

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал
Армении

УДК 531.1 + 547.554 + 661.185 + 661.312

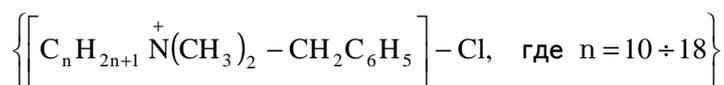
ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛ КАТИОННЫХ ПАВ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ
ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ ДИФЕНИЛАМИНА
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 VII 2001

В водно-этанольных и водно-диоксановых растворах одинаковой диэлектрической проницаемости изучено влияние мицелл катионных ПАВ – катамина



и додецилтриметиламмоний хлорида – на кинетику окисления персульфатом калия дифениламина. С увеличением концентрации додецилтриметиламмоний хлорида в водно-этанольных растворах скорость образования окрашенного продукта реакции – дифенилбензидинвиолета проходит через максимум, а в водно-диоксановых растворах – до его концентрации, равной $5,6 \cdot 10^{-3}$ М, скорость процесса растет. Оценена эффективная энергия активации процесса в присутствии мицелл додецилтриметиламмоний хлорида, равная $34,4$ кДж/моль, которая на $\sim 4,5$ кДж/моль меньше, чем в отсутствие мицелл. На основании литературных, а также собственных данных о механизме окисления персульфатом дифениламина обсуждается двойственная роль ионов H^+ в процессе окислительной полимеризации ароматических аминов как стабилизаторов катион-радикалов и катализаторов бензидиновой перегруппировки соответствующих промежуточных продуктов

Рис. 3, библ. ссылок 24.

Ранее [1] нами было изучено окисление персульфатом калия (Р) дифениламина (А) в гомогенных водно-органических растворах с одинаковой диэлектрической проницаемостью состава 50% водно-этанольных, 45% водно-ацетоновых и 33% водно-диоксановых растворов. Установлено, что

независимо от природы органического соразтворителя реакция А+Р радикальная, нецепная и протекает постадийно. Окисление ароматических аминов в кислых средах под действием пероксидазы и H₂O₂ [2], электрического тока [3], а также пероксидов начинается с образования катион-радикала амина, который устойчив только в присутствии кислот [4]. В отсутствие кислот он депротонируется с образованием соответствующего радикала. Первым продуктом окисления дифениламина (при [Р]=[А]=5·10⁻³М и рН~7) является продукт рекомбинации дифенилазотных радикалов желтовато-зеленый тетрафенилгидразин (ТФГ), который под действием кислот, подвергаясь бензидиновой перегруппировке, превращается в дифенилбензидин. Последний с большей скоростью, чем исходный А, окисляется второй молекулой Р с образованием темно-фиолетового дифенилбензидинвиолета (В). Скорость реакции в водно-этанольных

$$W = k_{эф} (P - x) \left(A - \frac{x}{2} \right)$$

растворах, определенная йодометрически и колориметрически, описывается одним и тем же уравнением:

Учитывая различную полярность реагентов, можно было ожидать, что реакция между Р и дифениламином (ароматическими аминами вообще) может служить моделью для изучения мицеллярных эффектов [5]. Действительно, оказалось, что в водно-этанольных мицеллярных растворах анионного (Е -30, C₁₅H₃₁SO₃Na) [6] и ряда неионогенных [ОС -20, C₁₆H₃₃O(CH₂CH₂O)₂₀H; Ц -30, C₁₇H₃₅O(CH₂CH₂O)₃₀H [7], ОП -10, C_nH_{2n+1}-C₆H₄O(CH₂CH₂O)_mH, n=8-10, m=10-12 и стерокс-920, C₁₇H₃₅COO(CH₂CH₂O)₂₀H] ПАВ скорости расхода Р, а также накопления окрашенного продукта В уменьшаются. Установлено, что при достаточной концентрации ОС-20 и Ц-30 реакция останавливается на промежуточной для безмицеллярных систем стадии – стадии образования ТФГ. При этом уменьшается количество Р, расходующегося на окисление 1 моля А, а на кинетических кривых оптической плотности (D÷t) появляются индукционные периоды. (Влияние мицелл двух последних неионогенных ПАВ изучено в сравнительно узком интервале концентраций. Возможно, именно поэтому в присутствии их мицелл остановка реакции на первой стадии процесса не наблюдается).

