

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
"МИРЭА - Российский технологический университет"
Акционерное общество «Государственный Орден Трудового Красного
Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений»

На правах рукописи

ШАУХИН МАКСИМ КОНСТАНТИНОВИЧ

**СИНТЕЗ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВ
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
ОЛИГОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ – ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ
АЛЮМОИТТРИЕВОЙ КЕРАМИКИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ХРОМОМ**

Специальность 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор
Кирилин Алексей Дмитриевич

Научный руководитель:
д.х.н., старший научный сотрудник
Щербакова Галина Игоревна

Москва – 2025

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Литературный обзор.....	5
1.1 Алкоксиды и ацетилацетонаты алюминия, иттрия и хрома: свойства, молекулярная структура и оксидные системы на их основе.....	9
1.1.1 Алкоксиды и ацетилацетонаты алюминия.....	9
1.1.2 Алкоксиды и ацетилацетонаты иттрия.....	18
1.1.3 Ацетилацетонат алюминия допированный хромом и алкоксиды хрома.....	23
1.2 Органоалюмоксаны: получение, молекулярная структура, применение.....	24
1.3 Моделирование структур близких по строению соединений.....	36
1.4 Заключение по обзору литературы.....	40
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	42
2.1 Исходные вещества.....	42
2.1.1 Органоалюмоксановые олигомеры: синтез и физико-химические свойства олигомерных этилацетоацетаталкоксигидроксиалюмоксанов (ОА-1 и ОА-2).....	42
2.1.2 Ацетилацетонат иттрий гидрат.....	51
2.1.3 Синтез хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров.....	55
2.1.4 Физико-химические свойства хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров.....	58
2.1.5 Ацетилацетонат хрома.....	76
2.2. Основные стадии экспериментов.....	79
2.2.1 Сокоденсация хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров с ацетилацетонатом хрома.....	79
2.2.2 Физико-химические методы исследования исходных веществ и органохромоксанииттрийоксаналюмоксановых олигомеров.....	83
2.3 Моделирование исходных, промежуточных и конечных веществ.....	86
2.3.1 Моделирование молекулярной структуры алкокси(гидрокси)-(этилацетоацетат)алюмоксанов.....	86
2.3.2 Моделирование молекулярной структуры (ацетоацетат)хромоксан-(этоксид)(ацетоацетат)(этилацетоацетат)алюмоксана.....	89
2.3.3 Моделирование молекулярной структуры (ацетоацетат)-иттрийоксан(гидрокси)(ацетоацетат)(этилацетоацетат)алюмоксана.....	91
2.3.4 Моделирование молекулярной структуры (ацетоацетат)-хромоксан(ацетоацетат)иттрийоксан(гидрокси)(ацетоацетат)(этилацето-ацетат)алюмоксана.....	93
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	95
3.1 Хромсодержащие иттрийоксаналюмоксановые олигомеры: физико-химические исследования.....	95
3.2 Визуализация основных олигомерных фрагментов органохромоксанииттрийоксаналюмоксанов.....	126
3.2.1 Визуализация алкокси(гидрокси)(этилацетоацетат)алюмоксанов.....	126
3.2.2 Визуализация (ацетоацетат)хромоксан(этоксид)(ацетоацетат)(этилацетоацетат)алюмоксанов.....	128
3.2.3 Визуализация (ацетоацетат)иттрийоксан(гидрокси)(ацетоацетат)(этилацето ацетат)алюмоксана.....	129
3.2.4 Визуализация (ацетоацетат)хромоксан(ацетоацетат)иттрийоксан(гидрокси)(ацетоацетат)-(этилацетоацетат)алюмоксана.....	129
3.3 Сравнение экспериментальных данных и компьютерных расчётов.....	130
Выводы.....	134
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	135
Список литературы.....	137

Введение

Актуальность темы.

На современном этапе развития науки и техники актуальной задачей является поиск новых материалов технического назначения.

Именно поэтому во всех промышленных странах мира развернуты широким фронтом и интенсивно ведутся исследования по созданию новых высокотермостойких конструкционных и функциональных керамических материалов. Ведущие развитые страны вкладывают в создание новых высокотермостойких и химически инертных керамических и композиционных материалов огромные средства. Необходимо отметить в качестве примера, что основные средства планировались на создание новых высокотермостойких и химически инертных керамических материалов на основе оксида алюминия: 2010 г. – 4079 млн. дол.; 2015 г. – 5350 млн. дол.; 2020 г. – 6375 млн. дол.

Для сравнения: на разработку керамики на основе карбида кремния, планировалось вложить: 2010 г. – 731 млн. дол.; 2015 г. – 1001 млн. дол.; 2020 г. – 1205 млн. дол.; а для керамики на основе нитрида кремния – 2010 г. – 105 млн. дол.; 2015 г. – 157 млн. дол.; 2020 г. – 215 млн. дол. [1].

При этом, считается, что одним из наиболее перспективных путей решения задачи по созданию новых материалов является разработка направленных методов получения керамических матриц, волокон, покрытий на основе элементоорганических олигомерных предшественников контролируемого строения и состава [2, 3].

В связи с этим встает вопрос не только об усовершенствовании способов синтеза, исследовании свойств, но и о детальном изучении строения и наиболее вероятной молекулярной структуры подобных олигомерных предшественников с применением компьютерных методик расчёта.

В Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС») на основе хелатированных алкоксиалюмоксанов были синтезированы гидролитически устойчивые и растворимые в органических растворителях

керамообразующие олигомерные органохромоксанииттрийоксаналюмоксаны, которые могут обладать и волокнообразующими свойствами [4, 5], термохимическая трансформация которых приводит к образованию многокомпонентной оксидной керамики хромсодержащего алюмоиттриевого состава [5].

Следовательно, подобные олигомеры могут быть использованы в качестве предшественников компонентов (волокна, связующие, порошки и т.п.) для создания нового поколения высокочистых высокотермостойких и окислительностойких керамокомпозитов на основе оксидов алюминия, иттрия и хрома [6, 7].

Подобным исследованиям посвящено много публикаций и хорошо продемонстрировано, что путем введения переходного металла в уже известную структуру, возможно, получать основу для материала, обладающего высокими эксплуатационными свойствами [4 - 13].

Многокомпонентная керамика на основе оксидов алюминия, иттрия и хрома $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ химически совместима, достаточно термически стабильна, обладает повышенной стойкостью к окислению и ползучести, поэтому перспективна для высокотемпературного использования [8].

Известно, что оксид хрома Cr_2O_3 является эффективной спекающей добавкой для повышения плотности керамики $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Y_2O_3 , а также значительно увеличивает их тугоплавкость, химическую стабильность, ударную вязкость, механические свойства [9, 10] и препятствует росту зерна [11, 12, 13].

Именно поэтому детальное изучение процесса соконденсации олигомерных иттрийоксаналюмоксанов с ацетилацетонатом хрома, их свойств и строения, а также наиболее вероятной молекулярной структуры хромсодержащих органоиттрийоксаналюмоксанов с применением компьютерных методик расчёта является актуальным.

Кроме того, в настоящее время большой интерес вызывают работы с использованием инновационных подходов компьютерной и экспериментальной

химии, которые к подобным соединениям ранее применялись в конце 20 века [20, 34, 45, 80].

Целью работы изучение закономерностей синтеза хромсодержащих иттрийоксаналюмоксановых олигомеров соконденсацией хелатированных иттрийоксаналюмоксанов с ацетилацетонатом хрома; изучение свойств, синтезированных органохромоксанииттрийоксаналюмоксановых олигомеров – предшественников компонентов модифицированной хромом алюмоиттриевой керамики; а также моделирование исходных, промежуточных и конечных соединений квантово-химическими методами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести и изучить процесс соконденсации олигомерных иттрийоксаналюмоксанов с ацетилацетонатом хрома с подбором условий и подробным описанием методики синтеза.

2. Исследовать свойства полученных хромсодержащих иттрийоксаналюмоксановых олигомеров различными физико-химическими методами: – ЯМР, ИК, СЭМ, ТГА, РФА, элементный анализ.

3. Изучить влияния мольного соотношения Al/Y и Al/Cr на волокнообразующую способность хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов.

4. Исследовать термохимическую трансформацию хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов с различным мольным соотношением Al/Y и Al/Cr.

5. Осуществить моделирование молекулярных структур исходных органоалюмоксанов, органоиттрийоксаналюмоксанов и синтезированных органохромоксанииттрийоксаналюмоксанов с помощью квантово-химических методов компьютерной химии.

Научная новизна.

1. Установлено, что в процессе соконденсации хелатированных иттрийоксаналюмоксанов с ацетилацетонатом хрома, алюминий и иттрий, вследствие одинаковой химической природы, образуют единую пространственную элементоксановую структуру, а хром может встраиваться в

подобную элементоксановую структуру при этом, не нарушая ее пространственной конфигурации.

2. Установлено, что органохромоксанииттрийоксаналюмоксаны представляют собой сложные олигомерные структуры, состоящие из органоалюмоксановых, органоиттрийоксаналюмоксановых, органохромоксаналюмоксановых и органохромоксанииттрийоксаналюмоксановых фрагментов, а их процентное содержание в олигомере зависит от мольного отношения Al/Y и Al/Cr.

3. Впервые в программном комплексе «HyperChem» проведены квантово-химические расчёты молекулярного строения и представлена визуализация олигомерных фрагментов наиболее вероятных органохромоксанииттрийоксаналюмоксанов.

Практическая значимость.

1. Показано, что органохромоксанииттрийоксаналюмоксаны являются перспективными предшественниками компонентов керамических композиционных материалов: связующие, матрица, покрытия, волокна.

2. Установлено, что органохромоксанииттрийоксаналюмоксаны могут обладать волокнообразующими свойствами. На основе волокнообразующих органохромоксанииттрийоксаналюмоксанов, методом расплавного формования, получены непрерывные полимерные волокна – предшественники керамических модифицированных хромом алюмоиттриевых волокон, в частности, хромсодержащих гранатовых волокон.

3. Показано, что хромсодержащие иттрийоксаналюмоксановые олигомеры хорошо растворимы в углеводородных и спиртовых растворителях и, следовательно, их растворы могут использоваться в качестве связующих для матриц или пленкообразующих композиций для барьерных и защитных покрытий.

4. Используя моделирование, сделан расчёт структур возможных исходных органоалюмоксановых и органоиттрийоксаналюмоксановых олигомеры, а

также образующихся органохромоксаналюмоксановых и органохромоксанииттрийоксаналюмоксановых фрагментов, проведена их визуализация.

Новизна и практическая значимость работы подтверждены патентом РФ 2767236

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Соконденсация хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров с ацетилацетонатом хрома.
2. Результаты физико-химических исследований хромсодержащих органоиттрийоксаналюмоксанов.
3. Процесс термохимической трансформации олигомерных органохромоксанииттрийоксаналюмоксанов в атмосфере воздуха.
4. Результаты компьютерного моделирования геометрии и квантово-химического расчета олигомерных органохромоксанииттрийоксаналюмоксанов.

Личный вклад автора.

В основу диссертационной работы вошли исследования, проведённые в период 2019-2022 гг. Автор самостоятельно провел соконденсацию полученных органоалюмоксанов с ацетилацетонатом иттрия с получением хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров с разным молярным соотношением Al/Y , и в дальнейшем соконденсацию хелатированных иттрийоксаналюмоксанов с ацетилацетонатом хрома. Автором выполнены построение и расчёт структур в программном комплексе «HyperChem». Автор сформулировал и обобщил выводы проведенных исследований.

Апробация работы.

Основные результаты работы представлены на 5 международных и всероссийских конференциях: Всероссийская конференция с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019» ИНЭОС имени А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва, 18-22 ноября 2019 г.; II Научная конференция, посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», ИОФХ им. А.Е. Арбузова, г. Казань, 11-13

ноября 2020 г; XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии», МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва, 13-15 ноября 2020 г. – очно с устным докладом; Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2021», Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, г. Минск, 19-21 января 2021 г.; XXXII Международная научно конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2025». Секция «Химия», Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, 2025 г.

Публикации.

Основные научные результаты, полученные по итогам выполнения диссертационной работы, отражены в 9 работах, в том числе 3 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК, 5 тезиса докладов на международных и всероссийских конференциях, а также 1 патент.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, 5 выводов, списка литературных источников и приложений. Материал диссертации изложен на 151 страницах, содержит 27 таблиц, 110 рисунков. Список литературных источников содержит 115 наименования.

Глава 1. Литературный обзор

Предшественники многокомпонентной керамики на основе оксидов алюминия, иттрия и хрома $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$

1.1 Алкоксиды и ацетилацетонаты алюминия, иттрия и хрома: свойства, молекулярная структура и оксидные системы на их основе.

1.1.1 Алкоксиды и ацетилацетонаты алюминия.

В конце 60-х годов прошлого века в журнале «Успехи химии» был опубликован обзор Р. Пенкось [14], в котором очень подробно рассматриваются известные на тот момент времени методы синтеза, физико-химические свойства, применение и наиболее интересный для настоящей работы вопрос молекулярного строения алкоксидов алюминия. Указывается, что физические свойства алкоксидов алюминия, например, температура кипения и растворимость в различных растворителях сильно зависят от структуры: с удлинением органического радикала температура кипения возрастает, а растворимость для конкретного образца может отличаться.

Для бензольных растворов $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{--}i\text{зо})_3$ и $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ предполагалось кольцообразное строение с алкоксильными мостиковыми группами и тетраэдрической координацией атомов алюминия (Рис. 1).

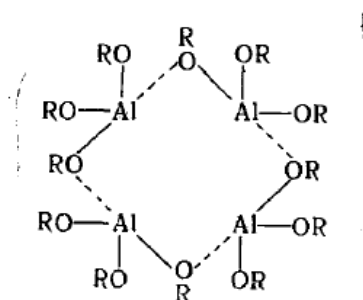


Рисунок 1. Предполагаемая структура алкоксидов алюминия [14]

Однако чуть позже предложена другая модель структуры, представляющая собой искаженный куб с чередующимися атомами металла и кислорода в вершинах, которая была подтверждена рентгенографическими исследованиями для молекул $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{--}i\text{зо})(\text{OR-}t\text{рет})_2]_2$ и $[\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{--}t\text{рет})]_2$ (Рис. 2)

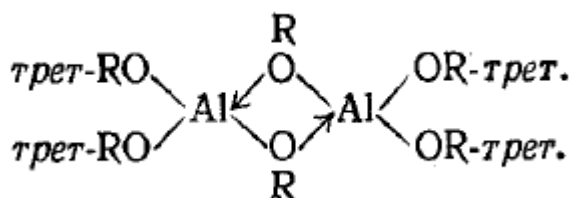


Рисунок 2. Структура алкоксида алюминия $[Al(OC_3H_7-изо)(OR-трет.)_2]_2$ [14]

В работах [15, 16] было установлено, что алкоксиды имеют некоторые особенности, а именно: они не склонны к образованию комплексов с «посторонними» лигандами и их степень полимеризации относительно мала по сравнению с органическими или кремнийорганическими полимерами. Из этого следует, что молекулы эти представляют собой димеры (к. ч. $Al=4$) и октамеры (к. ч. $Al=6$).

Кроме того, определены параметры ячеек для $Al(OC_2H_5)_3$ и $Al(OC_3H_7-изо)_3$ (Табл. 1), что также позволило получить некоторые представления о структуре алкоксидов [17].

Таблица 1. Параметры моноклинной решетки этилата алюминия и тетрагональной изопропилата алюминия [14]

Алкоголят	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	Простр. группа	Z	Плотность	
							Эксп.	Ренг.
$Al(OC_2H_5)_3$	12,17	28,27	19,98	93	$p2_1/n$	24	0,95	0,93
$Al(ON(CH_3)_2)_3$	12,59	12,59	32,00	-	$p2_42_12$	16	1,07	1,07

При изучении спектров ЯМР $Al(OC_4H_9-трет.)_3$ установлено [18], что в структуре данного алкоксида существуют два типа бutoксидов, соответствующих концевым и мостиковым группам. Также показано, что в растворах $Al(OC_4H_9-трет.)_3$ существует в виде циклического димера тетраэдрического строения [19]. При этом возможно медленное увеличение к.ч. алюминия от 4 до 6 при кристаллизации из расплава/раствора. Помимо этого наблюдается, что скорость обмена алкокси группами зависит от строения самой алкокси группы.

Проведены синтезы и исследования структур алкоксидов смешанного состава $[Al(OC_4H_9-трет.)_3(асас)]_2$, $[Al(OC_3H_7-изо)_2(асас)]_3$,

$\text{Al}(\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3(\text{асас})$, $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-}i\text{зо})_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{асас})_2]_2$ и других [20]. Ранее проводили исследования алкоксида состава $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-}i\text{зо})_3]_4$ [21], где установлено, что молекула содержит один октаэдрический атом алюминия, вокруг которого располагаются три тетраэдрических. Данная информация заложена в основу дальнейших рассуждений о вероятных структурах алкоксидов состава $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3(\text{асас})]_2$, $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-}i\text{зо})_2(\text{асас})]_3$, $\text{Al}(\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3(\text{асас})$, $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-}i\text{зо})_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{асас})_2]_2$.

Результаты ЯМР ^1H и ^{29}Si алкоксида состава $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3(\text{асас})]_2$ показывают, что каждая структура имеет два различных заместителя алкоксидных и силоксидных. С помощью масс-спектрометрии подтвердилась димерная структура молекул, предположительно состоящая из двух пяти-координированных атомов алюминия, где дополнительная связь возникает через концевую алкоксидную или силоксидную группу (Рис. 3). Ранее указывалось именно мономерное строение подобных соединений [22].

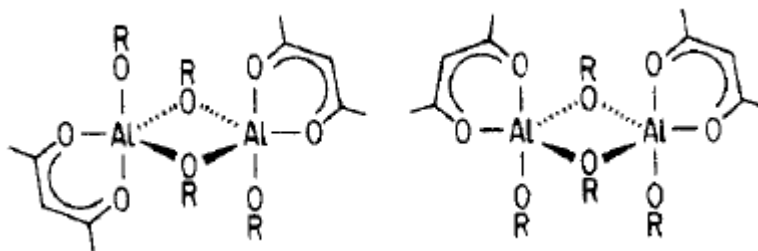


Рисунок 3. Структура алкоксидов $[\text{Al}(\text{OR})(\text{асас})]_2$ [20]

Однако, результаты рентгеноструктурного анализа кристалла $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3(\text{асас})]_2$ оказались неожиданные и указали на другую структуру, в которой присутствовали тетраэдрический и октаэдрический алюминий [23]. Обнаружено, что октаэдрический алюминий связан с двумя ацетилацетонатными группами (асас), а тетраэдрический алюминий – с двумя триметилсилокси группами, и в этом случае триметилсилокси группы образуют «мост» между двумя атомами алюминия (Рис. 4).

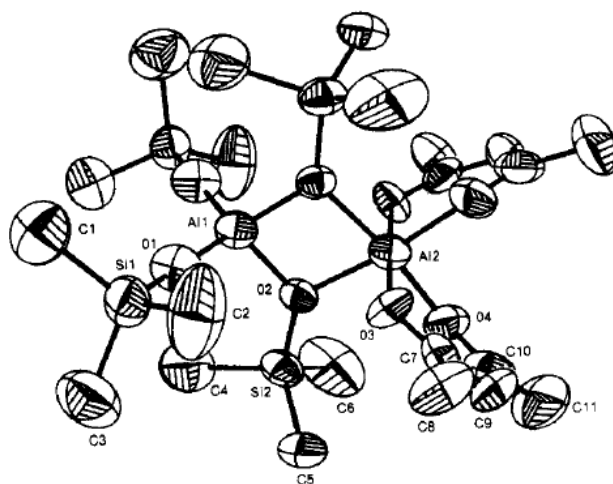


Рисунок 4. Структура алкоксида, состава $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{асас})]_2$ [20]

Результаты ЯМР ^{27}Al для выше представленных соединений подтвердили схожую структуру. Для каждого комплекса октаэдрический алюминий давал химический сдвиг около 0 м. д., а тетраэдрический алюминий – химический сдвиг от +49 до + 65 м. д. (Табл. 2). Типичный вид спектра ЯМР ^{27}Al представлен на Рис. 5.

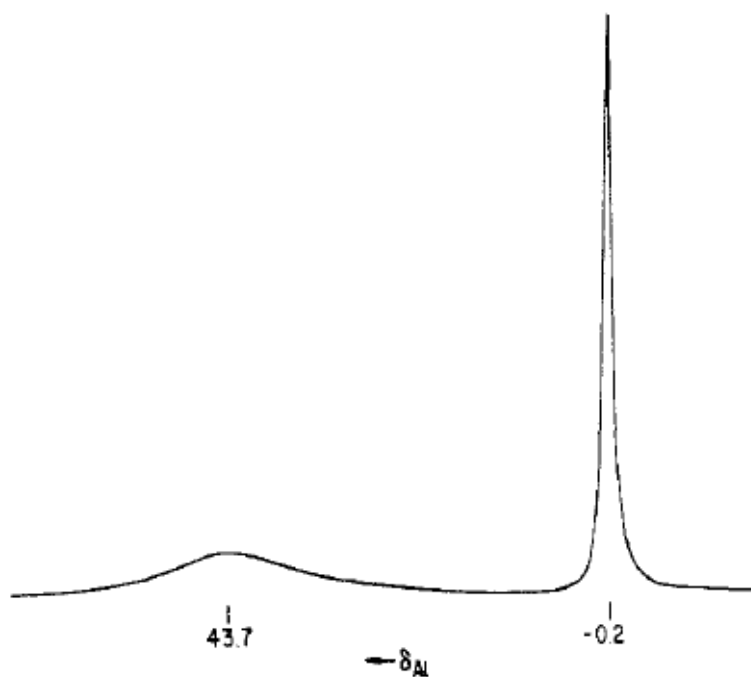


Рисунок 5. Спектр ЯМР ^{27}Al для алкоксидов [20]

Таблица 2. Результаты ЯМР ^{27}Al для различных структур [20]

Соединение	Температура измерения, $^{\circ}\text{C}$	Хим. сдвиг δ , м.д.	Растворитель	Структура
$[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{--}i\text{зо})_2(\text{acac})]_2$	+120	+57	$\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$	4
		+0.4	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	8
$[\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{--}t\text{рем})_3(\text{acac})]_2$	+120	+44	$\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$	4
		–0.2	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	8
$[\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{acac})]_2$	+120	+55	$\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$	4
		–0.2	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	8
$[\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{etac})]_2$	+120	+59	$\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$	4
		+1.7	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	8
$[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{--}i\text{зо})_2(\text{etac})]_2$	+120	+65	$\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$	4
		+2.3	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	8
$[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{--}i\text{зо})_2(\text{acac})]_3$	+70	+59	$\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$	4
		+0.5	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	8
$\text{Al}(\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{acac})$	+120	+53	$\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$ $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	4
$[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{--}i\text{зо})_2(\text{acac})_2]_2$	+25	+4.1	CDCl_3	8
$[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{--}i\text{зо})_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{acac})_2]_2$	+25	+4.7	CDCl_3	8
$[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{--}i\text{зо})(\text{etac})_2]_2$	+25	+3.7	$\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$	–
	+80	+2.2	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	8
$[\text{Al}(\text{OCH}_3)(\text{etac})_2]_2$	+25	+3.2	$\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$	–
			$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	–

Рентгеноструктурный анализ кристалла $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{--}i\text{зо})_2(\text{acac})]_3$ показал, что данное соединение представляет собой тример (Рис. 6). Два атома октаэдрического алюминия связаны с одним или двумя ацетилацетонатными группами. Тетраэдрический алюминий связан с двумя концевыми изопропоксильными группами и «мостообразующими» изопропоксильными группами, соединяющими атомы алюминия [23].

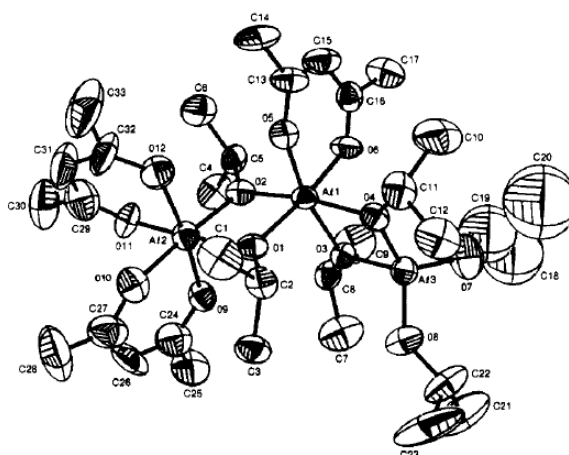


Рисунок 6. Структура алкоксида $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3(\text{асас})]_2$ [20]

Для молекул $[\text{Al}(\text{OR})_2(\text{асас})]_n$ и $[\text{Al}(\text{OR})_2(\text{етас})]_n$, после проведения рентгеноструктурного анализа, выявлены следующие закономерности: все структуры содержали тетраэдрический и октаэдрический алюминий, а конечная молекулярная структура зависела от объема алкокси и силокси-групп. При большом объеме функциональной группы, например, трифенилсилокси-группы, соединения представляли собой мономеры, в то время как при $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ и $-\text{OC}_3\text{H}_7$ —*изо* образовывались димерные и тримерные молекулы.

Для рассматриваемых соединений связи в алкокси- и силокси-группах были разделены на три различные категории:

- связи длиной 1.872-1.980 Å в «мостиковых» изопропокси- и триметилсилокси-группах, для к. ч. алюминия 6.
- связи длиной 1.766-1.794 Å в «мостиковых» алкокси- и силокси-группах, для к. ч. алюминия 4.
- связи длиной 1.662-1.716 Å в концевых алкокси- и силокси-группах, для к. ч. алюминия 4.

Длина связи Al–O, а также тетраэдрическая или октаэдрическая геометрия в каждой из ранее перечисленных молекул зависит от стерического заполнения, обусловленного соседними группами.

Проведены исследования, касающиеся стабильности связи Al–O–Al для ряда алкоксидов различного состава, а именно $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\textit{l}\text{-борнеолят})]_2$,

$[(\text{CH}_3)_2\text{Al}(l\text{-ментонат})]_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]_2$, $[\text{Al}_2(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4(\text{асас})_2]$ и других [24].

Система атомов Al_2O_2 , составляющая основу для димерных и тримерных структур, обычно располагается в одной плоскости, а оставшиеся концевые группы, присоединенные к алюминию – в перпендикулярных плоскостях.

Стабильность мостиковой связи $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ находится в диапазоне 80-150 кДж*моль⁻¹, показывая тем самым сложность разрыва данной связи. Ранее установлен нижний лимит по энергии разрыва мостиковой связи в 131.5 кДж*моль⁻¹ для алкоксида структуры $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_3]_4$ [25]. Предполагают, что стабильность связи понижается из-за внутреннего обмена между мостиковой связью и внешним окружением. При рассмотрении мономер-димерного равновесия (Рис. 7) димерная форма преобладает в большинстве случаев. Образование крупной кольцевой системы не является общим случаем, так как затрачивается дополнительно энергия, и при этом изменение энтропии не благоприятствует образованию больших агрегатов. Реакции образования алкоксидов в общем случае зависят от концентрации димеров.

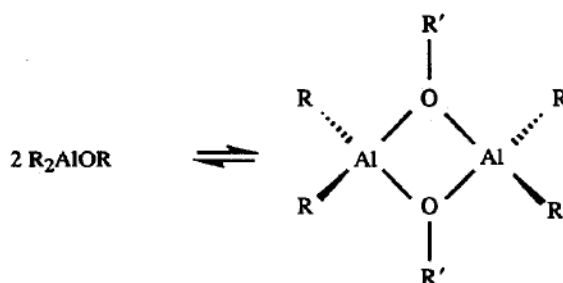


Рисунок 7. Схема мономер-димерного равновесия [24]

Другое проявление стабильности алкоксидной мостиковой связи подтверждается трудностью разрушения этой связи основанием. Равновесие обычно смещено намного левее для димеров с алкоксидной мостиковой связью (Рис. 8). Это показывает, что кислород в алкоксиде связанный с атомом алюминия служит более сильным основанием Льюиса, чем другая молекула. Другое, что также указывает на это - энергия, требуемая для образования двух молекул $\text{R}_2(\text{R}'\text{O})\text{Al}$ -основание намного меньше, чем для образования двух мостиковых связей $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$.

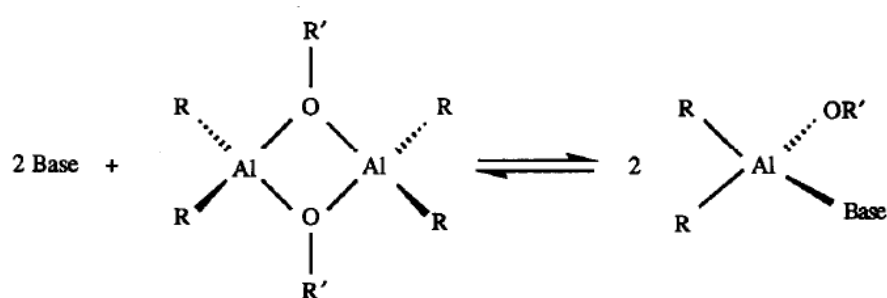


Рисунок 8. Механизм разрушения по связи Al–O–Al [24]

Получены оптически активные алкоксиды алюминия общей структуры R_2AlOR' ($R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9\text{-}изо$; $OR' = l\text{-ментонат}, l\text{-борнеолят}$) [26]. Они охарактеризованы методом ЯМР 1H и ^{13}C , а также проведены рентгеноструктурные исследования их кристаллов: $[(CH_3)_2Al(l\text{-ментонат})]_2$, $[(C_4H_9\text{-}изо)_2Al_2(l\text{-ментонат})]_2$ и $[(CH_3)_2Al(l\text{-борнеолят})]_2$.

Всех три соединения представлены в виде димеров, соединённые через «мостиковый» кислородом (Рис. 9а, 9б и 9в). Центром структуры является кольцо Al_2O_2 , к которому в перпендикулярных плоскостях присоединены алкильные группы.

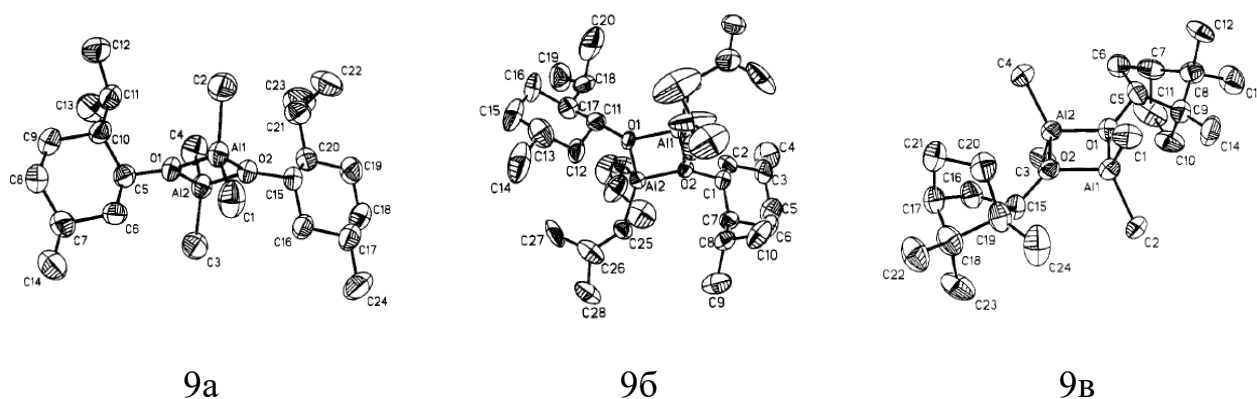


Рисунок 9. Структуры $[(CH_3)_2Al(l\text{-ментонат})]_2$ (9а), $[(C_4H_9\text{-}изо)_2Al_2(l\text{-ментонат})]_2$ (9б) и $[(CH_3)_2Al(l\text{-борнеолят})]_2$ (9в) [26]

Связь Al–O варьируется в диапазоне от 1.839 до 1.842 Å, что намного меньше длины тех же связей в ранее найденных соединениях $[(CH_3)_2Al(\mu\text{-}2\text{-аллил-}6\text{-метилфеноксид})]_2$ и других [27]. Также наблюдаемые связи значительно длинней, чем в мономолекулярных, имеющих тетраэдрическое строение, $(CH_3)_2Al(BHT)*P(CH_3)_3$ [28] и $(C_2H_5)_2Al(BHT)CH_3C_6H_4CO_2CH_3$ [29].

Длины связей Al–C лежат в диапазоне от 1.924 до 1.963 Å и являются характерными для подобных соединений.

Проведено исследование алкоксида алюминия с двумя *втор*-бутоксид- и одной этилацетоацетатой группой $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-втор})_2(\text{etac})$ [30]. Проводились сравнения по соотношениям координаций алюминия как для чистого $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-втор})_3$ и $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-втор})_2(\text{etac})$, так и для различных концентраций $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-втор})_2(\text{etac})$ в растворе. Замена монодентантной бутоксильной группировки на бидентатную приводит к изменению координации алюминия (Рис. 10)

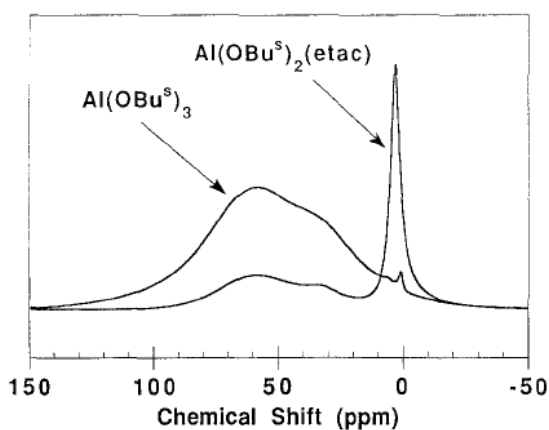


Рисунок 10. ЯМР ^{27}Al спектры $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-втор})_3$ и $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-втор})_2(\text{etac})$ в CDCl_3 [30]

Область около 60 м. д. соответствует четырех-координированному атому алюминия, около 40 м. д. – пяти-координационному, и около 0 м. д. – шести-координационному.

Регистрация спектров как $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-втор})_3$, так и $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-втор})_2(\text{etac})$ в CDCl_3 различной концентрации свидетельствует также о наличии всех координаций: шести, пяти и четырёх координационного атома Al (Табл. 3).

Таблица 3. Результаты ЯМР ^{27}Al ($\text{OC}_4\text{H}_9\text{--втор}$) $_2(\text{etac})$ в CDCl_3 [30]

Соединение	Хим. сдвиг, δ	Координация Al	%
Чистый $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{--втор})_2(\text{etac})$	0	6	69
	30	5	18
	60	4	13
Раствор 1	4	6	65
	33	5	7
	62	4	27
Раствор 2	4	6	71
	34	5	14
	65	4	14
Раствор 3	4	6	-
	36	5	-

1.1.2 Алкоксиды и ацетилацетонаты иттрия

Проведено исследование [31] получения монокристаллов ацетилацетоната иттрия $[\text{Y}(\text{acac})_3]_n$ в различных растворителях, а также в их смесях. Одним из методов их получения – медленная кристаллизация в гексане. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что молекула имеет эмпирическую формулу $\text{Y}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_{10}$. Структура кристалла $\text{Y}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_{10}$ представлена на Рис. 11.

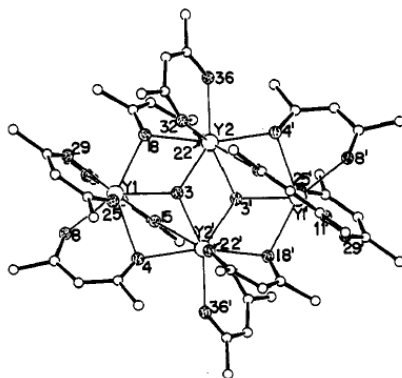


Рисунок 11. Структура ацетилацетоната иттрия [31]

$\text{Y}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_{10}$ представляет собой центрo-симметричный димер. Наблюдаются различия в расстояниях Y--O . Расстояния для атома $\text{Y}(1)$ находятся в диапазоне от 2,271-2,312 Å, в то время, как расстояния для атома $\text{Y}(2)$ – от 2,284-2,331 Å. Расстояние от мостикового кислорода ацетилацетонатной группы до атома $\text{Y}(1)$ лежат в диапазоне от 2,426-2,502 Å, в

то же время для атома Y(2) – от 2,392-2,620 Å. Расстояние от иттрия до кислорода группы OH варьируются от 2,285-2,329 Å.

Исследованы структуры соединений [32] содержащих ацетилацетонатную группировку трехвалентных лантаноидов $M(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_x$, где $x=1, 1.5, 3$ и 4 . Отмечается, что кристаллическая структура полученных соединений представлена в виде димеров ($x=3$ и 4), цепей ($x=1$) или комбинацией димеров и цепей ($x=1.5$). В конкретном случае получены ацетилацетонаты иттрия состава $[\text{Y}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ и $[\text{Y}(\text{acac})_3]_2(\text{H}_2\text{O})$ [17-32].

Рентгеноструктурный анализ позволил установить строение структур $[\text{Y}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (Рис. 12) и $[\text{Y}(\text{acac})_3]_2(\text{H}_2\text{O})$ (Рис. 13), а также получить структурные параметры данных ацетилацетонатов иттрия.

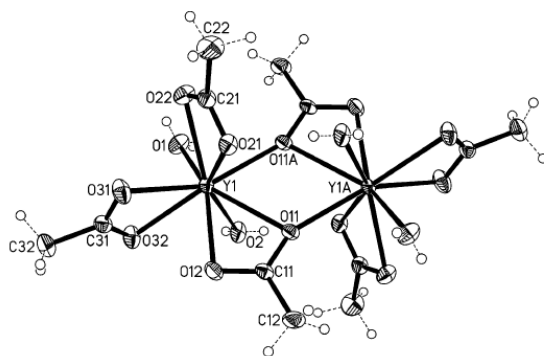


Рисунок 12. Структура $[\text{Y}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ [32]

Основой молекулы является четырехчленное кольцо, содержащее два атома иттрия с координационным числом 9, и две мостиковые ацетатные группы. Сферическая координация каждого атома иттрия завершена двумя атомами кислорода. Подобная модель образования связей является причиной различий в длинах связей Y–O в соединении $[\text{Y}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$, которые находятся в диапазоне от 2,312-2,541 Å. Как видно (Рис. 13), координационная сфера завершается двумя ацетатными группами и двумя молекулами воды. В кристаллической решетке присутствуют четыре дополнительные молекулы воды.

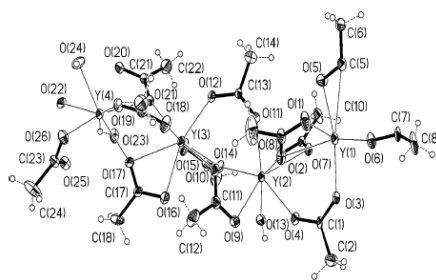


Рисунок 13. Структура $[Y(асас)_3]_2(H_2O)$ [32]

Иная ситуация наблюдается для соединения $[Y(асас)_3]_2(H_2O)$. По сравнению с $[Y(асас)_3(H_2O)_2]_2$, центральный блок состоит из полимерных цепей, где каждая из них содержит элемент блока, состоящий из двух атомов иттрия. Одна молекула воды координирована с двумя атомами иттрия, с длиной связи $Y-O$ в диапазоне 2,233-2,539 Å. Известно, что для безводных ацетатов лантаноидов, $M(асас)_3$ катионы соединяются с помощью различных типов ацетатных мостиков [33]. Координационная сфера каждого атома иттрия в $[Y(асас)_3]_2(H_2O)$ дополнена одной дополнительной молекулой воды, что приводит к координационному числу 8 и 9 симметрии для атомов иттрия.

Исследована структура двух координационных полимеров [34] следующего состава: $[Y(1,3-BDS)(HSA)(H_2O)_4]_n$ и $[Ho(1,3-BDS)(HSA)(H_2O)_4]_n$. Рентгеновские исследования монокристаллов показывают, что координационные полимеры $[Y(1,3-BDS)(HSA)(H_2O)_4]_n$ и $[Ho(1,3-BDS)(HSA)(H_2O)_4]_n$ изоморфны.

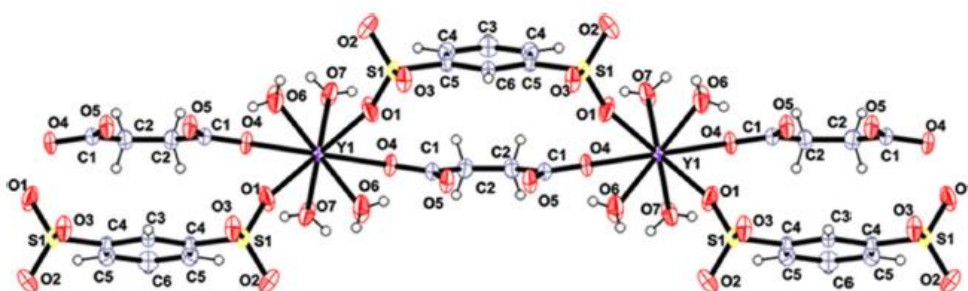


Рисунок 14. Структура полимера $[Y(1,3-BDS)(HSA)(H_2O)_4]_n$ [34]

В асимметричной структуре $[Y(1,3-BDS)(HSA)(H_2O)_4]_n$ содержится один ион иттрия, бензолдисульфонатная группировка, группа от сукцината и две скоординированные молекулы воды (Рис. 14). Восемь атомов кислорода

координируют с ионом иттрия, образуя искаженный квадратный антипризматический многогранник YO_8 вокруг иттрия. (Рис. 15)

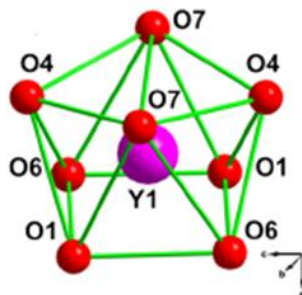


Рисунок 15. Структура окружения атома иттрия YO_8 [34]

Расстояние $Y-O_{\text{сульфонат}}$ (от группы BDS^{2-}) - 2.3136 Å, расстояние $Y-O_{\text{карбоксилат}}$ (от группы HSA^-) - 2.3874 Å, а расстояния $Y-O_{\text{вода}}$ варьируются от 2.321 Å (O)7 - 2.339 Å (O)6. Расстояния связи S(1)–O(1), S(1)–O(2) и S(1)–O(3) равны 1.4549, 1.4481 и 1.4409 Å соответственно. Все они подпадают под стандартный диапазон расстояний между связями S–O (1,430-1,490 Å) в сульфонатном анионе [35, 36]. Это указывает на сильное сопряжение в сульфонатной группе. Атомы кислорода (O)4, (O)7 и их симметричные атомы (O)4#1, (O)7#1 образуют верхнюю плоскость квадратной антипризмы, а нижняя плоскость образована атомами O(1), O(6) и их симметричными атомами (O)1#1 и (O)6#1. Углы связи, образованные атомами кислорода в верхней плоскости с ионами металлов в центре искаженной квадратной антипризмы O(4)–Y(1)–O(4)#1 и O(7)–Y(1)–O(7)#1 равны 122.78(9)° и 96.71(12)°, где в качестве углов связи, атомы кислород образуют нижнюю плоскость с металлом O(1)–Y(1)–O(1)#1 и O(6)–Y(1)–O(6)#1 равны 115.82(11)° и 117.55(15)°. Расстояния связи C(1)–O(4) и C(1)–O(5) равны 1.238 и 1.282 Å. Возникает разница в длинах связей из-за сильной водородной связи между O–H карбоксильной группы и карбонильным кислородом двух соседних групп карбоксильных кислот в полимере. Каждая молекула янтарной кислоты связывается с металлом через карбоксилатный кислород на одном конце и через карбонильный кислород на другом конце. Однако карбонильный водород не удалось обнаружить с

помощью рентгеноструктурного анализа. Сульфонаты активно участвуют в образовании водородных связей с помощью заряда [37, 38, 39].

Кристаллическая структура координационного полимера $[Y(1,3-BDS)(HSA)(H_2O)_4]_n$ содержит множество внутримолекулярных и межцепочечных водородных связей. Среди этих заряженных водородных связей молекулы воды выступают в качестве доноров, а отрицательно заряженные сульфонатные и карбоксилатные группы - в качестве акцепторов. Такие заряженные водородные связи прочнее, чем водородные связи между нейтральными атомами, и как обнаружено, что они играют ключевую роль в супрамолекулярных сборках [40-44]. Атом водорода в анионе сукцината водорода (HAS^-) приводит к очень сильной внутримолекулярной водородной связи, и благодаря этой водородной связи анион (HAS^-) имеет изогнутую конформацию, которая делает его топологически очень похожим на дисульфонатный лиганд. Внутримолекулярная водородная связь, содержащая в себе карбоксильную OH группу в качестве донора и карбоксилатную группу в качестве акцептора (O)5 а, также её симметрично расположенный атом (O)5#1, указывают на присутствие водорода сукцината в качестве связующего в полимере. Гибкость аниона (HAS^-) уменьшена из-за наличия водородного моста. В Табл. 4 приведены данные о расстоянии водородной связи (Å) и угле (°) для полимера $[Y(1,3-BDS)(HSA)(H_2O)_4]_n$.

Таблица 4. Длины водородных связей и углов в молекуле $Y(1,3-BDS)(HSA)(H_2O)_4$ [22]

Вид связи D—H...A	Связь D—H, Å	Связь D...A, Å	Связь H...A, Å
${}^7O-{}^3H...{}^3O$	0.81	2.8	2.0
${}^7O-{}^4H...{}^2O$	0.80	2.7	2.0
${}^6O-{}^1H...{}^2O$	0.84	2.8	2.0
${}^6O-{}^2H...{}^5O$	0.67	2.7	2.1
${}^7O-{}^3H...{}^1S$	0.81	3.7	3.0
${}^6O-{}^1H...{}^1S$	0.84	3.6	3.0
${}^2C-{}^2H...{}^3O$	1.0	3.3	2.4
${}^5C-{}^5H...{}^3O$	1.0	3.3	2.7
${}^5C-{}^5H...{}^7O$	1.0	3.7	3.0

1.1.3 Ацетилацетонат алюминия допированный хромом и алкоксиды хрома

Получена и исследована структура ацетилацетоната алюминия [45] смешанного состава $\text{Al}_{0.916}\text{Cr}_{0.084}(\text{acac})_3$. Рентгеноструктурным анализом установлен вид структуры (Рис. 16)

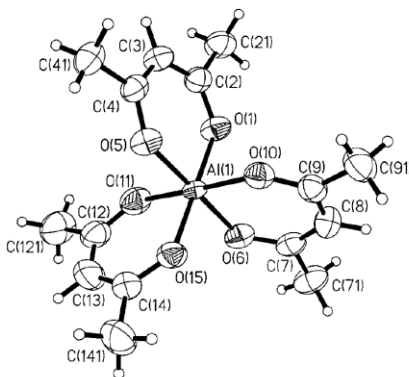


Рисунок 16. Структура $\text{Al}_{0.916}\text{Cr}_{0.084}(\text{acac})_3$ [45]

Данные кристаллической структуры (Табл. 5): моноклинная, параметры решетки $P2_1/c$, $a = 13.989$, $b = 7.539$, $c = 16.307 \text{ \AA}$, $\beta = 98.82$, $V = 1699.6$, $Z = 4$.

Таблица 5. Длины связей и углов в $\text{Al}_{0.916}\text{Cr}_{0.084}(\text{acac})_3$ [45]

Длина связи, $\text{\AA}$			
M(1)–O(1)	1.891(2)	M(1)–O(5)	1.896(2)
M(1)–O(6)	1.892(2)	M(1)–O(10)	1.884(2)
M(1)–O(11)	1.877(2)	M(1)–O(15)	1.881(2)
Угол, $^\circ$			
O(1)–M(1)–O(5)	91.46	O(1)–M(1)–O(6)	89.76
O(1)–M(1)–O(10)	89.84	O(1)–M(1)–O(11)	88.20
O(1)–M(1)–O(15)	179.76	O(5)–M(1)–O(6)	178.78
O(5)–M(1)–O(10)	89.13	O(5)–M(1)–O(11)	90.73
O(5)–M(1)–O(15)	88.62	O(6)–M(1)–O(10)	90.89
O(6)–M(1)–O(11)	89.30	O(6)–M(1)–O(15)	90.16
O(10)–M(1)–O(11)	178.1	O(10)–M(1)–O(15)	90.39
O(11)–M(1)–O(15)	91.5		

В структуре отсутствуют сильные отклонения от длины связей и углов по сравнению с исходными соединениями $\text{Al}(\text{acac})_3$ [46] и $\text{Cr}(\text{acac})_3$ [47]. Сравнение ионных радиусов указывает на увеличение длины связи между металлом и кислородом. Отсюда расстояния связи M–O находятся в пределах

[1.877-1.896] для $\text{Al}(\text{асас})_3$ и [1.873-1.904] для $\text{Cr}(\text{асас})_3$. Как указано в исследовании Закон Вергарда гласит о том, что постоянная решетки линейно меняется в зависимости от состава, что не наблюдается для параметров элементарной решетки $\text{Al}_{0.916}\text{Cr}_{0.084}(\text{асас})_3$. Каждый из этих параметров немного меньше, чем для $\text{Al}(\text{асас})_3$ и $\text{Cr}(\text{асас})_3$ (Табл. 6).

Таблица 6. Сравнение параметров решетки и структуры $\text{Al}_{0.916}\text{Cr}_{0.084}(\text{асас})_3$ с $\text{Al}(\text{асас})_3$ и $\text{Cr}(\text{асас})_3$ [46]

Параметр\Структура	$\text{Al}(\text{асас})_3$	$\text{Al}_{0.916}\text{Cr}_{0.084}(\text{асас})_3$	$\text{Cr}(\text{асас})_3$
$a(\text{\AA})$	14.069	13.989	14.031
$b(\text{\AA})$	7.568	7.539	7.551
$c(\text{\AA})$	16.370	16.307	16.380
$\beta(^{\circ})$	99.00	98.82	99.06
$V(\text{\AA}^3)$	1772.3	1699.6	1709.2
M–O	1.892	1.886	1.951
O–M–O(trans)	179.0	178.8	178.5
O–M–O(chelate)	91.8	90.0	91.1

В работе [48] получен и изучен ряд алкоксидов хрома, а именно $\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{--}t\text{рет})_4$, $\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{--}t\text{рет})_2(\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5))_2$, $\text{Cr}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Cr}(\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$, $\text{Cr}(\text{OC}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4$, $\text{Cr}(\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4$. Как указывается в работе, при определении молекулярной массы (криоскопическим методом в циклогексане) установлена мономерная форма, а также тетрагональная с ядром CrO_4 . При попытке получить $\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{--}t\text{рет})_4$ из $\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{--}t\text{рет})_2(\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5))_2$ с помощью алкоголиза образовывались алкоксиды с координационным числом три. Использование хелатных групп (на пример асас, НФА) также способствует уменьшению координационного числа до трех. В случае использования хелатной группы НФА образовывались алкоксиды смешенного состава $\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{--}t\text{рет})_2(\text{НФА})_2$, $\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{--}t\text{рет})_3(\text{НФА})$ и другие. Но в основном сразу же образовывался $\text{Cr}(\text{НФА})_3$.

1.2 Органоалюмоксаны: получение, молекулярная структура, применение

В середине 60-х годов 20 века Г. Б. Сахаровской синтезированы органоалюмоксаны неполным гидролизом алюминийалкилов и

диалкилалюминийгалогенидов парами воды в атмосфере инертного газа при температуре, близкой к температуре их плавления [49].

В 70-80-х уже целый ряд ученых занимаются синтезом и изучением свойств органоалюмоксанов [50-65]

В 1990 г. Пасынkevич [66] обобщает опубликованные литературные данные и свои собственные исследования по механизмам реакций алюминийалкилов с водой. В своей статье он рассматривает не только способы получения разнообразных по составу, но и приводит примеры структур известных на тот момент органоалюмоксанов. Такой интерес к ним вызван тем, что они оказались эффективны в качестве компонента катализатора Циглера-Натта для полимеризации этилена и пропилена [67]. Поэтому изучение строения и структуры является первостепенной задачей. Известно только о нескольких структурах алюмоксанов, полученных рентгеноструктурным анализом.

С помощью рентгеновского исследования синтезированного комплекса [68], обнаружено что комплекс (п-оксо-ди[бис(2-метил-8-хинолинолато)]алюминий) состоит из двух пента-координированных атомов алюминия. Структура каждого отдельного фрагмента молекулы состоит из атомов $\text{Al}_2\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_4$ (Рис. 17).

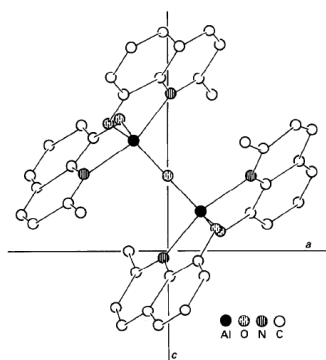


Рисунок 17. Структура алюмоксана состава $\text{Al}_2\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_4$ [66]

Каждый из двух атомов алюминия координирован с двумя молекулами 2-метил-8-хинолинола, которые действуют в роли бидентатного лиганда. Два атома алюминия в молекуле, помимо этого соединены оксо-мостиком, и поэтому это соединение является алюмоксаном. Координация каждого из

атомов алюминия представлена в виде тригональной бипирамиды; три атома кислорода и один - алюминия лежат в плоскости, а два атома азота занимают верхнее положения (Рис. 18).

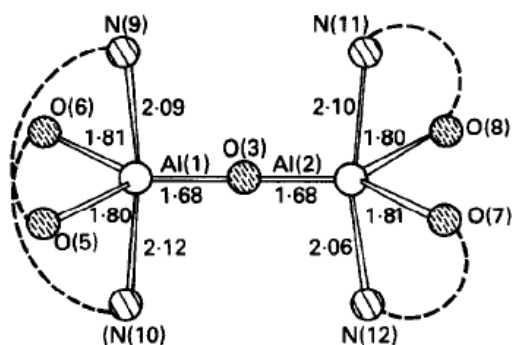


Рисунок 18. Атомы кислорода и азота в $\text{Al}_2\text{O}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_4$ [66]

Стабильность комплекса при комнатной температуре под воздействием воздуха и рентгеновских лучей оказалась неожиданно высокой. Мостиковый угол соединения $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$, составил 180° . Величина этого угла нехарактерна для алюмоксанов и, вероятно, обусловлена объёмными группами, которые при взаимном отталкивании выпрямляют связь $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$, которая обычно имеет угол меньше 180° .

Изучена структура органоалюмоксанов, содержащих три атома алюминия, связанных кислородными мостиками, встречающаяся в различных по составу анионах [69, 70].

Анион состоит из незамкнутого кольца Al_2O_6 , ограниченного/окруженного семью атомами алюминия, которые связаны с тремя атомами кислорода в кольце (Рис. 19). Каждый из шести кольцевых атомов алюминия связан с двумя концевыми метильными группами, в то время как последнему атому алюминия присоединяется только одна метильная группа. Каждый атом кислорода является трех-координационным.

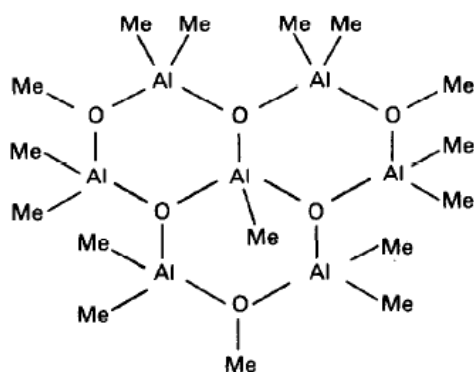


Рисунок 19. Структура аниона $K[Al_7O_6(CH_3)_{16}] \times C_6H_6$ [66]

Рентгеноструктурное исследование аниона $[(CH_3)_2AlOAl(CH_3)_3]_2^{2-}$ показало, что он, состоит из плоского кольца Al_2O_2 и группировок $Al(CH_3)_3$, связанными с атомами кислорода (Рис. 20).

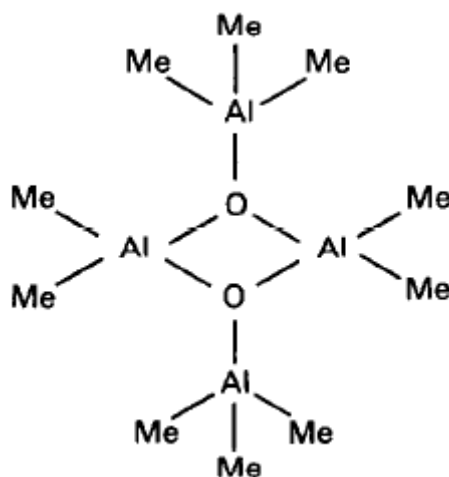
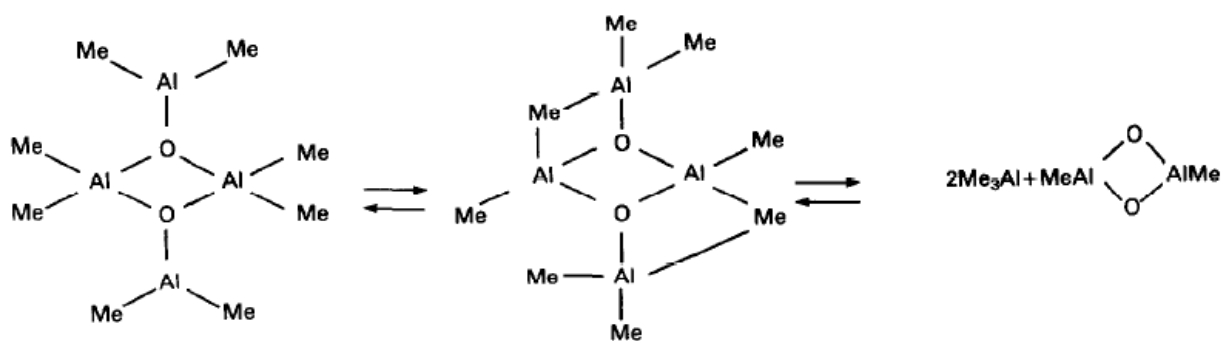


Рисунок 20. Структура аниона $[Me_2AlOAlMe_3]_2^{2-}$ [66]

Стабильность аниона по сравнению с димерной формой (Рис. 21) тетраметилалюмоксана значительно выше, поскольку в анионе оба атома алюминия являются четырех-координированными, а в димере тетраметилалюмоксана два атома являются трех-координированными и координационно ненасыщенными. Образование связи с одной из метильных группировок не только приводит к увеличению координационного числа алюминия до четырех, но также облегчает выделение молекулы $(CH_3)_3Al$ и $(CH_3)_2Al_2O_2$, которая впоследствии олигомеризуется (Рис. 21).



