

УДК 541.49+541.64

С. Н. Савин, О. О. Мазур, А. В. Лупашко, Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, О. В. Пирожок

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, кафедра общей химии и полимеров, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина;
email: lborn@ukr.net

ВЛИЯНИЕ РАЗНОМЕТАЛЛЬНО-РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ(IV) С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ И ФЕНАНТРОЛИНОМ НА СИНТЕЗ ПОЛИГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТАЛАТА И СВОЙСТВА ЕГО СОПОЛИМЕРОВ

Прослежено влияние комплексов германия(IV) и 3d-металлов с лимонной кислотой и 1,10-фенантролином на процесс поликонденсации малеинового и фталевого ангидридов с этиленгликолем. Изучена кинетика сополимеризации полученных олигомеров с ди(триэтиленгликоль)диметакрилатфталатом (МГФ-9), триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ-3) и моноэтиленгликольметаакрилат (МЭГ), определены характеристики полученных сополимеров.

Ключевые слова: комплексы германия(IV), 3d-металлы, 1,10-фенантролин, поликонденсация, сополимеры, диакрилаты.

В настоящее время сополимеры ненасыщенных полиэфирных смол (НПС) с виниловыми мономерами и олигомерами являются самыми распространенными из всех термореактивных пластмасс промышленного производства. Это объясняется низкой стоимостью и доступностью основных компонентов, которые используют при их производстве [1]. Введение модификаторов на стадии синтеза полигликольмалеинатфталата (ПГМФ), который используется чаще всего [1, 2], позволяет улучшить как качество полуфабриката, так и конечного полимерного продукта: лаков и красок, стекло- и углепластиков, шпатлевок, заливочных компаундов [2].

Сополимеризация модифицированного ПГМФ (м-ПГМФ) с ненасыщенными виниловыми мономерами и олигомерами проводится по радикальному механизму путем добавки иницирующей системы, состоящей, как правило, из органического пероксида и активатора – жирной соли или комплекса d-металла [1, 3]. Наиболее эффективными активаторами являются соединения Co(II), Mn(III) и Fe(III) [3].

Ранее нами было показано [4-8], что введение соответствующих ионов металлов непосредственно в молекулу ПГМФ в виде координационных соединений с гидроксикарбоксилатогерманатными(станнатными) анионами является более эффективным способом активации, чем добавка низкомолекулярных продуктов, так как отсутствие остатков растворителя и жирной соли обеспечивает большую чистоту полимерного продукта, лучшие молекулярную структуру и физико-механические характеристики.

В данной работе нами была поставлена задача установить возможность получения ненасыщенных олигоэфирных смол модифицированных биметаллическими комплексами Ge(IV) – Co(II), Ni(II), Cu(II) с лимонной кислотой и фенантролином, определить кинетические характеристики процессов сополимеризации полу-

ченных олигомеров с рядом акрилатов, определить физико-механические характеристики для наиболее эффективных из изученных систем.

Фенантролин был выбран в качестве второго лиганда, так как обладает совокупностью характеристик, которые могут быть полезными для конечного полимерного продукта. Фенантролин является эффективным в качестве ловушки свободных радикалов, так как содержит гетероароматические фрагменты с сопряженными кратными связями. При координировании его молекул происходит перераспределение электронной плотности, что облегчает химические превращения и обеспечивает его каталитическую активность в реакциях полимеризации [3, 9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

м-ПГМФ получали поликонденсацией малеинового (МА) и фталевого (ФА) ангидрида с этиленгликолем (ЭГ) на масляной бане при 180°C с использованием насадки Дина-Старка по методике [10].

Комплексы $(\text{phen})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где phen – 1,10-фенантролин, H_4Cit – лимонная кислота) синтезировали по методикам, приведенным в [11, 12].