По изменению положения максимума УФ спектров солюбилизатов, в зависимости от полярности микроокружения функциональных групп [8], установлено [9], что А локализуется в полярной, а синтезированный нами ТФГ – в недоступной для Р неполярной части мицелл. Такое пространственное разделение Р и ТФГ замедляет реакцию, предотвращая дальнейшее окисление ТФГ. В результате в присутствии мицелл происходит также изменение стехиометрии, а следовательно, и кинетического закона реакции:

$$W_{миц} = k_{эф} (P - x)(A - x).$$

В данном сообщении изложены результаты по влиянию мицелл катионных ПАВ катамина ($[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2 - CH_2C_6H_5]Cl$, где $n = 10 \div 18$) и додецилтриметиламмоний хлорида (КПАВ) на кинетику окисления персульфатом дифениламина в водно-этанольных и водно-диоксановых растворах с одинаковой диэлектрической проницаемостью при $298 \pm 0,05$ К.

Из простых электростатических представлений можно было ожидать, что на реакцию, протекающую с участием аниона $S_2O_8^{2-}$, катионные ПАВ окажут ускоряющее влияние. Интересно было установить влияние катионного ПАВ на селективность реакции по отношению к ее продуктам – промежуточному (ТФГ) или конечному (В).

Методика кинетических измерений и очистка веществ описаны в [1,6].

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис.1 представлены кинетические кривые расхода Р в реакционной смеси А+Р ($[A]=[P]=5 \cdot 10^{-3}M$) в отсутствие и в присутствии различных концентраций катамина. Как видно, при $[катамин]=2,5\%$ начальная скорость расхода Р по сравнению с безмицеллярной системой увеличивается примерно в 2,5 раза. Из приведенных данных можно оценить верхнюю границу значения ККМ катамина в водно-этанольных растворах: $ККМ \leq 1,25\%$. На рис.2 представлены кинетические кривые накопления окрашенного продукта реакции ($\lambda=415$ нм) при различных концентрациях КПАВ ($[A]=[P]=5 \cdot 10^{-3}M$). Из рис. 2а видно, что при $[КПАВ] \leq 9,1 \cdot 10^{-3}M$ с увеличением концентрации ПАВ скорость реакции растет, а при $[КПАВ] \geq 1,1 \cdot 10^{-2}M$ с повышением концентрации КПАВ скорость реакции уменьшается (рис,2б), т.е. зависимость скорости реакции от концентрации КПАВ изображается кривой, проходящей через максимум.

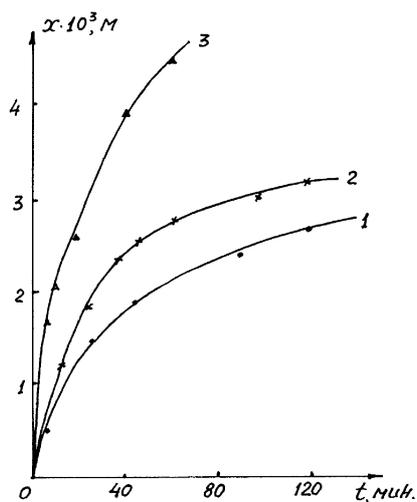


Рис.1. Влияние добавок катамина на скорость расхода Р в водно-этанольных растворах дифениламина ($[A]=[P]=5 \cdot 10^{-3} M$, $[катамин]$: 1 – 0; 2 – 1,25; 3 – 2,5 %.)

В литературе описаны реакции между анионом и нейтральной молекулой, катализируемые катионными мицеллами. Для них также были получены максимумы скорости при некоторой концентрации ПАВ [5]. Авторы считают, что эти максимумы соответствуют полному связыванию субстрата мицеллами. При более высоких концентрациях ПАВ мицеллы сольбилизируют

нуклеофильные агенты в слое Штерна, пассивируя их.

