
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"МИРЭА - Российский технологический университет"

Государственный научный центр Российской Федерации 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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА) и Акционерном обществе «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (АО «ГНИИХТЭОС»)

Научные руководители: **Кирилин Алексей Дмитриевич**

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА)

Щербакова Галина Игоревна

доктор химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории специальных волокон и компонентов композиционных материалов АО «ГНИИХТЭОС»

Официальные
оппоненты:

Корлюков Александр Александрович, доктор химических наук, профессор РАН, заведующий ЦКП № 209 «Центр исследования строения молекул» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Зезин Алексей Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией радиационного модифицирования полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Защита состоится «__» _____ 2025 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета 74.1.001.01 при АО «ГНИИХТЭОС» по адресу: 105118, г. Москва, шоссе Энтузиастов, 38.

Отзывы на автореферат можно направлять по адресу: 105118, г. Москва, шоссе Энтузиастов, 38. С диссертацией и авторефератом диссертации можно ознакомиться в научно-технической библиотеке АО «ГНИИХТЭОС» по адресу: 105118, г. Москва, шоссе Энтузиастов, 38; и на сайте <http://www.eos.su>

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 74.1.001.01
кандидат химических наук

Кирилина Н.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Именно поэтому во всех промышленных странах мира 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 значительные средства.

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.

При этом 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.

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

В Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений (АО «ГНИИХТЭОС») на основе хелатированных алкоксиалюмоксанов были синтезированы гидролитически устойчивые и растворимые в органических растворителях керамообразующие олигомерные органохромоксантирийоксаналюмоксаны, которые могут обладать и волокнообразующими свойствами, термохимическая трансформация которых приводит к образованию многокомпонентной оксидной керамики хромсодержащего алюмоиттриевого состава.

Следовательно, подобные олигомеры могут быть использованы в качестве предшественников компонентов (волокна, связующие, порошки и т.п.) для создания нового поколения высокочистой наноструктурной высокотермостойкой и окислительностойкой многокомпонентной керамики на основе оксидов алюминия, иттрия и хрома.

Многокомпонентная керамика на основе оксидов алюминия, иттрия и хрома Al_2O_3 – Y_2O_3 – Cr_2O_3 химически совместима, достаточно термически стабильна, обладает повышенной стойкостью к окислению и ползучести, поэтому перспективна для высокотемпературного использования.

Известно, что оксид хрома Cr_2O_3 является эффективной спекающей добавкой для повышения плотности керамики α - Al_2O_3 и Y_2O_3 , а также значительно увеличивает их тугоплавкость, химическую стабильность, ударную вязкость, механические свойства и препятствует росту зерна.

Именно поэтому детальное изучение процесса соконденсации олигомерных иттрийоксаналюмоксанов с ацетилацетонатом хрома, их свойств и строения, а также предсказание

наиболее вероятной молекулярной структуры хромсодержащих органоиттрийоксаналюмоксанов с применением квантово-химических методик расчёта является актуальным.

Цель 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**:

- провести и изучить процесс соконденсации олигомерных иттрийоксаналюмоксанов с ацетилацетонатом хрома с подбором условий и подробным описанием методики синтеза;
- исследовать свойства полученных хромсодержащих иттрийоксаналюмоксановых олигомеров различными физико-химическими методами: – ЯМР, ИК, СЭМ, ТГА, РФА, элементный анализ;
- изучить влияния мольного соотношения Al/Y и Al/Cr на волокнообразующую способность хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов;
- исследовать термохимическую трансформацию хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов с различным мольным соотношением Al/Y и Al/Cr;
- осуществить моделирование молекулярных структур исходных органоалюмоксанов, органоиттрийоксаналюмоксанов и синтезированных органохромоксанииттрийоксаналюмоксанов с помощью квантово-химических методов компьютерной химии.

Научная новизна полученных результатов

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 работы

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

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

3. Показано, что хромсодержащие иттриоксаналюмоксановые 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 органоиттриоксаналюмоксановых олигомеров, а также образующихся органохромоксаналюмоксановых и органохромоксаниитрийоксаналюмоксановых фрагментов, проведена их визуализация.

Новизна и практическая значимость работы подтверждены патентом РФ 2767236.

Положения, выносимые на защиту:

1. Соконденсация хелатированных иттриоксаналюмоксановых олигомеров с ацетилацетонатом хрома.

2. Результаты физико-химических исследований хромсодержащих органоиттриоксаналюмоксанов.

3. Процесс термохимической трансформации олигомерных органохромоксаниитрийоксаналюмоксанов в атмосфере воздуха.

4. Результаты моделирования и квантово-химического расчета олигомерных органохромоксаниитрийоксаналюмоксанов.

Достоверность полученных данных и обоснованность положений и выводов диссертации подтверждается всей совокупностью современных физико-химических методов, использованных для характеристики синтезированных соединений [спектроскопия ЯМР и ИК, элементный анализ, термогравиметрический анализ (TGA/SDTA), сканирующая электронная микроскопия, рентгеновский элементный микроанализ, рентгеновская дифракция], а также тем, что описанные методики хорошо воспроизводятся, а полученные данные и выводы взаимно согласованы и не противоречат друг другу.

Апробация работы и публикации. По результатам исследования опубликовано 9 научных работ: 3 статьи в российских и зарубежных журналах (рекомендуемых ВАК); 1 патент и 5 тезисов докладов.

Основные результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях и выставках: Всероссийская конференция с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019» ИНЭОС имени А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва, 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, 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, 2020 г.; Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2021», Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, г. Минск, 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.

Личный вклад автора. Диссертантом осуществлен сбор и анализ данных по теме исследования, выполнен основной объем экспериментальной работы - синтез органоиттрийоксаналюмоксанов с разным мольным отношением Al/Y и исследован процесс соконденсации органоиттрийоксаналюмоксанов с ацетилацетонатом хрома с разным мольным отношением Al/Y и Al/Cr, изучено влияние мольного соотношения Al/Y и Al/Cr на волокнообразующую способность хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов, а также процесс их термохимической трансформации. В программном комплексе «HyperChem» автором выполнены построение и расчёт структур органоалюмоксанов, органоиттрийоксаналюмоксанов и олигомерных органохромоксанииттрийоксаналюмоксанов. Автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов, обсуждении и интерпретации всех полученных результатов, подготовке материалов для публикации в научных журналах и представления на конференциях, включая написание, редактирование текстов рукописей и тезисов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 151 страницах, содержит 27 таблиц и 110 рисунков. Список литературы включает 115 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности выбранной темы исследования, цель и задачи работы, её научную новизну и практическую значимость, а также положения, выносимые на защиту.

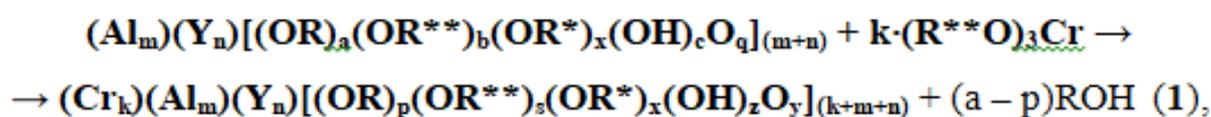
Глава 1. Литературный обзор содержит анализ публикаций, по теме диссертационного исследования: особенности молекулярной структуры алюмооксидных, иттриевых и хромсодержащих соединений; анализ литературных данных по структурам органоалюмоксидов и схожих с ними по строению соединений; обобщены результаты по проведенному обзору литературы.

Глава 2. Экспериментальная часть посвящена описанию экспериментальных подходов и методов, которые применялись в работе.

Глава 3. Результаты и обсуждения. Основным этапом работы было изучение процесса соконденсации органоиттриоксидалюмоксидов с ацетилацетонатом хрома, моделирование и квантово-химические расчеты молекулярной структуры основных олигомерных фрагментов, синтезированных органохромоксидиттриоксидалюмоксидов.