Для изучения сополимеризации полученных олигомеров с ди(триэтиленгликоль) диметакрилатфталатом (МГФ-9), триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ-3) и моноэтиленгликольметаакрилат (МЭГ) использовали их 50% растворы, в качестве инициатора выступал пероксид бензоила (ПБ). Соплимеризацию проводили в водяном термостате при интервале температур 30-60°C. Кинетику сополимеризации изучали методом дилатометрии с использованием катетометра КМ-6, центрифуги ЦУМ-1 и разборных дилатометров по методике [10]. Вязкость м-ПГМФ определяли при помощи вискозиметра Хеплера; эталоном служил глицерин. Физико-механические характеристики полученных сополимеров (плотность, твердость и ударную вязкость) определяли по стандартным методикам [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

м-ПГМФ были синтезированы по методике [4], но вместо кристаллического модификатора использовали насыщенные водные растворы комплексов. Для сравнения также был получен ПГМФ без модификатора [1, 3].

м-ПГМФ, полученные при использовании фенантролина и указанных комплексов, существенно не отличались по глубине поликонденсации и вязкости, не наблюдалось выпадения осадка, даже после центрифугирования. Окраска олигомеров была темно-красного цвета. Как видно из табл. 1, во всех случаях при использовании модификаторов наблюдается заметное снижение кислотного числа полученного олигомера, что свидетельствует о большей глубине поликонденсации.

Вязкость систем, полученных в присутствии комплексов германия(IV) на порядок ниже, по сравнению с аналогичными олигомерами, которые были получены в присутствии комплексов олова(IV) и кобальта(II) с лимонной кислотой в работе [6].

Была изучена кинетика поликонденсации при различном содержании фенантролина в ПГМФ (рис. 1). Показано, что повышение содержания фенантролина существенно не влияет на скорость поликонденсации, но заметно увеличивает её глубину.

Таблица 1

Характеристики модифицированных м-ПГМФ

Модификатор + олигомер	Вязкость, η , Па·с (20°C)	Кислотное число, КЧ, мгКОН/г
ПГМФ	15	190
phen + ПГМФ	46	100
$(phen)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 3H_2O$	46	99
$[Fe(phen)_3][Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ + ПГМФ	47	90
$[Co(phen)_3][Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$ + ПГМФ	48	98
$[Ni(phen)_3][Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$ + ПГМФ	45	94
$[CuCl(phen)_2][Ge(HCit)_2] \cdot 6H_2O$ + ПГМФ	50	30

Примечание. Содержание модификаторов в м-ПГМФ 0,25 моль/л. Температура поликонденсации 180°C.

Для полученных м-ПГМФ были определены значения начальной эффективной скорости сополимеризации с МГФ-9, ТГМ-3 и МЭГ (табл. 2).

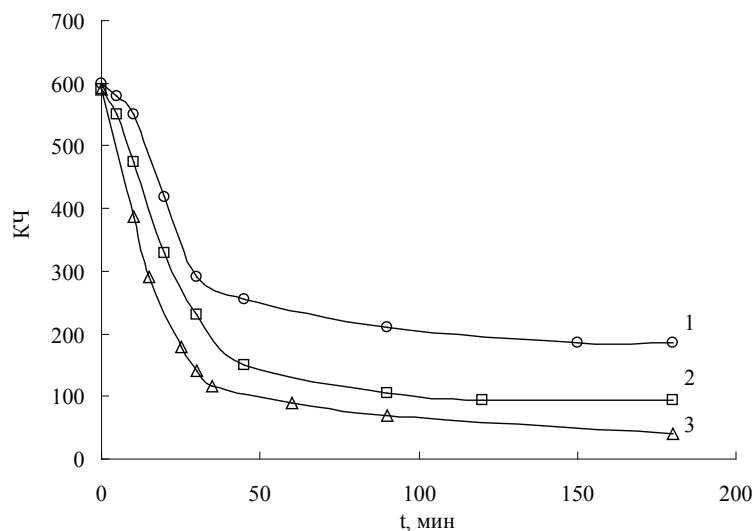


Рис. 1. Изменение кислотного числа (КЧ) при поликонденсации МА и ФА с этиленгликолем, в присутствии фенантролина. Содержание модификатора: 1 – отсутствует; 2 – 0,05 моль/л; 3 – 0,5 моль/л. $T = 180^\circ\text{C}$.

