

УДК 541.124/128

**РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ
ПРЯМОГО СИНТЕЗА ОРГАНОХЛОРСИЛАНОВ**

*P. A. Турецкая, K. A. Андрианов, И. В. Трофимова
и Е. А. Чернышев*

Обобщены исследования прямого синтеза органохлорсиланов, послужившие основой для развития новых представлений о механизме реакций, сформулированных, главным образом, в последние 2–3 года. Реакции прямого синтеза используются в промышленном производстве важнейших кремнийорганических мономеров. Новые представления о механизме оказались весьма полезными при установлении закономерностей для управления технологическими процессами. В обзорных работах, опубликованных ранее, рассматриваемые здесь представления об определяющей роли процессов переноса хлора и цепном механизме образования органохлорсиланов не освещены.

Библиография — 204 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	444
II. Поверхностные промежуточные соединения — продукты частичного хлорирования кремния	445
III. Механизм переноса хлора от органилхлорида к кремнию	449

I. ВВЕДЕНИЕ

В опубликованных обзорных работах о механизме прямого синтеза органохлорсиланов подробно рассмотрены данные по кинетике реакций и адсорбции газообразных реагентов^{1–5}. Другие весьма существенные аспекты механизма реакций рассмотрены недостаточно, поскольку были освещены в литературе лишь в самые последние годы. Этими аспектами являются определяющая роль и механизм процессов переноса хлора от органилхлорида к кремнию, а также состав и значение промежуточных поверхностных соединений.

Созданные в ходе упомянутых исследований представления позволили объяснить наблюдаемые закономерности, а в ряде случаев и прогнозировать направление работ по интенсификации и совершенствованию процессов прямого синтеза, составляющего фундамент промышленного производства основных кремнийорганических продуктов^{6, 7}.

Прямой синтез органохлорсиланов — весьма сложный и специфичный гетерофазный каталитический процесс, при котором образуется многокомпонентная смесь соединений, а свойства контактной массы в ходе реакции существенно изменяются. Поэтому, наряду с физическими и физико-химическими методами исследований, были привлечены и оказались плодотворными химические методы. Весьма полезным был также большой экспериментальный материал, накопленный при разработке технологических процессов.

Результаты основных исследований, посвященных механизму реакций прямого синтеза органохлорсиланов, обобщены в данном обзоре в свете развитых новых представлений.

II. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ — ПРОДУКТЫ ЧАСТИЧНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ КРЕМНИЯ

Связи атомов кремния в кристаллической решетке весьма прочны (теплота сублимации кремния 110 ккал/моль⁸) и разрушаются лишь под действием сильных реагентов, например, галоидов, галоидоводородов или щелочей. Необходимое для реакции с органилхлоридами разрушение кристаллической решетки кремния, по всей вероятности, также начинается с атаки его поверхностных атомов (прежде всего тех, которые обладают ненасыщенными валентностями; их, по данным⁹, ~10%) хлором. Сродство кремния к хлору иллюстрируется, в частности, высокой прочностью Si—Cl-связи (85 ккал/моль по сравнению с 58 ккал/моль для Si—C-связи¹⁰).

В отсутствие катализатора реакции прямого синтеза органохлорсиланов начинаются лишь при введении хлора или хлористого водорода либо при температуре распада органилхлорида с выделением, в частности, хлористого водорода^{11–17}. Поэтому снижение температуры распада (дегидрохлорирования)¹⁸ в ряду алкилхлоридов по мере увеличения радикала коррелируется со снижением температуры прямого синтеза соответствующих алкилхлорсиланов (выход RSiHCl_2 , RSiCl_3 и HSiCl_3 при этом больше, а R_2SiCl_2 — значительно меньше, чем при получении низших алкилхлорсиланов^{19–22}). Введение хлористого водорода^{23–32} или дополнительное образование его в зоне реакции^{7, 33–35}, как правило, резко интенсифицирует протекание процессов.

В этой связи большой интерес представляют работы, в которых исследовался индукционный период процессов прямого синтеза^{36–38}. Исследования с применением метода импульсной хроматографии показали, что индукционный период процесса обусловлен прежде всего протеканием процессов распада органилхлорида; при этом хлор полностью связывается на поверхности контактной массы. При десорбции с поверхности контактных масс в конце индукционного периода, при 450–600° удаляется³⁸ относительно много трихлорсилана и четыреххлористого кремния, являющихся, по-видимому, продуктами вторичного превращения³⁹, и в очень небольших количествах — хлор и хлористый водород. Образование органохлорсиланов с заметной скоростью начинается при наличии на поверхности контактной массы определенного количества связанного хлора³⁸. Поэтому предварительная обработка контактной массы хлорирующими агентами приводит к снижению температуры начала образования органохлорсиланов при последующей реакции контактной массы с органилхлоридом. Удаление продуктов хлорирования приводит к дезактивации контактной массы, а повторная обработка массы хлором или хлористым водородом — к восстановлению ее активности^{37, 40}.

В ряде работ^{11, 12, 41–51}, начиная с исследований автора процесса прямого синтеза Рохова¹¹, постулировалось участие в реакциях прямого синтеза промежуточных соединений — продуктов частичного хлорирования кремния типа SiCl_n (где $n < 4$) и HSiCl .

Предполагая участие органических радикалов в образовании органохлорсиланов, Рохов показал, что метильные радикалы, полученные из тетраметилсвинца, присоединяются лишь к хлорированному кремнию (позднее⁵² при реакции диметилового эфира с кремнемедным сплавом, предварительно обработанным хлористым водородом, при 500° также были обнаружены метилхлорсиланы, которые образуются пока на поверхности присутствует хлор). Между тем, с SiCl_4 такая реакция не протекает. На этом основании Рохов предложил схему образования органохлорсиланов с участием продуктов частичного хлорирования кремния. Сходных взглядов на механизм прямого синтеза придерживаются и ав-

торы работ^{45–47}. Чешские исследователи используют представления об участии поверхностного соединения SiCl_2 при описании схем образования HSiCl_3 ⁴³ и CH_3SiCl_3 ⁴⁴.

Экспериментальные данные о реакциях прямого синтеза, позволившие описать механизм образования метил-, этилхлорсиланов и трихлорсилана с участием соединений SiCl_n и HSiCl ^{12, 42, 53}, позднее были подкреплены кинетическими исследованиями^{48–50, 54}.

В литературе имеются данные об образовании продукта частичного хлорирования кремния SiCl_2 в результате взаимодействия четыреххлористого кремния с кремнием при температуре выше 1000° ^{55–56}, а также при пиролизе трихлорсилана, гексахлордисилана или перхлорполисиланов^{67–69}. Приводятся результаты кинетических⁵⁶ спектроскопических⁶⁰ и масс-спектрометрических⁶¹ исследований этого соединения. Установлено, что дихлорсиллен легко внедряется по связи $\text{M}—\text{Cl}$ ($\text{M}=\text{B}$, P или C)⁷⁰; при взаимодействии его с хлористым метилом в присутствии меди при 350° удалось получить метилхлорсиланы⁷¹. Показаны интересные синтетические возможности использования дихлорсиллена для синтеза кремнийорганических гетероциклических соединений^{67, 69} и других веществ⁷². Изучались получение и свойства хлорполисиланов состава $(\text{SiCl})_x$ ⁷³, $(\text{SiCl}_2)_x$ ^{71, 74} и др.^{75–78}.

В исследовании⁷⁹, посвященном механизму хлорирования металлов, утверждается, что присоединение хлора протекает в газовой фазе в результате реакции с парами металла, всегда имеющимися у поверхности. Автор работы⁸⁰, напротив, считает, что хлорирование кремния происходит на поверхности с участием атомов, связанных между собой. В работе⁴¹ указано, что первый атом хлора присоединяется к кремнию в твердой фазе, насыщение остальных валентностей кремния происходит в газовой фазе.

При масс-спектрометрических исследованиях продуктов реакции кремния с хлором⁸¹, HCl ⁸² и CuCl ⁸³ показано образование на поверхности SiCl , SiCl_2 и SiCl_3 , которые в некоторых условиях могут выходить в газовую фазу^{82–84}. Возможность существования $\text{SiCl}_{\text{газ}}$, $\text{SiCl}_2_{\text{газ}}$ и $\text{HSiCl}_2_{\text{газ}}$ подтверждена термодинамическим расчетом, существование SiCl_2 подтверждено данными УФ-спектроскопии⁸⁵.

Десорбируемые в газовую фазу продукты частичного хлорирования кремния способны реагировать с хлористым метилом⁴². Однако превращения в газовой фазе, видимо, несущественны для прямого синтеза: исследования кинетики и механизма реакций приводят к заключению, что образование гидрид- и органохлорсиланов — чисто гетерогенный процесс^{21, 86–94}. Применение метода раздельного калориметрирования^{95–98} показало, что все экзотермические стадии процессов протекают на поверхности. Следовательно, основная часть продуктов частичного хлорирования кремния при прямом синтезе реагирует в виде поверхностных соединений. Исследования последних лет дали экспериментальный материал об их свойствах, составе и роли в общей картине процессов прямого синтеза.

Показано, что продукты хлорирования поверхности кремния сравнительно устойчивы как при комнатной температуре, так и при температурах синтеза. Масс-спектрометрически удалось установить, что даже через несколько часов после образования они могут быть десорбированы с поверхности хлористым водородом в виде трихлорсилана при температуре, близкой к комнатной⁸², или при вакуумировании и повышении температуры⁸⁹; полностью десорбировать их удается лишь после многочасового прогрева образцов при 600° ⁸⁷ (указание о прекращении десорбции после прогрева образцов хлорированного кремния при 310° ⁸² не согласу-

ется с данными опытов, в которых продукты хлорирования участвовали в реакциях при температурах $\sim 500^\circ$ ^{37, 52}.

Для определения природы и состава этих соединений, образующихся непосредственно в реакционной зоне в условиях протекания прямого синтеза, поверхность кремния, содержащую продукты частичного хлорирования, метилировали метилмагнийхлоридом и после удаления хлористого магния снова хлорировали; образовалась смесь, содержащая CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ⁹⁹. Взаимодействие хлорированного кремния с реагентом Гриньара и образованием $\text{Si}-\text{CH}_3$ -группировки возможно лишь при наличии ковалентной связи хлора с кремнием. На этом основании авторы пришли к выводу, что хлорирование кремния, определяющее резкое повышение его активности в последующей реакции с органическим реагентом, приводит к образованию промежуточных поверхностных соединений SiCl , SiCl_2 и SiCl_3 [соответственно образованию CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$].

Присутствие поверхностных соединений SiCl_n существенно меняет состояние поверхности и ее адсорбционные свойства. Адсорбционные исследования методом КРП показали, что хемосорбция органического реагента на поверхности контактной массы в виде положительно заряженной β -формы является начальной стадией реакций прямого синтеза, определяющей ослабление связи кремния-акцептора с кристаллической решеткой^{100–103}. После обработки кремнемедного сплава (2,4% Cu) хлористым водородом при 150° характер последующей хемосорбции на нем хлористого водорода значительно меняется, в частности, положительно заряженная форма адсорбата становится более прочной¹⁰⁴. На упрочнение адсорбционной связи HCl с кремнемедным сплавом (8,63%) после выдержки его в атмосфере HCl указывают также результаты хроматографических исследований¹⁰⁵.