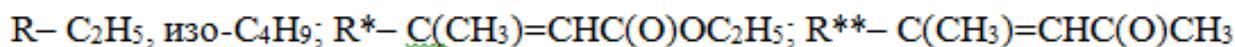
Соконденсацию хелатированных иттриоксидалюмоксидов (х-ИОА) с ацетилацетонатом хрома проводили при 70 – 100 °С в органических растворителях (этиловый спирт, толуол) согласно схеме (схема 1):

Схема 1



$$\text{где } k = 0.012-1.25; n = 0.012-3.33; m = 3-5;$$

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



В результате проведенных экспериментов отработаны параметры соконденсации (температура, время проведения реакции, скорость дозирования исходных соединений). Получены олигомерные хромсодержащие иттриоксидалюмоксиды с разным мольным отношением Al/Y и Al/Cr: Cr-YAl-1 – Al/Y≈1.8, Al/Cr≈180; Cr-YAl-2 – Al/Y≈2, Al/Cr≈6; Cr-YAl-3 – Al/Y≈20; Al/Cr≈100; Cr-YAl-4 – Al/Y≈60, Al/Cr≈200; Cr-YAl-5 – Al/Y≈100, Al/Cr≈100; Cr-YAl-6 – Al/Y≈200, Al/Cr≈200 из предварительно, синтезированных нами х-ИОА заданного состава, по разработанному в ГНИИХТЭОС способу.

Данные элементного анализа, ТГА и вычисленные эмпирические формулы хромсодержащих иттриоксидалюмоксидных олигомеров с разным мольным отношением Al/Y и Al/Cr приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Элементный состав, брутто-формулы основных фрагментов хромсодержащих иттриоксаналюмоксанов и конечный выход керамики (С) ТГА

№	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								
39а	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
70а	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
70а	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
70а	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								
39а	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								
39а	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								
39а	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
70а	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 1. 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								
39а	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
70а	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								
39а	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
70а	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								
39а	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
70а	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								
39а	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
70а	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								
39а	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
70а	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

Вычисленные эмпирические формулы достаточно хорошо совпадают с результатами элементного анализа.

Рентгеноаморфность хромсодержащих иттриоксанолюмоксанов 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 2θ (Рис. 1), что не позволяет установить реальную молекулярную структуру их олигомерных фрагментов, однако наличие приведенных структурных единиц в общей формуле подтверждается данными ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{27}Al , ИК, СЭМ, ТГА и элементного анализа.

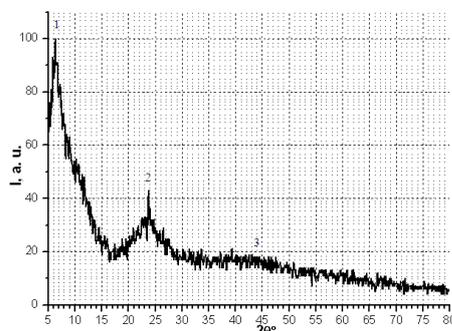


Рисунок 1. Дифрактограмма олигомера Cr-YAl-1

Особенность молекулярной структуры различных органоэлементоксаноалюмоксанов заключается в том, что они состоят из широкого набора олигомерных алюмоксановых и элементоксаноалюмоксановых фрагментов.

В частности, органохромоксанииттриоксаноалюмоксаны состоят из органоалюмоксановых, органоиттриоксаноалюмоксановых, органохромоксаноалюмоксановых и органохромоксанииттриоксаноалюмоксановых фрагментов, при этом их процентное содержание в конечном олигомере зависит от мольного соотношения Al:Y и Al:Cr.

Кроме этого, стоит отметить ещё одну интересную особенность: алюминий и иттрий вследствие близкой химической природы могут образовывать единую пространственную элементоксановую структуру, а хром, вероятно, встраивается в подобную структуру аналогично тому, как он заменяет алюминий в $(\text{асас})_3\text{Al} \{ \text{Al}_{0.916}\text{Cr}_{0.084}(\text{асас})_3 \}$.

На основании данной информации, а также результатов физико-химических исследований (ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{27}Al ; ИК-спектроскопия; ТГА и элементный анализ), были рассчитаны эмпирические формулы и предложено их вероятное строение. Проведено моделирование с использованием методов самосогласованного поля (метод Хартри—Фока, ХФ) в программном комплексе HyperChem вышеперечисленных органохромоксанииттриоксаноалюмоксанов.

Как было уже ранее сказано, органохромоксанииттриоксаноалюмоксаны состоят из широкого набора олигомерных фрагментов, в качестве начальных моделируемых структур были выбраны более «простые» по структуре органоалюмоксановые фрагменты, представленные на Рис. 2а, 2б, и 2в.

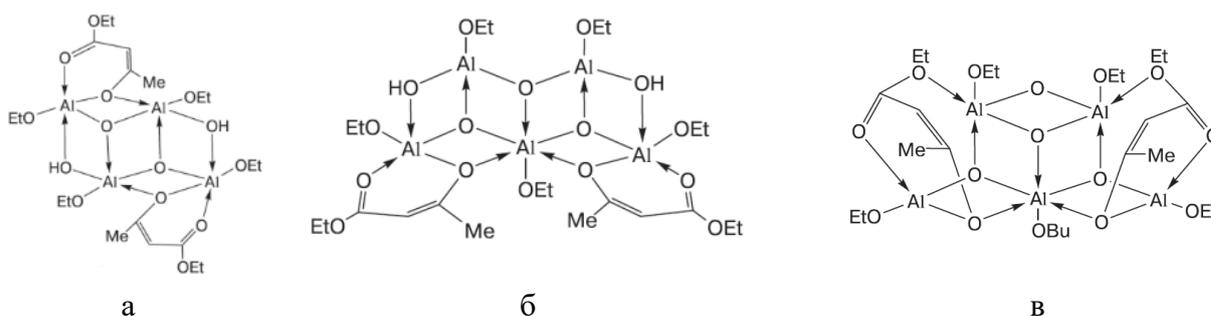


Рисунок 2. Вероятные структуры основных органоалюмоксановых фрагментов (в плоскости): а – $C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$; б – $C_{22}H_{45}O_{16}Al_5$; в – $C_{24}H_{47}O_{15}Al_5$; стрелочками показаны дополнительные координационные связи.

В программном комплексе HyperChem осуществлено построение и геометрическая оптимизация данных структур. Кроме того, первичный расчёт проводился в различных базисах для установления времени расчёта структуры. Для органоалюмоксановых фрагментов применен полуэмпирический метод PM3. Результаты основных длин связей и углов приведены в Табл. 2, 3 и 4.

Таблица 2. Длины связей Al–O и углы молекулы $C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$

Длина связи, Å				Угол, °			
${}^9Al-{}^4O^*$	1.833	${}^{10}Al-{}^8O^*$	1.874	${}^8O-{}^9Al-{}^{15}O$	50.93	${}^{29}O-{}^{21}Al-{}^{22}O$	74.78
${}^9Al-{}^8O$	2.558	${}^{10}Al-{}^{15}O$	1.823	${}^8O-{}^9Al-{}^{11}O$	139.19	${}^{26}O-{}^{16}Al-{}^{15}O$	134.92
${}^9Al-{}^{11}O$	1.771	${}^{10}Al-{}^{17}O$	1.771	${}^9Al-{}^{15}O-{}^{10}Al$	141.48	${}^{29}O-{}^{21}Al-{}^{23}O$	123.93
${}^9Al-{}^{14}O^*$	1.809	${}^{10}Al-{}^{20}O$	1.802	${}^{16}Al-{}^{14}O-{}^9Al$	96.12	${}^{26}O-{}^{16}Al-{}^{14}O$	86.90
${}^9Al-{}^{15}O$	1.777	${}^{10}Al-{}^{22}O^*$	2.470	${}^{15}O-{}^{10}Al-{}^{17}O$	121.43	${}^{30}C-{}^{29}O-{}^{21}Al$	112.06
${}^{16}Al-{}^{14}O$	1.884	${}^{21}Al-{}^{20}O^*$	2.502	${}^6C-{}^8O-{}^9Al$	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
${}^{16}Al-{}^{26}O$	1.7856	${}^{21}Al-{}^{29}O$	1.832	${}^{11}O-{}^9Al-{}^{15}O$	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 3. Длины связей Al–O и углы молекулы $C_{22}H_{45}O_{16}Al_5$

