

АЛКОКСИСИЛАНЫ – СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ. II. «ПРЯМОЙ СИНТЕЗ», СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИКЛАДНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

А.Д. Кирилин, профессор, Л.О. Белова, доцент,

А.В. Гаврилова, научн. сотрудник, Е.А. Коробова, аспирант

*кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

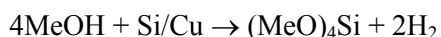
В обзоре обобщены исследования по «прямому синтезу» алкоксисиланов, рассмотрены их свойства и области прикладного использования.

Ключевые слова: алкоксисиланы, «прямой синтез», свойства, применение, области прикладного использования.

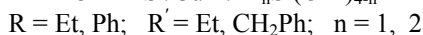
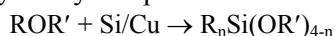
В первой части обзора [1] были подробно рассмотрены способы получения уникального класса кремнийорганических мономеров – алкоксисиланов. Однако в нем не были приведены исследования, касающиеся «прямого синтеза», а также свойств и областей прикладного использования этих соединений. Основной целью данного обзора является восполнение этого пробела.

1. «Прямой синтез» алкоксисиланов

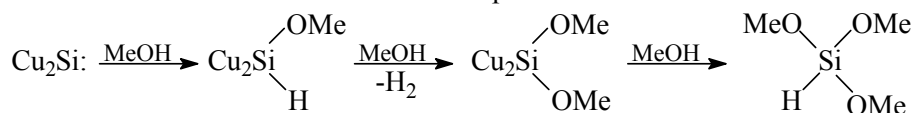
Впервые о возможности «прямого синтеза» алкоксисиланов на основе кремния и спиртов с использованием медьсодержащего катализатора было указано E.G. Rochow [2] еще в 1948 г.:



Помимо тетраметоксисилана с выходом до 50% в результате данного процесса образуются также соединения, содержащие Si–H, Si–Me-связи, и гексаметилдисилоксан [3, 4]. Использование вместо метанола этилового спирта приводит к снижению выхода целевого продукта до 10%, в то время как применение фенола, наоборот, значительно его увеличивает. Установлено также, что помимо спиртов в данном процессе можно применять и простые эфиры, что позволяет в одну стадию получать уже органоалкоксисиланы:

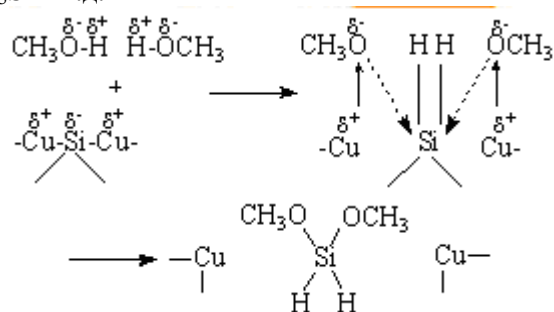


Следует отметить, что хотя с момента открытия «прямого синтеза» алкоксисиланов прошло почти 60 лет, хороших результатов в освоении метода удалось достичь сравнительно недавно [5–9].

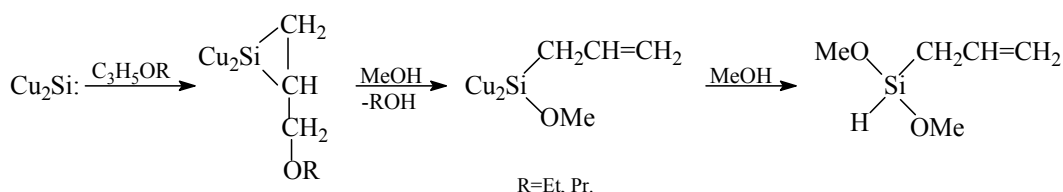


Существует два способа проведения «прямого синтеза»: в парогазовой фазе и путем жидкофазной реакции.

Спустя двадцать лет после своего открытия E.G. Rochow [10], при обсуждении вопроса синтеза алкоксисиланов «прямым синтезом» в парогазовой фазе, делает вывод о том, что механизм протекания данного процесса аналогичен «прямому синтезу» органохлорсиланов исходя из кремния и органогалогенидов. Основные стадии процесса протекают на поверхности твердого тела: адсорбция газообразного реагента на поверхности твердой фазы; образование промежуточных соединений и их превращение в конечные продукты; десорбция продуктов в газовую фазу. Медь и в данном случае способна образовывать высокореакционные продукты с кремнием типа Cu_2Si , Cu_3Si и т.д.

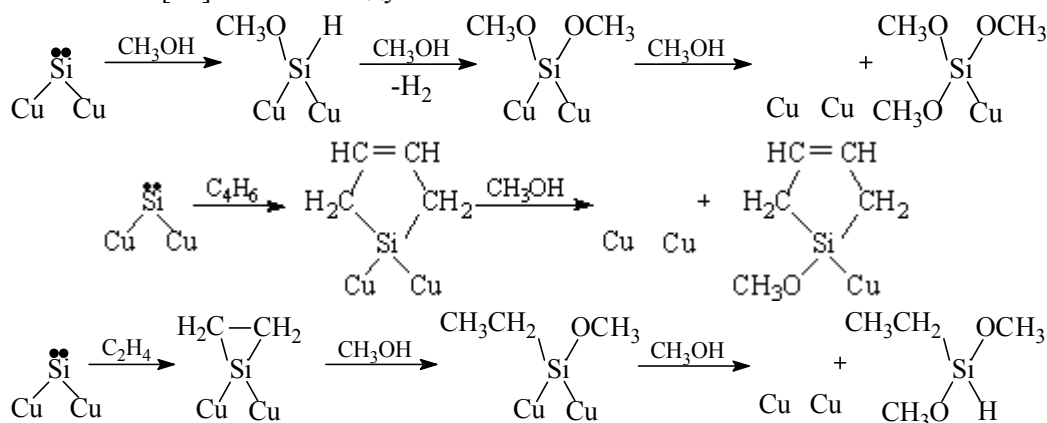


Затем и M. Okamoto с сотр. [11], рассматривая возможность синтеза органоалкоксисиланов исходя из кремния, метанола и простых эфиров, также предложил возможные схемы протекания процесса «прямого синтеза»:



Эти же авторы изучили влияние органо-галогенидов, поверхности кремния, Si–Cu-интерметаллической фазы, тиофена и алкенов на селективность образования триметоксисилана [12]. Как следует из

приведенной схемы, и здесь медь сначала образует высокореакционные продукты с кремнием типа Cu_2Si , что способствует в дальнейшем быстрому их взаимодействию с метанолом.



С использованием ароматических фторидов с помощью «прямого синтеза» в газовой фазе были синтезированы триметил(2-феноксиэтил)силаны [13].

В последние годы изучением «прямого синтеза» органоалкоксисиланов стали интенсивно заниматься и в КНР [14]. Были установлены оптимальные условия каталитического [в качестве катализатора использовался хлорид меди (I)] взаимодействия кремния, с размером частиц 45–63 мкм, с этанолом при температуре 210–230 °C в течение 24 ч с селективностью 96.5% при 100% конверсии.

Не менее интересные результаты были получены и в случае использования жидкофазной реакции кремния со спиртами. Так, например, М. Okamoto [15] установил, что, проводя жидкофазную реакцию кремния, метанола и этилена в автоклаве, можно получать этилдиметоксисилан, этилтриметоксисилан, триэтоксисилан и тетраметоксисилан. Использование в данном процессе этанола позволяло синтезировать этилдиэтоксисилан и этилтриэтоксисилан.

Обнаружен также эффект предварительного микроволнового облучения смеси (10:0.4) кремниевого порошка и Cu_2Cl_2 [15].

Чуть позже японскими исследователями [16] были найдены оптимальные параметры жидкофазной реакции кремния и метанола в высококипящем растворителе в присутствии хлорида меди (I). Конверсия триметокси-

силана составляла 80%, селективность 90%, а сам целевой продукт получался в смеси с тетраметоксисиланом.

В газофазном процессе «прямого синтеза» органоалкоксисиланов предлагается использовать также и кремнийорганические поверхностно-активные вещества [4].

Установлено, что при проведении «прямого синтеза» алкоксисиланов можно регулировать направленность процесса в сторону одного из получаемых соединений. Например, увеличение выхода тетраэтоксисилана достигается путем ввода промоторов (третичные амины, полиэферы или ароматические эфиры) [5–8].

В ГНИИХТЭОС показано, что эффективнее проводить процесс не в одну, а в две стадии [6]. На первой получают триэтоксисилан, а на второй, в результате дегидроконденсации, его переводят в тетраэтоксисилан.

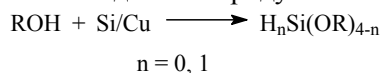
Эти же авторы исследовали состав побочных продуктов реакции, их влияние на исходные и конечные соединения, а также возможность утилизации [17].

