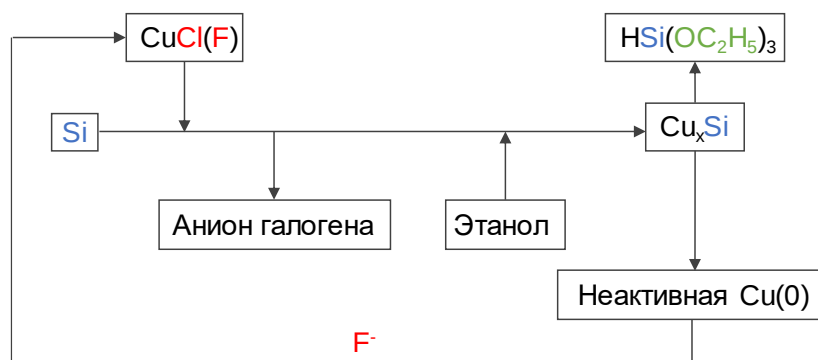


Рисунок 16. Регенерация дезактивированной меди под действием фторид-аниона [92].

Нульвалентная медь образуется в результате дезактивации активных центров. Таким образом, введение HF позволяет избежать уменьшения количества активных центров в контактной массе, что заметно увеличивает скорость реакции и конверсию кремния.

Из вышесказанного следует, что введение различных промотирующих добавок может значительно влиять на основные параметры процесса прямого синтеза алкоксисиланов. Все добавки можно разделить на две категории: вводимые до реакции в контактную массу и вводимые непосредственно в ходе процесса. Роль первых схожа с ролью примесей в техническом кремнии. Вторые же оказывают влияние на катализатор, отравляя дезактивированную медь, либо возвращая ее в каталитический цикл.

Вопрос о промотирующих добавках может оказаться ключевым для получения органоалкоксисиланов. Как будет показано ниже, промотирующие добавки играют решающую роль при активации органического прекурсора, необходимого для образования Si-C связи.

2.2.7. Технологические особенности проведения процесса

Оставшиеся два пункта являются вершиной «пирамиды» факторов, влияющих на процесс прямого синтеза алкоксисиланов. Возможно, с этим связана описанная ниже противоречивая ситуация, складывающаяся вокруг

этого вопроса. Способы проведения прямого синтеза алкоксисиланов можно разделить на два основных типа: жидкофазный и газофазный.

Большинство из рассмотренных выше исследований относятся ко второму типу. Связано это прежде всего с тем, что исследователи отдают предпочтение именно этому способу. Так, например, лишь в шестой части найденных в рецензируемых журналах публикаций описан жидкофазный вариант проведения прямого синтеза. В то же время в патентной литературе, нацеленной на промышленное применение, наблюдается обратная ситуация. Из 25 найденных патентов [65–67; 120; 125; 126; 132; 134–149] 24 приходится на жидкофазный способ, в 7 из которых приводится непосредственно технологическая схема процесса. Так, например, в патенте США [66] использован емкостной реактор (Рисунок 17).

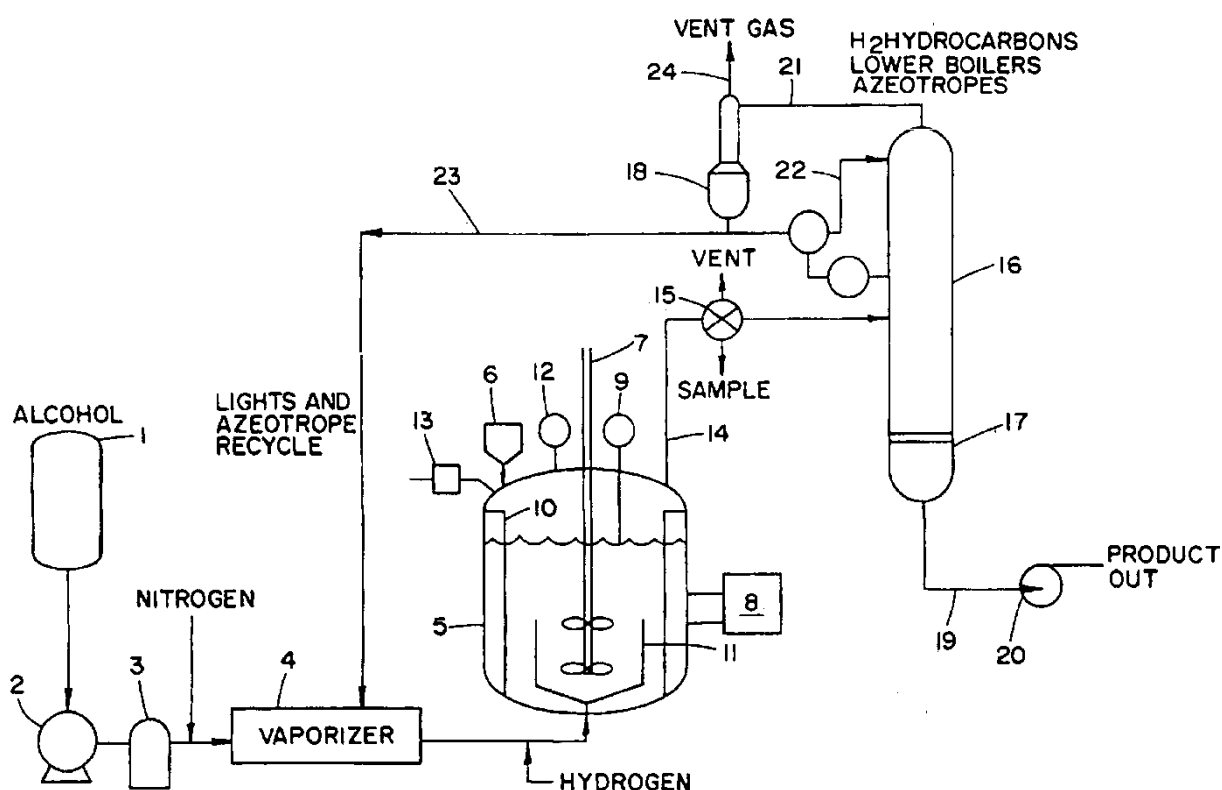


Рисунок 17. Технологическая схема жидкофазного процесса прямого синтеза алкоксисиланов [66].

Подача спирта в емкостной реактор 5, снабженный механической мешалкой 7, осуществляется насосом 2 через испаритель 4, спирт поступает в

нижнюю часть реактора 5, содержащего контактную массу, диспергированную в высококипящем растворителе в присутствии поверхностно-активных веществ, контролирующих пенообразование. Продукты реакции вместе с непрореагировавшим спиртом, попадают в дистилляционную колонну 16. Отделенный от смеси спирт вновь возвращается в реакцию.

Принципиального отличия описанной технологической схемы от схем, представленных в других патентах, нет. В качестве высококипящих растворителей, как правило, используют растворители торговых марок Therminol 59, Therminol 60, Therminol 66, Dowtherm HT, Marlotherm S, Marlotherm L, представляющие собой алкилароматические соединения. Следует отметить, что присутствие растворителя значительно осложняет процесс получения алкоксисиланов, т.к. после проведения прямого синтеза требуется его регенерация с отделением от побочных силикатных продуктов и отработанной КМ [135; 150]. Усложняет задачу и необходимость введения ПАВов для контроля пенообразования. Все эти проблемы отсутствуют при использовании газофазного способа проведения реакции. Результаты, полученные в работах, описывающих этот подход, не уступают, а часто и превосходят результаты жидкофазной технологии. Тем не менее, эти способы едва ли поддаются корректному сравнению. Причиной этого, как уже было сказано, является множество факторов, лежащих в основании «пирамиды». Изменение одного фактора влечет за собой изменение всего процесса. Из этого следует, что сравнение двух основных способов проведения прямого синтеза алкоксисиланов требует, чтобы другие перечисленные выше факторы оставались неизменными. Кроме того, некоторые особенности описанных процессов просто не освещены. Например, известно, что прямой синтез органохлорсиланов является экзотермической реакцией ($\Delta H = -37.7$ ккал/моль на одну молекулу CH_3Cl) [127]. С этим связаны большие трудности при конструировании реакторов с псевдооживленным слоем, в которых проводят

ПСХ. При проектировании такого аппарата нужно обеспечить теплообмен, при этом теплообменники не должны нарушать гидродинамику процесса. Реакция ПСА также экзотермическая, однако расчетные термодинамические значения в литературе практически отсутствуют. Исходя из данных, найденных в источнике [151], реакция кремния с метанолом также обладает значительным тепловым эффектом ($\Delta H = -58.81$ ккал/моль) [151].

Соответственно, при проведении реакции в среде теплоносителя данный фактор является несущественным, т.к. тепло отводится теплоносителем. В то же время при проведении реакции в неподвижном слое тепловой эффект может иметь решающее значение. Саморазогрев слоя КМ может приводить к побочным процессам, таким как пиролиз органического прекурсора, конденсация алкоксисиланов. При масштабировании также возникают проблемы с режимом реакции, а также с износом оборудования.

Вероятно, именно поэтому в патентной литературе, более близкой к практическому применению данных процессов, предпочтение отдают жидкофазному способу синтеза триалкоксисиланов. Действительно, при жидкофазном подходе теплообмен обеспечивается дисперсионной средой, а низкая производительность аппаратов нивелируется сравнительно небольшим спросом на триалкоксисиланы.

Таким образом, жидкофазный процесс предпочтителен при масштабировании, поскольку потребность в три- и тетраалкоксисиланах несопоставима с потребностью в диметилдихлорсилане. Соответственно, развивать более интенсивные процессы не имеет смысла. Однако при реализации прямого синтеза диметилдиалкоксисилана ситуация изменится. Поэтому путь развития жидкофазного метода в отношении синтеза алкокси- и органоалкоксисиланов, скорее всего, является тупиковым.

Разработку жидкофазного варианта прямого синтеза можно считать завершенной, но бесперспективной для синтеза диалкилдиалкоксисиланов.

Следовательно, важно проследить, какими способами можно нивелировать недостатки газофазного метода. Выше мы уже упоминали то, что введение алкилхлоридов улучшает селективность по триалкоксисилану. Кроме того, при грамотном аппаратном оформлении удастся контролировать интенсивность ПСА [102], однако примеров масштабирования газофазного метода в литературе не найдено. Из рассмотренных примеров лишь в одной работе был использован реактор с псевдооживленным слоем [92]. Загрузка КМ составляла ~60 г, однако авторы не описали технологические аспекты проведения реакции. В то же время в большинстве работ, рассмотренных в обзоре, загрузка КМ составляет от сотни миллиграммов до нескольких граммов.

2.2.8. Температура проведения процесса

Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на процесс прямого синтеза алкоксисиланов, является температура. Однако отделить влияние температуры от влияния других факторов довольно сложно. Можно предположить, например, что различие в типе используемых кремния и хлорида меди, а также условий их предварительной подготовки, может затруднить корректное определение влияния температуры.

Это предположение подтверждается двумя описанными ниже исследованиями, в которых эксперимент проводили без использования растворителя (газофазный вариант). В первой работе [101] показано, что при повышении температуры от 473 до 543 К скорость реакции заметно возрастает (Рисунок 18).

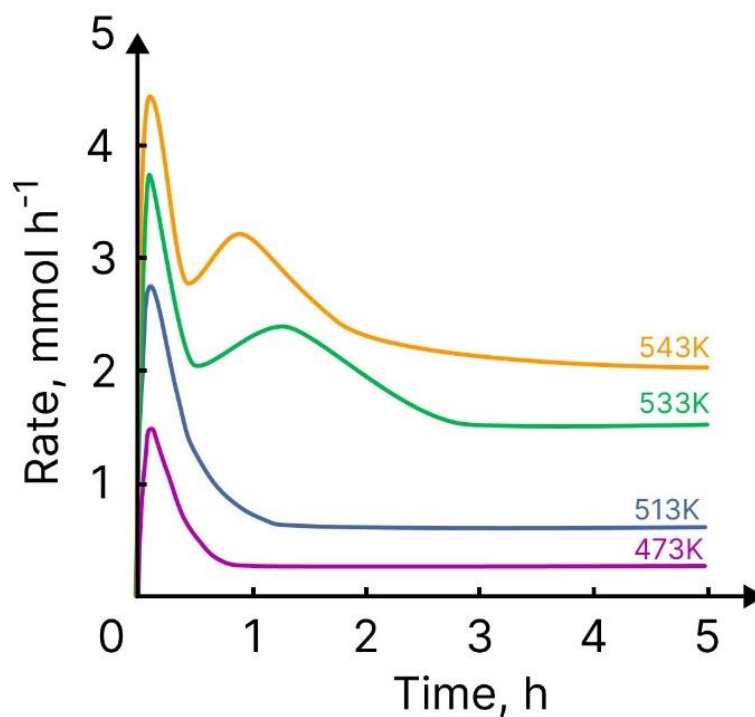


Рисунок 18. Зависимость скорости образования метоксисиланов в ходе реакции от температуры [101].

То же происходит и с конверсией кремния (Рисунок 19), которая при температуре 543 К достигает максимального значения (~91%). Стоит отметить, что селективность по триметоксисилану остается практически 100% на протяжении всего процесса.

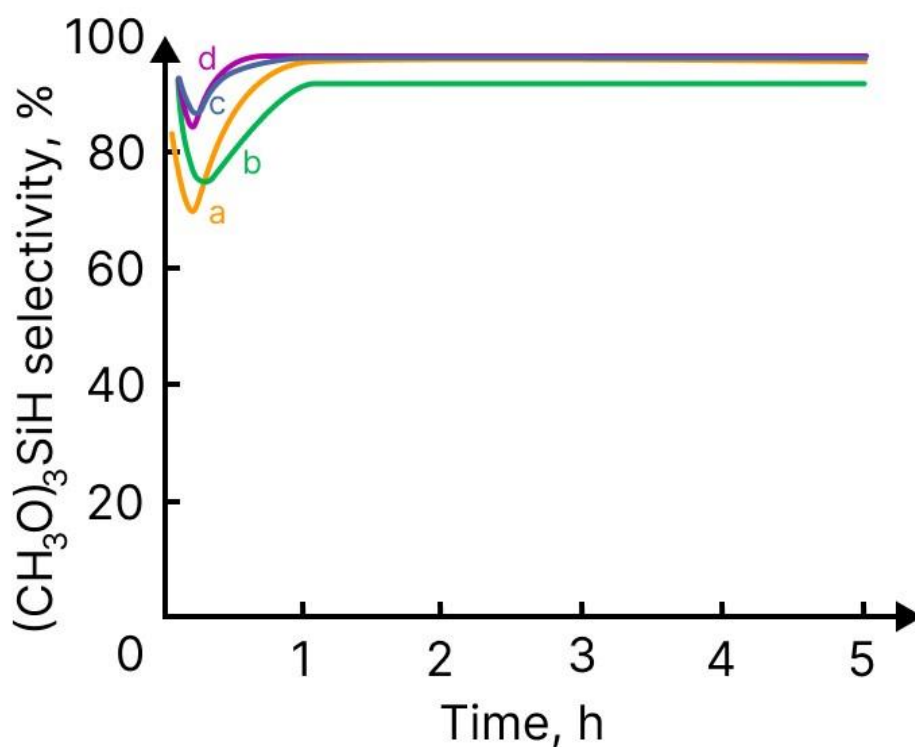
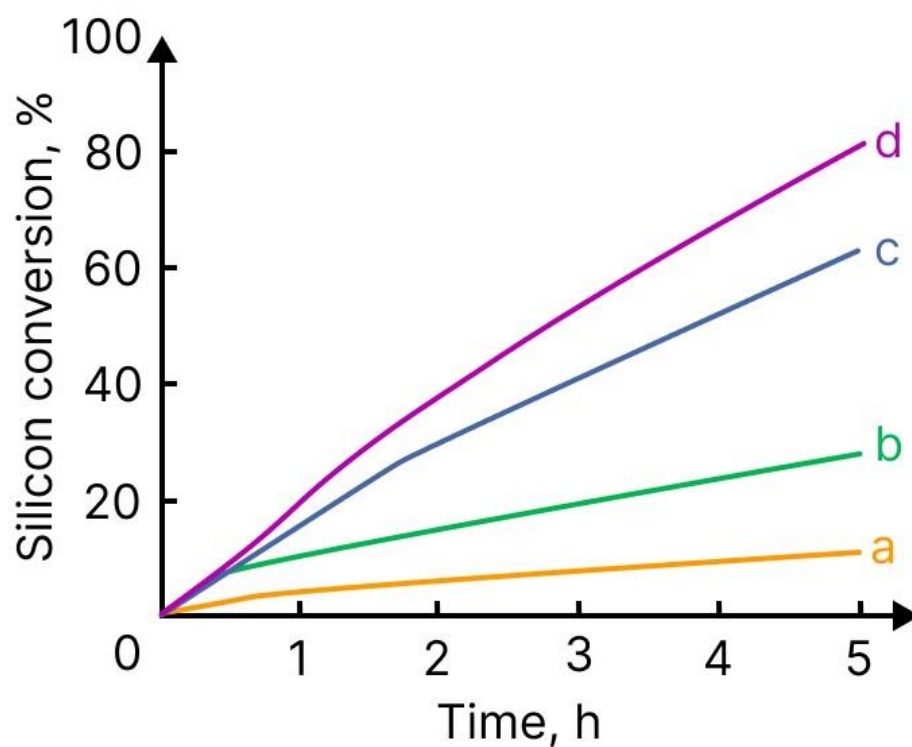


Рисунок 19. Зависимость конверсии кремния и селективности по триметоксисилану в ходе реакции от температуры: 473 К (a), 513 К (b), 533 К (c), 543 К (d) [101].

Результаты исследований авторов второй работы [123] приведены в Таблица 1.

Таблица 1. Результаты исследования влияния температуры на состав продуктов прямого синтеза метоксисиланов [123].

T, °C	Состав газовой фазы (об.%)					
	MeOH	H ₂	H ₂ CO	CO	(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si
250	23	21	18	9	17	12
300	19	24	11	8	23	15
350	13	27	9	6	27	18

Во всем диапазоне температур селективность по триметоксисилану остается на уровне 60%. При этом при переходе от 250 к 350 °C содержание кремнийсодержащих продуктов увеличивается. По-видимому, выводы не согласуются друг с другом вследствие того, что не учитывались другие обстоятельства, влияющие на ход процесса.

Результаты единственной работы [152] с использованием жидкофазного варианта, в которой рассмотрен вопрос о влиянии температуры, приведены в Таблица 2.

Таблица 2. Влияние температуры на выход и селективность метоксисиланов при проведении процесса прямого синтеза в жидкофазном варианте [152].

№	Т, °С	Состав полученной смеси			Конверсия MeOH, %	Селективность по (MeO) ₃ SiH, %
		Содержание, % (ммоль)				
		MeOH	(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si		
1	200	15	73 (267)	9 (26)	73	91
2	240	0,3	79 (311)	16 (51)	92	86
3	280	-	71 (280)	25 (79)	93	80
4	320	-	63 (253)	31 (100)	94	72

*Условия реакций: MeOH (1.238 моль), кремний брали в большом избытке (10 моль); состав КМ: 90% Si, 9.5% Cu, 0.5% CuCl;

Из Таблица 2 видно, что повышение температуры приводит к увеличению выхода кремнийсодержащих продуктов, в то же время селективность по триметоксисилану снижается. Большинство работ, в которых описан жидкофазный вариант проведения процесса, является патентами, поэтому данные о влиянии температуры на прямой синтез весьма условны и призваны охватить наиболее широкий интервал с целью защиты патентных прав.

Из всего вышеизложенного можно сделать вывод, что, несмотря на значительные успехи в прямом синтезе три- и тетраалкоксисиланов, исследование этого метода далеко от описания полной картины и выбора оптимальных условий его реализации. На сегодняшний день невозможно выбрать даже оптимальный вариант проведения процесса (жидкофазный или газофазный).

2.3. Способы активации ПСА путём физических воздействий

Кроме введения различных промоторов на стадии предварительной подготовки в КМ или добавления различных сореагентов к органическому прекурсор, изучено влияние различных физических воздействий, таких как излучение, механоактивация, повышенное давление на основные параметры реакции прямого синтеза алкоксисиланов.

2.3.1. Использование излучения

Существуют примеры использования микроволнового излучения в реакции ПСА. При проведении реакции кремния с этанолом при 190 °С в жидкофазном реакторе в среде Marlotherm SH в условиях микроволнового облучения (мощность излучателя 335-1000 Ватт) достигнута селективность по триэтоксисилану, близкая к 100%, при конверсии кремния до 95% [143]. Однако, как правило, под воздействием микроволнового излучения реакции необходимо проводить в среде полярного теплоносителя, взаимодействующего с микроволновым полем. В противном случае полярности среды не хватит для нагрева реактора до необходимой температуры. Marlotherm SH не является полярным растворителем, что ставит под сомнение достоверность представленных в патенте данных.

Таким образом, на сегодняшний день нельзя с уверенностью говорить о существенной роли электромагнитного излучения на процесс ПСА, что ставит под сомнение перспективность его использования для получения органоалкоксисиланов.

2.3.2. *Механохимический способ*

Механохимия зарекомендовала себя как мощный инструмент воздействия на гетерогенные процессы [153–160]. Действительно, множество примеров проведения ПСХ свидетельствует о том, что дисперсность кремния оказывает существенное влияние на все характеристики процесса. При этом чем больше площадь поверхности исходного кремния, тем интенсивнее и селективнее протекает ПСХ. Очевидно, что тонкое измельчение в ходе самой реакции будет благотворно сказываться на характеристиках прямого синтеза.

В работе [161] авторы применили роторный реактор с шарами. Фактически, такой реактор можно считать аналогом шаровой мельницы. К сожалению, хороших результатов реакции кремния и этанола достигнуто не было. Вероятно, в шаровой мельнице не удастся достичь необходимого энергетического воздействия на кремний для его активации.

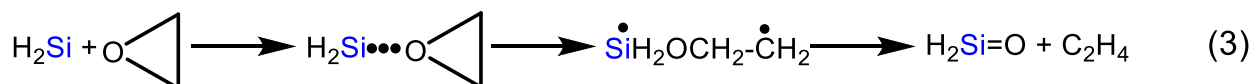
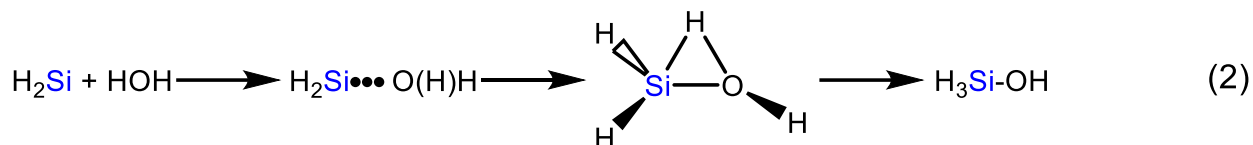
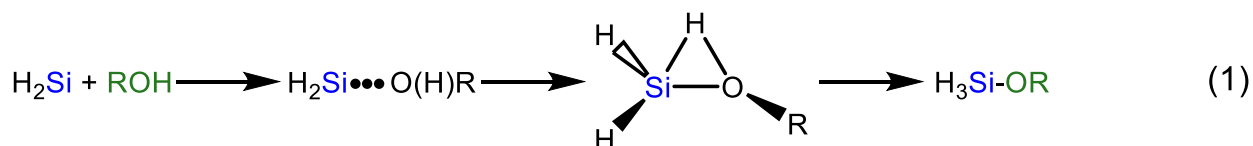
В отличие от предыдущего примера, авторам работы [162] удалось не только успешно применить механоактивацию для прямого синтеза алкоксисиланов, но и снизить температуру реакции до 40 °С. При значительном (31% мол.) содержании меди в КМ максимальный выход тетраметоксисилана составил 51% в реакции Si с метанолом и около 30% тетраэтоксисилана при реакции Si с этанолом.

2.3.3. *Высокое давление*

Исследование влияния высокого (т.е. превышающего атмосферное) давления на эффективность прямого синтеза алкоксисиланов обусловлено принятым в настоящее время механизмом этой реакции, который предполагает взаимодействие кремниевых сайтов на поверхности КМ, имеющих силиленовый характер. Учитывая гетерогенность данного процесса, логично предположить, что повышение давления увеличит концентрацию газообразного прекурсора на поверхности КМ. Это должно, по меньшей мере, привести к возрастанию скорости реакции. Такое предположение находит

подтверждение в работах [64; 83]. Возрастание скорости реакции при увеличении давления было также отмечено в работе [163].

Поскольку первой стадией реакции является нуклеофильное взаимодействие неподеленной пары О-электронов участвующего в реакции спирта со свободной р-орбиталью силиленоподобной частицы на поверхности кремния с первоначальным образованием промежуточного комплекса $\text{Si}\cdots\text{O}<$, логично рассмотреть известные результаты исследований мономерного силилена SiH_2 с кислородсодержащими субстратами в газовой фазе. Так, квантово-химические расчеты взаимодействия SiH_2 со спиртами показали (Схема 18, реакция 1), что для промежуточно экзотермически образующегося комплекса $\text{H}_2\text{Si}\cdots\text{O}(\text{H})\text{R}$ в случае метанола ($\text{R} = \text{Me}$, $\Delta E = -75,6$ кДж/моль) и этанола ($\text{R} = \text{Et}$, $\Delta E = -78,6$ кДж/моль) предпочтительным является образование алкоксисилана $\text{H}_3\text{Si-OR}$, соответствующее направлению 1,2-водородного сдвига, проходящее через энергетический барьер 13 кДж/моль и 9 кДж/моль соответственно, с экзотермичностью $\Delta E = -304$ кДж/моль и $\Delta E = -306$ кДж/моль соответственно. В случае воды (Схема 18, реакция 2) для экзотермически образующегося промежуточного комплекса $\text{H}_2\text{Si}\cdots\text{OH}_2$ ($\Delta E = -53,3$ кДж/моль) энергетически равновероятными являются как 1,2-водородный сдвиг с образованием силанола ($\Delta E = -294$ кДж/моль), так и выделение водорода с образованием гидроксисилилена ($\Delta E = -112$ кДж/моль).



Для системы $\text{SiH}_2 + \text{Me}_2\text{O}$, имеющей относительно глубокий энергетический колодец для первоначально образующегося ассоциативного комплекса $\text{H}_2\text{Si} \cdots \text{O}(\text{CH}_3)_2$ ($\Delta E = -84$ кДж/моль), энергетический барьер миграции Me-группы от O к Si довольно высок ($\Delta E = -193.3$ кДж/моль) и потому этот процесс маловероятен [164]. Экспериментальные исследования реакций силилена с диметиловым эфиром [165] и циклическими эфирами – оксираном, оксетаном и тетрагидрофураном в газовой фазе [166] показали, что константа скорости реакции, приводящей к комплексу кислота Льюиса – основание Льюиса, зависит от давления и температуры, что согласуется с квантово-химическими расчетами. Продукты же, детектируемые в реакциях, не являются продуктом миграции радикала от O к Si. При повышении давления константа скорости реакции увеличивается. В реакции SiH_2 с оксираном (Схема 18, реакция 3) зафиксировано образование этилена, что согласуется с расчетами, показывающими, что образование $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ и C_2H_4 сильно экзотермично ($\Delta E = -61.8$ ккал/моль) [167].

Экспериментальное исследование кинетики реакций силиленов (SiMe_2 , SiPh_2 , SiMe_2Ph) со спиртами показало, что реакция O-H внедрения диалкил- и диарилсилиленов в спирты протекает с первоначальным образованием комплекса силилен-спирт (кислота Льюиса-основание Льюиса), превращение которого в алкоксисилан происходит с катализируемым второй молекулой спирта переносом протона от O к Si (Рисунок 20а) [168]. Взаимодействие Ph_2Si

с простейшим алкоксисиланом MeOSiMe_3 приводит к продукту внедрения в связь $\text{Me}_3\text{Si-O}$ с выходом 54%, образование которого проходит по двухстадийному механизму через первоначальное образование комплекса $\text{Ph}_2\text{Si}\cdots\text{OMeSiMe}_3$ с последующей миграцией SiMe_3 группы (Рисунок 20b). Внедрение атома кремния в связь C-O авторами не зафиксировано.

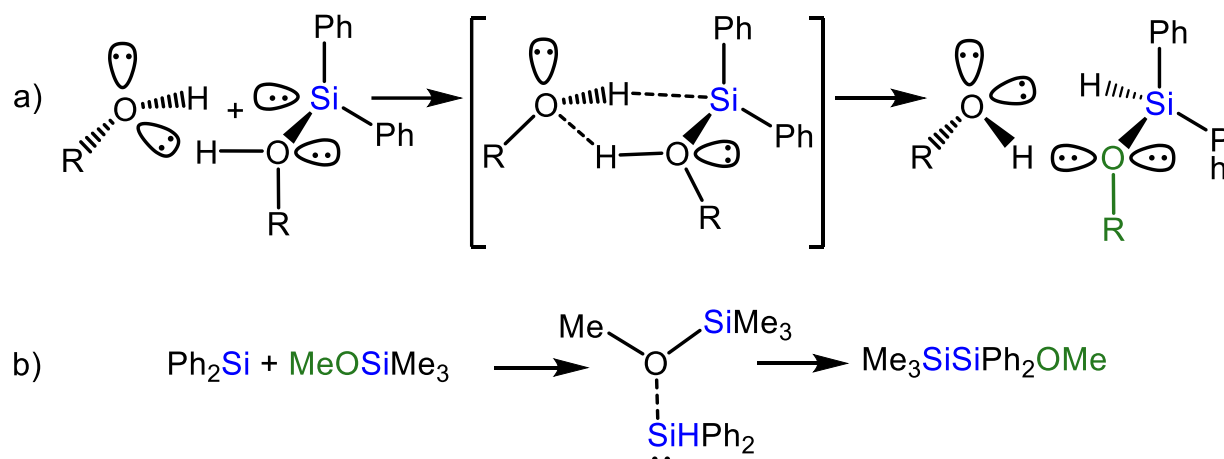


Рисунок 20. Каталитическая трансформация первоначально образующегося комплекса $\text{Ph}_2\text{Si}\cdots\text{O(H)R}$ в алкоксисилан действием второй молекулы спирта (a); продукт реакции фотолитически генерируемого Ph_2Si с MeOSiMe_3 (b). [168]

Таким образом, экспериментальные исследования и теоретические расчеты реакций силиленов с кислородсодержащими субстратами демонстрируют безбарьерное образование ассоциативного комплекса и зависимость константы скорости последующей реакции от давления. Учитывая это и полагая, что механизм реакции кремния со спиртом схож с аналогичной реакцией для силиленов, стоит ожидать аналогичной зависимости и ускорения реакции при повышении давления.

К настоящему времени опубликовано немного работ, посвященных изучению прямого синтеза при повышенном давлении. Запатентован метод получения алкилалкоксисиланов на основе реакции кремния с метанолом в автоклаве при давлении до 60 атм и температуре 250 °С в присутствии каталитических количеств карбоксилатов щелочных металлов. Данный подход позволяет получить до 9% метилтриметоксисилана из расчета на

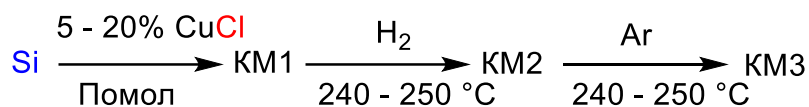
тетраметоксисилан при общем выходе 43% [169]. Катализ карбоксилатами щелочных металлов оказался благоприятен и для получения тетраалкоксисиланов с селективностью до 95% в автоклаве при нагревании до 200 °С и автогенном давлении до 22 атм [170; 171] при полном отсутствии продуктов со связью Si-C. Union Carbide Corporation запатентовала процесс для получения алкилсиликатов [172] в автоклаве при использовании смеси спиртов MeOH/EtOH и K₂CO₃ как катализатора, образование всех пяти ожидаемых продуктов было зафиксировано методами ГЖХ, однако конверсия кремния не превышала 40%.

При проведении реакции кремния со спиртами в автоклаве при автогенном давлении показано, что основными выделяемыми продуктами в реакции с первичными спиртами ROH (R= Me, Et, Prⁿ, Buⁿ, Buⁱ, EtOCH₂CH₂) являются тетраалкоксисиланы с выходом 59-86% при конверсии кремния до 90% [173]. Основной примесью в случае метанола является гексаметоксидисилоксан (MeO)₃SiOSi(OMe)₃ с селективностью до 18%. Для этанола, кроме основного продукта тетраэтоксисилана (ТЭОС) с содержанием в смеси до 90%, зафиксированы силоксаны со связью Si-H, тогда как для изопропанола основным выделенным продуктом является HSi(OPrⁱ)₃ с содержанием в смеси до 67%. Для циклогексанола и BuⁱOH были зафиксированы лишь продукты дегидратации спирта с небольшим выходом. Newton и Rochow ранее показали [63], что в проведенной при атмосферном давлении в жидкофазном реакторе реакции кремния с PrⁿOH образуется HSi(OPrⁿ)₃ с выходом <11% из расчета на вступивший в реакцию спирт, а с BuⁿOH и CH₃OCH₂CH₂OH продукты отсутствуют. Получение алкоксисиланов с хорошими выходами при хорошей конверсии кремния в автоклаве свидетельствует о положительном влиянии давления на протекание взаимодействия кремния со спиртом.

2.3.4. Активация водородом

Активация КМ током водорода перед проведением ПСХ известна давно [11]. Вместе с тем, примеров использования активации КМ водородом в ПСА не так много. Наиболее подробно этот процесс исследован в работе Н.Ю. Адонина с соавт. [74]. Подготовку КМ осуществляли последовательностью стадий (Схема 19).

Схема 19



Порошки кремния и хлорида меди смешивали в необходимых пропорциях, затем измельчали (KM1). После этого через смесь КМ в высокотемпературном растворителе пропускали водород при температуре 240-250 °С (KM2). После этого смесь также прогревали уже в токе аргона (KM3).

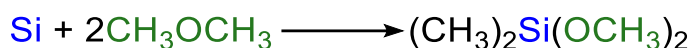
По мнению авторов, водород необходим для очистки поверхности кремния от кислорода. Последний может находиться в виде адсорбированного газа или быть химически связан с кремнием. Концентрация водорода на границе раздела кристаллитов кремния приводит к их разрушению. Это вызывает увеличение удельной поверхности кремния. Однако адсорбция водорода на поверхности кремния оказывает и негативное влияние: водород вытесняет медь из поверхностных фаз, вызывая ее сегрегацию на поверхности кремния и образование наночастиц металлической меди, покрытых хлором. Таким образом, сорбированный водород может замедлять поверхностную диффузию меди в кремний. Поэтому стадия прогрева КМ в аргоне необходима, поскольку она приводит к удалению сорбированного водорода из кремния. Исследование убедительно обосновано данными таких методов, как сканирование электронным микроскопом с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС), рентгеновская фотоэлектронная

спектроскопия (РФЭС) и рентгенофазовый анализ (РФА), а также изучением протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS).

2.4. Перспективы получения органоалкоксисиланов

Итак, ПСА три- и тетраалкоксисиланов в целом дает представление о характере протекания данного процесса. В самом первом приближении идеальным прекурсором для получения органоалкоксисиланов прямым синтезом является диметиловый эфир (ДМЭ) (Схема 20).

Схема 20



Однако осуществить такой синтез крайне непросто. Первая очевидная причина – инертность простого эфира или какого-либо другого органического прекурсора (ОП) по отношению к кремнию. Действительно, если сравнивать алкилхлориды и простые эфиры, последние – химически крайне инертны. В работах [151] проведены компьютерные расчеты термодинамических параметров процесса получения метилалкоксисиланов из различных органических прекурсоров.

Из полученных данных следует, что термодинамических препятствий для образования метилалкоксисиланов нет. Энергии Гиббса имеют отрицательное значение для реакций как со спиртами, так и с простыми эфирами. Этот факт неудивителен, т.к. энергия связи Si-O значительно выше энергий связей в простых эфирах (SiO – 445 кДж/моль, CO – 358 кДж/моль [174]). Соответственно, главной задачей химиков в данной области является поиск активаторов C-O-C связи, причем таких, чтобы при этом реакция протекала на поверхности КМ с образованием поверхностных частиц со связями Si-O-C и Si-C. В противном случае в ходе превращения простых эфиров возможно образование широкого спектра продуктов: от простейших молекул (H₂, H₂O, CO, CO₂ и CH₄), низших олефинов, метанола, этанола,

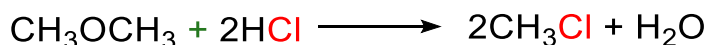
метилацетата, до замещенных моно- и полиароматических углеводородов [175–178]. Однако, значимые результаты по получению метилметоксисиланов из ДМЭ и КМ на сегодняшний день отсутствуют.

2.4.1. Использование простых эфиров

Первые попытки исключить хлор из процесса получения органоалкоксисиланов появились практически сразу после разработки процесса прямого синтеза органохлорсиланов. Первые опыты в рамках данной темы проводил Rochow [20], который одним из первых описал протекание реакции кремния с метанолом и этанолом. Однако быстро стало понятно, что реакции со спиртами не приводят к образованию алкилсодержащих продуктов в заметных количествах [63]. Поэтому все последующие усилия были направлены на поиск других бесхлорных органических прекурсоров и способов их активации в реакции прямого синтеза. Очевидно, что наиболее атом-экономичными и экономически целесообразными прекурсорами являются простые эфиры.

Реакцию кремния с диалкиловыми эфирами в присутствии HCl также впервые изучил и запатентовал Rochow [179]. Аналогичный процесс представлен в работе [180]. Однако таким способом получают органохлорсиланы, что делало данный способ достаточно бесперспективным. По мнению авторов патента [181] образования органоалкоксисиланов в данном случае не происходит из-за протекания следующей реакции (Схема 21).

Схема 21

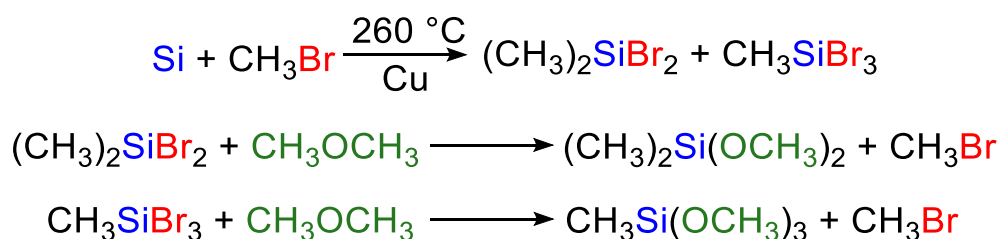


В 1951 году появился патен, в котором описана реакция алкильных и арильных эфиров с кремнием в вертикальной трубе при атмосферном давлении и температуре ~400 °С. В качестве катализатора использовали медь и серебро. Данный способ был бы весьма привлекательным, но при его

воспроизведении выяснилось, что он не приводит к образованию кремнийорганических продуктов [182].

В 1978 году в США был получен патент [97], описывающий автоклавный процесс, в рамках которого реакция идёт при температуре от 200 до 300 °С в присутствии каталитических количеств хлор- или бромсодержащих соединений (галогениды металлов, галогеноводороды, галогеносиланы и силоксаны, органогалогениды). Отмечено, что наибольшую эффективность показал метилбромид. Данный способ можно представить в виде следующей последовательности реакций (Схема 22).

Схема 22



Основные недостатки этого метода включают низкую скорость реакции и использование автоклава, который позволяет осуществлять только периодический процесс. Через несколько лет была предпринята попытка интенсифицировать этот процесс и сделать его непрерывным [181]. Однако, несмотря на заметное усовершенствование процесса [183], он не получил промышленного развития. Главная причина состоит в использовании алкилгалогенида для получения продуктов в виде циклических или линейных олигомерных органосилоксанов. Кроме того, наличие заметных количеств галогенсодержащих примесей создавало некоторые сложности.

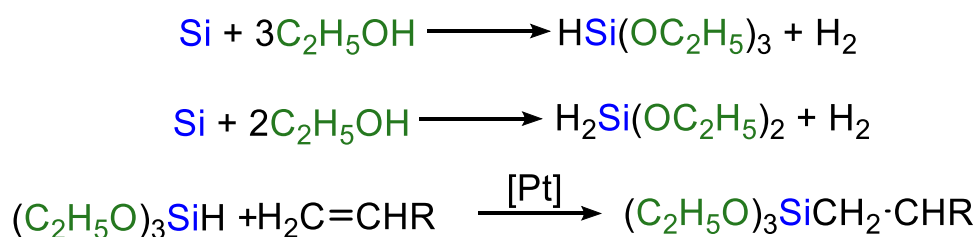
Таким образом, активация простой эфирной связи и дальнейшее взаимодействие эфира с КМ представляет крайне сложную задачу, о чем свидетельствует отсутствие заметного количества научных статей на эту тему в рецензируемых журналах. Все данные о прямом синтезе

метилалкоксисиланов отражены в патентах, что говорит о чисто эмпирических подходах к решению проблемы.

2.4.2. Другие прекурсоры

Реакция гидросилилирования этилена трихлорсиланом в присутствии платинового катализатора известна с 1946 года [184]. Исходя из этого, вполне закономерно было совместить данную реакцию со спиртовым прямым синтезом. Впервые это было осуществлено в патенте (Схема 23) [185].

Схема 23



Помимо платинового катализатора гидросилилирования, был также использован пентакарбонил железа. Кроме описанного выше процесса, в том же патенте упоминаются и другие реакции с ненасыщенными соединениями, например, с ацетиленом и аллилацетатом в аналогичных условиях, с бензолом в присутствии трифторида бора (кислоты Льюиса).

В 1994 г. Okamoto и сотр. [84] опубликовали статью, в которой в рамках исследования прямого синтеза алкоксисиланов был предложен механизм их образования через промежуточные силилены. В последующей работе [82] был получен метилдиметоксисилан с селективностью 22% при конверсии кремния ~40%. Авторы предположили, что образование $\text{MeSiH}(\text{OMe})_2$ возможно благодаря взаимодействию метанола с металлической медью, в ходе которого образуется металлоорганическое соединение VI (Рисунок 21).

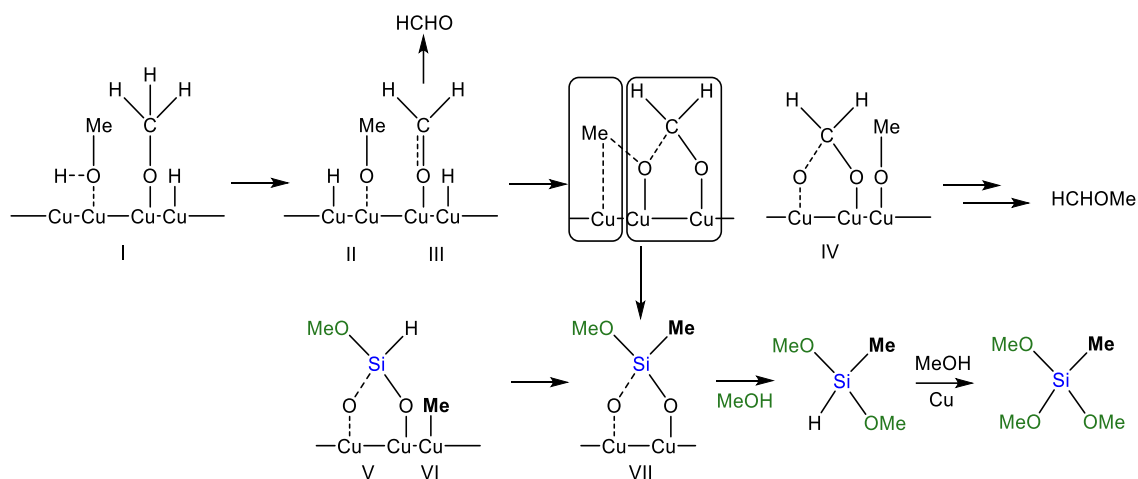
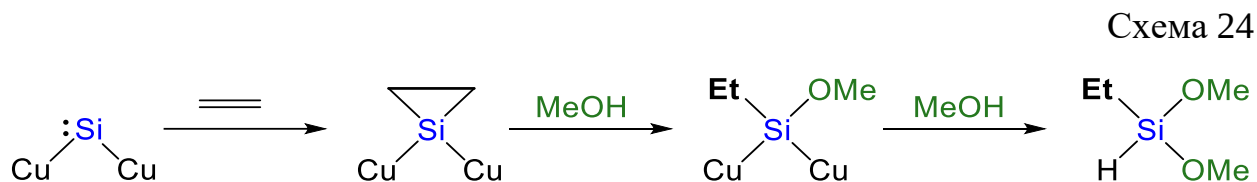


Рисунок 21. Предполагаемый механизм образования $\text{MeSiH}(\text{OMe})_2$ [82].

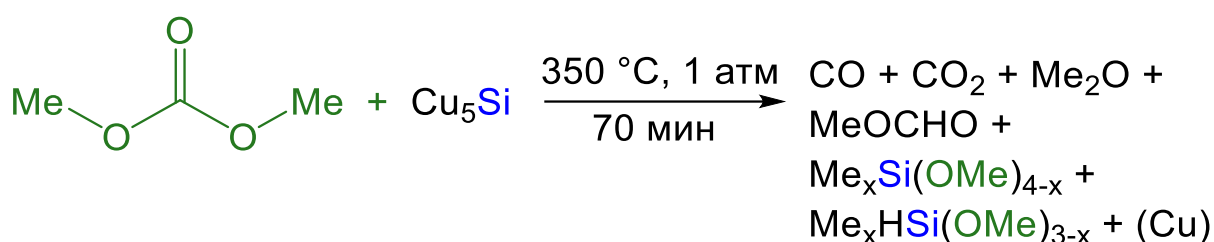
Ранее, в разделе 2.1.3 уже упоминались работы [82–84], в которых было сделано предположение о силиленовой природе активных меднокремниевых центров и проведены реакции с карбеновыми ловушками. Те же авторы изучили взаимодействие кремния со смесью метанол/этилен в проточном реакторе под давлением (Схема 24) [83]. Им удалось получить этилдиметоксисилан с селективностью 33% при конверсии кремния ~60%.



И наконец подход, представленный недавно в статье [47] и патенте [186], заключается в использовании диметилкарбоната (ДМК) в качестве как метилирующего, так и метоксилирующего агента.

Диметилкарбонат – «зеленый» аналог органогалогенида, который с успехом применяется для алкилирования и алкоксилирования органических соединений [187; 188].

Реакции проводили в реакторе с неподвижным слоем. В качестве источника кремния был использован силицид меди Cu_5Si при 350 °С (Схема 25).



Авторы показали, что ключевую роль в образовании метилалкоксисиланов играет добавка олова. В данной работе [47] использовали SnCl_2 (Таблица 3).

Таблица 3. Селективность реакции ДМК с силицидом меди по различным продуктам [47].

Алкоксисилан	Источник кремния			
	Непромотированный Cu_5Si	Промотированный Cu_5Si , добавка:		
		Ti	Ni	Sn
	Селективность по алкоксисиланам, %			
Me_3SiOMe	0.3	2.2	0.0	8.8
Me_2HSiOMe	5.4	13.4	7.9	12.4
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$	14.6	33.7	20.5	69.4
$\text{MeSi}(\text{OMe})_3$	38.9	29.2	35.7	9.4
$\text{Si}(\text{OMe})_4$	40.8	21.4	35.9	0.0

Из данных таблицы видно, что именно добавка олова приводит к максимальной селективности по $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$.

Согласно механизму, предложенному авторами статьи, процесс начинается с обогащения поверхности КМ оловом (Рисунок 22). Далее ДМК диссоциативно хемосорбируется на обогащенной оловом поверхности, что приводит к образованию поверхностных соединений со связями $-\text{Me}$ и $-\text{OSOOMe}$. Поверхностные карбоксильные эфиры менее стабильны, чем метиловые простые эфиры, поэтому быстро декарбоксилируются с образованием метокси-частицы ($-\text{OMe}$), высвобождая CO_2 в паровую фазу. Оказавшись на поверхности КМ, группы $-\text{Me}$ и $-\text{OMe}$ могут мигрировать на Si с образованием силиленовых промежуточных соединений. При выделении продуктов реакции поверхность КМ теряет кремний, поверхностная концентрация которого восстанавливается за счёт его постепенной диффузии

из объема КМ к поверхности. Однако из-за высокой температуры данного процесса, одновременно с образованием целевых продуктов происходит разложение реагентов и промежуточных продуктов, что ведёт к постепенному закоксовыванию поверхности КМ и потере активности.

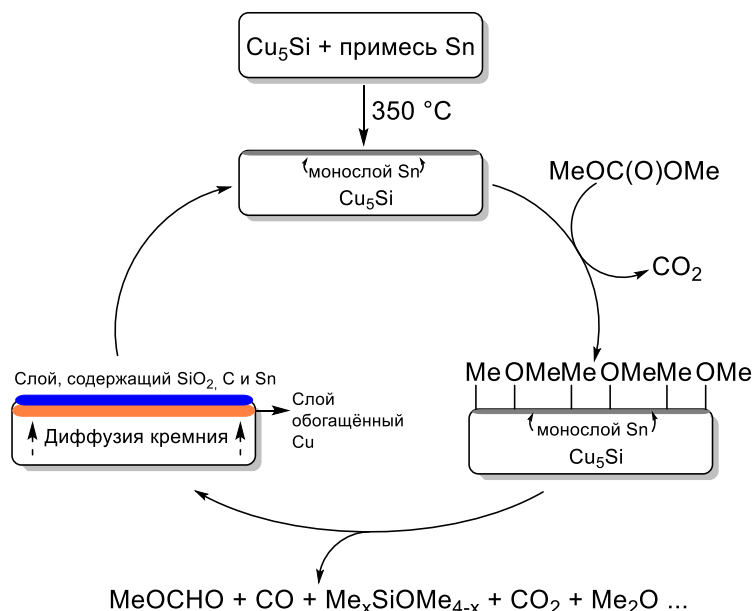


Рисунок 22. Предполагаемый механизм прямого синтеза из ДМК и Cu_5Si [47].

Описанное направление на сегодняшний день представляется наиболее перспективным, несмотря на ряд недостатков, присущих конкретно данному исполнению. Исследования находятся на самой начальной стадии. Так, в работе [47] не приведены значения конверсии Si в Cu_5Si , а по приведённым данным можно рассчитать, что было получено всего 1-2 мг смеси продуктов. Кроме того, использование данного силицида также не имеет промышленных перспектив, т.к. в нем содержится лишь 8 %масс. кремния. Основным результатом этой статьи, имеющий большое значение для дальнейших исследований, заключается именно в использовании олова в качестве добавки, определяющей возможность образования органоалкоксисиланов.

Условия реакции Cu_5Si с ДМК также довольно жесткие (350°C). Если в случае метилхлорида такая температура приемлема, то для диметилкарбоната ее нужно снизить хотя бы до 300°C . Это связано с тем, что при $T > 300^\circ\text{C}$ начинается самопроизвольное разложение ДМК, что приводит к

значительному снижению производительности процесса и появлению большого количества побочных продуктов.

В ещё одном патенте тех же авторов [189] утверждается, что аналогичные продукты можно получить при использовании смеси диоксида углерода с простыми эфирами на различных контактных массах и чистых интерметаллидах. К сожалению, авторы не приводят ни ссылок, ни каких-либо значимых экспериментальных подтверждений.

2.5. Получение диметилкарбоната

В свете описанных выше результатов, ДМК, по-видимому, является наиболее подходящим прекурсором для получения метилметоксисиланов прямым синтезом с точки зрения реакционной способности.

В настоящий момент мировой рынок ДМК оценивают в 1.1 млрд долларов с прогнозом роста до 1.6 млрд долларов к 2027 г [190]. Согласно данному прогнозу, объем производства ДМК в Азиатско-Тихоокеанском регионе к 2028 г. превысит 200 тысяч тонн [191]. Методы синтеза ДМК [192] показаны на Рисунок 23.

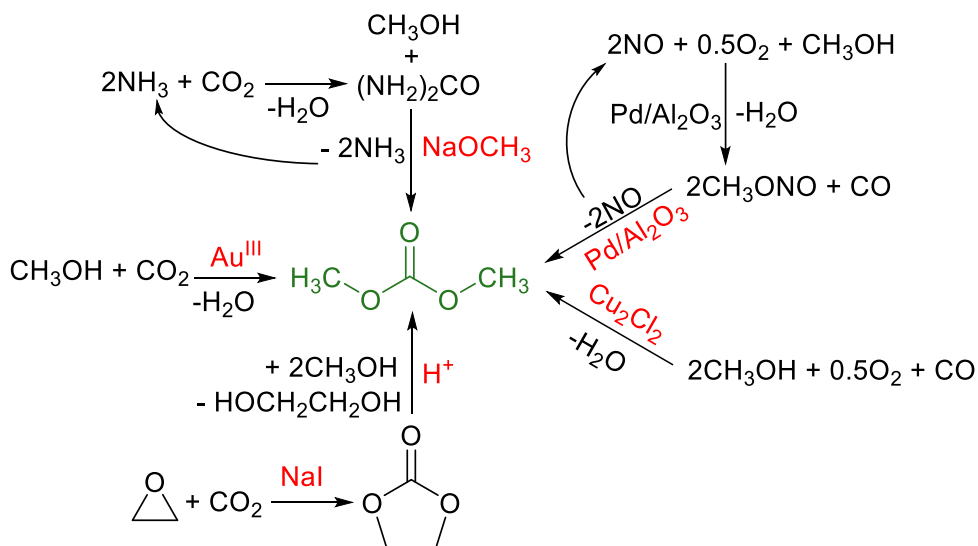


Рисунок 23. Современные методы получения ДМК [192].

Традиционным методом синтеза диалкилкарбонатов является процесс алкоксилирования фосгена [193]. Так, для получения диэтилкарбоната (ДЭК)

газообразный фосген пропускают через кипящий этиловый спирт. Продуктом реакции является ДЭК и хлороводород. Процесс проводят при большом избытке этанола (2.5-4.0 экв.) без катализатора. Для получения товарного продукта реакционную массу направляют на дистилляцию с выделением непрореагировавшего этанола и хлороводорода. Выход ДЭК из расчета на фосген близок к количественному (>95%). В случае метоксилирования фосгена необходимо применение катализатора (NaOH) и более сложное аппаратное оформление процесса, поэтому ДМК часто получают переэтерификацией других карбонатов (например, этиленкарбоната) или же окислительным карбонилированием метанола. Кроме того, перспективным направлением исследований в этой области является прямой синтез ДМК из метанола и CO_2 [194; 195], однако данный метод до сих пор не получил промышленной реализации.

Метод окислительного карбонилирования метанола активно применяют в промышленности, начиная с 1984 г [196]. Этот путь считается более современным и экологически безопасным по сравнению с традиционным фосгенным методом; процесс проводят в присутствии гомогенного катализатора Cu_2Cl_2 при 120-130 °С и повышенном давлении (Рисунок 23). Схема протекающих реакций показана на Рисунок 24. В этих условиях метанол практически количественно превращается в ДМК, в то время как селективность превращения СО стремится к 80%, побочными продуктами реакции являются метилхлорид, ДМЭ и CO_2 . Дальнейшее развитие технологии связано с переходом к гетерогенным катализаторам; основные типы разрабатываемых систем рассмотрены в обзоре [197]. Чаще всего применяют различные медьсодержащие катализаторы на различных носителях: FAU (цеолит структурного типа FAU (faujasite)), $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, MFI (цеолит структурного типа MFI (mordenite framework inverted)), MOR (цеолит структурного типа MOR (mordenite)), MWW (цеолит структурного типа MWW); $\text{CuCl}_2\text{-PdCl}_2/\text{AC}$ (активированный уголь) и др. Созданные

катализаторы характеризуются довольно высокой активностью и селективностью по ДМК в процессе окислительного карбонилирования метанола и позволяют получать ДМК с выходами ~10-20% за проход в проточном реакционном аппарате.

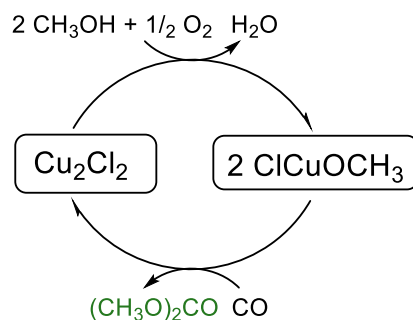
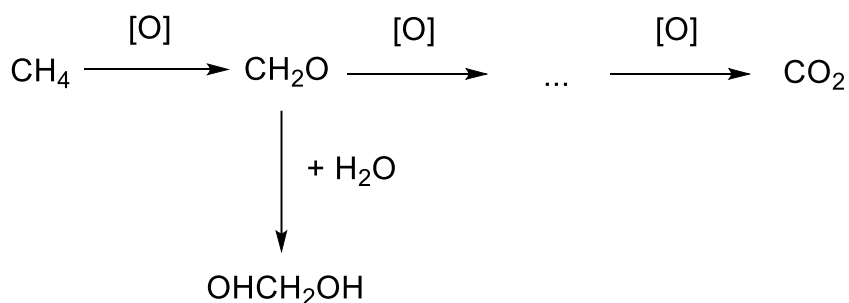


Рисунок 24. Схема получения ДМК окислительным карбонилированием метанола в присутствии Cu_2Cl_2 .

Отдельно стоит упомянуть о возможности получения ДМК из ДМЭ. В работе [198] показана принципиальная возможность образования ДМК из ДМЭ и изучены термодинамические параметры системы для моделирования реакционных аппаратов. При изучении процесса декарбоксилирования ДМК в присутствии Zn-FAU было установлено, что реакция декарбоксилирования действительно является обратимой и может быть использована для химического связывания CO_2 с образованием ДМК, однако её скорость значительно ниже, чем скорость разложения ДМК в тех же условиях [199]. Данные обстоятельства вызваны крайне неблагоприятной термодинамикой процесса взаимодействия CO_2 и ДМЭ. В то же время в ряде работ проблема неблагоприятной термодинамики процесса решается за счет последовательного превращения продукта в более энергетически выгодный. Ярким примером, в котором термодинамические ограничения системы снимаются подобным образом, является случай парциального восстановления CO до формальдегида [200; 201]. В обычных условиях данная реакция приводит к образованию метанола и CH_4 , однако при проведении процесса в водной среде формальдегид, который является «Боденштейновским» интермедиатом в маршруте восстановления, связывается с водой с

образованием в качестве аддукта термодинамически разрешенного продукта – метиленгликоля. В результате может быть получен товарный формалин, а путем дегидратации метиленгликоля можно синтезировать газообразный формальдегид (Схема 26).

Схема 26



Учитывая высокую активность медьсодержащих каталитических систем в процессе получения ДМК из метанола, СО и O₂, можно предполагать, что КМ, используемая для прямого синтеза органоалкоксисиланов может обладать некоторой каталитической активностью по отношению к карбоксилированию ДМЭ с образованием ДМК. В таком случае путь активации ДМЭ с образованием более реакционноспособного ОП может ускорить процесс образования органоалкоксисиланов, что, в свою очередь, требует более детального экспериментального исследования всего направления в комплексе.

2.6. Активация молекулы диметилового эфира

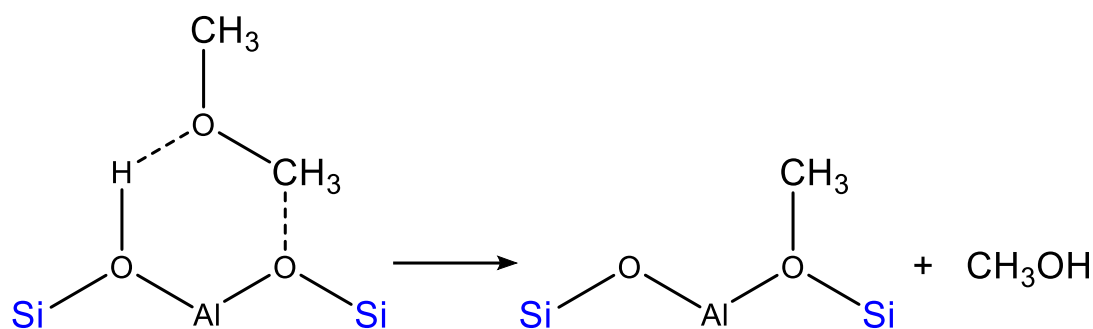
Вернемся к идеальному прекурсор: наибольший интерес с точки зрения использования в качестве сырья для прямого синтеза метилалкоксисиланов представляет диметиловый эфир. Повышенный интерес к этому сырью вызван возникшими перед человечеством экологическими вызовами, которые побуждают искать альтернативные нефтяным источники энергии и сырья для химической технологии [202; 203]. Во-первых, в качестве традиционного прекурсора для получения ДМЭ применяют синтез-газ, а процесс ведут или из синтез-газа напрямую, или через образование метанола [204; 205].

Перспективным является процесс с использованием CO_2 [206], который позволяет использовать в качестве сырья различные отходы и биомассу, попутно решая проблему эмиссии и улавливания углекислого газа. Во-вторых, физико-химические свойства ДМЭ благоприятствуют его применению в качестве доступного и экологичного топлива для дизельных двигателей внутреннего сгорания [204; 205], перспективного жидкого органического носителя водорода [207] и эффективного экстрагента [208; 209]. При сгорании топлива на основе ДМЭ, произведенного из CO_2 или из биомассы, не происходит выделения дополнительных количеств CO_2 , что делает углеродный след такого топлива минимальным.

Химические свойства ДМЭ не позволяют рассматривать его в качестве удобного прекурсора в органической химии, однако использование современных катализаторов позволяет успешно применять его как сырье во многих нефтехимических процессах, в основном в качестве алкилирующего агента. Так, в настоящее время активно исследуются процессы получения олефинов [210–212], моторных топлив и индивидуальных углеводородов [176; 213–215], формальдегида [216; 217], этанола и метилацетата [177; 178; 218], полиоксиметиленовых эфиров [178; 219; 220] из ДМЭ. Пути его превращения существенно зависят от присутствия дополнительных реагентов, состава и природы катализатора.

Наиболее распространенными катализаторами для активации простых эфиров являются кислоты, в частности гетерогенные кислотные катализаторы (цеолиты, гетерополикислоты (ГПК), металлоорганические каркасы и др.). В ходе взаимодействия ДМЭ с поверхностными Бренстедовскими кислотными центрами (БКЦ) таких систем происходит образование поверхностного метоксида (

Схема 27) [178].



Дальнейшее превращение поверхностного интермедиата происходит за счет взаимодействия с другими частицами по механизму Ридела-Эли. В зависимости от того, какая частица выступает в качестве такого субстрата, возможно образование различных продуктов. В работе [221] были изучены пути превращения $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ на поверхности БКЦ цеолитов в качестве модельного субстрата, активация которого происходит таким же образом, как и в случае превращения ДМЭ. Полученное распределение углеродных меток в продуктах взаимодействия метоксида с разнообразными нуклеофилами показано на Рисунок 25.

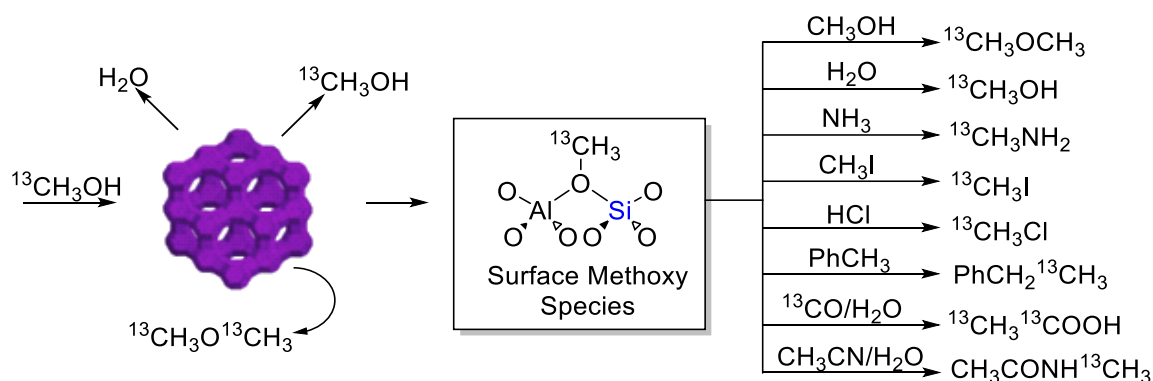


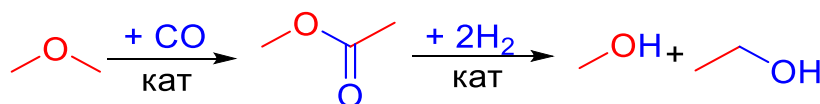
Рисунок 25. Схема превращения поверхностной метокси-частицы с образованием основных продуктов [221].

Стоит отметить, что некоторые кислотные катализаторы способны превращать ДМЭ в определенные продукты с крайне высокой избирательностью. В частности, высокую активность в превращении ДМЭ демонстрируют цеолитные катализаторы (на основе MFI, FAU, BEA (beta

polymorph A), MOR, FER (ferrite) и др. цеолитов) [175–178]. К подобным реакциям относится конверсия ДМЭ в метилацетат и этанол.

Реакция взаимодействия ДМЭ с СО протекает согласно закономерностям хорошо изученного процесса – карбонилирования метанола (Схема 28), который привлекал и привлекает исследователей с начала XX в. ввиду высокой востребованности продуктов реакции (уксусной кислоты, метилацетата и др.). В случае ДМЭ этот процесс в промышленности, как правило, используется для производства уксусного ангидрида или метилацетата [222]. Обычно процесс протекает в присутствии гомогенных металлокомплексных катализаторов (традиционно $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ или $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$) и HI в качестве промотора. Также могут быть использованы и другие металлы платиновой группы. Так, показано, что ДМЭ успешно активируется на $\text{Ru}(\text{Acac})_2$ в сочетании с CH_3I в толуоле, реакция при этом протекает в сторону образования метилацетата (МА) [223].

Схема 28



*Условия реакции:

а – 1.5 г/л $\text{Ru}(\text{acac})_2$, $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ru}=10$, ДМЭ 122 моль, толуол, 200 °С, 140 атм СО и 10 атм H_2 , 32 ч, выход МА ~46% [223];

б – 10% Ni/AC , 250 °С, 11 атм, $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ru}$ 0.09, $\text{CO}/\text{ДМЭ}$ 2.4, подача 9.8 г_{кат}*ч/моль, выход МА 28.6% [224]; при 40 атм, выход МА 34% [225];

с - $\text{HF}\cdot\text{BF}_3$, $\text{ДМЭ}/\text{BF}_3=1$, 226 °С, 150 атм, 6 ч, выход МА 66.2% [226].

К пионерским работам в области гетерогенно-каталитического карбонилирования ДМЭ стоит отнести исследования Shikada и соавт. [224; 225], в которых исследован процесс в присутствии никелевого катализатора на активированном угле, полученного в результате пропитки активированного угля раствором ацетата никеля. В оптимальных условиях выход МА составляет 28.6%, при этом реакцию проводили не в периодическом аппарате, а в проточной системе при давлении 11 атм [224]. При повышении давления до 40 атм выход МА увеличивается до 34% [225]. К недостаткам процесса

стоит отнести потребность в HI в качестве промотора. В то же время коллектив авторов изучал активность и других металлов в данном процессе, однако их активность и избирательность невелики. Например, в случае использования Mo/AC в качестве катализатора процесса карбонилирования конверсия ДМЭ оставляет желать лучшего ($\sim 5\%$) (Схема 28, условия b) [227].

Важной вехой в развитии технологии превращения ДМЭ стало открытие активности суперкислотных систем в качестве активных катализаторов процесса карбонилирования метана, метилгалогенидов, метанола и ДМЭ. При исследовании активности систем HF-BF_3 в превращении ДМЭ в МА было установлено, что за 6 ч реакции может быть получен МА с выходом 66.2% (Схема 28, условия c) [226].

Позднее оказалось, что гетерогенные кислотные катализаторы также характеризуются крайне высокой активностью и избирательностью в процессе карбонилирования метанола и ДМЭ. Wegman [228] исследовал активность ГПК типа $\text{H}_{(3-n)}\text{M}^{n+}\text{W}_{12}\text{PO}_{40}$ (где $\text{M}^{n+} = \text{Ir}^{3+}, \text{Rh}^{3+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ и Fe^{3+}), нанесенных на SiO_2 в ходе карбонилирования метанола в среде CO при 225°C и давлении 1 атм. Все перечисленные образцы были активны в отношении дегидратации метанола в ДМЭ, однако в присутствии $\text{IrPW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{RhPW}_{12}\text{O}_{40}$ выход МА составил 40% и 34% соответственно. Данное обстоятельство прямо свидетельствует о высокой активности Ir и Rh производных ГПК в реакции карбонилирования ДМЭ. Исследования в этой области привели к созданию высокоселективных систем $\text{Rh-CsPW}_{12}\text{O}_{40}$, селективность которых по МА стремится к 96% при максимальной производительности $190 \text{ г}_{\text{МА}} \cdot (\text{л}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})^{-1}$, [229] а Sardesai и соавт. [230] предложили нанесенную на силикагель Grade 643 систему $\text{IrPW}_{12}\text{O}_{40}$, сохраняющая высокую активность на протяжении 8 ч реакции.

К общему недостатку систем с ГПК следует отнести необходимость применения солей благородных металлов для получения активных

катализаторов, в то время как ГПК с катионами переходных металлов характеризуются довольно низкой активностью в целевом превращении ДМЭ в МА. Доступной и дешевой альтернативой катализаторам на основе ГПК могут быть цеолиты. В работах группы Iglesia [231; 232] впервые была изучена активность цеолитных катализаторов в реакции карбонилирования ДМЭ. В качестве объекта исследования были выбраны распространенные и промышленно доступные цеолиты H-MFI, H-FER и H-MOR [231]. Установлено, что в диапазоне температур 150-190 °С все исследованные образцы характеризуются почти 100% селективностью по МА, в то время как при более высокой температуре превращения ДМЭ приводят к образованию смеси углеводородов. Наибольшей активностью (до $0.5 \text{ г}_{\text{МА}} \cdot (\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})^{-1}$) в отношении образования МА характеризовался образец H-MOR (Si/Al = 10). Подробное исследование закономерностей реакции [232] позволило расширить представление о ее механизме (Рисунок 26) и возможности её контроля. Процесс карбонилирования имеет индукционный период, в течение которого происходит образование поверхностных метоксидных частиц из ДМЭ или метанола. После образования достаточного количества метоксидов инициируется основной процесс. На первой стадии происходит внедрение СО по связи С-О метоксида, а затем образованный ацетатный фрагмент взаимодействует со второй молекулой ДМЭ из газовой фазы. В результате ацетатный фрагмент подвергается метоксилированию, а метильный заместитель восстанавливает структуру активного центра.

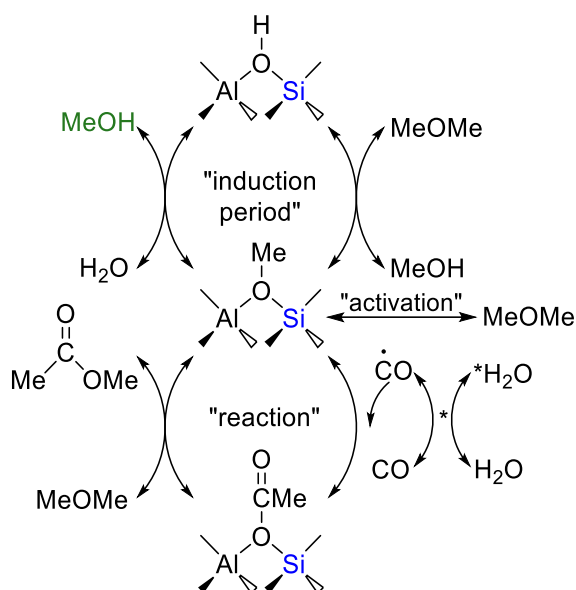


Рисунок 26. Механизм образования МА в ходе карбонилирования ДМЭ [232].

Кроме цеолитов типа MOR, высокой активностью в процессе карбонилирования ДМЭ характеризуются цеолиты типа FER. Необычная активность цеолитов обоих типов связана со строением структуры их 8Т-атомных пор (Рисунок 27), которая позволяет активировать не только ДМЭ, но и молекулу СО в ходе процесса [233].

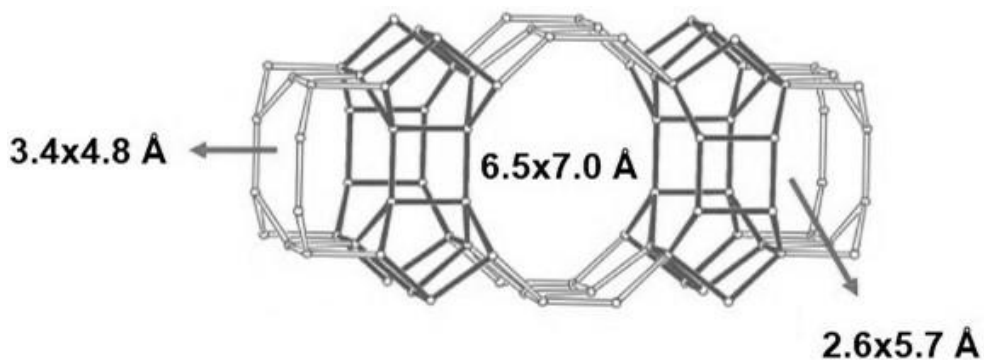


Рисунок 27. Схема строения пор цеолита типа MOR [177].