Наличие $\text{Si}-\text{Cl}$ -связей на поверхности кремния способствует более активной хемосорбции на нем хлористого метила. Десорбция продукта хлорирования в результате прогрева образца в вакууме понижает его адсорбционную способность, сводя ее до минимума после прогрева при 1150° ; проведенный непосредственно после этого синтез метилхлорсиланов способствует восстановлению адсорбционной способности образца⁴⁸. В первом приближении адсорбции хлористого метила на хлорированном образце контактной массы в виде активной в реакции прямого синтеза β -формы соответствует изменение поверхностного потенциала, которое примерно в два раза больше, чем при адсорбции на нехлорированном образце¹⁰⁶.

Авторы работ^{106–108} полагают, что соединения SiCl_n определяют образование активных центров, на которых адсорбируется реагирующая молекула органического реагента: взаимодействие его с кремнием облегчается наличием у атома кремния в кристаллической решетке электроотрицательного заместителя. Так показано¹⁰⁷, что при обработке кремния фтористым, а не хлористым водородом, температура начала реакций его с хлористым метилом снижается еще резче: большая электроотрицательность фтора — заместителя у атома кремния в большей мере облегчает взаимодействие галоидированного кремния с хлористым метилом. Одной из причин этого является более прочная связь атомов хлора адсорбированных молекул органического реагента с галоидированными атомами кремния поверхности по сравнению с негалоидированными атомами. Известно, что связи с участием d -орбиталей (и, в частности, хемосорбционные) упрочняются при присоединении к кремнию отрицательных заместителей¹⁰⁹ (в нашем случае — хлора). Упрочнение адсорбционной связи органического реагента с кремнием вызывает ослабление связей атома кремния с

кристаллической решеткой и является необходимой предпосылкой разрыва этих связей¹⁰⁶.

В последних исследованиях, посвященных систематическому исследованию кинетики и механизма реакций HX ^{4, 5, 48, 104, 110-112} и CH_3X ^{4, 5, 111} ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) с кремнием и германием развиваются представления, что прочность связи $\text{M}-\text{M}$ (где $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$) определяет активность протекания процессов прямого синтеза гидрид- и метилгалоидсиланов и -германов. В подтверждение таких взглядов авторы приводят прежде всего следующие доводы: 1) снижение температуры и энергии активации реакций по мере увеличения количества примесей в кремнии, способствующих более легкому разрыву $\text{Si}-\text{Si}$ -связей в переходном состоянии^{48, 104, 113}; 2) повышение пластичности поверхностных слоев монокристаллического Si , обусловленное понижением удельной поверхностной энергии кристалла, а следовательно, прочности связи $\text{Si}-\text{Si}$ в результате введения микродобавок меди (0,0013—0,3%), способствующих повышению реакционной способности кремния при синтезе трихлор- и метилдихлорсилана¹¹¹; 3) сходство кинетических характеристик реакций кремния или германия с HX или CH_3X независимо от природы галоида (Cl или Br)^{4, 5, 110}; 4) корреляцию между прочностью связей $\text{Si}-\text{Si}$ и $\text{Ge}-\text{Ge}$, с одной стороны, и энергией активации хлорирования или гидробромирования кремния и германия, с другой¹¹²; 5) симбатность изменения энергии активации синтеза трихлорсилана или трихлоргермана и прочности связи $\text{M}-\text{M}$ при введении в кремний германия или наоборот⁵. Все это хорошо согласуется с представлениями об участии поверхностных соединений, содержащих $\text{Si}-\text{Cl}$ -связи, ослабляющие прочность связи атома кремния с кристаллической решеткой, в образовании активных центров.

Эти представления подтверждаются также результатами работ^{100, 103} по изучению хемосорбции различных хлорпроизводных на контактных массах, обработанных хлористым водородом при 450°, т. е. содержащих поверхностные продукты частичного хлорирования и гидрохлорирования кремния, хотя авторы без экспериментального обоснования считают, что хемосорбция происходит на атоме кремния.

Поверхностные соединения типа SiX_n принимают непосредственное участие в образовании конечных продуктов прямого синтеза. Экспериментальным подтверждением этого являются данные работ^{99, 107}. При реакции хлористого метила с поверхностью кремния, обработанной фтористым водородом, образуются метилфтор- и метилхлорфторсиланы⁹⁹. Повышение степени предварительного хлорирования кремния приводит к возрастанию количества метилхлорсиланов, полученных при реакции кремния с дозой импульсно введенного хлористого метила в условиях, практически исключающих восполнение соединений SiCl_n ¹⁰⁷.

Продукты частичного хлорирования кремния на поверхности являются также активными центрами распада органического. Например, при взаимодействии хлористого метила с хлорированным кремнием даже в условиях весьма малой степени хлорирования, когда метилхлорсиланы обнаружить еще не удается, количество углеводородов существенно выше, чем при взаимодействии с нехлорированным кремнием¹⁰⁷.

Впервые соображения о составе продуктов частичного хлорирования кремния и схемах участия их в процессах образования органохлорсиланов (с катализаторами и без них), вытекающие из экспериментальных данных, выдвинуты при исследовании закономерностей синтеза фенилхлорсиланов (для R_2SiCl_2 и RSiCl_3)^{108, 114} и этилхлорсиланов (для RSiHCl_2 и отчасти RSiCl_3)¹².

Позднее идентификация метилфтор- и метилхлорфторсиланов, полученных при реакции хлористого метила с поверхностью контактных масс,

предварительно обработанных фтористым водородом, подтвердила сделанные предположения⁹⁹. Показана возможность участия SiX , SiX_2 и SiX_3 в образовании RSiX_3 и SiX — в образовании R_2SiX_2 ; не исключено образование RSiHX_2 с участием HSiX . При реакции хлористого метила с поверхностными соединениями типа SiF_n четко идентифицированы $\text{CH}_3\text{SiFCl}_2$, $\text{CH}_3\text{SiF}_2\text{Cl}$, CH_3SiF_3 и $(\text{CH}_3)_2\text{SiFCl}$ и предположительно — CH_3SiHFCl и $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$. Дополнительные данные о составе промежуточных соединений в прямом синтезе получены при исследовании взаимодействия поверхности контактных масс, обработанных Cl_2 или HCl , с диметиловым эфиром¹¹⁵. Наряду с SiCl , SiCl_2 , SiCl_3 и HSiCl , на поверхности может существовать соединение HSiCl_2 (соответственно обнаруженному в продуктах $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$), которое, по-видимому, способно принимать участие в образовании RSiHCl_2 . В другом исследовании поверхность кремния была обработана хлористым водородом или хлором в условиях преимущественного образования продуктов частичного хлорирования кремния на поверхности: SiCl либо SiCl_2 и SiCl_3 . В продуктах реакции хлористого метила с поверхностью хлорированных образцов кремния преобладали соответственно $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ либо CH_3SiCl_3 ¹⁰⁷.

Так как с участием одного и того же поверхностного соединения (см. стр. 452) могут образоваться различные конечные продукты (в зависимости от свойств контактной массы и условий реакции), в целом, четкая корреляция между составом соединений SiCl_n и конечными продуктами реакции невозможна. Так, в условиях интенсивного протекания процессов распада органилхлоридов соединения SiCl постепенно превращаются в SiCl_3 , участвуя, в итоге, в образовании RSiCl_3 . То же относится к соединениям SiCl_2 . Если интенсивность распада невелика, а активность контактной массы в отношении образования Si — C -связи достаточна (главным образом в присутствии катализатора), соединения SiCl участвуют, вероятно, в основном, в образовании R_2SiCl_2 , а SiCl_2 — в образовании органотрихлорсиланов^{69, 108}.

III. МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ХЛОРА ОТ ОРГАНИЛХЛОРИДА К КРЕМНИЮ

1. Перенос хлора в процессе образования индивидуальных органохлорсиланов

При исследовании синтеза метил-⁷, этил-⁵³ и фенилхлорсиланов^{108, 114, 116, 117} наблюдалась казавшийся парадоксальным факт повышения не только общей, но и избирательной активности контактных масс в образовании диорганодихлорсиланов (соединений с относительно малым содержанием хлора) при введении в реакцию небольших количеств хлора или доноров хлора HCl , CuCl , HSiCl_3 и др.

Например, добавки CuCl в количестве 0,5—1,5% позволяют увеличить выход диэтилдихлорсилана на 25—30%^{53, 85}, а добавки воды, которая приводит к образованию в реакционной зоне хлористого водорода, — в 1,5 раза⁵³. На рис. 1 представлено влияние добавок хлористого водорода на процесс взаимодействия хлорбензола с контактной массой из смеси порошков кремния и меди (40%)¹⁰⁸. По мере увеличения концентрации хлористого водорода в реакционной смеси до 12% скорость образования дифенилдихлорсилана возрастает примерно в 5 раз, в то время как в суммарной схеме его получения хлористый водород отсутствует.

При получении фенилтрихлорсилана прямым синтезом без катализатора (температура $\sim 600^\circ$, соотношение $\text{HCl} : \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} = 1$; $4 \div 1,8$)^{7, 15}, в отличие от других процессов получения органотрихлорсиланов^{37, 118},

хлористый водород тоже не участвует в суммарной схеме реакций: выход фенилтрихлорсилана составляет около одного моля на три моля вступившего в реакцию хлорбензола, а количество четыреххлористого кремния и трихлорсилана в сумме соответствуют количеству вступившего в реакцию хлористого водорода. В отсутствие хлористого водорода реакция практически не идет (превращение хлорбензола не превышает 5%).

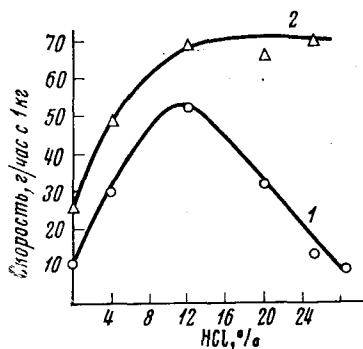


Рис. 1. Изменение скорости образования дифенилдихлорсилана (1) и фенилтрихлорсилана (2) в результате введения хлористого водорода при синтезе фенилхлорсиланов на смеси порошков кремния и меди.

Подобные экспериментальные данные навели на мысль, что хлор или доноры хлора, в частности CuCl , HCl , реагирующие с кремнием с образованием поверхностных соединений SiCl_n , играют роль инициаторов процесса, а соединения SiCl_n , являющиеся активными центрами реакций, регенерируются^{106, 108}. Аналогичные представления о механизме образования диалкилдихлорсиланов были заложены еще в работах^{53, 85}, где найдено, что количество хлора в диэтилдихлорсилане, образующемся при взаимодействии хлористого этила с хлорированным кремнием без воздействия катализатора, значительно превышает количество хлора, присоединенного в процессе предварительного хлорирования кремния.