Длина связи, Å				Угол, °			
${}^1Al-{}^4O$	1.783	${}^5Al-{}^2O$	1.781	${}^4O-{}^1Al-{}^3O$	94.33	${}^7O-{}^5Al-{}^6O$	111.42
${}^1Al-{}^2O$	1.781	${}^5Al-{}^6O$	1.846	${}^3O-{}^1Al-{}^{10}O$	85.39	${}^6O-{}^5Al-{}^{11}O$	74.85
${}^1Al-{}^3O$	1.853	${}^5Al-{}^7O$	1.790	${}^{10}O-{}^1Al-{}^2O$	80.42	${}^{11}O-{}^5Al-{}^2O$	91.22
${}^1Al-{}^{10}O^*$	1.888	${}^5Al-{}^{11}O^*$	1.803	${}^2O-{}^1Al-{}^4O$	105.79	${}^{11}O-{}^5Al-{}^7O$	153.18
${}^8Al-{}^3O^*$	1.822	${}^{12}Al-{}^6O^*$	1.836	${}^{10}O-{}^8Al-{}^3O$	86.86	${}^{20}O-{}^{12}Al-{}^{11}O$	65.48
${}^8Al-{}^{10}O$	1.867	${}^{12}Al-{}^{11}O$	1.839	${}^{17}O-{}^8Al-{}^{10}O$	67.28	${}^{11}O-{}^{12}Al-{}^6O$	74.23
${}^8Al-{}^{14}O$	1.792	${}^{12}Al-{}^{13}O$	1.787	${}^{36}O-{}^8Al-{}^{17}O$	96.63	${}^6O-{}^{12}Al-{}^{25}O$	89.09
${}^8Al-{}^{17}O$	1.873	${}^{12}Al-{}^{20}O$	1.862	${}^{36}O-{}^8Al-{}^{14}O$	83.51	${}^{25}O-{}^{12}Al-{}^{13}O$	92.67
${}^8Al-{}^{36}O^*$	1.863	${}^{12}Al-{}^{25}O^*$	1.888	${}^{36}O-{}^8Al-{}^3O$	137.27	${}^{25}O-{}^{12}Al-{}^{20}O$	104.27
${}^9Al-{}^2O^*$	2.3623			${}^{17}O-{}^9Al-{}^{10}O$	53.13		
${}^9Al-{}^{10}O^*$	1.830			${}^{17}O-{}^9Al-{}^{18}O$	83.56		
${}^9Al-{}^{11}O$	1.796			${}^{18}O-{}^9Al-{}^{20}O$	117.64		
${}^9Al-{}^{17}O$	2.564			${}^{20}O-{}^9Al-{}^2O$	102.08		
${}^9Al-{}^{18}O$	1.766			${}^{20}O-{}^9Al-{}^{11}O$	49.91		
${}^9Al-{}^{20}O^*$	2.612			${}^{11}O-{}^9Al-{}^{10}O$	111.09		

Таблица 4. Длины связей Al–O и углы молекулы 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		

Визуализация основных олигомерных фрагментов органоалюмоксанов представлена на Рис. 3.

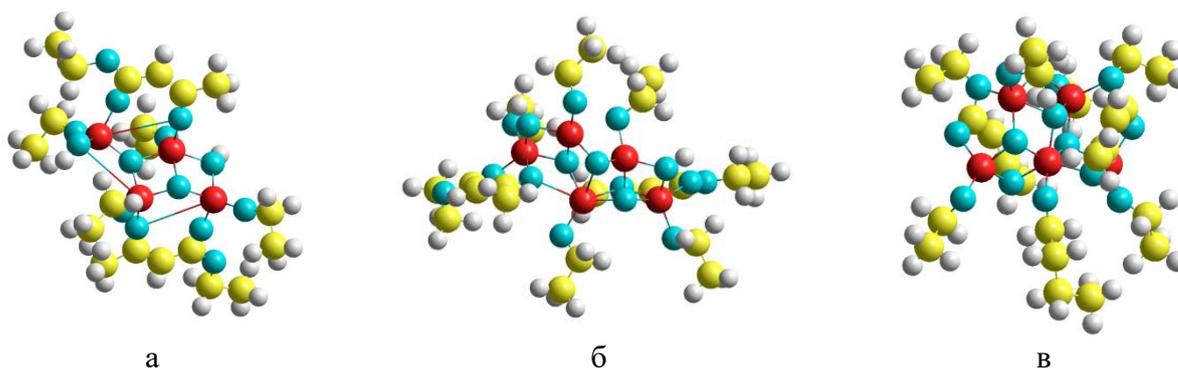


Рисунок 3. Визуализация вероятных структур основных олигомерных фрагментов органоалюмоксанов (в пространстве): а – C₂₀H₄₀O₁₄Al₄; б – C₂₂H₄₅O₁₆Al₅; в – C₂₄H₄₇O₁₅Al₅; Al – красный, O – бирюзовый, C – желтый, H – серый

Осуществлено построение и геометрическая оптимизация дополнительных органоалюмоксановых фрагментов. Результаты основных длин связей и углов сведены в табл. 5 и 6.

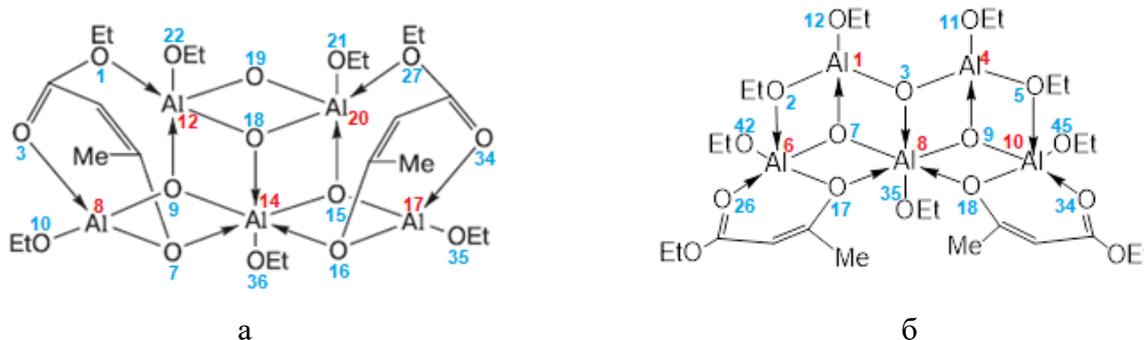


Рисунок 4. Вероятные структуры дополнительных органоалюмоксановых фрагментов (в плоскости): а – $C_{22}H_{43}O_{15}Al_5$; б – $C_{26}H_{53}O_{16}Al_5$; стрелочками показаны дополнительные координационные связи.

Расположение бутильной группировки для $C_{24}H_{47}O_{15}Al_5$ выбрано с учетом возможных стерических факторов, а именно наличия двух объемных этилацетатнатных групп.

