

УБАСЬКИНА ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА
ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ КРЕМНИЯ
НА ОСНОВЕ БИОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА**

Специальность: 02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2003

Работа выполнена на кафедре экспериментально-клинической фармакологии, биохимии и химии Института Медицины и Экологии Ульяновского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
ОФИЦЕРОВ ЕВГЕНИЙ НИКОЛАЕВИЧ

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
КОРОТЕЕВ МИХАИЛ ПЕТРОВИЧ
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
КОЗЛОВ ВЛАДИМИР АНДРЕЕВИЧ

Ведущая организация: Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова

Защита состоится 20 октября 2003 г. в 12⁰⁰ на заседании диссертационного
Совета К 212.154.04 при Московском педагогическом государственном
университете по адресу: 119021, Москва, Несвижский пер., д.3, 3 этаж, зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского педагогического
государственного университета по адресу:
119992, Москва, ул. Малая Пироговская, д.1.

Автореферат разослан 19 июля 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Пугашова Н.М.

Актуальность темы. Биогеохимический круговорот кремния обусловлен его миграцией в природных системах. Устойчивость силоксановых связей Si-O в сравнении со связями кремния с другими элементами обуславливает малую реакционную способность кремнекислородных соединений и трансформацию всех других соединений кремния в кислородные при окислении и гидролизе. Устойчивые же соединения кремния с углеродом, участвующие в деятельности природных систем, - почве, природных водах, горных породах, живых организмах - обладают уникальной физико-химической прочностью, не свойственной углеродным аналогам. Определяющим физико-химическим свойством при синтезе устойчивых к окислению и гидролизу активны кремнийорганических соединений является растворимость исходного сырья - кремнезема: чем менее упорядочена его структура, тем выше его растворимость и реакционная способность, определяющие не только миграцию кремния в почвенном покрове, природных водах и горных породах, но и способность усваиваться живыми организмами. Структура кристаллических форм кремнезема - кварца, тридимита, кристобалита, более упорядочена, чем структура аморфных форм кремнезема, имеющих высокую степень гидратации, большую удельную поверхность, повышенную растворимость. Поэтому кристаллические формы более инертны, чем аморфные. Именно аморфные формы кремнезема определяют миграцию растворимых форм кремния в природных системах. Активные кремнийорганические соединения могут образовываться в природе и могут быть синтезированы в промышленности в водной среде с использованием химических и ферментных катализаторов.

В промышленности кремнийорганические соединения (КОС) получают через кремний и его хлорпроизводные с большими энергетическими затратами и образованием хлорсодержащих отходов.

Разрабатываемые в настоящее время бесхлорные прямые синтезы базовых кремнийорганических производных на основе искусственного кремнезема - аэросила неэкономичны, так как аэросил получают гидролизом КОС или четыреххлористого кремния.

С. И. ПЕТЕРБУРГ
С. Петербург
09 3003 акт/45

Наше исследование, изложенное в виде диссертационного сочинения, посвящено разработке прямого синтеза КОС на основе биогенного кремнезема кремнистых пород – диатомитов, опок.

Конечно, разработка прямого синтеза инертных к гидролизу кремнийорганических производных на основе биогенного кремнезема кремнистых пород и исследование механизмов и путей превращения подобных соединений в природных системах должны учитывать перспективу практического применения полученных результатов. Данная работа не только исследует возможность получения кремнийорганических соединений прямым синтезом, минуя хлорные технологии и высокие энергозатраты, из доступного сырья – кремнистых пород, которые широко распространены на территории Ульяновской области, но и проливает свет на особенности биогеохимического круговорота кремния. В Ульяновской области 9 разведанных месторождений диатомитов, запасы которых составляют 85 млн. м³, трепелов – 66,1 млн. м³, 4 разведанных месторождения опок, с запасами в 332,7 млн. т [1]. В основном кремнистые породы ульяновских месторождений используются для производства цемента и кирпича [2]. Проведенное нами исследование дает возможность на основе полученных результатов сделать выводы о перспективе использования кремнезема кремнистых пород в качестве дешевого исходного сырья кремнийорганического синтеза и таким образом расширить их применение.

Целью работы стали установление возможности использования аморфного биогенного кремнезема для синтеза КОС и разработка методов синтеза базовых органических соединений кремния на основе кремнезема опал-кристобалитовых пород.

В задачи исследования входило:

- изучение растворимости биогенного кремнезема, обуславливающей возможность его использования в синтезе КОС, и факторов, ее определяющих;
- исследование методов стабилизации полученных растворимых форм кремнезема;
- поиск методов синтеза КОС на основе аморфного кремнезема и продуктов его гидролиза;

- синтез и установление структуры устойчивых к окислению и гидролизу базовых органических производных кремния, на основе которых возможен бесхлорный синтез КОС.

Объектом исследования стали кремнезем-содержащие материалы: кремнистые породы – опока и диатомит, растворимые формы биогенного кремнезема – моно - и олигокремниевые кислоты, кристаллический кремнезем кварцевого песка, промышленный золь кремнезема, товарное жидкое стекло, диатомовое и опоковое стекло.

Научная новизна работы:

- впервые показана возможность прямого синтеза негидролизующихся кремнийорганических производных из биогенного кремнезема кремнистых пород;
- выявлены факторы, определяющие величину растворимости биогенного кремнезема кремнистых пород и установлена зависимость стабильности полученных растворов от концентрации и строения гидроксильных групп;
- показано, что биогенный кремнезем кремнистых пород может участвовать в биогеохимическом круговороте кремния при растворении в различных природных средах через образование КОС.

