

Влияние «мицеллообразующих ПАВ» на кинетику и механизм химических реакций

Мицеллообразующие ПАВ влияют на кинетику и механизм реакций образования низко- и высокомолекулярных веществ. В первом случае речь идет, главным образом, о мицеллярном катализе при гидролизе и сольволизе сложных эфиров, ацеталей, фосфатов, оснований Шиффа и других при ионных и радикальных реакциях [2, 6, 7].

Одной из наиболее распространенных реакций, протекающих в водных растворах мицеллообразующих ПАВ, является эмульсионная полимеризация (ЭП). При этом в реакционной системе, кроме мономера и инициатора, всегда присутствуют вода в качестве дисперсионной среды и эмульгатор. ЭП протекает в гетерогенной системе с высокоразвитой межфазной поверхностью, образующейся в результате эмульгирования мономеров в водных растворах ПАВ [8].

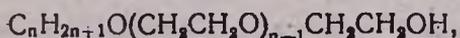
В одной из моделей ЭП, предложенной Смитом и Эвартом [9], предполагается, что первичные радикалы образуются в воде и захватываются мицеллами и латексными частицами. В этой теории эмульгатор рассматривается как вещество, обеспечивающее устойчивость всей коллоидной системы.

Согласно Медведеву [10, 11], адсорбционные слои эмульгатора (ЭМ) играют определяющую роль в кинетике ЭП, в частности, для распада инициатора. По гипотезе, выдвинутой Мелконяном [12], первичные радикалы генерируются, в основном, в гидратированных зонах слоя мицелл с низкой энергией активации. Однако предположения Медведева и Мелконяна экспериментами не доказаны.

Кинетика распада персульфата калия в водных растворах ПАВ

А. Влияние неионогенных ПАВ

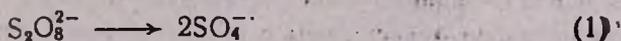
Нами изучено влияние двух типов неионогенных ПАВ: мицеллообразующих (НПАВ)—поливинилового спирта (ПВС) и полиоксиэтилен (ПОЭ), а также мицеллообразующих (МПАВ)—



где $n = 20$ и 55 (условные названия ОС-20 и ОС-55).

Кинетика распада персульфата калия (P) в водных растворах ПВС

Из рис. 1 следует, что при $T \geq 45^\circ$ в присутствии ПВС значительно увеличивается скорость распада P [13]. $k_{эфф}$ зависит от содержания ацетатных групп в исходном ПВС. Предложен радикально-цепной механизм распада P в присутствии ПВС. Реакция инициируется актом



Для выяснения роли спиртовых групп в ПВС на механизм распада P нами изучалось влияние низкомолекулярных спиртов.

При применении 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксида ($RNO\cdot$) методом ингибирования установлено [14], что скорость иницирования радикально-цепного окисления всех спиртов персульфатом выражается уравнением

$$W_{ин} = k_{ин} [P] \quad (2)$$

где

$$k_{ин} = (6,1 \pm 0,5) \cdot 10^{15} \exp \left(\frac{-29000 \pm 1000}{RT} \right) \text{ мин}^{-1} \quad (3)$$

Значение $k_{ин}$ совпадает со значением $k_{расп} P$, учитывая, что $k_{ин} = 2k_{расп}$.

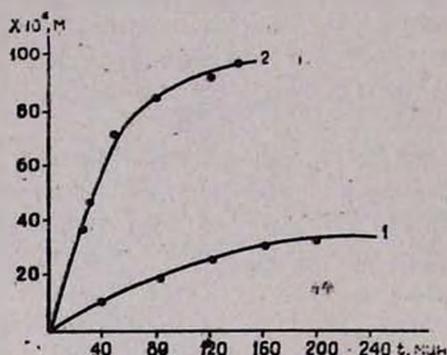


Рис. 1. Влияние ПВС на распад персульфата при 60°C.
1 — $[P]_0 = 0,02 \text{ М}$, $[ПВС]_0 = 0$; 2 — $[P]_0 = [ПВС]_0 = 0,02 \text{ М}$.