Установлено, что в отличие от стирола, метилметакрилата и винилацетата, выбранные олигомеры растворяются в м-ПГМФ в любых соотношениях. Как видно из табл. 2, скорость полимеризации индивидуальных олигоэфиракрилатов (ОЭА) коррелирует с массовым соотношением функциональных групп в молекуле. Такая же зависимость наблюдается и при добавлении 50 % раствора ОЭА в м-ПГМФ.

Скорость сополимеризации м-ПГМФ, модифицированного комплексами, зависит от типа акрилата и температуры. Так, все комплексы не способствуют сополимеризации МГФ-9 при 30 °С, а комплексы железа и никеля не влияют на скорость МГФ-9 и МЭГ независимо от температуры.

Таблица 2
Начальная скорость сополимеризации (W , моль·л⁻¹·с⁻¹·10⁶)
м-ПГМФ с ОЭА

м-ПГМФ ОЭА	W, 30 °С			W, 60 °С		
	МГФ-9	ТГМ-3	МЭГ	МГФ-9	ТГМ-3	МЭГ
-	0	0	0	11	355	690
ПГМФ	0	0	0	74	500	720
phen + ПГМФ	74	33	784	573	1835	17200
(phen) ₂ [Ge(HCit) ₂]·3H ₂ O + ПГМФ	~0,1	~0,1	~0,1	~0,1	~0,1	~0,1
[Fe(phen) ₃][Ge(HCit) ₂]·4H ₂ O + ПГМФ	~0,1	40	~0,1	~0,1	2250	~0,1
[Co(phen) ₃][Ge(HCit) ₂]·2H ₂ O + ПГМФ	0,68	190	333	25	9990	7300
[Ni(phen) ₃][Ge(HCit) ₂]·2H ₂ O + ПГМФ	~0,1	43	~0,1	~0,1	2310	~0,1
[CuCl(phen) ₂][Ge(HCit) ₂]·6H ₂ O + ПГМФ	0	77	20	2700	253	150

Примечание: содержание акрилата 50% масс.

Существенным преимуществом изученных модификаторов является то, что их можно использовать при температуре 30 °С, когда сополимеризация с немодифицированным ПГМФ не проходит. При этом комплекс [Co(phen)₃][Ge(HCit)₂]·2H₂O существенно ускоряет сополимеризацию с ТГМ-3, а фенантролин – с МЭГ. При 60 °С все комплексы, за исключением вышеописанных, достаточно хорошо ускоряют реакцию сополимеризации.

При сравнении с ранее изученными аквакомплексами [Co(H₂O)₆][Ge(HCit)₂], [Ni(H₂O)₆][Ge(HCit)₂] [7] установлено, что введение в состав комплексов фенантролина [Co(phen)₃][Ge(HCit)₂], [Ni(phen)₃][Ge(HCit)₂] вместо молекул воды, позволяет увеличить скорость сополимеризации с ТГМ-3 в 4,5-5 раз.

В некоторых случаях (табл. 2) зафиксирована аномально низкая эффективная скорость сополимеризации ~0,1·10⁻⁶ моль·л⁻¹·с⁻¹. В то же время, для таких образцов наблюдали образование твердого, прочного сополимера. Это противоречие объясняется образованием микропузырьков диаметром 0.05-0,1 мм, которые наблюда-

ли в микроскоп при исследовании среза блочного сополимера. Для других систем образование микропузырьков не установлено. Причиной может быть локальное разложение не полностью растворившихся кристаллов пероксида бензоила с выделением газообразных продуктов. Для регистрации скорости сополимеризации в этих случаях требуется другой метод, например, дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для определения влияния концентрации модификатора ПГМФ на скорость его сополимеризации с акрилатами, была изучена сополимеризация м-ПГМФ, модифицированного 0,01 М, 0,05 М и 0,25 М фенантролина с 50% ТГМ-3 при 40 °С. Начальная скорость сополимеризации составила $0,13 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$; $0,125 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$; $0,15 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, соответственно. Таким образом, увеличение содержания фенантролина в 25 раз почти не изменяет начальную скорость сополимеризации.