Кроме того, изучение данного процесса [8, 18] позволило сформулировать требования к исходным реагентам и определить оптимальные условия проведения самого процесса в среде «Термолана», что привело к повышению конверсии кремния и спирта до 90–95%.

Имеются данные о проведении процесса

на пилотной установке в среде «Термолана» при температуре 260 °С в присутствии хлорида меди (I), используемого в количестве 3% от веса кремния [9]. Выход триметоксисилана составил 84.7%, а тетраметоксисилана – 14.3%.

Наибольший интерес у исследователей вызывает получение три- и тетраалкоксисиланов, что обусловлено высокой практической ценностью данных продуктов:



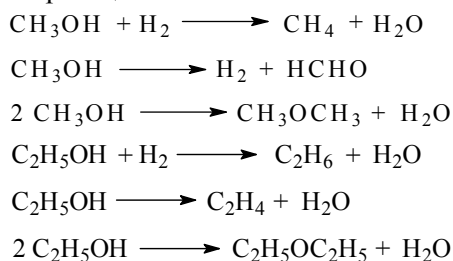
В целом можно отметить, что большое влияние на характер протекания процесса «прямого синтеза» алкоксисиланов оказывают: *размер частиц кремния, влажность спирта, температура, растворитель, катализатор, а также время.*

Размер частиц кремния, как правило, не превышает 500 мкм [19, 20], причем наиболее часто он ограничен значением в 200 мкм [21–24]. Вместе с этим имеются данные об использовании кремния с еще меньшим размером частиц: от 10 до 100 мкм [25]; от 10 до 250 мкм [26]; менее 50 мкм [27]; от 50 до 100 мкм [28]; от 75 до 300 мкм [29].

Применяемый в данном процессе алифатический спирт может содержать в своем составе от 1 до 4 атомов углерода [30–39]; от 1 до 5 атомов углерода [40, 41], а также от 1 до 6 атомов углерода [42–45], однако чаще всего используют метанол и этанол.

Проведение «прямого синтеза» осложняется протеканием ряда побочных реакций, в результате которых возможно образование воды за счет различных превращений исходного спирта, либо из-за того, что сам спирт также может содержать воду.

В случае использования метанола и этанола возможно протекание следующих побочных реакций:



Поскольку реакция кремния со спиртом весьма чувствительна к присутствию воды, приводящей к снижению скорости реакции или к полной ее остановке за счет блокирования активных центров, находящихся на поверхности кремния, к *влажности спирта* предъявляются особые требования.

Как показывает анализ патентной литера-

туры, для успешного протекания процесса содержание воды в спирте не должно превышать 2000 ppm, причем желательно, чтобы это значение находилось в интервале 500–1000 ppm [27]. В ряде случаев применяют спирт с влажностью не более 1000 ppm и отмечают предпочтительность использования спирта с содержанием воды от 1 до 100 ppm, в частности, от 10 до 50 ppm [21, 46]. В работе [47] авторы обращают внимание на то, что влажность используемого спирта не должна превышать 1500 ppm, для чего в реакционную смесь добавляют дегидратирующие реагенты, например цеолит.

«Прямой синтез» органоалкоксисиланов можно осуществлять как в газовой фазе [30–34, 48–52], так и в жидкой фазе в среде высококипящего растворителя [19–29, 35, 40–43, 47–49, 53–59].

В обоих случаях процесс осуществляют при высокой *температуре* (табл. 1).

Высокий температурный режим синтеза обуславливает и выбор *растворителя* в случае проведения жидкофазной реакции кремния со спиртом.

Используемый растворитель должен быть инертным, высококипящим и термически стойким. Данным требованиям соответствуют высококипящие ароматические растворители. Из них наиболее часто в «прямом синтезе» используют смеси дифенилалканов, имеющие температуру кипения от 250 до 450 °С, при этом предпочтение отдают растворителям, кипящим в интервале 340–390 °С [35, 40–43, 47, 53–56].

Это позволяет не только осуществлять процесс при высоких температурах, но и в дальнейшем легко отделить продукты реакции от растворителя.

В качестве растворителя применяют также и циклические полиэфиры (дифениловый эфир) [35, 40, 41].

Иногда процесс проводят в среде синтетического масла на основе смеси ароматического полициклического углеводорода, содержащего 3–4 кольца, и додецилбензола [57].

Кроме того, имеются данные об использовании диалкоксибензола общей формулы $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OR})_2$, где R = Alkyl ($\text{C}_1\text{--C}_4$), при этом отмечается, что предпочтительно использовать *орто*- или *пара*-диметоксibenзол [58], а также додецилбензол [43, 59].

Однако, чаще всего в качестве растворителя применяют «THERMINOL 59» или его российский аналог «Термолан» и «MARLOTHERM» [20–23, 25–27, 29, 42, 46, 60].

Таблица 1. Температурный режим синтеза алкоксисиланов.

Условия проведения синтеза алкоксисиланов	Температура, °C	Номер источника в списке литературы
Синтез в газовой фазе	100-450	[48]
	200-400	[49]
	120-250	[51]
	180-260	[52]
Синтез в жидкой фазе	200-250	[19]
	180-260	[20]
	150-300 (предпочт. 180-300)	[21], [46]
	235-265	[22]
	200-280 (предпочт. 230-260)	[23]
	180-260 (предпочт. 200-250)	[25]
	250	[26]
	220	[27]
	120-250	[28]
	200-260	[29]
	150-250	[35]
	180-220	[40]
	100-300	[41]
	150-240	[42]
	180-250	[43]
	100-350	[48]
	150-300	[49]
	100-350	[57]
	190-230	[58]
	210-225	[59]

В качестве катализатора в реакции «прямого синтеза» используют медьсодержащие продукты [19, 48, 49, 51, 52, 57, 61], представляющие собой металлическую медь [21, 46, 62] и/или ее производные. Например, хлорид Cu (II) [21, 43, 58, 59]; хлорид Cu (I) [20, 21, 26, 27, 38, 58]; бромид Cu (II) [58]; гидроксид меди Cu(OH)₂ [21, 23, 25, 28, 29, 42, 60, 63]; оксид меди (II) [21, 24, 46]. Иногда используют медьсодержащий катализатор в смеси с алюминием и/или его производными [36, 37, 39].

Применяют также и алкоголяты меди [64–66]. Данный катализатор может использоваться как индивидуально [64, 66], так и в совокупности с галоидом металла [65].

Установлена также возможность получения алкоксисиланов [22] с использованием меди и/или ее соединений с хлоридом металла, выбранным из ряда: Al, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Zr, и/или хлорсиланом общей формулы: H_aR₆SiCl_{4-(a+b)}, где R представляет собой алкильный, арильный или винильный радикал, a = 0, 1, 2; b = 0, 1, 2, 3; a+b не превышает 3. Алкильный радикал может содержать и атом кислорода.

В ряде работ авторы обращают внимание на время проведения реакции «прямого

синтеза» органоалкоксисиланов. Так, например, синтез триметоксисилана осуществляют в течение различного времени: 60 ч [22], 22.5–28 ч [21, 46], либо 5–7 ч [26, 29]. Отмечается, что через 6 ч процесс выходит на стационарный режим, что соответствует среднему составу продуктов реакции.

Время синтеза триэтоксисилана также имеет достаточный разброс: от 5–7 ч [29] до 80 ч [22], причем указывается [27], что через 5–8 ч достигается максимальная выработка кремния, которая составляет 85–90%, при этом концентрация продуктов реакции в непрореагировавшем спирте убывает по экспоненте от 80 до нескольких процентов.

Следует отметить, что если для получения триалкоксисиланов процесс проводят в одну стадию, то высокое содержание тетраалкоксисиланов в продуктах реакции достигается, как правило, при проведении процесса в две стадии. Следуя такой схеме синтеза [22], измельченный кремний с размером частиц 10–250 мкм подвергают действию спирта (метанола или этанола). На первой стадии процесс ведут в присутствии каталитических количеств однохлористой меди (Cu₂Cl₂) при температуре 250 °C в течение 6 ч, что приводит к получению смеси, в которой более

80% составляет триалкоксисилан и около 9% тетраалкоксисилан. Затем проводят дегидроконденсацию триалкоксисилана в том же температурном режиме, однако в качестве катализатора используют гидроокись кальция $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. Полученный продукт преимущественно состоит из тетраалкоксисилана (более 98%) и не содержит триалкоксисилан.

2. Свойства алкоксисиланов

Отмечено [7], что в отличие от «прямого синтеза» гидрид- и органохлорсиланов, физико-химические основы процессов (адсорбция, кинетика и т.д.) «прямого синтеза» соединений, содержащих Si–O и Si–N-связи, еще недостаточно изучены.

Однако, поскольку многие алкоксисиланы используются в электронной и радиотехнической отраслях промышленности, к ним предъявляются высокие требования по чистоте. Особенно это касается присутствия металлов (Fe, Mg, Al, Ca, Ti, Mn, As, Sb, Mo, Cr), а также бора и фосфора – их содержание

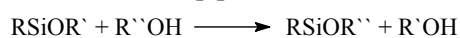
не должно превышать $1 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-8}$ масс.%. Данные микропримеси удаляют с помощью солей аммония [67–71] или нашатырного спирта [72].

