

УДК 54-386

**ИЕРАРХИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА В КОМПЛЕКСАХ БУТОКСИДА ЦИРКОНИЯ
В РАСТВОРАХ *n*-БУТАНОЛА**© 2011 В.В. Канажевский, Н.С. Коцаренко, **В.Н. Коломийчук**, Д.И. Кочубей**Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 18 января 2010 г.**С доработки — 24 февраля 2010 г.*

С использованием EXAFS, SAXS и моделирования методом молекулярной механики установлено строение частиц в растворах *n*-бутоксидов циркония в *n*-бутиловом спирте. Установлено, что атомы циркония связаны между собой через атомы кислорода и образуют в растворе крупные анизотропные частицы. Первичные частицы имеют форму, близкую к сферической, их диаметр вместе с сольватной оболочкой составляет 28,9 Å. Эти частицы далее агрегируются в анизотропные структуры. В процессе старения растворов при нормальных условиях без доступа атмосферы анизотропия частиц растет вследствие агрегации комплексов. При уменьшении концентрации раствора частицы разделяются на первичные сферические с характерным размером 28,9 Å. Описанные изменения подтверждаются уменьшением количества расстояний Zr—Zr 4,8 и 5,1 Å, которые по данным EXAFS соответствуют связям между первичными частицами. Характерные максимальные размеры частиц в растворах с концентрациями от 0,1 до 0,003 г ZrO₂/мл составляют 160—80 Å.

Ключевые слова: бутоксид циркония, растворы алкоксидов циркония, EXAFS.

ВВЕДЕНИЕ

Алкоксиды циркония используют в процессах приготовления различных катализаторов, керамик и покрытий методом золь-гель технологии. Знание строения и состава комплексов в исходных растворах, используемых в процессах приготовления, определяет качество конечных продуктов, поскольку оно напрямую зависит от структуры и морфологии промежуточных гелей. Поэтому важно знать состав и строение комплексов, присутствующих в спиртовых растворах алкоксидов, и образующихся в них после гидролиза.

Начало исследований строения алкоксидов циркония было положено учеными в середине 20-го столетия [1, 2]. В конце прошлого века исследования были продолжены [3—6], в том числе и [7, 8] структурными методами. Авторами данной статьи была исследована структура ближнего порядка в комплексах бутоксида циркония в *n*-бутиловом спирте [9]. Основываясь на данных EXAFS и SAXS, было установлено, что цирконий имеет больше пяти лигандов на расстояниях 1,98—2,19 Å. Первая группа из них относится к терминально-координированным лигандам, вторая — к мостиковым. Мостики соединяют атомы циркония. Катионы комплекса образуют тетрамеры с неэквивалентными по длине связями. Установлен набор расстояний между атомами Zr — 3,3, 3,5 и 3,9 Å. Разница расстояний, вероятнее всего, обусловлена различным количеством двойных и одинарных мостиковых лигандов между атомами циркония. Авторами [9] показано, что тетрамеры склонны к олигомеризации в растворе с формированием агрегатов.

Как отмечено выше, качество конечных продуктов зависит от состава и строения частиц в исходных растворах. Изучение строения частиц предполагает установление строения не толь-

* E-mail: kochubey@catalysis.nsk.su

ко основной структурной единицы, но и иерархической структуры в комплексах. В настоящей работе, в сравнении с [9], с целью установления иерархической структуры комплексов буюксида циркония в *n*-бутиловом спирте выполнено более детальное исследование с использованием EXAFS, SAXS и моделирования методом молекулярной механики.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Подготовка образцов. Образцы, аналогично работе [9], готовили из исходного раствора буюксида циркония в *n*-бутиловом спирте (0,3 г ZrO_2 /мл). В качестве растворителя использовали безводный *n*-бутанол. Концентрация циркония в растворах составляла от 0,3 до 0,0015 г ZrO_2 в 1 мл. Для предотвращения неконтролируемого гидролиза растворы готовили в камере, заполненной сухим аргоном, после чего помещали в герметичные кюветы.

Были записаны спектры образцов с концентрацией 0,3 (1), 0,1 (2), 0,06 (3), 0,03 (4), 0,006 (5), 0,003 (6) и 0,0015 г (7) ZrO_2 в 1 мл. Спектры EXAFS и кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образца с концентрацией 0,0015 г ZrO_2 в 1 мл были записаны сразу после приготовления (7) и после выдерживания его в герметичной кювете в течение 7 сут. (8).