Следует отметить, что при 40 °С немодифицированный ПГМФ вообще не вступает в реакцию с ТГМ-3 при используемой иницирующей системе. Определено, что небольшие добавки фенантролина (менее 0,05% масс.) позволяют повысить минимальную температуру сополимеризации, что полезно при изготовлении крупногабаритных изделий.

Установлено, что для модифицированных систем показатели плотности, твердости и ударной вязкости на 5-10% выше, чем для немодифицированных. Так, плотность для модифицированных систем составила 1,16-1,18 г/см 3 (немодифицированная система 1,13 г/см 3), твердость 17-18 Н $\cdot$ м (немодифицированная – 16 Н $\cdot$ м), а ударная вязкость 13 кДж/м 2 (немодифицированная – 12 кДж/м 2).

Таким образом, сополимеризация изученных м-ПГМФ с ОЭА протекает не только с большей скоростью, но и при температуре 30°С без использования специальных активирующих добавок. Это может быть особенно важно в случае изготовления крупногабаритных изделий (яхты, бассейны), при строительстве дорог, плотин, мостов. Промышленное применение изученных модификаторов не требует существенного изменения существующих технологий и может быть реализовано добавкой сухого активатора или его раствора в реакционную смесь перед началом поликонденсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфиры. – М.: Химия, 1977. – 234 с.
2. Коршаков В. В., Козырева Н. М. Поликонденсация. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1984. – 135 с.
3. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов, -К.: Наукова думка, 1983. – 128 с.
4. Чебаненко А.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Савин С.Н., Ложичевская Т.В. Активация процессов получения полигликольmaleинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксикарбоновыми кислотами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 2. – С. 5-14. <http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2010.2.39901>.
5. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Боровская Т.В., Анисимов Ю.Н. Влияние бисциклатных (малатных) германиевых кислот на процесс поликонденсации maleинового ангидрида с этиленгликолем. // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 10. – С. 1670-1673. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427207100199>
6. Савин С.Н., Ложичевская Т.В., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Стахов А.О. Влияние биметаллических $Co(II)$ - $Sn(IV)$, $Co(II)$ - $Ge(IV)$ комплексов с гидроксикарбоновыми (фосфоновой) кислотами на кинетику поликонденсации и свойства полигликольmaleинатфталатов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 2. – С. 57-63. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31370](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31370)
7. Сейфуллина И.И., Ложичевская Т.В., Чебаненко А.А., Марцинко Е.Э., Савин С.Н. Влияние разнометалльных бисциклатогерманатов (станнатов) $Co(II)$, $Ni(II)$ на поликонденсацию и свойства сополимеров поли-

- гликольмалеинатфталата // Журн. прикл. химии. – 2013. – Т. 86, № 4. – С. 635-639. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427213040241>
8. Мазур О.О., Савин С.Н., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Ложичевская Т.В. Получение и свойства модифицированных бис(цитрато)станнатами(IV) 3d-металлов полигликольмалеинатфталатов и их сополимеров с эпоксидной смолой ЭД-20 // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 4. – С. 57-64. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4\(60\).83668](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4(60).83668)
 9. Юнгсиа Сонг, Шу Жанг, Юань Денг и др. 2,9-Дизамещенные-1,10-фенантролиновые комплексы никеля: получение, свойства и применение в реакции олигомеризации этилена // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 5. – С. 710-714.
 10. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Учеб. пособие для химико-технол. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1977. – 264 с.
 11. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А., Пирожок О.В., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В. Синтез и структура бис(цитрато)германатов различного типа: (Hphen)₂[Ge(HCit)₂·3H₂O], [CuCl(phen)₂]₂[Ge(HCit)₂·6H₂O], где H₄Cit – лимонная кислота, phen – 1,10-фенантролин // Журн. структур. химии. – 2017. – Т. 58, № 3. – С. 577-583. <http://dx.doi.org/10.15372/JSC20170314>
 12. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А., Пирожок О.В., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В. Синтез, термическая устойчивость, структура бис(цитрато)германатов: [Co(Phen)₃][Ge(HCit)₂·2H₂O], [Fe(Phen)₃][Ge(HCit)₂·4H₂O] (H₄Cit = лимонная кислота, Phen = 1,10-фенантролин) // Коорд. химия. – 2017. – Т. 43, № 8. – С. 476-481. <http://dx.doi.org/10.7868/S0132344X17080060>
 13. Цурпал И. А., Барабан Н. П., Швайко В. М. Сопротивление материалов: Лаб. работы. – К.: Высшая школа, 1988. – 245 с.

