
Estudio matemático de las condiciones de estabilidad en la polimerización electroquímica de compuestos heterocíclicos en presencia de oxidantes

Volodymyr V. Tkach*, Vasyl V. Nechyporuk y Petró I. Yagodnyets´
58001, Chernivtsi, Calle de Kotsyubyns'ky, 2, Universidad Nacional de Chernivtsi, Ucrania.

The mathematical stability investigation in the electrochemical polymerization of heterocyclic compounds in the oxidants' presence

Estudi matemàtic de les condicions d'estabilitat en la polimerització electroquímica de compostos heterocíclicos en presència d'oxidants

Recibido: 5 de abril de 2012; revisado por última vez: 16 de noviembre de 2012; aceptado: 21 de noviembre de 2012

RESUMEN

Los sistemas de electropolimerización de los compuestos heterocíclicos en la presencia de oxidantes fueron descritos matemáticamente. El modelo matemático correspondiente fue analizado a través de la teoría de la inestabilidad lineal y del análisis de bifurcaciones. Las condiciones de estabilidad del estado estacionario, de los comportamientos oscilante y monotónico fueron derivadas para dos tipos de sustancia que acompaña la electropolimerización.

Palabras clave: compuestos poliheterocíclicos, polímeros electroconductores, inestabilidad osciladora, teoría de la estabilidad lineal, análisis de bifurcaciones

SUMMARY

The systems with the heterocyclic compounds' electropolymerization in the presence of oxidants were described mathematically. The mathematical model was analyzed using the linear stability theory and bifurcation analysis. The conditions for the linear stability, the oscillatory and monotonic behavior were derived for two types of substance accompanying the electropolymerization.

Keywords: polyheterocyclic compounds, conducting polymers, oscillatory instability, linear stability theory, bifurcation analysis

RESUM

Els sistemes d'electropolimerització dels compostos heterocíclicos en la presència d'oxidants es van descriure matemàticament. El model matemàtic corresponent va ser analitzat mitjançant la teoria de la inestabilitat lineal i l'anàlisi de bifurcacions. Les condicions d'estabilitat de l'estat estacionari, dels comportaments oscil·lant i monotònic van ser derivades per a dos tipus de substància que acompanya la electropolimerització.

Paraules clau: compostos poliheterocíclicos, polímers electroconductors, inestabilitat oscil·ladora, teoria de l'estabilitat

*Autor para la correspondencia:
nightwatcher2401@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Los polímeros electroconductores (PC) han sido unos de los compuestos más investigados en las últimas cinco décadas [1 – 6]. Tienen muchas aplicaciones, cuya lista empieza con los revestimientos protectores de corrosión [1,2] y se termina con los biosensores [3-6], porque son capaces de combinar las propiedades de los plásticos (resistencia a la corrosión, versatilidad en la formación, peso relativamente bajo, flexibilidad) con la conductividad de los metales y también la facilidad de modificación.

Los PC pueden ser basados en

- alquinos (poliacetileno)
- Compuestos aromáticos carbocíclicos (poli-*p*-fenileno, polianilina, polifenoles, etc.)
- Compuestos heterocíclicos (polifurano, polipirrol, politiofeno y sus derivados)

Estos últimos se están tornando unos de los más utilizados, porque los monómeros correspondientes son de menor precio, de bajo potencial de polimerización y de vasto y rico espectro de uso.

Aunque los PC puedan ser obtenidos tanto por síntesis química como por síntesis electroquímica, ésta última actualmente se reconoce como la que tiene más ventajas, porque los PC que se forman durante la electropolimerización son mejores conductores. Este hecho se debe a la coplanaridad de la disposición de los anillos monoméricos, mantenida en su mayor parte.

La síntesis electroquímica de los polímeros conductores puede ser realizada en los modos potenciodinámico, galvanostático y potenciostático. El último es usado con más frecuencia, porque es más fácil detectar y controlar el potencial, que la intensidad de la corriente para el modo galvanostático.

La electropolimerización en la presencia de otras sustancias es posible cuando se obtiene el compuesto polimérico [7,8] o cuando se debe mejorar la adhesión del revestimiento con el uso de surfactantes [8, 9]. Otras sustancias también pueden ser usadas como dopantes, modificadores químicos (cuando se sintetiza un polímero cuyo monómero es difícil de ser polimerizado o no es estable en las condiciones de síntesis).