Таблица 5. Длины связей Al–O и углы молекулы $C_{22}H_{43}O_{15}Al_5$

Длина связи, Å				Угол, °			
${}^8Al-{}^3O^*$	1.780	${}^{17}Al-{}^{15}O$	1.820	${}^3O-{}^8Al-{}^9O$	97.74	${}^{15}O-{}^{17}Al-{}^{16}O$	82.05
${}^8Al-{}^7O$	1.831	${}^{17}Al-{}^{16}O$	1.835	${}^9O-{}^8Al-{}^7O$	84.43	${}^{16}O-{}^{17}Al-{}^{35}O$	119.45
${}^8Al-{}^9O$	1.840	${}^{17}Al-{}^{34}O^*$	1.786	${}^7O-{}^8Al-{}^{10}O$	117.77	${}^{34}O-{}^{17}Al-{}^{35}O$	118.16
${}^8Al-{}^{10}O$	1.823	${}^{17}Al-{}^{35}O$	1.823	${}^{10}O-{}^8Al-{}^9O$	113.58	${}^{16}O-{}^{17}Al-{}^{34}O$	111.85
${}^{12}Al-{}^1O^*$	1.873	${}^{20}Al-{}^{15}O^*$	1.889	${}^1O-{}^{12}Al-{}^9O$	118.16	${}^{18}O-{}^{20}Al-{}^{19}O$	71.73
${}^{12}Al-{}^9O^*$	1.899	${}^{20}Al-{}^{18}O$	1.848	${}^9O-{}^{12}Al-{}^{18}O$	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
${}^{12}Al-{}^{22}O$	1.852	${}^{20}Al-{}^{27}O^*$	1.885	${}^9O-{}^{12}Al-{}^{22}O$	89.93	${}^{19}O-{}^{20}Al-{}^{27}O$	94.32
${}^{14}Al-{}^7O^*$	1.945			${}^7O-{}^{14}Al-{}^9O$	79.59		
${}^{14}Al-{}^9O$	1.909			${}^9O-{}^{14}Al-{}^{15}O$	119.82		
${}^{14}Al-{}^{15}O$	1.930			${}^{15}O-{}^{14}Al-{}^{16}O$	77.025		
${}^{14}Al-{}^{16}O^*$	1.923			${}^{16}O-{}^{14}Al-{}^7O$	90.35		
${}^{14}Al-{}^{18}O^*$	1.891			${}^9O-{}^{14}Al-{}^{18}O$	64.36		
${}^{14}Al-{}^{36}O$	1.867			${}^{18}O-{}^{14}Al-{}^{36}O$	114.47		

Таблица 6. Длины связей Al–O и углы молекулы $C_{26}H_{53}O_{16}Al_5$

Длина связи, Å				Угол, °			
${}^1Al-{}^2O$	1.838	${}^4Al-{}^3O$	1.826	${}^2O-{}^1Al-{}^3O$	112.68	${}^3O-{}^4Al-{}^5O$	127.02
${}^1Al-{}^3O$	1.823	${}^4Al-{}^5O$	1.840	${}^2O-{}^1Al-{}^7O$	88.51	${}^3O-{}^4Al-{}^9O$	79.15
${}^1Al-{}^7O^*$	1.831	${}^4Al-{}^9O^*$	1.856	${}^7O-{}^1Al-{}^3O$	82.72	${}^9O-{}^4Al-{}^5O$	85.34
${}^1Al-{}^{12}O$	1.821	${}^4Al-{}^{11}O$	1.831	${}^7O-{}^1Al-{}^{12}O$	118.52	${}^9O-{}^4Al-{}^{11}O$	109.41
${}^6Al-{}^2O^*$	1.878	${}^{10}Al-{}^5O^*$	1.863	${}^2O-{}^6Al-{}^7O$	85.45	${}^9O-{}^{10}Al-{}^5O$	84.48
${}^6Al-{}^7O$	1.896	${}^{10}Al-{}^9O$	1.863	${}^7O-{}^6Al-{}^{17}O$	68.05	${}^5O-{}^{10}Al-{}^{45}O$	104.14
${}^6Al-{}^{17}O$	1.869	${}^{10}Al-{}^{18}O$	1.856	${}^{17}O-{}^6Al-{}^{26}O$	94.36	${}^{45}O-{}^{10}Al-{}^{34}O$	92.505
${}^6Al-{}^{26}O^*$	1.808	${}^{10}Al-{}^{34}O^*$	1.814	${}^{26}O-{}^6Al-{}^2O$	119.56	${}^{18}O-{}^{10}Al-{}^{34}O$	87.797
${}^6Al-{}^{42}O$	1.866	${}^{10}Al-{}^{45}O$	1.856	${}^{42}O-{}^6Al-{}^2O$	86.69	${}^{18}O-{}^{10}Al-{}^9O$	70.967
${}^8Al-{}^3O^*$	1.929			${}^7O-{}^8Al-{}^3O$	78.14		
${}^8Al-{}^7O$	1.902			${}^3O-{}^8Al-{}^9O$	75.48		
${}^8Al-{}^9O$	1.904			${}^9O-{}^8Al-{}^{18}O$	69.71		
${}^8Al-{}^{17}O^*$	1.914			${}^{17}O-{}^8Al-{}^{18}O$	99.58		
${}^8Al-{}^{18}O^*$	1.874			${}^{17}O-{}^8Al-{}^7O$	67.01		
${}^8Al-{}^{35}O$	1.870			${}^7O-{}^8Al-{}^9O$	133.32		

На Рис. 5 представлены визуализация дополнительных органоалюмоксановых фрагментов.

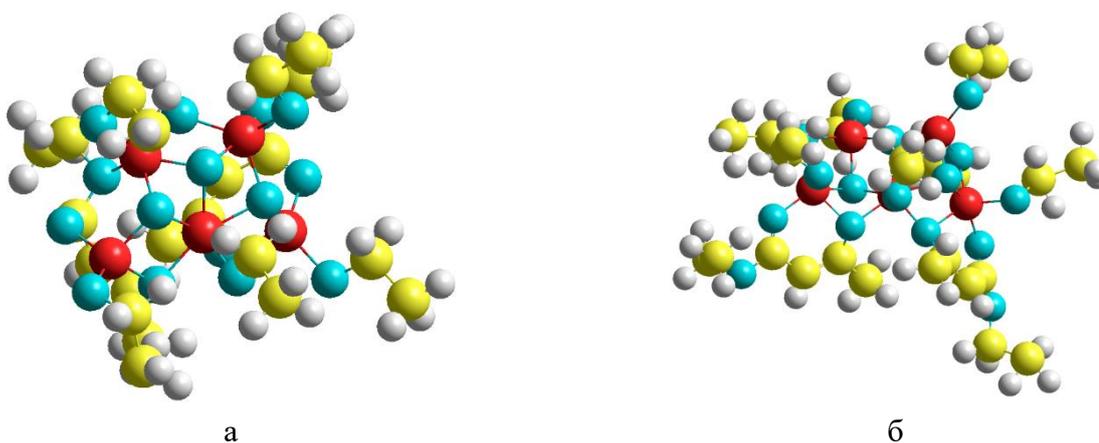


Рисунок 5. Визуализация вероятных структур дополнительных фрагментов органоалюмоксанов (в пространстве): а – $C_{22}H_{43}O_{15}Al_5$; б – $C_{26}H_{53}O_{16}Al_5$; Al – красный, O – бирюзовый, C – желтый, H – серый

Все указанные выше структуры являются симметричными димерами, связанными между собой с помощью гидроксильных групп и мостиковыми кислородами для $C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$, а также дополнительно через этилацетоацетатную 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 $C_{26}H_{53}O_{16}Al_5$.

Выполнено моделирование и геометрическая оптимизация органохромоксаналюмоксанового фрагмента. По предварительным расчётам предполагается два основных варианта молекулярной структуры хромсодержащего органоалюмоксана (Рис. 6). Для их расчёта применен полуэмпирический метод PM3. Результаты основных длин связей и углов сведены в Таб. 7 и 8.