Сходство кинетики и механизма распада P в присутствии низко- и высокомолекулярных спиртов указывает на то, что на поверхности глобул ПВС не происходит дополнительного распада. В работе [15] методом электронной микроскопии установлено, что ПВС в водных растворах образует глобулы диаметром до 1000 Å, но не образует мицелл.

Кинетика распада P в водных растворах ПОЭ

В отличие от ПВС ПОЭ в водных растворах имеет спиралеобразный вид [16].

Кинетика распада P в водных растворах ПОЭ сложная. В области концентрации $[P]_0 = (0,8 + 2) \cdot 10^{-3} \text{ М}$ и $[ПОЭ]_0 = (0,25 + 3) \cdot 10^{-3} \text{ М}$

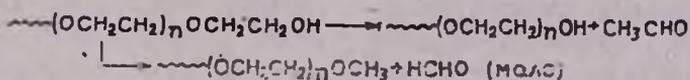
$$-\frac{d[P]}{dt} = k_{эфф} [P]^{1/2} [ПОЭ] \quad (4)$$

а при $[ПОЭ]_0 > 10^{-3} \text{ М}$

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_{эфф}^1 [P]^{1/2} [ПОЭ]^n \quad (5)$$

где $n < 1$. При $T > 50^\circ$ скорость распада P в присутствии ПОЭ значительно больше, чем в его отсутствие. Замедляющее действие кислорода указывает на радикально-цепной характер данной реакции. В пользу этого предположения говорит и то, что $RNO\cdot$ ингибирует реакцию.

Вискозиметрическое изучение водных растворов ПОЭ при 60° показало значительное уменьшение вязкости раствора в течение 5 ч в результате деполимеризации, протекающей с большей скоростью в присутствии Р. Полученные данные согласуются с меньшей термостабильностью полиэфиров по сравнению с полиолефинами сходного строения [17] и с большей подвижностью водородных атомов в α-положении в эфирной группе, чем в β-положении [18]. Изучение термодеструкции полиметиленовых эфиров при 100—180° показало [17], что радикально-цепная деструкция полиэфиров инициируется разрывом С-С связей, находящихся в β-положении к эфирной связи, разрывающейся с образованием альдегидов, что объясняется развитием цепного процесса. В действительности, в нагретых водных растворах полярографически и хроматографически нами установлено образование ацетальдегида и в сравнительно малых количествах НСНО:



Сходство кинетических закономерностей распада Р в водных растворах в присутствии альдегидов [19] и ПОЭ говорит о том, что цепной распад Р вызван альдегидом, образующимся по реакции (6), а не макромолекулярными характеристиками ПОЭ.

Кинетика распада Р в водных растворах ОС-20 и ОС-55

Эти ПАВ—неионогенные эмульгаторы, отличающиеся от ПОЭ образованием мицелл в водных растворах.

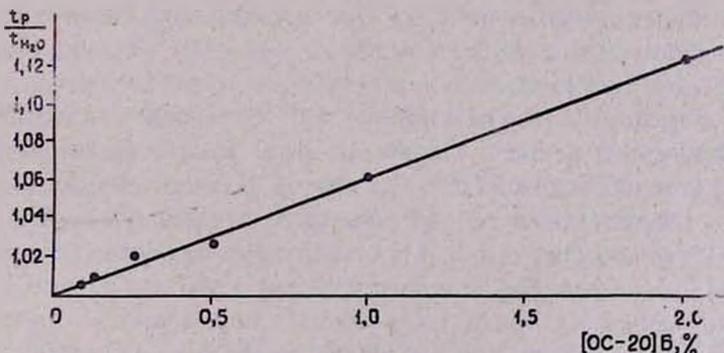


Рис. 2. Зависимость отношения времени истечения водных растворов ОС-20 и воды от [ОС-20]₀ при 60°C.