Para el caso de los compuestos heterocíclicos la polimerización anódica es la que tiene más uso [10]. La polimerización electroreductora, usada con mucha frecuencia en la síntesis de polianilina, sólo se aplica en la síntesis de algunos politiofenos [11]. Los compuestos poliheterocíclicos en su mayoría son dopados por sustancias electro-negativas (oxidantes fuertes, aniones, tipo de NO_3^- , ClO_4^- , etc.) y raramente por cationes de metales (incluyendo los procesos de síntesis electroreductora de compuestos metal-poliméricos).

La polimerización electroquímica de los compuestos heterocíclicos frecuentemente es acompañada por inestabilidades oscilantes en potencial para el modo galvanostático y en corriente para el modo potenciostático.

Los autores de [12] observaron oscilaciones en potencial durante la electropolimerización de tiofeno en el modo galvanostático en la presencia de dopantes diferentes en solución neutra. Ellos explicaron este tipo de comportamiento como causado por la inestabilidad superficial (Fig. 1)

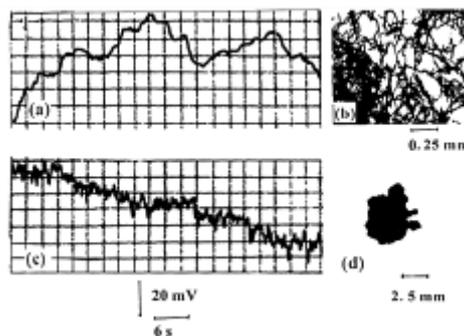


Fig. 1. Oscilaciones en potencial anódico, obtenidas durante la electropolimerización del tiofeno usando dos dopantes diferentes - 4-TSS (a) y NaClO_4 (c) y la forma de la macromolécula en la superficie para los casos correspondientes (b) y (d).

Las oscilaciones en potencial también fueron observadas por los autores de los trabajos [1], [2], [14], [15], [16], [17] para los casos con y sin uso de surfactantes. Las oscilaciones en corriente para el modo potenciostático fueron observadas en el trabajo [18] (Fig. 2).

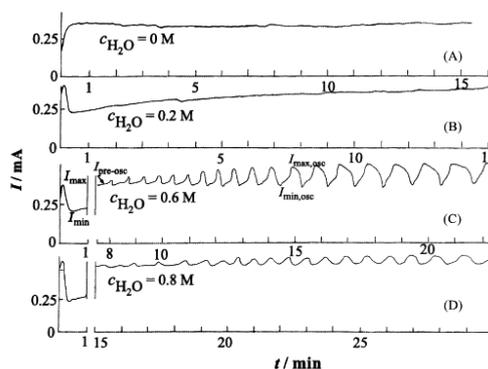


Fig. 2. Respuestas sin (A, B) y con (C, D) oscilaciones en corriente, obtenidas durante la electropolimerización de indol en la mezcla de acetonitrilo con agua en la presencia de $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{BF}_4]$.

Las oscilaciones en corriente también fueron observadas en el trabajo [19] durante la electropolimerización del tiofeno en las condiciones de la denominada "paradoja de politiofeno" y, como nosotros habíamos descrito en [20], aparecieron en el sistema por causa de la inestabilidad superficial, y también la inestabilidad electroquímica, provocada por la concurrencia de la síntesis y la destrucción del polímero.

Para determinar las causas explícitas de las inestabilidades electroquímicas que se observaron durante la polimerización de los compuestos heterocíclicos, tenemos que desarrollar el modelo matemático, capaz de describir de forma adecuada los procesos en este sistema. Los autores del artículo [19] intentaron adaptar el fenómeno observado al sistema de Volterra-Lotka, pero el modelo, propuesto por ellos, no fue muy exacto y, además, el proceso de difusión del monómero no fue descrito en la forma adecuada. En este trabajo serán descritos los sistemas de la electropolimerización de un compuesto heterocíclico en la presencia de otra sustancia que actúa como oxidante.

Anteriormente, nosotros hemos hecho una tentativa de describir la electropolimerización potenciostática de un compuesto heterocíclico en medio neutro [21, 22]. Dos

modelos fueron desarrollados para describir el proceso de la electropolimerización en general y el acto elemental del crecimiento de la cadena polimérica. También, se intentó describir matemáticamente el proceso de la sobreoxidación del PC [23], la "paradoja del politiofeno" para los polímeros insolubles [24], la síntesis electroreductora de los PC [25] en presencia de sustancias electropositivas.