Scheme 1.

Рисунок 21. Схема трансформации аниона [66]

Изучено строение кристаллического алюмоксана состава $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{16}(\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_{14}$ [71]. Структура состоит из нейтрального центросимметричного кластера декаалюминия (Рис. 22).

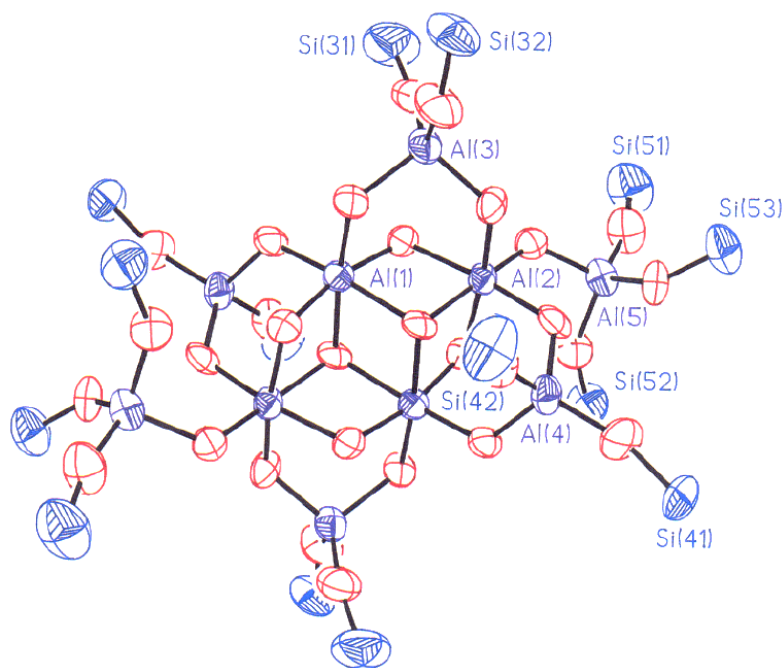


Рисунок 22. Структура молекулы $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{16}(\text{OSiEt}_3)_{14}$ [71]

Соединение $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{16}(\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_{14}$ содержит 4^е атома алюминия двух различных координаций (два шести-координированных и два четырех-координированных), пять гидроксидов и две триэтилсилокси-группы.

Ядро Al_2O_6 соединения $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{16}(\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_{14}$ содержит четыре шести-координированных атома алюминия. Каждая из внешних граней кубов соединена мостом через две гидроксид-группы из четырех $[(\text{HO})_2\text{Al}(\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2]$ фрагментов. Такое связывание приводит к образованию

объединенной шестичленной и четырехчленной кольцевой системы Al_3O_4 , похожую на ранее обнаруженную в соединении $\{\text{Al}_2(\text{CH}_3)_3[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\}_2$ [72] и в анионе $[\text{Al}_3(\text{H}_3\text{Cit})_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$, где H_3Cit – лимонная кислота [73].

Расстояния между связями Al-O можно разделить на три диапазона: длина связей внешних гидроксигрупп $[1,95\text{--}1,97 \text{ \AA}]$, мостиковых гидроксигрупп $[1,79\text{--}1,90 \text{ \AA}]$ и концевых силоксигрупп $[1,67\text{--}1,73 \text{ \AA}]$. Мостиковые гидроксигруппы, соединяющие шести-координационные и четырехкоординационные атомы алюминия в $[(\text{HO})_2\text{Al}(\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2]$ фрагментах, расположены асимметрично, с меньшей длиной связи по сравнению с силоксигруппами. Ранее предположено, что эта асимметрия зависит от вкладов s и p подуровней в образование связи Al-O [74]. Однако мостиковая связь между Al(2) и Al(5) (через гидроксигруппу) является симметричной. Шести-координационные атомы алюминия показывают удлиненное тригональное искажение.

Каждый четырехкоординационный алюминий имеет искаженную тетраэдрическую геометрию, при этом наибольшие углы наблюдаются между концевыми кислородами силоксигрупп. Все углы связи Al-O-Si находятся в пределах диапазона $[140.3\text{--}165.3^\circ]$, а длины связи Al-O лежат в пределах диапазонов: $1.612\text{--}1.666 \text{ \AA}$ [75].

Взаимодействием $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ с полидиалкилсилоксанами $(\text{OSiR}(\text{CH}_3))_x$ и $(\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ получены димерные диметилалюминийсилоксиды структуры $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{OSiMe}_2\text{R})]_2$, где $\text{R} = \text{CH}_3, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}, n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}, n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5$, и $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]_2$ [76].

Все данные соединения являются димерными в растворе и газовой фазе (определено с помощью осмометрии и масс-спектрометрии). Структура молекулы с метильными [77] и фенильными группами [78] ранее исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа, который подтверждает их димерную силокси-мостиковую структуру (Рис. 23):



Рисунок 23. Структура молекулы $[(CH_3)_2Al(OSi(CH_3)_2R)]_2$ [76]

Структурное сходство соединений отражено в очень малом изменении химических сдвигов ЯМР ^{17}O , ^{27}Al и ^{29}Si , наблюдаемых для структур. Необходимо отметить, что для соединений с фенильной группой, и с $[(CH_3)_2Al(OSi(CH_3)(C_6H_5)_2)]_2$ химические сдвиги ^{27}Al смещены примерно на 10 м. д. и 20 м. д. соответственно, из-за концевых боковых фенильных групп. Похожее смещение наблюдается в соответствующих силоксанах. Химический сдвиг ^{17}O ЯМР для соединений лежат в очень узком диапазоне (между 48,0 м. д. и 51,5 м. д.), в отличие от наблюдаемых для исходных полисилоксанов [78]. Необходимо отметить, что химические сдвиги ^{17}O наблюдаемые для $[(CH_3)_2Al(OSiR_3)]_2$ находятся в том же диапазоне что и для органоалюмоксанов $[RAlO]_n$ и $[(RAl)_2O]_n$, тем самым указывая на схожее электронное окружении. ЯМР ^{27}Al силоксидов алюминия и димерную структуру алкоксидов алюминия практически одинаковы [79].

Получены кристаллические органоалюмоксаны, путем гидролиза тримерного гидроксида $[(C_4H_9-трет)_2Al(OH)]_3$ [80]. Они охарактеризованы различными физико-химическими методами, в том числе рентгеноструктурным анализом: тетрамерный $[(C_4H_9-трет)_2Al\{\mu-OAl(C_4H_9-трет)_2\}]_2$, гексамерный $[(C_4H_9-трет)Al(O)]_6$, октамерный и нонамерный $[(C_4H_9-трет)Al(O)]_9$ соответственно.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C соединения $[(C_4H_9-трет)_2Al\{OAl(C_4H_9-трет)_2\}]_2$ указывают на присутствие двух эквимольных *трет*-бутиловых групп, связанных с алюминием. На основании результатов ЯМР 1H и ИК-спектра у

$[(C_4H_9-mpet)_2Al\{OAl(C_4H_9-mpet)_2\}]_2$ гидроксигруппы отсутствуют. На четырех-координационный алюминий указывает химический сдвиг в области 142 м. д. в спектре ЯМР ^{27}Al , соответствующий четырех-координационному алюминию в структуре R_2AlO_2 . В присутствии кислоты Льюиса, трех-координационный алюминий $[(C_4H_9-mpet)_2Al\{OAl(C_4H_9-mpet)_2\}]_2$ реагирует с пиридином, при этом в спектре ЯМР ^{27}Al при комнатной температуре не наблюдается резонанса для трех-координационного алюминия. Однако нагрев образца ЯМР до 80°C приводит к усилению резонанса и появлению второго широкого химического сдвига в области 200 м. д.. Этот химический сдвиг сопоставим с теми, о которых сообщалось для других трех-координационных соединений алюминия со структурой R_2AlO (δ 180-200 м. д.) [81]. Таким образом, спектр ЯМР ^{27}Al $[(C_4H_9-mpet)_2Al\{OAl(C_4H_9-mpet)_2\}]_2$ соответствует наличию двум координациям алюминия, одной четырех-координационной, а другой трех-координационной. Спектр ЯМР ^{17}O $[(C_4H_9-mpet)_2Al\{OAl(C_4H_9-mpet)_2\}]_2$ показывает широкий химический сдвиг в области 75 м. д., лежащий в пределах диапазона для трех-координационного оксо-лиганда. Рентгеноструктурным анализом подтверждена тетраэдрическая структура алюминия $[(C_4H_9-mpet)_2Al\{\mu-OAl(C_4H_9-mpet)_2\}]_2$.

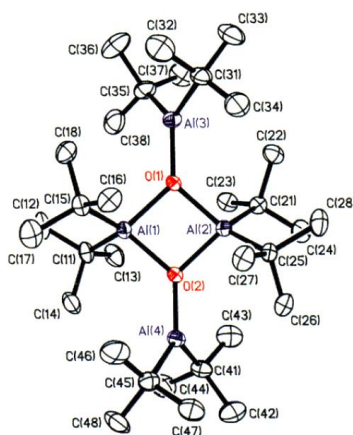


Рисунок 24. Молекулярная структура $[(C_4H_9-mpet)_2Al\{OAl(C_4H_9-mpet)_2\}]_2$ [80]

Структурное ядро $[(C_4H_9-mpet)_2Al\{OAl(C_4H_9-mpet)_2\}]_2$ (Рис. 24) Al_4O_2 представляет собой плоскость с внутренними расстояниями Al-O длиной 1.860-1.871 Å, и с внешними, значительно короткими, длинами связи Al-O расстоянием Al(3)-O(1)=1.751 Å, Al(4)-O(2) = 1.750 Å. По значениям длины

связей внутри кольца находятся в верхней части диапазона, при рассмотрении структуры Al_2O_2 (1.830-1.860 Å) [24], а вне кольца длины связей больше, чем соединений с трех-координационным алюминием (1.640-1.680 Å) [82].

Структура соединения $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i\text{трет})_2\text{Al}\{\text{OAl}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i\text{трет})_2\}]$ является не единственным примером с двумя четырех-координационными и двумя трех-координационными атомами алюминия, но также и не единственной для тетраалкилдиалюмоксанов. Поэтому, по мнению авторов, справедливо полагать, что структура (Рис. 25), предложенная Болеславским и Серватовским [83] для аналога с изобутильными группами, возможно, также верна.

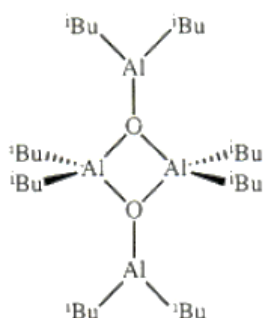


Рисунок 25. Молекулярная структура предложенная Болеславским и Серватовским [80]

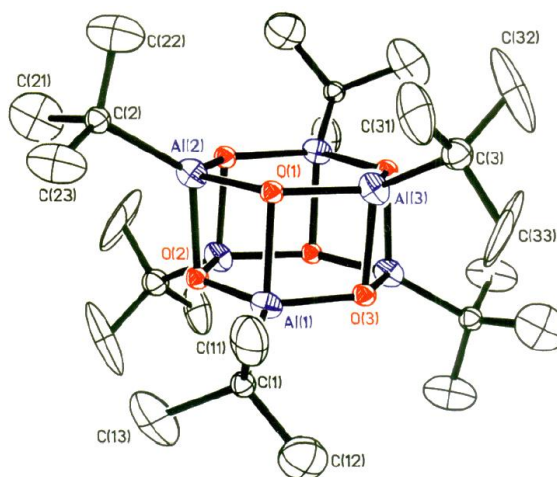


Рисунок 26. Молекулярная структура $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i\text{трет})\text{Al}(\text{O})]_6$ [80]

В молекулярная структуре $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i\text{трет})\text{Al}(\text{O})]_6$ (Рис. 26) элементарная ячейка состоит из двух независимых структур $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i\text{трет})\text{Al}(\text{O})]_6$. Ядро Al_2O_6 можно описать, как шестиугольную призму с чередующимися атомами Al и O.

Для $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i\text{трет})\text{Al}(\text{O})]_9$ проведен рентгеноструктурный анализ, и на его основании предложена структура, указанная на Рис. 27.

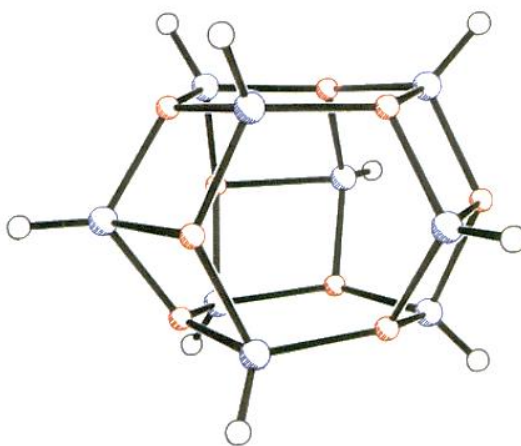


Рисунок 27. Молекулярная структура $[(C_4H_9-трет)Al(O)]_9$ [80]

Основа структуры соединения $[(C_4H_9-трет)Al(O)]_9$ содержит два параллельных шестичленных кольца Al_3O_3 , соединенные тремя атомами кислорода и тремя атомами алюминия, таким образом, что каждый алюминий является четырех-координационными, а каждый кислород имеет координационное число три. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C $[(C_4H_9-трет)Al(O)]_9$ показывают на присутствие двух *трет*-бутильных групп в соотношении 1:2, в то время как ЯМР спектр ^{17}O показывает две оксидные группы, в том же соотношении 1:2. Таким образом, спектры подтверждают, что нонамерная структура сохраняется в растворе.

Изучены органоалюмоксаны следующих структур: $[(C_4H_9-трет)_2Al(OH)]_2$, $[Al_4(C_4H_9-трет)_7(O)_2(OH)]$, $[Al_5(C_4H_9-трет)_7(O)_3(OH)_2]$ [84]. Химический сдвиг гидроксигрупп в спектре ЯМР 1H ниже, чем у тримерного аналога, что свидетельствует о снижении кислотности протона гидроксида. В спектре ЯМР ^{27}Al присутствует широкий сигнал при 132 м.д., что свидетельствует об ассоциации мономеров гидроксида с образованием четырех-координационного алюминия. На димерную структуру данного соединения в газовой фазе указывают и результаты масс-спектрометрии (Рис. 28).

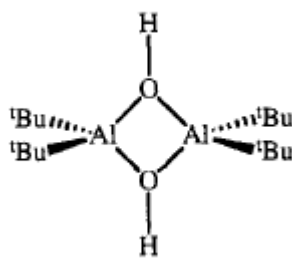


Рисунок 28. Молекулярная структура $[(C_4H_9\text{-}t\text{рет})_2Al(OH)]_2$ [84]

Анализы ЯМР ^{13}C и 1H $[Al_4(C_4H_9\text{-}t\text{рет})_7(O)_2(OH)](2)$ подтверждают присутствие семи *трет*-бутильных групп в соотношении 2:2:2:1 и одной гидроксигруппы.

Молекулярная структура соединения $[Al_4(C_4H_9\text{-}t\text{рет})_7(O)_2(OH)]$ подтверждена результатами рентгеновского исследования (Рис. 29).

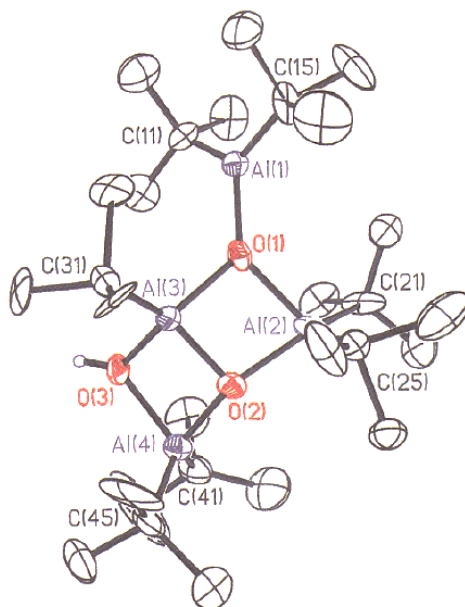


Рисунок 29. Молекулярная структура $[Al_4(C_4H_9\text{-}t\text{рет})_7(O)_2(OH)]$ [84]

Тетра-мерная структура $[Al_4(C_4H_9\text{-}t\text{рет})_7(O)_2(OH)]$ состоит из структурного ядра Al_3O_3 , причем каждый из атомов алюминия является четырех-координационным; координационное окружение атомов Al(1) и Al(3) состоит из двух *трет*-бутильных групп и двух атомов кислорода, в то время как окружение атома Al(2) - одной *трет*-бутильной группы и трех атомов кислорода. Координационная ненасыщенность Al(4), обусловлена стерическими препятствиями, возникающих из-за *трет*-бутильных групп, присоединенных к атомам Al(3) и Al(2), которые препятствуют дальнейшей

агрегации. Все длины связей и значения углов данного соединения находятся в пределах экспериментальной ошибки, аналогичной для других алюмоксанов.

ЯМР спектры ^1H и ^{13}C $[\text{Al}_5(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i\text{трет})_7(\text{O})_3(\text{OH})_2]$ подтверждают наличие семи связанных с алюминием *трет*-бутильных групп в соотношении 1:2:2:2 и двух гидроксигрупп. Также присутствие двух гидроксигрупп подтверждает ИК-спектроскопия: аналитические сигналы группировки (OH) при 3681 и 3599 см^{-1} .

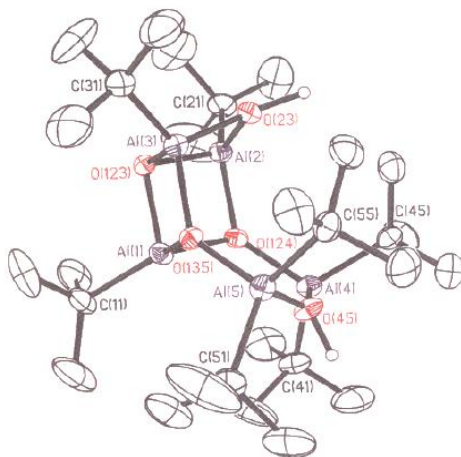


Рисунок 30. Молекулярная структура $[\text{Al}_5(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i\text{трет})_7(\text{O})_3(\text{OH})_2]$ [84]

Рентгеноструктурный анализ $[\text{Al}_5(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i\text{трет})_7(\text{O})_3(\text{OH})_2]$ показал, что соединение содержит 5 атомов алюминия (Рис. 30). Структурное ядро соединения представляет собой результат объединения шестичленного кольца Al_3O_3 , в который входят атомы Al(1), Al(4) и Al(5), с четырехчленным кольцом Al_2O_2 , состоящего из атомов Al(2) и Al(3). Однако существует две альтернативные точки зрения на структуру данного соединения [85].

Присутствует одна необычная структурная особенность соединения $[\text{Al}_5(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i\text{трет})_7(\text{O})_3(\text{OH})_2]$ – геометрия вокруг атома Al(1). В то время как другие атомы алюминия четырех-координационные (имеют тетрагональную структуру), Al(1) ближе по параметрам к тригонально-бипирамидальной. Авторами предполагается, что необычная геометрия Al(1) обусловлена стерическими затруднениями между *трет*-бутильным заместителем на Al(1) и похожими у других атомов алюминия.

1.3 Моделирование структур близких по строению соединений

В ходе исследования превращений димер-тримерных алкоксидов алюминия [79], установления влияния разных факторов, а также попыток объяснить равновесие между димер-тримерными формами, проведены компьютерные моделирования исходных структур, а именно $[\text{H}_2\text{Al}(\text{OH})]_2$ и $[\text{H}_2\text{Al}(\text{OH})]_3$. В качестве сравнения берутся результаты, полученные из исследования структуры в газовой среде [86]. Планарное расположение кислорода объясняется пространственным отталкиванием между заместителями у атомов Al и O. Отсюда при сравнении с компьютерными расчётами учитывается именно планарное расположение кислорода.

Данные по структуре и геометрии приведены в Табл. 7. Для обоих соединений рассчитанные расстояния Al–H и O–H сопоставимы с экспериментально установленными [87]. Расстояние между атомами Al–O, а также значения углов O–Al–O и Al–O–Al в димере находятся в пределах погрешности, указанной в исследованиях [88]. Данный факт позволяет предположить, что ядро Al_2O_2 относительно стабильно к воздействию стерических факторов. Похожий вывод можно сделать для алкоксида галлия и алкильных пероксидных димеров [89]. Значение угла H–Al–H находится в диапазоне $115.4\text{--}121.7^\circ$, что позволяет предположить о наличии небольшого пространственного отталкивания между алкильными заместителями алюминия.

В отличие от димера $[\text{H}_2\text{Al}(\text{OH})]_2$, рассчитанная структура для тримера $[\text{H}_2\text{Al}(\text{OH})]_3$ значительно отличается от структуры, ранее описанной для $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{OCH}_3)]_3$ [90]. Оба соединения имеют, цепочечную структуру, однако искажение в $[\text{H}_2\text{Al}(\text{OH})]_3$ выражено сильнее, чем в $[\text{H}_2\text{Al}(\text{OH})]_3$.

Таблица 7. Сравнение параметров длин связей и некоторых углов, полученных расчётом методом Хартри-Фока в базисе 3-21G* (для $[\text{H}_2\text{Al}(\text{OH})]_x$) и полученных экспериментально (для $[\text{R}_2\text{Al}(\text{OR}')_x]$).

Структура	Длина связи или угол между атомами	Расчёт длины связи, угла методом Хартри-Фока в базисе 3-21G*	Экспериментальные данные, длины связей Å, значение углов °
$[\text{H}_2\text{Al}(\text{OH})]_2$	Al–O	1.835	1.837-1.864
	Al–H	1.592	
	O–H	0.960	
	Al...Al	2.814	2.779-2.886
	O...O	2.356	
	O–Al–O	79.9	79.1-82.0
	O–Al–H	112.7	
	H–Al–H	119.6	115.4-121.7
	Al–O–Al	100.1	
	Al–O–H	129.9	
$[\text{H}_2\text{Al}(\text{OH})]_3$	Al–O	1.840	1.851
	Al–H	1.591	
	O–H	0.967	
	Al...Al	3.305	3.297
	O...O	2.797	2.900
	Al...O	3.554	
	O–Al–O	98.9	103.2
	O–Al–H	108.0	
	H–Al–H	123.1	117.3
	Al–O–Al	127.8	125.8
	Al–O–H	115.9	

Основываясь на целом ряде результатов экспериментов, предлагаются различные объяснения [91] структурных особенностей длины связи Al–O и соответствующих им углов, наблюдаемые с помощью рентгеноструктурного анализа и ЯМР. В каждом отдельном случае можно применить отдельную модель для полного или частичного объяснения полученных экспериментальных данных.

Первая модель описывает влияние стерических взаимодействий. Увеличенные углы связи Al–O–C описываются наличием стерических эффектов, вызванные объемными группами, особенно при рассмотрении

четырех координированного атома алюминия в $\text{Al}(\text{BHT})_3$. Однако близкие значения углов для соединений $\text{Al}(\text{Me})_2(\text{BHT})(\text{py})$ и $\text{AlMe}_2(\text{BHT})(2,6-(\text{CH}_3)_2(\text{py}))$ указывают на фактическое отсутствие влияния на длину связи $\text{Al}-\text{O}$. Углы связи $\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ для двух пространственно затрудненных арилокси-соединений значительно меньше, чем для рассматриваемых соединений с BHT группами. Однако надо сказать, что наличие углов $\text{M}-\text{O}-\text{C}$ не всегда должно указывать на π -взаимодействие. В добавок к этому ранее проведенный квантово-химический расчёт структур $\text{H}_2\text{Al}(\text{OH})(\text{PH}_3)$ и $\text{H}_2\text{Al}(\text{OCH}_3)(\text{PH}_3)$ показал минимальное расстояние для связи $\text{Al}-\text{O}$ и большие углы $\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ при минимальных стерических взаимодействиях.

Вторая модель описывает влияние ионных взаимодействий. Для коротких связей $\text{Al}-\text{O}$ можно использовать ионную модель образования связи частично или полностью, так как угол связи $\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ подвержен влиянию стерических факторов, сил упаковки в твердом состоянии и возможных взаимодействий атома Al с атомами водорода, принадлежащим органическим группам. Используя метод Фенске-Холла и квантово-химический расчёт [92], проведен подсчёт зарядов на атомах алюминия и кислорода в $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, а также основываясь на параметрах рентгеноструктурного анализа $\text{Al}_2(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-}i\text{трет})_6$. Оба метода указали на ионный характер связи $\text{Al}-\text{O}$, с общим зарядом на атоме кислорода равном -0,95 и -1,15 для метода Фенске-Холла и квантово-химического расчёта соответственно. Так же обнаружено, что π -перекрывание связи оказалось незначительным. Однако стоит отметить несколько моментов, которые идут в разрез с данной моделью.

Сильное различие в строении рассматриваемых соединений. Исследование с помощью газофазной фотоэлектронной спектроскопии, показало, что π -орбиталь фенильного кольца (входящая в состав группы BHT) участвует в образовании связи $\text{Al}-\text{P}$. В $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ любое π связывание, включало бы участие π^* разрыхляющих орбиталей $\text{Al}-\text{O}$, которые по энергии превосходят дативные $\text{Al}-\sigma^*$ орбитали лиганда. Кроме того, рассчитанные квантово-химическими методами относительные заряды на кислороде показали иную

зависимость в соединениях AlH_2OH , Al_2OCH_3 , $\text{AlH}_2(\text{OH})(\text{PH}_3)$, $\text{AlH}_2(\text{OCH}_3)(\text{PH}_3)$. С увеличением заряда на кислороде увеличивается длина связи. Данная зависимость противоположна той, что должна наблюдаться для ионных соединений, то есть увеличение заряда должно приводить к уменьшению длины связи между атомами (Табл. 8).

Таблица 8. Длины связей, рассчитанные методом Хартри-Фока с использованием базиса 3-21G*, в трех- и четырех координационных алкоксидах алюминия в сравнении с зарядами на кислороде.

Молекула	Длина связи Al–O, Å	Значение заряда на атоме кислорода
AlH_2OCH_3	1,649	-0,127
AlH_2OH	1,665	-0,828
$\text{AlH}_2(\text{OCH}_3)(\text{PH}_3)$	1,665	-0,854
$\text{AlH}_2(\text{OH})(\text{PH}_3)$	1,690	-1,2275

Кроме этого, ионная модель недостаточно описывает ослабление связи Al–O при переходе от алкильных заместителей к арилокси-заместителям, которые являются более насыщенными по электронной плотности.

Вторая модель описывает влияние $d\pi$ – $p\pi$ взаимодействий. Для алкоксида переходного металла характерно, что отдельные электронные пары кислорода переходят на вакантную d орбиталь в металле. В случае соединений $\text{AlR}_2(\text{BHT})$ и $\text{AlR}(\text{BHT})_2$ возможно перекрывание между двумя p_x и p_y орбиталями с вакантными $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$. Однако такое маловероятно из-за относительно высоких энергии $3d$ орбиталей атома алюминия.

Существует другое объяснение, описывающее π связывание относящееся к переносу электронной плотности кислорода с p_x и p_y орбиталей на две акцепторные орбитали $2e_x$ и $2e_y$ [74]. Благодаря этому можно объяснить короткие расстояния Al–O, наблюдаемые при рентгеноструктурном анализе, за счёт присутствия электроно-насыщенного атомов алюминия.

Проведена оптимизация структур, их квантово-химический расчёт и описание молекулярных орбиталей для соединений AlH_2OCH_3 , AlH_2OH , $\text{AlH}_2(\text{OCH}_3)(\text{PH}_3)$ и $\text{AlH}_2(\text{OH})(\text{PH}_3)$. При оптимизации структур $\text{AlH}_2(\text{OCH}_3)(\text{PH}_3)$ и $\text{AlH}_2(\text{OH})(\text{PH}_3)$ обнаружено, что длины связей Al–O

немного больше, чем для соответствующих соединений, где атом алюминия обладает координационным числом 3. В гидроксиде AlH_2OH длина связи $\text{Al}-\text{O}$ больше на 0.024, в то время как в AlH_2OCH_3 длина связи больше на 0.016. Экспериментальные данные согласуются с этими результатами. Среднее расстояние связи $\text{Al}-\text{O}$ составляет 1.686 Å [93-94] в трех координационном $\text{Al}(\text{CH}_3)(\text{BHT})_2$, в то время как в $\text{Al}(\text{BHT})_3$ средняя длина связи составляет 1.648 Å [82]. В четырех координационном соединении, средняя длина составила 1.791 Å [75].

Для структуры $\text{Al}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i\text{трет})_6$ указываются различия в длинах связей $\text{Al}-\text{O}$ внутри основного фрагмента и связей $\text{Al}-\text{O}$ с внешними функциональными группам. Проведен расчёт длин связей методом Хенске-Холла и квантово-химический расчёт с включением и без d орбиталей атома алюминия в базисе 6-31G. Получены следующие результаты:

- 1) для внешних связей $\text{Al}-\text{O}$: 1.681 Å (без учёта d орбиталей) и 1.704 Å (с учётом d орбиталей)
- 2) для связей $\text{Al}-\text{O}$ внутри основного фрагмента: 1.852 Å (без учёта d орбиталей) и 1.839 Å (с учётом d орбиталей)

1.4 Заключение по обзору литературы

На окружение атомов алюминия, иттрия или хрома влияют множество факторов. Из-за этого длины связей и углов могут сильно изменяться от одного соединения к другому. В целом факторы можно разделить на основные два типа: внешние и внутренние.

К внутренним факторам можно отнести: состав функциональных групп, их количество и функциональность (моно-, бидентатная), электроотрицательность атомов входящих в состав группы (O, S, N и другие); размеры и строение конкретного атома металла, к которому присоединяется та или иная функциональная группа; стерический фактор групп.

К внешним факторам можно отнести: возможность функциональных групп образовывать водородные связи с молекулами растворителя; способность

отдельных олигомерных соединений к образованию устойчивых димерных, тримерных и многомерных структур.

Все вышеперечисленные факторы оказывают значительное влияние на молекулярную структуру олигомерных органоэлементоксаналюмоксанов. Однако стоит отметить, что структуры олигомерных фрагментов элементоорганических керамообразующих предшественников всегда будут содержать «ядро» из соединенных между собой атомов Al–O, к которому присоединены остальные функциональные группы. Кроме этого в литературе присутствуют обсуждения различия длин связей Al–O внутри «ядра» и Al–O снаружи, то есть с функциональными группами.

Компьютерный расчёт структуры олигомерных фрагментов элементоорганических керамообразующих предшественников позволит оценить возможность приближенного строения конкретной структуры олигомерного органоэлементоксаналюмоксана, что в свою очередь позволит предположить в будущем состав и строение керамических композиций на других уровнях (микрористаллическом, наноструктурном или аморфном), которые невозможно осуществить любыми другими известными способами [2].

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества

Олигомерные хромсодержащие иттрийоксаналюмоксаны синтезировали соконденсацией хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров с ацетилацетонатом хрома.

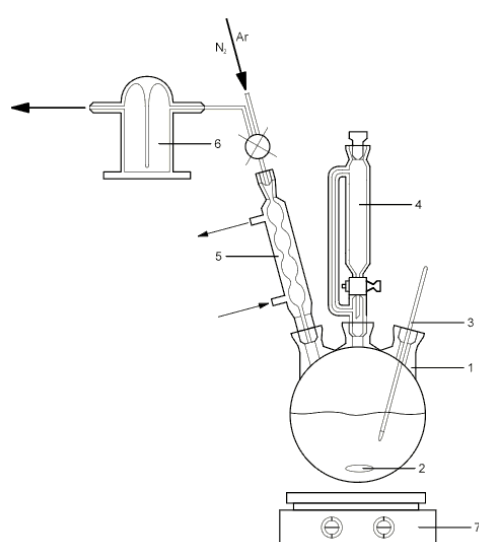
Хелатированные иттрийоксаналюмоксановые олигомеры с заданным мольным отношением Al/Y : х-ИОА-1 $Al/Y \approx 1,8$; х-ИОА-2 $Al/Y \approx 20$; х-ИОА-3.1 $Al/Y \approx 60$; х-ОИА-3.2 $Al/Y \approx 100$ были получены по разработанному в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» (ГНИИХТЭОС) способу [95-100]: соконденсацией олигомерных этилацетоацетаталкоксигидроксиалюмоксанов (органоалюмоксанов) с гидратом ацетилацетоната иттрия $[CH_3(O)CCH=C(CH_3)O]_3Y \cdot 2,5H_2O$ $\{(acac)_3Y \cdot 2,5H_2O\}$ (производства ООО "СПЕКТР ТТ").

2.1.1 Органоалюмоксановые олигомеры: синтез и физико-химические свойства олигомерных этилацетоацетаталкоксигидроксиалюмоксанов (ОА-1 и ОА-2)

Для настоящей работы органоалюмоксаны были синтезированы из диэтилалюминийэтоксидом $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ (ДЭАЭ ТУ 6-02-1227-83 ОАО "РОЗ" и из полиизобутилалюмоксана (ПИБА ТУ 38-1034-80 ОАО "РОЗ"). Способ получения органоалюмоксанов ранее был разработан в ГНИИХТЭОС [2, 3, 95-100].

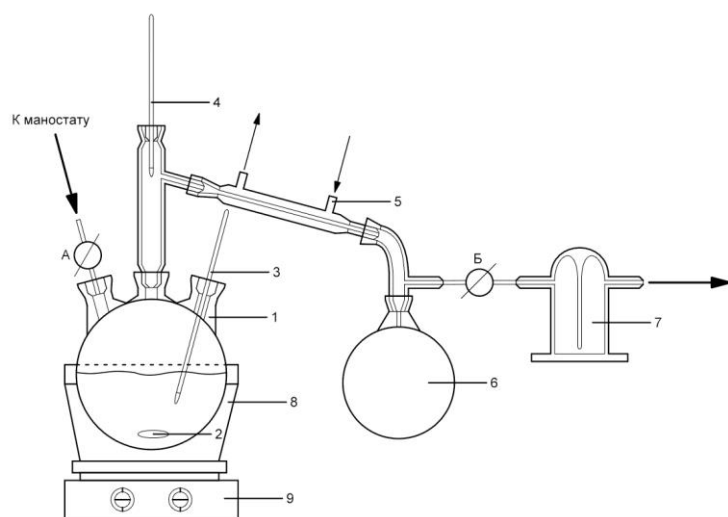
Процесс получения органоалюмоксанов (ОА) состоит из двух стадий:

- синтез при атмосферном давлении (Рис. 31);
- выделение ОА при пониженном давлении 0,2 – 0,4 кПа (Рис. 32).



- 1 – 3-х горлый реактор
- 2 – Машинная мешалка
- 3 – Термометр (0-350⁰С)
- 4 – Капельная воронка с противодавлением.
- 5 – Шариковый холодильник.
- 6 – Склянка Тищенко.

Рисунок 31. Установка по синтезу органоалюмоксанов

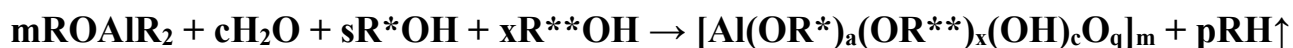


- 1 – 3-х горлый реактор
- 2 – Мешалник (магнитный якось)
- 3 – Термометр (0-3500С)
- 4 – Термометр (0-1500С)
- 5 – Прямой холодильник
- 6 – Колба-приемник
- 7 – Склянка Тищенко
- 8 – Баня
- 9 – Магнитная мешалка

Рисунок 32. Установка по выделению органоалюмоксанов

Химизм процесса заключается в последовательном гидролизе и алкоголизе алюминийорганических соединений (в частности ДЭАЭ или ПИБА) в присутствии хелатирующего агента (ацетоуксусный эфир) [103].

Общая схема синтеза органоалюмоксанов может быть представлена следующим уравнением (Схема 1):



где $m = 3 - 10$; $m:x=5:2$; $a + x + 2q + c = 3$;

$\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}-\text{O}-[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Al}-\text{O}]_k$; $n = 2$, $k = 3 - 10$;

$\text{R}^* = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}^{**} = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$.

Все работы по синтезу органоалюмоксанов проводили в среде осушенного и очищенного инертного газа (азота, аргона)

Для синтеза хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров использовали растворы органоалюмоксанов после первой стадии синтеза (Схема 1):

1. этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксановых олигомеров в этиловом спирте (30 - 35 %), полученных на основе ДЭАЭ р-ОА-1;

2. этилацетоацетатэтокси(изо-бутокси)гидроксиалюмоксановых олигомеров в толуоле (40 - 45 %), полученных на основе ПИБА р-ОА-2.

Этиловый спирт - C_2H_5OH (абс.) и толуол приобретены в ООО «Компонент-Реактив».

С целью изучения физико-химических свойств органоалюмоксанов, исследовали олигомеры, полученные после второй стадии синтеза (Схема 1).

Ранее были детально изучены физико-химические свойства подобных органоалюмоксанов, методом РФА было установлено, что они являются рентгеноаморфными олигомерами [102, 103].

Физико-химические свойства синтезированных олигомерных этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксанов и этилацетоацетатэтокси(изо-бутокси)гидроксиалюмоксанов исследовали методами ЯМР, ИК спектроскопии, СЭМ, ТГА и элементным анализом (Табл. 9).

Таблица 9. Результаты элементного и термогравиметрического анализов органоалюмоксанов

№ ОА	Органоалюмоксан	Химический состав Найдено, масс %				Зола, масс %	С масс % (ТГА) 1100 °С
		С	Н	Al	ОН	Al ₂ O ₃	
ОА-1	Этилацетоацетатэтокси- гидроксиалюмоксан	38.08	6.78	17.56	6.20	33.17	36,56
ОА-2	Этилацетоацетатэтокси- бутоксигидроксиалюмоксан	41,06	7,31	18,60	1,6	35.15	36,19

В спектрах ЯМР ^1H органоалюмоксанов наблюдаются сигналы метильных протонов этокси- групп 0,6...1,5 м. д., метильных протонов ацетокси- групп 1,7...2,0 м.д., метиленовых протонов этокси- групп 3,2...4,5 м.д., метиновых протонов ($\text{CH}=\text{}$) групп 4,8...5,1 м. д. (Рис. 33а).

Спектры ЯМР ^{13}C этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана содержат сигналы: метильных углеродов этокси- групп 14...20 м. д., метильных углеродов ацетокси- групп 24...26 м. д., метиленовых углеродов этокси- групп 55...60 м. д., карбоксильных углеродов 172...175 м. д. и карбонильных углеродов 184...189 м. д. (Рис. 33б).

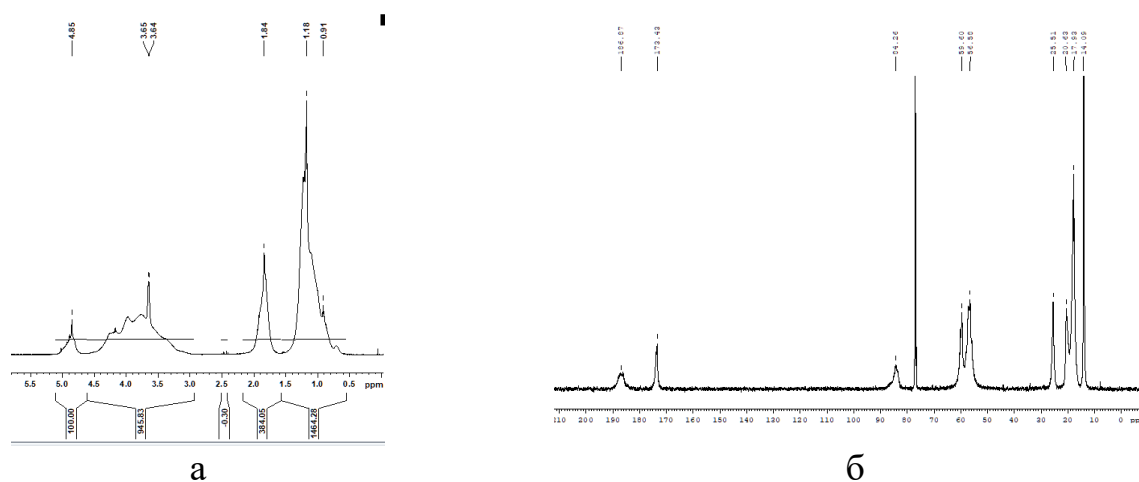


Рисунок 33. Спектр ЯМР ^1H (б) и ^{13}C (а) органоалюмоксанов

В спектрах ЯМР ^{27}Al концентрированных (Рис. 33а) и разбавленных (Рис. 33б) растворов органоалюмоксанов зарегистрированы три типа сигналов: 55.0...80.0 м. д. (4-координационный), 30.0...45.0 (5-координационный), 0.0...10 м. д. (6-координационный) (Рис. 34а, 34б).

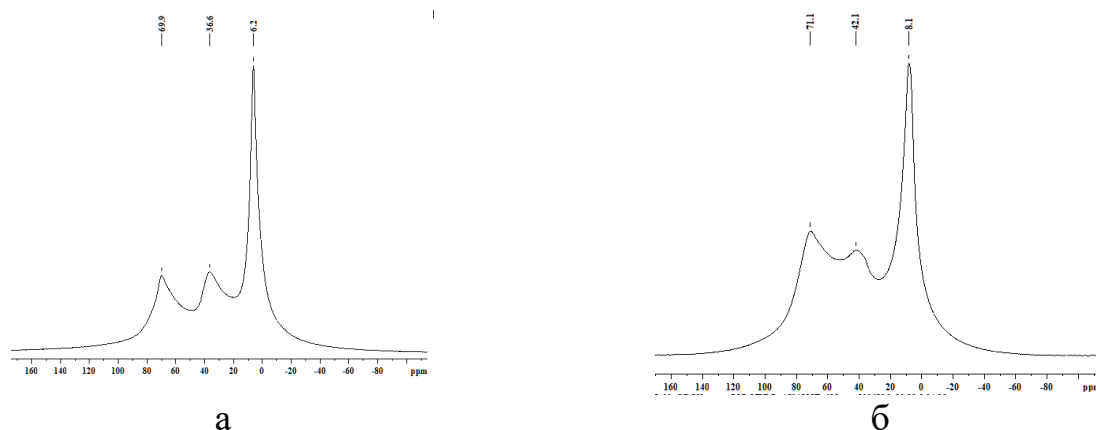


Рисунок 34. Спектр ЯМР ^{27}Al органоалюмоксанов, а – концентрированный, б - разбавленный.

В спектрах ЯМР ^{17}O органоалюмоксанов (Рис. 35) наблюдаются два основных сигнала при 30...50 и 70...100 м. д., которые, вероятно, соответствуют атомам кислорода, находящимся в трех- и двух-координационном состоянии.

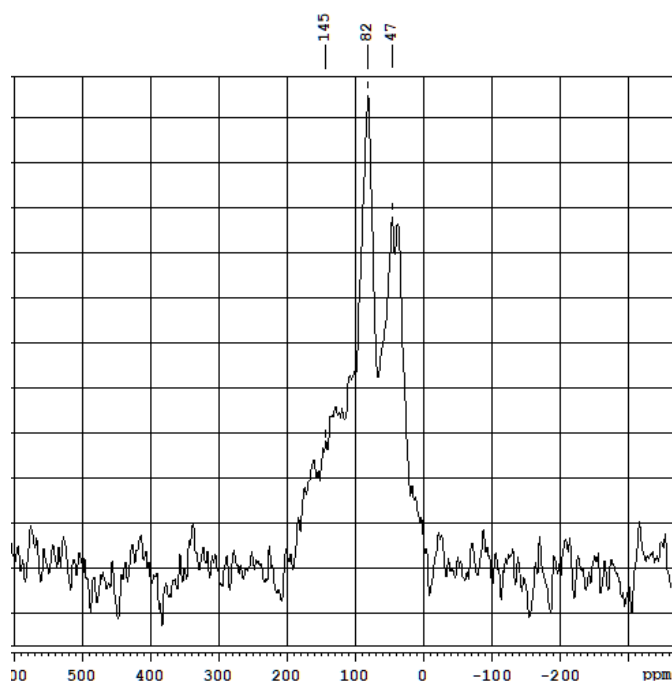
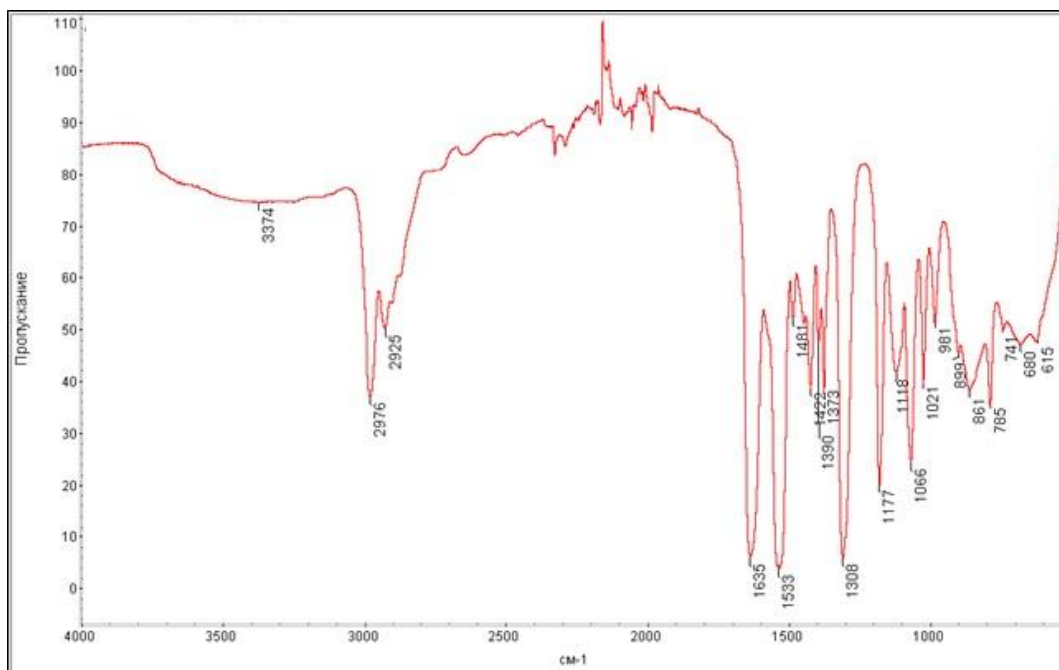


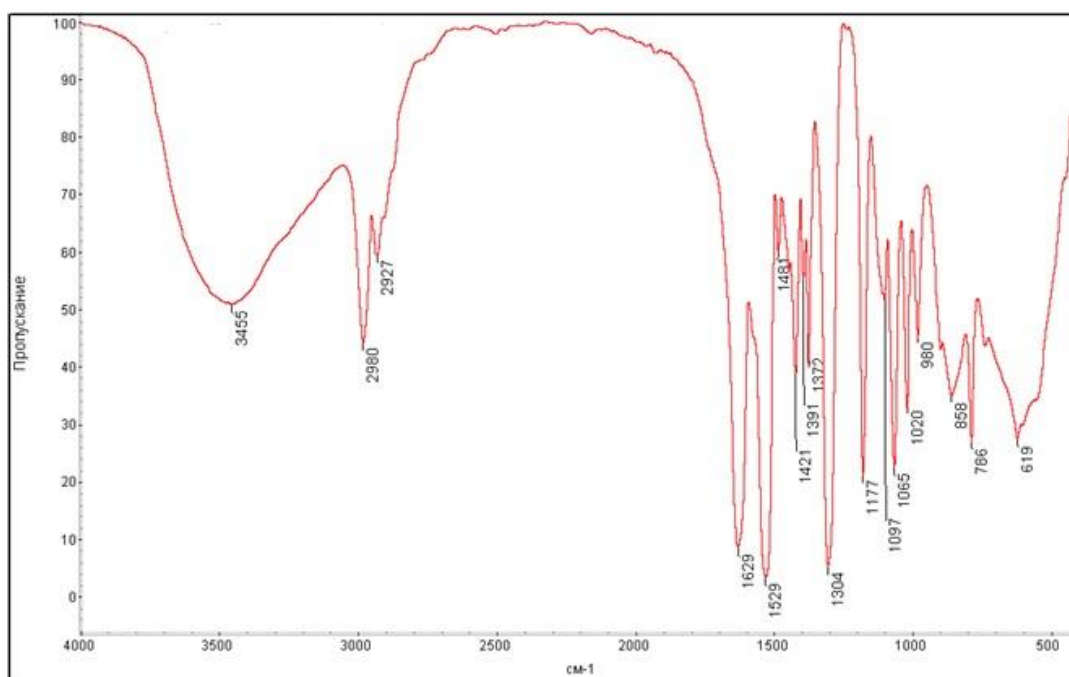
Рисунок 35. Спектр ЯМР ^{17}O органоалюмоксанов

В ИК спектрах органоалюмоксанов (НПВО алмаз) наблюдаются полосы поглощения в области (см^{-1}): 615, 660 $\nu(\text{Al}-\text{O}_6)$, 861 $\nu(\text{Al}-\text{O}-\text{Al})$, 981 $\nu(\text{Al}-\text{O}_4)$, 1021, 1066 $\nu(\text{Al}-\text{O}-\text{C})$, 785, 1118, 1177, 1308, 1372, 1390, 1422 $\delta\{\text{CH}, \text{C}(\text{CH}_3)\}$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1533 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1635 ($\text{C}=\text{O}$, связанная координационной связью с атомом Al), 2925, 2976 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 3374 $\nu(-\text{OH})$ (Рис. 36а).

В ИК спектрах органоалюмоксанов (с KBr) наблюдаются полосы поглощения в области (см^{-1}): 619 $\nu(\text{O}_6)$, 858 $\nu(\text{Al}-\text{O}-\text{Al})$, 980 $\nu(\text{Al}-\text{O}_4)$, 1020, 1065 $\nu(\text{Al}-\text{O}-\text{C})$, 786, 1095, 1177, 1304, 1372, 1391, 1421 $\delta\{\text{CH}, \text{C}(\text{CH}_3)\}$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1514 ($\text{C}=\text{C}$), 1605 ($\text{C}=\text{O}$, связанная координационной связью с атомом Al), 2932, 2982 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 3455 $\nu(\text{OH})$ (Рис. 36б).



а



б

Рисунок 36. ИК спектр органоалюмоксанов: а - НПВО-алмаз; б - с KBr

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследовали морфологию поверхности и элементный состав органоалюмоксанов (Рис. 37).

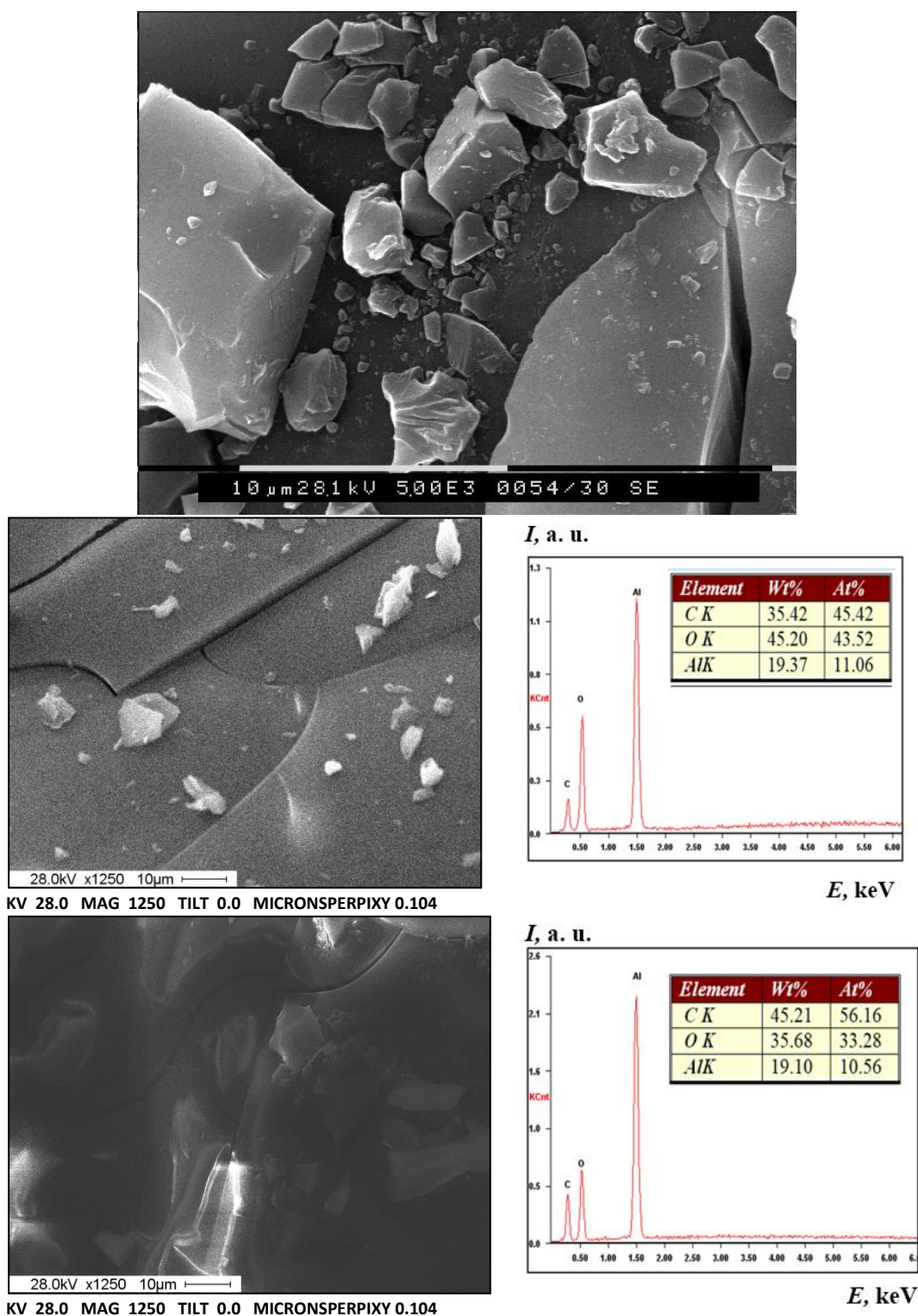


Рисунок 37. СЭМ-изображение и результаты рентгеновского элементного микроанализа органоалюмоксанов

Необходимо учитывать, что рентгеновский элементной микроанализ не позволяет определять водород, поэтому значения по содержанию Al завышены по сравнению с элементным анализом, приведенным в Таблице 7.

Типичная термограмма для органоалюмоксанов представлена на Рис. 38. Кривая ТГА показывает, что при нагревании выше 65 °С олигомер теряет массу. Основная потеря массы (удаление органической составляющей) происходит в интервале температур 200–500 °С, при этом на кривой наблюдаются два экзотермических пика, а керамический остаток составляет около 38 масс %. Дальнейшее повышение температуры приводит к удалению остаточных гидроксильных групп в виде паров H₂O и керамический остаток при 1100 °С составляет 36,56 масс %.

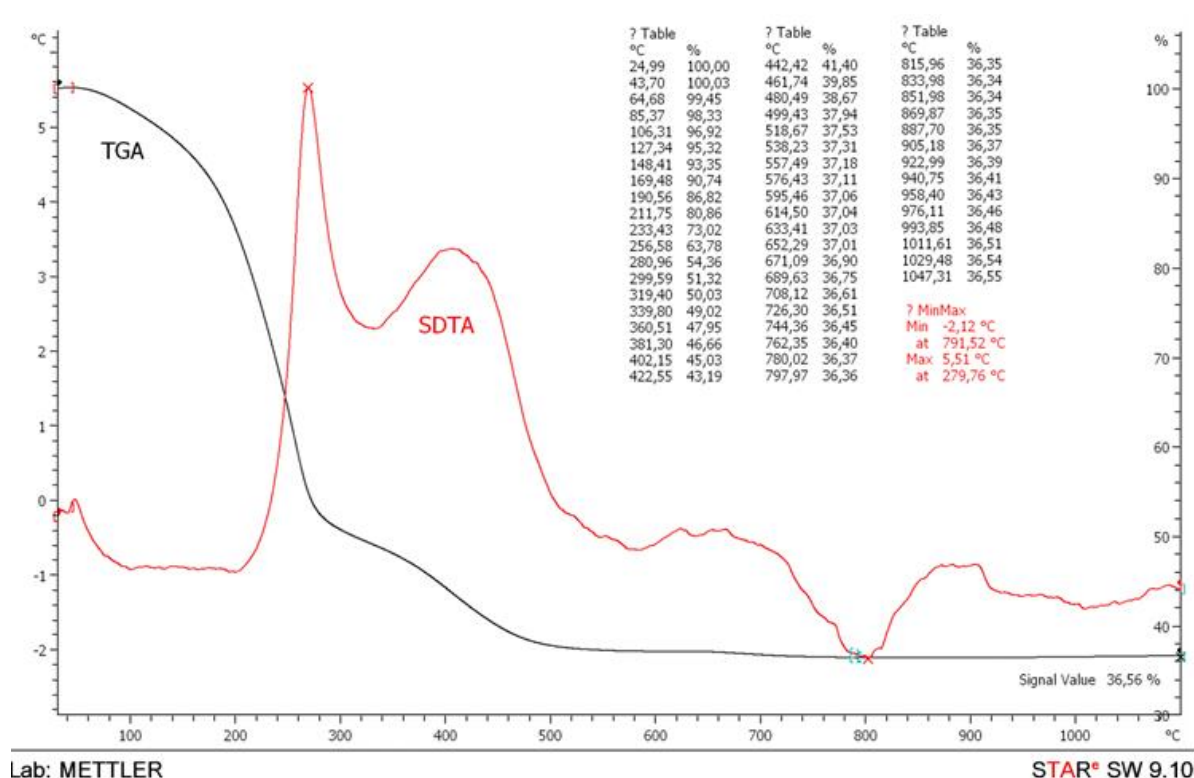


Рисунок 38. Термограмма органоалюмоксанов

Ранее аналогичные хелатированные алкоксигидроксиалюмоксановые олигомеры были синтезированы и детально исследованы Г. И. Щербаковой [103], рассчитаны их возможные эмпирические формулы и предложена вероятная структура основных олигомерных фрагментов хелатированных алкоксиалюмоксанов [2, 3, 102, 103]. С учетом вероятной структуры и данных элементного анализа (Табл. 9) рассчитаны основные эмпирические формулы, используемых в данной работе этилацетоацетаталкоксигидроксиалюмоксанов (Табл. 10).