EXAFS. Спектры EXAFS *K*-края поглощения циркония записаны по стандартной методике [10] на EXAFS-станции Сибирского центра синхротронного излучения (Новосибирск). Источником излучения был накопитель ВЭПП-3 с энергией электронов 2 ГэВ и средним током 80 мА. В качестве монохроматора использовали монокристалл кремния с разрезом вдоль плоскости (111). Спектры EXAFS были записаны в режиме на пропускание с шагом 1,4 эВ с использованием пропорциональных камер в качестве детекторов. Толщина кювет подбиралась для достижения величины скачка поглощения на *K*-крае циркония $\Delta\mu_x$ 0,8.

Для всех образцов осциллирующую часть $\chi(k)$ спектра EXAFS анализировали как $k^3\chi(k)$ в пределах волновых чисел $k = 2,7\text{—}17 \text{ \AA}^{-1}$. Кривые радиального распределения атомов были построены с применением Фурье-фильтрации в пределах расстояний от 0,4 до 6 \AA . Для выделения осциллирующей части коэффициента поглощения и осуществления процедуры моделирования спектров использовали программу VIPER [11]. Параметры рассеяния получены с использованием программы FEFF-7 [12].

Малоугловое рентгеновское рассеяние. Распределение частиц по размерам было получено с применением метода малоуглового рентгеновского рассеяния с использованием малоугловой камеры КРМ-1 с CuK_α -излучением. Интенсивность рассеянного излучения измеряли в диапазоне углов 2θ от $7'$ до $120'$. Данные были обработаны методом полного анализа и численного моделирования с использованием метода регуляризации [13].

Моделирование методом молекулярной механики. Для моделирования ключевых расстояний комплексов буюксида циркония использовали метод расчета ММ+ входящий в состав программного пакета HyperChem Pro версии 6.03 [14]. Использовали стандартные для данного программного пакета атомные потенциалы, основанные на модификации методики ММ2 (1991) [15—17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Малоугловое рассеяние отсутствует у образца 1, у образца 2 его интенсивность ничтожно мала. Зависимости интенсивностей малоуглового рассеяния от угла для остальных исследованных растворов представлены на рис. 1. Как видно, при уменьшении концентрации растворов интенсивность рассеяния увеличивается. Волнообразная форма кривой зависимости интенсивности от угла для образца 7 характерен для раствора, содержащего монодисперсные частицы, близкие к сферической форме. При увеличении концентрации исходного соединения в растворе постепенно исчезают эти особенности, что свидетельствует о полидисперсности частиц. Об анизотропии их морфологии в растворах с высокой концентрацией в пределах исследованного диапазона свидетельствует угол наклона кривых интенсивности рассеяния.

Применение метода полного анализа и численного моделирования с использованием метода регуляризации [13] позволило рассчитать распределение частиц по размерам (рис. 2, а). Для

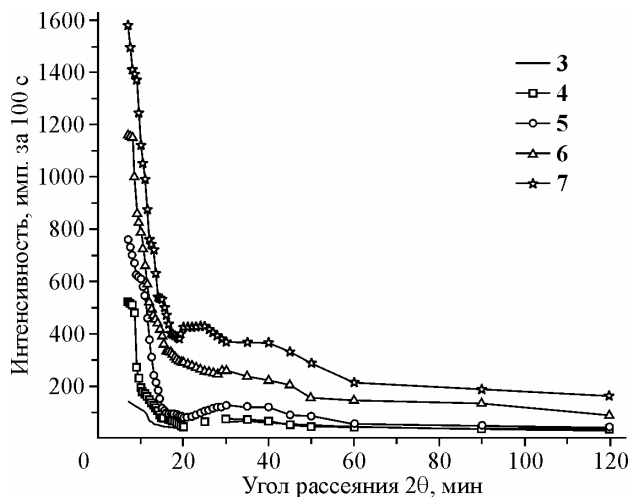


Рис. 1. Зависимость интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от угла рассеяния θ для образцов № 3, 4, 5, 6 и 7

всех образцов расчеты выявили совпадение положения первого четко выраженного максимума на распределении, равного $29,8 \text{ \AA}$. Положение первого максимума и практически полное отсутствие побочных максимумов для образца 7 свидетельствует о том, что характерный размер частицы изотропной морфологии, близкой к сферической, составляет $29,8 \text{ \AA}$. Сохранение положения первого максимума на распределении на рис. 2 для остальных исследованных образцов