Использование метода импульсной хроматографии позволило получить экспериментальные подтверждения таких представлений о реакциях прямого синтеза^{99, 107}.

При проведении реакции между кремнием, обработанным фтористым водородом, и хлористым метилом при $350-450^\circ$, наряду с метилхлорфторсиланами, обнаружены четыреххлористый кремний и метилхлорсиланы. Взаимодействие хлористого метила с негалоидированными атомами кремния в таких условиях практически исключено. Поэтому образование галоидопроизводных кремния, не содержащих фтора, могло явиться лишь следствием присоединения хлора к атому кремния, соседнему с поверхностным соединением SiF_n , т. е. следствием регенерации поверхностного соединения — продукта частичного хлорирования соседнего атома кремния после цикла образования органохлорсиланов⁹⁹.

Дезактивация контактных масс при десорбции SiCl_n и восстановление активности при хлорировании указывают на то, что постоянная регенерация этих соединений в синтезе — необходимое условие сохранения активности масс в течение всего процесса¹⁰⁵.

Очень важно, что предварительное хлорирование кремния снижает не только температуру начала реакции его с хлористым метилом, но и температуру развития реакции, при которой скорость начавшейся реакции не уменьшается в ходе последовательных напусков хлористого метила. Повышение степени хлорирования приводит к снижению фиксируемой температуры устойчивого протекания реакции образования метил-

хлорсиланов (рис. 2) *. Поскольку для устойчивого протекания реакции необходимо восполнение продуктов частичного хлорирования кремния, а при рассматриваемых температурах (ниже 600°) распад хлористого метила на кремний с образованием SiCl_n ничтожно мал, очевидно, что восполнение SiCl_n происходит в процессе самой реакции¹⁰⁷. Только распад RCl (без образования органохлорсиланов) на активных центрах приводит к образованию, в конечном счете, лишь хлорсиланов и не сопровождается восполнением новых активных центров.

Семенов, Воеводский, Волькенштейн¹¹⁸⁻¹²¹, Рогинский¹²² и др.¹²³ разрабатывали представления о гетерогенно-катализитических процессах с плоскими, или закрепленными цепями, протекающими при повторении циклов на заранее образованных активных центрах на поверхности катализатора. Такие взгляды близки к представлениям о катализитическом процессе с участием нестехиометрического инициатора, например окиси углерода в реакции гидрополимеризации олефинов на кобальтовом катализаторе¹²⁴⁻¹²⁸. В настоящее время к катализитическим процессам, протекающим с образованием плоских цепей, в литературе¹²⁷ относят полимеризацию, инициированную гидрополимеризацию и синтез углеводородов из CO и H_2 .

Изучение механизма прямого синтеза органохлорсиланов позволяет предположить, что ряд практически наиболее важных реакций этого процесса может быть отнесен к числу катализитических гетерофазных реакций с плоскими цепями, протекающих с участием инициатора^{99, 106-108, 114}. Инициаторами могут быть хлор или доноры хлора — CuCl , HCl . Они образуют поверхностные соединения — продукты частичного хлорирования кремния типа SiCl_n , которые участвуют в образовании активных центров реакций. Хемосорбция и последующее превращение органилхлорида на активных центрах приводят к образованию конечных продуктов реакций с регенерацией активного центра у соседнего атома кремния. Цикл заканчивается десорбцией конечного продукта реакции в объем, причем, наряду с регенерацией SiCl_n , освобождаются для поверхностной реакции другие атомы кремния, некоторые валентности которых, по-видимому, остаются свободными. Характерными чертами прямого синтеза являются образование инициаторов — соединений хлора в реакционной зоне при распаде органилхлорида, а также возможность протекания реакций с участием инициаторов, вводимых извне.

Данные о цепном характере прямого синтеза согласуются с теоретическими представлениями о цепном механизме процессов на поверхности

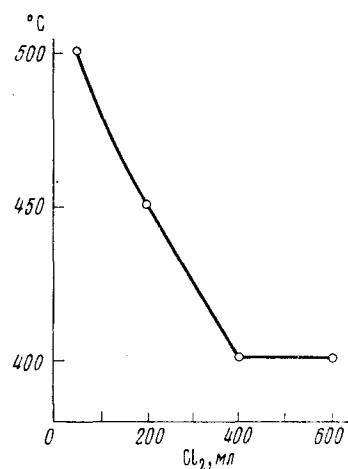


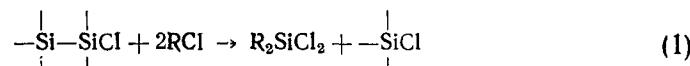
Рис. 2. Влияние степени хлорирования кремния на фиксируемую температуру устойчивого протекания реакции его с хлористым метилом

* Отмеченное в работе³⁷ постепенное торможение образования метилтрихлорсилана и SiCl_4 по мере удаления SiCl_n при реакции хлористого метила с поверхностью хлорированного кремния при 350—500° связано с тем, что хлорирование проводили 200 мл хлора при 350°; на рис. 2 представлены результаты опытов с образцами, хлорированными при 400°¹⁰⁷.

твердых тел. Однако для однозначного утверждения этого необходимы некоторые дополнительные количественные исследования, проведение которых представляет принципиальный интерес для развития общих вопросов теории подобного типа гетерофазных реакций.

Экспериментальные исследования адсорбции в процессах прямого синтеза хлор- и органохлорсиланов позволили обосновать механизм хемосорбции органилхлорида без диссоциации на активном центре из одного атома^{103, 128}, представления о диссоциативной адсорбции хлористого метила на двух центрах при образовании диметилхлорсилана^{1, 21, 86-88, 93, 129}, как показано в работе¹²⁸, несостоятельны. В свете изложенного следует считать, что активный центр на поверхности контактной массы прямого синтеза включает атомы кремния, одна (для R_2SiCl_2) или больше (для $RSiCl_3$) валентностей которого связаны с хлором.

По всей вероятности, превращения в процессе образования диорганодихлорсиланов сопровождаются перестройкой координационной сферы с переходом реагирующего атома кремния в состояние с повышенной валентностью^{106, 130}. Однако, по нашему мнению, имеющиеся данные недостаточны, чтобы однозначно судить о составе промежуточных комплексов в процессе прямого синтеза органохлорсиланов. Экспериментально обоснованное образование диорганодихлорсиланов может быть изображено схемой^{99, 106-108, 114}:



Аналогичная схема приведена и в работе¹³⁰, где сделана попытка детализировать ее с рассмотрением предположительных промежуточных стадий, в частности образования поверхностных соединений $RSiCl_2$ и т. п. Выполненные в этой работе приближенные расчеты подтверждают, что образование молекулы диорганодихлорсилана может сопровождаться регенерацией поверхностного соединения — продукта частичного хлорирования атома кремния в центре соседнего тетраэдра.

Предложенная схема хорошо отражает наблюдаемые экспериментальные закономерности. Становятся понятными повышение выходов диорганодихлорсиланов при введении в реакцию оптимальных количеств доноров хлора — HCl , $CuCl$, ускорение процессов образования диорганодихлорсиланов в начальной стадии процессов¹³¹ после зарождения достаточного количества активных центров, избирательное образование R_2SiCl_2 в условиях, когда с минимальной скоростью протекают процессы распада⁷ (повышение степени хлорирования кремния и обрыв цепи в реакции образования R_2SiCl_2 относительно тормозится).

Известно, что образованию R_2SiCl_2 при глубоких степенях превращения кремния (т. е. по мере дезактивации контактной массы) способствует постепенное повышение температуры в зоне реакции¹³². При этом ускоряются процессы распада органилхлорида. В определенных условиях это приводит к образованию новых активных центров, возникновению новых цепей и восстановлению скорости образования диорганодихлорсилана.

Предполагают^{107, 108}, что образование органотрихлорсиланов, по всей вероятности, происходит с развитием цепи (в отсутствие катализатора):



или с обрывом (в катализитическом процессе):



Авторы работы ¹³³ придерживаются таких же схем, дополняя их расмотрением возможных промежуточных стадий.

Очевидно в связи с этим при образовании метилтригалидсиланов по реакции хлористого метила с поверхностью кремния, обработанного фтористым водородом, были обнаружены $\text{CH}_3\text{SiFCl}_2$, $\text{CH}_3\text{SiF}_2\text{Cl}$ и CH_3SiF_3 ⁹⁹. Поэтому при получении фенилтрихлорсилана в отсутствие катализатора введение хлористого водорода (инициатора реакций) позволяет весьма резко (более чем в 10 раз) увеличить скорость образования целевого продукта ¹⁰⁸. Реакция начинается с взаимодействия хлористого водорода с образованием активных центров SiCl_n . Последние могут реагировать с хлористым водородом с образованием трихлорсилана и четыреххлористого кремния (в смеси продуктов их содержится обычно $\sim 35\%$), либо соединения SiCl_n могут входить в состав активных центров, на которых протекает распад хлорбензола с образованием продуктов более глубокой степени хлорирования и присоединением хлорбензола с регенерацией продуктов частичного хлорирования кремния. Таким образом, количество израсходованного HCl соответствует количеству образовавшихся трихлорсилана и четыреххлористого кремния.

В присутствии катализатора температуру получения фенилхлорсиланов удается снизить примерно на 150° . При этом в отсутствие хлористого водорода образование первичных активных центров с участием поверхностных соединений SiCl_n происходит главным образом при катализитическом разложении хлорбензола и хлорировании кремния образующейся CuCl , которая играет роль инициатора. Дополнительное введение относительно небольших количеств хлористого водорода и в этом случае приводит к повышению скорости процесса, причем, в наибольшей степени скорости синтеза дифенилдихлорсилана (см. рис. 1). По мере увеличения концентрации хлористого водорода скорость образования и содержание дифенилдихлорсилана в смеси продуктов реакции проходят через максимум. В принятых условиях хлористый водород является не только инициатором процесса, но и компонентом реакции образования фенилтрихлорсилана, что иллюстрируется резким снижением доли продуктов превращения фенильных радикалов в расчете на 1 моль фенилтрихлорсилана по мере увеличения количества вводимого хлористого водорода ¹⁰⁸. Участие хлористого водорода приводит к повышению степени хлорирования поверхностных соединений и, очевидно, к обрыву цепей. Вследствие этого общая скорость образования фенилхлорсиланов уменьшается (при возрастании доли фенилтрихлорсилана в продуктах реакции).

При проведении реакции на контактных массах с высокой катализитической активностью общая скорость образования фенилхлорсиланов в процессах направленного синтеза дифенилдихлорсилана из-за цепного характера его образования всегда выше, чем в процессах с преимущественным получением фенилтрихлорсилана ^{20, 108, 134}.

Образование органодихлорсиланов протекает непременно с участием хлористого водорода и промежуточных поверхностных соединений HSiCl ^{7, 53, 99, 128, 135}. Экспериментально обоснованная схема процесса



вполне достоверна. Однако, на наш взгляд, нет оснований целиком исключить протекание цепных реакций в этом процессе (например с участием поверхностных соединений HSiCl_2 ¹¹⁵).