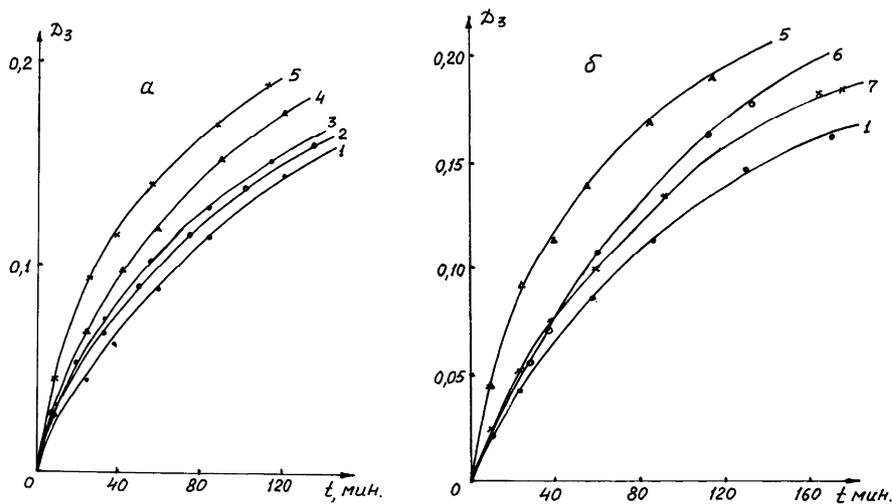


Рис. 2. Влияние добавок КПАВ на кинетические кривые оптической плотности водно-этанольных растворов А+Р ($[A]=[P]=5 \cdot 10^{-3}$ М: а – [КПАВ]: 1 – 0; 2 – $1,52 \cdot 10^{-3}$; 3 – $4,6 \cdot 10^{-3}$; 4 – $7,6 \cdot 10^{-3}$; 5 – $9,1 \cdot 10^{-3}$ М; б – [КПАВ]: 1 – 0; 5 – $9,1 \cdot 10^{-3}$; 6 – $1,1 \cdot 10^{-2}$; 7 – $1,65 \cdot 10^{-2}$ М.)

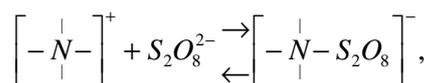
Для объяснения полученных нами данных спектральным методом определено место локализации восстановителей. Оказалось, что в водно-органических мицеллярных растворах КПАВ, как и в случае ранее изученных мицелл анионного и неионного ПАВ [9], А локализуется в полярной, а ТФГ – в неполярной части мицелл. Естественно предположить, что из-за электростатических взаимодействий между катионом азота и анионом $S_2O_8^{2-}$ последние будут находиться преимущественно в слое Штерна КПАВ. Такое пространственное расположение реагентов может привести к увеличению скорости I стадии окисления А и к уменьшению II стадии процесса.

Таким образом, на скорость окисления персульфатом дифениламина мицеллы катионного ПАВ оказывают одновременно и ускоряющее (за счет нахождения А и Р в одной и той же реакционной зоне), и замедляющее действие (за счет делокализации ТФГ из зоны реакции). При малых концентрациях $[КПАВ] \leq 9,1 \cdot 10^{-3}$ М превалирует ускоряющее, а при $[КПАВ] \geq 1,1 \cdot 10^{-2}$ М – замедляющее действие мицелл. По-видимому, и ускорение, и замедление реакции в присутствии КПАВ проявятся в меньшей мере по сравнению с тем случаем, когда эти эффекты могли бы действовать по отдельности. Поэтому можно полагать, что при одинаковой длине углеводородного радикала наибольшим замедляющим действием будут обладать мицеллы анионного ПАВ, затем неионогенного и наименьшим – мицеллы катионного ПАВ.

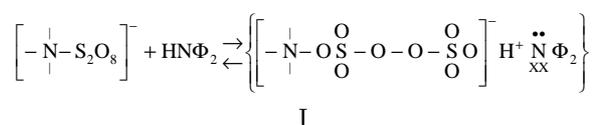
Обнаруженное в данной работе двойственное влияние катионных мицелл на реакцию дифениламина с персульфатом, очевидно, будет способствовать накоплению ТФГ, т.е. повышению селективности реакции по отношению к

промежуточному веществу. Этому будет способствовать также тот факт, что структура катионных мицелл более компактна, и они обладают несколько большей солюбилизирующей способностью в отношении неполярных субстратов, чем анионные мицеллы, образованные ПАВ той же молекулярной массы [5].