свидетельствует о сохранении характерных размеров первичных частиц при возрастающем с концентрацией раствора количестве вторичных агрегатов. Дополнительные максимумы на кривых распределения на рис. 2 расположены в диапазоне от 80 до 160 \AA . При увеличении концентрации растворов наблюдается увеличение интенсивности и смещение в область больших размеров положений этих максимумов. Появление дополнительных максимумов на кривых распределения частиц по размерам на рис. 2 обусловлено появлением агрегатов частиц первоначального размера. Агрегация может происходить в виде цилиндров с большим диаметром и малой высотой с сохранением их высоты при увеличении диаметра или в виде цилиндров с малым диаметром и большой высотой с сохранением диаметра при увеличении высоты. В обоих случаях агрегация приводит к тому, что в концентрированных растворах преобладают вторичные анизотропные образования.

При выдерживании наиболее разбавленного раствора (образец 7) в нормальных условиях без доступа атмосферы в течение 7 сут. (образец 8) наблюдается уширение основного максимума без изменения его положения и смещения дополнительного максимума в область более крупных размеров (см. рис. 2, б). Такие изменения свидетельствуют о том, что, во-первых, в процессе старения растворов характерный размер частиц в среднем сохраняется, несмотря на незначительное увеличение разброса в размерах. Незначительное изменение размера близких к сферическим по форме первичных частиц в процессе старения, по-видимому, связано с изме-

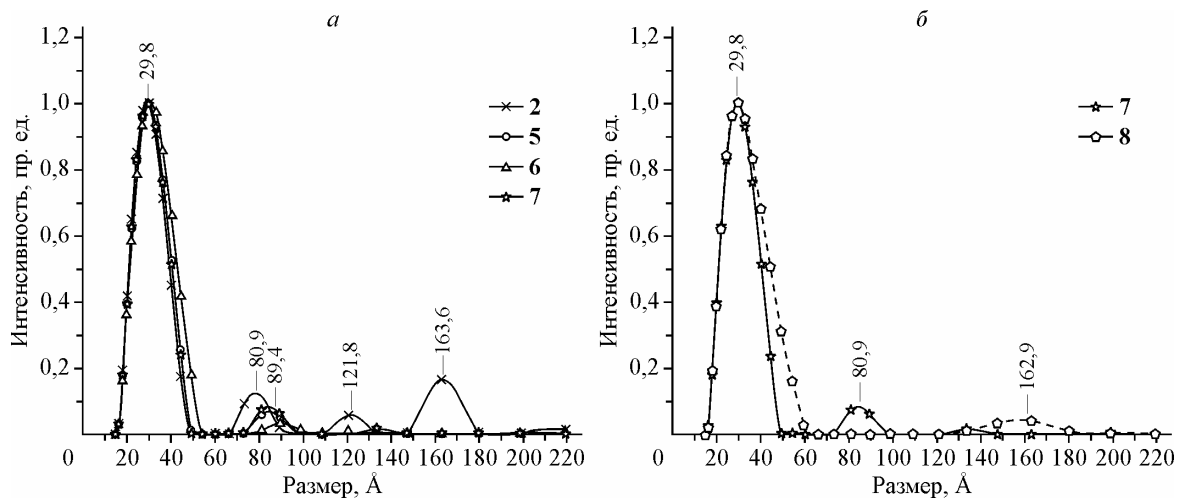
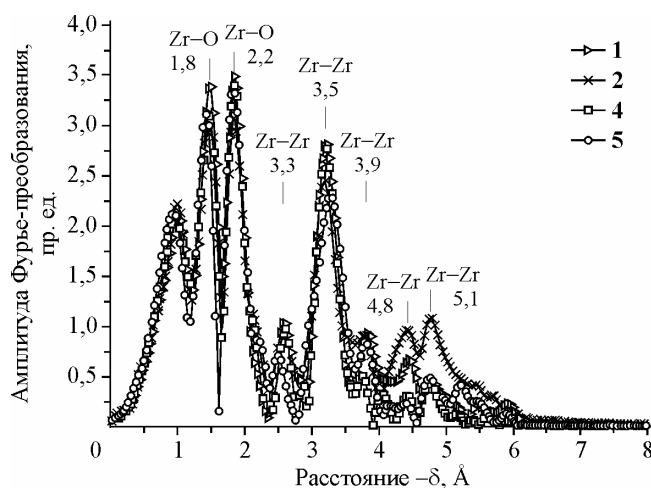


Рис. 2. Функция распределения частиц по размерам, полученная методом полного анализа данных малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов № 2, 5, 6, 7 (а) и 7, 8 (б)