Согласно работе [20], скорость распада Р значительно больше в присутствии ОС. Оказалось, что и ОС деполимеризуется в водных растворах при T ≥ 50°. Вязкость (η) раствора прямо пропорциональна [ОС]. Из рис. 2 следует, что

$$-\frac{d[\text{ОС}]}{dt} = k[\text{ОС}]. \quad (7)$$

Интересно отметить, что при $[OC]_0 \rightarrow 0$ $\gamma_{\text{раст}} = \gamma_{H_2O}$. Это указывает на то, что при деполимеризации ОС нет мицеллярного катализа.

Ввиду того, что йодометрическое определение непрореагировавшего P в присутствии ОС мало надежно [21], суммарная скорость реакции определялась калориметрически (применялся дифф. калориметр типа Кальве). Оказалось, что реакция первого порядка по P и дробного по ОС.

Изучением механизма акта инициирования цепи в присутствии стирола было установлено, что и в этом случае $W_{\text{ин}}$ выражается уравнением (2) [22], т. е. даже при $[OC]_0 > \text{ККМ}$ стирол не влияет на скорость и механизм распада P .

Б. Влияние ионогенных ПАВ

В литературе имеется очень мало работ относительно влияния катионоактивных ПАВ на скорость распада персульфата. Крематти [23] изучена кинетика распада P в водных растворах $n\text{-BuN}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, $n\text{-BuN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, n -октил $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ и n -октил $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Им установлено, что когда взятое соединение---МПАВ, то при концентрациях $> \text{ККМ}$ наблюдается быстрый распад P . Однако в присутствии кислорода, особенно аллилацетата, скорость распада P равна скорости его распада в отсутствие мицелл. Автор заключает, что нет непосредственной реакции между P и ПАВ. Последнее просто индуцирует цепной распад P .

Влияние мицелл анионоактивных ПАВ на распад P более детально изучено Юрженко [24—27]. Им показано, что соли низших карбоновых кислот обладают только электролитными свойствами и не оказывают существенного влияния на кинетику распада перекисей. Однако в присутствии мицелл наблюдается некоторое снижение энергии активации гомолиза перекисей, в частности P .

В [28—30] предполагается протекание непосредственной реакции между P и мылом. Авторами работы [31] установлено, что наличие в реакционной смеси лаурата натрия, стирола и латекса полистирола не оказывает влияния на скорость распада P . Домицеллярные и послемицеллярные концентрации лаурата калия примерно в 1,5—2 раза увеличивают скорость распада P , что, по мнению авторов [32], связано с индуцированным распадом P , а не с мицеллярным катализом.

С целью внесения некоторой ясности в этот вопрос нами определялась константа инициирования полимеризации стирола, хлоропрена, метилметакрилата, винилацетата и акриламида в водных растворах пентадецилсульфоната и додецилсульфоната натрия. Инициатором служил 5-кратно перекристаллизованный P , ингибитором— RNO . Скорость полимеризации определялась dilatометрически.

Взятые мономеры отличаются друг от друга полярностью и растворимостью в воде. В результате солюбилизации мономера в мицеллах структура последних изменяется. Если P распадается на поверхности или в слоях мицелл, то константа скорости распада P должна зависеть

от природы Эм и мономера. Кинетические параметры, полученные в присутствии пентадецилсульфоната натрия, приведены в табл. 1.

Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (2). Из данных табл. 2 следует, что природа Эм тоже не влияет на $k_{ин}$.

Таблица 1

Мономер	$E_{ин},$ кДж/моль	$10^{-5} \cdot k^0,$ мин ⁻¹
Стирол	128	2,1
Хлоропрен	122	4,2
Метилметакрилат	117	1,1
Винилацетат	117	3,8
Акриламид	117	2,8
—	121	6

Таблица 2

Эмульгатор	$E_{ин},$ кДж/моль	$10^{-5} \cdot k^0,$ мин ⁻¹
$C_{15}H_{31}SO_3Na$	128	3,7
$C_{13}H_{25}SO_4Na$	128	3,5
OC-20	128	3,4
в отсутствие эмульгатора	121	3,4

