

УДК 543.4:543.06:543.05

**О. М. Чеботарьов, С. В. Топоров, Д. В. Снігур, Д. О. Барбалат**  
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, alexch@ukr.net; 270892denis@gmail.com

## **ПОХІДНІ 6,7- ТА 7,8-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІО: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ (ОГЛЯД)**

Робота присвячена огляду класу органічних аналітичних реагентів похідних 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: узагальнено дані щодо шляхів їх препаративного синтезу, фізико-хімічних властивостей, стану у розчинах та аналітичного застосування. Відзначено вплив природи аніону-протиіону на фізико-хімічні та спектрофотометричні характеристики похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. Проаналізовано шляхи кислотно-основних перетворень у водних розчинах похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. Показано, що похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію здатні до комплексоутворення з низкою р-, d- та f-елементів (Cu(II), Ga(III), In(III), Tl(III), Ge(IV), La(III), підгрупа титану, Bi(III), Mo(VI), W(VI) та інші) й узагальнено інформацію щодо їх складу, будови і аналітичних характеристик. Відзначено, що з застосуванням похідних 6,7-дигідроксибензопірилію розроблено методики для прямого спектрофотометричного та екстракційно-фотометричного визначення Ga(III), In(III), Tl(III), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Mo(VI), Ge(IV), Bi(III), Cu(II). Відмічено, що комплекси похідних 6,7-дигідроксибензопірилію з Mo(VI) та Cu(II) ефективно вилучаються в міцелярну фазу тритону X-100, що покладено в основу високочутливих комбінованих спектрофотометричних та атомно-абсорбційних методів визначення цих металів. Простота цілеспрямованого синтезу похідних 6,7-дигідроксибензопірилію відкриває шляхи їх використання в якості аналітичних реагентів в комбінованих міцелярно-екстракційних та мікроекстракційних методиках визначення ряду р- та d-елементів зі спектрофотометричним або атомно-абсорбційним детектуванням.

**Ключові слова:** орто-дигідроксихроменолої, фізико-хімічні властивості, спектрофотометрія, комплексоутворення.

В аналітичній практиці важливе місце займають різноманітні органічні аналітичні реагенти (ОАР) [1]. Багатогранність властивостей ОАР надає ряд загально-відомих переваг, а області їх використання не обмежуються лише виявленням та кількісним визначенням, оскільки вони застосовуються також для розділення та концентрування, розчинення, осадження, маскування тощо.

Серед чисельної кількості ОАР: триоксифлуорони, реагенти групи арсеназо, комплексоїни, о-гідроксиазосполуки тощо, уваги заслуговують солі 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію, які скорочено називають о-діоксихроменолої (о-ДОХ). Використання похідних о-ДОХ в аналітичній практиці почалося в кінці 50-х – на початку 60-х років минулого століття. Перші згадки про синтез о-ДОХ були в роботах Вавзонек С. [1,2] і Бусева О. І. [3], а використовувати їх в аналітичній практиці вперше запропоновано одеськими вченими Полукетовим Н. С. і Кононенко Л. І. для фотометричного визначення германію, цирконію і гафнію [4,5]. Пізніше о-ДОХ застосовували для екстракційно-фотометричного визначення молібдену та деяких інших елементів [6]. Зокрема є повідомлення про результати вивчення взаємодії 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію (6,7-ДФДОХ) з рядом рідкіс-

ноземельних елементів [7]. Також були синтезовані та вивчені як фотометричні реагенти інші 2,4-заміщені о-ДОХ [8].

Мета даної роботи полягає в узагальненні даних щодо цілеспрямованого синтезу похідних 6,7- та 7,8-дигідроксibenзопірилію, дослідження їх фізико-хімічних властивостей, стану у розчинах та застосування в аналітичній практиці.

Синтезувати о-ДОХ можна декількома шляхами, зазвичай користуються реакцією поліфенолів з відповідними 1,3-біфункціональними карбонільними сполуками (рис. 1) в оцтовокислому середовищі [8,9–13].

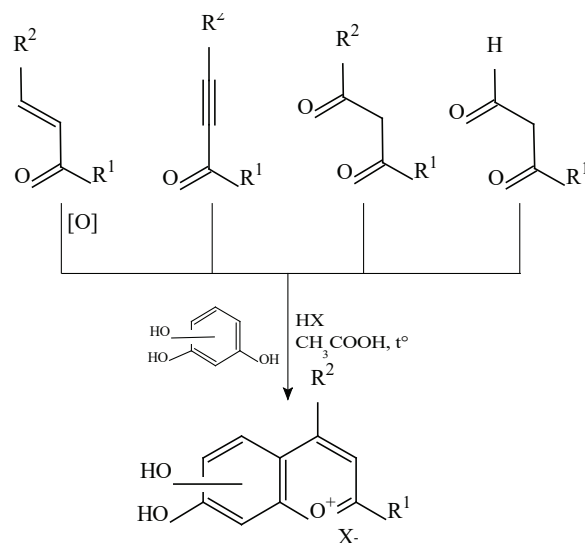


Рис. 1. Загальна схема синтезів о-ДОХ з різних прекурсорів, де  $R^1$ ,  $R^2$  = Alk, Ar, Het, H та інші, HX – сильна кислота ( $\text{HCl}_{\text{газ}}$ , HBr,  $\text{HClO}_4$  чи інші).

Fig. 1. General scheme for synthesis of studied reagents from different precursors, where  $R^1$ ,  $R^2$  = Alk, Ar, Het, H etc., HX is a strong acid ( $\text{HCl}_{\text{gas}}$ , HBr,  $\text{HClO}_4$  etc.).

Якщо в якості поліфенолу брати флороглюцин, в результаті одержують 5,7-дигідроксibenзопірилієві похідні, в яких гідроксигрупи знаходяться в мета-положенні, а при використанні гідроксигідрохінону та пірогалолу утворюються відповідно 6,7- та 7,8-дигідроксibenзопірилієві сполуки.

Синтезовані фторопохідні 6,7-дигідроксихроменолу, а саме, хлориди 2-метил-, 2-теноїл-, 2-трифторметил-, 2-феніл-4-трифторметил-6,7-дигідроксibenзопірилію [9], а також галогенопохідні 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію (МФДОХ) з атомами хлору і бром у положенні 4 фенільного кільця [10].

#### Фізичні властивості та хіміко-аналітичні характеристики о-ДОХ

Солі о-диоксихроменолів – це кристалічні речовини, які мають жовтий, червоний, рідше фіолетовий чи темно-коричневий колір. Хлориди 2,4-диметильних похідних легко розчинні у воді, солі дифенільних похідних погано розчиняються в воді, краще розчиняються в етанолі, ацетонітрилі, дуже добре розчинні в диме-

тилсульфоксиді та диметилформаміді, такі розчини мають яскраве забарвлення. Більшість солей о-ДОХ не розчинні в неполярних розчинниках (гексан, бензол, етери).

В роботі [11] досліджено вплив природи аніону на розчинність, сольватохромію та спектральні характеристики солей МФДОХ. Для солей з аніонами:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  визначена розчинність в воді, метанолі, етанолі та ацетонітрилі. Знайдені кореляції, що встановлюють зв'язок між термохімічними радіусами аніонів і розчинністю в полярних протонних розчинниках (наприклад, в воді, рис. 2), а також між термохімічними радіусами аніонів та співвідношенням інтенсивності характеристичних смуг поглинання в ІЧ-діапазоні (рис. 3).