Рис. 3. Функция радиального распределения атомов, полученная из спектров EXAFS для образцов № 1, 2, 4, 5. Интервал обработки k : 2,7—17,0 Å⁻¹. Границы Фурье-фильтрации: 0,4—6,0 Å



нением толщины сольватной оболочки, т.е. с присоединением к частице дополнительных молекул растворителя. Во-вторых, в процессе старения раствора исчезает малоинтенсивный максимум 80,9 Å и появляется широкий еще менее интенсивный максимум на вдвое большем расстоянии –162,9 Å. Форма дополнительного максимума на кривой распределения частиц по размерам в образце 8 свидетельствует о достаточно широкой вариации размеров частиц после старения. Полное исчезновение максимума 80,9 Å и появление максимума, соответствующего удвоенному размеру, свидетельствует о дальнейшей агрегации частиц в процессе старения.

На рис. 3 представлены модули Фурье-преобразования EXAFS данных (кривые радиального распределения атомов (PPA)) образцов с наиболее характерными изменениями локального окружения циркония ($k = 2,7—17 \text{ Å}^{-1}$). Детальная интерпретация аналогичных EXAFS-спектров в диапазоне расстояний до 4 Å при интервале обработки $k = 2,5—12 \text{ Å}^{-1}$ представлена в работе [9]. В области расстояний до 4 Å на кривых PPA не наблюдается существенных изменений локального окружения атомов циркония при изменении концентрации в исследованном диапазоне (см. рис. 3). Цирконий в комплексе окружен бутоксилиными лигандами с неэквивалентными расстояниями Zr—O, которые сгруппированы около 1,8 и 2,2 Å. Первая группа из них относится к терминально-координированным, вторая — к мостиковым лигандам. Количество бутоксилиных лигандов, координированных к цирконии через атом кислорода, не менее пяти. На кривых (см. рис. 3) в рассматриваемом диапазоне до 4 Å видны три расстояния Zr—Zr (3,3, 3,5, 3,9 Å). Одно из них (3,5 Å) имеет координационное число ~1, остальные ~0,5. Число расстояний и соответствующие им координационные числа свидетельствуют о присутствии в растворе комплекса, состоящего как минимум из четырех атомов циркония.

Диапазон расстояний от 4 до 6 Å кривых PPA отдельно представлен на рис. 4. При разбавлении исходного раствора *n*-бутиловым спиртом наблюдается увеличение интенсивности максимумов на расстояниях Zr—Zr 4,8 и 5,1 Å. При дальнейшем разбавлении наблюдается уменьшение интенсивности максимума на расстоянии 5,1 Å до прежней величины и более существенное уменьшение интенсивности максимума на расстоянии 4,8 Å. Согласно данным SAXS, при разбавлении растворов спиртом происходит дробление частиц анизотропной морфологии. Наиболее вероятно, что максимумы 4,8 и 5,1 Å соответствуют расстояниям Zr—Zr между описанными в работе [9] тетрамерами, соединенными

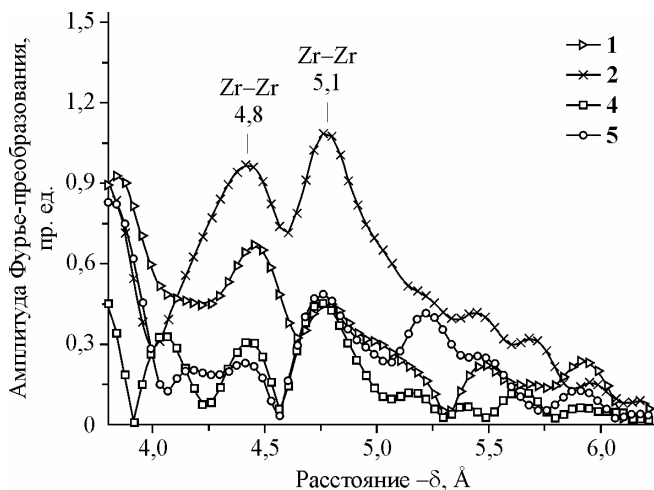


Рис. 4. Функция радиального распределения атомов, полученная из спектров EXAFS для образцов № 1, 2, 4, 5. Диапазон расстояний от 4 до 6 Å. Интервал обработки k 2,7—17,0 Å⁻¹. Границы Фурье-фильтрации 0,4—6,0 Å

между собой в крупные анизотропные частицы, поскольку интенсивность максимумов на кривых РРА уменьшается при разбавлении исходного раствора. Рост интенсивности максимумов при переходе от наиболее концентрированного раствора (образец 1), у которого отсутствует рентгеновское рассеяние на малых углах, к раствору с меньшей концентрацией (образец 2) требует дополнительных исследований. Возможно, описанный рост обусловлен снятием искажений иерархической структуры в агрегированных частицах, возникающих из-за их взаимодействия между собой. Появление большего количества растворителя приводит к изоляции этих частиц из-за образования хорошо сформированной сольватной оболочки.