SISTEMAS DE SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE POLÍMEROS DE COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS EN LA PRESENCIA DE OXIDANTES

El mecanismo explícito de la electropolimerización de los compuestos heterocíclicos de ciclos de cinco átomos aún no ha sido determinado. El mecanismo más citado es el mecanismo modificado de Díaz [26, 27], según el cual la electropolimerización comienza con la oxidación del monómero, formando el radical-catión, la cadena crece durante los procesos de recombinación de los radical-cationes o sustitución electrofílica entre un radical-catión y una molécula de monómero y la expulsión de protones, formando el dímero. El trímero se forma a partir del dímero pasando por los mismos procesos. Éstos se repiten y asimismo se forma el polímero conductor. Los anillos heterocíclicos en la mayoría de los casos están conectados en las posiciones 2 - 2', solo dos de cada ocho anillos en la cadena son conectados en las posiciones 3-3'.

El procedimiento de la construcción de las ecuaciones de balance y los supuestos bajo los cuales se construían fue descrito en [20].

Para el sistema, en el cual la sustancia adicional es dopante y bastante fuertemente oxidante para iniciar la polimerización química del monómero, nosotros introducimos tres variables

- c - la concentración del monómero en la capa presuperficial
- θ - el grado de recubrimiento de la superficie del electrodo por el monómero
- s - la concentración de la sustancia que está tomando parte en la polimerización,

Se supone que el reactor se está agitando intensamente (y entonces podemos menospreciar la influencia de la convección), que el electrolito del soporte (que contiene uno de los dopantes) está en exceso (y entonces podemos menospreciar la influencia del flujo de la migración y la participación de uno de los dopantes en la reacción) y que los perfiles de las concentraciones del monómero y de la sustancia en la capa presuperficial son lineales y el espesor de la capa es constante e igual a δ .

El monómero en la capa presuperficial. El monómero entra en la capa presuperficial difundiéndose en ella. También entra en ella desorbiéndose de la superficie. Sale de la capa presuperficial adsorbiendo hacia la superficie. La ecuación de balance será

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} (v_{-1} - v_1 + \frac{D}{\delta} (c_b - c)) \equiv F_1 \quad (1)$$

En que v_1 y v_{-1} son las velocidades de adsorción y de desorción del monómero, D es el coeficiente de difusión del monómero y c_b la concentración del monómero en el interior de la solución.

El monómero en la superficie anódica. El monómero entra en la superficie anódica adsorbiéndose en ella y sale de

ella desorbiéndose. También participa en la electropolimerización anódica, y también en la polimerización química y por tanto la ecuación del balance del monómero en la superficie será descrita como

$$\frac{d\Theta}{dt} = \Gamma_{\max} (v_1 - v_{-1} - v_{21} - v_{22}) \equiv F_2 \quad (2)$$

Siendo $\Gamma_{t,\max}$ la concentración máxima superficial del monómero y v_2 la velocidad de la polimerización electrooxidativa.

La sustancia modificadora entra en la capa presuperficial difundiéndose hacia ella y sale de ella incorporándose en la cadena como dopante y también iniciando la polimerización química. La ecuación entonces será

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (m_b - m) - v_{21} - v_{22} \right) \equiv F_3 \quad (3)$$

En la que Δ es el coeficiente de difusión de la sustancia modificadora y m_b la concentración de la sustancia en el interior de la solución.

Para investigar el comportamiento electroquímico observado durante este proceso, es preciso analizar este sistema de ecuaciones.

Las velocidades de adsorción y de desorción del monómero se podrán escribir como

$$v_1 = k_1 \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RT\Gamma_{\max 1}} \gamma\right) \exp(\alpha_1\theta) c(1 - \theta)$$

$$v_{-1} = k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RT\Gamma_{\max 1}} (1 - \gamma)\right) \exp(-\alpha_2\theta) \theta$$

(4)

Siendo k_1 y k_{-1} las constantes de adsorción y de desorción del monómero, α_1 y α_2 las variables que describen la atracción entre las moléculas adsorbidas, γ es el parámetro que describe la interrelación entre las velocidades de los procesos superficiales en los que participa el monómero, K_1 y K_0 las capacidades eléctricas de las partes de la capa doble que se refieren a la superficie ocupada por el monómero y la libre, ϕ_1 significa el salto de potencial en relación al de carga cero para la parte de la superficie cubierta por el monómero y ϕ_0 significa el salto del potencial en relación al potencial de la carga cero.