Практическая значимость работы:

- получен золь кремнезема подкислением жидкого стекла из кремнезема кремнистых пород, изучены условия его образования и стабилизации растворимых форм кремнезема, а также использования для синтеза кремнийорганических производных;
- получены кремнийорганические производные триэтилфосфата, пирокатехина, гуминовых кислот на основе золя кремнезема и биогенного кремнезема кремнистых пород;
- разработан экологически и экономически приемлемый метод синтеза базовых КОС и различных кремнийсодержащих производных на их основе, который может быть реализован в промышленном масштабе.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на научной конференции УлГУ 2001 года, IV Международной научно-практической конференции “Экономика природопользования и природоохрана” (Пенза, 2001), III Всероссийской научно-технической конференции “Новые химические технологии: производство и применение” (Пенза, 2001), на международной конференции “1st European Silicon Days” (Мюнхен, 2001), на 4^{ой} Международной научной практической конференции “Экономика, экология и общество России в 21^{ом} столетии” (Санкт-Петербург, 2002), 13^{ой} Международной конференции по химии соединений фосфора и 4^{ом} Международном симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений “Петербургские встречи” (Санкт-Петербург, 2002).

Диссертационная работа выполнена в рамках фундаментальной научно-исследовательской работы «Химия и технология продуктов круговорота кремния», регистрационный номер 01.2002.11662.

Личное участие автора

Весь цикл исследований, описанный в работе, выполнен лично соискателем или в сотрудничестве с соавторами по научным публикациям. Совместно с научным руководителем автором разработаны основные экспериментальные методики. Лично соискателем проведен анализ полученных результатов и после обсуждения с соавторами подготовлена большая часть публикаций по теме диссертации, в том числе две статьи в сборниках статей ЧГУ. Лично соискателем проведен комплексный анализ всего экспериментального материала.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ, список которых приведен в конце автореферата.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 136 страницах печатного текста. Список цитируемой литературы включает 99 наименований. Работа состоит из введения и трех глав. В экспериментальной части описаны методики определения растворимости при варьировании различных факторов, методики получения

конкретных веществ и условия проведения необходимых экспериментов. Завершают работу выводы и список цитируемой литературы

Основное содержание работы

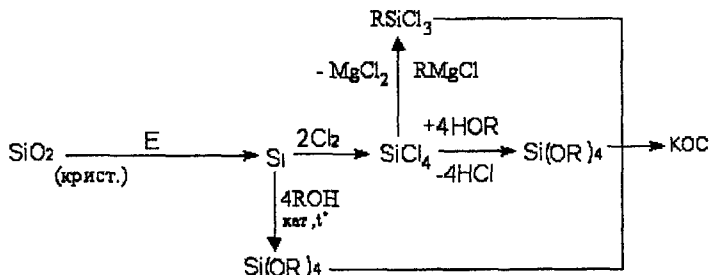
Во введении обоснована актуальность исследования влияния структуры кремнезема на его реакционную способность для разработки прямого бесхлорного синтеза КОС для промышленного использования и на способность к миграции в природных системах. Определены цели и задачи исследования.

Первая глава посвящена обзору литературных данных по роли кремнезема и его растворимых форм в образовании биогеохимически активных кремнийорганических соединений.

Впервые нами показано, что, находясь в различных природных системах – почве, воде, горных породах, растительных и животных организмах, образуя устойчивые химические связи, кремний выполняет структурную и метаболическую функции, участвуя сопряженно в круговороте углерода.

Между тем, механизмы и пути превращения КОС в природных системах невыяснены, и достоверная информация о них в литературе отсутствует.

Отражено, что в промышленности КОС и производные получают через кремний и его хлорпроизводные при больших затратах энергии и с образованием экологически опасных, в том числе хлорсодержащих отходов:



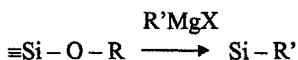
Рассмотрены также бесхлорные прямые синтезы базовых органических производных кремния на основе искусственного кремнезема – аэросила, и синтезы КОС с применением полученных кремнийорганических производных.

Отмечено, что разрабатываемые бесхлорные прямые синтезы базовых кремнийорганических производных на основе аэросила неэкономичны, так как аэросил получают гидролизом тетраоксида кремния или тетраалкоксисиланов.

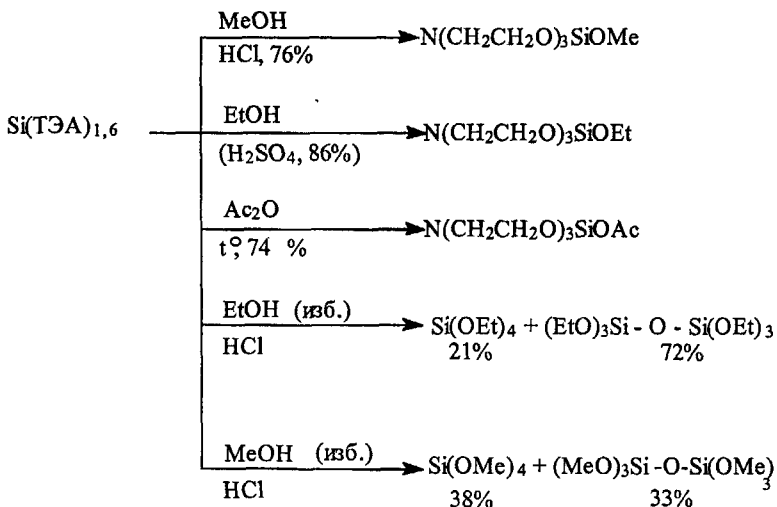
Ставится задача разработки бесхлорных прямых синтезов базовых кремнийорганических производных на основе природного сырья – биогенного кремнезема опал-кристобалитовых пород и моделирования миграции кремния в природных системах через образование соответствующих КОС.