Из-за малой интенсивности максимумов на расстояниях 4,8 и 5,1 Å количественный анализ не осуществлялся, т.е. расстояния не были подвергнуты моделированию. Однако их интенсивность и характер ее зависимости от длины анализируемого спектра (в пространстве волновых чисел) однозначно свидетельствуют о том, что эти расстояния относятся к атомам циркония.

Сохранение размеров первичных частиц по данным малоуглового рассеяния и соотношения координационных чисел для расстояний Zr—Zr в области до 4 Å по данным EXAFS при изменении концентрации бутаоксида циркония в растворе более чем в 100 раз свидетельствуют об отсутствии в растворе набора различных комплексов. В случае присутствия в растворе нескольких типов комплексов такое изменение концентрации должно было приводить к перераспределению концентраций между ними и изменениям в данных EXAFS и SAXS. Это позволяет утверждать, что в растворе присутствует один тип комплекса сложного строения. Для выявления строения такого комплекса выполнены исследования методом молекулярной механики. В процессе исследований проводилось моделирование ключевых расстояний и углов связей в предлагаемых моделях комплекса. Результаты анализа ряда моделей, в котором последовательно усложнялось строение основной структурной единицы комплекса, представлены в таблице.

Как показали результаты, представленные в таблице, комплекс в растворе бутаоксида циркония не является ни димером, ни тримером, как предполагалось ранее [7, 8]. Получить результат, соответствующий совокупности данных методов EXAFS и SAXS, стало возможным только после объединения шести тетрамеров. Наиболее вероятное строение комплекса, смоделированное методом молекулярной механики, представлено на рис. 5. На рис. 5, д указаны ключевые расстояния. Основной структурной единицей комплекса являются тетрамеры из атомов циркония (см. рис. 5, а), соединенные между собой, как показано на рис. 5, б. Тетрамер состоит из атомов циркония, последовательно соединенных мостиками из лигандов, как показано на рис. 5, а. Мостиковый лиганд представляет собой бутаоксильный фрагмент, координированный к двум атомам циркония через атом кислорода. Одна из двух пар атомов циркония в тетрамере, не связанных напрямую двойными мостиками, соединена одинарным бутаоксильным мостиком. К атомам циркония также координированы терминальные лиганды. Терминальный лиганд — бутаоксильный фрагмент, координированный только к одному атому циркония. Положение атомов циркония тетрамера в пространстве соответствует вершинам сильно уплощенной пирамиды с треугольным основанием. Тетрамеры соединены между собой (см. рис. 5, б) одинарными лигандными мостиками, образуя плоскую частицу, состоящую из шести тетрамеров — структурную единицу комплекса. Из таких единиц может быть сформированы, например, плоские ассоциаты (см. рис. 5, в). Можно также предположить формирование тонких протяженных цилиндров, составленных из стопок описанных частиц. По расчетам толщина остова структурной единицы комплекса в растворе без сольватной оболочки составляет ~15 Å (см. рис. 5, з), вместе с сольватной оболочкой — ~25—30 Å. Диаметр остова структурной единицы без сольватной оболочки составляет ~35 Å (см. рис. 5, з). Вместе с сольватной оболочкой форма частицы, состоящей из шести тетрамеров, по всей видимости, близка к сферической. Диаметр плоского ассоциата из семи структурных единиц, представленного на рис. 5, в, составляет ~110 Å, также без сольватной оболочки.