Las velocidades de la electropolimerización y de la polimerización química se pueden computar como

$$v_{21} = k_{21} \theta^x m^y \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right)$$

$$v_{22} = k_{22} \theta^z m^w \quad (5)$$

Siendo k_2 la constante de la reacción, x el orden de la reacción del monómero, z el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday. R significa la constante universal de gases, T significa la temperatura absoluta del recipiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El comportamiento de este sistema será investigado a través de la teoría de la inestabilidad lineal. La matriz funcional de Jacobi, cuyos elementos fueron calculados para el estado estacionario, se puede describir como

$$J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Siendo

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial v_1}{\partial c} - \frac{D}{\delta} \right) \quad a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial v_1}{\partial \theta} + \frac{\partial v_{21}}{\partial \theta} \right) \quad a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial m} = 0$$

$$a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c} = \Gamma_{\max}^{-1} \frac{\partial v_1}{\partial c} \quad a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \Gamma_{\max}^{-1} \left(\frac{\partial v_1}{\partial \theta} - \frac{\partial v_{21}}{\partial \theta} - \frac{\partial v_{22}}{\partial \theta} \right) \quad a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial m} = -\Gamma_{\max}^{-1} \left(\frac{\partial v_{21}}{\partial m} + \frac{\partial v_{22}}{\partial m} \right)$$

$$a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c} = 0 \quad a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\partial v_{21}}{\partial \theta} - \frac{\partial v_{22}}{\partial \theta} \right) \quad a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial m} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} \frac{\partial v_{21}}{\partial m} - \frac{\partial v_{22}}{\partial m} \right)$$

Para simplificar el análisis, introducimos nuevas variables

$-\frac{\partial v_1}{\partial c} = \kappa$ - la velocidad de la adsorción del monómero para el caso de $c=1$, con el signo negativo

$\frac{D}{\delta} = \mu_1$ - el parámetro de la difusión del monómero

$\frac{\Delta}{\delta} = \mu_2$ - el parámetro de la difusión de la sustancia modificadora

$\frac{\partial v_{21}}{\partial \theta} = \Omega_1$ - el parámetro de la desorción del monómero

$\frac{\partial v_1}{\partial \theta} = \Omega_2$ - el parámetro de la adsorción del monómero

$\Omega_1 - \Omega_2 = Z_1$ - el parámetro del comportamiento superficial

$\frac{\partial v_{21}}{\partial \theta} = \Omega_{21}$ - el primer parámetro de la electropolimerización

$\frac{\partial v_{22}}{\partial \theta} = \Omega_{22}$ - el primer parámetro de la polimerización química

$\Omega_{21} + \Omega_{22} = Z_2$ - el primer parámetro de la polimerización, describe la influencia de la polimerización en el comportamiento superficial del monómero

$\frac{\partial v_{21}}{\partial m} = P_{21}$ - el segundo parámetro de la electropolimerización

$\frac{\partial v_{22}}{\partial m} = P_{22}$ - el segundo parámetro de la polimerización química

$P_{21} + P_{22} = R_2$ - el segundo parámetro de la polimerización, describe la influencia de la polimerización en la concentración de la sustancia oxidante

Las condiciones del estado estacionario estable. La ecuación característica para este sistema es

$$\lambda^3 + A\lambda^2 + B\lambda + C = 0 \quad (7)$$

siendo

$$A = -(a_{11} + a_{22} + a_{33})$$

$$B = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

$$C = - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

Para investigar la inestabilidad lineal, usamos el criterio de Routh-Gurwitz [28]. Éste requiere que para un estado estacionario estable los menores de los miembros de la diagonal principal de la matriz de Gurwitz

$$\begin{pmatrix} A & 1 & 0 \\ C & B & A \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix} \quad (8)$$

sean positivos. Los menores de los miembros de la diagonal principal son:

$$\Delta_1 = A, \Delta_2 = \begin{vmatrix} A & 1 \\ C & B \end{vmatrix}, \Delta_3 = \begin{vmatrix} A & 1 & 0 \\ C & B & A \\ 0 & 0 & C \end{vmatrix}$$

