

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации 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).

Официальные Кукушкин Вадим Юрьевич

оппоненты: академик РАН, доктор химических наук, профессор кафедры физической органической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург.

Сидоров Алексей Анатольевич

доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва.

Зайцев Кирилл Владимирович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», г. Москва.

Ведущая

организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск.

Защита диссертации состоится «27» ноября 2025 года в 11 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению ученой степени доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН и на официальном сайте Института: <https://ineos.ac.ru>.

Автореферат разослан «...» 2025 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.161.01

Кандидат химических наук

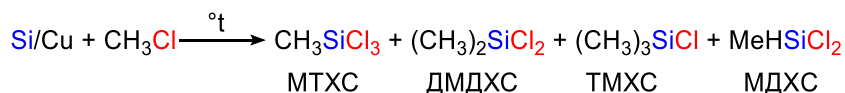
В.А. Ольшевская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования 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. 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». 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.

С тех пор промышленное производство силиконов развивалось устойчиво и непрерывно. Первые способы производства силиконов основывались на реакции Гриньяра, однако вскоре Е. Rochow 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). 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. На специализированных предприятиях ПДМС получают на основе ДМДХС. Это позволяет создать практически безотходное производство, в котором ДМДХС сразу же поступает на стадию гидролиза. 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).

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

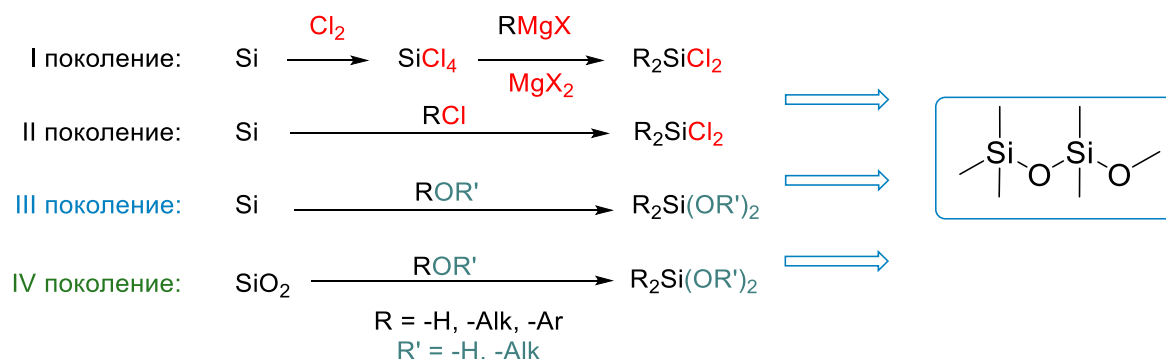


Рисунок 1. Схема технологических поколений производства силиконов [Бесхлорная химия силиконов – дорога в будущее. – под ред. А.М. Музафарова, – Москва: “Перо”, 2018. – 307 стр.].

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 органохлорсиланов 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 стало доминирующим на всех производственных площадках во множестве вариаций. 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, 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.

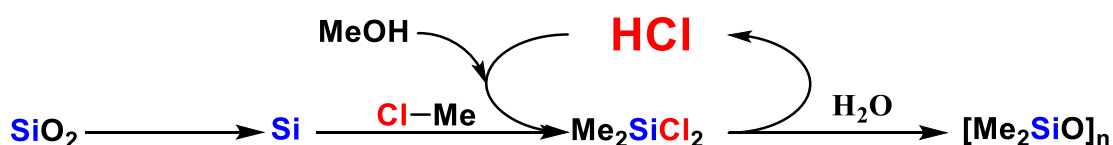


Рисунок 2. «Хлорный цикл» технологии второго поколения.

«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, сопоставимыми по масштабу с применением фосгена в период первой мировой войны.

Другие недостатки ПСХ – экономические. Процессы с большим количеством вредных отходов и реагентов требуют сложных технологических линий с множеством рециклов и других нетривиальных 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 силосанов 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. Утилизировать отработанные КМ также нужно на месте по причине их высокой взрывоопасности. 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 °С, 66 °С, и 57 °С, соответственно. Разделить такую смесь очень сложно. Для этого применяют несколько последовательно соединенных ректификационных колонн высотой более 50 м. Очевидно, что обслуживание таких колонн дорого, а энергозатратность велика.

Решением описанных выше проблем может стать использование алкоксисиланов вместо хлорсиланов. Е. Rochow 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 °С, 3 – 57 °С). Благодаря этим особенностям такой подход можно смело отнести к технологиям следующего 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. 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, 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. 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 SiO₂. Несмотря на то, что получить оргоалкоксисиланы таким способом пока не удалось, есть отдельные примеры синтеза тетраалкоксисиланов из силикагеля, золы рисовой шелухи и некоторых минералов. Кроме того, данный подход может лечь в основу переработки силиконовых отходов.

Важно отметить, что весь технологический интерфейс для перехода на третье поколение уже создан. Бесхлорная химия, основанная на оргоалкоксисиланах, уже функционирует и очень эффективно используется, ознаменовав собой новый уровень управления свойствами материалов [Бесхлорная химия силиконов – дорога в будущее. – под ред. А.М. Музафарова, – Москва: “Перо”, 2018. – 307 стр.]. Кроме того, в ряде реакций и процессов достойной альтернативы алкоксисиланам нет (например, в реакции Пирса-Рубинштейна и золь-гель процессе). Нельзя не отметить и технологии на основе алкоксисиланов, которые были реализованы в СССР. В промышленных масштабах были осуществлены процессы получения фенилсилсесквиоксановой смолы Ф-9 и полидиэтилсилоксанов (ПЭС). 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 диорганодилкоксисилану.

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 алкоксисиланов (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 тон 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. 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 кремнийорганических 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 2012 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 РФФИ 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 РФФИ 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 303 страницы состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Работа содержит 38 таблиц, 110 рисунков и 32 схемы. Список литературы включает 280 наименований.

Благодарность. Автор выражает искреннюю благодарность академику РАН Музафарову А.М., Чистовалову С.М., а также сотрудникам лаборатории кремнийорганических соединений № 304 (ИНЭОС РАН).

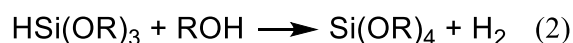
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Прямой синтез три- и тетраалкоксисиланов

1.1. Сравнение методов проведения ПСА

Прямой синтез три- и тетраалкоксисиланов (Схема 2) – комплексный процесс, зависящий от множества факторов (тип и способ подготовки исходных реагентов, тип реактора, технологический режим). Поэтому в первую очередь нами был проведен ряд сравнительных экспериментов для определения 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 для получения три- и тетраалкоксисиланов – прекурсоров для целого ряда кремнийорганических мономеров. Кроме того, данная работа стала отправной точкой для разработки подхода к прямому синтезу органоалкоксисиланов.

Схема 2



Существует два основных способа проведения прямого синтеза: в системе газ-твердое тело (газофазный или ГФ) и в среде высокотемпературного теплоносителя (жидкофазный или ЖФ). Сравнительные эксперименты проводились в соответствующих реакторах, представленных на Рисунке 3.

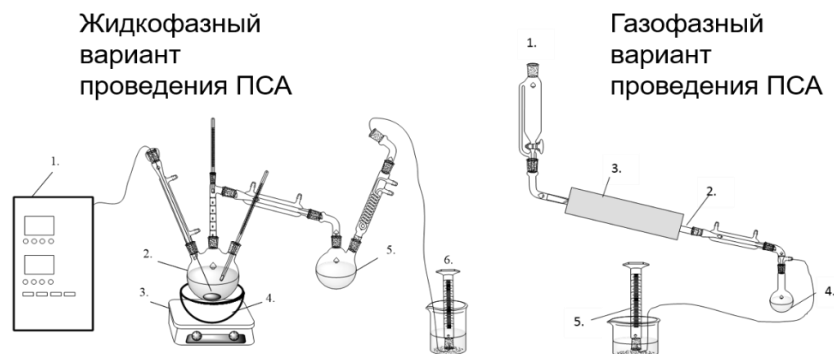


Рисунок 3. Схемы установок для жидкофазного (слева) и газофазного (справа) подхода к проведению ПСА.

Были исследованы такие параметры реакции кремния и метанола/этанола как: скорость реакции, конверсия кремния и спирта, селективность по продуктам реакции и ее зависимость от температуры и содержания катализатора. В данных экспериментах было установлено, что оптимальная температура и содержание катализатора $\sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 20% масс. соответственно для обоих вариантов проведения ПСА. В таких условиях удастся достичь максимальной конверсии кремния $\sim 60\%$ для ЖФ варианта и $\sim 40\%$ для ГФ. Из Схемы 2 видно, что при реакции кремния и спирта образуется триалкоксисилан (ур.1). Реакция триалкоксисилана со спиртом приводит к образованию тетраалкоксисилана (Схема 2, ур.2), следовательно селективность ПСА зависит от соотношения скоростей реакции 1 и 2. Селективность по триметоксисилану в ЖФ варианте была $>90\%$, в то время как в ГФ не более 20%. Высокая селективность по $\text{HSi}(\text{OMe})_3$ объяснялась коротким временем контактирования между MeOH и KM , из-за чего реакция (Схема 2 ур.2) не успевает протекать. Также стоит отметить, что взаимодействие кремния и этанола не происходит в условиях ГФ синтеза, в то время как в ЖФ реакция шла, хоть и с низкой ($\sim 13\%$) конверсией кремния (Таблица 1, №1-4).

Тем не менее безусловными преимуществами ГФ метода является отсутствие необходимости использования высококипящих растворителей, простота аппаратного оформления, значительно более высокая конверсия метанола и, как следствие, производительность. Важной особенностью ГФ процесса является образование небольшого количества $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ (до 10% селективность среди летучих алкоксисиланов). Кроме того, газофазный процесс имеет значительный потенциал для аппаратной модификации. Стоит отметить, что в масштабах получения триалкоксисилана промышленный жидкофазный вариант вполне адекватен, т.к. потребность в последнем не превышает 1000 т/г с реактора. В случае же производства диметилдиалкоксисилана его потребность будет сопоставима с потребностью в диметилдихлорсилане, т.е. не менее 40000 т/г. 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.

1.2. 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. Были изучены следующие пути активации ПСА: добавка MeCl, УФ-облучение, высокое давление, механоактивация (Таблица 1, №5-9).

Таблица 1. Результаты экспериментов по проведению ПСА разными способами. Условия: 5 Si г (для опыта №9 – 20 г), 20 %масс. CuCl, T= 230 – 270 °С.

