

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №4, 2005 Химический журнал Армении

УДК 547.128+546.55+541.49

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЛИЗИНА С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ (II) И  
ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ НА РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА В  
ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН, Г. Г. ПЕТРОСЯН, Г. С. ГРИГОРЯН и Е. Я. ВАРДАНИЯ

Ереванский государственный университет

Поступило 17 VII 2000

Исследовано комплексообразование лизина с ионами меди (II), кобальта (II) и никеля (II) в водной среде методами ЭПР, электронной спектроскопии и кинетическим методом. Установлено образование двух типов комплексов с соотношением лиганда и иона металла  $L:M^{2+} = 1:1$  и  $2:1$ . Показано, что из полученных комплексов превалирует комплекс состава  $1:1$ , проявляющий себя как модельный гомогенный катализатор для распада гидропероксида кумола (ГПК) в водной среде. Определен кинетический закон каталитического распада ГПК (ROOH) под действием комплекса  $[MLиз]^{2+}$ :

$$W_o = K_{кат}[M^{2+}]_o[Лиз]_o[ROOH]_o = K_{эфф}[ROOH]_o,$$

где  $K_{эфф} = K_{кат}[M^{2+}]_o[Лиз]_o$

Температурная зависимость  $K_{эфф}$  каталитического распада ГПК выражается уравнениями:

$$K_{эфф} = (4,28 \pm 0,04) 10^{10} \exp[-74000 \pm 500/RT], \text{ мин}^{-1} \text{ (для Cu}^{2+}\text{)},$$

$$K_{эфф} = (3,68 \pm 0,04) 10^9 \exp[-71000 \pm 500/RT], \text{ мин}^{-1} \text{ (для Co}^{2+}\text{)}.$$

Определены также зависимости скоростей реакций каталитического распада ГПК от pH среды, вида иона металла и других факторов. Установлено, что максимальную активность при каталитическом распаде ГПК комплекс  $[MLиз]^{2+}$  проявляет при pH 9,7.

Рис. 5, табл. 2, библиограф. ссылок 25.

Системы, состоящие из аминокислот (АК), ионов металлов  $M(II)$  и гидропероксидов (ГП) в водных средах, представляют теоретический и практический интерес, т.к. являются модельными, аналогичны биоферментам, составной частью которых являются аминокислоты, ионы металлов переходного ряда, участвующие в процессах, протекающих в живом организме.

На основании нами ранее полученных данных [1-3] сделано заключение, что эффективными лигандами для образования гомогенных модельных катализаторов при взаимодействии с  $M(II)$  являются те аминокислоты, которые образуют комплексы с металлами.

которые в воде непосредственно не реагируют с ГП и не окисляются ими, каковыми являются также природные аминокислоты (в частности, лизин).

Из литературных данных [4-13] известен ряд закономерностей, связанных между устойчивостью и характером или полидентантностью лиганда, числом хелатных звеньев, цикличностью, числом активных центров в молекуле аминокислоты. Однако, согласно литературе [14-17], полученные результаты не всегда однозначны, и некоторые данные о составе, устойчивости, способе координационных аминокислот в комплексах противоречивы.

Некоторыми спектроскопическими методами и кинетически установлены составы и структуры образовавшихся комплексов при выбранных нами условиях между ионами меди (II), кобальта (II) и никеля (II) с лизином (Лиз). Изучена кинетика каталитической активности полученных комплексов в процессе распада ГПК: определены зависимости скорости распада ГПК от исходных концентраций реагентов, pH среды и температуры.

### Экспериментальная часть

**Комплексообразование между лизином и ионами металлов Cu(II), Co(II), Ni(II) в водной среде.** Исследовано комплексообразование между M(II) и Лиз спектроскопическими методами ЭПР, СФ и кинетически. Спектры ЭПР регистрировались при комнатной температуре в специальных ампулах для водных растворов на спектрометре типа «SE/X-2543» фирмы «Radiapan» в X-диапазоне на частоте 9,4 ГГц с высокочастотной модуляцией 100 К Гц.