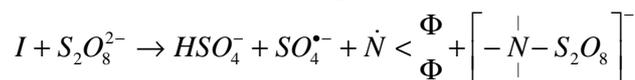
Прохождение зависимости скорости изучаемой реакции от концентрации КПАВ через максимум может быть объяснено также на основе химического взаимодействия между противоположно заряженными ионами $[>(N<)^+]$ и $S_2O_8^{2-}$. При этом принимается, что в зависимости от концентрации КПАВ возможно связывание его с $S_2O_8^{2-}$ в комплексы 1:1 и 2:1, причем, согласно нашим кинетическим данным, кинетически активным в реакции с А является только I комплекс. В этом случае в области малых концентраций детергента ($[КПАВ] < 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) повышение его концентрации приведет к увеличению скорости реакции с А. При концентрации детергента выше оптимальной ($[КПАВ] > 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) с увеличением концентрации КПАВ вместо кинетически активного комплекса состава 1:1 (I) образуется более сложный по составу 2:1 (II) кинетически неактивный комплекс, и скорость реакции с А уменьшается. При таком подходе взаимодействие КПАВ с $S_2O_8^{2-}$ формально становится аналогичным субстратному ингибированию ферментативных реакций [11].



1) когда $[КПАВ]$ низкая (до $9,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$):



Атом азота в А становится более нуклеофильным



2) При высокой $[КПАВ]$ образуется нейтральный комплекс состава 2:1.

Вероятность входа Р в слой Штерна уменьшается, и “ускорение” первой стадии реакции также уменьшается.

При проведении реакции А+Р в водно-диоксановых растворах при $[КПАВ]=7,6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ скорость накопления продукта реакции не меняется, а при $[КПАВ]=1,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ – увеличивается (рис.3). В интервале концентраций $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ М} \leq [КПАВ] \leq 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ увеличение концентрации КПАВ приводит к увеличению скорости изучаемой реакции.

Из кинетических данных по влиянию добавок КПАВ можно оценить значение ККМ додецилтриметиламмоний хлорида в водно-диоксановом

(33%) растворе при 298 К: $7,6 \cdot 10^{-4} \text{ М} < \text{ККМ} < 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Наблюдаемый мицеллярный катализ в реакции окисления А под действием аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, естественно, обусловлен одинаковым местом локализации А и Р. К сожалению, дальнейшее увеличение [КПАВ] оказалось невозможным из-за ограниченной растворимости его в 33% водно-диоксановом растворе.

Изучено влияние температуры на скорость реакции А+Р в мицеллярных растворах КПАВ ($[\text{А}]=[\text{Р}]=5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $[\text{КПАВ}]=1,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$). Методом

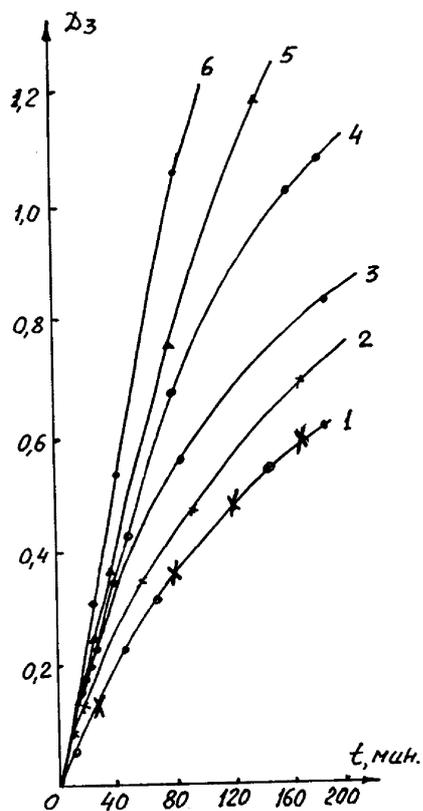


Рис. 3. Влияние добавок КПАВ на кинетические кривые оптической плотности водно-диоксановых растворов А+Р ($[\text{А}]=[\text{Р}]=5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$: [КПАВ]: 1-0 (●) и $7,6 \cdot 10^{-3}$ (×); 2 - $1,1 \cdot 10^{-3}$; 3 - $1,5 \cdot 10^{-3}$; 4 - $3 \cdot 10^{-3}$; 5 - $4,6 \cdot 10^{-3}$; 6 - $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