Разработка методов синтеза алкоксипроизводных или соединений с Si-O-C связью на основе биогенного кремнезема кремнистых (опал-кристобалитовых) пород позволит на основе полученных соединений разработать технологию синтеза промышленно важных и широко используемых КОС на основе реакций алкоксипроизводных с металлоорганическими соединениями, в первую очередь магнийорганическими, которые достаточно широко исследованы и хорошо изучены, согласно имеющимся литературным данным, например:

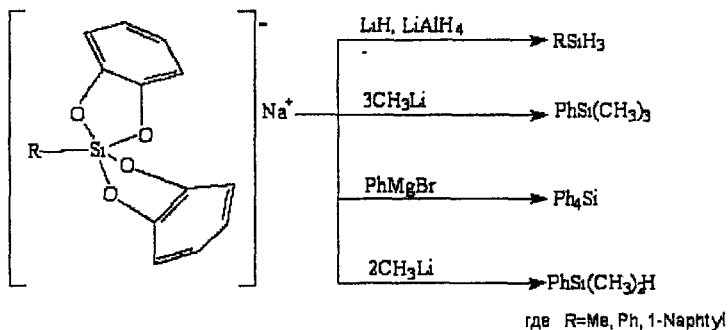
- на основе спиртовых производных:



- на основе этиленгликолевых и триэтаноламиновых (ТЭА) производных:



- на основе пирокатехиновых производных:



Во второй главе проводится исследование взаимосвязи структуры, растворимости и реакционной способности кремнезема.

В результате проведенного исследования обоснован выбор биогенного кремнезема опал-кристобалитовых пород в качестве оптимального сырья в синтезе КОС. Биогенный кремнезем опал-кристобалитовых пород состоит из опаловых створок диатомей и содержит большое количество аморфного кремнезема, который характеризуется ближним порядком в структуре, обладает большей степенью гидратации, большей растворимостью и как следствие – более высокой реакционной способностью по сравнению с кристаллическим кремнеземом.

Показано, что растворимость кремнезема является функцией его структуры и условий получения его растворимых форм. Факторы, которые влияют на величину растворимости, определяют и его реакционную способность.

Изучена динамика системы «кремнезем-вода» для кремнезема опоки, диатомита и кварцевого песка. Установлено, что равновесная растворимость биогенного кремнезема составляет $0,00520 \pm 0,00022$ %, что в 18,6 раз выше растворимости кристаллического кремнезема кварцевого песка, но в 2,3 раза ниже истинной растворимости аморфного кремнезема. Значение равновесной растворимости достигается за 15 дней, затем величина растворимости падает вследствие процессов сорбции и поликонденсации монокремниевой кислоты поверхностью кремнезема (рис.1).

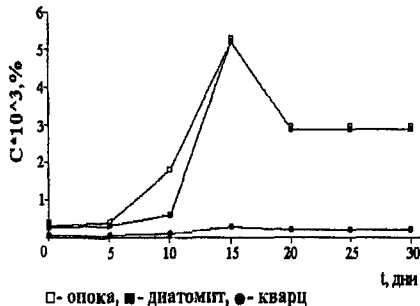


Рисунок 1. Динамика процессов растворения и сорбции в системе «SiO₂-H₂O» для опоки, диатомита и кварца

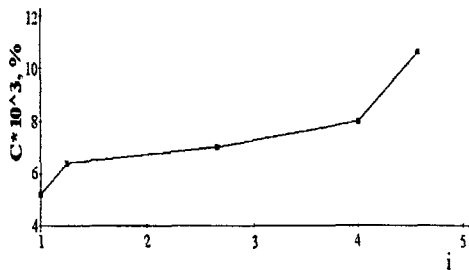


Рисунок 2. Изменение растворимости, C, кремнезема диатомита от степени измельчения породы i

Рассмотрены основные факторы, влияющие на величину растворимости биогенного кремнезема – геологический возраст породы, содержащей биогенный кремнезем, и среда растворения, содержащая вещества, влияющие на его растворимость. Данные вещества могут поступать из породы или содержаться в среде растворения.

Согласно нашим экспериментальным и литературным данным, к факторам геологического возраста и среды растворения, влияющим на увеличение растворимости биогенного кремнезема, можно отнести:

- степень измельчения породы: при возрастании степени измельчения, растворимость увеличивается (рис. 2);
- значение pH среды растворения в диапазонах 1,0-4,2, <7,7; повышение pH > 7 реализуется при добавлении щелочи к раствору монокремниевой кислоты; соотношение оксида щелочного металла и кремнезема, кремниевый модуль раствора увеличивается при повышении степени измельчения выщелачиваемой породы (табл. 1).

Таблица 1. Изменение кремниевого модуля диатомового стекла от степени измельчения диатомита

Степень измельчения породы, i (i= d _n / d _k)	Кремниевый модуль, к.м. (к.м. = Me ₂ O/SiO ₂)
1	0,30
1,25	0,42
2,66	0,59
4	0,73
4,57	0,95

- наличие органических агентов с вицинальными дигидроксидными или OH-группами, в частности, этиленгликоля, полифенолов - пирокатехина, танина, гуминовых кислот (см. табл. 2), а также этаноламинов; растворимость кремнезема диатомита в насыщенном растворе пирокатехина возрастает при увеличении степени его измельчения (рис. 3)

Таблица 2. Степень перехода кремнезема из диатомита (степень измельчения $i=4,07$), %, в насыщенные растворы полифенолов

Полифенол	Дни		
	0	5	10
Пирокатехин	2,6	3,6	4,9
Танин	1,5	3,1	3,6
Гуминовые кислоты	33,8	40,7	45,6

- присутствие в среде растворения силикатразрушающих ферментов, либо микроорганизмов, продуцирующих такие ферменты.