На рис. 1 приведен спектр ЭПР комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ -лизин при pH 9,70 для стехиометрии 1:1. Аналогичная форма спектра получается и при стехиометрии 1:2, однако интегральная интенсивность во втором случае больше. Спектр состоит из четырех хорошо разрешенных компонент сверхтонкой структуры (СТС), обусловленной взаимодействием неспаренного электрона  $\text{Cu}^{2+}$  в  $3d^9$  конфигурации с магнитным моментом ядра  $\text{Cu}^{2+}(I=3/2)$ . Значение константы СТС равно  $\sim 70$  гаусс, а величина  $g=2,121$ . Согласно работе [9], такая форма спектра с приведенными данными константы СТС и g-фактора соответствует комплексам  $\text{Cu}^{2+}$ -лизин, причем данные ЭПР не только доказывают образование комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ -лизин, но и позволяют представить их состав.

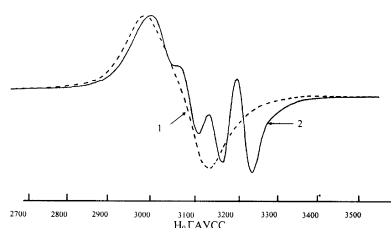


Рис. 1. Спектры ЭПР гидратированной  $\text{Cu}^{2+}$  (пунктир) и комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ -лизин в водной среде при pH 9,7 (сплошная линия).

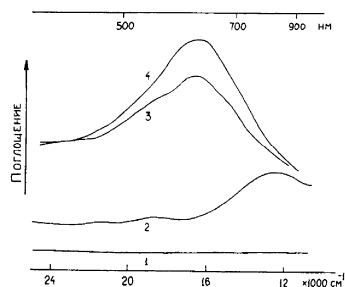


Рис. 2. Электронные спектры, полученные на спектрофотометре «М-40» при длине волн 400-900 нм: 1 – водный раствор лизина; 2 – водный раствор ацетата меди; 3 – водный раствор лизина с ацетатом меди при соотношении 1:1; 4 – водный раствор лизина с ацетатом меди при соотношении 2:1.

Оптические спектры зарегистрированы на спектрофотометре «М-40» в ячейках толщиной 1 см, в интервале длин волн 400-900 нм.

Анализ полученных нами электронных спектров водных растворов ацетата меди, лизина и смеси растворов в области 40-900 нм показал (рис.2), что раствор лизина не имеет поглощения в указанном интервале (кр. 1 рис. 2), а раствор ацетата меди имеет поглощение с максимумом  $\lambda=786$  нм (кр. 2 рис. 2). В спектрах смеси лизин-купри-ион с соотношением  $L/M=1:1$  и  $2:1$  наблюдается новая полоса поглощения с максимумом 614,88 нм, с разными интенсивностями (кр. 3 и 4 рис. 2). При этом коэффициент поглощения в случае соотношения  $L:M^{2+}=2:1$  значительно больше.

Приведенные данные свидетельствуют о комплексообразовании между лизином и купри-ионом. Стехиометрический состав комплексов определен методом молярных отношений, который часто дает ценную информацию о системах, в которых образуются прочные одноядерные комплексы. Определение констант устойчивости комплексов проведено графическим методом [20, 21]. С этой целью построены кривые насыщения указанных систем (рис. 3), т.е. зависимости  $D$  от соотношения  $C_L / C_M$ . Как видно из диаграммы, на кривых насыщения имеются два излома при  $C_L / C_M = 1$  и  $C_L / C_M = 2$ , свидетельствующие об образовании комплексов составов 1:1 и 1:2. Для определения прочности комплексов были выбраны две концентрационные области  $C_L$  и  $C_M$ , в каждой из которых существует только один вид комплекса (с соотношением 1:1 и 1:2). Составлением графиков зависимости в координатах  $C_L / D$  от  $1/C_L$  из выражений наклона прямых и отрезков ординат были определены  $K_{уст}$  комплексов  $K_1=2,43 \cdot 10^{-4}$  (для соотношения 1:1) и  $K_2=3,3 \cdot 10^{-3}$  (для соотношения 1:2).