Таблица 10. Эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов этилацетоацетаталкоксигидроксиалюмоксанов (ОА-1 и ОА-2)

Эмпирическая формула		Количество RO–	AY/ Al моль	M _n	Химический состав этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксанов, Вычислено, масс %				
					C	H	Al	OH	Al ₂ O ₃
а	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	4 C ₂ H ₅ O	0.5	612	39.22	6.54	17.64	5.56	33.33
б	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	5 C ₂ H ₅ O	0.4	700	37.71	6.43	19.29	4.86	36.44
б*	C ₂₆ H ₅₃ O ₁₆ Al ₅	7 C ₂ H ₅ O	0.4	756	41.30	7.01	17.86	-	33.74
в	C ₂₂ H ₄₃ O ₁₅ Al ₅	5 C ₂ H ₅ O	0.4	682	38.71	6.30	19.79	-	37.30
в*	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅	4(C ₂ H ₅ O) + (C ₄ H ₉ – <i>изо</i>)	0.4	710	40.56	6.62	19.01	-	35,91

На Рис. 39 представлены вероятные структуры основных олигомерных фрагментов органоалюмоксанов 1а, 1б и 1в [2, 3, 102, 103] (Табл. 9 и Табл. 10).

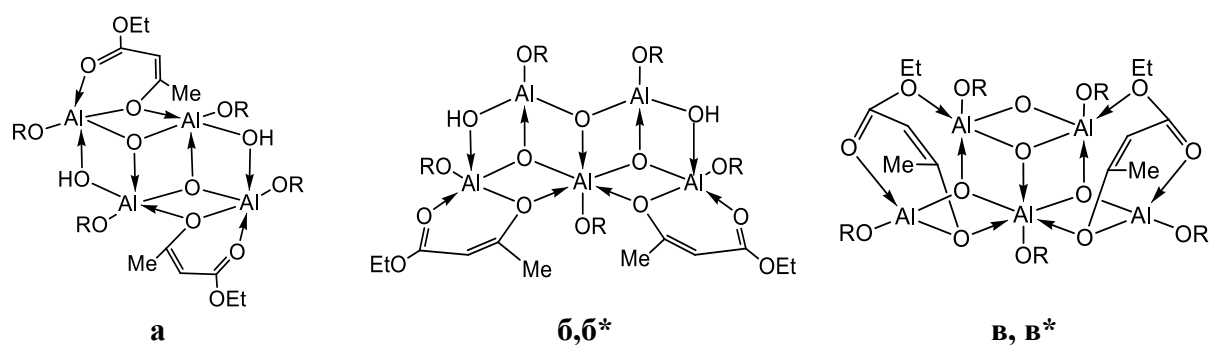


Рисунок 39. Вероятные структуры основных олигомерных фрагментов органоалюмоксанов 39а, 39б,б* и 39в,в* (Табл. 10)

Таблица 11. Состав основных олигомерных фрагментов 39а, 39б и 39в органоалюмоксанов (ОА-1 и ОА-2).

Рис.	C ₂ H ₅ O	C ₄ H ₉ – <i>изо</i>	АУ	ОН	О	
39а	4	0	2	2	2	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄
39б	5	0	2	2	3	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅
39б*	7	0	2	0	3	C ₂₆ H ₅₃ O ₁₆ Al ₅
39в	5	0	2	0	4	C ₂₂ H ₄₃ O ₁₅ Al ₅
39в*	4	1	2	0	4	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅

2.1.2 Ацетилацетонат иттрий гидрат

Ацетилацетонат иттрий гидрат [CH₃(O)CCH=C(CH₃)O]₃Y·2,5H₂O {(асас)₃Y·2,5H₂O}, производства ООО "СПЕКТР ТТ" использовали для получения хелатированных иттрийоксаналюмоксанов (х-ИОА).

(асас)₃Y·2,5H₂O исследовали методами: спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁷O, ⁸⁹Y (растворов в дейтерохлороформе (CDCl₃); ИК, ТГА, СЭМ и элементного анализа.

В спектрах ЯМР ¹H (Рис. 40) наблюдаются сигналы протонов следующих групп: метильных CH₃CO групп при: 1,2 – 2,2 м. д.; метиновых CH= групп при 5,1 – 5,5 м. д., кроме того, присутствуют неидентифицированные примеси.

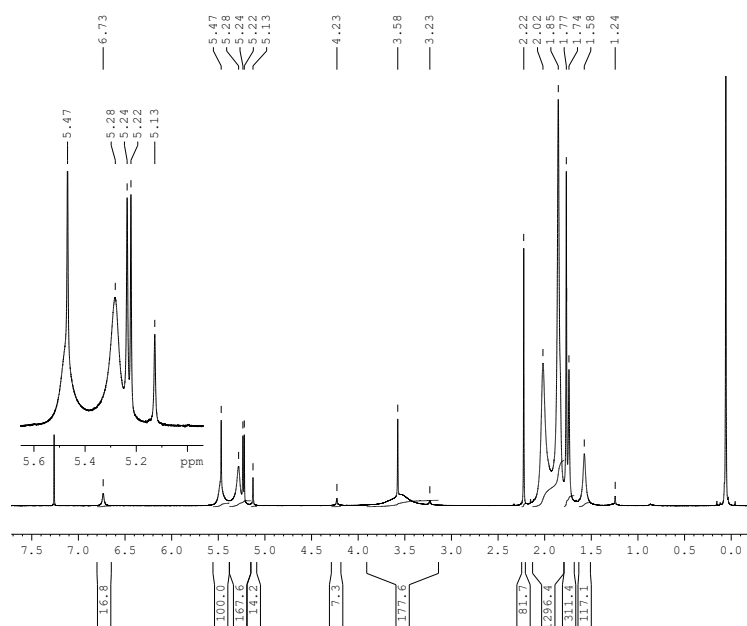


Рисунок 40. Спектр ЯМР ¹H [CH₃(O)CCH=C(CH₃)O]₃Y·2,5H₂O

В спектрах ЯМР ^{13}C (Рис. 41) наблюдаются сигналы углерода: метильных CH_3CO групп при 24–30 м. д.; метиновых $\text{CH}=\text{C}$ групп при 100 –104 м. д.; карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ при 189 –191 м. д. и $\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O} \sim 201$ м. д.

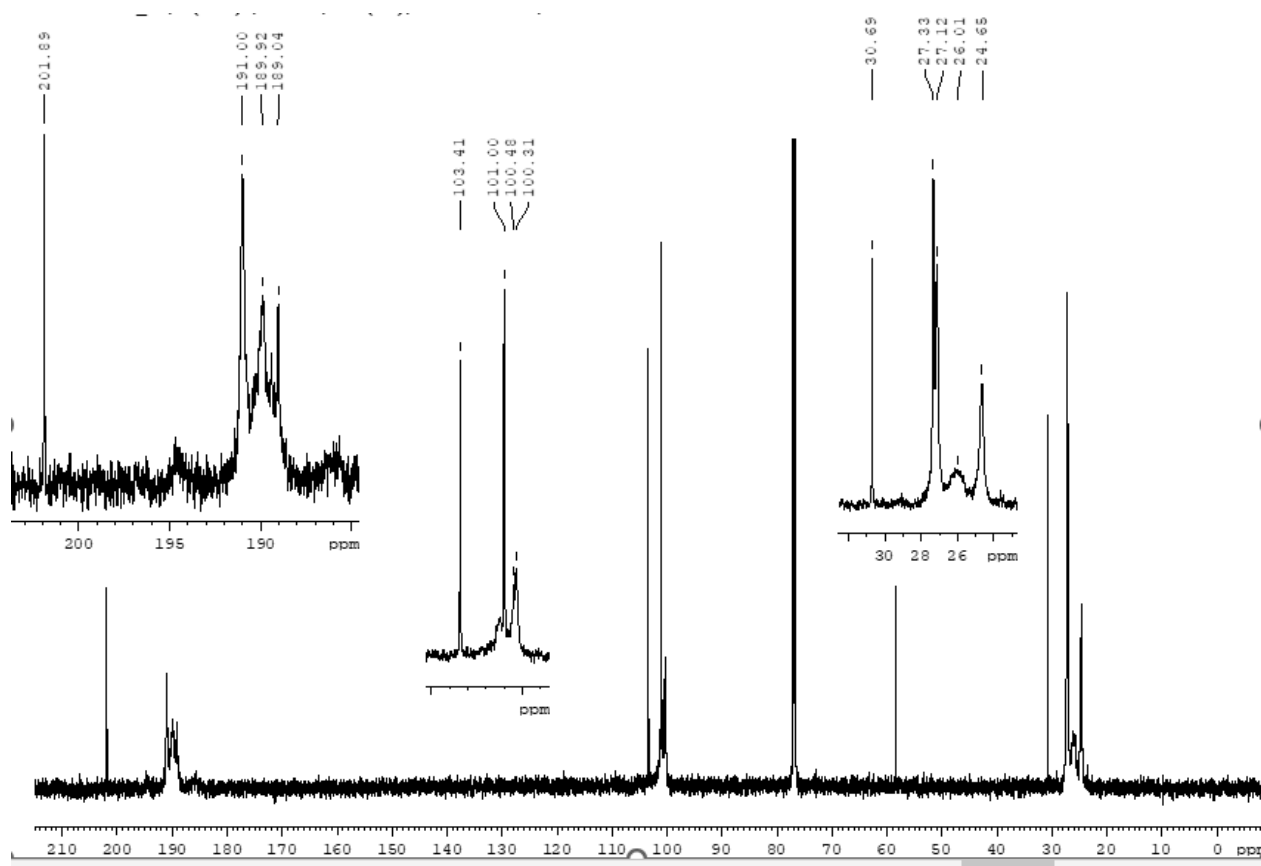


Рисунок 41. Спектр ЯМР ^{13}C $[\text{CH}_3(\text{O})\text{CCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{Y} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

На Рис. 42 приведены спектры ЯМР ^{17}O (Рис. 42а) и ^{89}Y (Рис. 42б) в CDCl_3

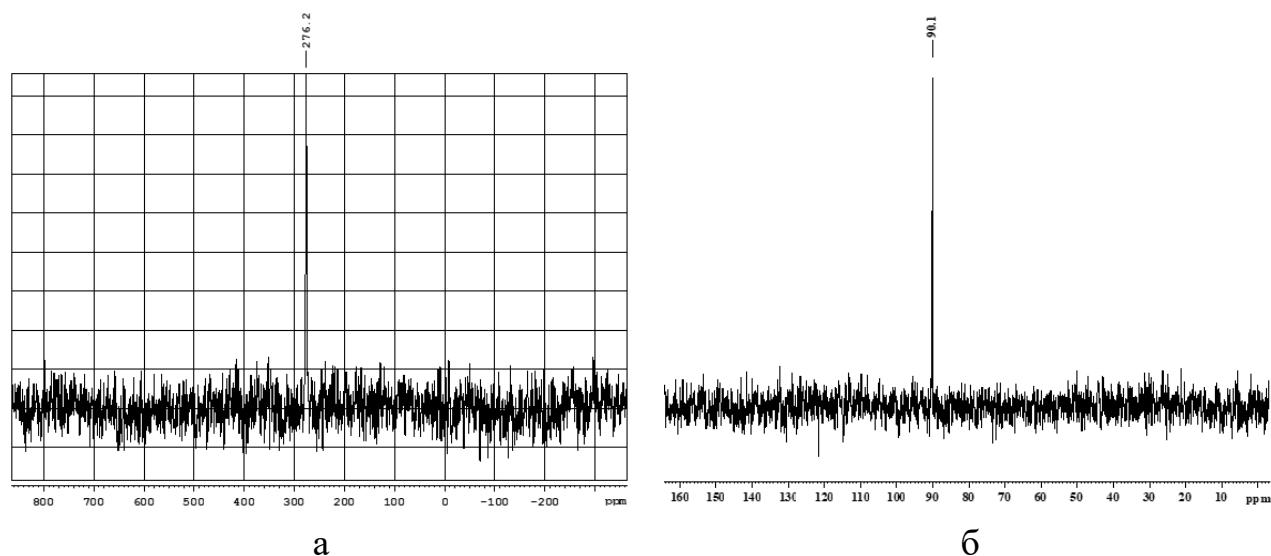
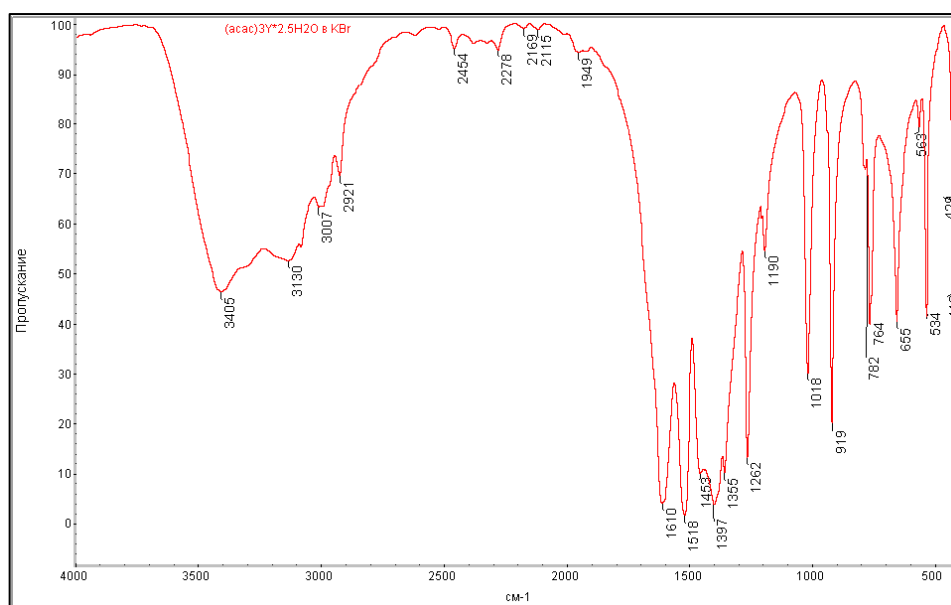


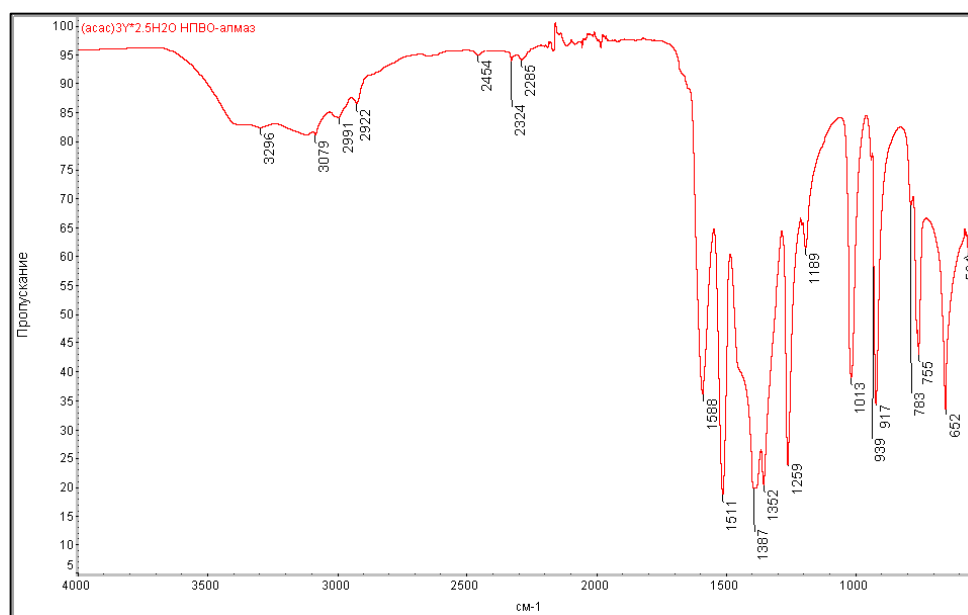
Рисунок 42. Спектры ЯМР $[\text{CH}_3(\text{O})\text{CCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{Y} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$: а- ^{17}O ; б- ^{89}Y

В ИК спектрах $[\text{CH}_3(\text{O})\text{CCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{Y}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в KBr наблюдаются полосы поглощения в области: $412, 429\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{O}-\text{Y}-\text{O})$, $534, 656\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{Y}-\text{O})$, $762, 921, 1019, 1100, 1263, 1355, 1398, 1454\text{ см}^{-1}$ $\delta\{\text{CH}, \text{C}(\text{CH}_3)\}$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1518 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1610 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), $2921, 3007\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{CH})$, 3130 см^{-1} $\nu(\text{OH}$ связанная водородной связью); $3370, 3405\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{OH}$ свободная) от кристаллогидратной воды и влаги из KBr (Рис. 43а).

В ИК (НПВО) полосы поглощения несколько смещаются и уменьшается интенсивность полосы поглощения кристаллогидратной воды (Рис. 43б).



а



б

Рисунок 43. ИК спектры $(\text{асас})_3\text{Y}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$: а - с KBr, б - НПВО-алмаз

Термограмма $(\text{асас})_3\text{Y}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ представлена на Рис. 44. Кривая ТГА показывает, что при температуре 70-130 °С происходит удаление кристаллогидратной H_2O 10,4 % (по теории 10,44 масс %). Основная потеря массы (удаление органической составляющей) происходит в интервале температур 200–500 °С, при этом на кривой наблюдаются экзотермические пики (максимальный при 467 °С), при этом керамический остаток составляет ≈ 37 масс %. Дальнейшее повышение температуры до 1100 °С приводит к удалению остаточных органических и гидроксильных групп и керамический остаток при 1100 °С составляет 28,05 масс % (по теории 26,22 масс %).

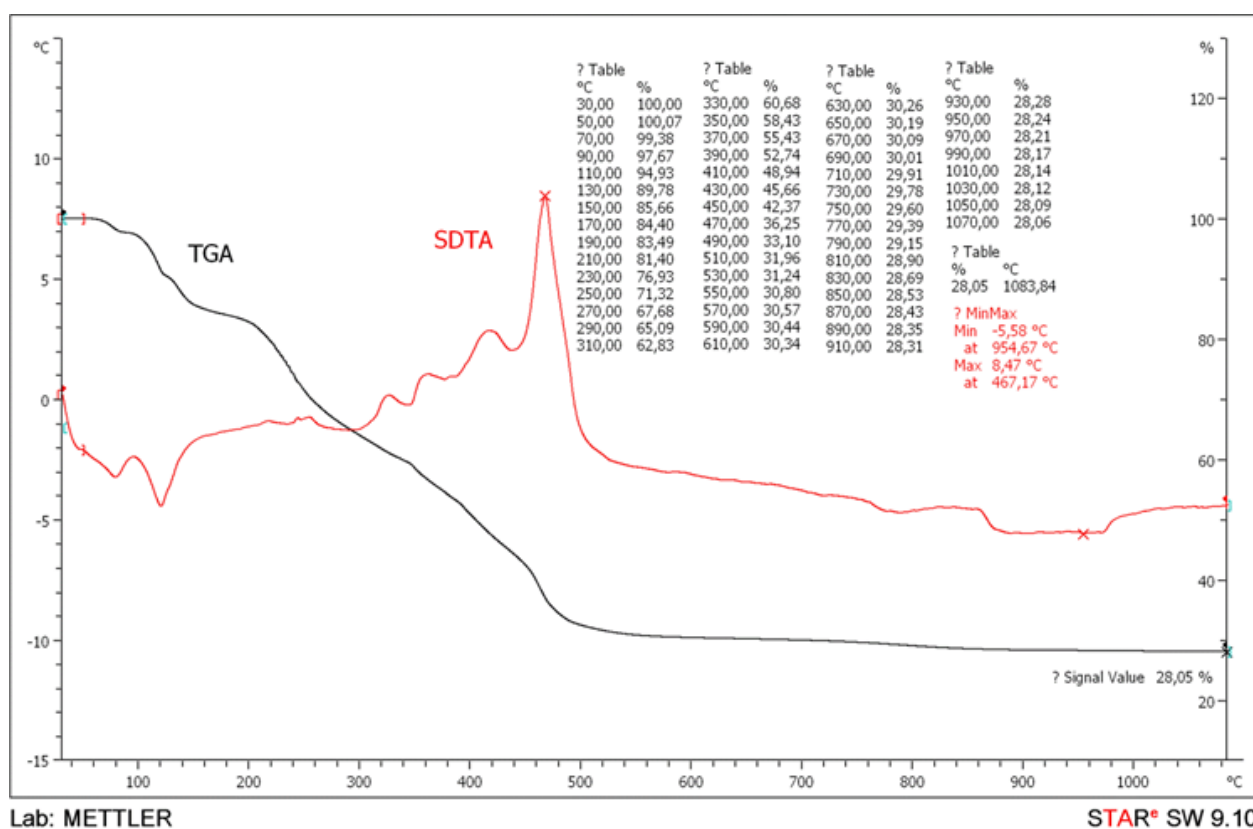


Рисунок 44. Термограмма $(\text{асас})_3\text{Y}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

По данным элементного анализа для $(\text{асас})_3\text{Y}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (ООО "СПЕКТР ТТ") найдено, масс %: С 42,07; Н 5,42; Y 18,9. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Y}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ масс %: С 41,76; Н 6,03; Y 20,65

Методом СЭМ исследовали морфологию поверхности и элементный состав $(\text{асас})_3\text{Y}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 45).

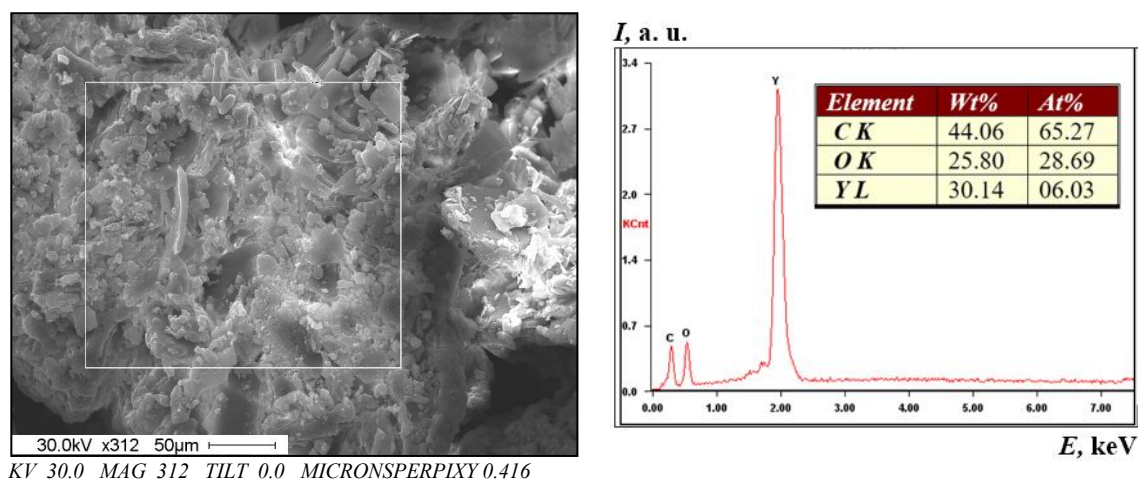
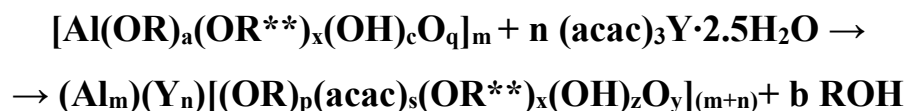


Рисунок 45. СЭМ-изображение, результаты рентгеновского элементного микроанализа $(\text{acac})_3\text{Y} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

2.1.3 Синтез хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров

Способы синтеза хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров описаны в работах [2, 3, 95-100]

Синтез хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров проводят по способу [97, 98] и Схеме 2 [3]:



где $n = 0.012-3.33$; $m = 3-5$;

$a + x + c + 2q = 3$; $p + s + x + z + 2y = 3$

$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9\text{-изо}$;

$\text{R}^{**} = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$.

Процесс получения хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров (х-ИОА) состоит из двух основных стадий:

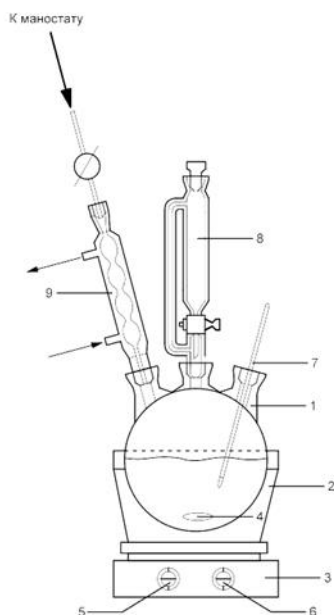
1 стадия - синтез х-ИОА при атмосферном давлении - соконденсация этилацетоацетаталкоксигидроксиалюмоксана (р-ОА-1 в этиловом спирте или р-ОА-2 в толуоле) с $(\text{acac})_3\text{Y} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 46);

2 стадия - выделение х-ИОА при атмосферном и пониженном давлении 0,2 – 0,4 кПа (Рис. 47).

Обе стадии проводили в трехгорлых стеклянных реакторах объемом от 250 до 1000 мл, предварительно вакуумированных и заполненных инертным газом (N_2 или Ar) (Рис. 45). В реактор (1), погруженный в емкость (баню 2) с ПМС, помещали мешальник (4), перемешивание и нагрев осуществляли с помощью магнитной мешалки (3), оснащенной нагревательным элементом. Реактор (1) оснащали термометром (7), обратным холодильником (9) и капельной воронкой (8). К реактору осуществлялся подвод инертного газа через маностат и кран А. Перед началом синтеза прибор проверяли на герметичность и продували инертным газом. Все операции проводили в атмосфере сухого азота или аргона (содержание O_2 и $H_2O < 0,005$ масс %).

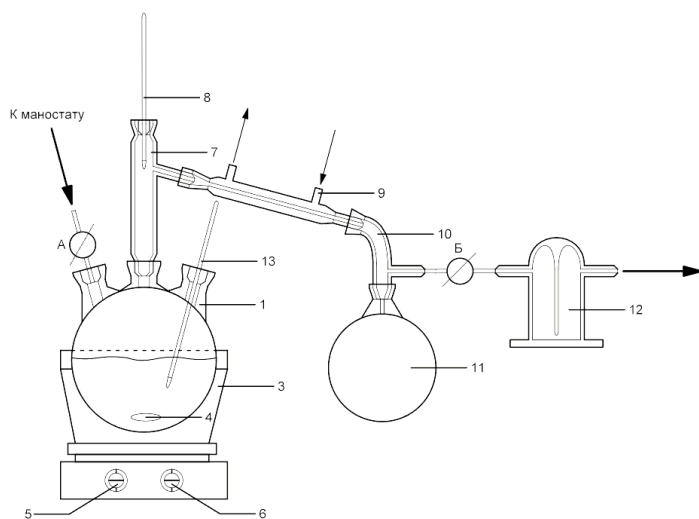
1 стадия. В реактор (Рис. 45), загружали раствор органоалюмоксана (р-ОА-1 в этиловом спирте или р-ОА-2 в толуоле). Устанавливали реактор (1) на магнитную мешалку (3), погружая в емкость с ПМС–100 (2), внутрь реактора помещали мешальник (4) и нагревали раствор органоалюмоксана до 40-50 °С (скорость перемешивания и нагрев регулируют регуляторами (5, 6). За температурой в реакторе (1) следили по термометру (7).

1(а). В капельную воронку (8) заливали предварительно приготовленный раствор $(асас)_3Y \cdot 2,5H_2O$ в ацетоуксусном эфире, и при температуре 40-50 °С прикапывали к реакционной массе **1(б)** либо через химическую воронку, вставленную в охлаждаемую насадку с подводом инертного газа добавляли расчетное количество порошка $(асас)_3Y \cdot 2,5H_2O$. Строго следя за температурным режимом (7), температура в реакционной смеси должна быть не выше 70 °С для р-ОА-1 и не выше 100 °С для р-ОА-2. При увеличении или уменьшении температуры требуется уменьшить или увеличить скорость подачи $(асас)_3Y \cdot 2,5H_2O$; по окончании реакционную массу при 70 °С (или 100 °С) перемешивают в течение 1-3 часов. Затем, в токе инертного газа, охлаждают реакционную массу до 30 - 35 °С и отсоединяют капельную воронку, заменяя ее на охлаждаемую насадку с подводом инертного газа.



1. 3-х горлый реактор (0,25-1 л).
 2. Емкость с ПМС.
 3. Мешалка магнитная ($n=110-120$ об/мин.).
 4. Мешальник.
 - 5,6. Регуляторы температуры и скорости.
 7. Термометр ($0-250^{\circ}\text{C}$).
 8. Капельная воронка с противодавлением.
 9. Шариковый холодильник (подсоединен к маностату).
- А Кран, соединение с маностатом (регулирует подачу газа)

Рисунок 46. Первая стадия. Синтез хелатированных иттрийоксаналюмоксанов



1. 3-х горлый реактор (0,25-1 л).
 2. Мешалка магнитная ($n=110-120$ об/мин.).
 3. Емкость с ПМС.
 4. Мешальник.
 - 5,6. Регуляторы температуры и скорости.
 7. Насадка Вюрца.
 8. 13. Термометр ($0-2500^{\circ}\text{C}$).
 9. Холодильник Либиха.
 10. Аллонж.
 11. Колба-приемник.
 12. Склянка Тищенко
- А Кран, соединение с маностатом (регулирует подачу газа)

Рисунок 47. Вторая стадия. Установка для выделения х-ИОА при атмосферном и пониженном давлении $0,2 - 0,4$ кПа

На реакторе (1) с реакционной массой заменяется обратный холодильник (Рис. 46 – 9) на систему: насадка Вюрца (Рис. 47 – 7) с термометром (8) и холодильником Либиха (9). Прямой холодильник через аллонж (10) соединяется с колбой приемником (11). Далее устанавливается вакуумный кран

"В" и склянка Тищенко (12). После этого, при атмосферном давлении и температуре 100–150 °С в бане (3), отгоняется растворитель (этиловый спирт или толуол) и побочные продукты (этиловый и изобутиловый спирты). Заменяется приемник с отгоном (11) на пустой приемник, который через систему азотных ловушек соединяют с вакуум-насосом (вместо склянки Тищенко (12), затем при остаточном давлении 0,2–0,4 кПа и температуре до 150°С в течение 1–3 часов проводится сушка целевого продукта. За изменениями температуры реакционной массы следят по термометру (13). После охлаждения до комнатной температуры гасят вакуум (отключают вакуумный насос и плавно подают азот через маностат и кран "А") и отбирают пробы х-ИОА для физико-химических исследований: ЯМР, ИК, ТГА, СЭМ, элементный анализ, для волокнообразующих х-ИОА проводят определение технологических температур: температуры размягчения - T_1 , волокнообразования - T_2 и каплепадения (расплава) или затвердевания - T_3 [98].

2.1.4 Физико-химические свойства хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров

Физико-химические свойства х-ИОА с заданным мольным отношением Al/Y : х-ИОА-1 $Al/Y \approx 1,8$; х-ИОА-2 $Al/Y \approx 20$; х-ИОА-3.1 $Al/Y \approx 60$; х-ОИА-3.2 $Al/Y \approx 100$ исследовали методами ЯМР 1H , ^{13}C , ^{27}Al , ^{17}O , ИК, СЭМ, ТГА элементного анализа.

Исходные х-ИОА, полученные на основе аморфных олигомерных этилацетоацетаталкоксигидроксиалюмоксанов (р-ОА-1 в этиловом спирте или р-ОА-2 в толуоле) представляли собой растворимые в органических растворителях (спиртовых и ароматических), плавкие (Рис. 48), хрупкие стеклообразные олигомеры, в зависимости от мольного отношения Al/Y от желтого до красно-коричневого цвета [96, 97].



Рисунок 48. Плавление х-ИОА

Все х-ИОА являются рентгеноаморфными олигомерами, даже после пиролиза при 700 °С (удаление органической составляющей).

На Рис. 49 приведены результаты РФА для х-ИОА-1 (Рис. 49а) и х-ИОА-1-700 (Рис. 49б) с $Al/Y \approx 1.8$, так как именно этот олигомер содержит максимальное количество иттриоксаналюмоксановых фрагментов

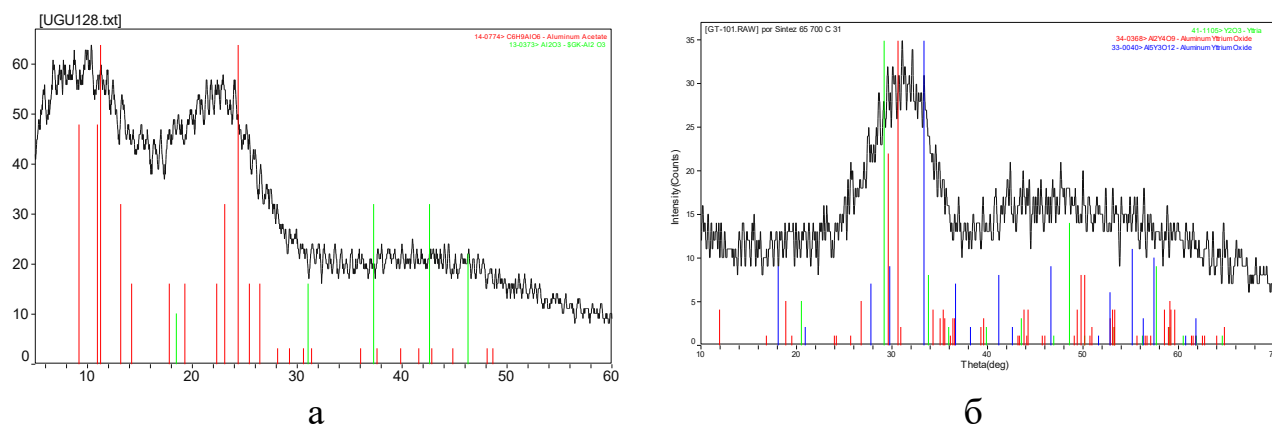


Рисунок 49. Дифрактограммы: а – х-ИОА-1; б – х-ИОА-1-700

В Табл. 12 представлены: элементный анализ, ТГА и эмпирические формулы олигомерных фрагментов, из которых состоят **х-ИОА-1** с $Al/Y \approx 1.8$ вероятная структура представлена на Рис. 50, ИК спектр - на Рис. 51, ЯМР - на Рис. 52-54 – предшественников алюмоиттриевой керамики гранатового состава $Y_3Al_5O_{12}$.

Таблица 12. Элементный анализ, ТГА и эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов х-ИОА-1 Al/Y $\approx$ 1,8

№	Содержание, масс %	Химический состав. масс %					С масс % (ТГА)	
		С	Н	Al	Y	ОН	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	
1-с		Иттрийоксаналюмоксан с Al/Y ≈ 1.8 в спирте						
			39.82	5.25	9.66	17.58	1.29	40.87
Рис.	%	Вычисленные эмпирические формулы						
39а	5	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.64	-	5.56	33.33
50	95	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	38.06	4.59	9.11	18.02	1.15	40.09
	100	Усредненное значение	38.12	4.69	9.54	17.12	1.37	39.75
1-г		Иттрийоксаналюмоксан с Al/Y ≈ 1.8 в толуоле						
			40.35	5.20	9.04	16.98	1.18	39.41
Рис.	%	Вычисленные эмпирические формулы						
39в*	5	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅	40.56	6.62	19.01	-	-	35.91
50	95	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	38.06	4.59	9.11	18.02	1.15	40.09
	100	Усредненное значение	38.19	4.69	9.61	17.12	1.09	39.88

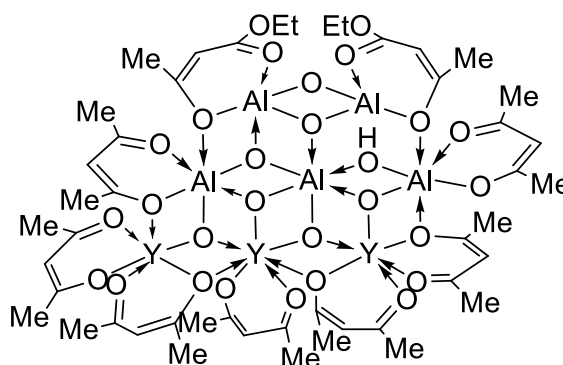


Рисунок 50. Иттрий-содержащий олигомерный фрагмент C₄₇H₆₈O₂₈Al₅Y₃

В ИК спектре х-ИОА-1 Al/Y $\approx$ 1,8 (НПВО алмаз) наблюдаются полосы поглощения в области (см⁻¹): 422 ν (O–Y–O), 502, ν (Y–O), 596, 659, ν (Y–O–Al), 624 ν (Al–O₆), 741 (Al–O–Al_{мост}), 938, 979 (Al–O₄), 785, 1002, 1020, 1063, 1095, 1176, 1263, 1303, 1399, 1422 (деформационные колебания СН и С(СН₃) и валентные С–О), 1526 (С=С), 1603 (С=О, связанная координационной связью с атомом Al или Y), 1732 (С=О свободная), 2933, 2978 ν (С–Н) (Рис. 51).

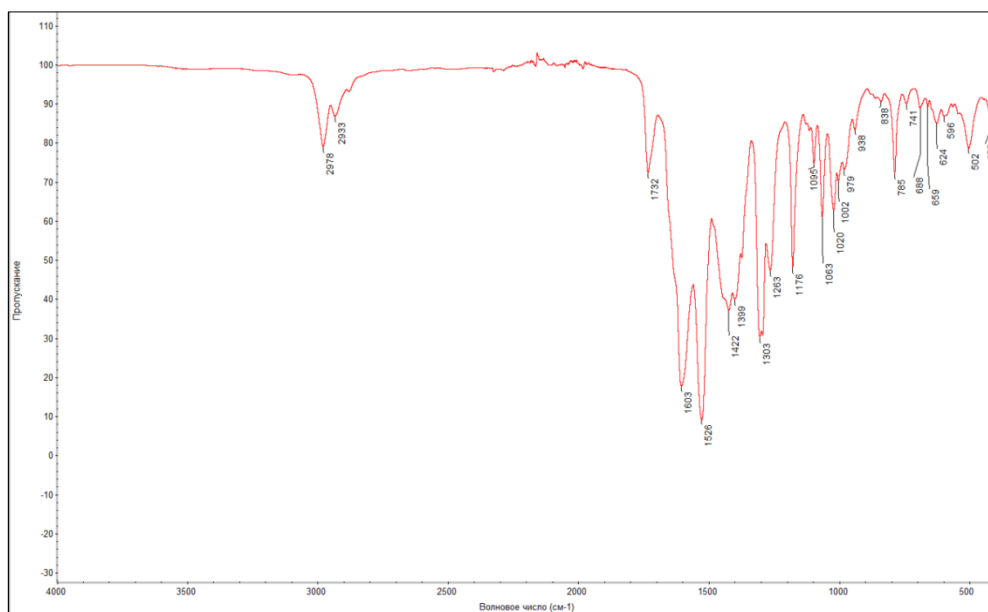


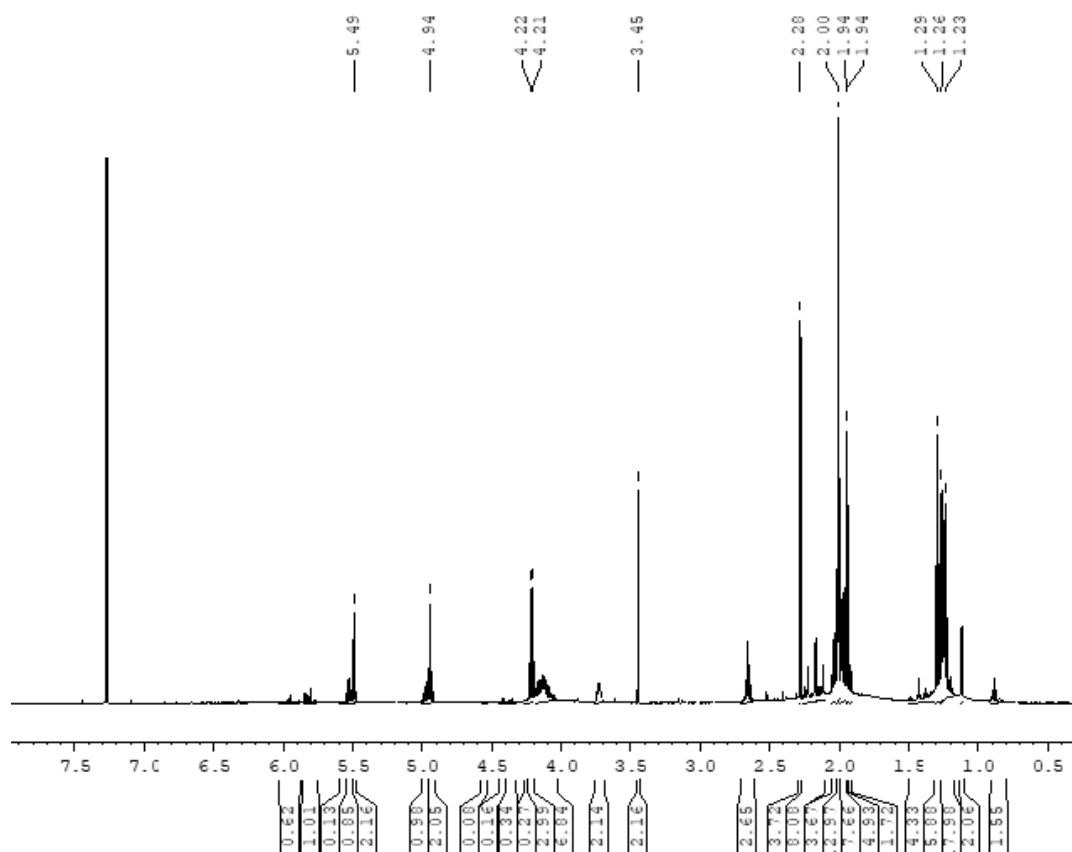
Рисунок 51. ИК спектр х-ИОА-1 с $Al/Y \approx 1,8$ (НПВО алмаз)

Спектры ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{27}Al х-ИОА-1 с $Al/Y \approx 1,8$ (в растворе $CDCl_3$) представлены на Рис. 52-54.

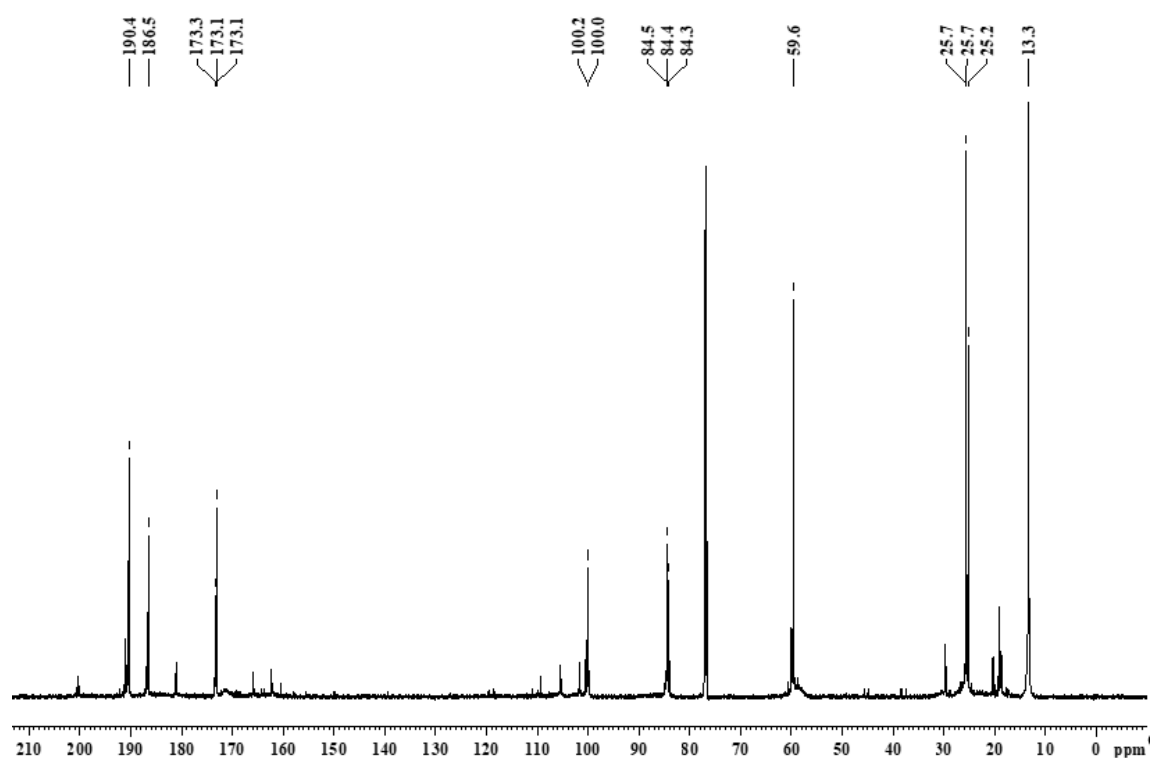
В спектрах ЯМР 1H наблюдаются широкие сигналы (характерные для олигомеров) протонов следующих групп (Рис. 52а): метильных (CH_3CO ; CH_3) групп при: 1,2 – 2,3 м. д.; метиленовых (CH_2O) групп при: 3,4 – 4,5 м. д.; метиновых $CH=$ групп при 5,0 – 5,5 м. д.

В спектрах ЯМР ^{13}C (Рис. 52б) наблюдаются сигналы углерода: метильных алкоксигрупп при 13–20 м. д.; метильных ацетоксигрупп при 25–30 м.д.; метиленовых этоксигрупп 55–61 м. д.; метиновых алкоксигрупп 84–85 м. д.; метиновых $CH=$ групп при 100 – 103 м. д.; карбоксильных групп 173–175 м. д.; карбонильных групп при 185 – 191 м. д.

В спектрах ЯМР ^{17}O (Рис. 53) наблюдаются целый ряд сигналов кислорода в области 59–213 м. д., вероятно это связано с с наличием различных связей атомов кислорода в олигомерных молекулах.



а



б

Рисунок 52. Спектры ЯМР х-ИОА-1 на ядрах: а – ^1H ; б – ^{13}C

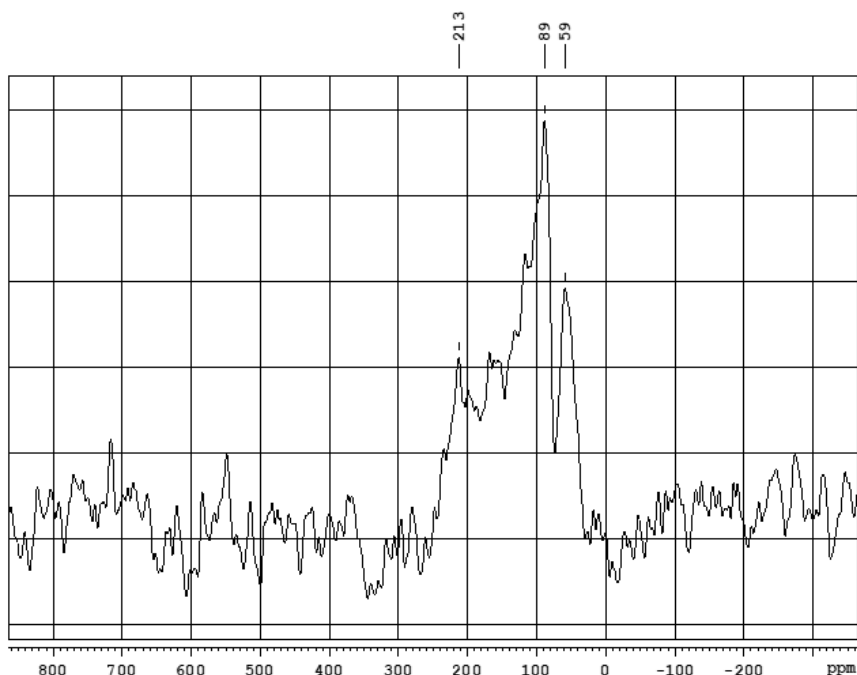


Рисунок 53. Спектры ЯМР х-ИОА-1 на ядрах ^{17}O

В спектрах ЯМР ^{27}Al (Рис. 54а) концентрированных растворов х-ИОА-1 наблюдается узкий сигнал шести-координационного алюминия при 0,6–0,9 м. д. (интенсивность $\sim 76\%$) и широкий сигнал при ~ 70 м. д. (интенсивность $\sim 24\%$), характерный для четырех-координационного алюминия.

В разбавленных растворах х-ИОА-1 (Рис. 54б) наблюдается широкий сигнал при ~ 70 м. д. (интенсивность $\sim 70\%$), характерный для четырех-координационного алюминия и узкий сигнал шести-координационного алюминия при 0,6–0,9 м. д. (интенсивность $\sim 30\%$), соотношение сигналов по интегральной интенсивности указывает на рост сигнала четырех-координационного алюминия. Это, по-видимому, связано с разрывом координационных связей между атомом алюминия и карбонильными группами.

Кроме того, в спектрах ЯМР ^{27}Al регистрируется слабый сигнал пяти-координационного алюминия $\sim 16,5$ м. д. (Рис. 54а, б).

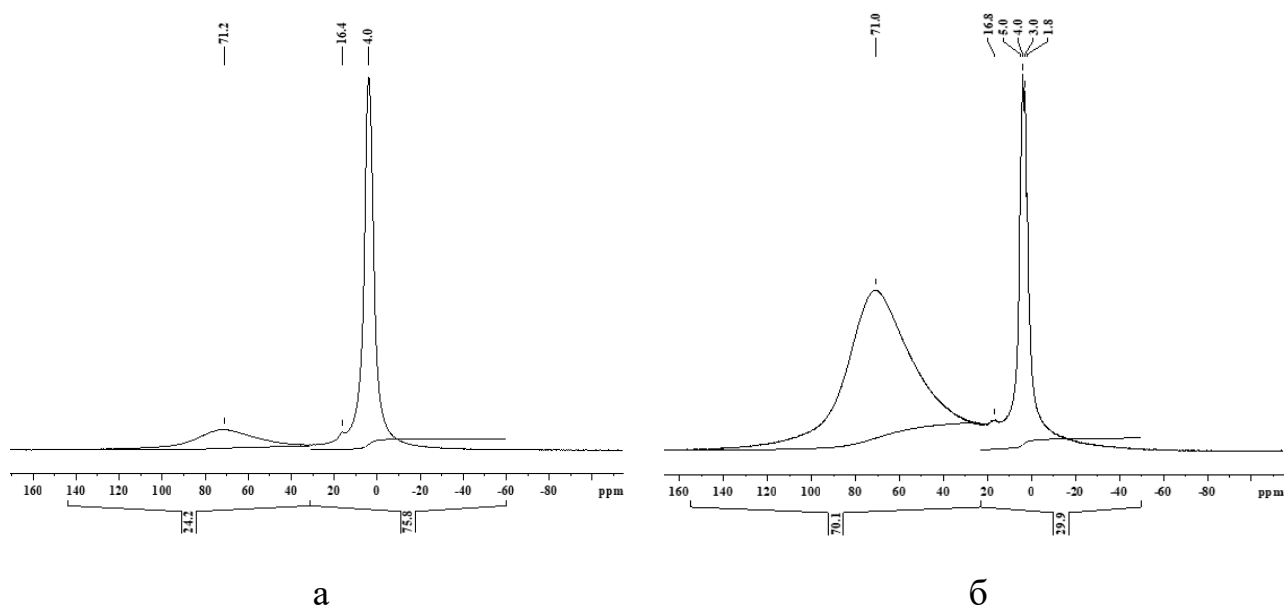
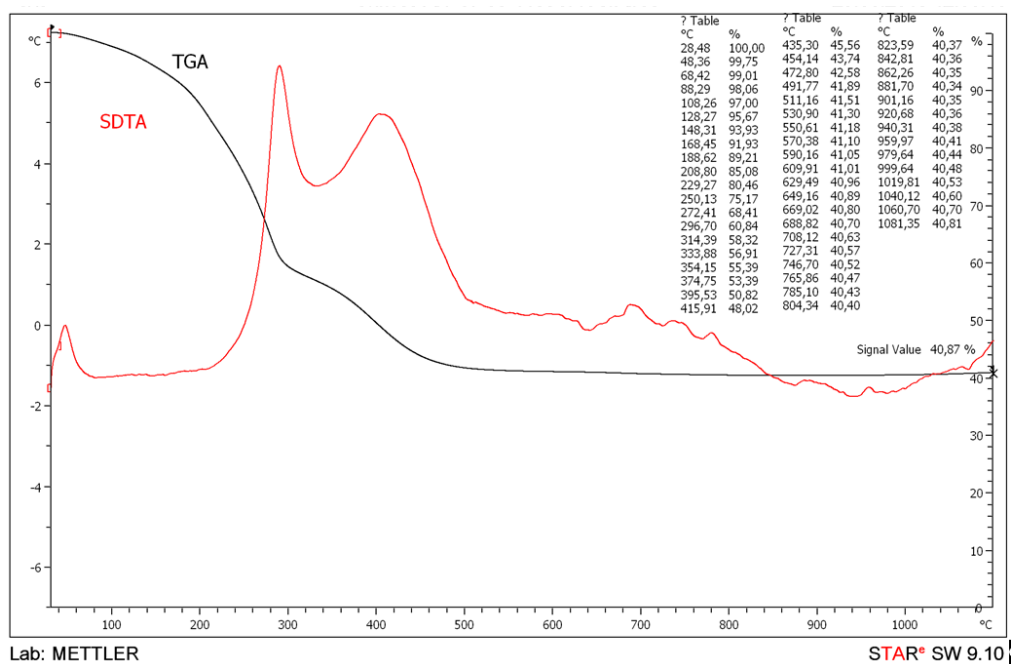


Рисунок 54. Спектры ЯМР ^{27}Al х-ИОА-1 с $\text{Al/Y} \approx 1,8$: а – концентрированный раствор; б – разбавленный раствор.

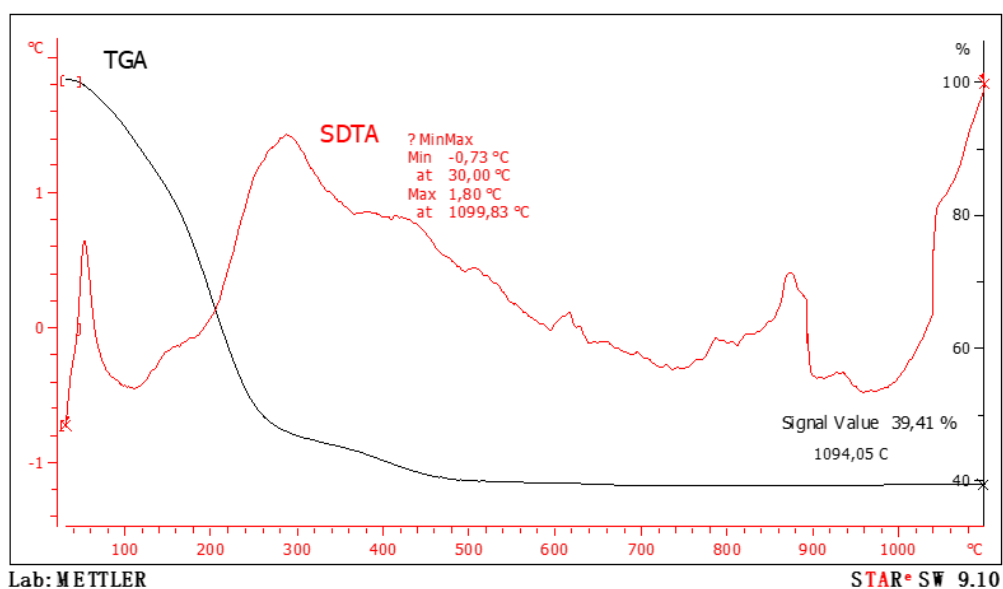
Следовательно, спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{27}Al х-ИОА-1 с $\text{Al/Y} \approx 1,8$ достаточно хорошо согласуются с предложенным для х-ИОА-1 вероятным строением олигомерных молекул (Рис. 50).

На термограмме х-ИОА-1 (синтез в спирте) (Рис. 55а, кривая ТГА) наблюдается двухступенчатое уменьшение массы (общая убыль массы ~ 60 масс %). Основная потеря массы (~ 40 масс %) происходит до температуры 300°C . При повышении температуры до 600°C теряется еще ~ 20 масс %. Далее керамический остаток изменяется мало и составляет около 40 масс %, что соответствует суммарному содержанию Y_2O_3 и Al_2O_3 (Табл. 12).