трансмиссионных коэффициентов оценена эффективная энергия активации реакции А+Р в водно-диоксановых мицеллярных растворах катионного ПАВ, равная $34,4 \text{ кДж/моль}$. Ранее нами было показано [2], что в гомогенных водно-диоксановых растворах эффективная энергия активации реакции А+Р равна $38,9 \text{ кДж/моль}$. В присутствии катионного ПАВ в результате соответствующего распределения реагентов в мицеллярных системах изучаемая реакция в основном будет протекать на поверхности мицелл (во внутренней части слоя Штерна). Очевидно, наблюдаемый при этом мицеллярный катализ обусловлен, по крайней мере частично, уменьшением в присутствии мицелл КПАВ эффективного значения энергии активации процесса. Уместно отметить, что при проведении реакции А+Р в водно-этанольных растворах анионного ПАВ (Е-30) реакция в основном протекает в водно-этанольном гомогенном объеме [6],

и значения эффективных энергий активации процесса в присутствии и в отсутствие ПАВ совпадают.

В работе [12] показано, что в мицеллярных растворах пентадецилсульфоната натрия (Е-30) добавки серной кислоты ($[\text{H}_2\text{SO}_4]$ от 0,34 до 0,9 М при $[\text{А}]=[\text{Р}]=5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $[\text{Е-30}]=6,4 \cdot 10^{-2} \text{ М}$), не оказывая влияния на начальную скорость процесса, увеличивают скорость расхода Р, а также

образования В после (160 мин взаимодействия А+Р. Это влияние объяснено концентрированием Н⁺ на поверхности анионных мицелл, в гидрофобной части которых локализуется ТФГ. В результате этого увеличивается скорость бензидиновой перегруппировки ТФГ в дифенилбензидин, а следовательно, и скорость II стадии процесса. Не исключено, что наблюдаемое в данной работе уменьшение скорости процесса при [КПАВ]≥9,1·10⁻³ М, по крайней мере частично, может быть обусловлено электростатическим отталкиванием ионов Н⁺ от поверхности мицелл КПАВ, уменьшающим скорость бензидиновой перегруппировки ТФГ.

Таким образом, варьируя химическую природу полярной группы мицеллообразующих ПАВ, а также условия проведения реакции (например, концентрацию ПАВ), возможно с помощью мицелл воздействовать на скорость различных стадий многостадийных химических реакций, регулируя их селективность к промежуточным или конечным продуктам.

Обсуждаемые в данной работе системы в последнее время вызывают определенный интерес. Это обусловлено тем, что продукты окислительной полимеризации ароматических аминов (в частности анилина, его производных [13-17], дифениламина [14, 17-19], а также их сополимеры [20]) – органические проводящие полимеры с системой сопряженных связей, пленки из которых при допировании способны приобретать полупроводниковые свойства или переходить в металлическое состояние [21]. Они являются перспективными материалами не только для современных технологий, но и для развития нового направления молекулярной электроники [16,17].

Полианилин (ПАН) и его производные получены различными методами – химически, электрохимически ([Ан]=[NH₄)₂S₂O₈]=0,1 М, Т(275 К, при длительном (24 ч выдерживании реакционной смеси, рН 1-2) [13-17], ферментативным катализом – при рН 7 с использованием пероксидазы хрена и Н₂О₂ [22], внутрикристаллической химической реакцией – постинтеркаляционным превращением *in situ* [23]. Отмечается, что окисление ароматических аминов начинается с переноса одного электрона с образованием соответствующего катион-радикала, инициирующего цепь полимеризации. При этом в зависимости от условий (в частности природы амина) образуются С-С, С-Н и N-N связи, причем в последнем случае цепь полимеризации обрывается [17,22].

Следует отметить, что взаимодействие Р с дифениламином нами изучалось в водно-органических смесях при значительно меньших концентрациях реагентов ([Р] = [А]≈5·10⁻³М) при нейтральных рН и Т(300К. При этом в некоторых случаях (например при десятикратном избытке Р по сравнению с дифениламином в 30,3% водном растворе этанола) в продуктах реакции нами было обнаружено не растворимое в обычных растворителях (растворяется в диметилформамиде) черное вещество [1]. Оно аналогично описанным в литературе продуктам окисления серной кислотой

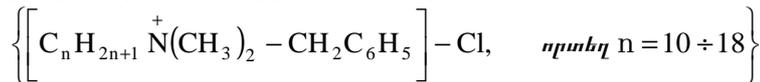
дифениламина, анилина и трифениламина, обладающих парамагнитными и полупроводниковыми свойствами [24].