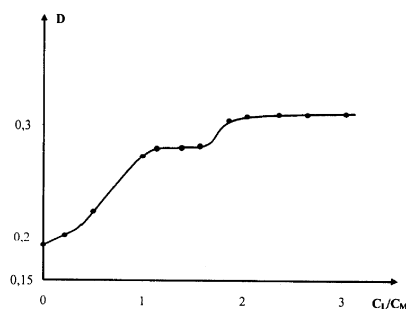


Рис. 3. Зависимость оптической плотности комплекса лизин-медь (II) от концентрационного соотношения лизин-медь (II).

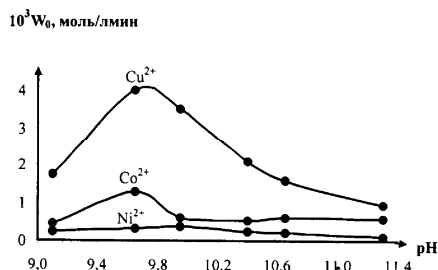


Рис. 4. Зависимость начальной скорости  $W_0$  распада ГПК от pH среды в присутствии М(II) при 50°C.  $[ГПК]_0=0,05$ ,  $[Лиз]=0,2$ ,  $[KOH]_0=0,1-0,35$ ,  $[M^{2+}]_0=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

**Каталитическое влияние комплексов лизина-М (II) при распаде гидропероксида кумола. Факторы, влияющие на активность этих комплексов.** Экспериментальные данные показывают, что в интервале температур 30-60°C в водной среде при наличии щелочи в совместном присутствии лизина и ионов металлов происходит распад ГПК с высокой скоростью. За расходом гидропероксида следили методом йодометрии [24]. Исследовано влияние pH, исходных концентраций реагентов и температуры на скорость каталитической реакции. Выведен закон скорости каталитического распада и температурная зависимость эффективных констант скоростей реакций.

а) Зависимость скорости каталитического распада гидропероксида кумола от pH среды и вида ионов исследовалась при 50°C с варьированием концентрации щелочи (KOH) в интервале 0,1-0,35 моль/л при постоянных концентрациях реагентов. По полученным экспериментальным данным определены начальные скорости  $W_0$  распада ГПК в зависимости от pH (табл. 1), на основании которых составлена графическая зависимость  $W_0$ -pH (рис. 4). Как видно из рисунка, активность комплексов М(II) с лизином повышается в основной среде и достигает максимума при pH 9,7, после чего происходит постепенное понижение (рис. 4), причем активность комплекса лизина с купри-ионом больше, чем в случае иона кобальта или никеля.

**Влияние pH на каталитический распад ГПК в присутствии комплексов M(II) с лизином при 50°C.**

[ГПК]<sub>0</sub>=0,05, [Лиз]<sub>0</sub>=0,2, [M<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>=10<sup>-3</sup>, [KOH]<sub>0</sub>=0,1–0,35 *моль/л*.

| pH    | W <sub>0</sub> 10 <sup>3</sup> |        |        |
|-------|--------------------------------|--------|--------|
|       | Cu(II)                         | Co(II) | Ni(II) |
| 9,10  | 1,75                           | 0,45   | 0,25   |
| 9,65  | 4,00                           | 1,30   | 0,33   |
| 9,95  | 3,50                           | 0,62   | 0,37   |
| 10,40 | 2,10                           | 0,52   | 0,23   |
| 10,65 | 1,60                           | 0,60   | 0,20   |
| 11,30 | 0,95                           | 0,58   | –      |

б) Зависимость скорости каталитического распада ГПК от исходных концентраций реагентов изучалась при 50°C. Показано, что порядок реакции каталитического распада гидропероксида по отдельным компонентам равняется единице. Таким образом, начальная скорость реакции выражается следующим общим кинетическим уравнением:

