

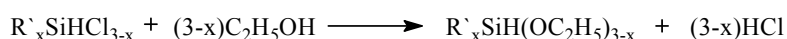
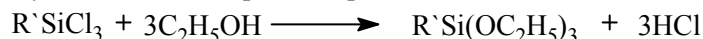
АЛКОКСИСИЛАНЫ – СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ. I. СИНТЕЗ АЛКОКСИСИЛАНОВ

А.В. Гаврилова, А.Д. Кирилин, Л.О. Белова, Е.А. Коробова

Алкоксисиланы – уникальный класс кремнийорганических соединений, имеющих разнообразные области практического использования. В обзоре обобщены исследования по синтезу данных продуктов.

Обычно орстаноалкоксисиланы получают этерификацией соответствующих хлорсиланов спиртами в присутствии акцепторов

хлористого водорода или без них [1, 2]. Причем большее число публикаций приходится на одноатомные спирты и фенолы.



При использовании соединений, содержащих Si–H-связи, процесс протекает труднее и заканчивается образованием алкоксисиланов с невысоким выходом. Изучение данного процесса показало [3–6], что реакционная смесь, полученная при этерификации орстанохлорсиланов, кроме целевого продукта, содержит этиловый спирт, хлористый водород и хлорэфиры.

В ряде случаев были определены значения констант равновесия этой реакции [6–9] и произведен расчет констант скорости прямой и обратной реакций (табл. 1.1 и 1.2). Полученные результаты указывают на то, что скорости реакции при синтезе триэтоксисилана значительно выше, чем при синтезе алкил(арил)диэтоксисиланов.

Таблица 1.1. Константы равновесия K_p реакции этерификации хлорсиланов.

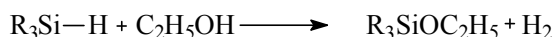
Хлорсилан Температура, °C	10°C	25°C	35°C	50°C
HSiCl ₃	0.03	0.045	0.06	0.09
CH ₃ SiHCl ₂	-	0.35	0.55	-
C ₂ H ₅ SiHCl ₂	-	0.20	-	-
C ₆ H ₅ SiHCl ₂	-	0.15	0.40	0.70
CH ₃ SiCl ₃	0.36	0.46	-	-
C ₂ H ₅ SiCl ₃	0.39	0.61	-	0.90
C ₆ H ₅ SiCl ₃	0.12	0.155	-	0.22

Таблица 1.2. Константы скорости прямой (K_1) и обратной (K_2) реакций этерификации хлорсиланов при температуре 25°C (с⁻¹).

Хлорсилан Константа	K_1	K_2
HSiCl ₃	0.75	0.034
CH ₃ SiHCl ₂	0.28	0.100
C ₂ H ₅ SiHCl ₂	0.38	0.076
C ₆ H ₅ SiHCl ₂	0.43	0.065
CH ₃ SiCl ₃	0.25	0.100
C ₂ H ₅ SiCl ₃	0.22	0.130
C ₆ H ₅ SiCl ₃	0.43	0.065

Установлено, что при наличии Si–H-связи процесс этерификации протекает лишь в присутствии хлористого водорода [6]. При

этом константа скорости этерификации для Si–H-связи в алкил(арил)триэтоксисиланах ниже, чем для Si–Cl (табл. 1.3).



Установлено, что время пребывания хлористого водорода в реакционной смеси [6] при получении триэтоксисилана с высоким выходом составляет около 0.7 с. Кроме того, исходные компоненты целесообразно одновременно подавать в зону реакции, при этом также указывается на необходимость и одновременного удаления выделяющегося хлористого водорода [5–9].

Помимо изучения особенностей протекания реакции этерификации органохлорсиланов проработан также вопрос аппара-

турного оформления процесса. Сотрудниками ГНИИХТЭОС [10, 11] предложено использовать пленочный аппарат. Для удаления хлористого водорода используется инертный газ [12].

Несмотря на то, что для реакции этерификации характерен не очень высокий выход целевых продуктов, китайскими учеными [13], при исследовании влияния условий одно- и двухстадийной реакций дифенилдихлорсилана с избытком метанола на выход дифенилдиметоксисилана, удалось получить это соединение с выходом 90% и чистотой 95%.

Таблица 1.3. Константы равновесия (K_p), скорости прямой (K_1) и обратной (K_2) реакций, скорости этерификации Si–H-связи (K_c) при температуре 25°C.

Реакция	Значения величин	K_p	$K_1, \text{с}^{-1}$	$K_2, \text{с}^{-1}$	$K_c, \text{с}^{-1} *$
$\text{HSiCl}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{HCl}$		0.045	0.75	0.034	$0.3 \cdot 10^{-3}$
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HCl}$		0.35	0.28	0.10	$1.0 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HCl}$		0.20	0.38	0.026	$0.6 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HCl}$		0.15	0.43	0.065	$0.8 \cdot 10^{-3}$

* K_c при 15%-ном содержании HCl

Разработан также двухстадийный метод синтеза триалкоксисиланов [14] при температуре не выше 90°C, предусматривающий возможность исключения взаимодействия спирта с выделяющимся хлористым водородом. На первой стадии осуществляется этерификация хлорсилана с недостатком спирта, а на второй в реакционную смесь вводят остальное количество спирта (включая 10% избыток).

Алкилмонохлоралкоксисиланы пролучают при нагревании с использованием сухого азота для удаления выделяющегося хлористого водорода [15, 16].

Этерификацию метилхлорметилдихлорсилана [17] метанолом можно осуществлять также, используя в качестве акцептора хлористого водорода N-метилморфолин. Процесс проводят в среде пентана, в токе аргона при начальной температуре –10°C, а заканчивают при температуре 25°C.