Тетраэтоксисилан от гексаэтоксидисилоксана очищают с помощью дистилляции [73].

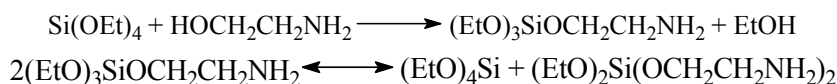
Описан также и способ тонкой очистки алкоксисиланов от азотсодержащих соединений [74].

От соединений хлора обычно избавляются путем использования газообразного аммиака [69, 75–77], пиридина [78], мочевины [79] или щелочи [80].

Переэтерификацию алкоксисиланов, как правило, осуществляют спиртами или эфирами карбоновых кислот [81], а также триметилсиланолом и пентахлорфенолом [82]:



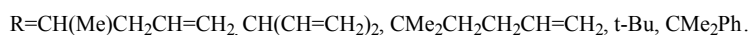
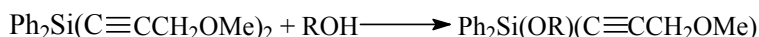
Установлено, что переэтерификация тетраэтоксисилана моноэтанол амином сопровождается автокатализируемым диспропорционированием [81]:



Надо отметить, что хотя возможность протекания переэтерификации была установлена еще в 1866 г. [83], данная реакция не потеряла своей актуальности и в настоящее время.

Этот процесс одинаково успешно протекает при использовании первичных, вторичных [84] и третичных [85–89] спиртов и алкилцеллозольвов [90]. Кроме того, ненасыщенные [85, 88], разветвленные [84, 85] и жирные спирты ведут себя в этой реакции аналогично. Во время переэтерификации происходит как вытеснение алкоксигруппы с относительно малым количеством атомов углерода более большими группами, так и наоборот: большие по массе алкоксигруппы вытесняются меньшими [85, 91].

Установлено, что фенолы более быстро реагируют с тетраалкоксисиланами, чем с хлорсиланами [92].



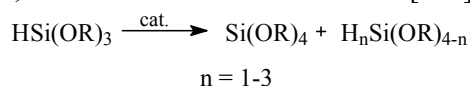
Еще в 1872 г. было показано, что триэтоксисилан диспропорционирует до тетраэтоксисилана и силана в присутствии различных катализаторов [83]. Данная реакция ускоряется щелочными металлами или их алкоголятами, галогенидами алюминия, бора, цинка, органическими основаниями и нит-

Обычно переэтерификацию проводят в присутствии катализатора (кислоты или щелочи). Эфиры карбоновых кислот переэтерифицируют алкоксисиланы в присутствии алюминия, сурьмы, этилатов щелочных и щелочноземельных металлов и кислот Льюиса [93].

Очень часто в качестве катализатора используют: водород [94, 95], четыреххлористый кремний [94, 96], фтористый водород [89], концентрированную серную кислоту [97, 98], трифторуксусную кислоту, *n*-толуолсульфокислоту [97, 98], платинохлористоводородную кислоту, хлорное железо (III) [95] и хлорид алюминия [92].

Возможно также осуществлять синтез алкинилсилиловых эфиров и силакеталей с выходом 64–92% через индуцируемый основанием алкоголиз алкинилсиланов [99]:

рилами, а также платиной и ее солями [100]:



Нами представлена схема реакции диспропорционирования, по которой помимо тетраалкоксисилана может быть получен моно-, ди-

и триалкоксисилан, поэтому использование коэффициента 2 нам представляется неуместным.

Поскольку отделение катализатора от продуктов реакции усложняет процесс, поиск новых катализаторов реакции диспропорционирования триэтоксисилана, в равной мере как и усовершенствование существующих

технологий, продолжается и в настоящее время [101].

Сравнительно недавно было показано [102], что в качестве катализаторов этого процесса можно использовать эфиры олигоэтиленгликоля и фторид цезия (см. схемы ниже).

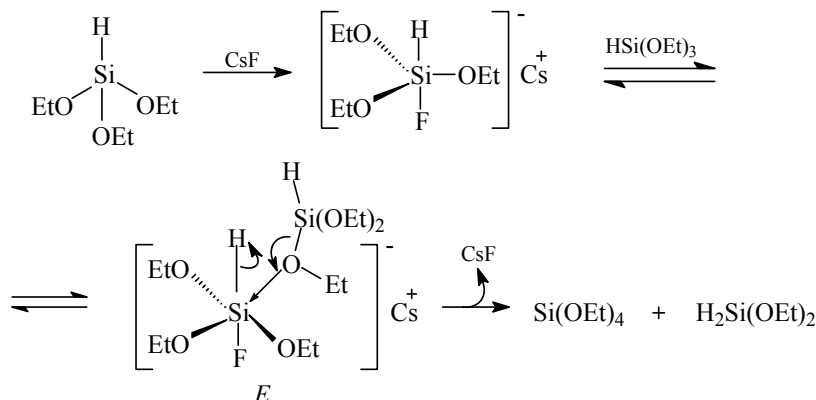
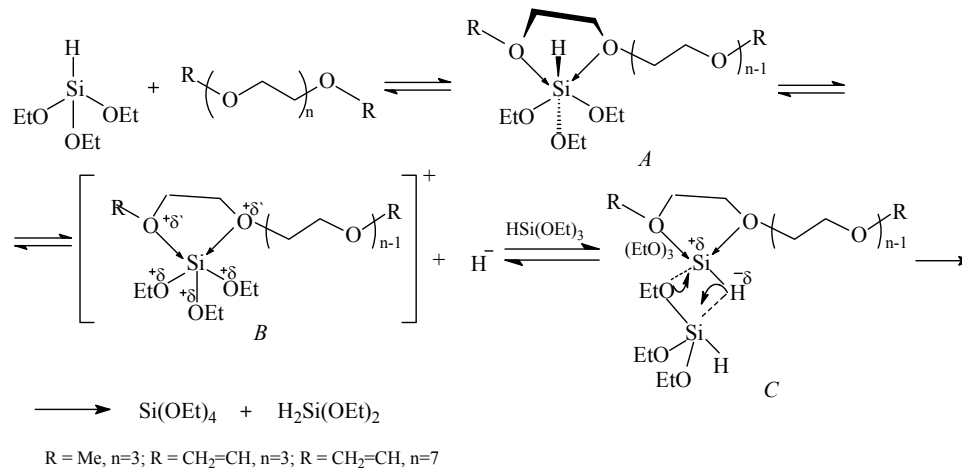


Таблица 2. Диспропорционирование триэтоксисилана в присутствии гликолевых эфиров [102].

Эфир	(EtO) ₃ SiH /эфир, моль/моль	Температура, °C	Время	Конверсия (EtO) ₃ SiH, %
Диметиловый эфир триэтиленгликоля	1 : 1	18-20	110 дней	48
	2 : 1	18-20	110 дней	30
	1 : 2	18-20	110 дней	69
	1 : 1	97-100	11 ч	50
	1 : 1.8	97-100	11 ч	75
Дивиниловый эфир триэтиленгликоля	1 : 1	18-20	90 дней	49
	2 : 1	18-20	90 дней	34
	1 : 2	18-20	90 дней	75
	1 : 1	97-100	11 ч	43
Дивиниловый эфир гептаэтиленгликоля	1 : 1	18-20	85 дней	51
	2 : 1	18-20	85 дней	41
	1 : 1	97-100	11 ч	60

Реакция протекает уже при температуре окружающей среды, однако при нагревании время синтеза сокращается примерно в 240 раз (табл. 2).

3. Области применения алкоксисиланов

Чаще всего алкоксисиланы используют как сырье в синтезе кремнийорганических мономеров и полимеров [77, 78, 80, 97–85, 89, 91–99, 103–108] и, в частности, при получении полиэтилсилоксановых жидкостей [109, 110].

Наибольшее значение имеют тетраэтоксид- и триэтоксисиланы. Они применяются при получении моносилана и кремния высокой чистоты [102], как компоненты в составе кремнийорганических композиций, а также в виде пропитывающих жидкостей для стеклотканей при изготовлении защитных покрытий на кабельных трассах и модификаторов поливинилацетата [111–113].

Гидролиз и конденсация триалкоксисиланов позволяют получать полисилсесквиоксаны [114].

Аллилтриалкоксисиланы являются хорошими модификаторами смол [115].

Хлорметилметоксисиланы используют в синтезе 1-(N-гетерилметил)силатранов [116].