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]/dt = K_{\text{кат}} [M^{2+}]_0 [\text{Лиз}]_0 [\text{ROOH}]_0 K_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_0, \quad (1)$$

где  $K_{\text{эфф}}$  а  $K_{\text{кат}} [M^{2+}]_0 [\text{Лиз}]_0$ ,  $M^{2+}$  а  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

в) Температурная зависимость эффективных констант скоростей каталитических реакций определена в интервале температур 35–50 (для  $\text{Cu}^{2+}$ ) и 30–60°C (для  $\text{Co}^{2+}$ ). (из-за малой скорости в случае  $\text{Ni}^{2+}$  ее температурная зависимость не определена). Кинетические данные приведены в табл. 2, по данным которой составлен график зависимости в аррениусовских координатах  $\lg K_{\text{эфф}} - 1/T$  и рассчитаны значения энергии активации (*Дж/моль*) и предэкспоненты. Температурные зависимости эффективных констант скоростей выражаются уравнениями:

$$K_{\text{эфф}}^{\text{Cu}^{2+}} = (4,28 \pm 0,04) 10^{10} \exp[-74000 \pm 500/RT], \text{ мин}^{-1}, \quad (2)$$

$$K_{\text{эфф}}^{\text{Co}^{2+}} = (3,68 \pm 0,04) 10^9 \exp[-71000 \pm 500/RT], \text{ мин}^{-1}. \quad (3)$$

Таблица 2

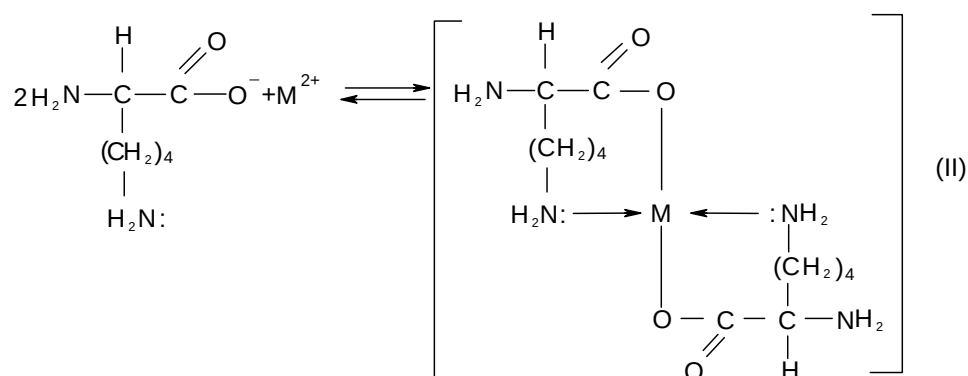
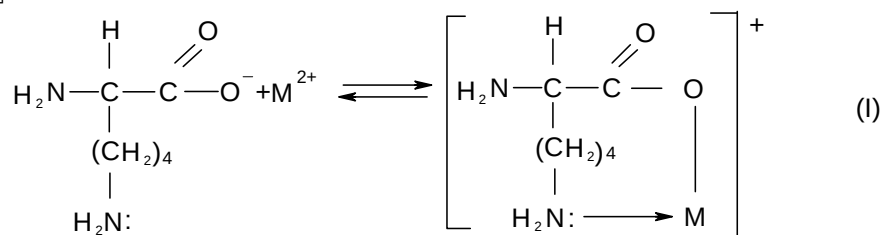
Температурная зависимость  $K_{\text{эфф}}$  для реакций распада ГПК под действием комплексов меди и кобальта с лизином.