Триметилалкоксисиланы можно получать взаимодействием гексаметилдисилазана со спиртами и фенолами общей формулы ROH ($R = \text{Ph}$, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 4- ClC_6H_4 , циклогексил, 2-фурилметил, BuCH_2 , $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3$, $\text{CH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{Me}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$) в присутствии каталитических количеств медного купороса в ацетонитриле. Выход в этом случае составляет 91–99% [18, 19].

Катализируемое PdCl_2 или NiCl_2 селективное

алкоксилрование [20] дигидро- и тригидро-силанов и последующее галоидирование приводят к образованию алкоксигидро- и диалкоксигидросиланов. Кроме того, дальнейшая обработка четыреххлористым углеродом или аллилбромидом в присутствии тех же катализаторов дает алкоксихлор- и алкоксибромсиланы и диалкоксихлорсиланы, в то время как комбинация гексаметилдисилана и каталитического количества $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]\text{-PPh}_3$ является эффективной для триметилсилилирования спиртов и получения алкоксисиланов [21]. Эффективными катализаторами данной реакции оказались и тетраалкоксититанаты [22].

Надо отметить, что при использовании фенилтрифторсилана процесс этерификации сопровождается разрывом Si–C-связи [23].

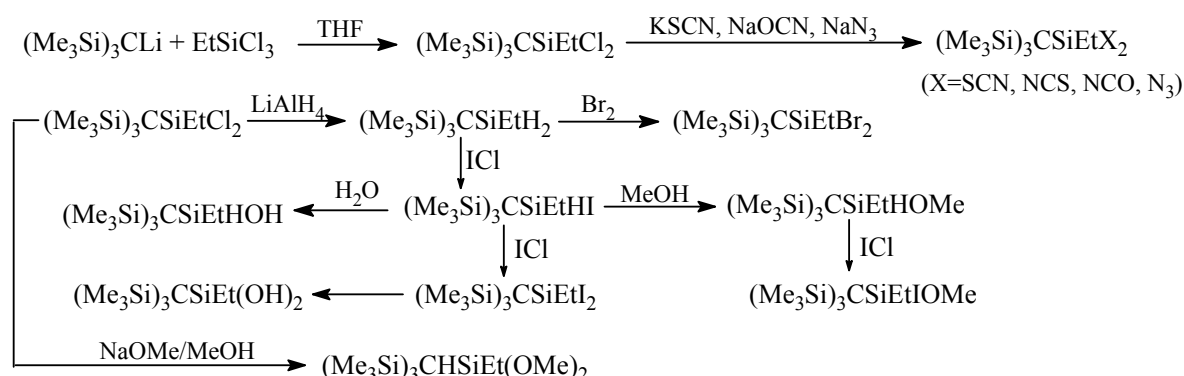
Удалось также синтезировать фторсодержащие карбофункциональные кремнийорганические алкоксисиланы: 3-пентафторбензилденаминопропилтриэтоксисилан, N-3-метоксиэтоксисилилпропилтрифторацетамид и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил 3-{[3-(триэтоксисилил)пропил]амино}пропанат [24]. Ряд авторов предлагают получать данные соединения исходя из хлорсилана и спирта в среде инертного, часто не полярного растворителя [25–27]. Кроме того, предложено осуществлять взаимодействие хлорсилана со спиртом в чистой воде и растворителе с

удалением выделяющегося хлористого водорода [28]. Получающуюся смесь далее перегоняют при пониженном давлении, добавляя алкоголят металла при температуре от 10 до 60 °С.

Алкоксисиланы получают также этерификацией хлорсиланов спиртами и в непрерывном режиме [29], осуществляемом в колонне с дефлегматором. Преимуществом данного метода можно считать возможность совмещения процессов этерификации и десорбции в одном аппарате, а также получение целевых продуктов с высоким (98%) выходом. Японские авторы также предлагают свою технологию и аппаратное оформление процесса получения алкокси-

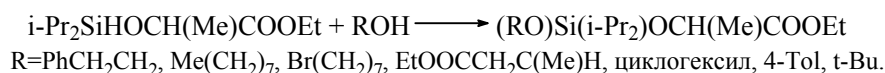
силанов с аналогичным выходом целевого продукта [30]. При этом этерификацию хлорсиланов и десорбцию хлористого водорода осуществляют ступенчато в аппарате колонного типа.

Обработка [трис(триметилсилил)метил]-этилдихлорсилана смесью NaOMe/MeOH позволила впервые получить соответствующее диметоксипроизводное – $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSiEt}(\text{OMe})_2$ [31]. Подобные соединения общей формулы $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiXX}^1\text{X}^2$ ($\text{X} = \text{Me}$, $\text{X}^1 = 4\text{-Tol}$, $\text{X}^2 = \text{I}$, $\text{X} = \text{Et}$, $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{Cl}$, $\text{X} = \text{Bu}$) реагируют с кипящими алкоголятами натрия ($\text{R} = \text{Pr}$, $i\text{-Pr}$, Bu , Et , PhCH_2 , $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$) с образованием алкоксисиланов – $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSiXX}^1(\text{OR})$ и $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiXX}^1(\text{OR})$ [32].



Синтез более сложных по строению алкоксисиланов осуществляют также по обще-

принятой схеме в среде ТГФ в присутствии Pd/C катализатора [33], с выходом 78-91%.



Аналогично, но при температуре 20 °С, синтезируют и 1,1-бис(алкоксидиметилсилил)этенy [34]. Получены *цис*- и *транс*-изомеры триэтокси(2-этоксикарбонилвинил)-силана [35]. Из аморфного силикагеля ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) синтезируют алкоксисилатраны и алкоксисилоксаны [36].