Термограмма х-ИОА-1 (синтез в толуоле) аналогична, только слабее выражено двухступенчатое уменьшение массы (Рис. 55б, кривая ТГА).



a



б

Рисунок 55. ТГА х-ИОА-1Al/Y≈1,8: а – в спирте; б – в толуоле

В Табл. 11 представлены: элементный анализ, ТГА и эмпирические формулы олигомерных фрагментов, из которых состоят х-ИОА-2 с мольным отношением Al/Y≈20 (вероятный фрагментарный состав которых приведен в Табл. 13) представляют собой олигомеры, которые, наряду с алюмоиттриевым фрагментом (Рис. 50), содержат алюмоксановые фрагменты (Рис. 39).

Таблица 13. Элементный анализ, ТГА и эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов х-ИОА-2 Al/Y $\approx$ 20

№	Содержание, масс %	Химический состав, масс %					С, масс % (ТГА)	
		С	Н	Al	Y	ОН	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	
2-с		Иттрийоксаналюмоксан с Al/Y ≈ 20 в спирте						
			38.12	6.33	15.95	2,59	4,15	33.38
Рис.	%	Вычисленные эмпирические формулы						
39а	55	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.64	-	5.56	33.33
39б	30	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	37.71	6.43	19.29	-	4.86	36.44
50	15	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	38.06	4.59	9.11	18.02	1.15	40.09
	100	Усредненное значение	38.59	6.21	16.86	2.70	4.69	35.28
2-г		Иттрийоксаналюмоксан с Al/Y ≈ 20 в толуоле						
			39.07	6.41	16.15	2.61	4.09	33.35
Рис.	%	Вычисленные эмпирические формулы						
39а	55	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.64	-	5.56	33.33
39б	15	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	37.71	6.43	19.29	-	4.86	36.44
39в*	15	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅	40.56	6.62	19.01	-	-	35.91
50	15	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	38.06	4.59	9.11	18.02	1.15	40.09
	100	Усредненное значение	39.02	6.24	16.82	2.70	3.96	35.20

Спектры ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁷O, ²⁷Al х-ИОА-2 с Al/Y $\approx$ 20 (в растворе CDCl₃) представлены на Рис. 56.

В спектрах ЯМР ¹H наблюдаются широкие сигналы (характерные для олигомеров) протонов следующих групп (Рис. 56а): метильных (CH₃CO; CH₃) групп при: 1,2 – 2,3 м. д.; метиленовых (CH₂O) групп при: 3,4 – 4,2 м. д.; метиновых CH= групп при 4,9 – 5,5 м. д.

В спектрах ЯМР ¹³C (Рис. 56б) наблюдаются сигналы углерода: метильных алкоксигрупп при 13–14 м. д.; метильных ацетоксигрупп при 25–30 м. д.; метиленовых этоксигрупп 50–60 м. д.; метиновых алкоксигрупп 84–85 м. д.; метиновых CH= групп при 100 – 101 м. д.; карбоксильных групп 173–174 м. д.; карбонильных групп при 187 – 191 м. д.

В спектрах ЯМР ¹⁷O (Рис. 56в) наблюдаются целый ряд сигналов кислорода в области 140–230 м. д., вероятно это связано с разнообразием связей атомов кислорода в олигомерных молекулах.

В спектрах ЯМР ^{27}Al (Рис. 56г, д) концентрированных растворов х-ИОА-2 наблюдаются сигналы практически одинаковой интенсивности шести-координационного алюминия при 5,8 м. д.; пяти-координационного алюминия при 36,8 м. д. и четырех-координационного алюминия при 68,8 м. д. (Рис. 56г).

В разбавленных растворах х-ИОА-2 (Рис. 56д) резко возрастает интенсивность широкого сигнала при ~ 71 м. д., характерного для четырех-координационного алюминия, сигнал пяти-координационного алюминия при ~ 42 м. д. наблюдается в виде плеча, а интенсивность сигнала шести-координационного алюминия при 7,7 м. д. снижается, что, вероятно, связано с разрывом координационных связей между атомом алюминия и карбонильными группами.

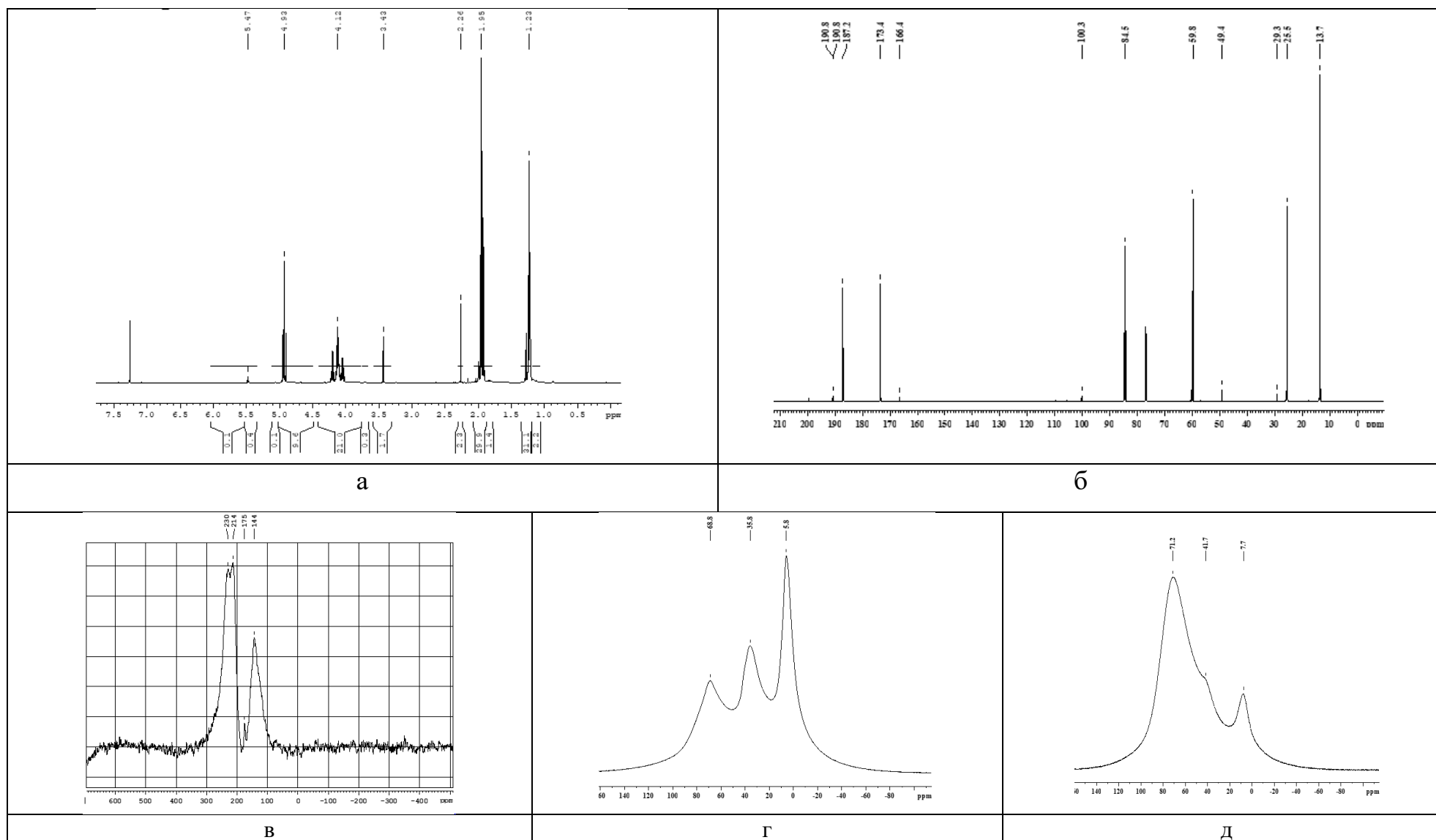


Рисунок 56. Спектры ЯМР х-ИОА-2 с $\text{Al/Y} \approx 20$ (в растворе CDCl_3): ^1H – а, ^{13}C – б, ^{17}O – в, ^{27}Al – г, д

В ИК спектре х-ИОА-2 с $\text{Al/Y} \approx 20$ (НПВО алмаз) наблюдаются полосы поглощения в области (см^{-1}): 578, 659, $\nu(\text{Y-O-Al})$, 620 $\nu(\text{Al-O}_6)$, 738 ($\text{Al-O-Al}_{\text{мост}}$), 967 (Al-O_4), 783, 1014, 1061, 1095, 1170, 1252, 1287, 1385, (деформационные колебания CH и $\text{C}(\text{CH}_3)$ и валентные C-O), 1513, 1593 ($\text{C}=\text{C}$), 1630 (C=O , связанная координационной связью с атомом Al или Y), 1739 (C=O свободная), 2929, 2978 $\nu(\text{C-H})$, $\sim 3234 \text{ см}^{-1} \nu(\text{OH})$ (Рис. 57).

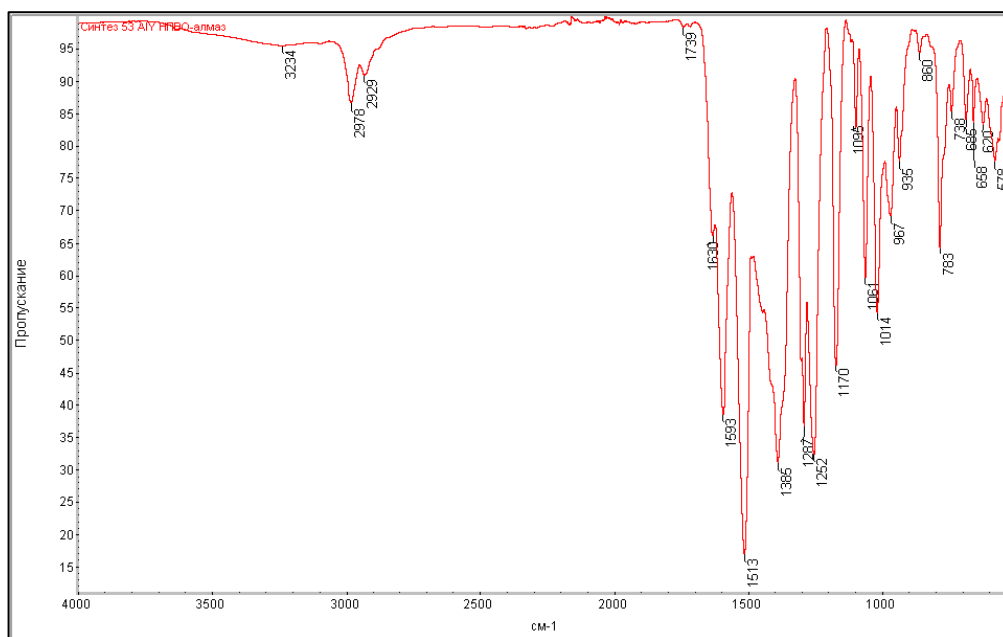


Рисунок 57. ИК спектр х-ИОА-2 с $\text{Al/Y} \approx 20$ (НПВО алмаз)

СЭМ-изображение и результаты рентгеновского элементного микроанализа образца х-ИОА-2 с мольным отношением $\text{Al/Y} \approx 20$ представлены на Рис. 58.

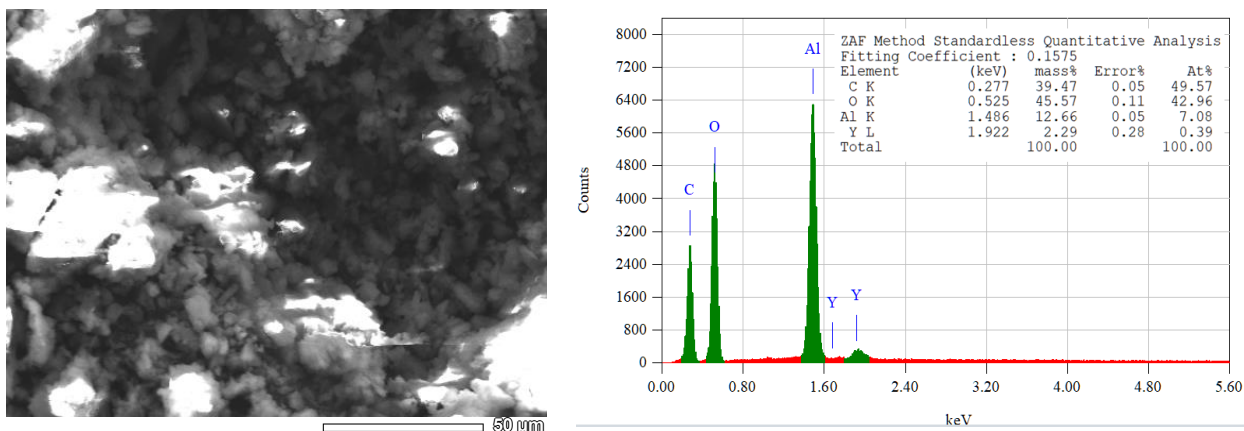
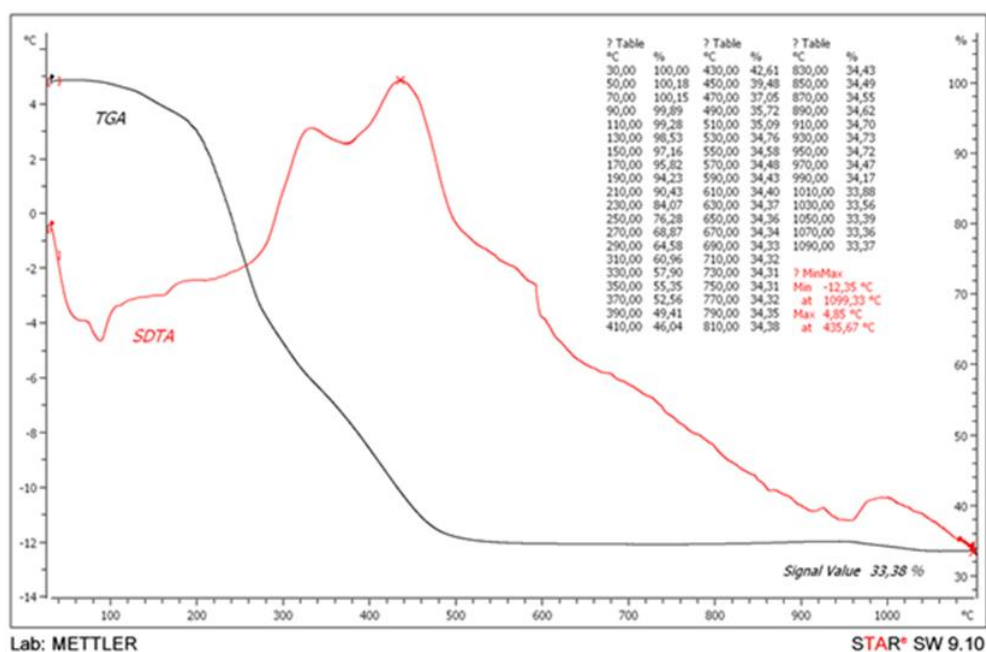
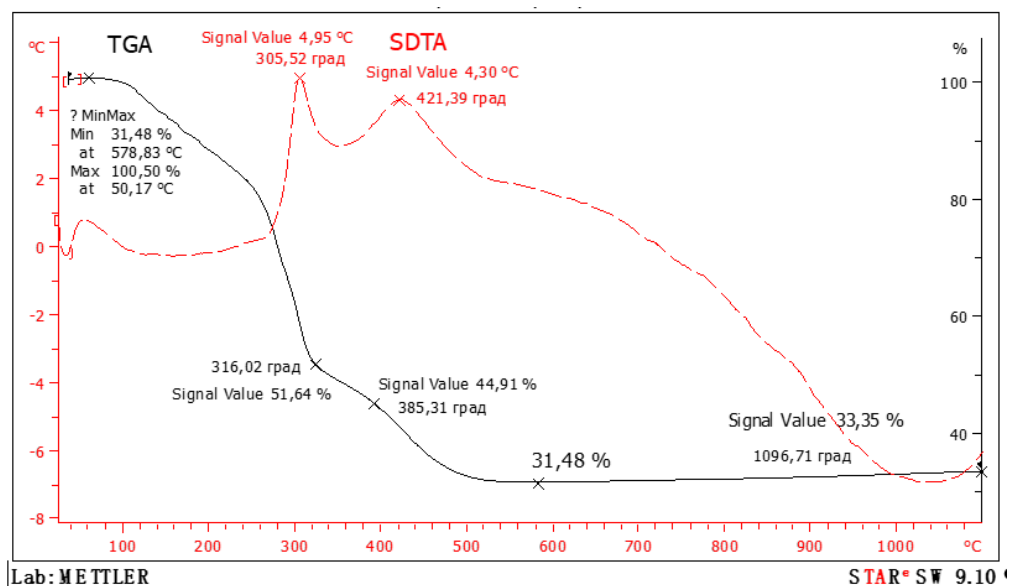


Рисунок 58. СЭМ-изображение и результаты рентгеновского элементного микроанализа х-ИОА-2 с $\text{Al/Y} \approx 20$

На термограмме х-ИОА-2 с $Al/Y \approx 20$ (синтез в спирте) (Рис. 59а, кривая ТГА) двухступенчатое уменьшение массы выражено слабее (общая убыль массы ~ 70 масс %). Основная потеря массы (~ 65 масс %) происходит при повышении температуры до $500^\circ C$, далее керамический остаток изменяется мало и составляет ~ 33 масс %, что близко к суммарному содержанию Y_2O_3 и Al_2O_3 (Табл. 13). Аналогично для х-ИОА-2 с $Al/Y \approx 20$ (синтез в толуоле) (Рис. 59б).



а



б

Рисунок 59. ТГА х-ИОА-2 с $Al/Y \approx 20$: а – в спирте; б – в толуоле

Иттрийоксаналюмоксаны х-ИОА-3 с мольным отношением $Al/Y \approx 60$, х-ИОА-4 с мольным отношением $Al/Y \approx 100$ и х-ИОА-5 с мольным отношением $Al/Y \approx 200$ (представляют собой алюмоксановые олигомеры (Рис. 39), которые содержат алюмоиттриевые фрагменты (Рис. 50). Элементный анализ, ТГА и эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов х-ИОА-3 с $Al/Y \approx 60$ и х-ИОА-4 с $Al/Y \approx 100$ и х-ИОА-5 с $Al/Y \approx 200$ приведен в Табл. 14.

Спектры ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{27}Al для растворов х-ИОА-3, х-ИОА-4 и х-ИОА-5 в $CDCl_3$ практически не отличаются от спектров ЯМР 1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{27}Al для растворов исходных органоалюмоксанов в $CDCl_3$ (Рис. 33-35), так как содержание олигомерных алюмоиттриевых фрагментов не превышает 5 % (Табл. 14).

Таблица 14. Элементный анализ, ТГА и эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов х-ИОА-3, х-ИОА-4 и х-ИОА-5

№	Содержание, масс %	Химический состав, масс %					С, масс % (ТГА)	
		С	Н	Al	Y	ОН	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	
3-с		Иттрийоксаналюмоксан с Al/Y ≈ 60 в спирте						
			41.06	6.70	16.62	0.93	4.87	34.65
Рис.	%	Вычисленные эмпирические формулы						
39а	60	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.64	-	5.56	33.33
39б	35	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	37.71	6.62	19.01	-	4.86	36.44
50	5	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	38.06	4.59	9.11	18.02	1.15	40.09
	100	Усредненное значение	38.63	6.40	17.80	0.90	5.05	34.76
3-г		Иттрийоксаналюмоксан с Al/Y ≈ 60 в толуоле						
			39.67	6.51	16.35	0.89	4.79	36.38
Рис.	%	Вычисленные эмпирические формулы						
39а	60	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.64	-	5.56	33.33
39б	20	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	37.71	6.43	19.29	-	4.86	36.44
39в*	15	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅	40.56	6.62	19.01	-	-	35.91
50	5	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	38.06	4.59	9.11	18.02	1.15	40.09
	100	Усредненное значение	39.06	6.43	17.76	0.90	4.37	34.68

Таблица 14. Продолжение

№	Содержание, масс %	Химический состав, масс %					С, масс % (ТГА)	
		С	Н	Al	Y	ОН	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	
4-с		Иттрийоксаналюмоксан с Al/Y ≈ 100 в спирте						
			40.39	7.10	17.87	0.48	4.06	36.01
Рис.	%	Вычисленные эмпирические формулы						
39а	27	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.64	-	5.56	33.33
39б	70	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	37.71	6.43	19.29	-	4.86	36.44
50	3	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	38.06	4.59	9.11	18.02	1.15	40.09
	100	Усредненное значение	38.13	6.40	18.54	0.54	4.94	35.71
4-т		Иттрийоксаналюмоксан с Al/Y ≈ 100 в толуоле						
			40.39	7.10	17.87	0.48	4.06	32.61
Рис.	%	Вычисленные эмпирические формулы						
39а	27	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.64	-	5.56	33.33
39б	35	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	37.71	6.43	19.29	-	4.86	36.44
39в*	35	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅	40.56	6.62	19.01	-	-	35.91
50	3	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	38.06	4.59	9.11	18.02	1.15	40.09
	100	Усредненное значение	39.13	6.47	18.44	0.54	3.24	35.53
5-с		Иттрийоксаналюмоксан с Al/Y ≈ 170 в спирте						
			38.75	6.36	17.37	0.32	4.21	33.56
Рис.	%	Вычисленные эмпирические формулы						
39а	28	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.64	-	5.56	33.33
39б	50	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	37.71	6.43	19.29	-	4.86	36.44
39б*	20	C ₂₆ H ₅₃ O ₁₆ Al ₅	41.30	7.01	17.86	-	-	33.74
50	2	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	38.06	4.59	9.11	18.02	1.15	40.09
	100	Усредненное значение	38.86	6.54	18.34	0.36	4.01	35.11
5-т		Иттрийоксаналюмоксан с Al/Y ≈ 170 в толуоле						
			39.10	6.30	16.16	0.31	4.58	33.88
Рис.	%	Вычисленные эмпирические формулы						
39а	28	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.64	-	5.56	33.33
39б	50	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	37.71	6.43	19.29	-	4.86	36.44
39в*	20	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅	40,56	6,62	19.01	-	-	35.91
50	2	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	38.06	4.59	9.11	18.02	1.15	40.09
	100	Усредненное значение	38.71	6.46	18.57	0.36	4.01	35.54

В типичном ИК спектре (НПВО алмаз) олигомеров (Рис. 60) х-ИОА-3, , х-ИОА-4, х-ИОА-5 (Табл. 12) наблюдаются полосы поглощения в областях (см-1) 545, 599 ν (Y–O), 617 ν (Al–O6), 861 ν (Al–O–Al), 977 ν (Al–O4), 1017, 1059 ν (Al–O–C), 783, 1095, 1170, 1284, 1371, 1392, 1418, 1455, 1480 δ {CH, C(CH₃)} и ν (C–O), 1514 (C=C), 1605 см-1(C=O, связанная координационной связью с Al), 2932, 2982 ν (C–H).

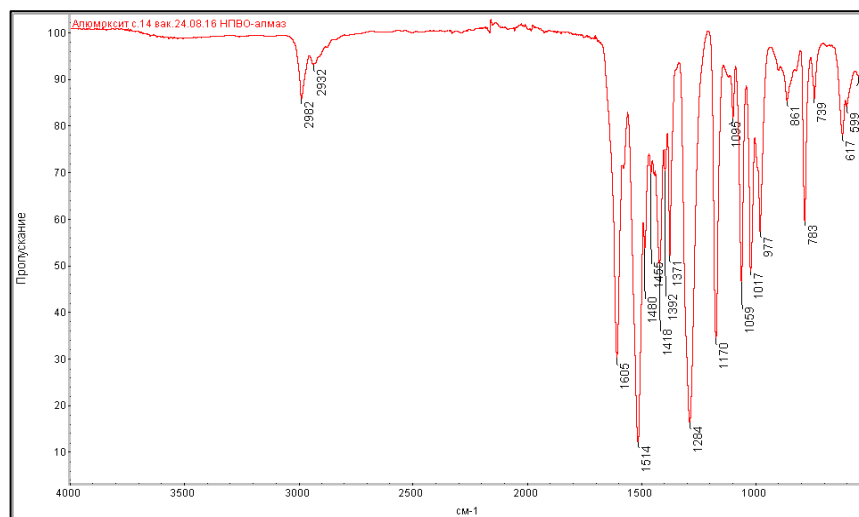
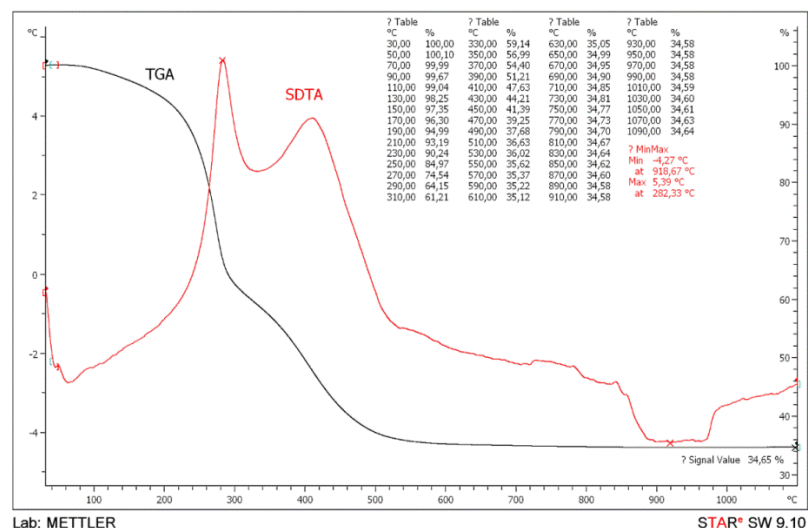
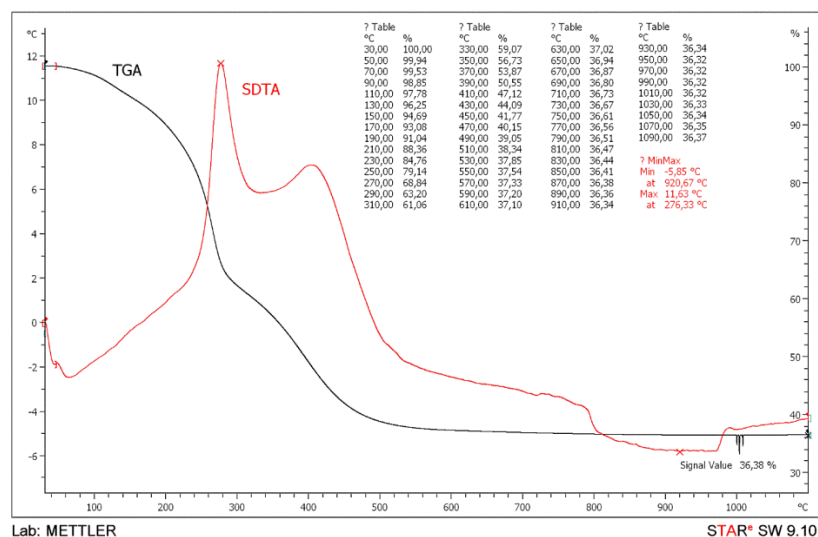


Рисунок 60. ИК спектр ОИА-3 (в НПВО алмаз)

На термограммах х-ИОА-3, х-ИОА-4, х-ИОА-5 (синтезы в спирте и толуоле) (Рис. 61-63, кривая ТГА) наблюдается двухступенчатое уменьшение массы (общая убыль массы ~65 масс %). Основная потеря массы (~50 масс %) происходит до температуры 300 °С. При повышении температуры до 400 - 500 °С теряется еще ~15 масс %. Далее керамический остаток изменяется мало и составляет ~ 35 масс %, что соответствует суммарному содержанию Y_2O_3 и Al_2O_3 (Табл. 14).

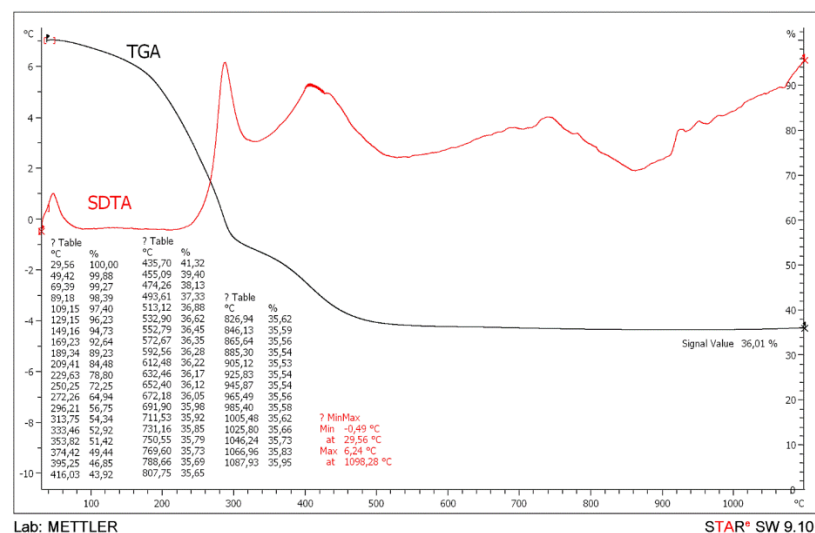


a

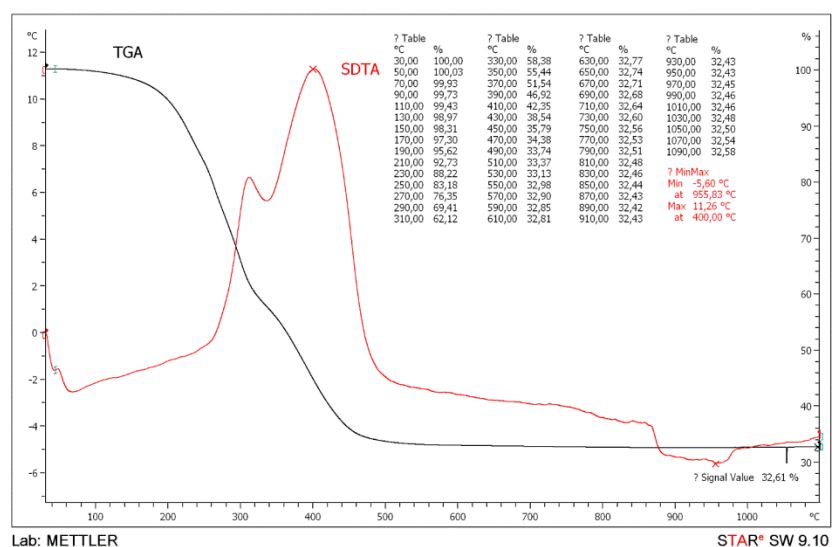


б

Рисунок 61. ТГА х-ОИА-3 Al/Y≈60: а – в спирте; б – в толуоле

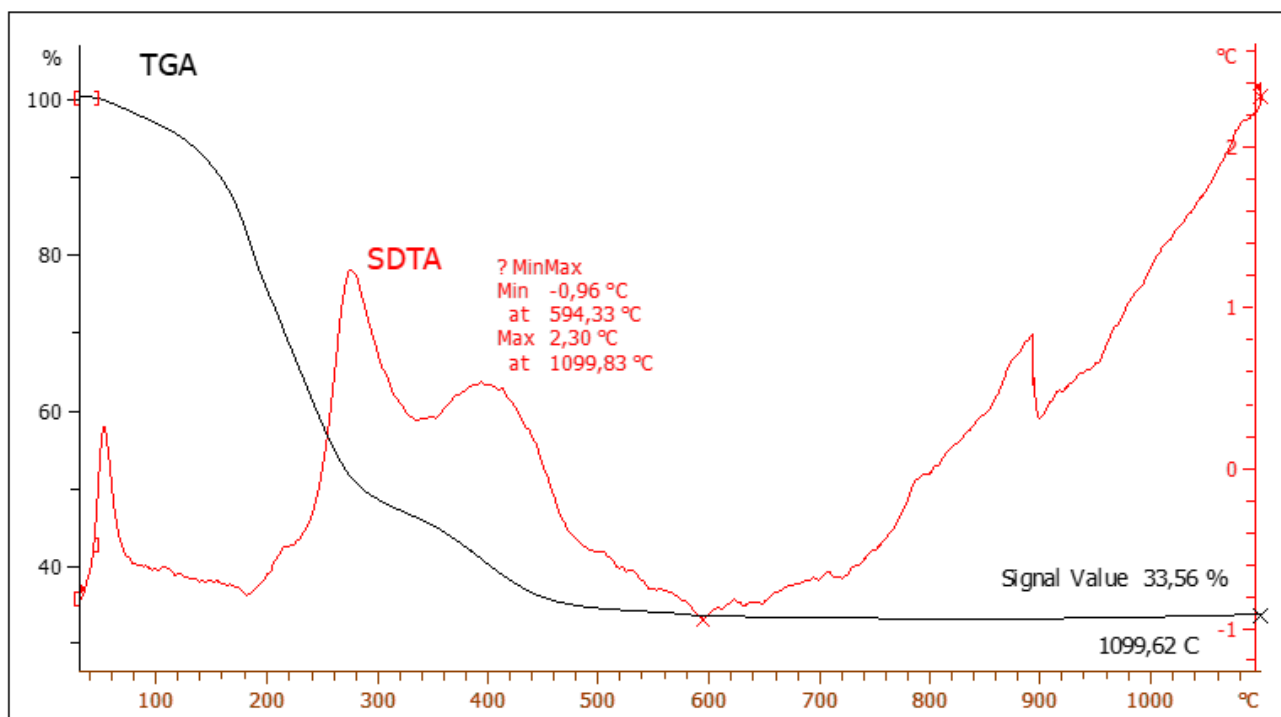


а

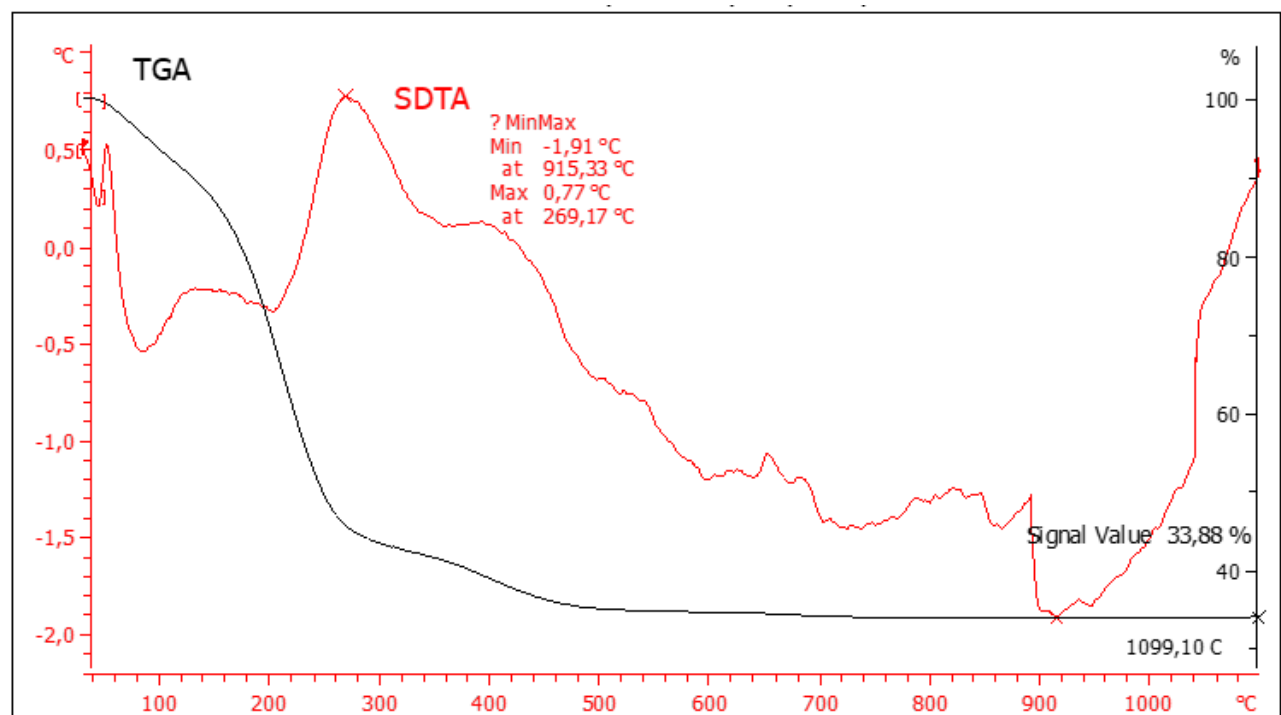


б

Рисунок 62. ТГА х-ОИА-4 Al/Y≈100: а – в спирте; б – в толуоле



a



б

Рисунок 63. ТГА х-ОИА-5 Al/Y≈170: а – в спирте; б – в толуоле

2.1.5 Ацетилацетонат хрома

В настоящей работе соконденсацию хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров проводили с ацетилацетонатом хрома $[\text{CH}_3(\text{O})\text{CCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{Cr}$ $\{(\text{acac})_3\text{Cr}\}$, производства ПРОМПОСТКОМ, который исследовали методами ИК спектроскопии, ТГА, СЭМ и элементного анализа.

По данным элементного анализа для $(\text{acac})_3\text{Cr}$ найдено, масс %: С 51,88; Н 6,31; Cr 14,4. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Cr}$ масс %: С 51,57; Н 6,02; Cr 14,9

Методом СЭМ исследовали морфологию поверхности и элементный состав $(\text{acac})_3\text{Cr}$ (Рис. 64).

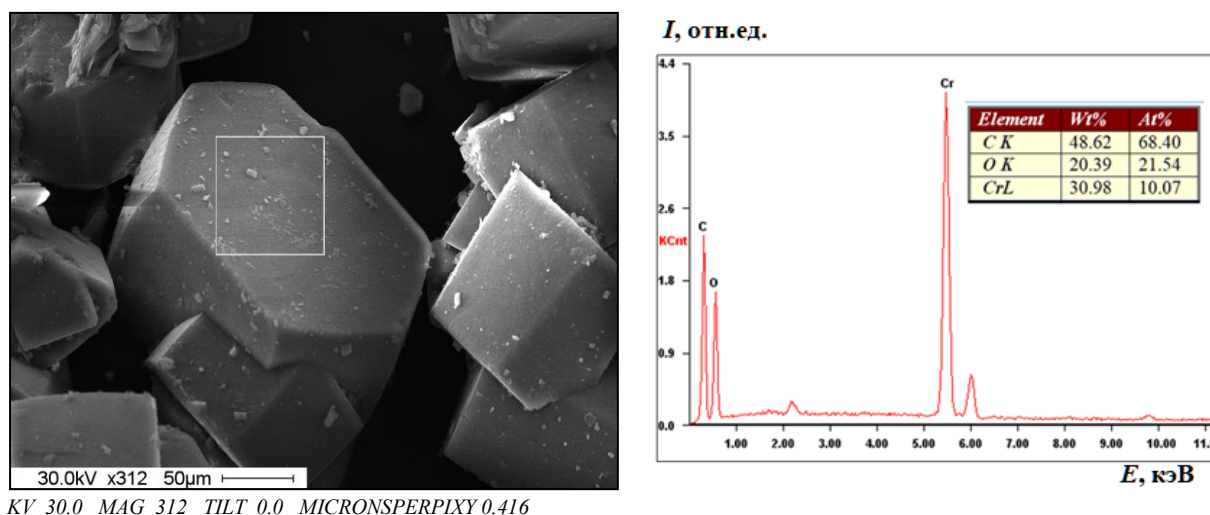


Рисунок 64. СЭМ-изображение и результаты рентгеновского элементного микроанализа $(\text{acac})_3\text{Cr}$

Как уже было сказано выше, необходимо учитывать, что метод СЭМ с ЭДС не позволяет определять водород, поэтому значения по содержанию У и Cr завышены по сравнению с элементным анализом.

Термограмма $(\text{acac})_3\text{Cr}$ представлена на Рис. 65. Кривая ТГА показывает, что практически до 200 °С $(\text{acac})_3\text{Cr}$ стабилен. При 220 °С он плавится - на кривой наблюдается эндотермический пик, а с 250 °С происходит резкая потеря массы и при 330 °С масса остатка составляет ~ 1,0 %, то есть в условиях проведения термогравиметрического анализа $(\text{acac})_3\text{Cr}$

полностью сублимирует и его керамический выход составляет 0 масс % (Рис. 65).

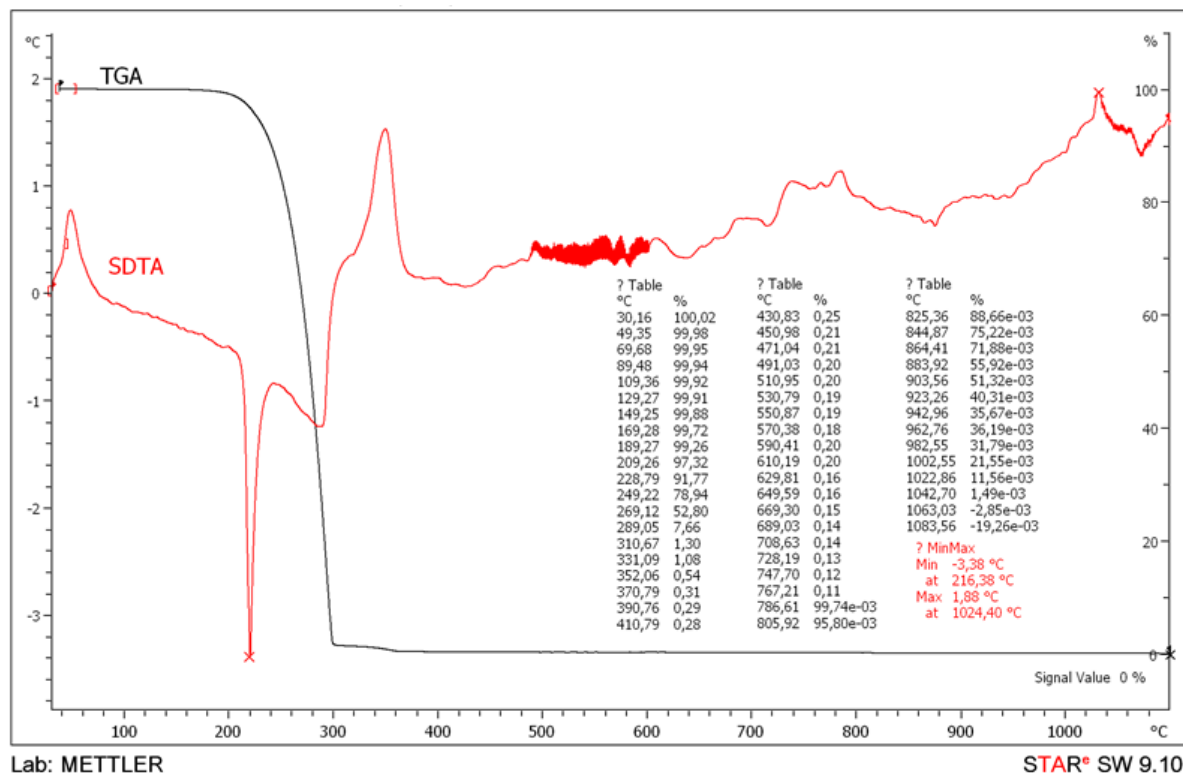
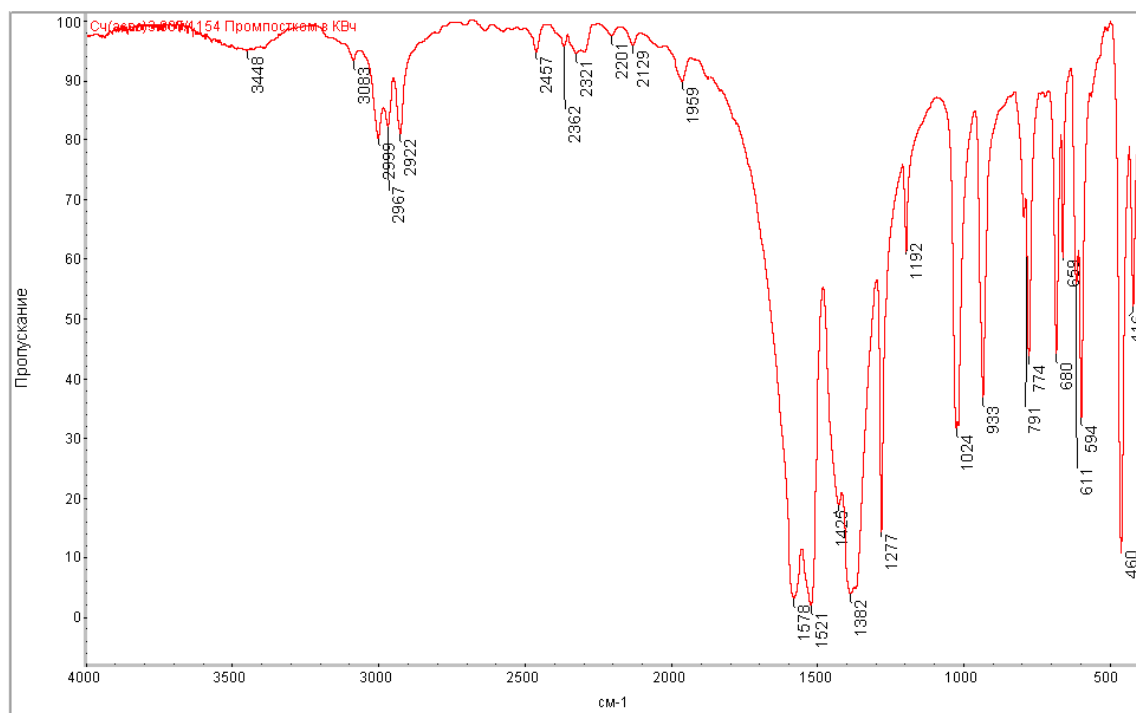


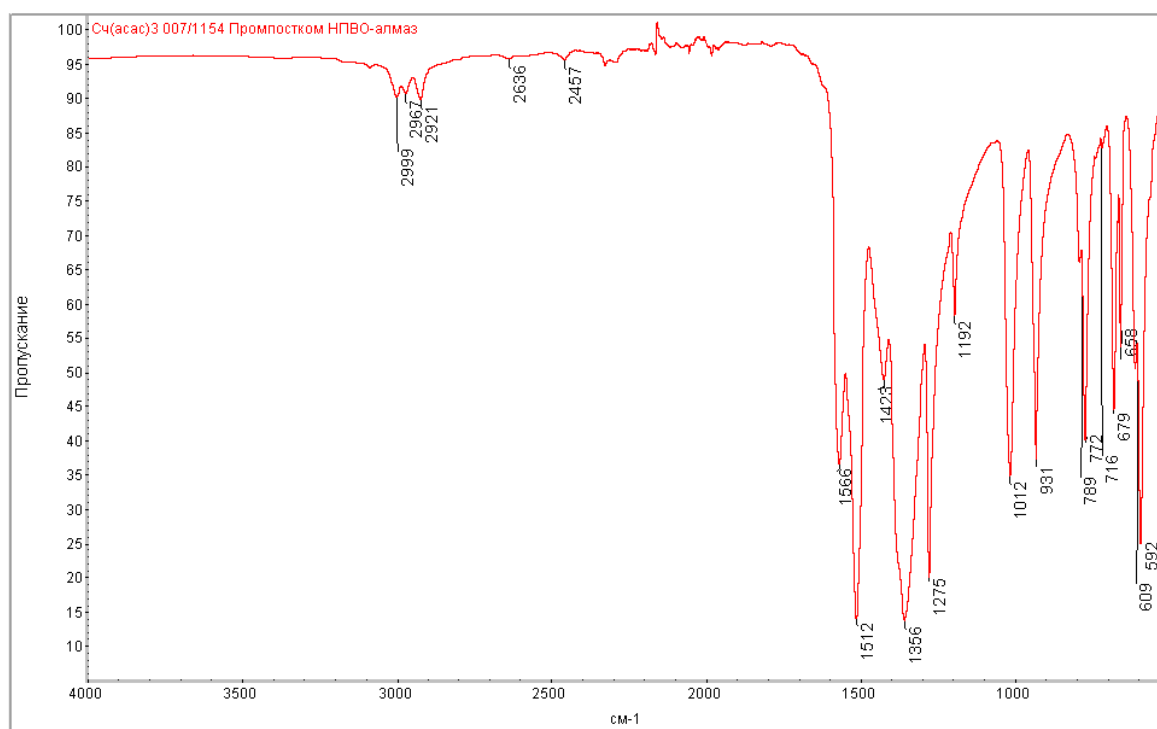
Рисунок 65. Термограмма $(асас)_3Cr$

В ИК спектрах $(CH_3(O)CCH=C(CH_3)O)_3Cr$ (с KBr) наблюдаются полосы поглощения в области $416, 460\text{ см}^{-1}$ $\delta(O-Cr-O)$, $594, 611, 659, 680, 933\text{ см}^{-1}$ $\nu(Cr-O)$, $774, 791, 1024, 1192, 1277, 1382, 1425\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания CH и $C(CH_3)$ и валентные $C-O$), 1521 см^{-1} ($C=C$), 1578 см^{-1} ($C=O$, связанная координационной связью с атомом Cr), $2922, 2967, 2999\text{ см}^{-1}$ $\nu(CH)$; 3083 см^{-1} $\nu(OH)$ связанная водородной связью; 3448 см^{-1} $\nu(OH)$ свободная от влаги из KBr (Рис. 66а).

В спектрах ИК $(асас)_3Cr$, которые регистрировались с помощью приставки НПВО алмаз, полосы поглощения несколько смещаются и отсутствуют полосы поглощения OH групп (Рис. 66б).



а



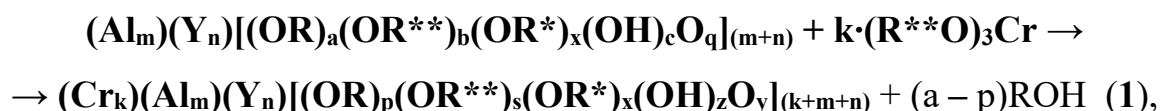
б

Рисунок 66. ИК спектры $(\text{асас})_3\text{Cr}$: а - в KBr, б - НРВО-алмаз

2.2. Основные стадии экспериментов

2.2.1 Сокоонденсация хелатированных иттрийоксаналюмоксановых олигомеров с ацетилацетонатом хрома.

Сокоонденсацию хелатированных иттрийоксаналюмоксанов х-ИОА (Табл. 13) с ацетилацетонатом хрома проводят при 70 – 100 °С в органических растворителях (этиловый спирт, толуол) по Схеме 3 [104]:



где $k = 0.012-1.25$; $n = 0.012-3.33$; $m = 3-5$;

$a + b + x + c + 2q = 3$; $p + s + x + z + 2y = 3$.

$R = C_2H_5$, изо- C_4H_9 ; $R^* = C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$; $R^{**} = C(CH_3)=CHC(O)CH_3$

Получение хромсодержащих иттрийоксаналюмоксановых олигомеров **Cr-YAl** на основе хелатированных иттрийоксаналюмоксанов: х-ИОА-1 с $Al/Y \approx 1,8$ (Табл. 12); х-ИОА-2 с $Al/Y \approx 20$ (Табл. 13); х-ИОА-3 с $Al/Y \approx 60$; х-ИОА-4 с $Al/Y \approx 100$; х-ИОА-5 с $Al/Y \approx 170$ (Табл. 14) состоит из двух стадий:

1 стадия - сокоонденсация хелатированных иттрийоксаналюмоксанов (х-ИОА) с $(acac)_3Cr$ (Рис. 46);

2 стадия - выделение **Cr-YAl** при атмосферном и пониженном давлении 0,2 – 0,4 кПа (Рис. 47).

Загрузки исходных компонентов для синтеза **Cr-YAl** с заданным мольным отношением Al/Y и Al/Cr приведены в Табл. 15.

Все стадии проводят в трехгорлых стеклянных реакторах объемом от 250 до 1000 мл, предварительно вакуумированных и заполненных инертным газом (N_2 или Ar).

Таблица 15. Загрузки исходных компонентов для синтеза **Cr-YAl**

№ синтеза ПП	Масса, г		Моль	Моль
	$(Al_m)(Y_n)[(OEt)_p(асас)_s(OR^*)_x(OH)_zO_y]_{(m+n)}$	$(асас)_3Cr$	Al/Y	Al/Cr
	х-ИОА-1 $(Al_m)(Y_n)[(OEt)_p(асас)_s(OR^*)_x(OH)_zO_y]_{(m+n)}$			
1	667,2 (15 % раствор в этаноле)	0,34	≈ 1,8	≈ 180
2	64,35 (35 % раствор в этаноле)	1,14	≈ 1,8	≈ 6
3	70,8 (35 % раствор в толуоле)	1,21	≈ 1,8	≈ 6
4	1420,9 (25 % раствор в толуоле)	1,88	≈ 1,8	≈ 180
	х-ИОА-2 $(Al_m)(Y_n)[(OEt)_p(асас)_s(OR^*)_x(OH)_zO_y]_{(m+n)}$			
5	29,4 (30 % раствор в этаноле)	0,18	≈ 20	130
6	48,78 (30 % раствор в этаноле)	0,13	≈ 20	100
7	50,3 (30 % раствор в толуоле)	0.135	≈ 20	100
	х-ИОА-3 $(Al_m)(Y_n)[(OEt)_p(асас)_s(OR^*)_x(OH)_zO_y]_{(m+n)}$			
8	70,5 (30 % раствор в этаноле)	0,21	≈ 60	≈ 200
9	50,4 (30 % раствор в этаноле)	0,12	≈ 60	250
10	60,5 (30 % раствор в толуоле)	0,18	≈ 60	≈ 200
11	62,9 (30 % раствор в толуоле)	0,15	≈ 60	250
	х-ИОА-4 $(Al_m)(Y_n)[(OEt)_p(асас)_s(OR^*)_x(OH)_zO_y]_{(m+n)}$			
12	435,3 (30 % раствор в этаноле)	1,63	100	100
13	506,6 (35 % раствор в толуоле)	1,90	100	100
	х-ИОА-5 $(Al_m)(Y_n)[(OEt)_p(асас)_s(OR^*)_x(OH)_zO_y]_{(m+n)}$			
14	264,3 (35 % раствор в этаноле)	1,04	≈ 170	≈ 200
15	1560,0 (40 % раствор в толуоле)	9,58	≈ 170	≈ 200

1 стадия - В реактор (Рис. 46 – 1) загружают 15–35 масс % раствор х-ИОА с заданным мольным отношением Al/Y (Табл. 12-14) в органическом растворителе (этиловый спирт или толуол). Устанавливают реактор (1) на

магнитную мешалку (3), погружая в емкость с ПМС–100 (2), внутрь реактора помещают мешальник (4) и нагревают раствор х-ИОА до температуры 70 °С (в этиловом спирте) или до 100 °С (в толуоле), при этом скорость перемешивания и нагрев регулируется регуляторами (5, 6). За температурой в реакторе (1) следят по термометру (7). При перемешивании и температуре 70 °С (или 100 °С) через химическую воронку, вставленную в охлаждаемую насадку с подводом инертного газа добавляют расчетное количество $(\text{асас})_3\text{Cr}$. Далее реакцию смесь перемешивают до полного растворения $(\text{асас})_3\text{Cr}$, а затем выдерживают при перемешивании и 70 °С (или 100 °С) еще в течение двух часов. Реакционная масса после **1^{ой} стадии** синтеза представлена на Рис. 67.



Рисунок 67. Фотография реакционной массы после **1 стадии** синтеза хромсодержащих иттрийоксаналюмоксановых олигомеров

2 стадия. Выделение **Cr-YAl** при атмосферном и пониженном давлении 0,2 – 0,4 кПа (Рис. 47).

На реакторе (Рис. 47 – 1) с реакционной массой заменяется обратный холодильник (Рис. 47 – 9) на систему: насадка Вюрца (Рис. 47 – 7) с термометром (8) и холодильником Либиха (9). Прямой холодильник через аллонж (10) соединяется с колбой приемником (11). Далее устанавливается вакуумный кран "В" и склянка Тищенко (12). После этого, при атмосферном давлении и температуре 100–150 °С в бане (3), отгоняется растворитель (этиловый спирт или толуол) и побочные продукты (этиловый и

изобутиловый спирты). Когда падает температура паров, отгон прекращается, в токе инертного газа заменяют приемник с отгоном (11) на пустой приемник, который через систему азотных ловушек соединяют с вакуум-насосом (вместо склянки Тищенко (12), затем при остаточном давлении 0,2–0,4 кПа и температуре до 150–170 °С в течение 2–4 часов проводится сушка целевого продукта. За изменениями температуры реакционной массы следят по термометру (13). После охлаждения до комнатной температуры гасят вакуум (отключают вакуумный насос и плавно подают азот через маностат и кран "А") и отбирают пробы **Cr-YAl** для физико-химических исследований: ЯМР, ИК, ТГА, СЭМ, элементный анализ, для волокнообразующих **Cr-YAl** проводят определение технологических температур: температуры размягчения - T_1 , волокнообразования - T_2 и каплепадения (расплава) или затвердевания - T_3 по методике описанной ранее [89]. Выход **Cr-YAl** составлял 94 - 98 масс %.

Фотографии олигомерных органохромоксантийтриоксаналюмоксанов, синтезированных соконденсацией $(асас)_3Cr$ (с мольным отношением Al/Cr от 3 до 250) с хелатированными иттрийоксаналюмоксанами х-ИОА с мольным отношением Al/Y $\approx$ 1,8; Al/Y $\approx$ 20; Al/Y $\approx$ 60; Al/Y $\approx$ 100 и Al/Y $\approx$ 170 в этаноле и толуоле представлены на Рис. 68.

Все олигомеры **Cr-YAl** с мольным отношением Al/Y $\approx$ 1,8 и Al/Y $\approx$ 60, вне зависимости от мольного отношения Al/Cr и используемого растворителя представляли собой хрупкие олигомеры темно-оранжевого или ярко-коричневого цвета; **Cr-YAl** с мольным отношением Al/Y $\approx$ 20 вязкие, липкие волокнообразующие при комнатной температуре свекольно-красные продукты, а цвет **Cr-YAl** с Al/Y $\approx$ 100 и Al/Y $\approx$ 170 зависел от используемого растворителя: в этаноле получали **Cr-YAl** сиреневый хрупкий олигомер, а в толуоле олигомер зеленого цвета.