№	Вариант проведения ПСА	Способ активации	ROH	Время реакции, ч	Конверсия Si, %	Селективность по HSi(OR) ₃ , %*	Особенность протекания
1	ЖФ	-	MeOH	3.0	60.0	94.0	В среде тяжелой фракции дизельного топлива
2			EtOH	4.0	12.5	99.0	
3	ГФ	-	MeOH	1.5	39.0	17.0	Происходит образование небольшого количества MeSi(OMe) ₃ (селективность* ~10%) и значительного количества полисилоксанов
4			EtOH	3.0	-	-	Протекает побочный процесс образования ацеталей
5		Добавка MeCl	MeOH	1.5	40.0	94.0	~6.8 г/ч при расходе 50 мл/мин
6		Высокое давление	MeOH	1.0	51	0	Отсутствие триалкоксисилана в продуктах связано с периодическим исполнением процесса
7			EtOH	1.0	57	0	
8		УФ-облучение	MeOH	2.0	40	25.0	Стационарность процесса. Наличие метиленовых сигналов в ¹ H ЯМР спектре ВМС продуктов.
9		Механоактивация	EtOH	4.0	90.0	50.0	Частота колебаний – 40 Гц

* - среди летучих силанов

Каждый из использованных способов имел свои преимущества. Например, небольшая добавка MeCl позволила сдвинуть селективность в сторону образования триметоксисилана (Таблица 1, №5). Высокое давление увеличивало скорость реакции кремния и спирта. В отличие от обычного ГФ способа, в реакцию с кремнием вступал и этанол (Таблица 1, №6-7). Тем не менее данный процесс является периодическим, что не может не отразиться на его производительности.

Сильный эффект оказало на реакцию УФ-излучение – изменился сам характер процесса. В данных условиях он становится стационарным (т.е. концентрация спирта и алкоксисиланов в отбираемых в течение процесса пробах, практически не меняется), а в спектрах ^1H ЯМР олигомерной части продуктов было обнаружено присутствие метиленовых сигналов (Таблица 1, №8).

Однако, наиболее перспективным среди всех остальных оказался механохимический подход к ПСА (Таблица 1, №9). При таком исполнении процесса удалось достичь практически полной конверсии кремния одновременно с высокой (50%) селективностью по триэтоксисилану. Сама возможность проведения газофазного варианта с этанолом говорит о высокой активирующей способности механического воздействия на кремний.

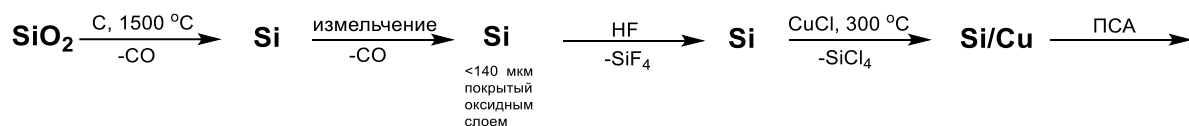
2. Развитие механохимического метода прямого синтеза алкоксисиланов

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

Исходя из полученных данных, далее мы сосредоточились на модификации именно механохимического варианта проведения ПСА, как наиболее перспективного подхода для синтеза органоалкоксисиланов.

Прямой синтез алкоксисиланов – трудоемкий, энергозатратный процесс. Помимо основного этапа реакции, он включает ряд последовательных стадий подготовки (Схема 3).

Схема 3



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 , и выделяется токсичный SiCl_4 .

На основании литературных данных о механохимии мы предположили, что в прямом синтезе алкоксисиланов можно целенаправленно использовать эффект натира. Эксперименты проводились на разработанном вибрационном реакторе (Рисунок 4), 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 [Journal of Catalysis. – 1991. – Vol. 128. – № 2. – P. 468-478]. Это позволило

предположить, что необходимое количество катализатора будет поступать в реакцию непосредственно со стенок реактора и мелющих тел.

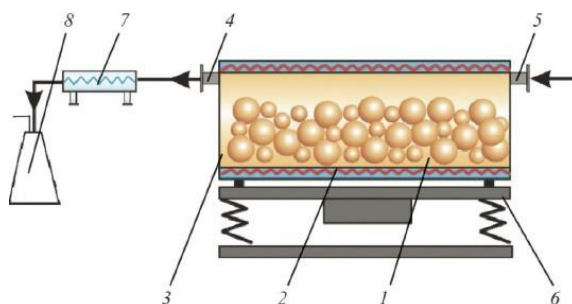


Рисунок 4. Схема лабораторного вибрационного реактора: рабочая камера с мелющими телами (1); миканитовый электрообогреватель (2); термопара (3); технологический патрубок выходной (4); технологический патрубок входной (5); ложемент рамы вибропривода (6); холодильник для конденсации паров (7); приемник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

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 [Solid State Ionics. – 1991. – Vol. 47. – № 1-2. – Р. 97-104]. Тем не менее, как видно из результатов проведенных экспериментов (Таблица 2), в ходе прямого синтеза в механическом поле как с метанолом, так и с этанолом, достигается практически полная конверсия кремния.

Таблица 2. 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 2, №1-2), можно объяснить наличием Cu(0), которая катализирует переход триалкоксисилана в тетраалкоксисилан. В случае же проведения процесса при колебаниях с меньшей интенсивностью (25 Гц) наблюдается появление в продуктах реакции триэтоксисилана с селективностью 23% (Таблица 2, №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 5a,b).

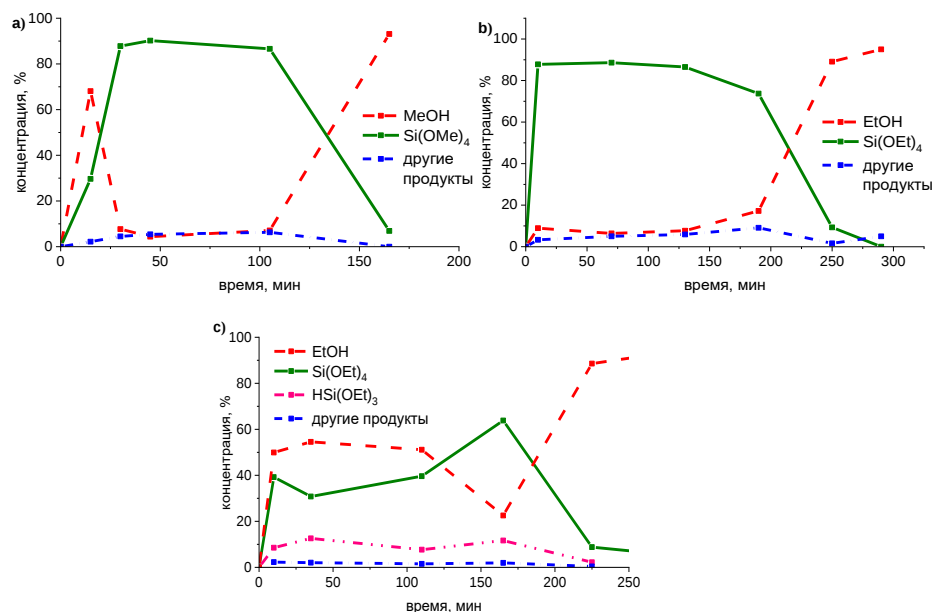


Рисунок 5. Графики зависимости концентрации продуктов реакции и спирта в отбираемых в течение синтеза пробах: MeOH при 40 Гц (a); EtOH при 40 Гц (b); EtOH при 25 Гц (c).

При снижении интенсивности колебаний механического поля конверсия спирта и, как следствие, скорость реакции снижаются (Рисунок 5c).

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 6a), имеет поры нанометрового размера (Рисунок 6b).

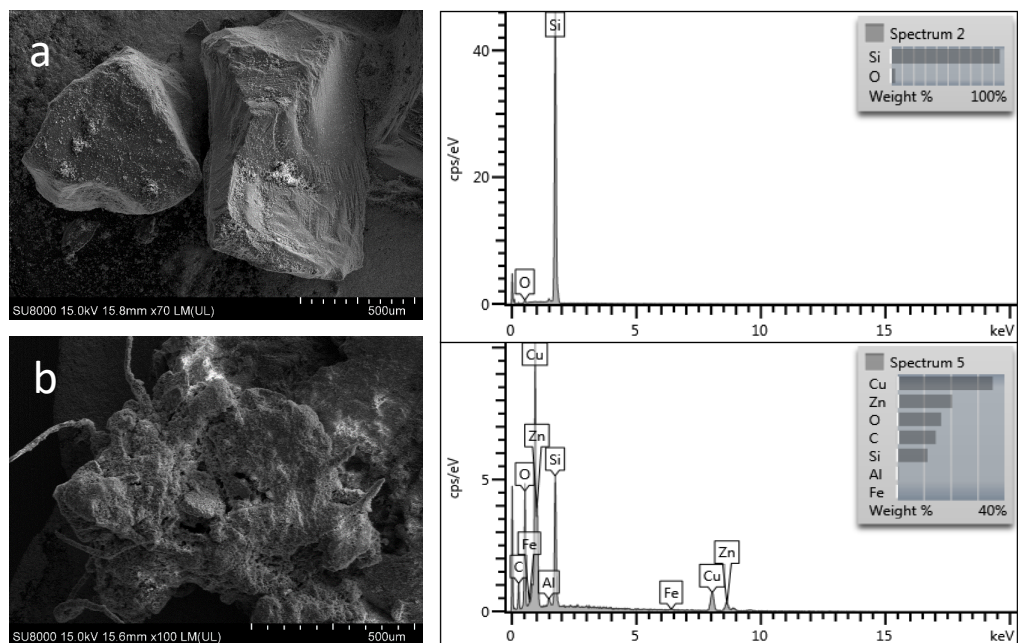


Рисунок 6. СЭМ изображения и ЭДС – спектры для кремния до реакции (а) и после реакции (b).

Из данных ЭДС (Рисунок 6b) видно, что отработанная КМ содержит значительное количество меди и цинка, присутствие которых объясняется натиром со стенок реактора и мелющих тел.

Данные ЭДС хорошо согласуются с данными РФА (Рисунок 7). Исследование отработанной КМ этим методом показало, что образец содержит следующие фазы: медь, различные сплавы меди и цинка, Cu_3Si и небольшое количество исходного кремния.