Недавно разработан селективный каталитический способ получения моноалкоксифенилсиланов из фенилсилана и ROH ($\text{R} = i\text{-Pr}$, $\text{CH}(\text{Me})\text{Et}$, циклогексил, Et, Bu, $\text{CH}_2t\text{-Bu}$, $t\text{-Bu}$) с выходом 71-95% [37]. Японскими учеными предложен также метод синтеза алкоксиметилсиланов $\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{OR})\text{OMe}$ в кипящем эфире исходя из $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OMe}$ [38].

Реакциями алкоксидов алюминия с тетраэтоксисиланом, гексаэтоксидисилоксаном и триэтоксиацетоксисиланом получены смешанные алкоксиды $(\text{RO})_3\text{SiOAl}(\text{OR}')_2$ [39].

Аллилтриалкоксисиланы синтезируют по реакции трихлорсилана с аллилгалогенидом в

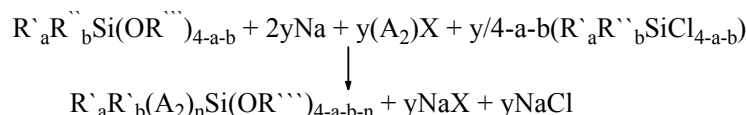
присутствии триэтиламина и соединений меди, с последующим добавлением спирта [40].

Разработан также способ получения оргоалкоксисилана, заключающийся в восстановлении бис(алкоксисилилорганополисульфида в присутствии спирта и металлического катализатора (соединений никеля, палладия, осмия, рутения) [41]. Другие авторы получали алкоксисиланы путем взаимодействия галогеносилана со спиртом в присутствии металлического магния [42]. Предложен и экологически чистый способ получения алкоксисиланов в газовой фазе без использования хлорсиланов [43]. Японские авторы [44] получают алкоксисиланы исходя из неорганических соединений, содержащих Si–O-связи, со спиртом в присутствии соединений металла и/или щелочноземельных металлов.

Разработан способ получения алкил(арил)-

органосиликонов путем использования органосиликонов, арилгалогенидов и

расплавленного натрия при 125°C в течение 72 час. [45].



Для получения высокочистых алкоксисиланов используют и более сложный метод [46]: алкоксисилан (диалкокси- или триалкоксисилан) пропускают через активированный уголь или цеолит, а затем промывают водой до тех пор, пока pH воды не будет равен 7 ± 1 , после чего осуществляют осушку (до ≤ 0.5 масс.%).

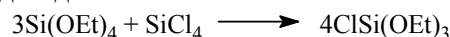
Триалкоксисиланы синтезируют и в две стадии, осуществляя подачу спирта в два приема под слой хлорсилана [14]. Иногда первые две стадии осуществляют без внешнего обогрева, а последнюю – при повышенной температуре.

Тетраалкоксиланы получают при соотношении хлорсилан–спирт, равном 1 : 4, в токе инертного газа [47]. Оставшийся хлористый водород нейтрализуют аммиаком, а

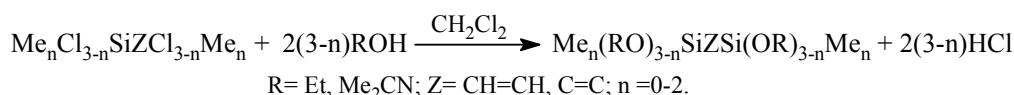
полученный осадок отделяют на фильтре.

Предлагается и трехступенчатый способ получения органосиликонов [48].

Отмечено [49], что в процессе взаимодействия тетраэтоксисилана с четыреххлористым кремнием при температуре 20–40°C в присутствии этанола протекают три последовательные реакции, в результате которых происходит образование промежуточных продуктов $[EtOSiCl_3, (EtO)_2SiCl_2]$ и конечного продукта – триэтоксидхлорсилана с выходом до 90%.

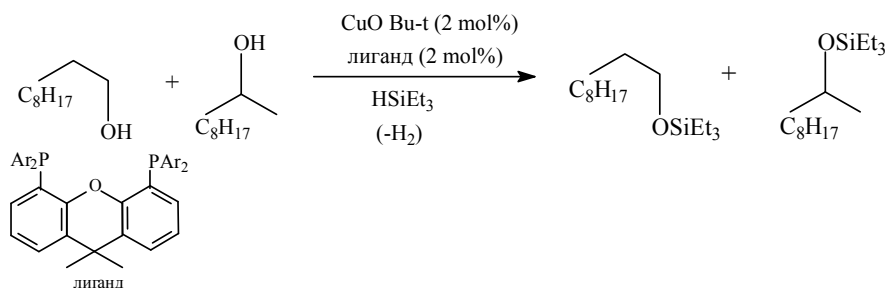


Изучено алкоксилорирование 1,2-бис(метилхлорсил)этиленов и -ацетиленов метанолом и ацетоксимом. Установлена зависимость активности Si–Cl-связи от строения углеродных мостиков [50, 51].

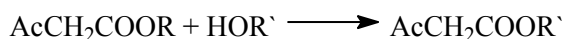


Иногда органосиликоны получают одновременным каталитическим дегидрогени-

рованием и силилированием спиртов с использованием триэтилсилана [52].

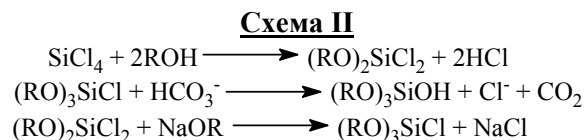
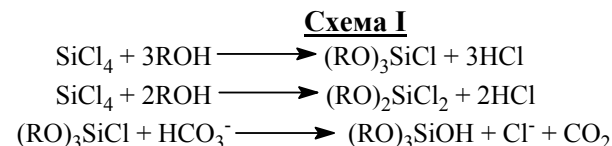


Установлено, что трансэтерификация β-кетосиликонов различными спиртами эффективна в случае использования N,N-диэтиламинопропилированного силикагеля в кипящем ксилоле [53].