В то же время, цеолиты других распространенных типов (MFI, FAU, BEA и др.), для которых не характерно наличие 8Т-атомных пор, практически не проявляют активности в отношении образования МА [231; 232], а продуктами реакции в их присутствии главным образом являются углеводороды и метанол [175; 176; 210–215; 231; 232]. Стоит отметить, что за счет добавления к H-MOR компонентов, активных в гидрировании (например Cu), и водорода к реакционной смеси можно направить процесс в сторону

образования этанола. Более детально процесс карбонилирования и гидроформилирования ДМЭ с образованием МА и этанола рассмотрены в обзорах [177; 178].

Таким образом, за счет подбора оптимального катализатора можно направить процесс превращения ДМЭ либо в сторону образования довольно активных и реакционноспособных поверхностных метоксидов, превращение которых контролируется как реагентами, так и катализатором, либо в сторону образования более активных ОП (МА и этанола). Также, помимо ДМК, к перспективным для ПСА производным ДМЭ можно отнести триметилортоформиат.

2.7. Выводы из литературного обзора

Метод прямого синтеза алкилалкоксисиланов – ключевой процесс перехода к экологически чистому производству силиконов. Такой процесс может оказаться гораздо более экономически и экологически привлекательным по сравнению с хлорной технологией второго поколения. Это связано с эффективным разделением смеси метилалкоксисиланов в сравнении с их хлорсодержащими аналогами, а также с возможностью их безопасного хранения и транспортировки. Помимо этого, силиконы можно вторично перерабатывать именно в органоалкоксисиланы, а не в хлорсиланы. Соответственно, прямой синтез органоалкоксисиланов замкнул бы данный производственный цикл и сделал силиконы полностью «зелеными».

На сегодняшний день наиболее исследован синтез три- и тетраалкоксисиланов. Анализ литературы позволяет заключить, что жидкофазный вариант данного процесса наиболее близок к промышленной реализации, а возможно, уже реализован. Тем не менее процесс ПСА очень сложен. На него оказывает влияние огромное количество факторов. Это усложняет его исследование и, как следствие, применение. Однако высокая практическая и экологическая значимость данного процесса делает работу в данном направлении весьма актуальной.

Наиболее значимый «зеленый» процесс синтеза метилалкоксисиланов, судя по всему, находится лишь на первой стадии становления. Об этом позволяет судить недавно опубликованная статья Roberts и соавт. [47], в которой метилметоксисиланы были получены из силицида меди и ДМК. Данная работа по праву может считаться пионерской и крайне важной для дальнейшей разработки процесса ПСА. Тот факт, что такой необходимый компонент зарождающегося «зелёного» процесса, как олово также является одной из наиболее эффективных добавок в хлорном процессе, может указывать на значительное сходство в механизмах действия добавок на данные процессы. Также существуют предположения о необходимости присутствия в активных КМ интерметаллида Cu_3Si . Данный аспект уже достаточно давно исследуется и, в частности, появление данного интерметаллида связывают с действием некоторых добавок, например, Zn . При этом Zn и Sn проявляют синергию в процессе ПСХ, которая также может возникнуть и в случае ПСА, что будет способствовать активации органических прекурсоров. Все это внушает оптимизм относительно перспектив рассматриваемого процесса. Условия реакции, заявленные авторами статьи [47], могут быть значительно смягчены, например, за счёт применения механоактивации КМ, успешно использованной для синтеза тетраалкоксисиланов. Кроме того, необходим поиск альтернативных олову промоторов образования метилалкоксисиланов, т.к. олово является токсичным элементом. С другой стороны, его добавка в КМ крайне мала ($<1000 \text{ ppm}$), поэтому на данном этапе экологическая выгода перехода от ПСХ к ПСА несомненно перевешивает негативное влияние олова на окружающую среду. ДМЭ является перспективным прекурсором для процесса прямого синтеза метилалкоксисиланов как благодаря его коммерческой доступности, так и имеющимся знаниям о способах его активации в условиях, приемлемых для прямого синтеза. Тем не менее, на данном этапе ДМК выглядит более предпочтительны ОП с точки зрения реакционной способности.

Производство силиконов, по всей видимости, находится на пороге успешной разработки прямого синтеза органоалкоксисиланов в промышленных масштабах. Его реализация введет химию силиконов в новую, «зеленую» эру и даст мощный импульс для исследования и внедрения силиконовых материалов как в уже существующие, так и совершенно новые области практического применения.

3. Обсуждение результатов

3.1. Прямой синтез алкоксисиланов

Исходя из обзора литературы, прямой синтез алкоксисиланов – комплексный процесс, зависящий от множества факторов. Поэтому в начале было решено провести ряд сравнительных экспериментов для выяснения наиболее подходящего способа проведения ПСА. При этом такие факторы, как тип используемого кремния и медного катализатора (хлорида меди (I)), а также способ их подготовки к реакции оставались неизменными. Сравнительный анализ полученных данных позволил найти оптимальный путь получения три- и тетраалкоксисиланов – прекурсоров для целого ряда кремнийорганических мономеров. Кроме того, данная работа стала отправной точкой для разработки подхода к прямому синтезу органоалкоксисиланов.

3.1.1. Подготовка контактной массы

Подготовка контактной массы для всех рассмотренных в данном разделе способов проведения прямого синтеза (до разд. 3.2.4 включительно) осуществлялась следующим образом: кремний предварительно обрабатывался водным раствором плавиковой кислоты с целью удаления тонкого оксидного слоя с его поверхности. После этого смесь кремния с хлоридом меди (I) в соотношении 5/1 помещали в стеклянную колбу и в токе аргона прогревали в течение 1 ч при температуре 300 °С. При этом протекает следующая реакция (Рисунок 28).

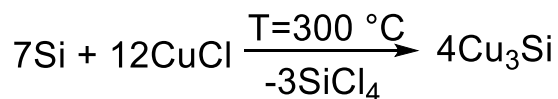


Рисунок 28. Схема реакции кремния с хлоридом меди (I).

Полученную таким образом контактную массу помещали в реактор любого типа из рассмотренных ниже.

3.1.2. Жидкофазный процесс

В жидкофазном варианте прямого синтеза алкоксисиланов был проведен ряд экспериментов с целью выявления его характерных особенностей. Все опыты проводились на установке, представленной на **Рисунок 29**.

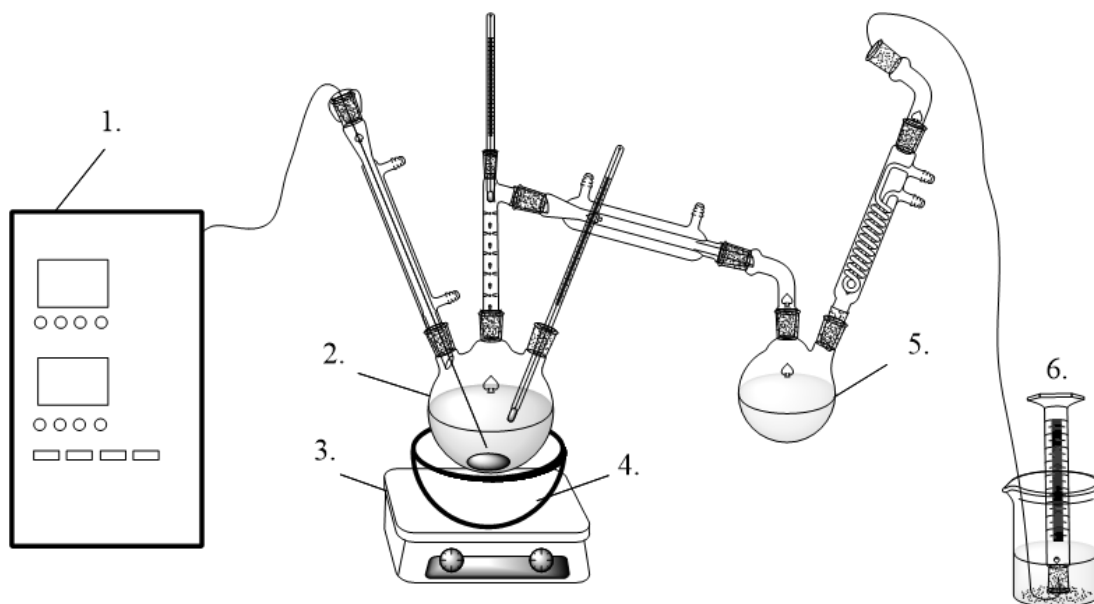


Рисунок 29. Схема установки для жидкофазного варианта проведения процесса, состоящая из насоса высокого давления (1), реактора (2), магнитной мешалки (3), колбонагревателя (4), приемника (5) и цилиндра для сбора выделившегося газа (6).

Спирт поступал в реактор **2**, нагретый до 270 °С и содержащий диспергированную в высокотемпературном растворителе кремниймедную контактную массу, из насоса высокого давления **1** со скоростью 0.2 мл/мин. Летучие продукты реакции вместе с непрореагировавшим спиртом отгонялись и конденсировались в приемнике **5**. Выделяющийся в процессе синтеза газ собирался в цилиндре **6**. В соответствии со схемой реакции прямого синтеза (**Рисунок 30**), выделяющийся газ – водород.



Рисунок 30. Схема реакции прямого синтеза алкоксисиланов.

Полученные продукты анализировали методом ГЖХ (**Рисунок 31**).

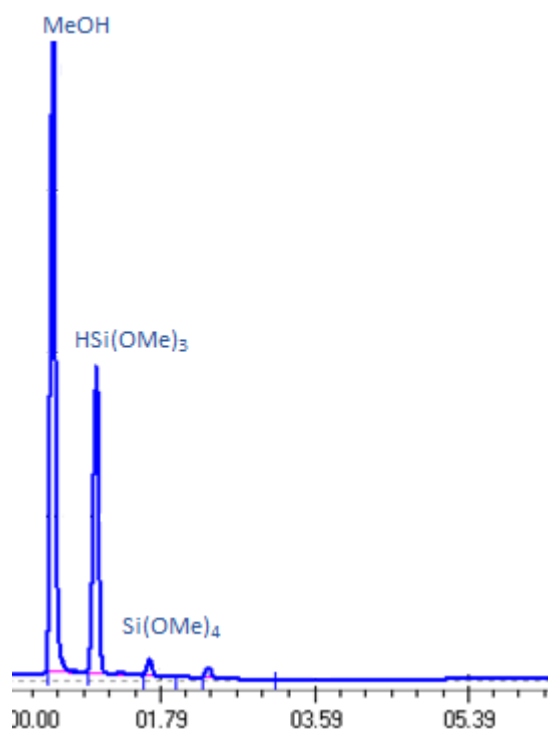


Рисунок 31. Типичная хроматограмма продуктов прямого синтеза алкоксисиланов.

Из ГЖХ-кривой следует, что основным продуктом реакции является триметоксисилан (ТрМОС) при незначительном присутствии тетраметоксисилана (ТМОС). Кроме этого, в продуктах присутствует значительное количество непрореагировавшего спирта, в данном случае – метанола, около 70%. По всей видимости, это связано с тем, что попадающий в реактор спирт мгновенно испаряется и вместе с продуктами реакции конденсируется в приемнике. После реакции проводилась оценка основных параметров процесса, таких как конверсия кремния, селективность по ТрМОС и скорость процесса. В ходе экспериментов было проверено три различных варианта высококипящих растворителей и два типа спирта. Результаты опытов представлены в **Таблица 4**.

Таблица 4. Результаты экспериментов с различными растворителями и спиртами.

№	Растворитель	T, °C	Спирт	Время реакции, ч	Конверсия Si, %	Селективность по ТрМОС, %
1	СРЭС	270	Метанол	6	-	-
2	Terminol 66	270	Метанол	6	52	96
3			Этанол	6	-	-
4	ДТ	270	Метанол	3	60	94
5			Этанол	4	13	99

Как видно из данных таблицы, использование сверхразветвлённого этилсиликата (СРЭС) (Таблица 4, опыт 1) результатов не дало. Это говорит о неэффективности использования полярных растворителей в процессе прямого синтеза, что в целом согласуется с литературными данными. При проведении прямого синтеза в среде высококипящей фракции дизельного топлива (ДТ) и наиболее часто используемого в литературе растворителя под торговой маркой Terminol 66, представляющего из себя смесь ароматических углеводородов с длинными алкильными заместителями, были получены сопоставимые результаты (Таблица 4, опыты 2, 4). Конверсия кремния была несколько выше в дизельном топливе: 60.3% против 51.8% в Terminol 66. Скорость реакции кремния и метанола также была выше в среде ДТ (ср. Таблица 4, опыты 2, 4). Использование этилового спирта не дало хороших результатов (Таблица 4, опыты 3, 5). При проведении реакции в Terminol 66 образование продуктов не было обнаружено в течение 6 ч. В среде тяжелой фракции дизельного топлива была достигнута высокая селективность по триэтоксисилану, однако конверсия кремния не превышала 13%. Во всех случаях селективность по триалкоксисилану была высока и достигала значений более 90%. Наиболее вероятное объяснение этому факту – короткое время контакта спирта с контактной массой. Таким образом, метанол или этанол просто не успевали взаимодействовать с триалкоксисиланом в зоне реакции.

Таким образом, в жидкофазном варианте проведения процесса прямого синтеза наиболее удовлетворительных результатов удастся достичь, используя в качестве спирта метанол и высококипящую фракцию дизельного топлива в качестве растворителя. В этом случае селективность по триметоксисилану достигает практически 100%, а конверсия кремния составляет 60.3%.

Влияние температуры

Из литературных данных известно (см. раздел 2.2.8), что температура оказывает значительное влияние как на конверсию кремния, так и на селективность процесса прямого синтеза. В ходе наших исследований был проведен ряд экспериментов при различной температуре на примере реакции кремния с метанолом (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**).

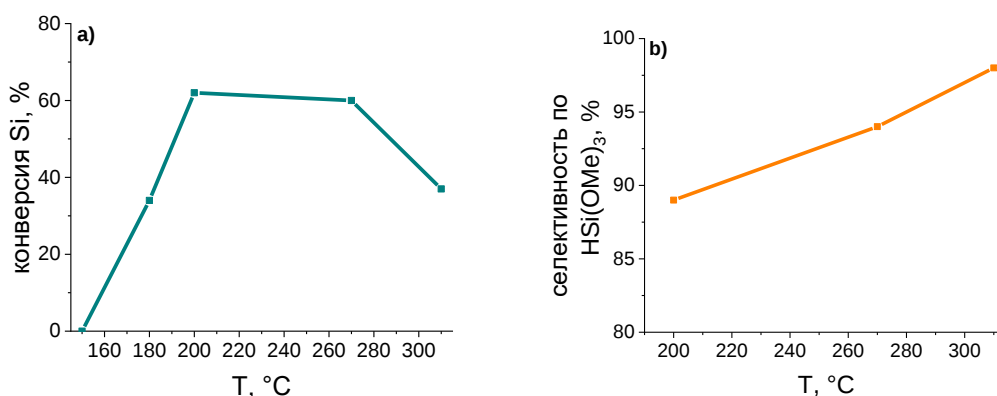


Рисунок 32. Зависимость конверсии кремния (а) и селективности по HSi(OMe)_3 (b) от температуры в жидкофазном процессе.

Из графиков видно, что при повышении температуры от 180 до 310 °С конверсия кремния достигает своего максимума в районе 210-230 °С. Ниже отметки 160 °С реакция полностью останавливается. Изменение температуры оказывает незначительное влияние на селективность по ТрМОС, которая во всех случаях остается высокой. Как уже было отмечено, это, по всей видимости, связано с коротким временем контакта поступающего в реактор метанола и кремниймедной контактной массы. В пользу такого предположения говорит увеличение селективности с ростом температуры.

Наибольшей селективности, близкой к 100%, по триметоксисилану удалось достичь при температуре 310 °С. Однако короткое время контакта имеет и обратную сторону – поступающий спирт не успевает прореагировать, поэтому его конверсия весьма мала, вследствие чего он присутствует в больших количествах среди продуктов реакции.

Влияние количества катализатора

При изменении содержания CuCl, используемого в качестве катализатора, были получены следующие результаты, представленные на **Рисунок 33**.

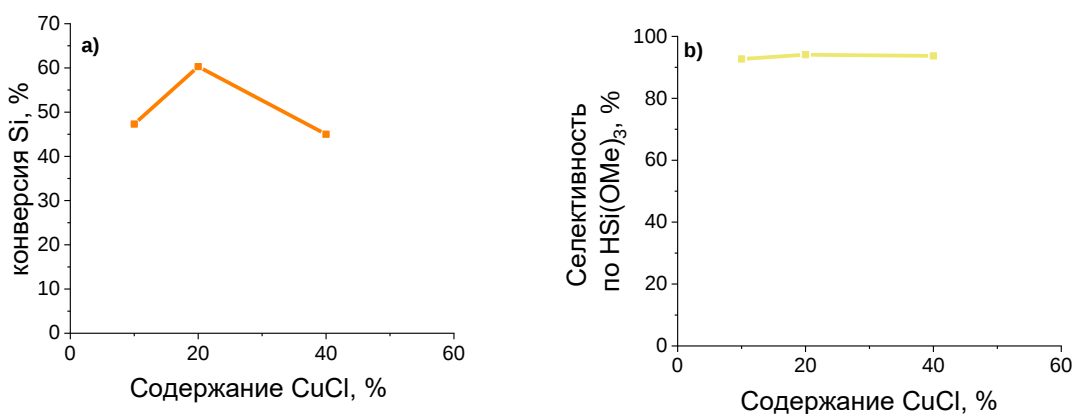


Рисунок 33. Зависимость конверсии кремния (а) и селективности по HSi(OMe)₃ (б) от содержания катализатора в жидкофазном процессе.

Из графиков можно заключить, что оптимальное содержание катализатора составляет 20 % масс. При отклонении от этого значения наблюдается снижение конверсии кремния, а селективность остается на том же уровне.

Влияние масштабирования процесса

Учитывая, что прямой синтез алкоксисиланов имеет прежде всего промышленное значение, было решено провести эксперимент по масштабированию этого процесса. Для решения этой задачи загрузка исходных компонентов была увеличена в 5 раз. Полученный результат не имел заметных отличий от обычного варианта. Конверсия кремния составила около 60%, при селективности по HSi(OMe)₃ 94%. Этот результат весьма важен для

возможного использования методики в промышленности, т.к. увеличение масштаба процесса не ведет к изменениям его основных параметров.

Таким образом, к положительным моментам жидкофазного метода проведения прямого синтеза алкоксисиланов можно отнести:

- 1) высокую селективность по гидрид-содержащему продукту. Основной причиной этого, по всей видимости, является короткое время контакта спирта с остальными компонентами реакционной смеси;
- 2) высокую конверсию кремния;
- 3) малую чувствительность процесса к масштабированию.

Тем не менее жидкофазный вариант имеет и серьёзные недостатки:

- 1) использование растворителя, которое накладывает ограничения на максимальную температуру проведения процесса. Кроме того, не удастся избежать его присутствия среди продуктов реакции, что требует дополнительной стадии их очистки;
- 2) низкие значения конверсии спирта, что связано с малым временем его контакта с реакционной смесью, и как следствие, низкая интенсивность процесса.

3.1.3. Газофазный процесс

Для реализации газофазного способа проведения ПСА нами была сконструирована установка, схематически изображенная на **Рисунок 34**.

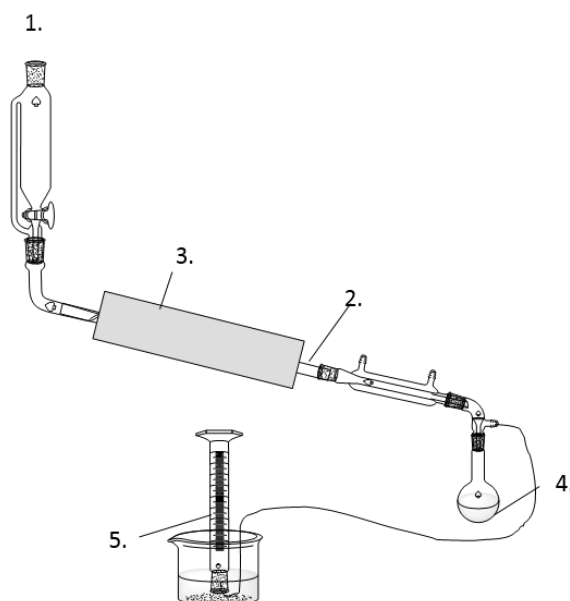


Рисунок 34. Схема установки для газофазного варианта проведения процесса, состоящая из капельной воронки (1), трубчатого реактора (2), печи (3), приемника (4) и цилиндра для сбора выделившегося газа (5).

Спирт поступал в трубчатый реактор 2, нагретый печью 3 до 270 °С, из капельной воронки 1. Продукты реакции конденсировались в приемнике 4, а выделившийся газ собирался в цилиндре 5.

В целом процесс характеризуется гораздо большей интенсивностью, чем в жидкой фазе (1.5 ч вместо 3-4 ч). В течение первого часа в продуктах реакции практически отсутствовал метанол. Затем скорость реакции постепенно снижалась до полной остановки процесса. Анализ летучих продуктов методом ГЖХ показал помимо стандартных три- и тетраметоксисилана наличие еще одного компонента (**Рисунок 35**). Методом ^1H ЯМР спектроскопии (**Рисунок 36**) и путем добавления реперного соединения к анализируемой смеси было установлено, что продуктом, содержащим протоны $\text{Si}-\text{CH}_3$, является метилтриметоксисилан (МТМОС).

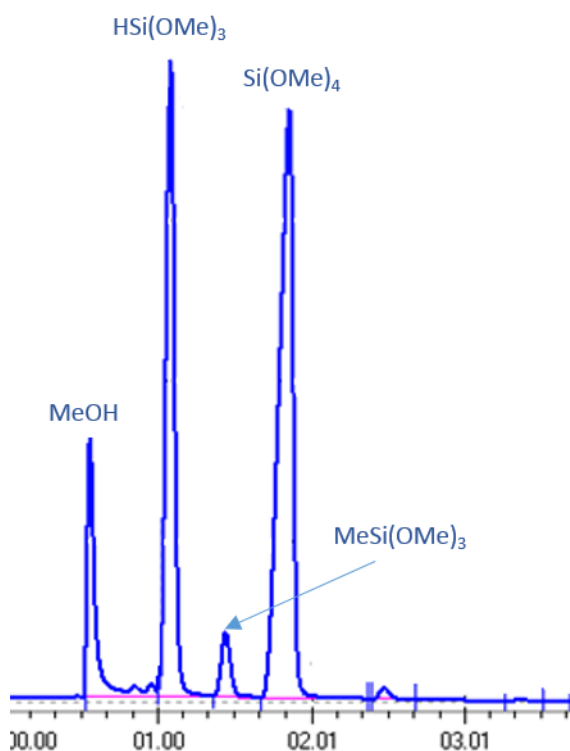


Рисунок 35. ГЖХ-кривая летучих продуктов реакции.

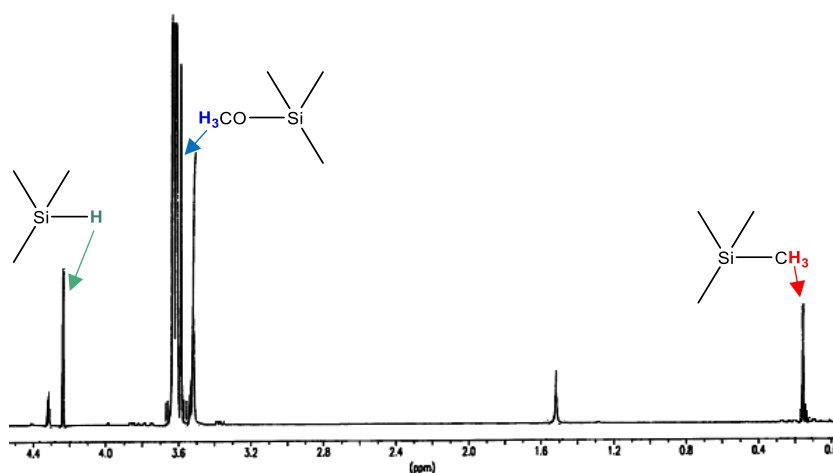


Рисунок 36. ^1H -ЯМР спектр продуктов реакции.

После окончания реакции в отработанную КМ был добавлен толуол, после чего смесь была отцентрифугирована. Жидкая фракция была декантирована от КМ. После упаривания толуола была получена вязкая прозрачная жидкость. Ее анализ методами ГПХ и ^1H ЯМР показал, что это олигомерный продукт (метилсиликат) с молекулярной массой около 2000 Да (**Рисунок 37**).

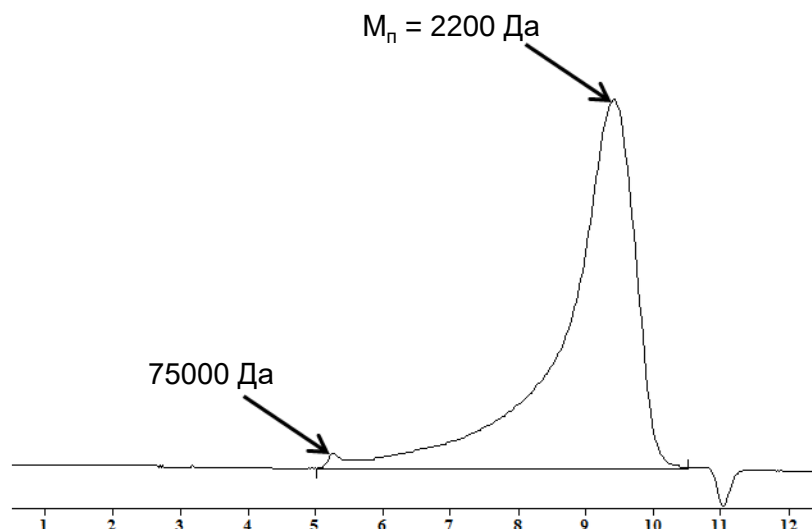


Рисунок 37. Кривая ГПХ олигомеров, отделенных от отработанной контактной массы.

Образование высокомолекулярных продуктов, по всей видимости, связано с выделением воды в результате дегидратации спирта. В пользу этого предположения также говорит большой объем выделившихся газов (больше расчетного), которые помимо водорода, вероятно, содержат диметиловый эфир, являющийся продуктом этой реакции. Вероятно, присутствие диметилового эфира также определяло наличие Si-C связи в летучих продуктах реакции. Несмотря на важность получения три- и тетраалкоксисиланов, несомненно, большее значение для химии силиконов имеют алкил-содержащие кремнийорганические мономеры. В связи с этим фактом, а также оптимистичными результатами, обусловленными образованием Si-C связи, наряду с метанолом были проверены и другие прекурсоры. В качестве таких прекурсоров был использован следующий ряд соединений: метилацетат, анизол и ацетонитрил. К сожалению, их использование не привело к удовлетворительным результатам. Также не удалось получить алкоксисиланы с использованием этанола, поскольку в процессе реакции происходило его дегидрирование. Получившийся таким образом ацетальдегид далее реагировал с оставшимся этанолом, что приводило к образованию ацеталя и полуацеталя (**Рисунок 38**).

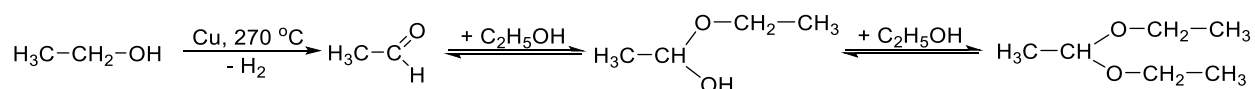


Рисунок 38. Схема последовательных реакций, протекающих в газофазном варианте реакции при использовании этанола.

При использовании метанола удалось достичь 40% конверсии по кремнию (при расчете на летучие продукты по данным ГЖХ-анализа). Однако, как уже было сказано выше, в ходе процесса образуются высокомолекулярные соединения количеством 0.5 - 1 г на 5 г кремния, следовательно, значение конверсии кремния несколько занижено. Селективность реакции по $\text{HSi}(\text{OMe})_3$ была невысока – около 15%. В реакционной смеси присутствовали тетраметоксисилан 70% и 10% различных летучих продуктов, включая метилтриметоксисилан.

Влияние температуры и содержания катализатора

Аналогично жидкофазному варианту, были проведены исследования влияния температуры и количества CuCl по отношению к кремнию (Рисунок 39 и Рисунок 40).

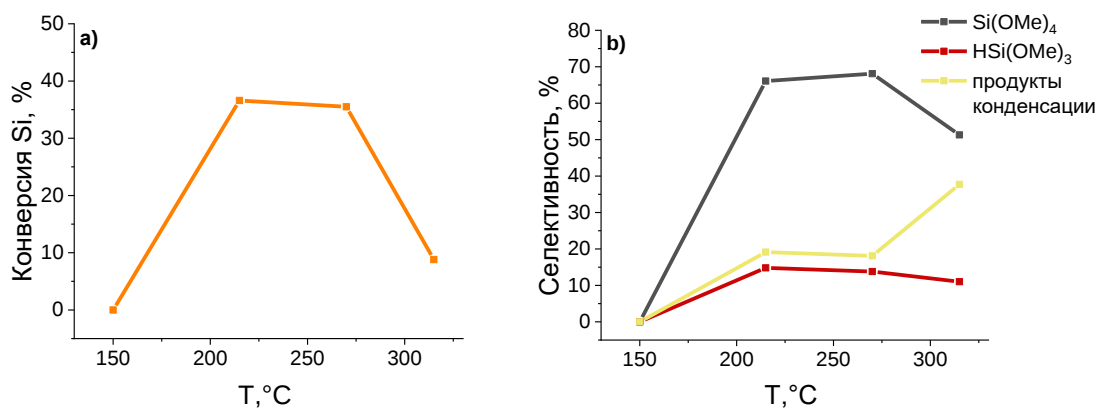


Рисунок 39. Зависимость конверсии кремния (a) и селективности (b) от температуры газофазного процесса.

Из приведенных данных видно, что наиболее высокие значения конверсии лежат в интервале температур 230-280 °C. Как и в остальных случаях, ниже 150 °C реакция полностью останавливается. При температуре выше 300 °C реакция дегидратации спирта становится преобладающей, что

видно из высокой селективности по продуктам конденсации алкоксисиланов. Кроме летучих продуктов конденсации, также происходит значительное образование высокомолекулярных соединений на поверхности кремния, что ведет к её отравлению и прекращению реакции. Это хорошо видно из чрезвычайно низкого показателя конверсии кремния при температуре выше 300 °С. В остальном можно сказать, что изменение температуры в интервале 200-290 °С не приводит к существенным изменениям в химизме процесса.

Изменение содержания CuCl оказывало незначительное влияние на селективность процесса (**Рисунок 40**). При увеличении количества катализатора до 40 % масс. наблюдался небольшой рост селективности по ТМОС с 64 до 80 %. Также мало чувствительной к содержанию CuCl оказалась и конверсия, которая слабо менялась в интервале 20-40 % масс. и несколько снижалась при 10 % масс.

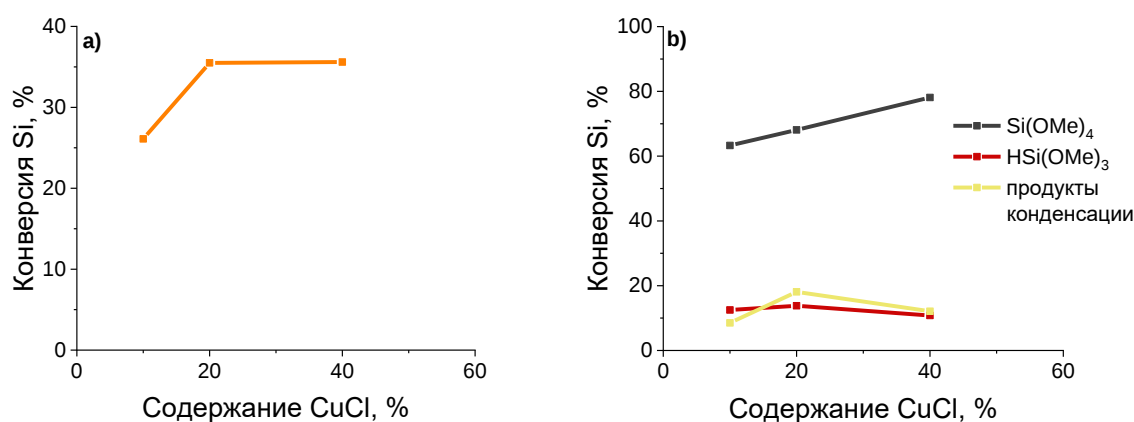


Рисунок 40. Зависимость конверсии кремния (а) и селективности (б) от содержания CuCl в газофазном процессе.

Анализируя вышеизложенные данные, можно заключить, что, варьируя температуру в интервале 170-300 °С и содержание катализатора, нельзя добиться значительного изменения параметров процесса. Ниже 150 °С реакция останавливается. Выше 300 °С начинает преобладать реакция дегидратации спирта, что в свою очередь приводит к быстрому отравлению контактной массы. Оптимальное содержания CuCl, как и в случае жидкофазного варианта, составляет 20 % масс.

Влияние масштабирования процесса

По аналогии с жидкофазным процессом, был проверен эффект масштабирования. Загрузка КМ была увеличена в 3 раза. Результаты показали, что в отличие от жидкофазного варианта, в газофазном процессе эффект увеличения загрузки приводит к заметному снижению конверсии кремния (с 40% до 14%), что очевидно связано с уменьшением поверхности и, соответственно, снижением количества активных центров, а также образованием большого количества высокомолекулярных продуктов, которые, по-видимому, пассивируют реакцию по аналогии с оксидной пленкой (см. раздел 2.2.2). Отсюда следует, что вопрос о повышении конверсии кремния в газофазном варианте прямого синтеза алкоксисиланов является, в первую очередь, технологическим и требует иного, более совершенного аппаратного оформления.

Как и в случае жидкофазного варианта проведения прямого синтеза алкоксисиланов, можно выделить основные плюсы и минусы газофазного метода.

Плюсы:

- 1) высокая интенсивность процесса;
- 2) простота аппаратного оформления;
- 3) образование продуктов, содержащих Si-C связь;

Минусы:

- 1) относительно низкая конверсия кремния;
- 2) невозможность проведения синтеза с этанолом;
- 3) чувствительность к масштабированию.

Таким образом, при сравнении двух вышеизложенных способов проведения прямого синтеза предпочтение оказывается на стороне газофазного варианта. Этот метод не нуждается в использовании

высококипящих растворителей, характеризуется простотой аппаратного оформления, значительно лучшей конверсией спирта и, как следствие, производительностью. Кроме того, газофазный процесс имеет огромный потенциал для аппаратной модификации. Все это делает его весьма перспективным для производства алкоксисиланов. В этой связи остается до конца не ясным, почему на сегодняшний день жидкофазный вариант проведения является гораздо более адаптированным для внедрения в промышленность. Как было отмечено в литературном обзоре, это может быть связано со стабильно высокими селективностью по триалкоксисилану и конверсией кремния, а также с легкостью масштабирования. Кроме того, не исключено и влияние теплового эффекта реакции, который очевидно не имеет значения при проведении ПСА в дисперсной фазе, которая служит средой для отвода тепла. При этом в неподвижном слое значительный тепловой эффект реакции кремния и спирта (см. раздел 2.2.7) может играть существенную роль.

Таким образом, хотя в масштабах получения триалкоксисилана промышленный жидкофазный вариант вполне адекватен, т.к. потребность в последнем не превышает 1000 т/год с реактора, то в случае производства диметилдиалкоксисиланов его потребность будет сопоставима с потребностью в диметилдихлорсилане. Как видно из литературы (см. раздел 1) мощность реакторов для ПСХ с псевдоожигенным слоем (газофазный вариант проведения) достигает по меньшей мере 150 000 т/год. Соответственно, в будущем ориентироваться нужно именно на эту цифру. В этом отношении газофазный способ проведения ПСА гораздо перспективнее жидкофазного, как с точки зрения интенсивности, так и перспектив технологической модификации. В связи с перечисленными выше обстоятельствами, наши дальнейшие исследования были сфокусированы именно на этом способе проведения ПСА.

3.2. Пути активации ПСА

Итак, газофазный способ проведения ПСА был выбран для дальнейших исследований, как наиболее перспективный, в первую очередь, в отношении получения метилалкоксисиланов. Чтобы нивелировать недостатки газофазного варианта ПСА, а также определить наиболее перспективные пути модификации процесса для синтеза метилалкоксисиланов, было решено проверить ряд способов активации процесса взаимодействия кремния и спирта.

3.2.1. Газофазный процесс с добавлением MeCl

Анализ литературных данных показал, что добавление алкилхлоридов существенно сказывается на селективности процесса в сторону образования триалкоксисилана [92; 132; 133]. Кроме того, образование хлорсиланов из метилхлорида и их этерификацию *in situ* можно было бы рассматривать как один из вариантов получения метилалкоксисиланов.

Для реализации данного подхода уже имеющаяся установка газофазного варианта, представленная выше (**Рисунок 34**), была снабжена подводом газообразного метилхлорида. Перед началом синтеза хлористый метил подавали в реактор при 340 °C в течение 1 часа со скоростью 50 мл/мин. После этого температуру снижали до рабочей и, не прекращая подачу метилхлорида, начинали вводить метанол. Первые же эксперименты показали, что селективность по ТрМОС увеличилась с 15% до 94%. Особое внимание следует обратить на то, что даже пропускание метилхлорида при 340 °C в течение часа до подачи метанола приводит к увеличению показателей конверсии и селективности. Этот факт делает настоящий метод весьма технологичным благодаря своей простоте и минимальному количеству использованного алкилгалогенида. Тем не менее, в случае использования метилхлорида, продуктов, содержащих связи Si-C, обнаружено не было.

Таким образом можно заключить, что использование хлористого метила в качестве сорреагента позволяет достичь селективности по ТрМОС до 90% при

минимальном количестве (~ 6.8 г/ч при расходе 50 мл/мин) первого. Конверсия кремния при этом увеличивалась незначительно.

3.2.2. Газофазный процесс с УФ-облучением

Несомненно, интересным выглядело исследование влияние УФ-излучения на процесс прямого синтеза алкоксисиланов. Это обусловлено, прежде всего, отсутствием в литературе примеров такого воздействия на реакцию. Вместе с этим есть данные об успешном применении микроволнового излучения (см. раздел 2.3.1), обладающего гораздо меньшей энергией.

Для осуществления такого подхода была сконструирована специальная установка, представленная на **Рисунок 41**.

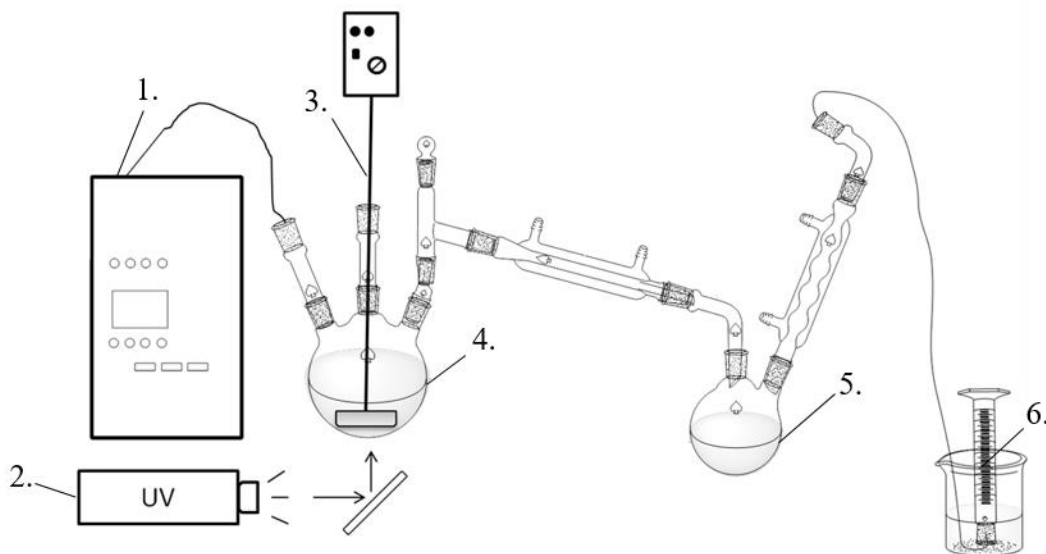


Рисунок 41. Схема установки для газовой фазы проведения процесса с использованием УФ-излучения, состоящая из насоса высокого давления (1), УФ-лампы (2), механической мешалки (3), реактора (4), приемника (5), цилиндра для сбора выделившегося газа (6).

В качестве реактора использовалась кварцевая колба **4**. Спирт подавался в зону реакции, нагретую до $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, при помощи насоса высокого давления **1** со скоростью 0.2 мл/мин. Источником УФ-излучения служила ультрафиолетовая лампа ДКсШ-150 **2** с широким диапазоном длин волн (от

190 нм). Выделившиеся продукты реакции конденсировались в приемнике 5. Газ собирался в цилиндре 6.

После ряда экспериментов было выявлено несколько характерных отличий такого варианта проведения процесса от описанных выше. Первым из таких отличий стала равномерность протекания синтеза. Опыты в жидкофазном и газофазном варианте процесса характеризовались большой активностью на ранних стадиях реакции, и затем постепенным уменьшением количества продуктов в отгоне (Рисунок 42a). Это также хорошо видно по скорости выделения водорода на разных этапах синтеза (Рисунок 42b). При этом в начале достигалась практически 100% конверсия метанола. Однако к окончанию процесса количество метанола в смеси достигало около 60-80%. При воздействии УФ-облучения процесс становился более стационарным, что видно из графиков на **Рисунок 43**. Количество метанола в смеси продуктов и скорость выделяющегося водорода оставались относительно постоянными на протяжении часа, затем реакция резко останавливалась.

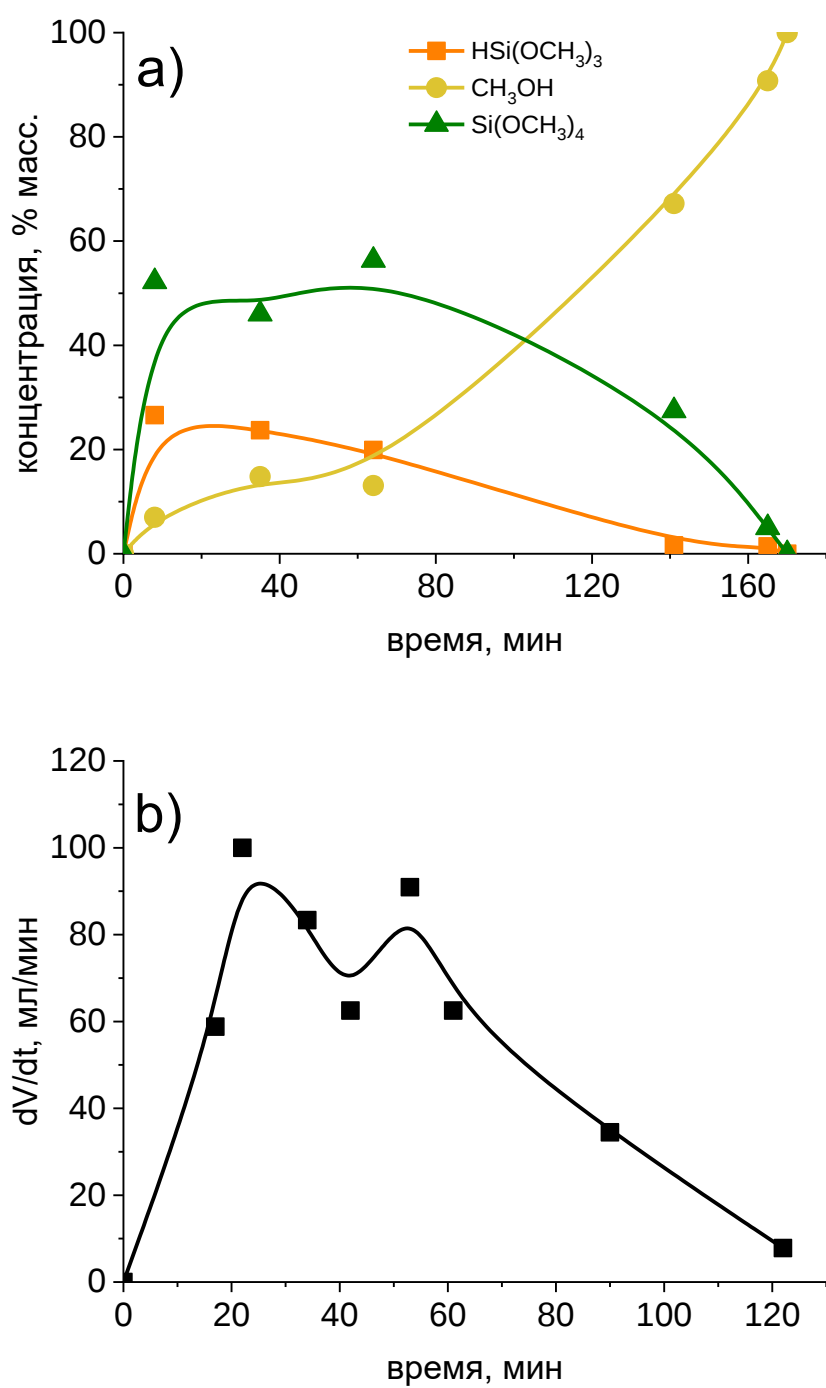


Рисунок 42. Зависимость концентрации продуктов от времени (а) и скорость выделения водорода (б) на разных этапах реакции без УФ-облучения.

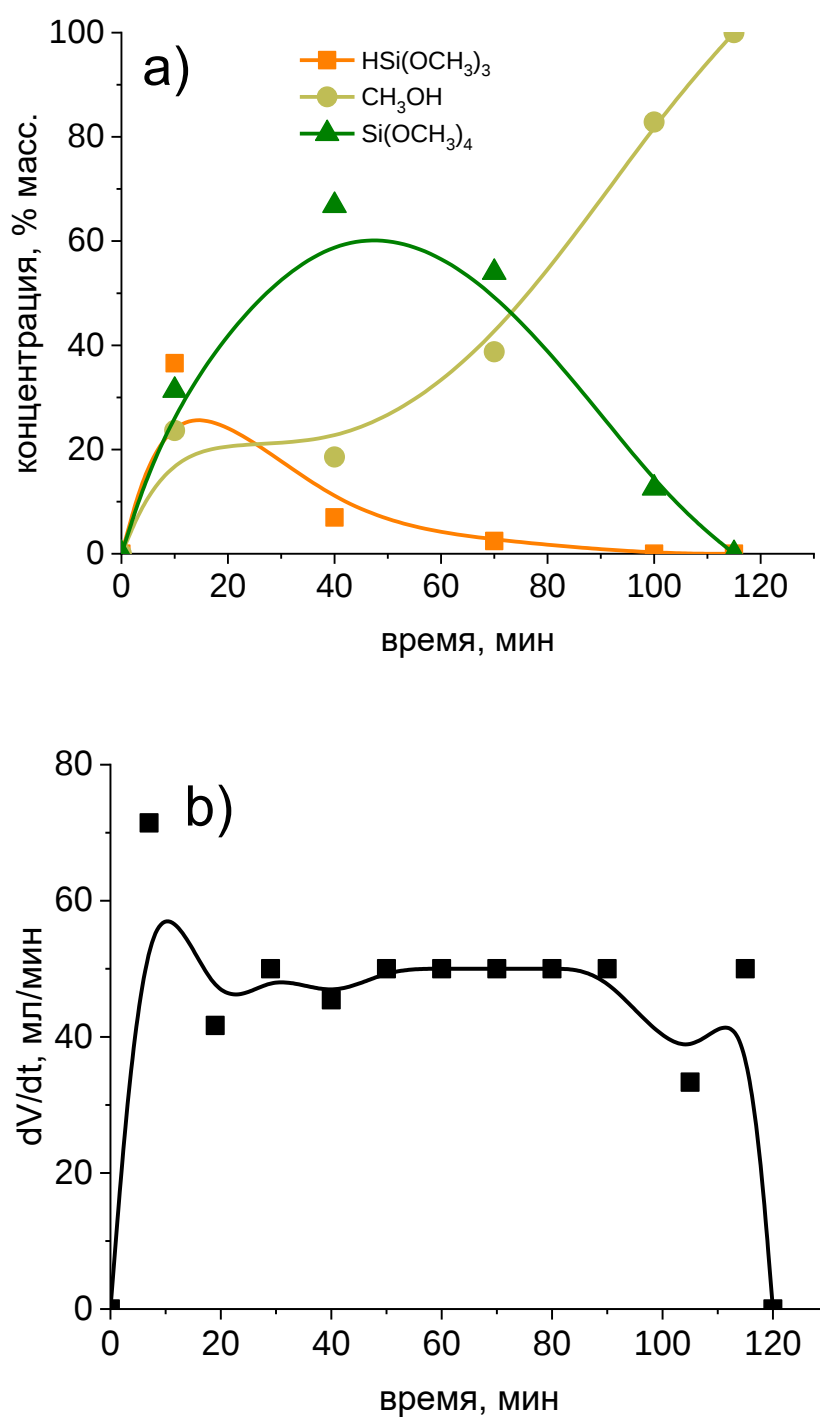


Рисунок 43. Зависимость концентрации продуктов от времени (а) и скорость выделения водорода (б) на разных этапах реакции с УФ-облучением.

Кроме относительной стационарности, процесс с УФ-облучением имел и еще одну характерную особенность. Как и в случае классического газофазного варианта, в ходе процесса образовывалось значительное

количество олигомерных продуктов. Однако при сопоставлении ^1H ЯМР спектров сразу же видно существенное отличие (**Рисунок 44**) в их структуре.

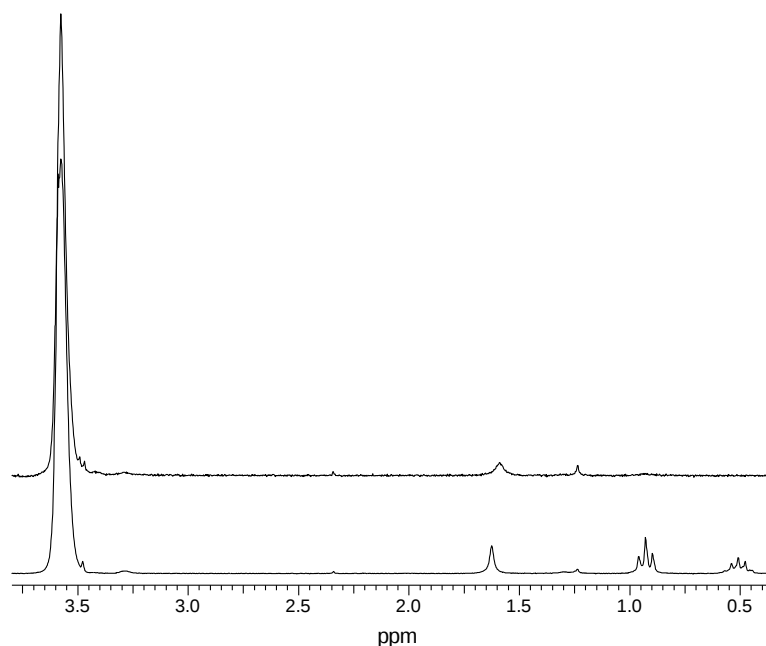


Рисунок 44. ^1H ЯМР спектр олигомеров, образовавшихся в процессе прямого синтеза без УФ-излучения (сверху) и под воздействием УФ-облучения (снизу).

На нижнем спектре в области 0.4 – 1.0 ppm присутствуют метиленовые сигналы, которые принадлежат фрагментам $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ и $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Появление таких групп свидетельствует в пользу активации радикальных процессов в реакции прямого синтеза.

Благодаря этим явным отличиям, можно сказать, что использование УФ-облучения в реакции прямого синтеза алкоксисиланов целесообразно, т.к. позволяет выявить новые закономерности и оказать заметное влияние на стандартные параметры процесса.

В качестве промежуточного вывода можно сказать, что при использовании УФ-облучения газофазный процесс приобретает две характерные особенности. Первая – это относительная стационарность, которая позволяет достичь более высокой конверсии по метанолу. Этот факт весьма важен т.к. смесь триметоксисилана со спиртом с трудом поддается

разделению. И вторая – метиленовые фрагменты в ^1H ЯМР спектрах явно указывают на радикальный характер реакции прямого синтеза.

3.2.3. Влияние высокого давления на ПСА

Как было сказано в литературном обзоре (см. раздел 2.3.3), повышенное давление должно благотворно сказываться на реакции прямого синтеза алкоксисиланов. Кроме того, такой способ позволял определить влияние времени контактирования спирта с КМ, т.к. в отличие от выше приведенных примеров он постоянно присутствует в зоне реакции. Для подтверждения этой теории нами был проведен ряд экспериментов в реакторе автоклавного типа. Помимо метанола, были проверены такие органические реагенты как этанол, анизол, метилацетат, метилтретбутиловый эфир. Использование этилового спирта, в отличие от других прекурсоров, привело к весьма удовлетворительным результатам, конверсия кремния составила 57.2%. Главным продуктом был ТЭОС. Селективность по нему достигала 90%, оставшиеся 10% составляли продукты конденсации. Этот факт однозначно свидетельствует о критическом влиянии времени контактирования компонентов. Напомним, что в жидкофазном процессе при очень малом значении этого параметра единственным продуктом являлся триметоксисилан. Такие же результаты были получены и при использовании метанола. Конверсия кремния достигала значения 51%. Как и в случае этанола, главным продуктом был тетраалкоксисилан.

В патентной литературе известны примеры использования метилтретбутилового эфира в качестве основного прекурсора получения алкоксисиланов [234]. При проведении процесса с использованием этого вещества продуктами реакции стали изобутилен, метанол и тетраметоксисилан.

При проведении реакции с анизолом и метилацетатом результатов получено не было, что говорит о полной инертности этих соединений в качестве прекурсоров для получения алкоксисиланов.

3.2.4. *Механохимический способ проведения ПСА*

Механохимия – активно развивающееся направление в различных областях химии и материаловедения. Термин «механохимия», введенный В. Оствальдом в 1887 г., отражает причинную зависимость химической реакции от способа ее инициирования. Чисто физические процессы измельчения или трения, связанные с приложением механических сил, становятся причиной химических реакций или изменения реакционной способности (механоактивации) твердых веществ. Так, в процессе тонкого и сверхтонкого измельчения имеют место увеличение запаса свободной энергии измельченного продукта, фазовые превращения, аморфизация, разрыв химических связей, формирование центров с повышенной активностью на вновь образованных поверхностях, деформация кристаллов, сдвиговые напряжения, выделение теплоты и другие явления, которые можно отнести к эффектам механической активации [235]. Также при измельчении и механоактивации возникает эффект натира – попадание в измельчаемый материал мельчайших частиц материала мелющих тел и стенок аппарата [236]. В большинстве случаев это явление расценивается как отрицательное, приводящее к загрязнению измельчаемого материала и в наибольшей степени свойственное процессам виброизмельчения, которые характеризуются высокой частотой и интенсивностью соударений мелющих тел. Тем не менее, в процессе ПСА этот эффект натира мог стать удобным способом введения в контактную массу катализатора и промоторов.

Для оценки принципиальной возможности реализации механохимического способа получения алкоксисиланов был разработан вибрационный реактор. Основными критериями при выборе конструктивного решения реактора были: апробированность решений в производственных условиях; возможность масштабирования и обеспечения гидродинамического подобия в лабораторном и промышленном исполнениях; простота и технологичность конструкции. Указанным требованиям отвечают

конструктивные решения вибрационного multifunctional аппарата [237; 238]. Испытаниями в условиях действующего производства синтетических лекарственных средств подтверждены промышленная применимость аппаратов такой конструкции, высокая эффективность проведения в этих аппаратах практически всех химико-технологических процессов, включая измельчение.

Для реализации механохимического подхода к ПСА была разработана лабораторный вибрационный реактор (**Рисунок 45**).

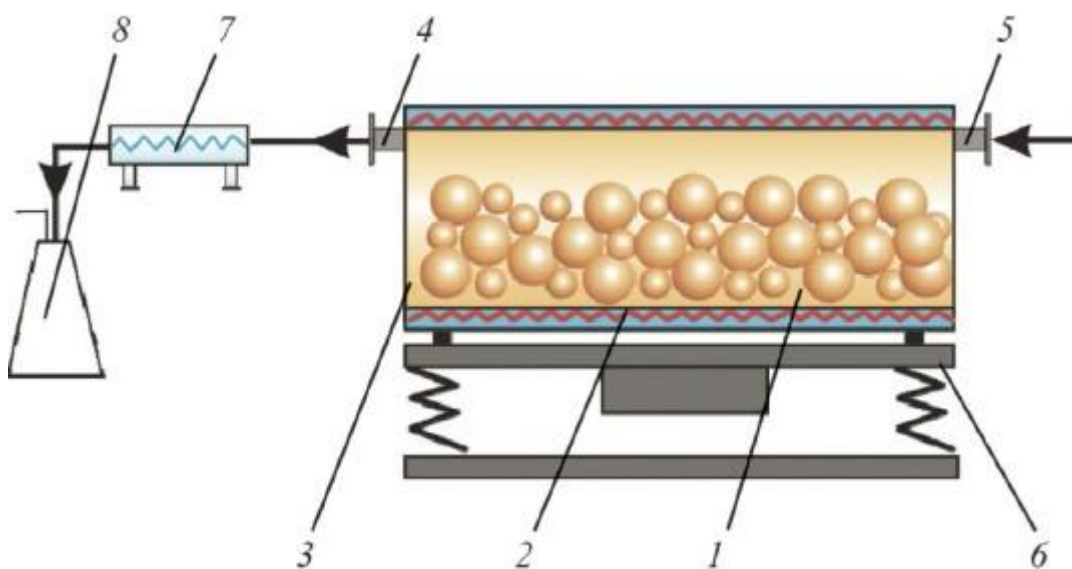


Рисунок 45. Схема лабораторного вибрационного реактора: рабочая камера с мелющими телами (1); миканитовый электрообогреватель (2); термопара (3); технологический патрубок выходной (4); технологический патрубок входной (5); ложемент рамы вибропривода (6); холодильник для конденсации паров (7); приемник продуктов (8).

На ложементе рамы вибропривода установлена цилиндрическая герметичная рабочая камера аппарата (объем 1 л), выполненная из латуни марки Л59 и на 70 % заполненная латунными мелющими телами сферической формы различного, в зависимости от эксперимента, диаметра и суммарной массой 2850 г. Рабочая камера оснащена миканитовым электрообогревателем, термопарой, входным и выходным технологическими патрубками. Наличие ложементов позволяет быстро устанавливать и заменять рабочую камеру.

Вибропривод аппарата – эксцентриковый, взрывобезопасный. Динамические нагрузки на подшипниковые узлы полностью уравниваются соответствующей массой дебалансов, предусмотрены пружинные амортизаторы во избежание передачи вибрации на фундамент. Амплитуда колебаний рабочей камеры соответствует заданному эксцентриситету вала, частота колебаний регулируется в диапазоне 0÷100 Гц. Высокая концентрация энергии в единице рабочего объема и параметры колебаний (строго фиксированные, регулируемые и не зависящие от присоединяемой массы) рабочей камеры реактора обеспечиваются конструкцией самоцентрирующегося эксцентрикового вибрационного привода.

Первые эксперименты в механохимическом реакторе показали эффективность данного подхода к ПСА. В первую очередь это связано с возможностью проведения ПСА с этиловым спиртом, что, как было сказано выше, было невозможно на установке (Рисунок 34). На **Рисунок 46** изображен график зависимости концентрации продуктов реакции и исходного спирта от времени для типичного эксперимента в вибрационном реакторе.

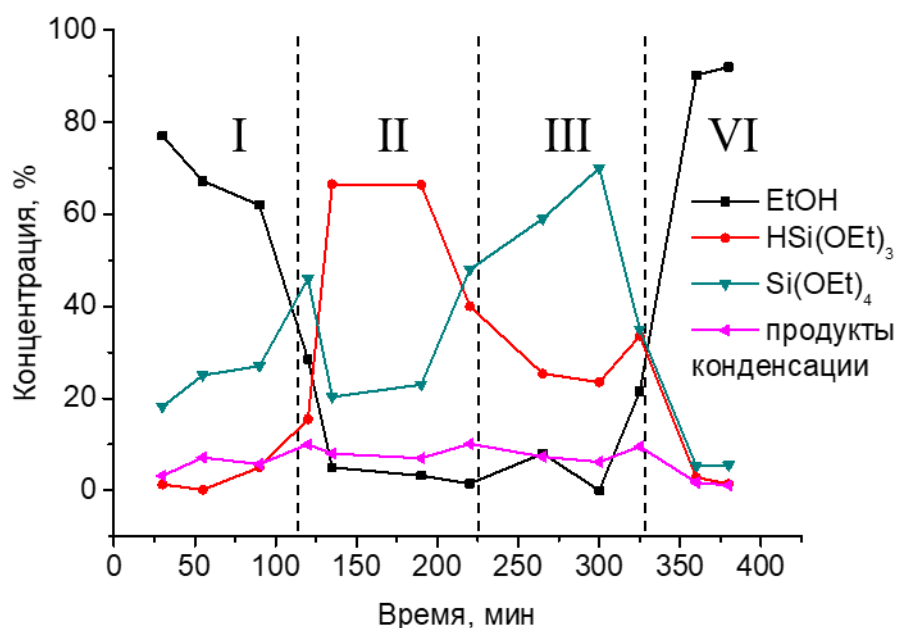


Рисунок 46. График зависимости концентрации продуктов реакции и исходного этанола от времени реакции (опыт 2, Таблица 5).

Из приведенных данных следует, что на первом этапе реакции наблюдается низкая конверсия спирта и низкое содержание триэтоксисилана, то есть имеет место индукционный период (I). По-видимому, он связан с образованием активных центров и увеличением удельной поверхности контактной массы в процессе измельчения. В течение индукционного периода образуются небольшие количества тетраэтоксисилана. Видимо это связано с тем, что в начале реакции на поверхности контактной массы присутствует и $\text{Cu}(0)$, катализирующая переход $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ в $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (Схема 3, реакция 1). Пик реакции приходится на период II. В этот момент концентрация триэтоксисилана максимальная, что свидетельствует о минимальном содержании неактивной меди в данный момент времени. Как на II, так и на III этапе реакции содержание спирта в отгоняемой смеси приближается к 0%. Однако со временем количество тетраэтоксисилана увеличивается. Это, по-видимому, связано с накоплением дезактивированной $\text{Cu}(0)$, а также длительным временем пребывания спирта в реакторе. На IV этапе реакция прекращается, что следует из увеличения концентрации спирта до 100%. В течение всей реакции, концентрация продуктов конденсации не меняется, так как процесс их образования, по-видимому, не зависит от активности контактной массы на разных этапах процесса.

Таким образом видно, что разработанный способ получения алкоксисиланов обеспечивает возможность проведения прямого синтеза с этанолом при высокой интенсивности процесса, что следует из практически полной конверсии спирта на II и III этапе синтеза. Важно отметить, что в исследуемых условиях образуется триэтоксисилан без добавления алкилхлоридов в ходе процесса.

Проведенные пробные оценочные эксперименты показали, что в механохимическом способе получения алкоксисиланов, в отличие от реактора неподвижного слоя, можно регулировать процесс посредством ряда управляющих параметров, определяющих скорость, эффективность и полноту

превращений при механоактивации. К управляющим параметрам можно отнести: соотношение объемов обрабатываемого кремния и мелющих тел, суммарную массу мелющих тел, дисперсность мелющих тел и их соотношение в полидисперсной смеси, энергонапряженность, т.е. создаваемое ускорение при различной частоте и амплитуде колебаний.

В опытах (**Таблица 5**, опыты 1-3), было показано что увеличение загрузки (т.е. изменение соотношения объемов обрабатываемого кремния и мелющих тел) с 12 до 60 г контактной массы, не привело к значительным снижениям показателей конверсии кремния и селективности процесса по триэтоксисилану. При этом длительность эксперимента увеличилась пропорционально загрузке и составила 12 часов. При дальнейшем увеличении массы исходных компонентов до 120 г конверсия кремния снизилась до 40%, а селективность – до 17% (**Таблица 5**, опыт 4).

Таблица 5. Результаты экспериментов в вибрационном реакторе при $T = 250$ °C.

№	Частота колебаний, Гц	Загрузка Si/CuCl, г	Диаметр и количество мелющих тел, мм (шт.)	Конверсия Si, %	Селективность $\text{HSi(OEt)}_3/\text{Si(OEt)}_4$, %	Время реакции, ч
1	25	10/2	10(500)+40(2)	65	36/64	5
2	25	20/4	10(500)+40(2)	63	38/62	6
3	25	50/10	10(500)+40(2)	50	41/59	12
4	25	100/20	10(500)+40(2)	40	17/83	17
5	25	10/2	5(1000)+10(500)	77	54/46	5
6	40	10/2	5(1000)+10(500)	90	50/50	4

Дальнейшая оптимизация посредством вышеперечисленных управляющих параметров показала, что изменение дисперсности мелющих тел (**Таблица 5**, опыты 1 и 5) оказывает влияние на селективность процесса и степень выработки кремния. Из таблицы видно, что при переходе от 2-х больших шаров (опыт 1) диаметром 40 мм к 1000 мелких диаметром 5 мм (опыт 5) селективность по триэтоксисилану повышается с 36 до 54%. Также увеличивается и степень выработки кремния. Возможно, такой эффект объясняется увеличением количества точек соприкосновения (контактов) мелющих тел между собой. Учитывая то, что механоактивация имеет место именно в этих точках, повышается и её эффективность.

Наиболее успешного результата удалось достичь при увеличении частоты колебаний (**Таблица 5**, опыт 6). Как видно из таблицы, с увеличением частоты колебаний достигается практически полная конверсия кремния при такой же высокой селективности по триэтоксисилану, а время реакции сокращается до 4 часов. Вероятно, изменение этого параметра приводит к увеличению числа столкновений мелющих тел между собой в единицу времени.

Таким образом показано, что механохимический подход к прямому синтезу алкоксисиланов расширяет число управляющих параметров,

оказывающих влияние на скорость процесса, конверсию кремния и селективность по $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ в данном процессе.

3.2.5. Промежуточные выводы

При сопоставлении двух вариантов проведения процесса прямого синтеза алкоксисиланов можно сделать вывод о значительной чувствительности реакции к изменениям условий. Так, жидкофазный процесс характеризуется высокой селективностью по триметоксисилану ($>90\%$), в то время как газофазный метод, обладая значительно большей интенсивностью, очевидно проигрывает в этом показателе (около 15%). Конверсия кремния также имеет большее значение в случае жидкофазного подхода (60% против 40%). Тем не менее мы выбрали газофазный вариант для дальнейшего развития, т.к. именно в таком исполнении образуются SiMe содержащие продукты, а остальные параметры можно значительно повысить за счет активации КМ.

Было проверено четыре способа активации КМ. При использовании хлористого метила как сореагента для активации КМ, удастся повысить селективность по ТрМОС до значения в его жидкофазном аналоге. Сильный эффект оказывает на реакцию УФ-излучение – меняется сам характер процесса. В спектрах ^1H ЯМР олигомерной части продуктов обнаруживается присутствие метиленовых сигналов. Проводя синтез в автоклаве, удастся полностью направить реакцию в сторону получения тетраалкоксисилана, что подтверждает предложенную теорию зависимости селективности от времени контакта кремния со спиртом. Увеличивается конверсия кремния ($> 50\%$), причем как для реакции с метанолом, так и этанолом. Наиболее перспективным среди всех остальных является механохимический подход к ПСА. При таком исполнении процесса удастся достичь практически полной конверсии кремния с одновременно высокой (50%) селективностью по триэтоксисилану. Сама возможность проведения газофазного вариант с

этанолом говорит о высокой активирующей способности механического воздействия на кремний.

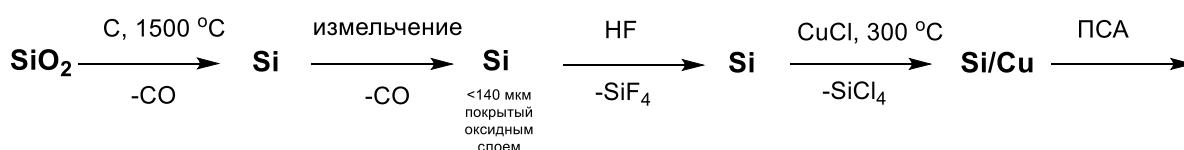
3.3. Развитие механохимического метода прямого синтеза алкоксисиланов

3.3.1. Проведение ПСА в механохимическом реакторе без предварительных стадий подготовки КМ

Активирующее влияние механохимического воздействия на кремний наглядно продемонстрировано выше. Далее мы сосредоточились на модификации именно этого варианта, как наиболее перспективного для синтеза органоалкоксисиланов.

Прямой синтез алкоксисиланов – трудоемкий, энергозатратный процесс. Помимо основного этапа реакции, он включает ряд последовательных стадий подготовки (Схема 29).

Схема 29



Как видно из схемы, перед непосредственно прямым синтезом, полученный восстановлением SiO_2 кремний нуждается в измельчении и обработке плавиковой кислотой с целью удаления тонкого оксидного слоя с его поверхности. В ходе данной реакции выделяется SiF_4 , являющийся нежелательным отходом производства. После этого необходимо подготовить контактную массу путем химической реакций Si и CuCl . В ходе данной реакции на поверхности образуются активные центры, имеющие по литературным данным состав Cu_3Si [93]. Кроме того, образуется SiCl_4 , гидролиз которого на воздухе приводит к образованию газообразного HCl , что требует использования коррозионно-устойчивого оборудования.

На основании литературных данных о механоактивации мы предположили, что эффект натира [236; 239–241] можно целенаправленно

использовать в прямом синтезе алкоксисиланов. Эксперименты проводились на разработанном вибрационном реакторе (**Рисунок 45**), рабочая камера и мелющие тела которого выполнены из латуни. Этот материал состоит из меди – классического катализатора реакции кремния со спиртом, а также цинка, известного своей промотирующей способностью в данном процессе [242]. Это позволило предположить, что необходимое количество катализатора будет поступать в реакцию непосредственно со стенок реактора.

В ходе работы использовался крупный технический кремний (размер частиц 1000-2000 мкм), не обработанный HF, что означает присутствие на его поверхности тонкого оксидного слоя, оказывающего пассивирующий эффект на процесс прямого синтеза [70]. Тем не менее, как видно из результатов проведённых экспериментов (**Таблица 6**), в ходе прямого синтеза в механическом поле как с метанолом, так и с этанолом, достигается практически полная конверсия кремния.

Таблица 6. Результаты проведения прямого синтеза алкоксисиланов при различной интенсивности колебаний.

№	Спирт	Т, °С	Длительность эксперимента, мин	Частота колебаний, Гц	Конверсия Si, %	Селективность, %*	
						HSi(OR) ₃	Si(OR) ₄
1	MeOH	250	150	40	91	0	100
2	EtOH	250	200	40	94	0	100
3	EtOH	250	250	25	65	23	77

*-Определено по ГЖХ, без учета высокомолекулярных продуктов конденсации

По всей видимости, негативный эффект оксидной пленки нивелируется за счет изначально малой поверхности кремния и, соответственно, малого количества диоксида кремния на ней. При этом в ходе реакции поверхность кремния значительно увеличивается за счет измельчения.

Анализ летучих продуктов реакции показал, что основным полученным соединением являлся тетраалкоксисилан. Также было зафиксировано

незначительное количество Si-C содержащего продукта и более высокомолекулярных компонентов. Отсутствие соединений, содержащих Si-H связь, в случае высокой интенсивности колебаний (**Таблица 6**, опыты 1, 2), можно объяснить наличием Cu(0), которая катализирует переход триалкоксисилана в тетраалкоксисилан [82]. В случае же проведения процесса при колебаниях с меньшей интенсивностью (25 Гц) наблюдается появление в продуктах реакции триэтоксисилана с селективностью 23% (**Таблица 6**, опыт 3), однако конверсия кремния уменьшается до 65%.

При частоте колебаний 40 Гц процесс характеризовался высокой активностью, что видно из незначительного содержания спирта в отбираемых образцах в течение практически всего синтеза (Рисунок 47 а и b).