$[\text{ГПК}]_0=0,05$ ,  $[\text{Лиз}]_0=0,2$ ,  $[\text{M}^{2+}]_0=10^{-3}$ ,  $[\text{KOH}]_0=0,2 \text{ моль/л}$ .

| ГПК+[CuЛиз] <sup>2+</sup> |      |                    |                                      | ГПК+[CoЛиз] <sup>2+</sup> |      |                    |                                      |
|---------------------------|------|--------------------|--------------------------------------|---------------------------|------|--------------------|--------------------------------------|
| t, °C                     | T, K | 10 <sup>4</sup> /T | K <sub>эфф</sub> , мин <sup>-1</sup> | t °C                      | T, K | 10 <sup>4</sup> /T | K <sub>эфф</sub> , мин <sup>-1</sup> |
| 35                        | 308  | 32,47              | 0,0124                               | 30                        | 303  | 33,00              | 0,0018                               |
| 40                        | 313  | 31,95              | 0,0172                               | 40                        | 313  | 31,95              | 0,0045                               |
| 45                        | 318  | 31,45              | 0,0314                               | 50                        | 323  | 30,96              | 0,0116                               |
| 50                        | 323  | 30,96              | 0,0440                               | 60                        | 333  | 30,03              | 0,0230                               |

### Обсуждение результатов

Как известно, аминокислоты в водной среде образуют внутримолекулярные соли (цвиттер-ионы), с которыми ионы металлов переменной валентности комплексов не образуют [4, 5]. В работах [7, 9, 22] показано, что в щелочной среде устраняется цвиттерионное состояние и ион металла может координироваться не только с атомами кислорода карбоксильной группы (электростатическое взаимодействие), но и с атомами азота аминокислоты. Исходя из наших спектроскопических данных и из общей теории ступенчатого образования комплексов в водных растворах (при наличии щелочи), между лизином и  $\text{M}^{2+}$ -  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  происходит образование комплексов (I) и (II) [4-8, 22]:



Методом тонкослойной хроматографии и кинетически нами показано [5,7,9], что аминокислоты в указанных реакциях играет только роль комплек-

сообразователя-лиганда и в ходе реакции распада гидропероксида практически не подвергаются окислению в отличие от метионина [25]. После полного расходования ГП аминокислота и М(II) количественно и качественно не изменяются, а в конце реакции комплекс, оставшийся в растворе, способен многократно вызывать распад ГП при непрерывном добавлении новых порций последнего в реакционную систему (без добавления Ас и  $M^{2+}$ ). При этом распад ГПК идет с одной и той же скоростью, а продукты реакции (фенилизопропанол и кислород) не влияют на скорость (рис. 5). Отметим, что ионы металлов и лизин в отдельности в отсутствие и в присутствии щелочи практически не вызывают распад гидропероксидов в воде [7, 8].

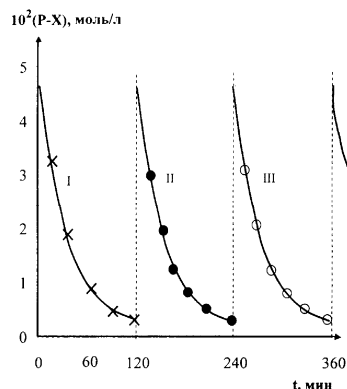


Рис. 5. Многократное действие гомогенного катализатора-комплекса  $[CuLиз]^{2+}$  и влияния продуктов реакций (I, II, III и т.д.) при  $60^\circ C$ .  $[ГПК]_0 = 0,05$ ,  $[Lиз]_0 = 0,2$ ,  $[KOH]_0 = 0,2$ ,  $[Cu^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ . Р-Х – текущая концентрация гидропероксида, в  $\text{моль/л}$ .