Стаття надійшла до редакції 06.10.2017

**С. М. Савін, О. О. Мазур, А. В. Лупашко, О. А. Чебаненко,
О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, О. В. Пірожок**

Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; email: lborn@ukr.net

ВПЛИВ РІЗНОМЕТАЛЬНО-РІЗНОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ(IV) З ЛИМОННОЮ КИСЛОТОЮ ТА ФЕНАНТРОЛІНОМ НА СИНТЕЗ ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕІНАТФТАЛАТУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЙОГО КОПОЛІМЕРІВ

Простежено вплив комплексів германію(IV) та 3d-металів з лимонною кислотою і 1,10-фенантроліном на процес поліконденсації малеїнового та фталевого ангідридів з етиленгліколем. Вивчено кінетику кополімеризації отриманих олігомерів з дитриетиленглікольдиметакрилатфталатом триетиленглікольдиметилметакрилатом та моноетиленгліколем, визначені характеристики отриманих кополімерів.

Ключові слова: комплекси германію(IV), 3d-метали, 1,10-фенантролін, поліконденсація, кополімери, діакрилати.

S. N. Savin, O. O. Mazur, A.V. Lyupashko, E. E. Martsinko,

E. A. Chebanenko, I. I. Seifullina, O. V. Pirozhok

Odessa I.I. Mechnikov National University, department of general chemistry and polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine; email: lborn@ukr.net

INFLUENCE OF DIFFERENTS-METALS AND DIFFERETNTS LYGANDS COMPLEXES GERMANY(IV) WITH CITRIC ACID AND PHENANTHROLINE ON SYNTHESIS OF POLYGLYCOLMALEINATPHTALATES AND PROPERTIES OF HIS COPOLYMERS

Influence of complexes of germanium(IV) and 3d-metals is traced with citric acid and 1,10-phenanthroline on the process of polycondensation maleic and phtalic anhydrides with an ethyleneglycol. It is set that there is a noticeable decline of acidvalue of the got olygomer at the use of modifiers that testifies to the greater depth of polycondensation.

Kinetic of copolymerization of the modified olygomers is studied with dithreeethylenglyc oldimethacrylatphtalates, threeethyenglycoldimethylmetacrylates and monoethyleneglycolm ethylacrylates, descriptions of the got interdimerss are certain. Is it rotined that substantial advantage of the studied modifiers is that they can be used for a temperature 30°C, when copolymerization does not pass with unmodified polyglycolmaleinatphtalates.

Complex $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ substantially accelerates copolymerisation with three ethyenglycoldimethylmetacrylates; phenanthroline – with a monoethyleneglycolmethylacrylates. At 60 °C all studied complexes accelerate the reaction of copolymerization well enough. Determination of density, hardness and impact strength showed that the modification PGMP virtually no effect on the physico-mechanical characteristics of the obtained copolymers (for modified systems rates were only 5-10% higher). Thus, the density for modified systems made up of 1.16-1.18 g/cm³ (unmodified system 1,13 g/cm³) hardness 17-18 N·m (unmodified to 16 N·m), and impact strength of 13 kJ/m² (unmodified – 12 kJ/m²).

Thus, the copolymerization m-PGMF with EBA was studied, takes place not only with greater speed but also at a temperature of 30°C without the use of special additive activated components. This may be particularly important in the case of manufacture of large dimensions products and the construction of roads, dams, bridges. Industrial application of the studied modifiers does not require significant changes to existing technologies and can be implemented by the addition of dry or activator solution into the reaction mixture before the polycondensation.

Key words: complexes of germanium(IV), transition metals, 1,10-phenanthroline, polycondensation, copolymers, diacrylates.