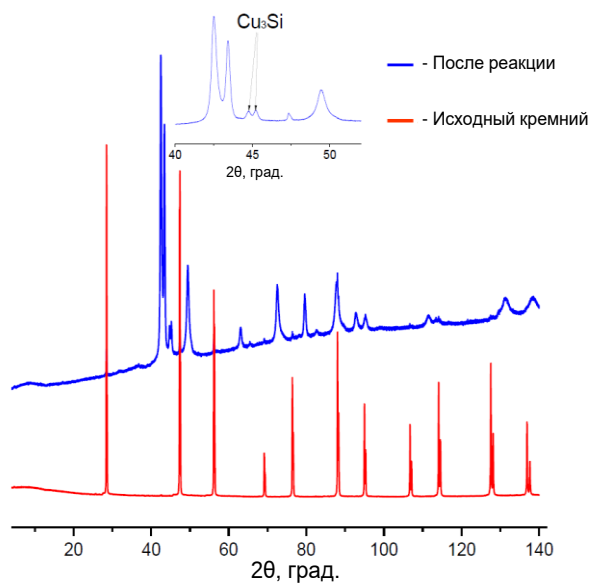


Рисунок 7. РФА данные образцов: контактная масса после реакции (синяя линия), исходный кремний (красная линия).

На Рисунке 8 представлены фотоэлектронные спектры высокого разрешения исходного кремния и отработанной контактной массы, которые заметно отличаются по форме, что связано с различными вкладами химических состояний атомов Si.

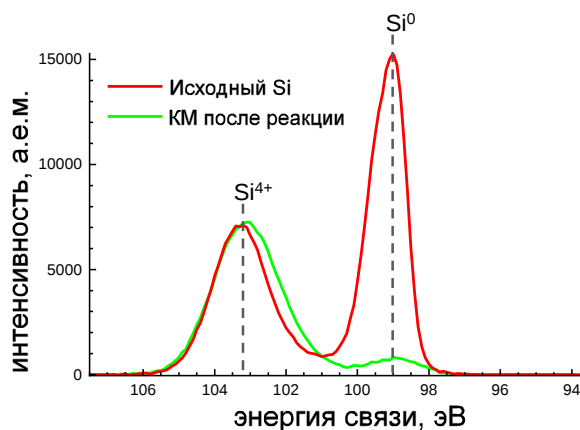


Рисунок 8. Фотоэлектронный спектр высокого разрешения Si 2p исследованных образцов.

Из рисунка видно, что на поверхности КМ кремний присутствует в основном в окисленной форме, что говорит об образовании силоксанов в ходе прямого синтеза.

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. Кроме того, использование крупного кремния позволяет избежать стадии его предварительного измельчения, а также очистки от оксидной пленки.

2.2. Механохимический реактор высокого давления (МХРВД).

Хотя конструкция механохимического реактора (Рисунок 4) 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 было высказано предположение, что использование высокого давления позволит дополнительно активировать процесс ПСА.

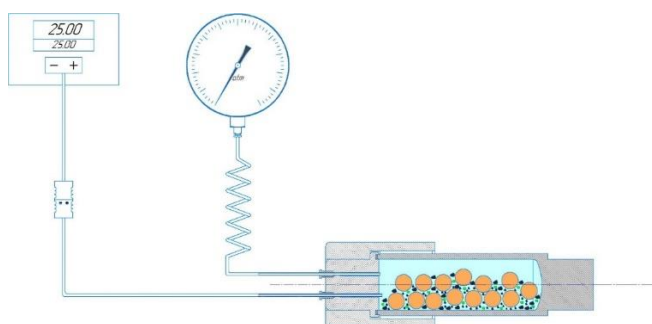


Рисунок 9. Схема механохимического реактора высокого давления.

В качестве реактора высокого давления использовался стальной автоклав. Данный реактор имеет объем 20 мл, выполнен из нержавеющей стали. Такой реактор позволяет вести реакции при давлении до 800 атм. Для герметизации использовались композитные прокладки из тефлона с углеродом, что позволяло вести реакции при T до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве мелющих тел использовали латунные шары (марка L59) 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 9). Конструкция вибропривода позволяла установить до четырех таких автоклавов одновременно.

На графике (Рисунок 10) представлены три кривые зависимости P/T в реакторе от времени реакции кремния с метанолом. 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.

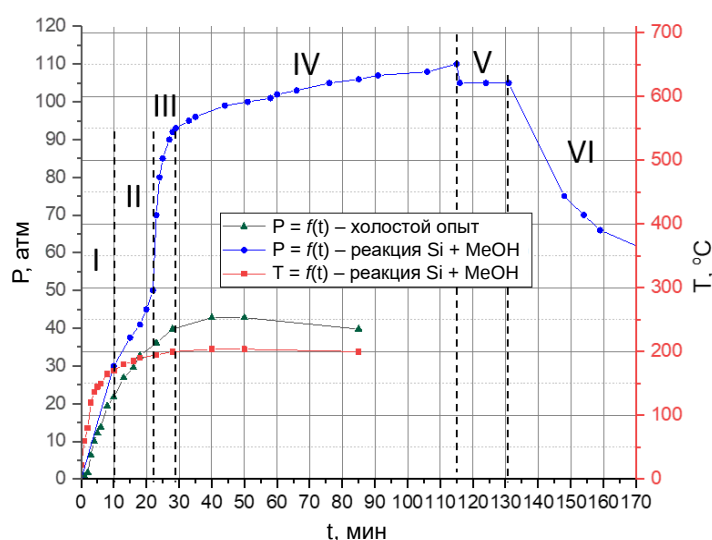


Рисунок 10. Графики зависимости: зеленый – P от t (для холостого опыта без кремния), красный – T от t (для опыта $\text{Si} + \text{MeOH}$), синий – P от t (для опыта $\text{Si} + \text{MeOH}$). Условия реакции: Si 0.5 г, CuCl – 0.1 г, MeOH 3.5 г, мелющие тела 53.5 г (14 шт. $d=9.525$ мм).

Из Рисунок 10 видно, что в реакции кремния с метанолом давление сильно отличается от холостого опыта. Это связано с выделением H_2 (Схема 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 нагрев реакционной смеси до $T = 90\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 20\text{--}23$ атм. II – начиная с $T = 90\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление в реакторе растет быстрее чем в холостом опыте. При этом рост происходит линейно до $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 45$ 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 °С. При этом такой скачок происходит всего за 10 минут проведения реакции. Соответственно, в данных условиях происходит значительное ускорение реакции КМ и MeOH. После участка III давление на участке IV поднимается медленно с 93 до 110 атм. за 90 минут реакции. 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). В ходе проведенных экспериментов было установлено, что остаточное давление соответствует давлению выделившегося водорода и может служить ориентиром для определения конверсии кремния и, следовательно, полноты протекания реакции. Анализ продуктов реакции показал, что остаточное давление 70-80 атм. достигается, при конверсии кремния 80-90%.

Как было сказано выше, в реакторах проточного типа основным продуктом реакции является триалкоксисилан (ТрАС) (Схема 2, ур.1). Очевидно, что в реакторе периодического действия, таком как автоклав, селективность должна полностью сдвигаться в сторону тетраалкоксисилана (ТАС). Поэтому, как и ожидалось, анализ реакционной смеси показал, что основной продукт реакции – тетраметоксисилан (селективность 94%). Основным побочный продукт – гексаметоксидисилоксан. Конверсия кремния после реакции составила 90%. Реакция полностью проходит примерно за 2 часа. Однако, из графика зависимости Р/Т от t (Рисунок 10) видно, что основная часть кремния реагирует примерно за 10 минут.

Таким образом, была показана 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.

Далее в данном варианте проведения ПСА было изучено влияние температуры (100-250 °С), количества (0-20% масс.) и типа (Cu, CuO, Cu₂O, CuF₂, CuCl, CuBr, CuI) медного катализатора, а также типа используемого спирта (MeOH, EtOH, *n*-BuOH, EtO(CH₂)₂OH). КМ были исследованы на различных стадиях процесса методами СЭМ-ЭДС, РФА и РФЭС.

В данных экспериментах было показано, что реакция Si и MeOH протекает в МХРВД даже при 100 °С до конверсии кремния 77%. Выше 250 °С идет интенсивное образование побочных полиметоксисилоксанов.

При исследовании различных медных катализаторов, было установлено, что галогенсодержащие соединения показывают наибольшую активность в реакции. Хлорид меди среди них оказался наиболее эффективным в отношении скорости реакции и селективности. За ним идёт бромид, иодид и дифторид соответственно.

Также были проведены реакции с различными спиртами, в результате которых были получены соответствующие алкоксисиланы с хорошими выходами и селективностями при различных температурах.

2.3. 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.

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. 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 (Рисунок 11).

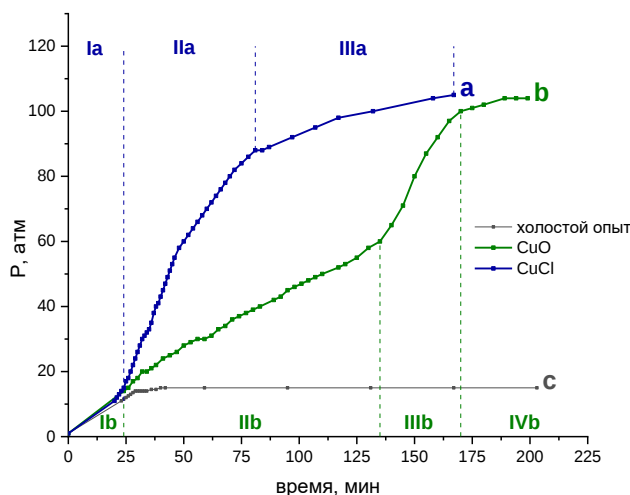


Рисунок 11. Зависимости давления от времени для реакций кремния и метанола в присутствии CuCl (а) и CuO (б) при 150 °C. Условия синтезов: 0.5 г (18 ммоль) кремния, загрузка источника меди эквивалентна загрузке Cu в количестве 12.8% масс. от кремния, 150 °C, 3.5 г метанола (109 ммоль).

Из Рисунок 11 хорошо видно, что рост давления в реакторе в присутствии CuCl (кривая а) идёт быстрее, чем в присутствии CuO (кривая б), что свидетельствует о более высокой скорости процесса.

Далее были проведены аналогичные синтезы в присутствии добавок: Zn, SnCl₂, PbCl₂. В Таблице 3 приведены результаты данных экспериментов. Для исследования методом РФА (Рисунок 12) были отобраны образцы КМ из часовых опытов, так как это время наиболее показательно с точки зрения демонстрации различий между CuCl и CuCl.

Таблица 3. Реакция Si + 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 ZrO₂, 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 выше определённого количества ингибируют реакцию ПСХ или вовсе отравляют КМ [Journal of General Chemistry. – 1962. – Vol. 32. – P. 835-841]. Из приведенных данных по конверсии кремния в соответствующих часовых синтезах хорошо виден этот эффект (Таблица 3, опыты № 3-4, 7-8). Кроме того видно, что Cu₃Si в таких синтезах не расходуется, а накапливается (Рисунок 12).