В случае использования карбенов [54] или силиленов [55] время и температура трансэтерификации значительно снижаются.

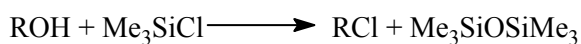
Существует также двухстадийный способ получения алкоксисиланолов [56]. Сначала этерифицируют четыреххлористый кремний по схеме I или II, а затем полученный алкоксисилан гидролизуют.



Следует отметить, что не всегда реакция хлорсиланов со спиртами заканчивается образованием органосиликонов.

Установлено [57, 58], что взаимодействие триметилхлорсилана со спиртом в присут-

ствии диметилсульфоксида приводит к алкилхлоридам (табл. 1.4).



Применение фенолов в данной реакции [59–61] требует использования повышенных

температур (80–180°C), при этом выход целевых продуктов не превышает 40–64%.

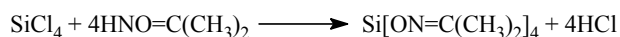
Взаимодействие триметилфеноксисилана с GaI_3 протекает в нескольких направлениях, в том числе и в направлении образования иодо-(диметил)феноксисилана и диметилфеноксисилана [62].

Таблица 1.4. Зависимость выхода органогалогенидов от строения радикала.

R	Выход, %
$\text{Me}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2$	95
PhCH_2	95
Pr	93
PhCH_2CH_2	93
$\text{Me}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2$	92
$\text{Me}(\text{CH}_2)_4$	96
<i>i</i> -Bu	95
Циклогексил	6
$\text{Me}(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{Me})$	0
$\text{EtC}(\text{Me})_2$	88
$\text{Et}_2\text{C}(\text{Me})$	94

Этоксиды-2,6-диметилфеноксисиланы $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{OKs})]$, $(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{OKs})_2$, $(\text{EtO})\text{Si}(\text{OKs})_3$, где OKs = 2,6-диметилфенокси-] были получены в результате алкоголиза сульфида кремния 2,6-диметилфенолом и этанолом с использованием четыреххлористого кремния [63].

Известно применение вместо спиртов ацетилацетона, ацетилацетонатов щелочных металлов [64] и ацетоксима [65].



Реакцией циклопентилдиэтинил(триметилсилилэтинил)силанов с метанолом был получен циклопентилтриметоксисилан [66].

Подобраны условия синтеза $\text{RC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ обработкой RMgX или литиевых реагентов тетраалкилортосиликатами [67]. Процесс проводили в течение 1 час. при -30°C в тетрагидрофуране, а затем при $+20^\circ\text{C}$ в течение 12 час. Выход целевых продуктов составлял 25–88%.

Установлено [68], что эффективным катализатором для превращения гидросиланов в алкоксисиланы является $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$. При этом отмечено, что реакция на воздухе идет быстрее, чем в атмосфере аргона, а температура в случае использования метанола или этанола составляет 25°C , а для изопропанола – 40°C .

Известны два способа получения $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) [69]. Первый

заключается в том, что сначала реакцией $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{NHCPH}_3$ с $(\text{RO})_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ при 25°C получают $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCPH}_3$, а затем его гидрируют смесью метанол–этиламин. По другому методу азотсодержащий алкен гидросилилируют трихлорсиланом, а затем полученный трихлорсилан этерифицируют спиртом в течение 10–15 мин. при 25°C . Выход в обоих случаях колеблется от 53 до 60%.

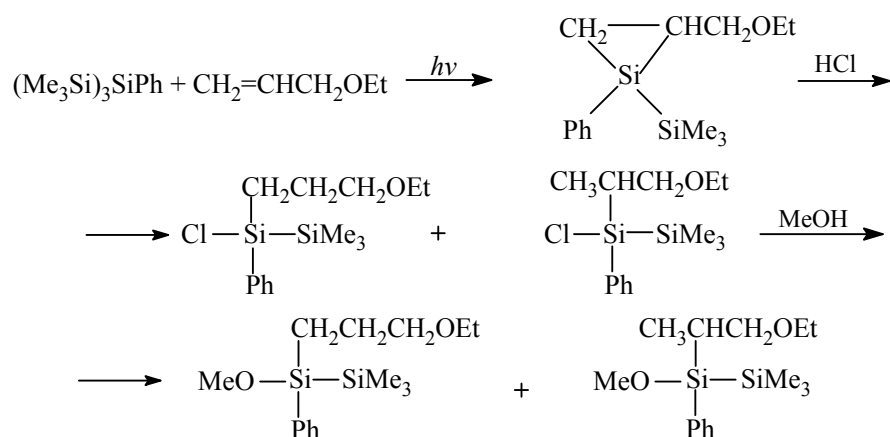
Взаимодействием триалкилсилан- и триалкилгермилалкоксиацетиленов с N-ацетилхлоральмином получены смеси [4+2]-циклоаддуктов [2-метил-4-трихлорметил-5-триалкилсилан(триалкилгермил)-6-алкокси-4Н-1,3-оксазинов] и изомерных им линейных соединений [70].

Силилированием этил(триметилсилилтио)-ацетата получен кремнийорганический мономер – 1-триметилсилилтио-2-триметилсилокси-2-этоксиэтилен [71].