Рисунок 68. Фотографии олигомерных **Cr-YAl**, синтезированных соконденсацией $(\text{асас})_3\text{Cr}$ с х-ИОА с мольным отношением: а – $\text{Al/Y} \approx 1,8$ и $\text{Al/Y} \approx 60$; б – $\text{Al/Y} \approx 100$ и $\text{Al/Y} \approx 170$ (в этаноле) в – $\text{Al/Y} \approx 100$ и $\text{Al/Y} \approx 170$ (в толуоле); г – $\text{Al/Y} \approx 20$.

2.2.2 Физико-химические методы исследования исходных веществ и органохромоксантирийоксаналюмоксановых олигомеров.

Все исходные реагенты, а также полученные олигомеры **Cr-YAl** были исследованы с использованием комплекса физико-химических методов.

Спектры ЯМР исходных соединений и образцов **Cr-YAl** на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{27}Al , ^{17}O были измерены для их растворов в дейтерохлороформе (CDCl_3),

на спектрометре ЯМР AVANCE-600 фирмы «BRUKER». Рабочая частота на протонах 600,13 МГц, внешний эталон – $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

ИК спектры исходных соединений и образцов **Cr-YAl** регистрировали на приборе Nicolet iS50 FT-IR в интервале 400–4000 см^{-1} в виде таблеток с KBr и с помощью универсальной приставки однократного отражения НПВО Smart iTR (кристалл – алмаз).

Содержание Al, Y и Cr определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе СПЕКТРОСКАН МАКС–GVM.

Количество гидроксильных групп определяли газометрическим методом. Содержание C и H определяли гравиметрическим методом – сжиганием навески в токе кислорода на газоанализаторе Eurovector EA3000.

Изучение морфологии поверхности образцов x-ИОА и их элементного состава осуществлялось с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6380 LA (напряжение 20 кВ) совмещенного с энергодисперсионным анализатором (EDS).

Изучение морфологии поверхности олигомерных **Cr-YAl**, полимерных волокон на основе **Cr-YAl** и их элементного состава осуществлялось с использованием сканирующих электронных микроскопов FEI Quanta 250 и Philips SEM505, последний оснащен энергодисперсионным детектором SAPHIRE Si(Li) тип SEM10 и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе ТГА/SDTA 851 Mettler Toledo со скоростью 10 град/мин. в атмосфере воздуха до 1100 °C.

Пиролиз олигомеров **Cr-YAl** проводили в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 при 1100 °C, 1300 °C и 1600 °C в атмосфере воздуха, были получены образцы керамики $x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{Y}_2\text{O}_3$.

Изучение морфологии поверхности образцов керамических порошков, полученных после пиролиза олигомерных **Cr-YAl** и картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira LMU, оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA X_MAX-50 Oxford Instruments. В связи с высокими диэлектрическими свойствами синтезированных олигомеров, их исследование проводили в режиме низкого вакуума (азот, давление паров 30 Па). Изучение образцов керамических порошков проводили в режиме высокого вакуума без напыления, используя низкие значения токов зонда и ускоряющих напряжений (до 5-10 кВ).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили в расходящемся пучке по Зеemannу – Болину на вертикальном рентгеновском дифрактометре «SHIMADZU» XRD-6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}} = (2\lambda_{\text{K}\alpha 1} + \lambda_{\text{K}\alpha 2})/3 = 1.54178 \text{ \AA}$. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных ICDD PDF-2 2003г.

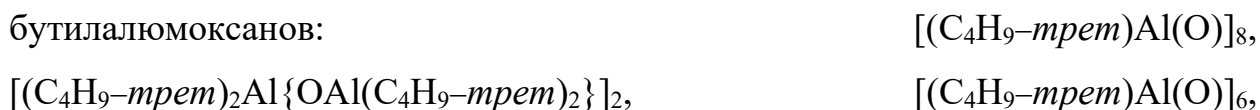
Определение характеристических температур – размягчения (T_1), волокнообразования (T_2), расплава или затвердевания (T_3) проводили по методу, разработанному в ГНИИХТЭОС [98]. **Cr-YAl** помещали в колбу и нагревали в токе инертного газа от комнатной температуры до 100 – 250 °C за 25 - 40 мин. Температуры T_1 , T_2 , T_3 определяли при помощи термометра и стеклянной палочки, опущенных в массу **Cr-YAl** (T_1 – олигомер становится эластичным мягким и прилипает к стеклянной палочке; T_2 – температура, при которой при энергичном удалении стеклянной палочки из массы олигомера вытягивается длинное тонкое волокно; T_3 – при подъеме стеклянной палочки олигомер стекает с нее в виде капель или образуется твердый продукт).

Процесс расплавленного формования **Cr-YAl-1** проводили на машине формования Spinning System KS42 “FOURNE” с экструдером шнекового типа.

2.3 Моделирование исходных, промежуточных и конечных веществ

2.3.1 Моделирование молекулярной структуры алкокси(гидрокси)-(этилацетоацетат)алюмоксанов.

На основе ранее полученных экспериментальных данных, а также литературных источников можно утверждать о сложной структурной форме этилацетоацетаталкоксигидроксиалюмоксанов. Ранее уже выполнены рентгенографические исследования ряда кристаллических трет-бутилалюмоксанов:



$[(C_4H_9-трет)Al(O)]_7$ и др. Их молекулярные структуры построены из четырехчленных (Al_2O_2) и шестичленных (Al_3O_3) циклов со степенью координации атома алюминия 4, таким образом внутренняя структура трет-бутилалюмоксанов похожа фрагменту структуры минерала бемита $[Al(O)(OH)]_n$ [114].

Однако, синтезированные алкокси(гидрокси)(этилацетоацетат)-алюмоксановые ($RO = C_2H_5O, C_3H_7O-изо, C_4H_9O-изо$) олигомеры рентгеноаморфны и состоят из молекул, различающихся по составу и строению. Основываясь на физико-химических исследованиях, а именно на результатах: 1H , ^{13}C , ^{27}Al ЯМР, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, ГПХ, криоскопии, ТГА, элементного анализа, предложена наиболее вероятная схема образования таких олигомеров [102], кроме этого рассчитаны эмпирические формулы для возможных олигомерных молекул и представлено их вероятное строение [103].

Компьютерное моделирование структуры основных олигомерных фрагментов гидрокси(этилацетоацетат)(этокси)алюмоксанов структуры $C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$, $C_{22}H_{45}O_{16}Al_5$, $C_{24}H_{47}O_{15}Al_5$, $C_{22}H_{43}O_{15}Al_5$ и $C_{26}H_{53}O_{16}Al_5$

проведены с использованием методов самосогласованного поля (метод Хартри-Фока) и полуэмпирического PM3, так как в ранее известных литературных источниках [115] указывалось о близком описании геометрии (длин связей Al–O и углов Al–O–C, Al–O–Al) алкоксидов алюминия, карбоксилатов алюмоксанов и других соединений. Полученные длины связей и углов сведены в Табл. 16-20.

Все указанные выше структуры являются симметричными димерами, связанными между собой с помощью гидроксидных групп и мостиковыми кислородами для $C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$, а также дополнительно через этилацетатную группу для $C_{24}H_{47}O_{15}Al_5$ и $C_{22}H_{43}O_{15}Al_5$. В каждом отдельном олигомере алюминий имеет несколько степеней координации: 5-и координационный для $C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$; 4-е, 5-и и 6-и координационный для $C_{22}H_{45}O_{16}Al_5$, $C_{24}H_{47}O_{15}Al_5$, $C_{22}H_{43}O_{15}Al_5$ и $C_{26}H_{53}O_{16}Al_5$. Расположение бутильной группировки для $C_{24}H_{47}O_{15}Al_5$ выбрано с учетом возможных стерических факторов, а именно наличия двух объемных этилацетатных групп.

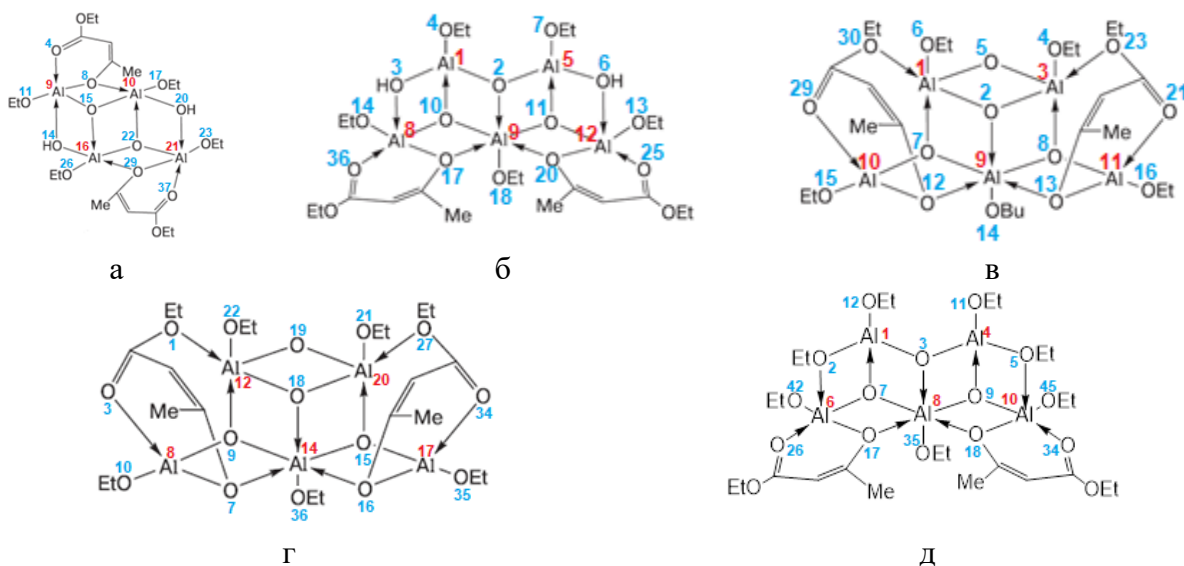


Рисунок 69. Вероятные структуры фрагментов (в плоскости): а – $C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$; б – $C_{22}H_{45}O_{16}Al_5$; в – $C_{24}H_{47}O_{15}Al_5$; г – $C_{22}H_{43}O_{15}Al_5$; д – $C_{26}H_{53}O_{16}Al_5$; стрелочками показаны дополнительные координационные связи.

Таблица 16. Длины связей Al–O и валентных углов C₂₀H₄₀O₁₄Al₄

Длина связи, Å				Угол, °			
⁹ Al- ⁴ O*	1.833	¹⁰ Al- ⁸ O*	1.874	⁸ O- ⁹ Al- ¹⁵ O	50.93	²⁹ O- ²¹ Al- ²² O	74.78
⁹ Al- ⁸ O	2.559	¹⁰ Al- ¹⁵ O	1.823	⁸ O- ⁹ Al- ¹¹ O	139.19	²⁶ O- ¹⁶ Al- ¹⁵ O	134.92
⁹ Al- ¹¹ O	1.772	¹⁰ Al- ¹⁷ O	1.771	⁹ Al- ¹⁵ O- ¹⁰ Al	141.48	²⁹ O- ²¹ Al- ²³ O	123.93
⁹ Al- ¹⁴ O*	1.809	¹⁰ Al- ²⁰ O	1.802	¹⁶ Al- ¹⁴ O- ⁹ Al	96.12	²⁶ O- ¹⁶ Al- ¹⁴ O	86.90
⁹ Al- ¹⁵ O	1.777	¹⁰ Al- ²² O*	2.469	¹⁵ O- ¹⁰ Al- ¹⁷ O	121.43	C- ²⁹ O- ²¹ Al	112.06
¹⁶ Al- ¹⁴ O	1.884	²¹ Al- ²⁰ O*	2.502	⁶ C- ⁸ O- ⁹ Al	122.87	¹⁰ Al- ²⁰ O- ²¹ Al	121.27
¹⁶ Al- ¹⁵ O*	1.837	²¹ Al- ²² O	1.746	¹⁵ O- ¹⁰ Al- ²⁰ O	111.43	²³ O- ²¹ Al- ²² O	139.68
¹⁶ Al- ²² O	1.765	²¹ Al- ²³ O	1.771	¹⁷ O- ¹⁰ Al- ²⁰ O	123.48	²¹ Al- ²² O- ¹⁶ Al	123.81
¹⁶ Al- ²⁶ O	1.786	²¹ Al- ²⁹ O	1.832	¹¹ O- ⁹ Al- ¹⁵ O	117.17	²² O- ¹⁶ Al- ²⁶ O	133.96
¹⁶ Al- ²⁹ O*	2.592	²¹ Al- ³⁷ O*	1.851	¹⁷ O- ¹⁰ Al- ²² O	133.07	²² O- ¹⁶ Al- ¹⁴ O	131.78

Таблица 17. Длины связей Al–O и валентных углов C₂₂H₄₅O₁₆Al₅

Длина связи, Å				Угол, °			
¹ Al- ⁴ O	1.782	⁵ Al- ² O	1.781	⁴ O- ¹ Al- ³ O	94.32	⁷ O- ⁵ Al- ⁶ O	111.42
¹ Al- ² O	1.781	⁵ Al- ⁶ O	1.846	³ O- ¹ Al- ¹⁰ O	85.39	⁶ O- ⁵ Al- ¹¹ O	74.85
¹ Al- ³ O	1.853	⁵ Al- ⁷ O	1.790	¹⁰ O- ¹ Al- ² O	80.42	¹¹ O- ⁵ Al- ² O	91.22
¹ Al- ¹⁰ O*	1.888	⁵ Al- ¹¹ O*	1.803	² O- ¹ Al- ⁴ O	105.79	¹¹ O- ⁵ Al- ⁷ O	153.18
⁸ Al- ³ O*	1.822	¹² Al- ⁶ O*	1.836	¹⁰ O- ⁸ Al- ³ O	86.86	²⁰ O- ¹² Al- ¹¹ O	65.48
⁸ Al- ¹⁰ O	1.867	¹² Al- ¹¹ O	1.839	¹⁷ O- ⁸ Al- ¹⁰ O	67.28	¹¹ O- ¹² Al- ⁶ O	74.23
⁸ Al- ¹⁴ O	1.792	¹² Al- ¹³ O	1.787	³⁶ O- ⁸ Al- ¹⁷ O	96.63	⁶ O- ¹² Al- ²⁵ O	89.09
⁸ Al- ¹⁷ O	1.873	¹² Al- ²⁰ O	1.862	³⁶ O- ⁸ Al- ¹⁴ O	83.51	²⁵ O- ¹² Al- ¹³ O	92.67
⁸ Al- ³⁶ O*	1.863	¹² Al- ²⁵ O*	1.888	³⁶ O- ⁸ Al- ³ O	137.27	²⁵ O- ¹² Al- ²⁰ O	104.27
⁹ Al- ² O*	2.363			¹⁷ O- ⁹ Al- ¹⁰ O	53.13		
⁹ Al- ¹⁰ O*	1.830			¹⁷ O- ⁹ Al- ¹⁸ O	83.56		
⁹ Al- ¹¹ O	1.796			¹⁸ O- ⁹ Al- ²⁰ O	117.64		
⁹ Al- ¹⁷ O	2.564			²⁰ O- ⁹ Al- ² O	102.08		
⁹ Al- ¹⁸ O	1.766			²⁰ O- ⁹ Al- ¹¹ O	49.91		
⁹ Al- ²⁰ O*	2.612			¹¹ O- ⁹ Al- ¹⁰ O	111.09		

Таблица 18. Длины связей Al–O и валентных углов C₂₄H₄₇O₁₅Al₅

Длина связи, Å				Угол, °			
¹ Al- ² O	1.849	³ Al- ² O	1.846	² O- ¹ Al- ⁵ O	72.21	² O- ³ Al- ⁵ O	72.23
¹ Al- ⁵ O	1.856	³ Al- ⁴ O	1.849	² O- ¹ Al- ⁷ O	73.07	⁵ O- ³ Al- ⁴ O	108.44
¹ Al- ⁶ O	1.854	³ Al- ⁵ O	1.857	⁷ O- ¹ Al- ⁶ O	94.54	⁴ O- ³ Al- ²³ O	114.11
¹ Al- ⁷ O*	1.891	³ Al- ⁸ O*	1.902	⁶ O- ¹ Al- ⁵ O	85.54	²³ O- ³ Al- ⁸ O	119.55
¹ Al- ³⁰ O*	1.914	³ Al- ²³ O*	1.915	⁶ O- ¹ Al- ³⁰ O	120.97	⁸ O- ³ Al- ² O	67.47
¹⁰ Al- ⁷ O	1.858	¹¹ Al- ⁸ O	1.860	²⁹ O- ¹⁰ Al- ⁷ O	97.60	⁸ O- ¹¹ Al- ²¹ O	96.65
¹⁰ Al- ¹² O	1.827	¹¹ Al- ¹³ O	1.829	⁷ O- ¹⁰ Al- ¹² O	87.94	²¹ O- ¹¹ Al- ¹⁶ O	121.09
¹⁰ Al- ¹⁵ O	1.824	¹¹ Al- ¹⁶ O	1.824	¹² O- ¹⁰ Al- ¹⁵ O	118.06	¹⁶ O- ¹¹ Al- ¹³ O	117.25
¹⁰ Al- ²⁹ O*	1.770	¹¹ Al- ²¹ O*	1.767	¹⁵ O- ¹⁰ Al- ²⁹ O	120.77	¹³ O- ¹¹ Al- ⁸ O	88.01
⁹ Al- ² O*	1.865			⁷ O- ⁹ Al- ⁸ O	128.38		
⁹ Al- ⁷ O	1.878			⁸ O- ⁹ Al- ¹³ O	84.89		
⁹ Al- ⁸ O	1.888			¹³ O- ⁹ Al- ¹² O	137.83		
⁹ Al- ¹² O*	1.911			¹² O- ⁹ Al- ⁷ O	84.95		
⁹ Al- ¹³ O*	1.910			² O- ⁹ Al- ⁸ O	67.41		
⁹ Al- ¹⁴ O	1.874			⁸ O- ⁹ Al- ¹⁴ O	85.32		

Таблица 19. Длины связей Al–O и валентных углов C₂₂H₄₃O₁₅Al₅

Длина связи, Å				Угол, °			
⁸ Al- ³ O*	1.780	¹⁷ Al- ¹⁵ O	1.820	³ O- ⁸ Al- ⁹ O	97.74	¹⁵ O- ¹⁷ Al- ¹⁶ O	82.05
⁸ Al- ⁷ O	1.831	¹⁷ Al- ¹⁶ O	1.835	⁹ O- ⁸ Al- ⁷ O	84.43	¹⁶ O- ¹⁷ Al- ³⁵ O	119.45
⁸ Al- ⁹ O	1.840	¹⁷ Al- ³⁴ O*	1.786	⁷ O- ⁸ Al- ¹⁰ O	117.77	³⁴ O- ¹⁷ Al- ³⁵ O	118.16
⁸ Al- ¹⁰ O	1.823	¹⁷ Al- ³⁵ O	1.823	¹⁰ O- ⁸ Al- ⁹ O	113.58	¹⁶ O- ¹⁷ Al- ³⁴ O	111.85
¹² Al- ¹ O*	1.872	²⁰ Al- ¹⁵ O*	1.890	¹ O- ¹² Al- ⁹ O	118.16	¹⁸ O- ²⁰ Al- ¹⁹ O	71.73
¹² Al- ⁹ O*	1.899	²⁰ Al- ¹⁸ O	1.848	⁹ O- ¹² Al- ¹⁸ O	65.72	¹⁵ O- ²⁰ Al- ¹⁸ O	61.24
¹² Al- ¹⁸ O	1.828	²⁰ Al- ¹⁹ O	1.871	¹⁸ O- ¹² Al- ¹⁹ O	72.13	¹⁵ O- ²⁰ Al- ²⁷ O	110.42
¹² Al- ¹⁹ O	1.873	²⁰ Al- ²¹ O	1.850	¹⁹ O- ¹² Al- ²² O	128.44	²¹ O- ²⁰ Al- ²⁷ O	104.69
¹² Al- ²² O	1.851	²⁰ Al- ²⁷ O*	1.885	⁹ O- ¹² Al- ²² O	89.93	¹⁹ O- ²⁰ Al- ²⁷ O	94.32
¹⁴ Al- ⁷ O*	1.945			⁷ O- ¹⁴ Al- ⁹ O	79.59		
¹⁴ Al- ⁹ O	1.909			⁹ O- ¹⁴ Al- ¹⁵ O	119.82		
¹⁴ Al- ¹⁵ O	1.930			¹⁵ O- ¹⁴ Al- ¹⁶ O	77.03		
¹⁴ Al- ¹⁶ O*	1.922			¹⁶ O- ¹⁴ Al- ⁷ O	90.35		
¹⁴ Al- ¹⁸ O*	1.891			⁹ O- ¹⁴ Al- ¹⁸ O	64.36		
¹⁴ Al- ³⁶ O	1.867			¹⁸ O- ¹⁴ Al- ³⁶ O	114.47		

Таблица 20. Длины связей Al–O и валентных углов C₂₆H₅₃O₁₆Al₅

Длина связи, Å				Угол, °			
¹ Al- ² O	1.838	⁴ Al- ³ O	1.826	² O- ¹ Al- ³ O	112.68	³ O- ⁴ Al- ⁵ O	127.02
¹ Al- ³ O	1.823	⁴ Al- ⁵ O	1.840	² O- ¹ Al- ⁷ O	88.51	³ O- ⁴ Al- ⁹ O	79.15
¹ Al- ⁷ O*	1.831	⁴ Al- ⁹ O*	1.856	⁷ O- ¹ Al- ³ O	82.72	⁹ O- ⁴ Al- ⁵ O	85.34
¹ Al- ¹² O	1.821	⁴ Al- ¹¹ O	1.831	⁷ O- ¹ Al- ¹² O	118.52	⁹ O- ⁴ Al- ¹¹ O	109.41
⁶ Al- ² O*	1.878	¹⁰ Al- ⁵ O*	1.863	² O- ⁶ Al- ⁷ O	85.45	⁹ O- ¹⁰ Al- ⁵ O	84.48
⁶ Al- ⁷ O	1.896	¹⁰ Al- ⁹ O	1.863	⁷ O- ⁶ Al- ¹⁷ O	68.05	⁵ O- ¹⁰ Al- ⁴⁵ O	104.14
⁶ Al- ¹⁷ O	1.869	¹⁰ Al- ¹⁸ O	1.856	¹⁷ O- ⁶ Al- ²⁶ O	94.36	⁴⁵ O- ¹⁰ Al- ³⁴ O	92.51
⁶ Al- ²⁶ O*	1.808	¹⁰ Al- ³⁴ O*	1.814	²⁶ O- ⁶ Al- ² O	119.56	¹⁸ O- ¹⁰ Al- ³⁴ O	87.79
⁶ Al- ⁴² O	1.866	¹⁰ Al- ⁴⁵ O	1.856	⁴² O- ⁶ Al- ² O	86.69	¹⁸ O- ¹⁰ Al- ⁹ O	70.97
⁸ Al- ³ O*	1.929			⁷ O- ⁸ Al- ³ O	78.14		
⁸ Al- ⁷ O	1.902			³ O- ⁸ Al- ⁹ O	75.48		
⁸ Al- ⁹ O	1.904			⁹ O- ⁸ Al- ¹⁸ O	69.71		
⁸ Al- ¹⁷ O*	1.914			¹⁷ O- ⁸ Al- ¹⁸ O	99.58		
⁸ Al- ¹⁸ O*	1.874			¹⁷ O- ⁸ Al- ⁷ O	67.01		
⁸ Al- ³⁵ O	1.869			⁷ O- ⁸ Al- ⁹ O	133.32		

2.3.2 Моделирование молекулярной структуры (ацетоацетат)хромоксан-(этоксид)(ацетоацетат)(этилацетоацетат)алюмоксана.

По предварительному расчёту предполагается два основных варианта молекулярной структуры хром содержащего гидроксид(этилацетоацетат)-(этоксид)алюмоксана C₃₁H₄₉O₁₈Al₄Cr (Рис.70). Как видно из структуры в первом варианте атомы алюминия обладают координационным числом 5 за

счёт образования двух дополнительных связей с кислородом, в то время как атом хрома – обладает координационным числом 7.

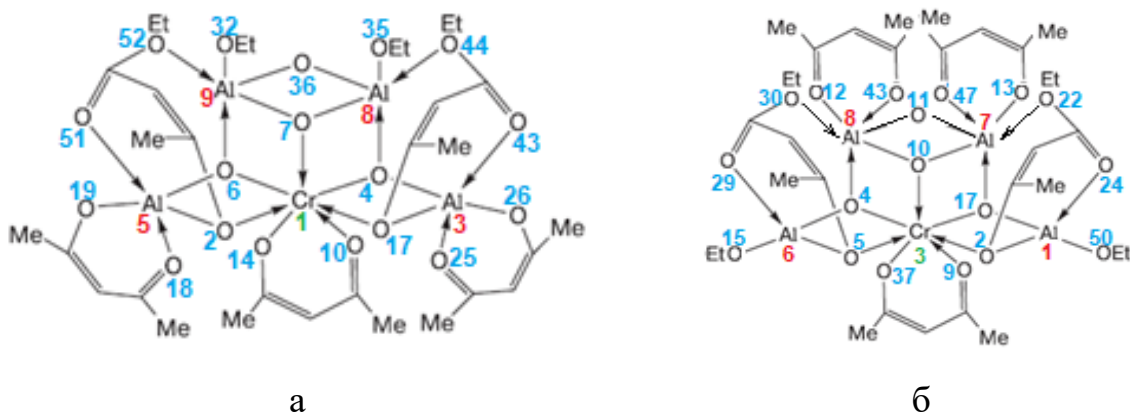


Рисунок 70. Варианты структуры основного хромсодержащего олигомерного фрагмента $C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$

Компьютерный расчёт геометрии основных олигомерных фрагментов хром содержащего гидрокси(этилацетоацетат)(этоксид)алюмоксана $C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$ проводили с использованием методов самосогласованного поля (метод Хартри-Фока) с применением валентно-расщепленного базиса 3-21G. Полученные длины связей и углов сведены в Табл. 21 и Табл. 22.

Таблица 21. Длины связей Al-O и валентных углов первой молекулы $C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$

Длина связи, Å				Угол, °			
$^1Cr-^2O^*$	1.911	$^3Al-^4O$	1.891	$^2O-^1Cr-^{14}O$	105.99	$^4O-^3Al-^{17}O$	71.81
$^1Cr-^4O$	1.882	$^3Al-^{17}O$	1.842	$^{14}O-^1Cr-^{10}O$	92.053	$^4O-^3Al-^{26}O$	85.56
$^1Cr-^6O$	1.886	$^3Al-^{25}O^*$	1.807	$^{10}O-^1Cr-^{17}O$	71.48	$^{17}O-^3Al-^{26}O$	133.83
$^1Cr-^7O^*$	1.884	$^3Al-^{26}O$	1.803	$^{17}O-^1Cr-^4O$	70.41	$^4O-^3Al-^{25}O$	159.68
$^1Cr-^{10}O^*$	1.846	$^3Al-^{43}O^*$	1.776	$^4O-^1Cr-^6O$	86.24	$^{25}O-^3Al-^{26}O$	97.32
$^1Cr-^{14}O$	1.831	$^9Al-^6O^*$	1.889	$^6O-^1Cr-^{14}O$	71.65	$^2O-^5Al-^{19}O$	150.92
$^1Cr-^{17}O^*$	1.916	$^9Al-^7O$	1.867	$^{14}O-^1Cr-^4O$	83.62	$^{19}O-^5Al-^6O$	85.10
$^5Al-^2O$	1.842	$^9Al-^{32}O$	1.855	$^7O-^8Al-^{36}O$	78.86	$^6O-^5Al-^2O$	72.21
$^5Al-^6O$	1.890	$^9Al-^{36}O$	1.848	$^{36}O-^8Al-^{35}O$	107.45	$^{19}O-^5Al-^{18}O$	96.60
$^5Al-^{18}O^*$	1.809	$^9Al-^{52}O^*$	1.909	$^{35}O-^8Al-^7O$	80.61	$^{51}O-^5Al-^2O$	103.77
$^5Al-^{19}O$	1.807			$^7O-^8Al-^4O$	67.82		
$^5Al-^{51}O^*$	1.783			$^7O-^8Al-^{44}O$	148.16		
$^8Al-^4O^*$	1.917			$^7O-^9Al-^{36}O$	78.30		
$^8Al-^7O$	1.847			$^{36}O-^9Al-^{32}O$	93.52		
$^8Al-^{36}O$	1.845			$^{32}O-^9Al-^7O$	147.95		
$^8Al-^{35}O$	1.862			$^7O-^9Al-^6O$	71.30		
$^8Al-^{44}O^*$	1.905			$^7O-^9Al-^{52}O$	102.90		

Таблица 22. Длины связей Al-O и валентных углов второй молекулы $C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$

Длина связи, Å				Угол, °			
$^3Cr-^2O^*$	2.024	$^8Al-^{11}O$	1.883	$^2O-^3Cr-^9O$	66.79	$^4O-^8Al-^{10}O$	92.49
$^3Cr-^4O$	1.925	$^8Al-^{12}O$	1.812	$^9O-^3Cr-^5O$	71.98	$^{11}O-^8Al-^{12}O$	76.69
$^3Cr-^5O^*$	1.927	$^8Al-^{30}O^*$	1.949	$^5O-^3Cr-^4O$	81.58	$^{12}O-^8Al-^{30}O$	97.36
$^3Cr-^9O^*$	1.837	$^8Al-^{43}O^*$	1.823	$^{17}O-^3Cr-^4O$	98.75	$^{10}O-^8Al-^{30}O$	120.17
$^3Cr-^{10}O^*$	1.871	$^7Al-^{10}O$	1.871	$^4O-^3Cr-^{10}O$	64.95	$^{11}O-^8Al-^{43}O$	76.76
$^3Cr-^{17}O$	1.894	$^7Al-^{11}O$	1.854	$^{10}O-^3Cr-^{17}O$	71.68	$^{10}O-^7Al-^{11}O$	71.41
$^3Cr-^{37}O$	1.851	$^7Al-^{13}O$	1.822	$^{17}O-^3Cr-^2O$	80.97	$^{17}O-^7Al-^{13}O$	86.67
$^1Al-^2O$	1.833	$^7Al-^{17}O$	1.892	$^2O-^1Al-^{17}O$	87.06	$^{17}O-^7Al-^{10}O$	71.73
$^1Al-^{17}O$	1.863	$^7Al-^{22}O^*$	1.932	$^{17}O-^1Al-^{24}O$	97.46	$^{11}O-^7Al-^{13}O$	74.55
$^1Al-^{24}O^*$	1.774	$^7Al-^{47}O^*$	1.819	$^{24}O-^1Al-^{50}O$	120.56	$^{17}O-^7Al-^{47}O$	84.02
$^1Al-^{50}O$	1.825			$^{50}O-^1Al-^2O$	145.51		
$^6Al-^4O$	1.859			$^{17}O-^1Al-^{50}O$	113.06		
$^6Al-^5O$	1.826			$^4O-^6Al-^5O$	86.13		
$^6Al-^{15}O$	1.824			$^5O-^6Al-^{29}O$	112.09		
$^6Al-^{29}O^*$	1.762			$^{29}O-^6Al-^{15}O$	121.41		
$^8Al-^4O^*$	1.909			$^4O-^6Al-^{15}O$	112.85		
$^8Al-^{10}O$	1.854			$^4O-^6Al-^{29}O$	94.27		

2.3.3 Моделирование молекулярной структуры (ацетоацетат)-иттрийоксан(гидрокси)(ацетоацетат)(этилацетоацетат)алюмоксана

По предварительному расчёту молекулярная структура олигомерного фрагмента иттрий содержащего гидрокси(этилацетоацетат)-(этоксид)алюмоксана $C_{47}H_{68}O_{28}Al_5Y_3$ имеет вид, представленный на Рис. 71.

Компьютерный расчёт геометрии основного олигомерного фрагмента иттрий содержащего гидрокси(этилацетоацетат)(этоксид)алюмоксана $C_{47}H_{68}O_{28}Al_5Y_3$ проводили с использованием методов самосогласованного поля (метод Хартри-Фока) с применением валентно-расщепленного базиса 3-21G. Полученные длины связей и углов сведены в Табл. 23.

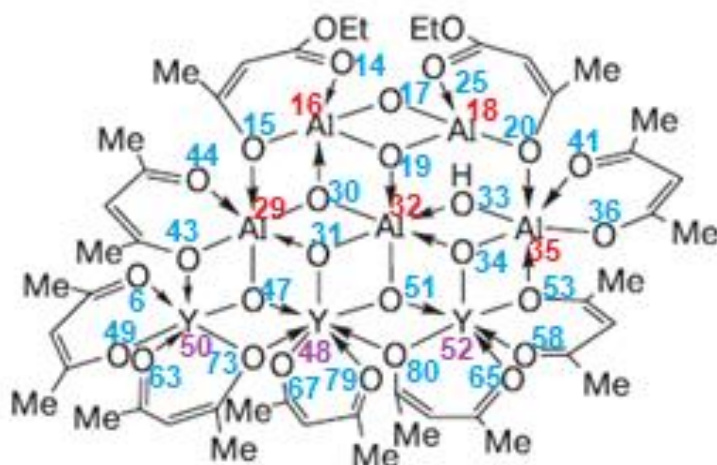


Рисунок 71. Структура иттрийсодержащего олигомерного фрагмента

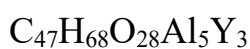


Таблица 23. Длины связей Al-O и валентных углов $\text{C}_{47}\text{H}_{68}\text{O}_{28}\text{Al}_5\text{Y}_3$

Длина связи, Å				Угол, °			
$^{16}\text{Al}-^{14}\text{O}$	1.888	$^{48}\text{Y}-^{31}\text{O}$	2.186	$^{15}\text{O}-^{16}\text{Al}-^{14}\text{O}$	91.97	$^{47}\text{O}-^{48}\text{Y}-^{51}\text{O}$	100.73
$^{16}\text{Al}-^{15}\text{O}$	1.973	$^{48}\text{Y}-^{47}\text{O}$	2.246	$^{14}\text{O}-^{16}\text{Al}-^{17}\text{O}$	93.89	$^{51}\text{O}-^{48}\text{Y}-^{80}\text{O}$	69.75
$^{16}\text{Al}-^{17}\text{O}$	1.742	$^{48}\text{Y}-^{51}\text{O}$	2.146	$^{17}\text{O}-^{16}\text{Al}-^{19}\text{O}$	86.16	$^{80}\text{O}-^{48}\text{Y}-^{73}\text{O}$	114.96
$^{16}\text{Al}-^{19}\text{O}$	1.778	$^{48}\text{Y}-^{67}\text{O}$	2.361	$^{19}\text{O}-^{16}\text{Al}-^{30}\text{O}$	84.46	$^{73}\text{O}-^{48}\text{Y}-^{47}\text{O}$	72.92
$^{16}\text{Al}-^{30}\text{O}$	1.701	$^{48}\text{Y}-^{73}\text{O}$	2.395	$^{30}\text{O}-^{16}\text{Al}-^{15}\text{O}$	73.72	$^{79}\text{O}-^{48}\text{Y}-^{67}\text{O}$	79.67
$^{18}\text{Al}-^{17}\text{O}$	1.645	$^{48}\text{Y}-^{79}\text{O}$	2.161	$^{19}\text{O}-^{18}\text{Al}-^{17}\text{O}$	95.14	$^{51}\text{O}-^{48}\text{Y}-^{31}\text{O}$	71.36
$^{18}\text{Al}-^{19}\text{O}$	1.612	$^{48}\text{Y}-^{80}\text{O}$	2.379	$^{17}\text{O}-^{18}\text{Al}-^{25}\text{O}$	116.31	$^{67}\text{O}-^{48}\text{Y}-^{73}\text{O}$	81.77
$^{18}\text{Al}-^{20}\text{O}$	1.889	$^{50}\text{Y}-^{60}\text{O}$	2.239	$^{25}\text{O}-^{18}\text{Al}-^{20}\text{O}$	97.65	$^{47}\text{O}-^{50}\text{Y}-^{60}\text{O}$	122.45
$^{18}\text{Al}-^{25}\text{O}$	1.852	$^{50}\text{Y}-^{43}\text{O}$	2.271	$^{20}\text{O}-^{18}\text{Al}-^{19}\text{O}$	117.85	$^{47}\text{O}-^{50}\text{Y}-^{73}\text{O}$	78.26
$^{29}\text{Al}-^{15}\text{O}$	2.026	$^{50}\text{Y}-^{49}\text{O}$	2.329	$^{43}\text{O}-^{29}\text{Al}-^{15}\text{O}$	99.62	$^{49}\text{O}-^{50}\text{Y}-^{60}\text{O}$	79.66
$^{29}\text{Al}-^{30}\text{O}$	1.804	$^{50}\text{Y}-^{66}\text{O}$	2.177	$^{15}\text{O}-^{29}\text{Al}-^{30}\text{O}$	70.38	$^{47}\text{O}-^{50}\text{Y}-^{43}\text{O}$	66.27
$^{29}\text{Al}-^{31}\text{O}$	1.736	$^{50}\text{Y}-^{73}\text{O}$	2.246	$^{30}\text{O}-^{29}\text{Al}-^{31}\text{O}$	80.75	$^{47}\text{O}-^{50}\text{Y}-^{66}\text{O}$	74.83
$^{29}\text{Al}-^{43}\text{O}$	1.864	$^{52}\text{Y}-^{34}\text{O}$	2.062	$^{31}\text{O}-^{29}\text{Al}-^{47}\text{O}$	88.35	$^{53}\text{O}-^{52}\text{Y}-^{65}\text{O}$	104.44
$^{29}\text{Al}-^{47}\text{O}$	1.774	$^{52}\text{Y}-^{51}\text{O}$	2.047	$^{47}\text{O}-^{29}\text{Al}-^{43}\text{O}$	82.81	$^{65}\text{O}-^{52}\text{Y}-^{80}\text{O}$	76.47
$^{32}\text{Al}-^{19}\text{O}$	1.918	$^{52}\text{Y}-^{53}\text{O}$	2.331	$^{31}\text{O}-^{32}\text{Al}-^{30}\text{O}$	76.72	$^{80}\text{O}-^{52}\text{Y}-^{51}\text{O}$	74.75
$^{32}\text{Al}-^{30}\text{O}$	1.901	$^{52}\text{Y}-^{58}\text{O}$	2.315	$^{30}\text{O}-^{32}\text{Al}-^{19}\text{O}$	75.54	$^{51}\text{O}-^{52}\text{Y}-^{53}\text{O}$	100.98
$^{32}\text{Al}-^{31}\text{O}$	1.793	$^{52}\text{Y}-^{65}\text{O}$	2.320	$^{19}\text{O}-^{32}\text{Al}-^{33}\text{O}$	98.21	$^{53}\text{O}-^{52}\text{Y}-^{34}\text{O}$	64.69
$^{32}\text{Al}-^{33}\text{O}$	1.898	$^{52}\text{Y}-^{80}\text{O}$	2.222	$^{33}\text{O}-^{32}\text{Al}-^{32}\text{O}$	68.03	$^{53}\text{O}-^{52}\text{Y}-^{58}\text{O}$	73.82
$^{32}\text{Al}-^{34}\text{O}$	1.885			$^{34}\text{O}-^{32}\text{Al}-^{51}\text{O}$	80.03		
$^{32}\text{Al}-^{51}\text{O}$	1.884			$^{51}\text{O}-^{32}\text{Al}-^{31}\text{O}$	86.76		
$^{35}\text{Al}-^{20}\text{O}$	2.045			$^{34}\text{O}-^{35}\text{Al}-^{33}\text{O}$	75.43		
$^{35}\text{Al}-^{33}\text{O}$	1.758			$^{33}\text{O}-^{35}\text{Al}-^{20}\text{O}$	80.86		
$^{35}\text{Al}-^{34}\text{O}$	1.701			$^{20}\text{O}-^{35}\text{Al}-^{41}\text{O}$	76.41		
$^{35}\text{Al}-^{36}\text{O}$	1.823			$^{41}\text{O}-^{35}\text{Al}-^{36}\text{O}$	90.05		
$^{35}\text{Al}-^{41}\text{O}$	1.867			$^{36}\text{O}-^{35}\text{Al}-^{53}\text{O}$	85.30		
$^{35}\text{Al}-^{53}\text{O}$	1.925			$^{53}\text{O}-^{35}\text{Al}-^{34}\text{O}$	81.04		

2.3.4 Моделирование молекулярной структуры (ацетоацетат)-хромоксан(ацетоацетат)иттрийоксан(гидрокси)(ацетоацетат)(этилацетоацетат)алюмоксана

Основываясь на ранее полученных экспериментальных данных, а также литературных источников можно утверждать о сложной структурной форме органохромоксанииттрийоксаналюмоксаны. Они представляют собой сложные олигомеры, состоящие из органоалюмоксановых, органоиттрийоксан-алюмоксановых, органохромоксаналюмоксановых и органохромоксан-иттрийоксаналюмоксановых фрагментов. При этом их процентное содержание в олигомере зависит от мольного соотношения Al:Y и Al:Cr.

По предварительному расчёту молекулярная структура олигомерного фрагмента хромсодержащего иттрийоксаналюмоксанового олигомера $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$ имеет вид, представленный на Рис. 72.

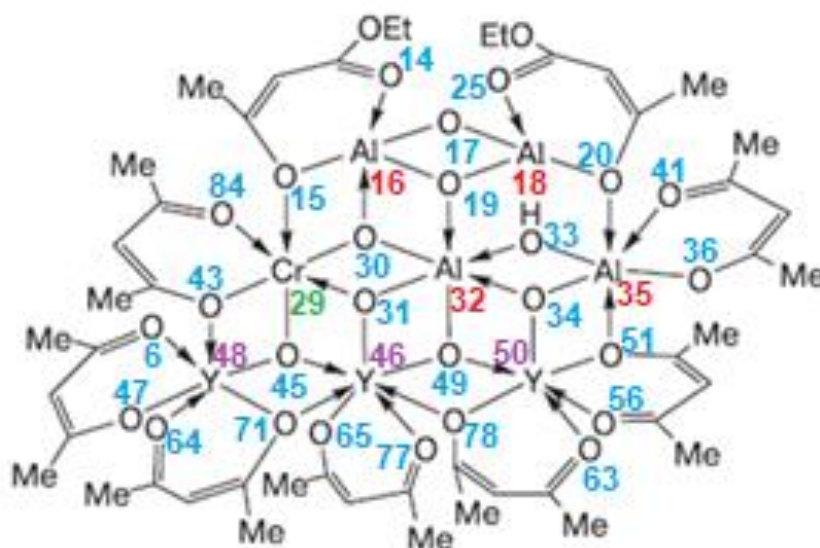


Рисунок 72. Молекулярная структура основного олигомерного фрагмента хромсодержащего иттрийоксаналюмоксанового олигомера $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$

Компьютерный расчёт геометрии основного олигомерного фрагмента хромсодержащего иттрийоксаналюмоксанового олигомера $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$ проводили с использованием методов самосогласованного поля (метод

Хартри-Фока) с применением валентно-расщепленного базиса 3-21G.

Полученные длины связей и углов сведены в Табл. 24.

Таблица 24. Длины связей Al-O и валентных углов $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$

Длина связи, Å				Валентный угол, °			
$^{29}Cr-^{15}O$	1.874	$^{16}Al-^{14}O$	1.803	$^{15}O-^{29}Cr-^{43}O$	108.41	$^{15}O-^{16}Al-^{14}O$	98.10
$^{29}Cr-^{30}O$	1.867	$^{16}Al-^{15}O$	1.852	$^{43}O-^{29}Cr-^{30}O$	91.65	$^{14}O-^{16}Al-^{17}O$	95.50
$^{29}Cr-^{31}O$	1.865	$^{16}Al-^{17}O$	1.876	$^{30}O-^{29}Cr-^{15}O$	73.69	$^{17}O-^{16}Al-^{19}O$	84.00
$^{29}Cr-^{43}O$	1.858	$^{16}Al-^{19}O$	1.863	$^{30}O-^{29}Cr-^{15}O$	87.00	$^{19}O-^{16}Al-^{15}O$	82.90
$^{29}Cr-^{45}O$	1.863	$^{16}Al-^{30}O$	1.849	$^{84}O-^{29}Cr-^{43}O$	92.84	$^{30}O-^{16}Al-^{15}O$	74.60
$^{29}Cr-^{84}O$	1.816	$^{18}Al-^{17}O$	1.842	$^{43}O-^{29}Cr-^{31}O$	71.45	$^{19}O-^{18}Al-^{17}O$	86.10
$^{48}Y-^6O$	2.235	$^{18}Al-^{17}O$	1.825	$^6O-^{48}Y-^{64}O$	91.90	$^{19}O-^{18}Al-^{20}O$	120.30
$^{48}Y-^{43}O$	2.285	$^{18}Al-^{20}O$	1.827	$^{47}O-^{48}Y-^{71}O$	88.40	$^{20}O-^{18}Al-^{25}O$	107.30
$^{48}Y-^{45}O$	2.228	$^{18}Al-^{25}O$	1.783	$^{43}O-^{48}Y-^{47}O$	98.60	$^{25}O-^{18}Al-^{17}O$	115.90
$^{48}Y-^{47}O$	2.232	$^{32}Al-^{19}O$	1.842	$^{45}O-^{48}Y-^{71}O$	73.90	$^{19}O-^{32}Al-^{30}O$	79.40
$^{48}Y-^{64}O$	2.232	$^{32}Al-^{30}O$	1.860	$^{71}O-^{48}Y-^{43}O$	82.30	$^{19}O-^{32}Al-^{33}O$	110.40
$^{48}Y-^{71}O$	2.271	$^{32}Al-^{31}O$	1.831	$^{64}O-^{48}Y-^{71}O$	86.60	$^{33}O-^{32}Al-^{34}O$	68.80
$^{46}Y-^{31}O$	2.281	$^{32}Al-^{33}O$	1.848	$^{31}O-^{46}Y-^{49}O$	62.30	$^{34}O-^{32}Al-^{49}O$	82.80
$^{46}Y-^{45}O$	2.294	$^{32}Al-^{34}O$	1.841	$^{49}O-^{46}Y-^{78}O$	62.40	$^{49}O-^{32}Al-^{31}O$	79.70
$^{46}Y-^{49}O$	2.280	$^{32}Al-^{49}O$	1.856	$^{45}O-^{46}Y-^{65}O$	71.10	$^{31}O-^{32}Al-^{30}O$	72.20
$^{46}Y-^{65}O$	2.236	$^{35}Al-^{20}O$	1.885	$^{78}O-^{46}Y-^{77}O$	70.90	$^{33}O-^{35}Al-^{20}O$	83.80
$^{46}Y-^{71}O$	2.289	$^{35}Al-^{33}O$	1.874	$^{65}O-^{46}Y-^{71}O$	79.60	$^{20}O-^{35}Al-^{41}O$	75.90
$^{46}Y-^{77}O$	2.239	$^{35}Al-^{34}O$	1.869	$^{71}O-^{46}Y-^{45}O$	73.50	$^{51}O-^{35}Al-^{36}O$	91.20
$^{46}Y-^{78}O$	2.293	$^{35}Al-^{41}O$	1.833	$^{45}O-^{46}Y-^{31}O$	59.10	$^{36}O-^{35}Al-^{33}O$	104.90
$^{50}Y-^{34}O$	2.227	$^{35}Al-^{36}O$	1.819	$^{49}O-^{50}Y-^{34}O$	64.90	$^{20}O-^{35}Al-^{51}O$	93.40
$^{50}Y-^{49}O$	2.277	$^{35}Al-^{51}O$	1.875	$^{34}O-^{50}Y-^{51}O$	63.30	$^{34}O-^{35}Al-^{36}O$	75.00
$^{50}Y-^{51}O$	2.278			$^{51}O-^{50}Y-^{56}O$	86.30		
$^{50}Y-^{56}O$	2.234			$^{56}O-^{50}Y-^{63}O$	78.30		
$^{50}Y-^{63}O$	2.236			$^{63}O-^{50}Y-^{78}O$	81.20		
$^{50}Y-^{78}O$	2.275			$^{78}O-^{50}Y-^{49}O$	62.60		

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Хромсодержащие иттрийоксаналюмоксановые олигомеры: физико-химические исследования.

Олигомерные хромсодержащие иттрийоксаналюмоксаны (**Cr-YAl**) с разным мольным отношением Al/Y и Al/Cr (Табл. 16): **Cr-YAl-1** – Al/Y $\approx$ 1.8, Al/Cr $\approx$ 180; **Cr-YAl-2** – Al/Y $\approx$ 2, Al/Cr $\approx$ 6; **Cr-YAl-3** – Al/Y $\approx$ 20; Al/Cr $\approx$ 100; **Cr-YAl-4** – Al/Y $\approx$ 60, Al/Cr $\approx$ 200; **Cr-YAl-5** – Al/Y $\approx$ 100, Al/Cr $\approx$ 100; **Cr-YAl-6** – Al/Y $\approx$ 200, Al/Cr $\approx$ 200 были получены с высоким выходом (94 – 98 масс %) соконденсацией (асас)₃Cr с предварительно синтезированными органоиттрийоксаналюмоксанами заданного состава (Табл. 12-14).

Данные элементного анализа и ТГА для Cr-YAl-1, Cr-YAl-2, Cr-YAl-3, Cr-YAl-4, Cr-YAl-5 и Cr-YAl-6 приведены в Табл. 25. Они достаточно хорошо совпадают с вычисленными значениями по элементному составу для рассчитанных эмпирических формул.

Рентгеноаморфность хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов, что подтверждается дифрактограммой **Cr-YAl-1**, на которой наблюдаются три гало (1, 2 и 3) от рентгеноаморфных фаз с центрами тяжести порядка 6,45; 23,79 и 41,96° по 2 θ (Рис. 73), не позволяет установить реальную молекулярную структуру их олигомерных фрагментов, однако наличие приведенных структурных единиц в общей формуле подтверждается данными ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁷Al, ИК, СЭМ, ТГА и элементного анализа.

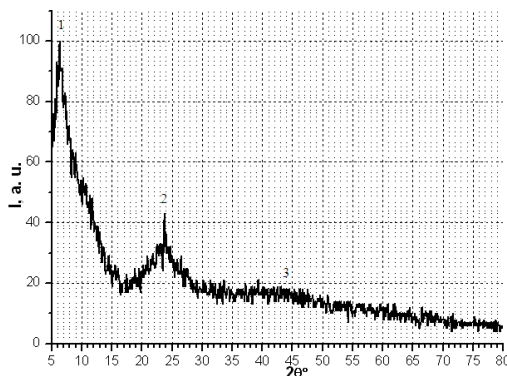


Рисунок 73. Дифрактограмма олигомера **Cr-YAl-1**

Таблица 25. Результаты элементного анализа, ТГА и эмпирические формулы

№	Содержание, масс %		Химический состав, масс %					С, масс % (ТГА)	
			С	Н	Al	Y	Cr	ОН	Al ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃
1	Cr-YAl-1: Al/Y ≈ 1.8; Al/Cr ≈ 180 в спирте								
			39.09	5.82	9.15	17.36	0.11	1.42	37.04
Рис.	Вычисленные эмпирические формулы								
39a	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	2	37.71	6.43	19.29	-	-	4.86	36.44
50	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	95	38.06	4.59	9.11	18.02	-	1.15	40.09
70a	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₄ CrY ₃	3	37.43	4.51	7.17	17.72	3.45	1.13	41.08
	Усредненное значение		38.03	4.62	9.26	17.65	0.10	1.22	40.04
	Cr-YAl-1: Al/Y ≈ 1.8; Al/Cr ≈ 180 в толуоле								
Рис.			40.10	5.31	9.09	17.22	0.10	1.28	40.16
39в*	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅	2	40.56	6.62	19.01	-	-	-	35.91
50	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	95	38.06	4.59	9.11	18.02	-	1.15	40.09
70a	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₄ CrY ₃	3	37.43	4.51	7.17	17.72	3.45	1.13	41.08
	Усредненное значение		38.09	4.63	9.25	17.65	0.10	1.13	40.03
2	Cr-YAl-2: Al/Y ≈ 1.8; Al/Cr ≈ 6 (спирт или толуол)								
			40.27	5.2	8.83	13.64	2.43	0.82	38.40
Рис.	Вычисленные эмпирические формулы								
50	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	30	38.06	4.59	9.11	18.02	0.00	1.15	40.09
70a	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₄ CrY ₃	55	37.43	4.51	7.17	17.72	3.45	1.13	41.08
70б	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	15	42.81	5.64	12.43	-	5.98	-	32.22
	Усредненное значение		38.43	4.70	8.54	15.15	2.79	0.97	39.45
3	Cr-YAl-3: Al/Y ≈ 20; Al/Cr ≈ 100 в спирте								
			39.03	6.25	15.66	2.21	0.24	4.37	34.18
Рис.	Вычисленные эмпирические формулы								
39a	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	50	39.22	6.54	17.64	-	-	5.56	33.33
39б	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	30	37.71	6.43	19.29	-	-	4.86	36.44
50	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	15	38.06	4.59	9.11	18.02	-	1.15	40.09
70б	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	5	42.81	5.64	12.43	-	5.98	-	32.22
	Усредненное значение		38.77	6.17	16.60	2.70	0.30	4.41	35.23
	Cr-YAl-3: Al/Y ≈ 20; Al/Cr ≈ 100 в толуоле								
			39.37	6.41	15.36	2.20	0.25	3.95	32.48
Рис.	Вычисленные эмпирические формулы								
39a	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	55	39.22	6.54	17.64	-	-	5.56	33.33
39б	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	10	37.71	6.43	19.29	-	-	4.86	36.44
39в*	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅	15	40.56	6.62	19.01	-	-	-	35.91
50	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃	15	38.06	4.59	9.11	18.02	-	1.15	40.09
70б	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	5	42.81	5.64	12.43	-	5.98	-	32.22
	Усредненное значение		39.28	6.20	16.45	2.70	0.30	3.72	34.99
4	Cr-YAl-4: Al/Y ≈ 60; Al/Cr ≈ 100 в спирте								
			42.33	6.07	17.71	0.92	0.27	4.87	33.54
Рис.	Вычисленные эмпирические формулы								
39a	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	53	39.22	6.54	17.64	-	-	5.56	33.33
39б	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	40	37.71	6.43	19.29	-	-	4.86	36.44
70a	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₄ CrY ₃	5	37.43	4.51	7.17	17.72	3.45	1.13	41.08
70б	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	2	42.81	5.64	12.43	-	5.98	-	32.22
	Усредненное значение		38.60	6.38	17.68	0.89	0.29	4.95	34.94

Таблица 25. Продолжение

	Содержание, масс %		Химический состав, масс %						С, масс % (ТГА)	
			С	Н	Al	Y	Cr	ОН	Al ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃	
	Cr-YAl-4: Al/Y ≈ 60; Al/Cr ≈ 100 в толуоле									
			39.18	6.69	18.28	0.91	0.13	4.31	34.47	
Рис.	Вычисленные эмпирические формулы									
39a	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	53	39.22	6.54	17.64	-	-	5.56	33.33	
39б	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	25	37.71	6.43	19.29	-	-	4.86	36.44	
39в*	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅	15	40.56	6.62	19.01	-	-	-	35.91	
70a	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₄ CrY ₃	5	37.43	4.51	7.17	17.72	3.45	1.13	41.08	
70б	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	2	42.81	5.64	12.43	-	5.98	-	32.22	
	Усредненное значение		39.03	6.41	17.64	0.89	0.29	4.22	34.86	
5	Cr-YAl-5: Al/ Y ≈ 100; Al/Cr ≈ 100 в спирте									
			38.90	6.40	17.76	0.48	0.28	4.37	36.72	
Рис.	Вычисленные эмпирические формулы									
39a	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	23	39.22	6.54	17.64	-	-	5.56	33.33	
39б	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	70	37.71	6.43	19.29	-	-	4.86	36.44	
70a	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₄ CrY ₃	3	37.43	4.51	7.17	17.72	3.45	1.13	41.08	
70б	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	4	42.81	5.64	12.43	-	5.98	-	32.22	
	Усредненное значение		38.25	6.37	18.27	0.53	0.31	4.71	35.69	
	Cr-YAl-5: Al/ Y ≈ 100; Al/Cr ≈ 100 в толуоле									
			39.96	6.41	17.93	0.51	0.30	3.27	35.93	
Рис.	Вычисленные эмпирические формулы									
39a	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	23	39.22	6.54	17.64	-	-	5.56	33.33	
39б	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	35	37.71	6.43	19.29	-	-	4.86	36.44	
39в*	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅	35	40.56	6.62	19.01	-	-	-	35.91	
70a	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₄ CrY ₃	3	37.43	4.51	7.17	17.72	3.45	1.13	41.08	
70б	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	4	42.81	5.64	12.43	-	5.98	-	32.22	
	Усредненное значение		39.25	6.43	18.18	0.53	0.34	3.01	35.50	
6	Cr-YAl-6: Al/ Y ≈ 170; Al/Cr ≈ 200 в спирте									
			37.60	5.64	17.76	0.35	0.15	4.61	33.36	
Рис.	Вычисленные эмпирические формулы									
39a	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	60	39.22	6.54	17.64	-	-	5.56	33.33	
39б	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	36	37.71	6.43	19.29	-	-	4.86	36.44	
70a	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₄ CrY ₃	2	37.43	4.51	7.17	17.72	3.45	1.13	41.08	
70б	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	2	42.81	5.64	12.43	-	5.98	-	32.22	
	Усредненное значение		38.71	6.44	17.93	0.35	0.19	5.11	34.59	
	Cr-YAl-6: Al/ Y ≈ 170; Al/Cr ≈ 200 в толуоле									
			38.96	5.69	17.54	0.33	0.21	4.01	34.42	
Рис.	Вычисленные эмпирические формулы									
39a	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	60	39.22	6.54	17.64	-	-	5.56	33.33	
39б	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	20	37.71	6.43	19.29	-	-	4.86	36.44	
39в*	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅	15	40.56	6.62	19.01	-	-	-	35.91	
70a	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₄ CrY ₃	2	37.43	4.51	7.17	17.72	3.45	1.13	41.08	
70б	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	3	42.81	5.64	12.43	-	5.98	-	32.22	
	Усредненное значение		39.19	6.46	17.82	0.35	0.25	4.33	34.46	

Данные элементного анализа и ТГА для Cr-YAl-1, Cr-YAl-2, Cr-YAl-3, Cr-YAl-4, Cr-YAl-5 и Cr-YAl-6 приведенные в Табл. 25 достаточно хорошо

совпадают с вычисленными значениями по элементному составу для рассчитанных эмпирических формул.