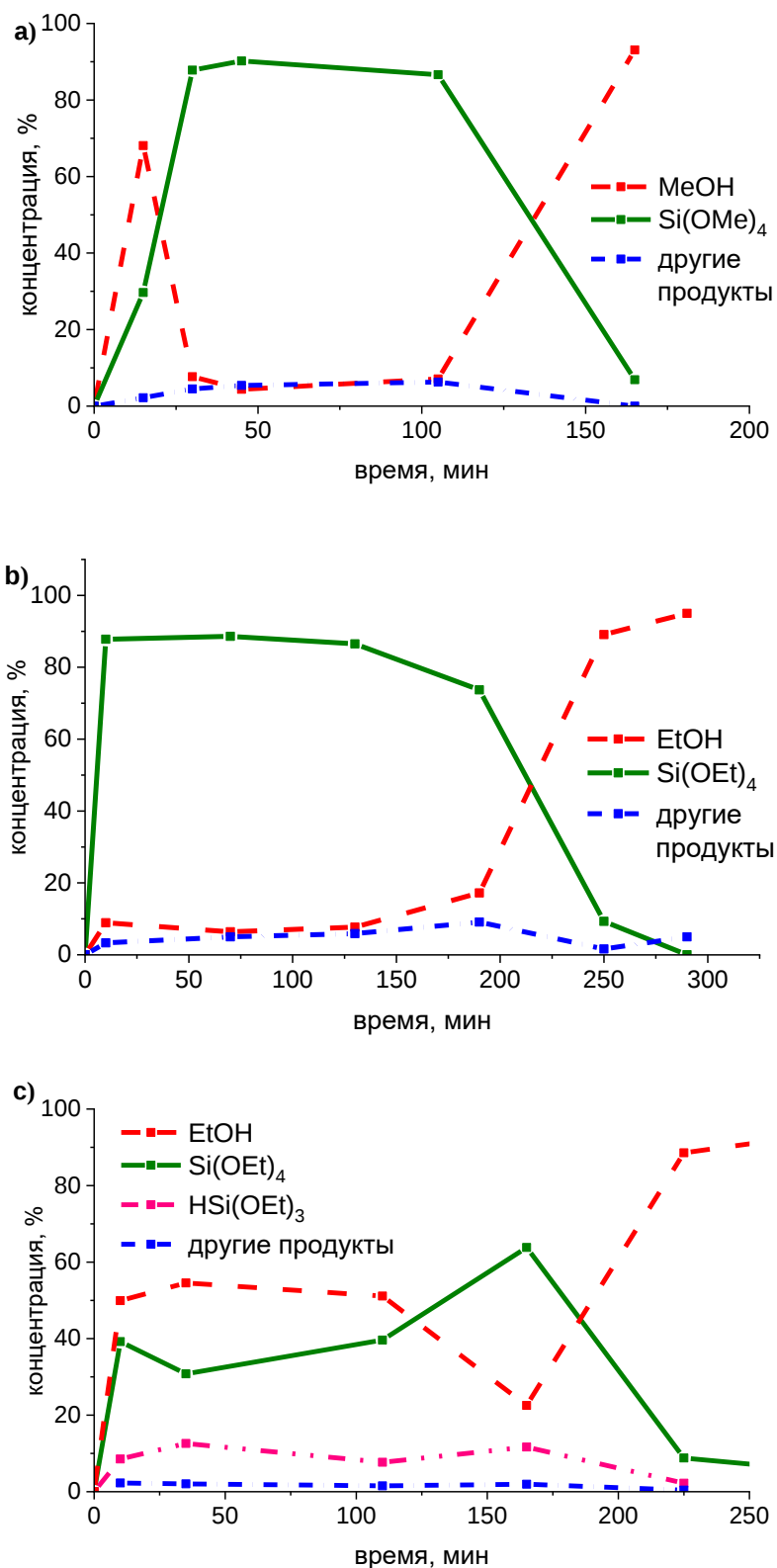


Рисунок 47. Графики зависимости концентрации продуктов реакции и спирта в отбираемых в течение синтеза пробах с MeOH при 40 Гц (a); с EtOH при 40 Гц (b); с EtOH при 25 Гц (c).

При снижении интенсивности колебаний механического поля конверсия спирта и, как следствие, скорость реакции снижаются (Рисунок 47с).

Таким образом, использование механоактивации в процессе прямого синтеза алкоксисиланов позволяет получать тетраалкоксисилан с высоким выходом при почти полной конверсии кремния, при этом нет необходимости в специальной подготовке последнего. При снижении частоты колебаний механического поля удастся получить триэтоксисилан с селективностью 23%, однако это же приводит к снижению конверсии кремния и спирта, меньшей скорости реакции.

Анализ отработанной контактной массы

После завершения реакции отработанная КМ была проанализирована комплексом физических методов, таких как: электронная микроскопия СЭМ-ЭДС, РФА, РФЭС.

На электронных фотографиях видно, что поверхность отработанной КМ очень развита и, в отличие от исходного кремния (Рисунок 48а), имеет поры нанометрового размера (Рисунок 48b, с).

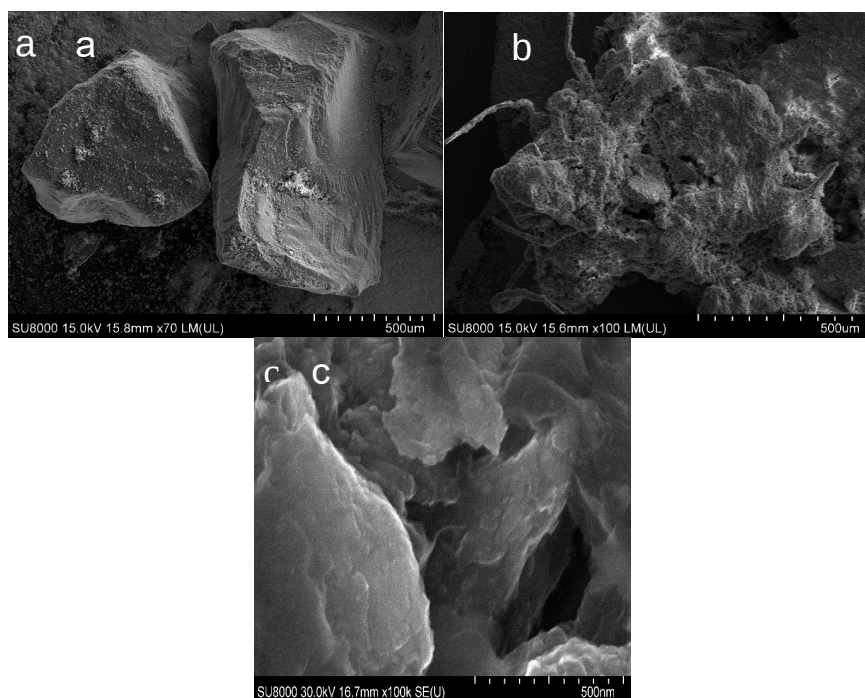


Рисунок 48. СЭМ изображения: а – кремний до реакции, b и с – после реакции.

Из данных ЭДС (Рисунок 49b) видно, что отработанная КМ содержит значительное количество меди и цинка, присутствие которых объясняется натиром со стенок реактора и мелющих тел.

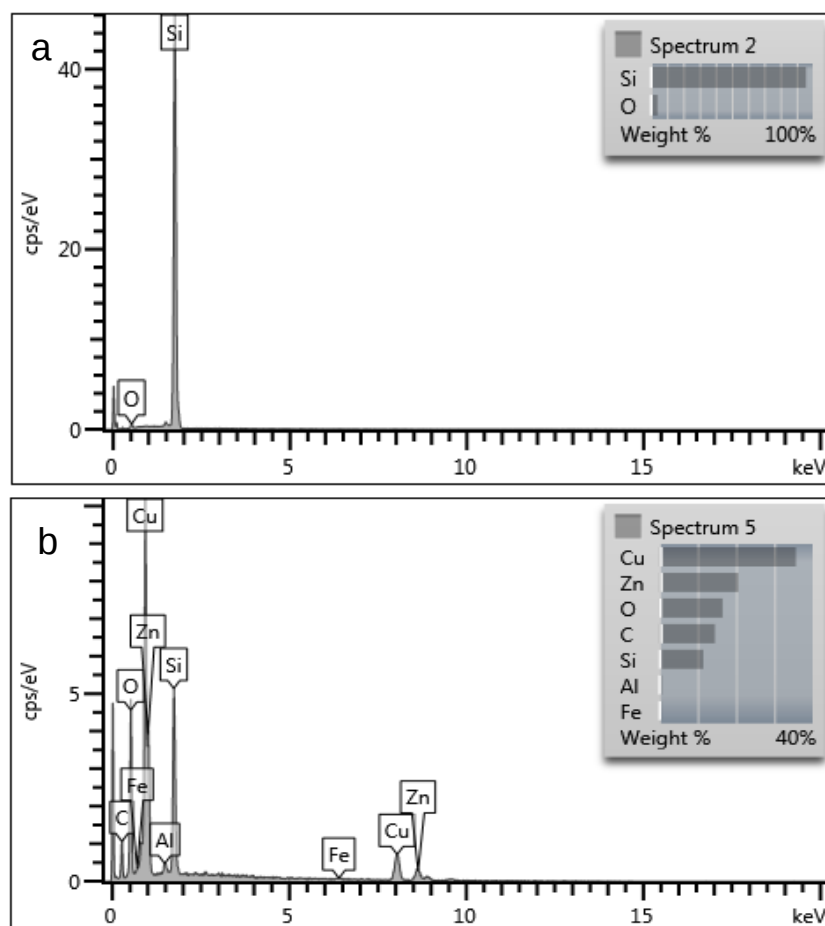


Рисунок 49. ЭДС-спектры исходного кремния (а), и отработанной массы (b).

Данные ЭДС хорошо согласуются с данными РФА (Рисунок 50). Исследование отработанной контактной массы этим методом показало, что образец содержит следующие фазы: медь, различные сплавы меди и цинка, Cu_3Si и небольшое количество исходного кремния. Все фазы, кроме кремния, имеют небольшой размер кристаллитов (Таблица 7).

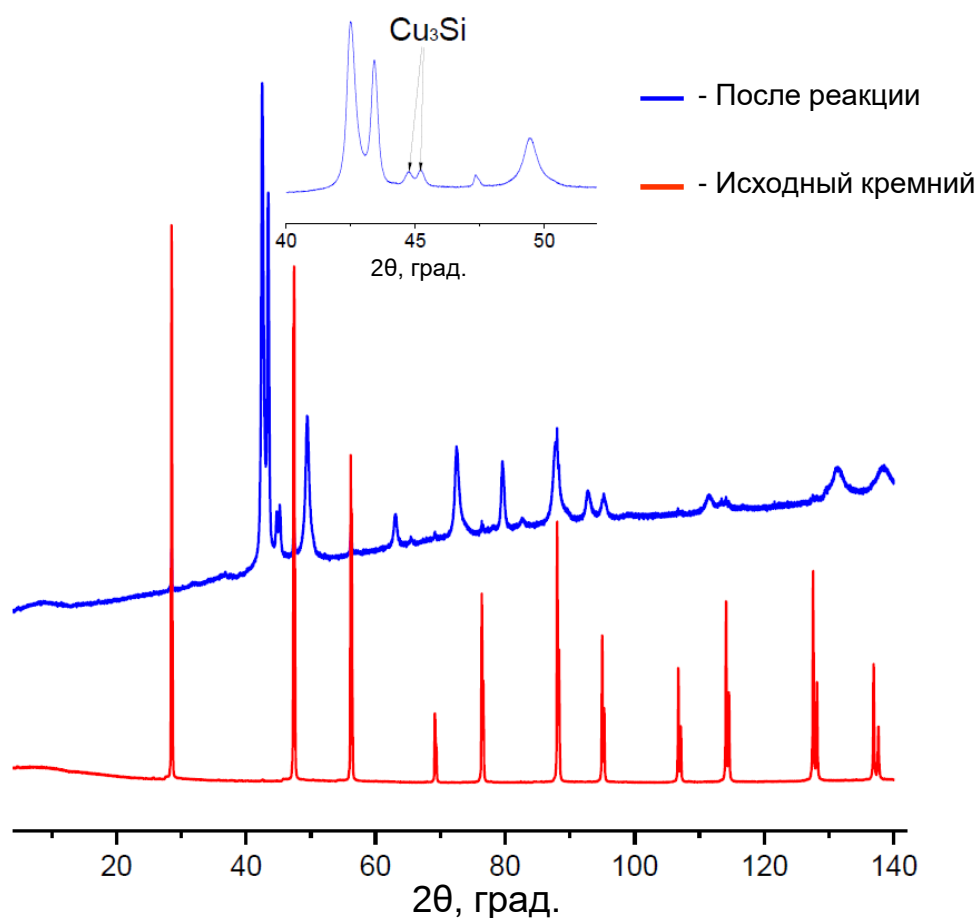


Рисунок 50. РФА данные образцов: контактная масса после реакции (синяя линия), исходный кремний (красная линия).

Таблица 7. Состав исследуемой контактной массы после реакции.

Фаза	Содержание, %	Размер, нм
Cu	26	4.4
$\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$	35	20.8
CuZn (Zhanghengite)	28.5	27.5
Cu_3Si	5.6	12
Si	5.4	62

Наличие в спектре отработанной контактной массы пиков 44.6° и 45.1° , соответствующих активной фазе Cu_3Si , говорит об эффективности протекания процесса прямого синтеза на протяжении всего времени реакции.

Из обзорного РФЭС спектра отработанной КМ (**Рисунок 51**) видно, что на ее поверхности присутствуют атомы Zn, Cu, Si, O, C, что также согласуется с данными РФА.

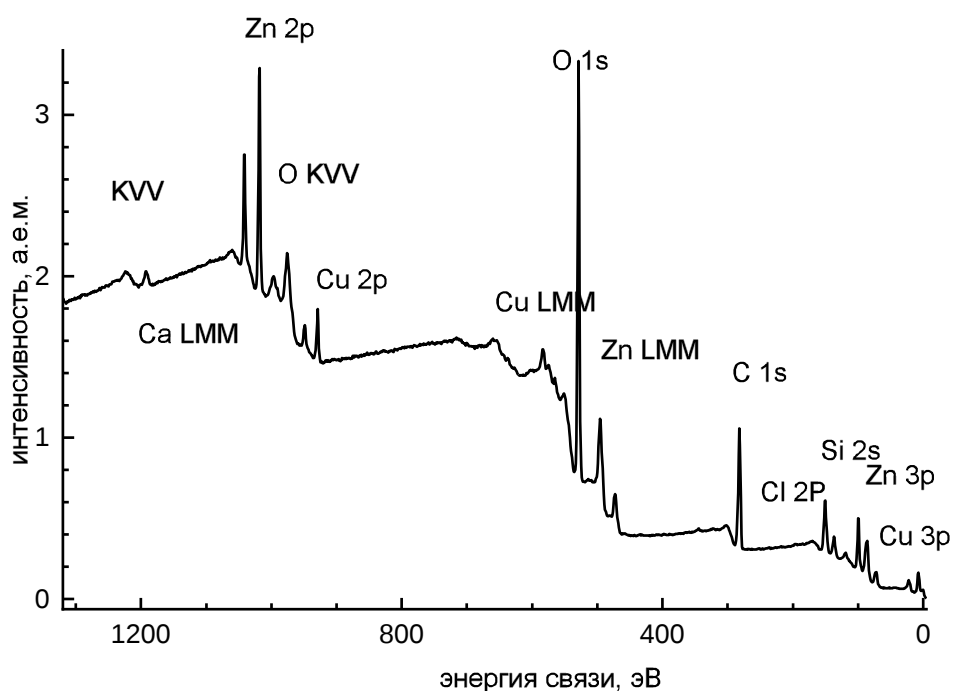


Рисунок 51. Обзорный спектр поверхности отработанной контактной массы.

Также из обзорного спектра был определен элементный состав поверхности образца (**Таблица 8**).

Таблица 8. Элементный состав образца, определенный из обзорного спектра.

Элементный состав	Cu, ат.%	Zn, ат.%	C, ат.%	O, ат.%	Ca, ат.%	Si, ат.%
Обзорный спектр	1.25	5.66	37.87	42.60	0.08	12.55
Спектр высокого разрешения	1.18	6.35	37.70	40.62	-	14.14

Малое количество меди и цинка на поверхности контактной массы, в сравнении с содержанием таких элементов как C, Si и O, говорит об адсорбировании на ней кремнийорганических олигомеров. Их образование возможно в следствие протекания побочных реакций с выделением воды [173].

На **Рисунок 52** представлены фотоэлектронные спектры высокого разрешения C 1s и Si 2p исходного кремния и отработанной контактной массы, которые заметно отличаются по форме, что связано с различными относительными вкладами углеродных групп и химических состояний атомов Si.

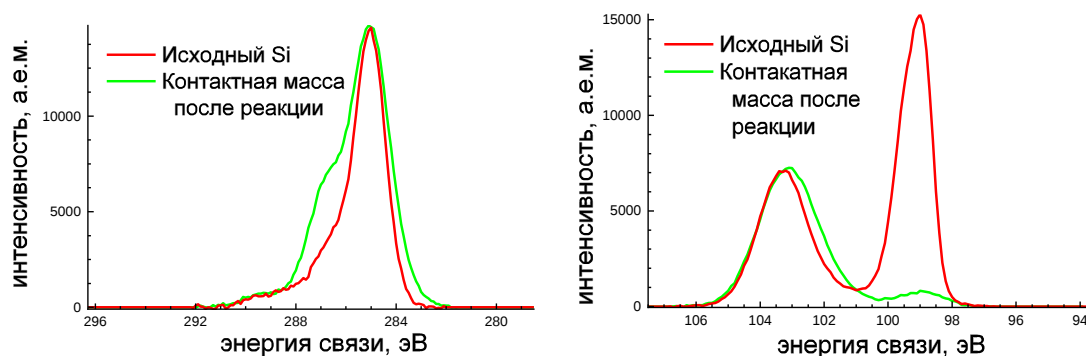


Рисунок 52. Фотоэлектронные спектры высокого разрешения C 1s и Si 2p исследованных образцов.

В **Таблица 9** приведено процентное соотношение их содержания на поверхности исходного кремния и отработанной контактной массы.

Таблица 9. Энергии связи и относительные концентрации углеродных групп и состояний кремния.

Образец	C-Si	C-C/ C-H	C-O-C/ C-OH	C=O	C(O)O	Si ⁰ , Si _{2p3/2}	Si ⁰ , Si _{2p3/2} 2	Si ⁺	Si ³⁺	Si ⁴⁺
Исходный Si, %	-	26.6	6.3	1.8	1.0	23.5	11.7	2.4	3.8	22.9
КМ после ПСА, %	7.4	38.8	2.0	18.2	2.0	1.4	0.8	0.9	3.9	24.6

Из таблицы видно, что на поверхности контактной массы кремний присутствует в основном в окисленной форме, что также говорит об образовании силоксанов в ходе прямого синтеза. Кроме того, как на поверхности отработанной контактной массы, так и исходного кремния, содержится значительное число углеродсодержащих соединений.

Из выше сказанного видно, что анализ методом РФЭС доказывает образование каталитических центров на поверхности кремния в следствие натира со стенок реактора и мелющих тел. Наличие различных сигналов углерода и кремния свидетельствует о протекании реакции на поверхности последнего.

Таким образом, комплексное исследование отработанной контактной массы методами ЭДС, РФЭС и РФА, позволяет заключить, что в ходе процесса

измельчения происходит натир со стенок реактора и мелющих тел, выполненных из латуни. Это позволяет проводить процесс прямого синтеза без добавления медного катализатора и промотирующих добавок.

3.3.2. Механохимический реактор высокого давления

Хотя конструкция механохимического реактора (

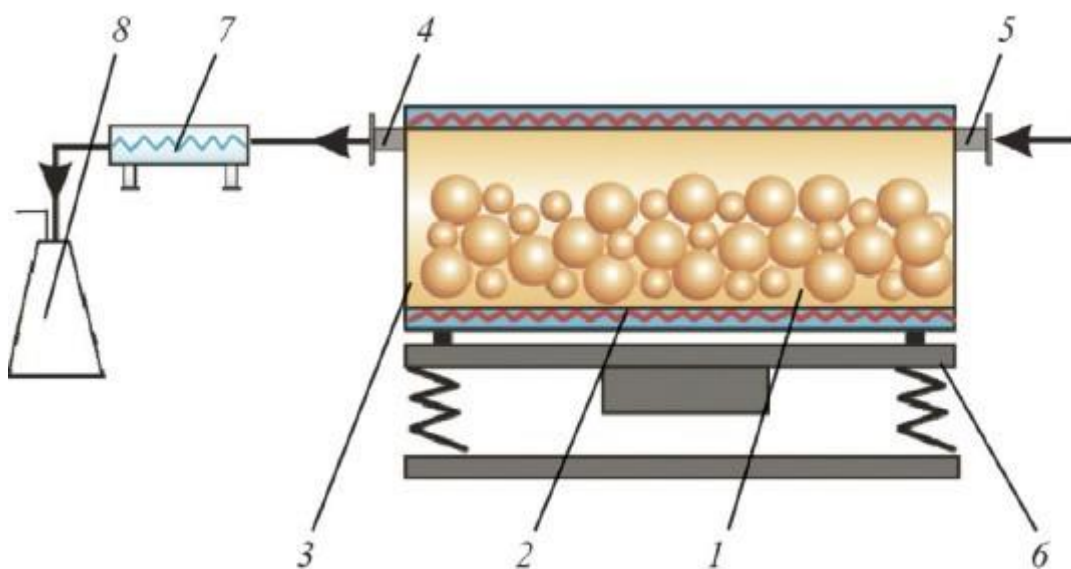


Рисунок 45) и позволила получать тетраэтоксисилан, минуя ряд стадий и с практически полной конверсией кремния, основная цель работы по-прежнему заключалась в разработке прямого синтеза алкилалкоксисиланов. Поэтому было решено модернизировать этот вариант проведения ПСА, во-первых, для проведения большего количества экспериментов в сравнении с имеющимся. Во-вторых, этот реактор должен был стать удобным для исследований закономерностей использования различных промотирующих добавок и органических прекурсоров. Кроме того, на основании литературных и собственных данных, (см. выше) мы предположили, что использование высокого давления позволит дополнительно активировать процесс ПСА.

Устройство реактора высокого давления

В качестве реактора высокого давления использовали стальной автоклав (Рисунок 53). Данный реактор имеет объем 20 мл, выполнен из нержавеющей

стали марки 12c18п10t, (зарубежный аналог стали марок 321, 321H, S32100, S32109, основные примеси Ni – 9-11%, Cr – 17-19%, Ti – 0.4-1%). Такой реактор позволяет вести реакции при давлении до 800 атм. Для герметизации использовали композитные прокладки из тефлона с углеродом, что позволяло вести реакции при T до 300 °C. В качестве мелющих тел использовали латунные (марка L59) шары диаметром 9.525 мм в количестве 14 шт. общей массой 53.5 г. Для регистрации давления и температуры реакции в режиме реального времени автоклав оборудован манометром и внутренней термопарой. Обогрев обеспечивался электрообогревателем с встроенной термопарой (**Рисунок 53**).

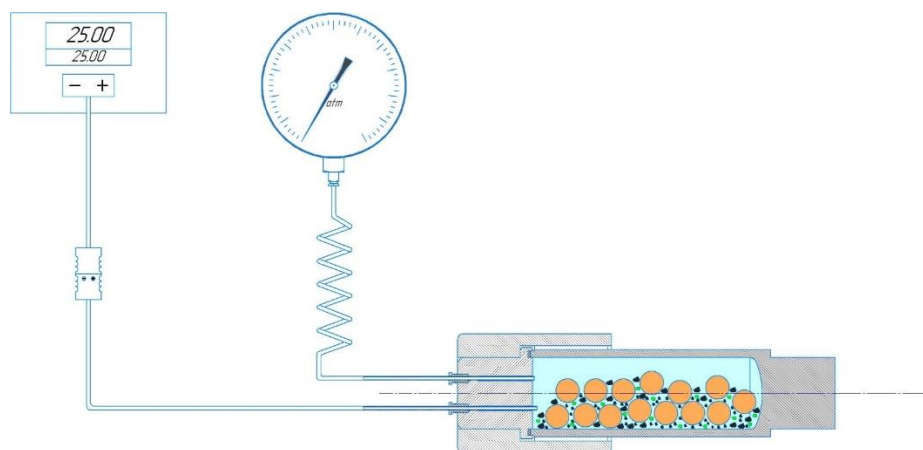


Рисунок 53. Схема механохимического реактора высокого давления.

Схема вибропривода с размещенными на нем реакторами представлена на **Рисунок 54**, где 1 – электродвигатель, 2 – гибкая муфта, 3 – эксцентриковый вал с регулировочными дебалансами, 9 и 10 – верхняя и нижняя рама соответственно. На верхней раме 9 размещены реактора 4 (3 шт.) с помощью ложементов 5, отдельный реактор 8, снабженный манометром и внутренней термопарой, как это представлено выше, и противовес 7, обеспечивающий стабилизацию привода. Обогрев реакторов осуществлялся обогревателями 6, снабженными встроенными термопарами (ТХК).

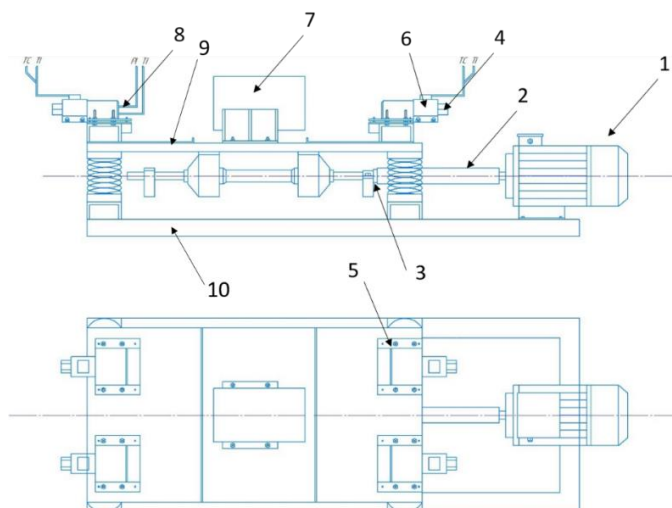


Рисунок 54. Схема лабораторной установки для механохимического синтеза при высоком давлении.

Конструкция эксцентрикового самоцентрирующегося вибрационного привода описана выше (см. 3.2.4).

Результаты реакции кремния и метанола в условиях механохимического реактора высокого давления (МХРВД)

В работе мы использовали механохимический реактор высокого давления, описанный выше. Для экспериментов, где были необходимы данные по температуре и давлению в зоне реакции, мы использовали автоклав, оборудованный манометром и внутренней термопарой (**Рисунок 53**). Для остальных экспериментов использовались более простые автоклавы, без детектирования температуры и давления.

В качестве исходных компонентов использовался крупный кремний, не очищенный от оксидной плёнки. В качестве катализатора, использовались коммерческие CuCl (в количестве 0-20% масс.), CuBr , CuI , CuO , Cu_2O , Cu и CuF_2 в количестве 20% масс. В большинстве экспериментов в качестве спирта мы использовали метанол. Также были использованы такие спирты, как EtOH , $n\text{-BuOH}$, $\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (содержание воды < 150 ppm). В качестве мелющих тел использовались шары из латуни. Частота вибрации во всех случаях составляла 40 Гц. Кремний, шары, катализатор и спирт загружали в автоклав. Нагрев

включали одновременно с вибрацией. После проведения синтеза автоклав охлаждали до комнатной температуры и под аргоном отбирали образцы для анализов. Контактную массу отделяли от продуктов реакции и исследовали методами СЭМ-ЭДС, РФЭС и РФА. Жидкие продукты реакции анализировали методами ГЖХ, ГХ-МС, ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектроскопии.

На графике (**Рисунок 55**) представлены зависимости Р/Т от времени реакции кремния с метанолом при 200 °С в присутствии 20% масс. CuCl.

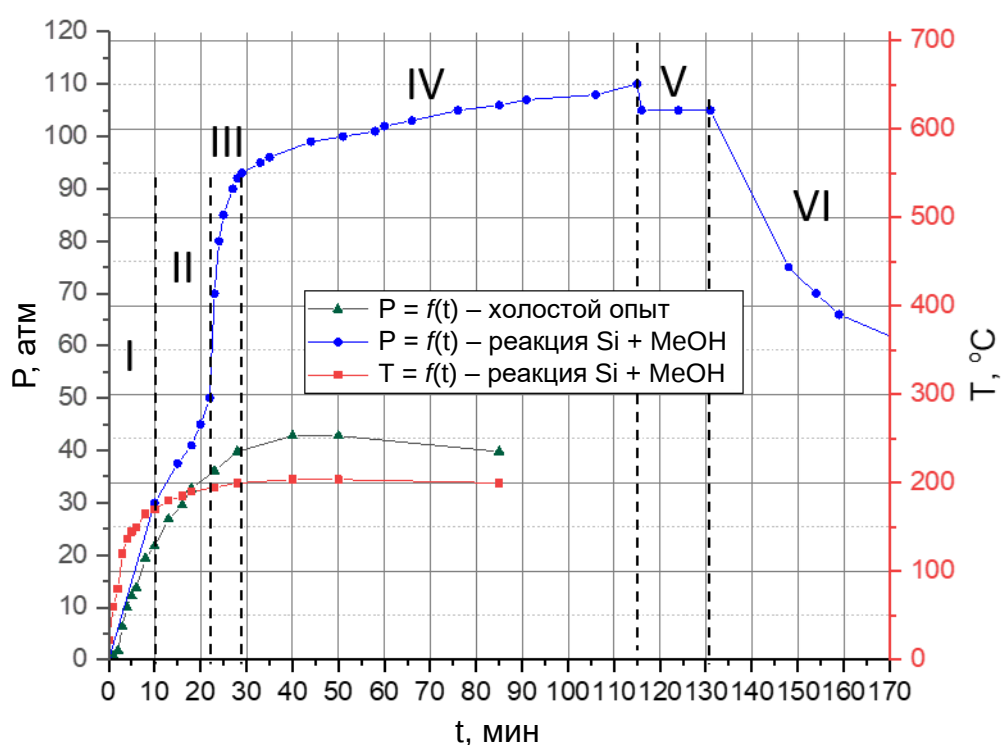


Рисунок 55. Графики зависимости: зеленый — Р от t (для холостого опыта без кремния), красный — Т от t (для опыта Si + MeOH), синий — Р от t (для опыта Si + MeOH). Условия реакции: Si 0.5 г, CuCl – 0.1 г, MeOH 3.5 г, мелющие тела 53.5 г (14 шт. d=9.525 мм).

На графике представлены три кривые. Две из них — зависимость давления/температуры от времени реакции. Третья получена для холостого опыта, т.е. без кремния. Эта кривая описывает давление паров метанола в таких же условиях (скорость нагрева, температура вибрация) как и в реакции.

Из **Рисунок 55** видно, что в реакции кремния с метанолом давление сильно отличается от холостого опыта. Это связано с выделением двух молей H_2 (Схема 3, реакция 1, 2). На графике зависимости P от t для реакции Si и $MeOH$ можно выделить 6 характерных областей. I – область, в которой зависимость давления от времени совпадает с холостым экспериментом. Соответственно, в этой области реакция не идет, а происходит простой нагрев реакционной смеси до $T = 90-110\text{ }^{\circ}C$ и $P = 20-23\text{ атм.}$ II – начиная с $T = 90-110\text{ }^{\circ}C$ давление в реакторе растет быстрее чем в холостом опыте. При этом рост происходит линейно до $190\text{ }^{\circ}C$ и $P = 45\text{ атм.}$ Далее на участке III давление возрастает очень быстро при минимальных изменениях температуры. P повышается с 30 до 93 атм., в то время как температура повышается с 190 до $200\text{ }^{\circ}C$. При этом такой скачок происходит всего за 10 минут проведения реакции. Соответственно, в данных условиях происходит значительное ускорение реакции KM и $MeOH$. После участка III давление на участке IV поднимается медленно с 93 до 110 атм. за 90 минут реакции, при этом его значительное увеличение наблюдается лишь в интервале 10 минут. Это говорит о том, что реакция практически полностью проходит за этот промежуток времени. При отключении вибрации давление в системе падает примерно на 7 атм. (участок V). Наконец, давление снижается примерно до 70 атм. при охлаждении автоклава до комнатной температуры (участок VI). Как будет показано ниже, остаточное давление 70-80 атм. достигается, при конверсии кремния 80-90%. Это говорит о том, что остаточное давление соответствует давлению выделившегося водорода и может служить ориентиром для определения конверсии кремния и, следовательно, полноты протекания реакции.

Как было сказано выше, в реакторах проточного типа основным продуктом реакции является триалкоксисилан (ТрАС) (Схема 3, реакция 1). Очевидно, что в реакторе периодического действия, таком как автоклав, селективность должна полностью сдвигаться в сторону ТАС. Поэтому, как и

ожидалось, анализ реакционной смеси показал, что основной продукт реакции – тетраметоксисилан (селективность 94%). Основной побочный продукт – гексаметоксидисилоксан. Конверсия кремния после реакции составила 90%.

Таким образом, мы показали эффективность реакции кремния со спиртом в механохимическом реакторе высокого давления. В данном процессе использовался крупный кремний (1-2 мм), не очищенный от оксидной пленки. Такой кремний не пригоден для использования в реакторах без механоактивации. Предварительная подготовка контактной массы также не проводилась. CuCl смешивали с кремнием в реакторе без предварительного нагрева. Эксперимент показал, что реакция проходит примерно за 2 часа. Однако, из графика зависимости P/T от t (Рисунок 55) видно, что основная часть кремния реагирует примерно за 10 минут.

Далее было изучено влияние различных факторов на процесс прямого синтеза в механохимическом реакторе под давлением и проведено исследование отработанных контактных масс (ОКМ).

Влияние температуры

Для определения влияния температуры были проведены опыты при $T =$
 150, 200, 250 °C. На

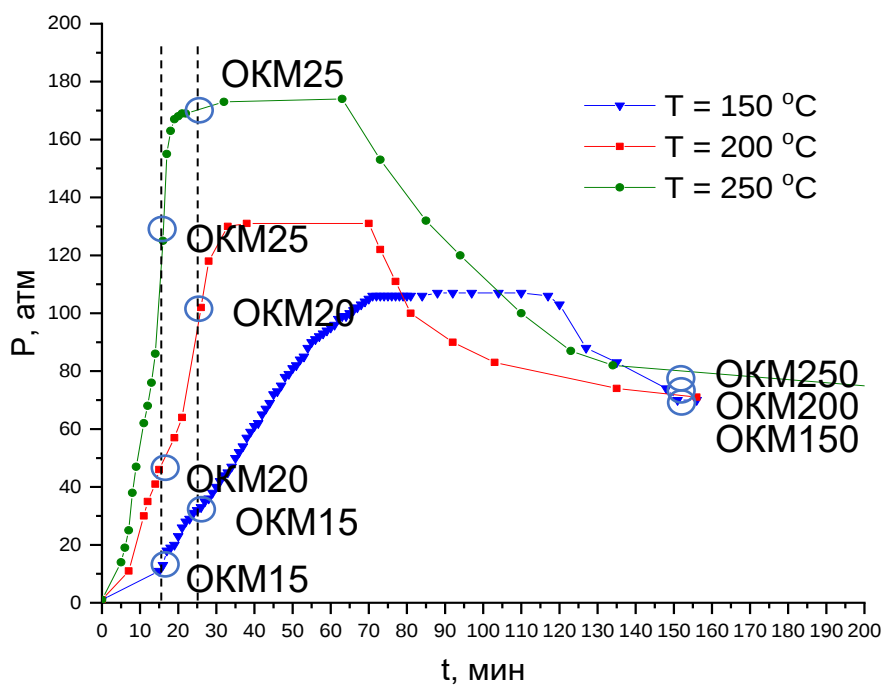


Рисунок 56 представлены три кривые зависимости P от t для реакции кремния и метанола при различных температурах.

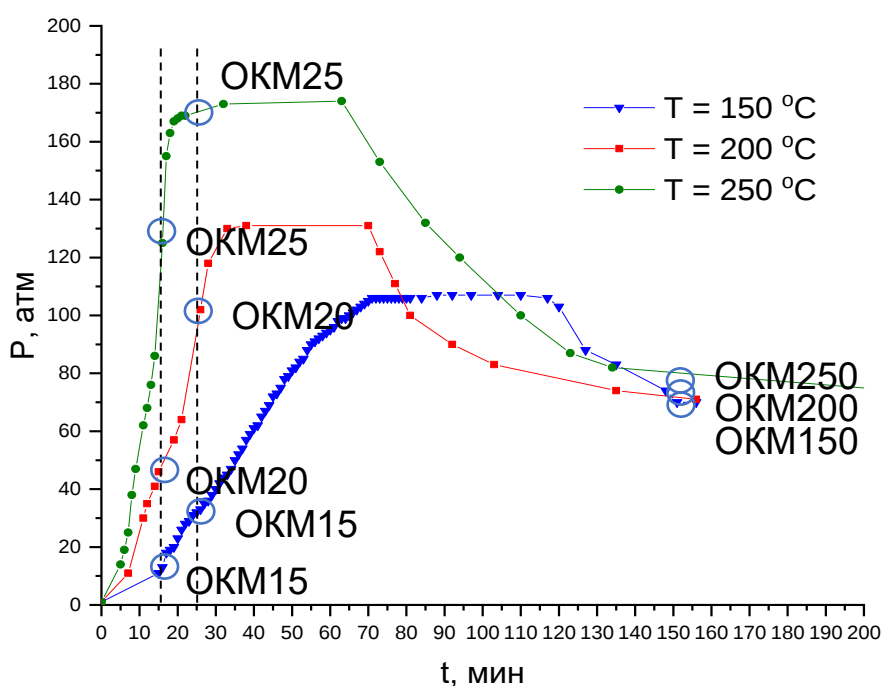


Рисунок 56. Кривые зависимости P от t при температурах $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (синяя), $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (красная) и $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (зеленая) для реакции кремния и метанола. Условия реакции: Si 0.5 г, CuCl 0.1 г, MeOH 3.5 г, мелющие тела 53.5 г (14 шт. $d=9.525$ мм).

Из приведенных данных видно, что кривые отличаются по своему характеру и углу наклона. Так, кривые для $T = 200$ и $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеют схожий характер, описанный выше, и отличаются лишь углом наклона. В тоже время кривая для $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет практически прямолинейный характер до выхода на плато. Выход на плато означает протекание большей части реакции. Наиболее быстро на плато выходит реакция при $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (25 мин), а наиболее долго при $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (75 мин). Соответственно, при повышении T повышается скорость взаимодействия кремния и метанола. Для подтверждения этих предположений были проведены отдельные эксперименты в течение 15 и 25 мин для каждой температуры. Полученные результаты представлены в **Таблица 10**.

Таблица 10. Результаты экспериментов $\text{Si} + \text{MeOH}$, CuCl – 20% масс.

№	Образец ОКМ	T _з *, °C	T _{кон.} **, °C	P**, атм	t _{эксп.} , мин	Конверсия Si, %***	Селективность по ТМОС, %***
1	ОКМ150-15	150	133	17	15	5	88
2	ОКМ150-25		145	32	25	11	94
3	ОКМ150		150	72	110	80	97
4	ОКМ200-15	200	177	45	15	11	90
5	ОКМ200-25		187	99	25	44	96
6	ОКМ200		200	73	70	85	95
7	ОКМ250-15	250	220	121	15	11	91
8	ОКМ250-25		240	170	25	80	96
9	ОКМ250		250	80	65	69	76
11	ОКМ-100	100	100	-	300	51	98
12	ОКМ-100	100	100	-	600	77	98

* - заданная на терморегуляторе

** - в момент остановки реакции

*** - определено по ГЖХ

Из таблицы видно, что кремний действительно быстрее исчерпывается, когда температура эксперимента повышается. После 15 мин реакции конверсия кремния составила 5, 11, 11 % для опытов 1, 4, 7 (Таблица 10). Разница становится существенной после 25 минут реакции (Таблица 10, опыты 2, 5, 8). Важно отметить, что при этом температура в реакторе составляла 145, 187 и 240 °C. Конверсия кремния составила 11, 44 и 80% соответственно.

Дальнейшая длительность эксперимента определялась прекращением роста давления в реакторе и выдерживанием процесса некоторое время на плато. Таким образом, время экспериментов 3, 6 и 9 составило 110, 70 и 65 мин соответственно. Для опытов при температурах 150 и 200 °C значение конверсии составило 80 и 85%. По-видимому, конверсия может быть еще выше при увеличении времени эксперимента. Это подтверждает эксперимент, описанный ранее (Рисунок 55). В этом случае время реакции при 200 °C составило около 110 мин, а конверсия кремния – 90%. Из этих данных следует, что за время подъема давления и выхода его значения на плато реакция протекает примерно на 80%. Далее кремний расходуется медленно. Это может быть связано с образованием олигомерных продуктов в ходе побочного процесса (Схема 3, реакция 3, 4, 5, 6) и их отложением на поверхности контактной массы (что подтверждает заметное по СЭМ-ЭДС увеличение

количества углерода и кислорода на поверхности КМ со временем). При этом диффузия реагентов в поры КМ становится лимитирующей стадией.

Отдельного внимания заслуживают результаты опыта при 250 °С. После 25 мин. эксперимента конверсия кремния составила 80%, а после 65 мин. реакции этот показатель составил лишь 69%. Очевидно, это связано с побочными процессами олигомеризации ТМОС на поздних стадиях процесса. Как было показано, скорость реакции кремния и спирта после достижения плато значительно снижается. Вероятно, что при повышенной температуре, скорость побочных реакций (Схема 3, реакция 3, 4, 5, 6) становится выше. Это видно и по селективности реакции по ТМОС. Она снижается с 96% (опыт 5, **Таблица 10**) до 76% (опыт 9). В продуктах реакции помимо димера присутствуют также более высокомолекулярные продукты. Это означает, что реальная конверсия кремния выше, чем наблюдаемая, поскольку оценка конверсии кремния ведется по выходу летучих продуктов методом ГЖХ.

Исходя из этих данных, дальнейшее повышение температуры было нецелесообразно, т.к. привело бы лишь к увеличению концентрации побочных продуктов. С другой стороны, уменьшение температуры реакции выглядело логичным. Действительно, из **Рисунок 55** видно, что давление в реакции кремния и спирта начинает превышать давление холостого эксперимента уже при $T = 90-110$ °С. Соответственно, водород начинает выделяться уже при данных температурах. так, при $T = 100$ °С за 300 мин. (**Таблица 10**, опыт 11) реакция проходит на половину, селективность при этом составляет 98%. При увеличении длительности эксперимента в два раза конверсия кремния повышается до 77% при такой же селективности по ТМОС.

Таким образом, прямой синтез тетраалкоксисилана в МХРВД можно проводить при рекордно низкой температуре. На момент публикации данного материала минимальной температурой, отмеченной в литературе [64], был синтез метоксисиланов в автоклаве при 160 °С. Конверсия кремния составила

около 60%. При этом в данной публикации отмечено, что ниже 120 °С реакция не протекает.

После опытов 1-9 контактная масса была отобрана для анализов методами РФА (Рисунок 57) и СЭМ-ЭДС (Рисунок 58). На графике (

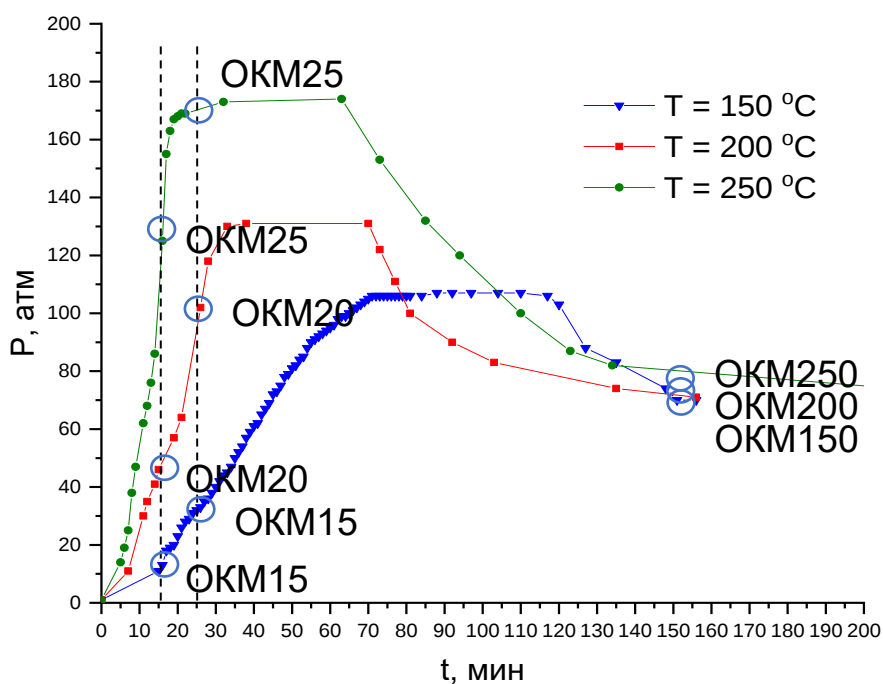


Рисунок 56) видно, на какой стадии реакции была получена каждая контактная масса.

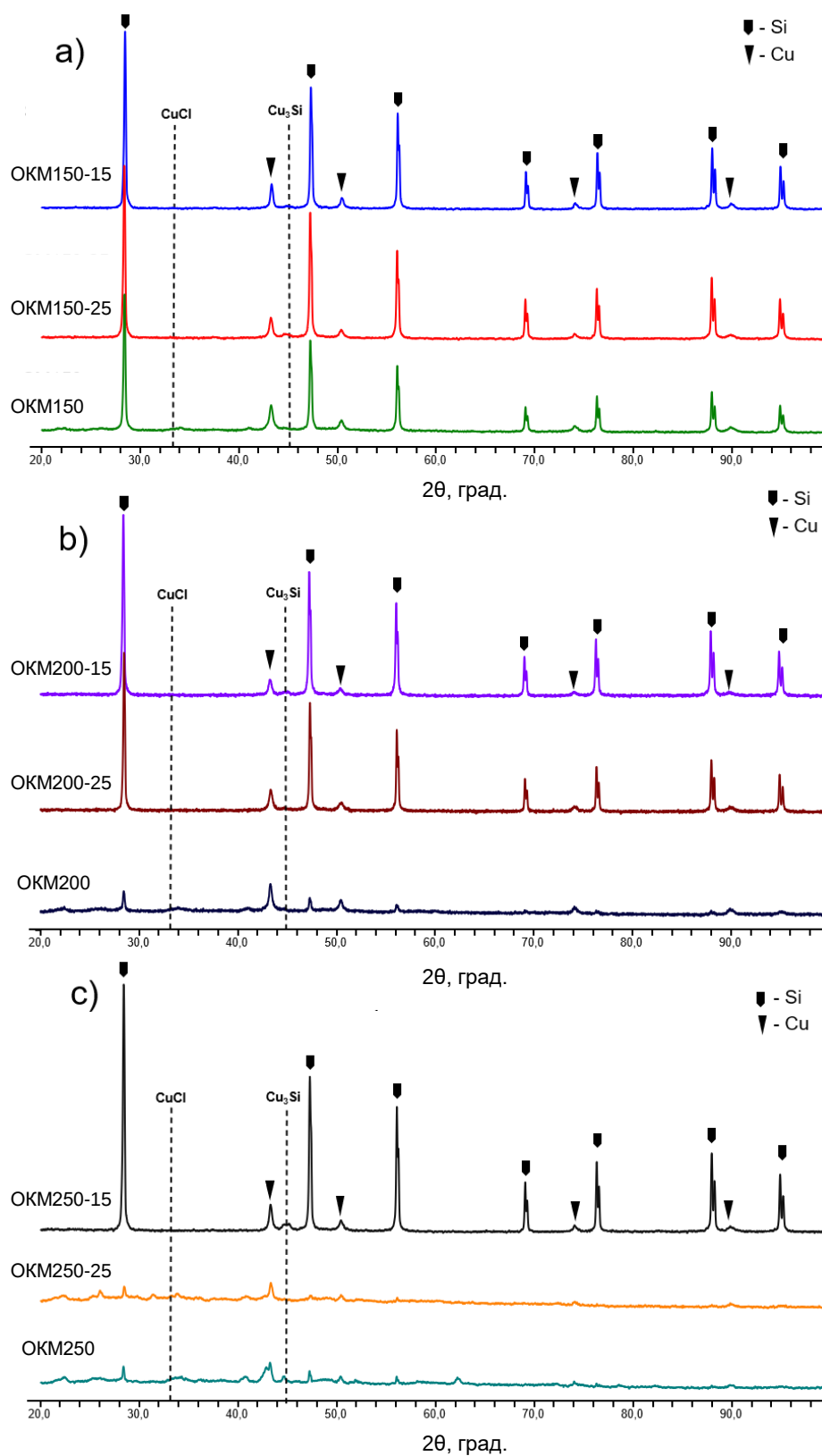


Рисунок 57. РФА данные образцов контактных масс после реакции Si + MeOH, отобранных при $T = 150^\circ\text{C}$ (a), $T = 200^\circ\text{C}$ (b), $T = 250^\circ\text{C}$ (c) (Таблица 10).

На Рисунок 57 представлены РФА спектры всех отобранных образцов контактных масс. Из рисунка видно, что через 15 мин реакции в спектрах присутствуют сигналы кремния и нульвалентной меди. При этом отметим, что фазы CuCl не было обнаружено. Это говорит о том, что весь CuCl переходит в $\text{Cu}(0)$ уже при температуре менее $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Таблица 10, опыт 1). Фаза Cu_3Si отчетливо видна, лишь в опыте 7 (Таблица 10, Рисунок 57с, образец ОКМ250-15). При этом уже после 25 мин реакции (Рисунок 57с, ОКМ250-25), в спектре нет пиков кристаллического кремния. Образование фазы Cu_3Si обычно происходит при температурах выше $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ [103]. Как было показано нами ранее и в этой работе, Cu_3Si в условиях механоактивации образуется уже при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это говорит о том, что механоактивация способствует образованию данного интерметаллида.

На Рисунок 58 представлены СЭМ фотографии контактных массы после экспериментов 1-9 (Таблица 10).

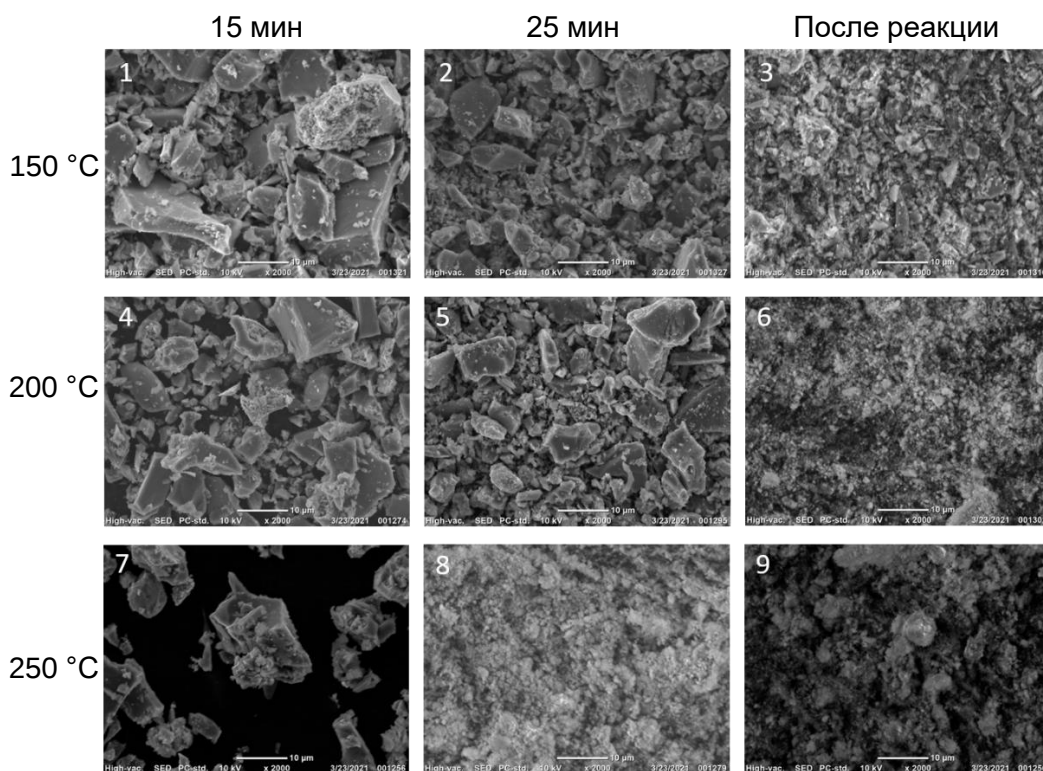


Рисунок 58. СЭМ изображения с увеличением $\times 2000$ для экспериментов 1,2,3 – ОКМ150-15, ОКМ150-25, ОКМ150; 4,5,6 – ОКМ200-15, ОКМ200-25, ОКМ200; 7,8,9 – ОКМ250-15, ОКМ250-25, ОКМ250.

Из **Рисунок 58** видно, что после 15 мин реакции во всех случаях размер частиц кремния имеет широкое распределение – в образцах присутствуют частицы размером от 20 до нескольких микрометров. Во всех случаях видно, что на частицах кремния имеются пористые образования.

На **Рисунок 59** (слева) фотография частицы кремния (ОКМ150-15), имеющая как пористую область, так и гладкую.

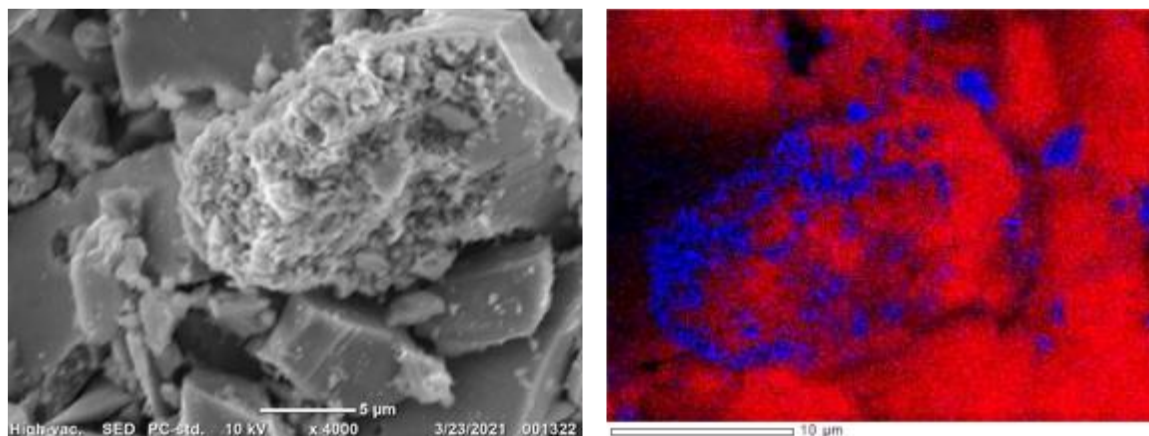


Рисунок 59. СЭМ изображения с увеличением $\times 4000$ для эксперимента ОКМ150-15 (слева) и в режиме ЭДС - картирования (справа).

Размер частицы кремния достаточно большой – около 20 мкм, из которых 13-12 мкм имеют пористую текстуру. Размер пор приблизительно 200 - 300 нм. Картирование методом ЭДС (**Рисунок 59** (справа)) показало, что пористые места обогащены медью, в то время как гладкие соответствуют практически чистому кремнию. На **Рисунок 60** представлены ЭДС-спектры обсуждаемых областей.

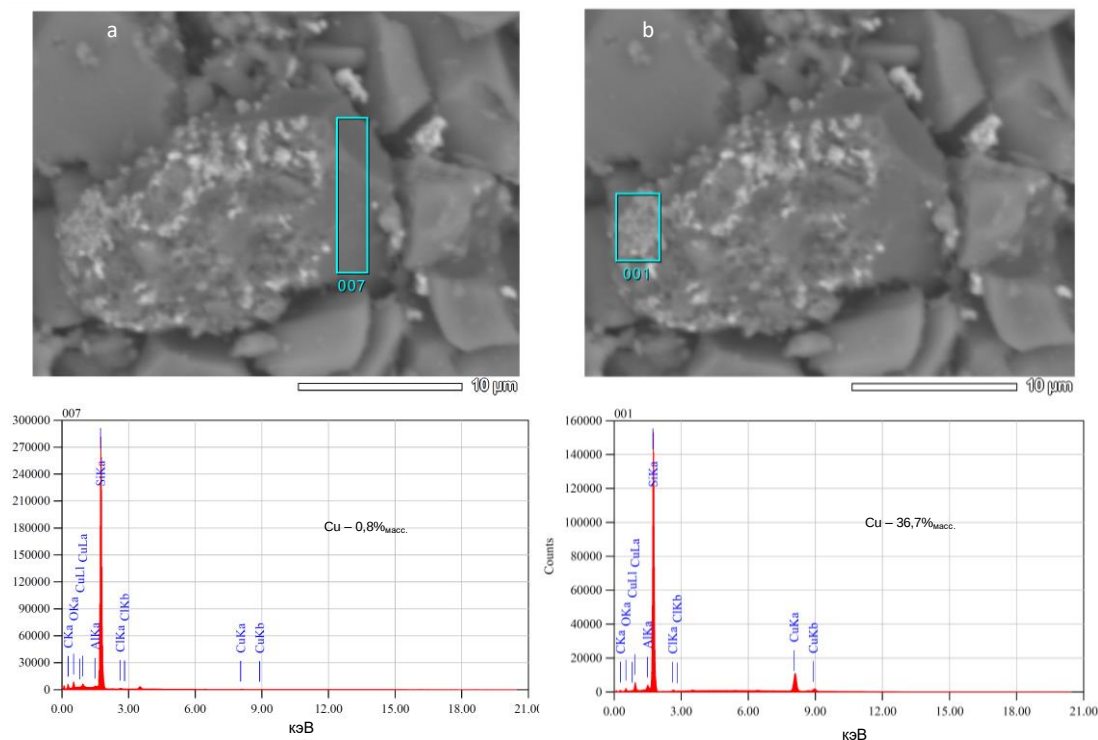


Рисунок 60. СЭМ-ЭДС изображения с увеличением $\times 4000$ и спектры для эксперимента ОКМ150-15: а – область 007, б – область 001.

Из представленных данных видно, что пористые области содержат значительное количество меди (около 37 %), в то время как в гладких меди практически не обнаружено. Из этого можно заключить, что реакция протекает главным образом в пористых областях, обогащённых медью. Поры образуются при «выедании» кремния реакцией со спиртом. При этом размер частиц кремния составляет 20 мкм, что меньше, чем размер частиц технического кремния, используемого в промышленности (КР-1, 70-140 мкм) в прямом синтезе органохлорсиланов и того, что использовался в ряде предыдущих исследований для синтеза алкоксисиланов в стационарном слое [29; 121; 243]. Это говорит об эффективном измельчении кремния уже через 15 мин реакции.

После 25 мин реакции средний размер частиц кремния для опытов 2 и 5 (Таблица 10) уменьшается примерно в 2 раза. В тоже время, на фотографии образца 8 (ОКМ250-25 Рисунок 59, Рисунок 60) мы видим агрегаты размером примерно 1 мкм, которые состоят из частиц 100-300 нм. Напомним, что для

данного эксперимента конверсия кремния достигла значения 80 % (по ГЖХ) при этом в спектрах РФА (Рисунок 57с, ОКМ250-25) практически нет пиков, соответствующих кристаллическому кремнию. Соответственно, приблизительно 20% кремния перешло в олигомерные продукты, не детектируемые ГЖХ.

После синтеза при $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 58, изображение 3) в отработанной контактной массе ОКМ150 присутствуют частицы размером около 0.5 - 3.0 мкм. ОКМ200 после синтеза при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ содержит частицы размером около 1 мкм (Рисунок 58, изображение 6), которые представляют собой агрегаты из более мелких частиц (200-300 нм). В случае ОКМ250 после синтеза при $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ частицы также состоят из агрегатов (Рисунок 58, изображение 9), однако размер агрегатов крупнее (6-10 мкм). Вероятно, увеличение размера агрегатов вызвано присутствием олигомерных метилсиликатов, которые в данной ситуации играют роль связующего.

Элементный анализ всех отработанных контактных масс показал наличие железа, титана, хрома и никеля. Данные металлы входят в состав нержавеющей стали, из которой выполнен реактор. Это говорит о том, что в ходе измельчения происходит натир со стенок реактора. Также в образцах присутствует цинк. Данный элемент входит в состав латуни – материала мелющих тел.

Анализ поверхности методом РФЭС показал, что после синтеза при всех температурах поверхность отработанной контактной массы содержит большое количество углерода и кислорода. Концентрация меди на поверхности максимальна в середине реакции и минимальна после ее окончания. В обзорных РФЭС спектрах исследованных образцов наряду с пиками, соответствующими элементам, входящим в состав образцов, присутствуют пики от примесных атомов. Так, на поверхности КМ присутствуют Zn и Cr. Также поверхность всех КМ не содержит Ni, Ti, и Fe, в то время как данные металлы обнаружены в объеме образца.

На **Рисунок 61** представлены фотоэлектронные спектры высокого разрешения кремния исследованных образцов, нормированные по интенсивности высокоэнергетического пика, соответствующего состоянию Si^{4+} , и на качественном уровне отражающие относительные концентрации состояний Si^{4+} и Si^0 . Из спектров видно, что в течении всего процесса прямого синтеза доля окисленного кремния на поверхности увеличивается (**Рисунок 61**, ОКМ200-15, ОКМ200-25, ОКМ200). В образце после реакции доля нульвалентного кремния мала. При увеличении температуры (**Рисунок 61**, ОКМ250) весь кремний на поверхности окислен. Обратная ситуация наблюдается при температуре 150 °С. Из спектра (**Рисунок 61**, ОКМ150) видно, что на поверхности присутствует значительное количество не окисленного кремния. Это еще раз подтверждает теорию о значительном увеличении доли побочных процессов олигомеризации ТМОСа при повышении температуры.

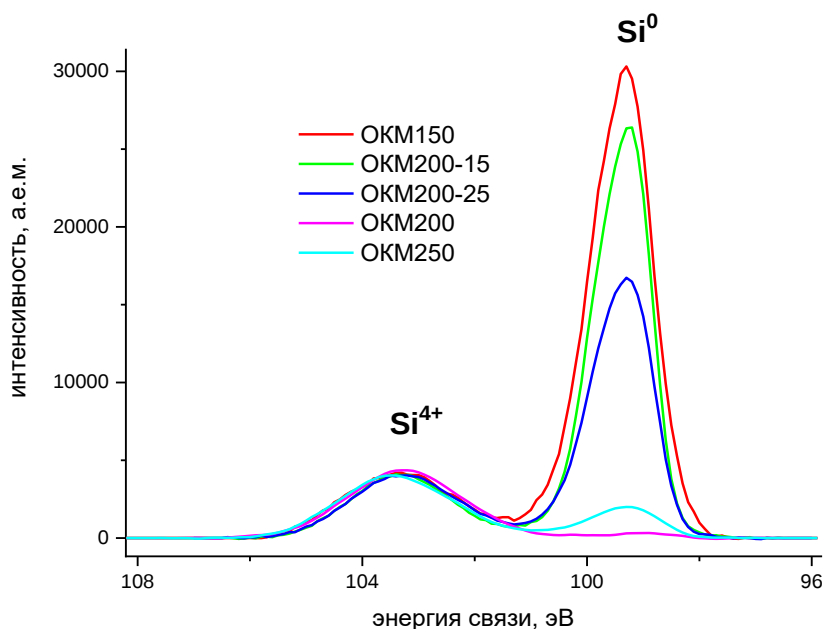


Рисунок 61. РФЭС спектры высокого разрешения Si 2p.

На **Рисунок 62** представлены фотоэлектронные спектры высокого разрешения меди исследованных образцов. Спектр образца ОКМ150 заметно выделяется, что обусловлено большей долей состояния Cu^{2+} в образце, на что

указывают интенсивные сателлиты в области энергий связи около 944 эВ, интенсивный сигнал около 936 эВ и сдвиг основного пика в область высоких энергий связи относительно пиков других образцов.

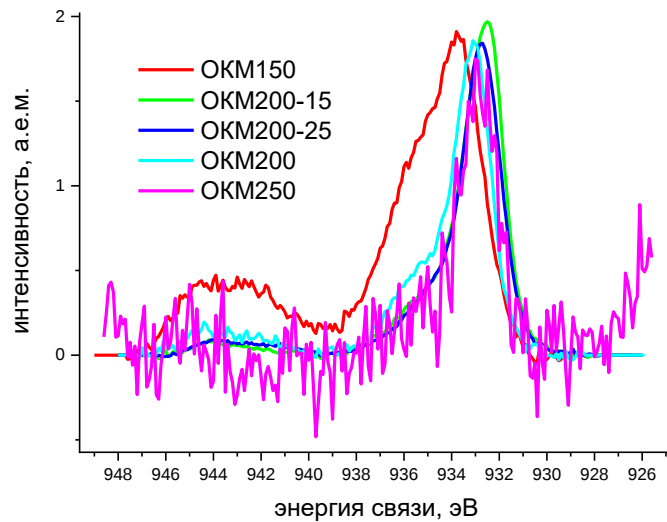


Рисунок 62. Фотоэлектронные спектры Cu 2p_{3/2} исследованных образцов.

На **Рисунок 63** представлены L3M45M45 Оже-спектры исследованных образцов, частично перекрывающиеся со спектрами Cr 2p_{3/2}.

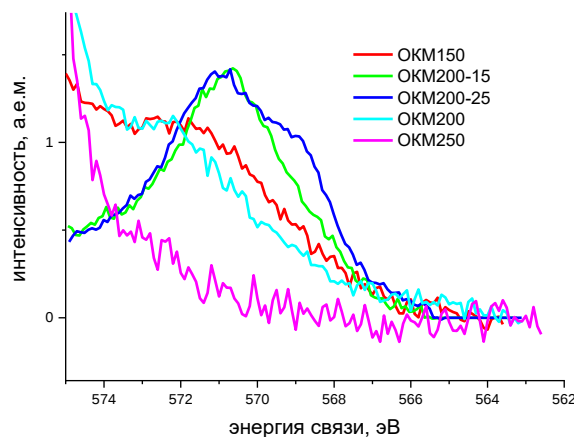


Рисунок 63. Область L3M45M45 Оже-спектров исследованных образцов и их разностные спектры.

Ввиду наибольшей концентрации Cu в образце ОКМ200-25 соответствующий Оже-спектр имеет лучшее соотношение сигнал/шум. В спектре явно присутствуют два пика, для определения положения

низкоэнергетического пика использовалось вычитание спектра образца ОКМ200-15. Энергии связи этих пиков равны 571.08 и 568.75 эВ. Величина Оже-параметра, равная 1848.3 эВ, занимает промежуточное положение между величинами, характерными для CuCl (~1847.4 эВ) и Cu₂O (1849.17- 1849.5 эВ). Аналогично, Оже-параметр 1850.65 эВ может быть приписан как Cu₂O, так и Cu⁰. В данном случае мы не рассматриваем близкие величины Оже-параметров, относящиеся к состоянию Cu²⁺ ввиду отсутствия характерных для них сателлитов в области энергий связи около 942 эВ с интенсивностью, примерно равной половине интенсивности основного пика. Однако с учетом энергии связи низкоэнергетического пика 932.8 эВ и размерного эффекта [244; 245], который в большей степени проявляется в Оже-спектре, Оже-пик с энергией связи 568.75 эВ следует приписать состоянию Cu⁰ [245].

Влияние количества и типа медного катализатора

В **Таблица 11** представлены результаты экспериментов с различным содержанием CuCl и с использованием других медных катализаторов.

Таблица 11. Эксперименты Si + MeOH с различными медными катализаторами.

№	Условия				Результаты	
	Тип медного катализатора	Содержание катализатора, % масс.	T, °C	Время реакции, мин	Конверсия Si, %	Селективность, Si(OAlk) ₄
1	CuCl	0	200	120	8	100
2		10	200	120	20	97
3		15	200	120	73	89
4		20	200	120	90	94
5		20	100	300	69	97
6		20	250	30	80	96
7	CuF ₂	20	100	300	8	90
8		20	250	30	13	93
9	CuBr	20	100	300	36	98
10		20	250	30	75	92
11		масса (Cu) как в CuCl	100	300	51	97
12	CuI	20	100	300	15	98
13		20	250	30	52	91
14		масса (Cu) как в CuCl	100	300	26	95
15	Cu	20	100	300	11	98
16		20	250	30	6	100
17	CuO	20	100	300	7	92
18		20	250	30	9	87
19	Cu ₂ O	20	100	300	3	100
20		20	250	30	8	91

На первом этапе была проведена оптимизация концентрации CuCl (опыты 1-4, **Таблица 11**). Хлорид меди брали в массовых процентах по отношению к кремнию. Показано, что для достижения высокой конверсии нужно не меньше 15% CuCl. Примечательно, что даже при отсутствии CuCl реакция протекает с небольшой конверсией. По всей видимости это происходит за счет абразивного воздействия кремния на латунные шары, при этом происходит натир меди, как это было продемонстрировано выше. Однако в рассматриваемом здесь случае масса мелющих тел в 50 раз меньше. Соответственно и сила, с которой шары воздействуют на измельчаемый кремний меньше. В итоге натир недостаточно для достижения высокой конверсии кремния.

Далее было изучено влияние ряда других медных катализаторов. Из таблицы видно, что все использованные катализаторы уступают CuCl . Примечательно, что катализаторы, не содержащие галогенов в своем составе (**Таблица 11**, опыты 15-20), практически не проявляют активности. Снижение активности катализаторов на основе бромидов и йодидов меди связано не только с пониженной массовой долей меди в этих соединениях, но и с природой галогена. Для подтверждения этого факта мы провели опыты, в которых использовали такие количества йодида и бромида, при которых масса внесённой в систему меди равна таковой для CuCl (**Таблица 11**, опыты 11, 14). Активность галогенсодержащих катализаторов может быть связана с образованием поверхностных интермедиатов состава $\text{sur.}[\text{SiHal}_n]$, которые по одной из теорий являются активными центрами в реакции $\text{Si} + \text{RCl}$ [69].

На **Рисунок 64**, **Рисунок 65** представлены РФА дифрактограммы ОКМ после реакции с различными катализаторами, не содержащими хлор. Видно, что во всех случаях не наблюдается образование Cu_3Si . Для экспериментов с CuBr и CuI в спектрах видны пики данных соединений (**Рисунок 64**, **Рисунок 65**, **Рисунок 66**). Кроме того, можно отметить, что пики, соответствующие Cu , уширяются, что говорит о ее аморфизации. Практически во всех спектрах видно появление пиков, которые можно отнести к медноцинковому сплаву, т.е. латуни, которая появляется в ОКМ в следствие эффекта натира. Также на спектрах присутствуют пики, которые можно отнести к нержавеющей стали. Это говорит о том, что помимо натира с шаров, происходит также натир со стенок реактора.

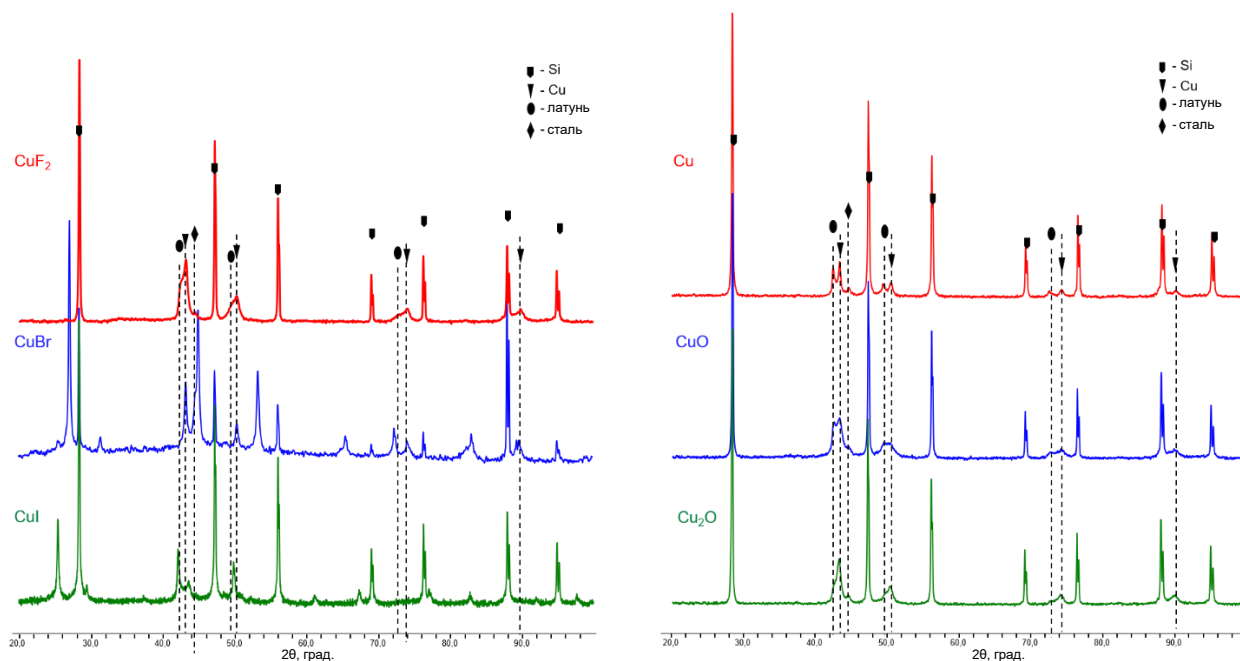


Рисунок 64. Данные РФА образцов контактной массы после реакции Si + MeOH (20% масс. Cu_nX_m), частота колебаний 40 Гц, $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, 30 мин.