Образование триорганохлорсилана $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}]$ — продукта диспропорционирования или алкилирования R_2SiCl_2 ^{136, 137} также включает процесс хлорирования кремния, определяющий первичное образование R_2SiCl_2 .

Следует отметить, что рассмотренная картина взаимодействия органического хлорида с контактной массой упрощена (в частности, в схемах не учитывается роль медного катализатора) и не исчерпывает сложного процесса, при котором на образование тех или иных продуктов частичного хлорирования кремния и характер их последующего взаимодействия с органическим хлоридом (возможны также взаимные превращения промежуточных соединений) влияет множество различных факторов.

2. Роль катализатора.

Участие меди в процессе переноса хлора от органического хлорида к кремнию

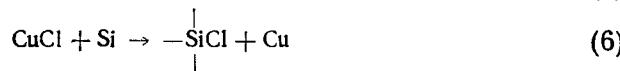
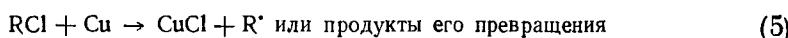
С увеличением прочности связи $\text{R}-\text{Cl}$ ¹³⁸ в ряду: $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} < \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} < \text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_2=\text{CHCl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ повышается температура прямого синтеза соответствующих органических хлорсиланов^{7, 21, 22}. Это говорит о том, что активация органического хлорида^{7, 53, 85, 106} — важное условие успешного протекания процесса. Известным катализатором в реакциях с органическими хлоридами является медь¹³⁹. Наиболее широко¹⁴⁰ она применяется и в прямом синтезе.

Подавляющее число публикаций посвящено способам приготовления и свойствам медного катализатора. При рассмотрении роли меди в прямом синтезе органических хлорсиланов основное внимание уделено активации кремния.

Активация чистого кремния возможна в результате изменения электронного состояния поверхностных атомов («коллективный электронный эффект») и снижения прочности связи $\text{Si}-\text{Si}$ при растворении в нем микролитерий ($\sim 10^{17}$ at/cm³) меди^{111, 128}. (На зависимость повышения активности кремния от снижения прочности $\text{Si}-\text{Si}$ -связи при наличии в решетке кремния меди, железа, алюминия или кальция впервые обращено внимание в работе¹⁴¹). Однако этот эффект присущ не только меди, но и некоторым другим элементам, присутствующим в кремнии^{128, 142}. Такое заключение подтверждает более высокая реакционная способность технического кремния, содержащего обычно $\sim 2\%$ примесей, по сравнению с чистым, во всех исследованных процессах прямого синтеза^{31, 48, 86, 104, 113, 143}. Поэтому практическое значение этого действия меди при использовании технического кремния невелико, и меди не стабилизирует активность различных образцов технического кремния, отличающихся в исходном состоянии коллективными электронными свойствами¹²⁸.

Более существенно повышение реакционной способности поверхностных атомов кремния при присоединении к ним хлора^{37, 106, 130}. Поверхностные соединения типа SiCl_n являются и центрами активации органического хлорида¹⁰⁷.

Участие меди в процессе переноса хлора от органического хлорида к кремнию по схеме



предполагалось в первой работе по механизму прямого синтеза органохлорсиланов¹¹. Многие авторы, изучавшие прямой синтез, в дальнейшем пришли к такому же заключению^{7, 41, 45–47, 53, 141}. Более того, на примере реакции с хлористым метилом было показано, что способность меди образовывать хлористую медь в значительной степени определяет и ее активность в прямом синтезе метилхлорсиланов¹⁴⁴. В работе⁴⁵ даже сделана попытка связать сокращение длительности индукционного периода в этом процессе с каталитическим влиянием алюминия, содержащегося в кремнии, на образование CuCl .

Считая стадию переноса хлора к кремнию с участием CuCl важнейшим звеном всего процесса, японские^{141, 145–150} и немецкие исследователи^{45–47, 151–153} детально изучали реакции между хлористой медью и кремнием. Определены температуры начала реакции^{146, 151, 152} и ряд других кинетических характеристик^{145, 147–149}, исследованы стадии взаимодействия^{148, 149, 152}, состав образующихся соединений¹⁵² и влияние на реакцию различных факторов^{45, 141, 148–150}.

Интересные данные об участии меди в процессах переноса хлора к кремнию с образованием промежуточных соединений SiCl_n были получены недавно при исследовании реакций прямого синтеза методом импульсной газовой хроматографии^{99, 107}. Если кремний обрабатывали хлором, то главным продуктом последующей реакции его с хлористым метилом был метилтрихлорсилан¹⁰⁷. Присутствие меди в сплаве с кремнием обусловливало в таких же опытах образование диметилдихлорсилана⁹⁹. Преобладание диметилдихлорсилана обнаружено и при реакции хлористого метила с кремнием (в отсутствие меди), обработанным хлористым водородом.

В принятых условиях метилхлорсиланы получаются практически полностью с участием предварительно образованных поверхностных соединений SiCl_n . Замена хлора хлористым водородом в процессе предварительной обработки кремния приводит к тому, что в составе соединений SiCl_n на поверхности, вместо SiCl_2 и SiCl_3 , преобладают соединения SiCl ¹⁰⁷, участие которых в реакции с хлористым метилом приводит к образованию главным образом диорганодихлорсиланов. Образование диметилдихлорсилана при реакции с кремнемедным сплавом дает основание полагать, что в присутствии меди хлорирование кремния тоже приводит к преимущественному образованию соединений SiCl . Таким образом, участвуя в процессах переноса хлора, медь, по-видимому, влияет на состав соединений SiCl_n , способствуя образованию продуктов частичного хлорирования кремния, определяющих синтез диорганодихлорсиланов.

Поэтому введение в зону реакции хлористой меди может существенно увеличить содержание диалкилдихлорсиланов в смеси продуктов. Удаление CuCl из контактной массы в ходе прямого синтеза (путем восстановления ее водородом) приводит к исчезновению диалкилдихлорсилана $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2]$ из состава продуктов реакции^{53, 85}.

Вероятно, участие в процессе переноса хлора к кремнию составляет весьма важную функцию медного катализатора во всех реакциях прямого синтеза, температура которых не ниже, чем температура реакции хлористой меди с кремнием.

Если распад (дегидрохлорирование) алкилхлорида происходит при температуре более низкой, чем температура, при которой хлористая медь восстанавливается кремнием, или синтез проводится с введением хлористого водорода извне, поверхностные продукты частичного хлорирования кремния легко образуются и без участия меди (реакцией Si с HCl), и эта функция катализатора не проявляется. Эти данные в неко-

торых работах ^{21, 104, 111–113, 128} интерпретированы для отрицания участия CuCl во всех процессах прямого синтеза.

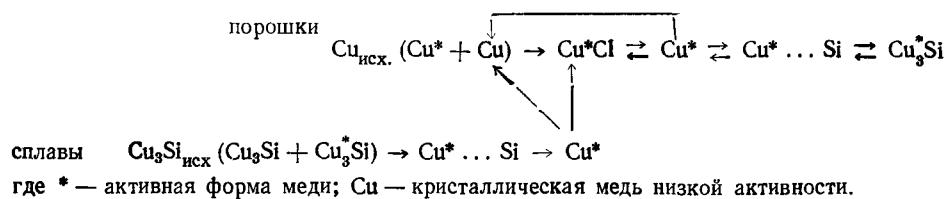
При этом одни авторы ссылаются на возможность синтеза, например изопропилхлорсиланов (при котором соединения SiCl_n и HSiCl образуются по реакции кремния с хлористым водородом — продуктом дегидрохлорирования хлористого изопропила) при 110 – 120° , в то время как восстановление CuCl кремнием в аналогичных условиях происходит лишь при 260° ²¹. Другие мотивируют свои возражения тем, что CuCl , введенная извне, в их опытах не ускоряла реакции с хлористым водородом¹⁰⁴. Но в этих условиях и не следовало ожидать ускорения реакции, поскольку синтез, по данным самих же авторов, протекает при температурах (230 и 220° для очищенного и технического кремния соответственно¹⁰⁴) более низких, чем реакция CuCl с кремнием (269 и 234° для тех же образцов кремния¹¹³). То же относится к введению бромистой меди (температура восстановления кремнием 300° ¹¹²) при реакции бромистого водорода с кремнием (температура реакции 220° ¹¹⁰).

При использовании чистого кремния (99,999%) температура синтеза трихлорсилана и метилхлорсилана (из хлористого метила и хлористого водорода) повышается до 320° ^{104, 111}. Поэтому вполне понятно, что в присутствии CuCl образование этих продуктов наблюдается уже при 260 – 280° ¹¹¹, что, по данным авторов, соответствует температуре восстановления CuCl чистым кремнием 279° ¹¹³.

При синтезе органохлорсиланов ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) введение CuCl , как правило, активирует протекание реакций^{7, 53, 116} и CuCl принимает непосредственное участие в образовании целевых продуктов^{53, 85}.

Однако роль CuCl в прямом синтезе органохлорсиланов не ограничивается, по-видимому, передачей хлора от органического кремниевого катализатора, длительное сохранение активности медного катализатора, наблюдаемое в ходе процессов, объясняется высокой каталитической активностью самой меди, постоянно образующейся в результате восстановления хлористой меди¹¹⁶. Активность медного катализатора, полученного восстановлением CuCl кремнием, показана на примере синтеза метилхлорсиланов^{21, 154}. В частности, уже при 250 – 300° эта медь образует с кремнием интерметаллическое соединение Cu_3Si , тогда как с участием кристаллической меди, мало активной в процессе синтеза, Cu_3Si получается лишь при температуре выше 1000° ¹⁴⁴.

Обобщая литературные данные, участие меди в процессе синтеза можно представить в виде серии сложных фазовых обратимых превращений, в которых из наиболее активной доли исходной меди или Cu_3Si образуется CuCl , восстанавливаемая кремнием с образованием нестабильной каталитически активной меди, промежуточных Si – Cu соединений и, в конечном счете, интерметаллических фаз, в том числе и Cu_3Si ^{116, 117, 131}.



Активность и необходимая концентрация исходной меди в зоне реакции сильно зависят от ее свойств (например дефектности структуры) и

условий образования CuCl [в частности, энергетических характеристиках реакции (5)]¹¹⁷. Повышения дефектности структуры можно достигнуть механической обработкой порошков (лепестковая медь) или быстрым охлаждением расплавов Si с Cu¹⁵⁵. Энергетически реакция (5) становится более выгодной, в частности при введении промотирующих добавок — элементов II группы периодической системы (см. подраздел 3 настоящего раздела).