В сильноокислых средах лизин выступает в качестве монодентатного лиганда и координируется с ионом металла через карбоксильную группу [9, 22, 23], т.к. увеличение концентрации протонов конкурирует с ионами металлов при связывании с аминными группами. Эти комплексы каталитически не активны. В сильнощелочной среде (табл.1 и рис.4), наоборот, происходит образование кинетически активных комплексов, катализирующих распад гидропероксида. Методом ЭПР и кинетически показано, что для протекания реакции необходимо сохранение оптимального  $pH \sim 9,5$  (точнее, 9,7). Кинетически активным является комплекс 1:1, т.к. порядок по аминокислоте и иону металлов один, что вытекает из уравнения (1). Из сравнения значений констант устойчивости комплексов (I и II) лизина с купри-ионом, рассчитанных методом СФ ( $K_1 = 2,43 \cdot 10^{-4}$  и  $K_2 = 3,3 \cdot 10^{-3}$ ), заметно, что комплекс (I) состава 1:1 менее устойчив, чем комплекс (II) состава 2:1. Поэтому только комплекс (I) кинетически активен, и каталитический распад гидропероксида кумола протекает именно под действием этого комплекса.

**ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԼԻԶԻՆԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՈՒՄԸ ՄԵՏԱԴ-  
ԻՈՆՆԵՐԻ (II) ՀԵՏ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԿՈՒՄՈՒԼ ԶԻՂՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՎՐԱ**

**Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. ԹԱ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է լիզինի կոմպլեքսացոյացումը ջրային միջավայրում պղնձի (II), կոբալտի (II) և նիկելի (II) հետ ԷՊՌ, ՄՖ և կինետիկական եղանակներով: Հաստատված է երկու տեսակի կոմպլեքսների առաջացումը նշված համակարգում հիմնային միջավայրում՝ լիզանդի և մետաղ-իոնի  $L:M^{2+}=1:1$  և  $2:1$  հարաբերությամբ: Հաշվարկված են այդ կոմպլեքսների գոյացման հաստատունները՝  $K_1=2,34 \cdot 10^{-4}$  և  $K_2=3,3 \cdot 10^{-3}$ : Ցույց է տրված, որ ստացված կոմպլեքսներից իր կինետիկական ակտիվությամբ գերակայում է (I) կոմպլեքսը, որը որպես մոդելային հոմոգեն կատալիզատոր ջրային միջավայրում քայքայում է հիդրոպերօքսիդը: Ուսումնասիրված է նաև հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման արագության կախվածությունը ելանյութերի կոնցենտրացիայից, ջերմաստիճանից, մետաղ-իոնների տեսակից և ռեակցիոն միջավայրի pH-ից: Որոշված է հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման արագության օրենքը՝  $W_o=K_{\text{cat}}[ROOH]_o$ :

**COMPLEX FORMATION OF LYSINE WITH METAL (II) IONS  
AND THE ACTION OF COMPLEXES ON CUMENE HYDROPEROXIDE  
DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTION**

**S. K. GRIGORYAN, G. G. PETROSYAN, G.S. GRIGORYAN and E. Ja. VARDANYAN**

Complex formation of Lysine with Cu (II), Co (II) and Ni (II) in aqueous solutions has been investigated by ESR, ES and kinetic methods.

Two types of complexes are determined, where  $L:M^{2+}=1:1$  and  $2:1$ . The constants of complex formation are  $K_1=2,34 \cdot 10^{-4}$  and  $K_2=3,3 \cdot 10^{-3}$ . The  $1:1$  ration complex is more unstable and thus is catalytically more active complex than  $2:1$  raion one. It has been shown that complex  $1:1$  ratio predominates in the system and is known as a homogen catalyzator model for Cumene Hydroperoxide decomposition. The law of Cumene Hydroperoxide decomposition under the influence of complex has been determined:

$$W_o=K_{\text{cat}}[M^{2+}]_o[Lys]_o[ROOH]_o=K_{\text{eff}}[ROOH]_o,$$

where  $K_{\text{eff}}=K_{\text{cat}}[M^{2+}]_o[Lys]_o$ .