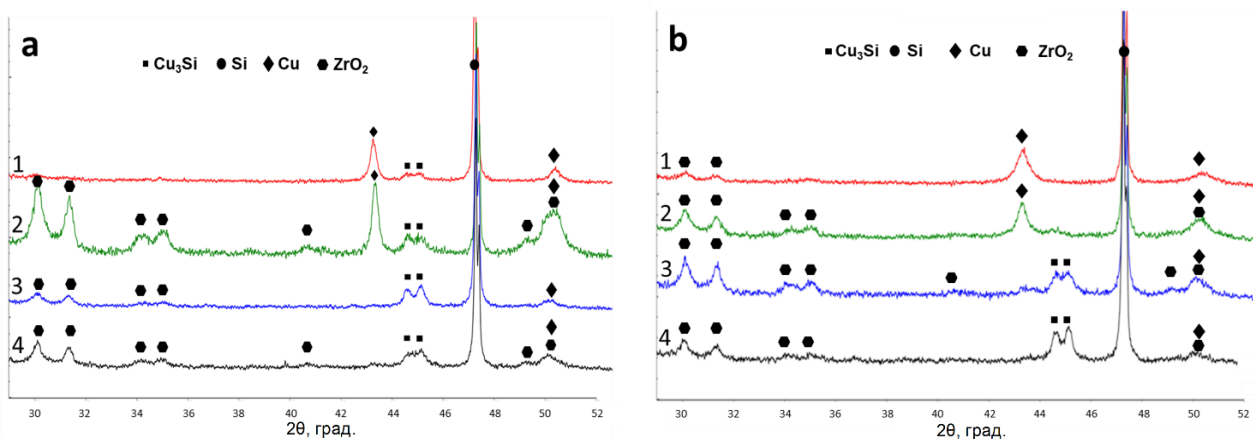


Рисунок 12. Результаты исследования КМ, полученных из часовых реакций кремния с метанолом с CuCl (а) и CuO (б) в присутствии различных добавок (1 – без добавок, 2 – Zn, 3 – SnCl₂, 4 – PbCl₂. Таблица 3, опыты 1-8). Мелющие тела выполнены из ZrO₂.

Из сопоставления данных, представленных на Рисунке 12 и в Таблице 3, можно предположить, что Cu₃Si расходуется в ходе реакции КМ и метанола. Его значительные количества остаются в тех синтезах, где реакция практически не идёт (Рисунок 12, а(3), а(4), б(3),

b(4)). Однако опыты с цинком являются исключением из этого правила. На дифрактограмме КМ синтеза в присутствии CuO и цинка (Рисунок 12, 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 12, 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 3, № 2 и 10), но отравляет реакцию при использовании CuO (Таблица 3, № 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 3, № 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 3, № 3 и 7), в то время как за 3 часа результаты синтезов в присутствии олова (Таблица 3, № 11 и 15) оказываются похожими на результаты, полученные без добавок (Таблица 3, № 9 и 13). При этом, существует много упоминаний об отравляющем действии олова при концентрации в КМ выше определённых значений. В ПСХ его обычно используют в количествах до 1000 ppm.

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 (Таблица 3, № 11,15). Полученные кривые были сопоставлены с кривыми соответствующих опытов без добавок (Таблица 3, № 9,13) (Рисунок 13).

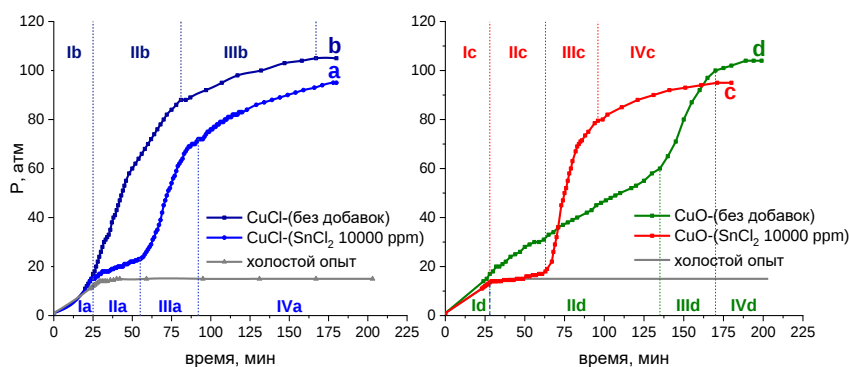


Рисунок 13. Зависимости давления от времени для синтезов с CuCl в присутствии SnCl_2 (a) и без него (b); с CuO в присутствии SnCl_2 (c) и без него (d). Условия синтезов: 0.5 г Si, 3.5 г метанола, загрузка источника меди эквивалентна загрузке Cu в количестве 12.8% масс. от кремния, мелющие тела – сталь.

Кривые, полученные для синтезов с добавкой олова (Рисунок 13a,c), имеют выраженный индукционный период, обозначенный как участки Ia и Ic. 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/c и IVa/c соответственно (Рисунок 13). 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 (Таблица 3, № 11,15) оказывается несколько ниже, чем в аналогичных опытах, но без добавок (Таблица 3, № 9,13). 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 13 кривые а, б, Таблица 3 № 9 и 11). В то же время при добавлении олова в синтез с CuO кривая реакции изменяется значительно (Рисунок 13 кривые с, d, Таблица 3 № 13 и 15). В отсутствие SnCl₂ мы видим линейный участок (II_d, Рисунок 13), после которого следует промежуток небольшого возрастания скорости реакции (III_d, Рисунок 13) с последующим затуханием (IV_d, Рисунок 13). При добавлении олова в синтез с CuO процесс становится похожим на тот, что мы видим в реакции с CuCl (в присутствии SnCl₂). Скорость реакции возрастает при сопоставимой конечной конверсии кремния.

Также было важно понять, что будет при изменении количества добавки SnCl₂, в частности, в опытах с использованием оксида меди (Таблица 4). На Рисунке 14 представлены кривые зависимости давления от времени реакции для различных количеств SnCl₂ в КМ. Видно, что при добавлении 5000 ppm хлорида олова индукционный период отсутствует, а кривая давления (Рисунок 14, кривая с) становится похожа на синтез с CuCl без добавок (Рисунок 14, кривая а). При увеличении загрузки до 10000 ppm высокая скорость реакции сохраняется, но появляется (ранее уже обсуждавшийся) индукционный период и конечное давление снижается (Рисунок 14, кривая d). При загрузке Sn 15000 ppm индукционный период остаётся прежним, но падает скорость процесса на активном участке и конечное давление (Рисунок 14, кривая е). При увеличении до 20000 ppm наблюдается сильное снижение скорости реакции и конечного давления (Рисунок 14, кривая f).

Таблица 4. Si + MeOH, результаты, полученные за час реакции.

№ (кривая на Рисунок 14)	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

Результаты замены SnCl_2 на другие источники олова представлены в Таблице 4, 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 4, № 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 4). Таким образом, активация связана именно с действием олова в его реакционноспособных формах, а не с действием хлора в составе хлорида.

Сопоставляя зависимость давления от времени для синтеза с добавкой олова (Рисунок 13, кривая с) с данными РФЭС КМ, отобранных в различные моменты реакции, 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 восстановленном состоянии. Уменьшение загрузки SnCl_2 до 0.5% масс. от загрузки Si позволяет избавиться от индукционного периода, при эффекте ускорения восстановления CuO до Cu сохраняется (Рисунок 14, кривая с).

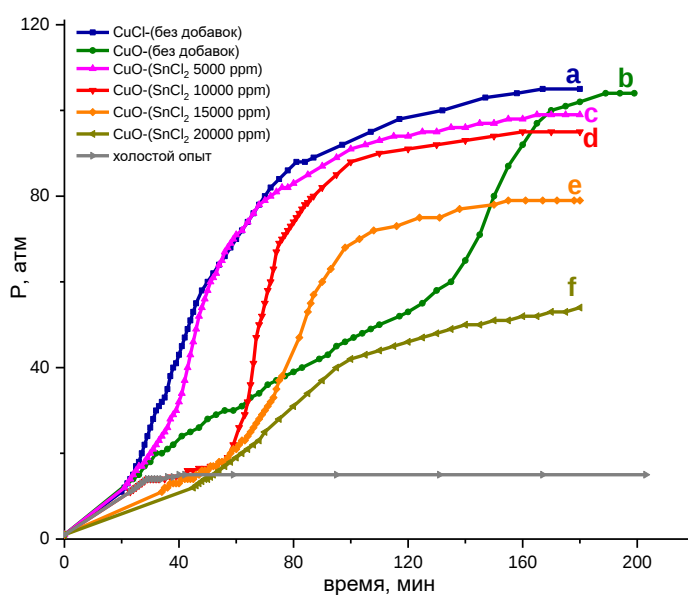


Рисунок 14. Зависимости давления от времени для синтеза с CuCl без добавок (а) и синтезов с CuO без добавок (d) и в присутствии различных количеств SnCl_2 : 5000 ppm (e), 10000 ppm (c), 15000 ppm (f), 20000 ppm (g). Условия синтезов: 0.5 г Si, 3.5 г метанола, загрузка источника меди эквивалентна загрузке Cu в количестве 12.8% масс. от кремния, мелющие тела – сталь, $T = 150^\circ\text{C}$, начальная температура – комнатная, до заданной реактор нагревается за 40 минут.

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, например [Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 544. P. 148915], отмечается присутствие в КМ интерметаллидов, более обогащённых медью (Cu_4Si , $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Cu}_{6.69}\text{Si}$). Авторы связывают возникновение таких интерметаллических соединений с ростом активности КМ и селективности по тому или иному продукту. Однако, сопоставление литературных данных с представленными в нашей приводит 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 Рисунке 15 схематически представлены процессы, протекающие в стКМ.

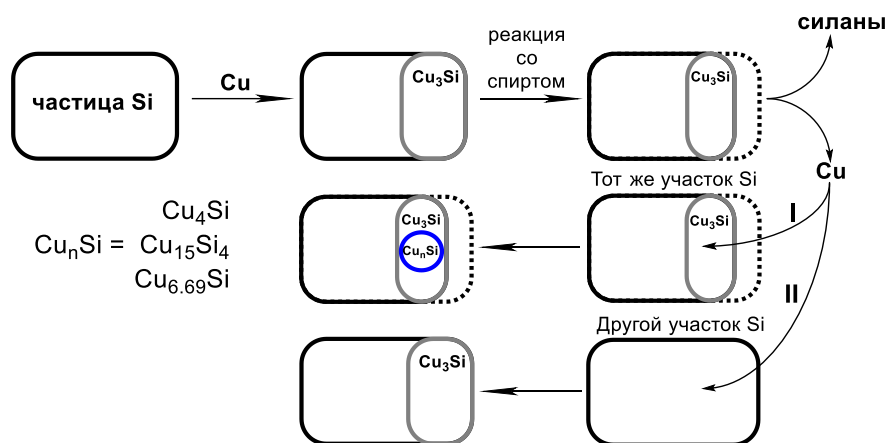


Рисунок 15. Схема превращений на поверхности активной частицы кремния.