Все это способствует резкому увеличению активности и вместе с тем снижению *оптимальной* концентрации катализатора⁶. Возможно, что не вся медь в зоне реакции катализирует прямой синтез: ответственной за катализ является активная форма меди. Если бы в процессе участвовала вся введенная медь, то в ходе фазовых превращений активность контактных масс одинакового химического состава, в конечном счете, достигла бы одного уровня, что не соответствует экспериментальным данным. Опыт показывает, что для достижения удовлетворительных скоростей и избирательности реакций получения органохлорсиланов при высокой активности меди достаточно весьма низкого содержания ее в контактных массах^{53, 156}. Однако в производственных условиях, как правило, оказывается необходимым применять большие концентрации меди, так как в ходе процесса часть меди можетdezактивироваться вредными примесями в реагентах и побочными продуктами реакции, а также подвергаться рекристаллизации^{53, 157, 158}. Поэтому для возможно полного использования кремния нередко бывает целесообразно вводить все требуемое количество катализатора не сразу, а постепенно в ходе синтеза. Это позволяет уменьшить интенсивность нежелательных процессов распада органического хлорида под влиянием избыточных количеств меди.

По-видимому, ослабление, разрыв связи C—Cl и образование CuCl — более медленная стадия, чем передача хлора от меди к кремнию¹¹⁶. Поэтому в прямом синтезе алкилхлорсиланов (280—370°⁷) стационарные концентрации определяемой однохлористой меди в работающей контактной массе значительно выше (до 8%⁸⁵), чем в синтезе фенилхлорсиланов (максимально $\sim 1\%$ ¹³¹), когда образование CuCl затруднено из-за повышенной прочности связи хлора с фенильным радикалом¹³⁸, а ее взаимодействие с кремнием ускоряется при высокой температуре в реакционной зоне (450°)^{159, 160}.

Возможно, что определяемая в контактных массах, отобранных из реактора, промежуточная CuCl в ходе прямого синтеза не представляет самостоятельной фазы, а связана химически с контактной массой в виде поверхностного соединения^{21, 46}. Вероятно также, что продукт взаимодействия органического хлорида с медью контактной массы активнее обычной CuCl и реагирует с кремнием при более низкой температуре, тем более, что обычная CuCl существует в полимерной форме^{161—163}.

Состав примесей в кремнии сильно влияет на его активность (температуру начала реакции) при взаимодействии с CuCl ^{113, 141} и на состав соединений, получаемых из CuCl и кремния или HCl и кремния в присутствии меди¹⁴¹. По-видимому, известное и многократно обсуждавшееся влияние различных элементов в контактных массах на прямой синтез метил-^{164—169} этил-¹⁴³ и фенилхлорсиланов¹⁷⁰ во многом определяется их влиянием на процессы образования поверхностных соединений типа SiCl_n (в частности, из CuCl и Si), играющих важнейшую роль в ходе всего процесса.

Интерметаллические соединения меди с кремнием, в том числе Cu_3Si (так называемая η -фаза), являются, очевидно, источником образования и обновления катализически активной меди, но, как было установлено¹⁷¹, Cu_3Si не играет той исключительной роли, которую ей приписывали в ра-

ботах^{1, 21, 86, 93, 129, 154, 172}. (Активность интерметаллических фаз, полученных в процессе восстановления CuCl кремнием, выше, чем сплавных^{131, 144}).

Существенное значение для катализитического воздействия на синтез органохлорсиланов (без участия хлористого водорода), в частности, на избирательное образование диорганодихлорсиланов, имеют, видимо, промежуточные соединения кремния с медью типа поверхностных соединений, в атомах кремния которых происходят электронные изменения, связанные с локальным воздействием меди («локальный электронный эффект»)¹²⁸. Но каким образом это воздействие облегчает образование диорганодихлорсиланов, автор не поясняет.

3. Участие промоторов в процессах переноса хлора от органилхлорида к меди и кремнию

Для повышения общей активности и управления избирательностью контактных масс прямого синтеза, как следует из анализа литературы, наиболее эффективно введение промотирующих добавок. В многочисленных публикациях рекомендуются элементы (и сочетания или соединения элементов) всех групп Периодической системы, кроме VI и VII^{143, 165, 166, 173–186}.

Большинство промоторов найдено эмпирически и влияет на какой-либо из показателей одного или двух сходных процессов. Так, Sb и Bi активируют синтез метил-^{31, 181} и этилхлорсиланов⁵³ и не влияют на образование фенилхлорсиланов¹⁷⁰, а соединения натрия, добавляемые при получении метилхлорсиланов¹⁷⁹, дезактивируют контактные массы синтеза фенилхлорсиланов¹⁷⁰. Ca и его соединения содействуют преимущественному получению водородсодержащего этилдихлорсилана¹⁴³, образование которого связано с процессом дегидрохлорирования хлористого этила¹³⁵, а при синтезе фенилхлорсиланов — увеличению выхода трифенилхлорсилана¹⁷⁰, образование которого происходит без участия хлористого водорода.

Попытки объяснить механизм действия некоторых добавок к кремнемедным сплавам в синтезе метилхлорсиланов^{169, 187} не получили дальнейшего развития, так как предложенные объяснения трудно увязать с представлениями о механизме прямого синтеза.

В работах^{116, 117, 188} выдвинута идея о том, что весьма эффективные промоторы различных процессов прямого синтеза, в особенности с избирательным образованием диорганодихлорсиланов — Zn, Cd и их соединения участвуют в процессе переноса хлора от органилхлорида к меди и кремнию по схемам (5) и (6). Экспериментальные факты находятся в хорошем соответствии с этой гипотезой.

При синтезе фенилхлорсиланов в контактных массах с наиболее активными промоторами — соединениями кадмия — содержится, как правило, не менее 1% CuCl , в массах с менее активными промоторами — соединениями цинка ~0,5%, в отсутствие промоторов содержание CuCl не превышает ошибки определения ($\pm 0,05\%$)¹³¹.

Участие CuCl в фазовых превращениях в контактных массах сопровождается образованием Cu_3Si ¹⁴⁴ (см. также схему на стр. 456). Поэтому относительное содержание в массе Cu_3Si условно может служить мерой участия в процессе CuCl . При нагревании смеси порошков кремния и меди в присутствии промоторов (ZnCl_2 , CdCl_2) в атмосфере азота при 450° образуется интерметаллическое соединение Cu_3Si (до 70% от общего количества Cu). В аналогичных опытах без промоторов образование Cu_3Si не имеет места^{116, 131}.

Изменение активности контактных масс (с промоторами и без них) в ходе синтеза фенилхлорсиланов и корреляция между относительным содержанием Cu_3Si в массах и их активностью (рис. 3), на наш взгляд, также свидетельствуют о влиянии промоторов на процессы переноса хлора, определяющие ход синтеза ¹³¹. Наибольшее значение это имеет, по-видимому, в начальный, наиболее важный период образования активной формы катализатора с участием CuCl . Участвуя в образовании CuCl , промоторы влияют тем самым на фазовые превращения в целом. Последние в значительной мере сказываются на протекании процессов синтеза.

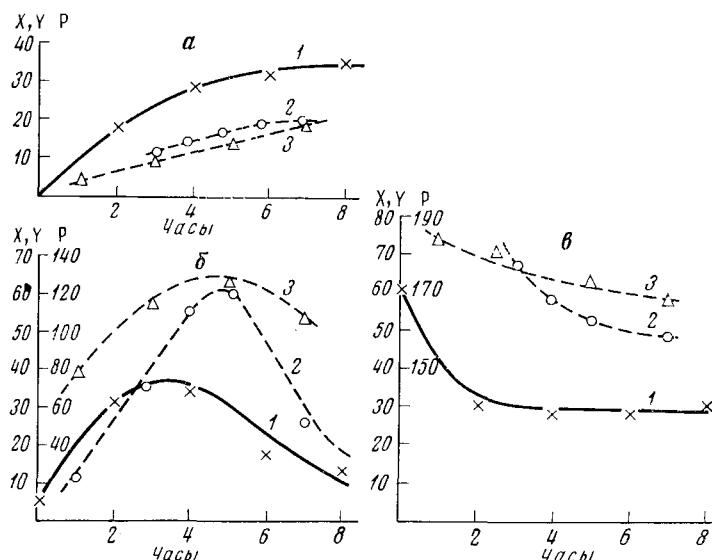


Рис. 3. Фазовый состав контактных масс (1), их общая активность в синтезе фенилхлорсиланов (2) и избирательность в реакции образования дифенилдихлорсилана (3): а — для контактной массы из меди и кремния; б — из меди, окиси цинка и кремния, в — из меди, хлористого кадмия и кремния. X — медь, содержащаяся в Cu_3Si , % от общей меди; Y — содержание дифенилдихлорсилана в смеси продуктов реакции, %; P — скорость образования фенилхлорсиланов, г/час с 1 кг контактной массы. По оси абсцисс — время от начала синтеза

Еще одним подтверждением гипотезы о влиянии промоторов на процессы переноса хлора является тот факт, что их присутствие в контактной массе существенно сказывается на характере влияния вводимого в реакционную зону активного источника хлора — хлористого водорода (рис. 4). Из рис. 4 видно, что при синтезе с контактной массой без промоторов введение HCl способно ускорить образование фенилхлорсиланов в 3,5 раза, в присутствии Zn — лишь в 2 раза, а в случае Cd или смеси Cd и Zn скорость не меняется или снижается ¹¹⁶.

Очевидно, участвуя в переносе хлора промоторы облегчают этот процесс. В работе ¹⁰⁸ показано, что закономерности протекания реакций при введении одновременно промоторов и HCl хорошо согласуются с цепным механизмом прямого синтеза.

Участие промоторов в переносе хлора проявляется и во влиянии их на синтез фенилхлорсиланов с введением другого донора хлора — трихлорсилана¹¹⁴. Интенсивность и избирательная активность процесса прямого синтеза органохлорсиланов в большой степени определяются концентрацией и составом поверхностных соединений SiCl_n . Действие трихлорсилана сводится практически к участию в процессе сильного радикала SiCl_3^{\cdot} .