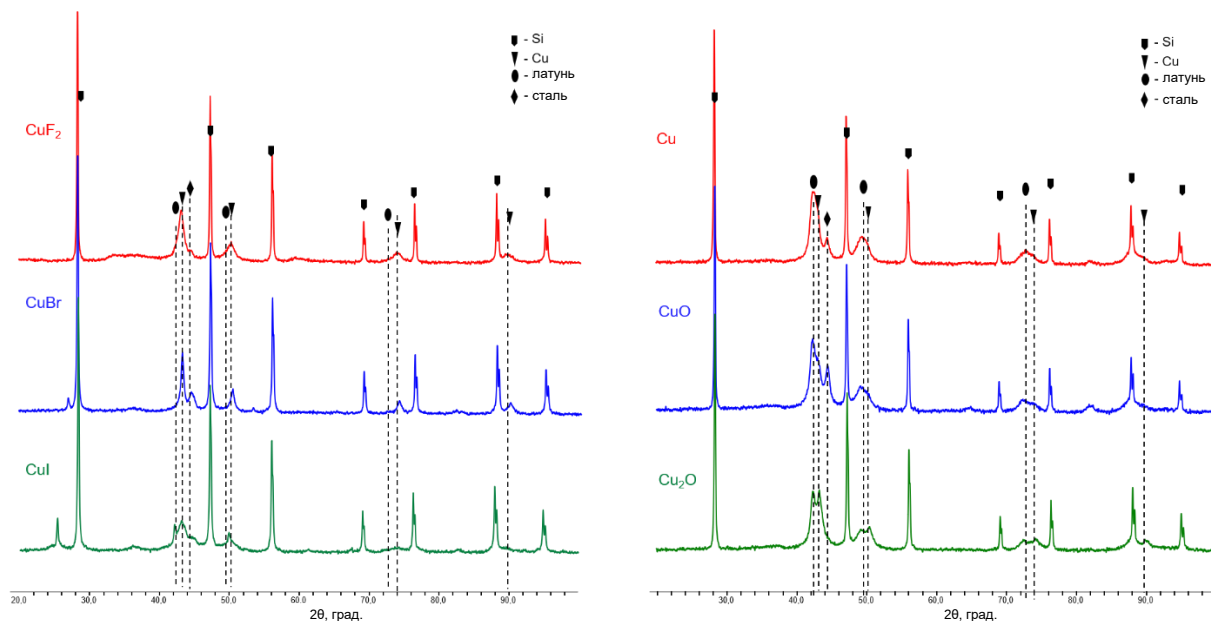


Рисунок 65. Данные РФА образцов контактной массы после реакции Si + MeOH (20% масс. Cu_nX_m), частота колебаний 40 Гц, $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, 300 мин.

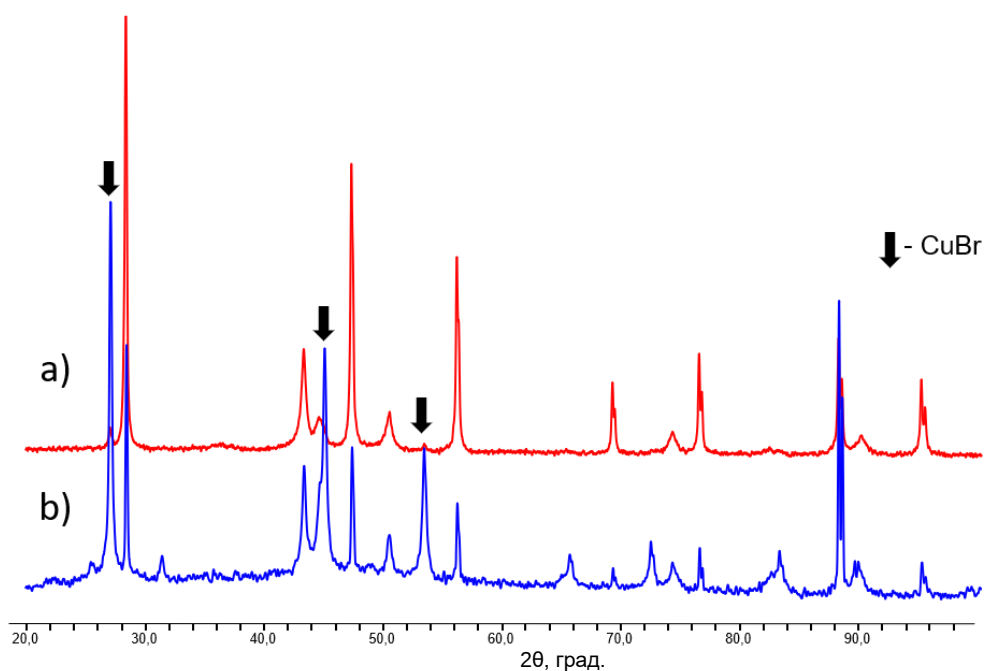


Рисунок 66. Данные РФА образцов контактной массы после реакции Si + MeOH (20% масс. CuBr), частота колебаний 40 Гц, при T = 100 °C, 300 мин (a); T = 250 °C, 30 мин (b).

Таким образом, CuCl является наиболее эффективным катализатором в прямом синтезе алкоксисиланов.

Опыты с другими спиртами

В завершении было изучено, как в подобранных условиях реагируют другие спирты. Результаты экспериментов с EtOH, *n*-BuOH, и этилцеллозольвом представлены в **Таблица 12**.

Таблица 12. Результаты экспериментов Si + ROH, CuCl – 20% масс.

№	ROH	Загрузка, г (моль/моль Si)	Время синтеза, мин	Температура в автоклаве	Конверсия Si, %	Селективность по Si(OR) ₄ , %
1	Et-OH	5.05 (6.15)	120	200	72	92
2	<i>n</i> -BuOH	8.1 (6.15)			67	96
3	EtO(CH ₂) ₂ OH	9.81 (6.15)			54	98
4	EtO(CH ₂) ₂ OH	9.81 (6.15)	330		80	97

Из таблицы видно, что реакция эффективно протекает с EtOH. Конверсия кремния достигает 72%. С *n*-BuOH и этилцеллозольвом реакция также проходит достаточно хорошо. Важно отметить, что в ходе экспериментов использовалось тоже мольное соотношение кремний/спирт,

т.е. массовое содержание спирта в реакторе было больше, чем метанола в стандартных экспериментах. Из приведенных данных видно, что это не сказалось на результатах экспериментов.

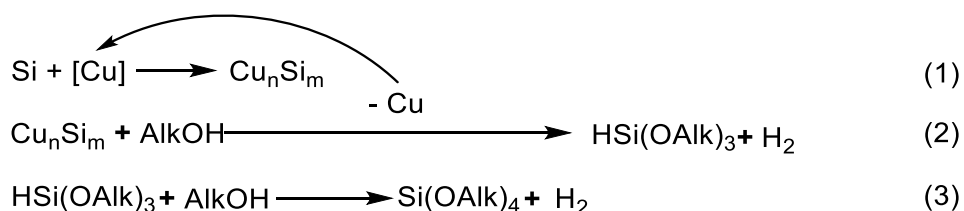
Таким образом, реакция кремния со спиртами эффективно протекает в механохимическом реакторе высокого давления. Все синтезы проводились с коммерчески доступным кремнием грубого помола, что значительно повышает ценность исследуемого процесса. Конверсия кремния достигает 90% (при селективности по тетраалкоксисилану около 95%) в оптимальных условиях (2 часа при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и содержании CuCl 20% масс. от Si) при реакции $\text{Si} + \text{ROH}$. В случае использования метанола при увеличении температуры и/или времени протекания синтеза, селективность начинает снижаться за счёт увеличения доли побочной димеризации тетраметоксисилана.

В результате исследования зависимости давления от времени реакции нами было показано, что основная часть кремния реагирует в течении 10 мин. после нагрева реактора до $190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кроме того, по характеру данной зависимости было установлено, что реакция начинается гораздо раньше, при температуре $90\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$, что заметно ниже минимальных температур, приведённых в других исследованиях. Механохимический подход не только делает такую температуру допустимой, но и обеспечивает в таких условиях достаточно высокие конверсии и селективности.

3.3.3. Исследование влияния типа катализатора и промотирующих добавок на прямой синтез алкоксисиланов в МХРВД

Далее МХРВД был использован для более детального исследования влияния типа катализатора (CuCl и CuO) и промотирующих добавок (Zn , Sn , Pb) в условиях механоактивации.

В целом на основании всех литературных и полученных данных, процесс прямого синтеза алкоксисиланов можно разбить на три стадии (Схема 30).



На первом этапе идёт реакция образования кремниймедного интерметаллида (Схема 30, реакция 1), который затем реагирует со спиртом с образованием триалкоксисилана и выделением меди (Схема 30, реакция 2). Медь возвращается в каталитический цикл, реагируя с кремнием. Триалкоксисилан реагирует с избытком спирта, образуя тетраалкоксисилан (Схема 30, реакция 3). Также возможно протекание ряда побочных процессов [173].

Для сравнения активности CuCl и CuO в качестве источников меди для реакции прямого синтеза были проведены реакции при 150 и 250 °С в условиях механоактивации. В данной работе был использован технический кремний марки КР-1, не очищенный от оксидной плёнки, фракция 1-1.5 мм. 0.5 г кремния, мелющие тела, 6 эквивалентов сухого метанола (содержание воды не более 300 ppm) и катализатор (от 0.6 до 12.8% масс. Cu от массы кремния) с добавками (от 5000 до 20000 ppm SnCl₂ и 10000 ppm Zn и PbCl₂) последовательно загружали в реактор без использования инертной атмосферы. Далее, как и в описанных выше экспериментах с МХРВД, автоклав закрывали устанавливали кольцевой миканитовый нагреватель и закрепляли в ложементе. Для получения зависимостей давления и температуры от времени, как и ранее, использовали автоклав, снабжённый манометром и термопарой (Рисунок 53). Основным критерием протекания реакции была выбрана конверсия кремния.

Следует упомянуть, что все эксперименты начинаются при комнатной температуре, и нагрев реактора до заданных 150 °С происходит примерно за 40-45 минут (это видно из зависимости давления от времени, полученной для

холостого опыта на **Рисунок 67**, кривая с). Об относительных скоростях реакции кремния с метанолом можно судить из кривых зависимости давления в реакторе от времени, как это было продемонстрировано выше.

Механохимический прямой синтез тетраметоксисилана в присутствии CuO или CuCl без добавок

Реакция кремния с метанолом при высокой температуре (250 °C) идёт в МХРВД как с CuCl , так и с CuO до высоких конверсий кремния (80-85%) в широком диапазоне загрузок катализаторов (**Таблица 13**). Поэтому, далее было исследовано её протекание при достаточно низкой температуре (150 °C). В таких условиях разница в скорости протекания реакции кремния со спиртом в присутствии CuO или CuCl становится значительной (**Таблица 13, Рисунок 67**).

Таблица 13. Серия синтезов с различными загрузками CuO и CuCl в разных условиях.

№	Источник меди	Cu (% от массы Si)	T, °C	Время реакции, ч	Конверсия Si, %
1	CuO	12.8	150	3	75-85
2		6.4			30-35
3		3.2			10
4		0.6			<5
5		12.8	250	1	75-85
6		6.4			70-80
7		3.2			70-80
8		0.6			<5
9	CuCl	12.8	150	3	>85*
10		6.4			74
11		3.2			20
12		0.6			<5
13		12.8	250	1	>85*
14		6.4			>85*
15		3.2			>85*
16		0.6			30

*- Реальная конверсия кремния стремится к ~100% и не может быть точно определена. Заниженные значения обусловлены тем, что конверсия Si, определяемая методом ГЖХ, не учитывает высокомолекулярные продукты, доля которых увеличивается с увеличением конверсии. Таким образом, с увеличением конверсии точность ее определения снижается.

На **Рисунок 67** представлены кривые зависимости давления в автоклаве от времени синтеза. Рост давления на первых стадиях реакции обеспечивается нагреванием метанола до температуры синтеза. Далее происходит образование триметоксисилана (Схема 30, реакция 2), тетраметоксисилана (Схема 30, реакция 3), а также метоксисилоксанов, которые почти не дают вклада в давление. Основной вклад в повышение давления дает водород, выделяющийся в реакциях 2 и 3 на Схема 30.

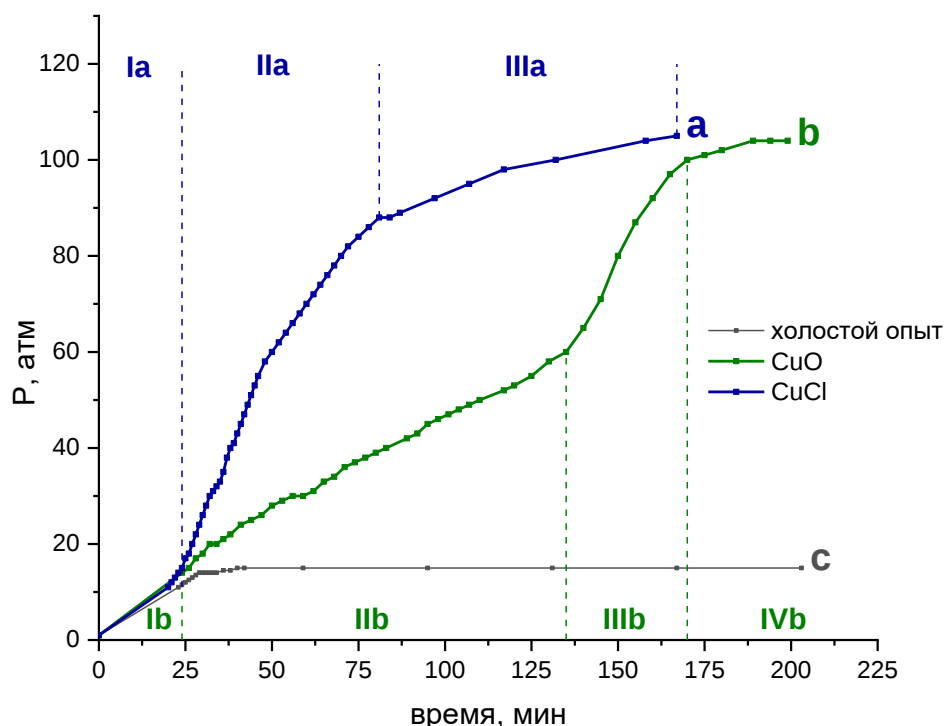


Рисунок 67. Зависимость давления от времени для реакций кремния и метанола в присутствии CuCl (a) и CuO (b) при 150 °C. Условия синтезов: 0.5 г (18 ммоль) кремния, загрузка источника меди эквивалентна загрузке Cu в количестве 12,8% масс. от кремния, 150 °C, 3.5 г метанола (109 ммоль).

Из Рисунок 67 хорошо видно, что рост давления в реакторе в присутствии CuCl (кривая a) идёт быстрее, чем в присутствии CuO (кривая b), что свидетельствует о более высокой скорости процесса. Кривую a можно разбить на три участка: Ia – зона нагрева до температуры (ср. кривые a и c), при которой начинается реакция (Рисунок 67, 0-25 минут); IIa – нелинейный участок активного протекания реакции (Рисунок 67, 25-70 минут) и участок IIIa – зона медленного затухания реакции, обусловленного истощением доступного для реакции кремния (Рисунок 67, 70-180 минут). Реакция с CuO (кривая b, Рисунок 67) в общем идёт значительно медленнее. На её кривой можно выделить 4 участка: Ib – нагрев (Рисунок 67, 0-25 минут), IIb – линейный отрезок (Рисунок 67, 25-135 минут), IIIb – S-образный участок (Рисунок 67, 135-170 минут) и IVb – затухание реакции (Рисунок 67, 170-180 минут). Таким образом, в случае реакции с CuO мы наблюдаем изменение характера протекания процесса. При этом скорость реакции при

использовании CuCl значительно превышает скорость реакции при использовании CuO .

Реакция кремния с различными источниками меди описана во множестве публикаций и, как правило, используется при получении КМ, активных в реакциях прямого синтеза алкокси- или органохлорсиланов [246]. Наиболее типичным продуктом такой реакции в условиях избытка кремния является интерметаллид Cu_3Si , однако с различными источниками меди реакция может идти по-разному.

Чтобы сравнить скорости взаимодействия кремния с CuCl и CuO , было проведено совместное «сухое» (т.е. без метанола) измельчение кремния с CuO и CuCl при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 и 3-х часов. Полученные образцы были исследованы методом РФА (**Рисунок 68**).

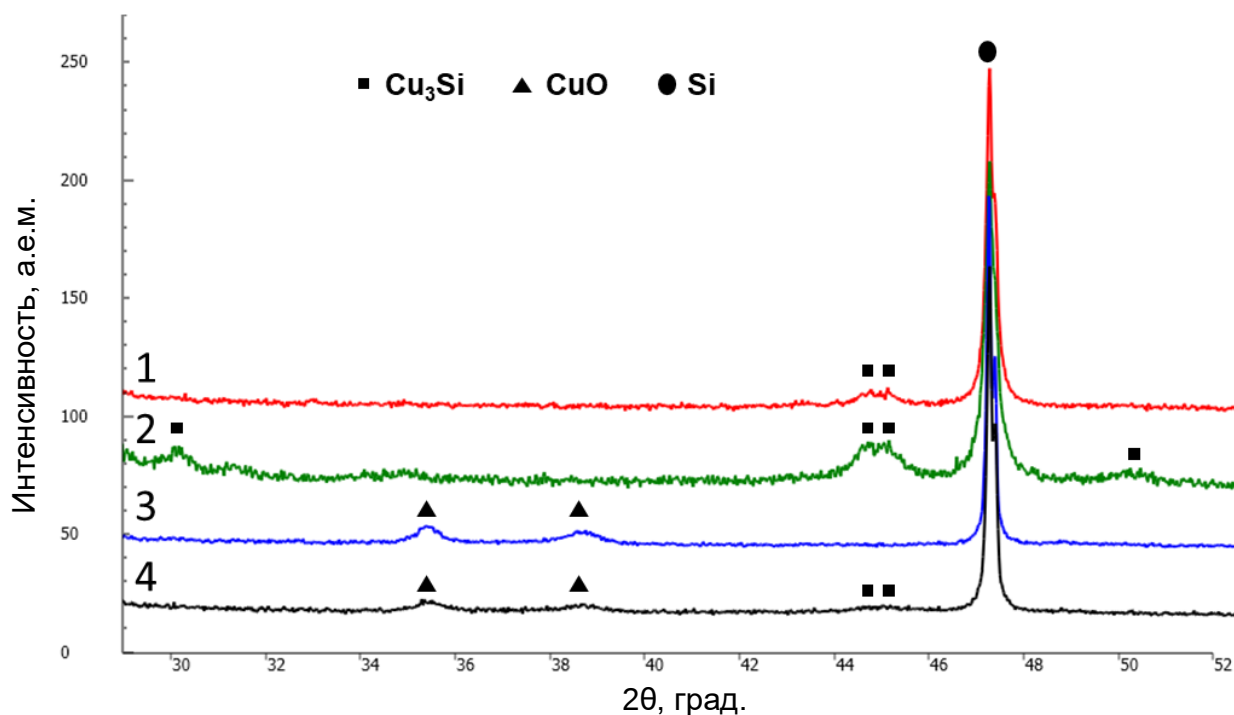


Рисунок 68. Дифрактограммы твердофазных реакций кремния при $150\text{ }^\circ\text{C}$ с CuCl в течение 1 часа (1) и 3-х (2); с CuO в течение 1 часа (3) и 3-х (4). Условия синтезов: 0,5 г Si, загрузка источника меди эквивалентна загрузке Cu в количестве 12,8% масс. от кремния, мелющие тела из ZrO_2 .

Заметные количества Cu_3Si в случае реакции кремния с CuCl наблюдаются уже через час реакции (дифрактограмма 1, **Рисунок 68**). За 3

часа при 150 °C (дифрактограмма 2, **Рисунок 68**) весь CuCl переходит в Cu₃Si ($2\theta = 44.6$ и 45.1). В тоже время не наблюдается и образование Cu(0). В случае же CuO после 1 ч измельчения образование Cu₃Si не наблюдается (дифрактограмма 3, **Рисунок 68**) и отчетливо видны рефлексы непрореагировавшего CuO ($2\theta = 35.5$ и 38.7). После 3 ч измельчения с оксидом меди (дифрактограмма 4, **Рисунок 68**) появляется едва различимый сигнал, который можно отнести к Cu₃Si, при этом интенсивность рефлексов CuO немного снижается.

Таким образом, мы видим, что скорость восстановления меди кремнием из её оксида гораздо ниже скорости её восстановления из хлорида. Следовательно, стадии восстановления меди и образования интерметаллида могут лимитировать реакцию кремния и метанола в присутствии CuO, что находит отражение в характере зависимостей давления от времени на **Рисунок 67**. Реакция Si со спиртами протекает в областях КМ, насыщенных Cu₃Si. Таким образом, активные центры быстро образуются в реакции с CuCl и стадия их образования не лимитирует скорость ПСА. В то же время реакция Si с CuO в начальный период идёт достаточно медленно и скорость реакции возрастает ближе к концу процесса, когда происходит накопление большого количества активных центров реакции.

Также следует отметить, что в литературе практически отсутствуют упоминания об образовании Cu₃Si при столь низких температурах. Единственный пример представлен в работе [162]. Авторы отмечают образование Cu₃Si в условиях механоактивации при комнатной температуре и при наличии жидкой фазы. Однако при использовании стальных мелющих тел и реактора происходит их истирание кремнием. Широкий рефлекс стального сплава на РФА соответствующих КМ перекрывает основной рефлекс Cu₃Si, а другие рефлексы, характерные для данного интерметаллида, на предоставленных авторами дифрактограммах отсутствуют. Эти соображения не позволяют полностью принять сформулированные в работе выводы. И тем

не менее, в механоактивированной системе многие процессы действительно идут при гораздо более низких температурах, чем в других, более «статичных» твердофазных системах [247]. Например, при смешении высокодисперсных порошков кремния и смеси $\text{CuCl}/\text{Cu}_2\text{O}$ с одновременным или последующим нагреванием, заметное образование Cu_3Si начинается лишь при $280\text{ }^\circ\text{C}$ [103], в то время как в нашей работе, в условиях механоактивации, CuCl реагирует с кремнием грубого помола уже при $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 68).

Образование Cu_3Si из кремния и источника меди (CuO или CuCl) в присутствии промотирующих добавок в условиях сухого совместного измельчения

Чтобы проверить способность добавок влиять на процесс и скорость образования Cu_3Si в твердофазном процессе, был проведен ряд синтезов с тремя разными добавками (тонкодисперсный цинк, хлорид олова и хлорид свинца (II)), при разном времени механоактивации. Выбор добавок обусловлен тем, что цинк и олово – известные промоторы ПСХ, а свинец – каталитический яд. При этом влияние добавок металлов на синтез возможно на двух этапах реакции – на стадии образования активных кремниймедных соединений (Схема 30, реакция 1) или на стадии реакции ПСА (Схема 30, реакция 2).

Чтобы выяснить это, было проведено две группы экспериментов. Первая группа – сухое совместное измельчение кремния с катализаторами и добавками при температуре синтеза (то есть только первый этап). Вторая группа – стандартные реакции кремния со спиртом в присутствии катализатора и добавки, в которых проходили оба этапа. Такой подход к постановке эксперимента позволил установить, на какую стадию процесса влияет добавка.

Для первой группы экспериментов были получены КМ, после помола в течение 1 и 3-х часов, которые были исследованы методом РФА (Рисунок 69).

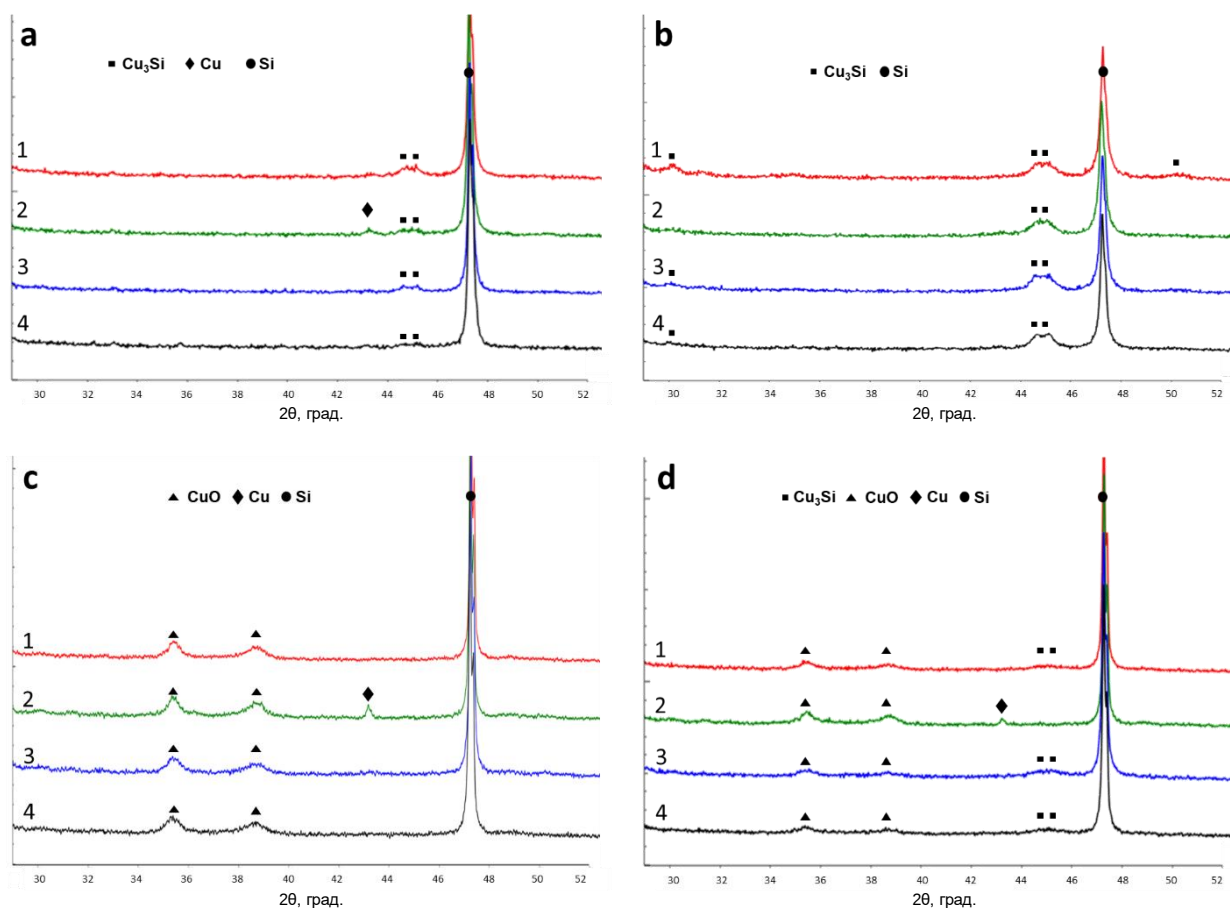


Рисунок 69. Дифрактограммы твердофазных реакций (сухого совместного измельчения) кремния с источником меди в различных условиях. **а** и **б** – CuCl , 1 и 3 часа соответственно; **с** и **д** – CuO , 1 и 3 часа соответственно. 1 – без добавок, 2 – Zn , 3 – SnCl_2 , 4 – PbCl_2 . Дифрактограммы нормированы по кремнию. Загрузка источника меди эквивалентна загрузке Cu в количестве 12.8% масс. от кремния.

Если сравнить интенсивности рефлексов Cu_3Si на дифрактограммах для часовых экспериментов реакции Si с CuCl (**Рисунок 69**, дифрактограммы а(1-4)), то можно увидеть, что во всех опытах процесс образования интерметаллида едва успел начаться. При этом скорость протекания процесса во всех случаях примерно одинакова. Из данных РФА для 3-х часовых экспериментов (**Рисунок 69**, дифрактограммы б(1-4)) видно, что интенсивности рефлексов Cu_3Si примерно одинаковые для всех опытов. Таким образом, можно предположить, что влияние добавок на процесс образования Cu_3Si из Si и CuCl незначительно, либо отсутствует. Единственное различие в результатах опытов, проведённых в присутствии различных добавок – это

наличие небольших рефлексов восстановленной меди в опытах с цинком (**Рисунок 69**, дифрактограммы a(2) и b(2)).

Проведение аналогичного ряда опытов с CuO в присутствии различных добавок (**Рисунок 69**, дифрактограммы c(1-4) и d(1-4)) даёт иной результат. В трёхчасовых опытах без добавок, с добавкой олова и с добавкой свинца (**Рисунок 69**, дифрактограммы d(1, 3 и 4)) рефлекс Cu_3Si проявляется, в то время как в аналогичном опыте с цинком (**Рисунок 69**, дифрактограмма d(2)) он отсутствует, но присутствует небольшое количество восстановленной меди. В часовых опытах Cu_3Si отсутствует вовсе (**Рисунок 69**, дифрактограмма c(1-4)), но также присутствует слабый рефлекс восстановленной меди в опыте с цинком (**Рисунок 69**, дифрактограмма c(3)). Отметим, что в трёхчасовом опыте с добавкой олова (**Рисунок 69**, дифрактограмма d(3)) рефлекс Cu_3Si наиболее выраженный.

Результаты реакций кремния с MeOH в присутствии катализаторов и добавок

Далее представлены результаты, полученные в ходе аналогичных синтезов с метанолом (то есть при протекании всех стадий реакции, представленной на Схема 30).

На **Рисунок 70** приведены результаты исследования КМ, отобранных после часовых реакций кремния и метанола в присутствии различных добавок и источников меди (CuO – **Рисунок 70**, дифрактограммы a(1-4); CuCl – **Рисунок 70**, дифрактограммы b(1-4); **Таблица 14**). Для исследования методом РФА были отобраны образцы КМ именно из часовых опытов, так как это время наиболее показательно с точки зрения демонстрации различий, что хорошо видно из графиков, представленных на **Рисунок 67**.

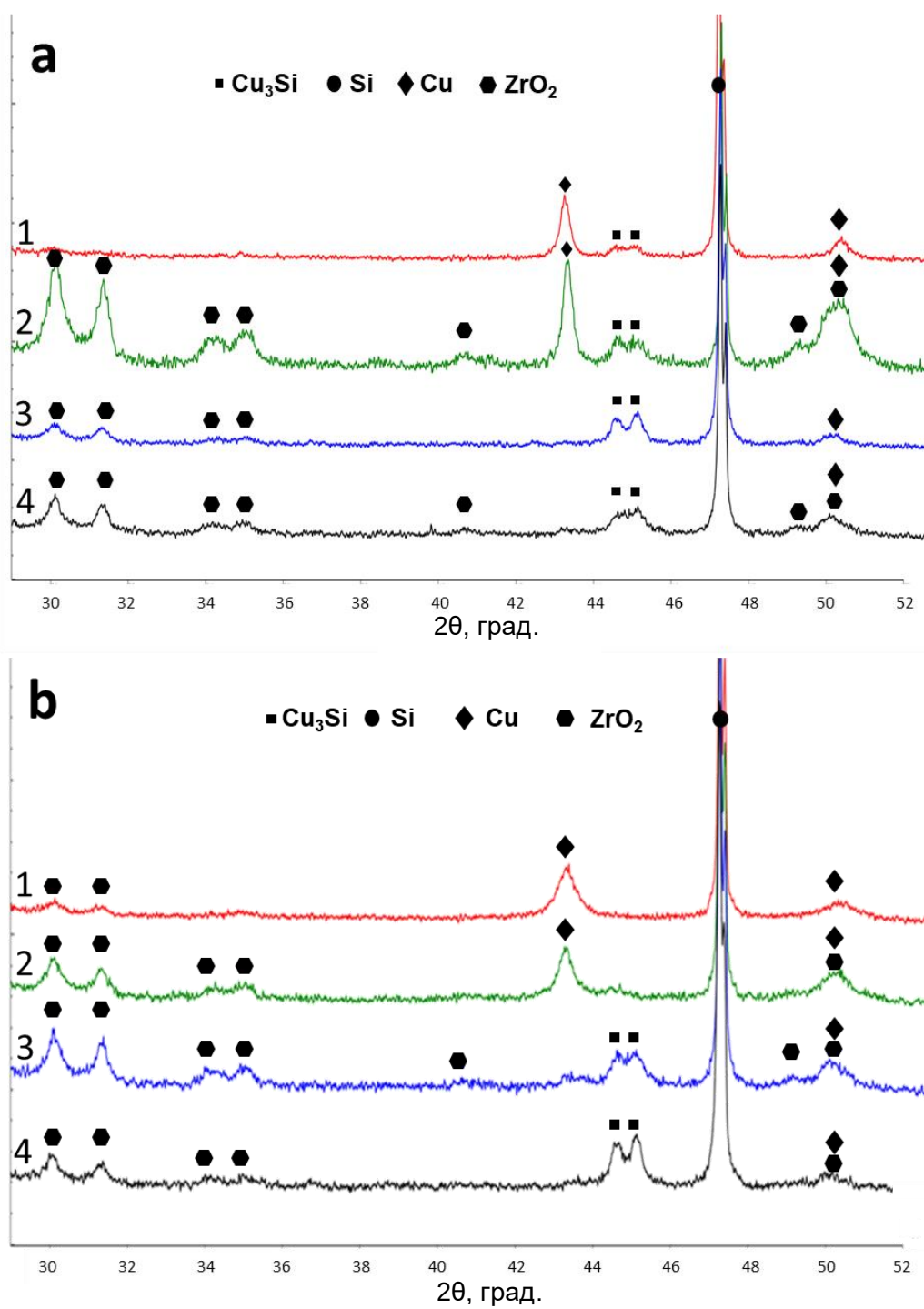


Рисунок 70. Результаты исследования КМ, полученных из часовых реакций кремния с метанолом с CuCl (a) и CuO (b) в присутствии различных добавок (1 – без добавок, 2 – Zn , 3 – SnCl_2 , 4 – PbCl_2 . Таблица 14, опыты 1-8). Мелящие тела выполнены из ZrO_2 .

Таблица 14. Реакция $\text{Si} + \text{MeOH}$, катализатор CuO и CuCl в присутствии различных добавок и при различном времени выдержки. Условия синтезов: 0.5 г Si , 3.5 г метанола, мелющие тела из ZrO_2 , загрузка источника меди эквивалентна загрузке Cu в количестве 12.8% масс. от кремния, температура всех синтезов – 150 °С, начальная температура – комнатная, до заданной реактор нагревается за 40 минут.

№	Источник меди (% от массы Si)	Добавка (5 мг)	Время реакции, ч	Конверсия Si , %
1	CuCl (20)	-	1	46
2		Zn		57
3		SnCl_2		6
4		PbCl_2		0
5	CuO (16)	-		17
6		Zn		6
7		SnCl_2		1
8		PbCl_2		1
9	CuCl (20)	-	3	>85
10		Zn		>85
11		SnCl_2		70-80
12		PbCl_2		19
13	CuO (16)	-		75-85
14		Zn		10
15		SnCl_2		70-80
16		PbCl_2		10

Известно, что добавки свинца и олова при добавлении больше определённого количества ингибируют реакцию ПСХ или вовсе отравляют КМ [248]. Из приведенных данных по конверсии кремния в соответствующих часовых синтезах хорошо виден этот эффект (**Таблица 14**, опыты 3, 4, 7, 8). Также хорошо видно резкое возрастание скорости образования Cu_3Si в синтезах при мокром помоле (**Рисунок 70**, а(3), а(4), б(3), б(4)) в сравнении с сухим помолом (**Рисунок 69**). Следовательно, Cu_3Si в таких синтезах не расходуется, а накапливается, то есть протекает только первый этап реакции (Схема 30, реакция 1). Это образование интерметаллида из кремния и источника меди может быть связано как с протеканием давно известной реакции окисления спирта оксидом меди с образованием активной металлической меди [249], так и просто с повышенной эффективностью мокрого помола за счёт эффекта Ребиндера [250].

Из сопоставления данных, представленных на **Рисунок 70** и в **Таблица 14**, можно предположить, что Cu_3Si действительно расходуется в ходе процесса. Его значительные количества остаются в тех синтезах, где реакция практически не идёт (**Рисунок 70**, a(3), a(4), b(3), b(4)). Однако опыты с цинком являются исключением из этого правила. На дифрактограмме КМ синтеза в присутствии CuO и цинка (**Рисунок 70**, b (2)) рефлексы Cu_3Si отсутствуют, в то время как конверсия кремния очень низкая. И наоборот, на дифрактограмме КМ синтеза в присутствии CuCl и цинка (**Рисунок 70**, a(2)) рефлексы Cu_3Si есть, хотя конверсия кремния достаточно высокая. Вероятно, добавка цинка не мешает или даже работает как промотор в случае реакции кремния со спиртом в присутствии CuCl (**Таблица 14**, опыты 2 и 10), но отравляет реакцию при использовании CuO (**Таблица 14**, опыты 6 и 14).

Свинец, как и ожидалось, отравляет реакцию при ее проведении как в течение одного, так и трёх часов, что было показано на примере обоих катализаторов (**Таблица 14**, опыты 4, 8, 12 и 16).

Олово оказывает практически одинаковое воздействие (появление индукционного периода) с обоими источниками меди. Конверсия кремния за 1 час очень низкая (**Таблица 14**, опыты 3 и 7), в то время как за 3 часа результаты синтезов в присутствие олова (**Таблица 14**, опыты 11 и 15) оказываются похожими на результаты, полученные без добавок (**Таблица 14**, опыты 9 и 13). При этом, существует много упоминаний об отравляющем действии олова при концентрации в КМ выше определённых значений [129]. В ПСХ его обычно используют в количествах до 1000 ppm [127; 242].

Влияние содержания олова в КМ на характер протекания реакции кремния и метанола

Чтобы лучше понять, как именно добавка олова влияет на ход протекания реакции кремния и метанола, были построены кривые зависимостей давления от времени для опытов с CuO и CuCl в присутствии

добавки олова (синтезы 11 и 15, **Таблица 14**). Полученные кривые были сопоставлены с кривыми соответствующих опытов без добавок (синтезы 9 и 13, **Таблица 14**) (**Рисунок 71**).

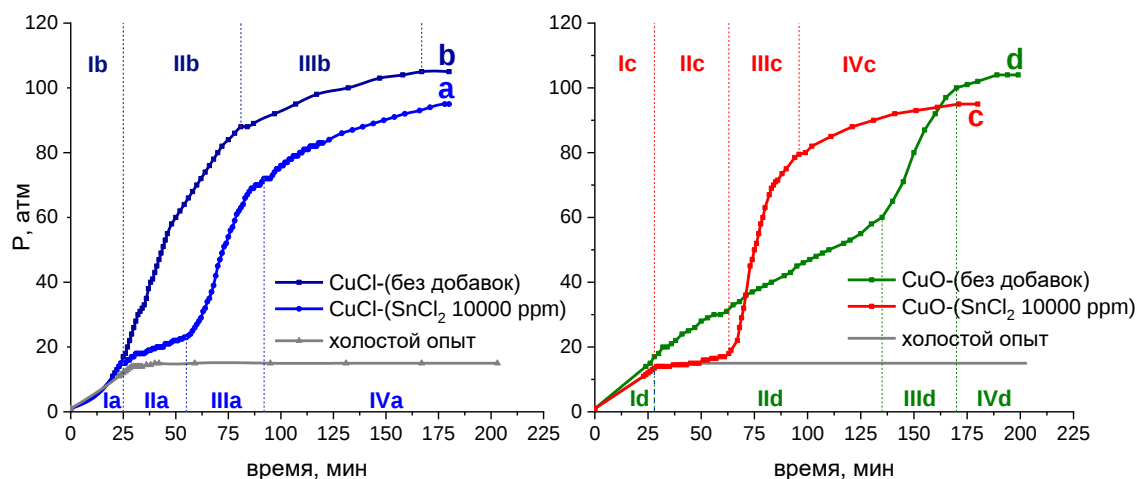


Рисунок 71. Зависимость давления от времени для синтезов с CuCl в присутствии SnCl₂ (a) и без него (b); с CuO в присутствии SnCl₂ (c) и без него (d). Условия синтезов: 0.5 г Si, 3.5 г метанола, загрузка источника меди эквивалентна загрузке Cu в количестве 12.8% масс. от кремния, мелющие тела – сталь.

Кривые, полученные для синтезов с добавкой олова (**Рисунок 71 а и с**), имеют выраженный индукционный период, обозначенный как участки IIa и IIc. Он заканчивается примерно после 60 минут процесса, то есть реакция в синтезах с оловом начинается только по истечению этого периода времени, что хорошо объясняет получение близких к нулю конверсий за один час реакции. Далее следуют участки активной стадии реакции и затухания – IIIa/с и IVa/с соответственно (**Рисунок 71**). Кривые, полученные для CuCl и CuO с добавкой олова, практически совпадают, однако выходят на более низкое значение давления по сравнению с опытами без олова. Это наблюдение коррелирует с данными по конверсии кремния для соответствующих опытов, которая с добавкой олова за три часа (опыты 11 и 15 в **Таблица 14**) оказывается несколько ниже, чем в аналогичных опытах, но без добавок (опыты 9 и 13 в **Таблица 14**). Вероятно, это связано с увеличением удельной

концентрации олова при потреблении значительной доли кремния, что приводит к отравлению КМ.

Таким образом, при добавлении олова в синтез с CuCl конверсия за 3 часа немного снижается, в сравнении с опытом без добавок, и появляется индукционный период (**Рисунок 71** кривые а, b, **Таблица 14** опыты 9 и 11). В то же время при добавлении олова в синтез с CuO кривая реакции изменяется значительно (**Рисунок 71** кривые с, d, **Таблица 14** опыты 13 и 15). В отсутствие SnCl_2 мы видим ранее уже обсуждавшийся линейный участок (II_d, **Рисунок 71**), после которого следует промежуток небольшого возрастания скорости реакции (III_d, **Рисунок 71**) с последующим затуханием (IV_d, **Рисунок 71**). При добавлении олова в синтез с CuO процесс становится похожим на тот, что мы видим в реакции с CuCl (в присутствии SnCl_2). Скорость реакции возрастает при сопоставимой конечной конверсии кремния.

Также важно было понять, что будет при изменении количества добавки SnCl_2 , в частности, в опытах с использованием оксида меди (**Таблица 15**). На **Рисунок 72** представлены кривые зависимости давления от времени реакции для различных количеств SnCl_2 в КМ. Видно, что при добавлении 5000 ppm хлорида олова индукционный период отсутствует, а кривая давления (кривая с, **Рисунок 72**) становится похожа на синтез с CuCl без добавок (кривая а, **Рисунок 72**). При увеличении загрузки до 10000 ppm высокая скорость реакции сохраняется, но появляется (ранее уже обсуждавшийся) индукционный период и конечное давление снижается (кривая d, **Рисунок 72**). При загрузке Sn 15000 ppm индукционный период остаётся прежним, но падает скорость процесса на активном участке и конечное давление (кривая е, **Рисунок 72**). При увеличении до 20000 ppm наблюдается сильное снижение скорости реакции и конечного давления (кривая f, **Рисунок 72**).

Таблица 15. Si + MeOH, результаты, полученные за час реакции.

№ (кривая на Рисунок 72)	Источник меди	Количество SnCl ₂ , ppm	Конверсия Si, %
1 (a)	CuCl	0	40-45
2 (b)	CuO	0	15-20
3 (c)	CuO	5000	40-45
4 (d)	CuO	10000	1
5 (e)	CuO	15000	0
6 (f)	CuO	20000	0
7	CuO	SnSO ₄ *	15-20
8	CuO	Sn(CH ₃ COO) ₂ *	15-20
9	CuO	Sn (порошок)**	40-45

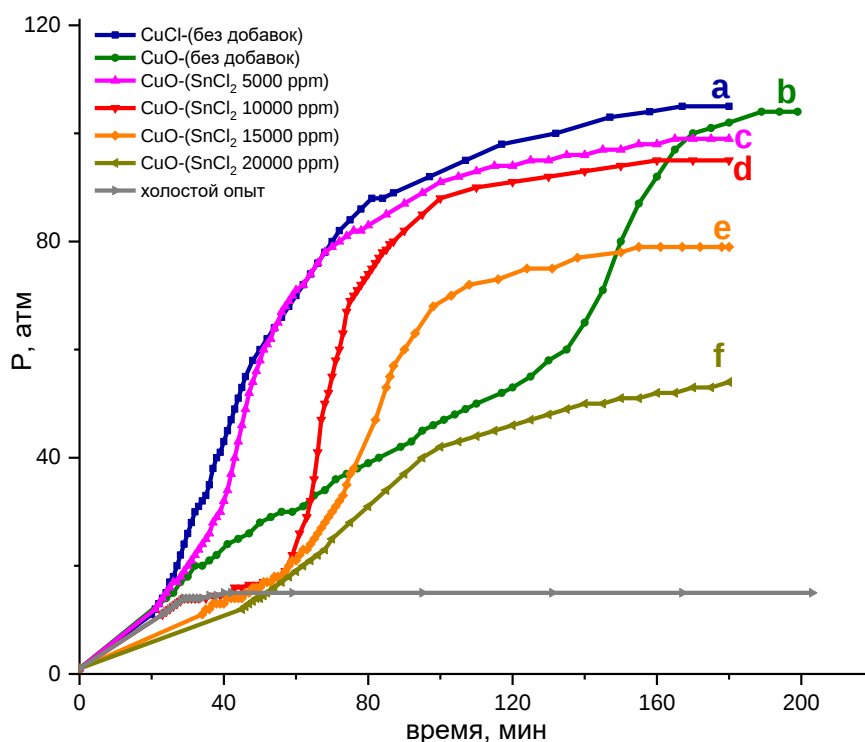
* количество, эквивалентное 5000 SnCl₂ по содержанию олова** содержание олова эквивалентно 5000 SnCl₂, размер частиц < 140 мкм

Рисунок 72. Зависимости давления от времени для синтеза с CuCl без добавок (a) и синтезов с CuO без добавок (d) и в присутствии различных количеств SnCl₂: 5000 ppm (e), 10000 ppm (c), 15000 ppm (f), 20000 ppm (g). Условия синтезов: 0.5 г Si, 3.5 г метанола, загрузка источника меди эквивалентна загрузке Cu в количестве 12.8% масс. от кремния, мелющие тела – сталь, T = 150 °C, начальная температура – комнатная, до заданной реактор нагревается за 40 минут.

Результаты замены SnCl₂ на другие источники олова представлены в **Таблица 15**, опыты 7-9. В случае использования порошка олова в количестве,

эквивалентном 5000 ppm SnCl_2 , наблюдаются совершенно аналогичные процессы что и в случае использования хлорида олова (**Таблица 15**, опыт 9). При этом сульфат и ацетат олова не оказали на процесс никакого действия. Конверсия кремния через час процесса: 40-45% для CuCl без добавок, $\text{CuO} + \text{SnCl}_2$ и $\text{CuO} + \text{Sn}$, в то время как для CuO без добавок, $\text{CuO} + \text{Sn}(\text{OAc})_2$ и $\text{CuO} + \text{SnSO}_4$ конверсия составила 15-20% (**Таблица 15**). Таким образом, активация связана именно с действием олова в его реакционноспособных формах, а не с действием хлора в составе хлорида.

Исследование КМ на основе кремния и CuO с добавкой SnCl_2 методами РФА, РФС и СЭМ

Для лучшего понимания того, как именно SnCl_2 влияет на реакцию с CuO , была проведена серия синтезов с разной длительностью экспериментов (30 и 70 минут) с добавкой SnCl_2 и без неё. Выбор именно таких моментов отбора проб продиктован необходимостью обнаружить отличия в КМ во время индукционного периода и во время активного протекания процесса. Отобранные КМ по завершению процесса отделяли от смеси жидких продуктов и спирта центрифугированием, после чего промывали, сушили и далее исследовали методами СЭМ (**Рисунок 73**), РФА (**Рисунок 74**), и РФЭС (**Рисунок 75**, **Рисунок 76**). Полученные КМ обозначены шифрами CuO-30 , CuO-70 , $\text{CuO-SnCl}_2\text{-30}$ и $\text{CuO-SnCl}_2\text{-70}$ (**Таблица 16**, опыты 1-4 соответственно).

Таблица 16. Данные синтезов, проведённых для исследования механизмов действия добавки олова методами РФЭС и РФА.

№ опыта	Шифр КМ	Источник меди, % масс Cu от Si	Добавка (10000 ppm)	Время синтеза, мин	Конверсия Si, %
1	CuO-30	CuO , 12.8	Нет	30	3
2	CuO-70	CuO , 12.8	Нет	70	20
3	$\text{CuO-SnCl}_2\text{-30}$	CuO , 12.8	SnCl_2	30	1
4	$\text{CuO-SnCl}_2\text{-70}$	CuO , 12.8	SnCl_2	70	19

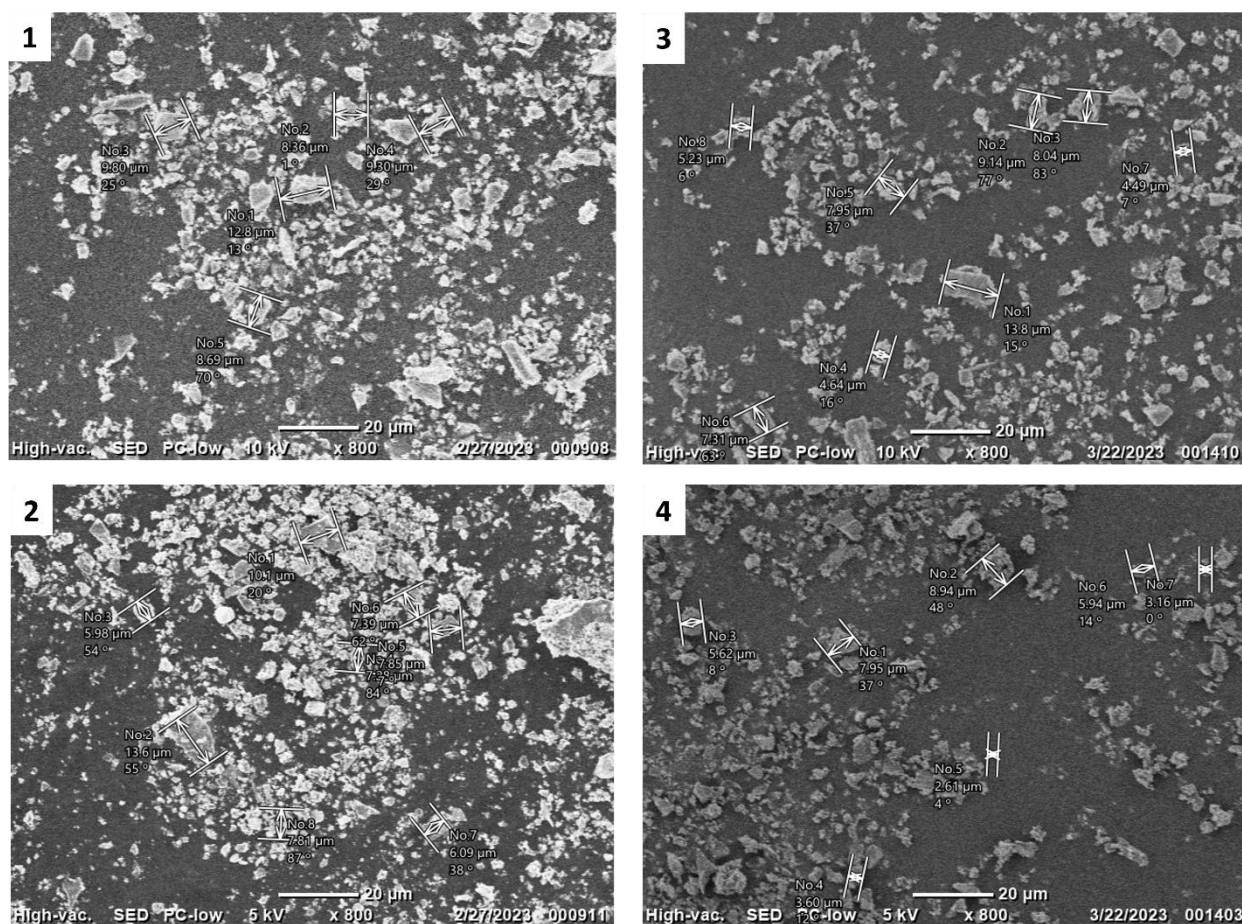


Рисунок 73. СЭМ изображения КМ, полученных из реакций кремния и метанола с CuO без добавок – 1 (30 мин), 2 (70 мин) и в присутствии SnCl_2 – 3 (30 мин), 4 (70 мин)

Из Рисунок 73 можно видеть, что после 30 мин реакции не наблюдалось значительного отличия в размере частиц КМ как в случае добавки олова, так и без нее. В обоих случаях КМ имеет частицы размером 5-15 мкм (Рисунок 73, 1, 3). После 70 мин реакции ситуация меняется. Видно, что размер частиц в случае использования SnCl_2 в качестве добавки меньше, чем без ее использования и не превышает 9 мкм (Рисунок 73, 4). После 70 мин реакции кремния и метанола без добавки олова, размер частиц находится в диапазоне 6-14 мкм.

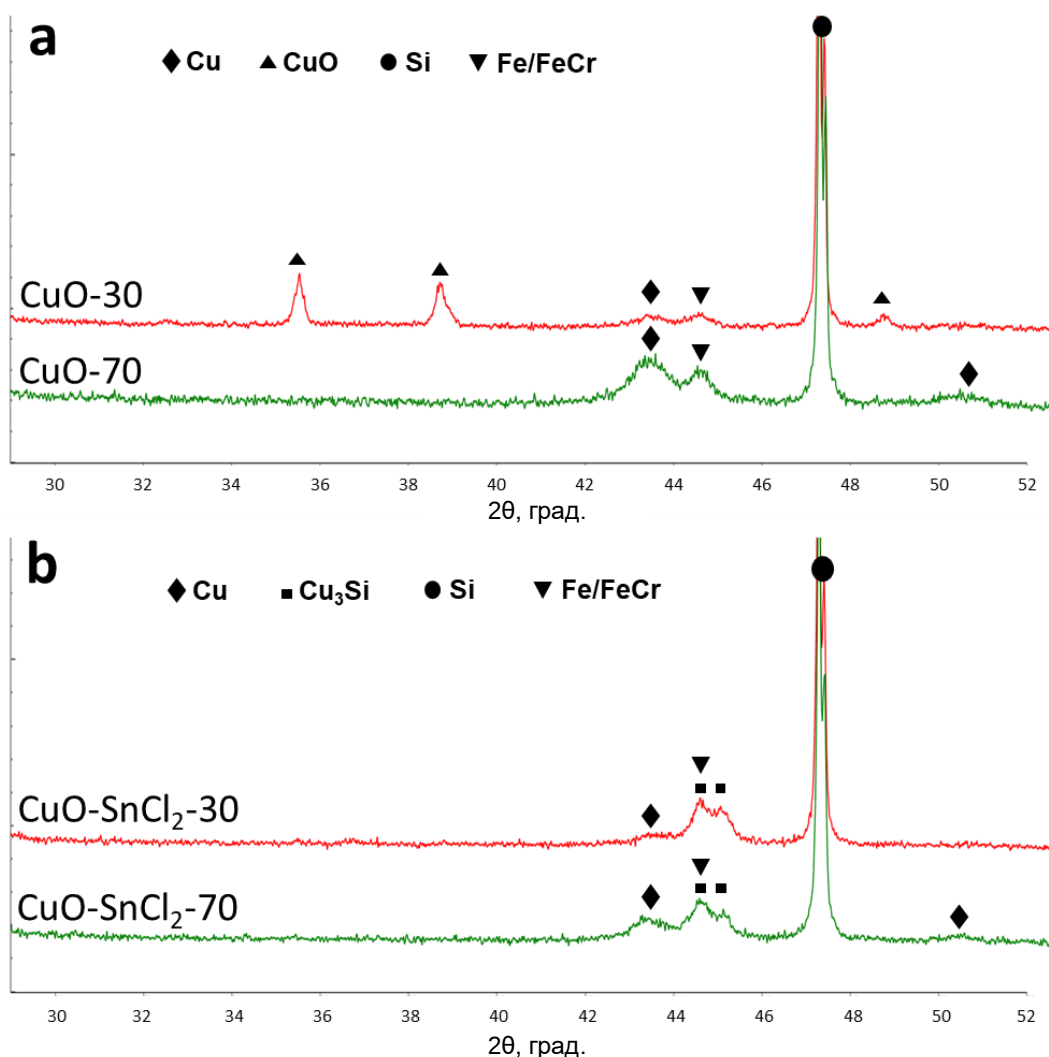


Рисунок 74. РФА данные КМ, полученных из реакций кремния и метанола с CuO без добавок (a) и в присутствии SnCl₂ (b).

На основании интерпретации данных РФА КМ, отобранных при указанных временах выдержки (**Рисунок 74**), можно сделать следующие наблюдения:

Без добавок. На дифрактограмме CuO-30 (**Рисунок 74a**) хорошо заметны рефлексы непрореагировавшего CuO. Конверсия кремния к этому моменту составляет 3% (**Таблица 16**, опыт 1). Рефлекс при $2\theta = 43.4$ следует отнести к меди, рефлекс при 44.6 соответствует стали (сплавам Fe-Cr). Источником железа в КМ является натир со стенок реактора и мелющих тел, что объясняет заметное увеличение этого рефлекса при увеличении времени синтеза. Интенсивность рефлекса нульвалентной меди на дифрактограмме CuO-70

возрастает (рефлекс при $2\theta = 43.4$, также наблюдается появление нового рефлекса при $2\theta = 50.4$), что говорит о восстановлении основной массы оксида меди. Конверсия кремния к этому моменту составляет 20% (**Таблица 16**, опыт 2).

С добавкой SnCl_2 . На дифрактограмме $\text{CuO-SnCl}_2\text{-30}$ (**Рисунок 74b**) мы видим преимущественно Cu_3Si (рефлексы при $2\theta = 44.6, 45.1$) и очень слабый, на грани шума рефлекс меди (рефлекс при $2\theta = 43.4$). Отметим, что рефлексы Cu_3Si должны быть равны по интенсивности, следовательно, завышение рефлекса на 44.6 объясняется наложением рефлекса от натёртой стали. Конверсия кремния к этому моменту составляет 1% (**Таблица 16**, опыт 3). На дифрактограмме $\text{CuO-SnCl}_2\text{-70}$ мы видим рефлексы Cu_3Si с меньшей интенсивностью и более заметным перепадом, что соответствует уменьшению количества Cu_3Si и увеличению степени натирания из-за увеличения времени выдержки. Интенсивность рефлекса меди при $2\theta = 43.4$ увеличивается (**Рисунок 74b**). Конверсия кремния к этому моменту составляет 19% (**Таблица 16**, опыт 4). Исходя из этого, можно предположить, что мы наблюдаем переход Cu_3Si в Cu и продукты ПСА.

Несмотря на наличие в реакционной системе метанола, который ускоряет восстановление CuO до Cu по сравнению с аналогичным сухим процессом, в отсутствие олова не происходит полного восстановления CuO за 30 минут (**Рисунок 74b**, CuO-30). В то же время, в присутствии олова данный процесс за 30 минут пройти успевает (**Рисунок 74b**, $\text{CuO-SnCl}_2\text{-70}$). Таким образом, из данных, представленных на **Рисунок 74**, можно предположить, что олово ускоряет процесс восстановления CuO до Cu .

Это предположение было дополнительно подтверждено исследованием КМ методом РФЭС. Интерпретация данных о химическом состоянии атомов меди из фотоэлектронных спектров меди основывается на трех параметрах, а именно, присутствии сателлитов с энергией связи около 943 эВ, являющихся идентификатором состояния Cu^{2+} , энергий связи фотоэлектронных пиков и

размерного эффекта – зависимости положения фотоэлектронного пика от размера частиц (чем меньше размер наночастиц, тем больше сдвиг пика в сторону больших энергий связи) [251]. Последний эффект влияния не оказывает, так как мы имеем дело с частицами размером от 1 микрона и выше, что хорошо видно из результатов исследования КМ методом СЭМ (**Рисунок 73**).

В спектрах РФЭС высокого разрешения меди образцов CuO-30 и CuO-70 (**Рисунок 75**) отчетливо наблюдаются пики сателлитов Cu^{2+} , которые позволяют оценить долю состояния Cu^{2+} , которая равна 0.37 и 0.33 соответственно (**Таблица 17**, опыты 1-2). Источником Cu^{2+} в системе может быть только CuO. Это говорит о присутствии CuO на поверхности образцов и снижении его количества в процессе синтеза. В образцах CuO-SnCl₂-30 и CuO-SnCl₂-70 количество атомов в состоянии Cu^{2+} гораздо ниже (**Таблица 17**, опыты 3-4). В КМ с добавкой олова уже через 30 минут доля состояния Cu^{2+} оказалась в два раза меньше (0.17), чем в КМ без олова через 70 минут реакции (**Таблица 17**). Так как все остальные условия в обоих синтезах были идентичными, мы можем заключить, что именно добавка олова способствует процессу восстановления меди, что хорошо согласуется с нашей интерпретацией данных РФА для исследуемых КМ.

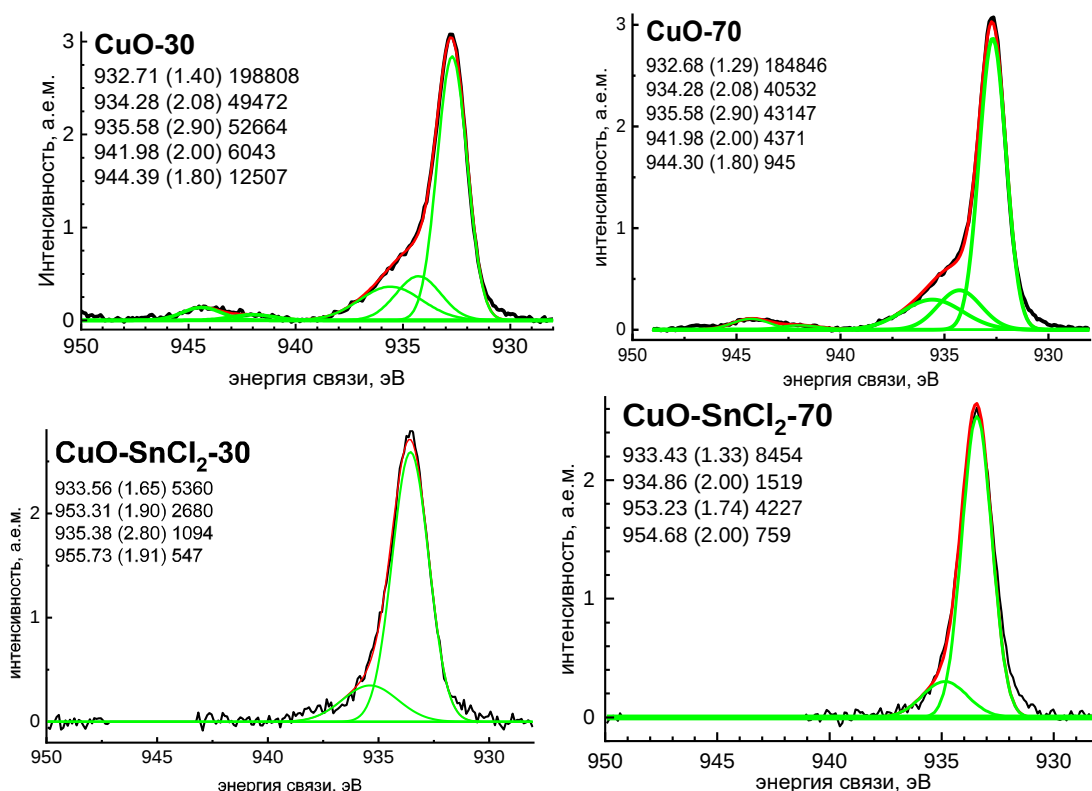


Рисунок 75. Результаты исследования КМ синтезов с CuO с добавкой олова и без. Фотоэлектронные спектры высокого разрешения Cu 2p_{3/2}. Шифры спектров соответствуют синтезам в **Таблица 17**.

Сопоставляя данные о массовом содержании меди на поверхности КМ с оловом и без, можно сказать, что олово также ускоряет диффузию меди внутрь кремния. Содержание меди на поверхности в образцах с оловом почти на порядок ниже, чем в образцах без олова (**Таблица 17**, опыты 3 и 4 в сравнении с опытами 1, 2). При этом само олово, согласно [47], должно оставаться на поверхности. Преимущественная концентрация олова именно на поверхности образцов КМ подтверждается тем, что в КМ CuO-SnCl₂-30 его массовое содержание – 3.47% масс. (34700 ppm, **Таблица 17**), в то время как загрузка SnCl₂ в КМ была всего 10000 ppm. В то же время в КМ CuO-SnCl₂-70 наблюдается снижение содержания олова на поверхности частиц до 1.38% масс. (13800 ppm, **Таблица 17**, опыт 4). Мы связываем это с ростом удельной поверхности частиц в процессе помола, что подтверждается данными СЭМ (**Рисунок 73**). При неизменном количестве Sn в системе и его накоплении

преимущественно на поверхности, увеличение площади поверхности КМ должно приводить к уменьшению его удельной концентрации (определяемой по данным РФЭС), что и было продемонстрировано. При этом известный эффект искажения концентраций элементов, измеренных РФЭС при исследовании частиц разного размера [252], в нашем случае проявляться не должен, так как он наблюдается при размере частиц, сравнимом с 3λ используемого излучения (до 30 нм), и не наблюдается в образцах с субмикронными и более крупными частицами.

Таблица 17. Концентрации элементов на поверхности исследованных образцов (% масс), рассчитанные по спектрам РФЭС высокого разрешения. Массовое содержание SnCl_2 в исходной смеси – 1% от загрузки кремния.

№	Образец	C (%)	O (%)	Si (%)	Cu (%)		Sn (%)	
					Cu^0/Cu^+	Cu^{2+}	Sn^{4+}	Sn^{3+}
1	CuO-30	16.10	18.95	56.19	8.76		0.00	
					0.63	0.37		
2	CuO-70	13.13	20.51	50.97	15.39		0.00	
					0.67	0.33		
3	CuO- SnCl_2 -30	11.99	21.63	61.55	1.46		3.38	
					0.83	0.17	0.97	0.03
4	CuO- SnCl_2 -70	16.88	23.10	56.22	2.42		1.38	
					0.85	0.15	0.91	0.09

В спектрах высокого разрешения олова образцов CuO- SnCl_2 -30 и CuO- SnCl_2 -70 (**Рисунок 76**) обнаружены состояния с энергиями, похожими на Sn^{4+} и Sn^{3+} с относительными интенсивностями 0.97/0.03 и 0.91/0.09 соответственно. Эти данные показывают, что стадия активного протекания реакции характеризуется более высокой долей восстановленного олова.

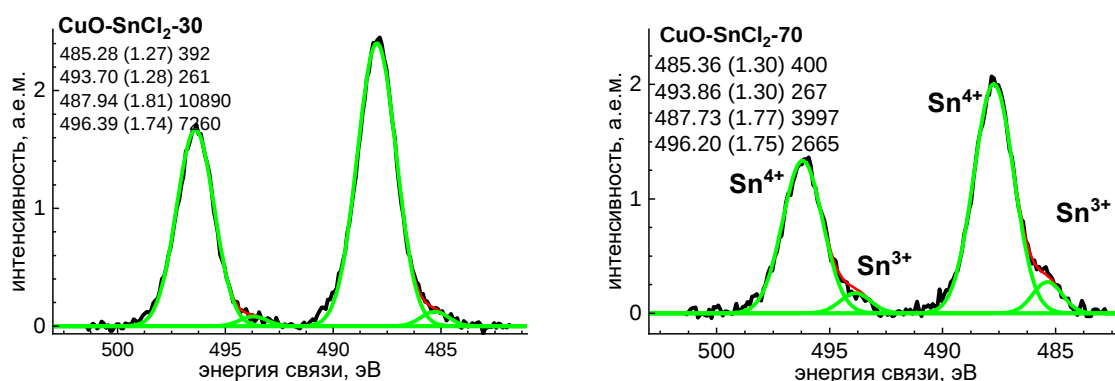


Рисунок 76. Результаты исследования КМ синтезов с CuO с добавкой олова. Фотоэлектронные спектры высокого разрешения Sn 3d. Шифры спектров соответствуют синтезам в **Таблица 17**.

Сопоставляя зависимость давления от времени для синтеза с добавкой олова (**Рисунок 71**, кривая с) с данными РФЭС КМ, отобранных в различные моменты реакции (**Рисунок 76** и **Таблица 17**, CuO-SnCl₂-30 (опыт 3) и CuO-SnCl₂-70 (опыт 4)) можно сделать следующие выводы. Во время индукционного периода удельная концентрация олова на поверхности высокая, следовательно, оно должно экранировать активные центры КМ. «Разблокирование» реакционной способности КМ, по-видимому, происходит в момент, когда концентрация олова на поверхности снижается до приемлемых для протекания реакции значений. Кроме того, активация КМ сопровождается ростом доли олова в более восстановленном состоянии (**Рисунок 76**). Уменьшение загрузки SnCl₂ до 0.5%масс. от загрузки Si позволяет избавиться от индукционного периода, при эффекте ускорения восстановления CuO до Cu сохраняется (кривая с, **Рисунок 72**).

Исследование влияния добавки Zn на синтезы с CuO и CuCl

Для исследования влияния цинка на процесс ПСА, были выбраны образцы КМ, отобранные из опытов 2 и 6 (**Таблица 14**) и обозначенные шифрами CuO-Zn-60 и CuCl-Zn-60 соответственно (**Таблица 18**).

Таблица 18. Синтезы, проведённые для исследования механизмов действия добавки цинка методами РФЭС и РФА.

№	Шифр КМ	Источник меди, % масс Cu от Si	Добавка (5 мг)	Время синтеза, мин	Конверсия Si, %
1	CuO-Zn-60	CuO, 12.8	Zn	60	6
2	CuCl-Zn-60	CuCl, 12.8	Zn	60	57

По данным метода РФЭС энергии фотоэлектронных пиков Zn 2p_{3/2} слабо зависят от химического окружения, и одним из основных способов определения зарядового состояния атомов Zn является использование оже-параметра. Однако в случае малых концентраций это требует значительного увеличения времени регистрации, что может приводить к восстановлению металла. Таким образом, при данных концентрациях цинка, его спектры **Ошибка! Источник ссылки не найден.** являются малоинформативными для определения его состояний. Однако сведения о содержании цинка на поверхности КМ несут в себе важную информацию (**Рисунок 77**).

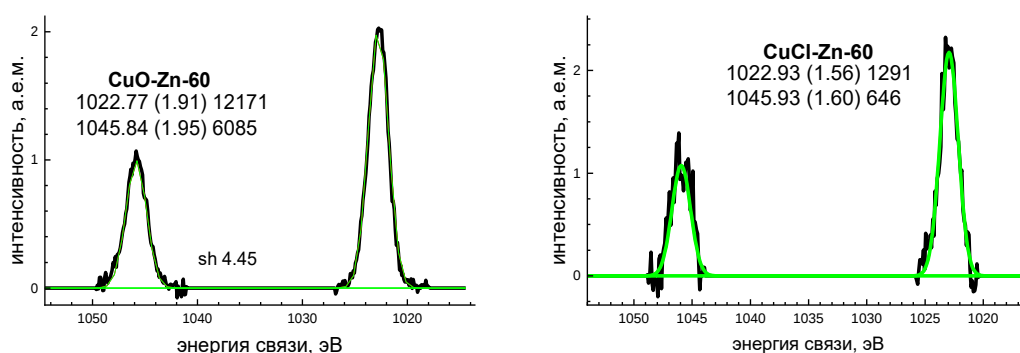


Рисунок 77. Фотоэлектронные спектры Zn 2p образцов CuO-Zn-60 и CuCl-Zn-60.

Из приведенных в **Таблица 19** данных видно, что в КМ CuCl-Zn-60 (опыт 1) содержание цинка на поверхности почти на порядок ниже, чем в КМ CuO-Zn-60 (опыт 2) – 0.29% и 2.43% масс. соответственно. Таким образом, можно предположить, что в опыте с CuO цинк концентрируется преимущественно на поверхности КМ, а в опыте с CuCl он диффундирует вглубь КМ.