На рис. 5, д представлен фрагмент частицы, состоящий из двух тетрамеров, без изображения бутаильных лигандов. На этом же рисунке указаны основные расстояния между атомами

Результаты моделирования методом молекулярной механики (HyperChem Pro, MM+) ключевых расстояний внутри комплекса бутоксида циркония для различных вариантов строения

Строение	Расстояние Zr—Zr, Å	Расстояние Zr—O, Å	Расстояние Zr—O (мостиковый), Å
6-Коорд. мономер	—	2,12	—
8-Коорд. мономер	—	2,14	—
6-Коорд. димер, одинарные мостики	3,64	2,13	2,14
6-Коорд. димер, двойные мостики	3,38	2,13	2,13
8-Коорд. димер, одинарные мостики	4,09	2,16	2,28
8-Коорд. димер, двойные мостики	3,59	2,15	2,17
6-Коорд. тример, одинарные мостики, замкнутый	3,58, 3,66, 3,71	2,13	2,14
6-Коорд. тример, двойные мостики, замкнутый	3,35, 3,36, 3,37	2,12	2,12 (3,50—4,00)
6-Коорд. тример, одинарные мостики, разомкнутый	3,62, 3,65, 3,71	2,13	2,15
6-Коорд. тример, двойные мостики, разомкнутый	3,38, 3,40, 5,18	2,13	2,13
8-Коорд. тример, одинарные мостики, замкнутый	3,97, 4,05, 4,13	2,16	2,23
8-Коорд. тример, двойные мостики, замкнутый	3,54, 3,57, 3,64	2,16	2,17 (3,50—4,00)
8-Коорд. тример, одинарные мостики, разомкнутый	4,18, 4,35, 7,02	2,16	(2,26), 2,37
8-Коорд. тример, двойные мостики, разомкнутый	3,76, 3,77, 5,67	2,16	2,20 4,60—5,40
6-Коорд. тетрамер, одинарные мостики, параллелограмм	3,76 (4,92, 5,40)	2,14 (3,33)	2,16 (3,85—5,25)
6-Коорд. тетрамер, двойные мостики, параллелограмм	3,43 (4,50, 5,12)	2,12 (3,44—5,20)	2,13 (4,20—6,00)
6-Коорд. тетрамер, одинарные мостики, пирамида	3,48, 3,64 3,59, 3,69 3,74, 3,74	2,14 (3,40—6,00)	2,14 (3,00—4,30)
6-Коорд. тетрамер, двойные мостики, пирамида	3,36, 3,37, 3,37, 3,38, 3,39, 3,40	—	2,17, (2,32) (3,00—4,60)
8-Коорд. тетрамер, одинарные мостики, параллелограмм	4,28, 4,30, 4,34, 4,36, 5,71, 6,47	2,17 (3,30—7,70)	(2,32), 2,39 (4,10—5,80)
8-Коорд. тетрамер, двойные мостики, параллелограмм	3,73, 3,74, 3,76, 3,76, 5,23, 5,36	2,18 (4,00—6,70)	2,20 (3,90—5,20)
8-Коорд. тетрамер, одинарные мостики, пирамида	3,91, 4,01, 4,04, 4,12, 4,14, 4,19	2,16, 2,20 (3,70—6,20)	2,24, 2,33 (~3,40)
8-Коорд. тетрамер, двойные мостики, пирамида	3,43, 3,43, 3,49, 3,50, 3,52, 3,54	2,14 (4,20—5,60)	2,15, 2,20, 2,30 (3,40—4,40)

Примечание. (х,хх, у,уу) — расстояния, представленные равноценными координационными числами; (х,хх) — расстояние, имеющее пренебрежимо малое координационное число; (х,хх—у,уу) — диапазон расстояний до атомов, не принадлежащих координационной сфере данного Zr; "—" — расстояние отсутствует в данной структуре.

циркония. Количество атомов циркония на соответствующих расстояниях совпадает с координационными числами по данным EXAFS при учете, что расстояния внутри группы 3,36—3,37,