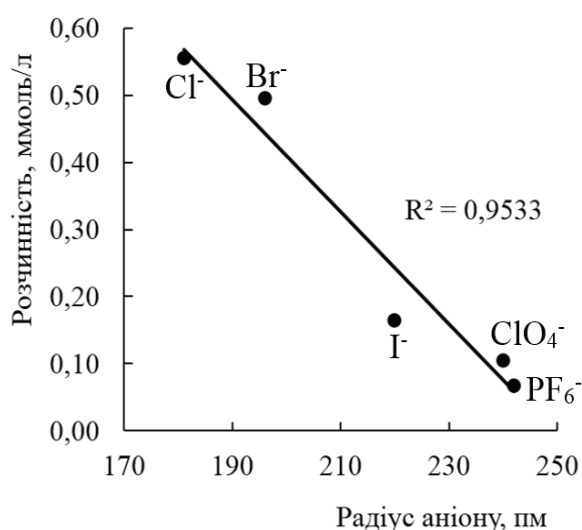


Рис. 2. Залежність розчинності солей МФДОХ в воді від радіусу аніону

Fig. 2. Solubility MePhDOCh salts in water depending on the radii of anions

Як видно з рис. 2 зі збільшенням термохімічного радіусу аніону розчинність солей МФДОХ зменшується лінійно в воді  $R^2=0,95$ , подібна тенденція спостерігається також для метанолу ( $R^2=0,94$ ) і етанолу ( $R^2=0,85$ ).

Цікаво відзначити вплив аніонів на інтенсивність С–О та С–С смуг бензопірилієвого циклу в ІЧ спектрі: при переході від  $\text{Cl}^-$  до  $\text{PF}_6^-$  із збільшенням радіуса аніону інтенсивність смуги при  $1623\text{--}1630\text{ см}^{-1}$  зменшується відносно смуги при  $1596\text{--}1602\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Цей ефект може бути пов'язаний зі зміною локалізації заряду в пірилієвому циклі, а отже, зі зміною полярності катіону бензопірилію, що в свою чергу впливає на розчинність відповідних солей.

Для хлориду МФДОХ у розчинах спиртів в електронних спектрах світлопоглинання спостерігається батохромний зсув у порівнянні з водним розчином на  $10\text{--}13\text{ нм}$ , але для ізопропанольних розчинів – гіпсхромний на  $16\text{ нм}$ . Молярний коефіцієнт світлопоглинання більше в полярних протонних розчинниках (вода

і спирти) ніж в апротонних розчинниках. Природа аніону практично не впливає на положення максимуму поглинання. Серед аніонів найбільше значення молярного коефіцієнту поглинання мають розчини гексафторфосфату МФДОХ, що, можливо, пов'язано зі слабокоординуючими властивостями даного аніону і дозволяє більш ефективно сольватувати катіон МФДОХ [11].

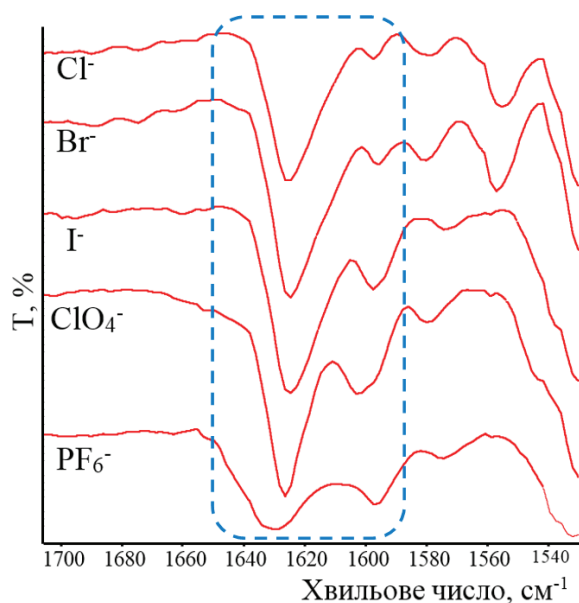


Рис. 3. Зміна інтенсивності смуг в ІЧ-спектрах солей МФДОХ

Fig. 3. Changes of the bands intensity in IR-spectra of MePhDOCh salts

У спектрах поглинання о-ДОХ в діапазонах від 8М  $H_2SO_4$  до рН 13 і від 4 М НСІ до 13 знайдено по чотири смуги [12,13], для 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксибензопірилію (КДХ) – п'ять смуг [14].

Спектрофотометричні характеристики ( $\lambda_{max}$  і  $\epsilon$ ) різних форм похідних о-діоксихроменолів використовують для їх ідентифікації та визначення ступеня чистоти. В табл. 1 наведені спектрофотометричні характеристики деяких похідних ДОХ. Встановлено, що на відміну від інших о-ДОХ, КДХ утворює ще одну аніонну форму – двозарядний аніон, що пов'язано з депротонізацією карбоксильної групи, яка є аналітико-активною та центром можливої взаємодії реагенту з поверхнево-активними речовинами.

В водних і водно-етанольних розчинах, в залежності від рН змінюється забарвлення о-ДОХ [1–3, 12], а отже о-ДОХ можуть відігравати роль кислотно-основних індикаторів, що мають три різнозабарвлені форми залежно від рН розчину. Така поведінка цих реагентів пояснюється низкою кислотно-основних перетворень о-ДОХ в розчинах.

Таблиця 1

Спектрофотометричні характеристики хлоридів 6,7-ДОХ

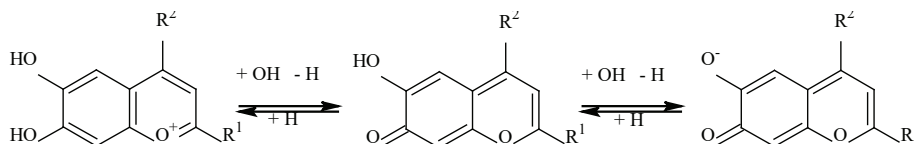
Table 1

Spectrophotometric characteristics of some reagents

Реагент	pH	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ (рН)
КДХ	4–1М HCl	460	1,24 (0,7)
	1,0–3,0	440	1,36 (1,1)
	4,5–7,9	475	1,18 (4,1)
	8,0–13,0	490	0,94 (11,2)
СДХ	4–1М HCl	440	1,63 (0,5)
	0,5–3,0	426	1,90 (1,2)
	4,5–9,5	462	1,70 (4,7)
	10,0–12,5	480	1,25 (11,5)
ТОХ	3–1 М HCl	466	1,34 (0,5)
	5,0–6,0	434	1,48 (1,2)
	4,0–8,0	484	1,24 (4,5)
	8,5–13,0	500	1,02 (11,3)

КДХ – 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксибензопірилію хлорид; СДХ – 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(3-сульфофеніл)бензопірилію хлорид; ТОХ – 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(3'-гідроксифеніл)бензопірилію хлорид