Таблица 19. Концентрации элементов на поверхности исследованных образцов (в % масс), рассчитанные по спектрам РФЭС высокого разрешения. Массовое содержание Zn в исходной смеси – 1% от загрузки кремния.

№ опыта	Шифр КМ	C (%)	O (%)	Si (%)	Zn (%)	Cu (%)		Cr (%)	Cl (%)
						Cu ⁰ and Cu ⁺	Cu ²⁺		
1	CuCl-Zn-60	24.34	27.79	30.58	0.29	0.66		14.42	1.94
						0.94	0.06		
2	CuO-Zn-60	10.01	22.70	56.25	2.43	8.61		0.00	0.00
						0.56	0.44		

Также интересно сопоставить спектры меди высокого разрешения для опытов CuO-Zn-60 и CuO-30 (**Рисунок 78**). Такое сравнение является достаточно корректным, так как определённое по РФЭС содержание меди в образцах почти одинаковое (смотри опыт 2 в **Таблица 17** и опыт 2 в **Таблица 19**). По данным метода РФЭС энергии фотоэлектронных пиков Zn 2p_{3/2} слабо зависят от химического окружения, и одним из основных способов определения зарядового состояния атомов Zn является использование оже-параметра. Однако в случае малых концентраций это требует значительного увеличения времени регистрации, что может приводить к восстановлению металла. Таким образом, при данных концентрациях цинка, его спектры **Ошибка! Источник ссылки не найден.** являются малоинформативными для определения его состояний. Однако сведения о содержании цинка на поверхности КМ несут в себе важную информацию (**Рисунок 77**).

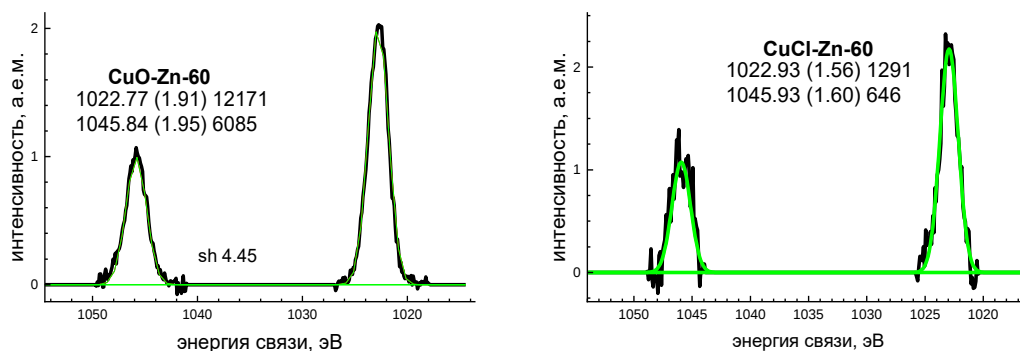


Рисунок 77. Фотоэлектронные спектры Zn 2p образцов CuO-Zn-60 и CuCl-Zn-60.

Из приведенных в **Таблица 19** данных видно, что в КМ CuCl-Zn-60 (опыт 1) содержание цинка на поверхности почти на порядок ниже, чем в КМ CuO-Zn-60 (опыт 2) – 0.29% и 2.43% масс. соответственно. Таким образом, можно предположить, что в опыте с CuO цинк концентрируется преимущественно на поверхности КМ, а в опыте с CuCl он диффундирует вглубь КМ.

Таблица 19. При этом соотношения состояний меди (Cu^0 и $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$) на поверхностях КМ отличаются значительно: 0.63/0.37 для CuO-30 (**Таблица 17**) и 0.56/0.44 для CuO-Zn-60 (По данным метода РФЭС энергии фотоэлектронных пиков Zn $2p_{3/2}$ слабо зависят от химического окружения, и одним из основных способов определения зарядового состояния атомов Zn является использование оже-параметра. Однако в случае малых концентраций это требует значительного увеличения времени регистрации, что может приводить к восстановлению металла. Таким образом, при данных концентрациях цинка, его спектры **Ошибка! Источник ссылки не найден.** являются малоинформативными для определения его состояний. Однако сведения о содержании цинка на поверхности КМ несут в себе важную информацию (**Рисунок 77**).

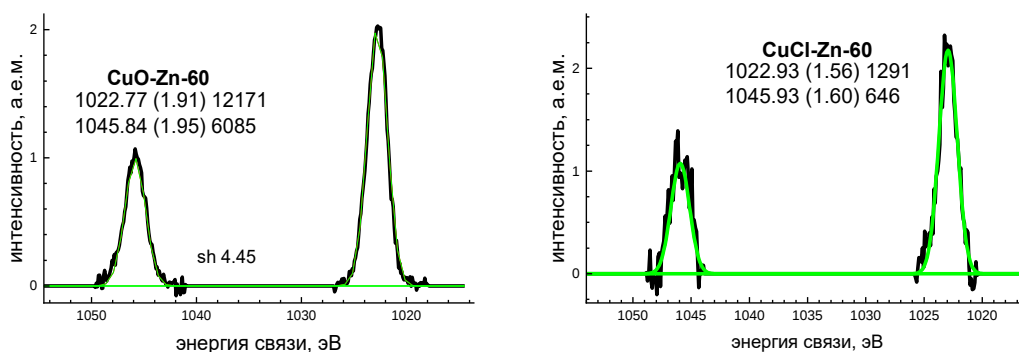


Рисунок 77. Фотоэлектронные спектры Zn 2p образцов CuO-Zn-60 и CuCl-Zn-60.

Из приведенных в **Таблица 19** данных видно, что в КМ CuCl-Zn-60 (опыт 1) содержание цинка на поверхности почти на порядок ниже, чем в КМ CuO-Zn-60 (опыт 2) – 0.29% и 2.43% масс. соответственно. Таким образом, можно

предположить, что в опыте с CuO цинк концентрируется преимущественно на поверхности КМ, а в опыте с CuCl он диффундирует вглубь КМ.

Таблица 19).

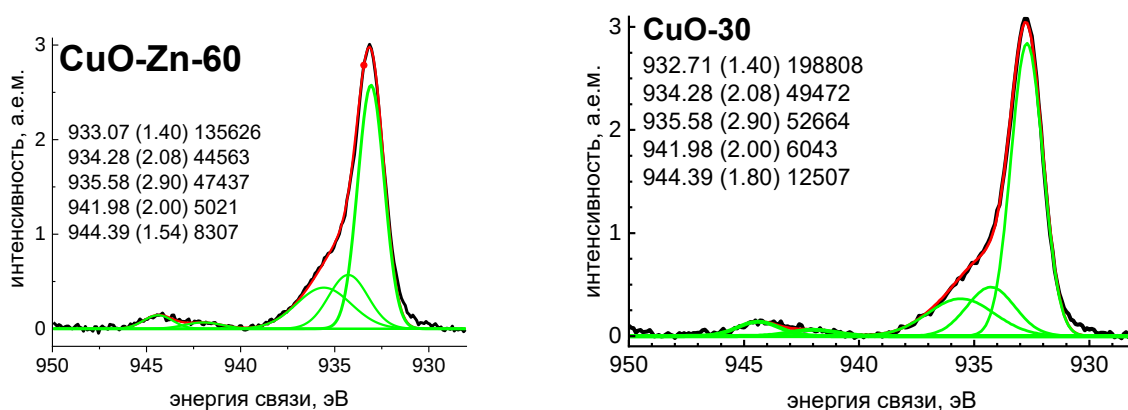


Рисунок 78. Фотоэлектронный спектр высокого разрешения Cu 2p_{3/2} КМ CuO-Zn-60.

Таким образом, можно заключить, что на поверхности КМ, содержащей цинк, невосстановленной меди больше, чем на поверхности КМ без добавок, несмотря на вдвое большее время синтеза. Это говорит о том, что присутствие в КМ цинка способствует снижению скорости восстановления CuO.

Предположения о механизме

Описанные выше исследования КМ позволили сделать следующие выводы:

Ни в одной КМ не были обнаружены интерметаллиды кремния и меди, отличные от Cu_3Si . При этом, в некоторых работах [114; 116; 117; 253] отмечается присутствие в КМ интерметаллидов, более обогащённых медью (Cu_4Si , $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Cu}_{6.69}\text{Si}$). Авторы данных работ связывают возникновение таких интерметаллических соединений с ростом активности КМ и селективности по тому или иному продукту. Однако, сопоставление данных, полученных в их работах, с представленными в нашей приводит нас к несколько иному выводу. При рассмотрении процессов образования интерметаллидов состава Cu_xSi_y следует принимать во внимание различия в характерах поверхностных процессов в традиционных КМ, реакция с которыми идет в статичных условиях (стКМ – статическая КМ) и в нашем случае в условиях механоактивации (мхКМ – механохимическая КМ). На Рисунок 79 схематически представлены процессы, протекающие в стКМ.

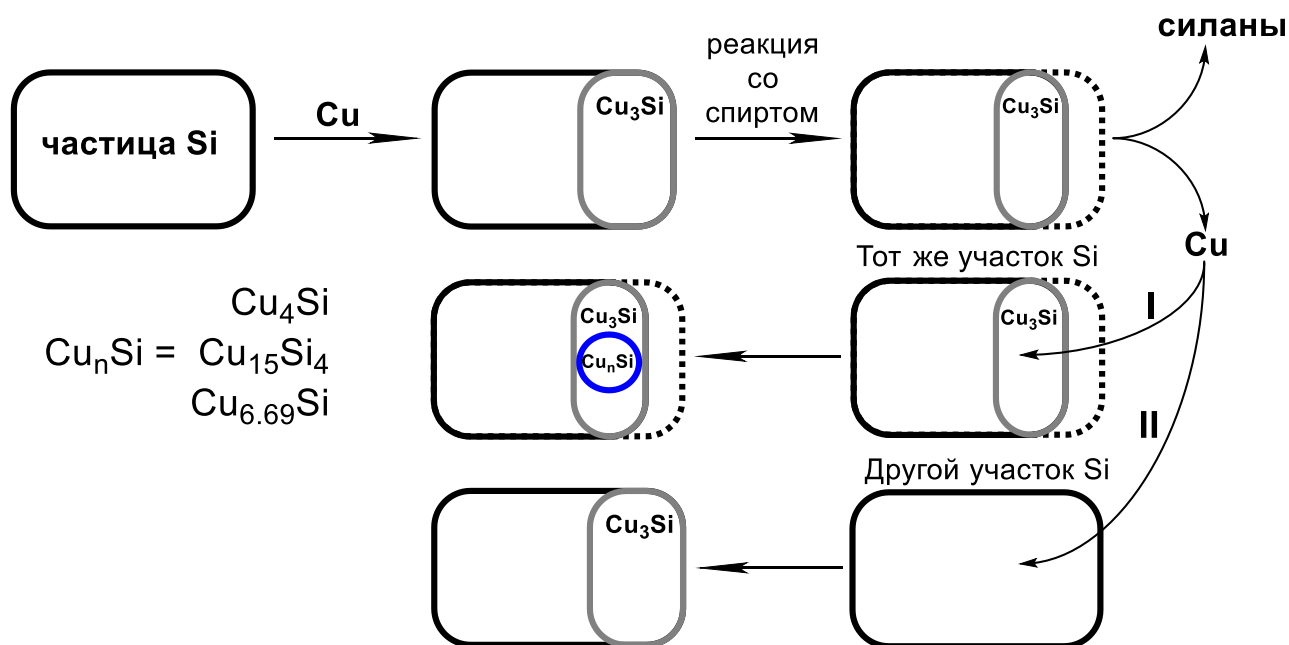


Рисунок 79. Схема превращений на поверхности активной частицы кремния.

Такой процесс происходит без перемешивания и постоянного усреднения концентраций твёрдых компонентов по всему объёму стКМ. В ходе реакции выделяется свободная медь. Так как частицы неподвижны, она оказывается вблизи того центра, на котором выделилась и тогда мы можем предполагать два пути дальнейшего протекания реакции. Она может остаться вблизи активного, медь-обогащённого центра (**Рисунок 79**, путь I), в этом случае возможны локальные флуктуации концентраций меди, которая, при попадании в область, в которой уже есть Cu_3Si , способна провоцировать образование более обогащённых медью интерметаллидов. Другой путь превращения меди связан с её адсорбцией на ещё не активированных поверхностях. Это может быть другая поверхность той же частицы или соседняя частица (**Рисунок 79**, путь II). Этот путь обеспечивает появление новых активных центров на ещё не активированных поверхностях и протекание реакции до высоких конверсий.

Совершенно иная ситуация наблюдается в случае динамической твердофазной системы, имеющей место при получении мхКМ. Постоянное механическое перемешивание обеспечивает постоянное усреднение концентраций компонентов в системе, и выделяющаяся медь сразу же отводится от прореагировавшего активного центра. Таким образом, вероятность протекания процесса I (**Рисунок 79**) резко падает. В условиях интенсивного перемешивания и большого избытка кремния вероятность образования локальных избыточных концентраций меди оказывается близкой к нулю и, как следствие, падает вероятность образования более медь-обогащённых фаз. Соответственно в случае мхКМ реализуется исключительно II путь (**Рисунок 79**). Этим объясняется отсутствие таких фаз на всех стадиях синтеза в случае использования механоактивации и достаточно высокие скорости механохимического процесса, даже при небольших температурах.

Состав КМ. Добавки

Олово. Как было показано выше, олово работает как активатор первого этапа реакции, то есть облегчает протекание стадии восстановления меди (Схема 30, реакция 1). Однако, его присутствие на поверхности КМ свыше определённого количества ингибирует реакцию ПСА. В любой статье или патенте про ПСХ, в которых затрагивается вопрос о предельном содержании олова в КМ, мы находим достаточно небольшие количества. Максимальные достигают 1000 ppm [127]. В случае стКМ избыток олова блокирует активные центры реакции полностью, без возможности их регенерации. Однако при использовании механоактивации мы имеем дело с мхКМ, в которой удельная поверхность растёт и постоянно обновляется. Так как поверхность постепенно растёт, а количество олова в системе постоянно, то его удельная концентрация уменьшается пропорционально. Таким образом, становится возможным постепенное достижение концентрации олова в активном центре, при котором может проходить реакция. Это объясняет появление индукционного периода в реакции ПСА на КМ, в которую было добавлено 10000 ppm добавки SnCl_2 . Уменьшение конечного давления (уменьшение конверсии Si) в зависимости от количества олова, по-видимому, связано с тем, что при исчерпании кремния реакционная поверхность сокращается, и удельная концентрация олова на поверхности мхКМ снова возрастает.

Цинк. Согласно данным РФА, полученным для опытов с цинком, активный интерметаллид Cu_3Si образуется в синтезе с CuCl (**Рисунок 70**, дифрактограмма а (2)), в то время как в КМ опыта с CuO он не был обнаружен (**Рисунок 70**, дифрактограмма б (2)). Результаты исследования этих КМ методом РФЭС (CuCl-Zn-60 и CuCl-Zn-60 , **Ошибка! Источник ссылки не найден. Рисунок 78**) позволяют предположить, что цинк концентрируется на поверхности КМ с CuO и замедляет процесс восстановления Cu^{2+} до более активной формы Cu^0/Cu^+ .

Таким образом, реакция кремния и метанола в МХРВД с CuO идёт медленнее, чем с CuCl . По-видимому, эта разница связана с разной скоростью перехода меди в каталитически активную форму. Добавление в систему $\text{Si} + \text{CuO}$ небольшого количества олова (5000 ppm) позволяет значительно ускорить этот процесс, что видно по конверсиям кремния за час реакции с метанолом (CuCl – 46%, CuO – 17% и $\text{CuO} + 5000 \text{ ppm SnCl}_2$ – 44%, **Рисунок 72**). На основе приведённых данных РФА и РФЭС можно заключить, что это происходит за счет ускорения реакции восстановления меди и образования активной Cu_3Si фазы. Ни в одном из проведенных экспериментов не было обнаружено других силицидов меди. Использование добавки олова больше 5000 ppm ингибирует процесс, но не блокирует его полностью. Таким образом, использование оксида меди (II) с добавкой олова позволяет увеличить скорость прямого синтеза тетраметоксисилана до значения, сопоставимого со скоростью процесса с CuCl , который является одним из самых активных катализаторов данного процесса.

С другой стороны, цинк диффундирует в КМ и способствует протеканию реакции образования тетраметоксисилана при использовании в качестве источника меди CuCl , но концентрируется на поверхности и пассивирует реакцию при использовании CuO .

Свинец, в количестве 1% масс. в КМ блокирует реакцию прямого синтеза тетраметоксисилана в МХРВД как с CuO , так и с CuCl .

Применение механохимического подхода к проведению прямого синтеза позволяет взглянуть на его механизм под совершенно другим углом. В таком исполнении процесс идёт с более однородной твёрдой фазой, без градиентов концентраций и связанных с ними неточностей при интерпретации состава КМ. Кроме того, этот способ позволяет использовать гораздо более высокие загрузки добавок без необратимой потери активности КМ, что важно для глубокого исследования механизмов их влияния.

Ещё одно преимущество механохимического исполнения заключается в демонстрации возможности образования Cu_3Si при достаточно низких температурах. Ранее такой вывод сделали авторы работы [162], однако они не предоставили убедительных доказательств наличия Cu_3Si в КМ. В нашем же случае результаты РФА прямо свидетельствуют о наличии именно этого интерметаллида, а также об изменении его количества при реакции с метанолом.

Таким образом, на основании совокупности всех полученных экспериментальных данных, нами предложено терминологическое разделение контактных масс на статические и динамические – по характеру протекающих в них твердофазных процессов. Это необходимо, так как поможет внести некоторую ясность в интерпретацию результатов, полученных в исследованиях с различным исполнением процессов прямого синтеза.

Получение интерметаллидов высокой чистоты

В рамках обсуждаемого исследования нами было продемонстрировано, что условия мхКМ позволяют получать интерметаллиды высокой чистоты в мягких условиях. Для этого была проведена серия опытов при соотношении медь-кремний, эквимольном получении Cu_3Si , при различных температурах (150, 200, 250, 300 °C), фиксированном времени (2 часа) и суммарной загрузкой кремния и меди равной 1 г. (с использованием мелющих тел из ZrO_2). На **Рисунок 80** представлены данные РФА для образцов, полученных в описанных условиях.

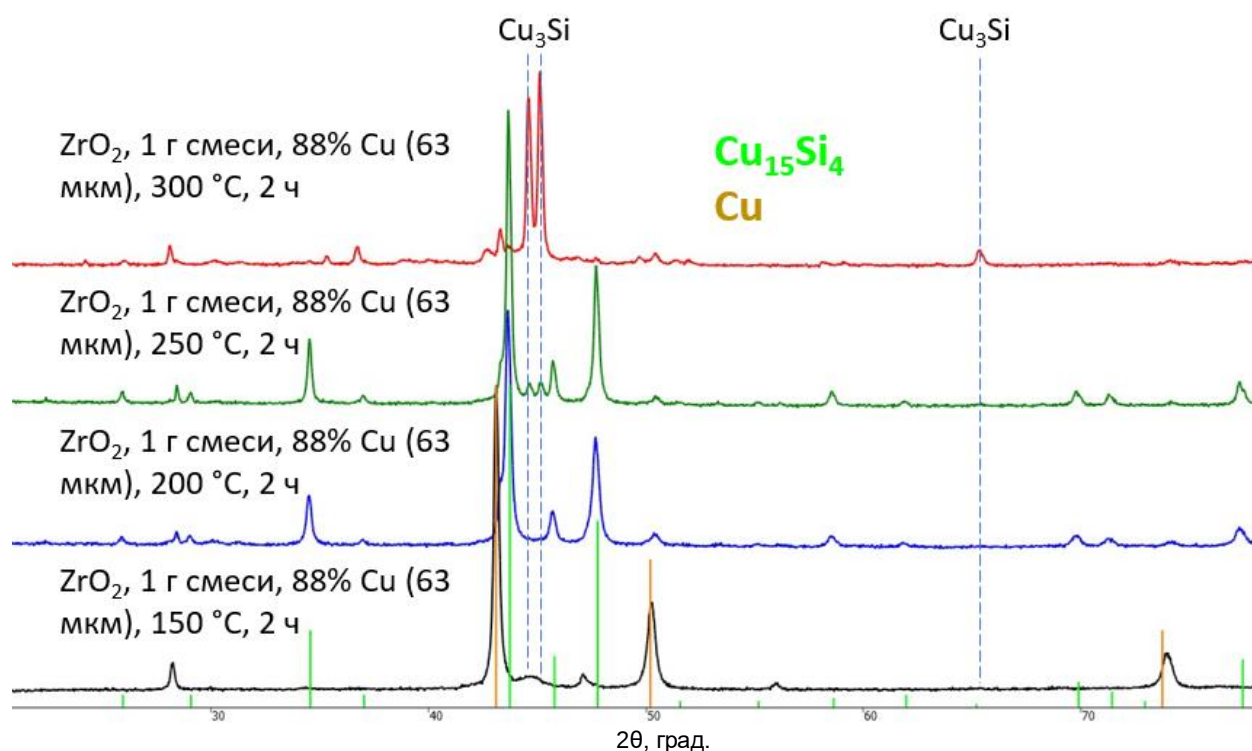


Рисунок 80. РФА данные для продуктов реакции Si и Cu в течении 2ч, при $T = 150, 200, 250$ и 300 °C.

Такой режим был выбран для того, чтобы определить возможно ли протекание в системе процессов помимо реакции превращения кремния и меди в Cu₃Si. В результате было обнаружено два основных продукта: Cu₃Si и Cu₁₅Si₄. Практически полное превращение реагентов в Cu₁₅Si₄ наблюдалось за 2 часа при 200 и 250 °C (Рисунок 80), примесь в первом случае – медь, а во втором случае – Cu₃Si и также медь, но в меньших количествах. При 300 °C происходит практически полное превращение реагентов в Cu₃Si, а при 150 °C основными рефлексам являются рефлексы непрореагировавшей меди и кремния. В последнем случае в области Cu₃Si наблюдается широкий аморфный рефлекс, который по сдвигу похож на основные рефлексы Cu₃Si. Предположительно, это могут быть некие «предшественники» фазы Cu₃Si, но очевидно, что пока данных недостаточно.

Эти результаты показали, что проведение реакции в механохимическом варианте позволяет достаточно гибко управлять условиями твердофазной реакции меди и кремния. Фактически, температура реакции определяет

строение получаемого интерметаллида. Так, при 200 °С образуется $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$, а при 300 °С – Cu_3Si . Такое селективное образование данных силицидов было бы невозможно в условиях смешения порошков меди и кремния, т.к. локальные флуктуации меди приводили бы к образованию сложной смеси ее силицидов. Стоит также отметить, что получение $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ в таких мягких условиях – не тривиальная задача, т.к. последний образуется в узком интервале концентраций меди и кремния (Рисунок 9).

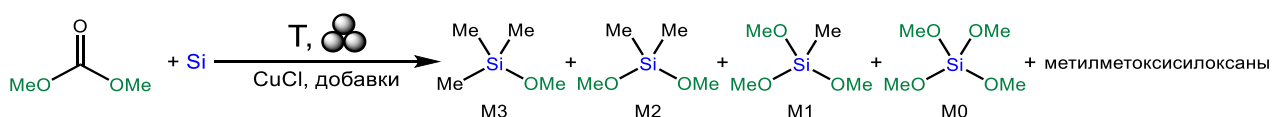
3.4.Прямой синтез органоалкоксисиланов

Итак, выше мы продемонстрировали, что механоактивация – мощный инструмент для прямого синтеза алкоксисиланов. В варианте МХРВД высокое давление обеспечивает интенсивное протекание процесса. Также этот вариант исполнения реактора позволяет исключить влияние гидродинамических факторов и обеспечивает возможность мониторинга реакции по давлению в течении всего процесса. Однако самое главное преимущество такого подхода заключается в возможности использования большого количества промотирующих добавок (например Sn в количестве 20000 ppm). Далее мы показали, что все эти преимущества позволяют реализовать реакцию кремния и диметилкарбоната (ДМК).

3.4.1. Реакция кремния и ДМК

Уравнение исследуемой реакции представлено на Схема 31. В ходе неё образуется набор метилметоксисиланов (М3 – триметилметоксисилан, М2 – диметилдиметоксисилан, М1 – метилтриметоксисилан, М0 – тетраметоксисилан) и различные силоксаны. М0-3 – обозначения соответствующих продуктов, которые будут использоваться далее по тексту.

Схема 31



Соединения, содержащие силоксановую связь, являются продуктом последовательных побочных реакций, которые протекают в присутствии

хлоридов металлов при высокой температуре и длительном времени контакта [246]. Пример хроматограммы для наиболее удачного синтеза метилметоксисиланов из кремния и ДМК с обозначенными на ней целевыми и побочными продуктами можно увидеть в **Рисунок 81**. Все полученные соединения также были охарактеризованы методами ГХ-МС (

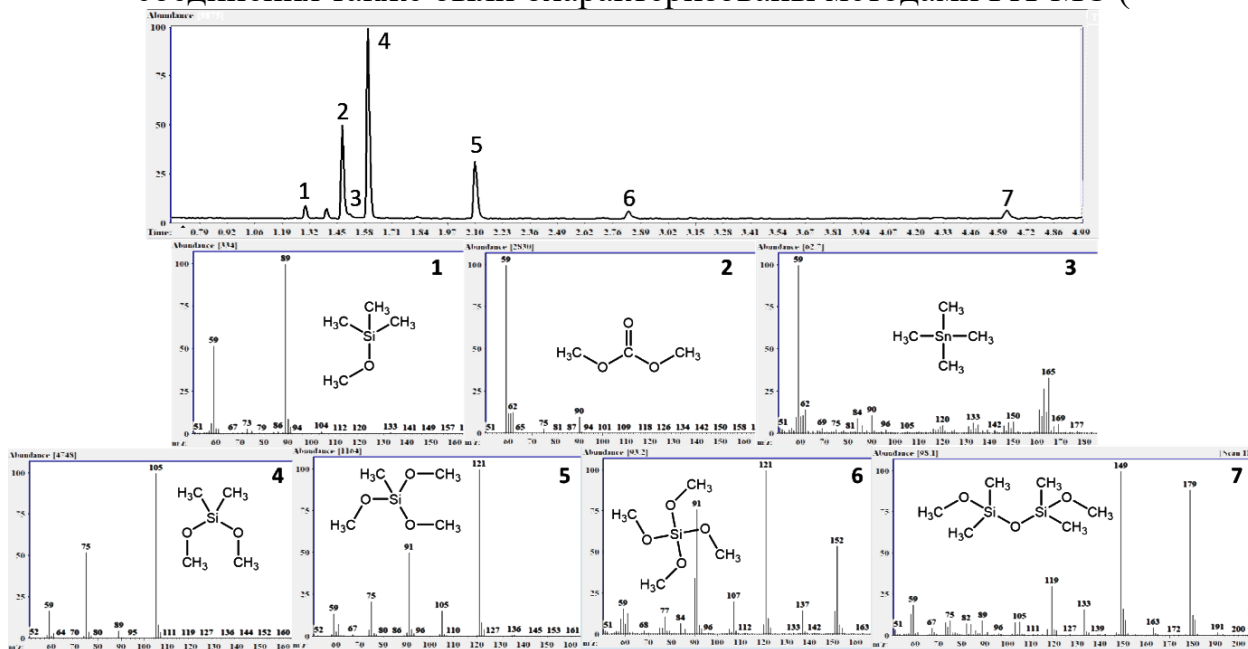


Рисунок 82) и ЯМР (**Рисунок 83**).

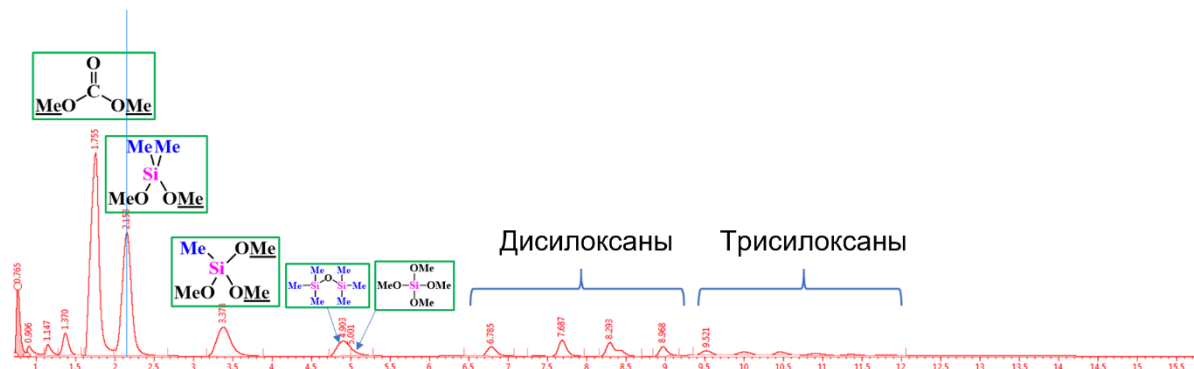


Рисунок 81. Газовая хроматограмма жидких продуктов прямого синтеза метилметоксисиланов из кремния и ДМК.

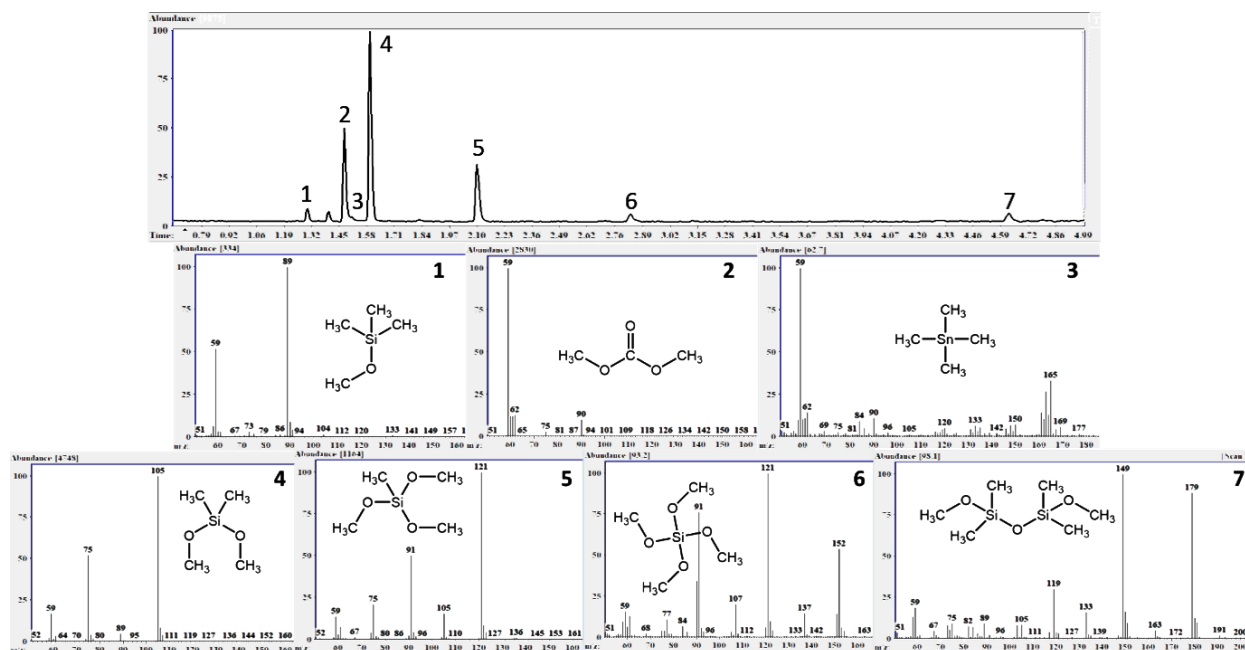


Рисунок 82. ГХ-МС анализ смеси продуктов после синтеза с ДМК. Проба растворена в декане.

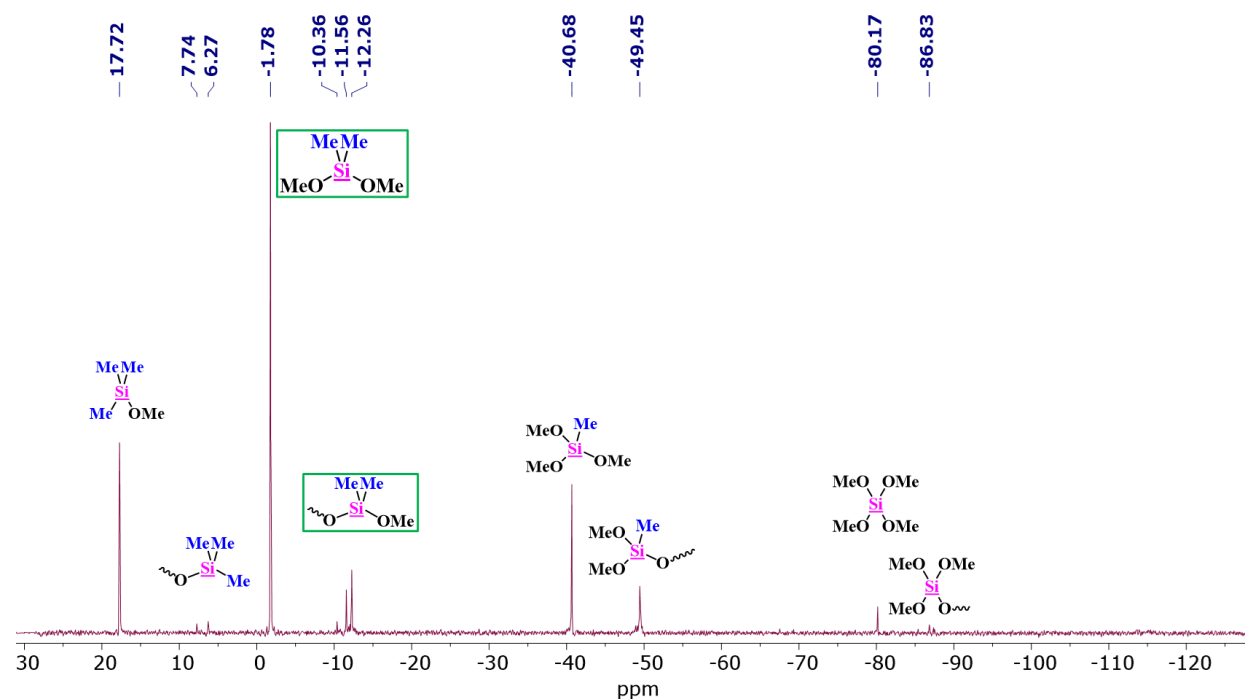


Рисунок 83. ^{29}Si ЯМР спектр жидких продуктов прямого синтеза метилметоксисиланов.

Как правило в промышленном процессе производства метилхлорсиланов в КМ добавляют различные промотирующие добавки. Среди их большого числа выделяются 3 основных – это алюминий, цинк и олово [128; 242]. Исходя из предположения о схожести основных закономерностей активации КМ в ПСХ и ПСА, роль промотирующих добавок

также должна быть схожей. Поэтому мы начали нашу работу с проверки этого тезиса.

Реакцию кремния и ДМК проводили в МХРВД [254]. В качестве материала мелющих тел (МТ) был выбран оксид циркония, так как компоненты этого материала не должны оказывать влияние на протекание реакции прямого синтеза при их натире кремнием, что важно для исследования действия промотирующих добавок. Кроме того, необходимо учитывать, что использованный нами технический кремний (98%) подразумевает наличие в нём самом значительного количества примесей, способных влиять на процесс – 1 грамм кремния марки КР-1 содержит до 70 мг железа, до 70 мг алюминия и до 60 мг кальция.

В **Таблица 20** представлены результаты исследования реакции кремния и ДМК с добавлением Zn, Al, Sn в качестве промотирующих добавок.

Таблица 20. Эксперименты без добавок и с добавками. Условия синтезов: МТ из ZrO_2 14 шт (общий вес 38.38 г), 250 °С, 2ч, 1 г Si, 0.2 г $CuCl$, 2 эквивалента ДМК.

№	Добавка	Количество добавки, мг	Конверсия Si, %	Конверсия ДМК, %	Селективность, %			
					М3	М2	М1	М0
1	-	-	1	5	0	0	17	76
2	Al	5	2	21	0	5	24	71
3	$ZnCl_2$	5	7	11	5	44	19	11
4	$SnCl_2$	5	24	38	6	70	10	0

Как видно из **Таблица 20**, при проведении механохимического синтеза органоалкоксисиланов из кремния и ДМК (Схема 31) без добавок, реакция идёт, но с очень низкой интенсивностью и без образования М2 и М3. Суммарная конверсия кремния за 2 часа составила всего 1%. (опыт 1, **Таблица 20**). При добавлении в систему алюминия конверсия кремния почти не меняется, в то же время конверсия ДМК возрастает в четыре раза. Появляются следовые количества М2 и несколько возрастает доля М1 (опыт 2, **Таблица 20**). Следовательно, рост конверсии ДМК в опыте с добавкой алюминия говорит о том, что его присутствие способствует разложению ДМК. Тем не

менее, можно сказать, что опыты без добавок и с добавкой алюминия в общих чертах похожи, что говорит об отсутствии необходимости добавлять алюминий в КМ свыше 0.7% масс., которые содержит исходный технический кремний.

Добавление цинка приводит к более заметному росту конверсии кремния (7%, опыт 3, **Таблица 20**). Селективность сдвигается в сторону образования М2 (44%). Стоит отметить, что несмотря на более высокую конверсию кремния в опыте 3, конверсия ДМК выше в опыте 2 (**Таблица 20**). Этот факт говорит в пользу того, что алюминий влияет на скорость разложения ДМК, а не на активность КМ, а цинк способствует образованию метилированных продуктов.

При использовании олова показатели процесса улучшаются значительно. Достигается высокая селективность по М2 (70%), более чем в три раза возрастает конверсия кремния (24%, опыт 4, **Таблица 20**). Этот результат хорошо согласуется с данными, приведёнными в статье [47], авторы которой также отмечают, что именно олово является ключевой добавкой в реакции Cu_5Si с ДМК.

Далее были проведены эксперименты с использованием различного количества олова (**Таблица 21**). Наилучший результат по соотношению конверсии кремния и селективности по М2 достигается при загрузке SnCl_2 5 мг на 1 г кремния (опыт 4 в **Таблица 21**), то есть примерно 3000 ppm (от массы кремния) в пересчёте на олово. Если заменить хлорид олова (II) на оксид олова (IV), взяв его в том же количестве по олову, что и 5 мг SnCl_2 результат будет заметно хуже. Конверсия кремния в случае использования SnO_2 составила всего лишь 2% (опыт 8 в **Таблица 21**).

Таблица 21. Влияние содержания SnCl_2 на параметры реакции $\text{Si/Cu} + \text{ДМК}$, условия синтезов: МТ из ZrO_2 14 шт (общ вес 38,38 г), 250 °С (2ч), 1 г Si, 0,2 г CuCl , 2 эквивалента ДМК.

№	[Sn]	Количество, мг	Конверсия Si, %	Конверсия ДМК, %	Селективность, %			
					M3	M2	M1	M0
1	SnCl_2	0	1	5	0	0	17	76
2		1	15	18	4	72	11	2
3		2.5	19	22	6	70	14	1
4		5	30	31	4	70	10	2
5		10	27	36	4	66	11	3
6		15	28	38	5	64	10	3
7		100	19	31	3	57	23	7
8	SnO_2	4*	2	8	0	34	6	52
9	SnO	4*	14	24	4	75	15	6
10	SnSO_4	6*	17	24	2	76	14	2
11	$\text{Sn}(\text{OAc})_2$	6*	14	25	3	72	15	5
12	Sn	5	31	33	5	71	9	3

*В экспериментах 8-12 вместо SnCl_2 загрузка оловосодержащих соединений была выбрана так, чтобы количество олова было сопоставимым с таковым в 5 мг SnCl_2 .

Следует отметить, что представить себе использование таких загрузок олова в реакторах без непрерывной механоактивации невозможно. Известно [255], что олово обладает способностью экранировать реакционные центры реакции прямого синтеза. Максимальное содержание олова в известных немеханохимических КМ не превышает 1000 ppm. В нашем же случае можно использовать до 10 % масс. (Таблица 21, опыт 7) олова без значительной потери активности КМ, что подтверждает ранее опубликованные данные [256].

Крайне низкая активность SnO_2 в качестве источника олова свидетельствует в пользу того, что не все соединения олова обладают одинаковой активностью в качестве промотора прямого синтеза

органоалкоксисиланов. Ранее мы показали, что в реакции кремния и спирта промотирующую способность проявляли SnCl_2 и $\text{Sn}(0)$. Также были исследованы сульфат и ацетат олова(II), однако они не оказали на процесс какого либо заметного влияния [256]. В данном же случае источники двухвалентного олова (SnSO_4 , SnO и $\text{Sn}(\text{OAc})_2$) активируют процесс прямого синтеза метилметоксисиланов, хотя и не так хорошо, как хлорид олова и металлическое олово, что удобнее всего проследить по конверсии кремния в соответствующих экспериментах (**Таблица 21**, опыты 9-11).

Исследование совместного действия олова с другими промотирующими добавками

Добавка SnCl_2 в КМ играет решающую роль для получения ММОС. Следующий шаг исследования – выбор наиболее активных содобавок к SnCl_2 . Для этого был исследован широкий ряд объектов, представленных в **Таблица 22**.

Таблица 22. Влияние содобавок на параметры реакции Si/Cu + ДМК, условия синтезов: мелющие тела из ZrO_2 14 шт (общ вес 38.38 г), 250 (2ч), 1 г Si, 0.2 г CuCl, 2 эквивалента ДМК, 5 мг $SnCl_2$.

№	Содобавка	Кол-во содобавки, мг	Конверсия Si, %	Конверсия ДМК, %	Селективность, %				
					M3	M2	M1	M0	силоксаны
1	Стандартный опыт	-	30	31	4	70	10	2	13
2	$ZnCl_2$	5	37	36	10	58	17	4	12
3	$(F_5C_6)_3B$ 2% масс в толуоле	50 мкл	24	31	5	66	11	7	12
4	$CoCl_2$	5	11	18	5	65	16	9	5
5	$MgCl_2$	5	0	14	0	0	0	0	0
6	CeO_2	5	0	100	0	0	0	0	0
7	2,2'-бипиридин	12.4 *	9	12	4	51	6	32	8
8	1,10-фенантролин	14.3 *	9	15	3	52	33	4	8
9	TiO_2	5	22	31	4	68	11	3	14
10	V_2O_5	5	22	31	5	64	13	4	15
11	$CoSi_2$	5	25	31	4	68	10	3	14
12	Cs_2CO_3	5	21	19	3	72	1	11	13
13	$(AcO)_2AlOH$	5	18	38	5	61	13	3	20
14	Mg_2Si	5	12	45	5	51	17	9	19
15	Ni_2Si	5	201	37	3	65	12	3	16
16	$CrSi_2$	5	27	34	4	68	10	3	15
17	$HgOAc_2$	5	32	42	4	75	8	2	12
18	$MoSi_2$	5	26	32	5	67	10	3	16
19	Zn	5	69	66	11	48	12	3	26
20	K_2CO_3	5	13	16	1	67	15	5	13
21	$AcOBiO$	5	4	10	0	32	27	26	15
22	$AlCl_3$	5	18	45	4	63	12	3	19
23	$NiCl_2$	5	27	32	4	67	12	3	15

* – 3 экв к 5 мг $SnCl_2$

По результатам проведенных экспериментов были сделаны следующие выводы:

- Из всех исследованных добавок положительный эффект оказали $ZnCl_2$, $Hg(OAc)_2$ и металлический цинк в виде пудры с оксидной плёнкой (Таблица 22, опыты 2, 17, 19).

- Как хлорид цинка, так и металлический цинк дают активацию реакции сразу по всем трем продуктам, что хорошо видно при

рассмотрении селективностей. Высокая активность цинка хорошо согласуется с литературными данными. Данный элемент – важный компонент в прямом синтезе органохлорсиланов. В статье [90] обсуждается совместное действие олова и цинка в реакции кремния с метилхлоридом. Авторы отмечают, что цинк увеличивает количество образующегося интерметаллида Cu_3Si . Последний, по-видимому, играет ключевую роль при образовании метилалкоксисиланов. При этом олово, наоборот, обеспечивает потребление Cu_3Si и, по-видимому, его конверсию в метилалкоксисиланы. Соответственно, в прямом синтезе Zn и Sn проявляют синергию, что и видно из полученных результатов. Исследование контактных масс, полученных из синтезов с этими добавками, подробнее рассмотрено ниже.

- Ацетат ртути дал самую высокую селективность именно по M2 и достаточно неплохую конверсию кремния. Этот результат является достаточно неожиданным. В литературе не встречается упоминаний о соединениях ртути как активаторах процесса прямого синтеза.
- Использование оксида церия привело к полному разложению диметилкарбоната без образования кремнийсодержащих продуктов. Это говорит о том, что разложение ДМК само по себе, т.е. не на активных центрах реакции, не приводит к образованию ММОС.
- В задаче повышения селективности по M1 лучше всего показал себя органический лиганд 1,10-фенантролин (Таблица 22, опыт 8).

Исследование совместного действия олова и цинка

Как уже было сказано, из литературы по ПСХ известно, что совместное использование добавок олова и цинка приводит к синергетическому действию и позволяет заметно повысить выход диметилдихлорсилана [90; 257]. Аналогичное явление наблюдается и в случае реакции кремния с ДМК (Таблица 23).

Таблица 23. Опыты, проведённые для исследования отработанных КМ полученных с различными добавками. Условия синтезов: $T = 250^{\circ}\text{C}$, 2 ч, 1 г Si (фракция 1-1.5 мм), 0.2 г CuCl, 6.4 г ДМК – эквимольное количество для получения М2.

№	Обозначение КМ	добавка (мг)	Конверсия Si, %	Конверсия ДМК, %	Селективность, %			
					М3	М2	М1	М0
1	Zr-Cu	-	1	5	0	0	17	76
2	Zr-Cu-Zn	Zn (5)	7	11	5	44	19	11
3	Zr-Cu-Sn	SnCl ₂ (5)	22	31	4	67	11	4
4	Zr-Cu-Sn-Zn	SnCl ₂ (5) + Zn (5)	52	54	15	48	16	3

Цинк в форме порошка, добавленный в КМ, содержащую олово, действительно показал синергетическое действие, аналогичное опубликованным ранее для других систем (**Таблица 23**, опыт 4). Несмотря на значительное снижение селективности по М2, вероятно из-за действия цинка, наглядно виден значительный рост конверсии кремния. Это также подтверждается данными РФА отработанных контактных масс данных синтезов, которые наглядно демонстрируют чёткую корреляцию между конверсией кремния (**Таблица 23**) и интенсивностью рефлексов Cu_3Si (**Рисунок 84**). Видно, что количество Cu_3Si ($2\theta = 43.15, 44.66$) обратно пропорционально конверсии кремния и, соответственно, активности КМ.

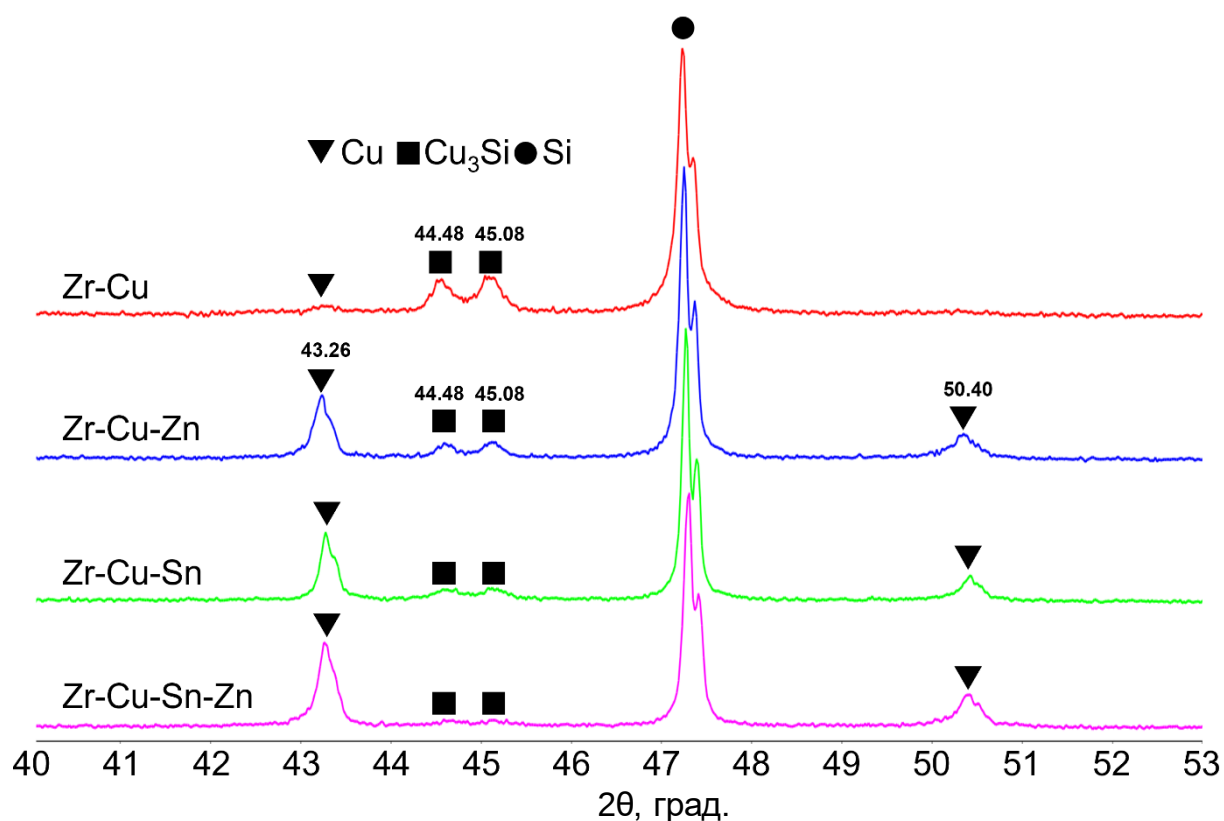


Рисунок 84. РФА данные для КМ из синтезов, представленных в **Таблица 23**.

Так, в отсутствие промотирующих добавок (опыт Zr-Cu в **Таблица 23** и **Рисунок 84**) реакция практически не протекает (конверсия кремния 1%). В тоже время в спектре видно значительное количество Cu₃Si. Это говорит о том, что само по себе присутствие данного интерметаллида не обеспечивает протекание реакции кремния и ДМК. В присутствии цинка конверсия кремния немного выше (7%), в присутствии олова – ещё выше (22%), а рефлексy Cu₃Si менее интенсивные (Zr-Cu-Zn и Zr-Cu-Sn соответственно в **Таблица 23** и **Рисунок 84**). Наименьшая их интенсивность наблюдается на дифрактограмме КМ синтеза с наибольшей конверсией кремния (52%), в котором добавки Zn и Sn использовались совместно (Zr-Cu-Sn-Zn в **Таблица 23** и **Рисунок 84**).

Влияние на процесс материала мелющих тел

Как известно, в ходе механоактивации происходит натир МТ, который может оказывать существенное влияние на реакцию прямого синтеза [258].

Поэтому далее мы исследовали влияние на процесс ПСА различных материалов МТ (**Таблица 24**).

Таблица 24. Исследование влияние на реакционную систему материала МТ и двойной добавки цинк-олово. Условия синтезов: $T = 250^{\circ}\text{C}$, 2 часа, 1 г Si (фракция 1-1,5 мм), 0,2 г CuCl , 6,4 г ДМК – эквимольное количество для получения М2.

№	Материал МТ (твёрдость, HRA)	Добавки	Конверсия Si, %	Конверсия ДМК, %	Селективность, %			
					М3	М2	М1	М0
1	Латунь (60)	Без добавок	15	22	6	43	19	15
2		5 мг SnCl_2	63	65	14	44	14	3
3		5 мг SnCl_2 + 5 мг Zn	60	67	16	40	14	3
4	Нержавеющая сталь (76)	Без добавок	1	6	0	0	12	72
5		5 мг SnCl_2	18	25	4	61	17	5
6		5 мг SnCl_2 + 5 мг Zn	32	36	11	55	18	3
7	Карбид вольфрама (90)	Без добавок	2	6	1	12	16	58
8		5 мг SnCl_2	19	22	6	64	15	5
9		5 мг SnCl_2 + 5 мг Zn	32	35	10	55	18	5
10	ZrO_2 (89)	Без добавок	1	5	0	0	17	76
11		5 мг SnCl_2	22	31	4	67	11	4
12		5 мг SnCl_2 + 5 мг Zn	52	54	15	48	16	3

Исходя из данных, приведённых в **Таблица 24**, можно заключить, что использование только добавки SnCl_2 повышает конверсию кремния для всех материалов (**Таблица 24**, опыты 2, 5, 8 и 11) и повышает селективность по М2. Совместное использование SnCl_2 и Zn значительно повышает конверсию кремния, но «усредняет» селективности по метилсодержащим силанам, снижая концентрацию М2 в смеси продуктов, но увеличивая его общий выход за счёт значительного роста конверсии кремния. Выход М2 для опытов 5, 8 и 11 (с оловом) равен 11%, 12% и 15%, в то время как для опытов 6, 9 и 12 (с оловом и цинком) он равен 18%, 18% и 25% соответственно. Этот эффект наблюдается для всех материалов, кроме латуни (опыт 3, **Таблица 24**).

Результаты синтезов с латунными МТ (**Таблица 24**, опыты 1-3) практически не зависят от наличия в системе добавки цинка и демонстрируют самые высокие конверсии кремния. При этом селективность по М2 не превышает 50%. Это говорит о том, что цинк натирается в КМ с МТ и по определению присутствует во всех опытах с латунными МТ, что было подтверждено исследованием соответствующих КМ методами РФА и РФЭС. Также важно отметить, что латунь мягче кремния (60 HRA против 62) и всех остальных материалов, поэтому её компоненты достаточно активно натираются в КМ кремнием и играют роль катализаторов и/или сокатализаторов процесса. В составе используемого нами латунного сплава 40% цинка и 0.3% олова. Как видно из данных, приведённых в **Таблица 24**, цинк, натёртый из латуни работает не хуже добавленного в виде порошка (**Таблица 24**, опыты 2 и 3). Олово, вероятно, также может натираться из латуни и катализировать процесс, однако его слишком мало для обнаружения используемыми нами методами.

Опыты с МТ из стали и карбида вольфрама (**Таблица 24**, опыты 4-9) показали несколько более слабые результаты по конверсии кремния. Тем не менее, они подтверждают закономерность, полученную в опытах с МТ из ZrO_2 , связанную с добавками олова и цинка. Также интересным является тот факт, что при проведении синтеза с МТ из карбида вольфрама без добавок в системе образуется небольшое, но заметное количество ММОС. Это может быть связано с действием кобальта, содержащегося в них. Натир кобальта не был нами подтверждён экспериментально, однако это вполне возможно по аналогии с такими же процессами, протекающими с латунными МТ.

Суммируя полученные данные, можно заключить, что материал МТ оказывает значительное влияние на механохимический прямой синтез. При выборе МТ необходимо учитывать натир, который способен влиять на реакцию. Это особенно актуально в нашем случае, когда реакционная масса содержит абразивно-активный, тонкодисперсный кремний.

Наиболее перспективным материалом с практической точки зрения является сталь. Несмотря на то, что на ней были получены низкие показатели конверсии кремния и селективности по М2, она является наиболее дешёвым и доступным материалом. При этом, показатели процесса, как было показано выше, можно улучшать посредством введения промотирующих добавок.

Влияние источника Sn

Действие натира с латунных МТ как эффективного источника цинка позволило предположить возможность использования добавок в виде восстановленных металлов, введенных в систему в виде порошков или электрохимически осаждённых на МТ. Хлориды многих металлов являются достаточно гигроскопичными (особенно хлорид цинка) и требуют особых условий хранения. Кроме того, они являются дополнительным источником хлора, в то время как одна из основных задач данного направления – это отказ от его использования.

Работа с металлическими МТ позволяет использовать электрохимию в качестве способа нанесения и дозирования каталитически активных металлов. В **Таблица 25** представлены результаты экспериментов, в которых в качестве источника цинка использовался порошкообразный металлический цинк, а олово электрохимически осаждали на одно из МТ или добавляли в систему в виде порошка.

Таблица 25. Синтезы, в которые добавку олова вносили в виде осаждённого на МТ слоя металла. Условия синтезов: $T = 250^{\circ}\text{C}$, 1 г Si (фракция 1-1.5 мм), 0.2 г CuCl , 6.4 г ДМК – эквимольное количество для получения М2, 2 часа.

№	Материал МТ	Добавки	Конверсия Si, %	Конверсия ДМК, %	Селективность, %				
					М3	М2	М1	М0	силоксаны
1	Латунь	1 МТ покрытый Sn^*	56	78	8	49	13	2	28
2	Нержавеющая сталь	1 МТ покрытый Sn^* , 10 мг Zn	30	55	6	57	15	2	20
3		1 МТ покрытый Sn^* , 20 мг Zn	55	75	10	49	14	2	25
4		30 мг Sn порошок, 20 мг Zn	57	66	6	46	19	4	25
5		50 мг SnCl_2^* , 20 мг Zn	40	59	7	57	19	4	14
6		5 мг SnCl_2 , 20 мг Zn	41	58	17	42	17	2	23
7		60 мг $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 20 мг Zn	25	40	4	67	18	2	9
8		55 мг SnSO_4 , 20 мг Zn	28	35	5	54	17	6	19
9		34 мг SnO , 20 мг Zn	27	48	6	55	17	7	15
10		38 мг SnO_2 , 20 мг Zn	22	34	9	42	22	7	21
11		20 мг Zn	8	13	3	30	20	23	23

* В условиях электрохимического осаждения олова на МТ приблизительное количество осаждённого олова составляет 30 мг. 50 мг – это эквивалентная масса хлорида олова.

Проведённые опыты показали, что олово, электрохимически нанесённое и добавленное в виде порошка, работает примерно одинаково, если сравнивать его действие между собой, и немного лучше, чем хлорид олова (ср. конверсию

кремния в опытах 3, 4 и 5, **Таблица 25**). Сопоставление конверсий кремния, полученных в опытах 2 и 3 (**Таблица 25**) показывает значительный прирост конверсии (с 30 до 55%) при переходе от 10 к 20 мг цинка. Полученное значение практически совпадает с значением, полученным с латунными МТ. Это может говорить о том, что с латунных МТ натирается сопоставимое количество цинка. Это предположение было подтверждено взвешиванием латунных МТ до и после реакции, показавшим потерю массы на 20-30 мг.

Далее было изучено влияние количества олова и его формы на реакцию взаимодействия Si и ДМК. В опыте 5 (**Таблица 25**) количество SnCl_2 было эквивалентно 30 мг чистого олова, электрохимически нанесенного на МТ, однако результат оказался хуже. Аналогичный опыт со стандартным количеством SnCl_2 (5 мг, опыт 6 в **Таблица 25**) и таким же количеством цинка показал сопоставимую конверсию кремния, хотя селективность по М2 оказалась самой низкой. Из этих данных можно сделать вывод о том, что на селективность по М2 влияет не только наличие и количество добавок, но и их соотношение. При увеличении количества Sn (опыт 4 по сравнению с опытом 5) либо при уменьшении количества цинка (опыт 2 по сравнению с опытом 3) селективность по М2 растёт. При этом значительного изменения конверсии кремния при изменении загрузки хлорида олова не наблюдалось. Изменения наблюдаются при переходе от SnCl_2 к $\text{Sn}(0)$ при одинаковом количестве цинка. В последнем случае конверсия заметно выше (40-41% в опытах 4 и 5, против 55-57% в опытах 3 и 6 (**Таблица 25**)).

Опыты с оловом, взятым в других формах (ацетат, сульфат, оксид и диоксид – опыты 7, 8, 9 и 10 соответственно (**Таблица 25**)) показали примерно похожие результаты по конверсии кремния (22-28%) и ДМК (34-48 %). При этом все полученные результаты в среднем были заметно хуже, чем в опытах с хлоридом или восстановленным оловом. Данные, полученные в этой части работы, в целом согласуются с полученными при реакции кремния и метанола (раздел 3.3.2), SnCl_2 и $\text{Sn}(0)$ промотировали синтез тетраметоксисилана в

присутствии CuO в качестве катализатора, в то время как ацетат и сульфат олова не оказывали влияния на процесс. В случае же синтезов 7-10 (**Таблица 25**) некоторое промотирующее (по сравнению с синтезом без олова, но с такой же добавкой цинка – опыт 11) влияние малоактивных форм олова можно объяснить их значительной загрузкой, при которой в качестве примесей могут присутствовать более активные формы олова.

Для более глубокого исследования процессов, протекающих в контактных массах, были проведены 2 серии экспериментов по 4 эксперимента в каждой (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**)**Ошибка! Источник ссылки не найден..** Состав смеси реагентов серий соответствует составам опытов 4 и 5 (**Таблица 25**). Значительные загрузки олова были выбраны намеренно, с целью выявления протекающих в системе процессов и обеспечения более интенсивных сигналов элементов в спектрах РФЭС. Эксперименты различались временем реакции и, таким образом, были отобраны контактные массы, образовавшиеся за 30, 60, 120 и 240 минут реакции, которые были изучены методами РФА, РФЭС и СЭМ. Также были получены зависимости температуры и давления в системе от времени (**Рисунок 85**). Рост давления обусловлен выделением CO_2 в процессе реакций образования метилметоксисиланов (Схема 31) и протеканием побочной реакции разложения ДМК.

Таблица 26. Синтезы, проведённые для исследования КМ отобранных при разном времени реакции с разными источниками олова (Sn(0) – порошок, 30 мг, SnCl₂ – порошок, 50 мг). Условия синтезов: T = 250°C, 1 г Si (фракция 1-1.5 мм), 0.2 г CuCl, 6.4 г ДМК – эквимольное количество для получения М2, стальные МТ.

№	Обозначение КМ	Форма Sn, (г)	Конверсия Si, %	Конверсия ДМК, %	Селективность, %				
					М3	М2	М1	М0	силоксаны
1	Sn-30	Sn(0) (0.5)	13	15	9	52	23	4	12
2	Sn-60	Sn(0) (1)	43	45	11	50	17	1	20
3	Sn-120	Sn(0) (2)	61	78	10	42	16	1	31
4	Sn-240	Sn(0) (4)	73	93	12	38	14	1	34
5	SnCl ₂ -30	SnCl ₂ (0.5)	10	13	2	51	18	13	16
6	SnCl ₂ -60	SnCl ₂ (1)	27	44	6	60	17	2	15
7	SnCl ₂ -120	SnCl ₂ (2)	35	69	5	50	18	4	22
8	SnCl ₂ -240	SnCl ₂ (4)	43	81	5	45	16	2	31

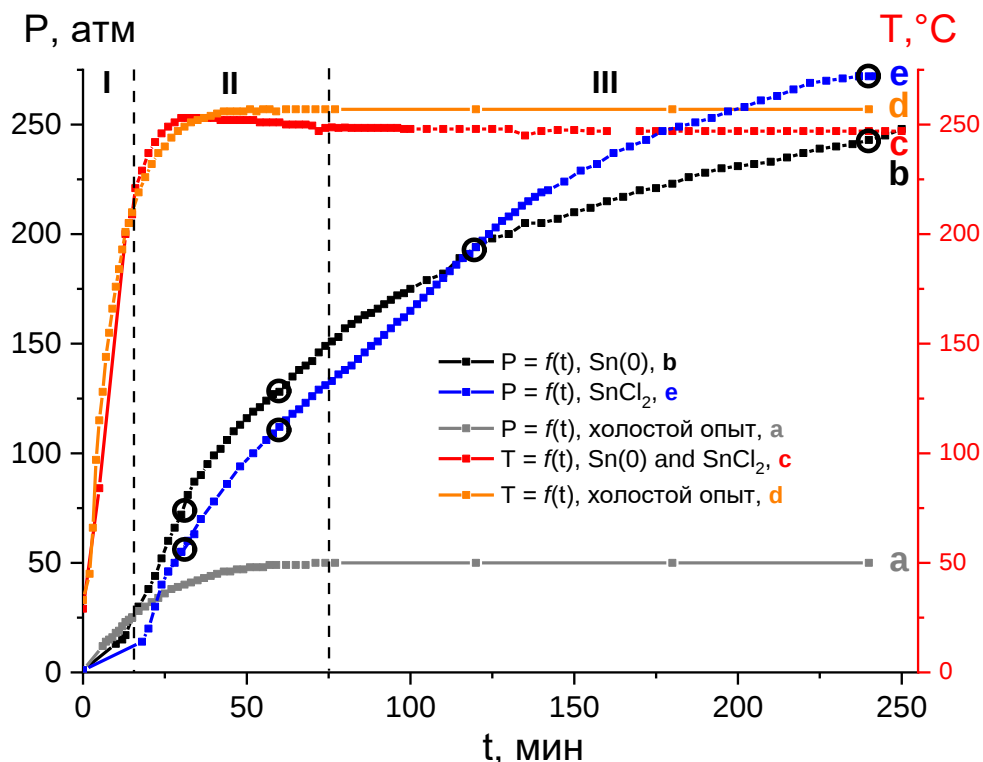


Рисунок 85. Зависимость температуры и давления в автоклаве от времени с Sn(0) и SnCl₂ (кривые b, c и e) и для холостого опыта (т.е. нагрева ДМК без кремния, катализатора и механоактивации, кривые a и d).

Из приведенных зависимостей видно, что как и в случае реакций со спиртами (раздел 3.3.2), кривая зависимости температуры реакции от времени (Рисунок 85, кривая c) практически не превышает таковую для холостого опыта (Рисунок 85, кривая d). Механохимическое исполнение предохраняет систему от перегрева за счёт большой площади металлических поверхностей, хорошо диссипирующих тепло. Слабый экзотермический эффект на графике зависимости температуры от времени присутствует лишь в самом начале, когда реакция уже началась, но система ещё не разогрелась до заданной температуры (Рисунок 85, кривая c, участок II, от 15 до 75 мин). Конечная постоянная температура, на которую выходит синтез, немного ниже температуры холостого опыта, что может быть связано либо с приборной погрешностью, либо с изменением теплоёмкости вследствие изменения состава реакционной массы.

По кривым, представленным на **Рисунок 85**, также можно примерно установить температуру начала реакции. Сопоставление кривых давления и температуры показывает, что реакция начинается при 200-220 °С.

Кривые зависимостей давления от времени для обоих синтезов на участке I (**Рисунок 85**, кривые b и e, от 0 до 15 мин) проходят ниже аналогичной кривой холостого опыта. Это связано с адсорбцией части ДМК на развитой поверхности размолотых реагентов. На границе участков I и II наблюдается пересечение кривых давления для холостого опыта и исследуемого синтеза, что говорит об активном выделении CO₂, и, как следствие, начале реакции (**Рисунок 85**, кривые b и e). В отличие от реакций кремния с метанолом в МХРВД, кривая давления в опытах с ДМК не выходит на плато, при этом, если вести синтез больше четырёх часов, значительного увеличения конверсии кремния не наблюдается. Давление выходит на плато только после окончательного исчерпания ДМК, который продолжает разлагаться под действием активных добавок даже после исчерпания реакционноспособного кремния.

Основное наблюдаемое различие процессов, протекающих в синтезах с разными источниками олова, заключается в несоответствии конверсии кремния и давления в автоклаве. На начальных этапах процесса (0-120 минут) давление в системе с хлоридом олова меньше, чем для опытов с порошком Sn(0) (**Рисунок 85**, кривые b и e), что хорошо согласуется с разницей конверсий кремния в соответствующих синтезах (**Ошибка! Источник ссылки не найден.** опыты 5-7 и 1-3). Но на более поздних стадиях процесса кривая давления опыта с SnCl₂ превышает таковую для Sn(0). Такое превышение значений давления, полученных для кривой синтеза с SnCl₂ объясняется динамикой конверсий кремния и ДМК: в случае SnCl₂ конверсия ДМК опережает конверсию кремния почти в 2 раза, в то время как в случае восстановленного олова разница составляет всего 10-20%. Это говорит о том, что в случае хлорида олова побочное разложение ДМК протекает более

интенсивно. Так как в ходе реакции ДМК с кремнием выделяется 1 моль побочных продуктов (CO_2), а при побочном его разложении выделяется 2 моля (в основном CO_2 и ДМЭ, но возможны и другие побочные продукты [259]), для синтеза с SnCl_2 наблюдается более высокое конечное давление, несмотря на более низкую конверсию ДМК.

Для более детального сравнения особенностей протекания процессов, в которых олово используется в разных формах, мы исследовали твёрдые остатки синтезов, полученные в указанные на кривых b и e (Рисунок 85) моменты времени методами СЭМ, РФА (Рисунок 86) и РФЭС.

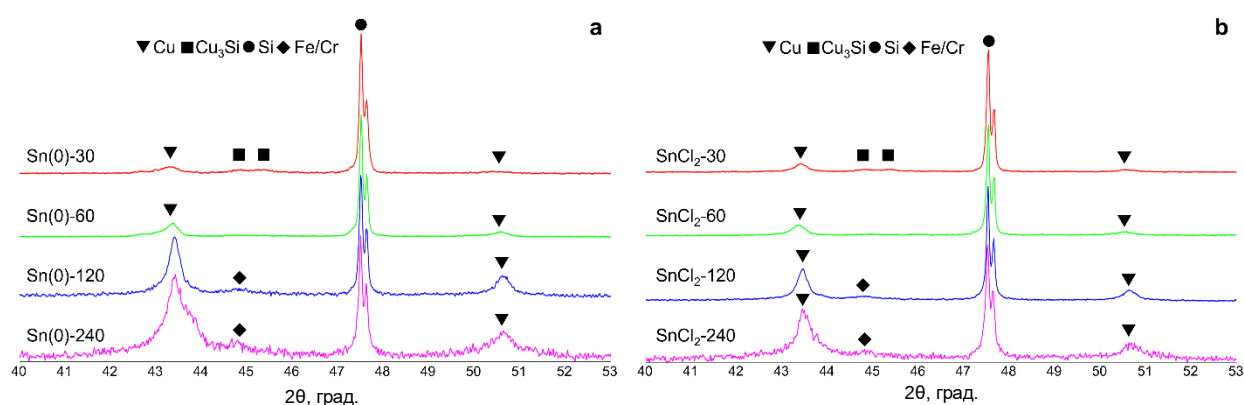


Рисунок 86. Дифрактограммы КМ, отобранных из синтезов, проведённых с $\text{Sn}(0)$ (a) и SnCl_2 (b) при разном времени синтеза.

Полученные дифрактограммы полностью подтверждают данные, представленные в **Ошибка! Источник ссылки не найден..** Хорошо видно более высокую конверсию кремния в случае использования $\text{Sn}(0)$ – соответствующие КМ демонстрируют более высокую интенсивность рефлексов меди относительно рефлексов кремния, чем в аналогичных КМ, полученных со SnCl_2 . Также необходимо отметить наличие рефлексов, соответствующих Cu_3Si ($2\theta = 43.15, 44.66$) в дифрактограммах получасовых синтезов ($\text{Sn}-30$ и SnCl_2-30 на **Рисунок 86**). Общепринято, что данный интерметаллид положительно влияет на реакцию, он также наблюдался и при исследованиях КМ в наших предыдущих работах. Отсутствие рефлексов Cu_3Si на дифрактограммах более поздних стадий процесса объясняется его

потреблением в ходе реакции Si и ДМК. Сравнение этих данных с опытом без добавок (Zr-Cu в **Таблица 23** и **Рисунок 84**) наглядно подтверждает известный в литературе механизм прямого синтеза, согласно которому промежуточным звеном между кремнием и силанами является Cu_3Si . Также можно отметить появление рефлекса натёртой стали ($2\theta = 44.48$) в КМ, полученных за 2 и 4 часа реакции (**Рисунок 86**).

Метод РФЭС позволил исследовать элементный состав поверхностей полученных КМ (**Таблица 27**). Значения представлены в массовых процентах для того, чтобы можно было сравнить количественные соотношения элементов на поверхностях отработанной КМ с количествами, в которых добавки были изначально загружены в реактор.

Ошибка! Источник ссылки не найден. Полученные данные подтверждают натир стали МТ в реактор, рефлексы которой обсуждались выше. Анализ показал наличие железа и хрома, содержание которых растёт в течение процесса. Уменьшение количества кремния (от 50 до 20%) и рост количества углерода (от 10 до 30%) по мере увеличения времени синтеза свидетельствует о побочных процессах пиролиза ДМК и, соответственно, зауглероживания КМ. Низкое (не более 2.5%, при изначальной загрузке CuCl 20% от массы кремния) содержание меди на поверхности КМ на всех стадиях синтеза объясняется высоким коэффициентом диффузии меди в кремний. Аналогичные результаты наблюдались в наших работах [254; 260–262], а также в исследованиях других научных групп [24; 263; 264]. Содержание хлора в среднем немного выше в опытах с SnCl_2 , как и ожидалось.