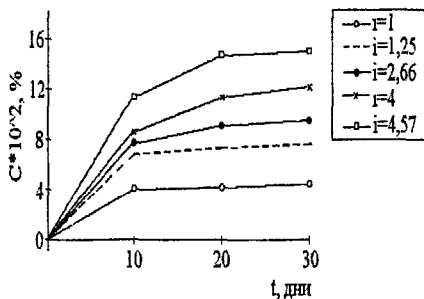


Рисунок 3. Зависимость растворимости кремнезема диатомита в насыщенном растворе пирокатехина, C , от степени измельчения, i , и времени, t .

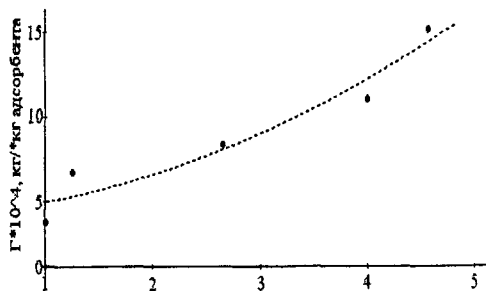


Рисунок 4. Изменение сорбции Si(OH)_4 поверхностью диатомита, Γ , от степени его измельчения, i . $\Gamma(i) = 0.4 \cdot i^2 + 0.41 \cdot i + 4$, стандартное отклонение 1,18, $R^2 = 0,93$

К факторам, уменьшающим растворимость биогенного кремнезема, можно отнести:

- степень раскристаллизованности кремнезема: с ростом степени раскристаллизованности, растворимость биогенного кремнезема уменьшается;
- сорбцию и поликонденсацию растворимых форм кремнезема на его поверхности. Сорбция монокремниевой кислоты поверхностью кремнезема возрастает при увеличении степени измельчения опал-кристобалитовой породы (рис. 4).

Нами установлено, что регуляторами содержания кремнезема в растворе также являются:

- соединения алюминия и железа. В анаэробных условиях примесь железа и алюминия способствует растворению диатомовых скелетов, в целом же увеличение глинистой фракции в кремнистой породе при больших концентрациях в ней кремнезема, как показывают наши экспериментальные данные, ведет к значительному снижению растворимости кремнезема кремнистых пород;
- ортофосфорная кислота. В присутствии фосфат-анионов, вследствие фосфатизации поверхности панциря, растворимость кремнезема снижается; с другой стороны, сама ортофосфорная кислота способствует процессу растворения поверхности кремнезема, выступая как катализатор и высвобождая растворимую форму, что вызывает повышение растворимости кремнезема.

В связи с тем, что наиболее высокое значение растворимости достигается при применении высокого значения рН и органических реагентов с вицинальными дигидрокси-группами, изучены условия получения наиболее устойчивого раствора монокремниевой кислоты. Раствор монокремниевой кислоты получали подкислением опокового и диатомового жидкого стекла, полученного «мокрым» способом.

Установлено, что наиболее устойчивый раствор монокремниевой кислоты образуется в диапазоне кремниевого модуля от 0 до 1,4 и от 2,2 и до 2,4 (рис. 5).

Получена зависимость устойчивости растворимых форм кремнезема к температуре: зависимость критического времени гелеобразования в растворе

монокремниевой кислоты, T , от температуры, t приведена на рис.6 и описывается уравнением: $T(t)=2804,56 \cdot e^{-0,03 \cdot t}$ (стандартное отклонение 49,59, $R^2=0,99$).

Изучены условия стабилизации раствора монокремниевой кислоты органическими реагентами с вицинальными дигидрокси-группами.

Установлен следующий ряд активности стабилизаторов:

пирокатехин > глицерин > этиленгликоль > гуминовые кислоты

Установлено, что этиленгликоль и гуминовые кислоты незначительно стабилизируют раствор монокремниевой кислоты. Глицерин и пирокатехин стабилизируют раствор монокремниевой кислоты при добавлении их к раствору в количестве 5-7%.

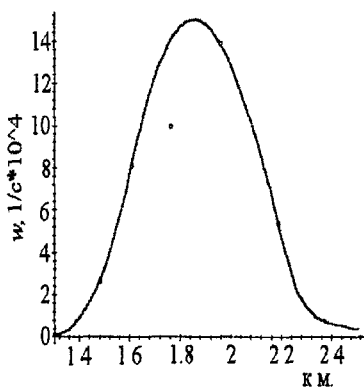


Рисунок 5. Зависимость скорости гелеобразования, w , от кремниевого модуля раствора опоки, к.м.

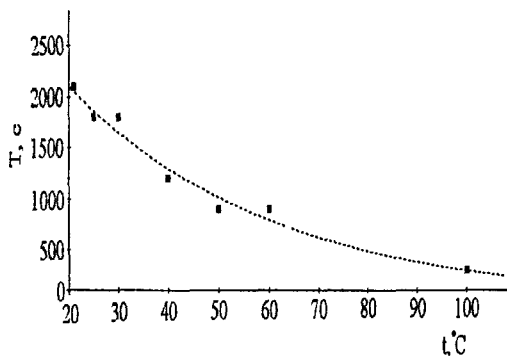


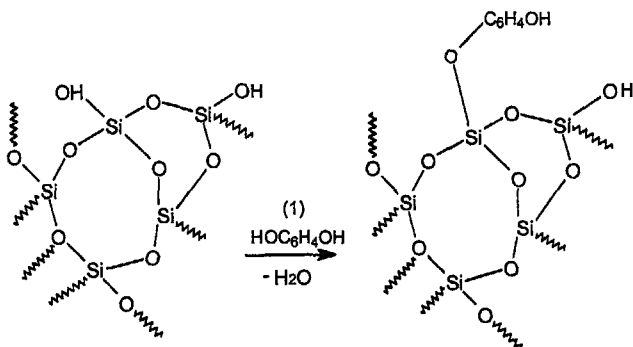
Рисунок 6. Зависимость критического времени гелеобразования раствора монокремниевой кислоты, T , от температуры, t

На основании литературных и собственных экспериментальных данных, сделан вывод о том, что растворение кремнезема в присутствии органических соединений с вицинальными дигидрокси-группами связано с образованием базовых органических производных пента - и гексакоординированного кремния. Составлена схема растворения кремнезема в насыщенном растворе пирокатехина.