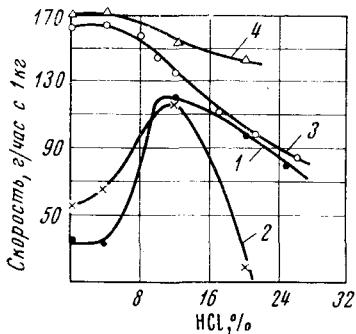
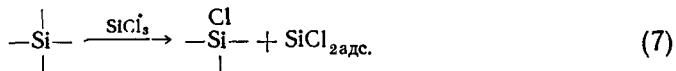


Рис. 4. Влияние хлористого водорода на синтез фенилхлорсиланов на массе: 1 — без промоторов; 2 — с окисью цинка; 3 — с хлористым кадмием и окисью цинка; 4 — с хлористым кадмием. По оси абсцисс — HCl в смеси с хлорбензолом

В отсутствие промоторов, когда перенос хлора от хлорбензола к кремнию относительно затруднен, введение трихлорсилана приводит, по всей вероятности, к пополнению соединений SiCl_n разной степени хлорирования, по схеме



Вследствие этого нарастают скорости образования PhSiCl_3 и, что наиболее интересно, Ph_2SiCl_2 (рис. 5). Из рис. 5 видно, что в присутствии

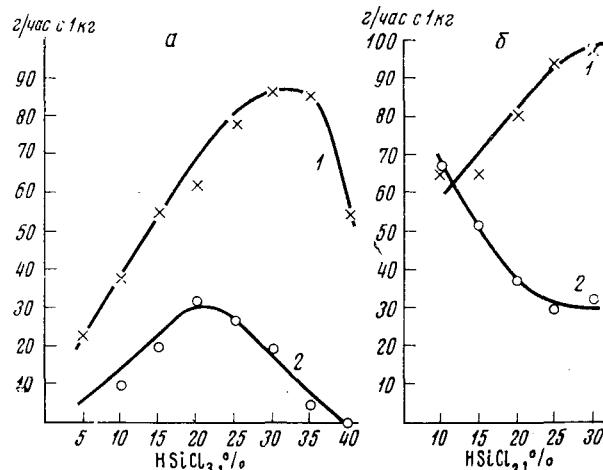


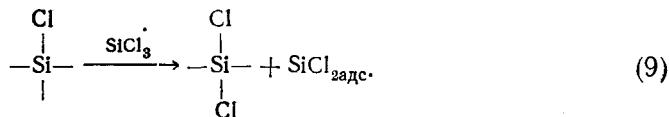
Рис. 5. Скорости образования фенилтрихлорсилана (1) и дифенилдихлорсилана (2) при синтезе с трихлорсиланом: а — на кремнемедной массе и б — на массе с добавкой хлористого кадмия

CdCl_2 скорость образования Ph_2SiCl_2 уменьшается, а скорость образования PhSiCl_3 нарастаает. Это соответствует развивающимся представлениям о том, что присутствие CdCl_2 благоприятно сказывается на образовании

поверхностных соединений SiCl , по схеме:



В этом случае участие силильного радикала приводит, видимо, к увеличению их степени хлорирования по схеме:



и образованию поверхностных соединений, определяющих синтез органотрихлорсиланов. В соответствии с такими схемами образование PhSiCl_3 с участием трихлорсилана в отсутствие промоторов не сопровождается выделением продуктов превращения фенильного радикала



В присутствии CdCl_2 на 1 моль PhSiCl_3 получается 1 моль продуктов превращения фенильного радикала, что соответствует, вероятно, первоначальному образованию SiCl с участием хлорбензола по схеме (8).

При объяснении механизма воздействия промоторов на процессы переноса хлора в реакциях прямого синтеза авторы работ ^{116, 117, 188} исходили из того, что передача хлора меди в значительной мере затруднена из-за сравнительно высокой прочности связи атомов меди в кристаллической решетке, которая может достигать 81,1 ккал/моль⁸ (в частности, для порошковой меди). В связи с этим представляется целесообразной замена одностадийного процесса образования CuCl по реакции (5) энергетически более выгодным двустадийным процессом, например по схеме:



При этом металл (M) должен удовлетворять следующим требованиям: а) относительно легко подвергаться атомизации, или иметь более низкое значение теплоты сублимации по сравнению с медью; б) обладать относительно высоким сродством к хлору, не превышающим, однако, прочности связи хлора с медью. Таким требованиям удовлетворяют, в частности металлы II группы Периодической системы — Zn и Cd , которые, как указывалось, являются наиболее общими и эффективными промоторами прямого синтеза ^{134, 189-203}. Приближенные расчеты, проведенные в указанных работах, показали, что образование CuCl по реакциям (11) и (12) с участием металлов-промоторов (в том числе при введении в контактные массы окислов или хлоридов Zn или Cd) энергетически предпочтительнее.

При получении метилхлорсиланов применение упомянутых промоторов в сочетании с другими приемами позволило создать практически избирательный процесс получения наиболее ценного мономера — $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ при высоких прочих показателях. В синтезе этилхлорсиланов содержание $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ достигает 70—80% от веса смеси образующихся соединений⁸.

По сравнению с синтезом метил- и этилхлорсиланов получение фенилхлорсиланов с высокой скоростью реакции и избирательным образованием Ph_2SiCl_2 труднее всего, поскольку передача хлора меди и кремнию

дополнительно затруднена из-за повышенной прочности C—Cl-связи хлорбензола¹³⁸, а в качестве контактных масс, вместо сплавов, применяют смеси порошков¹³¹. Поэтому действие упомянутых выше элементов II группы Периодической системы в этом процессе особенно эффективно^{6, 204} (см. таблицу).

Влияние цинка, кадмия и их соединений на синтез фенилхлорсиланов

Промотор	Скорость образования смеси фенилхлорсиланов, г/час с 1 кг конт. массы	Содержание в смеси продуктов реакции, %			
		C_6H_5	$C_6H_5SiCl_3$	$(C_6H_5)_2$	$(C_6H_5)_3SiCl_2$
Отсутствуют	30—35	13—30	32—43	12—23	16—20
Zn или его соединения	50—80	14—17	26—32	2—3	45—50
Cd или его соединения	120—170	4—7	26—32	7—11	47—60
Смесь Zn и Cd или их соединений *	150—200	2—7	4—15	0,3—1,0	70—80

* При сочетании промоторов содержание Ph_3SiCl в продуктах реакции достигает 5—9%

Применение соединений Zn и Cd как промоторов впервые позволило осуществить более сложные процессы прямого синтеза кремнийорганических гетероциклических соединений²⁰², а также органохлорсиланов, содержащих Si—C—Si-связи²⁰³ с вполне удовлетворительными показателями.

Регулирование процессов переноса хлора и образования промежуточных поверхностных соединений $SiCl_n$ введением промоторов в контактную массу и доноров хлора в газовую фазу дало возможность создать различные варианты направленных промышленных процессов прямого синтеза⁶.

Участие промоторов в процессах переноса хлора не исключает возможности их воздействия на другие стадии процесса, в частности на образование Si—C-связи¹¹⁶. Но воздействие на стадию переноса хлора играет, очевидно, большую роль, поскольку эта стадия в значительной мере определяет протекание всего прямого синтеза.

На основе рассмотренных представлений, в развитие которых большой вклад внес С. А. Голубцов, успешно решены серьезные практические задачи. Это может служить одним из критериев для оценки их правильности и значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. H. Voorhoeve, Organohalosilanes — Precursors to Silicones. Elsevier Publ. Co., Amsterdam, New York, London, 1967.
2. V. Bažant, Pure Appl. Chem., 13, 313 (1966); 19, 473 (1969).
3. А. И. Горбунов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, Прямой синтез алкил-(арил)-хлорсиланов и гидридхлорсиланов. Кинетика и механизм, НИИТЭХИМ, М., 1969.
4. А. И. Горбунов, А. П. Белый, Г. Г. Филиппов, в сб. Химия и технология элементоорганических соединений, Труды, вып. I. «Кремнийорганические соединения», НИИТЭХИМ, М., 1972, стр. 32.
5. А. И. Горбунов, А. П. Белый, Г. Г. Филиппов, Усп. химии, 43, 683 (1974).
6. С. А. Голубцов, Р. А. Турецкая, Н. П. Лобусевич, Э. Г. Мангалин, З. В. Белякова, И. В. Трофимова, В. В. Пономарев, М. Г. Померанцева, Н. Т. Иванова, В. Н. Пенский, З. В. Беликова, М. А. Езерец, В. В. Московцев, см. 4, стр. 5.
7. С. А. Голубцов, Докт. диссерт., ИНХС АН СССР, М., 1963.
8. H. A. Skinner, G. Picher, Quart. Rev., 17, 264 (1963).
9. D. Haneman, Phys. Rew., 170, 705 (1968).
10. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955, стр. 12.

11. D. T. Hurd, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 67, 1057 (1945).
12. К. А. Андрианов, Р. А. Турецкая, С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1788.
13. E. G. Rochow, W. F. Gilliam, J. Am. Chem. Soc., 67, 1772 (1945).
14. Ам. пат. 2483373 (1949); С. А., 44, 374 (1950).
15. К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Н. Н. Тишина, И. В. Трофимова, ЖПХ, 32, 201 (1959).
16. С. А. Голубцов, Т. А. Цвангер, К. А. Андрианов, Н. Н. Тишина, Н. В. Васильчиков, Там же, 37, 1634 (1964).
17. Ф. А. Щелоков, Б. А. Головня, А. И. Маслюков, М. Г. Креславский, А. И. Голубев, А. А. Настасин, Авт. свид. СССР, 210157 (1968); Бюл. изобр., 1968, № 6, 24.
18. Т. Н. Мухина, Кандид. диссерт., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, М., 1950.
19. А. Д. Петров, Н. П. Сметанкина, Г. И. Никишин, ЖОХ, 25, 2332 (1955).
20. Р. А. Турецкая, С. А. Голубцов, В. Г. Дзвонарь, М. А. Лузганова, А. И. Маслюков, М. А. Езерец, А. А. Настасин, Г. Я. Бродская, Авт. свид. СССР, 251578 (1969); Бюл. изобр., 1969, № 28, 19.
21. А. Л. Клебанский, В. С. Фихтенгольц, ЖОХ, 26, 2502 (1956).
22. А. Л. Клебанский, В. С. Фихтенгольц, Там же, 27, 2648 (1957).
23. Пат. ФРГ 870257 (1953); С. А., 48, 10763 (1954).
24. Франц. пат. 991023 (1951); С. А., 1953, II, 4445.
25. Пат. ФРГ 899352 (1953); С. А., 52, 16292 (1958).
26. Англ. пат. 609507 (1948); С. А., 43, 2221 (1949).
27. Л. П. Морозова, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, И. В. Трофимова, Н. Г. Морозов, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1006.
28. Пат. США 2484847 (1949); С. А., 44, 2547 (1950).
29. И. В. Трофимова, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Р. А. Турецкая, З. В. Белякова, Т. М. Якушева, Н. П. Лобусевич, М. А. Лузганова, Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Труды конф., вып. 6, Изд. АН СССР, Л., 1961, стр. 25.
30. J. Rathousky, O. Kruchna, Chem. Prum., 21 (46), 259 (1971).
31. Н. П. Лобусевич, Кандид. диссерт. Институт органического синтеза АН ЛатвССР, Рига, 1964.
32. Ю. М. Попова, Н. Г. Морозов, С. А. Голубцов, Л. Е. Каллиопин, А. И. Попов, Л. П. Морозова, В. Н. Пенский, Ю. В. Мартыновский, Н. Г. Уфимцев, Кремнийорганические соединения, Труды совещ., вып. II, НИИХЭХИМ, М., 1966, стр. 30.
33. Англ. пат. 1089726 (1967); Brit. Pat. Abstr., 7, № 48, 5 (1967).
34. С. А. Голубцов, Р. А. Турецкая, К. А. Андрианов, Я. И. Вабель, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 87.
35. С. А. Голубцов, Р. А. Турецкая, Авт. свид. СССР 157348 (1963); Бюл. изобр., 1963, № 18, 17.
36. Н. Т. Иванова, Л. Д. Пригожина, С. А. Голубцов, А. И. Горбунов, ЖОХ, 42, 1115 (1972).
37. С. А. Голубцов, Н. Т. Иванова, Л. Д. Пригожина, К. А. Андрианов, М. А. Езерец, Н. С. Фельдштейн, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, 622.
38. В. В. Московцев, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Р. А. Турецкая, Там же, 1973, 609.
39. К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, М. В. Тихомиров, В. И. Зубков, Там же, 1973, 444.
40. В. И. Зубков, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, М. В. Тихомиров, Там же, 1973, 107.
41. L. Holzapfel, Ztschr. Electrochem., 54, 273 (1950).
42. С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Р. А. Турецкая, З. В. Беликова, И. В. Трофимова, Н. Г. Морозов, ДАН, 151, 1329 (1963).
43. J. Joklik, V. Bažant, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 603 (1964).
44. J. Joklik, V. Bažant, Там же, 29, 834 (1964).
45. R. Müller, H. Gümbel, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 327, 286 (1964).
46. R. Müller, H. Gümbel, Там же, 327, 293 (1964).
47. A. Czernotsky, Intern. Symp. on Organosilicon Chem. Scientific Commun., Prague, 1965, стр. 381.
48. А. П. Белый, А. И. Горбунов, Р. М. Флид, С. А. Голубцов, ЖФХ, 43, 1144 (1969).
49. А. И. Горбунов, К. А. Андрианов, Г. Г. Филиппов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, Н. С. Фельдштейн, ДАН, 194, 92 (1970).
50. Г. Г. Филиппов, А. И. Горбунов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, ЖФХ, 46, 340 (1972).
51. В. И. Зубков, Кандид. диссерт. МХП СССР, М., 1972.
52. J. J. Zuckerman, U. S. Dept. Com. Office Tech. Serv. P. B. Rept., 157, 357, 101 р. р. (1960); С. А., 59, 1674 (1963).
53. Р. А. Турецкая, Кандид. диссерт. ГИПХ, Л., 1963.
54. А. П. Белый, А. И. Горбунов, Н. С. Фельдштейн, С. А. Голубцов, ЖФХ, 46, 521 (1972).