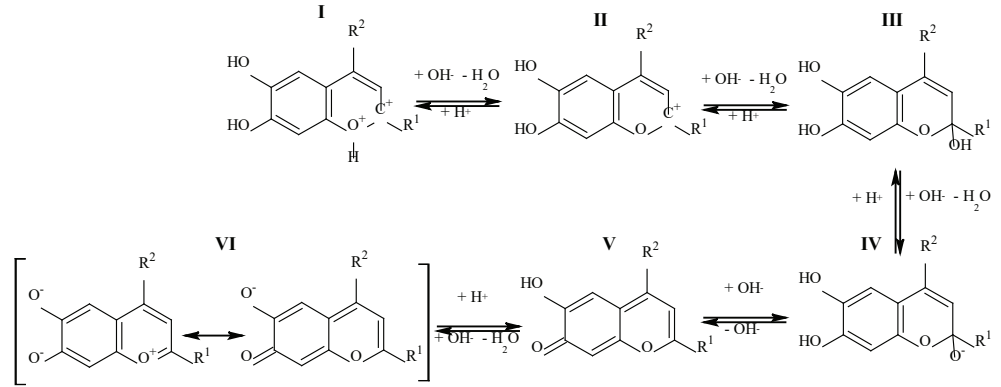
Раніше, при вивченні спектрів поглинання 2,4-дифенільних і 2,4-диметильних [15–18] і деяких інших 2,4-заміщених [12, 19–22] 6,7- і 7,8-діоксихроменолів було виявлено, що ці сполуки існують у вигляді трьох забарвлених форм:



При рН 2 сполуки знаходяться у вигляді бензопірилієвих катіонів, зі збільшенням рН від 2 до 5 відбувається утворення псевдооснови у результаті гідратації і наступної іонізації сполук. Псевдооснова (бензопіранол) є енергетично нестійкою формою, яка легко перетворюється в ангідрооснову з відщепленням молекули води. В області рН 6–10 відбувається іонізація ангідрооснови з утворенням аніона ангідрооснови.

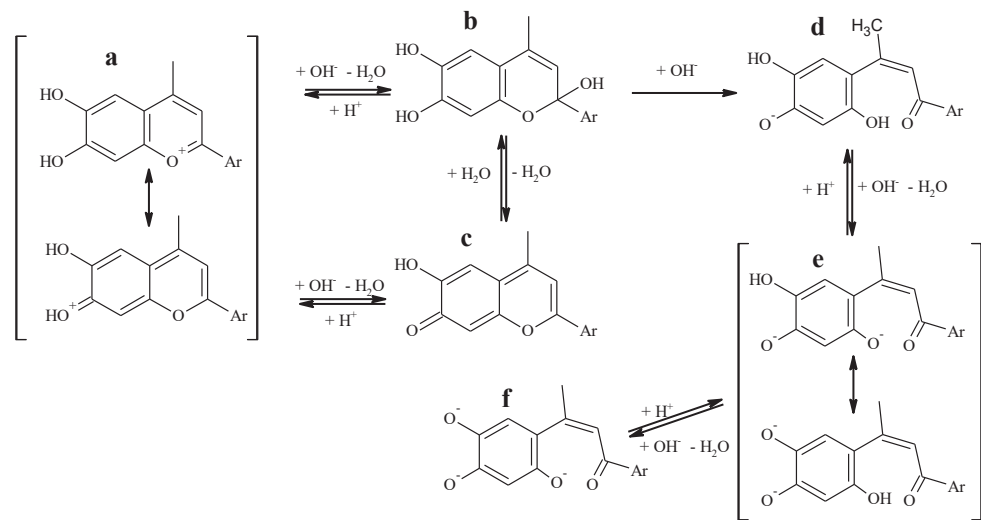
В роботах [14, 18, 22] з використанням кольорометричного методу вивчені кислотно-основні рівноваги в розчинах ряду похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилія і визначені відповідні константи іонізації їх функціональних груп. Запропоновано ймовірні схеми рівноваги і діаграми розподілу іонно-молекулярних форм реагентів в залежності від рН середовища. Показано, що за цим методом можна визначати константи протонування і гідроксилування барвників.

Запропоновано [9, 23] уточнену схему кислотно-основних рівноваг у розчинах о-ДОХ:



I – двозарядний катіон барвника, II – катіон барвника, III – псевдооснова, IV – аніон псевдооснови, V – ангідроснова, VI – аніон ангідроснови

Найбільш детальному вивченню стану о-ДОХ у розчинах, на прикладі МФДОХ, 4'-СІМФДОХ, 4'-ВгМФДОХ, присвячено роботу [10]. Кислотно-основні властивості цих барвників у розчинах були вивчені за допомогою методів спектрофотометрії та кольориметрії, а також із залученням DFT-розрахунків. На основі розрахунків іонно-молекулярної рівноваги в розчинах досліджуваних о-ДОХ запропоновано розширену схему кислотно-основних рівноваг:



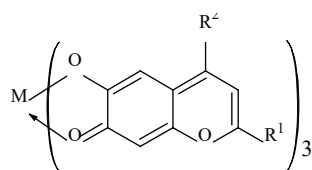
a – катіон барвника; b – псевдооснова; c – ангідроснова; d – аніон халкону; e – двозарядний аніон халкону, f – тризарядний аніон халкону.

### Спектрофотометричні характеристики комплексів о-ДОХ з катіонами багатозарядних металів

Опубліковано ряд статей, в яких повідомлялося про вивчення спектрофотометричних характеристик і констант іонізації [13, 14], електронної структури і властивостей [24], вивчення інфрачервоних спектрів деяких о-ДОХ та їх комплексів з іонами металів [25].

Були проведені дослідження взаємодії іонів металів III–VI груп Періодичної системи Д. І. Менделєєва з представниками о-ДОХ. Так, автори [26] повідомляли про розробку методики екстракційно-фотометричного визначення індію за допомогою 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію (6,7-ДФДОХ). Розроблено методики визначення галію і титану в лікувальних грязях [27, 28], вивчено взаємодію 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксібензопірилію з іонами металів, які легко гідролізуються, в присутності поверхнево-активних речовин [29].

При вивченні комплексоутворення о-діоксихроменолів з тривалентними іонами (індієм, галієм, талієм) показано [30–32], що у кислому середовищі в межах рН 3 координуючими катіонами служать  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ . Катіон металу заміщує в молекулі ліганду протон. Методом електроміграції встановлено, що комплекси в цьому випадку є електронейтральними, а лігандом служить аніон ангідрооснови. На основі таких даних запропоновано наступну будову комплексної сполуки, яка утворюється, для трьохвалентних іонів з о-ДОХ:



Дослідженням комплексів індію [26] і галію [34], що екстрагуються, встановлено, що вони мають таку ж будову, як і комплекси з тими ж реагентами, які утворюються в водному розчині. Будова комплексів підтверджена методом ІЧ-спектроскопії.

Екстракти комплексів галію з 6,7-ДФДОХ підкорюються закону Бера в інтервалі 0,07–0,7 мкг/мл при концентрації ДОХ  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а значення  $\epsilon$ , за методом Комаря, становить  $6,0 \cdot 10^4$  (при оптимальному рН 2,5 та  $\lambda_{\text{max}} = 545$  нм).

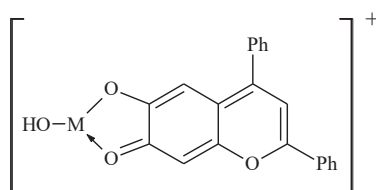
З застосуванням 6,7-ДФДОХ розроблено екстракційно-фотометричний метод визначення індію та галію в сплавах і рудах. Чутливість метода складає  $5 \cdot 10^{-4}\%$  і  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$  відповідно, з наважкою аналізованої проби від 0,1 до 2,0 г.

Похідні о-ДОХ є одними з найкращих реагентів для спектрофотометричного визначення Ge. Германій з о-ДОХ утворює по два комплекси з співвідношенням M: L = 1:3 при рН 3 і 1:2 при рН 5. В. А. Назаренко із співробітниками показали [34], що координуючим іоном в першому випадку виступає катіон  $\text{Ge}^{4+}$ , а в другому –  $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$ , які заміщують в молекулі ліганду по одному протону. В комплексах  $\text{GeL}_3^+$ , координуючий аніон має будову ортодифенолу, в комплексах  $\text{GeL}_2$  – ортооксихінону. При екстракції комплексу хлороформом, відбувається таутомерне

перетворення ліганду з ортофенольної в ортооксихінонну форму, але не змінюється співвідношення Ge: L.