Тетраэтоксисилан и некоторые его производные используют при получении катализаторов полимеризации олефинов [82, 117–122], а также в качестве поверхностноактивного вещества в пенополиизоциануратах, вулкани-

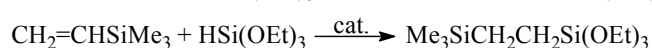
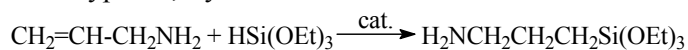
зующих агентов при получении силиконовых композиций холодной вулканизации [70, 71]. Например, для силиконовых каучуков СКТН и СКТНФ установлено, что азотсодержащие алкоксисиланы (продукт АГ-3) позволяют получать материалы с хорошими физико-механическими и адгезионными свойствами (табл. 3) [123, 124].

Таблица 3. Основные свойства материалов, полученных с использованием продукта АГ-3.

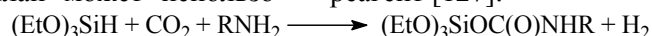
Свойства	Показатели
Жизнеспособность, час	0.5–5.0
Условная прочность при растяжении, МПа	1.6–2.9
Относительное удлинение при разрыве, %	150–380
Адгезионная прочность при расслаивании, кН/м*	
- алюминиевый сплав Д-16	2.44
- органическое стекло Э-2	2.20
- герметик ВИКСИНТ У-2-28	2.50

* без адгезионного слоя; характер разрушения когезионный.

Триэтоксисилан используют в реакциях гидросилирования аминов, а также непредельных кремнийорганических соединений в присутствии катализаторов платинохлористоводородной кислоты или карбонила кобальта [125–126].



Показано, что вместе с диоксидом углерода тетраэтоксисилан может использо-



Алкоксисиланы находят применение и в составе лакокрасочных композиций металлических поверхностей [73–75].

γ-Аминопропилтриэтоксисилан и глицидопропилтриэтоксисилан являются хорошими связующими при армировании стекловолокном пластмасс, их используют и в формовочных композициях [74]. Алкоксисиланы применяют и при изготовлении оптических стекол, световодов и других оптических изделий [129–132], а также при получении светопроницаемых блоков в солнечных панелях [85]. Олигомеры на основе тетраалкоксисиланов в присутствии уксусной и фосфорной кислот применяют в качестве жидких кристаллов для электронных оптических устройств, в частности, для создания пленок диоксида кремния, стабилизирующих поверхность прозрачных

вастья как N-силоксикарбонилирующий реагент [127]:

электродов [133]. Алкоксисиланы наносят в виде покрытий на стеклянные изделия при изготовлении светофильтров и износостойчивых изделий [92, 134, 135].

С использованием алкокситриметилсиланов проводят восстановительную этерификацию карбонильных соединений [135].

Диметокси(дифенил)силан используют в качестве промотора полимеризации пропилена [136].

Триэтоксисиланол, полученный с помощью триэтоксихлорсилана, применяют в синтезе сверхразветвленных полиэтоксисиланов и функциональных олигомеров [137].

Внутримолекулярная конденсация линейных и циклических алкоксисилоксанов позволяет синтезировать циклические дисилсесквиоксаны [138].

И, наконец, еще одно большое направ-

ление использования алкоксисиланов — так называемая «силанольная сшивка полиэтилена». Она позволяет повысить ряд эксплуатационных свойств полиэтилена, особенно его термостойкость. С этой целью применяют винилтриэтоксисилан, метакрилоксипропилтриметоксисилан, γ -аминопропилтриэтоксисилан и [N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан] [139–144].

Для обработки различных поверхностей используют длинноцепные (C_{13} и C_{19}) ω -алкенилтрихлорсиланы и триэтоксисиланы [145].

Этоксисиланы, содержащие в ω -положении альдегидную группу, являются реагентами для иммобилизации биомолекул [146].

Триметоксисилан используют при асимметрическом каталитическом восстановлении кетонов (ацетофенон, 1-ацетилнафталин, изобутирофенон, 2',4',6'-триметилацетофенон, α -тетралон, бензилиденацетон, 4-фенил-2-бутанон, 2'-бромацетофенон, 4'-метилбензофенон, 4'-трифторметилбензофенон) [147].

Алкоксисиланы $ROPh_2SiCl$ служат исходным сырьем при получении ди- и трисиланов типа $ROPh_2SiSiMe_3$ и $ROPh_2SiSiPh_2SiMe_3$ [148].

Используя $(t-BuO)Ph_2SiCl$, $Me_3Sn(или)Li$ и

триметилхлорсилан, также получают дисиланы $(t-BuO)Ph_2SiSiMe_3$ и $Ph_2Si(t-BuO)SiPh_2SiMe_3$ [149].

Установлено протекание диспропорционирования алкоксигрупп в диалкокси-(метил)силанах в процессах термического гидросилилирования олефинов в присутствии соединений платины [150].

Используя аллил(изопропокси)диметилсилан и алкоксисиланы $RSiMeR''R'''$ ($R', R'' = i-PrO, t-BuO$), получают соответствующие спирты [151, 152].

Таким образом, «прямой синтез» алкоксисиланов является перспективным направлением получения этих соединений в опытно-промышленном производстве. Наиболее активно этот метод изучается и уже находит практическое использование в Японии, Китае и России. Тем не менее, физико-химические основы данного процесса изучены в настоящее время недостаточно.

Благодаря составу и строению, алкоксисиланы находят широкое применение как самостоятельно в виде вулканизирующих агентов, аппретов и т.д., так и в качестве исходного сырья при получении полезных в прикладном плане продуктов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гаврилова, А. В. Алкоксисиланы — синтез и применение. I. Синтез алкоксисиланов / А. В. Гаврилова, А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, Е. А. Коробова // Вестник МИТХТ. — 2008. — Т. 3, № 1. — С. 50–58.
2. Rochow, E. G. Methylalkoxysilane from silicon and methanol / E.G. Rochow // J. Amer. Chem. Soc. — 1948. — Vol. 70. — P. 2170–2171.
3. Петров, А. Д. Синтез кремнийорганических мономеров / А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев. — М.: АН СССР, 1961. — 551 с.
4. Пат. 5783720 США, МПК⁶ C 07 F 7/02, C 07 F 7/00, C 07 F 7/04, C 07 F 7/18. Surface-active additives in the direct synthesis of trialkoxysilanes / F. Mendicino, T. Childress, S. Margi, K. Lewis, Yu Hua. — № 19960729266 ; заявлено 10.10.1996 ; опубл. 21.07.1998, Бюл. № 3. — 5 с.
5. Исследование и отработка технологии процесса прямого синтеза алкоксисиланов / А. С. Горшков, А. А. Маркачева, В. М. Копылов, А. Н. Поливанов // Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение : докл. Всерос. конф. — М., 2000. — С. Л39.
6. Маркачева, А. А. Кинетика дегидроконденсации триэтоксисилана / А. А. Маркачева, А. С. Горшков, В. М. Копылов // Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение: докл. Всерос. конф. — М., 2000. — С. С116.
7. Горбунов, А. И. Каталитические процессы прямого синтеза мономерных соединений кремния / А.И. Горбунов // Катализ в промышл. — 2001. — № 1. — С. 32–38.
8. Маркачева, А. А. Разработка технологии синтеза этоксисиланов взаимодействием кремния с этиловым спиртом : автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 2003. — 24 с.
9. Разработка основ безотходной технологии производства товарных кремнийсодержащих продуктов, в том числе моносилана, ПКК и аэросила / Е. Н. Лебедев, Е. П. Белов, А. С. Горшков, А. А. Гезалов, В. В. Вавилов, Н. К. Ефимов, А. Н. Поливанов, П. А. Стороженко // Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение : докл. Всерос. конф. — М., 2005. — С. 2С4.
10. Newton, W. E. The direct synthesis of organic derivatives of silicon using nonhalogenated organic compounds / W.E. Newton, E.G. Rochow // Inorg. Chem. — 1970. — Vol. 9, № 5. — P. 1071–1075.