55. П. Ф. Антипин, В. В. Сергеев, ЖПХ, 27, 784 (1954).
56. H. Schäfer, J. Nickl, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 274, 250 (1953).
57. H. Schäfer, H. Jacob, K. Etzel, Там же, 286, 27 (1956).
58. H. Schäfer, B. Morcher, Там же, 290, 279 (1957).
59. C. P. Kempter, Там же, 290, 238 (1957).
60. R. K. Asundi, M. Karim, R. Samuel, Proc. Phys. Soc., 50, № 280, 581 (1938).
61. R. H. Vought, Phys. Rev., 71, 93 (1947).
62. O. Alstrup, C. O. Tomas, J. Electrochem. Soc., 112, 319 (1965).
63. K. Wieland, M. Heise, Angew. Chem., 63, 438 (1951).
64. T. Ishino, A. Matsumoto, Technol. Rep. Osaka Univ., 13, 487 (1963); С. А., 61, 6449 (1964).
65. R. Teichman, E. Wolf, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 347, 145 (1966).
66. P. Timms, Inorg. Chem. (Washington), 7, 387 (1968).
67. Е. А. Чернышев, см.⁴, стр. 49.
68. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, ЖОХ, 41, 1175 (1971).
69. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, ДАН, Сер. хим., 205, 868 (1972).
70. P. Timms, Chem. Eng. News, 45, № 40, 57 (1967).
71. P. W. Schenk, H. Bloching, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 334, 57 (1964).
72. У. Х. Этвель, Д. Р. Вейнбергер, Усп. химии, 39, 1244 (1970).
73. R. Schwarz, U. Gregor, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 241, 395 (1939).
74. M. Schmeisser, P. Voss, Там же, 334, 50 (1964).
75. R. Schwarz, H. Meckbarch, Там же, 232, 241 (1937).
76. R. Schwarz, R. Thiel, Там же, 235, 247 (1938).
77. R. Schwarz, Там же, 241, 328 (1939).
78. E. Bonitz, Angew. Chem., 78, 475 (1966).
79. M. et E. Lemarchands, M. Jacob, Bull. Soc. chim. France, № 53—64, 1139 (1933).
80. G. Martin, J. Chem. Soc., 105, 2836 (1914).
81. I. V. Florio, W. D. Robertson, Surface Science, 18, 398 (1969).
82. В. И. Зубков, М. В. Тихомиров, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, ДАН, 188, 594 (1969).
83. К. А. Андрианов, М. В. Тихомиров, С. А. Голубцов, В. И. Зубков, В. К. Потапов, В. В. Сорокин, ДАН, 194, 1077 (1970).
84. В. И. Зубков, М. В. Тихомиров, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Там же, 159, 599 (1964).
85. С. А. Голубцов, В. В. Коробов, К. К. Попков, И. В. Трофимова, Р. А. Турацкая, К. А. Андрианов, З. В. Беликова, Р. М. Голосова, А. А. Ойгенблек, В. Г. Аристова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 1009.
86. J. Joklik, M. Kraus, V. Bažant, Coll. Czech. Chem. Communs, 26, 427 (1961).
87. J. Joklik, M. Kraus, V. Bažant, Там же, 27, 974 (1962).
88. M. Kadlec, M. Kraus, V. Bažant, Там же, 26, 436 (1961).
89. V. Bažant, M. Kraus, Там же, 26, 2028 (1961).
90. L. Schanell, J. Rathousky, V. Bažant, Там же, 30, 3140 (1965).
91. R. J. H. Voorhoeve, B. J. H. Geertsema, J. C. Vlugter, J. Catalysis, 4, 43 (1965).
92. R. J. H. Voorhoeve, Thesis, Delft, 1964.
93. R. J. H. Voorhoeve, J. C. Vlugter, J. Catalysis, 4, 220 (1965).
94. B. H. Kolster, J. C. Vlugter, R. J. H. Voorhoeve, Rec. trav. Chim., 83, 737 (1964).
95. Н. С. Фельдштейн, А. И. Горбунов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, В. И. Шаранов, ЖФХ, 43, 747 (1969).
96. Н. С. Фельдштейн, А. П. Белый, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Там же, 43, 1112 (1969).
97. Н. С. Фельдштейн, А. И. Горбунов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, Тезисы докладов, представленных на 4-ю конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, НИИТЭХИМ, М., 1968, стр. 23.
98. Н. С. Фельдштейн, А. И. Горбунов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, ЖФХ, 45, 2514 (1971).
99. С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Н. Т. Иванова, Р. А. Турацкая, Н. С. Фельдштейн, Е. А. Чернышев, В. Г. Дзвонарь, ЖОХ, 45, 808 (1975).
100. И. М. Подгорный, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, ЖФХ, 43, 1873 (1969).
101. И. М. Подгорный, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, ЖФХ, 43, 2393 (1969).
102. И. М. Подгорный, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Доклад на Всес. совещ. по хемосорбции и ее роли в катализе, «Химия», М., 1966.
103. И. М. Подгорный, Кандид. диссерт. МХП СССР, М., 1970.
104. А. П. Белый, А. И. Горбунов, И. М. Подгорный, Р. М. Флид, С. А. Голубцов, Н. С. Фельдштейн, ЖФХ, 43, 1770 (1969).
105. Н. Т. Иванова, А. А. Жуховицкий, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Там же, 41, 2987 (1967).
106. С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Н. Т. Иванова, Р. А. Турацкая, И. М. Подгорный, Н. С. Фельдштейн, ЖОХ, 43, 2000 (1973).

107. С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Н. Т. Иванова, Р. А. Турацкая, Н. С. Фельдштейн, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1973, 2756.
108. Р. А. Турацкая, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, М. А. Езерец, В. Г. Дзвонарь, Там же, 1973, 394.
109. Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 175.
110. Л. Г. Сакович, А. П. Белый, А. И. Горбунов, Н. Н. Рыбаков, Р. Н. Поцекина, ЖФХ, 46, 2168 (1972). Деп. ВИНИТИ № 4397-72.
111. А. И. Горбунов, А. В. Щеголев, А. П. Белый, С. А. Голубцов, ЖФХ, 46, 631 (1972).
112. Л. Г. Сакович, А. И. Горбунов, А. П. Белый, Н. Н. Рыбаков, Там же, 47, 1448 (1973).
113. А. П. Белый, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Р. М. Флид, Н. С. Фельдштейн, ЖПХ, 43, 2317 (1970).
114. Р. А. Турацкая, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Е. А. Чернышев, М. А. Езерец, Л. А. Дронова, Г. И. Белик, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1973, 1614.
115. Р. А. Турацкая, Н. Т. Иванова, Н. С. Фельдштейн, Е. А. Чернышев, ЖХХ, 44, 2802 (1974).
116. Р. А. Турацкая, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, А. М. Мосин, З. В. Пастухова, В. Г. Дзвонарь, И. В. Трофимова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1970, 802.
117. S. A. Golubitsou, R. A. Turetskaya, M. A. Ezerets, A. M. Mosin, N. P. Lobusevich, V. V. Moskovtsev, II Symposium international sur la Chimie des composés organiques du Silicium Résumés des Communications, Bordeaux, 1968, стр. 80.
118. Р. А. Турацкая, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Т. А. Цвангер, Б. Ю. Пригожин. Хим. пром., 1963, № 1, 18.
119. Н. Н. Семенов, В. В. Воеводский, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, М., 1955, стр. 233.
120. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов, сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 423.
121. В. В. Воеводский, Сб. Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 1960, стр. 369.
122. С. З. Рогинский, Там же, стр. 373.
123. N. Thon, H. A. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 75, 2747 (1953).
124. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдус, ДАН, 115, 1126 (1957).
125. Я. Т. Эйдус, Кинетика и катализ, 1, 117 (1960).
126. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, Доклад на I Симп. IV Междунар. конгресса по катализу, 1968, препринт № 23.
127. Я. Б. Гороховатский, Т. П. Корниенко, В. В. Шаля, Гетерогенно-гомогенные реакции, «Техника», Киев, 1973, стр. 168.
128. А. И. Горбунов, Докт. диссерт. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1970.
129. P. Trambouze, Bull. Soc. chim. France, 1956, 1756.
130. И. М. Подгорный, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Э. Г. Мангалин, ЖХХ, 44, 767 (1974).
131. Р. А. Турацкая, А. А. Слинкин, М. А. Лузганова, С. А. Голубцов, В. Г. Дзвонарь, М. И. Дашевский, Г. А. Ашавская, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1973, 519.
132. М. А. Езерец, Ф. Ф. Шульга, Э. С. Стародубцев, Б. С. Галахов, А. Н. Кошко, Авт. свид. СССР, 154542 (1963); Бюл. изобр., 1963, № 10, 14.
133. И. М. Подгорный, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Э. Г. Мангалин, ЖХХ, 44, 774 (1974).
134. Р. А. Турацкая, Т. А. Цвангер, С. А. Голубцов, М. А. Лузганова, В. Н. Пенский, Л. П. Филокова, А. Г. Погорелов, Авт. свид. СССР, 277783 (1970); Бюл. изобр. 1970, № 25, 27.
135. К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, А. С. Денисова, Р. А. Турацкая, ДАН, 108, 465 (1956).
136. Н. Г. Морозов, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Г. И. Белик, ЖХХ, 39, 2294 (1969).
137. С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Г. И. Белик, Н. Г. Морозов, Там же, 41, 1266 (1971).
138. В. И. Веденеев, П. В. Гуревич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Справочник, Изд. АН СССР, 1962.
139. Каталитические свойства веществ, Справочник под ред. В. А. Ройтера, Киев, 1968, стр. 1270, 1273.
140. E. G. Rochow, An Introduction to the chemistry of the Silicones, N. Y., J. Wiley and Sons, 1951.
141. Shiihara Iyoda, Bull. Chem. Soc., Japan, 32, 636 (1959).
142. И. М. Подгорный, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, А. В. Щеголев, ДАН, 185, 1091 (1969).
143. Р. А. Турацкая, С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, К. А. Андрианов, ЖПХ, 35, 1496 (1962).