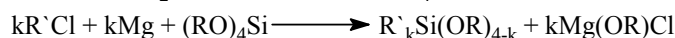
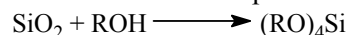
Установлено [72], что при газообразном флеш-пиролизе гексахлордисулфидилана при 1100°C и при поглощении дихлорсилана в растворе I_2/EtPh с последующей обработкой эфиром образуется $\text{EtC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_2\text{OEt} \times \text{Et}_2\text{O}$.

Показана возможность получения алкоксипроизводных 1-силацикло-3-пентенов [73] и циклогексилэтоксисиланов [74].

Фотолизом органополисиланов [75] осуществлен синтез органоалкоксисиланов.



Перспективным способом получения алкоксисиланов следует считать магний-органический синтез [76]. Непрерывная организация процесса и решение вопроса утилизации водного раствора магниевых солей делает этот путь синтеза алкокси-силанов конкурентно способным с прямым синтезом.



ЛИТЕРАТУРА:

1. Галкин, А. Ф. Получение, свойства тетрахлорсилана и его применение в синтезе кремнийорганических соединений / А. Ф. Галкин, В. Ф. Миронов. – М. : НИИТЭХИМ, 1983. – 25 с.
2. Получение и области применения алкилортосиликатов / А. Ф. Галкин, Е. Н. Лебедев, С. И. Клещевникова, И. И. Темош, Г. В. Голубева, А. В. Лоханкин. – М. : НИИТЭХИМ, 1986. – 33 с.
3. Получение триэтоксисилана / В. Л. Волков, М. И. Кафиров, С. И. Клещевникова, Е. И. Румянцева // Пласт. массы. – 1962. – № 12. – С. 28–29.
4. Дубровская, Г. А. Получение фенилдиэтоксисилана / Г. А. Дубровская, С. И. Клещевникова, Е. И. Румянцева // Хим. промышл. – 1971. – № 3. – С. 15–17.
5. Клещевникова, С. И. Взаимодействие триэтоксисилана с этиловым спиртом / С. И. Клещевникова, Г. А. Дубровская, Е. И. Румянцева // Пласт. массы. – 1965. – № 3. – С. 14–16.
6. Клещевникова, С. И. Исследование реакции триэтоксисилана с хлористым водородом / С. И. Клещевникова, Г. А. Дубровская, Е. И. Румянцева // Пласт. массы. – 1965. – № 4. – С. 21–24.
7. Этерификация алкил(арил)трихлорсиланов / М. В. Соболевский, С. И. Клещевникова, Е. И. Румянцева, Э. А. Абрамова, Г. А. Дубровская // Пласт. массы. – 1971. – № 10. – С. 9–11.
8. Исследование кинетики и математическое моделирование этерификации тетрахлорсилана этанолом / В. Г. Ухтомский, О. В. Уткин, А. Ф. Фролов, Ю. Ю. Мусабеков, Ю. Е. Шапиро // Журн. прикл. химии. – 1978. – № 15. – С. 1114–1120.
9. Клещевникова, С. И. Влияние хлористого водорода и хлоридов железа на выход тетраэтоксисилана при этерификации четыреххлористого кремния этиловым спиртом / С. И. Клещевникова, Э. А. Абрамова, Е. И. Румянцева // Хим. промышл. – 1967. – № 10. – С. 37–39.
10. А.с. 148054 СССР, МКИ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Способ получения алкоксисиланов / А. С. Сахиев, В. Л. Волков, В. В. Вавилов [и др.] – № 737719/23-4 ; заявлено 10.06.1961 ; опубл. 18.06.1962, Бюл. № 12. – 2 с.
11. Горшков, А. С. Реактор для получения триэтоксисилана / А. С. Горшков // Кремний-органические соединения: синтез, свойства, применение : докл. Всерос. конф. – М., 2000. – С. 112.
12. А.с. 166024 СССР, МПК С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Способ очистки алкоксисиланов / М. С. Рейбах, А. М. Цирлин, С. И. Клещевникова [и др.] – № 781893/23-4 ; заявлено 09.06.1962 ; опубл. 10.11.1964, Бюл. № 21. – 1 с.
13. Fan Min. Synthesis and application of dimethoxydiphenylsilane / Min Fan // Petrochem. Technol. – 1997. – Vol. 26, № 5. – P. 289–293.
14. Пат. 7502412 Нидерланды, МКИ² С 07 F 7/02, С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Werkwijze voor het veresteren van trichloorsilan / Dynamit Nobel AG. – № 7502412 ; заявлено 28.02.1974 ; опубл. 03.09.1975, Бюл. № 25 – 9 с.