Достаточно интересные данные можно получить из сопоставления поверхностных концентраций цинка и олова. Несмотря на то, что цинк используется в меньших количествах, мы наблюдаем заметно большее его присутствие на поверхностях КМ. Его содержание варьируется от 1.5 до 4%, в то время как содержание олова не превышает 1.7%. Такое несоответствие можно объяснять переходом значительной части олова в оловоорганические

соединения, что подтверждается наличием SnMe_4 в реакционной смеси (

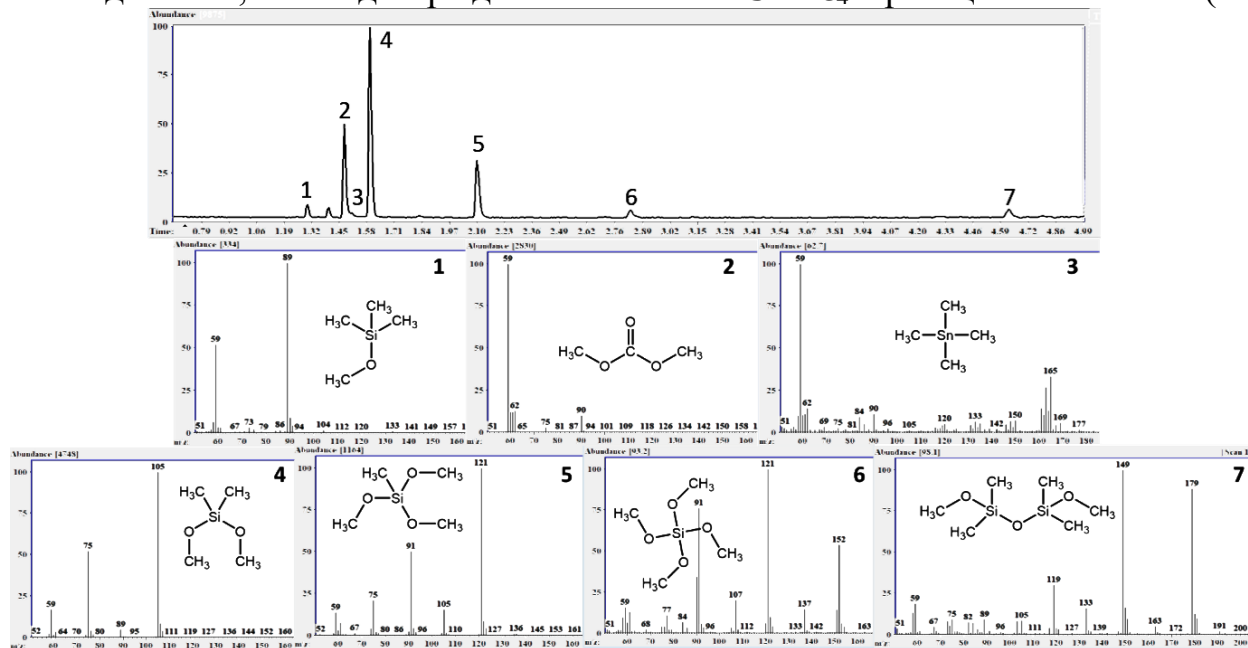


Рисунок 82(3)).

Отдельного внимания заслуживают спектры высокого разрешения олова и кремния, по которым можно проследить некоторые процессы, протекающие в КМ (Рисунок 87). Распределения атомов кремния по состояниям на поверхностях КМ, полученные при различном времени синтеза, демонстрируют постепенное накопление состояний, отличных от $\text{Si}(0)$ и Si^{4+} (Рисунок 87, I). Снижение доли состояния $\text{Si}(0)$ отвечает постепенной конверсии кремния, в то время как Si^{4+} изначально присутствует в образцах в виде оксидного слоя, но так, как селективность по соединению MO низкая, а в ходе помола площадь поверхности растёт с увеличением доли $\text{Si}(0)$, относительное содержание Si^{4+} на поверхности немного падает. Накопление других состояний объясняется образованием нерастворимых полиметилсилоксанов, которые остаются на поверхности КМ после её отмывания в ходе пробоподготовки.

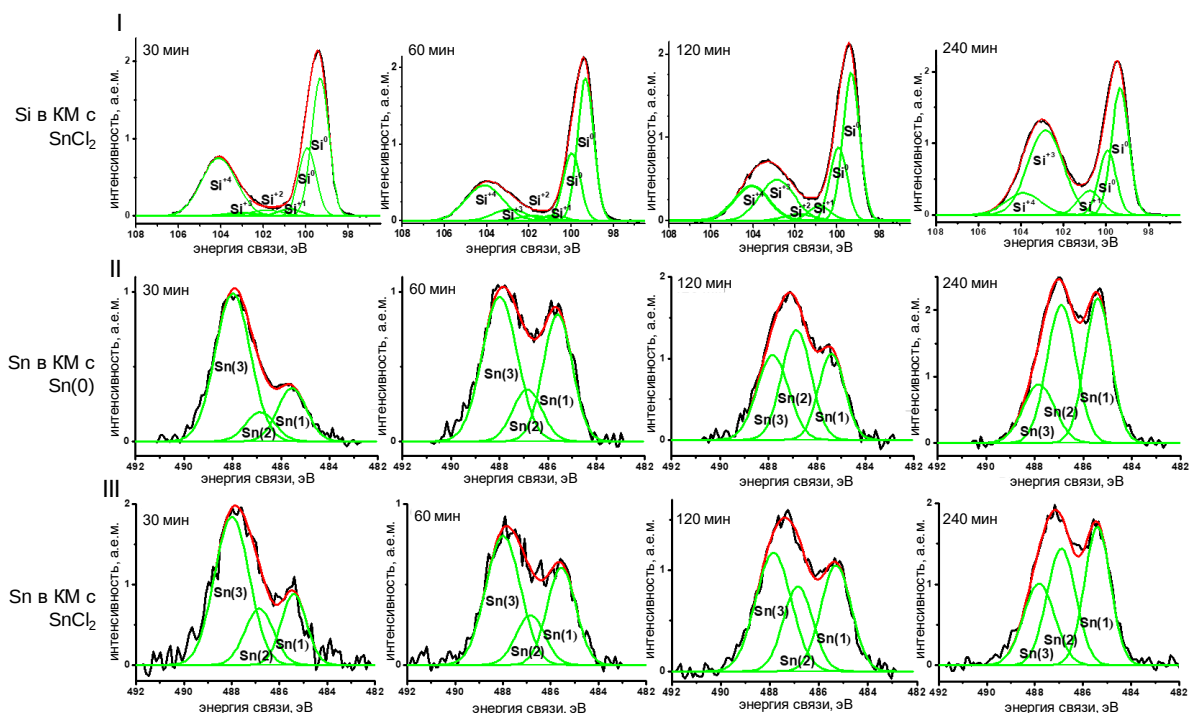


Рисунок 87. Фотоэлектронные спектры Si 2p – I (опыты 5 - 8, Таблица 26) и Sn 3d_{5/2} II (опыты 1 - 4, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**).

Фотоэлектронные спектры Sn 3d_{5/2} КМ, полученных с разными источниками олова (Sn(0) и SnCl₂) практически не различаются между собой, что свидетельствует об идентичности протекающих процессов. Разложение фотоэлектронных спектров олова на составляющие позволяет выделить три сигнала, отвечающих атомам Sn в разных состояниях (**Рисунок 87****Ошибка! Источник ссылки не найден.**, II и III). Из **Ошибка! Источник ссылки не найден.** видно, что после 30 мин реакции преобладают атомы олова в состоянии Sn(3), соответствующие окисленному олову, взаимодействующему с другими окислами и/или окруженному оболочками/слоями с низкой электропроводностью. Со временем доля таких атомов уменьшается, а доля форм, близких к реперным SnO₂ (Sn(2)) и Sn⁰ (Sn(1)) растет. После 240 минут синтеза доля Sn(3) минимальна. В настоящий момент можно высказать две гипотезы о природе данных форм олова и их изменениях в ходе реакции.

Первая связана с физическими процессами, протекающими на поверхности разных образцов. Из **Ошибка! Источник ссылки не найден.** видно постепенное уменьшение доли кремния на поверхностях КМ (с 53.5 до

25.2%), в том числе атомов кремния в состоянии Si^{4+} , обладающих хорошими диэлектрическими свойствами, в то время как доля проводящих элементов (Fe, Cr и их окислы) увеличивается (с 4.3 до 19.1%). Это приводит к изменениям границ раздела SnO_x/MO_x (уменьшению толщины непроводящих слоев) и трансформации формы Sn(1) в форму Sn(2). Данный процесс можно рассматривать как переход формы 1 в форму 2, вызванную уменьшением толщины диэлектрического слоя.

Другая гипотеза основана на возможности перехода части олова в оловоорганические соединения. Исходя из состава реакционной смеси и данных, представленных в работе [47], можно предполагать образование продуктов вида $\text{Me}_n\text{SnX}_{4-n}$, где $\text{X} = \text{O}, \text{OMe}, \text{Cl}$. В то же время, данные, представленные в работе [265], показывают, что различные хлорсодержащие оловоорганические соединения обладают примерно одинаковой энергией связи, близкой к полученным в нашей работе состояниям Sn(3) и Sn(2). При этом наличие на поверхности образцов SnO_2 является неизбежным, так как используемые процессы пробоподготовки не позволяют полностью исключить контакт КМ с кислородом воздуха. Кроме того известно, что связи Sn-C являются достаточно прочными, а соединения вида $\text{Alk}_n\text{SnX}_{4-n}$ способны образовывать полимерные станноксаны или органогалогениды с мостиковыми связями Sn-Hal-Sn [266]. Таким образом, Sn(2) можно отнести к соединениям вида MeSnX_3 или Me_2SnX_2 , где X это OMe, Cl или кислород в составе станноксанов. В пользу данной теории говорит наличие Me_4Sn в смеси жидких

продуктов реакции, что подтверждено методом ГХ-МС (

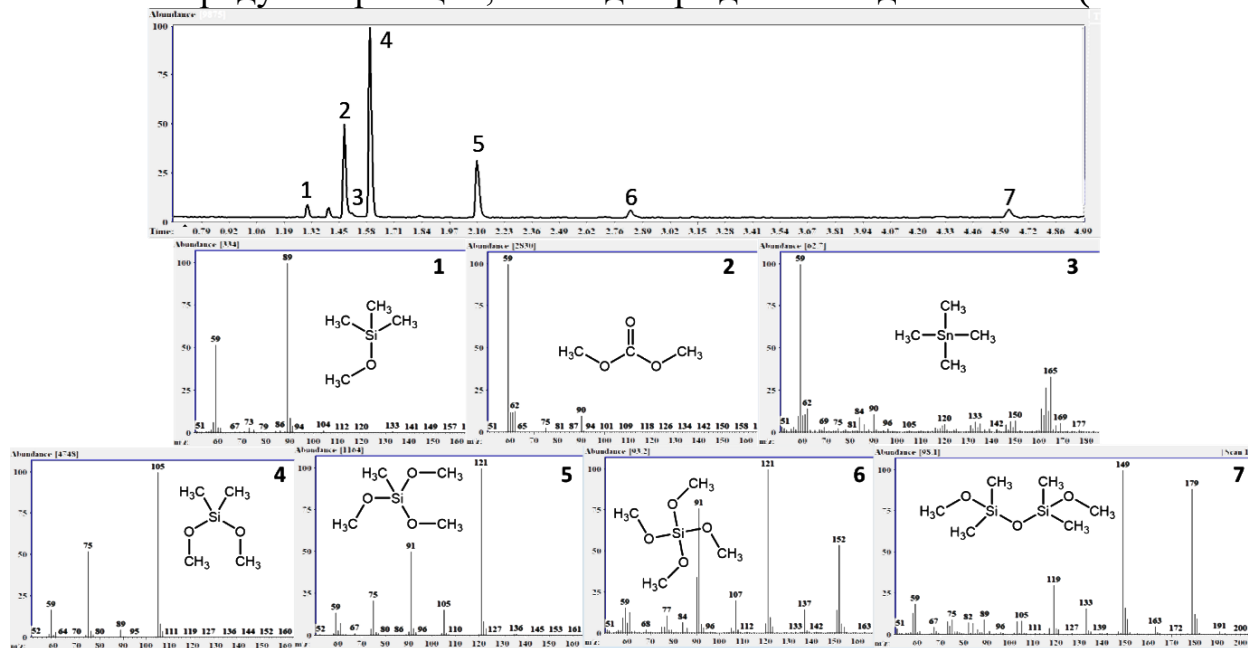


Рисунок 82 (3)). Продукт вида Me_3SnX должен быть растворим в органических растворителях, следовательно, не должен присутствовать в КМ, однако методом ГХ-МС его (или соответствующий станноксановый димер) обнаружить не удалось. В то же время данные РФЭС, полученные для КМ из реакции с метанолом, в которых алкильные радикалы отсутствуют характеризуются полным отсутствием Sn(2) [256].

Таким образом, мы имеем два варианта возможной интерпретации изменения состояния поверхностного Sn. Вполне вероятно, что в действительности имеют место как физические (изменение электропроводности окружения), так и химические (изменение степени замещения олова) процессы. Кроме того, возможно наличие олова в виде интерметаллических соединений с Zn или Cu. Дальнейшее установление механизма работы олова в прямом синтезе метилметоксисиланов – предмет наших будущих исследований.

Исследование методом СЭМ-ЭДС позволило визуализировать процессы, протекающие в КМ в ходе ее реакции с ДМК при механохимическом воздействии. Отчётливо видно, что через 30 мин механоактивации в КМ ещё присутствует заметное количество крупных

частиц (30-40 мкм), но реакция уже началась, что видно по появлению частиц, участки поверхности которых обладают пористой морфологией (**Рисунок 88**, Sn-30 и SnCl₂-30). На микрофотографиях образцов, полученных за 60 и 120 минут реакции, данные участки становятся видны очень отчётливо в случае обоих источников олова (**Рисунок 88**, Sn-60, Sn-120, SnCl₂-60 и SnCl₂-120). В образцах, полученных при максимальном времени выдержки, практически отсутствуют частицы размером более 10 мкм и нетронутые реакцией поверхности (**Рисунок 88**, Sn-240 и SnCl₂-240). ЭДС анализ гладких и пористых участков частиц, представленных на микрофотографиях, показывает повышенное содержание каталитически активных элементов (Cu, Zn, Sn, Cl) именно на пористых участках (**Рисунок 89**).

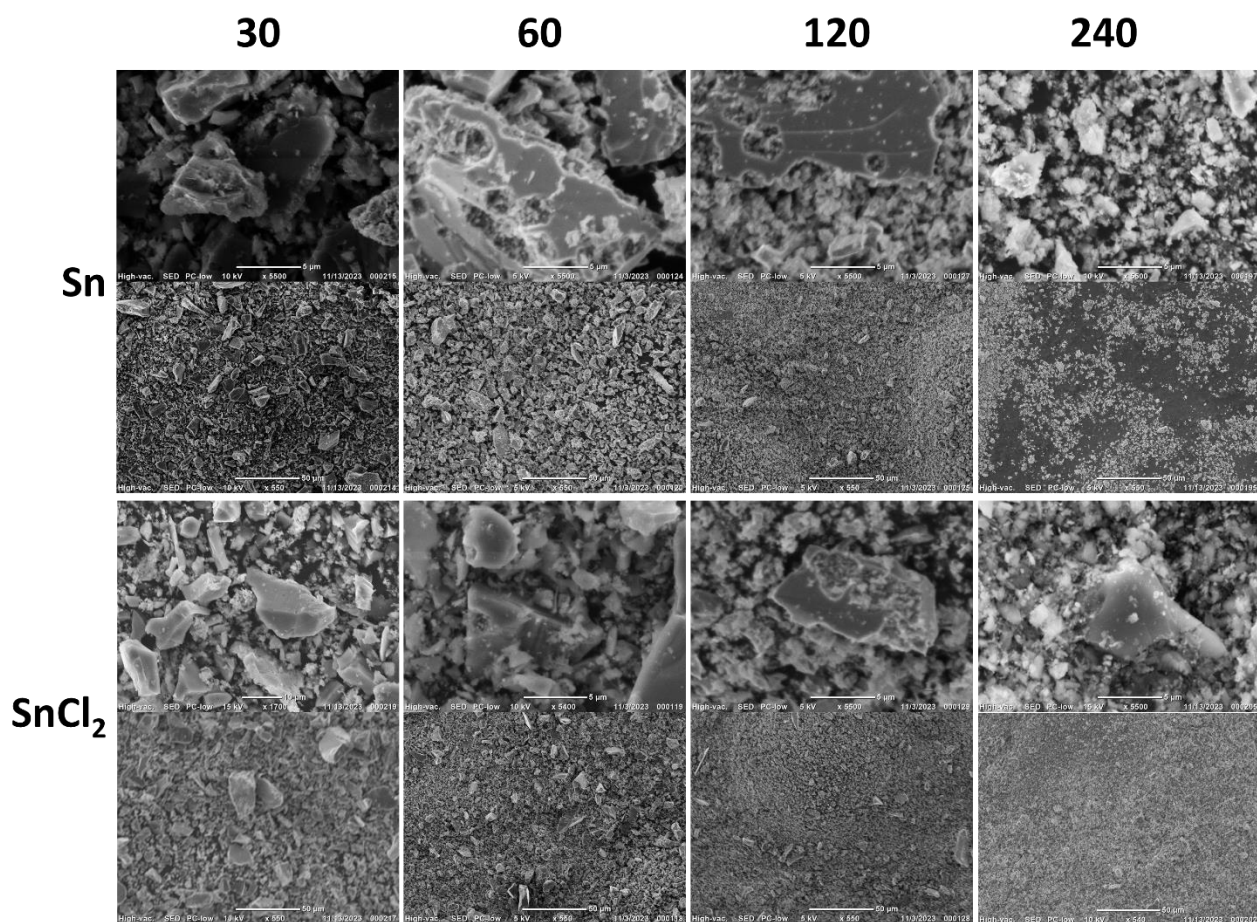
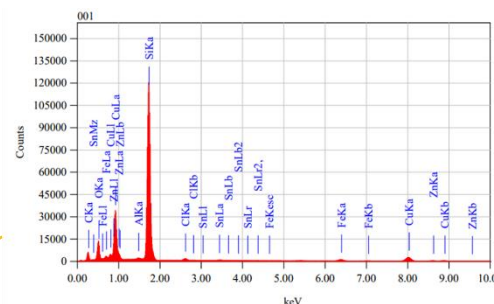
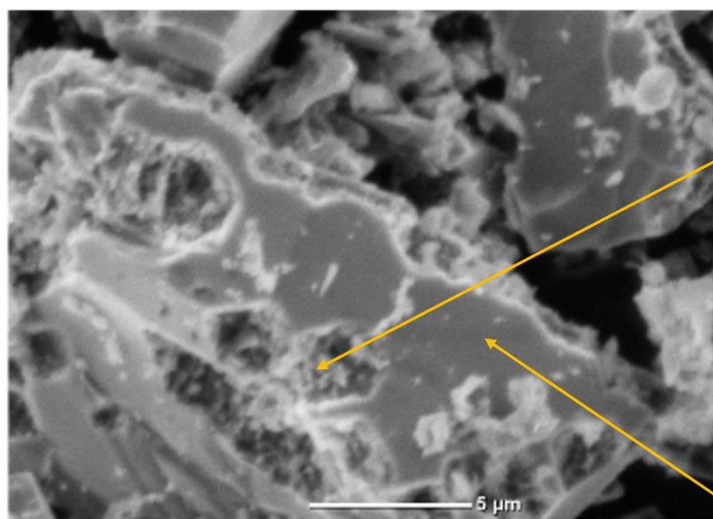


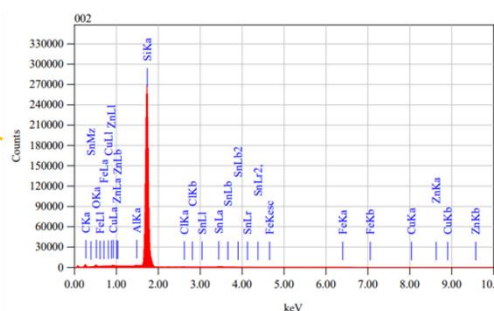
Рисунок 88. СЭМ изображения поверхностей КМ, отобранных на разных стадиях синтезов с разными источниками олова в разрешении 5 и 50 мкм.



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.1997

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation
C K	0.277	17.56	0.07	33.66			2.
O K	0.525	15.55	0.07	22.38			11.
Al K	1.486	0.35	0.01	0.29			0.
Si K	1.739	42.27	0.07	34.65			52.
Cl K	2.621	0.78	0.01	0.51			1.
Fe K	6.398	2.82	0.04	1.16			4.
Cu K	8.040	17.43	0.14	6.32			23.
Zn K	8.630	2.56	0.07	0.90			3.
Sn L	3.442	0.68	0.02	0.13			0.
Total		100.00		100.00			



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.2148

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation
C K	0.277	20.29	0.10	36.78			1.
O K	0.525	3.87	0.04	5.26			1.
Al K	1.486	0.24	0.01	0.20			0.
Si K	1.739	74.04	0.08	57.40			95.
Cl K	2.621	0.05	0.01	0.03			0.
Fe K	6.398	ND	ND	ND			0.
Cu K	8.040	0.25	0.03	0.08			0.
Zn K	8.630	0.13	0.03	0.04			0.
Sn L	3.442	1.14	0.03	0.21			0.
Total		100.00		100.00			

Рисунок 89. СЭМ-ЭДС данные для поверхности КМ, отобранной после 60 мин реакции в присутствии Sn.

Таким образом, было показано, что реакция кремния и ДМК практически не протекает при 250 °С в МХРВД без добавления промотирующих добавок. Стоит отметить, что использование Al не привело к значительным результатам. Образование диметилдиметоксисилана по реакции кремния и ДМК возможно в присутствии олова и цинка (опыты 3 и 4 в Таблица 20). Их совместное использование даёт синергетический эффект, значительно увеличивая конверсию кремния до 50% и более. Этот факт хорошо согласуется с литературными данными для прямого синтеза органохлорсиланов [90], что может говорить о схожести некоторых аспектов механизмов реакций кремния с метилхлоридом и ДМК. Максимальная селективность по M2 в подобранных нами условиях достигается только в присутствии олова (65-72 %). Присутствие цинка вместе с оловом снижает

селективность по M2 до 45-55%, однако повышает его общий выход за счёт значительного роста конверсии кремния.

Материал мелющих тел оказывает значительный эффект на характеристики реакции Si и ДМК в МХРВД. Данный эффект в первую очередь объясняется наличием компонентов материала МТ кремнием, что можно использовать для введения промотирующих добавок в КМ. Последнее было продемонстрировано на примере натирания цинка с поверхности латунных мелющих тел и олова, электрохимически нанесенного на поверхность шарика.

Мы показали, что формами олова, проявляющими промотирующую способность, являются Sn(0) и SnCl₂. В то же время, SnO₂, Sn(OAc)₂ и SnSO₄ проявляют промотирующую способность в значительно меньшей степени. На данной стадии исследований мы не можем однозначно утверждать о роли олова в качестве переносчика метильного радикала от ДМК к Si. Это связано со сложностью и многокомпонентностью поверхности отработанной КМ, что затрудняет интерпретацию данных методом РФЭС.

3.4.2. Реакция кремния и диметилового эфира

Выше мы продемонстрировали, что реакция кремния и ДМК успешно протекает в МХРВД. Однако очевидно, что в качестве органического прекурсора для ПСА должен выступать бесхлорный аналог метилхлорида. Ближайшим таким аналогом является диметиловый эфир (ДМЭ). Цена ДМЭ составляет около 1 USD [267], что примерно равно цене хлористого метила [268]. Однако, на сегодняшний день примеры использования ДМЭ в синтезе ММОС можно найти лишь в патентной литературе [97; 179; 181; 186], что было рассмотрено в разделе 2.4.1. Очевидно, что ввиду инертности ДМЭ для реализации его взаимодействия с КМ с образованием метилметоксисиланов необходимо сочетание сразу нескольких факторов. Первое – это промотирующие добавки. Решающим фактором при выборе промотирующих добавок является их синергетический эффект, который в реакции ПСХ отмечен в ряде работ для Zn, Al и Sn [90; 242; 269; 270], а также нами в реакции

Si и ДМК (раздел 3.4.1). Кроме того, учитывая, что ДМЭ в нормальных условиях – газ, необходимо использование повышенного давления, эффективность которого продемонстрирована на примере синтеза этилдиметоксисилана из спирта и этилена [83]. Высокое давление обеспечит максимальное время контакта твердых реагентов и ДМЭ и будет способствовать повышению концентрации последнего на активных центрах КМ. Наконец, мощным активирующим фактором является сама механоактивация кремния. Выше мы показали ее эффективность в синтезе тетраалкоксисиланов. Использование полунепрерывного вибрационного реактора позволило значительно упростить процесс получения тетра- и триалкоксисилана за счёт проведения стадий подготовки КМ *in situ* [258][271]. Использование механоактивации в сочетании с высоким давлением в механохимическом реакторе высокого давления (МХРВД) позволило значительно снизить температуру реакции и увеличить скорость процесса [254].

Дальнейшая работа является квинтэссенцией всего материала, представленного выше. Будет наглядно продемонстрировано, что именно сочетание описанных выше подходов к активации ДМЭ ведет к получению метилметоксисиланов.

Синтез и характеристика продуктов

Закономерности протекания реакции Si и ДМЭ были, как и в случае с ДМК, исследованы в МХРВД с использованием оксид-циркониевых мелющих тел (т.к. при механоактивации кремния может протекать натир мелющих тел, что было показано в работах [261; 262]) в присутствии катализатора CuCl (20 %масс.) и добавок Sn и Zn (Таблица 27).

Таблица 27. Реакции кремния с ДМЭ, проведённые в МХРВД с мелющими телами из ZrO_2 . Условия синтеза: 1 г Si, 200 мг CuCl, 30 мг Sn, 20 мг Zn, 3.3 г ДМЭ, температура – 250°C. Шифр содержит указание на время синтеза в минутах.

№	Шифр	Время отбора проб, мин	Т отбора проб, °C	Р отбора проб, бар	Конверсия Si, %	Селективность, %				
						М4	М3	М2	М1	силоксаны
1	КМ-20	20	215	114	0	0	0	0	0	0
2	КМ-60	60	248	86	16	0	0	47	16	37
3	КМ-120	120	250	59	54	0	4	50	4	42
4	КМ-180	180	250	39	64	0	4	26	3	67
5	КМ-240	240	250	32	75	1	6	23	1	69

Ранее было показано, что выбор Zn и Sn в качестве промоторов реакции прямого синтеза позволяет получать ММОС в реакции кремния и ДМК с удовлетворительной конверсией Si и селективностью по М2. Еще один из основных промоторов реакции – алюминий. В нашем случае Al содержался в исходном техническом кремнии (0.7 %масс.).

Прямой синтез ММОС проводили следующим образом. Необходимое количество кремния (фракции 1-1.5 мм, неочищенный от оксидной плёнки), мелющих тел, промотирующих добавок (Zn и Sn) и CuCl, загружали в МХРВД и закрывали крышкой, снабженной двухходовым шаровым краном. После взвешивания, реактор охлаждали и загружали сухой ДМЭ (эквимолярно загрузке кремния) с помощью регулятора расхода газа. Реактор закрепляли на виброприводе, присоединяли кольцевой электронагреватель, к крану подключали манометр. После 10 мин предварительного нагрева, включали механоактивацию. Основная часть процесса проводилась при 250 °C. После завершения реакции, МХРВД охлаждали до комнатной температуры, стравливали газообразные продукты реакции (ГП), затем взвешивали реактор. Продуктов реакции (ММОС) и разложения ДМЭ в ГП (по данным ИК) обнаружено не было (**Рисунок 90**).

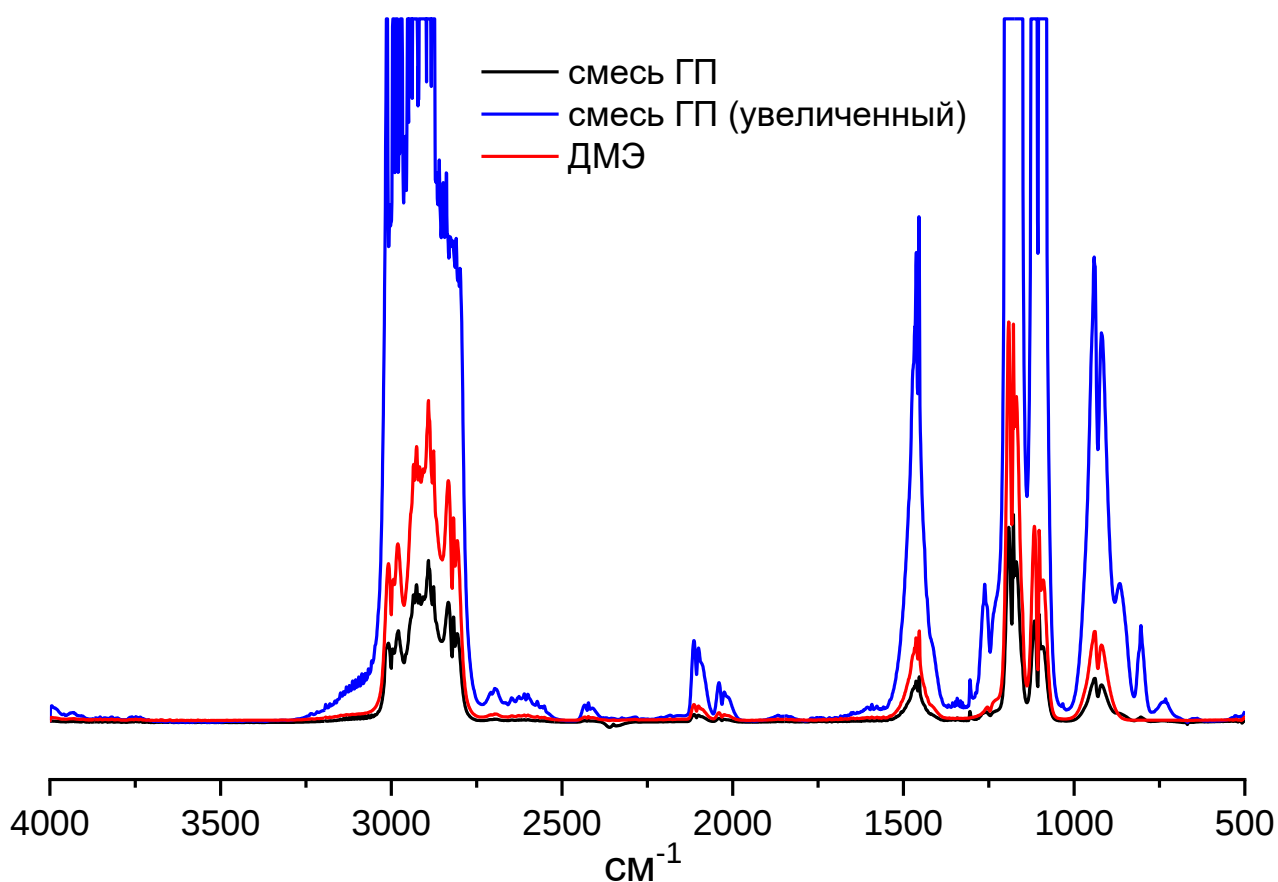


Рисунок 90. Газофазная ИК-Фурье спектроскопия смеси газообразных продуктов и ДМЭ.

Из **Рисунок 90** видно, что ИК-спектр ГП полностью совпадает со спектром чистого ДМЭ.

Жидкие продукты реакции (ЖП) извлекали из реактора и отделяли от остатков КМ центрифугированием, после чего анализировали. Высокомолекулярные продукты реакции (ВП) выделяли упариванием ЖП при 60 °С/1 мбар в течение 30 минут. КМ трижды промывали гексаном, сушили и исследовали методами РФА, РФЭС и СЭМ-ЭДС.

Исследование ЖП показало, что в ходе реакции кремния с диметилловым эфиром в МХРВД образуется набор метилметоксисиланов и метилметоксисилоксанов (

Схема 32).



На **Рисунок 91** представлена типичная газовая хроматограмма для ЖП.

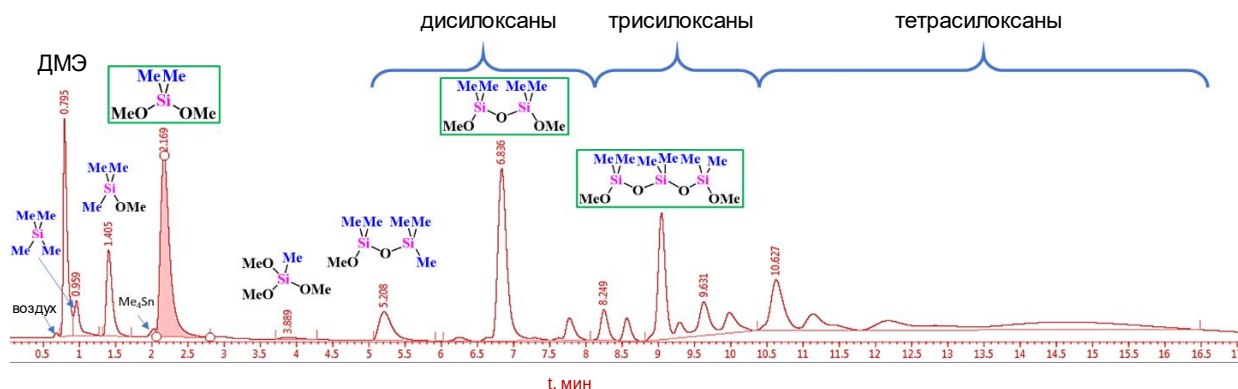


Рисунок 91. Газовая хроматограмма ЖП синтеза Si + ДМЭ с мелющими телами из ZrO_2 , 1 г Si, $T = 250^\circ\text{C}$, 20% CuCl, 30 мг Sn, 20 мг Zn, 3.3 г ДМЭ.

Соединения, содержащие силоксановую связь, являются продуктом последовательных побочных реакций, которые протекают в присутствии хлоридов металлов при высокой температуре и длительном времени контакта [246]. В ходе этих реакций происходит образование диметилового эфира [272], что и объясняет наблюдаемое несоответствие конверсий кремния и диметилового эфира (50% конверсии ДМЭ при 80-90% конверсии Si). Результаты исследования смеси методом ^1H ЯМР показали наличие двух групп сигналов, соответствующих протонам метильных и метоксильных групп при атоме кремния (**Рисунок 92**).

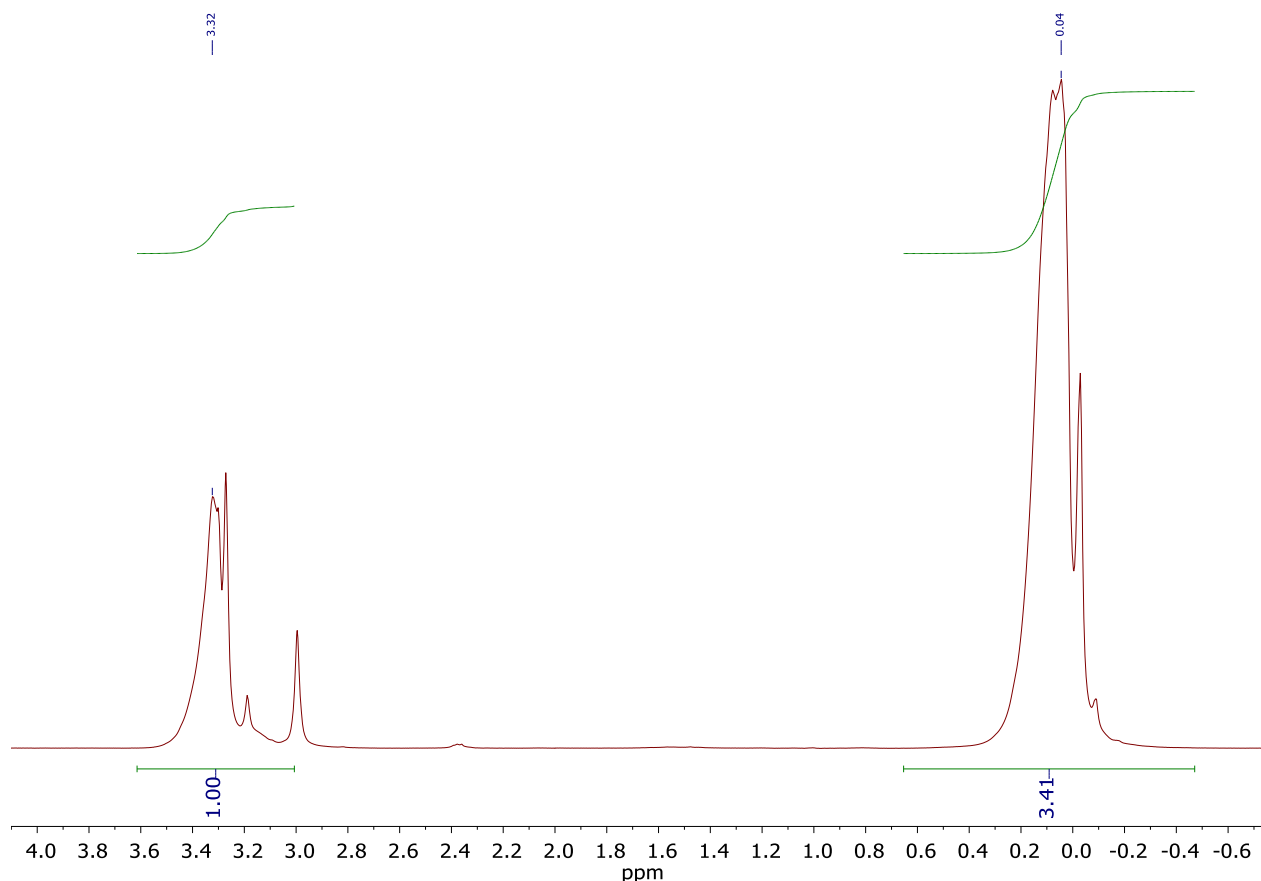


Рисунок 92. ^1H ЯМР спектр ЖП синтеза Si + ДМЭ с мелющими телами из ZrO_2 , 1 г Si, $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, 20% CuCl, 30 мг Sn, 20 мг Zn, 3.3 г ДМЭ.

Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов Si-Me и Si-OMe и групп соответствуют 3.4 (SiMe) к 1 (Si(OMe)). Избыток метильных групп по сравнению с метоксильными объясняется значительным количеством метилсилоксанов. Спектры ^{29}Si и 2D ЯМР жидких продуктов реакции (**Рисунок 93**), полученных при проведении реакции до глубокой конверсии кремния, также подтверждают высокое содержание силоксанов и позволяют оценить селективность по моно-, ди- и триметилсилильным продуктам реакции. Интегральная интенсивность сигналов триметилметоксисилана (M3) и его производных (М-звенья) составляет 3.2 %, диметилдиметоксисилана (M2) и его производных (D-звенья) – 81.6 %, метилтриметоксисилана (M1) и его производных (Т-звенья) – 14.2 % от общей интегральной интенсивности всех сигналов (**Рисунок 93**). Q-звеньев обнаружено не было, хотя этого можно было ожидать по аналогии с ПСХ, в котором тетрахлорсилан (хлорный аналог M0) является частой примесью.

Далее приведена селективность по продуктам, рассчитанная методом ГЖХ, однако, она будет искажена относительно полученной по ^{29}Si ЯМР из-за побочных реакций, приводящих к образованию силоксанов, и является оценочной. Состав индивидуальных продуктов в реакционной смеси был подтверждён методом ГХ-МС. Результаты ГХ-МС хорошо согласуются с полученными методами ^{29}Si ЯМР и ГЖХ с использованием стандартов.

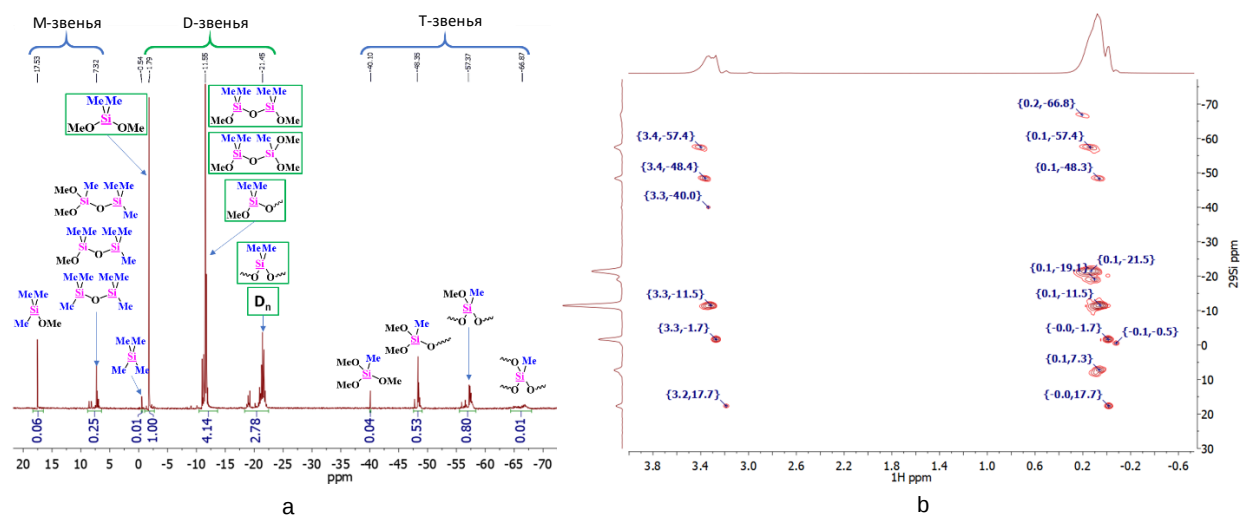


Рисунок 93. ^{29}Si ЯМР спектр продуктов реакции опыта КМ-120, отнесение звеньев согласно [273–276] (a); НМВС спектр продуктов реакции опыта КМ-120 (b).

Фракцию высокомолекулярных продуктов реакции, представляющую собой бесцветное масло, исследовали методом ГПХ (**Рисунок 94**) и ^{29}Si ЯМР (**Рисунок 95**).

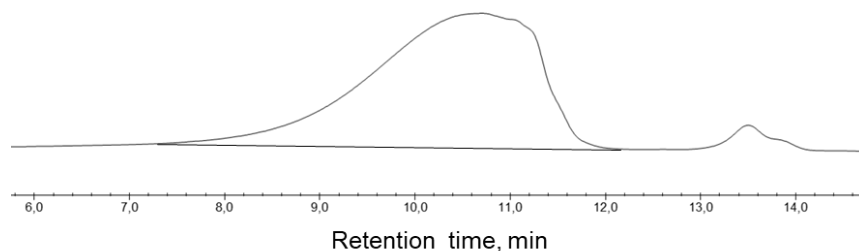


Рисунок 94. Данные ГПХ для смеси высококипящих продуктов: ММ – 1000, $M_w/M_n = 1.6$.

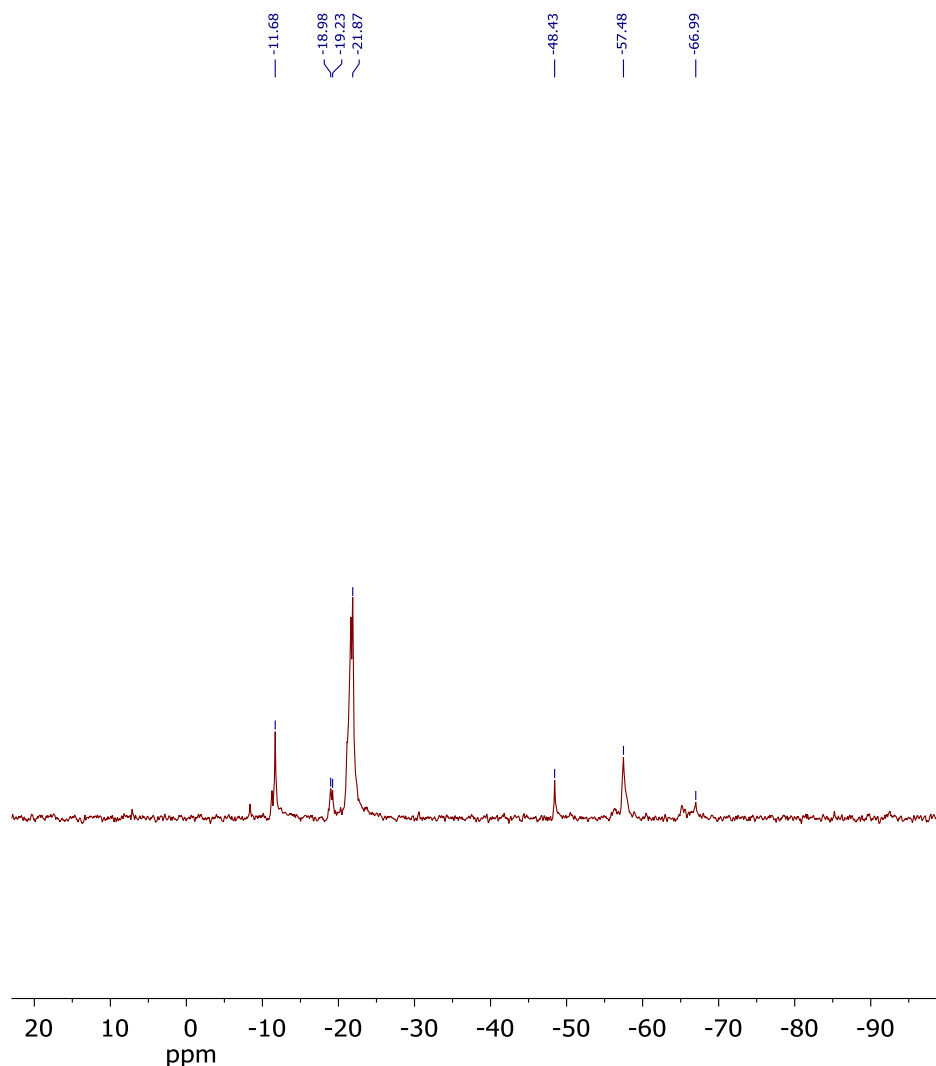


Рисунок 95. ^{29}Si ЯМР спектр высококипящих продуктов прямого синтеза метилметоксисиланов.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что ВП представляют собой набор силоксанов с молекулярными массами от 0.3 до 20 кДа, в которых практически отсутствуют М-звенья, а содержание Т-звеньев ориентировочно 10-15%. Эти данные также подтверждают высокую селективность процесса именно по диметилсилильным продуктам.

Исследование реакции прямого синтеза метилметоксисиланов в МХРВД

На **Рисунок 96** представлена зависимость давления от времени проведения процесса. Для адекватного рассмотрения кинетических закономерностей, в первую очередь было проведено два разных холостых опыта. В условиях обоих опытов КМ не содержала промотирующих добавок.

В опыте **а** (**Рисунок 96**, кривая **а**) в реактор загружали Si, CuCl, ДМЭ и нагревали без включения вибропривода, т.е. механоактивация отсутствовала. Соответственно, КМ не измельчалась, количество адсорбционных центров в ходе процесса не менялось и график зависимости давления от времени выходил на плато при 131 бар. Условия второго опыта **б** отличались от условий прямого синтеза только отсутствием добавок, то есть технический Si и CuCl совместно измельчались при температуре реакции в присутствии диметилового эфира. Наблюдаемая зависимость давления от времени реакции заметно отличалась от первой (**Рисунок 96**, кривая **б**). Давление паров ДМЭ в реакторе в опыте **б** (**Рисунок 96**, кривая **б**) также сначала увеличивалось вследствие нагревания диметилового эфира, но не доходило до значений, полученных в отсутствие механоактивации. Кривая проходила через максимум (122 бар), после чего наблюдалось небольшое падение давления (на 4 бар) с последующим выходом на плато (118 бар). По истечению 4 ч реактор охлаждали. ЖП в реакторе обнаружено не было. Соответственно, в данных условиях реакция КМ и ДМЭ не протекала. Падение давления по сравнению с опытом **а** можно объяснить физической адсорбцией диметилового эфира на поверхностных адсорбционных центрах КМ, число которых сначала возрастает в процессе помола твёрдых реагентов, а потом стабилизируется.

В случае реакции ДМЭ с КМ и промотирующими добавками Sn и Zn (опыт **с**) (**Рисунок 96**, кривая **с**) на первом этапе также наблюдался рост давления, максимальное значение которого оказалось гораздо ниже соответствующего значения в опыте **б** (102 против 122 бар), но уже через 10-15 минут помола характер кривой меняется (ср. **Рисунок 96**, кривые **б** и **с**) в сторону уменьшения давления с последующим выходом на плато при 32 бар. Это происходит из-за протекания реакции ДМЭ с КМ, в ходе которой происходит превращение низкокипящего ДМЭ в более высококипящие продукты реакции. Таким образом, можно сделать вывод, что реакция взаимодействия кремния и диметилового эфира начинается после 17 минут

нагрева в условиях механоактивации при 185 °С/98 бар. Такая низкая температура является беспрецедентной для подобных процессов и объясняется механохимическим подходом к проведению реакции. Конверсия кремния и селективность по продуктам, полученные на разных стадиях реакции, приведены в Таблица 27.

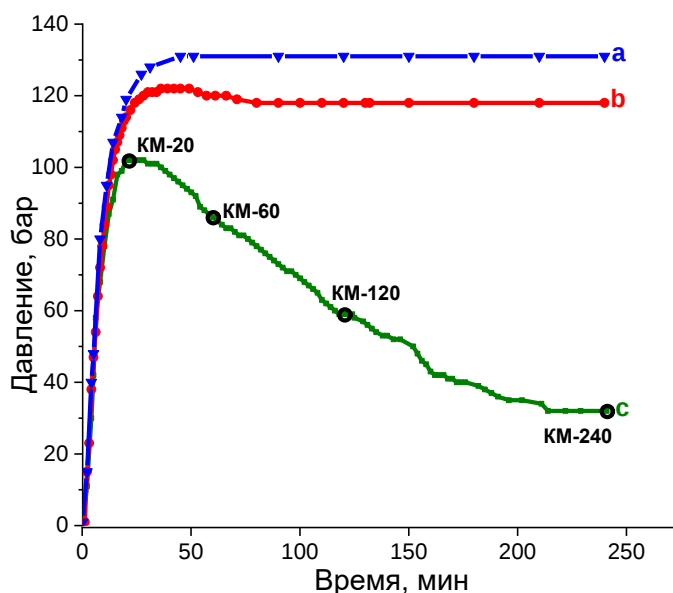


Рисунок 96. Зависимости давления от времени для холостого опыта без МА (кривая a), с МА (кривая b) и для реакции Si + ДМЭ с мелющими телами из ZrO_2 , 1 г Si, $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, 20% CuCl, 30 мг Sn, 20 мг Zn, 3.3 г ДМЭ (кривая c).

На **Рисунок 97** приведены селективности по основным продуктам реакции КМ и ДМЭ с учетом (**Рисунок 97b**) и без учета (**Рисунок 97a**) побочных силоксанов. Видно, что М2 является основным продуктом реакции на протяжении всего процесса. Его максимальная селективность без учёта силоксанов составляет $>80\%$ (относительно других силанов) и несколько падает к концу процесса.

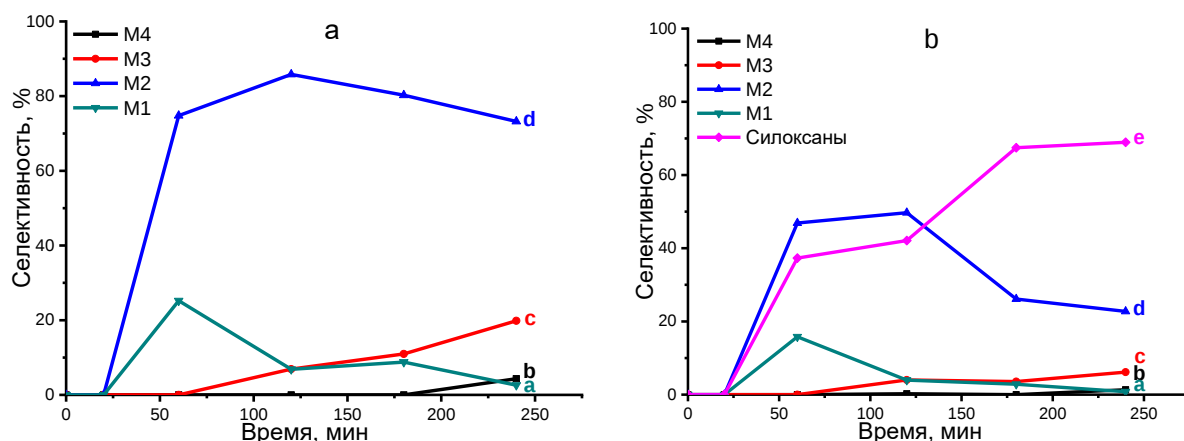


Рисунок 97. Селективность реакции по различным метилметоксисиланам без учёта силоксанов (а) и с учётом силоксанов (b).

Из **Рисунок 97** следует, что наибольшая селективность по М1 наблюдается в начале процесса, и несколько снижается в ходе протекания реакции. Опираясь на общие данные для ПСХ [128], можно предположить, что это связано с недостаточной активностью КМ на начальных стадиях реакции, что приводит к пиролизу ДМЭ и увеличенному соотношению ОМе/Ме. В то же время к концу реакции КМ настолько активна, что происходит избыточное метилирование, что вызывает увеличение селективности по М3. При этом ближе к концу процесса селективность по М1 падает практически до нуля, что объясняется быстрым переходом этих звеньев в силоксановые продукты. Очевидно, что чем больше метоксильных групп в силане, тем выше вероятность превращения его в высокомолекулярные продукты. Таким образом, определяемая по ГЖХ доля более метилированных силановых продуктов по ходу процесса постепенно растёт, а более метоксилированных — падает (**Таблица 27**). Особенно наглядно этот процесс виден на **Рисунок 97а**, на котором есть пересечение кривых а и с, отражающих количества М1 и М3 соответственно. Максимумы на кривых селективности М2 (**Рисунок 97б**, кривая d) и М1 (**Рисунок 97б**, кривая a) обусловлены их переходом в силоксановые продукты, доля которых особенно быстро растёт при высоких степенях превращения кремния (**Рисунок 97б**, кривая e и **Таблица 28**). Различные побочные реакции, посредством которых алкоксисиланы могут переходить в силоксаны, подробно обсуждаются в обзоре [246]. Основная

причина столь интенсивного протекания последовательных побочных реакций – это автоклавное исполнение реактора. Периодический процесс подразумевает длительное время контакта уже образовавшихся продуктов реакции друг с другом, КМ и полупродуктами. Селективность по М2 по отношению к другим силанам (то есть без учёта силоксанов) достигает 75-85% (**Таблица 27**), что согласуется с суммарной селективностью процесса, определённой по соотношению различных звеньев в ^{29}Si ЯМР спектре.

Также важно отметить, что расчёт конверсий кремния, представленных в **Таблица 27**, был произведён по данным ГЖХ и не может полностью учитывать образование высококипящих силоксановых продуктов. По этой причине погрешность расчёта растёт с увеличением конверсии кремния. Реальная конверсия кремния за 4 часа реакции достигает более 90 %, что хорошо видно из данных РФА (**Рисунок 98**) и РФЭС (**Рисунок 99b**).

Изучение КМ методом РФА

Исследование отобранных КМ методом РФА хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными по прямому синтезу хлор- и алкоксисиланов. Протеканию самой реакции предшествуют стадии измельчения и образования каталитически активного интерметаллида Cu_3Si ,

рефлексы которого присутствуют в КМ-20 (**Рисунок 98**, рефлексы с $2\theta = 44.6$ и 45.2).

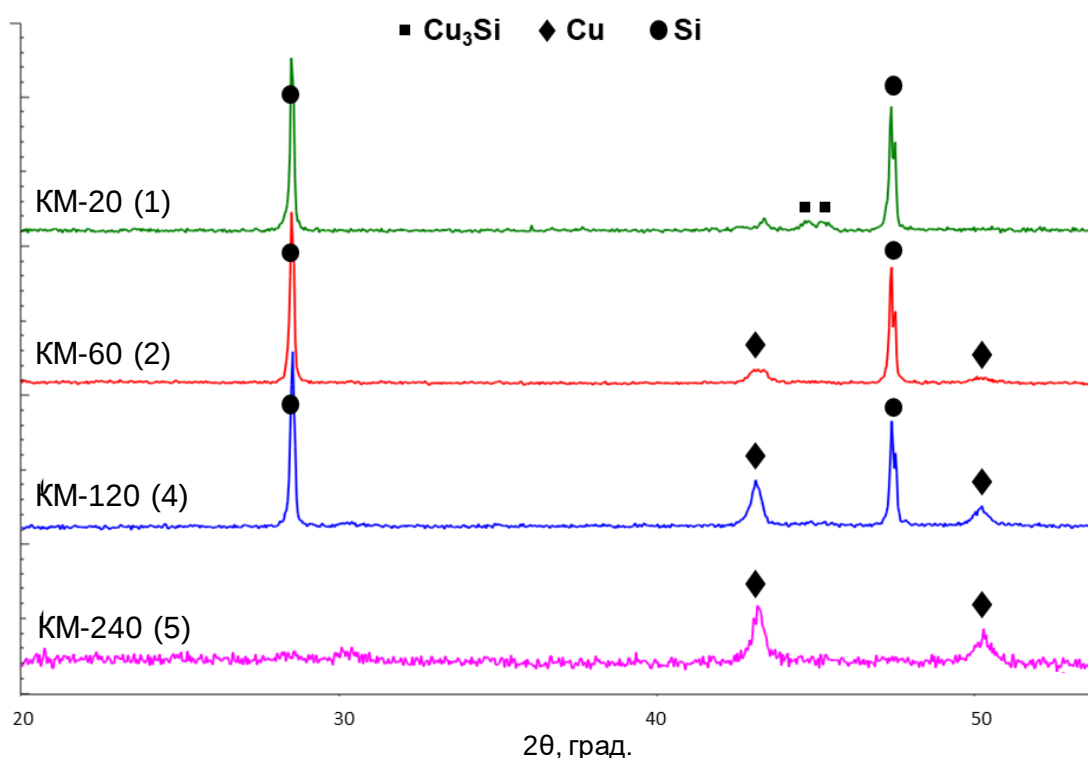


Рисунок 98. Дифрактограммы КМ синтезов 1-3 и 5, представленных в Таблица 27.

На дифрактограммах образцов с большим временем выдержки в реакторе (КМ-60, КМ-120 и КМ-240, **Рисунок 98**) рефлексы Cu_3Si отсутствуют, и мы наблюдаем только рефлексы меди и кремния. Рефлексы кристаллического кремния ($2\theta = 28.5$ и 47.3) заметно убывают по ходу процесса и по истечении 4 часов реакции пропадают вовсе, что говорит о практически полной конверсии кремния (**Рисунок 98**, КМ-240).

Изучение КМ методом РФЭС

Данные РФЭС по элементному составу поверхности КМ, полученные для КМ-20-240, приведены в **Таблица 28**.

Таблица 28. Концентрации элементов на поверхности исследованных образцов (% масс.), рассчитанные по спектрам РФЭС высокого разрешения.

Шифр	C (%)	O (%)	Si (%)						Zn (%)	Cu (%)	Sn (%)	Cl (%)
			Si ⁰ 2p _{3/2}	Si ⁰ 2p _{1/2}	Si ⁺	Si ²⁺	Si ³⁺	Si ⁴⁺				
КМ-20	25.2	20.8	43.6						3.7	0.7	1.3	4.6
			34	17	3	0	7	39				
КМ-60	16.3	18.0	60.4						1.4	0.5	0.5	2.8
			44	22	5	0	2	26				
КМ-120	19.6	22.6	50.9						1.8	1.1	1.1	2.9
			25	13	9	0	21	33				
КМ-240	27.6	24.0	38.5						3.6	1.0	0.6	4.8
			11	6	3	11	43	27				

Спектры высокого разрешения кремния позволяют проследить динамику его состояний на поверхности частиц контактной массы (**Рисунок 99**). Не размолотый кремний покрыт оксидной плёнкой, которой отвечает состояние Si⁴⁺. Во время помола образца появляется поверхность реакционноспособного кремния, которому отвечает состояние Si⁰ (КМ-20 в **Таблица 28** и **Рисунок 99**). В процессе помола концентрация состояний Si⁰ на поверхности КМ растёт, а Si⁴⁺ падает, что хорошо видно по сопоставлению долей соответствующих состояний в образцах КМ-20 и КМ-60. Однако в последующих образцах содержание Si⁰ падает, а относительные доли и количество окисленных состояний кремния растут (КМ-120 и КМ-240, **Таблица 28** и **Рисунок 99**). Кроме Si⁴⁺ появляются также заметные количества кремния в состояниях Si³⁺, Si²⁺ и Si⁺, относительные количества которых (особенно это характерно для Si³⁺) растут по мере протекания процесса. Совершенно иная ситуация наблюдается в случае прямого синтеза тетраметоксисилана в МХРВД [254]. В спектрах высокого разрешения, зарегистрированных для контактных масс, отобранных на разных стадиях реакции Si и MeOH, были только состояния Si⁰ и Si⁴⁺. Таким образом, наличие неполностью окисленных форм кремния на поверхности объясняется именно образованием метилсодержащих поверхностных атомов кремния и высокомолекулярных силоксанов, адсорбирующихся на КМ, на фоне истощения реакционноспособного кремния, которому отвечает состояние Si⁰.

В последнем образце (КМ-240, Таблица 28 и Рисунок 99) содержание Si^0 очень низкое, что объясняется практически полным переходом кремния в метилсиланы и метилсилоксаны и согласуется с данными РФА (Рисунок 98).

Ещё один интересный момент заключается в том, что на поверхности КМ особенно активно накапливается именно состояние Si^{3+} . При рассмотрении продуктов реакции становится очевидно, что источником этого состояния должен быть М1. При этом, содержание М1 и его производных (по данным ^{29}Si ЯМР, Рисунок 93) достаточно небольшое. Он же, исходя из его строения, должен образовывать нелетучие сшитые метилсилсесквиоксанные (или даже метилсилоксановые) продукты. Так как в процессе пробоподготовки мы проводили отмывку КМ, в её составе должны были остаться только нерастворимые или очень прочно связанные с поверхностью КМ метилсилсесквиоксаны ($\text{MeSiO}_{1.5}$). Этот факт и обуславливает преобладание в спектрах РФЭС последней КМ кремния в состоянии $3+$ (Таблица 28 и Рисунок 99b).

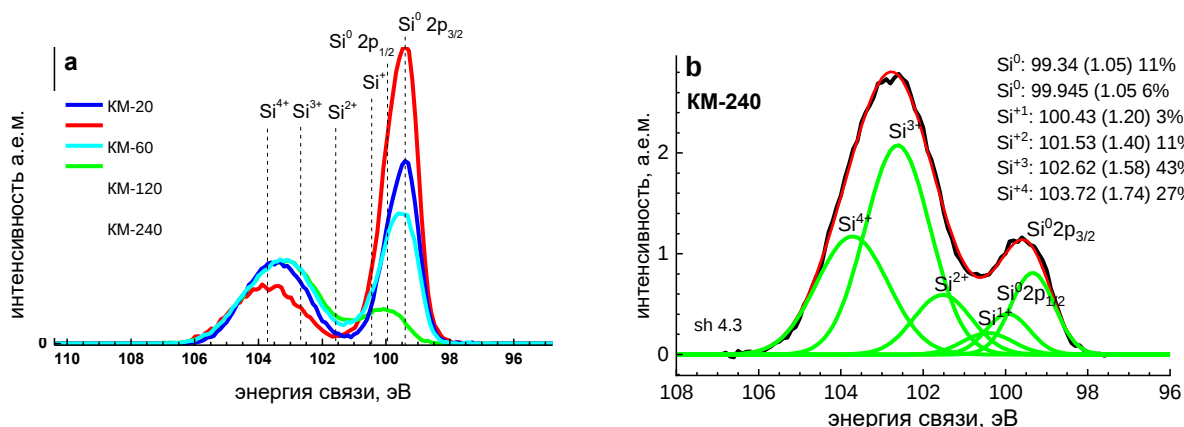


Рисунок 99. Спектры высокого разрешения Si 2p всех образцов, нормированные по содержанию кремния на поверхности образцов (a); спектр высокого разрешения Si 2p образца КМ-240 с разложением на компоненты (b).

Чрезвычайно низкое (около 1% масс., Таблица 28), по сравнению с изначальным (20 % масс. CuCl от загрузки кремния, что эквивалентно 12.8 % масс. Cu) содержание меди на поверхностях КМ наглядно демонстрирует уже известные и многократно доказанные для хлорсиланового синтеза

закономерности. Согласно им, медь диффундирует в кремний, образуя приповерхностные силициды, которые далее являются источниками реакционноспособного кремния.

В то же время, обнаружение методом РФЭС значительных (в сравнении с их загрузкой) количеств цинка, хлора и олова на поверхности образцов говорит о концентрировании этих элементов на поверхности. По всей видимости, они и обеспечивают реакцию ДМЭ с кремнием и образование силоксанов на поверхности контактной массы (**Таблица 28**).

Еще одним примечательным моментом является присутствие на поверхности Cl. В случае реакции КМ с метанолом в МХРВД и таким же содержанием CuCl (20 % масс.), содержание Cl в отработанной КМ было порядка 1.2%. В случае же реакции КМ с ДМЭ концентрация Cl на поверхности почти в четыре раза больше (4.8% **Таблица 28**, КМ-240). Это может говорить о различии в механизмах реакции КМ со спиртом и ДМЭ. В последнем случае Cl, вероятно, может находиться в составе активных центров $Si_{\text{пов}}-Cl$, предположение о ключевой роли которых в реакции ПСХ высказали советские ученые [69]. В нашем процессе, по всей видимости, хлор также имеет сильное активирующее влияние на ПСА. Об этом говорит отдельный эксперимент, проведенный полностью без хлора. В качестве катализатора использовался порошок меди (размер частиц 3 мкм) в количестве 13% масс. Полученный набор продуктов полностью соответствовал полученному с хлором, однако условия синтеза жестче ($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), а конверсия кремния значительно ниже – 10-11%.

Изучение КМ методом СЭМ-ЭДС

Исследование образцов полученных КМ методом СЭМ-ЭДС наглядно иллюстрирует ход протекания реакции (**Рисунок 100**).

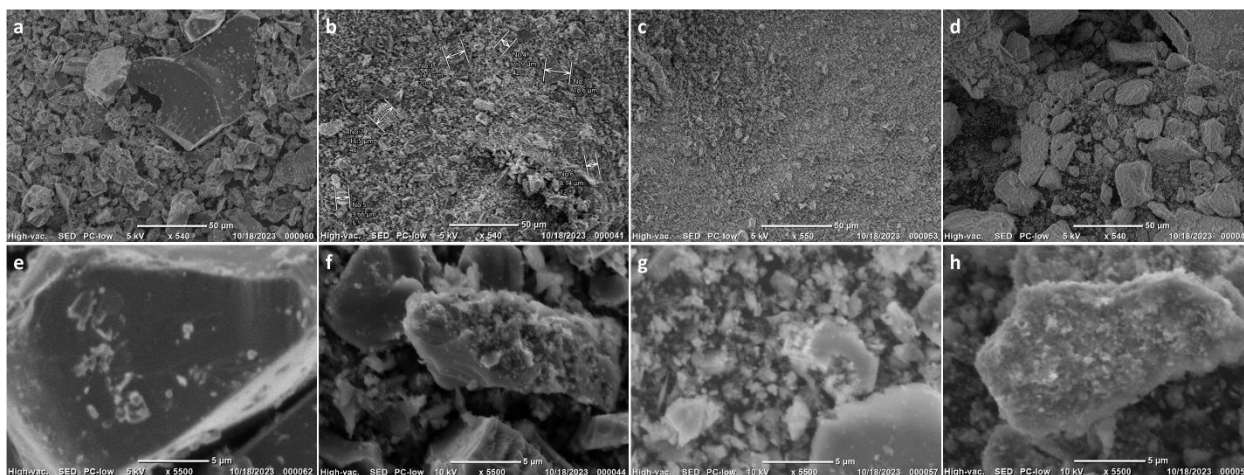


Рисунок 100. Микрофотографии поверхностей КМ, отобранных на разных стадиях синтеза. а и е – КМ-20; b и f – КМ-60; c и g – КМ-120; d и h – КМ-240.

После 20 мин реакции частицы кремния ещё достаточно крупные (**Рисунок 100a**), а каталитически активные элементы и соединения образуют небольшие вкрапления на частицах кремния (**Рисунок 100e**). Примерно за 20 минут после начала процесса система нагревается до температуры, необходимой для активного протекания реакции (180-200 °С). Вследствие этого, на микрофотографии f (**Рисунок 100**, КМ-60) отчётливо видно появление пористой морфологии, характерной для участков протекания реакции. Элементный анализ гладкого и пористого участков частиц, представленных на микрофотографиях f и g показывает повышенное содержание каталитически активных элементов (Cu, Zn, Sn, Cl) именно на пористых участках. Размер частиц также постепенно падает вследствие помола (**Рисунок 100**, b и c), однако в последней контактной массе частицы многократно укрупняются (**Рисунок 100d**). При детальном рассмотрении их поверхности (**Рисунок 100h**) и элементного состава становится ясно, что это агломераты наночастиц, состоящих из каталитически активных элементов и высокомолекулярных силоксанов. Последние выступают в роли связующего для наночастиц. Как ранее было показано методами РФЭС и РФА, КМ-240 практически не содержит непрореагировавшего кремния.

Влияние температуры и содержания CuCl в КМ

Далее было изучено влияние температуры на реакцию кремния и ДМЭ (Рисунок 101).

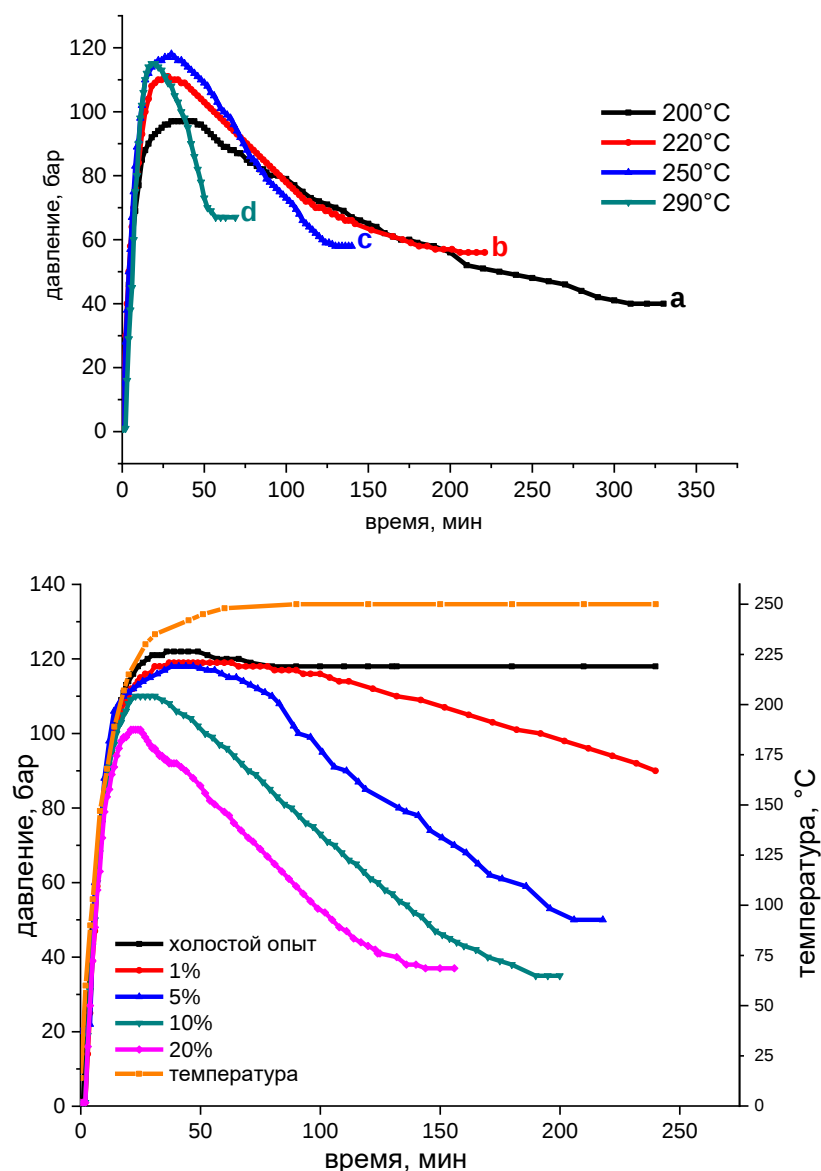


Рисунок 101. Зависимости давления от времени для реакции кремния и ДМЭ при температурах 200-290 °С (сверху) и при температуре 250 °С и содержании CuCl 1, 5, 10, 20% масс. (снизу).