Кинетика окисления аминов персульфатом калия в присутствии ПАВ

Кинетика окисления аминспиртов Р в присутствии мицелл додецилсульфоната натрия

При комнатной температуре системы Р+триэтанолламин (ТЭА), этилдиэтанолламин (ЭДЭА), диэтилэтанолламин (ДЭЭА) и триэтиламин (ТЭ) являются источниками свободных радикалов [33—36]. Исходя из того, что вышеуказанные системы являются инициаторами ЭП стирола [17], считалось необходимым изучить влияние пентадецилсульфоната натрия на кинетику реакций, протекающих между Р и аминспиртами.

Результаты по влиянию Эм на суммарную скорость расходования Р изложены в работах [38—41]. Установлено, что в присутствии мицелл суммарная скорость почти в 2 раза больше из-за небольшого уменьшения эффективной энергии активации. Кроме того, Эм влияет также на закон скорости суммарной реакции. Ввиду того, что вышеуказанные реакции радикально-цепные, возникла необходимость изучения влияния ПАВ, в первую очередь, на скорость иницирования цепи.

Варьируя начальные концентрации Р и всех четырех аминов, а также Эм, методом ингибирования установлено [42], что

$$W_{ин} = k_{ин} [P]_0 \cdot [A]_0 \quad (8)$$

Установлено, что значение $k_{ин}$ не зависит от наличия Эм.

Кинетика окисления ароматических аминов в присутствии мицелл эмульгаторов

Нами изучена кинетика окисления дифениламина, анилина, метил- и диметиланилинов Р в водно-органических гомогенных средах [43—47]. Установлено, что эти реакции радикальные, но нецепные; только окис-

ление диметиланилина P протекает с очень короткими цепями. Окисление этих аминов протекает последовательно с образованием мало растворимых в воде продуктов. Естественно, что более вероятное место «встречи» P с ароматическими аминами—это слой мицелл, если они имеются в системе.

На основании вышеизложенного можно полагать, что эти реакции удобны для исследования влияния ПАВ на кинетику их протекания, т. к., с одной стороны, из-за ограниченной растворимости этих аминов они с большой вероятностью локализируются в слоях мицелл, с другой, скорость убыли концентрации P должна уменьшаться из-за удаления из реакционной зоны способных к дальнейшему окислению первичных продуктов окисления и солюбилизации в гидрофобной части мицелл. Таким

продуктом является азобензол (из анилина), $\text{RN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NR}$ при окислении дифениламина, метил- и диметиланилинов.

Как и следовало ожидать, скорости убыли P и накопления конечных продуктов окисления дифениламина уменьшаются в мицеллярных растворах пентадецилсульфоната натрия и ОС-20 [48]. Изменяется также стехиометрический коэффициент реакции. Применением предложенного в работе [49] спектрофотометрического метода определения места локализации органических веществ в водно-мицеллярных растворах нами показано, что тетрафенилгидразин локализуется в гидрофобной зоне, а окислитель— P , остается в водной фазе. Определена также степень локализации дифениламина в мицеллах пентадецилсульфоната натрия методом УФ спектроскопии [50] и на основании кинетических данных [51] по влиянию ПАВ на скорость окисления исходного дифениламина.

Кинетика распада персульфата в присутствии азотсодержащих ПАВ

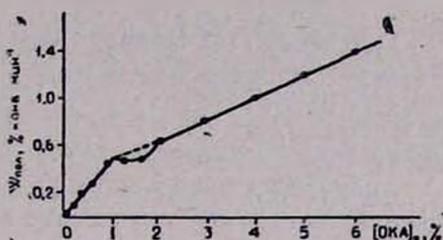
Из вышеизложенного следует, что P и дифениламин (ДФА) локализованы в разных зонах. Поэтому, полагая, что «встреча» P с ДФА произойдет в слоях мицелл, в первую очередь изучалось влияние ДФА на кинетику полимеризации стирола, инициированной P [52]. Оказалось, что ДФА практически не влияет на скорость распада P , а просто замедляет полимеризацию.