Согласно данной схеме, сначала происходит образование фенолят-анионов:

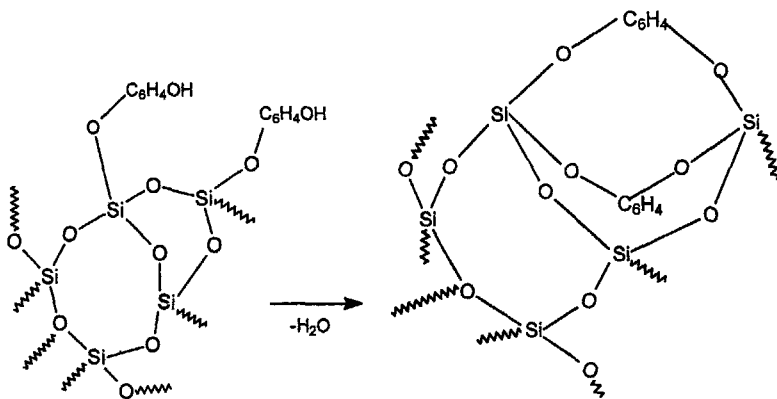


На I стадии растворения кремнезема в насыщенном растворе пирокатехина протекает нуклеофильное замещение у атома кремния:

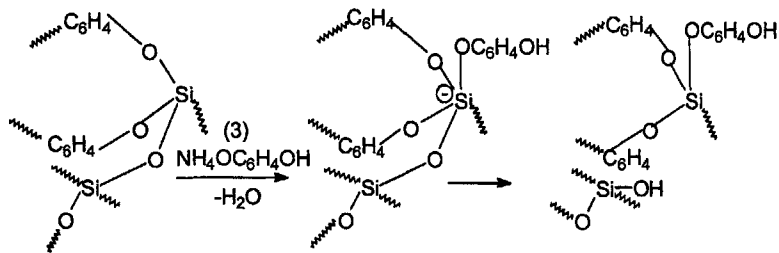


II стадия аналогична первой.

На III стадии происходит образование димерного пирокатехинового эфира кремниевой кислоты, связанного с матрицей кремнезема:



На IV и V стадиях происходит образование интермедиата с пентакоординированным атомом кремния из тетракоординированного, и возвращение в устойчивое тетракоординированное состояние при разрыве кислородной связи с матрицей кремнезема:



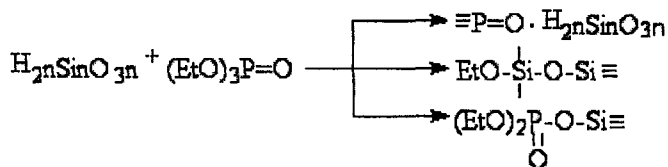
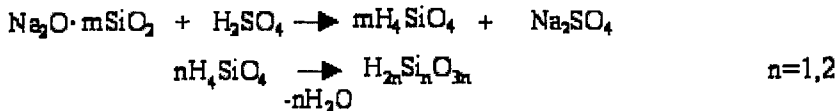
VI и VII, VIII и IX, X и XI стадии аналогичны IV и V. На XI стадии происходит отделение димерного трипирокатехинового эфира монокремниевой кислоты от растворимой матрицы кремнезема.

Третья глава посвящена разработке бесхлорного прямого синтеза базовых органических соединений кремния с использованием различных органических соединений.

Получен комплекс триэтилфосфата с биогенным кремнеземом опоки путем подкисления жидкого стекла, выщелоченного из опоки, экстракции его триэтилфосфатом и последующим высаливанием органической части хлоридом натрия из раствора. Полученный вязкий продукт янтарного цвета - комплекс $(EtO)_3PO \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ - был проанализирован ИК- и ПМР-спектральными методами.

Согласно данным ПМР, минимальная молекулярная структура комплекса должна быть $(EtO)_3P=O \cdot H_4Si_2O_6$.

Исходя из данных ИК- и ПМР-спектроскопии и молекулярного соотношения компонент в комплексе описаны происходящие в реакционной смеси процессы:

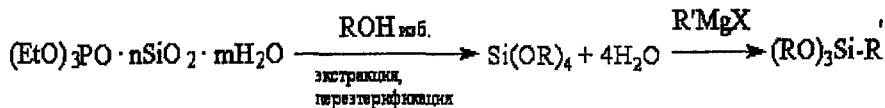


Отмечено протекание двух процессов, следующих за образованием комплекса: процесса поликонденсации в олигокремниевом фрагменте и процесс

перезтерификации с образованием связей P-O-Si, причем перезтерификация протекает в незначительных масштабах.

Получение комплекса $(EtO)_3PO \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ позволяет предположить, что образование комплексов с АТФ и другими фосфатосодержащими органическими реагентами в природных системах, возможно, имеет сходный механизм.