На **Рисунок 101**(сверху) показаны зависимости давления в реакторе от времени. Наиболее чувствительным к температуре параметром оказалась скорость реакции. Так, при температуре процесса 290 °С скорость реакции наибольшая (1 час, Таблица 29, опыт 4), что видно из быстрого снижения

давления в реакторе (**Рисунок 101**). При 200 °С скорость реакции минимальна и время реакции составляет 5.5 часов (**Рисунок 101, Таблица 29, опыт 1**).

Таблица 29. Результаты реакции кремния и ДМЭ в МХРВД при различной температуре и содержании CuCl. Мелющие тела – латунь 13 шт + латунь, покрытый Sn 1 шт.

№	Т реакци и, °С	Содержан ие CuCl, %	Время реакции, ч	Si конверси я, %	Селективность, %				
					М4	М3	М2	М1	силоксаны
1	200	20	5,5	63	6	5	23	4	60
2	220		3,0	64	9	8	28	5	50
3	250		2,0	83	3	6	25	4	63
4	290		1,0	64	6	9	17	1	66
5	250	10	4,0	85	3	8	29	2	55
6		5	4,0	70	0	7	36	2	55
7		1	4,0	30	0	8	52	3	27

В то же время, такие параметры, как конверсия кремния и селективность менее чувствительны к температуре. Конверсия кремния находится в пределах 63 - 71 %, что, по-видимому, соответствует практически полному протеканию реакции (см. выше). Это говорит о том, что высокая температура не приводит к увеличению доли побочных процессов пиролиза, из-за которых может происходить зауглероживание активных центров КМ и, как следствие, ее дезактивация. Селективность реакции также не сильно зависит от температуры. Видимо, основной вклад в селективность привносит время реакции. Таким образом за 5.5 часов реакции при 200 °С вклад побочных реакций в селективность ПСА примерно такой же, как за час при 290 °С. Как видно из **Таблица 29**, во всех случаях высока доля силоксанов. При этом среди алкоксисиланов М2 является основным продуктом.

На Рисунок 101 (снизу) представлены кривые зависимости давления в реакторе от времени для опытов с разным содержанием CuCl в КМ. Видно, что скорость реакции кремния и ДМЭ пропорционально растет с увеличением

содержания катализатора с 1 до 20% масс. Конверсия кремния также увеличивается с содержанием CuCl (Таблица 29, опыты 3, 5-7). При этом конверсия кремния достигает наибольшего значения уже при содержании CuCl 10% масс.

Влияние материала МТ

Далее было изучено влияние материала мелющих тел. Эксперименты проводили с мелющими телами, выполненными из ZrO_2 , латуни и стали. Из полученных результатов (Таблица 30) можно сделать вывод, что реакция быстрее протекает на более тяжелых, по сравнению с ZrO_2 , латунных мелющих телах (Рисунок 102). Большее влияние на скорость реакции оказывает форма цинка, добавляемого в КМ. Так, в случае добавления Zn в виде порошка, реакция протекает за 1.5 ч как в случае латунных МТ, так и стальных (Таблица 30, опыты 2, 4). Видимо это связано с тем, что в случае поступления цинка на КМ путем натирания латунных МТ, это происходит медленнее, чем при добавлении порошка.

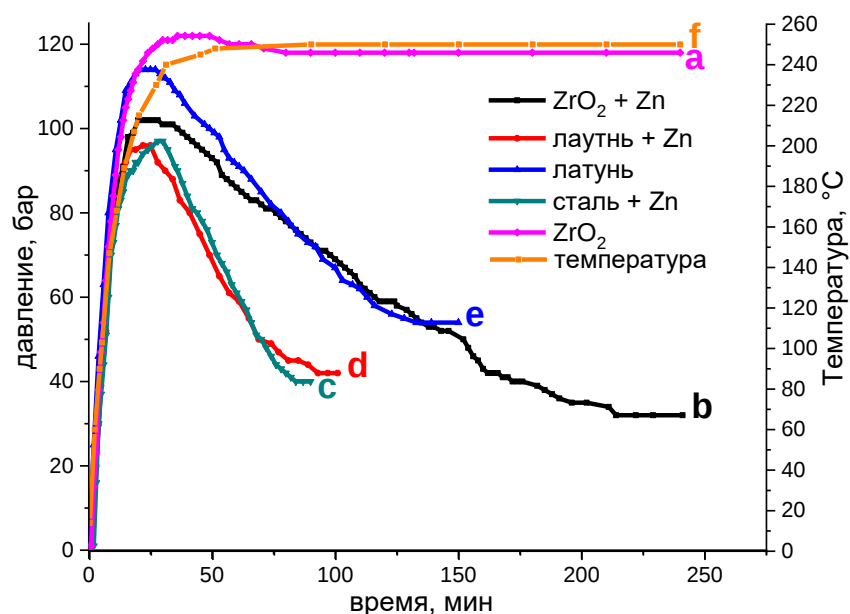


Рисунок 102. Зависимости давления от времени для реакции кремния и ДМЭ с использованием различных МТ.

Таблица 30. Результаты реакции кремния и ДМЭ с использованием различных МТ, 250 °С CuCl 20%, МТ14 шт.

№	Материал МТ	Добавки, (мг)	Время реакции, ч	Si конверсия, %	Селективность, %				
					М4	М3	М2	М1	силоксаны
1	ZrO ₂	Sn (30) Zn (20)	4.0	75	1	6	23	1	69
2	Латунь	Sn (30) Zn (20)	1.5	64	17	9	19	3	53
3	Латунь	Sn (30)	2.5	72	7	8	19	1	64
4	Сталь	Sn (30) Zn (20)	1.5	60	18	9	19	2	53

Влияние типа медного катализатора и добавок

Далее было изучено влияние типа медного катализатора (Таблица 31). Из таблицы видно, что при переходе от CuCl к CuO и Cu основные характеристики процесса не меняются при условии наличия в КМ солей хлора. Так, при проведении реакции кремния и ДМЭ в присутствии CuO и порошка Cu и (Таблица 31, опыты 2, 4, 7) и добавки хлорида металла, синтез проходит за 3-4 часа до высоких конверсий кремния. В случае отсутствия хлоридов металлов реакция протекает только при увеличении температуры до 300 °С

(Таблица 31, опыт 8). Кроме того, хлор в каталитической смеси, по-видимому, должен быть связан с кремнием или переходить на него в условиях реакции, добавление атомов хлора в виде NaCl не способствовало активации процесса, несмотря на его количество, эквивалентное таковому в удачном опыте (Таблица 31, опыт 5).

Таким образом, можно заключить, что хлор в составе каталитической смеси является активатором процесса. Синтезы, в которых он присутствует в достаточном количестве (2-3 массовых % от загрузки кремния) протекают до высокой конверсии кремния, в то время как при снижении его содержания на порядок, конверсия кремния реакции, проведённой за такое же время, значительно снижается.

Таблица 31. Результаты реакции кремния и ДМЭ с использованием латунных МТ (14 шт.) из латуни, 250 °С, и различными источниками Cu и добавками. В опытах с латунными мелющими телами присутствует цинк в виде натира, 20-30 мг.

№	Тип Cu	[Cu], % масс.	Добавки, (мг)	Время, ч	Si конверсия, %	Селективность, %				
						M4	M3	M2	M1	силоксаны
1	CuCl	1	Sn (30)	3.3	70	0	7	36	2	55
2	CuO	16	SnCl ₂ (50)	3.0	62	0	6	34	1	45
3			Sn (30)	3	0	-	-	-	-	-
4	Cu	10	CuCl (50)	4	66	0	6	34	1	59
5		13	Sn (30) NaCl (30)	3	0	-	-	-	-	-
6		13	SnCl ₂ (5)	4	12	0	10	56	1	33
7			SnCl ₂ (50)	4	64	0	6	40	2	53
8*		13	Sn (30)	5	10	10	59	3	28	0

*данный эксперимент проводился при температуре 300 °С.

Таким образом, мы представили первый пример получения метилметоксисиланов прямым взаимодействием кремния с ДМЭ. Реакция протекала в присутствии CuCl при температуре 250 °С в МХРВД. Самая

важная предпосылка для перехода на третий технологический уклад в производстве силиконов создана. Впервые зафиксировано прямое получение диметилдиметоксисилана и его производных в граммовых количествах, что подчеркивает надежность и воспроизводимость результатов экспериментов.

Полученные результаты [260] убедительно показывают, что прямой синтез метилметоксисиланов может быть осуществлен с полной конверсией технического кремния и диметилового эфира. Исследование твёрдых остатков реакции методами РФА, РФЭС и СЭМ-ЭДС подтверждает протекание реакции до очень высоких (90-100%) значений конверсии кремния. Достигнута высокая селективность процесса по диметилдиметоксисилану и продуктам его конденсации (81.6% D-звеньев).

Наличие сразу трех факторов, активирующих реакционную массу, таких как избыточное давление, промотирующие добавки Zn и Sn и механоактивация открывают широкие перспективы настройки сложного химического процесса в сторону наиболее перспективного продукта, которым, возможно, не всегда будет являться диметилдиметоксисилан. Перспективы развития предложенного метода получения органоалкоксисиланов, разумеется, не ограничиваются только метильными производными. Наоборот, универсальность метода позволяет менять исходный эфир и сочетать его с другими органическими реагентами, что несомненно приведет к расширению реагентной базы алкоксисиланов и силоксанов. Ближайшие шаги по технологическому освоению процесса также очевидны – переход от периодического процесса к непрерывному, масштабирование и оптимизация конструкции реакторов, упрощение ректификационного модуля.

3.4.3. Использование других органических прекурсоров

В рамках выполнения данной работы была также изучена возможность взаимодействия кремния с другими органическими прекурсорами. Исследования показали, что с ними реакция идёт гораздо менее активно. Были исследованы продукты реакций кремния с диэтилкарбонатом, метилацетатом,

этилацетатом, диметил- и диэтилоксалатом, диэтиловым эфиром, дифениловым эфиром, метилтретбутиловым эфиром (МТБЭ), и метилфениловым эфиром (анизолом) в условиях, наиболее благоприятных для реакции кремния и ДМЭ и ДМК. На **Рисунок 103** суммированы данные по всем проведенным испытаниям. Из всех перечисленных реагентов заметной реакционной способностью обладают диэтилкарбонат (ДЭК), анизол и диэтиловый эфир. МТБЭ в данных условиях реагирует с образованием ТМОС, его производных и продуктов разложения самого МТБЭ.

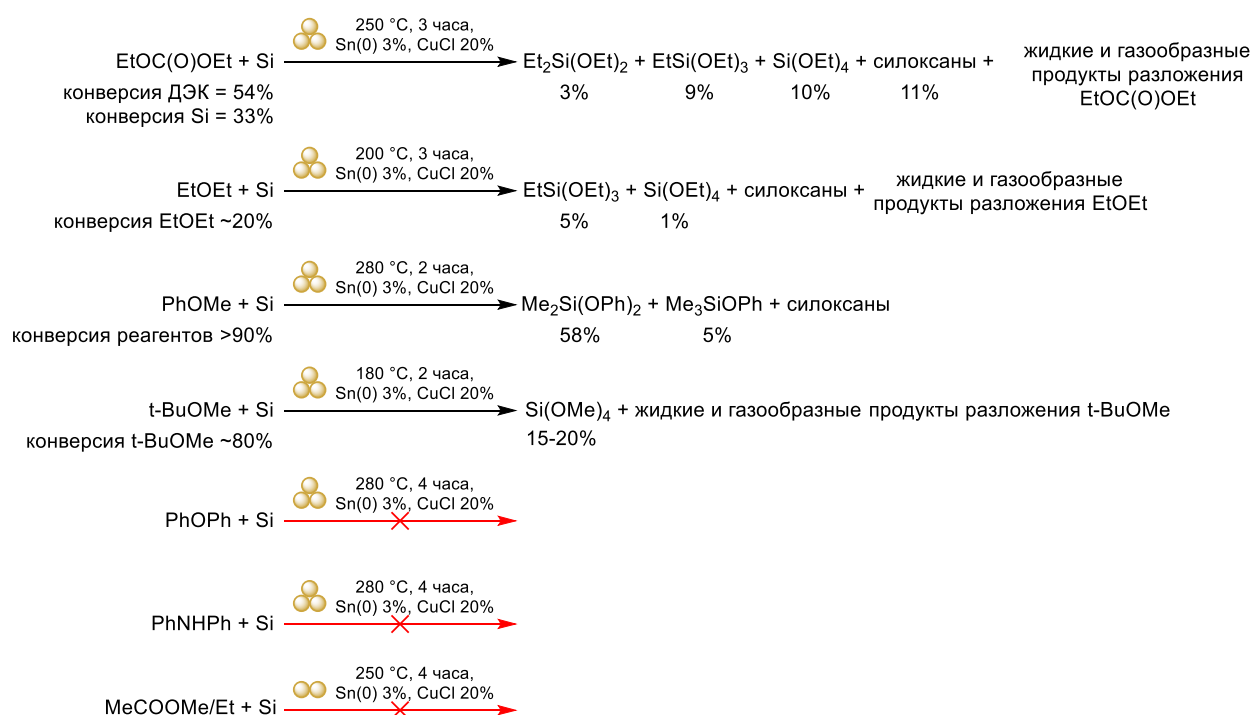


Рисунок 103. Схема реакции кремния с различными ОП. 3% олова вводили в виде электрохимически осаждённого на шарик Sn(0). Цинк в систему натирался с латунных МТ (около 20 мг натирался за 2 часа реакции).

На **Рисунок 103** показаны наиболее оптимальные условия реакции Si и ОП, состав и выход полученных алкоксисиланов. Далее будут более подробно рассмотрены некоторые из них.

Диэтиловый эфир (ДЭЭ)

В случае ДЭЭ при температуре выше 200 °С наблюдалось его полное разложение. При $T = 200$ °С методом ГХ-МС (**Рисунок 104**) удалось определить наличие среди продуктов реакции $\text{EtSi}(\text{OEt})_3$ и $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

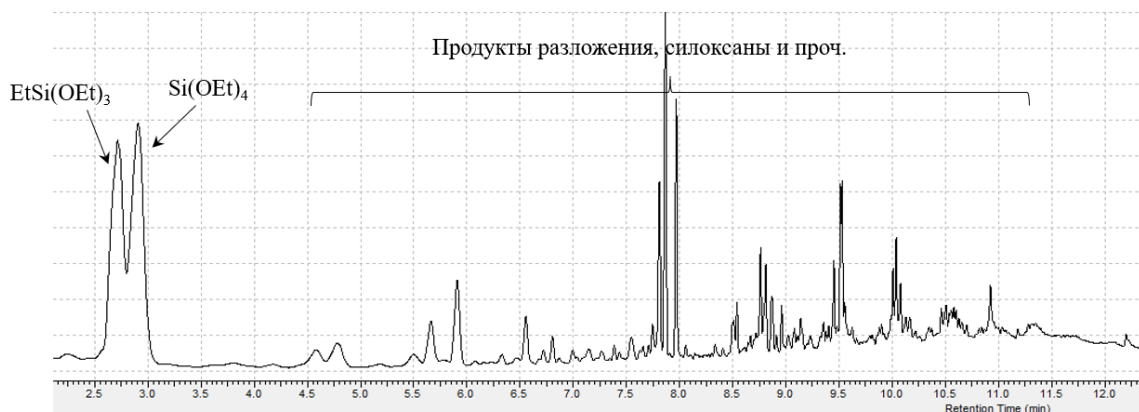


Рисунок 104. ГХ-МС спектр продуктов реакции кремния с ДЭЭ.

Диэтилкарбонат (ДЭК)

В отличие от ДЭЭ, ДЭК с первых синтезов показал, что является достаточно перспективным реагентом. Его основная проблема – это чрезвычайно близкокипящие продукты (этилэтоксисиланы) и то, что не все продукты удастся охарактеризовать. Вероятная причина второй проблемы – образование смешанных этил-метил-этокси-метоксисиланов, для которых не всегда есть стандарты в базе данных для метода ГХ-МС. Состав продуктов представлен на **Рисунок 105**.

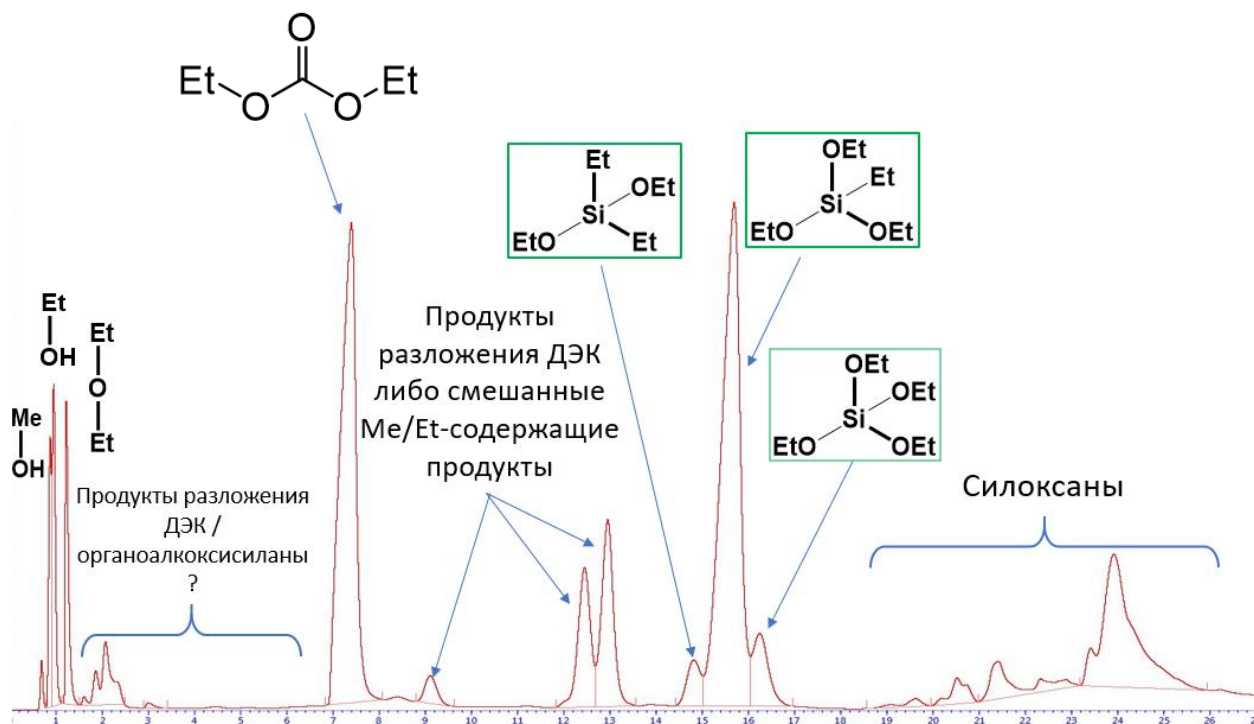


Рисунок 105. Состав продуктов типового синтеза с ДЭК. Идентификация соединений проводилась по ГХ-МС.

В оптимальных условиях (**Рисунок 103**) удалось получить этилэтоксисиланы с конверсией кремния 33%.

Анизол

Наиболее реакционноспособным ОП среди представленных в данном разделе, оказался анизол. Продукты реакции (по данным ГПХ и ЯМР, **Рисунок 106**) – диметилдифеноксисилан и его производные. Реакция требует более высокой температуры (280 °С), но идёт с выходом, близким к количественному. Результаты экспериментов с анизолом показали, что в условиях прямого синтеза данный реагент активируется по связи О-Ме, а не по связи О-Ph. Система промоторов была использована та же, что и для ДМЭ.

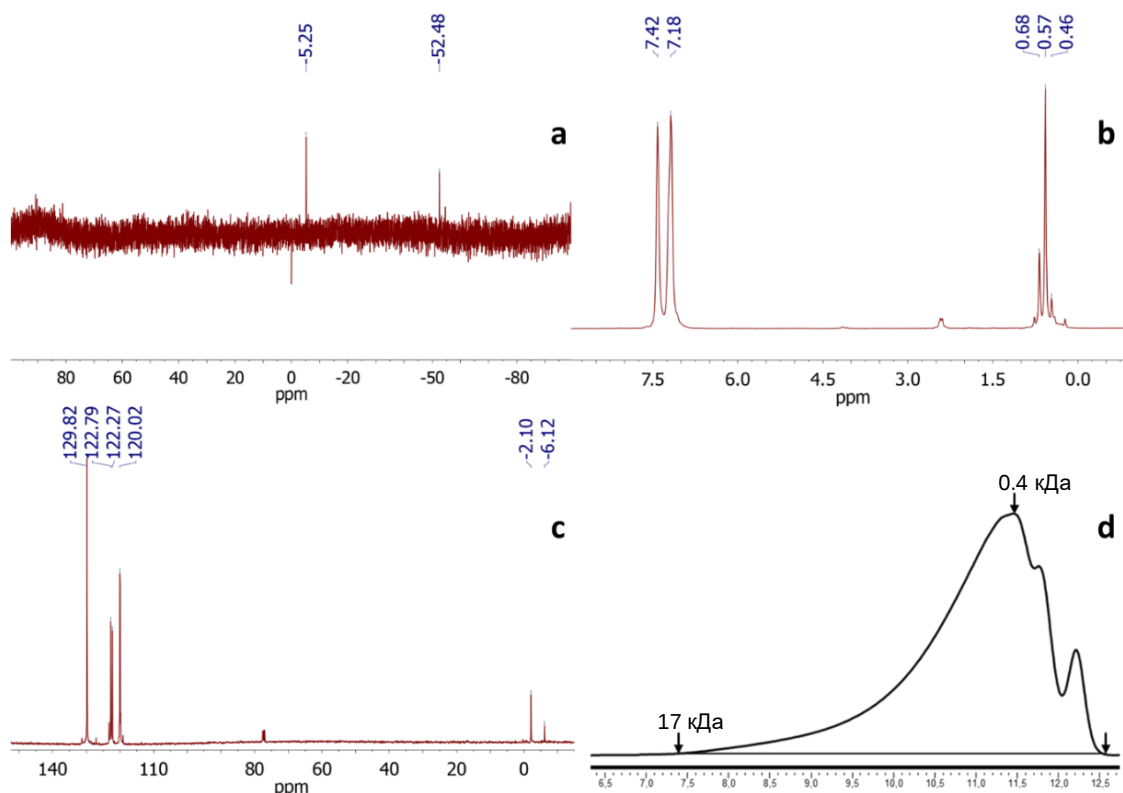


Рисунок 106. Исследование смеси продуктов реакции кремния с анизолом в МХРВД. а – ^{29}Si ЯМР, б – ^1H ЯМР, с – ^{13}C ЯМР и d – ГПХ (колонка – 1000 Å).

3.4.4. Реакция КМ и ДМЭ без механоактивации

Заключительная часть диссертации посвящена работе, призванной дать ответ на вопрос: возможно ли использовать механоактивацию только для получения КМ и далее проводить ее дальнейшее взаимодействие с ДМЭ без механоактивации?

Изучение КМ методами КР и ИК и in situ ТГА/ДСК.

В первую очередь были исследованы КМ, полученные разными способами. Все условия и способы приготовления контактных масс представлены в Таблица 32. Для приготовления контактной массы классическим способом (КМ1) смесь технического кремния (содержание Si 98%, размер частиц ~ 60-100 мкм) и CuCl в массовом соотношении 5 : 1 прогревали до 350 °С в атмосфере аргона в течение 30 мин. Согласно элементному анализу, образец КМ1 содержал ~80 % масс. Si и 16 % масс. Cu. Второй тип исследованной контактной массы (КМ2), содержащей 7.8 % масс.

Cu и 92.2 % масс. Si, получен путем совместного измельчения Si и CuCl в вибрационной шаровой мельнице со стальными шарами в течение 2 часов при 250 °C. Приготовление контактной массы КМЗ, содержащей 5.8 % масс. Cu и 91.2 % масс. Si, выполнено путем совместного измельчения Si и CuCl в вибрационной шаровой мельнице с латунными шарами в течение 3 часов при 250 °C. Для чистоты эксперимента был также подготовлен образец КМ4, путем напыления в вакууме очищенного CuCl на пластину металлического кремния (Si 99.999%), предназначенную для микроэлектроники и обработанную HF, с последующим нагреванием до 350 °C в инертной атмосфере в течение 30 мин. Также исследованы образцы КМ1а и КМ4а, представляющие собой прекурсоры КМ1 и КМ4, т.е. не подвергнутые термической обработке.

Таблица 32. Способы подготовки КМ.

Шифр КМ	Используемый Si	Способ приготовления	Т, °C	Время, мин
КМ1	Технический активированный, фракция 60-100 мкм	Перемешивание порошков в среде аргона	350	30
КМ2	Технический, фракция 1-1,5 мм	Помол в вибрационной мельнице с мелющими телами из стали	250	120
КМЗ	Технический, фракция 1-1,5 мм	Помол в вибрационной мельнице с мелющими телами из латуни	250	180
КМ4	Монокристаллический для микроэлектроники, пластинка	Активация поверхности HF и напыление очищенного CuCl в вакууме	350	30

Исследование прогретых контактных масс КМ1 и КМ4 показало ряд сходств. Во-первых, данные образцы обладают более темным бурым цветом по сравнению с КМ1, а, во-вторых, в них отсутствуют частицы, содержащие CuCl. При микрокартографировании КМ1 выявлено также наличие чистого кремния (Рисунок 107a), что ожидаемо в виду его изначального избытка, и образование в смеси с кремнием и отдельно новых фаз, таких как металлическая медь и фазы со спектром КР, представленным на Рисунок 107d. Картографирование более гомогенного по способу приготовления образца

КМ4 также выявило расслоение фаз. В одной из областей наряду с визуальным наличием металлической меди зарегистрировано 4 различных типа спектров (Рисунок 108), причем спектры КР частиц КМ1 и КМ4, изображенные на Рисунок 107d и Рисунок 108a, Рисунок 107e и Рисунок 108d попарно совпадают.

Спектры КР на Рисунок 107e и Рисунок 108d, зарегистрированные для частиц КМ1 и КМ4, с широкой полосой $\sim 290 \text{ см}^{-1}$ и отсутствующими полосами оксидов меди ($144, 220, 298, 343$ и $600\text{--}630 \text{ см}^{-1}$) можно отнести к промежуточной фазе, содержащей концевые группы Cu-Cl . О наличии поверхностных Cu-Cl , которые препятствуют диффузии меди в кремний, сообщалось ранее [74].

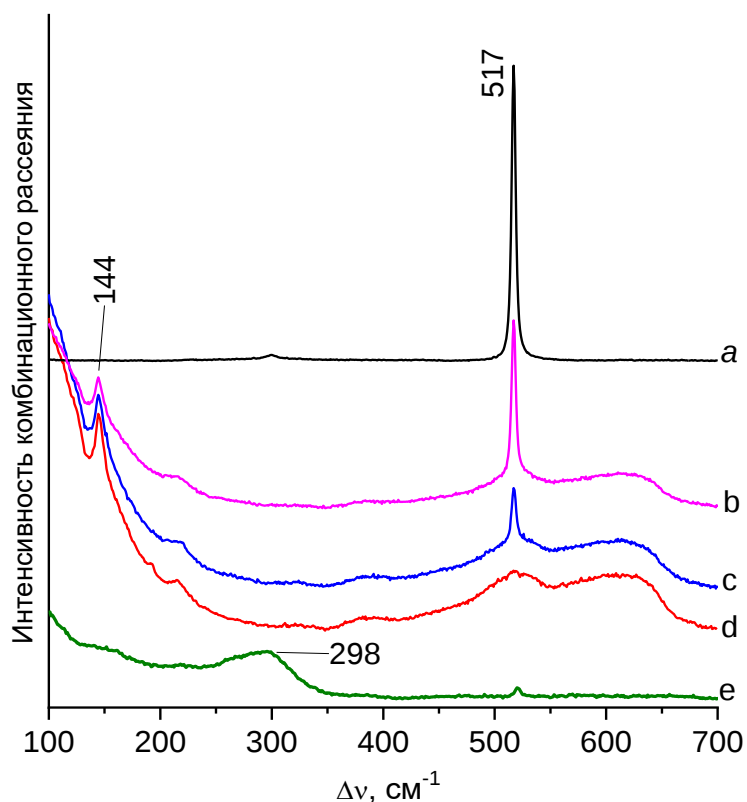


Рисунок 107. Результат КР-микрокартографирования образца КМ1.

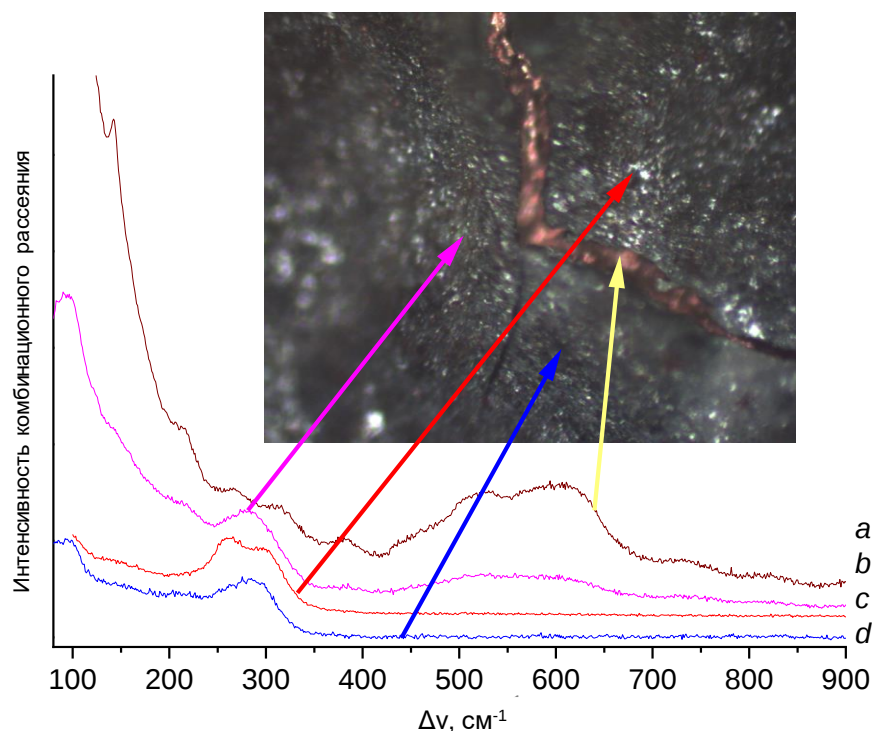


Рисунок 108. Результат КР-микрокартографирования образца КМ4.

Изученные частицы КМ2 и КМ3 демонстрируют спектры КР (получено нескольких десятков спектров КР частиц), аналогичные представленным на Рисунок 107а, и соответствуют кристаллическому кремнию. Более того, для КМ2 и КМ3 не обнаружены частицы со спектрами, аналогичными спектрам на Рисунок 107d,e и Рисунок 108. Поскольку в этих контактных массах по данным РФА имеется фаза Cu_3Si , можно считать, что интерметаллид Cu_3Si в силу металлической проводимости [277] с помощью колебательных спектров идентифицировать невозможно. По-видимому, Cu_3Si также не образует детектируемой оксидной пленки, в отличие от Cu_5Si .

В целом исследования методом спектроскопии КР контактных масс показали, что образцы КМ1 и КМ4 имеют схожий фазовый состав и содержат кристаллический кремний, металлическую медь, ее оксиды трех типов, а также промежуточную фазу с концевыми $\text{Cu}-\text{Cl}$ связями. Наличие примеси $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ в коммерческом CuCl , позволяющее немного увеличить содержание оксидов меди в контактной массе, не носит принципиального значения. В противоположность образцам КМ1 и КМ4, оксиды меди в

образцах КМ2 и КМ3 не обнаружены. Вероятно, это связано с тем, что в условиях механоактивации все оксиды меди переходят в Cu_3Si . Во всех изученных образцах подтвердить наличие Cu_3Si или Cu_5Si напрямую с помощью спектроскопии КР не удастся из-за их металлической проводимости.

Существенно более богатый фазовый состав контактных масс КМ1 и КМ4, в которых различные фазы обладают различной каталитической активностью, хорошо вписывается в концепцию «каталитического коктейля». Механохимически приготовленные КМ2 и КМ3 не содержат такого разнообразия катализаторов как КМ1 и КМ4, что объясняет отличия их реакционной способности в синтезе алкоксисиланов. Исследования КМ2 и КМ3 методом КР еще раз подтвердили нашу теорию о мхКМ, в которых не происходит локального накопления меди и, как следствие, последующего образования ее разнообразных силицидов.

ДСК-ТГА in situ

Изучение взаимодействия различных КМ с метанолом проводили на приборе TGA/DDSC3+ Mettler Toledo (Нагрев 5К/мин, Тигель – алюминий 100 мкл). КМ помещали в прибор в тигле. После этого подавался поток азот/метанол с расходом 50 мл/мин. Условия приготовления КМ представлены в Таблица 33.

Таблица 33. Условия приготовления КМ для исследований ТГА/ДСК-in situ.

КМ	Способ	Мелющие тела	Температура (время, ч)	Кремний/медь (форма)	Добавка	Цель
1	Пробирка с перемешиванием	-	350 (0.5)	1/0.1 (CuCl)	-	КМ 6.3%
2	Вибромельница	сталь	250 (3ч)	0.5/0.1 (CuCl)	SnCl ₂ (2мг)	КМ 12.8% Cu (Sn 1000ppm)
3		сталь	150 (3ч)	0.5/0.1 (CuCl)	-	КМ 12.8% Cu
4		ZrO ₂	150 (6ч)	1.5/0.3 (CuCl)	-	КМ 12.8% Cu
5		сталь	300 (6ч)	0.13/0.87 (Cu 63мкм)	-	Cu ₃ Si
6		сталь	200 (6ч)	0.106/0.894 (Cu 63мкм)	-	Cu ₁₅ Si ₄
7		ZrO ₂	300 (6ч)	0.13/0.87 (Cu 63мкм)	-	Cu ₃ Si
8		ZrO ₂	250 (6ч)	1.5/0.193 (Cu (63 мкм))	-	КМ 12.8% Cu

Очевидная потеря массы, которая должна свидетельствовать о расходе контактной массы, наблюдается в образцах 2, 3, 4 в интервале 300 – 370 °С (Рисунок 109). Все три КМ приготовлены в вибромельнице. Увеличение массы КМ в интервале температур 100-300 °С может быть связано с хемосорбцией метанола на поверхности КМ. Наличие SnCl₂ в образце 2, вероятно, приводит к более значительной хемосорбции нежели в других образцах. Образец 1, приготовленный классическим методом, не проявил активности. Также обращает на себя внимание образец, приготовленный в вибромельнице, но с металлической Cu, а не CuCl (КМ8, Таблица 33). При реакции CuCl и Si помимо Cu₃Si также образуются поверхностные Si-Cl. Вероятно, наличие этих поверхностных сайтов и обеспечивает хемосорбцию метанола на данных КМ.

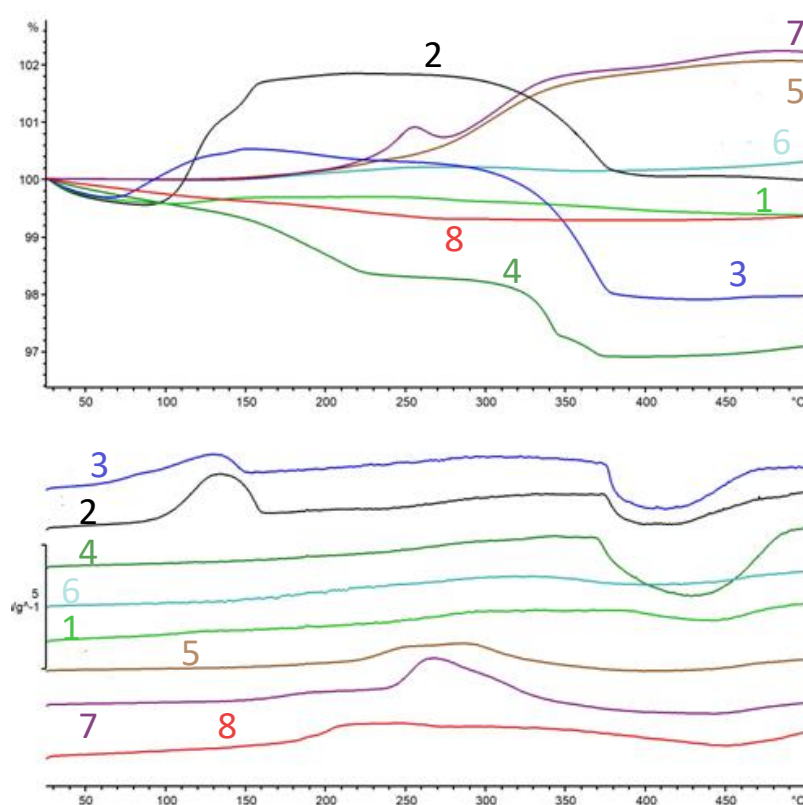


Рисунок 109. Кривые ТГА (сверху) и ДСК (снизу) *in situ* исследования КМ приготовленных в различных условиях (**Таблица 33**).

Образцы 5-7 – интерметаллиды, приготовленные в вибромельнице по методике, описанной в разделе 3.3.3. Образец 6 ($\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$) не проявил никакой активности, что говорит об инертности данного силицида меди в реакции кремния и спирта. В отличие от него, образцы 5 и 7 (Cu_3Si) при взаимодействии с метанолом увеличивали массу. Вероятно, это связано с окислением Cu_3Si .

Таким образом, КМ приготовленные на вибромельнице обладают высокой активностью. При этом их фазовый состав однороден, что показано методами КР и РФА. Это говорит об отсутствии побочных процессов образования металлической меди и интерметаллидов отличного от Cu_3Si состава.

Исследование возможности протекания реакций прямого синтеза в статическом режиме (без механоактивации) на КМ, приготовленной при помощи механоактивации

Далее была исследована возможность проведения реакции кремния и ДМЭ на КМ, приготовленной механохимически. Для этого были подготовлены образцы КМ в МХРВД путём совместного измельчения твёрдых реагентов (Si, CuCl и добавки) в различных условиях, после чего реактор охлаждали, закачивали в него ДМЭ и проводили реакцию без вибрации. Также для получения дополнительной информации в отдельных случаях КМ были получены в смесителе при прокаливании в токе аргона.

Отсутствие механоактивации в процессе синтеза приводит к значительной зависимости глубины протекания реакции от состава и условий подготовки КМ. Также следует учитывать, что в реакторе высокого давления реакция должна протекать более интенсивно из-за лучшего контакта КМ и органического прекурсора, и более высокой локальной концентрации последнего. Следовательно, более оправданным является исследование активности КМ в реакторе высокого давления, которое должно в будущем лечь в основу опытов в реактор с фиксированным слоем.

Проведение реакции кремния и диметилового эфира в статическом режиме

Характер кривых зависимостей давления от времени в автоклавных синтезах без механоактивации аналогичны таковым в синтезах с механоактивацией. Основное отличие заключается в более низкой скорости реакции при одинаковом содержании катализатора (что, вероятно, связано с отсутствием перемешивания) и более высоком конечном давлении, на которое выходит кривая. Последнее связано с более низкой конверсией реагентов, максимальная конверсия кремния по данным ГЖХ для опытов с механоактивацией составляет 80-90 %, в то время как для опытов в статическом режиме она не превышает 70%.

В **Таблица 34** представлены результаты экспериментов по оценке влияния соотношения массы МТ к измельчаемой КМ.

Таблица 34. Синтезы, проведённые в реакторе высокого давления с различными КМ. Условия приготовления КМ: вибромельница (МХРВД), МТ (14 шт) сталь, $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, Si (98%, $d = 1\text{--}1.5\text{ мм}$) Условия синтеза: МХРВД (без механоактивации) 3.3 г ДМЭ, $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, время синтеза 3 ч.

№	Время подготовки КМ, ч	Состав КМ, мг				Конверсия Si, %	Селективность, %				
		Si	CuCl	Zn	Sn		M4	M3	M2	M1	Силок саны
1	1	2000	400	2	2	Мало продуктов (привес автоклава* 0.1 г)					
2	1.5	2000	400	2	2	Синтез не прошёл (привес автоклава ~0.1 г)					
3	1.5	2000	400	100	2	Мало продуктов (привес автоклава 0.4 г)					
4	1.5	2000	400	200	2	Мало продуктов (привес автоклава 0.4 г)					
5	1	1000	200	100	1	43	0	7	35	3	55
6	1.5	1000	200	100	1	33	0	3	59	7	30

*-Привес автоклава эквивалентен массе прореагировавшего ДМЭ и в удачных синтезах составляет более 0.5 г (количество, необходимое для надёжного отделения продуктов от непрореагировавшей КМ).

Как видно из таблицы при измельчении более 2000 мг контактной массы не удастся получить удовлетворительных результатов при ее дальнейшей реакции с ДМЭ (**Таблица 34**, опыты 1-4). Вероятно, это связано с трудностями измельчения КМ при высоких соотношениях КМ/МТ. Это может быть также обусловлено демпфированием МТ порошками CuCl и Zn. При уменьшении загрузки КМ до 1300 мг (**Таблица 34**, опыты 5-6) ее реакция с ДМЭ протекает значительно лучше. Удается достичь около 40% конверсии кремния. Селективность по продуктам реакции немного меняется при увеличении времени измельчения.

Стоит заметить, что при увеличении загрузки цинка, значение привеса автоклава после синтеза увеличивается, что говорит об образовании большего количества продуктов (**Таблица 34**, опыты 3-4). Поэтому далее была проварьирована загрузка цинка для определения его оптимального содержания в КМ (**Таблица 35**).

Таблица 35. Синтезы, проведённые в реакторе высокого давления с различными КМ. Условия приготовления КМ: вибромельница (МХРВД), МТ 14 шт, $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, Si (98%, $d = 1-1.5\text{ мм}$), время подготовки 1 ч. Условия синтеза: МХРВД (без механоактивации) 3.3 г ДМЭ, $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, время синтеза 3 ч.

№	Материал МТ	Состав КМ, мг				Конверсия Si, %	Селективность, %				
		Si	CuCl	Zn	Sn		M4	M3	M2	M1	Силоксаны
1	сталь	100 0	200	10	1	25	0	1	69	6	24
2		100 0	200	30	1	42	0	3	63	6	28
3		100 0	200	70	1	44	0	7	34	4	55
4		100 0	200	10 0	1	43	0	7	35	3	55
5		500	100	25	1	62	0	3	67	8	22
6		500	100	35	1	66	0	4	71	6	19
7	латунь	100 0	200	50 *	1	50	0	6	28	2	64

*- натир Zn и Cu с латунных МТ примерно 10-20 мг

** -Привес автоклава эквивалентен массе прореагировавшего ДМЭ и в удачных синтезах составляет более 0.5 г (количество, необходимое для надёжного отделения продуктов от непрореагировавшей КМ).

Из таблицы видно, что оптимальная загрузка цинка составляет 3-8% масс. (Таблица 35, опыты 2-4). При этом конверсия кремния составляет около 45%. В тоже время при увеличении загрузки цинка выше определённого значения увеличивается доля побочных силоксанов (опыты 3,4). При уменьшении соотношения КМ/МТ удается достичь наиболее значительных конверсий кремния (62-66 %) для опытов со стКМ (Таблица 35, опыты 5, 6). Отдельно стоит рассмотреть опыт с латунными МТ (Таблица 35, опыт 7). В данном эксперименте дополнительное количество меди и цинка было введено в КМ в процессе натира при измельчении. Это косвенно подтверждается большой долей побочных силоксанов (до 64%), образование которых, по-видимому, связано с большим количеством цинка.

Важным свойством КМ должно являться сохранение активности после воздействия внешних факторов. Чтобы проверить активность КМ после различных манипуляций, была проведена серия опытов, представленных в

Таблица 36. Вначале были проведены стандартные опыты без дополнительных действий с КМ (**Таблица 36** опыты 1, 2). В опыте 1 конверсия кремния была ниже по сравнению с опытом 2. Это связано с большим содержанием Sn, которое в условиях статической КМ оказывает значительно больший отравляющий эффект, нежели при механоактивации. Поэтому дальнейшие опыты проводились с использованием 2 мг олова.

Для проверки устойчивости к окислению, КМ после приготовления была выдержана в течение 12 часов в открытом сосуде при комнатной температуре. Далее были проведены синтезы с и без вибрации (**Таблица 36**, опыты 3 и 4). Как и ожидалось, конверсия кремния для окисленной КМ в статическом режиме оказалась значительно ниже, чем при механоактивации – 24% против 74% для опытов 3 и 4 (**Таблица 36**) соответственно.

Как и в случае окисления, наблюдалось снижение активности КМ при совершении с ней каких-либо других действий, таких как перенос из сосуда в сосуд или вакуумирование (**Таблица 36** опыты 5, 6). В процессе вакуумирования с поверхности КМ может быть удалён адсорбированный SiCl_4 , который в закрытой системе может быть источником хлора, роль которого в повышении активности КМ обсуждалась ранее, а во время перетаривания также может происходить дезактивирующее взаимодействие КМ с кислородом воздуха.

Таблица 36. Синтезы, проведённые в реакторе высокого давления с различными КМ. Условия приготовления КМ: при подготовке в вибромельнице МТ латунных 14 шт., Si 98% ($d = 1-1.5$ мм при предварительном помоле и $d = 60-100$ мкм при подготовке в пробирке). Условия синтеза: МХРВД (без механоактивации) 3.3 г ДМЭ, $T = 250$ °С, время синтеза 3 ч.

№	Условия подготовки КМ			Состав КМ, мг				Особенности процесса	Конверсия Si, %	Селективность, %				
	способ	T, °С	Время, мин	Si	CuCl	Zn	Sn			M4	M3	M2	M1	Силоксаны
1	Вибромельница	250	60	1000	200	50	30	Синтез сразу после подготовки КМ	32	3	10	32	3	54
2				1000	200	100	2	Синтез сразу после подготовки КМ	56	3	10	32	4	54
3				1000	200	50	2	КМ имела контакт с воздухом 12 ч	23	0	4	50	11	35
4				1000	200	50	2	КМ имела контакт с воздухом 12 ч, синтез вели с механоактивацией	74	2	7	37	8	46
5				1000	200	50	30	КМ извлекали и загружали в другой реактор	19	0	6	38	3	53
6				1000	200	50	2	КМ переносили в колбу, вакуумировали	25	0	10	28	2	59
7	Перемешивание в пробирке	350	30	1000	200	50	2	Из пробирки переносили в автоклав	Синтез не прошёл (привес автоклава ~0.05 г)					
8			180	1000	200	50	2		Синтез не прошёл (привес автоклава ~0.05 г)					

*-Привес автоклава эквивалентен массе прореагировавшего ДМЭ и в удачных синтезах составляет более 0.5 г (количество, необходимое для надёжного отделения продуктов от непрореагировавшей КМ).

Наиболее важный момент данного исследования – попытка установить, является ли механоактивация необходимым условием получения КМ, активной в реакции прямого синтеза метилметоксисиланов из кремния и ДМЭ. Для этого были проведены опыты 7-8 (**Таблица 36**), в которых КМ были получены без механоактивации. Такие КМ, приготовленные прокаливанием в пробирке при перемешивании, не обладают активностью в реакции с ДМЭ. При измельчении в шаровой вибромельнице только кремния и использовании его для приготовления обычной КМ реакция также не протекает (**Таблица 37**, опыт 1). Также не обладают активностью КМ, приготовленные при отдельной подготовке остальных реагентов (**Таблица 37**, опыты 2, 3). Но при совместном измельчении в вибромельнице всех компонентов КМ без температуры наблюдается протекание реакции с образованием заметных количеств продуктов, причём как с последующим прокаливанием КМ в пробирке (**Таблица 37**, опыт 4), так и без него (**Таблица 37**, опыт 5).

Таблица 37. Синтезы, проведённые в реакторе высокого давления с различными КМ. Условия приготовления КМ: 1 час помола в вибромельнице, 14 шт. латунных МТ, Si (98%, d =1-1.5 мм) при T = 25 °С (Добавляемые на данной стадии компоненты – К - А), затем перенос КМ в пробирку и 30 мин прокаливания при перемешивании и 350 °С (Добавляемые на данной стадии компоненты – К - Б). Состав КМ: Si – 1000, CuCl – 200, Zn – 50, Sn – 2 мг. Условия синтеза: МХРВД (без механоактивации), 3.3 г ДМЭ, T = 250 °С, время синтеза 3 ч.

№	Условия подготовки КМ		Конверсия Si, %	Селективность, %				
	К - А	К - Б		М4	М3	М2	М1	Силоксаны
1	Si	CuCl, Zn, Sn	Синтез не прошёл (привес автоклава* ~0.05 г)					
2	Si, CuCl	Zn, Sn	Синтез не прошёл (привес автоклава ~0.1 г)					
3	Si, Zn, Sn	CuCl	Синтез не прошёл (привес автоклава ~0.1 г)					
4	Si, CuCl, Zn, Sn	-	21	0	4	68	6	22
5	Si, CuCl, Zn, Sn	КМ не прокаливали	30	0	10	57	1	32

*-Привес автоклава эквивалентен массе прореагировавшего ДМЭ и в удачных синтезах составляет более 0.5 г (количество, необходимое для надёжного отделения продуктов от непрореагировавшей КМ).

В случае опыта 4 (**Таблица 37**), наблюдается немного более высокая конверсия кремния, что, вероятно, может быть связано с наличием большего количества хлора в КМ.

Таким образом, механоактивация оказалась необходима на стадии подготовки контактной массы. КМ, приготовленные в пробирке при перемешивании, оказались не активными в реакции с ДМЭ. При подготовке КМ в вибромельнице, сильное влияние оказывали следующие факторы: соотношение Si/MT и количество Zn. В оптимальных условиях ($\text{Si/MT} = 0.5$ г/14 шт (стальные шары, $d = 9.525$ мм), 3-8% масс. Zn) удается достичь лучшей конверсии кремния (66%). Как и ожидалось, КМ чувствительна к хранению, перетариванию и контакту с воздухом. Поэтому использовать КМ, полученные механохимически, необходимо сразу после приготовления.

4. Экспериментальная часть

4.1. Исходные материалы и методы исследования

Все растворители были приготовлены в соответствии с общепринятыми методиками [278]. Кремний (КР-1, 140 μm и 1-1.5 мм, чистота >98 %, примеси Fe < 0.7 %, Al < 0.7 %, Ca < 0.6 %). В качестве медных катализаторов использовались коммерческие Cu, CuCl, CuBr, CuI, CuO, Cu₂O, CuF₂, приобретенные в ABCR. Метанол, этанол, *n*-бутанол, этоксиэтанол очищали дистилляцией над CaH₂ и хранили над молекулярными ситами (4 Å). Содержание воды в спирте составляло менее 150 ppm по данным титрования по методу Карла Фишера. Диметиловый эфир, диэтиловый эфир, анизол, МТЭБ, диметилкарбонат, диэтилкарбонат, метилацетат, этилацетат были приобретены у Sigma Aldrich. Реакторы были изготовлены из нержавеющей стали (12c18n10t, основные примеси: Ni 9- 11%, Cr 17-19%, Ti 0.4-1%) или латуни (Л-59). Мелющие тела были изготовлены из нержавеющей стали 12C18N10T (состав этой стали аналогичен AISI 321, основные примеси: Ni 9- 11%, Cr 17-19%, Ti 0.4-1%) и оксида циркония ZrO₂ (легированного оксидом иттрия Y₂O₃ – 5.2%). В качестве добавок использовались коммерческие порошки Zn и Sn. Порошок Sn и порошок Zn были приобретены у Omega Snab Complect.

ГЖХ анализ проводился на хроматографе (Кристаллюкс 4000, Россия) при 50-280 °C, 20 °C/мин; детектор – катарометр, колонка (2 мм × 2 м) с 5 % SE-30 неподвижной фазой на носителе Chromaton-N-AW-HMDS, гелий использовался как элюент (30 мл/мин). Данные были обработаны в программе «NetChrom 2.0»

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-спектрометра с трансформатором Фурье Bruker "Tensor 37" (Германия). Образцы готовили путем прессования таблеток KBr или в CCl₄.

ГПХ анализ проводили на хроматографе "Shimadzu" (Япония, Германия), детекторы - рефрактометр РИД - 20А и фотодиодным детектором SPD-M20A, колонка - Phenogel 1000A (размер (300 x 7.8 мм)); элюент – толуол.

Изучение *ТГА/ДСК* – *in situ* приборе TGA/DDSC3+ Mettler Toledo (Нагрев 5К/мин, Тигель алюминий 100 мкл).

Сканирующий электронный микроскоп - *энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия* (СЭМ-ЭДС). Для оптимизации аналитических измерений использовался целевой подход [279]. Перед измерениями образцы устанавливались на 25-миллиметровый алюминиевый стержень и фиксировались графитовым скотчем. Металлическое покрытие тонкой пленкой (20 нм) платины было выполнено методом магнетронного распыления, как описано ранее [280]. Наблюдения проводились на полевом эмиссионном растровом электронном микроскопе Hitachi SU8000 (FE-SEM). Изображения получали в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2-10 кВ и рабочем расстоянии 8-10 мм. Морфология образцов изучалась с учетом возможного влияния металлического покрытия на поверхность [280]. СЭМ-ЭДС -исследования проводились на EDX-системе Oxford Instruments X-max 80.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5418 \text{ \AA}$, фильтр Ni, геометрия Брэгга-Брентано). Паттерны были уточнены по Ритвельду с помощью программы TOPAS 5. Размер кристаллов рассчитывали по уширению лоренцевой составляющей профиля пика.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Спектры РФЭС измерялись на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical) с использованием монохроматического источника AlK α (1486.6 эВ, 150 Вт). Спектрометр работал в режиме фиксированной энергии анализа, с энергией прохождения 20 эВ для спектров высокого разрешения и 160 эВ для обзорных

спектров. Фотоэлектронные спектры регистрировались с шагом 0.1 эВ. Размер анализируемой области составлял около 300x700 мкм². Энергетическая шкала спектрометра была откалибрована по стандартной методике по пикам фотоэлектронов чистых металлов Au 4f_{7/2}, Ag 3d_{5/2} и Cu 2p_{3/2} при 83.96, 368.21 и 932.62 эВ соответственно. Эффект поверхностного заряда в спектрах компенсировался за счет C-1H состояний в спектрах C 1s с энергией, принятой за 285.0 эВ. Измерения проводились при давлении 10⁻⁸ Торр при комнатной температуре. Количественные химические анализы поверхности были рассчитаны из спектров высокого разрешения на уровне ядра после удаления нелинейного фона Ширли.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance™ 600 (Германия) при частотах 600.22, 150.93 и 119.26 МГц для ¹H, ¹³C и ²⁹Si соответственно и на спектрометре Bruker Avance™ 400 (Германия) при частотах 400, 101 и 79 МГц для ¹H, ¹³C и ²⁹Si соответственно. Спектры регистрировали на спектрометре с использованием d-хлороформа. Химические сдвиги ¹H и ¹³C были измерены относительно ТМС с использованием остаточного сигнала растворителя CDCl₃ (7.26 м.д.). Химические сдвиги ²⁹Si были измерены относительно ТМС, использованного в качестве внешнего стандарта.

ГХ-МС измерения проводили на газовом хроматографе-масс-спектрометре Shimadzu QP2020 со следующими параметрами: колонка: Shimadzu SH-Rtx-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); температура печи: 50 °C, выдержка в течение 3 мин, темп до 200 °C со скоростью 30 °C/мин, выдержка в течение 11 мин; температура впрыска: 250 °C; коэффициент разделения: разделение 1:10; температура источника ионов MS: 200 °C; температура интерфейса: 250 °C; общее время работы: 20 мин. Время отсечки растворителя составляло 2 минуты для диэтилового эфира и 5 минут для декана.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на рамановском спектрометре Horiba JobinYovin LabRam 300, оснащенном CCD-

детектором и микроскопом Olympus BX2 (объективы M- Plan 10x, 50x и 100x). Спектры возбуждались гелий-неоновым лазером с длиной волны 632.8 нм и мощностью не более 1 мВт. В ходе исследования было записано ~600 спектров.

4.2. Прямой синтез три- и тетраалкоксисиланов – общие процедуры

4.2.1. Удаление оксидной пленки с поверхности кремния

Кремниевый порошок был помещен в пластиковые виалы вместе с 47% раствором HF для удаления поверхностного слоя SiO₂. После прекращения активного выделения SiF₄, виалы были помещены в центрифугу. После центрифугирования, содержимое было отмыто водой еще несколько раз, после чего вода была заменена на толуол. После очередного центрифугирования смесь кремния и растворителя была упарена в вакууме.

4.2.2. Подготовка контактной массы

Порошки кремния и хлорида меди (I) были помещены в трёхгорлую колбу и выдерживались при температуре 300 °С в течение 1 ч в токе аргона. После этого контактная масса была охлаждена до комнатной температуры и перенесена в реактор (разделы 3.1 и 3.2).

4.2.3. Расчет основных параметров процесса прямого синтеза алкоксисиланов и органоалкоксисиланов.

Основные характеристики процесса, такие как конверсия кремния и селективность, рассчитывали по следующим формулам:

$$\text{Конверсия (\%)} = \frac{n(\text{HSi(OAlk)}_3) + n(\text{Si(OAlk)}_4)}{n(\text{Si загруженного})} * 100\%$$

$$\text{Селективность (\%)} = \frac{g \text{ HSi(OAlk)}_3}{\sum g \text{ всех продуктов}} * 100\%$$

g = массовая доля продукта по ГЖХ

В случае использования МХРВД конверсию кремния и селективность продуктов оценивали следующим образом:

Концентрационные данные, полученные с помощью ГЖХ, дают массовые соотношения между компонентами реакционной смеси. Это позволяет определить селективность компонентов (S_i) по данному уравнению:

$$S_i = \frac{w_i}{\sum w_i}$$

Чтобы определить конверсию S_i , нужно рассчитать массу реакционной смеси.

$$m_{\text{смеси}} = m_{\text{ДМЭ}} + m_{Si} * C_{Si} - m_{\text{газ}}$$

$m_{\text{газ}}$ – масса газообразных продуктов, в основном $\text{CH}_3\text{OSiCH}_3$. $m_{\text{ДМЭ/ДМК}}$ and m_{Si} – 3.3 и 1 г соответственно. C_{Si} – конверсия кремния.

$$m_{\text{смеси}} = m_{\text{ДМЭ}} + m_{Si} * C_{Si} = 3.3 + C_{Si} - m_{\text{газ}}$$

$$C_{Si} = \frac{n_{\text{прореагировавшего Si}}}{n_{\text{загруженного Si}}} = \frac{\sum \frac{W_i * m_{\text{смеси}}}{M_i}}{\frac{m_{Si}}{M_{Si}}}$$

Прямой синтез три- и тетраалкоксисиланов

Для проведения жидкофазного процесса прямого синтеза, контактную массу, содержащую 5 г (0.178 моль) кремния (140 μm и 1 г (0.01 моль) хлорида меди смешивали с 20 мл высококипящего растворителя и диспергировании в ультразвуковой бане в течение 30 мин. В остальных случаях контактная масса переносилась в реактор сразу после получения.

Контактную массу помещали в реактор жидкофазного (**Рисунок 29**), газофазного (**Рисунок 34**), газофазного с УФ-облучением (**Рисунок 41**), механохимического (**Рисунок 45**) или автоклавного типа. Реактор для проведения процесса с УФ-облучением был выполнен из кварца, способного пропускать этот тип электромагнитного излучения. Излучение от источника было направлено благодаря отражению от зеркала и сфокусировано на нижней части реактора. Спирт (или другой жидкий реагент) подавался в реактор

насосом высокого давления или капельной воронкой со скоростью 0.2 мл/мин. За ходом процесса следили методом ГЖХ, отбирая пробы из отгона каждые 30 мин. При отсутствии в пробах продуктов реакции процесс прекращали.

Для проведения прямого синтеза в механохимическом реакторе (Рисунок 45). В реактор загрузили 10 г (0.36 моль) кремния (1-2 мм, не отмытого HF от поверхностного SiO₂). Затем реактор нагрели до 250 °С. В течении нагрева (1 ч) кремний измельчали при 40 Гц. После этого спирт (метанол или этанол) подавали в реактор мембранным дозировочным насосом (SIMDOS FEM1.02TT.18 S KNF) при скорости потока 0.4 мл/мин. Летучие продукты конденсировались в холодильнике и собирались в коллекторе. Необходимое ускорение обеспечивалось виброприводом. В ходе процесса через определенные промежутки времени отбирались пробы через пробоотборник. Наблюдение за ходом эксперимента осуществлялось с помощью ГЖХ. Процесс останавливали после обнаружения отсутствия кремнийсодержащих продуктов в пробах.

Для проведения эксперимента в МХРВД (Рисунок 53, Рисунок 54). Кремний (размер частиц 1-2 мм, 0.5 г, 17.8 ммоль), спирт (3.5 г, 109.2 ммоль для метанола; 5.05 г, 109.2 ммоль для этанола; 8.1 г, 109.2 ммоль для бутанола и 9.81 г, 109.2 ммоль для этоксиэтанола, для других прекурсоров: ДМК, ДЭК, МТЭБ, анизол, ДМЭ, ДЭЭ, метилацетат, этилацетат брали 2 эквивалента к 1 эквиваленту кремния), хлорид меди (I) (CuBr, CuI, CuO, Cu₂O, Cu или CuF₂) (0.1 г) и мелющие тела (14 шт., 53.47 г), промотирующие добавки различной природы и количества были помещены в автоклав (Рисунок 53). В случае реакции с ДМЭ в автоклав закачивали необходимое количество диметилэфира при охлаждении (Рисунок 110) с помощью массового расходомера IN-FLOW (Bronkhorst, Нидерланды). Затем реакторы с присоединенными миканитовыми нагревателями были закреплены в ложементах. Затем синхронно включали нагрев (температура устанавливалась 100, 150, 200 или 250 °С) и вибропривод. Частота вибрации 40 Гц. После 15 - 240 мин одновременного нагревания и

вибрации смесь охлаждали до комнатной температуры. Конверсия кремния и селективность реакции оценивались методом ГЖХ. Контактную массу отделяли от продуктов реакции при помощи центрифугирования, промывали и исследовали методами СЭМ-ЭДС, РФЭС и РФА. Жидкие продукты реакции анализировали методами ГЖХ, ГХ-МС, ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР.

^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР – данные

Для реакции с метанолом

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 3.68 (s, 1H), 3.50 – 3.44 (m, 12H), 3.40 (s, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 60.14 (s), 50.99 (s), 50.92 (s), 50.87 (s), 50.13 (s).

^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -78.72 (s), -86.08 (s).

Для реакции с этанолом

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 3.84 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 3.70 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 2.17 (s, 1H), 1.23 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.22 (t, J = 7.0 Hz, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 59.03 (s), 57.64 (s), 17.90 (s), 17.83 (s), 17.75 (s).

^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -81.92 (s), -88.97 (s), -89.17 (s).

Для реакции с н-бутанолом

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 3.78 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.67 (q, J = 11.4, 6.4 Hz, 2H), 1.61 – 1.54 (m, 4H), 1.49 (t, J = 4.7 Hz, 1H), 1.45 – 1.35 (m, 4H), 0.95 (t, J = 7.4 Hz, 3H), 0.93 (t, J = 7.4 Hz, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 63.14 (s), 62.19 (s), 34.65 (s), 34.33 (s), 18.83 (s), 18.73 (s), 13.70 (s), 13.63 (s).

^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -81.84 (s), -88.84 (s).

Для реакции с этоксиэтанолом

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm, J/Hz): 3.94 (t, J = 5,5 Hz, 2H), 3.76 – 3.72 (m, 2H), 3.58 – 3.50 (m, 8H), 2.39 (s, 1H), 1.23 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.19 (t, J = 7.0 Hz, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 71.69 (s), 71.15 (s), 66.39 (s), 66.30 (s), 62.77 (s, J = 6.1 Hz), 61.44 (s), 14.98 (s), 14.89 (s).

^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm): -82.49 (s), -89.17 (s).

Для реакции с ДМК

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 3.78 (s), 3.55 – 3.25 (m, 1.1H), 0.13- 0.11) (m, 1H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 156.31 (s), 54.59 (s), 51.05 (s), 50.10 (s), 49.83 (s), 1.51(s), -1.25(s), -1.86 (s), -4.36 (s), -6.96 (s), -8.99 (s).

^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 17.72 (s), 7.74 (s), 6.27 (s), -1.78 (s), -10.36 –(-12.26) (m), -40.68 (s), -48.45 (m), -80.17 (s), -86.83 (m).

Для реакции с ДМЭ

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 3.56 – 3.15 (m, 1H), 0.41- (-0.15) (m, 3.41H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 59.57 (s), 49.18 (s), 0.62 (s), -1.90 (s), -4.51 (s).

^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 17.53 (s), 7.34 (s), -1.78 (s), -11.53 (s), -21.65 (m), -48.45 (m), -57.53 (m), -67.08 (m).

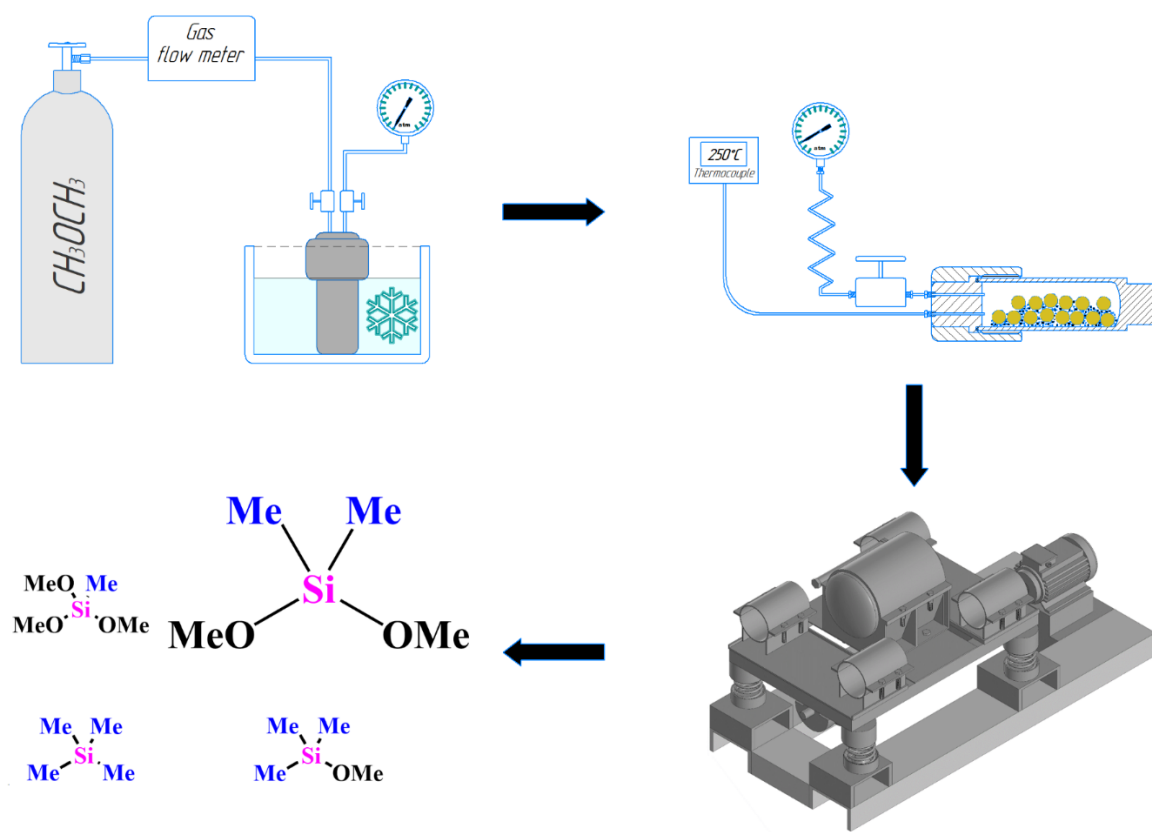


Рисунок 110. Последовательность операций при проведении реакции кремния и ДМЭ.

5. Выводы.

1. Впервые разработан подход к прямому синтезу диметилдиметоксисилана из металлического кремния и диметилового эфира. Показано, что возможность протекания данного процесса обусловлена наличием трех факторов, активирующих реакцию, таких как избыточное давление, промотирующее влияние Zn и Sn и механоактивация. Реакция протекает в присутствии CuCl при температуре 250 °C в МХРВД. Исследование твёрдых остатков реакции методами РФА, РФЭС и СЭМ-ЭДС подтверждает протекание реакции до очень высоких (90-100%) значений конверсии кремния. Достигается высокая селективность процесса по диметилдиметоксисилану и продуктам его конденсации (81.6% Me₂SiO-звеньев). Полученный результат рассматривается как ключевой элемент третьего технологического уклада производства силиконов и не имеет мировых аналогов.
2. Проведено систематическое исследование двух принципиально разных способов проведения прямого синтеза три- и тетраалкоксисилана – газофазного (ГФ) и жидкофазного (ЖФ). В данных экспериментах было выявлено, что оптимальная температура и содержание медного катализатора ~230 °C и 20% масс. соответственно для обоих вариантов проведения ПСА. Установлено, что преимуществами ГФ метода являются: отсутствие необходимости использования высококипящих растворителей, простота аппаратного оформления, значительно лучшая конверсия спирта и, как следствие, производительность. Кроме того, газофазный процесс имеет значительный потенциал для аппаратной модификации.
3. Показан эффект воздействия таких способов активации КМ как: добавление органогалогенида, воздействие УФ-излучения, высокого давления и механоактивации. Показано преимущество каждого из способов активации – добавка MeCl позволяет сдвинуть селективность в сторону образования триметоксисилана (до 94%); высокое давление увеличивает скорость

реакции кремния и спирта, а также способствует протеканию реакции с этанолом; УФ-излучение оказывает на реакцию сильный эффект – меняется сам характер процесса. Он становится стационарным. В спектрах ^1H ЯМР олигомерной части продуктов обнаруживается присутствие метиленовых сигналов, что свидетельствует о протекании радикальных процессов в реакции прямого синтеза. Наиболее перспективным среди всех остальных является механохимический подход к ПСА. При таком исполнении процесса удастся достичь практически полной конверсии кремния с одновременно высокой (50%) селективностью по триэтоксисилану.

4. Развитие механохимического метода ПСА позволило разработать подход, при котором удастся избежать ряд предшествующих прямому синтезу стадий подготовки. Так, удалось получить тетраэтоксисилан с высокой селективностью (>90%) из крупного кремния ($d = 1\text{--}2$ мм), покрытого оксидной пленкой, при его практически полной конверсии и без использования медного катализатора. Исследование отработанной КМ методами СЭМ-ЭДС, РФА и РФЭС показало, что необходимое количество меди поступает в реакцию непосредственно с латунных мелющих тел благодаря их истиранию кремнием.
5. Для перехода к работе по прямому синтезу органоалкоксисиланов был разработан механохимический реактор высокого давления (МХРВД). Используя данный реактор, была показана эффективность реакции крупного кремния ($d_{\text{частиц}} = 1\text{--}2$ мм) с различными спиртами (MeOH, EtOH, $n\text{-BuOH}$, $\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$). Было показано, что реакция Si и MeOH протекает в МХРВД даже при 100°C до конверсии кремния 77%. Выше 250°C идет интенсивное образование побочных полиметоксисилоксанов. Исследование влияния типа медного катализатора показало, что галогенсодержащие соединения проявляют наибольшую активность в реакции прямого синтеза. Наибольшую эффективность в отношении скорости реакции и селективности проявляет хлорид меди (I).