Se puede ver que $\Delta_3 = C\Delta_2$. Entonces, la condición de estabilidad será descrita como $C > 0$. Para hacer más fácil el análisis de la jacobiana, introducimos nuevas variables y el determinante de la jacobiana será descrito como

$$\frac{4}{\delta^2 \Gamma_{\max}} \begin{vmatrix} \kappa - \mu_1 & Z_1 & 0 \\ -\kappa & -Z_1 - Z_2 & -R_2 \\ 0 & -Z_2 & -\mu_2 - R_2 \end{vmatrix} \quad (9)$$

Como el coeficiente $\frac{4}{\delta^2 \Gamma_{\max}}$ es siempre positivo, para que la condición $C > 0$ se satisfaga, el determinante debe tener valor negativo. Este requerimiento puede ser representado como

$$(\kappa - \mu_1) \begin{vmatrix} -Z_1 - Z_2 & -R_2 \\ -Z_2 & -\mu_2 - R_2 \end{vmatrix} + Z_1 \begin{vmatrix} -R_2 & -\kappa \\ -\mu_2 - R_2 & 0 \end{vmatrix} < 0 \quad (10)$$

Resolviendo la inecuación en relación al parámetro de la adsorción de monómero κ , se obtendrá el valor crítico que define el margen de estabilidad de estados estacionarios.

$$\kappa < \frac{\mu_1 \mu_2 (Z_1 + Z_2) + \mu_1 Z_1 R_2}{\mu_2 Z_2} = \mu_1 \left(1 + \frac{Z_1}{Z_2} \right) + \frac{\mu_1 Z_1}{\mu_2 Z_2} R_2 \quad (11)$$

Entonces, podremos concluir que para la electropolimerización de un compuesto heterocíclico el margen de estabilidad de los estados estacionarios se define por el valor crítico del parámetro de la adsorción del monómero, definido por otros procesos del sistema.

La inestabilidad monotónica, cuya condición principal para este sistema es $C = 0$, ocurrirá bajo la condición

$$\kappa = \mu_1 \left(1 + \frac{Z_1}{Z_2} \right) + \frac{\mu_1 Z_1}{\mu_2 Z_2} R_2 \quad (12)$$

En este punto para el sistema coexisten dos o más estados estacionarios, todos ellos inestables.

La inestabilidad del oscilador. Para que se produzca, es preciso (no siendo bastante) que la diagonal principal de la matriz de Jacobi tenga los elementos positivos (que describen la conexión positiva del retorno).

La primera causa de las oscilaciones en este sistema puede ser la interacción atractiva entre las partículas adsorbidas. Eso define las oscilaciones si las constantes α_1 y α_2 son positivas. Si ellas son positivas, el valor del parámetro Z_1 puede disminuir hasta los valores negativos. Puesto así, el elemento $(-Z_1)$ podrá ser positivo, siendo responsable por la conexión positiva del retorno. En este caso las oscilaciones serán causadas por el cambio cíclico de la resistencia de la superficie del ánodo. Eso confirma la responsabilidad de la inestabilidad superficial en el comportamiento oscilatorio, supuesta en [12].

La segunda causa de las oscilaciones en este sistema son los cambios de la capacidad de la doble capa, causados por la oxidación anódica de los reductores fuertes que se forman durante la electropolimerización. Eso define el comportamiento oscilante en el caso de $\frac{d\phi}{dt} > 0$.

En este caso, el valor del primer parámetro de la electro-polimerización Ω_{21} es negativo y, por lo tanto, el elemento a_{22} puede ser positivo. Se puede mostrar [29] que

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial \theta} = \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1 \phi_1}{K_1 \theta + K_0(1 - \theta)} \quad (13)$$

Entonces, esta celda será positiva si ϕ_0 es negativo. Eso sobreviene durante la oxidación anódica de los reductores fuertes con el momento de dipolo. Los compuestos heterocíclicos lo tienen a causa de la presencia del heteroátomo y de la distribución asimétrica de la densidad electrónica de 6 electrones entre los 5 átomos del ciclo. Como la transferencia del electrón es afectada por las características del donante como oxidante, este factor explica la diferencia en las amplitudes de las oscilaciones en la presencia de los diferentes dopantes, descrita en [12, 14, 15].