Таким образом, присутствие амина в мицеллах существенно не влияет на кинетику и механизм распада P . Исходя из этого изучалось кинетическое поведение ПАВ, содержащего оксамин.

Из рис. 3 следует, что механизм полимеризации стирола зависит от концентрации оксамина. Если эффективная энергия активации ЭП стирола, инициированной P , примерно $75,4 \text{ кДж/моль}$, то в присутствии оксамина равна 46 кДж/моль . Следует отметить, что скорость инициирования тоже зависит от $[\text{оксамин}]_0$. Однако во всем концентрационном интервале $E_{\text{ин}}$ оказалась постоянной и равной 88 кДж/моль (в отсутствие оксамина $E_{\text{ин}} = 121 \text{ кДж/моль}$, в присутствии третичных низкомолекулярных аминоспиртов— 67 кДж/моль). Протекание непосредственной

реакции оксамина с P подтверждено методом хемилюминесцентного анализа [53]. Изучение зависимости вязкости (η) и плотности (ρ) водных растворов оксамина от его концентрации показало, что при одной и той же концентрации оксамина (C) имеется перелом на кривых $\eta-C$

Рис. 3. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации стирола от $[ОКА]_0$ при $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $T = 40^\circ\text{C}$ и отношении объемов мономера и воды 1:3.



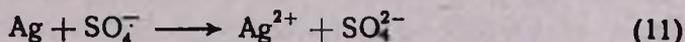
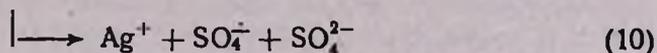
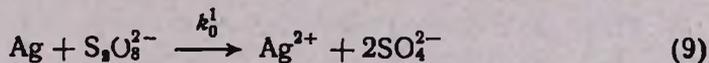
и $\rho-C$. Полученные данные указывают на зависимость скорости распада P от структуры мицелл оксамина. При замене P динитрилом азоизомасляной кислоты общая кинетическая картина не изменялась, что свидетельствует в пользу радикальной реакции, протекающей с повышенной скоростью на поверхности мицелл. Этим можно объяснить существенное влияние рН и ионной силы раствора на суммарную скорость процесса.

Кинетика распада персульфата на поверхности металлов

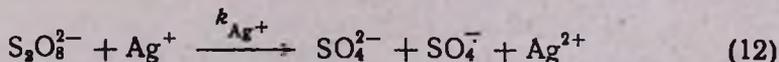
Из обсуждения вышеприведенных данных возникает вопрос, исключается ли вообще гетерогенный распад персульфата калия?

Установлено [54], что Ag , Cu и Fe вызывают самоускоряющийся распад P . Скорость пропорциональна величине поверхности металла.

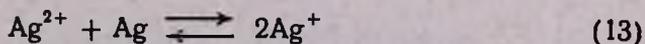
При взаимодействии P с серебром возможны следующие гетерогенные реакции:



С учетом скорости выделения кислорода в отсутствие и в присутствии Ag , а также KCl (с целью связать Ag^+ и затормозить реакцию)



показано, что более вероятен акт (9). Это позволяет объяснить причину самоускорения при предположении, что протекает еще следующая гетерогенная реакция:



Из сказанного следует, что

$$W = 2k_{Ag^+} [P_0 - x] \left[x + \frac{k_1 [Ag]}{2k_{Ag^+}} \right] \quad (14)$$

где $x = 1/2[Ag^+] = [P_0 - P]$.

Уравнение (14) по виду совпадает с кинетическим уравнением автокатализа. Из непосредственного определения k_{Ag^+} в [55] получено $k_{Ag^+} = 0,16 \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а из уравнения (14) — $0,17 \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, что можно считать удовлетворительным совпадением.

Аналогично объясняется распад P на поверхности меди, доказывающий, что его восстановление при внесении ионов Cu^{2+} в реакционную смесь с самого начала процесса протекает с большой скоростью и без индукционного периода, т. е. без самоускорения.

