УДК 544.47+544.42+678.762.3

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.11

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ

© Д. В. Стяжкин*, С. В. Колесов, Н. М. Шишлов,
Е. М. Захарова

Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел.: +7 (347) 235 55 60.

*Email: styazhkin.dv@yandex.ru

Изучена полимеризация изопрена под действием каталитической системы на основе сольвата хлорида неодима, активированного триизобутилалюминием. Катализатор показал высокую активность в полимеризации изопрена при мольном соотношении алюминийорганическое соединение/редкоземельный элемент = 20. Полученные образцы полиизопрена характеризовались более высокой стереорегулярностью и более узким молекулярно-массовым распределением по сравнению с полиизопреном, полученным под действием неодимового катализатора. Показано, что каталитическая активность возрастает с увеличением соотношения алюминийорганическое соединение/редкоземельный элемент с 12 до 20. Показано, что кинетические кривые полимеризации изопрена на гадолиниевом катализаторе имеют s-образный вид.

Ключевые слова: полидиены, катализаторы Циглера-Натта, стереоспецифическая полимеризация, стереорегулярность, молекулярно-массовое распределение.

Введение

В настоящее время каталитические системы на основе солей редкоземельных элементов находят все большее применение для стереоспецифической полимеризации 1,3-бутадиена и изопрена. Применение систем на основе сольватов соединений неодима позволяет [4] получать полиизопрен, который характеризуется высокими значениями стереорегулярности (содержание 1,4-цис звеньев более 97%), высокими выходами, хорошими молекулярно-массовыми и физико-механическими характеристиками. Однако требования к полидиенам и материалам на их основе постоянно растут, вследствие чего возникает необходимость получения полимеров, максимально близких по содержанию 1,4-цис звеньев к натуральному каучуку. Перспективными катализаторами в развитии данного направления являются каталитические системы на основе соединений гадолиния, таких как галогениды, карбоксилаты [10–13]. Нередко используются каталитические системы на основе других соединений лантаноидов, таких как фосфаты [2–3], алколяты [5–6] и другие [7–9]. Каталитические системы для высоко стереорегулярной полимеризации 1,3-диенов обычно подразделяют на два вида: каталитическая система типа $\text{LnHal}_3 \cdot n\text{X}$ – АОС (Ln = редкоземельный элемент, Hal = Cl, Br, X – электронодонорный лиганд, АОС – алюминийорганическое соединение) и система типа LnY_3 (Y – карбоксилат) – АОС и хлорсодержащая компонента [1]. Полидиены, а именно полибутадиены, полученные на катализаторах на основе галогенкарбоксилатов гадолиния [11], характеризуются очень высокой стереорегулярностью ($\geq 99\%$), хорошими выходами и более узким ММР по сравнению с «неодимовыми» полимерами, но также и меньшей активностью.

При этом [14] полидиены, содержащие не менее 99.5% 1,4-цис звеньев, получены на катализаторах как на основе соединений неодима, так и гадолиния. Данные катализаторы характеризуются крайне сложной структурой [15] (рис. 1), что затрудняет их синтез и выделение, что, в свою очередь, является препятствием для их внедрения в производство. Отмечается [16], что, несмотря на более низкую активность гадолиниевых катализаторов в сравнении с неодимовыми, имеется ряд работ, свидетельствующих о возможности получения гадолинийсодержащих каталитических систем, сопоставимых по активности с неодимовыми катализаторами и не теряющих своей исключительно высокой стереоспецифичности.

RE = Yb(1) 43%, Er(2) 52%,
Y(3) 41%, Dy(4) 48%,
Gd(5) 43%.

Рис. 1. Высоко стереоспецифичная каталитическая система для полимеризации 1,3-диенов на основе моноалкильного комплекса РЗЭ.

В данной работе изучали катализатор на основе сольватов, полученных по промышленной технологии получения сольватов хлорида неодима, состава $\text{GdCl}_3 \cdot n\text{i-PrOH} - \text{Al}(\text{i-Bu})_3$ для полимеризации изопрена. Изучено влияние соотношения АОС/редкоземельный элемент на каталитическую

активность, выход полимера, молекулярно-массовые характеристики и стереорегулярность полиизопрена.