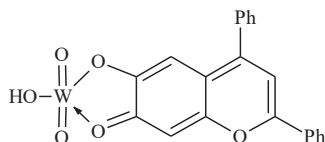
У випадку цирконію та гафнію зі всіма досліджуваними реактивами (6,7- та 7,8-ДМДОХ, 6,7- та 7,8-ДФДОХ) утворюються сполуки, в яких на один атом металу приходить дві молекули о-ДОХ. Молекули комплексної сполуки, які утворюються, є електронейтральними. Константи утворення забарвлених комплексів цирконію та гафнію відповідно дорівнюють  $5,59 \cdot 10^{10}$  та  $1,70 \cdot 10^{10}$  [5].

Вивчено будову сполук РЗЕ з 6,7-ДФДОХ. Співвідношення компонентів у комплексі – 1:1. Встановлено, що в реакцію вступають іони  $\text{MOH}^{2+}$  з витісненням одного протону з молекули ліганду і утворенням комплексу складу:



Катіонний характер комплексів, які утворюються, підтверджується сорбцією забарвлених сполук РЗЕ (La, Lu, Y) на катіоніті КУ-2 у Na-формі [7].

Результати по вивченню хелатів вольфраму, показали [35], що координуючим іоном вольфраму при взаємодії з о-ДОХ є однозарядний катіон  $\text{WO}_2\text{OH}^+$ . Будову комплексу вольфраму з 6,7-ДФДОХ можна представити формулою:

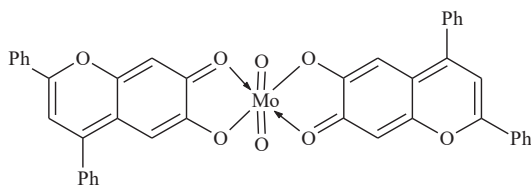


Авторами [36] вивчена взаємодія іонів Ti (IV) з хлоридом 6,7-діокси-2-метил-4-трифторметилбензопірилієм (ТФДОХ). Встановлено, що при рН 2,5 склад комплексів Ti(IV): ТФДОХ = 1:2, сольватні числа за етанолом 4 і за хлороформом 6. Розраховано константи стійкості  $(1-2,8) \cdot 10^7$  та молярні коефіцієнти поглинання світла екстрактів  $\epsilon = 4,7 \cdot 10^4$ , знайдені межі виконання закону Бера та розроблено методику екстракційно-фотометричного визначення титану в стандартних розчинах тетраклориду титану в інтервалі 0,45–0,1 мкг/мл з відносною похибкою 0,9–2,0 %.

Танцюрою Г. Ф. зі співробітниками було запропоновано методику визначення галію та титану в мулових грязях [27] та титану в лікувальних грязях [28]. Групою Г. Ф. Танцюри описано [21] синтез ряду похідних ДОХ, які містять сильні кислотні групи -COOH (КДХ), -SO<sub>3</sub>H (СДХ), -ОН (ТОХ) та вивчено їх взаємодію з молібденом (VI). У роботі [29] вивчено вплив кПАР на комплексоутворення КДХ з Мо(VI). Комплекси з КДХ було вивчено в присутності та за відсутності цетилпіридиній броміду (ЦП). Комплекс Мо (VI): КДХ утворюється при рН = 3,5;

$\lambda_{max} = 510$  нм і співвідношенні компонентів 1:2. Молярний коефіцієнт поглинання складає  $4,02 \cdot 10^4$ . В присутності ЦП комплекс утворюється при  $pH = 1-2,5$ ;  $\lambda_{max} = 525$  нм і  $\epsilon = 7,01 \cdot 10^4$ . Співвідношення компонентів 1:2:2.

Значна увага була прикута до використання різних органічних реагентів для визначення іонів Мо (VI). При вивченні комплексоутворення 2,4-диметильних і 2,4-дифенільних о-ДОХ з молібденом показано, що в кислому середовищі реагенти утворюють стійку сполуку з катіоном молібдену Мо: L=1:2. Структуру комплексу молібдену з 6,7-ДФДОХ представлено наступною формулою:



Так, співробітниками кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова вивчені [37] особливості комплексоутворення Мо(VI) і W(VI) з рядом алкіл-, феніл-, 4-карбоксі- і трифторметил-похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію. Встановлені хіміко-аналітичні характеристики та склад отриманих комплексів (1:2). За сукупністю спектрофотометричних даних наведено ймовірний механізм комплексоутворення. З'ясовано, що у випадку 6,7-дигідрокси-2-трифторметил-4-тієнілбензопірилію утворення комплексів протікає ступінчато, а найбільш стійким виявляється комплекс із стехіометрією 2:2.

Досліджено умови взаємодії ДФДОХ з іонами Ві(III) та їхнього спектрофотометричного визначення в фармацевтичних препаратах [38]. Вивчено особливості утворення комплексів вісмуту (III) з хлоридом 6,7-ДФДОХ і встановлено, що в досліджуваній хімічній системі утворюється два комплекси різної стехіометрії. При  $pH$  1,9 реалізується комплекс складу 1:2 ( $\lambda = 510$  нм,  $\epsilon = 2,8 \cdot 10^4$ ), а при  $pH$  4,6 комплекс складу 1:1 ( $\lambda = 550$  нм,  $\epsilon = 3,1 \cdot 10^4$ ). На основі результатів спектрофотометричних досліджень запропоновано механізм утворення комплексів в розчинах. У кислому середовищі ( $pH$  1,9) координуючим іоном є  $Bi(OH)^{2+}$ , а координуваним лігандом – ортодифенольна форма реагенту. При  $pH$  4,6 координуючим іоном є  $Bi(OH)_2^+$ , а реагент вступає в реакцію в формі ангідрооснови. Як аналітична форма рекомендований комплекс складу 1:2, для якого закон Бера виконується в діапазоні концентрацій вісмуту 0,30–6,30 мкг/мл. Нижня межа виявлення становить 0,03 мкг/мл, а межа кількісного визначення – 0,32 мкг/мл. Розроблено проста, експресна і чутлива методика визначення вісмуту в фармацевтичних препаратах з відносною похибкою не більше 2 %.

Вивчені оптимальні умови взаємодії іонів Ga(III) та In(III) з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію: встановлено оптимальне значення  $pH = 6$ , вміст етанолу 20 об. %, порядок зливання компонентів та час утворення (10 хв.) комплексів. Встановлено склад комплексів в водно-етанольних розчинах з співвідношенням M: МФДОХ = 1:3. Розраховані значення молярного коефіцієнту поглинання методом Комаря, запропоновано рівняння реакції і ймовірна фор-

мула комплексу. Встановлені інтервали підпорядкування закону Бера. Розраховані показники чутливості вивчених аналітичних форм: мінімальні концентрації для Ga – 0,02 мкг/мл, In – 0,08 мкг/мл [39].