На основании литературных, а также собственных данных о механизме окисления персульфатом дифениламина можно полагать, что для протекания окислительной полимеризации ароматических аминов существенным является наличие ионов H^+ (кислот). Они, во-первых, стабилизируют первично образовавшиеся катион-радикалы ароматических аминов [4,17], являющихся инициаторами полимеризации [17,20], и, во-вторых, катализируют бензидиновую перегруппировку производных бензидина, протекающих с разрывом N-N связи и образованием функциональных групп, приводящих к дальнейшему росту молекул.

ԿԱՏՈՆԱՅԻՆ ՄԱՆ-ԵՐԻ ՄԻՑԵԼՆԵՐԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱ-ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է միևնույն դիէլեկտրիկ թափանցելիություն ունեցող ջրա-էթանոլային և ջրա-դիոքսանային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատ (P) + դիֆենիլամին (A) ռեակցիայի արագության վրա երկու տիպի կատիոնային ՄԱՆ-երի կատամինի



և դոդեցիլտրիմեթիլամոնիումի քլորիդի (ԿՄԱՆ) միցելների ազդեցությունը:

Պարզվել է, որ, երբ $[կատամին] = 2,5\%$, P-ի ծախսի արագությունը (2,5 անգամ աճում է: A+P ռեակցիայի վերջանյութի գոյացման արագությունը կախված $[ԿՄԱՆ]$ -ից անցնում է մաքսիմումով: Ցույց է տրված, որ A-ն լուծվողացվում է միցելի հիդրոֆիլ, իսկ նրա օքսիդացման միջանկյալ նյութը՝ տետրաֆենիլիդրազինի հիդրոֆոբ մարզում: Էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությունների շնորհիվ $S_2O_8^{2-}$ անիոնները կուտակվում են կատիոնային միցելի Շտերնի շերտում: Արդյունքում ռեակցիայի I փուլի արագությունը կաճի, իսկ II փուլինը՝ կնվազի: Ջրա-դիոքսանային լուծույթներում, երբ $1,1 \cdot 10^{-3}$ մոլ ($[ԿՄԱՆ]$)($5,6(10^{-3}$ մոլ, ԿՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի աճը հանգեցնում է ռեակցիայի արագության մեծացմանը:

Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի ազդեցությունը A+P ռեակցիայի արագության վրա, երբ $[ԿՄԱՆ] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ մոլ:

Որոշվել է պրոցեսի արդյունավետ ակտիվացման էներգիան, հավասար $34,4$ կՋ/մոլ, որը $4,5$ կՋ/մոլ-ով պակաս է միցելների բացակայությամբ ստացված արժեքից:

THE INFLUENCE OF MICELLES OF CATIONIC SURFACTANTS ON REACTION RATE ON DIPHENYLAMINE BY POTASSIUM PERSULPHATE IN AQUA- ORGANIC SOLUTIONS

M. G. GEVORKYAN

In our earlier publications [1] we studied the kinetics of the oxidation of oil-soluble diphenylamine (A) by water-soluble peroxydisulfate (P) anion in homogeneous water-organic solvent mixtures. The used mixtures, 50% H₂O+50% EtOH, 45% acetone+55% H₂O and 33% dioxane+67% H₂O, have the same dielectric constant (ϵ). It has been established that regardless of the organic cosolvent, the reaction occurs through two stages. The product of the first stage is tetraphenylhydrazine (TPhH) which is transformed to diphenylbenzidine (I). This transformation is acid catalyzed. Then (I) reacts with the second S₂O₈²⁻ ion with formation of diphenylbenzidine violet (II).

Study of the action of anionic sodium PDS (E-30), C₁₅H₃₁SO₃Na [3] and nonionic oxyethylated alcohols, OC-20, C₁₆H₃₃O(CH₂CH₂O)₂₀H; and TS-30, C₁₇H₃₅O(CH₂CH₂O)₃₀H [4] on the kinetics and mechanism of the A+P reaction in water-EtOH solutions allowed us to assume that the polar part accelerates the reaction and the nonpolar part retards it. It is the result of the fact that the reactants are localized in different zones of micelles [9]. At [OC-20]₀ ≥ 0.053 M, the reaction is stopped at the stage of TPhH formation. TPhH is more lipophilic than A. So when micelles are present, it will be localized in the hydrophobic parts of the micelles where the entry of water soluble P is not probable. For this reason, in the absence of micelles, the reaction stoichiometry is 2P:1A in H₂O+ EtOH solution, but when micelles are present it becomes, 1P:1A.