Экспериментальная часть

Растворитель для катализатора и полимеризации (толуол) очищали кипячением над металлическим натрием с последующей перегонкой в присутствии $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$. Изопрен очищали от стабилизатора, перегоняли в присутствии $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$, затем – в присутствии гадолиниевого катализатора. Растворители и мономер хранили в сосудах Шленка под аргоном. Изопропиловый спирт абсолютизировали кипячением над металлическим натрием с последующей перегонкой. Хлорид гадолиния синтезировали путем кипячения оксида гадолиния в насыщенном HCl изопропиловом спирте. Полученный гексагидрат сушили согласно методике [17].

Приготовление сольватного комплекса $\text{GdCl}_3 \times n\text{i-PrOH}$ проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре согласно патенту [17]. Абсолютизированный спирт прикапывали в течение 30 мин. к суспензии GdCl_3 в жидком парафине. Время перемешивания 24 ч. Анализ вошедшего в сольватный комплекс изопропилового спирта и РЗЭ проводили методами трилометрического и иодометрического титрования.

Приготовление гадолиниевого катализатора состава $\text{GdCl}_3 \times n\text{i-PrOH} - \text{Al}(\text{i-Bu})_3$ проводили в атмосфере аргона, подвергнутого дополнительной осушке. В колбу, снабженную магнитной мешалкой и подвергнутую процедуре тренировки на вакуумной установке, загружали расчетное количество толуола, $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ и сольвата хлорида гадолиния. Выдерживали 1 ч при температуре -20°C , далее – 24 ч при комнатной температуре.

Полимеризацию изопрена проводили в атмосфере инертного газа. В ампулы, снабженные резиновой крышечкой, накидной гайкой и мешалкой, вводили при помощи шприцев расчетное количество раствора изопрена в толуоле и катализатора. Полимеризацию проводили до 100% конверсии.

Остановку полимеризации проводили путем ввода в реакционную массу этанола, содержащего 0.1% ионола и 0.1% соляной кислоты. Выпавший полимер несколько раз промывали этанолом. Образцы сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, после чего взвешивали с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$ г. Определение выхода полимеров проводили гравиметрическим методом. В результате получали кинетическую кривую полимеризации в виде зависимости выхода полимера от времени t .

Молекулярные массы и полидисперсность образцов полиизопрена определяли методом ГПХ на приборе Bruker AV500, который калиброван по полистирольным стандартам. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран.

Микроструктуру полиизопрена определяли методами ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии. Содержание 3,4-звеньев определяли на приборе Shimadzu IRPrestige-21. Образцы пленок для ИК готовили на диске из NaCl путем заливки раствора полимера в гексане. Содержание 1,4-цис звеньев и 3,4 звеньев рассчитывали по известным [18] формулам.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C полиизопренов записаны при комнатной температуре на спектрометре с дейтерированным хлороформом в качестве растворителя и тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта.

Результаты и их обсуждение

Проведена полимеризация изопрена под действием гадолиниевого катализатора состава $\text{GdCl}_3 \times n\text{i-PrOH} - \text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ($n = 1.86$). Как видно из рис. 2–3, повышение мольного соотношения Al/Gd приводит к увеличению выхода полиизопрена. Максимальные значения конверсии достигаются при использовании соотношения $\text{Al}/\text{Gd} = 20$.

Вид кинетических кривых полимеризации изопрена под действием гадолиниевого катализатора имеет выраженный s-образный характер, чего не наблюдается для кинетических кривых полимеризации изопрена под действием неодимовых систем. При этом начальные скорости полимеризации изопрена для гадолиниевых катализаторов меньше, чем для неодимовых. Так, из рис. 3 видно, что конверсия в 60% для «неодимового» полимера достигается за 7 мин, тогда как для «гадолиниевого» – за час.