Досліджені умови утворення та екстракції комплексу Cu(II) з хлоридом МФДОХ [40]. Комплекс має склад 1:2 ( $\lambda = 540$  нм,  $\varepsilon = 3,0 \cdot 10^4$ ) при оптимальному значенні рН 4,5. Ізоаміловий спирт є найефективнішим екстрагентом, а екстракційна рівновага досягається за одну хвилину, тоді як оптимальне співвідношення органічної та водної фаз становить 1:5. Екстракційно-спектрофотометрична методика визначення Cu(II) з допомогою МФДОХ проста і відрізняється високою чутливістю – межа виявлення складає 0,007 мкг/мл, а межа кількісного визначення – 0,023 мкг/мл. Калібрувальний графік є лінійним ( $R^2 = 0,99$ ) в діапазоні 0,02–0,96 мкг/мл. Запропонована методика була апробована для аналізу зразків води [40].

Результати дослідження комплексоутворення високовалентних металів з о-діоксихроменоломи дозволили розробити низку комбінованих спектрофотометричних методик визначення металів з використанням рідинно-рідинної екстракції [41,42] та мікроекстракції [43], міцелярної екстракції з термічно- або реагентно-ініційованим утворенням міцелярної фази тритону X-100 [43–46]. Також було застосовано міцелярно-екстракційне вилучення комплексів з подальшим атомно-абсорбційним детектуванням [46]. Наведені методи дозволяють суттєво знизити межі виявлення та визначення, підвищити селективність, залишаючись при цьому простими у виконанні, експресними та екологічно привабливими.

## ВИСНОВОК

Простота синтезу, а також чистота продукту похідних о-ДОХ, дає змогу модифікації, введенням різноманітних замісників та функціональних груп, як в фенольну, так і в дикарбонільну компоненти і відкриває можливість для направленої синтезу та одержання широкого спектру сполук зі специфічними властивостями в рамках потреб обраних методів. о-ДОХ є чутливими ОАР для визначення катіонів металів і можливістю поєднання з різноманітними методами розділення-концентрування та спектрофотометричним детектуванням аналітичного сигналу.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вавзонек С. Гетероциклические соединения. Изд-во иностр. лит., 1954. – 650 с.
2. Ненищеску К.Д. Органическая химия. Изд-во иностр.лит., 1962. – 862 с.
3. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. Изд-во МГУ, 1972. – 245 с.
4. Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С. Фотометрическое определение германия при помощи о-диоксихроменолов // Журн. аналит. химии. – 1960. – Т. 15, № 1. – С. 61–67.
5. Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С. Применение о-диоксихроменолов для колориметрического определения циркония и гафния // Укр. хим. журн. – 1960. – Т. 26, № 2. – С. 246–251.
6. Бусев А.И., Чжан Фань. Экстракционно-фотометрическое определение молибдена при помощи хлорида 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия // Журн. аналит. химии. – 1961. – Т. 16, № 5. – С. 578–584.
7. Полуэктов Н.С., Санду М.А. Взаимодействие редкоземельных элементов с 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранолом // Журн. аналит. химии. – 1969. – Т. 24, № 10. – С. 885–887.
8. Оленович Н.Л., Танцюра Г.Ф., Галанець З.Г., Гаврильченко А.И. Синтез и свойства некоторых о-диоксихроменолов // Укр. хим. журн. – 1977. – Т. 43, № 8. – С. 885–887.

9. Снигур Д.В., Чеботарев А.Н., Барбалат Д.А., Щербакова Т.М. Синтез и химико-аналитические характеристики фторсодержащих производных хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия // Укр. хим. журн. – 2018. – Т. 84, № 5. – С. 50–55.
10. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies // Tetrahedron – 2020. – Vol. 76, N42. – P. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
11. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts // Russ. J. Gen. Chem. – 2020. – Vol. 90, N4. – P. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
12. Танцюра Г.Ф., Глінська Л.Я., Харченко Л.П. Синтез і властивості деяких триоксихроменолів // Укр. хім. журн. – 1989. – Т. 55, № 10. – С. 1082–1085.
13. Топоров С.В., Сотуленко Е.Л. Физико-химико-аналитические исследования системы «металл-диоксихроменол» в водных и водно-органических растворах. Сообщение 1. Кислотно-основные свойства хлорида-6,7-диокси-2-метил-4-трифтометилбензопирилия, его спектрофотометрические характеристики и константы ионизации. // Сб. трудов научн.-прак. конф. «Качество и безопасность. Вопросы менеджмента, методологии, тенденций развития производственного анализа веществ и материалов» Одесса, 2009. – С. 64–68.
14. Танцюра Г.Ф., Плавецкая Т.Г. Использование в спектрофотометрии, синтез и свойства некоторых производных о-диоксихроменолов // Журн. аналит. химии – 1985. – Т. 40, № 2. – С. 228–231.
15. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Гаврильченко А.И. 6,7-диокси-4-метил-2-фенилбензопирилий хлорид // Реактивы и особо чистые вещества: реф. сб. НИИТХИМ ИРЕА – 1978. – № 4. – С. 21–22.
16. Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Танцюра Г.Ф., Менищикова О.П. Визначення спектрофотометричних характеристик і констант іонізації деяких о-діоксихроменолів // Укр. хім. журн. – 1977. – Т. 43, № 12. – С. 1327–1329.
17. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Гаврильченко А.И. Синтез і властивості деяких о-діоксихроменолів // Укр. хім. журн. – 1977. – Т. 43, № 8. – С. 883–884.
18. Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Танцюра Г.Ф. Спектрофотометрические характеристики и константы ионизации некоторых о-диоксихроменолов // Журн. аналит. химии. – 1975. – Т. 30, № 8. – С. 1611–1614.
19. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Гаврильченко А.И. 6,7-Диокси-4-метил-2-(3'-нитрофенил)-бензопирилий хлорид // Реактивы и особо чистые вещества: реф. сб. НИИТХИМ ИРЕА – 1981. – С. 17.
20. Танцюра Г.Ф. 6,7-Диокси-4-карбоксил-2-фенилбензопирилий хлорид. Реактивы и особо чистые вещества: реф. сб. НИИТЭХИМ ИРЕА. – 1982. – № 3. – С. 17.
21. Танцюра Г.Ф., Плавецкая Т.Г. Использование в спектрофотометрии, синтез и свойства некоторых производных о-диоксихроменолов // Журн. аналит. химии – 1985. – Т. 40, № 2. – С. 228–231
22. Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Танцюра Г.Ф., Менищикова О.П. Визначення спектрофотометричних характеристик і констант іонізації деяких похідних о-діоксихроменолів // Укр. хім. журн. – 1977. – Т. 43, № 12. – С. 1327–1329.
23. Снигур Д.В., Чеботарев А.Н., Бевзюк Е.В. Цветометрическое изучение кислотно-основных свойств некоторых хлоридов 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах // Вест. Московского ун-та. Сер. 2. Химия. – 2017. – С. 193–198.
24. Грекова И.М., Базилевич Ф.Ф. Электронная структура и свойства о-диоксихроменолов // Журн. физич. химии. – 1978. – Т. 52, № 6. – С. 1388–1391.
25. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л. ИЧ-спектри о-диоксихроменолов та їх комплексів // Укр. хім. журн. – 1981. – Т. 47, № 1. – С. 105–107.
26. Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Чабанова В.И. Экстракционно-фотометрическое определение индия с помощью хлорида 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т. 32, № 12. – С. 2346–2350.
27. Танцюра Г.Ф., Никителова Е.М., Экбаль А.К. Определение галлия и титана (IV) с карбоксилдиоксихроменолом в иловых глинах // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55, № 2. – С. 179–182.
28. Никителова Е.М., Экбаль А.К., Танцюра Г.Ф., Гаврильченко А.И. Определение титана(IV) в лечебных глинах // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 45, № 5. – С. 839–841.
29. Танцюра Г.Ф., Денисенко В.П., Экбаль А.К., Савенко Г.И. Взаимодействие 6,7-диокси-2-фенил-4-карбоксилбензопирианола с некоторыми легкогидролизующимися ионами металлов в присутствии поверхностно-активных веществ // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 5. – С. 515–518.