The temperature dependence of effective constant rate ( $K_{\text{eff}}$ ) of Cumene Hydroperoxide catalytic decomposition's reaction expressed by the Arrhenhaus equation:

$$K_{\text{eff}}=(4,28 \pm 0,04)10^{10} \exp[-74000 \pm 500/RT], \text{ min}^{-1} \text{ (for Cu}^{2+}\text{)}$$

$$K_{\text{eff}}=(3,68 \pm 0,04)10^9 \exp[-71000 \pm 500/RT], \text{ min}^{-1} \text{ (for Co}^{2+}\text{)}.$$

The influence of pH on the Cumene Hydroperoxide catalytic decomposition has been investigated. The catalytic activity of  $[M^{2+} \text{ Lys}]$  complex increases in basic solutions and runs his maximum at  $\text{pH}=9,7$ . It has been shown that the complex of Cu (II) is more active than complex of Co (II) and Ni (II).



## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян С.К. // Успехи химии, 1983, т. 52, вып. 6, с. 936
- [2] Григорян С.К. // Уч. зап. ЕГУ, 1975, т. 3, с. 58
- [3] Григорян С.К. // Уч. зап. ЕГУ, 1983, т. 2, с. 92
- [4] Григорян С.К., Чимаритян Дж. Г., Варданян Е.Я. // Арм.хим.ж., 1982, т.35, №7, с.429
- [5] Григорян С.К., Григорян К.Р. // Уч. зап. ЕГУ, 1990, т. 1, с. 73, 74.
- [6] Григорян С.К., Варданян Е.Я. // Арм. хим. ж., 1992, т.43, № 4, с. 217.
- [7] Григорян С.К., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. // Арм.хим.ж., 1994, т.47, №1-3, с.117
- [8] Григорян С.К., Григорян К.Р., Григорян Г.С., Варданян Е.Я., Маркарян Ш.А. // Арм.хим.ж., 1992, т. № 3-4, с. 284
- [9] Асатурян Р.А. // Биол. ж. Армении, 1988, т. 41, с. 283; Григорян С.К., Бабалян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. // Арм.хим.ж., 1995, т. 48, № 1-3, с.117
- [10] Griesser R., Rijs B., Eigel H. // Inorg. Chem. Lett., 1968, v. 4, p. 443.
- [11] Россети Ф. Современная химия координационных соединений / под ред Дж. Льюиса и Р. Уилкинсона, М., ИЛ, 1968, p.11.
- [12] Nancollas G.H. Interactions in Electrolyte Solutions, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1966, p.23.
- [13] Gabbiness D.K., Margerum D.W. // J.Am.Chem.Soc., 1969, v. 91, p. 6540.
- [14] Lehn J.M. // Structure and Bonding, 1973, v. 16, p. 3.
- [15] Гринштейн Дж., Виноц М. Химия аминокислот и пептидов, М., Мир, 1965, гл.6.
- [16] Aciand C.B. // Chem. Commun., 1965, p. 4016.
- [17] Костромина Н.А., Тихонов В.П. // Теоретическая и экспериментальная химия, 1989, т.16, №4, с. 511.
- [18] Васильев В.П., Зайцев Г.А // Журнал неорганической химии, 1989, т.34, с. 3082.
- [19] Антина Е.В., Вьюгин А.И., Лебедева Н.Ш., Крестов Г.А. // Журнал физической химии, 1995, т.69, с. 506.
- [20] Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / под ред. В.М. Вдовенко. М.-Л., Химия, 1964, гл. 2, с. 54; Dwek R.A. Nuclear magnetic resonance in biochemistry, Oxford, Clarendon Presse, 1973.
- [21] Schwarzenbach G., Heller I. // Helv. Chem. Acta, 1976, p. 34.
- [22] Григорян С.К., Бабалян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. // Хим.ж.Армении, 1997, т.50, №3-4, с. 15.
- [23] Wilson E.W., Ir.Martin R.B. // Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 528.
- [24] Григорян С.К., Варданян Е.Я., Мелконян Л.Г. // Уч. зап. ЕГУ (естеств.науки), 1973, т. 3, с.70
- [25] Григорян С.К., Григорян К.Р., Петросян Г.Г., Григорян Г.Л., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. // Хим. ж. Армении, 2002, т.55, №1-2, с.44.