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, медь оказывается вблизи того центра, на котором выделилась и тогда возможно два пути дальнейшего протекания реакции. Она может остаться вблизи активного, медь-обогащённого центра (Рисунок 15, путь I) и 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 15, путь II). Этот путь обеспечивает появление новых активных центров и протекание реакции до высоких конверсий.

Совершенно иная ситуация наблюдается в случае динамической твердофазной системы, имеющей место при получении мхКМ. Постоянное механическое перемешивание обеспечивает усреднение концентраций компонентов в системе, и выделяющаяся медь сразу же отводится от

прореагировавшего активного центра. Таким образом, вероятность протекания процесса I (Рисунок 15) 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 15). Этим объясняется отсутствие таких фаз на всех стадиях синтеза в случае использования механоактивации и достаточно высокие скорости механохимического процесса даже при небольших температурах.

Что касается работы олова как промотора, резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод, что оно работает как активатор стадии восстановления меди. 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. 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.

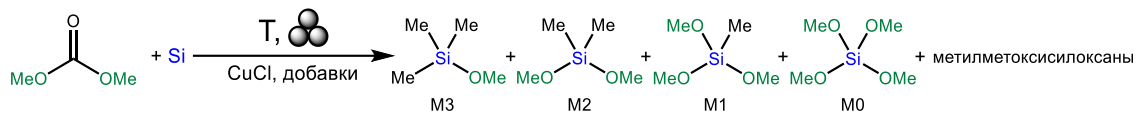
3. Прямой синтез органоалкоксисиланов

Итак, выше было продемонстрировано, 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).

3.1. Реакция кремния и ДМК.

Уравнение исследуемой реакции представлено на Схеме 4. В ходе неё образуется набор метилметоксисиланов (МЗ – триметилметоксисилан, М2 – диметилдиметоксисилан, М1 – метилтриметоксисилан, М0 – тетраметоксисилан) и различные силоксаны.

Схема 4



Соединения, содержащие силоксановую связь, являются продуктом последовательных побочных реакций, которые протекают в присутствии хлоридов металлов при высокой температуре и длительном времени контакта. Пример хроматограммы для наиболее удачного синтеза метилметоксисиланов из кремния и ДМК с обозначенными на ней целевыми и побочными продуктами представлен на Рисунке 16. Все полученные соединения также были охарактеризованы методами ГХ-МС и ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектроскопии.

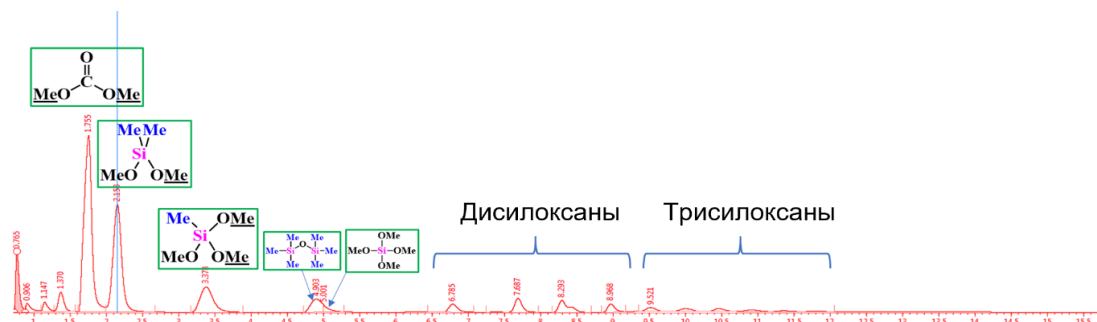


Рисунок 16. Газовая хроматограмма жидких продуктов прямого синтеза метилметоксисиланов из кремния и ДМК.

Как уже было сказано, в ПСХ в КМ добавляют различные промотирующие добавки. Среди их большого числа выделяются три основных – это алюминий, цинк и олово. 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 (Рисунок 9). 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 натуре 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 5 представлены результаты исследования реакции кремния и ДМК с добавлением Zn, Al, Sn в качестве промотирующих добавок.

Таблица 5. Эксперименты без добавок и с добавками. Условия синтезов: МТ из ZrO_2 14 шт (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	Силоксаны
1	-	-	1	5	0	0	17	76	7
2	Al	5	2	21	0	5	24	71	0
3	ZnCl ₂	5	7	11	5	44	19	11	21
4	SnCl ₂	5	24	38	6	70	10	0	14

Как видно из Таблицы 5, при проведении механохимического синтеза органоалкоксисиланов из кремния и ДМК (Схема 4) без добавок реакция идёт, но с очень низкой интенсивностью и без образования М2 и М3. Суммарная конверсия кремния за 2 часа составила всего 1% (Таблица 5, №1). 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 (Таблица 5, №2). 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%, Таблица 5, №3). Селективность сдвигается в сторону образования М2 (44%).

При использовании олова показатели процесса улучшаются значительно. Достигается высокая селективность по М2 (70%), более чем в три раза возрастает конверсия кремния (24%, Таблица 5, №4). Этот результат хорошо согласуется с данными, приведёнными в статье [Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2020. – Vol. 59. – № 16. – P. 7457-7465], авторы которой также отмечают, что именно олово является ключевой добавкой в реакции Cu_5Si с ДМК.

Исследование совместного действия олова с другими промотирующими добавками.

Добавка олова в КМ играет решающую роль для получения метилметоксисиланов. Следующим шагом исследования был выбор наиболее активных со-добавок к $SnCl_2$. Для этого был исследован широкий ряд объектов, среди которых: хлориды Zn, Co, Mg, Al, Ni, оксиды Ce, Ti, V, силициды Co, Mg, Ni, Cr, Mo, карбонаты K и Cs, ацетаты Hg, Al, Bi а также $(F_5C_6)_3B$, 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин.

Из всех исследованных добавок положительный эффект оказали $ZnCl_2$, $Hg(OAc)_2$ и металлический цинк в виде пудры. Ацетат ртути дал самую высокую селективность именно по М2 – 75% и удовлетворительную конверсию кремния (32%). Этот результат является достаточно неожиданным. В литературе не встречается упоминаний о соединениях ртути как активаторах процесса прямого синтеза. Как хлорид цинка, так и металлический цинк активируют реакцию. Увеличивается выход сразу по всем трем метилметоксисиланам. Конверсия Si для Zn ($ZnCl_2$) – 37

(69)%, селективность по M3 – 11 (10)%, M2 – 48 (58)%, M1 – 12(17)%. Высокая активность цинка хорошо согласуется с литературными данными. Данный элемент – важный компонент в прямом синтезе органохлорсиланов. В работе [Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52. – № 15. – P. 5282-5286] 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 одну из ключевых ролей при образовании метилалкоксисиланов. При этом олово, наоборот, обеспечивает потребление Cu_3Si и его конверсию в метилалкоксисиланы. Соответственно, в прямом синтезе Zn и Sn проявляют синергию, что и видно из полученных результатов.

Далее было более подробно исследовано совместное действие Zn и Sn на реакцию кремния и ДМК.

Таблица 6. 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 M2.

№	Обозначение КМ	добавка (мг)	Конверсия Si, %	Конверсия ДМК, %	Селективность, %*			
					M3	M2	M1	M0
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

* Селективность по силоксанам = $100 - (M1+M2 + M3+M0)$, %

Цинк в форме порошка, добавленный в КМ, содержащую олово, действительно показал синергетическое действие, аналогичное опубликованным ранее для других систем (Таблица 6, №4). Несмотря на значительное снижение селективности по M2, вероятно из-за действия цинка, наглядно виден значительный рост конверсии кремния. Это также подтверждается данными РФА отработанных контактных масс данных синтезов. Из них видно чёткую корреляцию между конверсией кремния (Таблица 6) и интенсивностью рефлексов Cu_3Si (Рисунок 17). Видно, что количество Cu_3Si ($2\theta = 43.15, 44.66$) обратно пропорционально конверсии кремния и, соответственно, активности КМ.

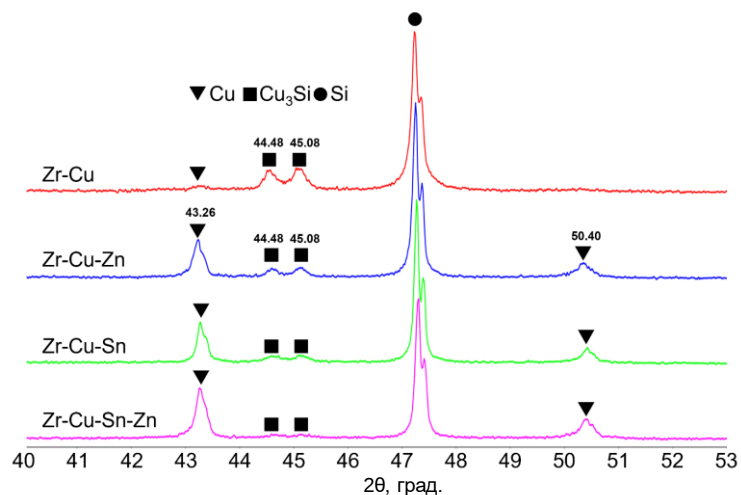


Рисунок 17. РФА данные для КМ из синтезов, представленных в Таблица 6.

Так, в отсутствие промотирующих добавок (Таблица 6, №1 (Zr-Cu) и Рисунок 17) реакция практически не протекает (конверсия кремния 1%). В тоже время в спектре видно значительное количество Cu_3Si . 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 рефлекс Cu_3Si менее интенсивные (Таблица 6, №2-3 (Zr-Cu-Zn и Zr-Cu-Sn) и Рисунок 17). Наименьшая их интенсивность наблюдается на дифрактограмме КМ синтеза с наибольшей конверсией кремния (52%), в котором добавки Zn и Sn использовались совместно (Таблица 6, №4 (Zr-Cu-Sn-Zn) и Рисунок 17).

3.2. Реакция кремния и диметилового эфира (ДМЭ).