30. *Базилевич А.А., Оленович Н.Л., Назаренко В.А.* Спектрофотометрическое исследование взаимодействия галлия с о-диоксихроменоломи // Ж. аналит. химии. – 1973. – Т. 28, № 10. – С. 2047–2050.
31. *Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Дира О.А.* Спектрофотометрическое исследование взаимодействия индия с о-диоксихроменоломи // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 11. – С. 2287–2289.
32. *Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Романько В.П.* Спектрофотометрическое изучение взаимодействия таллия(III) с хлоридом 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия // Журн. аналит. химии. – 1976. – Т. 31, № 12. – С. 2353–2356.
33. *Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Биденко Н.П.* Экстракционно-фотометрическое определение галлия при помощи хлорида 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия // Журн. аналит. химии. – 1976, Т. 31, № 11. – С. 2120–2124.
34. *Назаренко В.А., Макринич Н.И.* Исследование химизма реакций многовалентных элементов с органическими реагентами // Ж. аналит. химии. – 1970. – Т. 25, № 4. – С. 719–727.
35. *Полуэктова Е.Н.* Диоксихроменолы как фотометрические реагенты на вольфрам // Журн. аналит. химии. – 1966. – Т. 21, № 2. – С. 187–190.
36. *Топоров С.В., Сотуленко Е.Л.* Физико-химико-аналитические исследования системы «металл-диоксихроменол» в водных и водно-органических растворах. Сообщение 2. Взаимодействие хлорида 6,7-диокси-2-метил-4-трифторметил-бензопирилия с ионами титана (IV) в водных и неводных растворах // Сб. трудов научн.-прак. конф. «Качество и безопасность. Вопросы менеджмента, методологии, тенденций развития производственного анализа веществ и материалов», Одесса, 2009. – С. 76–81.
37. *Барбалат Д., Чеботарьов О., Михайлова А., Снігур Д.* Комплексоутворення Мо(VI) та W(VI) з деякими флуоромісними похідними хлориду 6,7-дигідрокси-бензопирилію в розчинах // XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017», Львів, 2017. – С. А19.
38. *Чеботарєв А.Н., Снігур Д.В., Барбалат Д.А., Плюта К.В., Койчева А.С.* Комплексообразование 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия с Вi(III) и его спектрофотометрическое определение в фармацевтических препаратах // Вопр. химии и хим. технологии. – 2017. – Т. 1, № 110. – С. 36–42.
39. *Топоров С., Барбалат Д., Кожокару М., Снігур Д.* Спектрофотометричне дослідження взаємодії іонів галію (III) та індію (III) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопирилію // XIX наукова конференція «Львівські хімічні читання-2019». Львів, 2019. – С. 116.
40. *Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Demchuk A.V., Barbalat D.A., Snigur D.V.* Extraction-Spectrophotometric Determination of Cu(II) with 6,7-Dihydroxy-4-Methyl-2-Phenylbenzopyrylium Chloride in Waters of Various Categories // J. Water Chem. Technol. – 2019. – Vol. 41. – P. 170–174. <https://doi.org/10.3103/S1063455X19030068>
41. *Klochkova A., Barbalat D.A., Chebotarev A.M., Snigur D.V.* Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination // J. Iranian Chem. Soc. – 2020. Vol. 18, N1. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02008-8>
42. *Chebotarev A.N., Klochkova A., Dubovyi V.P., Snigur D.V.* Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination // Acta Chim. Slovenica. – 2020. – Vol. 67, N4. – P. 1118–1123. <https://doi.org/10.17344/acsi.2020.5939>
43. *Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Barbalat D.A., Klochkova A.* Room temperature cloud point extraction: An application to preconcentration and spectrophotometric determination of copper(II) // J. Serbian Chem. Soc. – 2019. – Vol. 85, N1. – P. 89–96. <https://doi.org/10.2298/JSC190212087S>
44. *Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Barbalat D.A., Bevziuk K.V.* Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) // Microchem. J. – 2018. – Vol. 142. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
45. *Snigur D.V., Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Synievyd A., Bevziuk K.V.* A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination // Chem. Pap. – 2021. – Vol. 75. – P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
46. *Snigur D.V., Dubovyi V.P., Chebotarev A.N.* Atomic-Absorption Determination of Copper(II) in Water Samples after Its Cloud-Point Extraction Preconcentration // Moscow University Chem. Bulletin. – 2020. – Vol. 75, N6. P. 328–332. <https://doi.org/10.3103/S0027131420060073>

Стаття надійшла до редакції 20.05.2021

**А. Н. Чеботарев, С. В. Топоров, Д. В. Снигур, Д. А. Барбалат**  
Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net; 270892denis@gmail.com

## **ПРОИЗВОДНЫЕ 6,7- И 7,8-ДИГИДРОКСИБЕНЗОПИРИЛИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР)**

Работа посвящена обзору класса органических аналитических реагентов производных 6,7- и 7,8-дигидроксибензопирилия. Обобщены данные о путях их препаративного синтеза, физико-химических свойствах, состоянию в растворах и аналитическом применении. Отмечено влияние природы аниона-противоиона на физико-химические и спектрофотометрические характеристики производных 6,7-дигидроксибензопирилия. Проанализированы пути кислотно-основных превращений в водных растворах производных 6,7-дигидроксибензопирилия. Показано, что производные 6,7- и 7,8-дигидроксибензопирилия способны к комплексообразованию с рядом p-, d- и f-элементов (Cu(II), Ga(III), In(III), Tl(III), Ge(IV), La(III), подгруппа титана, Bi(III), Mo(VI), W(VI) и другие) и обобщена информация об их составе, строении и аналитических характеристиках. Отмечено, что с использованием производных 6,7-дигидроксибензопирилия разработаны методики для прямого спектрофотометрического и экстракционно-фотометрического определения Ga(III), In(III), Tl(III), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Mo(VI), Ge(IV), Bi(III), Cu(II). Отмечено, что комплексы производных 6,7-дигидроксибензопирилия с Mo(VI) и Cu(II) эффективно извлекаются мицеллярной фазой тритона X-100, что положено в основу высокочувствительных комбинированных спектрофотометрических и атомно-абсорбционных методов их определения. Простота целенаправленного синтеза производных 6,7-дигидроксибензопирилия открывает пути к их использованию в разработке комбинированных мицеллярно-экстракционных и микроэкстракционных со спектрофотометрическим или атомно-абсорбционным детектированием методик определения ряда p- и d-элементов.