On the basis of literature as well as our data on mechanism of diphenylamine oxidation by persulfate the dual role of H⁺ ions in the process of oxidative polymerization of aromatic amines is shown. They are both stabilizing of cation radicals of aromatic amines and catalyzing benzidine rearrangement of corresponding intermediate products.

In this report studied the influence of cationic surfactants (catamine and dodecyltrimethylammonium chloride (DDAC) on the rate of diphenylamine oxidation by peroxysulfate in 50% water-ethanol and 33% water-dioxane mixtures with the same dielectric constant. In water-ethanol solutions the rate of the reaction depends on concentration DDAC had maximum and in water dioxane solutions at [DDAC] ≤ 5.6 · 10⁻³ M it increases. The obtained results are discussed taking into account electrostatic and hydrophobic interaction between micelles and reagents.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Геворкян М.Г.* Автореф. дисс. "Кинетика и механизм окисления арил- и аралкиламинов персульфатом калия" канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1970, 153 с.
- [2] *Naylor F., Saunders B.* // J.Chem., Soc., 1950, p. 3519.
- [3] *Mizoguchi T., Adams R.* // J.Am.Soc., 1962, v. 84, p. 2058.
- [4] *Победимский Д.Г., Бучаченко А.Л., Нейман М.Б.* // Журнал физической химии, 1968, т. 42, №6, с. 1436.

- [5] *Фендлер Е., Фендлер Дж.* Методы и достижения в физико-органической химии. М., Мир, 1973, с. 222.
- [6] *Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Аштян А.П.* // Арм.хим.ж., 1978, т. 31, №5, с. 291.
- [7] *Геворкян М.Г., Карапетян Т.Г., Марьянян А.И., Левонян А.В., Мелконян Л.Г.* // Арм.хим.ж., 1978, т. 31, №5, с. 296.
- [8] *Reigelman S., Allawala N.A., Hrenoff M.K., Stratt L.A.* // J. Coll. Sci., 1958, v. 13, p. 208.
- [9] *Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Кишоян В.С.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №5, с. 348.
- [10] *Яцимирский А.К., Осипов А.П., Мартинек К., Березин И.В.* // Коллоидный журнал, 1975, т. 37, с. 526.
- [11] *Келети Т.* Основы ферментативной кинетики. М., Мир, 1990, 398 с.
- [12] *Геворкян М.Г., Яврян С.Ш., Бейлерян Н.М.* // Ученые записки ЕГУ, 2001, №1, с. 65.
- [13] *Wei Y., Iang G.-W., Chan Ch.-Ch., Hsuck K.F., Hariharan R.* // J. Phys. Chem., 1990, v. 94, №19, p. 7716.
- [14] *Neoh K.G., Kang E.T., Tan K.L.* // J. Phys. Chem., 1992, v. 96, №16, p. 6777.
- [15] *Neudeck A., Petr A., Dunscha L.* // Synth. Met., 1999, v. 107, №3, p. 143.
- [16] *Орлов А.В., Киселева С.Г., Юрченко О.Ю., Карпачева Г.П.* // ВМС. сер.А, 2000, т.42, N12, с.2089.
- [17] *Матнишян А.А.* // Еникалоповские чтения. Сборник тезисов, Ереван, 2001, с.18.
- [18] *Athawale A., Deore B.A., Chabukswar V.V.* // Materials Chem and Phys., 1999, v. 58, №1, p. 94.
- [19] *Chung Ch.-Y., Wen T.-Ch., Gopalan A.* // Electrochem. Acta, 2001, v. 47, №3, p. 423.
- [20] *Wen T.-Ch., Sivakumar C., Gopalan A.* // Electrochem. Acta, 2001, v. 46, №7, p. 1071.
- [21] *Матнишян А.А.* // ВМС, сер.А, 2000, т. 42, №3, с. 417.
- [22] *Alva K.Sh., Marx K.A., Kumar J., Tripathy S.K.* // Macromol. Rapid Commun., 1996, v. 17, p. 859.
- [23] *Помогайло А.Д.* // Успехи химии, 2000, т. 69, №1, с. 60.
- [24] *Мальцев В.И., Лебедева В.Б., Ицкович В.А., Петрова А.А.* // ВМС, 1962, т. 4, №6, с. 848.