11. Okamoto, M. Direct formation of organosilicon compounds from silicon, methanol and alkenes / M. Okamoto, E. Suzuki, Y. Ono // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1994. – № 4. – P. 507–508.
12. Okamoto, M. Reaction pathway of formation of methoxysilanes in the reaction of silicon with methanol catalyzed by copper (I) chloride / M. Okamoto, E. Suzuki, Y. Ono. // J. Catalysis. – 1994. – Vol. 14, № 5. – P. 537–543.
13. Grecian, S. Direct synthesis of trimethyl(2-phenoxyethyl)silanes / S. Grecian, S. Hadida, S. Warren // Tetrahedron Lett. – 2005. – Vol. 46, № 27. – P. 4683–4685.
14. Zhi-Yuan, P. Direct synthesis of trialkoxysilanes / P. Zhi-Yuan, L. Zhi-Li, Y. Du-Lin // Fine Chem. Intermediates. – 2005. – Vol. 35, № 2. – P. 52–53.
15. Okamoto, M. Direct synthesis of ethylmethoxysilanes by the liquid-phase reaction of silicon, methanol and ethylene / M. Okamoto, E. Suzuki, Y. Ono // J. Organomet. Chem. – 1995. – Vol. 489, № 1–2. – P. 12–16.
16. Direct synthesis of trimethoxysilanes by the liquid-phase / M. Hasegawa, K. Sakurai, H. Matsumoto, K. Nishiyama // J. Chem. Soc. – 1998. – № 2. – P. 125–129.
17. Прямой синтез алкоксисиланов взаимодействием кремния со спиртом / А. С. Горшков, А. А. Маркачева, А. В. Петроградский, А. А. Пасынский, А. Н. Поливанов, П. А. Стороженко // Наукоемкие химические технологии : докл. VIII Международной научно-техн. конф. – Уфа, 2002. – С. 228–230.
18. Wen-Bin, H. Direct synthesis of triethoxysilanes / H. Wen-Bin, L. Feng-Yi // J. Mol. Catal. (China). – 2004. – Vol. 18, № 1. – P. 24–29.
19. Пат. 9087287 Япония, МПК⁶ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of alkoxyxilanes / A. Takazawa, Y. Suguro. – № 19950244428 ; заявлено 22.09.1995 ; опубл. 31.03.1997. – 7 с.
20. Пат. 2235726 РФ, МПК⁷ С 07 F 7/18, С 07 F 7/04. Способ получения алкоксисиланов / А. С. Горшков, А. А. Маркачева, П. А. Стороженко. – № 2003115751/04 ; заявлено 28.05.2003 ; опубл. 10.09.2004, Бюл. № 25. – 4 с.
21. Пат. 2003013902 США, МПК⁷ С 07 F 7/02, С 07 F 7/00. Solvents for trialkoxyxilane synthesis / A. Brand, E. Freudenthaler, T. Narbeshuber. – № 20020168954 ; заявлено 24.06.2002 ; опубл. 16.01.2003, Бюл. № 1. – 4 с.
22. Пат. 2196142 РФ, МПК⁷ С 07 F 7/04, С 07 F 7/02. Способ получения алкоксисиланов / ООО «Ивтехим». – № 98122442/04 ; заявлено 17.12.1998 ; опубл. 10.01.2003, Бюл. № 1. – 7 с.
23. Пат. 2007060764 США, МПК⁸ С 07 F 7/00. Process for the direct synthesis of trialkoxyxilane / K. M. Lewis, A. T. Mereigh, C.-L. O'Young. – № 11283614 ; заявлено 21.11.2005 ; опубл. 15.03.2007, Бюл. № 1. – 6 с.
24. Пат. 10168084 Япония, МПК⁶ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of alkoxyxilane / Y. Yamada, M. Harada. – № 19960340447 ; заявлено 06.12.1996 ; опубл. 23.06.1998. – 4 с.
25. Пат. 2002326994 Япония, МПК⁷ С 07 F 7/02, С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Apparatus and process for producing halogen-free trialkoxyxilane / B. Standke, F. Steding, J. Monkeiewicz [et al.] – № 20020089196 ; заявлено 27.03.2002 ; опубл. 15.11.2002. – 6 с.
26. Пат. 2277537 РФ, МПК⁸ С 07 F 7/04. Способ получения алкоксисиланов / А. С. Горшков, П. А. Стороженко. – № 2005111018/04 ; заявлено 15.04.2005 ; опубл. 10.06.2006, Бюл. № 16. – 5 с.
27. Пат. 2157375 РФ, МПК⁷ С 07 F 7/02, С 07 F 7/04. Способ получения алкоксисиланов / А. С. Горшков, В. М. Копылов, А. А. Маркачева, А. Н. Поливанов. – № 99107117/04 ; заявлено 31.03.1999 ; опубл. 10.10.2000, Бюл. № 28. – 7 с.
28. Пат. 20030229241 США, МПК⁷ С 07 F 7/04. Process for the manufacture of alkoxyxilanes and alkoxyorthosilicates / A. R. Amos, J. G. Meyer. – № 10/328436 ; заявлено 23.12.2002 ; опубл. 20.01.2004, Бюл. № 1. – 8 с.
29. Пат. 5783720 США, МПК⁶ С 07 F 7/02, С 07 F 7/00. Surface-active additives in the direct synthesis of trialkoxyxilanes / F. D. Mendicino, T. E. Childress, S. Magri [et al.] – № 19960729266 ; заявлено 10.10.1996 ; опубл. 21.07.1998, Бюл. № 3. – 12 с.
30. Пат. 2263113 Великобритания, МПК⁵ С 07 F 7/02, С 07 F 7/04. A process for producing trialkoxyxilanes / Y. Yamada, K. Harada. – № 19930000475 ; заявлено 12.01.1993 ; опубл. 14.07.1993, Бюл. № 5431. – 6 с.
31. Пат. 6271587 Япония, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxyxilane / M. Shiozawa, Y. Okumura. – № 19930086900 ; заявлено 23.03.1993 ; опубл. 27.09.1994. – 4 с.
32. Пат. 5178864 Япония, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxyxilane / Y. Yamada, M. Harada. – № 19910357987 ; заявлено 27.12.1991 ; опубл. 20.07.1993. – 3 с.
33. Пат. 6065258 Япония, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxyxilane / M. Harada, Y. Yamada. – № 199202241151 ; заявлено 18.08.1992 ; опубл. 08.03.1994. – 8 с.

34. Пат. 5260471 США, МПК⁵ С 07 F 7/02, С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Process for producing trialkoxysilane / Y. Yamada, K. Harada. – № 19930003469 ; заявлено 12.01.1993 ; опубл. 09.11.1993, Бюл. № 4. – 7 с.
35. Пат. 55002641 Япония, МПК³ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Preparation of alkoxysilane / T. Suzuki, S. Imaki, T. Yamaura. – № 19780074981 ; заявлено 21.06.1978 ; опубл. 10.01.1980. – 4 с.
36. Пат. 6321958 Япония, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxysilane / M. Harada, Y. Yamada. – № 19930132963 ; заявлено 11.05.1993 ; опубл. 22.11.1994. – 4 с.
37. Пат. 6312994 Япония, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxysilane / M. Harada, Y. Yamada. – № 19930124738 ; заявлено 30.04.1993 ; опубл. 08.11.1994. – 6 с.
38. Пат. 6312993 Япония, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxysilane / M. Harada, Y. Yamada. – № 19930124737 ; заявлено 30.04.1993 ; опубл. 08.11.1994. – 6 с.
39. Пат. 6321957 Япония, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxysilane / M. Harada, Y. Yamada. – № 19930132962 ; заявлено 11.05.1993 ; опубл. 22.11.1994. – 10 с.
40. Пат. 61001693 Япония, МПК³ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Preparation of alkoxysilane / Y. Kobayashi, T. Shimizu. – № 19840120156 ; заявлено 12.06.1984 ; опубл. 07.01.1986. – 5 с.
41. Пат. 61001694 Япония, МПК⁴ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Preparation of trialkoxysilane / Y. Kobayashi, T. Shimizu. – № 19840120997 ; заявлено 13.06.1984 ; опубл. 07.01.1986. – 5 с.
42. Пат. 61001695 Япония, МПК⁴ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Preparation of trialkoxysilane / Y. Kobayashi, T. Shimizu. – № 19840120998 ; заявлено 13.06.1984 ; опубл. 07.01.1986. – 5 с.
43. Пат. 63027493 Япония, МПК⁴ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxysilane / H. Wada, Y. Kasori, S. Sasaki. – № 19860171367 ; заявлено 21.07.1986 ; опубл. 05.02.1988. – 4 с.
44. Пат. 5103034 США, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Process for preparing alkoxysilanes / T. Cho, Y. Ohta, O. Yagi. – № 671240 ; заявлено 19.03.1991 ; опубл. 07.04.1992, Бюл. № 2. – 8 с.
45. Пат. 5103034 США, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/06, С 07 F 7/00. Process for preparing alkoxysilanes / T. Cho, Y. Ohta, O. Yagi. – № 19910671240 ; заявлено 19.03.1991 ; опубл. 07.04.1992, Бюл. № 2. – 4 с.
46. Пат. 2002010354 США, МПК⁷ С 07 F 7/02, С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Freshly precipitated CuO as catalyst for the trialkoxysilane synthesis / A. Brand. – № 20010860485 ; заявлено 21.05.2001 ; опубл. 24.01.2002, Бюл. № 1. – 6 с.
47. Пат. 55028929 Япония, МПК³ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Preparation of ethoxysilane / T. Suzuki, S. Imaki, T. Yamaura. – № 19780101558 ; заявлено 21.08.1978 ; опубл. 29.02.1980. – 4 с.
48. Пат. 5260472 США, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/18. Process for producing trialkoxysilane / Y. Yamada, K. Harada. – № 4023141 ; заявлено 12.01.1992 ; опубл. 09.11.1993, Бюл. № 4. – 5 с.
49. Пат. 1056685 Япония, МПК⁴ С 07 F 7/04. Production of trialkoxysilane / Y. Ota, M. Yoshizako. – № 19870122455 ; заявлено 21.05.1987 ; опубл. 03.03.1989. – 3 с.
50. Пат. 2000178283 Япония, МПК⁷ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of alkoxysilane / T. Ono, K. Doi, T. Yoshino. – № 19980359265 ; заявлено 17.12.1998 ; опубл. 27.06.2000. – 3 с.
51. Пат. 2002069077 Япония, МПК⁷ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Method for producing trialkoxysilane / H. Shibuya, M. Shimojo, Y. Wanatabe. – № 20000259500 ; заявлено 29.08.2000 ; опубл. 08.03.2002. – 5 с.
52. Пат. 2002069078 Япония, МПК⁷ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Method for producing silane from trialkoxysilane and method for producing trialkoxysilane from tetraalkoxysilane / H. Shibuya, Y. Wanatabe, Y. Osada [et al.] – № 20000259501 ; заявлено 29.08.2000 ; опубл. 08.03.2002. – 4 с.
53. Пат. 6293776 Япония, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxysilane / K. Adachi, H. Kumoyama. – № 19930083586 ; заявлено 09.04.1993 ; опубл. 21.10.1994. – 7 с.
54. Пат. 4762939 США, МПК⁴ С 07 F 7/04, С 07 F 7/02, С 07 F 7/00. Process for trialkoxysilane/tetraalkoxysilane mixtures from silicon metal and alcohol / F. D. Mendicino. – № 102738 ; заявлено 30.09.1987 ; опубл. 09.08.1989, Бюл. № 3. – 10 с.
55. Пат. 63208592 Япония, МПК⁴ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxysilane / Y. Ota, M. Yoshizako. – № 19870037895 ; заявлено 23.02.1987 ; опубл. 30.08.1988. – 7 с.
56. Пат. 5177234 США, МПК⁵ С 07 F 7/02, С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Preparation of alkoxysilane by contacting a solution of hydrogen fluoride in an alcohol with silicon / B. T. Nguyen, J. L. Speier. – № 1991079056 ; заявлено 03.06.1991 ; опубл. 05.01.1993, Бюл. № 1. – 15 с.
57. Пат. 5527937 США, МПК⁶ С 07 F 7/18. Process for preparing hydrogenalkoxysilanes / B. Standke, A. Frings, M. Horn [et al.] – № 19950538636 ; заявлено 04.10.1995 ; опубл. 18.08.1996, Бюл. № 3. – 4 с.
58. Пат. 10182660 Япония, МПК⁶ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of alkoxysilane / M. Hasegawa, K. Nishiyama. – № 19960355774 ; заявлено 25.12.1996 ; опубл. 07.07.1998. – 3 с.