Синтез КОС на основе комплекса $(EtO)_3PO \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ можно осуществить по следующей схеме:

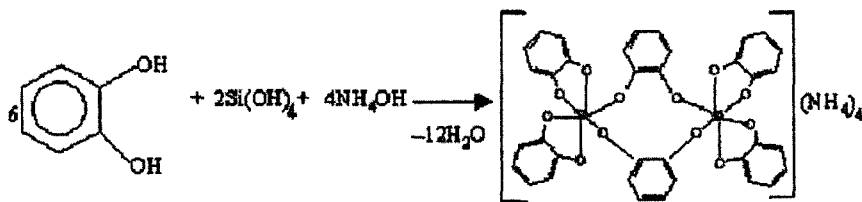


Однако подобный путь предусматривает большой (десятикратный) избыток растворителя, характеризуется низким выходом продукта и, кроме того, необходимость очень точного соблюдения условий синтеза во избежание коагуляции монокремниевой кислоты затрудняет практическую реализацию этого направления.

Найдено, что более эффективно использовать органические реагенты с вицинальными дигидрокси-группами.

В соответствии с этим, получена аммонийная соль трипирокатехинового эфира монокремниевой кислоты на основе биогенного кремнезема диатомита.

Аммонийная соль трипирокатехинового эфира монокремниевой кислоты содержит катион аммония, анион пирокатехина и гексакоординированный атом кремния в соотношении « NH_4^+ : анион пирокатехина : кремний» как 2:3:1, она димерна и образуется по реакции:



При рассмотрении термодинамических параметров реакции, было установлено, что образующаяся в процессе реакции кремниевая кислота с гексакоординированным атомом кремния $H_2[Si(OH)_6]$ вытесняет ион аммония из фенолятов. Она является более

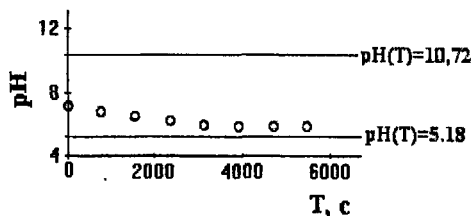
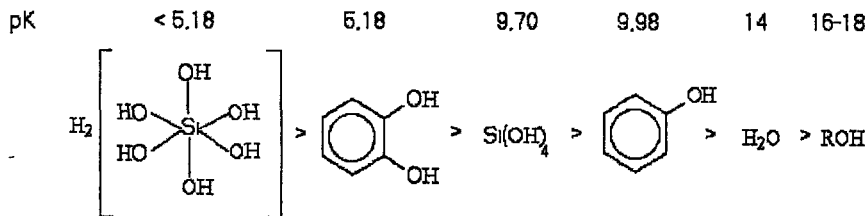


Рисунок 7 Изменение pH реакционной смеси от времени нагревания на флегме, T

сильной по сравнению с пирокатехином, что согласуется с собственными экспериментальными данными: в процессе реакции происходит снижение pH реакционной смеси от первоначального значения. Данное изменение отражено на рис. 7 (pH

10,72 – pH раствора промышленного золя кремнезема до смешения, pH 5,18 – pH раствора пирокатехина до смешения).

Ряд активности кислот, которые могут участвовать в рассматриваемом процессе, выраженный в рК, приведен ниже:



Следовательно, термодинамически система может быть описана следующим образом: I стадия – вытеснение иона аммония пирокатехином из силикатов; II стадия - вытеснение иона аммония кремниевой кислотой с гексакоординированным атомом кремния из пирокатехолатов.

Такой подход объясняет описанную в литературе невозможность протекания реакции фенола с кремнеземом: на I стадии процесса, фенол не способен вытеснить ион аммония из силикатов, так как рК Si(OH)₄ больше рК C₆H₅OH.

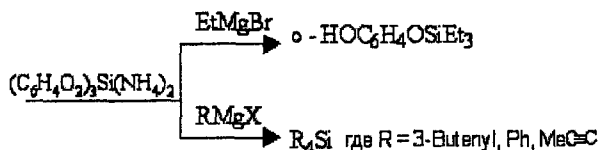
Строение соли доказано данными элементного анализа и ИК –спектроскопии.

Соль получали пропусканием аммиака через нагретую на флегме смесь стехиометрических количеств диатомита и пирокатехина в присутствии воды. Выход продукта составил 32 % от количества введенного пирокатехина, в отличие от соли, полученной на основе промышленного золя кремнезема (80%).

Отмечено, что снижение выхода соли из биогенного кремнезема диатомита обусловлено как наличием аморфной структуры в кремнеземе, более упорядоченной по сравнению с золем кремнезема, что согласуется с

литературными данными, так и 40% выходом жидкого стекла и, соответственно, мономерной монокремниевой кислоты.

Аммонийная соль трипирокатехинового эфира монокремниевой кислоты на основе биогенного кремнезема диатомита является базовым органическим производным кремния. На основе данной соли и ее аналогов возможно получение КОС по следующей схеме:



Так как нами впервые было установлено, что гуминовые кислоты, являющиеся природными полифенолами, активно растворяют биогенный кремнезем кремнистых пород, далее мы использовали схему получения аммонийной соли трипирокатехинового эфира монокремниевой кислоты для моделирования синтеза биогеохимически активных КОС, образующихся на основе природных полифенолов, в природных системах.

Получены аммонийные соли гуминового эфира монокремниевой кислоты на основе биогенного кремнезема кремнистых пород и силикатов глины.

На основании полученных нами данных выдвинуто предположение, что образование органоминеральных комплексов почвы происходит за счет образования в щелочной среде солей гуминового эфира монокремниевой кислоты на основе растворимых кремнекислородных соединений.

Выводы

1. В результате проведенных исследований установлено, что реакционная способность биогенного кремнезема кремнистых пород зависит от его структуры, обуславливаемой геологическим возрастом породы, и условий растворения - среды растворения. Для опоки и диатомита месторождений Ульяновской области растворимость кремнезема составляет $0,0052 \pm 0,00022\%$.
2. Найдено, что растворимые формы кремнезема, используемые в качестве исходного для синтеза КОС, могут быть стабилизированы добавлением к раствору 5 - 7% многоатомных спиртов - глицерина, пирокатехина.