6. Исследование закономерностей протекания реакции Si и MeOH в МХРВД при использовании в качестве катализаторов CuCl или CuO и добавок Zn, Sn, Pb показало, что в случае использования механоактивации не происходит локального накопления неактивной в ПСА меди, за счет постоянного обновления поверхности КМ. При реакции медного катализатора и кремния протекает образование исключительно интерметаллида состава Cu_3Si , активного участвующего в ПСА. Добавка Sn положительно сказывается на реакции Si и MeOH при использовании в качестве катализатора CuO. Благодаря механоактивации удается значительно (до 10000 ppm) увеличить количество олова в КМ по сравнению с известными из литературы примерами (1000 ppm).
7. Полученные данные позволили реализовать процесс получения метилметоксисиланов из кремния и диметилкарбоната (ДМК). Продемонстрировано, что добавления олова и цинка в качестве промотирующих добавок, позволяет достичь наибольшей конверсии кремния (~70%) при селективности по диметилдиметоксисилану (М2) ~48%. Увеличить селективность по М2 удастся за счет изменения соотношения Zn/Sn в меньшую сторону. В предельном случае (процесс без Zn) удастся достичь селективности по М2 ~ 90% при конверсии кремния ~15%.
8. Установлены оптимальные параметры реакции кремния и ДМЭ, такие как температура, количество и типа медного катализатора, а также материал мельющих тел. Реакция протекает в диапазоне температур от 200 до 290 °С. С увеличением температуры увеличивается скорость реакции. Наиболее критичным для протекания реакции является наличие в системе небольших количеств (2-3% масс.) хлора. По-видимому, хлор является активатором процесса (возможно в составе активного центра Si-Cl). Без хлора реакция протекает при $T > 290$ °С и до небольшой конверсии кремния (10%).
9. Изучена возможность взаимодействия кремния с такими органическими прекурсорами, как диэтилкарбонат (ДЭК), метилацетат, этилацетат,

диметил- и диэтилоксалат, диэтиловый эфир, дифениловый эфир, метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) и метилфениловый эфир (анизол) в условиях, наиболее благоприятных для реакции кремния и ДМЭ/ДМК. Исследования показали, что наиболее реакционноспособным соединением является анизол. Реакция требует более высокой температуры (280 °С), но идёт с выходом, близким к количественному, при этом продуктами реакции являются диметилдифеноксисилан и его производные. Также в реакцию с кремнием вступает ДЭК. В оптимальных условиях удалось получить этилэтоксисиланы с конверсией кремния 33%. Остальные прекурсоры практически не проявляют активности в реакции с кремнием, либо среди продуктов реакции не наблюдаются орагноалкоксисиланы.

10. Установлено, что механоактивация является необходимым условием на стадии подготовки КМ для успешного получения метилметоксисиланов из кремния и ДМЭ, причем определяющее влияние на процесс оказывают следующие факторы: соотношение кремния и мелющих тел (Si/MT) и количество Zn. При оптимальных условиях подготовки КМ (Si/MT = 0.5г/14шт. (стальные шары, $d = 9.525$ мм), 3-8% масс. Zn) в процессе ее последующего взаимодействия с ДМЭ в статичных условиях удастся достичь конверсии кремния до 66%.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в последовательном упрощении процесса прямого синтеза метилметоксисиланов с целью сделать его максимально привлекательным с промышленной точки зрения. Это может быть реализовано за счет ухода от необходимости использования механоактивации и высокого давления (>10 атм) непосредственно в ходе реакции контактной массы (КМ) и диметилового эфира (ДМЭ). Для этого необходимо изучить механизм взаимодействия кремния и ДМЭ в присутствии различных промотирующих добавок, что поможет определить необходимые шаги для усовершенствования и

аппаратурной модификации метода прямого синтеза метилметоксисиланов. В случае успеха данный подход позволит РФ первой в мире получить уникальную технологию, способную возродить химию силиконов в нашей стране.

6. Список литературы.

1. Katsoulis D. E. Siloxanes and Silicones (Advances in Silicone Technologies 2000–15) / D. E. Katsoulis, R. G. Schmidt, G. A. Zank // Siloxanes and Silicones (Advances in Silicone Technologies 2000–15), Organosilicon Compounds / ed. Vladimir Ya. Lee. – Elsevier, 2017. – P. 301-322.
2. Mark J. E. Overview of Siloxane Polymers / J. E. Mark // ACS Symposium Series. – Washington DC, 2000. – Vol. 729. – P. 10.
3. Wolf M. P. PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications / M. P. Wolf, G. B. Salieb-Beugelaar, P. Hunziker // Progress in Polymer Science. – 2018. – Vol. 83. – P. 97-134.
4. Seyferth D. Dimethyldichlorosilane and the Direct Synthesis of Methylchlorosilanes. The Key to the Silicones Industry / D. Seyferth // Organometallics. – 2001. – Vol. 20. – № 24. – P. 4978-4992.
5. Андрианов К. А. Новые способы получения смолистых и пленкообразующих материалов из кремнийорганических соединений / К. А. Андрианов // Промышленность Органической Химии. – 1939. – №. 6. – С. 203-7.
6. Андрианов К. А. Алкил- и арилзамещенные эфиры кремниевой кислоты. IV. Механизм реакции гидролиза и дегидратации алкилтриэтоксимоносиликанов / К. А. Андрианов // Журнал Общей Химии. – 1938. – №. 8. – С. 1255-62.
7. Авторское свидетельство № 67149 СССР, МПК C04B 41/49, C04B 41/64. Способ повышения гидрофобности керамических материалов : № 856 : заявл. 30.04.1945 : опубл. 01.01.1946 / К. А. Андрианов, О. И. Грибанова.
8. Гусейнова С. Н. Кремнийорганика – начало и основа элементоорганики / С. Н. Гусейнова, Н. Ч. Мовсум-Заде // История науки и техники. – 2016. – №. 4. – С. 64-72.

9. Rochow E. G. Preparation of organosilicon halides / E. G. Rochow, N. Y. Schenectady. – 1941.
10. Direct Synthesis of Methylchlorosilanes: Catalysts, Mechanisms, Reaction Conditions, and Reactor Designs / P. Zhang, D. Zhang, J. Dong [et al.] // Organic Process Research & Development. – 2022. – Vol. 26. – № 8. – P. 2270-2280.
11. Rochow E. G. Silicon and Silicones / E. G. Rochow // Silicon and Silicones. – Springer: Berlin, Heidelberg, 1987. – P. 180.
12. Köhler T. Industrial synthesis of reactive silicones: reaction mechanisms and processes / T. Köhler, A. Gutacker, E. Mejía // Organic Chemistry Frontiers. – 2020. – Vol. 7. – № 24. – P. 4108-4120.
13. Бесхлорная химия силиконов - дорога в будущее / А. А. Анисимов, А. В. Арзуманян, А. В. Быстрова [и др.]; под редакцией А. М. Музафаров. – Москва : “Перо,” 2018. – 307 с.
14. Noll W. Chemistry and Technology of Silicones / W. Noll. – Elsevier, 2012. – 716 p.
15. Dosaj V. Silicon and Silicon Alloys, Chemical and Metallurgical / V. Dosaj, M. Kroupa, R. Bittar // Silicon and Silicon Alloys, Chemical and Metallurgical, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2005. – P. 25.
16. Yilmaz S. Effect of Silicon Oxide Thickness on the Direct Synthesis of Dimethyldichlorosilane / S. Yilmaz, N. Floquet, J. L. Falconer // Journal of Catalysis. – 1996. – Vol. 159. – № 1. – P. 31-40.
17. Banholzer W. F. Active site formation in the direct process for methylchlorosilanes / W. F. Banholzer, N. Lewis, W. Ward // Journal of Catalysis. – 1986. – Vol. 101. – № 2. – P. 405-415.
18. Recent Advances in Rochow-Müller Process Research: Driving to Molecular Catalysis and to A More Sustainable Silicone Industry / Y. Zhang, J. Li, H. Liu [et

al.] // ChemCatChem. – 2019. – Vol. 11. – № 12. – P. 2757-2779.

19. Прямой синтез органохдор- и хдорсиданов. Современное состояние и перспективы развития в России / Ю. П. Ендовин, О. В. Перерва, Н. М. Соколов [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник – 2010. – №. 10. – С. 6-13.

20. Патент № 2473260А США, МПК C04B41/5089. Preparation of tetramethyl Silicate : № US679562A : заявл. 26.06.1946 : опубл. 14.06.1949 / Rochow E.; заявитель General Electric Company. – 3 с.

21. Rochow E. G. Methyl Silicate from Silicon and Methanol / E. G. Rochow // Journal of the American Chemical Society. – 1948. – Vol. 70. – № 6. – P. 2170-2171.

22. Андрианов К. А. Кренийорганические соединения / К. А. Андрианов. – Госхимиздат, 1955. – 521 с.

23. Matisons J. Hydrosilylation / J. Matisons // Hydrosilylation : Advances In Silicon Science / ed. B. Marciniec. – Dordrecht : Springer Netherlands, 2009. – Vol. 1. – P. 424.

24. Pakuła D. Direct Synthesis of Silicon Compounds—From the Beginning to Green Chemistry Revolution / D. Pakuła, B. Marciniec, R. E. Przekop // AppliedChem. – 2023. – Vol. 3. – № 1. – P. 89-109.

25. From SiO₂ to Alkoxysilanes for the Synthesis of Useful Chemicals / W. S. Putro, V. Y. Lee, K. Sato [et al.] // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – № 51. – P. 35186-35195.

26. Suzuki E. Direct transformation of silica into alkoxysilanes by gas–solid reactions / E. Suzuki, M. Akiyama, Y. Ono // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1992. – № 2. – P. 136-137.

27. Akiyama M. Direct synthesis of tetramethoxysilane from rice hull ash by reaction with dimethyl carbonate / M. Akiyama, E. Suzuki, Y. Ono // Inorganica

Chimica Acta. – 1993. – Vol. 207. – № 2. – P. 259-261.

28. Ono Y. Direct synthesis of tetraalkoxysilanes from silica by reaction with dialkyl carbonates / Y. Ono, M. Akiyama, E. Suzuki // Chemistry of Materials. – 1993. – Vol. 5. – № 4. – P. 442-447.

29. Suzuki E. Direct Synthesis of Alkoxysilanes by Gas-solid Reactions. / E. Suzuki, M. Okamoto, Y. Ono // Journal of The Japan Petroleum Institute. – 1994. – Vol. 37. – № 2. – P. 103-111.

30. Deoligomerization of siloxanes with dimethyl carbonate over solid-base catalysts / M. Okamoto, K. Miyazaki, A. Kado, E. Suzuki // Chemical Communications. – 2001. – Vol. 88. – № 18. – P. 1838-1839.

31. Reaction of silicate minerals to form tetramethoxysilane / L. N. Lewis, F. J. Schattenmann, T. M. Jordan [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2002. – Vol. 41. – № 9. – P. 2608-2615.

32. Avoiding carbothermal reduction: Distillation of alkoxysilanes from biogenic, green, and sustainable sources / R. M. Laine, J. C. Furgal, P. Doan [et al.] // Angewandte Chemie - International Edition. – 2016. – Vol. 55. – № 3. – P. 1065-1069.

33. Synthesis of tetramethoxysilane from silica and methanol using carbon dioxide and an organic dehydrating reagent / N. Fukaya, S. J. Choi, T. Horikoshi [et al.] // Chemistry Letters. – 2016. – Vol. 45. – № 7. – P. 828-830.

34. Direct synthesis of tetraalkoxysilanes from silica and alcohols / N. Fukaya, S. J. Choi, T. Horikoshi [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 41. – № 6. – P. 2224-2226.

35. Ono Y. Direct synthesis of tetraalkoxysilanes from silica by reaction with dialkyl carbonates / Y. Ono, M. Akiyama, E. Suzuki // Chemistry of Materials. – 1993. – Vol. 5. – № 4. – P. 442-447.

36. Polycondensation of alkoxysilanes in an active medium as a versatile method

for the preparation of polyorganosiloxanes / E. V Egorova, N. G. Vasilenko, N. V Demchenko [et al.] // Doklady Chemistry. – 2009. – Vol. 424. – № 1. – P. 15-18.

37. New approaches in silicon production and recycling for sustainable future / A. M. Muzafarov, A. V Bystrova, N. G. Vasilenko, G. M. Ignat'eva // Russian Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 82. – № 7. – P. 635-647.

38. Synthesis of dimethylcyclsiloxanes in the active medium / A. A. Kalinina, E. V. Talalaeva, A. I. Demchenko [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Vol. 65. – № 4. – P. 1013-1019.

39. Synthesis of diethoxy(phenyl)silane and its polycondensation in acetic acid / S. A. Milenin, A. A. Kalinina, N. V. Demchenko [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – Vol. 62. – № 3. – P. 705-709.

40. Hyperbranched Polyalkoxysiloxanes via AB₃-Type Monomers / M. Jaumann, E. A. Rebrov, V. V. Kazakova [et al.] // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2003. – Vol. 204. – № 7. – P. 1014-1026.

41. Synthesis and comparison of the rheological and thermal properties of acyclic and polycyclic forms of polyphenylsilsesquioxane / M. N. Temnikov, V. G. Vasil'ev, M. I. Buzin, A. M. Muzafarov // European Polymer Journal. – 2020. – Vol. 130. – P. 109676.

42. Acyclic polyphenylsilsesquioxane: synthesis and properties / M. N. Temnikov, M. I. Buzin, N. V. Demchenko [et al.] // Mendeleev Communications. – 2016. – Vol. 26. – № 2. – P. 121-123.

43. Brook M. A. New Synthetic Strategies for Structured Silicones Using B(C₆F₅)₃ / M. A. Brook, J. B. Grande, F. Ganachaud // Advances in Polymer Science. – 2010. – Vol. 235. – P. 161-183.

44. Hench L. L. The sol-gel process / L. L. Hench, J. K. West // Chemical Reviews. – 1990. – Vol. 90. – № 1. – P. 33-72.

45. Klovov B. A. Continuous and Batch Organomagnesium Synthesis of Ethyl-

Substituted Silanes from Ethylchloride, Tetraethoxysilane, and Organotrichlorosilane for Production of Polyethylsiloxane Liquids. 1. Batch One-Step Synthesis of Ethylethoxysilanes and Ethylchlorosila / B. A. Klovov // Organic Process Research & Development. – 2000. – Vol. 4. – № 1. – P. 49-54.

46. Klovov B. A. Continuous and Batch Organomagnesium Synthesis of Ethyl-Substituted Silanes from Ethylchloride, Tetraethoxysilane, and Organotrichlorosilane for Production of Polyethylsiloxane Liquids. 2. Continuous One-Step Synthesis of Ethylethoxy- and Ethylchlorosilan / B. A. Klovov // Organic Process Research & Development. – 2001. – Vol. 5. – № 3. – P. 234-240.

47. Toward a New Direct Process: Synthesis of Methylmethoxysilanes from Dimethyl Carbonate and Pentacopper Silicide / J. M. Roberts, V. V Pushkarev, J. J. Sturm, D. E. Katsoulis // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2020. – Vol. 59. – № 16. – P. 7457-7465.

48. Jelle B. P. The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications / B. P. Jelle, R. Baetens, A. Gustavsen // The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications / eds. D. Levy, M. Zayat. – Wiley-VCH, 2015. – Sol-Gel Handb. Synth. Charact. Appl. – P. 1616.

49. Trunschke A. Synthesis of solid catalysts / A. Trunschke. – Text : electronic // Synthesis of solid catalysts / eds. D. Jong, P. Krijn. – Wiley-VCH, 2012. – Synth. solid Catal. – P. 277-309.

50. Study of the Reactivity of Tetraalkoxysilanes on Interaction with Siloxanols / V. V. Boev, V. M. Kopylov, V. A. Kovyazin [et al.] // International Polymer Science and Technology. – 2010. – Vol. 37. – № 3. – P. 33-36.

51. Temnikov M. N. Polyphenylsilsesquioxanes. New structures–new properties / M. N. Temnikov, A. M. Muzafarov // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10. – № 70. – P. 43129-43152.

52. Соболевский М. В. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение,

применение / М. В. Соболевский // Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. – Химия, Москва, 1985. – с. 264.

53. Chigondo F. From Metallurgical-Grade to Solar-Grade Silicon: An Overview / F. Chigondo // Silicon. – 2018. – Vol. 10. – № 3. – P. 789-798.

54. Plueddemann E. P. Adhesion Through Silane Coupling Agents / E. P. Plueddemann // The Journal of Adhesion. – 1970. – Vol. 2. – № 3. – P. 184-201.

55. Novel Routes to Cu(salicylalimine) Covalently Bound to Silica: Combined Pulse EPR and in Situ Attenuated Total Reflection-IR Studies of the Immobilization / E. F. Murphy, D. Ferri, A. Baiker [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2003. – Vol. 42. – № 8. – P. 2559-2571.

56. Ishida H. The reinforcement mechanism of fiber-glass reinforced plastics under wet conditions: A review / H. Ishida, J. L. Koenig // Polymer Engineering and Science. – 1978. – Vol. 18. – № 2. – P. 128-145.

57. Highly Stereoselective Synthesis, Structure, and Application of (E) - 9-[2-(Silyl)ethenyl]-9 H -carbazoles / B. Marciniak, M. Majchrzak, W. Prukala [et al.] // The Journal of Organic Chemistry. – 2005. – Vol. 70. – № 21. – P. 8550-8555.

58. Chen Z. Exploring Ethylene/Polar Vinyl Monomer Copolymerizations Using Ni and Pd α -Diimine Catalysts / Z. Chen, M. Brookhart // Accounts of Chemical Research. – 2018. – Vol. 51. – № 8. – P. 1831-1839.

59. Functionalized Monolayers on Ordered Mesoporous Supports / X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang [et al.] // Science. – 1997. – Vol. 276. – № 5314. – P. 923-926.

60. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels / M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin [et al.] // Science. – 1998. – Vol. 281. – № 5385. – P. 2013-2016.

61. Nakazawa J. Discrete Complexes Immobilized onto Click-SBA-15 Silica: Controllable Loadings and the Impact of Surface Coverage on Catalysis / J.

Nakazawa, B. J. Smith, T. D. P. Stack // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Vol. 134. – № 5. – P. 2750-2759.

62. Synthesis and Characterization of Poly-l-lysine-Grafted Silica Nanoparticles Synthesized via NCA Polymerization and Click Chemistry / M. Kar, P. S. Vijayakumar, B. L. V. Prasad, S. Sen Gupta // Langmuir. – 2010. – Vol. 26. – № 8. – P. 5772-5781.

63. Newton W. E. Direct synthesis of organic derivatives of silicon using nonhalogenated organic compounds / W. E. Newton, E. G. Rochow // Inorganic Chemistry. – 1970. – Vol. 9. – № 5. – P. 1071-1075.

64. Direct synthesis of ethylmethoxysilanes by the liquid-phase reaction of silicon, methanol and ethylene / M. Okamoto, N. Watanabe, E. Suzuki, Y. Ono // Journal of Organometallic Chemistry. – 1995. – Vol. 489. – № 1-2. – P. C12-C16.

65. Патент № 7429672B2 США, МПК C07F7/025. Process for the Direct Synthesis of Trialkoxysilane: № US11/450,538 : заявл. 09.06.2006 : опубл. 30.09.2008 / Lewis, K. M., Cameron, R. A., Ritscher, J. S. ; заявитель General Electric Co, Momentive Performance Materials Inc. – 22 с.

66. Патент № 39650E1 США, МПК C07F7/025. Surface-Active Additives in the Direct Synthesis of Trialkoxysilanes: № US09/488,672 : заявл. 20.01.2000 : опубл. 22.05.2007 / Mendicino, F. D., Lewis, K. M., Magri, S., Yu, H., Childress, T. E. ; заявитель General Electric Co. – 15 с.

67. Патент № 7339068B2 США, МПК C07F7/025. Nanosized Copper Catalyst Precursors For The Direct Synthesis Of Trialkoxysilanes: № US09/974,092 : заявл. 09.10.2001 : опубл. 04.03.2008 / Lewis, K. M., Eng, R. N., Cromer, S. R., Mereigh, A. T., & O'young, C. L. ; заявитель Momentive Performance Materials Inc. – 21 с.

68. Hurd D. T. On the Mechanism of the Reaction between Methyl Chloride and Silicon-Copper / D. T. Hurd, E. G. Rochow // Journal of the American Chemical Society. – 1945. – Vol. 67. – № 7. – P. 1057-1059.

69. New Ideas on the Mechanism of Direct Syntheses of Alkyl(aryl)chlorosilanes / R. A. Turetskaya, K. A. Andrianov, I. V Trofimova, E. A. Chernyshev // Russian Chemical Reviews. – 1975. – Vol. 44. – № 3. – P. 212-226.
70. Suzuki E. Effect of oxide layers on the reaction of silicon with methanol into trimethoxysilane using copper (I) chloride catalyst / E. Suzuki, M. Okamoto, Y. Ono // Solid State Ionics. – 1991. – Vol. 47. – № 1-2. – P. 97-104.
71. Effect of Pretreatment Conditions of Si-CuCl Mixtures on the Rate and Selectivity in the Reaction of Silicon with Methanol Using Copper(I) Chloride Catalyst / M. Okamoto, M. Osaka, K. Yamamoto [et al.] // Journal of Catalysis. – 1993. – Vol. 143. – № 1. – P. 64-85.
72. Tamhankar S. S. Studies in solid-solid reactions. Autocatalysis in the reduction of cuprous chloride by silicon / S. S. Tamhankar, A. N. Gokarn, L. K. Doraiswamy // Chemical Engineering Science. – 1981. – Vol. 36. – № 8. – P. 1365-1372.
73. Kinetic data and mechanistic model for the reaction between Si and CuCl / G. Weber, D. Viale, H. Souha [et al.] // Solid State Ionics. – 1989. – Vols. 32-33. – № Part 1. – P. 250-257.
74. The “direct” synthesis of trialkoxysilanes: New data for understanding the processes of the copper-containing active sites formation during the activation of the initial silicon based contact mass / N. Y. Adonin, S. A. Prikhod’ko, A. Y. Shabalin [et al.] // Journal of Catalysis. – 2016. – Vol. 338. – P. 143-153.
75. Przekop R. Synteza bezpośrednia związków krzemu. Cz. II**. Na drodze do metody bezchlorowej / R. Przekop // Przemysł Chemiczny. – 2018. – Vol. 1. – № 10. – P. 124-130.
76. Масс-спектрометрическое исследование промежуточных продуктов взаимодействия кремния с однохлористой медью / В. И. Зубков, М. В. Тихомиров, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов // Доклады Академии наук. –

1964. – T. 159. – № 3. – C. 599-601.

77. Clarke M. P. The role of silylenes in the direct synthesis of methylchlorosilanes / M. P. Clarke, I. M. T. Davidson // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1991. – Vol. 408. – P. 149-156.

78. Lewis L. N. Direct Reaction of Silicon with α - ω Dichloroalkanes: Direct Formation of Dichlorosilacyclopentane / L. N. Lewis, J. M. Whitney, P. Bui // *Organometallics*. – 2005. – Vol. 24. – № 9. – P. 2141-2146.

79. Clarke M. P. The direct syntesis of methylchlorosilanes / M. P. Clarke // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1989. – Vol. 376. – P. 165-222.

80. Intermediacy of surface silylene in the direct synthesis of methylchlorosilanes / M. Okamoto, S. Onodera, T. Okano [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1997. – Vol. 531. – № 1-2. – P. 67-71.

81. Okamoto M. Intermediacy of silylene and germylene in direct synthesis of organosilanes and organogermanes / M. Okamoto // *Research on Chemical Intermediates*. – 2006. – Vol. 32. – № 3-4. – P. 317-330.

82. Direct synthesis of methyldimethoxysilane from metallic silicon and methanol using copper(I) chloride catalyst / M. Okamoto, H. Abe, Y. Kusama [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2000. – Vol. 616. – № 1-2. – P. 74-79.

83. Direct synthesis of alkylalkoxysilanes by the reaction of silicon, alcohol and alkene using a high-pressure flow reactor / M. Okamoto, J. Komai, M. Uematsu [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2001. – Vol. 619. – № 1-2. – P. 235-240.

84. Okamoto M. Reaction Pathway of Formation of Methoxysilanes in the Reaction of Silicon with Methanol Catalyzed by Copper(I) Chloride / M. Okamoto, E. Suzuki, Y. Ono // *Journal of Catalysis*. – 1994. – Vol. 145. – № 2. – P. 537-543.

85. Matrix isolation infrared and density functional theoretical studies of cryogenic reactions of silicon atoms with dimethyl ether and methanol: new route to

generation and stabilization of transient silanones / V. N. Khabashesku, K. N. Kudin, J. L. Margrave, L. Fredin // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2000. – Vol. 595. – № 2. – P. 248-260.

86. Methanol adsorption on Si(100)2×1 investigated by high-resolution photoemission / M. . Casaletto, R. Zanoni, M. Carbone [et al.] // *Surface Science*. – 2002. – Vol. 505. – P. 251-259.

87. High-resolution photoemission study of ethanol on Si(100)2×1 / M. P. Casaletto, R. Zanoni, M. Carbone [et al.] // *Surface Science*. – 2000. – Vol. 447. – № 1-3. – P. 237-244.

88. A high resolution photoemission study of phenol adsorption on Si(100)2×1 / M. P. Casaletto, M. Carbone, M. N. Piancastelli [et al.] // *Surface Science*. – 2005. – Vol. 582. – № 1-3. – P. 42-48.

89. Adsorption of 2,3-butanediol on Si(1 0 0) / J. W. Kim, M. Carbone, M. Tallarida [et al.] // *Surface Science*. – 2004. – Vol. 559. – № 2-3. – P. 179-185.

90. Promoter Effects of Zn and Sn in the Direct Synthesis of Methylchlorosilanes / C. Wang, T. Liu, Y. Huang [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – Vol. 52. – № 15. – P. 5282-5286.

91. Андрианов К. А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. Технология элементоорганических мономеров и полимеров / К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили. – Химия, Москва, 1973. – 400 с.

92. Effects of double promoters on direct synthesis of triethoxysilane in gas-solid stirred fluidized bed / Z. Lei, H. Sue, Y. Chunhui [et al.] // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2011. – Vol. 25. – № 7. – P. 508-513.

93. Reactivity of commercial silicon and silicides towards copper(I) chloride. Effect of aluminium, calcium and iron on the formation of copper silicide / B. Gillot, G. Weber, H. Souha, M. Zenkouar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998. – Vol. 270. – № 1-2. – P. 275-280.

94. Rochow E. G. The Chemistry of Silicon / E. G. Rochow // The Chemistry of Silicon, Comprehensive Inorganic chemistry / eds. J. C. Bailar [et al.]. – Robert Maxwell, M.C., 1973. – P. 160.
95. Патент № 4864044А США, МПК C07F7/016. Tin containing activated silicon for the direct reaction: № US06/702,230 : заявл. 15.02.1985 : опубл. 05.09.1989 / Lewis, K. M., & Childress, T. E. ; заявитель General Electric Co., Witco Corp, Osi Specialties Holding Co – 17 с.
96. Gillot B. Kinetic study of the reaction between copper(I) chloride and commercial silicon or silicides / B. Gillot, H. Souha, D. Viale // Journal of Materials Science. – 1992. – Vol. 27. – № 5. – P. 1337-1342.
97. Патент № 4088669А США, МПК C07F7/188. Method for preparing organosilicon compounds from elemental silicon and hydrocarbon ethers: № US05/785,882 : заявл. 08.04.1977 : опубл. 09.05.1978 / Malek, J. R., Speier, J. L., & Wright, A. P. ; заявитель Dow Silicones Corp – 10 с.
98. Liehr M. Defect formation in SiO₂/Si(100) by metal diffusion and reaction / M. Liehr, H. Dallaporta, J. E. Lewis // Applied Physics Letters. – 1988. – Vol. 53. – № 7. – P. 589-591.
99. Чернышов Е. А. Химия Элементоорганических мономеров и полимеров / Е. А. Чернышов, В. Н. Таланов. – КолосС, Москва, 2011. – 438 с.
100. Suzuki E. Mechanism of active-site formation in copper-catalyzed synthesis of trimethoxysilane by the reaction of silicon with methanol / E. Suzuki, Y. Ono // Journal of Catalysis. – 1990. – Vol. 125. – № 2. – P. 390-400.
101. Suzuki E. Reaction of Methanol Vapor with Silicon into Trimethoxysilane with High Selectivity / E. Suzuki, Y. Ono // Chemistry Letters. – 1990. – Vol. 19. – № 1. – P. 47-50.
102. Chigondo F. Selective Direct Synthesis of Trialkoxysilanes in a Packed Bed Flow Tubular Reactor / F. Chigondo, B. Zeelie, P. Watts // ACS Sustainable

Chemistry & Engineering. – 2016. – Vol. 4. – № 11. – P. 6237-6243.

103. Direct reaction between silicon and methanol over Cu-based catalysts: investigation of active species and regeneration of CuCl catalyst / A. Wang, M. Zhang, H. Yin [et al.] // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8. – № 34. – P. 19317-19325.

104. Selective Synthesis of Triethoxysilane and Tetraethoxysilane through Direct Reaction between Ethanol and Silicon Catalyzed by CuCl and Metallic CuO Nanoparticles in Fixed-bed Reactor / G. Su, A. Wang, M. Zhang [et al.] // Silicon. – 2022. – Vol. 14. – № 2. – P. 573-580.

105. Chang C. Formation of copper silicides from Cu(100)/Si(100) and Cu(111)/Si(111) structures / C. Chang // Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 67. – № 1. – P. 566-569.

106. Voorhoeve R. J. H. Mechanism and kinetics of the metal-catalyzed synthesis of methylchlorosilanes IV. The mechanism of the synthesis of dimethyldichlorosilane from silicon and methyl chloride / R. J. H. Voorhoeve // Journal of Catalysis. – 1965. – Vol. 4. – № 2. – P. 220-228.

107. Burgers, W. Kolster, B. H. Veer F. Diffusion in the Cu₃Si Phase of the Copper-Silicon System / F. Burgers, W. Kolster, B. H. Veer // Trans Metall Soc AIME. – 1968. – Vol. 242. – № 4. – P. 669-673.

108. Stolt L. The formation of Cu₃Si: Marker experiments / L. Stolt, F. M. D'Heurle // Thin Solid Films. – 1990. – Vol. 189. – № 2. – P. 269-274.

109. The role of stress distribution at the film/barrier interface in formation of copper silicides / A. V. Panin, A. R. Shugurov, I. V. Ivonin, Y. V. Shesterikov // Semiconductors. – 2010. – Vol. 44. – № 1. – P. 116-122.

110. Buchin E. Y. Influence of a static magnetic field on the formation of silicide phases in a Cu/Si(100) structure upon isothermal annealing / E. Y. Buchin, V. V. Naumov, S. V. Vasilyev // Semiconductors. – 2017. – Vol. 51. – № 6. – P. 812-816.

111. Stolt L. On the formation of copper-rich copper silicides / L. Stolt, F. M.

D'Heurle, J. M. E. Harper // *Thin Solid Films*. – 1991. – Vol. 200. – № 1. – P. 147-156.

112. Cahn R. W. *Binary Alloy Phase Diagrams*—Second edition. T. B. Massalski, Editor-in-Chief; H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Editors. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. December 1990. xxii, 3589 pp., 3 vol., hard- back. \$995.00 the set / R. W. Cahn // *Advanced Materials*. – 1991. – Vol. 3. – № 12. – P. 628-629.

113. Nucleation controlled reaction of Cu₃Si in the field of sharp concentration gradient / M. Ibrahim, Z. Balogh-Michels, P. Stender [et al.] // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 112. – P. 315-325.

114. Buchin E. Y. Formation of Nanoporous Copper-Silicide Films / E. Y. Buchin, V. V Naumov, S. V Vasilyev // *Semiconductors*. – 2019. – Vol. 53. – № 3. – P. 395-399.

115. Cu-Si nanoobjects prepared by CVD on Cu/Cu₅Si-substrates using various precursors (SiH₄, EtSiH₃, BuSiH₃) with added H₂ or air / M. Klementová, L. Krabáč, P. Brázda [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2017. – Vol. 465. – P. 6-11.

116. Use of the active-phase Cu₃Si alloy as superior catalyst to direct synthesis of trichlorosilane via silicon hydrochlorination / K. Su, J. Luo, Y. Ji [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2021. – Vol. 304. – № March. – P. 122591.

117. Approach to generating the right active phase in the “Direct” synthesis of trimethoxysilanes using the CuCl-Cu₂O catalyst / K. Su, Y. Ji, X. Zhou [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 544. – № January. – P. 148915.

118. Effects of CuCl Source and Content on Direct Synthesis of Triethoxysilane from Silicon and Ethanol / L. Zhang, J. Li, K. Yang [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2011. – Vols. 233-235. – P. 1534-1539.

119. Synthesis and Structural Features of Nanostructured Cuprous Chloride with

High Catalytic Activity / N. Y. Adonin, S. A. Prikhod'ko, A. Y. Shabalin [et al.] // Silicon. – 2015. – Vol. 7. – № 2. – P. 79-87.

120. Патент № 5362897А США, МПК C07F7/04. Process for Producing Trialkoxysilanes : № JP5132963А : заявл. 11.05.1993 : опубл. 08.11.1994 / Harada, K., Yamada, Y. ; заявитель Toagosei Co Ltd – 7 с.

121. Preparation and Characterization of Cuprous Chloride Catalyst for Direct Synthesis of Triethoxysilane / G. J. Wang, F. X. Zhang, G. Y. Liu, X. N. Liu // Advanced Materials Research. – 2012. – Vols. 455-456. – P. 80-86.

122. Selective Synthesis of trialkoxysilanes by reaction of metallic silicon with alcohols using Copper(I) Chloride as the catalyst / M. Okamoto, K. Yamamoto, E. Suzuki, Y. Ono // Journal of Catalysis. – 1994. – Vol. 147. – P. 15-23.

123. Kareem S. H. Catalyzed direct reaction of methanol with silicon / S. H. Kareem, F. A. ALSaady, N. A. Hikmat // Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences. – 2012. – Vol. 12. – № 1. – P. 27-32.

124. Synthesis of methoxysilanes by the reaction of metallic silicon with methanol using copper(II) acetate as the catalyst / M. Okamoto, N. Mimura, E. Suzuki, Y. Ono // Catalysis Letters. – 1995. – Vol. 33. – № 3-4. – P. 421-427.

125. Патент № 6580000В1 США, МПК C07F7/025. Process for the manufacture of alkoxy silanes and alkoxy orthosilicates: № US10/163,839 : заявл. 06.06.2002 : опубл. 17.06.2003 / Anderson, A. R., & Meyer, J. G. ; заявитель АК Research Co – 7 с.

126. Патент № 6380414В2 США, МПК C07F7/025. Freshly Precipitated CuO as Catalyst for the trialkoxysilane synthesis: опубл. 30.04.2002 / Brand A. ; заявитель BASF SE – 13 с.

127. Chemistry of the direct synthesis of methylchlorosilanes. UHV study of the chemisorbed fragments methyl and chlorine on copper silicide and their desorption pathways / D.-H. Sun, B. E. Bent, A. P. Wright, B. M. Naasz // Journal of Molecular

Catalysis A: Chemical. – 1998. – Vol. 131. – № 1-3. – P. 169-183.

128. Gordon A. D. Effects of individual promoters on the Direct Synthesis of methylchlorosilanes / A. D. Gordon, B. J. Hinch, D. R. Strongin // Journal of Catalysis. – 2009. – Vol. 266. – № 2. – P. 291-298.

129. Lewis L. N. The Use of a Fixed-Bed Reactor to Evaluate the Interactions of Catalysts and Promoters in the Methyl Chlorosilane Reaction and to Determine the Effect of Cu in the Form of the Eta Phase on This Reaction / L. N. Lewis, W. J. Ward // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2002. – Vol. 41. – № 3. – P. 397-402.

130. Banholzer W. F. Characterization of reactive areas in the direct process for the production of methylchlorosilanes / W. F. Banholzer, M. C. Burrell // Journal of Catalysis. – 1988. – Vol. 114. – № 2. – P. 259-270.

131. Thermal chemistry of CH₃ on Si/Cu(100); the role of Sn as a promoter / X. V. Zhang, D. R. Strongin, L. V. Goncharova [et al.] // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – № 41. – P. 16213-16219.

132. Патент № 4931578A США, МПК C07F7/04. Process for the Production of Trialkoxysilane: № JP62147886A : заявл. 16.06.1987 : опубл. 05.06.1990 / Ohta, Y., Yoshizako, M. ; заявитель Tama Chemicals Co Ltd, Moses Lake, Industries Inc, Moses Lake Ind Inc – 11 с.

133. Патент № 5260471A США, МПК C07F7/025. Process for Producing Trialkoxysilane: опубл. 09.11.1993 / Yamada, Y., & Harada, K. ; заявитель Toagosei Co Ltd – 6 с.

134. Патент № 2277537C1 Российская федерация, МПК C07F 7/04. Способ получения алкоксисиланов : № 2005111018/04 : заявл. 15.04.2005 : опубл. 10.06.2006, бюл. № 16 / Горшков А. С., Стороженко П. А. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии

элементоорганических соединений" (ФГУП ГНИИХТЭОС).

135. Патент № 2185384С1 Российская федерация, МПК C07F 7/04, 7/02. Способ регенерации растворителя в процессе прямого синтеза алкоксисиланов : № 2001102659/04 : заявл. 30.01.2001 : опубл. 20.07.2002/ Горшков А. С., Копылов В. М., Маркачева А. А., Поливанов А. Н. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений" (ФГУП ГНИИХТЭОС).

136. Патент № 7858818B2 США, МПК C07F7/25. Nanosized copper catalyst precursors for the direct synthesis of trialkoxysilanes: № US11/804,952 : заявл. 21.05.2007 : опубл. 28.12.2010 / Cromer, S. R., Eng, R. N., Lewis, K. M., Mereigh, A. T., O'young, C. L., & Yu, H. ; заявитель Momentive Performance Materials Inc – 24 с.

137. Патент № 7652164B2 США, МПК C07F7/04. Process for the Direct Synthesis of Trialkoxysilane: № US11/283,614 : заявл. 21.11.2005 : опубл. 26.01.210 / Lewis, K. M., Mereigh, A. T., O'young, C. L., & Cameron, R. A. ; заявитель Momentive Performance Materials Inc. – 21 с.

138. Патент № 5728858A США, МПК C07F7/25. Activation of copper-silicon slurries for the direct synthesis of trialkoxysilanes: № US08/728,228: заявл. 10.10.1996 : опубл. 17.03.1998 / Lewis, K. M., Yu, H. ; заявитель General Electric Co, Osi Specialties Holding Co – 20 с.

139. Патент № 4727173A США, МПК C07F7/25. Process for the Production of Trialkoxysilane from the Reaction of silicon metal and Alcohol: № US07/033,017 : заявл. 31.03.1987 : опубл. 23.02.1988 / Mendicino F. D. ; заявитель General Electric Co, Osi Specialties Holding Co – 7 с.

140. Патент № 2476435С1 Российская федерация, МПК C07F 7/02. Способ получения триэтоксисилана : № 2011150445/04 : заявл. 13.12.2011 : опубл. 27.02.2013 Бюл. № 6 / Монин Е. А., Стороженко П. А., Быкова И. А., Русаков

С. Л. ; заявитель и патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство Промышленности И Торговли Российской Федерации (Минпромторг России).

141. Патент № 4999446А США, МПК C07F7/02. Trimethoxysilane preparation via the methanol-silicon reaction with recycle: № US07/541,516 : заявл. 21.06.1990 : опубл. 12.03.1991 / Moody, L. G., Childress, T. E., Pitrolo, R. L., Ritscher, J. S., Leichliter, R. P. ; заявитель General Electric Co, Witco Corp, Osi Specialties Holding Co – 12 с.

142. Патент № 2468865С1 Российская федерация, МПК B01J 31/30, 35/10,23/72, B82В 3/100, B01J 37/08, 37/16, C07F 7/02. Катализатор прямого синтеза триэтоксисилана и способ его получения : № 2011142890/04 : заявл. 25.10.2011 : опубл. 10.12.2012 бюл. №34 / Пармон В. Н. , Адонин Н. Ю. , Зайковский В. И. , Просвирин И. П. , Мельгунов М. С. , Стороженко П. А. , Монин Е. А. , Быкова И. А. , Русаков С. Л. , Мартынов П. О. , Рогожин А. В.; заявитель и патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство Промышленности И Торговли Российской Федерации (Минпромторг России).

143. Патент № 7582788В2 США, МПК C07F7/025. Process for preparation of alkoхysilanes : № US11/973,239 : заявл. 05.10.2007 : опубл. 01.09.2009 / Roston, W. A., Cody, R. D., & Bowman, M. D. ; заявитель PROCHIMIE INTERNATIONAL LLC – 8 с.

144. Патент № 20080132721А1 США, МПК C07F7/025. Process for preparation of alkoхysilanes : № US11/973,239 : заявл. 05.10.2007 : опубл. 05.06.2008 / Roston, W. A., Cody, R. D., & Bowman, M. D. ; заявитель PROCHIMIE INTERNATIONAL LLC – 8 с.

145. Патент № 6727375В2 США, МПК C07F7/025. Apparatus and Process for Preparating Substantially Halogen-Free Trialkoxysilanes : № US20020188146А1 : заявл. 12.12.2002 : опубл. 27.04.2004 / Steding, F., Grund, G., Standke, B.,

Kropfgans, F., Horn, M., Frings, A. J., Monkiewicz J., Seiler C. D., Kötzsch, H. J. ;
заявитель Evonik Operations GmbH – 10 с.

146. Патент № 10570160B2 США, МПК C07F7/025. Method for the selective synthesis of trialkoxysilanes : № US20180327431A1 : заявл. 15.11.2018 : опубл. 25.05.2020 / Chigondo, F., Watts, P. ; заявитель Nelson Mandela University – 13 с.

147. Патент № 2196142C2 Российская федерация, МПК C07F 7/04, 7/02. Способ получения алкоксисиланов : № 98122442/04 : заявл. 17.12.1998 : опубл. 10.01.2003 / заявитель и патентообладатель "Ивтехим"

148. Патент № 6410771B1 США, МПК C07F7/025. Fluorinated copper salts as catalysts for the synthesis of trialkoxysilanes : № US20020022735A1: заявл. 21.02.2002 : опубл. 25.06.2002 / Brand A. ; заявитель BASF SE – 6 с.

149. Патент № 2235726C1 Российская федерация, МПК C07F 7/18, 7/04. Способ получения алкоксисиланов : № 2003115751/04 : заявл. 28.05.2003 : опубл. 10.09.2004 / Горшков А. С., Маркачева А. А., Стороженко П. А. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений".

150. Патент № 6166237A США, МПК B01D19/0404. Removal of Dissolved Silicates from Alcohol-Silicon Direct Synthesis Solvents : № US09/374,403 : заявл. 13.08.1999 : опубл. 26.12.2000 / Simandan, T. L., & Mendicino, F. D. ; заявитель General Electric Co – 8 с.

151. Исследование реакций «прямого синтеза» алкоксисиланов и органоалкоксисиланов из кремния, спиртов и эфиров методами квантовой химии / С. П. Князев, А. Д. Кирилин, Е. А. Чернышов, П. А. Стороженко // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4. – № 6. – С. 76-83.

152. Slurry Phase Reaction of Elemental Silicon with Methanol in the Presence of

Copper: Direct Synthesis of Trimethoxysilane / J. S. Han, J. H. Cho, M. E. Lee, B. R. Yoo // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2009. – Vol. 30. – № 3. – P. 683-686.

153. Mechanochemical Synthesis of Catalytic Materials / A. P. Amrute, J. De Bellis, M. Felderhoff, F. Schüth // *Chemistry – A European Journal*. – 2021. – Vol. 27. – № 23. – P. 6819-6847.

154. Ardila-Fierro K. J. Sustainability Assessment of Mechanochemistry by Using the Twelve Principles of Green Chemistry / K. J. Ardila-Fierro, J. G. Hernández // *ChemSusChem*. – 2021. – Vol. 14. – № 10. – P. 2145-2162.

155. Mechanochemical Synthesis of Catalytic Materials / A. P. Amrute, J. De Bellis, M. Felderhoff, F. Schüth // *Chemistry – A European Journal*. – 2021. – Vol. 27. – № 23. – P. 6819-6847.

156. Tan D. Mechanochemistry for Organic Chemists: An Update / D. Tan, T. Friščić // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – Vol. 2018. – № 1. – P. 18-33.

157. Andersen J. Mechanochemistry and organic synthesis: From mystical to practical / J. Andersen, J. Mack // *Green Chemistry*. – 2018. – Vol. 20. – № 7. – P. 1435-1443.

158. Howard J. L. Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: What can it offer? / J. L. Howard, Q. Cao, D. L. Browne // *Chemical Science*. – 2018. – Vol. 9. – № 12. – P. 3080-3094.

159. Achar T. K. Mechanochemical synthesis of small organic molecules / T. K. Achar, A. Bose, P. Mal // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 13. – № November. – P. 1907-1931.

160. Mechanochemistry: A force in disguise and conditional effects towards chemical reactions / S. Mateti, M. Mathesh, Z. Liu [et al.] // *Chemical*

Communications. – 2021. – Vol. 57. – № 9. – P. 1080-1092.

161. Маркачева А. А. Разработка технологии синтеза этоксисиланов взаимодействием кремния с этиловым спиртом : 02.00.08 «Химия элементоорганических соединений» / Маркачева Анна Александровна; ГНИИХТЭОС. – Москва, 2003. – 114 с. - Библиогр.: с. 107-114.

162. Near-Room-Temperature Synthesis of Alkoxysilanes and H_2 via Mechanochemical Ball Milling / Y. Miura, T. Kashiwagi, T. Fukuda [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2022. – Vol. 10. – № 49. – P. 16159-16168.

163. Suzuki E. A kinetic study on the copper-catalyzed reaction of silicon with methanol into trimethoxysilane / E. Suzuki, M. Okamoto, Y. Ono // Chem. Lett. – 1991. – Vol. 20. – № 2. – P. 199-202.

164. Heaven M. W. Reaction Pathways of Singlet Silylene and Singlet Germylene with Water, Methanol, Ethanol, Dimethyl Ether, and Trifluoromethanol: An ab Initio Molecular Orbital Study / M. W. Heaven, G. F. Metha, M. A. Buntine // The Journal of Physical Chemistry A. – 2001. – Vol. 105. – № 7. – P. 1185-1196.

165. Alexander U. N. Pressure and temperature dependence of the gas-phase reaction of silylene with dimethyl ether / U. N. Alexander, K. D. King, W. D. Lawrance // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2001. – Vol. 3. – № 15. – P. 3085-3094.

166. Time-Resolved Gas-Phase Kinetic, Quantum Chemical and RRKM Studies of Reactions of Silylene with Cyclic Ethers / R. Becerra, J. P. Cannady, O. Goulder, R. Walsh // The Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – Vol. 114. – № 2. – P. 784-793.

167. Apeloig Y. On the possible formation of Si=O, Si=S, and Si=Se double bonds via the reaction of silylenes with oxirane, thiirane, and selenirane, respectively. An ab initio theoretical study / Y. Apeloig, S. Sklenak // Canadian Journal of Chemistry. – 2000. – Vol. 78. – № 11. – P. 1496-1510.

168. Fast kinetics study of the reactions of transient silylenes with alcohols. Direct detection of silylene-alcohol complexes in solution / W. J. Leigh, S. S. Kostina, A. Bhattacharya, A. G. Moiseev // *Organometallics*. – 2010. – Vol. 29. – № 3. – P. 662-670.
169. Патент № 4778910А США, МПК C07F7/188. Method of making alkylalkoxysilanes : № US07/133,131: заявл. 14.12.1987 : опубл. 18.10.1988 / Stoffer, J. O., Montle, J. F., & Somasivi, N. L. ; заявитель Lorata Research and Development Corp – 5 с.
170. Патент № 4323690А США, МПК C07F7/02. Method of making silicate esters : № US06/255,479 : заявл. 20.04.1981 : опубл. 06.04.1982 / Montle, J. F., Markowski, H. J., Lodewyck, P. D., & Schneider III, D. F. ; заявитель Carboline Co – 5 с.
171. Патент № 4487949А США, МПК C07F7/04. Process for the preparation of alkyl silicates : № US06/554,292 : заявл. 22.11.1983 : опубл. 11.12.1984 / Mallon C. B. ; заявитель Union Carbide Corp – 4 с.
172. Патент № 4447632А США, МПК C07F7/04. Process for production of alkyl silicates from silicon metal : № US06/485,822 : заявл. 18.04.1983 : опубл. 08.05.1984 / Mallon C. B. ; заявитель Akzo NV – 3 с.
173. Krylova I. V. Reaction of silicon with alcohols in autoclave / I. V Krylova, M. P. Egorov, O. M. Nefedov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2017. – Vol. 66. – № 2. – P. 260-266.
174. Silicone Dispersions / T. Turap, T. B. Merupakan, T. B. Lebih, T. D. Turap; ed. Y. Liu. – CRC Press Taylor & Francis Group, 2017.
175. Khadzhiev S. N. Mechanism of olefin synthesis from methanol and dimethyl ether over zeolite catalysts: A review / S. N. Khadzhiev, M. V. Magomedova, E. G. Peresyphkina // *Petroleum Chemistry*. – 2014. – Vol. 54. – № 4. – P. 245-269.
176. Conversion of Oxygenates to Aromatic Hydrocarbons on a Commercial

Zeolite Catalyst: Comparison of Ethanol and Dimethyl Ether / K. B. Golubev, S. P. Bedenko, A. D. Budnyak [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – Vol. 92. – № 7. – P. 918-923.

177. Zhan E. Dimethyl ether carbonylation over zeolites / E. Zhan, Z. Xiong, W. Shen // Journal of Energy Chemistry. – 2019. – Vol. 36. – P. 51-63.

178. Volnina E. A. Catalytic chemistry of dimethyl ether (review) / E. A. Volnina, M. A. Kipnis, S. N. Khadzhiev // Petroleum Chemistry. – 2017. – Vol. 57. – № 5. – P. 353-373.

179. Патент № 2459539А США, МПК C07F7/16. Preparation of alkyl-substituted halogenosilanes : № US749875A : заявл. 22.05.1947 : опубл. 18.01.1949 / Rochow, E. G. ; заявитель General Electric Co – 3 с.

180. New Data on the Compositions of Intermediate Compounds in the Direct Synthesis of Chloroorganosilanes / R. A. Turetskaya, N. T. Ivanova, N. S. Fel'dshteyn, Y. A. Chernyshev // Russian Journal of General Chemistry. – 1974. – Vol. 44. – P. 2802.

181. Патент № 4593114А США, МПК C07F7/16. Direct process for preparing dimethylsiloxanes : № US06/739,124 : заявл. 29.05.1985 : опубл. 03.06.1986 / Lewis, K. M., Kanner, B. ; заявитель General Electric Co, Witco Corp, Osi Specialties Holding Co – 8 с.

182. Zuckerman J. J. The Reaction of Ethers with Silicon / J. J. Zuckerman. – United States Department of Commerce, Office of Technical Services, PB Report, P.101, 1960. – 101 p.

183. Патент № 7645894В2 США, МПК C07F7/0874. Direct Process for Making Cyclic Dimethylsiloxane Oligomers : № US11/649,193 : заявл. 03.01.2007 : опубл. 12.01.2010 / Kanner, B. – 23 с.

184. Патент № 2637738А США, МПК C07F7/0801. Reaction of silanes with aliphatic unsaturated compounds : № US116405A : заявл. 17.09.1949 : опубл.

05.05.1953 / Wagner G. H. ; заявитель Union Carbide Corp – 4 с.

185. Патент № 3505379А США, МПК C07F7/1976. Production of Organosilanes : № US116405А : опубл. 07.04.1970 / Bonitz E. ; заявитель BASF SE – 6 с.

186. Патент № 11319335В2 США, МПК C07F7/188. Method for preparing hydrocarbylhydrocarbyloxysilanes : № US17/261,594 : заявл. 21.08.2019 : опубл. 03.05.2022 / Roberts, J., Katsoulis, D. ; заявитель Dow Silicones Corp – 8 с.

187. Aricò F. Dimethyl carbonate as a modern green reagent and solvent / F. Aricò, P. Tundo // Russian Chemical Reviews. – 2010. – Vol. 79. – № 6. – P. 479-489.

188. Tundo P. The reactions of dimethyl carbonate and its derivatives / P. Tundo, M. Musolino, F. Aricò // Green Chemistry. – 2018. – Vol. 20. – № 1. – P. 28-85.

189. Патент № 11168098В2 США, МПК C07F7/188. Method for preparing alkylalkoxysilanes : № US17/261,592 : заявл. 21.08.2019 : опубл. 09.11.2021 / Roberts, J., Pushkarev, V., & Katsoulis, D. ; заявитель Dow Silicones Corp – 8 с.

190. Dimethyl Carbonate Market Size, Industry Share & Trends – 2032. – Market and Markets : Dimethyl Carbonate Market Size, Industry Share & Trends – 2032, 2023. – URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/dimethyl-carbonate-market-24544228.html> (date accessed: 28.12.2022). – Text : electronic.

191. Диметилкарбонат. Свидетельство о государственной регистрации. – Диметилкарбонат. Свидетельство о государственной регистрации : Реестр СГР, 2023.

192. Recent progress in phosgene-free methods for synthesis of dimethyl carbonate / W. Peng, N. Zhao, F. Xiao [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 2011. – Vol. 84. – № 3. – P. 603-620.

193. Buysch H.-J. Carbonic Esters / H.-J. Buysch // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Weinheim, Germany : Wiley, 2000. – P. 556.

194. Review for the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate / B. A. V. Santos, V. M. T. M. Silva, J. M. Loureiro, A. E. Rodrigues // *ChemBioEng Reviews*. – 2014. – Vol. 1. – № 5. – P. 214-229.
195. Kohli K. Dimethyl Carbonate : Review of Synthesis Routes and Catalysts Used / K. Kohli, B. K. Sharma, C. B. Panchal // *Energies*. – 2022. – Vol. 15. – № 14. – P. 5133.
196. Ono Y. Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block / Y. Ono // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 155. – № 2. – P. 133-166.
197. Recent progress in dimethyl carbonate synthesis using different feedstock and techniques in the presence of heterogeneous catalysts / P. Kumar, V. C. Srivastava, U. L. Štangar [et al.] // *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 63. – № 3. – P. 363-421.
198. Vapor–Liquid Equilibrium Data of the Binary Systems in Oxidative Carbonylation of Dimethyl Ether Synthesizing Dimethyl Carbonate / L. Hongling, Z. Rongjiao, T. Yiling [et al.] // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2008. – Vol. 53. – № 9. – P. 2095-2100.
199. Lacroix J. F. A thermodynamic resolution of dimethyl carbonate decarboxylation and the first example of its reversibility: Dimethyl ether carboxylation / J. F. Lacroix, A. Soldera, J. M. Lavoie // *Journal of CO2 Utilization*. – 2014. – Vol. 7. – P. 46-50.
200. Bahmanpour A. M. Formaldehyde production via hydrogenation of carbon monoxide in the aqueous phase / A. M. Bahmanpour, A. Hoadley, A. Tanksale // *Green Chemistry*. – 2015. – Vol. 17. – № 6. – P. 3500-3507.
201. Hydrogenation of Carbon Monoxide into Formaldehyde in Liquid Media / A. M. Bahmanpour, A. Hoadley, S. H. Mushrif, A. Tanksale // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2016. – Vol. 4. – № 7. – P. 3970-3977.

202. Bae C. Alternative fuels for internal combustion engines / C. Bae, J. Kim // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2017. – Vol. 36. – № 3. – P. 3389-3413.
203. Olah G. A. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons / G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash // *Journal of Organic Chemistry*. – 2009. – Vol. 74. – № 2. – P. 487-498.
204. Mondal U. Perspective of dimethyl ether as fuel: Part I. Catalysis / U. Mondal, G. D. Yadav // *Journal of CO2 Utilization*. – 2019. – Vol. 32. – № February 2019. – P. 299-320.
205. Mondal U. Perspective of dimethyl ether as fuel: Part II- analysis of reactor systems and industrial processes / U. Mondal, G. D. Yadav // *Journal of CO2 Utilization*. – 2019. – Vol. 32. – № April. – P. 321-338.
206. Leonzio G. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation / G. Leonzio // *Journal of CO2 Utilization*. – 2018. – Vol. 27. – № August. – P. 326-354.
207. Dimethyl ether as circular hydrogen carrier: Catalytic aspects of hydrogenation/dehydrogenation steps / E. Catizzzone, C. Freda, G. Braccio [et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. – 2021. – Vol. 58. – P. 55-77.
208. Lipids extracted from several species of natural blue-green microalgae by dimethyl ether: Extraction yield and properties / H. Kanda, P. Li, T. Ikehara, M. Yasumoto-Hirose // *Fuel*. – 2012. – Vol. 95. – P. 88-92.
209. Extraction of carotenoids and lipids from algae by supercritical CO2 and subcritical dimethyl ether / M. Goto, H. Kanda, Wahyudiono, S. Machmudah // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – Vol. 96. – P. 245-251.
210. Pilot Test of Olefin Synthesis from Dimethyl Ether in a Synthesis Gas Atmosphere / M. V. Magomedova, M. I. Afokin, A. V. Starozhitskaya, E. G. Galanova // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2021. – Vol. 60. –

№ 12. – P. 4602-4609.

211. Dimethyl ether-to-olefins over aluminum rich ZSM-5: The role of Ca and La as modifiers / I. A. Bakare, O. Muraza, M. A. Sanhoob [et al.] // *Fuel*. – 2018. – Vol. 211. – P. 18-26.

212. Mechanochemical Approach to Preparation of MFI Zeolites Substituted Isomorphously by Both Al and Fe as Durable Catalysts for the Dimethyl Ether to Olefin Reaction / M. Yabushita, H. Kobayashi, R. Osuga [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2021. – Vol. 60. – № 5. – P. 2079-2088.

213. Halloysite as a Zeolite Catalyst Component for Converting Dimethyl Ether Into Hydrocarbons / M. I. Afokin, E. M. Smirnova, A. V. Starozhitskaya [et al.] // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2020. – Vol. 55. – № 6. – P. 682-688.

214. Primary and secondary reactions in the synthesis of hydrocarbons from dimethyl ether over a Pd-Zn-HZSM-5/Al₂O₃ catalyst / A. L. Maximov, M. V. Magomedova, E. G. Galanova [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2020. – Vol. 199. – P. 106281.

215. Conversion of dimethyl ether to liquid hydrocarbons over Zn-isomorphously substituted HZSM-5 / L. N. Vosmerikova, Z. M. Matieva, Y. M. Snatenkova [et al.] // *Fuel*. – 2022. – Vol. 320. – P. 123959.

216. Liu H. Structure and support effects on the selective oxidation of dimethyl ether to formaldehyde catalyzed by MoO_x domains / H. Liu, P. Cheung, E. Iglesia // *Journal of Catalysis*. – 2003. – Vol. 217. – № 1. – P. 222-232.

217. Peláez R. Synthesis of formaldehyde from dimethyl ether on alumina-supported molybdenum oxide catalyst / R. Peláez, P. Marín, S. Ordóñez // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – Vol. 527. – P. 137-145.

218. Synthesis of ethanol via a reaction of dimethyl ether with CO₂ and H₂ / Q. Qian, M. Cui, J. Zhang [et al.] // *Green Chemistry*. – 2018. – Vol. 20. – № 1. –

P. 206-213.

219. Design of a Production Process for Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Dimethyl Ether and Trioxane / C. F. Breitzkreuz, N. Schmitz, E. Ströfer [et al.] // *Chemie-Ingenieur-Technik*. – 2018. – Vol. 90. – № 10. – P. 1489-1496.

220. Heterogeneously catalyzed synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethyl ether and trioxane / P. Haltenort, K. Hackbarth, D. Oestreich [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2018. – Vol. 109. – № 2017. – P. 80-84.

221. Wang W. Reactivity of Surface Alkoxy Species on Acidic Zeolite Catalysts / W. Wang, M. Hunger // *Accounts of Chemical Research*. – 2008. – Vol. 41. – № 8. – P. 895-904.

222. Kalck P. Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid / P. Kalck, C. Le Berre, P. Serp // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2020. – Vol. 402. – P. 213078.

223. Carbonylation and homologation of dimethyl ether in the presence of ruthenium catalysts / G. Braca, L. Paladini, G. Sbrana [et al.] // *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*. – 1981. – Vol. 20. – № 1. – P. 115-122.

224. Vapor phase carbonylation of dimethyl ether and methyl acetate with nickel-active carbon catalysts / T. Shikada, K. Fujimoto, M. Miyauchi, H. Tomikaga // *Applied Catalysis*. – 1983. – Vol. 7. – P. 361-368.

225. Shikada T. Vapor-Phase Carbonylation of Dimethyl Ether and Methyl Acetate with Supported Transition Metal Catalysts / T. Shikada, K. Fujimoto, H. Tominaga // *Industrial chemicals via C1 processes*. – Washington DC : American Chemical Society, 1987. – P. 176-188.

226. Bagno A. Chemistry in superacids. 8. Superacid-catalyzed carbonylation of methane, methyl halides, methyl alcohol, and dimethyl ether to methyl acetate and acetic acid / A. Bagno, J. Bukala, G. A. Olah // *The Journal of Organic Chemistry*.

– 1990. – Vol. 55. – № 14. – P. 4284-4289.

227. Vapor Phase Carbonylation of Methyl Acetate, Methanol, and Dimethyl Ether With Molybdenum-Active Carbon Catalyst / T. Shikada, H. Yagita, K. Fujimoto, H. Tominaga // Chemistry Letters. – 1985. – Vol. 14. – № 4. – P. 547-550.

228. Wegman R. W. Vapour phase carbonylation of methanol or dimethyl ether with metal-ion exchanged heteropoly acid catalysts / R. W. Wegman // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1994. – № 8. – P. 947.

229. Heterogeneous catalysts for halide-free carbonylation of dimethyl ether / G. G. Volkova, L. M. Plyasova, A. N. Salanov [et al.] // Catalysis Letters. – 2002. – Vol. 80. – № 3-4. – P. 175-179.

230. Sardesai A. Synthesis of methyl acetate from dimethyl ether using group VIII metal salts of phosphotungstic acid / A. Sardesai, S. Lee, T. Tartamella // Energy Sources. – 2002. – Vol. 24. – № 4. – P. 301-317.

231. Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites / P. Cheung, A. Bhan, G. J. Sunley, E. Iglesia // Angewandte Chemie - International Edition. – 2006. – Vol. 45. – № 10. – P. 1617-1620.

232. Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbonylation catalyzed by acidic zeolites / P. Cheung, A. Bhan, G. J. Sunley [et al.] // Journal of Catalysis. – 2007. – Vol. 245. – № 1. – P. 110-123.

233. Specific zone within 8-membered ring channel as catalytic center for carbonylation of dimethyl ether and methanol over FER zeolite / P. Feng, G. Zhang, X. Chen [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2018. – Vol. 557. – P. 119-124.

234. Патент № 2417228C1 Российская федерация, МПК C07F7/04. Способ получения алкоксисиланов : № 2009136940/04 : заявл. 07.10.2009 : опубл. 27.04.2011 Бюл. № 12 / Завин Б. Г., Котов В. М., Пряхина Т. А. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук.

235. Avvakumov E. G. Mechanochemical Synthesis as a Method for the Preparation of Nanodisperse Particles of Oxide Materials / E. G. Avvakumov, L. G. Karakchiev // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2004. – Vol. 12. – № 2. – P. 287-291.

236. Членов В. А. Виброкипящий Слой / В. А. Членов, Н. В. Михайлов; под редакцией С. С. Забродский. – Наука, Москва, 1972. – 340 с.

237. Chistovalov S. M. Designing of Multifunctional Equipment for Small-Tonnage Chemistry / S. M. Chistovalov, N. M. Chistovalova, E. Y. Baranova // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2014. – Vol. 50. – № 3-4. – P. 220-224.

238. Chistovalov S. M. Construction of multifunctional vibration apparatuses for low-tonnage chemical engineering processes / S. M. Chistovalov, A. N. Chernov // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 1996. – Vol. 32. – № 3. – P. 243-245.

239. Cook T. L. Scratching the catalytic surface of mechanochemistry: a multi-component CuAAC reaction using a copper reaction vial / T. L. Cook, J. A. Walker, J. Mack // *Green Chemistry*. – 2013. – Vol. 15. – № 3. – P. 617.

240. An Inexpensive and Recyclable Silver-Foil Catalyst for the Cyclopropanation of Alkenes with Diazoacetates under Mechanochemical Conditions / L. Chen, M. O. Bovee, B. E. Lemma [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Vol. 54. – № 38. – P. 11084-11087.

241. Nickel Catalysis in a High Speed Ball Mill: A Recyclable Mechanochemical Method for Producing Substituted Cyclooctatetraene Compounds / R. A. Haley, A. R. Zellner, J. A. Krause [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2016. – Vol. 4. – № 5. – P. 2464-2469.

242. Role of metallic promoters in the direct synthesis of methylchlorosilanes / L. D. Gasper-Galvin, D. M. Sevenich, H. B. Friedrich, D. G. Rethwisch // *Journal of Catalysis*. – 1991. – Vol. 128. – № 2. – P. 468-478.

243. Comparison of Effectiveness of Various Approaches to Direct Synthesis of Alkoxysilanes / M. N. Temnikov, A. S. Zhiltsov, V. M. Kotov [et al.] // *Silicon*. – 2015. – Vol. 7. – № 2. – P. 69-78.
244. Interface Effects for Cu, CuO, and Cu₂O Deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ Catalysts / J. P. Espinós, J. Morales, A. Barranco [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – Vol. 106. – № 27. – P. 6921-6929.
245. Surface chemistry of a Cu(I) beta-diketonate precursor and the atomic layer deposition of Cu₂O on SiO₂ studied by x-ray photoelectron spectroscopy / D. Dhakal, T. Waechtler, S. E. Schulz [et al.] // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2014. – Vol. 32. – № 4. – P. 041505.
246. Direct synthesis of alkoxysilanes: current state, challenges and prospects / M. N. Temnikov, I. N. Krizhanovskiy, A. A. Anisimov [et al.] // *Russian Chemical Reviews*. – 2023. – Vol. 92. – № 7. – P. RCR5081.
247. Grigorieva T. F. Mechanochemical synthesis of intermetallic compounds / T. F. Grigorieva, A. P. Barinova, N. Z. Lyakhov // *Russian Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 70. – № 1. – P. 45-63.
248. The Effect of Addition of Some Metals to Silicon-Copper Alloys on Their Activity in Reaction with Methyl Chloride / I. V. Trofimova, N. P. Lobusevich, S. A. Golubtsov, A. K. Andrianov // *Journal of General Chemistry*. – 1962. – Vol. 32. – P. 835-841.
249. Tojo G., Fernández M. Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones. — First Edition. — New York: Springer, 2006.
250. Ребиндер П.А. О природе трения твердых тел / под ред. А. Ю. Ишлинский. Науч. совет по трению и смазкам АН СССР. Ин-т механики металлополимерных систем АН БССР. - Минск : Наука и техника, 1971. - 472 с.

251. Harikumar K. R. X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigations of Cu–Ni, Au–Ag, Ni–Pd, and Cu–Pd Bimetallic Clusters / K. R. Harikumar, S. Ghosh, C. N. R. Rao // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1997. – Vol. 101. – № 4. – P. 536-540.
252. Powell C. J. Practical guide for inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, mean escape depths, and information depths in x-ray photoelectron spectroscopy / C. J. Powell // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2020. – Vol. 38. – № 2. – P. 023209.
253. Stolt L. On the formation of copper-rich copper silicides / L. Stolt, F. M. D’Heurle, J. M. E. Harper // *Thin Solid Films*. – 1991. – Vol. 200. – № 1. – P. 147-156.
254. Direct synthesis of tetraalkoxysilanes in a high-pressure mechanochemical reactor / I. N. Krizhanovskiy, M. N. Temnikov, A. A. Anisimov [et al.] // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2022. – Vol. 7. – № 3. – P. 769-780.
255. Banholzer W. F. Characterization of reactive areas in the direct process for the production of methylchlorosilanes / W. F. Banholzer, M. C. Burrell // *Journal of Catalysis*. – 1988. – Vol. 114. – № 2. – P. 259-270.
256. Study of the Effect of Zn, Sn, and Pb Additives on the Direct Mechanochemical Synthesis of Tetramethoxysilane in the Presence of CuCl and CuO Catalysts / I. N. Kryzhanovskii, M. N. Temnikov, A. A. Anisimov [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2024. – Vol. 63. – № 5. – P. 2153-2166.
257. Single-atom Sn-Zn pairs in CuO catalyst promote dimethyldichlorosilane synthesis / Q. Shi, Y. Ji, W. Chen [et al.] // *National Science Review*. – 2020. – Vol. 7. – № 3. – P. 600-608.
258. Mechanochemistry – a new powerful green approach to direct synthesis of alkoxysilanes / M. Temnikov, A. Anisimov, P. Zhemchugov [et al.] // *Green*

Chemistry. – 2018. – Vol. 20. – P. 1962-1969.

259. The decomposition of dimethyl carbonate over carbon supported Cu catalysts / G. Merza, B. László, A. Oszkó [et al.] // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2016. – Vol. 117. – № 2. – P. 623-638.

260. From silicon to silicones without dimethyldichlorosilane: direct green mechanochemical synthesis of methylmethoxysilanes from silicon and dimethyl ether / I. N. Kryzhanovskii, M. N. Temnikov, A. A. Anisimov [et al.] // Green Chemistry. – 2024. – Vol. 26. – № 11. – P. 6656-6665.

261. Mechanochemistry – a new powerful green approach to the direct synthesis of alkoxysilanes / M. N. Temnikov, A. A. Anisimov, P. V. Zhemchugov [et al.] // Green Chemistry. – 2018. – Vol. 20. – № 9. – P. 1962-1969.

262. Mechanochemical Method and Equipment Design for Obtaining Alcoxysilanes / S. M. Chistovalov, V. M. Kotov, A. A. Anisimov [et al.] // Chemical and Petroleum Engineering. – 2019. – Vol. 54. – № 9-10. – P. 703-707.

263. On the surface segregation of silicon in Cu₃Si / Y. Samson, J. L. Rousset, G. Bergeret [et al.] // Applied Surface Science. – 1993. – Vol. 72. – № 4. – P. 373-379.

264. Weber E. R. Transition metals in silicon / E. R. Weber // Applied Physics A Solids and Surfaces. – 1983. – Vol. 30. – № 1. – P. 1-22.

265. XPS structural data, and correlation with Mössbauer spectra for tin-organic compounds: Adducts of {RnSnCl_{4-n}} with 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane / C. Furlani, G. Mattogno, G. Polzonetti [et al.] // Inorganica Chimica Acta. – 1982. – Vol. 59. – P. 121-124.

266. Чернышов Е. А. Химия элементоорганических мономеров и полимеров / Е. А. Чернышов, В. Н. Таланов. – КолосС. – Москва, 2011. – 439 с.

267. Business analyt iq : Dimethyl Ether price index : сайт. – 2023 – URL: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/dimethyl-ether-price-index/> (дата обращения 15.02.2023). – Режим доступна: для незарегистр.

Пользователей. – Текст электронный.

268. Business analyt iq : Chloromethane Price index : сайт. – 2023 – URL: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/chloromethane-price-index/> (дата обращения 15.02.2023). – Режим доступа: для незарегистр. Пользователей. – Текст электронный.

269. Gordon A. D. Effects of Multiple Promotion of the Direct Synthesis Contact Mass with P, Zn, and Sn on the Synthesis of Methylchlorosilanes / A. D. Gordon, B. J. Hinch, D. R. Strongin // *Catalysis Letters*. – 2009. – Vol. 133. – № 1-2. – P. 14-22.

270. Effect of low aluminum silicon on the direct process / J. M. Bablin, A. C. Crawford, D. C. DeMoulied, L. N. Lewis // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2003. – Vol. 42. – № 15. – P. 3555-3565.

271. Mechanochemical method of producing triethoxysilane / M. N. Temnikov, A. A. Anisimov, S. M. Chistovalov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2019. – Vol. 68. – № 2. – P. 270-274.

272. Воронков М. Г. Силоксановая связь / М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский. – Новосибирск : Наука, 1976. – 413 с.

273. ^{29}Si and ^{13}C -NMR spectra of non-geminal divinylhexamethylcyclotetrasiloxanes / J. Souček, G. Engelhardt, K. Stránský, J. Schraml // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. – 1976. – Vol. 41. – № 1. – P. 234-238.

274. Kurfürst M. Geminal ^2J (^{29}Si -O- ^{29}Si) couplings in oligosiloxanes and their relation to direct ^1J (^{29}Si - ^{13}C) couplings / M. Kurfürst, V. Blechta, J. Schraml // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2011. – Vol. 49. – № 8. – P. 492-501.

275. Wrackmeyer B. Applications of ^{29}Si NMR Parameters / B. Wrackmeyer // *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. – 2006. – Vol. 57. – P. 1-49.

276. Rubinsztajn S. Formation of siloxane bonds via new condensation process / S. Rubinsztajn, J. A. Cella // Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry). – 2004. – Vol. 227. – P. U452-U452.
277. First-principles study of copper contamination in silicon semiconductor / P. Chen, Y. Li, F. Qin [et al.] // Surfaces and Interfaces. – 2022. – Vol. 31. – P. 102084.
278. Gordon A. J. The Chemist's Companion / A. J. Gordon, R. A. Ford. – Wiley-Inte. – Wiley-Inte, 1972. – 560 p.
279. Target-oriented analysis of gaseous, liquid and solid chemical systems by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy and electron microscopy / V. V Kachala, L. L. Khemchyan, A. S. Kashin [et al.] // Russian Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 82. – № 7. – P. 648-685.
280. Kashin A. A SEM study of nanosized metal films and metal nanoparticles obtained by magnetron sputtering / A. Kashin, V. Ananikov // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – Vol. 60. – № 12. – P. 2602-2607.