59. Пат. 11106387 Япония, МПК⁶ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of alkoxysilanes / M. Yasuda, A. Takazawa, T. Moriyama. – № 19970266033 ; заявлено 30.09.1997 ; опубл. 20.04.1999. – 4 с.
60. Пат. 11240887 Япония, МПК⁶ С 07 F 7/02, С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Activation of copper-silicon slurry for direct synthesis of trialkoxysilane / K. M. Lewis, Y. Hua. – № 19970278642 ; заявлено 13.10.1997 ; опубл. 07.09.1999. – 3 с.
61. Пат. 4931587 США, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Process for the production of trialkoxysilanes / Y. Ohta, M. Yoshizako. – № 19880158480 ; заявлено 22.02.1988 ; опубл. 05.06.1990, Бюл. № 2. – 4 с.
62. Пат. 11116581 Япония, МПК⁶ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Use of surface-active additive in direct synthesis of trialkoxysilane / F. D. Mendicino, T. E. Childress, S. Magri [et al.] – № 19970278643 ; заявлено 13.10.1997 ; опубл. 27.04.1999. – 3 с.
63. Пат. 6009652 Япония, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxysilane / M. Shiozawa, Y. Okumura. – № 19920187462 ; заявлено 23.06.1992 ; опубл. 18.01.1994.
64. Пат. 6306083 Япония, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxysilane / M. Shiozawa, Y. Okumura. – № 19930117567 ; заявлено 22.04.1993 ; опубл. 01.11.1994. – 5 с.
65. Пат. 6065257 Япония, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxysilane / M. Shiozawa, Y. Okano, Y. Okumura. – № 19920210639 ; заявлено 16.07.1992 ; опубл. 08.03.1994. – 7 с.
66. Пат. 5170773 Япония, МПК⁵ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Production of trialkoxysilane / M. Shiozawa, Y. Okumura. – № 19910354055 ; заявлено 19.12.1991 ; опубл. 09.07.1993. – 5 с.
67. Клещевникова, С. И. Взаимодействие триэтоксисилана с этиловым спиртом / С. И. Клещевникова, Г. А. Дубровская, Е. И. Румянцева // Пласт. массы. – 1965. – № 3. – С. 14–16.
68. Получение тетраметоксисилана высокой степени чистоты / М. В. Соболевский, С. И. Клещевникова, Е. И. Румянцева, Э. А. Абрамова // Хим. промышл. – 1971. – № 12. – С. 8–9.
69. А.с. 129202 СССР, МПК С 07 F 7/20, С 07 F 7/00. Способ очистки алкоксисиланов от галоидалкоксисиланов / В. Л. Волоков, М. И. Кафыров, С. И. Клещевникова [и др.] – № 638725/23 ; заявлено 14.09.1959 ; опубл. 25.04.1960, Бюл. № 12. – 2 с.
70. Клещевникова, С. И. Очистка три- и тетраэтоксисилана от хлорсодержащих соединений / С. И. Клещевникова, Е. Ф. Левина, Е. И. Румянцева // Пласт. массы. – 1963. – № 1. – С. 25.
71. А.с. 524802 СССР, МПК² С 07 F 7/20, С 07 F 7/00, С 01 В 33/14. Способ очистки алкоксисиланов / А. И. Кузнецов, Е. А. Рябенко, Б. З. Шалумов [и др.] – № 2022813/04 ; заявлено 14.05.1974 ; опубл. 28.04.1977, Бюл. № 12. – 3 с.
72. Кузнецов, А. И. О глубокой очистке тетраэтоксисилана водным раствором аммиака / А. И. Кузнецов, О. П. Тимакова, Е. А. Рябенко // Реактивы и особо чист. хим. вещества. – М. : Тр. ИРЕА, 1974. – № 36. – С. 161–163.
73. Рябенко, Е. А. Очистка тетраэтоксисилана от гексаэтоксидисилоксана методом дистилляции / Е. А. Рябенко, Г. З. Блюм, С. С. Иевлева, З. А. Климкина, И. А. Агаджанова // Хим. промышл. – 1978. – № 10. – С. 24–25.
74. А.с. 172319 СССР, МПК С 07 F 7/20, С 07 F 7/00, С 07 F 7/04. Способ тонкой очистки алкоксисиланов от азотсодержащих соединений / С. И. Клещевникова, Э. А. Абрамова, Е. И. Румянцева [и др.] – № 870429/23–4 ; заявлено 13.12.1963 ; опубл. 06.05.1965, Бюл. № 13. – 3 с.
75. Пат. 3651117 США, МПК¹ С 07 F 7/04, С 07 F 7/06, С 07 F 7/18. Esterification of halosilanes / E. Bennet. – № 70053 ; заявлено 08.09.1970 ; опубл. 15.07.1972, Бюл. № 3. – 6 с.
76. Пат. 3801618 США, МПК¹ С 07 F 7/04. Process for alkyl orthosilicate / J. Walker. – № 366383 ; заявлено 06.06.1973 ; опубл. 21.02.1974, Бюл. № 1. – 5 с.
77. Пат. 2609767 Германия, МПК² С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Verfahren zur Herstellung von Orthokueselsaeureestern / W. Porcham, W. Loreck. – № 19762609767 ; заявлено 09.03.1976 ; опубл. 06.04.1977, Бюл. № 10. – 4 с.
78. Пат. 7401349 Нидерланды, МПК² С 07 F 7/02, С 07 F 7/18, С 07 F 7/00, С 08 F 4/16, С 08 F 4/00, С 08 К 5/00. Werkwijze voor het bereiden van silaanesters van tertiaire alcoholen / L. B. Chavannes. – № 2304503.6 ; заявлено 31.01.1973 ; опубл. 28.07.1974, Бюл. № 21 (II ч.). – 3 с.
79. Пат. 7502412 Нидерланды, МПК² 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 (II ч.). – 9 с.
80. Emblem, H. G. The use of ethyl silicate as a binder in refractory technology / H. G. Emblem // J. Brit. Ceram. Soc. and Transactions. – 1975. – Vol. 74, № 6. – P. 223–228.
81. Von Heidrun, S. Umalkoxylierung in der Siliciumorganischen Chemie / S. Von Heidrun, G. Tschenko, H. Namann // Z. Chem. – 1977. – Vol. 17. – P. 89–91.
82. Чернышев, Е. А. Аминопропилтриэтоксисилан / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, Л. К.