Таким образом, при наличии подходящих поверхностей P подвергается гетерогенному разложению.

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԲԱՑԱԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՋՐԱՅԻՆ
 ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐԻ
 ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ
 ԿԻՆԵՏԻԿԱՏԻ ՎՐԱ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԱՆ

Գրականության մեջ ՄԱՆ-երի ջրային լուծույթներում պերսուլֆատի քայքայման մեխանիզմի վերաբերյալ երկու հակադիր կարծիքներ գոյություն ունեն։ Մի շարք հեղինակներ կարծում են, որ պերսուլֆատը հիմնականում քայքայվում է ՄԱՆ-երի ստեղծած միցելների մակերեսին կամ նրանց շերտերում։ Ըստ այլ հեղինակների պերսուլֆատը քայքայվում է ջրային ֆազում։

Տվյալ հոդվածում գրականական և սեփական տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ իոնոզեն և ոչիոնոզեն միցելները չեն ազդում պերսուլֆատի քայքայման արագության վրա։ Միաժամանակ ցույց է տրված, որ որոշ ՄԱՆ-երի ներկայությամբ պերսուլֆատի քայքայման արագության մեծացումը հետևանք չէ պերսուլֆատ իոնի և ՄԱՆ-ի միջև տեղի ունեցող երկմոլեկուլային ռեակցիայի։ Այդ ռեակցիաները ռադիկալային-շղթայական են, ըստ որում շղթաները հարուցվում են պերսուլֆատ իոնի մոնոմոլեկուլային մեխանիզմով համոլիզի հետևանքով։ Ցույց է տրված նաև, որ որոշ մետաղների մակերեսին պերսուլֆատը քայքայվում է մեծ արագությամբ։

THE KINETICS OF PERSULPHATE DECOMPOSITION
 IN AQUEOUS SOLUTIONS OF DETERGENTS IN THE
 PRESENCE AND ABSENCE OF AMINES

N. M. BEYLERIAN

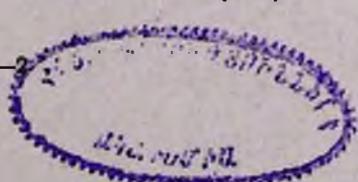
The analysis of literature data shows two contradictory points of view about the mechanism of persulphate decomposition in aqueous

solutions of detergents. According to some authors the persulphate is mainly decomposed on the micelle surface or in the micelle layers, while others suppose that micelles have no influence on the kinetics of persulphate homolysis.