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации изопрена под действием катализатора на основе сольвата РЗЭ, активированного $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ с концентрацией $C_k = 10$ ммоль/л. Условия: ● – катализатор $\text{GdCl}_3 \times n\text{i-PrOH} - \text{Al}(\text{i-Bu})_3$, мольное соотношение $\text{Al}/\text{Gd} = 20$, ▲ – катализатор $\text{GdCl}_3 \times n\text{i-PrOH} - \text{Al}(\text{i-Bu})_3$, мольное соотношение $\text{Al}/\text{Gd} = 12$, ◆ – катализатор $\text{NdCl}_3 \times n\text{i-PrOH} - \text{Al}(\text{i-Bu})_3$ -пиперилен, мольное соотношение $\text{Al}/\text{Nd} = 12$; температура полимеризации $T_n = 22^\circ\text{C}$, концентрация изопрена $C_m = 1.5$ моль/л.

Однако значения полидисперсности ниже 4 для классических неодимовых систем на основе сольвата $\text{NdCl}_3 \times n\text{i-PrOH}$ достигались только путем специальных приемов введения в систему пипери-

лена и гидродинамического воздействия в трубчатых турбулентных реакторах на стадии синтеза катализатора, что обеспечило возможность получения сольватных комплексов $\text{NdCl}_3 \times n\text{-PrOH}$ со значениями n в интервале 1.95–2.43 [17]. Использование гадолиниевого катализатора приводит к получению полимеров, характеризующихся более узким ММР (коэффициент полидисперсности = 2.16 при мольном соотношении $\text{Al/Gd} = 12$, концентрации катализатора $C_k = 10$ ммоль/л, конверсии $Y = 71\%$, времени полимеризации 90 минут, степени вхождения спирта $n = 1.86$) без использования гидродинамического воздействия и введения в систему диена другого вида.

Полученные полимеры охарактеризованы на стереорегулярность методами ИК-Фурье и ЯМР-спектроскопии. Содержание 1,4-звеньев определяли методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Наличие сигналов в области 23.29 говорит о присутствии в полимере 1,4-цис звеньев, отсутствие сигналов в областях 16.3 и 39.9 м.д. свидетельствует об отсутствии 1,4-транс звеньев в полимере [19]. В спектре ^1H сигналы, характерные для 3,4-звеньев в областях 4.68 и 4.76 м.д. не проявляются. Это связано с тем, что сигнал, характерный для 3,4 звеньев, характеризуется низкой интенсивностью и перекрывается сигналом 1,4-звеньев в области 5.12 м.д. По всей видимости, это свидетельствует о малом содержании 3,4-звеньев в полученном полимере.

Соответственно, информацию о наличии 3,4-звеньев получали из данных ИК-Фурье спектроскопии. Полосы поглощения в области 836 и 889 см^{-1} характеризуют наличие 1,4-цис и 3,4-звеньев соответственно. ИК спектр полиизопрена, полу-

ченного под действием гадолиниевого катализатора, представлен на *рис. 4а*. Полученный полимер содержит 99.05% 1,4-цис звеньев, 0.95% 3,4-звеньев. Полиизопрены, полученные под действием «неодимовых» катализаторов, характеризуются более высоким содержанием 3,4-цис звеньев (*рис. 4б*). «Неодимовый» полиизопрен содержит 97.6% 1,4-цис звеньев, 2.4% 3,4-звеньев.

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации изопрена под действием катализатора на основе сольвата РЗЭ, активированного $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ с концентрацией $C_k = 5$ ммоль/л. Условия: ● – катализатор $\text{GdCl}_3 \times n\text{-PrOH} \cdot \text{Al}(\text{i-Bu})_3$, молярное соотношение $\text{Al/Gd} = 20$, ▲ – катализатор $\text{GdCl}_3 \times n\text{-PrOH} \cdot \text{Al}(\text{i-Bu})_3$, молярное соотношение $\text{Al/Gd} = 12$, ◆ – катализатор $\text{NdCl}_3 \times n\text{-PrOH} \cdot \text{Al}(\text{i-Bu})_3$ -пиперидин, молярное соотношение $\text{Al/Nd} = 12$; температура полимеризации $T_{\text{II}} = 22^\circ\text{C}$, концентрация изопрена $C_m = 1.5$ моль/л.