Князева. – М. : НИИТЭХИМ, 1985. – 32 с.

83. Синтез кремнийорганических мономеров / А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев. – М. : Изд. АН СССР, 1961. – 551 с.

84. Ridge, D. Studies in the formation mechanisms of alkyl orthosilicates / D. Ridge, M. Todd // J. Chem. Soc. (London). – 1949, № 73. – P. 2637–2640.

85. Peppard, D. F. Alcoholysis reactions of alkyl silicates / D. F. Peppard, W. G. Brown, W. C. Johnson // J. Amer. Chem. Soc. – 1946. – Vol. 68. – P. 73–75.

86. Georg, P. *t*-Alkyl-*n*-alkyl orthosilicates / P. Georg, J. Ladd // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. – P. 987.

87. Пат. 2713064 США, МПК C 07 F 7/18, C 07 F 7/00. Bis-(trialkoxysilyl) benzenes and their use / D. R. Weyenberg. – № 396728 ; заявлено 07.12.1953 ; опубл. 30.05.1955, Бюл. № 2. – 9 с.

88. Peppard, D. F. Alkyl fluorosilicates / D. F. Peppard, W. G. Brown, W. C. Johnson // J. Amer. Chem. Soc. – 1946. – Vol. 68. – P. 76–78.

89. Исследование теплопередачи в технологии получения этилсиликата-40 / А. С. Горшков, Л. Г. Поляк, Е. Н. Лебедев, С. И. Клещевникова. – М. : НИИТЭХИМ, 1985. – С. 59–64.

90. Харитонов, Т. А. Разработка основ технологии получения азотсодержащих карбофункциональных кремнийорганических соединений с помощью реакции переэтерификации / Т. А. Харитонов, А. Д. Кирилин // XVI Менделеевская конференция молодых ученых : докл. конф. – Уфа, 2006. – С. 128–129.

91. Gilman, H. The preparation and properties of some triarylsilyl ethers // H. Gilman, G. N. Smart // J. Org. Chem. – 1954. – Vol. 19. – P. 441–450.

92. Воронков, М. Г. Исследования в области алкоксисиланов. VI. Синтез тетраалкоксисиланов переэтерификацией кремнеэтилового эфира фенолами / М. Г. Воронков, Г. Б. Карпенко // Ж. общ. химии. – 1957. – Т. 27, № 2. – С. 325–327.

93. Белякова, З. В. Взаимодействие сложных эфиров с тетраэтокси- и триэтоксисиланами / З. В. Белякова, М. Г. Померанцева, С. А. Голубцов // Ж. общ. химии. – 1971. – Т. 41, № 11. – С. 2468–2469.

94. Пат. 54061296 Япония, МПК² C 07 F 7/00, C 07 F 7/04, C 08 G 77/00. Method of making silicate aryl ester and oligomer thereof / Y. Hansu, D. Kurausu. – № 19772444726 ; заявлено 05.10.1977 ; опубл. 11.04.1979. – 4 с.

95. Пат. 56100792 Япония, МПК³ C 07 F 7/00, C 07 F 7/18, C 08 G 77/00, C 08 G 77/06, C 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. – 3 с.

96. Пат. 54044619 Япония, МПК² C 07 F 7/018, C 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. – 4 с.

97. Пат. 3801618 США, МПК¹ C 07 F 7/04, C 07 F 7/00. Process for the preparation of alkyl orthosilicate / J. Walker. – № 19730366383 ; заявлено 06.06.1973 ; опубл. 02.03.1974, Бюл. № 1. – 3 с.

98. Пат. 4228092 США, МКИ² C 07 F 7/04, C 07 F 7/02, C 07 F 7/18, C 07 F 7/00. Process for the preparation of organoalkoxyxilanes / H. Koetzsch, C. Seiler, H. Vahlensieck. – № 19782800017 ; заявлено 02.01.1978 ; опубл. 27.05.1980, Бюл. № 2. – 5 с.

99. Grimm, J. Efficient synthesis of alkylsilyl ethers and silaketals via base-induced alkynylsilane alcoholysis / J. Grimm, D. Lee // J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 69, № 25. – P. 8967–8970.

100. О кинетике диспропорционирования триэтоксисилана / Л. Е. Елисеева, Г. М. Панченков, Ю. М. Жоров, Е. И. Румянцев // Пластмассы. – 1965. – № 5. – С. 18–19.

101. Высокочистые легколетучие гидриды элементов III–VI групп Периодической системы Д. И. Менделеева. Достижения в области получения и применения / Н. Н. Корнеев, Е. Н. Лебедев, Е. П. Белов, Н. К. Ефимов, П. А. Стороженко. – М. : НИИТЭХИМ, 2002. – 41 с.

102. Catalysis of triethoxyxilane disproportionation with oligoethylene glycol ethers / L. N. Parshina, L. A. Oparina, M. Ya. Khil'ko, B. A. Trofimov // J. Organomet. Chem. – 2003. – Vol. 665. – P. 246–249.

103. Пат. 8053472 Япония, МПК⁶ C 07 F 7/04, C 07 F 7/18, C 07 F 7/00. Method for producing trialkoxyxilane / I. Sunao, K. Adachi. – № 19940189382 ; заявлено 11.08.1994 ; опубл. 03.02.1996. – 3 с.

104. Андрианов, К. А. Кремнийорганические соединения / К. А. Андрианов. – М. : ГНТИ хим. литературы, 1955. – 163 с.

105. Хананашвили, Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров / Л. М. Хананашвили, К. А. Андрианов. – М. : Химия, 1983. – 145 с.

106. Воронков, М. Г. Силоксановая связь / М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А.

Южелевский. – Новосибирск : Наука, 1976. – 414 с.

107. Aelion, R. Hydrolysis of ethyl silicate / R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich // J. Amer. Chem. Soc. – 1950. – Vol. 72, № 16. – P. 5705–5712.

108. Rirk–Othmer. Encyclopedia of chemical technology / Rirk–Othmer // N-Y. : Interscience Publishers. – 1982. – Vol. 20. – P. 912.

109. 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.

110. А.с. 642313 СССР, МПК² С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Электрохимический способ получения тетраэтоксисилана / А. В. Бухтиаров, М. Н. Луканин, А. П. Томидов [и др.] – № 19762430211 ; заявлено 08.12.1976 ; опубл. 23.06.1979, Бюл. № 2. – 3 с.

111. Пат. 721099 Бельгия, МПК¹ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Verfahren zur herstellung von orthokieselsaeuetetraaethylester / A. Lenz, W. Rogler. – № 19680919 ; заявлено 21.09.1967 ; опубл. 03.03.1969, Бюл. № 9. – 12 с.

112. Пат. 6906671 Нидерланды, МПК¹ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Preparation of orthosilicic acid tetramethyl esters / L.B. Chavannes. – № 19681768339 ; заявлено 05.02.1968 ; опубл. 14.07.1969, Бюл. № 20 (II ч.). – 7 с.

113. Пат. 1768781 Германия, МПК¹ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Verfahren zur Herstellung von Orthokieselsaeuetetraethyl Ester / A. Lenz, W. Rogler. – № 19681768781 ; заявлено 28.06.1968 ; опубл. 03.12.1971, Бюл. № 34. – 4 с.

114. Substituent effects on the sol-gel chemistry of organotrialkoxysilanes / D. A. Loy , B. Baugher, C. Baugher, D. Scheider, K. Rahimian // Chem. Mater. – 2000. – Vol. 12. – P. 3624–3632.

115. Пат. 2299213 РФ, МПК⁸ 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. 18.06.2007, Бюл. № 14. – 4 с.

116. (N-Гетерилметил)триметокси- и метил(N-гетерилметил)диметоксисиланы / Н. Ф. Чернов, Ю. И. Болгова, О. М. Трофимова, М. Г. Воронков // Ж. общ. химии. – 1999. – Т. 69, № 9. – С. 1453–1455.

117. Пат. 4224234 США, МПК³ С 07 F 7/00, В 01 J 31/00, С 07 F 7/04, В 01 J 31/00. Method for preparation of orthosilicic acid tetraalkyl esters / W. Flick, H. Richtzenhain, V. Hunger, W. Joch. – № 19782816386 ; заявлено 15.04.1978 ; опубл. 02.05.1980, Бюл. № 2. – 8 с.

118. Пат. 2017129 Великобритания, МПК² С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Improvements in the manufacture of alkyl silicates / H. G. Embler, A. K. Das, K. Jones. – № 19780323 ; заявлено 23.03.1978 ; опубл. 08.10.1979, Бюл. № 4692. – 4 с.

119. Пат. 2059429 Великобритания, МПК³ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00, С 08 G 77/02, С 08 G 77/00. Improvements in production of alkyl silicates / H. G. Embler, A. K. Das, I. R. McKeer, K. Jones. – № 19790034211 ; заявлено 02.10.1979 ; опубл. 25.05.1981, Бюл. № 4779. – 6 с.