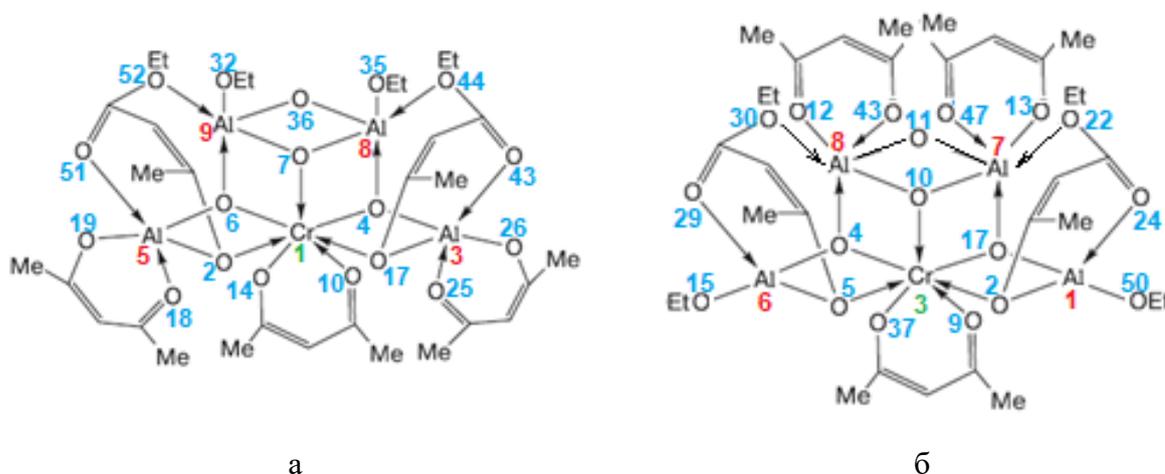


Рисунок 6. Варианты вероятной структуры основного хромсодержащего олигомерного фрагмента $C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$

Таблица 7. Длины связей Al–O и углы первой молекулы C₃₁H₄₉O₁₈Al₄Cr

Длина связи, Å				Угол, °			
¹ Cr- ² O*	1.911	³ Al- ⁴ O	1.891	² O- ¹ Cr- ¹⁴ O	105.99	⁴ O- ³ Al- ¹⁷ O	71.81
¹ Cr- ⁴ O	1.882	³ Al- ¹⁷ O	1.842	¹⁴ O- ¹ Cr- ¹⁰ O	92.05	⁴ O- ³ Al- ²⁶ O	85.56
¹ Cr- ⁶ O	1.886	³ Al- ²⁵ O*	1.807	¹⁰ O- ¹ Cr- ¹⁷ O	71.49	¹⁷ O- ³ Al- ²⁶ O	133.83
¹ Cr- ⁷ O*	1.884	³ Al- ²⁶ O	1.803	¹⁷ O- ¹ Cr- ⁴ O	70.41	⁴ O- ³ Al- ²⁵ O	159.68
¹ Cr- ¹⁰ O*	1.846	³ Al- ⁴³ O*	1.776	⁴ O- ¹ Cr- ⁶ O	86.24	²⁵ O- ³ Al- ²⁶ O	97.32
¹ Cr- ¹⁴ O	1.831	⁹ Al- ⁶ O*	1.889	⁶ O- ¹ Cr- ¹⁴ O	71.65	² O- ⁵ Al- ¹⁹ O	150.92
¹ Cr- ¹⁷ O*	1.916	⁹ Al- ⁷ O	1.867	¹⁴ O- ¹ Cr- ⁴ O	83.62	¹⁹ O- ⁵ Al- ⁶ O	85.10
⁵ Al- ² O	1.842	⁹ Al- ³² O	1.856	⁷ O- ⁸ Al- ³⁶ O	78.86	⁶ O- ⁵ Al- ² O	72.21
⁵ Al- ⁶ O	1.890	⁹ Al- ³⁶ O	1.848	³⁶ O- ⁸ Al- ³⁵ O	107.45	¹⁹ O- ⁵ Al- ¹⁸ O	96.60
⁵ Al- ¹⁸ O*	1.8-0	⁹ Al- ⁵² O*	1.909	³⁵ O- ⁸ Al- ⁷ O	80.61	⁵¹ O- ⁵ Al- ² O	103.77
⁵ Al- ¹⁹ O	1.807			⁷ O- ⁸ Al- ⁴ O	67.82		
⁵ Al- ⁵¹ O*	1.783			⁷ O- ⁸ Al- ⁴⁴ O	148.16		
⁸ Al- ⁴ O*	1.917			⁷ O- ⁹ Al- ³⁶ O	78.30		
⁸ Al- ⁷ O	1.847			³⁶ O- ⁹ Al- ³² O	93.52		
⁸ Al- ³⁶ O	1.845			³² O- ⁹ Al- ⁷ O	147.95		
⁸ Al- ³⁵ O	1.862			⁷ O- ⁹ Al- ⁶ O	71.30		
⁸ Al- ⁴⁴ O*	1.905			⁷ O- ⁹ Al- ⁵² O	102.90		

Таблица 8. Длины связей Al–O и углы второй молекулы C₃₁H₄₉O₁₈Al₄Cr

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

В первом варианте структуры расположение ацетилацетатных групп возможно, однако могут присутствовать стерические затруднения между ними. В данной молекуле наблюдаются атомы алюминия со степенью координации 5 и 6. В случае второй структуры, стерических препятствий не должно возникать, а также дополнительно для алюминия появляется степень координации 4. Атом хрома, как в первой, так и во второй структуре обладает координационным числом 7.

На Рис. 7 представлено визуализация хромсодержащего олигомерного фрагмента.

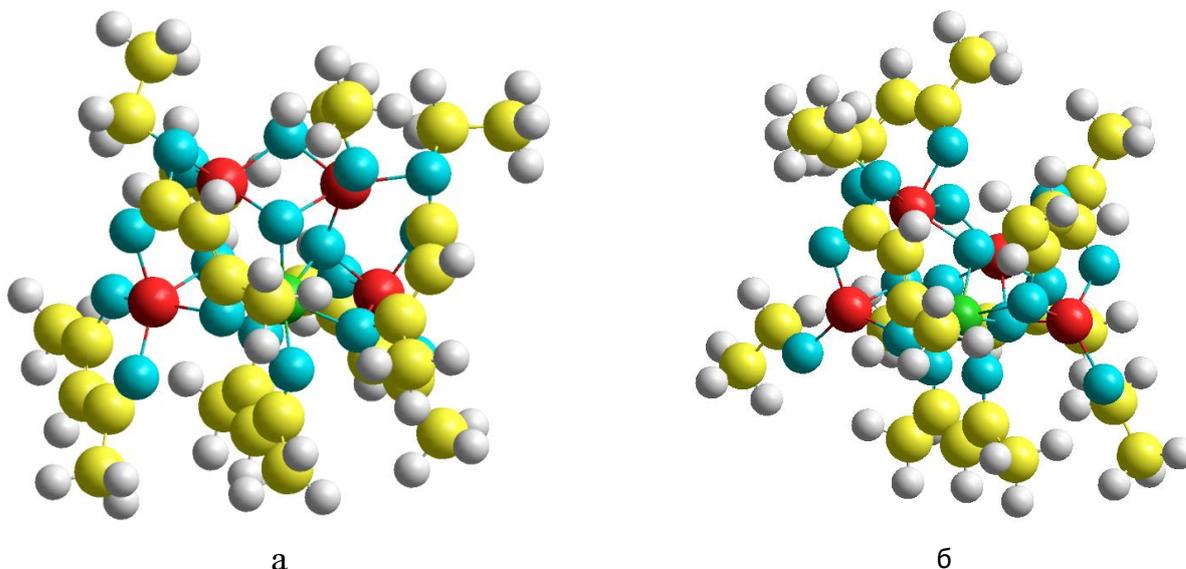


Рисунок 7. Визуализация вероятных структур основного хром содержащего олигомерного фрагмента $C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$ (в пространстве); Al – красный, Cr – зеленый, O – бирюзовый, C – желтый, H – серый

Предполагаемая молекулярная структура олигомерного фрагмента иттрий содержащего гидрокси(этилацетоацетат)(этокси)алюмоксана $C_{47}H_{68}O_{28}Al_5Y_3$ имеет вид, представленный на Рис. 8. Полученные длины связей и углов сведены в Табл. 9.