15. Получение диметилхлороктоксисилана / М. В. Соболевский, С. И. Клещевникова, Е. Н. Лебедев, Э. А. Абрамова // Хим. промышл. – 1978. – № 3. – С. 21–22.
16. А.с. 906999 СССР, МКИ³ С 07 F 7/012, С 07 F 7/00. Способ получения алкилмонохлоралкоксисиланов / Э. А. Абрамова, Н. А. Варфоломеева, В. С. Витковский [и др.] – № 2940554/23-04 ; заявлено 09.06.1980 ; опубл. 23.02.1982, Бюл. № 7. – 2 с.
17. Aouf, N. E. Preparation et essais de dedoublement enzymatique d'acetoxymethyl- et hydroxymethylsilanes chiraux / N. E. Aouf, A. H. Djerourou, L. Blanco // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Element. – 1994. – Vol. 88, № 1–4. – P. 207–215.
18. Akhlaghinia, B. An efficient method for the protection of alcohols and phenols by using hexamethyldisilazane in the presence of cupric sulfate pentahydrate under neutral reaction conditions / B. Akhlaghinia, S. Tavakoli // Synthesis. – 2005. – № 11. – P. 1775–1778.
19. Mojtahedi, M. A novel efficient method for the silylation of alcohols using hexamethyldisilazane in an ionic liquid / M. Mojtahedi, H. Abbasi, M. S. Abaee // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Element. – 2006. – Vol. 181, № 7. – P. 1541–1544.
20. Convenient synthesis of alkoxyhalosilanes from hydrosilanes / J. Ohshita, R. Taketsugu, Y. Nakahara, A. Kunai // J. Organomet. Chem. – 2004. – Vol. 689, № 20. – P. 3258–3264.
21. Palladium-catalyzed silylation of alcohol with hexamethyldisilane / E. Shirakawa, K. Hironaka, H. Otsuka, T. Hayashi // Chem. Commun. – 2006. – № 37. – P. 3927–3929.
22. Хонина, Т. Г. Каталитическая активность алкоксильных производных титана в реакциях алкоголиза этоксисиланов / Т. Г. Хонина, Н. А. Кочнева, А. Л. Суворов // Ж. общ. химии. – 1997. – Т. 67, № 1. – С. 84–87.
23. Расщепление связи C–Si в фенилтрифторсилане алифатическими спиртами / М. Г. Воронков, Е. В. Бояркина, И. А. Гебель, А. И. Албанов, С. В. Басенко // Ж. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 12. – С. 2018–2020.
24. Карбофункциональные фторсодержащие триэтоксисиланы: получение, формирование и свойства пленок / Е. Ю. Ладилина, В. В. Семенов, Ю. А. Курский, О. В. Кузнецова, М. А. Лопатин, Б. А. Бушук, С. Б. Бушук, В. Е. Дуглас // Изв. РАН. Сер. хим. – 2005. – № 5. – С. 1131–1138.
25. Пат. 4851558 США, МКИ⁴ С 07 F 7/04, С 07 F 7/12, С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Process for producing alkoxyxilanes / N. Makgotdo, H. Hanaokga. – № 19880199562 ; заявлено 27.05.1988 ; опубл. 25.07.1989, Бюл. № 8. – 5 с.
26. Пат. 6150550 США, МКИ⁷ С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Process for preparing alkoxyxilanes / S. Bade, U. Robers, C. Huels. – № 19980210753 ; заявлено 15.12.1998 ; опубл. 21.11.2000, Бюл. № 9. – 8 с.
27. Пат. 2299213 РФ, МПК С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Метод получения алкоксисиланов / А. Н. Левишев, Н. Г. Павлюкович, П. В. Валетский. – № 20050140643 ; заявлено 27.12.2005 ; опубл. 20.05.2007, Бюл. № 6. – 5 с.
28. Пат. 6242628 США, МКИ⁷ С 07 F 7/04, С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Process for preparing alkoxyxilanes / F. Kropfgans, H. Rauleder, R. Schork. – № 19990435468 ; заявлено 08.11.1999 ; опубл. 05.06.2001, Бюл. № 7. – 8 с.
29. Пат. 56100792 Япония, МКИ³ С 07 F 7/00, С 07 F 7/18, С 08 G 77/00, С 08 G 77/06, С 08 G 77/22. Continuous manufacture of silane having SiOC group or polysiloxane having SiOC group / R. Tatsushiro, E. Georuku, A. Shinabetsuku. – № 19730366383 ; заявлено 10.01.1980 ; опубл. 12.08.1981, Бюл. № 9. – 5 с.
30. Пат. 54044619 Япония, МКИ² С 07 F 7/018, С 07 F 7/00. Continuous preparation of alkoxyxilane / M. Takamizawa, H. Okamoto, Y. Kobayashi, I. Yanagisawa. – № 19770110134 ; заявлено 13.09.1977 ; опубл. 09.04.1979, Бюл. № 14. – 9 с.
31. Synthesis and reactions of [tris(trimethylsilyl)methyl]ethyl dichlorosilane / D. Safa Kazem, A. Hassan, M. Nasirtabrizi, O. Mosaei // J. Organomet. Chem. – 2005. – Vol. 690, № 6. – P. 1606–1611.
32. Study of fragmentation reactions of highly sterically hindered organosilicon compounds with alcoholic sodium alkoxides / D. Safa Kazem, M. Babazadeh, A. Haghnia, N. Soleimani // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Element. – 2006. – Vol. 181, № 1. – P. 31–38.
33. Scott, C. A mild synthesis of unsymmetrical bis-alkoxyxilanes through catalyzed alcoholysis of hydridosilanes / C. Scott, C. Wilcox // Synthesis. – 2004. – № 14. – P. 2273–2276.
34. Pawluc, P. Highly efficient and regioselective synthesis of 1,1-bis(alkoxydimethylsilyl)-ethenes / P. Pawluc, G. Hreczycho, B. Marciniec // Syn. Lett. – 2005. – № 7. – P. 1105–1108.
35. Si-(2-этоксикарбонилвинил)замещенные трифтор-, триэтоксисиланы и 1-(транс-2-