Para describir el caso de la presencia de los surfactantes en la superficie del ánodo, cuyos grados de recubrimiento son estables, en las expresiones de las velocidades de adsorción y desorción, serán introducidos sus grados de recubrimiento θ_s en la forma.

$$(1 - \theta - \sum_{i=1}^n \theta_s) \quad (14)$$

CONCLUSIONES

1. El sistema de la electro polimerización de un polímero conductor en la presencia de un oxidante en la solución fue descrita matemáticamente. El modelo matemático correspondiente fue analizado a través de la teoría de la estabilidad lineal y del análisis de bifurcaciones
2. El valor crítico del parámetro de la adsorción del monómero, que define el margen de estabilidad de los estados estacionarios, fue encontrado. También fue determinada la condición de inestabilidad monotónica.
3. La inestabilidad de oscilación puede suceder a causa del factor superficial (interacción de las partículas adsorbidas) y del factor electroquímico (los cambios en la capa doble durante la oxidación anódica de los reductores fuertes).

BIBLIOGRAPHY

1. K.R. Lemos Castagno, Tés. D. Sc. UFRS., Porto Alegre, 2007
2. M. Ba-Shammakh. Thes. M. Sc. Deg. King Fahd Univ. Saudi Arabia, 2003
3. V.M. de Andrade, Tés. M. Eng. UFRS., Porto Alegre, 2006
4. N. Gupta, S. Sharma, I.A. Mir, D. Kumar, J. Sci. Ind. Res. 65(2006)
5. A.Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malinauskas, Electrochim. Acta. 51(2006) y referencias
6. V. Tkach, V.Nechyporuk, P.Yagodynets and Yu. Meslyuk., Rev. Soc. Quím. Perú. 77(2011), 259
7. Y. Li, J. Ouyang., Synth. Met., 113(2000), 23
8. K. Naoi, Y. Oura., J. Electrochem. Soc., 142(1995), 417
9. G. Muthumaran, Y.- B. Shim, Y.- H. Yoon, M.-S. Won., Synth. Met., 150(2005), 165
10. Roncali J.; Chem. Rev., 92(1992), 711
11. E. Mackenzie Peters. Thes. Deg. M. Sc. Simon Frazer Univ. 1989
12. I.Das, N.R.Agrawal, S.A.Ansari, S.K.Gupta., Ind. J. Chem., 47A(2008), 1798
13. I. Das, N.R. Agrawal, S.K.Gupta, R.P.Rastogi., J. Phys. Chem. 113(2009), 5296
14. M. Bzzaoui, E. Bzzaoui, L. Martins, J. Martins., Synth. Metals., 130(2002), 73
15. I. Das, R. Choudhary, S.K. Gupta, P. Agrawal, J. Phys. Chem., 115(2011), 8724
16. I. Das, N. Goel, N. R. Agrawal, S.K. Gupta., J. Phys. Chem., 114 (2010), 12888.
17. D. Sazou, Synth. Met., 130(2002), 45
18. K.Aoki, I. Mukoyama, J.Chen// Russ. J. Electrochem. 3(2004), 319
19. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets, Geo. Chem. J. – 11(2011), 387
20. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets, Ciên. Tecn. Mat – 24(2012), 54
21. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I.Yagodynets', et. al. 2-nd International Conference in Chemistry "Chemistry Today", Tbilisi, 2012, p. 31
22. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I.Yagodynets', Orbital Elec. J. Chem., 4(2012), 39
23. V.Tkach, V. Nechyporuk, International Symposium on Flexible Organic Electronics- 2011, Thessaloniki, 2011, 146
24. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets, M.M. Hryhoryak, Ciên. Tecn. Mat – 24(2012), 50
25. Sadki S. Scotland Ph., Brodie N., Saboraaud G, Chem. Soc. Rev, 29(2000), 283
26. A.F. Diaz., K.K.Kanazava, G.P.Gardini. J Chem. Soc. Chem. Comm. 635(1979), 24
27. Koper M.T.M. "Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos. – Utrecht Universiteit Utrecht 1994.
28. Tkachuk M.M., Dys. Kand. Khim. Nauk., Chernivtsi, 2008.