Рис. 4. ИК-Фурье спектр полиизопрена полученного под действием гадолиниевого катализатора (а) и неодимового катализатора (б)

Выводы

Показано, что катализатор состава $GdCl_3 \times n \cdot i\text{-PrOH} - Al(i\text{-Bu})_3$ является высоко стереоспецифическим в полимеризации изопрена. Содержание 1,4-цис звеньев в полученных полиизопренах составляет не менее 99%. Полимеры, полученные под действием данной системы, характеризуются более узкими ММР, чем полимеры, полученные под действием неодимовых каталитических систем. Отмечено, что гадолиниевый катализатор проявляет меньшую активность, чем неодимовый при использовании сольватов, готовящихся по одинаковой технологии. Показано, что кинетические кривые полимеризации изопрена на гадолиниевом катализаторе имеют s-образный вид, при этом начальная скорость полимеризации изопрена под действием гадолиниевой системы меньше, чем под действием неодимовой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мингалеев В. З., Захаров В. П., Морозов Ю. В., Насыров И. Ш., Берлин А. А. Способ получения сольвата хлорида неодима с изопропиловым спиртом для неодимового катализатора полимеризации изопрена. Пат. РФ. 2526981, 2012.
2. Левковская Е. И. Стереорегулярная полимеризация изопрена под влиянием каталитических систем на основе соединений гадолиния: автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2016. 23 с.
3. Kaita S., Hou Z., Nishiura M., Doi Y., Kurazumi J., Horiuchi A. C., Wakatsuki Y. Ultimately Specific 1,4-cis Polymerization of 1,3-Butadiene with a Novel Gadolinium Catalyst // *Macromol. Rapid Commun.* 2003. Vol. 24. No. 2. Pp. 179–184.
4. Jia T., Xu S., Huang L., Gao W. Scandium and Gadolinium Complexes with Aryldiimine NCN Pincer Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalysis on Isoprene and 1,5-Hexadiene Polymerization // *Polyhedron*. 2018. Vol. 145. No. 1. Pp. 182–190.
5. Kobayashi E., Kaita S., Aoshima S., Furukawa J. Polymerizations of Butadiene, Isoprene, and 2,3-Dimethylbutadiene by $Gd(OCOCCH_3)_3 \cdot (i\text{-Bu})_3Al - Et_2AlCl$ and the Cis Polymerization Mechanism for Dienes // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998. Vol. 36. 13. Pp. 2283–2290.
6. Shen Z., Ouyang J., Wang F. Highly stereospecific polymerization of isoprene with homogeneous binary Ziegler-Natta catalysts based on NCN-pincer neodymium precursor // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1980. Vol. 18. No 12. Pp. 3345–3357.
7. Liu J., Fan X., Min X., Zhu X., Zhao N., Wang Z. Synthesis of high cis-1,4 polybutadiene with narrow molecular weight distribution via a neodymium based binary catalyst // *RSC Adv.* 2018. Vol. 8. No. 39. Pp. 21926–21932.
8. Dong W., Masuda T. Novel Neodymium (III) Isopropoxide-methylaluminoxane Catalyst for Isoprene Polymerization // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2002. Vol. 40. No. 11. Pp. 1838–1844.
9. Shokri A., Talebi S., Salami-Kalajahi M., Polymerization of 1,3butadiene using neodymium versatate: optimization of NdV3/ TEAL/EASC molar ratios via response surface methodology (RSM) // *Polym. Bull.* 2020. Vol. 77. No. 10. Pp. 5245–5260.
10. Deng M., Chia S., Luo Y. Rare-earth metal bis(alkyl) complexes bearing pyrrolidinyl-functionalized cyclopentadienyl, indenyl and fluorenyl ligands: synthesis, characterization and the ligand effect on isoprene polymerization // *New J. Chem.* 2015. Vol. 39. No. 10. Pp. 7575–7581.
11. Zhang S., Wu Na, Wu Y.-X. Highly Cis-1,4 Selective Polymerization of Conjugated Dienes Catalyzed by N-heterocyclic Carbene-ligated Neodymium Complexes. *Chinese J. Polym. Sci.* 2020. Vol. 38. No.12. Pp. 1305–1312.
12. Биешев Я. Х., Берг А. А., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. Исследование полимеризации изопрена на каталитических системах, содержащих соли лантаноидов // *Докл. АН СССР.* 1977. Т. 234. №5. С. 1125–1127.
13. Hu Y., Zhang C., Liu X., Gao K., Cao Y., Zhang C., Zhang X. Methylaluminoxane-Activated Neodymium Chloride Tributylphosphate Catalyst for Isoprene Polymerization // *Appl. Polym. Sci.* 2014. Vol. 131. No. 8. Pp. 1–7.
14. Zhang G., Wang S., Zhou S., Wei Y., Guo L., Zhu X., Zhang L., Gu X., Mu X. Synthesis and Reactivity of Rare-Earth-Metal Monoalkyl Complexes Supported by Bidentate Indolyl Ligands and Their High Performance in Isoprene 1,4-cis Polymerization // *Organometallics.* 2015. Vol. 34. No. 17. Pp. 4251–4261.
15. Стяжкин Д. В., Колесов С. В. Перспективы использования гадолиниевых каталитических систем в полимеризации 1,3-диенов // *Вестник Башкирского университета.* 2020. Т. 25. №4. С. 737–740.
16. Fischbach A., Perdih F., Herdtweck E., Anwender R. Structure-Reactivity Relationships in Rare-Earth Metal Carboxylate-Based Binary Ziegler-Type Catalysts // *Organometallics.* 2006. Vol. 25. No. 7. Pp. 1626–1642.
17. Жаворонков Д. А., Морозов Ю. В., Насыров И. Ш., Петрунина А. В., Фаизова В. Ю., Хайруллин И. И. Способ получения спиртового сольвата хлорида неодима. Пат. РФ. 2468995, 2012.
18. Zhiqian S., Xiangyu S., Shuxiu X., Jipo Y., Xianglan K. Coordination Copolymerization of Butadiene and Isoprene with Rare Earth Chloride-Alcohol-Aluminum Trialkyl Catalytic Systems // *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. Vol. 28. No. 5. Pp. 1585–1597.
19. Хачатуров А. С. Исследование строения эластомеров методом протонной и углеродной ЯМР-спектроскопии // *Журнал Всесоюзного Химического Общества им. Д. И. Менделеева.* 1981. Т. 26. №1. С. 288–296.