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 диметилловый эфир (ДМЭ). Цена ДМЭ составляет около 1 USD, что примерно равно цене хлористого метила. Однако, на сегодняшний день примеры использования ДМЭ в синтезе метилметоксисиланов (ММОС) можно найти лишь в патентной литературе. 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, и нами для реакции кремния и ДМК. Кроме того, учитывая, что ДМЭ в нормальных условиях – газ, необходимо использование повышенного давления. 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 и метилметоксисиланов в реакциях кремния со спиртами и ДМК соответственно.

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

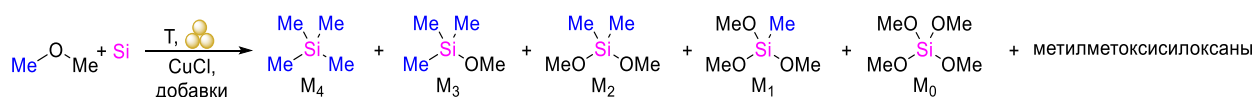
Закономерности протекания реакции Si и ДМЭ были, как и в случае с ДМК, исследованы в МХРВД с использованием оксид-циркониевых мелющих тел в присутствии катализатора CuCl (20% масс.) и добавок Sn и Zn (Таблица 7).

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 (2 экв. на 1 экв. 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 °С. 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.

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

Исследование ЖП показало, что в ходе реакции кремния с диметилowym эфиром в МХРВД образуется набор метилметоксисиланов и метилметоксисилоксанов (Схема 5).

Схема 5



На Рисунке 18 представлена типичная газовая хроматограмма для ЖП. Соединения, содержащие силоксановую связь, являются продуктом последовательных побочных реакций, которые протекают в присутствии хлоридов металлов при высокой температуре и длительном времени контакта. В ходе этих реакций происходит образование ДМЭ, что и объясняет наблюдаемое несоответствие конверсий кремния и диметилового эфира (50% конверсии ДМЭ при 80-90% конверсии Si).

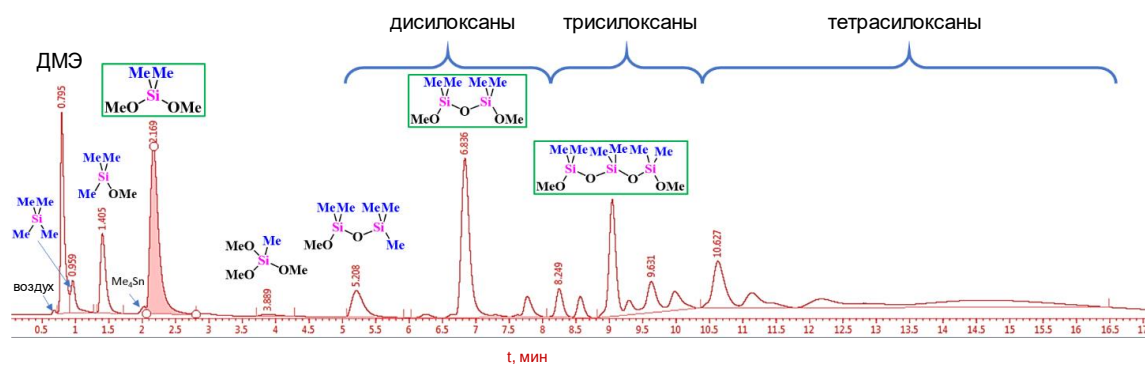


Рисунок 18. Газовая хроматограмма ЖП синтеза Si + ДМЭ с мелющими телами из ZrO_2 , 1 г Si, T = 250 °C, 20% CuCl, 30 мг Sn, 20 мг Zn, 3.3 г ДМЭ.

Спектры ^{29}Si и 2D ЯМР жидких продуктов реакции (Рисунок 19), 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 МЗ и его производных (М-звенья) составляет 3.2 %, М2 и его производных (D-звенья) – 81.6 %, М1 и его производных (Т-звенья) – 14.2 % от общей интегральной интенсивности всех сигналов (Рисунок 19). Q-звеньев обнаружено не было. Далее приведена селективность по продуктам, рассчитанная по данным 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.

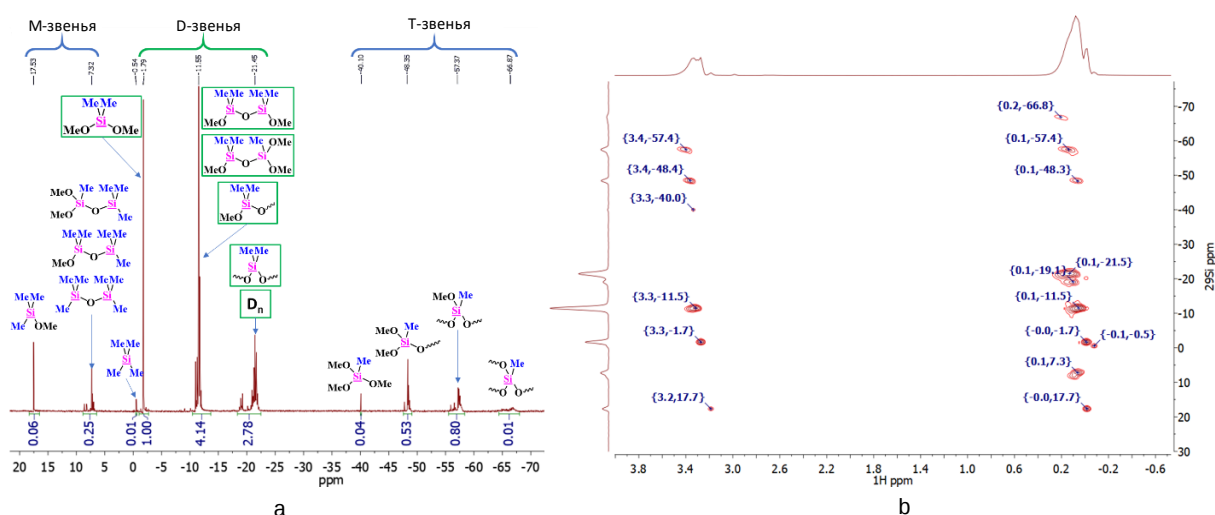


Рисунок 19. ^{29}Si ЯМР спектр продуктов реакции опыта КМ-120 (a); НМВС спектр продуктов реакции опыта КМ-120 (b).

Фракцию высокомолекулярных продуктов реакции, представляющую собой бесцветное масло, исследовали методом ГПХ и ^{29}Si ЯМР. 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 Рисунке 20 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 20, 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 ДМЭ. Наблюдаемая зависимость давления от времени реакции заметно отличалась от первой (Рисунок 20, кривая b). Давление паров ДМЭ в реакторе в опыте «б» (Рисунок 20, кривая b) 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.

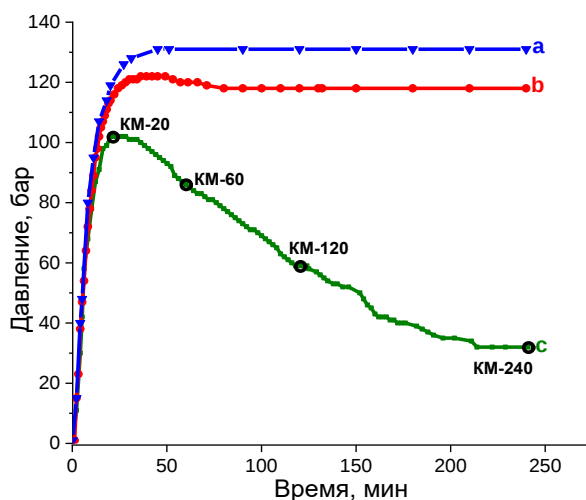


Рисунок 20. Зависимости давления от времени для холостого опыта без МА (кривая а), с МА (кривая b) и для реакции Si + ДМЭ с мелющими телами из ZrO₂, 1 г Si, T = 250 °C, 20% CuCl, 30 мг Sn, 20 мг Zn, 3.3 г ДМЭ (кривая c).

В случае реакции ДМЭ с КМ и промотирующими добавками Sn и Zn (опыт «с») (Рисунок 20, кривая с) на первом этапе также наблюдался рост давления, максимальное значение которого оказалось гораздо ниже соответствующего значения в опыте «b» (102 против 122 бар), но уже через 10-15 минут помола характер кривой меняется (ср. Рисунок 20, кривые b 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 °C/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 Таблице 7.

Таблица 7. 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, %				
						M4	M3	M2	M1	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

На Рисунке 21 приведены селективности по основным продуктам реакции КМ и ДМЭ с учетом (Рисунок 21b) и без учета (Рисунок 21a) побочных силоксанов. Видно, что M2 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.

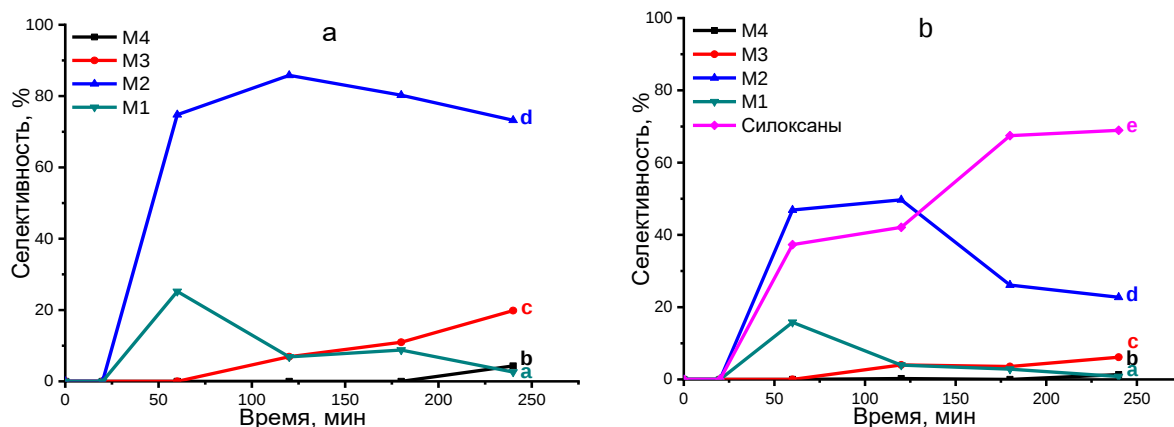


Рисунок 21. Селективность реакции по различным метилметоксисиланам без учёта силоксанов (a) и с учётом силоксанов (b).

Из Рисунка 21 следует, что наибольшая селективность по М1 наблюдается в начале процесса, и несколько снижается в ходе протекания реакции. Опираясь на общие данные для ПСХ, 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 7). 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 7), 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 Таблице 7, 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 22) и РФЭС (Рисунок 23b).

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 22, рефлексы с $2\theta = 44.6$ и 45.2).