REFERENCES

1. Sedov L.N., Mihaylova Z.V. *Nenasyischennyye poliefiryi*. Moscow, Himiya, 1977, 234 p. (in Russian)
2. Korshak V. V., Kozyreva N. M. *Polikondensatsiya*. Moscow, MHTI im. D.I. Mendeleeva, 1984, 135 p. (in Russian)
3. Nizelskiy Yu.N. *Kataliticheskie svoystva β-diketonatov metallov*. Kiev, Naukova dumka, 1983, 128 p. (in Russian)
4. Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Seyfullina I.I. Savin S.N., Lozhichevskaya T.V. *Aktivatsiya protsessov polucheniya poliglikolmaleinatfталата soedineniyami titana, olova i germaniya s gidroksokarbonovymi kislotami*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2, pp. 5-14. <http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2010.2.39901>.
5. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Borovskaya T.V., Anisimov Yu.N. *Effect of Dicitrato- and Dimalatogermanic Acids on Polycondensation of Maleic Anhydride with Ethylene Glycol*. Rus. J. Appl. Chem., 2007, vol. 80, no 10, pp. 1699-1702. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427207100199>
6. Savin S.N., Lozhichevskaya T.V., Seyfullina I.I., Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Stahov A.O. *Vliyanie bimetallicheskih Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) kompleksov s gidroksikarbonovymi (fosfonovoy) kislotami na*

- kinetiku polikondensatsii i svoystva poliglikolmaleinatftalatov*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 2, pp. 57-63. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31370](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31370)
7. Seifullina I.I., Lozhichevskaya T.V., Martsinko E.E., Savin S.N. *Effect of Heterometallic Biscitratogermanates (-stannates) of Co(II) and Ni(II) on the Polycondensation and Properties of Poly(Glycol Maleate Phthalate) Copolymers*. Rus. J. Appl. Chem., 2013, vol. 86, no 4, pp. 591-595. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427213040241>
 8. Mazur O.O., Savin S.N., Seyfullina I.I., Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Lozhichevskaya T.V. *Poluchenie i svoystva modifitsirovannykh bis(tsitrato)stannatami(IV) 3d-metallov poliglikolmaleinatftalatov i ih sopolimerov s epoksidnoy smoloy ED-20*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2016, vol. 21, no 4, pp. 57-64. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4\(60\).83668](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4(60).83668)
 9. Yungia Song, Shu Zhang, Yuan Deng i dr. *2,9-Dizameschennyye-1,10-fenantrolinovyie kompleksy nikelya: poluchenie, svoystva i primeneniye v reaktsii oligomerizatsii etilena*. Kinetika i kataliz, 2007. vol. 48, no 5, pp. 710-714.
 10. Grigorev A.P., Fedotova O.Ya. *Laboratornyy praktikum po tehnologii plasticheskikh mass. Ucheb. posobie dlya himiko-tehnol. vuzov*. Moscow, Vysshaya shkola, 1977, 264 p. (in Russian)
 11. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *Structure of bis(citrato)germanates with different types of cations: (Hphen)₂[Ge(HCit)₂·3H₂O], [CuCl(phen)₂]₂[Ge(HCit)₂·6H₂O], where H₂Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline*. J. Struct. Chem., 2017, vol. 58, no 3, pp. 532-538. <http://dx.doi.org/10.15372/JSC20170314>
 12. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *Synthesis, Thermal Stability, and Structure of Bis(citrato)germanates: [Co(Phen)₃][Ge(HCit)₂]·2H₂O, [Fe(Phen)₃][Ge(HCit)₂]·4H₂O (H₂Cit = Citric acid, Phen = 1,10-Phenanthroline)*. Rus. J. Coord. Chem., 2017, vol. 43, no 8, pp. 505-511. <http://dx.doi.org/10.7868/S0132344X17080060>
 13. Tsurpal I. A., Baraban N. P., Shvayko V. M. *Soprotivlenie materialov: Lab. raboty*. Kiev, Vysshaya shkola, 1988, 245 p. (in Russian)