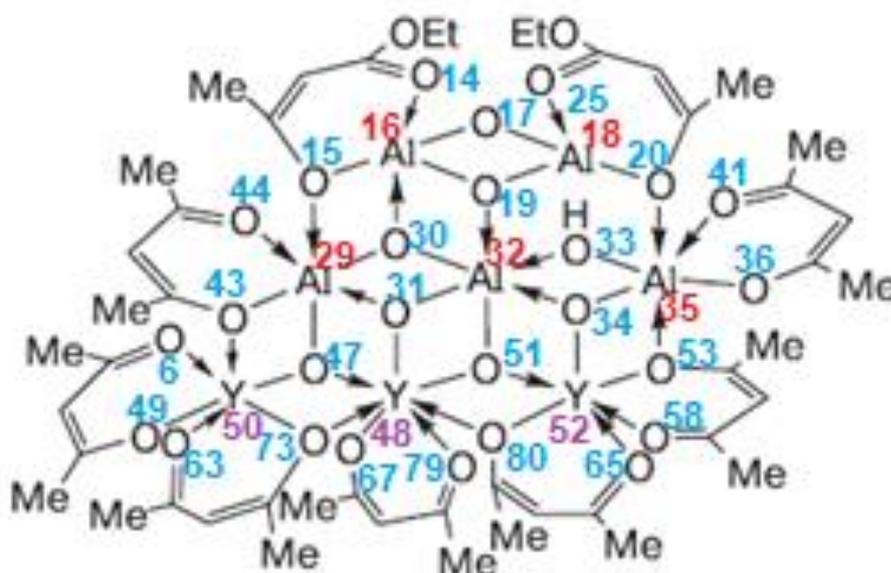


Рисунок 8. Структура иттрий содержащего олигомерного фрагмента $C_{47}H_{68}O_{28}Al_5Y_3$

Таблица 9. Длины связей Al–O и углы молекулы $C_{47}H_{68}O_{28}Al_5Y_3$

Длина связи, Å				Угол, °			
$^{16}Al-^{14}O$	1.888	$^{48}Y-^{31}O$	2.186	$^{15}O-^{16}Al-^{14}O$	91.97	$^{47}O-^{48}Y-^{51}O$	100.73
$^{16}Al-^{15}O$	1.973	$^{48}Y-^{47}O$	2.246	$^{14}O-^{16}Al-^{17}O$	93.89	$^{51}O-^{48}Y-^{80}O$	69.75
$^{16}Al-^{17}O$	1.742	$^{48}Y-^{51}O$	2.146	$^{17}O-^{16}Al-^{19}O$	86.16	$^{80}O-^{48}Y-^{73}O$	114.96
$^{16}Al-^{19}O$	1.778	$^{48}Y-^{67}O$	2.361	$^{19}O-^{16}Al-^{30}O$	84.46	$^{73}O-^{48}Y-^{47}O$	72.92
$^{16}Al-^{30}O$	1.701	$^{48}Y-^{73}O$	2.395	$^{30}O-^{16}Al-^{15}O$	73.72	$^{79}O-^{48}Y-^{67}O$	79.67
$^{18}Al-^{17}O$	1.645	$^{48}Y-^{79}O$	2.161	$^{19}O-^{18}Al-^{17}O$	95.14	$^{51}O-^{48}Y-^{31}O$	71.36
$^{18}Al-^{19}O$	1.612	$^{48}Y-^{80}O$	2.379	$^{17}O-^{18}Al-^{25}O$	116.31	$^{67}O-^{48}Y-^{73}O$	81.77
$^{18}Al-^{20}O$	1.889	$^{50}Y-^{6}O$	2.239	$^{25}O-^{18}Al-^{20}O$	97.65	$^{47}O-^{50}Y-^{6}O$	122.45
$^{18}Al-^{25}O$	1.852	$^{50}Y-^{43}O$	2.271	$^{20}O-^{18}Al-^{19}O$	117.85	$^{47}O-^{50}Y-^{73}O$	78.26
$^{29}Al-^{15}O$	2.026	$^{50}Y-^{49}O$	2.329	$^{43}O-^{29}Al-^{15}O$	99.62	$^{49}O-^{50}Y-^{6}O$	79.66
$^{29}Al-^{30}O$	1.804	$^{50}Y-^{66}O$	2.177	$^{15}O-^{29}Al-^{30}O$	70.38	$^{47}O-^{50}Y-^{43}O$	66.27
$^{29}Al-^{31}O$	1.736	$^{50}Y-^{73}O$	2.246	$^{30}O-^{29}Al-^{31}O$	80.75	$^{47}O-^{50}Y-^{66}O$	74.83
$^{29}Al-^{43}O$	1.864	$^{52}Y-^{34}O$	2.062	$^{31}O-^{29}Al-^{47}O$	88.35	$^{53}O-^{52}Y-^{65}O$	104.44
$^{29}Al-^{47}O$	1.774	$^{52}Y-^{51}O$	2.047	$^{47}O-^{29}Al-^{43}O$	82.81	$^{65}O-^{52}Y-^{80}O$	76.47
$^{32}Al-^{19}O$	1.918	$^{52}Y-^{53}O$	2.331	$^{31}O-^{32}Al-^{30}O$	76.72	$^{80}O-^{52}Y-^{51}O$	74.75
$^{32}Al-^{30}O$	1.901	$^{52}Y-^{58}O$	2.315	$^{30}O-^{32}Al-^{19}O$	75.54	$^{51}O-^{52}Y-^{53}O$	100.98
$^{32}Al-^{31}O$	1.793	$^{52}Y-^{65}O$	2.320	$^{19}O-^{32}Al-^{33}O$	98.21	$^{53}O-^{52}Y-^{34}O$	64.69
$^{32}Al-^{33}O$	1.898	$^{52}Y-^{80}O$	2.222	$^{33}O-^{32}Al-^{32}O$	68.03	$^{53}O-^{52}Y-^{58}O$	73.82
$^{32}Al-^{34}O$	1.885			$^{34}O-^{32}Al-^{51}O$	80.03		
$^{32}Al-^{51}O$	1.884			$^{51}O-^{32}Al-^{31}O$	86.76		
$^{35}Al-^{20}O$	2.045			$^{34}O-^{35}Al-^{33}O$	75.43		
$^{35}Al-^{33}O$	1.758			$^{33}O-^{35}Al-^{20}O$	80.86		
$^{35}Al-^{34}O$	1.701			$^{20}O-^{35}Al-^{41}O$	76.41		
$^{35}Al-^{36}O$	1.823			$^{41}O-^{35}Al-^{36}O$	90.05		
$^{35}Al-^{41}O$	1.867			$^{36}O-^{35}Al-^{53}O$	85.30		
$^{35}Al-^{53}O$	1.925			$^{53}O-^{35}Al-^{34}O$	81.04		

На Рис. 9 представлена визуализация итрий содержащего олигомерного фрагмента.

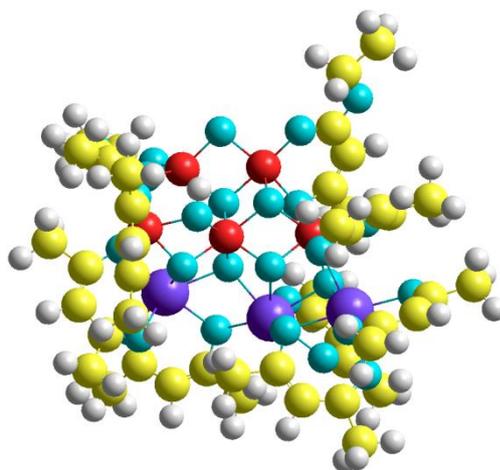


Рисунок 9. Визуализация вероятной структуры основного итрийсодержащего олигомерного фрагмента $C_{47}H_{68}O_{28}Al_5Y_3$ (в пространстве); Al – красный, Y – фиолетовый; O – бирюзовый, C – желтый, H – серый

Предполагаемая молекулярная структура олигомерного фрагмента хромсодержащего иттрийоксаналюмоксанового олигомера $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$ имеет вид, представленный на Рис. 10. Полученные длины связей и углов сведены в Табл. 10.