На дифрактограммах образцов с большим временем выдержки в реакторе (КМ-60, КМ-120 и КМ-240, Рисунок 22) 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 22, КМ-240).

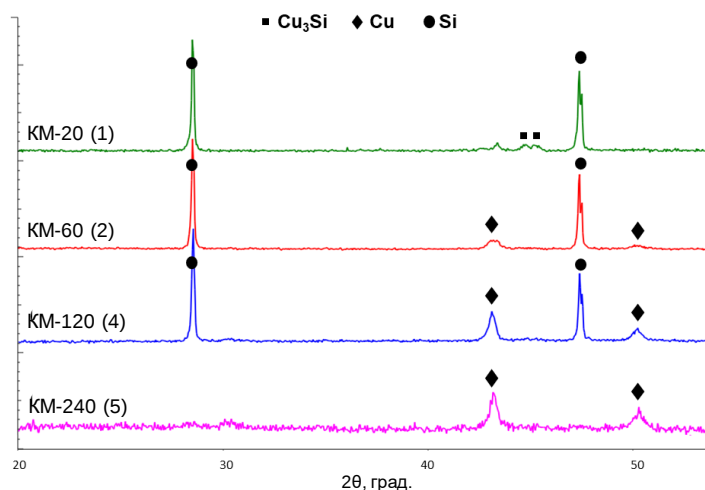


Рисунок 22. Дифрактограммы КМ синтезов 1-3 и 5, представленных в Таблице 7.

Изучение КМ методом РФЭС.

Данные РФЭС по элементному составу поверхности КМ, полученные для КМ-20-240, приведены в Таблице 8.

Таблица 8. Концентрации элементов на поверхности исследованных образцов (% масс.), рассчитанные по спектрам РФЭС высокого разрешения.

Шифр	С (%)	О (%)	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 23). Не размолотый кремний покрыт оксидной плёнкой, которой отвечает состоянию Si⁴⁺. Во время помола образца появляется поверхность реакционноспособного кремния, которому отвечает состояние Si⁰ (Таблица 8, Рисунок 23 – КМ-20). 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 (Таблица 8, Рисунок 23 – КМ-120 и КМ-240). 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 тетраалкоксисилана. В спектрах высокого разрешения, зарегистрированных для контактных масс, отобранных на разных стадиях реакции Si и MeOH, были только состояния Si⁰ и Si⁴⁺ (Рисунок 8). 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 Si^0 . В последнем образце (Таблица 8, Рисунок 23 – КМ-240) содержание Si^0 очень низкое, что объясняется практически полным переходом кремния в метилсиланы и метилсилоксаны и согласуется с данными РФА (Рисунок 22).

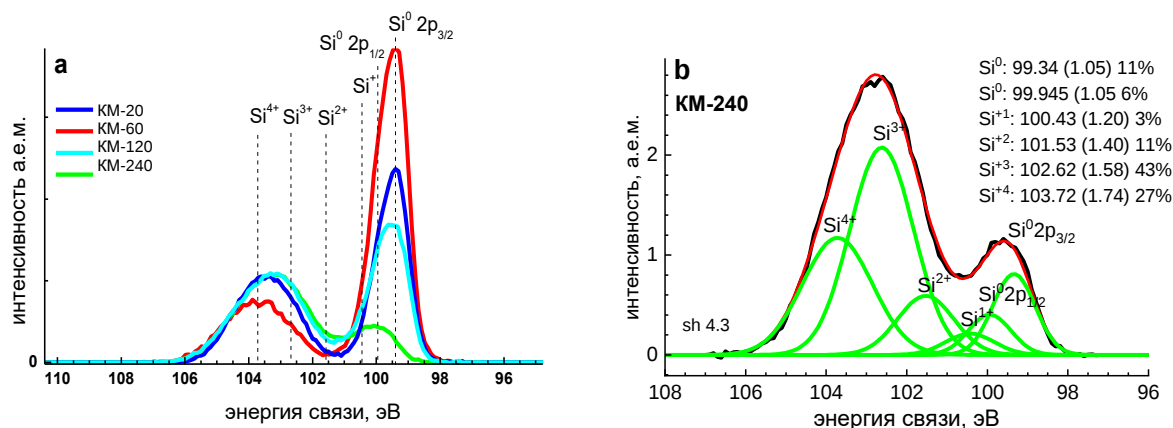


Рисунок 23. Спектры высокого разрешения Si 2p всех образцов, нормированные по содержанию кремния на поверхности образцов (a); спектр высокого разрешения Si 2p образца КМ-240 с разложением на компоненты (b).

Чрезвычайно низкое (около 1% масс., Таблица 8), 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 8).

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 8, 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 $\text{Si}_{\text{пов}}\text{-Cl}$, предположение о ключевой роли которых в реакции ПСХ высказали советские ученые [Успехи химии. – 1975. – Т. XLIV. – № 3. – С. 444-467]. В нашем случае, по всей видимости, хлор также имеет 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%.

Влияние температуры и содержания CuCl в КМ.

Далее было изучено влияние температуры на реакцию кремния и ДМЭ. Наиболее чувствительным к температуре параметром оказалась скорость реакции. Так, при температуре процесса 290 $^{\circ}\text{C}$ скорость реакции наибольшая (Таблица 9, №4). При 200 $^{\circ}\text{C}$ скорость реакции минимальна и время реакции составляет 5.5 часов (Таблица 9, №1).

Таблица 9. Результаты реакции кремния и ДМЭ в МХРВД при различной температуре и содержании CuCl. Мелющие тела – латунь 13 шт + латунь, покрытый Sn 1 шт.

№	Т реакции, $^{\circ}\text{C}$	Содержание CuCl, %	Время реакции, ч	Si конверсия, %	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. 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 $^{\circ}\text{C}$ вклад побочных реакций в селективность ПСА примерно такой же, как за час при 290 $^{\circ}\text{C}$. Как видно из Таблицы 9, во всех случаях высока доля силоксанов. При этом среди алкоксисиланов М2 является основным продуктом.

Далее было исследовано влияние содержания CuCl в КМ. Скорость реакции кремния и ДМЭ пропорционально растет с увеличением содержания катализатора с 1 до 20% масс. Конверсия кремния также увеличивается с содержанием CuCl (Таблица 9, №3, 5-7). При этом конверсия кремния достигает наибольшего значения уже при содержании CuCl 10% масс.

Влияние типа медного катализатора и добавок.

Далее было изучено влияние типа медного катализатора (Таблица 10). 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 10, о№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 10, №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 10, опыт 5).

Таблица 10. Результаты реакции кремния и ДМЭ с использованием латунных МТ (14 шт.), 250 °С, и различными источниками Cu и добавками. В опытах с латунными мелющими телами присутствует цинк в виде нитрата, 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, можно заключить, что хлор в составе каталитической смеси является активатором процесса. Синтезы, в которых он присутствует в достаточном количестве (2-3 % масс. 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.

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, чем с ДМЭ и ДМК. 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/ДМК. На Рисунке 24 суммированы данные по всем проведенным экспериментам. 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. Примечательно, что продукты реакции кремния и анизолы – метилфеноксисиланы, образующиеся с хорошими выходами.

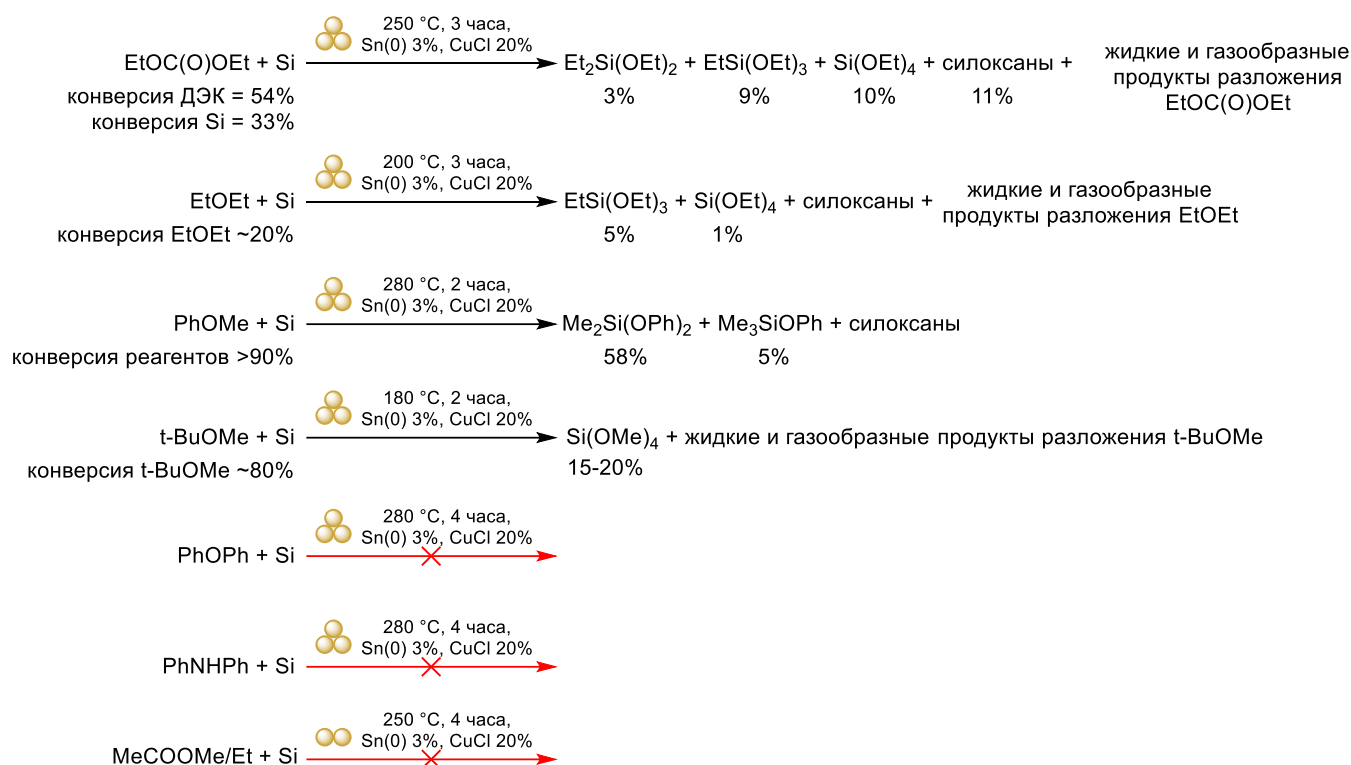


Рисунок 24. Схема реакции кремния с различными ОП. 3% олова вводили в виде электрохимически осаждённого на шарик Sn(0). Цинк в систему натирался с латунных МТ (около 20 мг натирается за 2 часа реакции).