120. Пат. 2332994 Франция, МПК² С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Preparation de mélanges de silicates d'alcoyle / D. Jean-Claude, R. Pau. – № 19750036900 ; заявлено 26.11.1975 ; опубл. 19.06.1977, Бюл. № 14. – 3 с.

121. Пат. 56118088 Япония, МПК³ С 07 F 7/00, В 01 J 31/00, С 07 F 7/04, В 01 J 31/02, С 07 В 61/00. Preparation of orthosilicic acid tetraalkyl ester / I. Riyouji. – № 19800021600 ; заявлено 25.02.1980 ; опубл. 11.09.1981. – 3 с.

122. Пат. 4289889 США, МПК³ С 07 F 7/02, С 07 F 7/04, С 07 F 7/06. Preparation of tetraalkoxysilanes / W. Herdle, B. Kanner, D. Bailey. – № 19800163976 ; заявлено 30.06.1980 ; опубл. 14.09.1981, Бюл. № 3. – 6 с.

123. Пат. 2188841 РФ, МПК⁷ С 09 К 3/10. Герметик / А. А. Донской, А. Д. Кирилин, Л. О. Белова [и др.] – № 2001100307/04 ; заявлено 19.01.2001 ; опубл. 10.09.2002, Бюл. № 25. – 5 с.

124. Белова, Л. О. Азотсодержащие карбофункциональные кремнийорганические соединения. Синтез, свойства и применение : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.08 : защищена 27.02.03 ; утверждена 23.05.03 / Белова Лия Олеговна. – М., 2003. – 129 с.

125. Ефремов, А. А. Равновесное распределение между жидкостью и паром микропримесей фосфора и олова в триэтоксисилане / А. А. Ефремов, Е. Ф. Левина, Л. Д. Зельвенский // Ж. прикл. химии. – 1970. – Т. 123, № 11. – С. 2432–2435.

126. А.с. 958424 СССР, МПК³ С 07 F 7/04, С 07 F 7/20. Способ очистки этилсиликата / Э. С. Стародубцев, И. Н. Петрова, А. С. Медвежская [и др.] – № 2996420/23-04 ; заявлено 05.09.1980 ; опубл. 21.12.1982, Бюл. № 34 – 3 с.

127. Взаимодействие гидридсиланов с диоксидом углерода и вторичными аминами или силиламинами / А. Д. Кирилин, А. А. Докучаев, И. Н. Менчайкина, Е. В. Семенова, Н. Б. Сокова,

Е. А. Чернышев // Изв. РАН. Сер. хим. – 1999. – № 9. – С. 2192–2195.

128. Ли, Н. И. Гидролиз тетраэтоксисилана в водной среде / Н. И. Ли, Л. В. Анохина, Т. В. Залманова, Н. И. Виноградова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1982. – № 5. – С. 10–11.

129. О гидролитической конденсации тетраэтоксисилана / Ю. И. Расторгуев, Е. А. Рябенко, А. И. Кузнецов, Б. З. Шалумов, Л. А. Жукова // Ж. прикл. химии. – 1977. – Т. 50, № 11. – С. 2602–2603.

130. О гидролитической конденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) / Ю. И. Расторгуев, А. И. Кузнецов, М. В. Михеев, Б. З. Шалумов, Е. А. Рябенко, Г. П. Федорова // Ж. прикл. химии. – 1981. – Т. 54, № 9. – С. 2111–2114.

131. О гидролитической конденсации тетраэтоксисилана / Ю. И. Расторгуев, А. И. Кузнецов, М. В. Михеев, Б. З. Шалумов, Е. А. Рябенко // Ж. прикл. химии. – 1982. – Т. 55, № 1. – С. 218–221.

132. О гидролитической конденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) / Ю. И. Расторгуев, А. И. Кузнецов, М. В. Михеев, Б. З. Шалумов // Ж. прикл. химии. – 1983. – Т. 56, № 1. – С. 233–235.

133. Falkenburg, L. B. Alcohol esters of orthosilicate acid / L. B. Falkenburg, H. M. Teeter, I. C. Cowan // J. Amer. Chem. Soc. – Vol. 69. – 1947. – P. 486–487.

134. Воронков, М. Г. Исследования в области алкоксисиланов / М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1957. – № 4. – С. 1128–1129.

135. Efficient reductive etherification of carbonyl compounds with alkoxytrimethylsilanes / S. Hatakeyama, H. Mori, K. Kitano, H. Yamada, M. Nishizawa // Tetrahedron Lett. – 1994. – Vol. 35, № 25. – P. 4367–4370.

136. Min, F. Synthesis and application of dimethoxydiphenylsilane / Fan Min // Petrochem. Technol. – 1997. – Vol. 26, № 5. – P. 289–293.

137. Синтез триэтоксисиланола / В. В. Казакова, О. Б. Горбачевич, С. А. Скворцова, Н. В. Демченко, А. М. Музафаров // Изв. РАН. Сер. хим. – 2005. – № 5. – С. 1309–1310.

138. Formation of cyclic disilsesquioxanes / D. Loy, J. Carpenter, S. Myer, R. Assink, J. Small, J. Greaves, K. Shea // J. Amer. Chem. Soc. – 1996. – Vol. 118, № 35. – P. 8501–8502.

139. Silane grafting and crosslinking of ethylene-octene copolymer / C. Jiao, W. Zhengzhou, G. Zhou, Y. Hu // Eur. Polymer J. – 2005. – Vol. 41, № 6. – P. 1204–1211.

140. Sirisinha, K. Changes in properties of silane-water crosslinked metallocene ethylene-copolymer after prolonged crosslinking time / K. Sirisinha, D. Meksawat // J. Appl. Polymer Science. – 2004. – Vol. 93, № 2. – P. 901–906.

141. Filler coupling agent-matrix interaction in silica/polymethylmethacrylate composites / Q. Liu, J. Ding, D. Chambers, S. Debnath, S. Wunder, G. Baran // J. Biomed. Mater. Res. – 2001. – Vol. 57, № 3. – P. 384–393.

142. Thermal and mechanical properties of silane-crosslinked poly(vinylchloride) / M. Hidalgo, M. Beltran, H. Reinecke, C. Mijangos // J. Appl. Polymer Science. – 1998. – Vol. 70, № 5. – P. 865–872.

143. Beltran, M. Silane grafting and moisture crosslinking of polypropylene / M. Beltran, C. Mijangos // Polymer Eng. Scien. – 2000. – Vol. 40, № 7. – P. 1534–1541.

144. Rodriguez Fernandez, O. S. Properties of aminosilane grafted moisture curable poly(vinylchloride) formulations / O. S. Rodriguez Fernandez, M. Gilbert // Polymer Eng. Scien. – 1999. – Vol. 39, № 7. – P. 1199–1206.

145. Synthesis of model long-chain ω -alkenyltrichlorosilanes and triethoxysilanes for the formation of self-assembled monolayers / T. B. Nguyen, K. P. Nguyen, J. Bardeau, A. Gibaud, J. Mortier // Tetrahedron. – 2006. – Vol. 62, № 4. – P. 647–651.

146. Bruning, C. Aldehyde-functionalized ethoxysilanes as new enzyme immobilization reagents / C. Bruning, J. Grobe // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1995. – № 22. – P. 2323–2324.

147. Schiffers, R. Asymmetric catalytic reduction of ketones with hypervalent trialkoxysilanes / R. Schiffers, H. B. Kagan // Synlett. – 1997. – № 10. – P. 1175–1178.

148. Kohei, T. Reduction of phenylchlorosilanes with lithium 1-(dimethylamino)naphthalenide: a new access to functionalized silyllithiums / T. Kohei, K. Atsushi // Organometallics. – 1995. – Vol. 14, № 6. – P. 3108–3111.

149. Kohei, T. The chemistry of silylenoids: preparation and reactivity of (alkoxysilyl)lithium compounds / T. Kohei, K. Atsushi // Angewandte Chem., Int. Ed. – 1995. – Vol. 34, № 7. – P. 818–820.

150. Unexpected silicon group transfer in difunctional alkoxy silanes / M. A. Filipkowski, H. E. Petty, M. D. Westmeyer, C. L. Schilling // Org. Process. Res. & Dev. – 2002. – Vol. 6, № 1. – P. 15–19.

151. Lianhai, L. Onepot, three-component synthesis of linearly substituted homoallylic alcohols via allyl(isopropoxy)dimethylsilane / L. Lianhai, N. Neenah // Org. Lett. – 2004. – Vol. 6, № 8. – P. 3091–3094.

152. Smitrovich, J. H. Oxidation of sterically hindered alkoxy silanes and phenylsilanes under basic conditions / J. H. Smitrovich, K. A. Woerpel // J. Org. Chem. – 1996. – Vol. 61, № 15. – P. 6044–6046.