- этоксикарбонилвинил)силатран / В. П. Барышок, Г. А. Кузнецова, Л. И. Копылова, Н. И. Иванова, А. И. Албанов, М. Г. Воронков // Ж. общ. химии. – 1999. – Т. 69, № 9. – С. 1459–1461.
36. Kemmitt, T. A new route to silicon alkoxides from silica / T. Kemmitt, W. Henderson // Austral. J. Chem. – 1998. – Vol. 51, № 11. – P. 1031–1035.
37. Convenient and selective preparation of mono-alkoxyphenylsilanes from phenylsilane and alcohols / Y. Gunji, Y. Yamashita, T. Ikeno, T. Yamada // Chem. Lett. – 2006. – Vol. 35, № 7. – P. 714–715.
38. General and efficient method for the synthesis of alkoxyethylsilanes / S. Soga, K. Miyamoto, M. Watanabe, J. Yoshida // Appl. Organomet. Chem. – 1999. – Vol. 13, № 6. – P. 469–474.
39. Получение смешанных алкоксидов $(\text{RO})_3\text{SiOAl}(\text{OR}')_2$ из алкоксипроизводных кремния и алюминия / В. И. Щербakov, Г. В. Басова, Л. П. Степовик, Г. А. Домрачев // Ж. общ. химии. – 1995. – Т. 65, № 4. – С. 612–615.
40. Пат. 9157280 Япония, МКИ⁶ В 01 J 23/72, В 01 J 27/122, С 07 В 61/00, С 07 F 7/18, В 01 J 23/72, В 01 J 27/06, С 07 F 7/00. Production of allyl trialkoxysilane / T. Kubota, M. Endo, K. Numanami. – № 19950317887; заявлено 06.12.1995; опубл. 17.06.1997, Бюл. № 7. – 4 с.
41. Пат. 20060115340 Корея, МКИ С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Process for preparing mercapto-organyl(alkoxysilanes) / K. Korth, D. Wolf, S. Seebald, A. Alig. – № 20060039482; заявлено 02.05.2006; опубл. 08.11.2006, Бюл. № 12. – 21 с.
42. Пат. 6323356 США, МКИ⁷ С 07 В 61/00, С 07 F 7/18, С 07 В 61/00, С 07 F 7/00. Process for the preparation of alkoxyethylsilanes / P. Loewenberg, T. Schlosser, M. Horn, R. Laven, J. Monkiewicz. – № 20000709459; заявлено 13.11.2000; опубл. 27.11.2001, Бюл. № 12. – 6 с.
43. Пат. 2005020845 США, МКИ⁷ С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Process for producing alkoxyethylsilanes / E. Suzuki, M. Okamoto, S. Tajima, H. Katsuyoshi. – № 20040489719; заявлено 22.09.2004; опубл. 27.01.2005, Бюл. № 2. – 8 с.
44. Пат. 1323722 ЕС, МКИ⁷ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Process for producing alkoxyethylsilanes / K. Akira, Y. Shimasaki, S. Ugamura. – № 20020028726; заявлено 20.12.2002; опубл. 02.07.2003, Бюл. № 8. – 11 с.
45. Пат. 0430272 ЕС, МКИ⁵ С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Production of organofunctional alkoxyethylsilanes / Kleyer don Lee, J. Speier. – № 19890444345; заявлено 01.12.89; опубл. 05.06.1991, Бюл. № 7. – 7 с.
46. Пат. 10036377 Япония, МКИ⁶ В 01 J 20/18, В 01 J 20/20, С 07 В 63/00, С 07 F 7/04, В 01 J 20/10, С 07 F 7/00. Producing of high pure alkoxyethylsilane / Y. Yoshinori, M. Harada. – № 19960313001; заявлено 08.11.1996; опубл. 10.02.1998, Бюл. № 3. – 7 с.
47. Пат. 3801618 США, МКИ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Process for the preparation of alkyl orthosilicate / J. Walker. – № 19730366383; заявлено 06.06.1973; опубл. 02.04.1974, Бюл. № 15. – 3 с.
48. Пат. 2002179687 Япония, МКИ С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Method for producing organo-alkoxyethylsilane / S. Yasushi. – № 20000383026; заявлено 18.12.2000; опубл. 26.06.2002, Бюл. № 7. – 3 с.
49. Исследование взаимодействия тетраэтоксисилана с четыреххлористым кремнием. Синтез триэтоксисилорсилана / Е. А. Чернышев, Е. Н. Лебедев, С. И. Клещевникова, Н. Г. Комаленкова, В. Г. Быковченко, А. А. Тагаченков // Ж. общ. химии. – 1995. – Т. 65, № 7. – С. 1142–1144.
50. Алкоксилорирование 1,2-бис(метилхлорсилорил)этиленов и ацетиленов / П. В. Иванов, В. Г. Лахтин, В. М. Носова, А. В. Кисин, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 8. – С. 1326–1328.
51. Алкоксилорирование С-хлорвинилсиланов / В. Г. Лахтин, В. Л. Рябков, М. В. Полякова, В. М. Носова, А. В. Кисин, Е. А. Чернышев // Изв. РАН. Сер.хим. – 1995. – № 4. – С. 737–741.
52. Hajime, I. Versatile dehydrogenative alcohol silylation catalyzed by Cu(I)-phosphine complex / I. Hajime, A. Watanabe, M. Sawamura // Org. Lett. – 2005. – Vol. 7, № 9. – P. 1869–1871.
53. Sustainable transesterification of β -ketoesters catalyzed by amine grafted on silica gel / H. Hisahiro, A. Koseki, K. Isobe, K. Shimizu, T. Hoshi, T. Suzuki // Syn. Lett. – 2004. – № 2. – P. 2188–2190.
54. Expanding the activity of nucleophilic N-heterocyclic carbenes for transesterification reactions / G. Nyce, J. Lamboy, E. Connor, R. Waymouth, J. Hedrick // Org. Lett. – 2002. – Vol. 4, № 21. – P. 3587–3590.
55. Synthesis, structures and reactions of new thermally stable silylenes / B. Gehrhus, M. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Blaser // J. Chem. Commun. – 1995. – № 19. – P. 1931–1932.
56. Herzog, S. Alkoxy-silanol / S. Herzog // Z. Chem. – 1978. – Vol. 18. – P. 457–458.
57. Snyder, D. Conversion of alcohols to chlorides by TMSCl and DMSO / D. Snyder // J. Org.