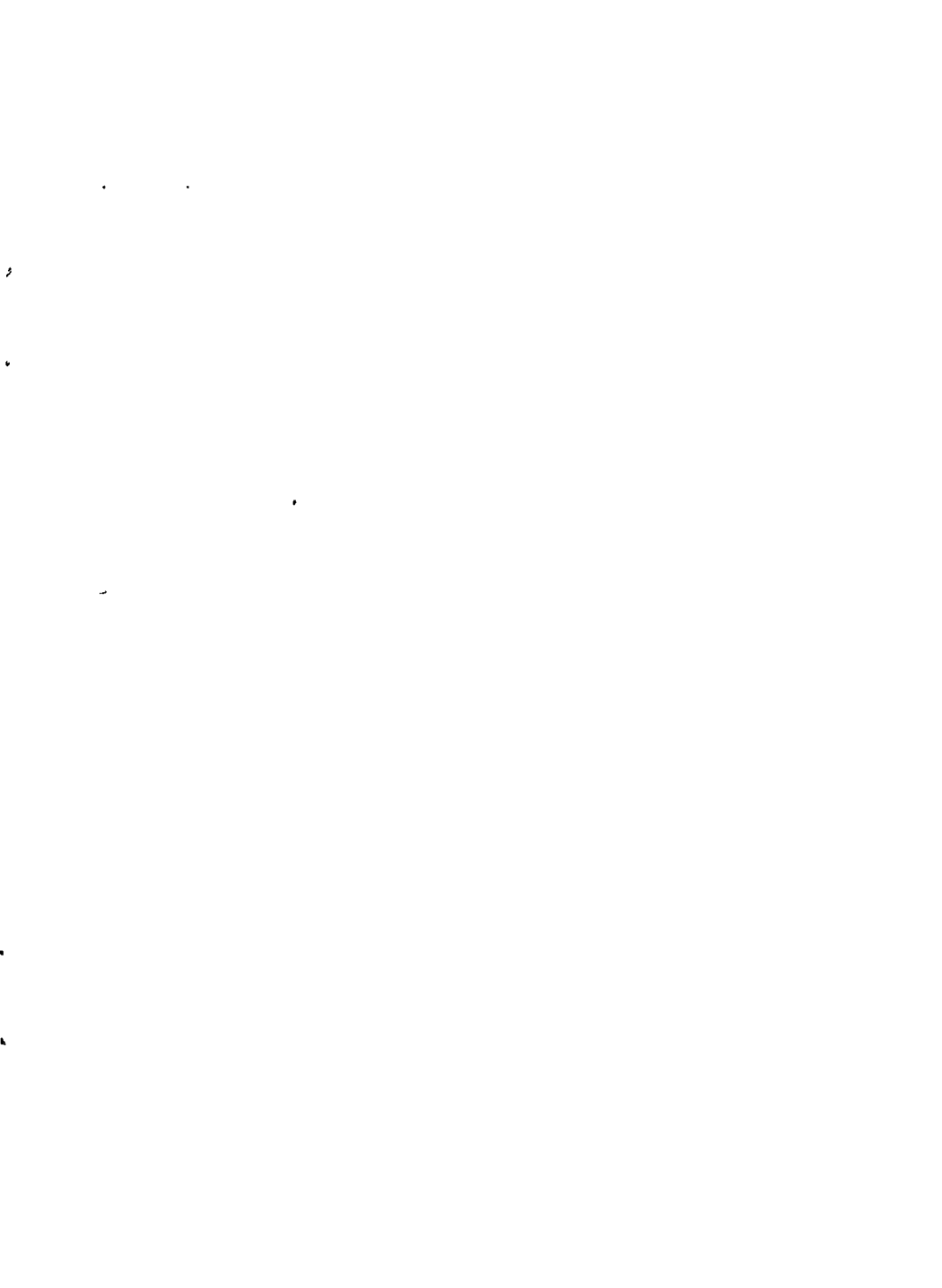
3. Установлено, что аморфная составляющая биогенного кремнезема кремнистых пород образует комплекс с триэтилфосфатом состава $(EtO)_3P=O \cdot nH_4Si_2O_6$ и активно реагирует с полифенолами: простыми – пирокатехином и сложными природными – гуминовыми кислотами, с формированием ортооксиариленовых эфиров. Образующиеся кремнийорганические производные и комплексы инертны к гидролизу.
4. Установлено, что химические свойства кремнезема определяют участие кремния в биогеохимическом круговороте, в том числе, в круговороте углерода, через образование и распад устойчивых кремнийорганических соединений и производных, и обуславливают возможность использования кремнезема в кремнийорганическом синтезе.
5. Найдено, что биогенный кремнезем кремнистых пород может использоваться в качестве сырья для прямого бесхлорного синтеза базовых органических соединений кремния и дальнейшего синтеза на их основе кремнийорганических соединений.