4. Исследование возможности протекания реакций прямого синтеза в статическом режиме (без механоактивации) на КМ, приготовленной при помощи механоактивации

4.1. Реакция кремния и диметилового эфира (ДМЭ) без механоактивации на стадии синтеза.

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?

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 пробирке при перемешивании и прокаливании в токе аргона.

Отсутствие механоактивации в процессе синтеза приводит к значительной зависимости глубины протекания реакции от состава и условий подготовки КМ. Характер зависимостей давления от времени в автоклавных синтезах без механоактивации аналогичен 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. 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%.

Было исследовано влияние таких параметров как: способ подготовки КМ, соотношение массы КМ и мелющих тел (при подготовке в вибромельнице), содержания добавок.

При измельчении КМ более 2 г (14 стальных шаров, $d = 9.525$ мм) не удается получить удовлетворительных результатов при ее дальнейшей реакции с ДМЭ. Вероятно, это связано с трудностями измельчения КМ при высоких соотношениях КМ/МТ, из-за демпфирования МТ порошками CuCl, Zn и Sn. При уменьшении загрузки КМ до 1.3 г ее реакция с ДМЭ протекает значительно лучше. Удается достичь около 40% конверсии кремния. Селективность по продуктам реакции немного меняется при увеличении времени измельчения, но в целом не сильно отличается от опытов с механоактивацией.

Оптимальная загрузка цинка лежит в диапазоне 3-8% масс. При этом конверсия кремния составляет около 45%. В тоже время при увеличении загрузки цинка больше определённого значения, увеличивается доля побочных силоксанов. При уменьшении соотношения КМ/МТ (0.5 г/14 шт) удается достичь наиболее значительных конверсий (62-66 %) кремния.

Также были проведены опыты, в которых были сопоставлены КМ, полученные как с механоактивацией, так и без неё, а также КМ, полученные гибридными методами (т.е. измельчение компонентов КМ и затем их прокаливание в пробирке с мешалкой). Обычные 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. 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 (конверсия Si – 21%), так и без него (конверсия Si – 30%). Селективность по силоксанам в обоих случаях была заметно меньше (~25%) по сравнению с опытами с механоактивацией (>50%).

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. Как и ожидалось, конверсия кремния для окисленной КМ в статическом режиме оказалась значительно ниже, чем при механоактивации (24% против 74% 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. 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.

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 в необходимости использовании высококипящих растворителей, простота аппаратного оформления, значительно лучшая конверсия спирта и, как следствие, производительность. Кроме того, газофазный процесс имеет значительный потенциал для аппаратурной 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 = 1-2 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 ($d_{\text{частиц}} = 1-2 \text{ мм}$) с различными спиртами (MeOH, EtOH, n-BuOH, EtO(CH₂)₂OH). Было показано, что реакция Si и MeOH протекает в МХРВД даже при 100 °С до конверсии кремния 77%. Выше 250 °С 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 Cu₃Si, активного участвующего в ПСА. Добавка Sn положительно сказывается на реакции Si и MeOH при использовании в качестве катализатора CuO. Благодаря механоактивации удастся 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 (M2) ~48%. Увеличить селективность по M2 удастся за счет изменения соотношения Zn/Sn в меньшую сторону. В предельном случае (процесс без Zn) удастся достичь селективности по M2 ~ 90% при конверсии кремния ~15%.
 8. Установлены оптимальные параметры реакции кремния и ДМЭ, такие как температура, количество и типа медного катализатора, а также материал мелющих 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 орагноалкокксисиланы.

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 удается 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.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи:

1. Comparison of Effectiveness of Various Approaches to Direct Synthesis of Alkoxysilanes / **M. N. Temnikov**, A. S. Zhiltsov, V. M. Kotov, I. V. Krylova, M. P. Egorov and A. M. Muzafarov // Silicon. – 2015. – Vol. 7. – № 2. – P. 69-78.
2. Механохимический способ получения алкокксисиланов и его аппаратурное решение / С. М. Чистовалов, А. А. Анисимов, **М.Н. Темников**, П. В. Жемчугов и А. М. Музафаров // Химическое и Нефтегазовое Машиностроение. – 2018. – Т. 10. – С. 3-6.
3. Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии/ Г. А. Абакумов, А. В. Пискунов, В. К. Черкасов, И. Л. Федюшкин, В. П. Анаников, Д. Б. Еремин, Е. Г. Гордеев, И. П.

- Белецкая, А. Д. Аверин, М. Н. Бочкарев, А. А. Трифонов, У. М. Джемилев, В. А. Дьяконов, М. П. Егоров, А. Н. Верещагин, М. А. Сыроешкин, В. В. Жуйков, А. М. Музафаров, А. А. Анисимов, А. В. Арзуманян, Ю. Н. Кононевич, **М. Н. Темников**, О. Г. Синяшин, Ю. Г. Будникова, А. Р. Бурилов, А. А. Карасик, В. Ф. Миронов, П. А. Стороженко, Г. И. Щербакова, Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Н. К. Гусарова, В. А. Потапов, В. Б. Шур, В. В. Бурлаков, В. С. Богданов, М. В. Андреев // Успехи химии. – 2018. – Т. 87. – № 5. – С. 393-507.
4. Mechanochemistry – a new powerful green approach to direct synthesis of alkoxysilanes / **M. N. Temnikov**, A. A. Anisimov, P. V. Zhemchugov, D. N. Kholodkov, A. S. Goloveshkin, A. Naumkin, S. Chistovalov, D. E. Katsoulis, A. Muzafarov // Green Chemistry. – 2018. – Vol. 20. – P. 1962-1969.
5. Механохимический способ получения триэтоксисилана / **М. Н. Темников**, А. А. Анисимов, С. М. Чистовалов П. В. Жемчугов, Д. Н. Холодков, С. Н. Зимовец, Ю. С. Высочинская, А. М. Музафаров // Известия академии наук. Серия химическая – 2019. – Т. 68. – № 2. – С. 270-274.
6. Direct synthesis of tetraalkoxysilanes in a high-pressure mechanochemical reactor / I. N. Krizhanovskiy, **M. N. Temnikov**, A. A. Anisimov, A. K. Ratnikov, I. S. Levin, A. V. Naumkin, S. M. Chistovalov, A. M. Muzafarov // Reaction Chemistry & Engineering. – 2022. – Vol. 7. – № 3. – P. 769-780.
7. Прямой синтез алкоксисиланов: современное состояние, проблемы и перспективы / **М. Н. Темников**, И. Н. Крижановский, А. А. Анисимов С. П. Беденко, К. И. Дементьев, И. В. Крылова, С. А. Миленин, А. Л. Максимов, М. П. Егоров, А. М. Музафаров // Успехи химии. – 2023. – Т. 92. – № 7.
8. Contact Mass in the Direct Synthesis of Alkoxysilanes. Raman Spectroscopy Study / S. S. Bukalov, **M. N. Temnikov**, I. N. Krizhanovskiy, R. R. Aysin // INEOS OPEN. – 2023. – Vol. 5. – № 4. – P. 102-106.
9. 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, A. K. Ratnikov, I. V. Frank, M. V. U. C. Shishkanov, U. S. Andropova, A. V. Naumkin, S. M. Chistovalov, A. M. Muzafarov // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2024. – Vol. 63. – № 5. – P. 2153-2166.
10. 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, A. K. Ratnikov, I. V. Frank, A. V. Naumkin, S. M. Chistovalov, A. M. Muzafarov // Green Chemistry. – 2024. – Vol. 26. – № 11. – P. 6656-6665.

Патенты:

1. Патент № 2628299 Российская федерация, МПК C07F7/02, C07F7/04. Способ Получения Алкоксисиланов : № 2016135203 : заявл. 30.08.2016 : опубл. 15.08.2017 Бюл. № 23 / Музафаров, А. М., Чистовалов, С. М., **Темников, М. Н.**, Анисимов, А. А., Жемчугов, П. В., Молодцова, Ю. А., Холодков, Д. Н., Жильцов, А. С. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.
2. Патент № 2671732 Российская федерация, МПК B01J19/18, C07F7/04, B01J8/16, B01J23/72. Реактор для получения алкоксисиланов : № 2017146597 : заявл. 28.12.2017 : опубл. 06.11.2018 Бюл. № 31 / Музафаров, А. М., Чистовалов, С. М., Котов В. М., **Темников, М. Н.**, Анисимов, А. А., Жемчугов, П. В. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.
3. Патент № 2752507 Российская федерация, МПК B01J19/18, C07F7/04, B01J8/16, B01J23/72. Реактор для получения алкоксисиланов : № 2020130216 : заявл. 14.09.2020 : опубл. 28.07.2021, бюл. № 22 / Чистовалов, С. М., **Темников, М. Н.**, Музафаров, А. М. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.
4. Патент № 2783103 Российская федерация, МПК C07F7/04, B01J19/1812, B01J8/16, B01J23/72. Реактор для синтеза алкоксисиланов : № 2021131281 : заявл. 26.10.2021 : опубл. 08.11.2022, бюл. № 31 / Чистовалов, С. М., **Темников, М. Н.**, Музафаров, А. М. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.
5. Патент № 2775089 Российская федерация, МПК C07F7/04, C07F7/18, B01J8/16. Реактор непрерывного действия для получения алкоксисиланов : № 2021121908 : заявл. 23.07.2021 : опубл. 28.06.2022, бюл. № 19 / Чистовалов, С. М., Котов В. М., Анисимов, А. А., **Темников, М. Н.**, Музафаров, А. М. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.
6. Патент № 2801799 Российская федерация, МПК C07F7/04, C07F7/18, B01J23/72, B01J19/18. Механохимический способ получения алкоксисиланов : № 2022131644 : заявл. 05.12.2022 : опубл. 15.08.2023, бюл. № 23 / Чистовалов, С. М., **Темников, М. Н.**, Музафаров, А. М., Анисимов, А. А., Крижановский И. Н. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Монография:

Бесхлорная Химия Силиконов – Дорога В Будущее : монография / А. А. Анисимов, А. В. Арзуманян, А. В. Быстрова, Н. Г. Василенко, М. О. Галлямов, Е. В. Егорова, А. Б. Зачернюк, А. А. Калинина, Ю. Н. Кононевич, В. М. Котов, И. Б. Мешков, С. А. Миленин, Ю.А. Молодцова, А. М. Музафаров, А. Н. Тарасенков, **М. Н. Темников**, Д. И. Шрагин, И. В. Эльманович – Москва : Перо, 2018. – 308 с. : ил. ISBN 978-5-00122-811-0.