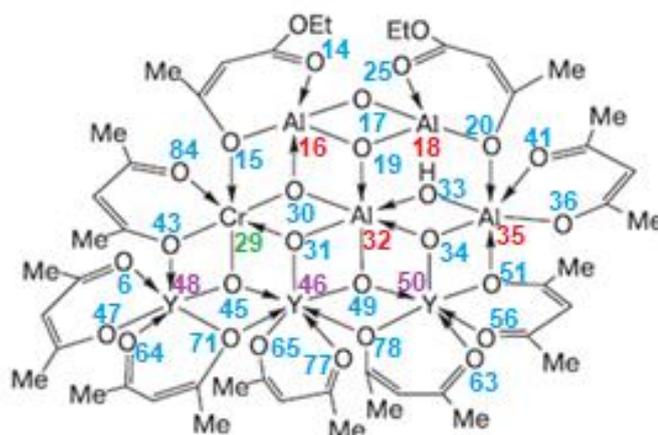


Рисунок 10. Молекулярная структура основного олигомерного фрагмента хромсодержащего иттрийоксаналюмоксана $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$

Таблица 10. Длины связей Al–O и углы молекулы $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$

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
$^{48}Y-^{6}O$	2.235	$^{18}Al-^{17}O$	1.825	$^{6}O-^{48}Y-^{64}O$	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		

На Рис. 11 представлена визуализация хром содержащего иттрийоксаналюмоксанового олигомера $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$.

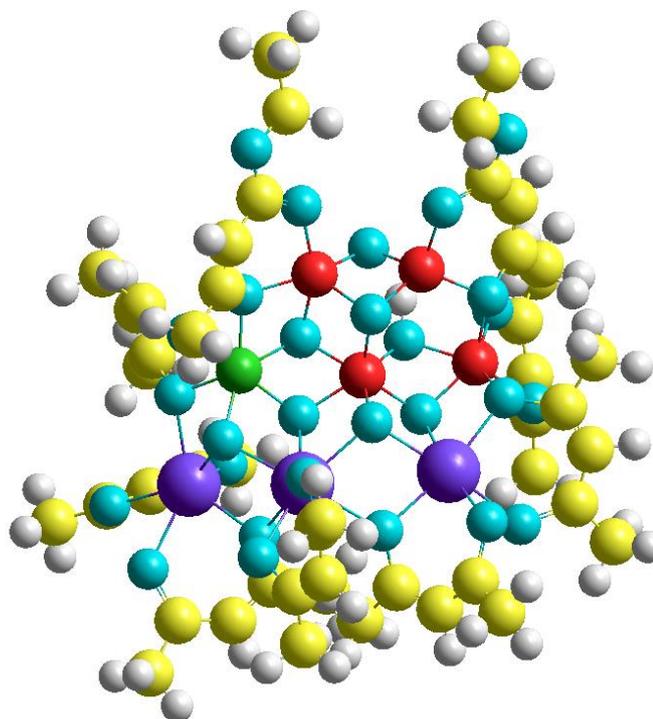


Рисунок 11. Визуализация структуры основного олигомерного фрагмента хромсодержащего иттрийоксаналюмоксанового олигомера $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$ (в пространстве); Al – красный, Cr – зеленый, Y – фиолетовый; O – бирюзовый, C – желтый, H – серый

Расчеты структур олигомерных фрагментов алюмоксанов проведены в первом приближении с применением полуэмпирического метода PM3. Он показал средний результат по полученным данным. Предполагалось, что полуэмпирический метод PM3 не позволит рассчитывать структуры с атомами d элементов. Это подтвердилось первичными попытками расчёта иттрий- и хромсодержащих алюмоксанов, а также результатом расчёта олигомерных фрагментов алюмоксанов.

Отсюда выбран базис 3-21G для моделирования хром- и иттрийсодержащих олигомерных фрагментов, а также хромсодержащего органоиттрийоксаналюмоксана $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$. Результаты расчётов в базисе 3-21G показали себя лучше, чем PM3, однако присутствуют некоторые отклонения. Они могут быть объяснены как 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 потребовали бы значительных вычислительных ресурсов.

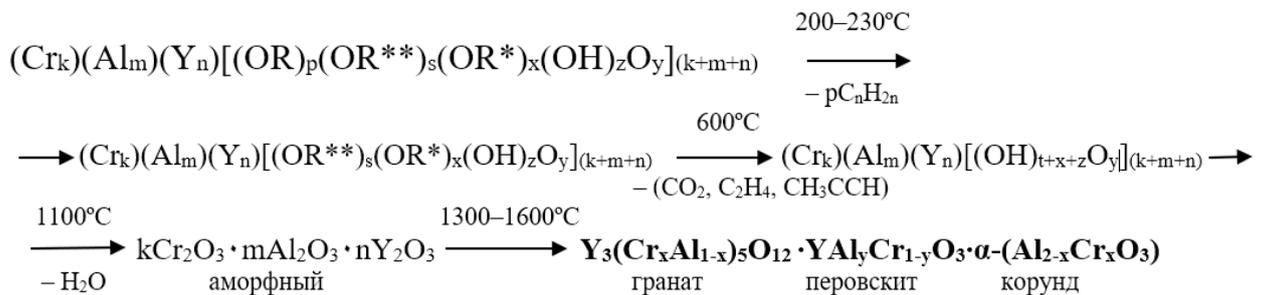
Исходя из этого результаты, полученные с использованием базиса 3-21G, являются наиболее приближенными, хотя и с некоторыми оговорками.

Итоги компьютерных расчётов:

1. В программном комплексе HyperChem построены интересующие структуры, ранее не моделируемые при помощи квантово-химических методик;
2. На первичных расчётах и их результатах подобраны оптимальные параметры, а именно методика и базисы, которые наиболее приближенно описали бы требуемую структуру;
3. Проведено моделирование структур органоалюмоксанов, иттриоксаналюмоксанов и хромсодержащих иттриоксаналюмоксановых олигомеров;
4. Осуществлена визуализация рассчитанных структур;
5. Проведено сравнение полученных расчётных данных с литературными.

Был исследован процесс термотрансформации хромсодержащих органоиттриоксаналюмоксанов в атмосфере воздуха при температуре 20–1600 °С, который можно представить следующей схемой (схема 2):

Схема 2



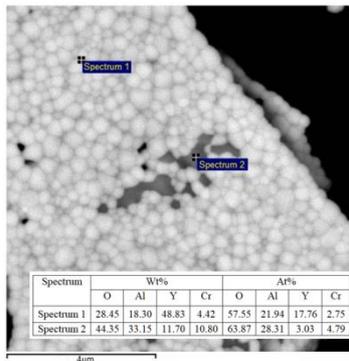
Образование хромсодержащих алюмоиттриевых и корундовых керамических порошков (схеме 2) подтверждается СЭМ-изображением, рентгеновским элементным микроанализом и картированием по элементному составу с наложением элементов на одной карте (Рис. 12) для керамического порошка, полученного в результате пиролиза 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. 12б).

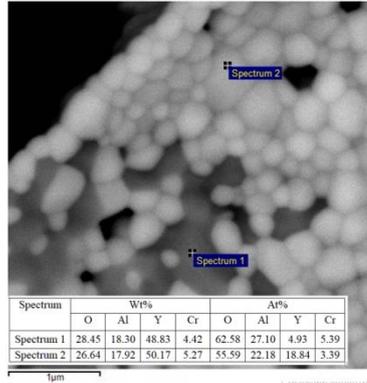
По данным элементного анализа можно предположить, что микрочастицы представляют собой хромсодержащий гранат - $\text{Y}_3(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_5\text{O}_{12}$ (Рис. 12: а-1 спектр 1; а-2 спектр 2; а-3 спектры 3,4), хромсодержащий корунд $\alpha\text{-(Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3)_2$, возможно, с включением перовскита $\text{YAl}_y\text{Cr}_{1-y}\text{O}_3$ (Рис. 12: а-1 спектр 2; а-2 спектр 1; а-3 спектр 2) и хромсодержащий корунд $\alpha\text{-(Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3)_2$ (Рис. 12: 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].

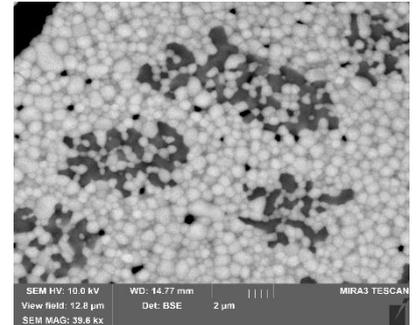
Картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте показывает, что звездочки хромсодержащего корунда достаточно равномерно распределены по хромсодержащему алюмоиттриевому гранату (Рис. 12в).