Chem. – 1995. – Vol. 60, № 8. – P. 2638–2639.

58. Mahanazadeh, F. Conversion of alcohols to alkyl chlorides with silica chloride / F. Mahanazadeh, A.R. Momeni // Org. Prep. & Proced. Int. – 1996. – Vol. 28, № 4. – P. 492–494.

59. Пат. 3576833 США, МКИ С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. MU-Halophenoxy silane / W. Hammann, C. Hobbs. – № 19680731321 ; заявлено 22.05.1968 ; опублик. 27.04.1971, Бюл. № 5. – 5 с.

60. Piekos, R. Methylsilyl derivatives of N-acetyl-*p*-aminophenol / R. Piekos, J. Teodorczyk // Roczn. Chem. – 1975. – Vol. 49. – P. 1603–1605.

61. 2,4,6-Tribromophenoxychlorosilanes and 2,4,6-tribromophenoxybromosilanes / R. Piekos, J. Teodorczyk, J. Machollia, R. Sujecki // Roczn. Chem. – 1973. – Vol. 47. – P. 1561–1564.

62. Необычные превращения триметилфеноксисилана при взаимодействии с иодидом галлия / М. Г. Воронков, И. П. Цырендоржиева, А. И. Албанов, Н. И. Шергина, Л. В. Клыба, Э. И. Дубинская // Ж. общ. химии. – 1998. – Т. 68, № 4. – С. 697–698.

63. Wojnowski, W. Untersuchungen über die Alkoholese des SiS₂. VIII. Athoxy-2,6-dimethylphenoxyasilane / W. Wojnowski, W. Rodziejewicz // Z. Anorg. Chem. – 1973. – Vol. 396. – P. 108–112.

64. Пат. 53111016 Япония, МКИ С 07 С 49/92, С 07 С 45/00, С 07 С 67/00, С 07 F 7/12, С 08 G 65/00, С 08 G 65/02, С 08 G 65/10, С 07 С 49/00, С 07 F 7/00. Silicon chelate compound and process for preparation same / K. Ichirou, T. Tachiwada, T. Yamada. – № 19770025739 ; заявлено 09.03.1977 ; опублик. 28.09.1978, Бюл. № 10. – 6 с.

65. Удобный способ синтеза силиловых эфиров ацетоксима / Г. В. Рясин, А. С. Федотов, И. А. Лукьянова, В. Ф. Миронов // Ж. прикл. химии. – 1974. – Т. 47, № 11. – С. 2599–2601.

66. Кремнеорганические производные цикlopentана / О. Г. Ярош, Р. Г. Мирсков, Н. К. Ярош, А. И. Албанов, М. Г. Воронков // Ж. общ. химии. – 1999. – Т. 69, № 2. – С. 251–253.

67. Improved synthesis of aryltrialkoxysilanes via treatment of aryl Grignard or lithium reagents with tetraalkyl orthosilicates // A. S. Manoso, C. Ahn, A. Soheili, C. J. Handy, R. Correia, M. W. Seganish // J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 69, № 24. – P. 8305–8314.

68. Lorenz, C. An efficient catalyst for the conversion of hydrosilanes to alkoxysilanes / C. Lorenz, U. Schubert // Chem. Ber. – 1995. – Vol. 128, № 12. – P. 1267–1269.

69. Effenberger, F. Synthesis of model compounds for the formation of self-assembled monolayers on a silicon surface / F. Effenberger, S. Heid // Synthesis. – 1995. – № 9. – P. 1126–1130.

70. Зайцева, Г. С. Взаимодействие элементзамещенных (Si, Ge) алкоксиацетиленов с N-ацетилхлоральмином / Г. С. Зайцева, Л. И. Ливанцова // Ж. общ. химии. – 1995. – Т. 65, № 5. – С. 804–807.

71. Бурилов, А. Р. Синтез и фосфорилирование 1-триметилсилилтио-2-триметилсил-окси-2-этоксиэтилена / А. Р. Бурилов, Д. В. Черепашкин, М. А. Пудовик // Ж. общ. химии. – 1995. – Т. 65, № 1. – С. 26–27.

72. Low-temperature reactions of dihalogenosilylenes, SiX₂, with I₂ or ICl in toluene yielding dihalogenoiodo(methylphenyl)silanes / S. R. Chuech, C. G. Davies, R. Lumen, P. A. Mounier, P. L. Timms // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1996. – № 2. – P. 227–230.

73. Кремнийсодержащие гетероциклические соединения. XXX. Термические реакции дихлорсилилена с непредельными соединениями / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, В. В. Соколов // Ж. общ. химии. – 1978. – Т. 48, № 4. – С. 830–838.

74. Ishikawa, M. Photolysis of organopolysilanes. Evidence for the formation of silacyclop propane derivatives and photorearrangement of methylphenylsilacyclop propane to an isomeric olefin / M. Ishikawa, M. Kumada // J. Organomet. Chem. – 1974. – Vol. 81. – P. C3–C6.

75. Ishikawa, M. Photolysis of organopolysilanes. Reactions of trimethylsilylphenylsilylene with allylic halides and allyl ethyl ether / M. Ishikawa, K.-I. Nakagawa, M. Kumada // J. Organomet. Chem. – 1981. – Vol. 214. – P. 277–288.

76. Жуль, В. И. Достижения магнийорганического синтеза для промышленного получения кремнийорганических продуктов / В. И. Жуль, Е. А. Чернышев // Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение : докл. Всерос. конф., Москва, 1–4 февр. 2000. – М., 2000. – 140.