Вероятные структуры основных хромсодержащих олигомерных фрагментов **Cr-YAl** представлены на (Рис. 74а, б)

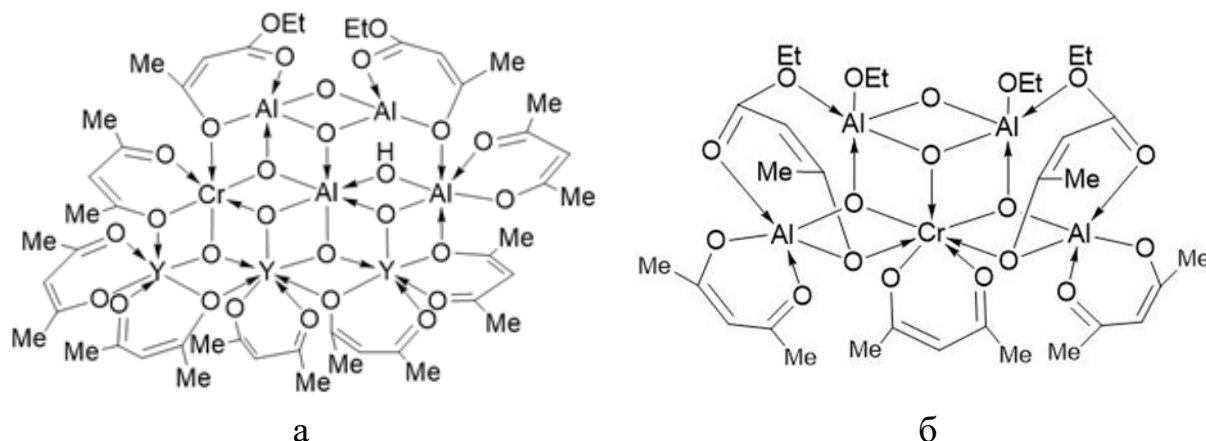
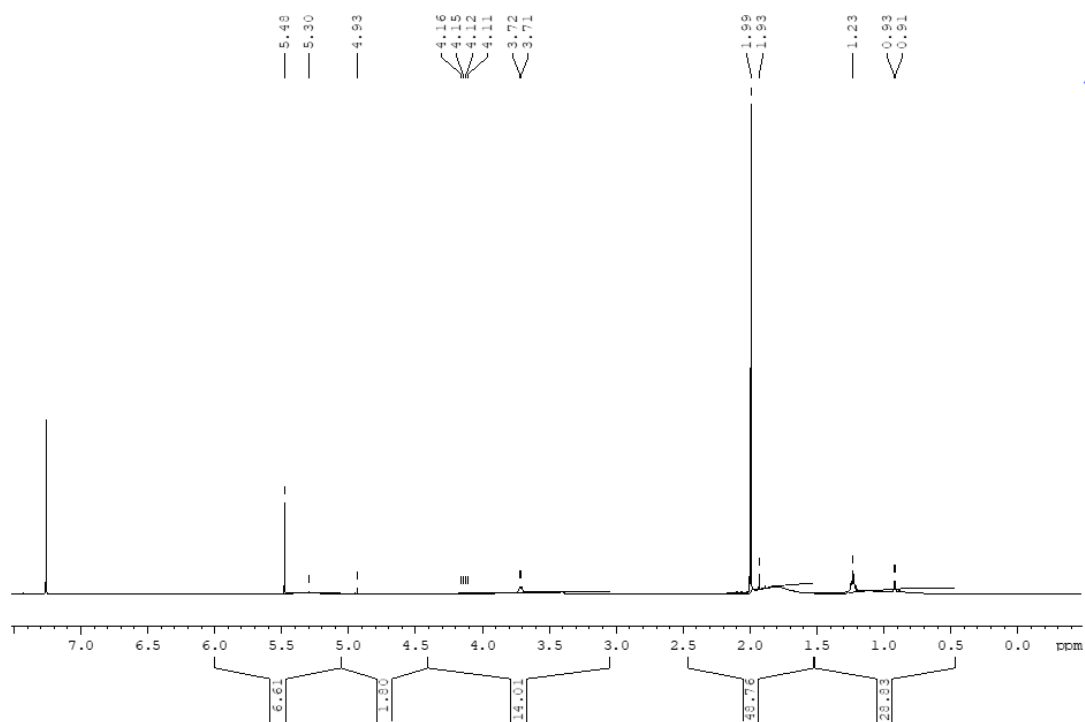


Рисунок 74. Вероятные структуры основных хромсодержащих олигомерных фрагментов **Cr-YAl**: а – $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$; б – $C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$

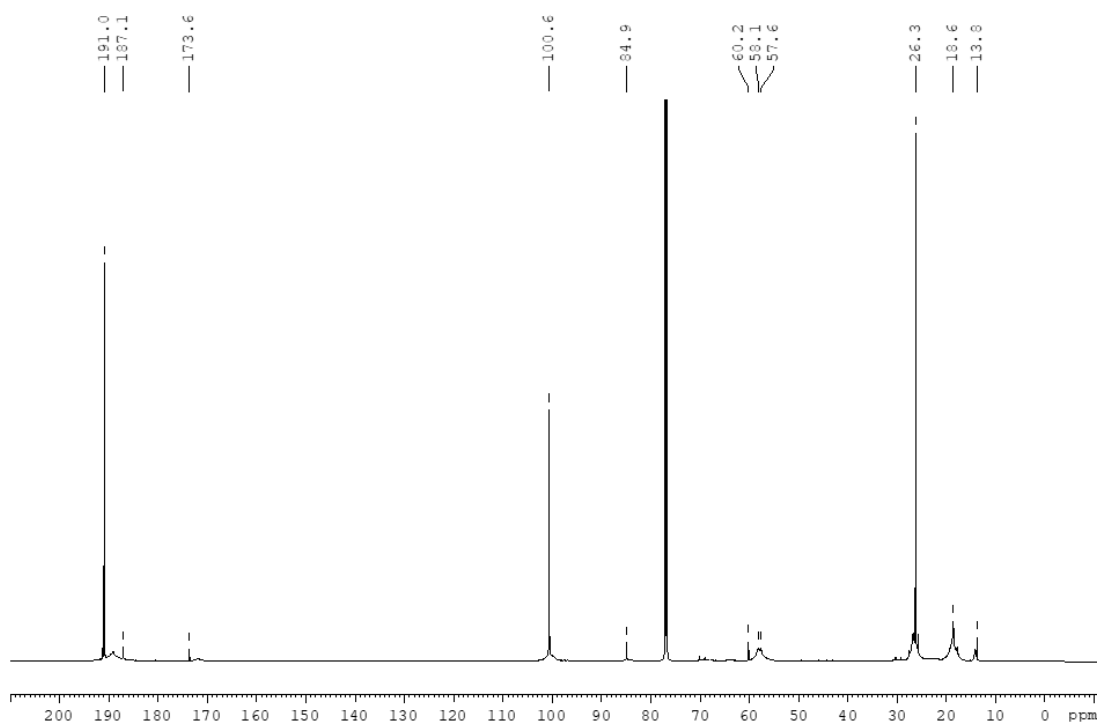
Спектры ЯМР 1H , ^{13}C , ^{27}Al олигомерных **Cr-YAl**, полученных соконденсацией х-ИОА с $(acac)_3Cr$ [106] практически не отличаются от спектров ЯМР органохромоксаниитрийоксаналюмоксанов, синтезированных последовательной соконденсацией хелатированных алкоксиалюмоксанов с ацетилацетонатами иттрия и хрома в одном реакторе [5].

В спектрах ЯМР 1H растворов **Cr-YAl-1** и с **Cr-YAl-3** по **Cr-YAl-6** в $CDCl_3$ (Рис. 75а) наблюдаются сигналы метильных протонов алкокси- групп 0.9-1.3 м.д., метильных протонов ацетокси- групп 1.9-2.3 м.д., метиленовых протонов алкокси- групп 3.7-4.2 м.д., метиновых протонов $(CH=)$ 4.9-5.5 м.д.

Спектры ЯМР ^{13}C растворов **Cr-YAl-1** и с **Cr-YAl-3** по **Cr-YAl-6** (Рис. 75б) содержат сигналы: метильных углеродов алкокси- групп 13-20 м.д., метильных углеродов ацетокси- групп 25-30 м.д., метиленовых углеродов алкокси- групп 57-70 м.д., метиновых углеродов $(CH=)$ этилацетоацетатных групп 99-103 м.д., метиновых углеродов $(CH=)$ ацетилацетонатных групп 100-111 м.д., карбоксильных углеродов 170-175 м.д. и карбонильных углеродов 184-195 м.д.



а



б

Рисунок 75. Спектры ЯМР растворов **Cr-YAl-1** в CDCl_3 : а – ^1H ; б – ^{13}C

В спектрах ЯМР ^{27}Al концентрированных растворов **Cr-YAl-1** в CDCl_3 (Рис. 76а) зарегистрированы три типа сигналов: 60.0-80.0 м.д. (4-

координационный), 30.0-40.0 м.д. (5-координационный), 0.0-20 м.д. (6-координационный).

В спектрах ЯМР ^{27}Al разбавленных растворов **Cr-YAl-1** в CDCl_3 (Рис. 76б) наблюдается интенсивный сигнал 40.0-80.0 м. д. (4-координационный) и слабый сигнал 0.0-5.0 м. д. (6-координационный). Это, по-видимому, связано с разрывом координационных связей между атомом алюминия и карбонильными группами в вероятных олигомерных фрагментах **Cr-YAl-1** (Рис. 74)

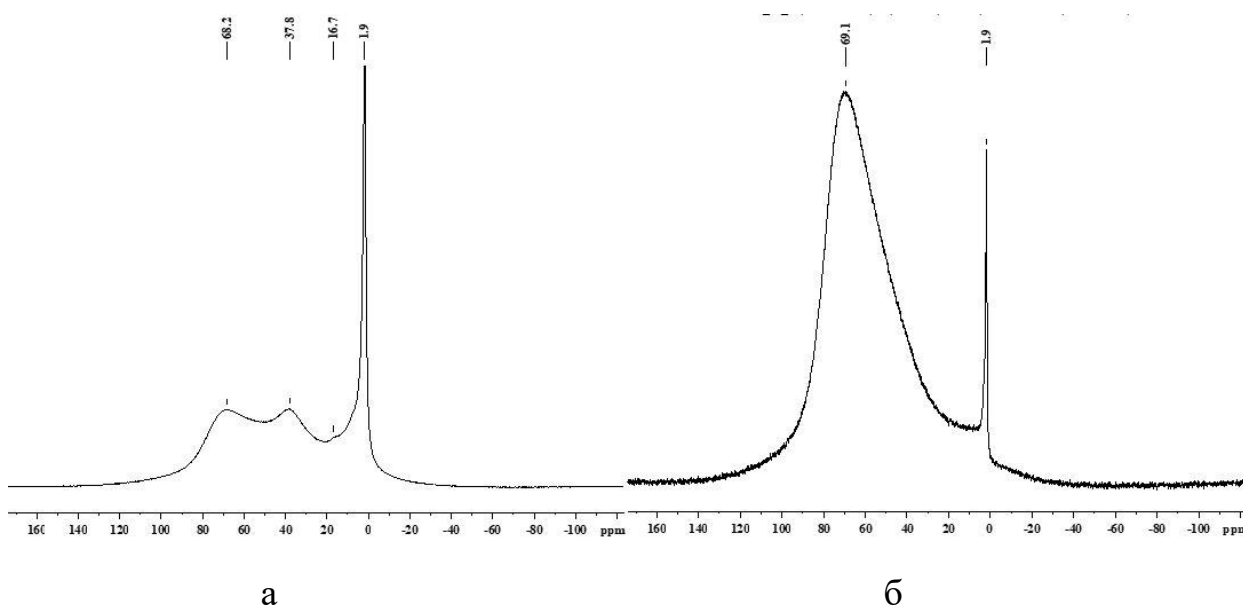
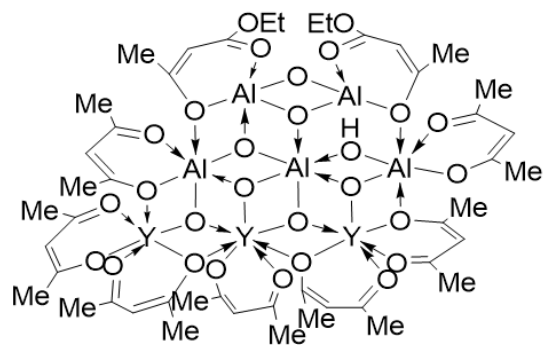


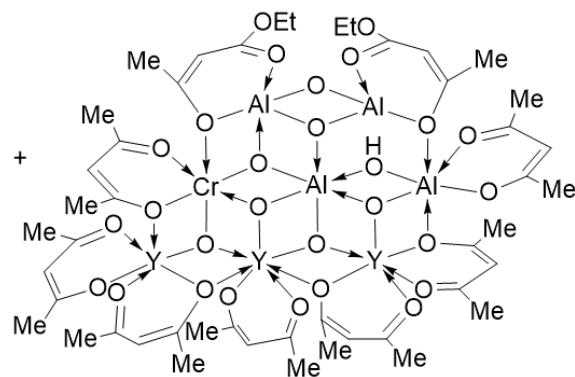
Рисунок 76. Спектры ЯМР ^{27}Al растворов **Cr-YAl-1** в CDCl_3 : а – концентрированный раствор; б – разбавленный раствор

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C олигомерных **Cr-YAl-2** с максимальным содержанием иттрия и хрома малоинформативны, так как **Cr-YAl-2** содержат много хелатных групп: ацетилацетонатных и этилацетоацетатных, что приводит к наложению сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C .

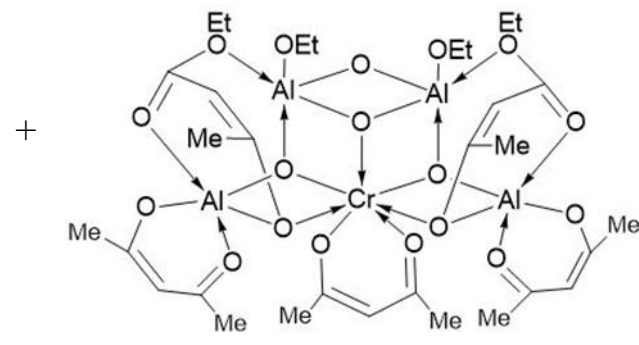
Однако, спектры ЯМР ^{27}Al растворов **Cr-YAl-2** в CDCl_3 подтверждают предложенный фрагментарный состав вероятных олигомерных молекул **Cr-YAl-2** (Рис. 77).



а – $C_{47}H_{68}O_{28}Al_5Y_3$ – 30 масс %



б – $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$ – 55 масс %



в – $C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$ – 15 масс %

Рисунок 77. Вероятные молекулярные структуры основных олигомерных фрагментов **Cr-YAl-2**

В спектрах ЯМР ^{27}Al концентрированных (Рис. 78а) и разбавленных растворов **Cr-YAl-2** в CDCl_3 (Рис. 78б) наблюдаются два типа сигналов: при 40.0-80.0 м. д., характерный для 4-координационного алюминия, и при 0.0-20 м. д., характерный для 6-координационного алюминия, интенсивность которых меняется в зависимости от концентрации раствора: в концентрированных растворах **Cr-YAl-2** выше интенсивность 6-координационного алюминия, в разбавленных - 4-координационного алюминия, что, по-видимому, связано с разрывом координационных связей между атомом алюминия и карбонильными группами в вероятных олигомерных фрагментах **Cr-YAl-2** (Рис. 77)

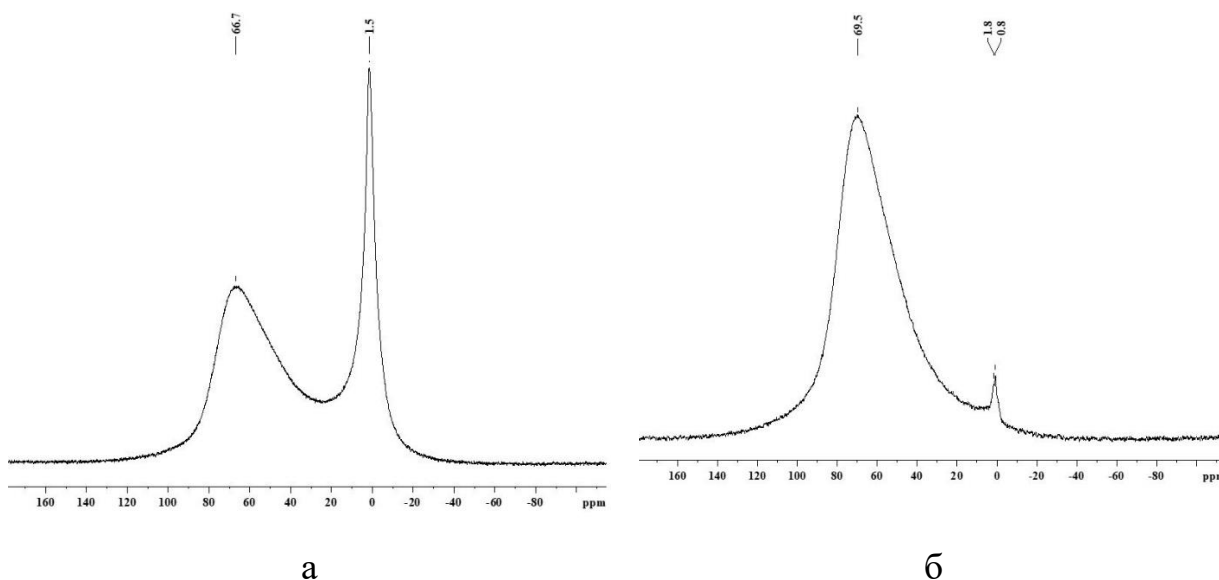


Рисунок 78. Спектры ЯМР ^{27}Al растворов **Cr-YAl-2** в CDCl_3 : а – концентрированный раствор; б – разбавленный раствор

Спектр ЯМР ^{27}Al (Рис. 79) концентрированных растворов **Cr-YAl-3** – **Cr-YAl-6** в CDCl_3 содержит три типа сигналов приблизительно одинаковой интенсивности 50.0–80.0 м. д. (4-координационный), 10.0–20.0 м. д. (5-координационный), 20.0–5.0 м. д. (6-координационный); ^{27}Al разбавленных растворов в CDCl_3 – очень интенсивный сигнал 30.0–90.0 м. д. (4-координационный), и слабые сигналы 10.0–30.0 м. д. (5-координационный), 0.0–5.0 м. д. (6-координационный), что также связано с разрывом координационных связей между атомом алюминия и карбонильными группами.

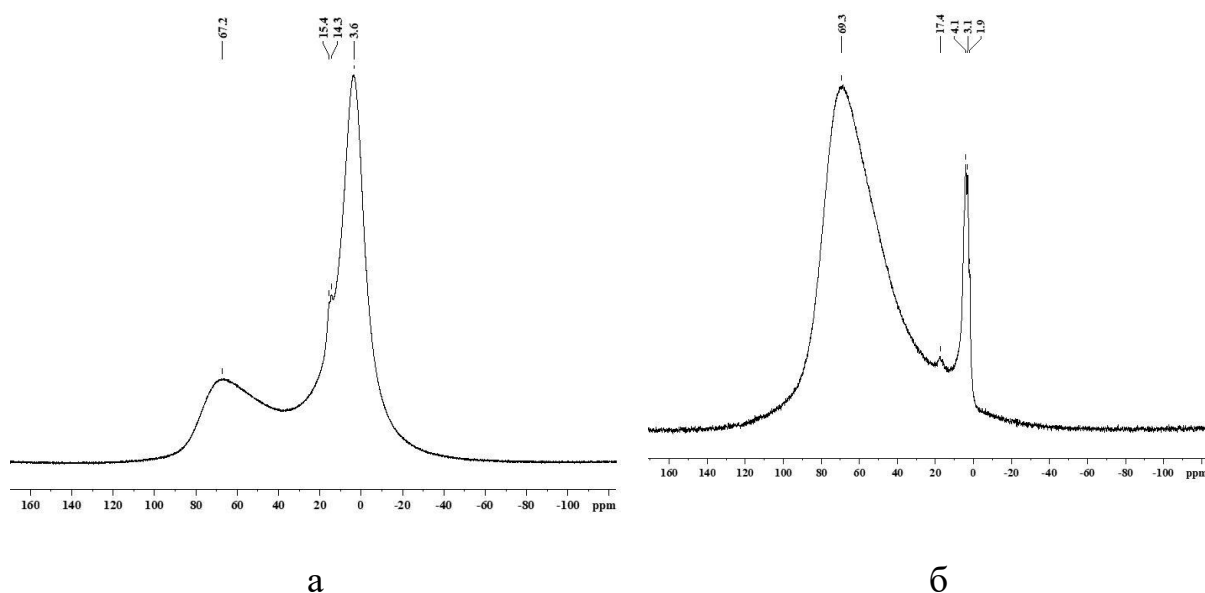


Рисунок 79. Спектры ЯМР ^{27}Al растворов **Cr-YAl-3** – **Cr-YAl-6** в CDCl_3 : а – концентрированный раствор; б – разбавленный раствор

Интерпретация наблюдаемых в ИК спектрах **Cr-YAl** полос поглощения несколько затруднена из-за схожести ИК спектров исходных соединений: органоалюмоксанов (ОА) (Рис. 36), иттрийоксаналюмоксанов х-ИОА (Рис. 51, 57, 60) и ацетилацетоната хрома (Рис. 66).

В ИК спектрах хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов с достаточно высоким содержанием иттрия и хрома **Cr-YAl-2** (с KBr) наблюдаются полосы поглощения в области (см^{-1}): 419, 460 $\delta(\text{O}-\text{Cr}-\text{O})$, 474, 496 (возможно $\text{Cr}-\text{O}-\text{Al}$, $\text{Y}-\text{O}-\text{Al}$); 541 $\nu(\text{Y}-\text{O})$; 617 ($\text{Al}-\text{O}_6$); 595, 643, 659, 686, 935 $\nu(\text{Cr}-\text{O})$; 838 ($\text{Al}-\text{O}-\text{Al}_{\text{мост}}$); 973 ($\text{Al}-\text{O}_4$); 781, 1001, 1028, 1095, 1169, 1262, 1322, 1397, 1432 $\delta\{\text{CH}$ и $\text{C}(\text{CH}_3)\}$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$; 1529 ($\text{C}=\text{C}$), 1583, 1652 $\nu(\text{C}=\text{O}$, связанная координационной связью с атомами Al, Cr или Y), 1732 $\nu(\text{C}=\text{O}$ свободная); 2929, 2979 $\nu(\text{CH})$, 3408 $\nu(\text{OH})$ (Рис. 80а). В ИК спектре **Cr-YAl-2** (НПВО-алмаз) немного смещаются (Рис. 80б) и практически отсутствует широкая полоса поглощения в области 3200–3500 см^{-1} , характерная для $\nu(\text{OH})$, которая с KBr всегда наблюдается, так как KBr поглощает влагу воздуха.

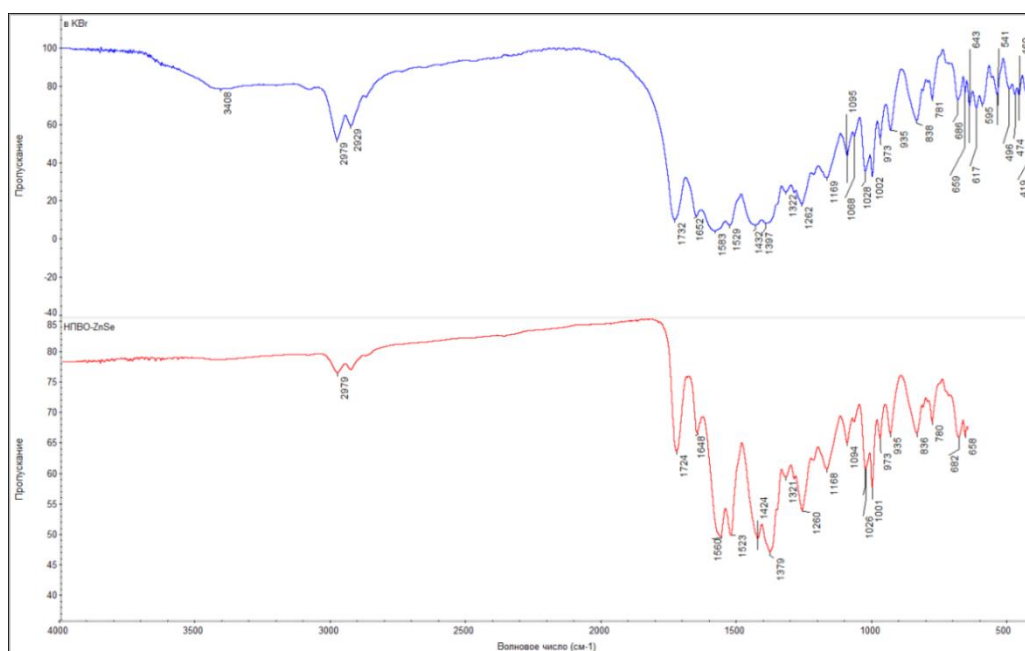


Рисунок 80. ИК спектры **Cr-YAl-2**: а - синий с KBr; б - красный (НПВО-алмаз)

В ИК спектрах **Cr-YAl-1** (НПВО-алмаз) наблюдаются полосы поглощения аналогичные **Cr-YAl-2** (НПВО-алмаз) за исключением 1732 $\nu(\text{C}=\text{O}$ свободная), которая отсутствует. Это вероятно связано с тем, что все карбонильные группы связаны координационной связью с атомами Al, Cr или Y (Рис. 81).

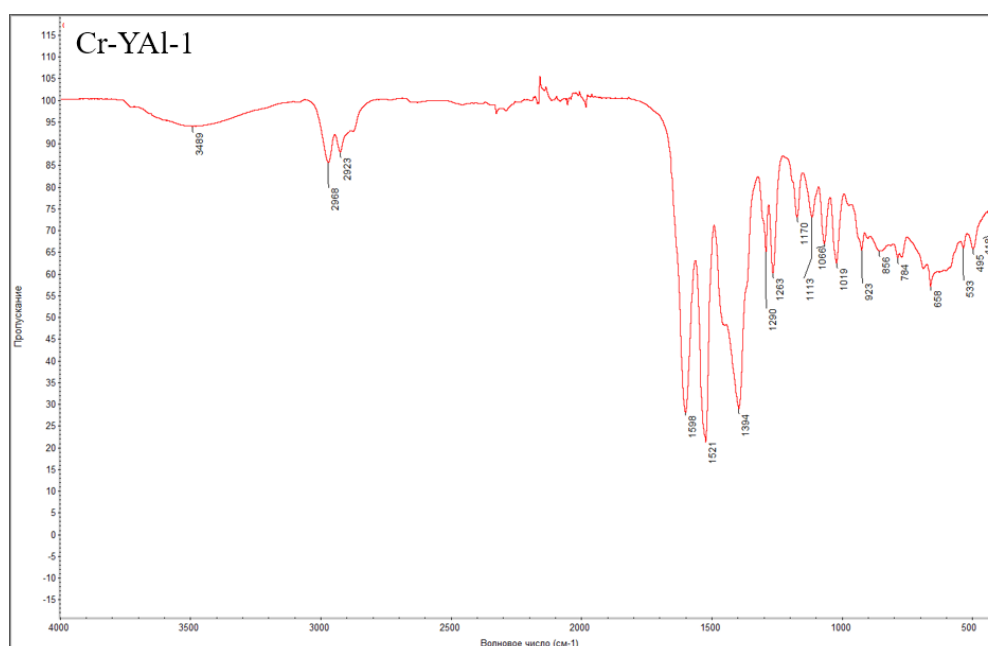


Рисунок 81. ИК спектры **Cr-YAl-1** с KBr

Типичные ИК спектры **Cr-YAl-3** – **Cr-YAl-6** {синий с KBr; красный (НПВО-алмаз)} представлены на Рис. 82. Интерпретация полос поглощения для олигомеров **Cr-YAl-3** – **Cr-YAl-6** аналогична **Cr-YAl-1** и **Cr-YAl-2**.

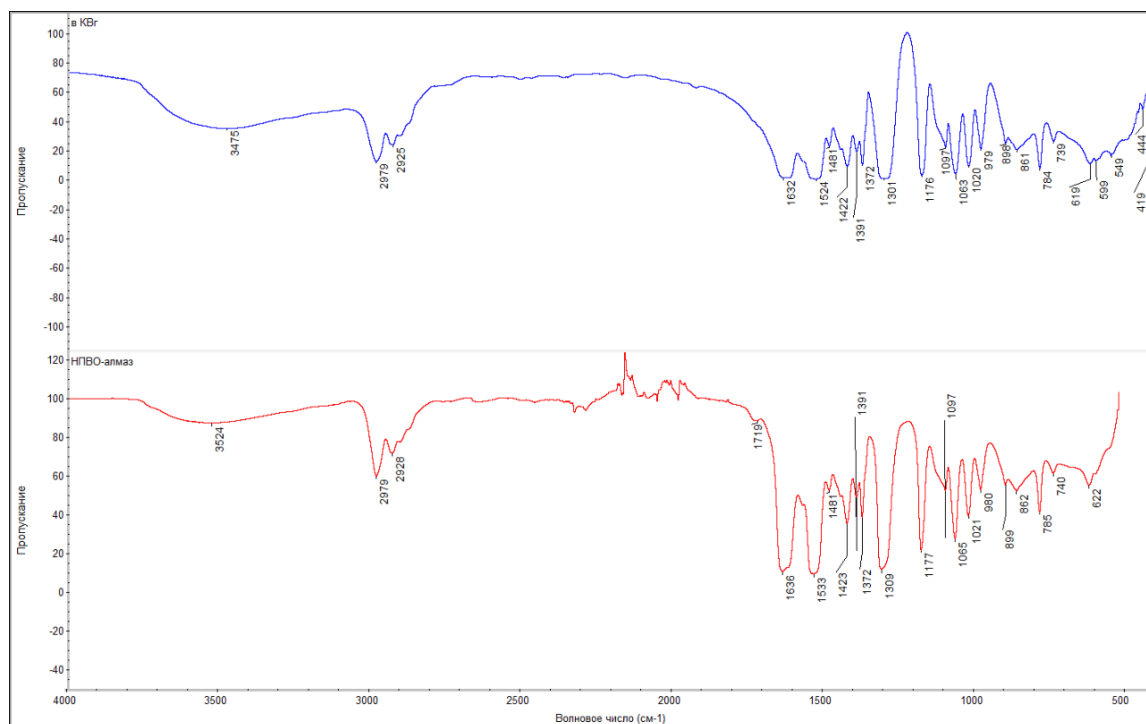


Рисунок 82. ИК спектры **Cr-YAl-3** – **Cr-YAl-6**: синий с KBr; красный (НПВО-алмаз)

На Рис. 83 приведены результаты сравнения основных полос поглощения в ИК спектрах исходных органоалюмоксанов (ОА) и **Cr-YAl-3** – **Cr-YAl-6**, **Cr-YAl-1**, **Cr-YAl-2**. Хорошо видно, как в зависимости от увеличения вводимого металла (Y, Cr), возрастает интенсивность полос поглощения в области (cm^{-1}): 419, 460 $\delta(\text{O}-\text{Cr}-\text{O})$, 474, 496 (возможно $\text{Cr}-\text{O}-\text{Al}$, $\text{Y}-\text{O}-\text{Al}$); 541 $\nu(\text{Y}-\text{O})$, 643 $\nu(\text{Cr}-\text{O})$.

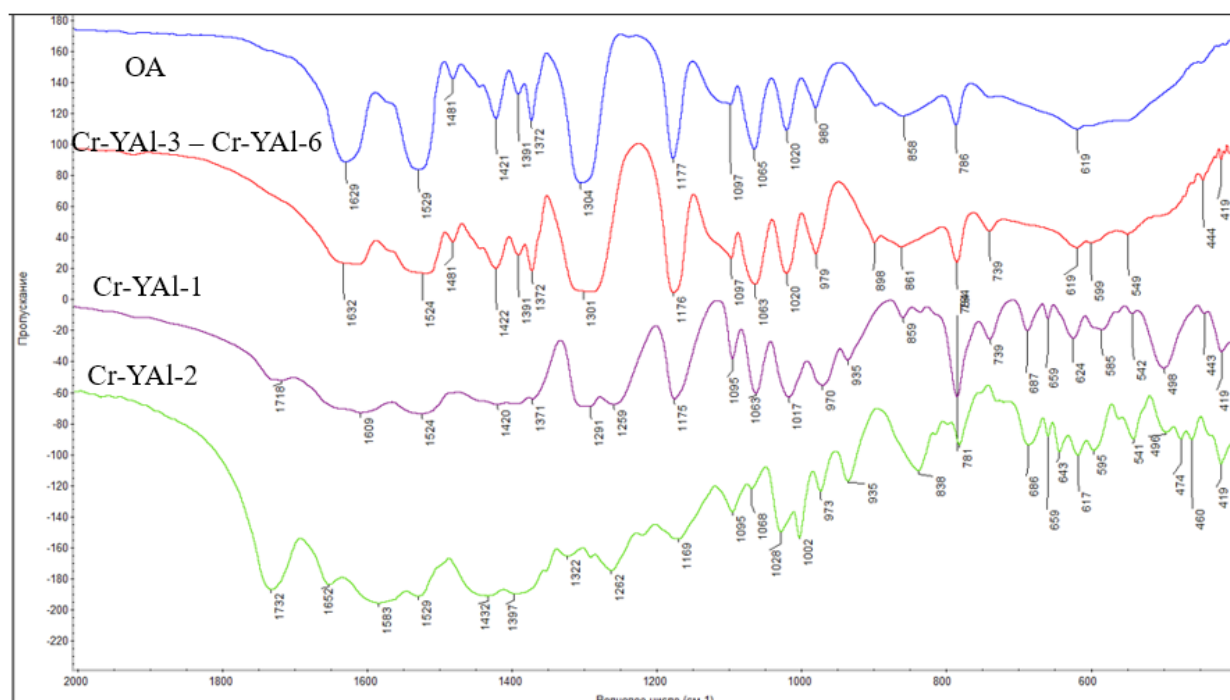
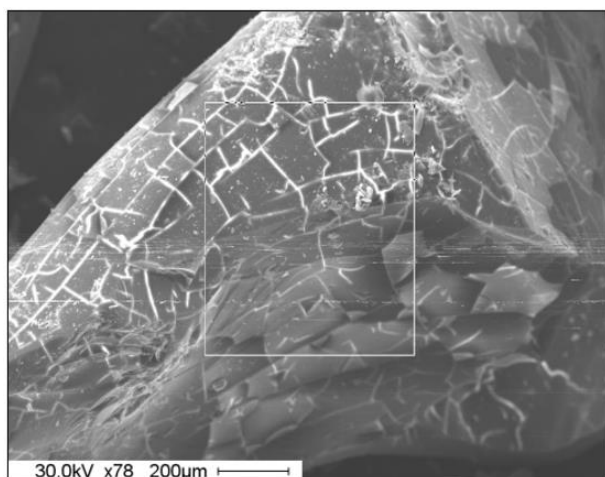


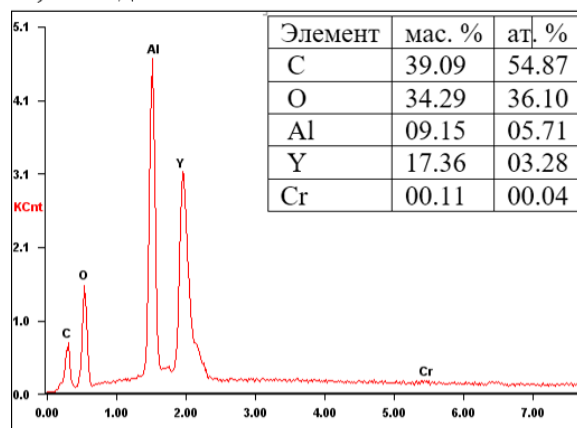
Рисунок 83. ИК спектры (с KBr): **OA** – синий; **Cr-YAl-3 – Cr-YAl-6** – красный; **Cr-YAl-1** – фиолетовый; **Cr-YAl-2** – зеленый

Морфология поверхности и элементный состав **Cr-YAl-1** с молярным отношением $Al/Y \approx 1.8$; $Al/Cr \approx 180$, а также картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте представлены на Рис. 84.



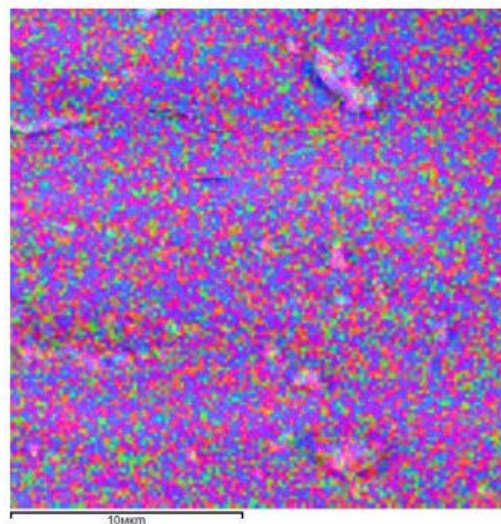
а

I , отн.ед.



E , кэВ

б



в

г

Рисунок 84. СЭМ-изображение **Cr-YAl-1**: а, в - морфология поверхности; б - рентгеновский элементный микроанализ; в - картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте (Al – красный, Y – синий, Cr – зеленый)

Морфология поверхности и элементный состав **Cr-YAl-2** с мольным отношением $Al/Y \approx 1.8$; $Al/Cr \approx 6$ представлены на Рис. 85.

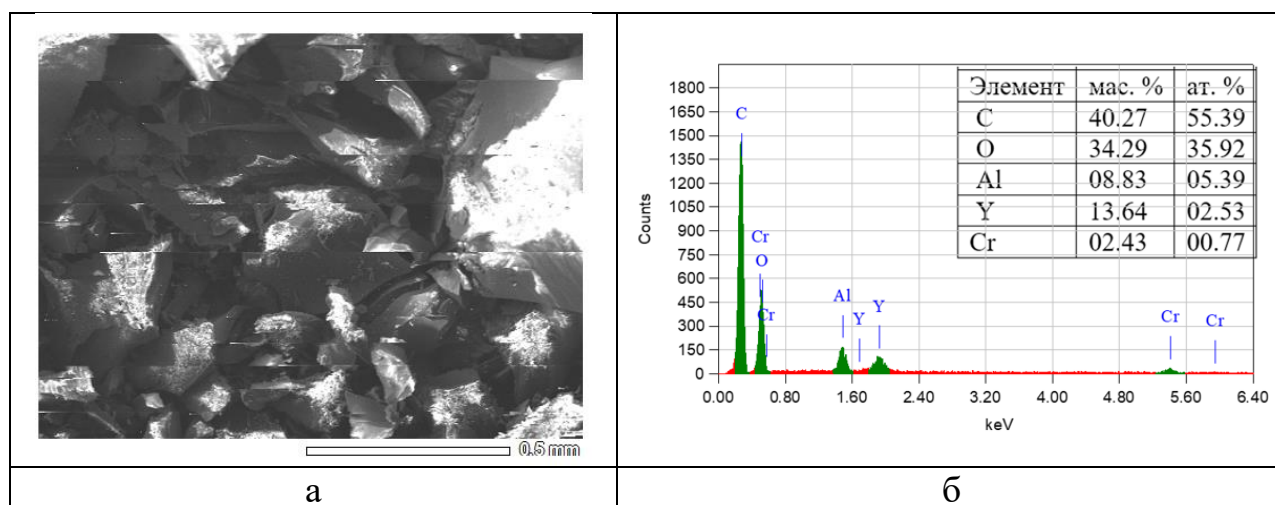


Рисунок 85. СЭМ-изображение **Cr-YAl-1**: а, в - морфология поверхности; б - рентгеновский элементный микроанализ

Морфология поверхности и элементный состав **Cr-YAl-3** с мольным отношением $Al/Y \approx 20$; $Al/Cr \approx 100$ представлены на Рис. 86.

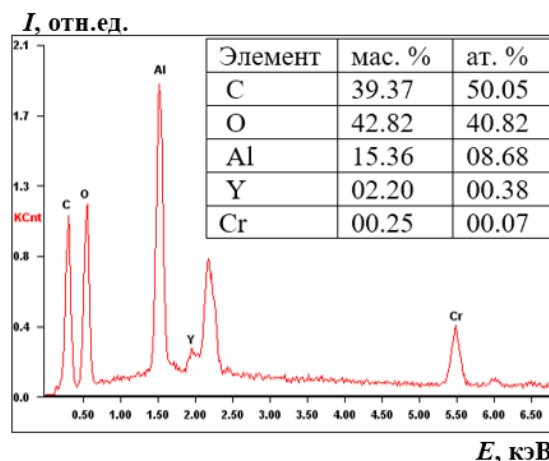
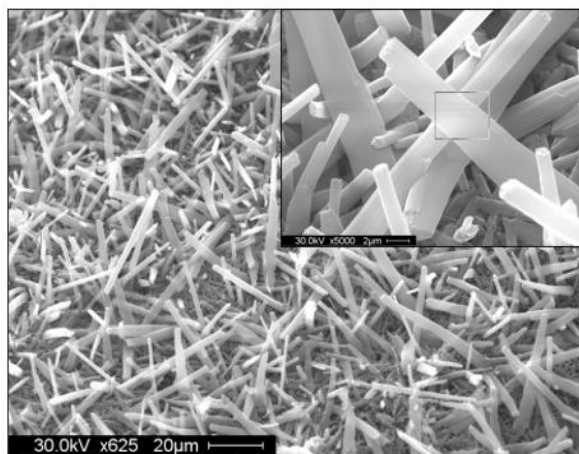


Рисунок 86. СЭМ-изображение **Cr-YAl-3**: а, в - морфология поверхности; б - рентгеновский элементный микроанализ.

Морфология поверхности и элементный состав **Cr-YAl-4** с мольным отношением $Al/Y \approx 60$; $Al/Cr \approx 100$ и **Cr-YAl-5** с мольным отношением $Al/Y \approx 100$ и $Al/Cr \approx 100$ представлены на Рис. 87а, б.

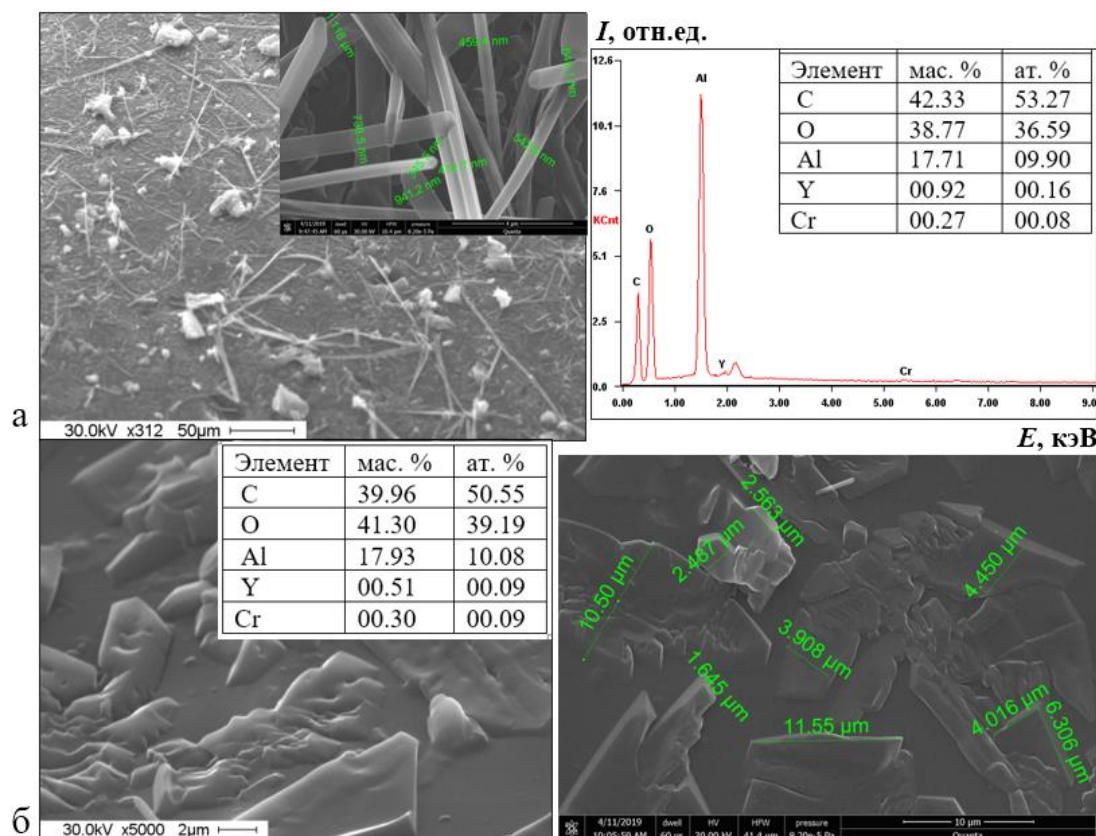


Рисунок 87. СЭМ-изображение **Cr-YAl-4** (а) и **Cr-YAl-5** (б): морфология поверхности; б - рентгеновский элементный микроанализ

На микроуровне **Cr-YAl-4** ($\text{Al/Y} \approx 60$, $\text{Al/Cr} \approx 100$) и **Cr-YAl-5** ($\text{Al/Y} \approx 100$, $\text{Al/Cr} \approx 100$) представляют собой стеклообразные кусочки размером 2–15 мкм и дискретные волокна диаметром от 350 нм до 1,2 мкм (Рис. 87).

Морфология поверхности и элементный состав **Cr-YAl-6** с $\text{Al/Y} \approx 170$ и $\text{Al/Cr} \approx 200$ представлены на Рис. 88.

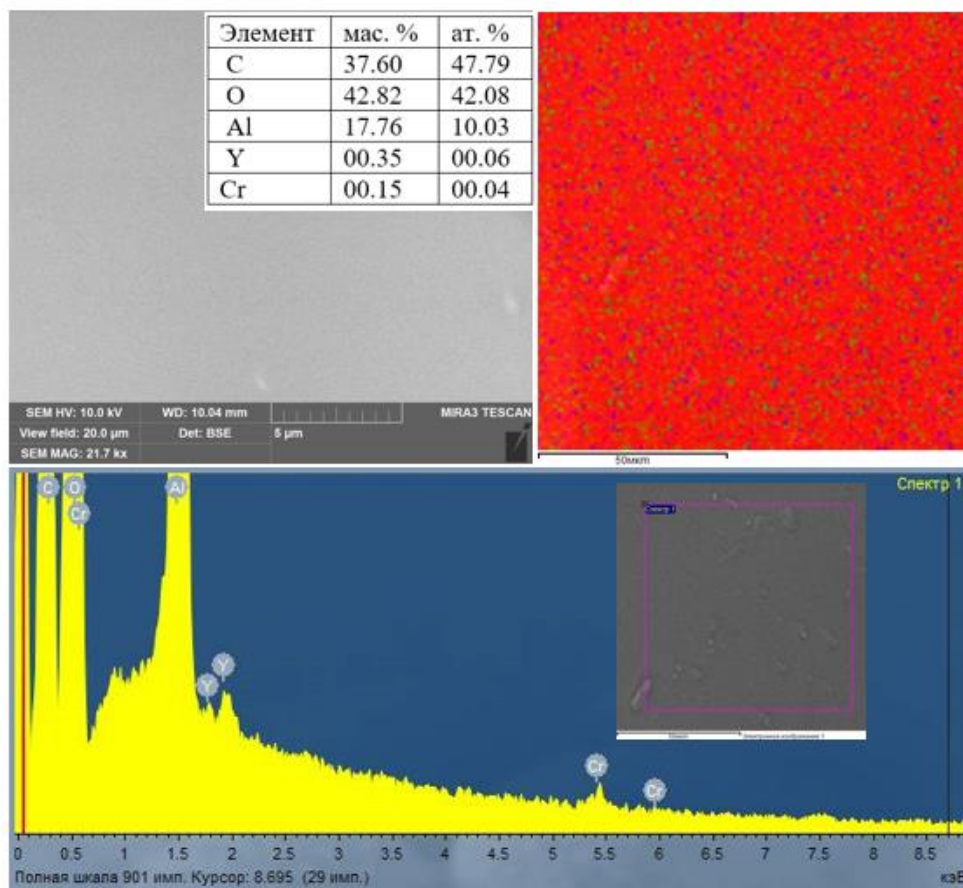
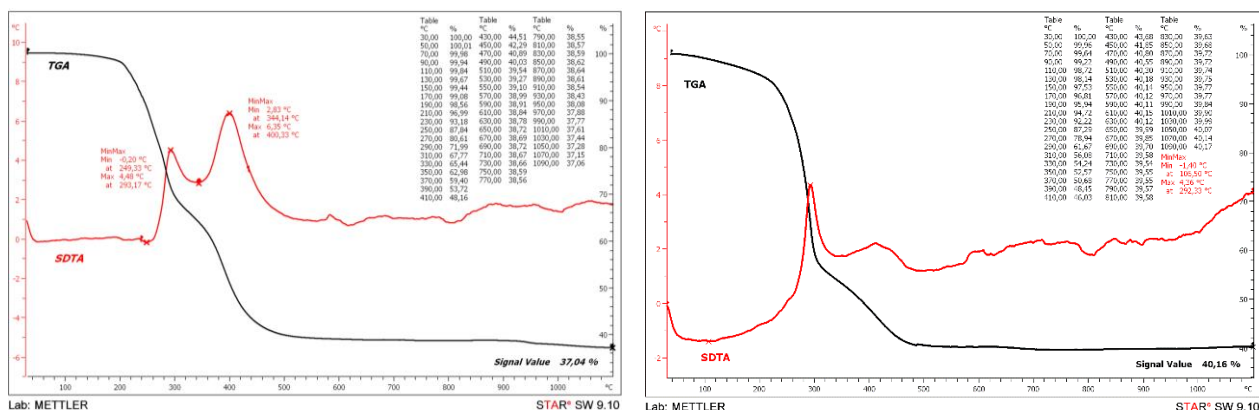


Рисунок 88. СЭМ-изображение **Cr-YAl-6**: морфология поверхности; рентгеновский элементный микроанализ; картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте (Al – красный, Y – синий, Cr – зеленый).

Анализируя результаты СЭМ (Рис. 84-88), можно утверждать, что алюминий, иттрий и хром гомогенно распределены в матрице синтезированных олигомеров **Cr-YAl-1 - Cr-YAl-6**.

Несмотря на то, что на микроуровне **Cr-YAl-3** представляют собой дискретные волокна (Рис. 86), они не обладают волокнообразующими свойствами [5, 106].

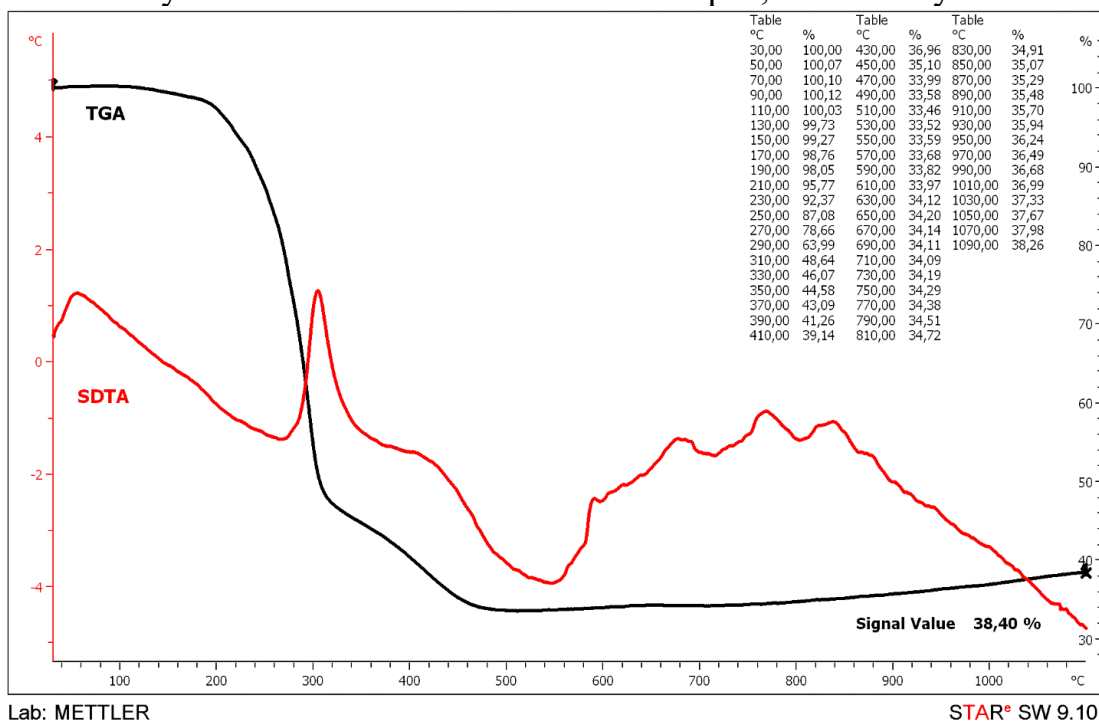
Результаты термогравиметрического анализа (ТГА), синтезированных Cr-YAl, представлены на Рис. 89-94.



а

б

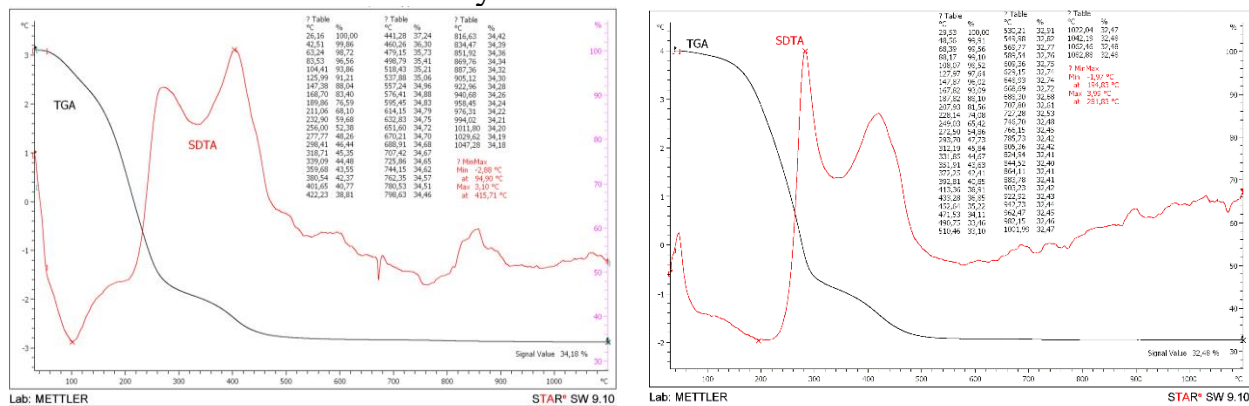
Рисунок 89. ТГА Cr-YAl-1: а – из спирта; б – из толуола



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

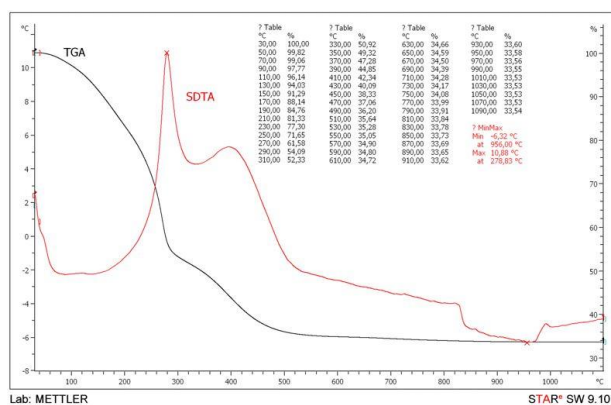
Рисунок 90. ТГА Cr-YAl-2



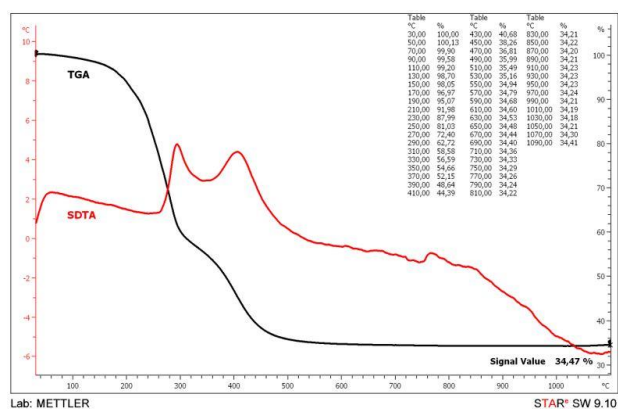
а

б

Рисунок 91. ТГА Cr-YAl-3: а – из спирта; б – из толуола

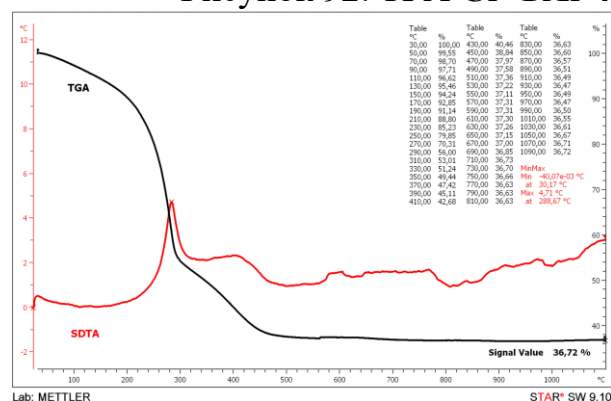


а

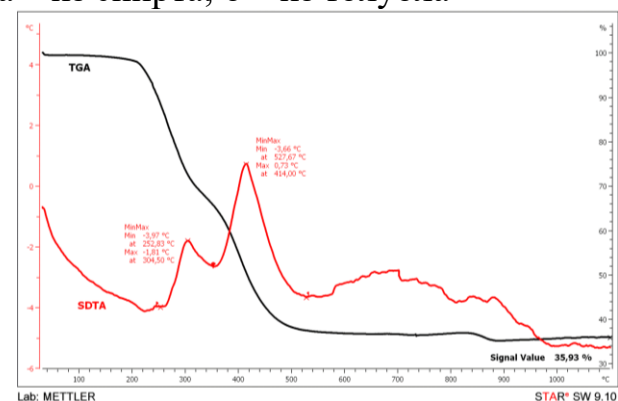


б

Рисунок 92. ТГА Cr-YAl-4: а – из спирта; б – из толуола

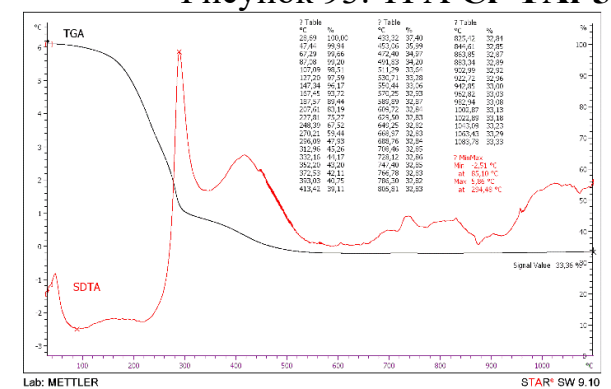


а

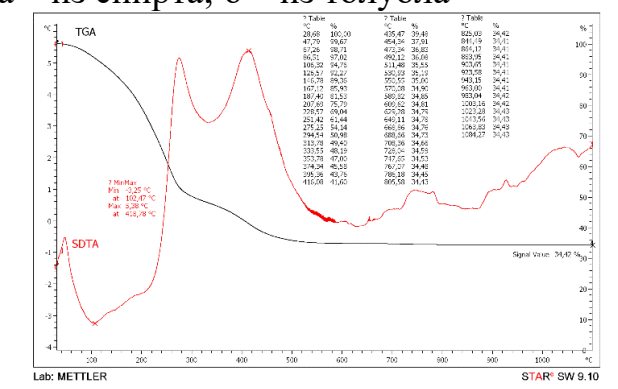


б

Рисунок 93. ТГА Cr-YAl-5: а – из спирта; б – из толуола



а



б

Рисунок 94. ТГА Cr-YAl-6: а – из спирта; б – из толуола

Кривые ТГА олигомеров Cr-YAl-1 - Cr-YAl-6 (Рис. 89-94)(Табл. 16) показывают, что основная потеря массы происходит в интервале температур 200–500 °С. Далее наблюдается удаление остаточных гидроксильных групп в виде паров H_2O и керамический остаток составляет 30–40 мас. %. На кривой SDTA обычно наблюдаются два экзо-эффекта связанные с выделением тепла при термическом разложении олигомера.