Поступила в редакцию 12.05 2021 г.

STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION OF ISOPRENE UNDER THE ACTION OF A GADOLINIUM CHLORIDE CATALYST

© D. V. Stiazhkin*, S. V. Kolesov, N. M. Shishlov, E. M. Zakharova

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 55 60.

**Email: styazhkin.dv@yandex.ru*

Currently, catalytic systems based on various lanthanide compounds are increasingly used for stereospecific polymerization of 1,3-dienes. Thus, the use of systems based on neodymium compounds makes it possible to obtain highly stereoregular and processable polymers. However, the requirements for polydienes and materials based on them are constantly growing, which makes it necessary to obtain polymers that are as close as possible in stereoregularity to natural rubber (i.e., containing 100% 1,4-cis units). Catalytic systems based on gadolinium compounds, such as halides and carboxylates, are promising catalysts in the development of this area. In this work, the authors studied a catalyst based on solvates obtained by industrial technology for the preparation of neodymium chloride solvates with the composition $\text{GdCl}_3 \times n\text{i-PrOH-Al}(\text{i-Bu})_3$ for isoprene polymerization. The effect of the organoaluminum compound/rare earth element ratio on the catalytic activity, polymer yield, molecular weight characteristics, and stereoregularity of polyisoprene was studied. It was shown that the catalyst of the composition $\text{GdCl}_3 \times n\text{i-PrOH-Al}(\text{i-Bu})_3$ is highly stereospecific in isoprene polymerization. The content of 1,4-cis units in the obtained polyisoprenes is not less than 99%. The polymers obtained by the action of this system are characterized by narrower molecular mass distributions than the polymers obtained by the action of neodymium catalytic systems. It is noted that the gadolinium catalyst exhibits less activity than the neodymium catalyst when using solvates prepared with the use of the same technology. It is shown that the kinetic curves of isoprene polymerization on a gadolinium catalyst have a s-shaped form, while the initial rate of isoprene polymerization under the action of a gadolinium system is lower than under the action of a neodymium system.