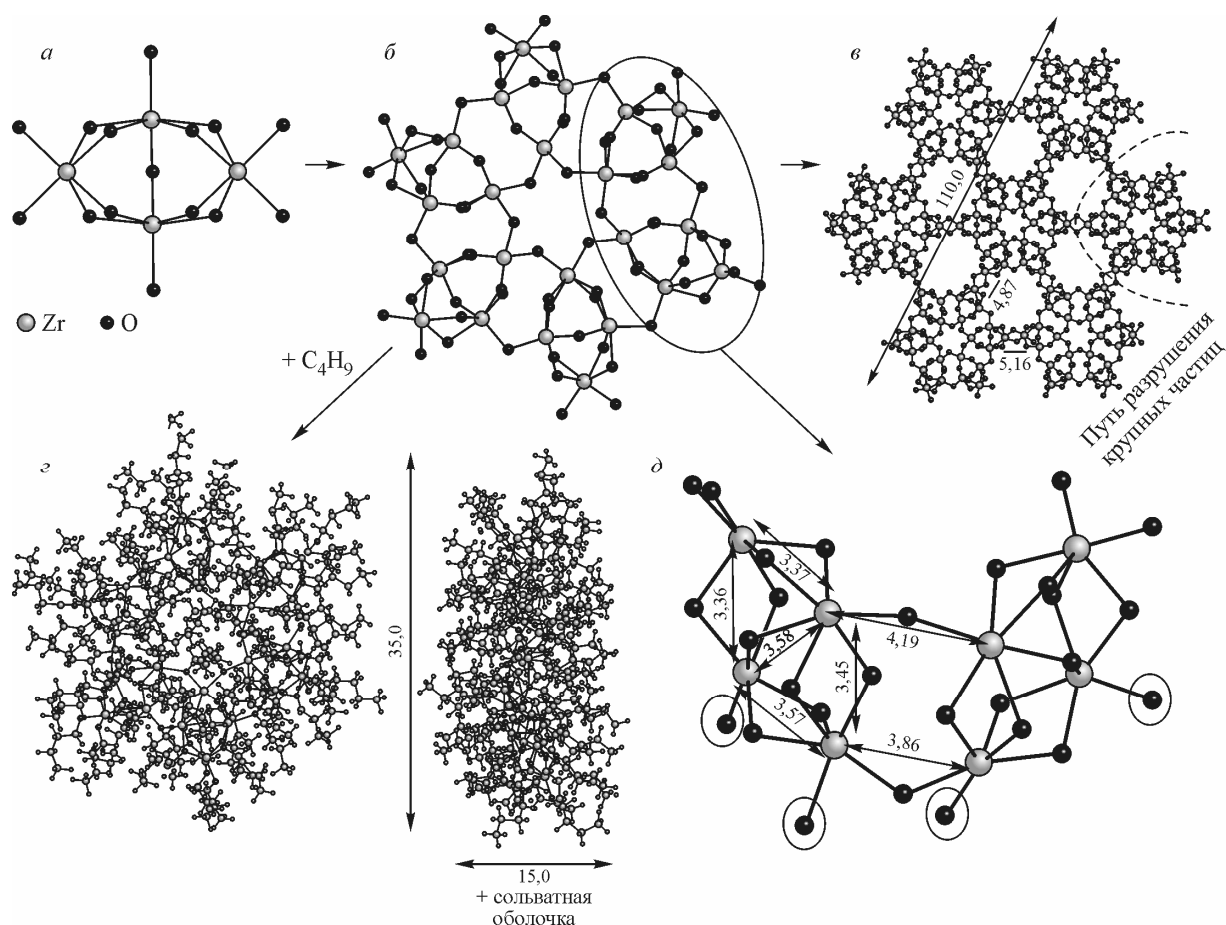


Рис. 5. Результаты моделирования строения частиц методом ММ+ (все размеры указаны в ангстремах): а) тетрамер с неэквивалентными расстояниями; б) Zr—O остов плоской частицы, состоящей из шести тетрамеров; в) Zr—O остов плоской частицы, состоящей из семи секстетов тетрамеров (для а, б и в атомы углерода и водорода не показаны); г) первичная частица, составленная из шести тетрамеров, фронтальный и вид сбоку (показаны бутоксилиновые лиганды) без сольватной оболочки; д) фрагмент частицы с указанием ключевых расстояний

3,45—3,57—3,58 и 3,86—4,19 Å не различимы для метода и соответствуют максимумам на кривых радиального распределения атомов 3,3, 3,5 и 3,9 Å.

Более длинные расстояния Zr—Zr показаны на рис. 5, в. Расстояние 4,87 Å возникает при образовании "радиального" лигандного мостика между частицами, составленными из шести тетрамеров. Расстояние 5,16 Å — при образовании "кольцевого" лигандного мостика или мостика между несколькими свободными частицами, состоящими из шести тетрамеров. "Радиальный" мостик — связь между частицей, состоящей из шести тетрамеров, находящейся во внутреннем круге аналогичных частиц, соединенных между собой, с частицами, составляющими этот круг. "Кольцевой" мостик — связь между соседними частицами, состоящими из шести тетрамеров, в круге соединенных между собой частиц, окружающих аналогичную частицу.

Перечисленные расстояния с допустимой точностью совпадают с данными EXAFS.

При разрушении крупных частиц в процессе разбавления исходного раствора в первую очередь будут разрушаться наименее прочные "кольцевые" и "радиальные" мостики. В процессе длительного выдерживания растворов при нормальных условиях без доступа атмосферы частицы, напротив, ассоциируются между собой с образованием упомянутых мостиков. Именно такие изменения наблюдаются на кривых радиального распределения атомов (см. рис. 4).