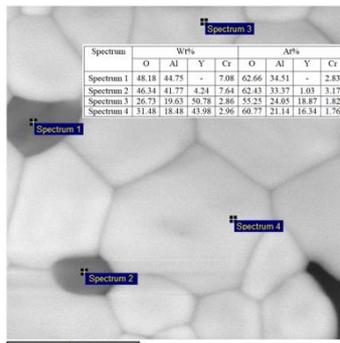
(a-1)



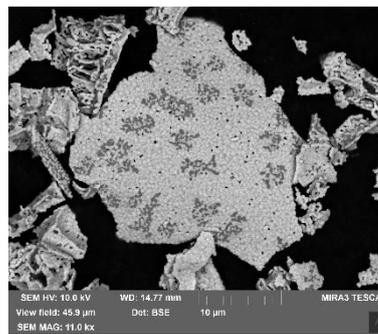
(a-2)



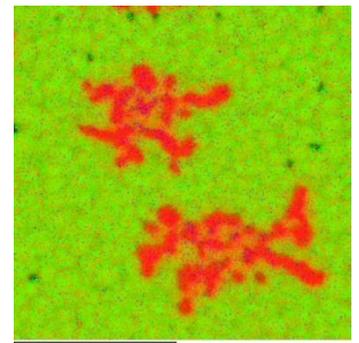
(b-2)



(a-3)



(b-1)



(b)

Рисунок 12. 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.

Установлено, что хромсодержащие иттрийоксанолюмоксаны **Cr-YAl-1**, **Cr-YAl-2** и **Cr-YAl-4 - Cr-YAl-6** могут обладать волокнообразующими свойствами (характеристические температуры приведены в Табл. 11). Однако олигомеры **Cr-YAl-3** (Табл. 1), у которых мольное отношение составляет $Al/Y \approx 20$, вне зависимости от способа синтеза и мольного отношения Al/Cr волокнообразующими свойствами не обладают.

Таблица 11. Характеристические температуры волокнообразующих хромсодержащих иттрийоксанилюмоксанов

№ (из Табл. 1)	*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≈1.8, Al/Cr≈180 проводили на машине формования Spinning System KS42 “FOURNE” с экструдером шнекового типа.

На Рис. 13 представлены фотографии полимерных волокон, изготовленных методом расплавного формования **Cr-YAl-1** (Табл. 1, №1-толуол), а на Рис. 14 представлены СЭМ-изображение и данные рентгеновского элементного микроанализа (Рис. 14б). Средний диаметр полимерных волокон составляет ≈70 мкм (Рис. 14а), а поверхность волокна состоит из наноструктурных элементов размером от 25 до 45 нм (Рис. 14в).



Рисунок 13. Фотографии полимерных волокон из **Cr-YAl-1** (Табл. 1)

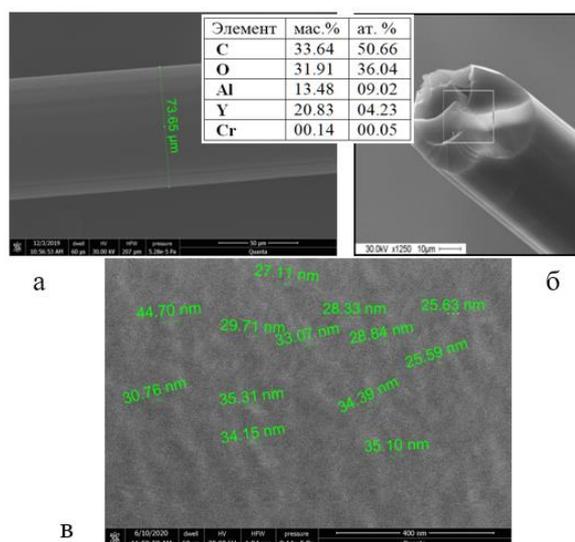


Рисунок 14. СЭМ-изображение: морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ сформованных полимерных волокон из **Cr-YAl-1** с $Al/Y \approx 1,8$ и $Al/Cr \approx 180$ (Табл. 1)

ВЫВОДЫ

1. Сокоонденсацией хелатированных иттриоксаналюмоксанов с ацетилацетонатом хрома синтезированы хромсодержащие иттриоксаналюмоксаны – предшественники компонентов модифицированной хромом алюмоиттриевой керамики.

2. Изучены закономерности процесса сокоонденсации олигомерных иттриоксаналюмоксанов с ацетилацетонатом хрома, подобраны условия синтеза, что позволило получить хромсодержащие иттриоксаналюмоксаны с заданным отношением Al/Y и Al/Cr .

3. Исследованы свойства хромсодержащих иттриоксаналюмоксановых 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 органоиттриоксаналюмоксанов.

4. Термохимической трансформацией хромсодержащих органоиттриоксаналюмоксанов 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, органоиттриоксаналюмоксанов и органохромоксанииттриоксаналюмоксанов, осуществлена визуализация наиболее вероятных олигомерных фрагментов хромсодержащих иттриоксаналюмоксанов, с учетом результатов физико-химических исследований, а также данных квантово-химических расчётов и имеющихся литературных данных, предложены молекулярные структуры синтезированных органохромоксанииттриоксаналюмоксанов.

Публикации, отражающие основное содержание работы:

1. Щербакова, Г. И. Квантово-химический расчет геометрии алкокси(гидрокси)-(этилацетоацетат)алюмоксана / Г. И. Щербакова, М. К. Шаухин, А. Д. Кирилин, П. А. Стороженко, А. С. Похоренко // Журнал общей химии. – 2021. – Т. 91, № 2. – С. 283-289.
2. Щербакова, Г. И. Особенности молекулярной структуры органохромоксаниитрийоксаналюмоксановых олигомеров / Г. И. Щербакова, М. К. Шаухин, А. Д. Кирилин, П. А. Стороженко // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2021. – №7. – С.1275-1280.
3. Shcherbakova, G. I. Condensation of organoyttriumoxanalumoxanes with chromium acetylacetonate / G. I. Shcherbakova, М. К. Shaukhin, N. B. Kutinova, P. A. Storozhenko, A. D. Kirilin, M. S. Varfolomeev, A. I. Drachev, A. A. Ashmarin // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2021. – Vol. 31. – P. 3460-3480.
4. 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 заявлено 23.04.2021. Опубл. 17.03.2022. Бюл. № 8.
5. Shcherbakova G., Condensation of organoyttriumoxanalumoxanes with chromium acetylacetonate / G. Shcherbakova, N. Kutinova, М. Shaukhin, O. Abramov // International conference "Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019", Moscow, Russia, 18-22 November 2019; Book of Abstracts. P. 241.
6. Щербакова Г. И., Особенности молекулярной структуры органохромоксаниитрийоксаналюмоксановых олигомеров / Г. И. Щербакова, М. К. Шаухин, А. Д. Кирилин, П. А. Стороженко // 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.; Тезисы докладов. С. 194.
7. Шаухин М. К., Квантово-химический расчёт этилацетоацетаталкоксигидроксиалюмоксана / М. К. Шаухин, Г. И. Щербакова // 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.; Тезисы докладов. С. 215.
8. Шаухин М. К., Полимерные волокна на основе хромсодержащих иттрийоксаналюмоксанов / М. К. Шаухин, Г. И. Щербакова, О. Н. Абрамов, А. А. Флотский // Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2021», Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, г. Минск, 2021 г., – С. 37-40. (628 с.) ISBN 978-985-530-920-9.
9. Шаухин М. К., Квантово-химический расчёт этилацетоацетаталкоксигидроксиалюмоксана, модифицированного хрома / М. К. Шаухин, А. Д. Кирилин, Г. И. Щербакова //

Международная научно конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2025». Секция «Химия», Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, 2025 г., – С. 420. (1069 с.) ISBN 978-5-00258-683-7.