Keywords: polydienes, Ziegler-Natta catalysts, stereospecific polymerization, stereoregularity, molecular weight distribution.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Mingaleev V. Z., Zakharov V. P., Morozov Yu. V., Nasyrov I. Sh., Berlin A. A. Sposob polucheniya sol'vata khlorida neodima s izopropilovym spirtom dlya neodimovogo katalizatora polimerizatsii izoprena. Pat. RF. 2526981, 2012.
2. Levkovskaya E. I. Stereoregulyarnaya polimerizatsiya izoprena pod vliyaniem kataliticheskikh sistem na osnove soedinenii gadoliniya: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk. SP., 2016.
3. Kaita S., Hou Z., Nishiura M., Doi Y., Kurazumi J., Horiuchi A. C., Wakatsuki Y. Macromol. Rapid Commun. 2003. Vol. 24. No. 2. Pp. 179–184.
4. Jia T., Xu S., Huang L., Gao W. Polyhedron. 2018. Vol. 145. No. 1. Pp. 182–190.
5. Kobayashi E., Kaita S., Aoshima S., Furukawa J. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1998. Vol. 36. 13. Pp. 2283–2290.
6. Shen Z., Ouyang J., Wang F. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1980. Vol. 18. No 12. Pp. 3345–3357.
7. Liu J., Fan X., Min X., Zhu X., Zhao N., Wang Z. RSC Adv. 2018. Vol. 8. No. 39. Pp. 21926–21932.
8. Dong W., Masuda T. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2002. Vol. 40. No. 11. Pp. 1838–1844.
9. Shokri A., Talebi S. Polym. Bull. 2020. Vol. 77. No. 10. Pp. 5245–5260.
10. Deng M., Chia S., Luo Y. New J. Chem. 2015. Vol. 39. No. 10. Pp. 7575–7581.
11. Zhang S., Wu Na, Wu Y.-X. Chinese J. Polym. Sci.. 2020. Vol. 38. No.12. Pp. 1305–1312.
12. Bieshev Ya. Kh., Berg A. A., Monakov Yu. B., Rafikov S. R. Dokl. An SSSR. 1977. Vol. 234. No. 5. Pp. 1125–1127.
13. Hu Y., Zhang C., Liu X., Gao K., Cao Y., Zhang C., Zhang X. Appl. Polym. Sci. 2014. Vol. 131. No. 8. Pp. 1–7.
14. Zhang G., Wang S., Zhou S., Wei Y., Guo L., Zhu X., Zhang L., Gu X., Mu X. Organometallics. 2015. Vol. 34. No. 17. Pp. 4251–4261.
15. Styazhkin D. V., Kolesov S. V. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2020. Vol. 25. No. 4. Pp. 737–740.
16. Fischbach A., Perdih F., Herdtweck E., Anwender R. Organometallics. 2006. Vol. 25. No. 7. Pp. 1626–1642.
17. Zhavoronkov D. A., Morozov Yu. V., Nasyrov I. Sh., Petrunina A. V., Faizova V. Yu., Khairullin I. I. Sposob polucheniya spirtovogo sol'vata khlorida neodima. Pat. RF. 2468995, 2012.
18. Zhiqian S., Xiangyu S., Shuxiu X., Jipo Y., Xianglan K. J. Appl. Polym. Sci. 1983. Vol. 28. No. 5. Pp. 1585–1597.
19. Khachaturov A. S. Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obshchestva im. D. I. Mendeleeva. 1981. Vol. 26. No. 1. Pp. 288–296.

Received 12.05.2021.