**Ключевые слова:** орто-дигидроксихроменолы, физико-химические свойства, спектрофотометрия, комплексообразование.

**A. N. Chebotarev, S. V. Toporov, D. V. Snigur, D. A. Barbalat**  
Odessa I. I. Mechnikov National University,  
65082, Odessa, Dvoryanskaya st., 2, alexch@ukr.net; 270892denis@gmail.com

## **6,7- AND 7,8-DIHYDROXYBENZOPYRYLIUM DERIVATIVES: SYNTHESIS, PROPERTIES AND ANALYTICAL APPLICATION (REVIEW)**

The present review is devoted to a class of organic analytical reagents 6,7- and 7,8-dihydroxybenzopyrylium derivatives: their synthetic pathways, physicochemical properties, state in solutions, and analytical applications are described. Anion nature influence on spectral characteristics and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives was noted. Pathways of acid-base transformations in aqueous solutions of 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives were described. It has been shown that derivatives of 6,7- and 7,8-dihydroxybenzopyrylium are capable for complexation with a number of p-, d-, and f-elements (Cu (II), Ga (III), In (III), Tl (III), Ge (IV), La (III), titanium subgroup, Bi (III), Mo (VI), W (VI) and others). Information on their composition, structure and analytical characteristics is

summarized. It is noted that with the 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives the simple and highly sensitive methods for the direct spectrophotometric and extraction-photometric determination of Ga(III), In(III), Tl(III), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Mo(VI), Ge(IV), Bi(III), Cu(II) have been developed. It is noted that 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives complexes with Mo(VI) and Cu(II) are effectively extracted by Triton X-100 micellar phase, which forms the basis for highly sensitive combined spectrophotometric and atomic absorption methods for their determination. The simplicity of targeted synthesis of 7,8- and 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives opens the way to their use in the development of combined cloud point extraction and liquid-liquid microextraction with spectrophotometric or atomic absorption detection methods for the determination of a number of p- and d-elements.

**Keywords:** ortho-dihydroxychromenols, physicochemical properties, spectrophotometry, complexation.

## REFERENCES

1. Vavzonek S. *Heterocyclic compounds*: Izd-vo Inostr. Lit., 1954, 650 p. (in Russian)
2. Nenicecu K. D. *Organic chemistry*. Izd-vo Inostr. Lit., 1962, 862 p. (in Russian)
3. Busev A. I. *Sintez novykh organicheskikh reagentov dlya neorganicheskogo analiza*. Izd-vo MGU, 1972, 245 p. (in Russian)
4. Kononenko L. I., Poluektov N. S. *Fotometricheskoye opredeleniye germaniya pri pomoshchi o-dioksikhromenolov*. Zh. analit. Khimii, 1960, vol. 15, no 1, pp. 61–67. (in Russian)
5. Kononenko L. I., Poluektov N. S. *Primeneniye o-dioksikhromenolov dlya kolorimetricheskogo opredeleniya tsirkoniya i gafniya*. Ukr. khim. zhurn., 1960, vol. 26, no 2, pp. 246–251. (in Russian)
6. Busev A. I., Chzhan Fan'. *Ekstraksionno-fotometricheskoye opredeleniye molibdena pri pomoshchi khlorida 6,7-dioksi-2,4-difenilbenzopiriliya*. Zhurn. analit. khimii, 1961, vol. 16, no 5, pp. 578–584. (in Russian)
7. Poluektov N. S., Sandu M. A. *Vzaimodeystviye redkozemel'nykh yelementov s 6,7-dioksi-2,4-difenilbenzopiranolom*. Zhurn. analit. khimii, 1969, vol. 24, no 10, pp. 885–887. (in Russian)
8. Olenovich N. L., Tantsyura G. F., Galanets' Z. G., Gavril'chenko A. I. *Sintez i svoystva nekotorykh o-dioksikhromenolov*. Ukr. khim. zhurn., 1977, vol. 43, no 8, pp. 885–887. (in Russian)
9. Snigur D. V., Chebotarov A. N., Barbalat D. A., Shcherbakova T. M. *Sintez i khimiko-analiticheskiye kharakteristiki forsoderzhashchikh proizvodnykh khlorida 6,7-digidroksibenzipiriliya*. Ukr. khim. zhurn., 2018, vol. 84, no 5, pp. 50–55. (in Russian)
10. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. *Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies*. Tetrahedron, 2020, vol. 76, no 42, p. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
11. Barbalata D. A., Chebotarev A. N., Snigur D. V. *Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts*. Russ. J. Gen. Chem., 2020, vol. 90, no 4, pp. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
12. Tantsyura H. F., Hlins'ka L. YA., Kharchenko L. P. *Sintez i vlastyosti deyakykh tryoksikhrominolv*. Ukr. khim. zhurn., 1989, vol. 55, no 10, pp. 1082–1085. (in Ukrainian)
13. Toporov S. V., Sotulenko Ye. L. *Fiziko-khimiko-analiticheskiye issledovaniya sistemy «metall-dioksikhromenol» v vodnykh i vodno-organicheskikh rastvorakh. Soobshcheniye 1. Kislotno-osnovnyye svoystva khlorida-6,7-dioksi-2-metil-4-trifortometilbenzopiriliya, yego spektrofotometricheskiye kharakteristiki i konstanty ionizatsii*. Sb. trudov nauchn.-prak. konf. «Kachestvo i bezopasnost'. Voprosy menedzhmenta, metodologii, tendentsiy razvitiya proizvodstvennogo analiza veshchestv i materialov» Odessa, 2009, pp. 64–68. (in Russian)
14. Tantsyura G. F., Plavetskaya T. G. *Ispol'zovaniye v spektrofotometrii, sintez i svoystva nekotorykh proizvodnykh o-dioksikhromenolov*. Zhurn. analit. khimii, 1985, vol. 40, no 2, pp. 228–231. (in Russian)
15. Tantsyura G. F., Olenovich N. L., Bazilevich A. A., Gavril'chenko A. I. *6,7 dioksi-4-metil-2-fenilbenzopiriliy khlorigid*. Reaktiv i osobochistyye veshchestva, ref. sb. NIITKHIM IREA, 1978, no 4, pp. 21–22. (in Russian)
16. Olenovych N. L., Halanets' Z. H., Tantsyura H. F., Menshchykova O. P. *Vyznachennya spektrofotometrychnykh kharakterystyk i konstant ionizatsiyi deyakykh o dioksykhromenolv*. Ukr. khym. zhurn., 1977, vol. 43, no 12, pp. 1327–1329. (in Ukrainian)
17. Tantsyura H. F., Olenovych N. L., Halanets' Z. H., Havryl'chenko A. I. *Sintez i vlastyosti deyakykh o-dioksykhromenolv*. Ukr.khim.zhurn., 1977, vol. 43, no 8, pp. 883–884. (in Ukrainian)