Дифрактометрически показано, что формирование кристаллических фаз в процессе пиролиза хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов начинается выше 1100 °С, так как при 1100 °С на дифрактограмме присутствуют только гало рентгеноаморфных фаз (фазы) (Рис. 95).

Морфология поверхности и картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте, представленные на Рис. 95б и Рис. 95в, также характерны для аморфного порошка, следовательно, температура 1100 °С недостаточна для формирования кристаллических фаз, хотя органическая составляющая удаляется полностью.

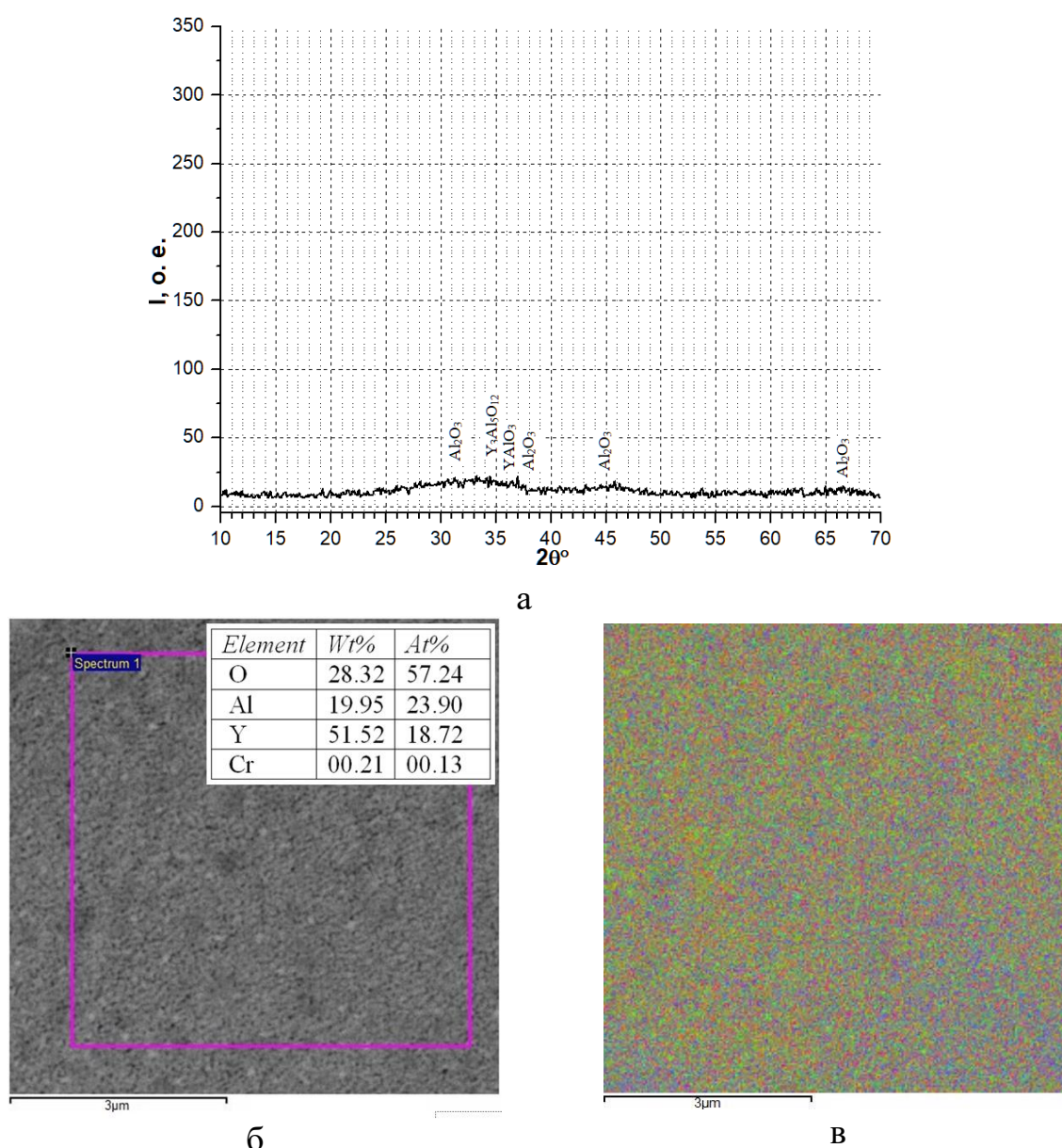


Рисунок 95. Дифрактограмма и СЭМ образца керамики после пиролиза при 1100 °С олигомера **Cr-YAl-1**: а – рентгеноаморфные фазы; б – элементный

состав; в – картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте: Al – красный; Y – зеленый; Cr – синий

Пиролиз олигомеров **Cr-YAl-1** при 1300 °С приводит к образованию двух фаз иттрий-алюминиевого граната с одинаковой структурой и несколько различными параметрами решетки: $a=12,086$ и $a=12,136$ Å (Рис. 96).

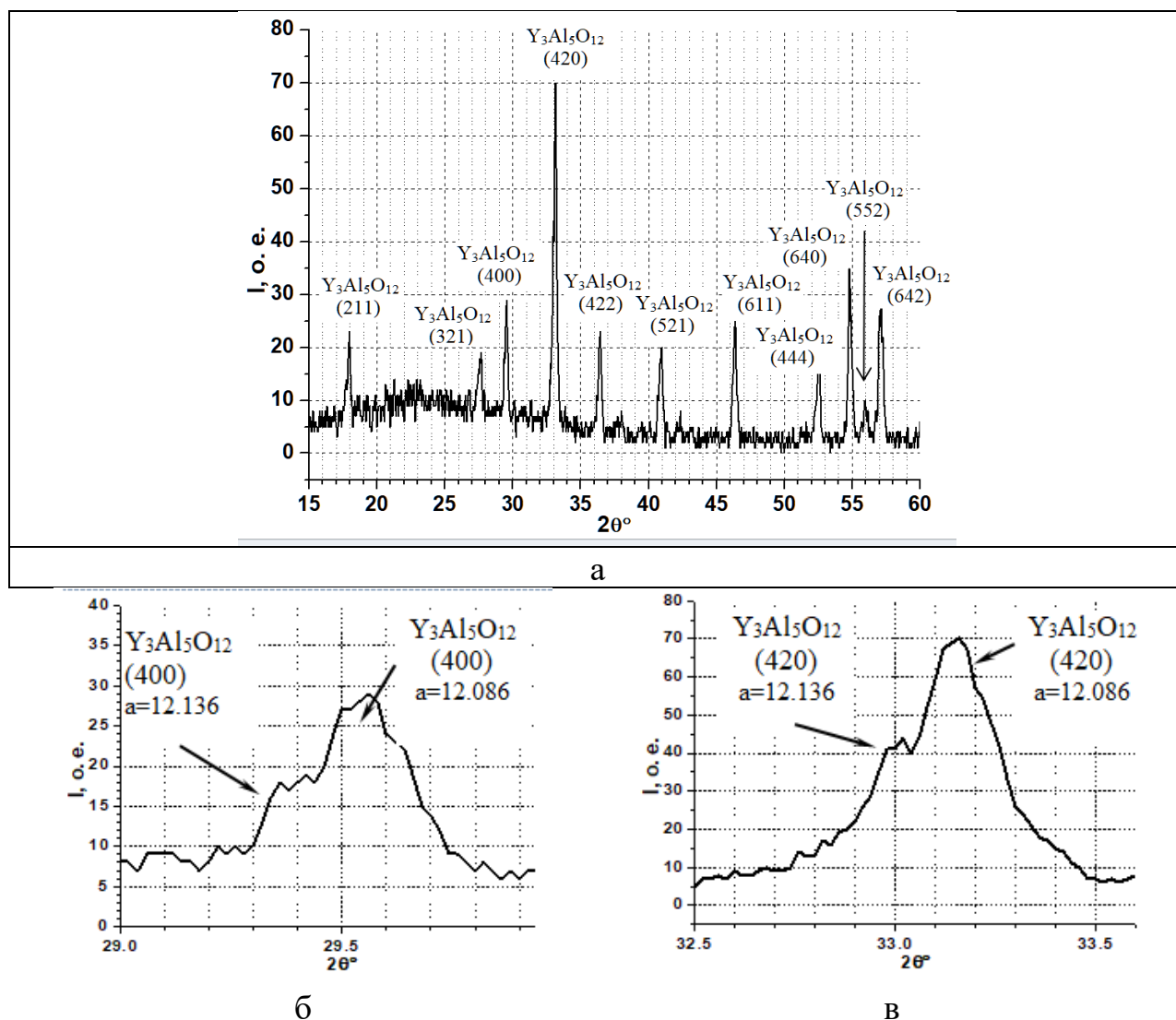


Рисунок 96. Дифрактограммы порошкового образца керамики после пиролиза при 1300 °С олигомера **Cr-YAl-1**: а – $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12} = 100\%$; б – две фазы с несколько различным параметром решетки: $a=12,086$ и $a=12,136$ Å

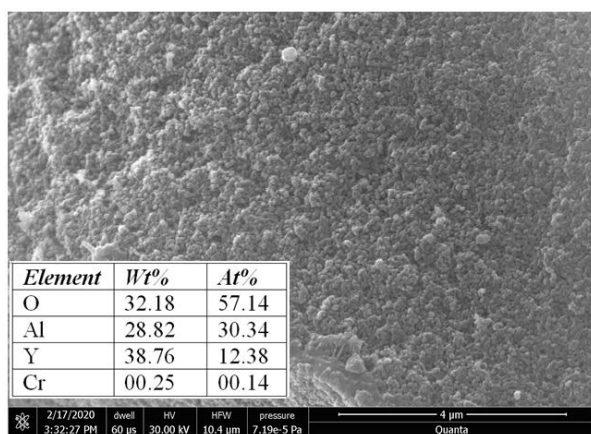
Изменение параметра элементарной ячейки у порошкового образца может быть вызвано только изменением химического состава, в нашем случае, за счет замещения Al^{+3} на Cr^{+3} в кристаллической решетке $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ионные радиусы которых близки 0.64 [Å] у Cr^{+3} и 0.57 [Å] у Al^{+3} [106].

Значения интегральных интенсивностей YAG (карточка № PDF 00-033-0040 по базе PDF-2 2003 г.) и гранатов входящих в состав керамического образца, полученного в результате пиролиза олигомера **Cr-YAl-1** при 1300 °C приведены в Табл. 26.

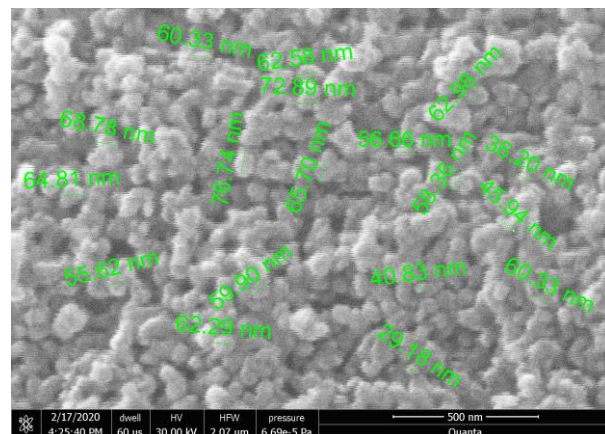
Таблица 26. Справочные и рассчитанные по дифрактометрическим данным нормированные значения интегральных интенсивностей рефлексов

(hkl)	I справ. для $Y_3Al_5O_{12}$ (%)	I расчет для 1 фазы (%)	I расчет для 2 фазы (%)
(211)	35	27	20
(321)	18	17	15
(400)	24	33	28
(420)	100	100	100
(422)	20	30	18
(521)	21	27	20
(611)	22	36	30
(444)	16	23	15
(640)	28	52	50
(552)	7	11	8
(642)	25	39	13

Морфология поверхности и элементный состав порошкового образца керамики, после пиролиза при 1300 °C олигомера **Cr-YAl-1** представлены на Рис. 97. Поверхность образца состоит из наноструктурных элементов размером от 20 до 90 нм (Рис. 93б).



(а)



(б)

Рисунок 97. СЭМ-изображение порошкового образца керамики, полученного в результате пиролиза олигомера **Cr-YAl-1** при 1300 °C: а – элементный состав; б – размер частиц

Пиролиз олигомеров **Cr-YAl-1** при 1500 °С приводит к образованию двух керамических фаз $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ – 94 мас. % и $(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_3$ – 6 мас. %, причем, кроме основной фазы YAG, есть следы YAG с меньшим параметром решетки (Рис. 98а).

Морфология поверхности и элементный состав порошкового образца керамики, полученного в результате пиролиза олигомера **Cr-YAl-1** при 1500°С представлены на Рис. 98б, в. Поверхность образца состоит из фрагментов размером от 120 до 800 нм (Рис. 98в).

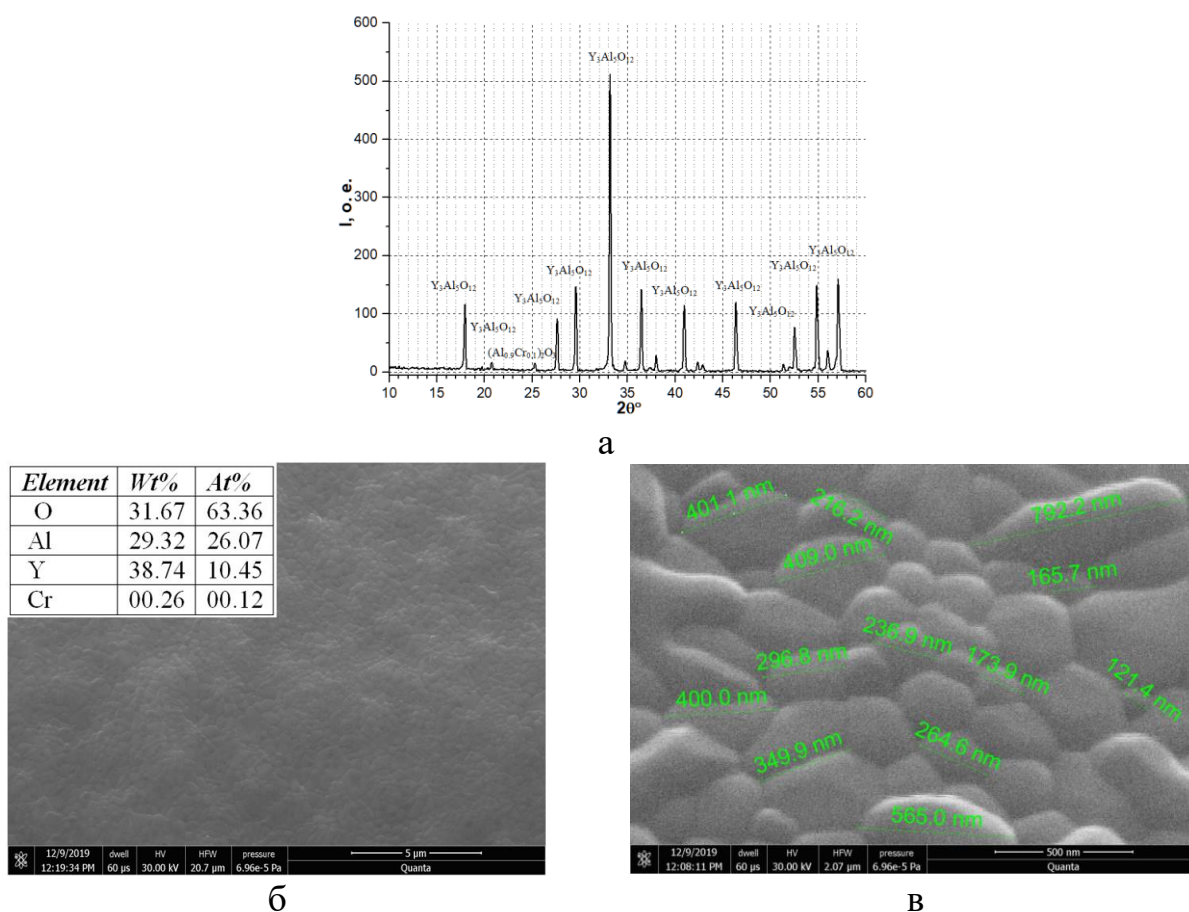


Рисунок 98. Дифрактограмма и СЭМ-изображение керамического порошка, полученного в результате пиролиза **Cr-YAl-1** при 1500 °С: а – $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ – 94 мас. % и $(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_3$ – 6 мас. %; б – элементный состав; в – размер частиц.

Пиролиз олигомеров **Cr-YAl-1** при 1600 °С приводит к образованию керамического порошка: $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ – 83 мас. % – основная фаза с увеличенным параметром $a=12,014 \text{ \AA}$ решетки (справ. $a=12,002 \text{ \AA}$) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 17 мас. % (Рис. 99а). Морфология поверхности, элементный состав и картирование по

элементному составу с наложением элементов на одной карте порошкового образца керамики, полученного после пиролиза олигомера **Cr-YAl-1** при 1600 °С представлены на Рис. 99(б, в, г). Образец состоит из достаточно равномерно распределенных корундовых и гранатовых зерен, модифицированных хромом размером от 0,1 до 2 мкм (Рис. 99б, г).

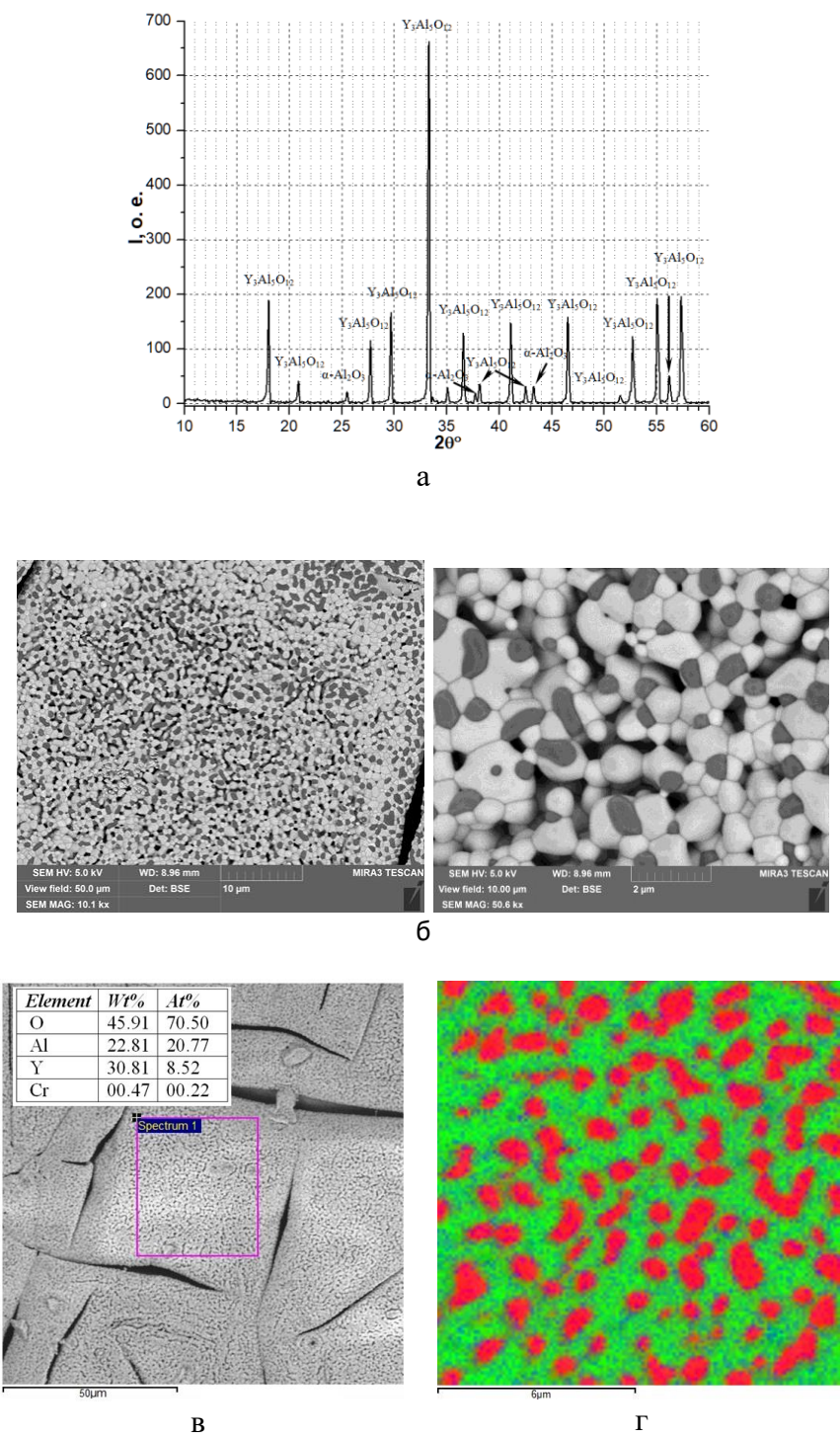


Рисунок 99. РФА и СЭМ керамического порошка **Cr-YAl-1–1600**: а – $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ – 83 мас. % и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 17 мас. %; б – СЭМ-изображение; в –

элементный состав; г – картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте: Al – красный; Y – зеленый; Cr – синий.

Пиролиз олигомеров **Cr-YAl-6** при 1500 °С приводит к образованию α -Al₂O₃ – 97 мас. %, YAlO₃ – 2 мас. % и Al₅Y₃O₁₂ – 1 мас. % (Рис. 100а), а при 1600 °С приводит к образованию α -Al₂O₃ – 98 мас. % и Al₅Y₃O₁₂ – 2 мас. % (Рис. 100б).

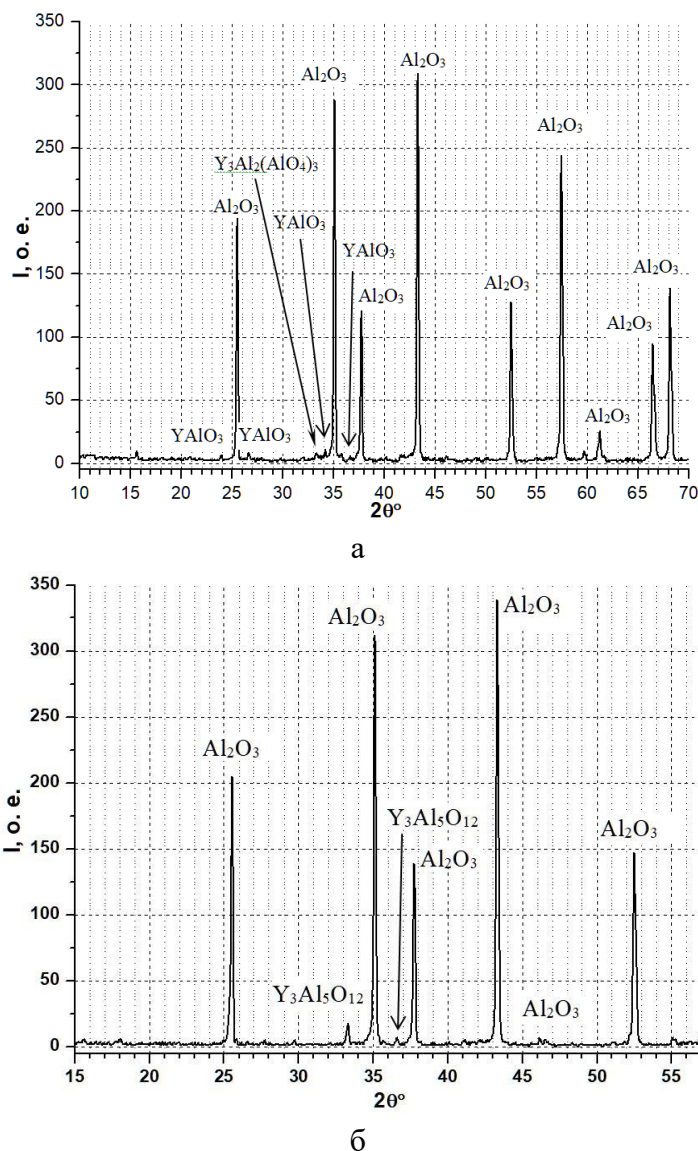


Рисунок 100. Дифрактограммы порошковых образцов керамики после пиролиза олигомера **Cr-YAl-6**: а – при 1500 °С α -Al₂O₃ – 97 мас. %, YAlO₃ – 2 мас. % и Al₅Y₃O₁₂ – 1 мас. %; б – при 1600 °С α -Al₂O₃ – 98 мас. % и Al₅Y₃O₁₂ – 2 мас. %.

Морфология поверхности и элементный состав керамического порошка, после пиролиза олигомера **Cr-YAl-6** при 1500 °С представлены на

Рис. 101. Образец состоит из зерен корунда (1,5 – 8 мкм) и расположенных по их границам зерен граната (300 – 750 нм), модифицированных хромом (Рис. 101 в, г).

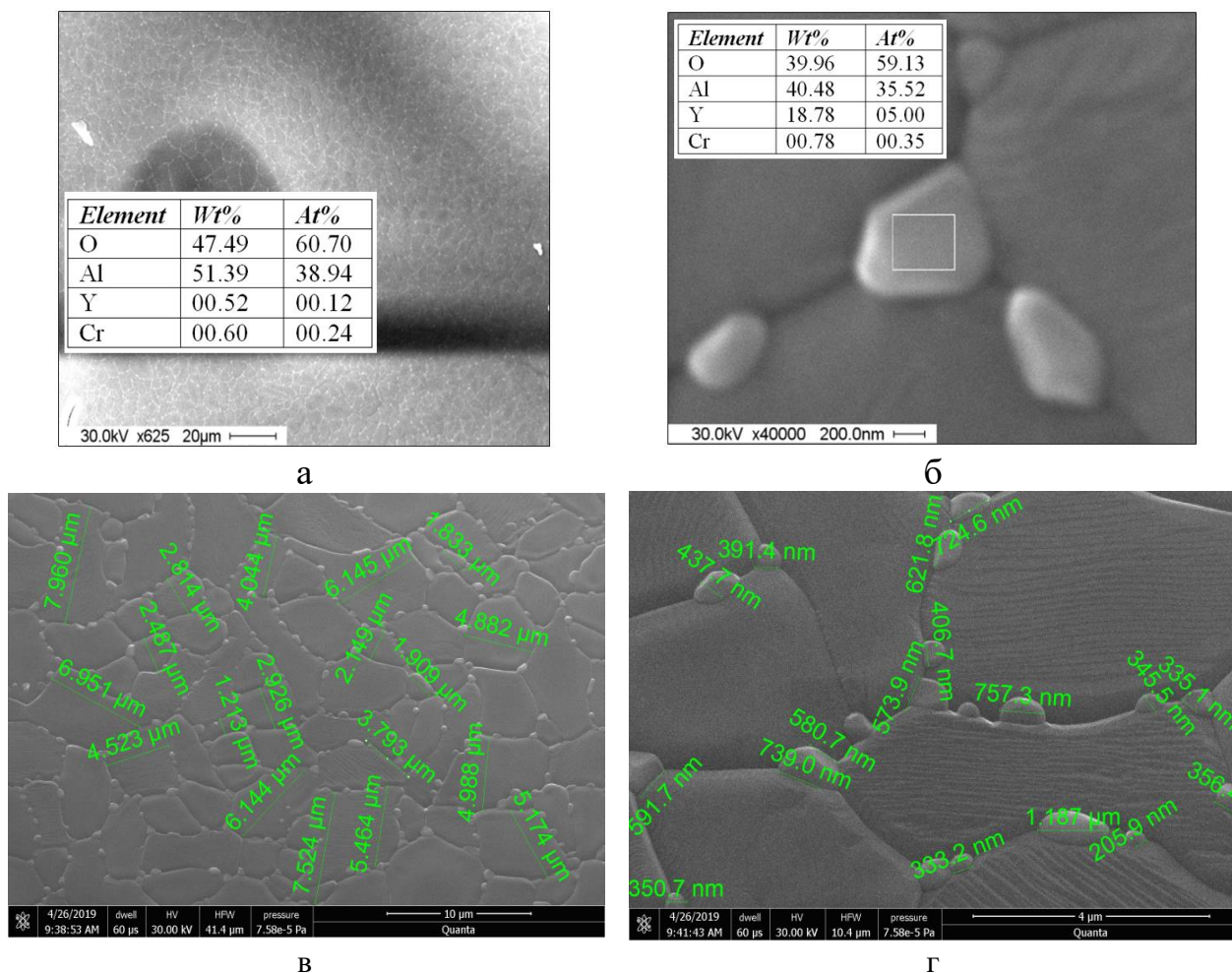
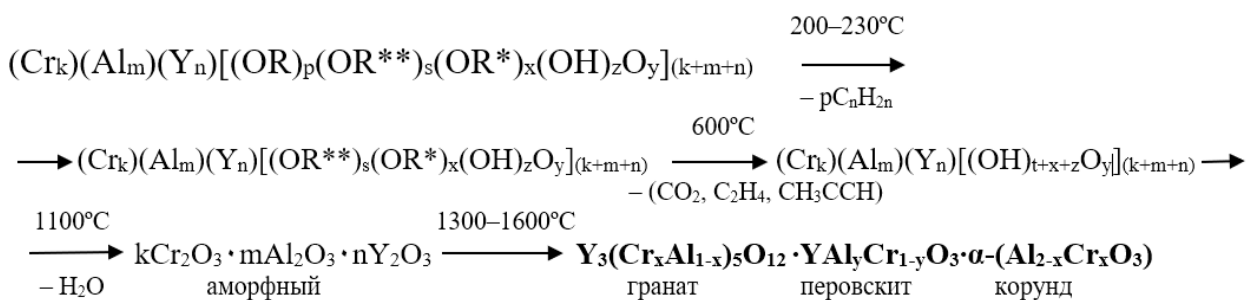


Рисунок 101. СЭМ-изображение керамического порошка после пиролиза олигомера **Cr-YAl-6**: морфология поверхности и элементный состав.

Следовательно, процесс термотрансформации хромсодержащих органоиттрийоксаналюмоксанов в атмосфере воздуха при температуре 20–1600 °С можно представить Схемой 4 [106]:



Образование хромсодержащих алюмоиттриевых и корундовых керамических порошков по Схеме 4 подтверждается СЭМ-изображением, элементным анализом и картированием по элементному составу с наложением элементов на одной карте (Рис. 102) для керамического порошка, полученного в результате пиролиза при 1500 °С олигомера **Cr-YAl-2** с максимальным содержанием иттрия и хрома.

На СЭМ-изображении видно, что образец состоит из отдельных микрочастиц, размером от 0,1 до 0,5 мкм (Рис. 102б).

По данным элементного анализа можно предположить, что микрочастицы представляют собой хромсодержащий гранат - $Y_3(Cr_xAl_{1-x})_5O_{12}$ (Рис. 102: а-1 спектр 1; а-2 спектр 2; а-3 спектры 3,4), хромсодержащий корунд $\alpha-(Al_{2-x}Cr_xO_3)_2$, возможно, с включением перовскита $YAl_yCr_{1-y}O_3$ (Рис. 102: а-1 спектр 2; а-2 спектр 1; а-3 спектр 2) и хромсодержащий корунд $\alpha-(Al_{2-x}Cr_xO_3)_2$ (Рис. 102: а-3 спектр 1).

Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных ICDD PDF-2, 2003: $Y_3Al_5O_{12}$ [08-0178]; $YAlO_3$ [87-1288]; Al_2O_3 [78-2427]; $(Al_{0.9}Cr_{0.1})_2O_3$ [51-1394].

Картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте показывает, что звездочки хромсодержащего корунда достаточно равномерно распределены по хромсодержащему алюмоиттриевому гранату (Рис. 102в).

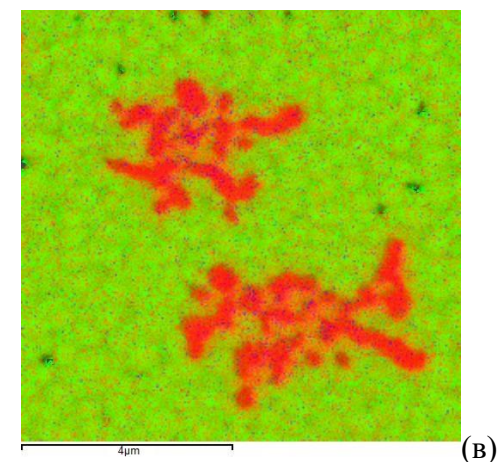
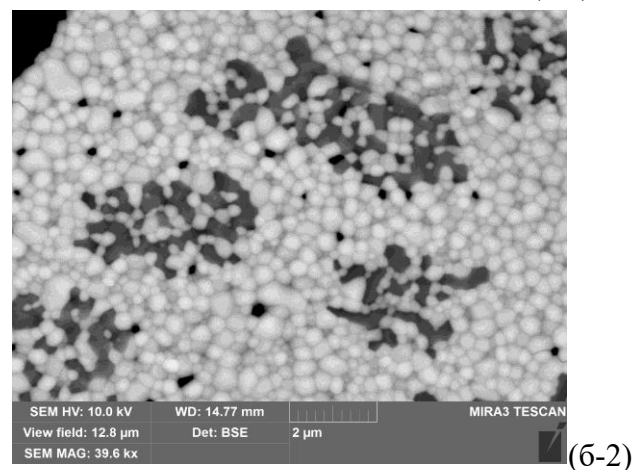
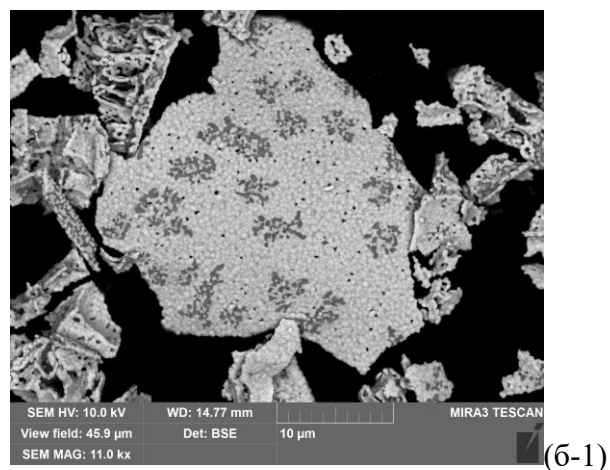
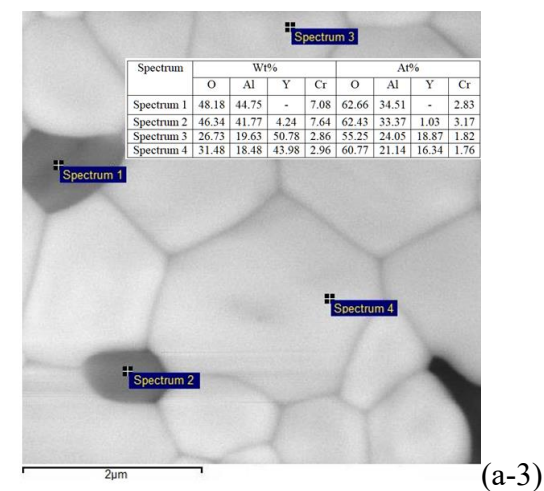
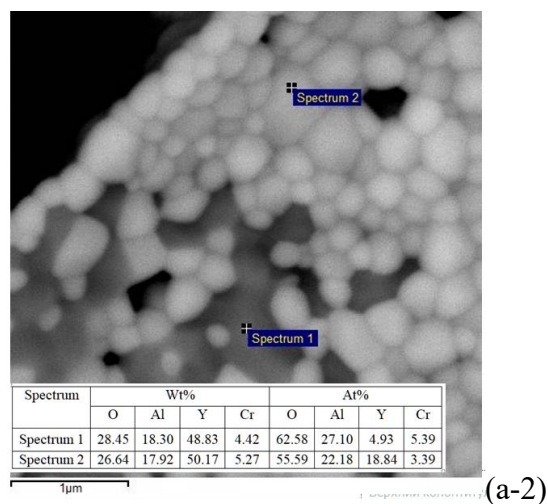
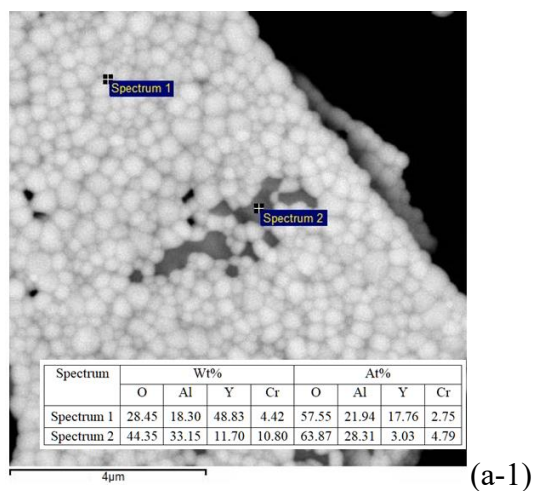


Рисунок 102. СЭМ-изображение образца керамики **Cr-YAl-2-1500** после пиролиза олигомера **Cr-YAl-2**: а – элементный состав; б – морфология поверхности; в –картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте: Al – красный; Y – зеленый; Cr – синий.

Было установлено, что хромсодержащие иттрийоксаналюмоксаны **Cr-YAl-1**, **Cr-YAl-2** и **Cr-YAl-4 - Cr-YAl-6** могут обладать волокнообразующими свойствами (характеристические температуры приведены в Табл. 17). Однако олигомеры **Cr-YAl-3** (Табл. 25), у которых мольное отношение составляет $Al/Y \approx 20$, вне зависимости от способа синтеза и мольного отношения Al/Cr волокнообразующими свойствами не обладают [5, 106].

Таблица 27. Характеристические температуры волокнообразующих хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов

№ (из Табл. 16)	*T ₁ , °C	**T ₂ , °C	***Область волокнообразования, °C	****T ₃ , °C
1	119	156	170 - 200	205
2	110	145	150 - 205	220
4	43	57	70 - 90	92
5	55	70	80 - 100	101
6	60	100	125 - 164	170

*T₁ – температура размягчения

**T₂ – температура волокнообразования

*** Область волокнообразования

****T₃ – температура каплепадения или затвердевания

Необходимо отметить, что процесс расплавного формования **Cr-YAl-1** с мольным отношением $Al/Y \approx 1.8$, $Al/Cr \approx 180$ проводили на машине формования Spinning System KS42 “FOURNE” с экструдером шнекового типа [108].

На Рис. 103 представлены фотографии полимерных волокон, изготовленных методом расплавного формования **Cr-YAl-1** (Табл. 25, №1-толуол) [108], а на Рис. 104 представлены СЭМ-изображение и данные рентгеновского элементного микроанализа (Рис. 104б). Средний диаметр полимерных волокон составляет ≈ 70 мкм (Рис. 104а), а поверхность волокна состоит из наноструктурных элементов размером от 25 до 45 нм (Рис. 104в).

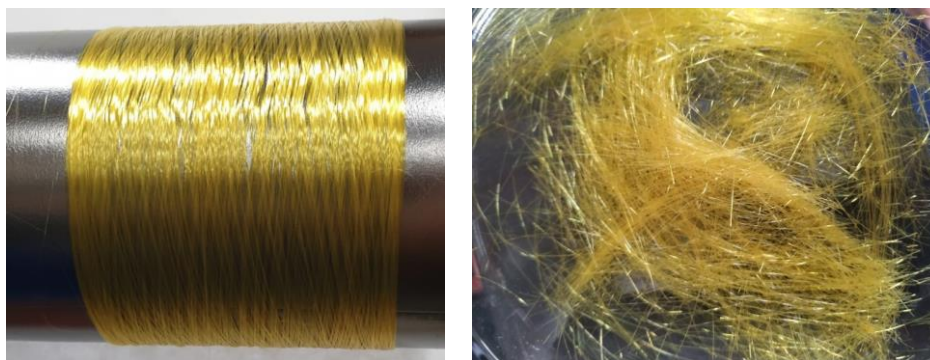
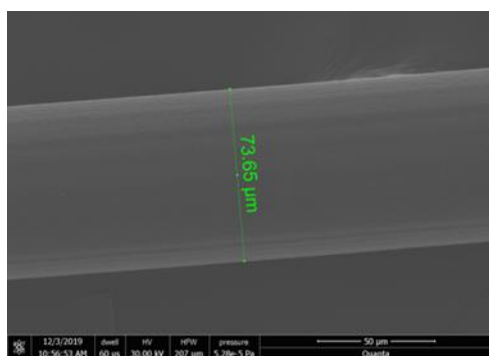
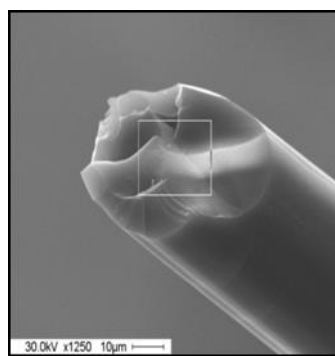


Рисунок 103. Фотографии полимерных волокон из **Cr-YAl-1** (Табл. 16)

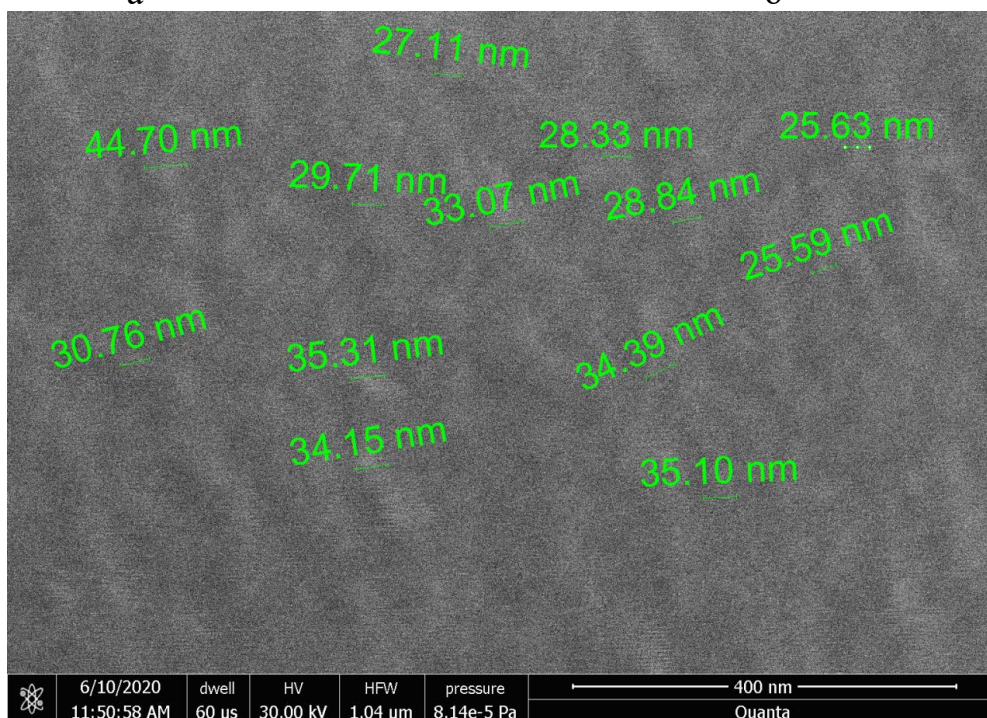


а



б

Элемент	мас. %	ат. %
C	33.64	50.66
O	31.91	36.04
Al	13.48	09.02
Y	20.83	04.23
Cr	00.14	00.05



в

Рисунок 104. СЭМ-изображение: морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ сформованных полимерных волокон из **Cr-YAl-1** с $Al/Y \approx 1,8$ и $Al/Cr \approx 180$ (Табл. 16)

Из сформованных полимерных волокон из **Cr-YAl-1** с $Al/Y \approx 1,8$ и $Al/Cr \approx 180$ нами были получены керамические гранатовые волокна, модифицированные оксидом хрома [109].

Необходимо отметить, что получение тугоплавких гранатовых волокон, модифицированных оксидом хрома путем переработки расплавов соответствующих оксидов (Al_2O_3 , Y_2O_3 , Cr_2O_3) затруднено вследствие их высокой температуры плавления ($Al_2O_3 - 2052\text{ }^{\circ}C$, $Y_2O_3 - 2410\text{ }^{\circ}C$, $Cr_2O_3 - 2435\text{ }^{\circ}C$), поэтому основные способы получения таких волокон основаны на переработке золь и гелей на основе соответствующих оксидов, либо соединений, содержащих оксидообразующие элементы [110-113].

В частности, описан способ получения гранатовых волокон (YAG), модифицированных оксидом хрома, включающий приготовление раствора-предшественника YAG. Порошок оксида иттрия, порошок алюминия и хлорида алюминия растворяли в уксусной кислоте, смесь нагревали при перемешивании, используя магнитную мешалку, и кипятили с обратным холодильником при $80\text{ }^{\circ}C$. Мольное соотношение $AlCl_3 \times 6H_2O$ и Al составляло 3:1, мольное отношение $Al/Y = 5:3$, а мольное соотношение уксусной кислоты и Y составляло 1,5: 1, мольное соотношение H_2O и Al составляло 20:1. В качестве прядильной добавки (22 % мас. от массы сырья) использовался поливинилпирролидон (ПВП). Согласно расчетной массе YAG, в раствор было добавлено 5 % мас. CrO_3 . Затем смешанный раствор концентрировали с получением прядильного золя на водяной бане ($60\text{ }^{\circ}C$). Волокна геля были приготовлены путем погружения тонкого стеклянного стержня в прядильный золь и его медленного вытягивания вручную при комнатной температуре (около $25^{\circ}C$), при этом длина гелевого волокна составляла около 35 см. Длина гелевого волокна составляла около 200 см при температуре 40 и $60\text{ }^{\circ}C$. Далее гелевые волокна спекали от комнатной температуры до $500^{\circ}C$ со скоростью нагрева $1\text{ }^{\circ}C/\text{мин.}$, а от $500\text{ }^{\circ}C$ до температуры 1000 и далее $1600^{\circ}C$ со скоростью нагрева $5\text{ }^{\circ}C/\text{мин.}$ Средний

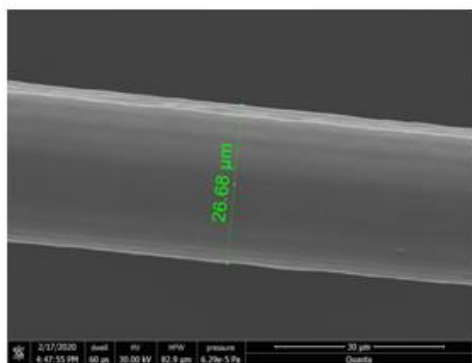
размер зерна волокон составлял 40-47 мкм при спекании при 1600 °С в течение 6 часов [113]

Для получения керамического волокна полимерное волокно (Рис. 103) снимали с приемной шпули, укладывали на корундовый мат и помещали в печь для дальнейшей термообработки. Проводили нагрев: от комнатной температуры до 900 °С со скоростью 1-3 °С/мин. в потоке N₂ или Ar, выдержка 30 мин., от 900 °С до 1200-1500 °С со скоростью 10 °С/мин с выдержкой в течение 10 мин. в атмосфере воздуха. В результате получили керамические гранатовые волокна, модифицированные оксидом хрома (Рис. 105) [109]

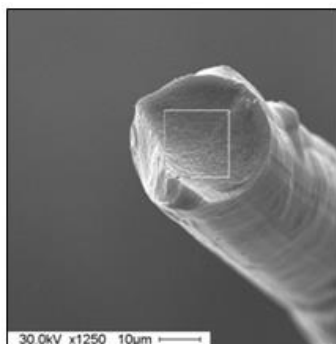


Рисунок 105. Керамические гранатовые волокна, модифицированные оксидом хрома из олигомера **Cr-YAl-1**

На Рис. 106 представлены СЭМ-изображение и данные рентгеновского элементного микроанализа керамического волокна (Рис. 106б). Средний диаметр волокон составляет ≈ 30 мкм (Рис. 106а), а поверхность волокна состоит из наноструктурных элементов размером от 45 до 77 нм (Рис. 106в).

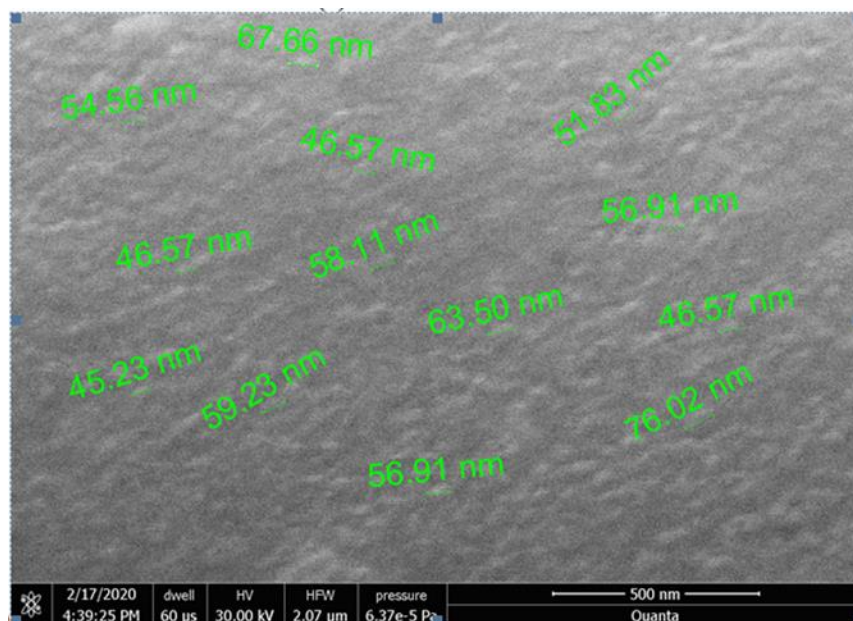


а



б

Элемент	мас. %	ат. %
O	36.30	61.28
Al	27.60	27.62
Y	35.49	10.78
Cr	00.61	00.32



В

Рисунок 106. СЭМ-изображение: морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ хромсодержащих гранатовых волокон.

Таким образом соконденсация иттрийоксаналюмоксановых олигомеров с ацетилацетонатом хрома приводит к образованию растворимых в органических растворителях керамообразующих и волокнообразующих хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов с заданным мольным отношением Al:Y и Al:Cr.

На основании проведенных физико-химических исследований (ЯМР, ИК, СЭМ, ТГА, РФА, элементный анализ) синтезированных олигомеров предложен вероятный молекулярный состав олигомерных фрагментов органоиттрийоксаналюмоксанов и хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов.

Доказано, что при определенном мольном отношении Al:Cr и Al:Y, хромсодержащие иттрийоксаналюмоксаны проявляют волокнообразующие свойства. Определены характеристические температуры волокнообразующих хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов.

Впервые получены образцы хромсодержащих гранатовых волокон в результате керамизации полимерных волокон, изготовленных методом

расплавного формования хромсодержащих иттрийоксаналюмоксановых олигомеров [109].

Изучен процесс термотрансформации олигомерных хромсодержащих органоиттрийоксаналюмоксанов в керамические фазы. Установлено, что пиролиз олигомеров выше 1300 °С приводит к образованию многокомпонентной керамики на основе оксидов алюминия, иттрия и хрома {хромсодержащие: гранат - $Y_3(Cr_xAl_{1-x})_5O_{12}$, перовскит - $YAl_yCr_{1-y}O_3$ и корунд - $\alpha-(Al_{2-x}Cr_xO_3)$ }.

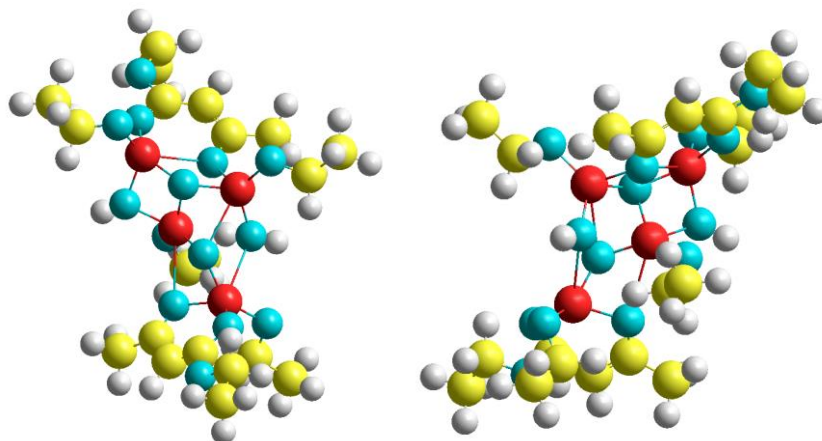
Такие олигомеры, без сомнения, являются перспективными предшественниками компонентов (волокна, связующие, покрытия, порошки) для создания нового поколения высокотемпературных, окислительностойких керамокомпозитов.

3.2 Визуализация основных олигомерных фрагментов органохромоксанииттрийоксаналюмоксанов

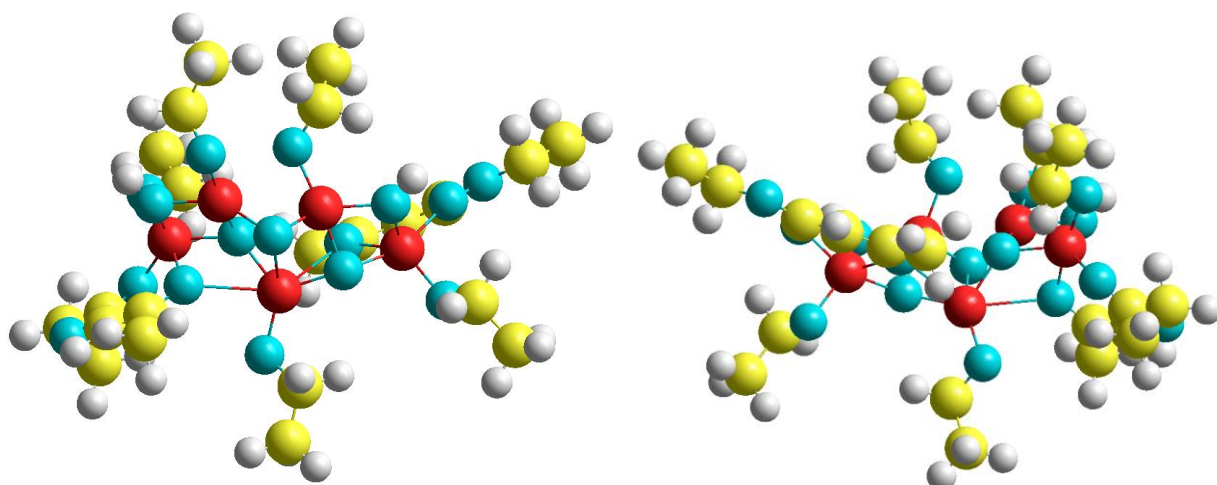
3.2.1 Визуализация алкокси(гидрокси)(этилацетоацетат)-алюмоксанов

Проведена визуализация структур фрагментов органоалюмоксанов $C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$, $C_{22}H_{45}O_{16}Al_5$, $C_{24}H_{47}O_{15}Al_5$, $C_{26}H_{53}O_{16}Al_5$ и $C_{22}H_{43}O_{15}Al_5$ (Рис. 107).