144. В. Д. Крылов, Р. А. Турецкая, С. Л. Лельчук, ЖФХ, 37, 1377 (1963).
145. Комацу Вадзо, J. Chem. Soc., Japan, 74, 601 (1953).
146. Кубо Киитиро, Комацу Вадзо, Там же, 74, 709 (1953).
147. Кубо Киитиро, Комацу Вадзо, Там же, 74, 793 (1953).
148. Комацу Вадзо, Там же, 75, 1078 (1954).
149. Комацу Вадзо, Там же, 75, 1269 (1954).
150. Комацу Вадзо, Там же, 76, 127 (1955).
151. H. W. Kohlschütter, H. Mattner, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 282, 169 (1955).
152. H. W. Kohlschütter, O. Klump, Там же, 286, 193 (1956).
153. R. Müller, H. Gümber, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 327, 302 (1964).
154. В. С. Фихтенгольц, А. Л. Клебанский, ЖХХ, 27, 2475 (1957).
155. К. А. Андрианов, М. А. Езерец, В. И. Рущук, Б. А. Головня, Э. С. Стародубцев, Э. К. Карабадкий, С. А. Голубцов, см. ³², стр. 14.
156. Н. П. Лобусевич, см. ³², стр. 27.
157. К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, Р. А. Турецкая, В. Д. Крылов, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 157.
158. В. Д. Крылов, Ю. Н. Ефремов, ЖФХ, 31, 2522 (1957).
159. Р. А. Турецкая, А. Г. Погорелов, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, В. Г. Дэвонарь, Б. С. Сологуб, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, 1733.
160. А. Г. Погорелов, Р. А. Турецкая, К. А. Андрианов, В. В. Кафаров, С. А. Голубцов, В. Н. Писаренко, В. Г. Дэвонарь, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, 2203.
161. L. Brewster, N. L. Lofgren, J. Am. Chem. Soc., 72, 3038 (1950).
162. H. M. Rosenstock, J. R. Sites, J. R. Walton, R. Baldock, J. Chem. Phys., 23, 2442 (1955).
163. C. Wong, V. Schomaker, J. Phys. Chem., 61, 358 (1957).
164. Н. П. Лобусевич, И. В. Трофимова, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, А. П. Белый, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, Труды конф. вып. 6, Изд. АН СССР, Л., 1961, стр. 28.
165. И. В. Трофимова, Н. П. Лобусевич, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, ЖХХ, 32, 841 (1962).
166. Н. П. Лобусевич, И. В. Трофимова, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Д. И. Лайнер, Л. А. Малышева, Там же, 34, 2706 (1964).
167. J. Joklik, V. Bažant, Coll. Czech. Chem. Commun., 26, 417 (1961).
168. Н. Г. Морозов, Н. П. Лобусевич, Г. И. Белик, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Л. П. Морозова, Д. И. Лайнер, Л. А. Малышева, см. ³², стр. 49.
169. Н. П. Лобусевич, Л. А. Малышева, Т. Д. Новикова, С. А. Голубцов, Л. П. Спрыхина, ЖХХ, 43, 953 (1973).
170. Р. А. Турецкая, С. А. Голубцов, В. Г. Дэвонарь, М. А. Лузганова, Там же, 42, 1516 (1972).
171. Р. А. Турецкая, И. В. Трофимова, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Там же, 33, 1015 (1963).
172. B. H. Kolster, Dissertation Abstrs (B), 30, № 7, 3539 (1970).
173. Пат. США 2666775 и 2666776 (1954), С. А., 48, 5552 (1954); 2476529 (1949), С. А., 43, 8743 (1949); 2579341 (1951), С. А., 46, 6670 (1952).
174. Англ. пат. 681387 (1952); С. А., 47, 4129 (1953); 713981 (1954); С. А., 49, 2499.
175. Японск. пат. 5021 (1951); С. А., 47, 2766 (1953).
176. Д. И. Лайнер, Л. А. Малышева, Л. И. Сотникова, И. В. Трофимова, Н. П. Лобусевич, С. А. Голубцов, А. П. Белый, Авт. свид. СССР 122749 (1959); Бюл. изобр., 1959, № 19, 14.
177. С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, Н. П. Лобусевич, Д. И. Лайнер, Л. А. Малышева, Авт. свид. СССР 151336 (1961); Бюл. изобр., 1962, № 21, 21.
178. С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, Н. П. Лобусевич, Д. И. Лайнер, Л. А. Малышева, Н. В. Васильчиков, Авт. свид. СССР 157349 (1963); Бюл. изобр., 1963, № 18, 18.
179. Н. Г. Морозов, Г. И. Белик, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Авт. свид. СССР 161105 (1966); Бюл. изобр., 1966, № 9, 24; 194820 (1967); Бюл. изобр., 1967, № 9, 43.
180. Н. П. Лобусевич, С. А. Голубцов, В. В. Московцев, М. А. Езерец, Б. А. Головня, Л. К. Горбатенко, Ю. В. Мартыновский, Н. Г. Уфимцев, В. Н. Пенский, Авт. свид. СССР 237892 (1969); Бюл. изобр., 1969, № 9, 25.
181. Н. П. Лобусевич, С. А. Голубцов, Л. А. Малышева, Д. И. Лайнер, В. Н. Пенский, Б. А. Головня, В. П. Рущук, М. А. Езерец, Авт. свид. СССР 201405 (1967); Бюл. изобр., 1967, № 18, 36.
182. Н. П. Лобусевич, С. А. Голубцов, В. Н. Пенский, Б. А. Головня, М. А. Езерец, Э. С. Стародубцев, А. И. Маслюков, Ю. В. Мартыновский, Н. Г. Уфимцев, В. П. Панасенко, Авт. свид. СССР, 186480 (1966), Бюл. изобр., 1966, № 19, 33.
183. Н. П. Лобусевич, С. А. Голубцов, Л. А. Малышева, Д. И. Лайнер, Ф. И. Косовский, И. И. Бартковский, В. П. Гудкова, В. Г. Герасименко, Ю. В. Мартыновский, Н. Г. Уфимцев, Авт. свид. СССР 178817 (1966); Бюл. изобр., 1966, № 4, 20.

184. Р. А. Турацкая, С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, Д. И. Лайнер, Л. И. Сотникова, Л. А. Малышева, Авт. свид. СССР 138624 (1961); Бюл. изобр., 1961, № 11, 28.
185. Р. А. Турацкая, М. А. Лузганова, С. А. Голубцов, В. Г. Дэвонарь, Ю. В. Мартыновский, Б. В. Москалев, Авт. свид. СССР 352903 (1972); Бюл. изобр. 1972, № 29, 56.
186. Г. И. Белик, Р. А. Турацкая, С. А. Голубцов, Н. И. Перятинская, А. А. Слинкин, Н. В. Минова, Авт. свид. СССР 410024 (1974); Бюл. изобр., 1974, № 1.
187. Н. П. Лобусевич, Д. И. Лайнер, И. В. Трофимова, Л. А. Малышева, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1757.
188. Р. А. Турацкая, С. А. Голубцов, А. М. Мосин, М. А. Лузганова, В. Г. Дэвонарь, см. ⁹⁷, стр. 22.
189. Т. А. Цвангер, Р. А. Турацкая, С. А. Голубцов, Д. И. Лайнер, Л. А. Малышева, В. В. Комракова, Б. А. Головня, М. А. Езерец, А. И. Маслюков, А. А. Настасин, В. Ф. Ростунов, Авт. свид. 184855 (1966); Бюл. изобр., 1966, № 16, 33.
190. Р. А. Турацкая, С. А. Голубцов, Т. А. Цвангер, М. А. Лузганова, Д. И. Лайнер, Л. А. Малышева, В. Комракова, см. ³², стр. 58.
191. М. А. Езерец, С. А. Голубцов, Н. П. Лобусевич, Б. А. Головня, Р. А. Турацкая, Т. А. Цвангер, Авт. свид. 249387 (1969); Бюл. изобр., 1969, № 25, 15.
192. Я. Таками, Токё когё дзиккендэ хококу, 57, № 2, 82 (1962).
193. Р. А. Турацкая, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, М. А. Лузганова, Т. А. Цвангер, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 1493.
194. Р. А. Турацкая, Т. А. Цвангер, М. А. Лузганова, С. А. Голубцов, В. Н. Пенский, Авт. свид. 197589 (1967); Бюл. изобр., 1967, № 13, 32.
195. Р. А. Турацкая, Т. А. Цвангер, С. А. Голубцов, В. Н. Пенский, М. А. Лузганова, Авт. свид. 277786 (1970); Бюл. изобр., 1970, № 25, 27.
196. С. Л. Лельчук, В. В. Пеллер, М. А. Езерец, Ф. Ф. Шульга, Н. А. Иванова, Э. С. Стародубцев, Ф. А. Щелоков, Авт. свид. 182720 (1966); Бюл. изобр., 1966, № 12, 36.
197. С. Л. Лельчук, Н. А. Иванова, Я. И. Вабель, М. И. Агафонова, Л. А. Франгулян, А. М. Семянникова, Авт. свид. 174185 (1965); Бюл. изобр., 1965, № 17, 16.
198. В. В. Московцев, С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Н. П. Лобусевич, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1970, 1079.
199. М. А. Езерец, Б. А. Головня, Э. С. Стародубцев, Г. Я. Бродская, Н. П. Лобусевич, С. А. Голубцов, Л. П. Спорыхина, Авт. свид. 202140 (1966); Бюл. изобр., 1967, № 19, 33.
200. Н. П. Лобусевич, И. В. Трофимова, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Пласт. массы, 3, 32 (1964).
201. Англ. пат. 1134843 (1968); РЖХим, 1969, 22136П.
202. Е. А. Чернышев, Т. Л. Краснова, В. Л. Рогачевский, Г. И. Белик, Н. В. Минова, Авт. свид. 401668 (1973); Бюл. изобр., 1973, № 41, 92.
203. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, В. Д. Шелудяков, А. А. Буяков, В. И. Андреев, И. Н. Петрова, Авт. свид. 394378 (1973); Бюл. изобр., 1973, № 34, 82.
204. Р. А. Турацкая, С. А. Голубцов, А. П. Шамрина, В. Г. Дэвонарь, см. ⁹⁷, стр. 23.