ВЫВОДЫ

Согласно данным EXAFS, малоуглового рентгеновского рассеяния и результатам моделирования строения методом молекулярной механики структурной единицей комплекса в растворе буюксида циркония в *n*-бутиловом спирте является шесть соединенных между собой тетрамеров (см. рис. 5, б). Вместе с сольватной оболочкой они образуют частицы формы, близкой к сферической, с диаметром 29,8 Å в растворе с наименьшей исследованной концентрацией. Тетрамеры (см. рис. 5, а), в свою очередь, состоят из атомов циркония, расположенных в углах сильно уплощенной треугольной пирамиды. Четыре атома циркония последовательно соединены двойными мостиками через атомы кислорода буюксильного лиганда. Два из четырех атомов циркония по диагонали соединены одинарным мостиком через атом кислорода буюксильного лиганда. Расстояния между соседними атомами циркония внутри тетрамера составляют 3,3 и 3,5 Å. Тетрамеры соединены между собой одинарными мостиками через атомы кислорода лигандов (см. рис. 5, д). Расстояния между атомами циркония двух соседних тетрамеров по данным EXAFS равны 3,9 Å.

При выдерживании разбавленного раствора в нормальных условиях в течение длительного времени и в более концентрированных из исследованного диапазона растворах комплексы из шести тетрамеров связываются между собой, образуя, согласно данным малоуглового рассеяния, частицы различной формы. Первичные частицы формы, близкой к сферической, усредненный диаметр которых вместе с сольватной оболочкой равен 29,8 Å, представлены на рис. 5, б. Одна из описанных выше возможных форм анизотропного агрегата первичных частиц — цилиндр с большим диаметром и малой высотой, представлена на рис. 5, в. Форма агрегатов представляет собой либо цилиндр с диаметром 80—160 Å и высотой 29,8 Å, либо цилиндр диаметром 29,8 Å и высотой 80—160 Å. Связь между первичными частицами (комплексами из шести тетрамеров) также осуществляется через лиганды, так что расстояние между соседними атомами циркония из разных секстетов тетрамеров составляет 4,8 или 5,1 Å в зависимости от характера координации и количества соседних комплексов, состоящих из шести тетрамеров (см. рис. 5, в).

Работа частично финансировалась по гранту Российского фонда фундаментальных исследований № 09-03-00780-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bradley D.C., Mehrotra R.C., Gaur D.P. Metal Alkoxides. – L.: Academic Press, 1978.
2. Hubert-Pfalzgraf L.G. // New J. Chem. – 1987. – **11**. – P. 663.
3. Turevskaya E.P., Kozlova N.I., Turova N.Y. et al. // Russ. Chem. Bull. – 1995. – **44**, N 4. – P. 734 – 742.
4. Lover T., Henderson W., Bowmaker G.A. et al. // J. Mater. Chem. – 1997. – **7**, N 8. – P. 1553 – 1558.
5. Hu M.Z.-C., Zielke J.T., Byers C.H. et al. // J. Mat. Science. – 2000. – **35**, N 8. – P. 1957 – 1971.
6. Singhal A., Beaucage G., Harris M.T. et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – **246**. – P. 197 – 208.
7. Peter D., Ertel T.S., Bertagnolli H. // J. Sol-Gel Science and Tech. – 1994. – **3**. – P. 91 – 99.
8. Reinohl U., Ertel T.S., Horner W. et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1998. – **102**. – P. 144 – 147.
9. Канажеевский В.В., Шмачкова В.П., Коцаренко Н.С. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 468 – 472.
10. Кочубей Д.И. EXAFS спектроскопия катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1992.
11. Klementev K.V. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2000. – **448**. – P. 299.
12. Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A. et al. // Phys. Rev. B. – 1995. – **52**. – P. 2995.
13. Сверхин Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986.
14. HyperChem Computational Chemistry. – Canada: Hypercube, Inc, 1996.
15. Allinger N.L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – **99**. – P. 8127.
16. Allinger N.L., Yuh Y.H. Quantum Chemistry Program Exchange, Bloomington, Indiana, Program #395.
17. Burkert U., Allinger N.L. Molecular Mechanics. ACS Monograph. – 1982. – P. 177.
18. Lipkowitz K.B. // QCPE Bulletin, Indiana University. – 1992. – **12**. – P. 1.