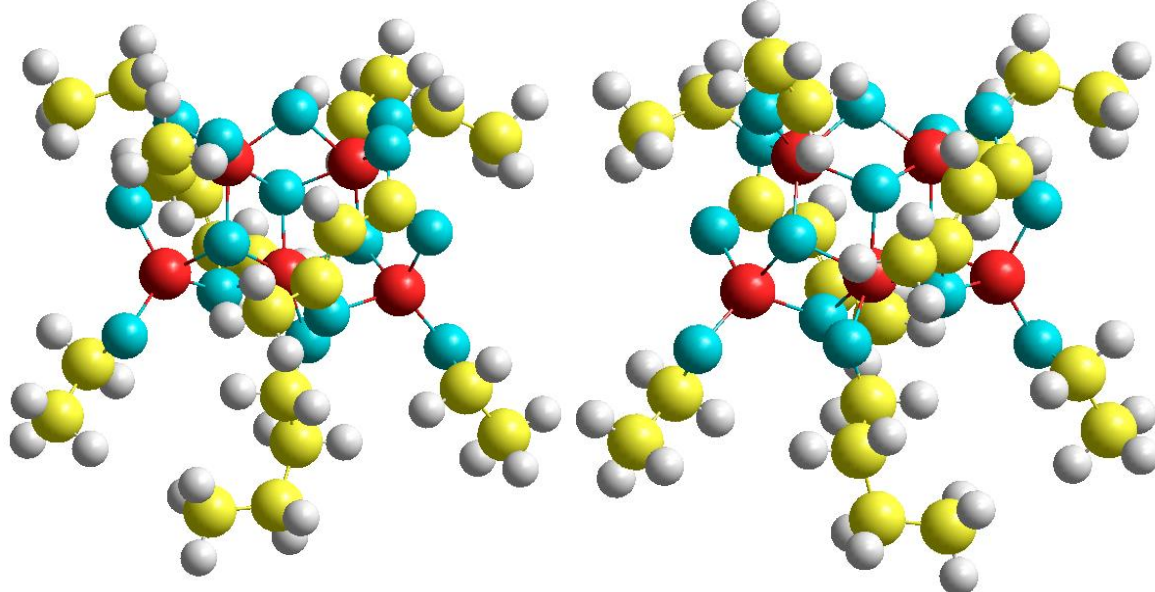
Различными цветами показаны следующие атомы: кислород (бирюзовым), алюминий (красным) и углерод (желтым).



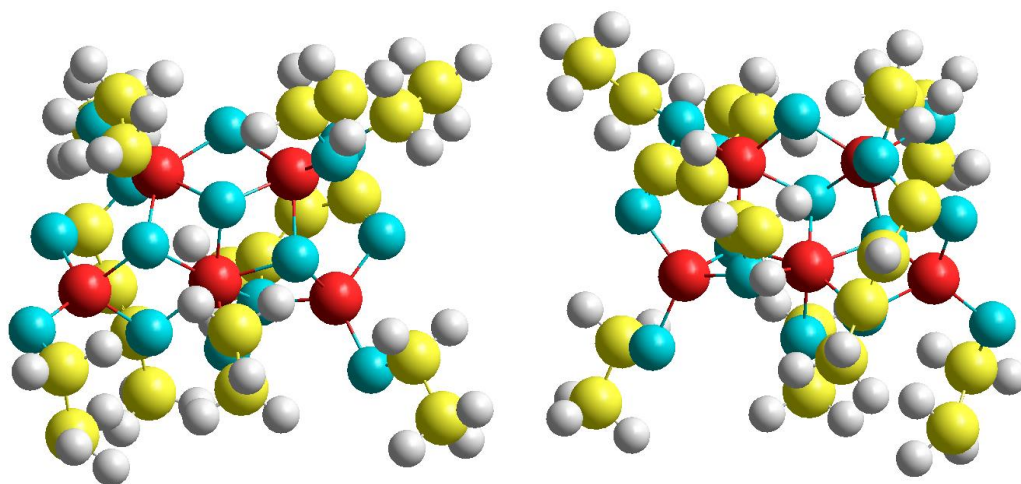
а



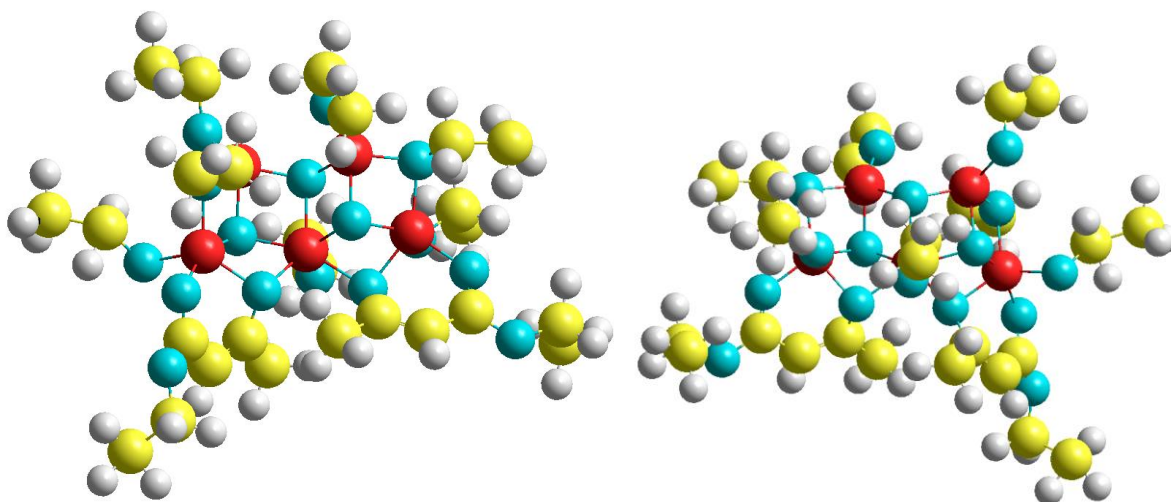
6



B



Γ



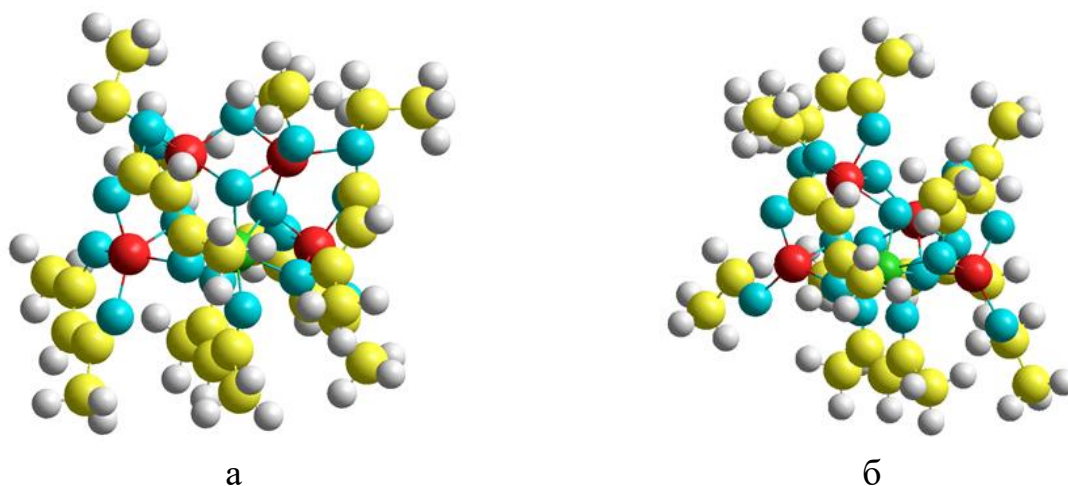
д

Рисунок 107. Визуализация структуры фрагментов органоалюмоксанов: а – $C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$; б – $C_{22}H_{45}O_{16}Al_5$; в – $C_{24}H_{47}O_{15}Al_5$; г – $C_{22}H_{43}O_{15}Al_5$; д – $C_{26}H_{53}O_{16}Al_5$

3.2.2 Визуализация (ацетоацетат)хромоксан(этокси)(ацетоацетат)-(этилацетоацетат)алюмоксанов

Предполагается два основных варианта молекулярной структуры хром содержащего гидрокси(этилацетоацетат)(этокси)алюмоксана $C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$. Проведена визуализация их обоих вариантов (Рис. 108).

Различными цветами показаны следующие атомы: кислород (бирюзовым), алюминий (красным), углерод (желтым) и хром (зеленый).



а

б

Рисунок 108. Визуализация структуры хром содержащего гидрокси(этилацетоацетат)(этокси)алюмоксана $C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$: а – первый вариант, б – второй вариант

3.2.3 Визуализация (ацетоацетат)иттрийоксан(гидрокси)-(ацетоацетат)(этилацето ацетат)алюмоксана

Проведена визуализация структуры олигомерного фрагмента иттрий содержащего гидрокси(этилацетоацетат)(этоксид)алюмоксана $C_{47}H_{68}O_{28}Al_5Y_3$ имеет вид, представленный на Рис. 109.

Различными цветами показаны следующие атомы: кислород (бирюзовым), алюминий (красным), углерод (желтым) и иттрий (фиолетовый).

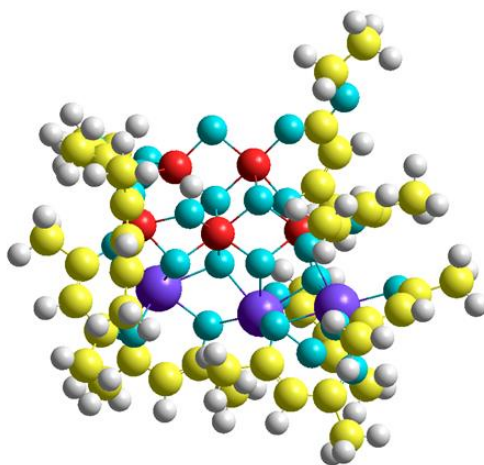


Рисунок 109. Визуализация структуры фрагмента иттрий содержащего гидрокси(этилацетоацетат)(этоксид)алюмоксана $C_{47}H_{68}O_{28}Al_5Y_3$

3.2.4 Визуализация (ацетоацетат)хромоксан(ацетоацетат)-иттрийоксан(гидрокси)(ацетоацетат)(этилацетоацетат)алюмоксана

Проведена визуализация структуры олигомерного фрагмента хромсодержащего иттрийоксаналюмоксанового олигомера $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$ (Рис. 110).

Различными цветами показаны следующие атомы: кислород (бирюзовым), алюминий (красным), углерод (желтым), хром (зеленый) и иттрий (фиолетовый).

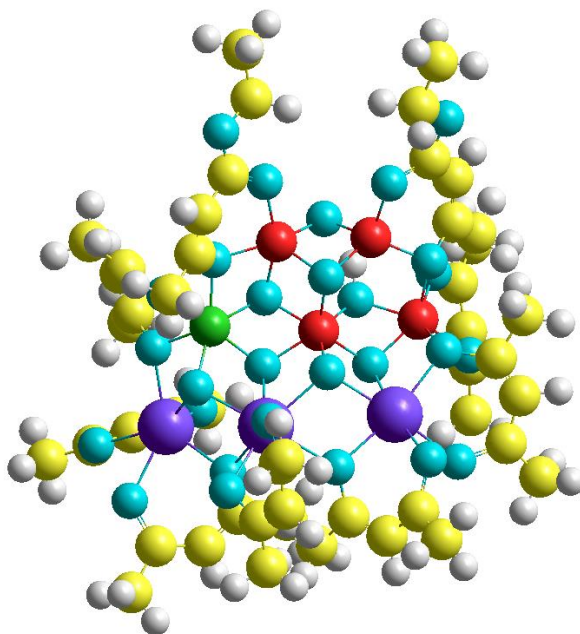


Рис. 110. Визуализация структуры основного фрагмента хромсодержащего иттрийоксаналюмоксанового олигомера $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$

3.3 Сравнение экспериментальных данных и компьютерных расчётов

По различным литературным данным [20-24, 26, 30] установлено, что длина связи Al–O находится в диапазоне от 1,6-1,8 Å. Это расстояние сильно зависит от функциональных групп, входящих в состав конкретной структуры. Помимо этого, отмечены различия длин связей для 4-^{ex} и 6-ⁱⁿ координационного атома алюминия, что соответствует значениям 1,662-1,794 для к. ч. 4 и 1,872-1,980 для к. ч. 6 [20]. Обнаружены различия длин связи Al–O в «ядре» и с внешними функциональными группами и проведены попытки теоретического обоснования такого распределения длин связей [20, 30].

Можно выделить три характерных пункта сравнения длин связей, экспериментально полученных и приведенных по расчёту:

- 1) длина связи Al–O находится в диапазоне 1.6-1.9 Å;
- 2) длина связи Al–O зависит от степени к. ч. алюминия (для к. ч. 4 связь короче, чем для к. ч. 6);

3) длина связи Al–O в «ядре» (Al_2O_2 , Al_3O_3 и т. д.) длинее, чем связь Al–O с внешними функциональными группами (алкокси-, силокси-, арилокси-группами и прочими).

Сравнивая длины связей для структур фрагментов органоалюмоксанов $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{14}\text{Al}_4$, $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}_{16}\text{Al}_5$, $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_{15}\text{Al}_5$, $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{O}_{16}\text{Al}_5$ и $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_{15}\text{Al}_5$ можно отметить следующее:

- для $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_{15}\text{Al}_5$, $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{O}_{16}\text{Al}_5$ и $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_{15}\text{Al}_5$ длины связей Al–O находятся в диапазоне значений от 1.6 до 1.9 Å; в $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{14}\text{Al}_4$ и $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}_{16}\text{Al}_5$ наблюдаются отклонения для некоторых координационных связей, а именно $^{16}\text{Al}-^{29}\text{O}^*$; $^{21}\text{Al}-^{37}\text{O}^*$; $^{21}\text{Al}-^{20}\text{O}^*$ (для $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{14}\text{Al}_4$) и $^9\text{Al}-^2\text{O}^*$, $^9\text{Al}-^{20}\text{O}^*$ (для $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}_{16}\text{Al}_5$). Кроме этого, замечено сильное отклонение от диапазона связи $^9\text{Al}-^8\text{O}$ (в $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{14}\text{Al}_4$) и $^9\text{Al}-^{17}\text{O}$ (в $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}_{16}\text{Al}_5$);
- для к. ч. алюминия равному $4^{-\text{см}}$, длины связей Al–O в структурах $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}_{16}\text{Al}_5$, $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_{15}\text{Al}_5$, $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{O}_{16}\text{Al}_5$ и $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_{15}\text{Al}_5$ показывают завышенные значения.; для к. ч. алюминия равному $6^{-\text{н}}$ во всех структурах длины связей лежат в заданном диапазоне; в $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}_{16}\text{Al}_5$ для к. ч. 6 наблюдается сильный разброс значений от 1.76554 Å до 2.61194 Å;
- в структурах $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{14}\text{Al}_4$, $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}_{16}\text{Al}_5$, и $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_{15}\text{Al}_5$ не наблюдается в явном виде зависимость, что связь Al–O_{ядро} длинее связи Al–O_{группа}; $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{O}_{16}\text{Al}_5$ и $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_{15}\text{Al}_5$ – частично для конкретных атомов алюминия.

Литературные данные [45-48] указывают на то, что длина связи Cr–O находится в диапазоне 1.8-1.9 Å. Приведено конкретное сравнение длин связей для M–O для Al(асас)₃ (1.892 Å) и хрома Cr(асас)₃ (1.951 Å), а также для смешенного состава AlCr(асас)₃ (1.880 Å) [45].

Сравнивая длины связей для двух структур хром содержащего гидроксид(этилацетоацетат)(этокси)алюмоксана $\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{O}_{18}\text{Al}_4\text{Cr}$ можно отметить следующее:

- длины связей Al–O находятся в диапазоне значений от 1.6 до 1.9 Å, как для первого, так и для второго варианта структуры $C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$;
- длины связей Cr–O находятся в диапазоне значений от 1.8 до 1.9 Å, не наблюдается значимых отклонений в обеих структурах;
- для первого варианта структуры $C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$ наблюдается, что связь Al–O_{ядро} длинее связи Al–O_{группа}.

Литературные источники [31-34] приводят то, что длина связи Y–O составляет 2.2-2.4 Å.

Сравнивая длины связей для структуры иттрий содержащего гидроксид(этилацетоацетат)(этокси)алюмоксана $C_{47}H_{68}O_{28}Al_5Y_3$:

- длины связей Al–O находятся в диапазоне значений от 1.6 до 1.9 Å, наблюдаются немного завышенные значения для некоторых атомов;
- длины связей Y–O находятся в диапазоне значений от 2.2 до 2.4 Å, наблюдаются немного заниженные значения для некоторых атомов;
- для к. ч. алюминия равному 6-и, длины связей Al–O частично совпадают с вышеуказанным диапазоном;
- не наблюдается в явном виде зависимость, что связь Al–O_{ядро} длинее связи Al–O_{группа};

Сравнивая длины связей для фрагмента хромсодержащего иттрийоксаноалюмоксанового олигомера $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$ можно отметить следующее:

- длины связей Al–O находятся в диапазоне значений от 1.6 до 1.9 Å;
- длины связей Cr–O находятся в диапазоне значений от 1.8 до 1.9 Å;
- длины связей Y–O находятся в диапазоне значений от 2.2 до 2.4 Å;
- для к. ч. алюминия равному 4-ем, длины связей Al–O частично совпадают с вышеуказанным диапазоном;
- для к. ч. алюминия равному 6-и, длины связей Al–O находятся в вышеуказанном диапазоне;

Расчеты структур олигомерных фрагментов алюмоксанов проведены в первом приближении с применением полуэмпирического метода PM3. Связи с программным ограничением полуэмпирический метод PM3 не позволил рассчитывать структуры с атомами d и f элементами.

Отсюда выбран базис 3-21G для компьютерного моделирования хром и иттрий содержащих олигомерных фрагментов, а также хелатированного хромсодержащего иттрийоксаналюмоксанового олигомера $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$. Результаты расчётов в базисе 3-21G показали себя лучше, чем PM3, однако наблюдаются некоторые отклонения по длинам связей. Они могут быть объяснены различной длительностью проведения расчетов, так и недостаточной литературной базой по интересующим соединениям.

Проведена единичная попытка расчёта с использованием STO-2G, который плохо описал структуры с наличием множественных координационных связей, достаточно сильно исказив их. Базисы 6-31G* и 6-31G** указанные в некоторых литературных данных при единичной попытке расчёта органоалюмоксана потребовали значительных вычислительных и временных ресурсов.

Итоги компьютерных расчётов:

1. В программном комплексе HyperChem построены интересующие структуры, ранее не моделируемые при помощи квантово-химических методик;
2. На первичных расчётах подобраны базисы, которые наиболее приближенно описали бы требуемую структуру;
3. Проведено моделирование структур органоалюмоксанов, иттрийоксаналюмоксанов и хромсодержащих иттрийоксаналюмоксановых олигомеров;
4. Сделана визуализация рассчитанных структур;
5. Проведено сравнение полученных расчётных данных с литературными.

Выводы

1. Сокоонденсацией хелатированных иттрийоксаналюмоксанов с ацетилацетонатом хрома синтезированы хромсодержащие иттрийоксаналюмоксаны – предшественники компонентов модифицированной хромом алюмоиттриевой керамики.
2. Изучены закономерности процесса сокоонденсации олигомерных иттрийоксаналюмоксанов с ацетилацетонатом хрома, подобраны условия синтеза, что позволило получить хромсодержащие иттрийоксаналюмоксаны с заданным отношением Al/Y и Al/Cr.
3. Исследованы свойства хромсодержащих иттрийоксаналюмоксановых олигомеров различными физико-химическими методами: ЯМР, ИК, СЭМ, ТГА, РФА и элементным анализом. Установлено влияние мольного отношения Al/Y и Al/Cr на волокнообразующую способность хромсодержащих органоиттрийоксаналюмоксанов.
4. Термохимической трансформацией хромсодержащих органоиттрийоксаналюмоксанов с различным мольным соотношением Al/Y и Al/Cr получена многокомпонентная керамика на основе оксидов алюминия, иттрия и хрома: хромсодержащие гранат - $Y_3(Cr_xAl_{1-x})_5O_{12}$, перовскит - $YAl_yCr_{1-y}O_3$ и корунд – $\alpha-(Al_{2-x}Cr_xO_3)$.
5. Впервые проведено моделирование структур органоалюмоксанов, органоиттрийоксаналюмоксанов и органохромоксанииттрийоксаналюмоксанов, осуществлена визуализация наиболее вероятных олигомерных фрагментов хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов, с учетом результатов физико-химических исследований, а также данных квантово-химических расчётов и имеющихся литературных данных, предложены молекулярные структуры синтезированных органохромоксанииттрийоксаналюмоксанов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

асас	(англ. <i>Acetylacetone</i>) ацетилацетонатная группа
етас	(англ. <i>Ethyl Acetate</i>) этилацетатная группа
py	(англ. <i>Pyridine</i>) пиридиновая группа
HFA	(англ. <i>Hexafluoroacetylacetone</i>) гексафторацетилацетонная группа
BHT	(англ. <i>Butylated Hydroxytoluene</i>) бутилгидрокситолуольная группа
BDS	(англ. <i>Benzene-1,3-disulfonate</i>) бензол-1,3-дисульфонатная группа
H ₂ SA	(англ. <i>Succinic acid</i>) янтарная кислота
HAS ⁻	анион янтарной кислоты
CDCl ₃	дейтерированный хлороформ
ЯМР	ядерномагнитный резонанс
ИК	инфракрасная спектроскопия
ТГА/SDTA	термогравиметрический анализ
РФА	рентгенофазовый анализ
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
Al/Y	мольное соотношения алюминия к иттрию в образце
Al/Cr	мольное соотношения алюминия к хрому в образце
ОА	органоалюмоксан, полное название этилацетоацетаталкоксигидроксиалюмоксан
х-ИОА-1..6	хелатированные иттрийоксаналюмоксаны, цифра от 1 до 6 обозначает образец с заданным отношением Al/Y и Al/Cr
Cr-YAl-1..6	хромсодержащие иттрийоксаналюмоксаны, цифра от 1 до 6 обозначает образец с заданным отношением Al/Y и Al/Cr
YAG	(англ. <i>Yttrium Aluminum Garnet</i>) иттрийалюминиевый гранат Al ₅ Y ₃ O ₁₂
к. ч.	координационное число

a, b, c	линейные параметры элементарной ячейки
ПИБА	полиизобутилалюмоксан
ДЭАЭ	диэтилалюминийэтоксид
ПМС	полиметилсилоксановая жидкость
STO-2G	базис, атомные орбитали слетеровского типа представлены в виде комбинации 2 гауссовых функций
3-21G	валентно-расщепленный базис, атомные орбитали электронов внутренней оболочки аппроксимируются тремя гауссовыми функциями (M=3), орбитали валентной оболочки описываются соответственно двумя (N=2) и одной (P=1) гауссовой функцией.
6-31G	валентно-расщепленный базис, атомные орбитали электронов внутренней оболочки аппроксимируются шестью гауссовыми функциями (M=6), орбитали валентной оболочки описываются соответственно тремя (N=3) и одной (P=1) гауссовой функцией.
6-31G*	поляризационный базис, в котором дополнительно включены
6-31G(d)	5 или 6 гауссовых функций d-типа.
6-31G**	поляризационный базис, в котором дополнительно включены
6-31G (d,p)	3 гауссовы функции p-типа.
ПВП	поливинилпирролидон
EDS	(англ. <i>Energy-Dispersive Spectroscopy</i>) энергодисперсионный анализатор

Список литературы

1. Advanced Ceramics. US Industry Study with Forecasts for 2015 & 2020. – 2011. – Vol. – № – P. 290.
2. Абакумов, Г. А. Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии / Г. А. Абакумов, А. В. Пискунов, В. К. Черкасов, И. Л. Федюшкин, В. П. Анаников, Д. Б. Еремин, Е. Г. Гордеев, И. П. Белецкая, А. Д. Аверин, М. Н. Бочкарев, У. М. Джемилев, В. А. Дьяконов, М. П. Егоров, А. Н. Верещагин, М. А. Сыроешкин, К. Р. Митина, В. В. Жуйков, А. М. Музафаров, А. А. Анисимов, А. В. Арзуманян, Ю. Н. Кононевич, М. Н. Темников, О. Г. Синяшин, Ю. Г. Будникова, А. Р. Бурилов, А. А. Карасик, В. Ф. Миронов, П. А. Стороженко, Г. И. Щербакова, А. А. Трифонов, Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Г. Н.К., В. А. Потапов, В. Б. Шур, В. В. Бурлаков, В. С. Богданов, М. В. Андреев // Усп. хим. – 2018. – Т. 5. – № 87. – С. 393 - 507.
3. Щербакова, Г. И. Металлокарбосиланы и элементоксаналюмоксаны – прекурсоры компонентов наноструктурных керамокомпозитов. / Г. И. Щербакова, П. А. Стороженко, Д. В. Жигалов, М. С. Варфоломеев, М. Х. Блохина, Н. Б. Кутинова // Изв. АН Сер. хим. – 2020. – Т. 69. – № 5. – С. 875 - 884.
4. Патент № 2668226 С1 Российская Федерация, МПК C08 G79/10, C08 G79/14, C07 F5/06, C07 F5/00, C04 B35/44. Способ получения органометаллоксаниттрийоксаналюмоксанов / Щербакова Г. И., Кутинова Н. Б., Кривцова Н. С., Апухтина Т. Л., Варфоломеев М. С., Жигалов Д. В., Королев А. П., Стороженко П. А. – опубл. 27.09.2018 в Бюл. № 27.
5. Щербакова, Г. И. Органохромоксаниттрийоксаналюмоксановые олигомеры: синтез, свойства, пиролиз / Г. И. Щербакова, Н. Б. Кутинова, М. С. Варфоломеев, А. И. Драчев, М. Г. Кузнецова, П. А. Стороженко // Изв. АН Сер. хим. – 2020. – Т. 69. – № 8. – С. 1492 - 1502.

6. Shcherbakova, G. I. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ ceramics based on organochromiumoxane yttriumoxane alumoxanes. XV International Russian-Chinese Symposium “Advanced Materials and Processes” / G. I. Shcherbakova, P. A. Storozhenko, M. S. Varfolomeev, M. K. Blokhina, N. S. Krivtsova, D. V. Zhigalov, A.A. Ashmarin // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. – Vol. 1347. – № 012050.
7. Shcherbakova, G. I. Organoelementoxanealumoxanes – precursors of ceramic fibers of oxide composition. XV International Russian-Chinese Symposium “Advanced Materials and Processes” 2019 / G. I. Shcherbakova, P. A. Storozhenko, T. L. Apukhtina, N. B. Kutinova, M. S. Varfolomeev, A. A. Zabelina, N. S. Krivtsova, D. V. Zhigalov, A. I. Drachev, A. A. Ashmarin // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. – Vol. 1347. – № 012049.
8. Shen, Z. A oxide/oxide composites in the system $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ / Z. Shen, Å. Ekstrand, M. Nygren // J. Eur. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 20. – № 5. – P. 625 - 630.
9. Stobierska, E. Properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ pigments as a result of precursors morphology / E. Stobierska, M. M. Bućko, J. Lis, K. Kuźmińska // Adv. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 68. – P. 202 - 207.
10. Sang, C. H. Migration of grain boundaries in alumina induced by chromia addition / H. S. Chul, Y. D. Yong, M. K. Brun // Acta Metall. – 1995. – Vol. 43. – № 3. – P. 977 - 984.
11. Parya, T. K. Densification of pure alpha alumina ceramics with chromia as dopant / T. K. Parya, S. Banerjee, M. B. Sana // J. Indian Chem. Soc. – 2012. – Vol. 89. – P. 533 - 541.
12. Singh, B. K. Machinability evaluation and desirability function optimization of turning parameters for Cr_2O_3 doped zirconia toughened alumina (Cr-ZTA) cutting insert in high speed machining of steel / B. K. Singh, B. Mondal, N. Mandal // Ceram. Int. – 2016. – Vol. 42. – № 2, Part B. – P. 3338 - 3350.

13. Manor, E. Grain growth inhibition in nanocrystalline alumina doped with chromia / E. Manor // Nanostruct. mater. – 1997. – Vol. 8. – № 3. – P. 359 - 366.
14. Р. Пенкось, Алкоголяты алюминия / Р. Пенкось // Усп. хим. – 1968. – Т. 37. – № 4. – С. 647 - 676.
15. Bradley, D. C. Organosilyloxy-derivatives of metals. Part I. Alkylsilyloxy-derivatives of titanium, zirconium, niobium, and tantalum / D. C. Bradley, I. M. Thomas // J. Chem. Soc. – 1959. – № 0. – P. 3404 - 3411.
16. Bradley, D. C. A structural theory for metal alkoxide polymers / D. C. Bradley // Nat. – 1958. – Vol. 182. – № 4644. – P. 1211 - 1214.
17. Amma, E. L. Single crystal data of some tetrameric aluminium alkoxides / E. L. Amma // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1963. – Vol. 25. – № 7. – P. 779 - 781.
18. Bains, M. S. Preparation of aluminum tert-alkoxides / M. S. Bains // Can. J. Chem. – 1962. – Vol. 40. – № 2. – P. 381 - 383.
19. O'Reilly, D. E. NMR chemical shifts of aluminum: experimental data and variational calculation / D. E. O'Reilly // J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 32. – № 4. – P. 1007 - 1012.
20. Wengrovius, J. H. Aluminum alkoxide chemistry revisited: synthesis, structures, and characterization of several aluminum alkoxide and siloxide complexes / J. H. Wengrovius, M. F. Garbaskas, E. A. Williams, R. C. Goint, P. E. Donahue, J. F. Smith // JACS – 1986. – Vol. 108. – № 5. – P. 982 - 989.
21. Akitt, J. W. Multinuclear study of aluminium isopropoxide. Fourier transform NMR of a quadrupolar nucleus / J. W. Akitt, R. H. Duncan // J. Magn. Reson. – 1974. – Vol. 15. – № 1. – P. 162 - 165.
22. Mehrotra, R. K. Reactions of aluminum alkoxides with acetylacetone, benzoylacetone, and ethyl acetoacetate / R. K. Mehrotra, R. C. Mehrotra // Can. J. Chem. – 1961. – Vol. 39. – № 4. – P. 795 - 798.

23. Garbaskas, M. F. Structures of three aluminium alkoxide complexes having the formula $[\text{Al}(\text{OR})_2(\text{acac})]_n$ / M. F. Garbaskas, J. H. Wengrovius, R. C. Going, J. S. Kasper // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1984. – Vol. 40. – № 9. – P. 1536 - 1540.
24. Oliver, J. P. Structures and dynamic properties of aluminium-group 16 derivatives / J. P. Oliver, R. Kumar // *Polyhedron.* – 1990. – Vol. 9. – № 2. – P. 409 - 427.
25. Wilson, J. W. Heat of formation of tri-isopropoxyaluminium / J. W. Wilson // *J. Chem. Soc. A: Inor., Phys., Theor.* – 1971. – № 0. – P. 981 - 984.
26. Sierra, M. L. Synthesis and spectroscopic investigations of alkylaluminum alkoxides derived from optically active alcohols. The first structural identification of an optically active organoaluminum alkoxide / M. L. Sierra, R. Kumar, V. S. J. De Mel, J. P. Oliver // *Organometallics.* – 1992. – Vol. 11. – № 1. – P. 206 - 214.
27. Vertrees, T. W. Molecular structure of $[(\text{tBu})_2\text{Al}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_4\text{-2-Me})]_2$ / T. W. Vertrees, G. Hoben, A. N. Kobylivker, C. L. Edwards, S. G. Bott, A. R. Barron // *J. Chem. Crystallogr.* – 2005. – Vol. 35. – № 4. – P. 313 - 316.
28. Aitken, C. L. Molecular structure of $[(\text{tBu})_2\text{Al}(\mu\text{-OPh})]_2$ / C. L. Aitken, A. R. Barron // *J. Chem. Crystallogr.* – 1996. – Vol. 26. – № 4. – P. 293 - 295.
29. Shreve, A. P. Sterically hindered aryloxy-substituted alkylaluminum compounds / A. P. Shreve, R. Mulhaupt, W. Fultz, J. Calabrese, W. Robbins, S. D. Ittel // *Organometallics.* – 1988. – Vol. 7. – № 2. – P. 409 - 416.
30. Bonhomme-Courty, L. Investigation of the sol-gel chemistry of ethylacetoacetate modified aluminum sec-butoxide / L. Bonhomme-Courty, F. Babonneau, J. Livage // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 1994. – Vol. 3. – № 3. – P. 157 -168.
31. Barash, E. H. Anhydrous yttrium acetylacetonate and the course of thermal "dehydration" of $\text{Y}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / E. H. Barash, P. S. Coan, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, K. G. Caulton // *Inorg. Chem.* – 1993. – Vol. 32. – № 5. – P. 497 - 501.

32. Lobinger, P. New synthetic approach to yttrium hydroxoacetates, structural characterization, and use as a precursor for coated conductors / P. Lobinger, H. Jarzina, H. W. Roesky, S. Singh, S. S. Kumar, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. C. Freyhardt // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 44. – № 25. – P. 9192 - 9196.
33. Lossin, A. Wasserfreie selten-erd-acetate, $M(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ($M = \text{Sm-Lu, Y}$) mit Kettenstruktur. Kristallstrukturen von $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ und $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ / A. Lossin, G. Meyer // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1993. – Vol. 619. – № 9. – P. 1609 - 1615.
34. Yawer, M. Synthesis and crystal structure of coordination polymers of yttrium and holmium with hydrogen succinate and benzene-1,3-disulphonate / M. Yawer, S. Sharma, M. Kariem, H. N. Sheikh // *J. Inorg. Organomet. Polym. and Mat.* – 2014. – Vol. 24. – № 6. – P. 1077 - 1085.
35. Muesmann, T. W. T. Para-benzene disulfonic acid and its tetrachloro and tetrafluoro derivatives—studies towards polyhalogenated metal–organic-frameworks with sulfo analogues of terephthalic acid / T. W. T. Muesmann, C. Zitzer, A. Mietrach, T. Klüner, J. Christoffers, M. S. Wickleder // *Dalton Trans.* – 2011. – Vol. 40. – № 13. – P. 3128 - 3141.
36. Shimizu, G. K. H. Phosphonate and sulfonate metal organic frameworks / G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Vol. 38. – № 5. – P. 1430 - 1449.
37. Dalrymple, S. A. Intra- and intermolecular second-sphere coordination chemistry: formation of capsules, half-capsules, and extended structures with hexaaquo- and hexaamminemetal ions / S. A. Dalrymple, M. Parvez, G. K. H. Shimizu // *Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 41. – № 26. – P. 6986 - 6996.
38. Dalrymple, S. A. Supramolecular encapsulation of hexaaquo metal ions by second sphere coordination / S. A. Dalrymple, M. Parvez, G. K. H. Shimizu // *Chem. Commun.* – 2001. – № 24. – P. 2672 - 2673.

39. Dalrymple, S. A. Exploiting complementary second-sphere effects in supramolecular coordination solids / S. A. Dalrymple, G. K. H. Shimizu // *Supramol. Chem.* – 2003. – Vol. 15. – № 7-8. – P. 591 - 606.
40. Gil-Hernández, B. Spontaneous resolution upon crystallization of chiral La(III) and Gd(III) MOFs from achiral dihydroxymalonate / B. Gil-Hernández, H. A. Höppe, J. K. Vieth, J. Sanchiz, C. Janiak // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46. – № 43. – P. 8270 - 8272.
41. Gil-Hernández, B. Homochiral lanthanoid(III) mesoxalate metal–organic frameworks: synthesis, crystal growth, chirality, magnetic and luminescent properties / B. Gil-Hernández, J. K. Maclaren, H. A. Höppe, J. Pasán, J. Sanchiz, C. Janiak // *Cryst. Eng. Comm.* – 2012. – Vol. 14. – № 8. – P. 2635 - 2644.
42. Maclaren, J. K. Amino-acid based coordination polymers / J. K. Maclaren, C. Janiak // *Inorg. Chim. Act.* – 2012. – Vol. 389. – № – P. 183 - 190.
43. Chamayou, A.-C. The first vitamin B6 zinc complex, pyridoxinato-zinc acetate: A 1D coordination polymer with polar packing through strong inter-chain hydrogen bonding / A.-C. Chamayou, M. A. Neelakantan, S. Thalamuthu, C. Janiak // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – Vol. 365. – № 1. – P. 447 - 450.
44. Dorn, T. Hydrogen-bonding, π -stacking and Cl^- -anion– π interactions of linear bipyridinium cations with phosphate, chloride and $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ anions / T. Dorn, C. Janiak, K. Abu-Shandi // *Cryst. Eng. Comm.* – 2005. – Vol. 7. – № 106. – P. 633 - 641.
45. Fahlman, B. D. Molecular structure of $\text{Al}_{0.916}\text{Cr}_{0.084}(\text{acac})_3$ / B. D. Fahlman, S. G. Bott, A. R. Barron // *J. Chem. Crystallogr.* – 2000. – Vol. 30. – P. 65 - 67
46. Hon, P. K. The crystal and molecular structure of tris(acetylacetonato)-aluminum(III) and -cobalt(III) / P. K. Hon, C. E. Pfluger // *J. Coord. Chem.* – 1973. – Vol. 3. – № 1. – P. 67 - 76.
47. Morosin, B. The crystal structure of tris-acetylacetonatochromium(III) / B. Morosin // *Acta Crystallogr.* – 1965. – Vol. 19. – № 1. – P. 131 - 137.

48. Alyea, E. C. Covalent compounds of quadrivalent transition metals. Part II. Chromium (IV) tertiary alkoxides and triethylsilyloxiide / E. C. Alyea, J. S. Basi, D. C. Bradley, M. H. Chisholm // J. Chem. Soc. A: Inorganic, Physical, Theoretical. – 1971. – № 0. – P. 772 - 776.
49. Сахаровская, Г. Б. Реакция алюминийтриалкилов с водой / Г. Б. Сахаровская, Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Е. И. Ларионов, А. Ф. Жигач // Журн. общ. хим. – 1964. – Т. 34. – № 10. – С. – 3435 - 3438
50. Bolesławski, M. Reaction of trimethylaluminium with lead monoxide / M. Bolesławski, S. Pasynkiewicz // J. Organomet. Chem. – 1972. – Vol. 43. – № 1. – P. 75 - 80.
51. Araki, T. Ethylaluminum oxide catalysts from Et₂AlOLi–Et₂AlCl binary system in relation to species of AlEt₃–water catalyst / T. Araki, T. Aoyagi, N. Ueyama, T. Aoyama, H. Tani // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed. – 1973. – Vol. 11. – № 4. – P. 699 - 712.
52. Разуваев, Г. А. Синтез алюмоксанов реакцией взаимодействия алюминийорганических соединений с кристаллогидратом сернокислой меди. / Г. А. Разуваев, Ю. А. Сангалов, Ю. Я. Нелькенбаум, К. С. Минскер // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1975. – Т. – № 11. – С. 2547 - 2553.
53. Kosińska, W. Reactions of alkoxyaluminium dichlorides with methylaluminium dichloride / W. Kosińska, K. Zardecka, A. Kunicki, M. Bolesławski, S. Pasynkiewicz // J. Organomet. Chem. – 1978. – Vol. 153. – № 3. – P. 281 - 288.
54. Bolesawski, M. Complexes of tetraalkylaluminumoxanes with some nitrogen-containing lewis bases / M. Bolesawski, J. Serwatowski, S. Pasynkiewicz // J. Organomet. Chem. – 1978. – Vol. 161. – № 3. – P. 279 - 288.
55. Bolesawski, M. Synthesis and properties of the trimethylchloroalumoxane-diethyl ether complex / M. Bolesawski, S. Pasynkiewicz, K. Jaworski, A. Sadownik // J. Organomet. Chem. – 1975. – Vol. 97. – № 1. – P. 15 -19.

56. Pasynkiewicz, S. Studies of (chloromethyl)alumoxanes in complexes with benzonitrile / S. Pasynkiewicz, M. Boleslawski, A. Sadownik // J. Organomet. Chem. – 1976. – Vol. 113. – № 4. – P. 303 - 309.
57. Kunicki, A. Tetraethylalumoxane—benzonitrile complex / A. Kunicki, J. Serwatowski, S. Pasynkiewicz, M. Bolesławski // J. Organomet. Chem. – 1977. – Vol. 128. – № 1. – P. 21 - 25.
58. Sadownik, A. A volatile derivative of aluminoxanes: Tetramethylaluminoxane-N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine / A. Sadownik, S. Pasynkiewicz, M. Bolesławski, H. Szachnowska // J. Organomet. Chem. – 1978. – Vol. 152. – № 3. – P. 49 - 52.
59. Bolesławski, M. Complexes of bis(chloromethyl)alumoxane with ethyl ether and benzonitrile / M. Bolesławski, S. Pasynkiewicz, A. Minorska, W. Hryniów // J. Organomet. Chem. – 1974. – Vol. 65. – № 2. – P. 165 - 167.
60. Bolesławski, M. Investigations of the hydrolysis reaction mechanism of organoaluminium compounds. ^1H NMR spectroscopic studies on the $\text{R}_3\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ reaction in polar solvents / M. Bolesławski, J. Serwatowski // J. Organomet. Chem. – 1983. – Vol. 255. – № 3. – P. 269 - 278.
61. Imhoff, D. W. Characterization of methylaluminoxanes and determination of trimethylaluminum using proton NMR / D. W. Imhoff, L. S. Simeral, S. A. Sangokoya, J. H. Peel // Organometallics. – 1998. – Vol. 17. – № 10. – P. 1941 - 1945.
62. Warwel, S. Reaktionen von aluminiumalkylen mit carbonylverbindungen: V. Keten durch umsetzung von aluminiumalkylen mit essigsäureanhydrid / S. Warwel, H. Schiffers // J. Organomet. Chem. – 1975. – Vol. 97. – № 1. – P. 21 - 24.
63. Бочкарев, В. Н. Структурная и пространственная изомерия неклассических моно- и бициклических алюмоксанов / В. Н. Бочкарев, А. И. Белоконь // Жур. общ. химии. – 1984. – Т. 54. – № 11. – С. 2553 - 2559.

64. Гершкохен, С. Л. Изучение состава и структуры продуктов частичного гидролиза алюминийалкилов / С. Л. Гершкохен, И. В. Чаплина // Жур. общ. химии. – 1984. – Т. 54. – № 12. – С. 2714 - 2720.
65. Корнеев, Н. Н. Исследование структуры полиалкил- и алкилхлор-алюмоксанов / Н. Н. Корнеев, С. Л. Гершкохен, И. В. Чаплина, А. В. Кисин // Жур. общ. химии. – 1985. – Т. 55. – № 55. – С. 978 - 982.
66. Pasynkiewicz, S. Alumoxanes: Synthesis, structures, complexes and reactions / S. Pasynkiewicz // Polyhedron. – 1990. – Vol. 9. – № 2. – P. 429 - 453.
67. Flores, J. C. {[2-(Dimethylamino)ethyl]cyclopentadienyl}trichlorotitanium: A new type of olefin polymerization catalyst / J. C. Flores, J. C. W. Chien, M. D. Rausch // Organometallics. – 1994. – Vol. 13. – № 11. – P. 4140 - 4142.
68. Kushi, Y. The crystal and molecular structure of an oxo-bridged aluminium complex containing pentaco-ordinated aluminium atoms / Y. Kushi, Q. Fernando // J. Chem. Soc. D: Chem. Com. – 1969. – Vol. – № 10. – P. 555 - 556.
69. Atwood, J. L. Decomposition of high-oxygen content organoaluminum compounds. The formation and structure of the $[Al_7O_6Me_{16}]^-$ anion / J. L. Atwood, D. C. Hrnecir, R. D. Priester, R. D. Rogers // Organometallics. – 1983. – Vol. 2. – № 8. – P. 985 - 989.
70. Atwood, J. L. The formation and structure of the novel aluminoxane anion $[Me_2AlO \times AlMe_3]_2^{2-}$ / J. L. Atwood, M. J. Zaworotko // J. Chem. Soc. D: Chem. Com. – 1983. – Vol. – № 6. – P. 302 - 303.
71. Apblett, A. W. Synthesis and characterization of triethylsiloxy-substituted alumoxanes: their structural relationship to the minerals boehmite and diaspore / A. W. Apblett, A. C. Warren, A. R. Barron // Chem. Mater. – 1992. – Vol. 4. – № 1. – P. 167 - 182.
72. Healy, M. D. Synthesis and molecular structure of $\{[N(CH_2CH_2O)_3]Al_2(CH_3)_3\}_2$: the first six-coordinate aluminum alkyl / M. D. Healy, A. R. Barron // JACS. – 1989. – Vol. 111. – № 1. – P. 398 - 399.

73. Feng, T. L. Aluminum citrate: isolation and structural characterization of a stable trinuclear complex / T. L. Feng, P. L. Gurian, M. D. Healy, A. R. Barron // *Inorg. Chem.* – 1990. – Vol. 29. – № 3. – P. 408 - 411.
74. Albright, T. A. *Orbital Interactions in Chemistry* / T. A. Albright, Jю K. Burdett, M.-H. Whangbo // Wiley, Inc. – 2013. – P. 819
ISBN: 9780471080398 / 9781118558409
75. Healy, M. D. Sterically crowded aryloxide compounds of silicon / M. D. Healy, A. R. Barron // *J. Organomet. Chem.* – 1990. – Vol. 381. – № 2. – P. 165 - 172.
76. Landry, C. C. Siloxy-substituted alumoxanes: synthesis from polydialkylsiloxanes and trimethylaluminium, and application as aluminosilicate precursors / C. C. Landry, J. A. Davis, A. W. Apblett, A. R. Barron // *J. Mater. Chem.* – 1993. – Vol. 3. – № 6. – P. 597 - 602.
77. Mulhaupt, R. (Trialkylsiloxy)dialkylaluminum dimers / R. Mulhaupt, J. Calabrese, S. D. Ittel // *Organometallics.* – 1991. – Vol. 10. – № 9. – P. 3403 - 3406.
78. Apblett, A. W. Cleavage of poly(diorganosiloxanes) by trimethylaluminum / A. W. Apblett, A. R. Barron // *Organometallics.* – 1990. – Vol. 9. – № 7. – P. 2137 - 2141.
79. Rogers, J. H. Dimethylaluminium alkoxides: a physico-chemical investigation / J. H. Rogers, A. W. Apblett, W. M. Cleaver, A. N. Tyler, A. R. Barron // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1992. – Vol. – № 22. – P. 3179 - 3187.
80. Mason, M. R. Hydrolysis of tri-tert-butylaluminum: the first structural characterization of alkylalumoxanes $[(R_2Al)_2O]_n$ and $(RAlO)_n$ / M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron // *JACS.* – 1993. – Vol. 115. – № 12. – P. 4971 - 4984.
81. Benn, R. Drei- oder vierfach-koordination des aluminiums in alkylaluminiumphenoxiden und deren unterscheidung durch ^{27}Al -NMR-Spektroskopie / R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Ruffńska, K. Angermund,

- P. Betz, R. Goddard, C. Krüger // J. Organomet. Chem. – 1991. – Vol. 411. – № 1. – P. 37 - 55.
82. Healy, M. D. Synthesis and Structure of $\text{Al}(\text{OAr}^*)_3$ ($\text{Ar}^* = 2,6\text{-tBu}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2$): The first three-coordinate homoleptic aluminum aryloxide / M. D. Healy, A. R. Barron // Angew. Chem. Int. Ed. – 1992. – Vol. 31. – № 7. – P. 921 - 922.
 83. Boleslawski, M. Synthesis and structure of alkylaluminoxanes / M. Boleslawski, J. Serwatowski // J. Organomet. Chem. – 1983. – Vol. 254. – № 2. – P. 159 - 166.
 84. Harlan, C. J. Tert-butylaluminum hydroxides and oxides: structural relationship between alkylalumoxanes and alumina gels / C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron // Organometallics. – 1994. – Vol. 13. – № 8. – P. 2957 - 2969.
 85. Power, M. B. Topological reorganization of gallium-sulfido clusters / M. B. Power, J. W. Ziller, A. R. Barron // Organometallics. – 1992. – Vol. 11. – № 8. – P. 2783 - 2790.
 86. Gropen, O. Ab initio molecular orbital calculations on H_3AlOH_2 , $(\text{H}_2\text{AlOH})_2$, and some related species / O. Gropen, R. Johansen, A. Haaland, O. Stokkeland // J. Organomet. Chem. – 1975. – Vol. 92. – № 2. – P. 147 - 156.
 87. Barron, A. R. Transition-metal aluminohydride complexes / A. R. Barron, G. Wilkinson // Polyhedron. – 1986. – Vol. 5. – № 12. – P. 1897 - 1915.
 88. Jeffery, E. A. A methylnickel enolate and a dimethylaluminium enolate from diphenylketene / E. A. Jeffery, A. Meisters // J. Organomet. Chem. – 1974. – Vol. 82. – № 3. – P. 315 - 318.
 89. Power, M. B. Oxidation and hydrolysis of tris-tert-butylgallium / M. B. Power, W. M. Cleaver, A. W. Apblett, A. R. Barron, J. W. Ziller // Polyhedron. – 1992. – Vol. 11. – № 4. – P. 477 - 486.
 90. Drew, D. A. Studies on alkyl metal alkoxides of aluminium, gallium, and indium, II. A gas phase electron diffraction investigation of the dimethylaluminium methoxide trimer, $[(\text{CH}_3)_2\text{AlOCH}_3]_3$ / D. A. Drew, A. Haaland, J. Weidlein // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1973. – Vol. 398. – № 3. – P. 241 - 248.

91. Barron, A. R. The Al-O bond interaction in four-coordinate aluminum aryloxide compounds / A. R. Barron // Polyhedron. – 1995. – Vol. 14. – № 22. – P. 3197 - 3207.
92. Cayton, R. H. Crystal and molecular structure of hexakis(tert-butoxo)dialuminum. Comments on the extent of M-O π bonding in Group 6 and Group 13 alkoxides / R. H. Cayton, M. H. Chisholm, E. R. Davidson, V. F. DiStas, P. Du, J. C. Huffmann // Inorg. Chem. – 1991. – Vol. 30. – № 5. – P. 1020 - 1024.
93. Shreve, A. P. Sterically hindered aryloxide-substituted alkylaluminum compounds / A. P. Shreve, R. Mulhaupt, W. Fultz, J. Calabrese, W. Robbins, D. I. Steven // Organometallics. – 1988. – Vol. 7. – № 2. – P. 409 - 416.
94. Mehrotra, R. C. Chemistry of alkoxide precursors / R. C. Mehrotra // J. Non-Cryst. Solids. – 1990. – Vol. 121. – № 1-3. – P. 1 - 6.
95. Пат. RU 2451687 C1. МПК C07F5/06, C07F5/00. Способ получения иттрийсодержащих органоалюмоксанов связующие и пропиточные материалы на их основе / Г.И. Щербакова, Н.Б. Кутинова, П.А. Стороженко, М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров, Н.С. Кривцова. – заявлено 18.02.11; опубл.27.05.12. Бюл. № 15.
96. Щербакова, Г. И. Синтез иттрийсодержащих органоалюмоксанов / Г. И. Щербакова, Н. Б. Кутинова, П. А. Стороженко, Д.В. Сидоров, М. С. Варфоломеев, М. Г. Кузнецова, М. В. Полякова, А. Е. Чернышев, А. И. Драчев, Г. Ю. Юрков // Неорган. материалы – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1187 - 1192.
97. Пат. RU 2551431, C1 от 01.04.2015. Волокнообразующие органоиттрийоксаналюмоксаны / Г.И. Щербакова, Н.С. Кривцова, Н.Б. Кутинова, В.В. Шатунов, Т.Л. Мовчан (Апухтина), М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров, П.А. Стороженко - № 2014116827/04; заявл. 25.04.2014; Опубл. 27.05.2015. Бюл. № 15

98. Г.И. Щербакова, Т.Л. Апухтина, Н.С. Кривцова, М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров, П.А. Стороженко. Волокнообразующие органоиттрийоксаналюмоксаны. // Неорган. материалы. – 2015. – Т.51. – № 3. – С. 253 - 267.
99. Щербакова, Г.И. Технология получения органоиттрийоксаналюмоксанов / Г.И. Щербакова, Н.Б. Кутинова, Н.С. Кривцова, П.А. Стороженко // V Международная конференция-школа по химической технологии «ХТ'16» (Сателлитная конференция XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии). Волгоград, 2016. Тезисы докладов. С. 67-69.
100. Щербакова, Г.И. Основные достижения в синтезе керамообразующих элементоорганических олигомеров // Химическая промышленность сегодня. – 2015. – № 12. – С. 40 - 55.
101. Щербакова, Г.И. Способ получения полиалкоксиалюмоксанов, бескремнеземное связующее на их основе / Г.И. Щербакова, А.М. Цирлин, П.А. Стороженко и др. // Пат. №2276155 РФ. Оpubл. 10.05.2006. Приоритет 21.10.2004.
102. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Муркина А.С., Варфоломеев М.С., Кузнецова М.Г., Полякова М.В., Трохаченкова О.П. Органоалкоксиалюмоксаны и бескремнеземное связующее на их основе // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 373 - 382.
103. Щербакова, Г. И. Элементоорганические олигомеры на основе элементов III и IV групп для нового поколения высокотермо- и окислительностойкой керамики: автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.00.08 / Щербакова Галина Игоревна. – М., 2009. – С. 352.
104. Кутинова, Н. Б. Керамообразующие органоиттрийоксан-алюмоксаны: синтез, свойства, пиролиз: дис. канд. хим. наук: 1.4.8 / Кутинова Наталья Борисовна – М., 2022. – С. 158.

105. Кутинова, Н. Б. Керамообразующие органоиттрийоксан-алюмоксаны: синтез, свойства, пиролиз. Автореф. дис. канд. хим. наук: 1.4.8 / Кутинова Наталья Борисовна – М., 2022. – С. 24.
106. Shcherbakova, G. I. Condensation of organoyttriumoxanalumoxanes with chromium acetylacetonate / G. I. Shcherbakova, M. K. Shaukhin, N. B. Kutinova, P. A. Storozhenko, A. D. Kirilin, M. S. Varfolomeev, A. I. Drachev, A. A. Ashmarin // J. Inorg. Organomet. Polymer. Mater. – 2021. – Vol. 31. – P. 3460 – 3480.
107. Zhang, B. First-principles investigation on stability and mobility of hydrogen in α - Al_2O_3 (0001)/ α - Cr_2O_3 (0001) interface / B. Zhang, F. Sun, Q. L. Zhou, D. M. Liao, N. Wang, L. H. Xue, H. P. Li, Y. W. Yan // Fusion Eng. Des. – 2017. – Vol. 125. – P. 577 - 581.
108. М.К. Шаухин, Г.И. Щербакова, О.Н. Абрамов, А.А. Флотский. Полимерные волокна на основе хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов. Инновационные материалы и технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, г. Минск, 19–21 янв.2021 г.–Минск: БГТУ, 2021. – С. 37-40. (628 с.)
ISBN 978-985-530-920-9
109. Патент РФ № 2767236 С1. Способ получения гранатовых волокон, модифицированных хромом. / Г.И. Щербакова, О.Н. Абрамов, М.К. Шаухин, Н.С. Кривцова, М.С. Варфоломеев, П.А. Стороженко- № 2021111612 от 23.04.2021 заявл. 23.04.2021. Опубл. 17.03.2022. Бюл. № 8
110. Towata, A. Preparation of polycrystalline YAG/alumina composite fibers and YAG fiber by sol–gel method / A. Towata, H. Hwang, M. Yasuoka, M. Sando, K. Niihara // Composites Part A – 2001. – Vol. 32. – № 8. – P. 1127 - 1131.
111. Shojaie-Bahaabad, M. An alumina–YAG nanostructured fiber prepared from an aqueous sol–gel precursor: Preparation, rheological behavior and spinnability /

- M. Shojaie-Bahaabad, E. Taheri-Nassaj, R. Naghizadeh // *Ceram. Inter.* – 2008. – Vol. 34. – № 8. – P. 1893 - 1902.
112. Ma, X. Preparation and crystal activation energy of long yttrium aluminum garnet gel fibers / X. Ma, C. Wang, H. Tan, J. Nan, Z. Lv // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 80. – № 1. – P. 226 - 232.
113. Ma, X. Preparation and grain-growth of chromia-yttrium aluminum garnet composites fibers by sol–gel method / X. Ma, Z. Lv, H. Tan, J. Nan, C. Wang, X. Wang // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 83. – № 2. – P. 275 - 280.
114. Rhonda, L. C. Aqueous synthesis of water-soluble alumoxanes: environmentally benign precursors to alumina and aluminum-based ceramics / L. C. Rhonda, C. J. Harlan, N. M. Shapiro, C. D. Jones, D. L. Callahan, M. R. Wiesner, D. B. MacQueen, R. Cook, A. R. Barron // *Chem. Mater.* – 1997. – Vol. 9. – № 11. – P. 2418 - 2433.
115. Bethley, C. E. Structural characterization of dialkylaluminum carboxylates: models for carboxylate alumoxanes / C. E. Bethley, C. L. Aitken, Y. Koide, C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron // *Organometallics.* – 1997. – Vol. 16. – № 3. – P. 329 - 341.