In this paper it has been shown that nonionogen and ionogen micelles have no effect on the above mentioned process. In the presence of certain surface active substances possibly the decomposition of the persulphate occurs by a radical-chain mechanism which is initiated by a monomolecular decay of the persulphate ion. It has been shown also that a rapid persulphate decomposition takes place on the metal surface.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. H. Cordes, R. B. Dunlap, *Accounts Chem. Res.*, 2, 329 (1969).
2. E. Фендлер, Дж. Фендлер, *Методы и достижения в физико-органической химии*, пер. с англ., изд. «Мир», М., 1973, стр. 222.
3. И. В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцимирский, *Усп. хим.*, 42, 1729 (1973).
4. H. Morawetz, *Advances Cat.*, 20, 341 (1969).
5. K. Martinek, A. K. Yatsimirsky, A. P. Ostrov, Y. V. Berezin, *Tetrah.*, 29, 963 (1973).
6. И. В. Березин, К. Мартинек, *Основы физической химии ферментативного катализа*, Изд. «Высшая школа», М., 1977.
7. В. Дженкс, *Катализ в химии и энзимологии*, пер. с англ. Изд. «Мир», М., 1972.
8. F. В. Кучер, В. И. Карбан, *Химические реакции в эмульсиях*, Изд. «Наукова думка», Киев, 1973, стр. 27.
9. R. W. Ewart, W. V. Smith, *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948).
10. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 5. Сборник статей.
11. S. S. Medvedev, *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Budapest, 1971, p. 45.
12. Л. Г. Мелконян, *Уч. зап. ЕГУ*, № 1, III (1970).
13. Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкян, Л. А. Варданян, *Арм. хим. ж.*, 20, 338 (1967).
14. Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян, *Арм. хим. ж.*, 23, 579 (1970).
15. Е. С. Оболюпова, Л. Э. Рожовина, Н. А. Дмитриева, Е. М. Белавцева, Т. Л. Сломинская, *Колл. ж.*, 36, 284 (1974).
16. M. Roch, *Koll. Zelt.*, 147, 80 (1956).
17. А. Б. Блюменфельд, Б. М. Ковьярская, *ВМС, А-12*, 633 (1970).
18. A. Rieche, *Angew. Chemie*, 70, 251 (1958).
19. А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, *Арм. хим. ж.*, 28, 877 (1975).
20. А. Л. Самвелян, Г. П. Пирумян, Л. Г. Мелконян, *Уч. зап. ЕГУ*, № 21, 151 (1975).
21. S. Stiggin, A. Starke, Ir. Garis, C. Stahl, *Anal. Chem.*, 30, 115 (1958).
22. Дж. Д. Григорян, Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, *ВМС, 20Б*, 888 (1978).
23. E. P. Smetay, *Макр. Chem.*, 143, 125 (1971).
24. А. И. Юрженко, Г. И. Громова, *ЖОХ*, 16, 1505 (1946).
25. А. И. Юрженко, О. Л. Бражникова, Н. М. Лихолет, *Укр. хим. ж.*, 21, 586 (1955).
26. А. И. Юрженко, О. Л. Бражникова, *ЖОХ*, 28, 1311 (1956).
27. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, *Изв. вузов (хим. и хим. техн.)*, № 4, 13 (1951).
28. F. Vouey, I. Kolthoff, *J. Polym. Sci.*, 5, 487, 569 (1950).
29. I. Kolthoff, I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5118 (1951).
30. I. Kolthoff, O'Connor, I. J. Hansen, *J. Polym. Sci.*, 15, 459 (1955).
31. M. R. Graelo, B. J. Williams, *J. Polym. Sci.*, Pt-1, 2733 (1977).
32. М. С. Рябова, С. Н. Сатун, Ю. И. Смирнов, *ЖПХ*, 50, 1719 (1977).



33. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Т. Т. Гукагян, ДАН Арм.ССР, 45, 267 (1967).
34. О. А. Чалтыкян, Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм.ССР, 50, 149 (1970).
35. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 649 (1972).
36. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 644 (1972).
37. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян, ВМС, 16-Б, 540 (1974).
38. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм.ССР, 49, № 1, 149 (1970).
39. О. А. Чалтыкян, Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 50, 149 (1970).
40. Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 25, 370 (1971).
41. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 463 (1972).
42. Дж. Д. Григорян, Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, ВМС, 20-Б, 888 (1978).
43. М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 22, 293 (1969).
44. М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм.ССР, 48, 49 (1969).
45. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 69 (1970).
46. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Д. Г. Сукиасян, Арм. хим. ж., 23, 978 (1970).
47. О. А. Чалтыкян, М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, Л. Г. Казарян, Арм. хим. ж., 24, 18 (1971).
48. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, А. П. Аштян, Арм. хим. ж., 31, 291 (1978).
49. S. Riegelman, N. A. Allawale, M. K. Hrenoff, L. A. Strall, J. Coll. Sci., 13, 526 (1975).
50. А. К. Яцимирский, А. П. Осипов, К. Мартинек, И. В. Березин, Колл. ж., 37, 526 (1975).
51. И. В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцимирский, Усп. хим., 42, 1729 (1973).
52. Н. М. Бейлерян, Г. А. Акопян, Арм. хим. ж., 29, 904 (1976).
53. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Налбандян, Г. Д. Акопян, Арм. хим. ж., 30, 817 (1977).
54. Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян, Кин. и кат., 16, 37 (1975).
55. Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян, Арм. ж., 24, 759 (1971).