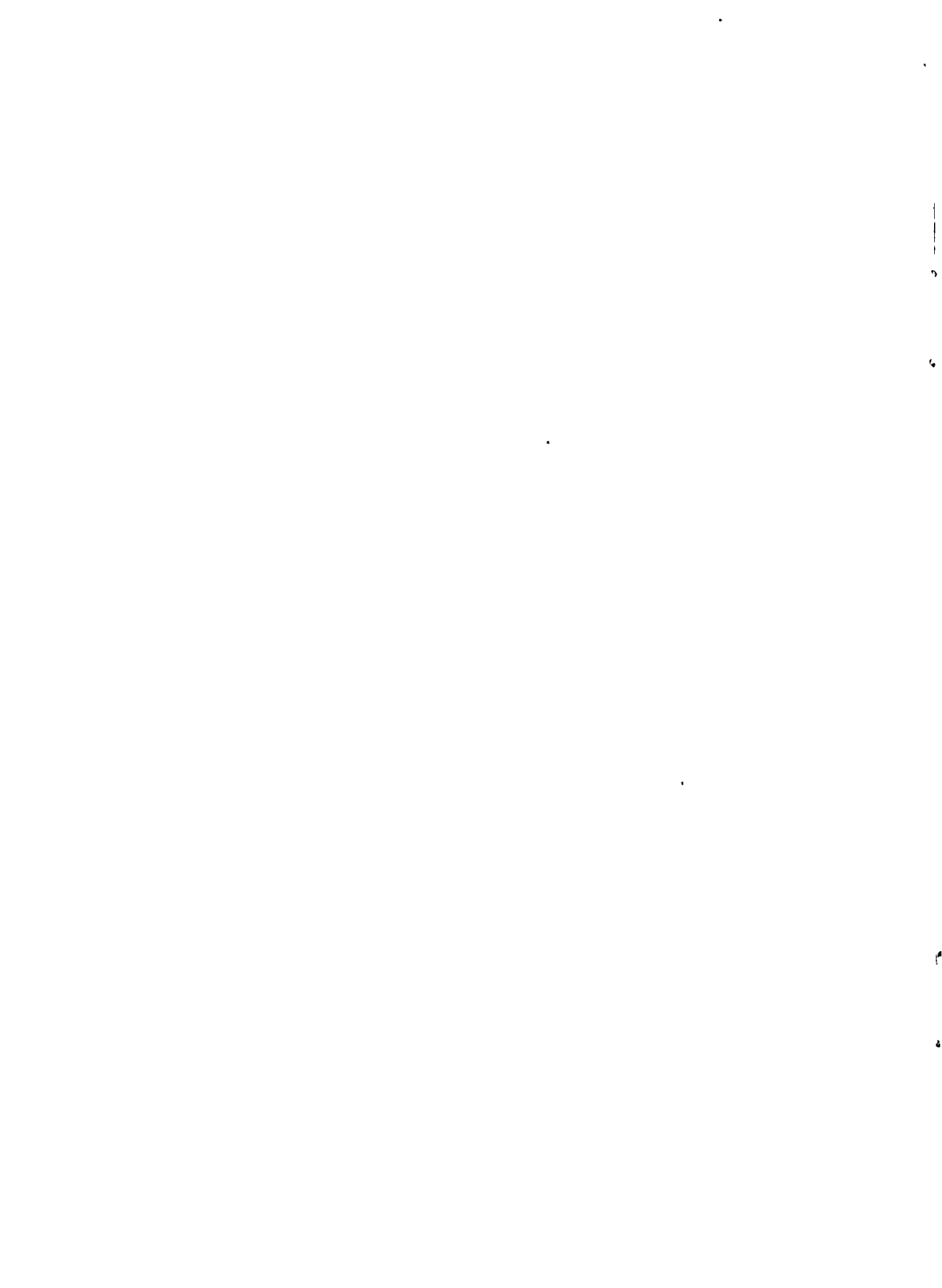
Список публикаций по теме диссертации

1. *Убаськина Ю.А.* Синтез комплекса “триэтилфосфат-золь кремнезема” на основе диатомита / *Ю.А. Убаськина, Е.Н. Офицеров* // Сборник статей ЧГУ “Изучение и применение трепелов и диатомитов” / Под ред. Г.П. Скребкова - Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2000. – С. 108-119, 0,61 п.л. (авторский вклад – 70%).
2. *Убаськина Ю.А.* Синтез аммонийной соли трипирокатехинового эфира кремниевой кислоты на основе биогенного кремнезема / *Ю.А. Убаськина, Е.Н. Офицеров, А.А. Штырлина* // Сборник материалов III Всероссийской научно-технической конференции “Новые химические технологии: производство и применение”. – Пенза. – 2001. - С.145-148, 0,14 п.л. (авторский вклад – 50%).
3. *Офицеров Е.Н.* Органоминеральные комплексы почв: комплекс “биогенный кремнезем - гуминовые кислоты” / *Е.Н. Офицеров, Е.Г. Красноперова, О.А. Крончева, Ю.А. Убаськина* // Труды 4^{ой} Международной научной практической конференции “Экономика, экология и общество России в 21^{ом} столетии”. - Санкт-Петербург. - 2002. -21-23 мая. – Т. 3. - С. 255- 256, 0,12 п.л. . (авторский вклад – 40%).

4. *Убаськина Ю.А. Роль дигидроксиорганических производных в биогеохимическом круговороте кремния / Ю.А. Убаськина, Е.Н. Офицеров // Сборник статей ЧГУ "Исследования и прикладные применения кремнистых пород"/ Под ред. Г.П. Скребкова - Чебоксары: Изд-во «Крона», 2002. – С. 12-28, 1,05 п.л. (авторский вклад – 40%).*
5. *Ofitserov E.N. Biogeochemical cycling of silica: the role of organic derivatives / E.N. Ofitserov, J.A. Ubaskina // Book of Abstracts of ICCPC-XIII and ISPM - IV. – St.-Petersburg. – 2002. – May, 26-31. – P.66, 0,12 п.л. (авторский вклад – 20%).*
6. *Ubaskina J.A. Diatomite can be used as a raw material for silicon-organic chemical production / J.A. Ubaskina // Program & Abstracts of 1st European Silicon Days. – Munich. - 2001. - 6-7 September. – P. 116, 0,04 п.л. (авторский вклад – 100%).*

July





Подп. к печ. 18.06.2003 Объем 1,25 п.л. Заказ № 271 Тир. 100

Типография МПГУ

11872

2003-A

11872