18. Olenovich N.L., Bazilevich A.A., Nazarenko V.A., Tantsyura G.F. *Spektrofotometricheskiye kharakteristiki i konstanty ionizatsii nekotorykh o-dioksikhromenolov*. Zhurn. analit. khimii, 1975, vol. 30, no 8, pp. 1611–1614. (in Russian)
19. Tantsyura G.F., Olenovich N.L., Galanets' Z.G., Gavril'chenko A.I. *6,7-dioksi-4-metil-2-(3'-nitrofenil)-benzopiriliy khlорid*. Reaktivy i osobo chistyye veshchestva, ref. sb. NIITKHIM IREA, 1981, 17 p. (in Russian)
20. Tantsyura G.F. *6,7-Dioksi-4-karboksil-2-fenilbenzopiriliy khlорid*. Reaktivy i osobo chistyye veshchestva, ref. sb. NIITEKHIM IREA, 1982, no 3, 17 p. (in Russian)
21. Tantsyura G.F., Plavetskaya T.G. *Ispol'zovaniye v spektrofotometrii, sintez i svoystva nekotorykh proizvodnykh o-dioksikhromenolov*. Zhurn. analit. khimii, 1985, vol. 40, no 2, pp. 228–231. (in Russian)
22. Olenovych N.L., Halanets' Z.H., Tantsyura H.F., Menshykova O.P. *Vyznachennya spektrofotometrychnykh kharakterystyk i konstant ionizatsiyi deyakyykh pokhidnykh o-dioksykhrominolv*. Ukr. khim. zhurn., 1977, vol. 43, no 12, pp. 1327–1329. (in Ukrainian)
23. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevzyuk Ye.V. *Tsvetometricheskoye izucheniye kislотно-osnovnykh svoystv nekotorykh khlорidov 6,7 digidroksibenzipiriliya v rastvorakh*. Vest. Moskovskogo un-ta. Ser. 2. Khimiya., 2017, pp. 193–198. (in Russian)
24. Grekova I.M., Bazilevich F.F. *Elektronnaya struktura i svoystva o dioksikhromenolov*. Zhurn. fizich. Khimii, 1978, vol. 52, no 6, pp. 1388–1391. (in Russian)
25. Tantsyura H.F., Olenovych N.L. *ICH-spektry o-dyoksykhrominolv ta yikh kompleksiv*. Ukr. khim. zhurn., 1981, vol. 47, no 1, pp. 105–107. (in Ukrainian)
26. Olenovich N.L., Bazilevich A.A., Nazarenko V.A., Chabanova V.I. *Ekstraktsionno-fotometricheskoye opredeleniye indiya s pomoshch'yu khlорida 6,7-dioksi-2,4-difenilbenzopiriliya*. Zhurn. analit. khimii, 1977, vol. 32, no 12, pp. 2346–2350. (in Russian)
27. Tantsyura G.F., Nikipelova Ye.M., Ekbal' A.K. *Opredeleniye galliya i titana (IV) s karboksildioksikhromenolom v ilovykh gryazyakh*. Ukr. khim. zhurn., 1989, vol. 55, no 2, pp. 179–182. (in Russian)
28. Nikipelova Ye.M., Ekbal' A.K., Tantsyura G.F., Gavril'chenko A.I. *Opredeleniye titana(IV) v lechebnykh gryazyakh*. Zhurn. analit. khimii, 1988, vol.45, no5, pp. 839–841. (in Russian)
29. Tantsyura H. F., Denysenko V.P., Ékbal' A. K., Savenko H.I. *Vzayemodiya 6,7 dioksy-2-fenil-4-karboksybenzopiranolа z deyakymy lehkо hidrolizuyushchymysya ionamy metaliv v prysutnosti poverkhnеvo-aktyvnykh rehovyn*. Ukr. khim. zhurn., 1987, vol. 53, no 5, pp. 515–518. (in Ukrainian)
30. Bazilevich A.A., Olenovich N.L., Nazarenko V.A. *Spektrofotometricheskoye issledovaniye vzaimodeystviya galliya s o-dioksikhromenolami*. Zhurn. analit. khimii., 1973, vol. 28, no 10, pp. 2047–2050. (in Russian)
31. Olenovich N.L., Bazilevich A.A., Nazarenko V.A., Dira O.A. *Spektrofotometricheskoye issledovaniye vzaimodeystviya indiya s o-dioksikhromenolami*. Zhurn. analit. khimii., 1974, vol. 29, no 11, pp. 2287–2289. (in Russian)
32. Olenovich N.L., Bazilevich A.A., Nazarenko V.A., Roman'ko V.P. *Spektrofotometricheskoye izucheniye vzaimodeystviya talliya(III) s khlорidom 6,7-dioksi-2,4-difenilbenzopiriliya*. Zhurn. analit. khimii., 1976, vol. 31, no 12, pp. 2353–2356. (in Russian)
33. Olenovich N.L., Bazilevich A.A., Nazarenko V.A., Bidenko N.P. *Ekstraktsionno-fotometricheskoye opredeleniye galliya pri pomoshchi khlорida 6,7-dioksi-2,4-difenilbenzopiriliya*. Zhurn. analit. khimii., 1976, vol. 31, no 11, pp. 2120–2124. (in Russian)
34. Nazarenko V.A., Makrinich N.I. *Issledovaniye khimizma reaktsiy mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami*. Zhurn. analit. khimii., 1970, vol. 25, no 4, pp. 719–727. (in Russian)
35. Poluektova Ye.N. *Dioksikhromenoly kak fotometricheskiye reagenty na vol'fram*. Zhurn.analit.khimii., 1966, vol. 21, no 2, pp. 187–190. (in Russian)
36. Toporov S.V., Sotulenko Ye.L. *Fiziko-khimiko-analiticheskiye issledovaniya sistemy «metall-dioksikhromenol» v vodnykh i vodno-organicheskikh rastvorakh. Soobshcheniye 2. Vzaimodeystviye khlорida-6,7-dioksi-2-metil-4-trifortometil-benzopiriliya s ionami titana (IV) v vodnykh i nevodnykh rastvorakh*. Sb. trudov nauchn.-prak. konf. «Kachestvo i bezopasnost'». Voprosy menedzhmenta, metodologii, tendentsiy razvitiya proizvodstvennogo analiza veshchestv i materialov», Odessa, 2009, pp. 76–81. (in Russian)
37. Barbalat D., Chebotar'ov O., Mykhaylova A., Snihur D. *Kompleksoutvoren-nya Mo(VI) ta W(VI) z deyakymy fluorovmismymy pokhidnymy khlорydu 6,7-dyhidroksy-benzopiryliyu v rozchynakh*. XVI Naukova konferentsiya «L'viv's'ki khimichni chytannya – 2017», L'viv, 2017, p. A19. (in Ukrainian)
38. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Barbalat D.A., Plyuta K.V., Koycheva A.S. *Kompleksoobrazovaniye 6,7-digidroksi-2,4-difenilbenzopiriliya s Bi(III) i yego spektrofotometricheskoye opredeleniye v farmatsevticheskikh preparatakh*. Vopr. khimii i khim. tekhnologii, 2017, vol. 1, no 110, pp. 36–42. (in Russian)

39. Toporov S., Barbalat D., Kozhokaru M., Snihur D. *Spektrofotometrychne doslidzhennya vzayemodiyi ioniv haliyu (III) ta indiyu (III) z perkloratom 6,7-dihidroksy-2-fenil-4-metylbezopyryliyu*. XIX naukova konferentsiya «L'vivs'ki khimichni chytannya-2019». L'viv, 2019, p. 116. (in Ukrainian)
40. Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Demchuk A.V., Barbalat D.A., Snigur D.V. *Extraction-Spectrophotometric Determination of Cu(II) with 6,7-Dihydroxy-4-Methyl-2-Phenylbenzopyrylium Chloride in Waters of Various Categories*. J. Water Chem. Technol., 2019, vol. 41, pp. 170–174. <https://doi.org/10.3103/S1063455X19030068>
41. Klochkova A., Barbalat D.A., Chebotarev A.M., Snigur D.V. *Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination*. J. Iranian Chem. Soc., 2020, vol. 18, no 1. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02008-8>
42. Chebotarev A.N., Klochkova A., Dubovyi V.P., Snigur D.V. *Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination*. Acta Chim. Slovenica, 2020, vol. 67, no 4, pp. 1118–1123. <https://doi.org/10.17344/acsi.2020.5939>
43. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Barbalat D.A., Klochkova A. *Room temperature cloud point extraction: An application to preconcentration and spectrophotometric determination of copper(II)*. J. Serbian Chem. Soc. 2019, vol. 85, no 1, pp. 89–96. <https://doi.org/10.2298/JSC190212087S>
44. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Barbalat D.A., Bevziuk K.V. *Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI)*. Microchem. J. 2018, vol. 142. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
45. Snigur D.V., Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Synievyd A., Bevziuk K.V. *A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination*. Chem. Pap. 2021, vol. 75. pp. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
46. Snigur D.V., Dubovyi V.P., Chebotarev A.N. *Atomic-Absorption Determination of Copper(II) in Water Samples after Its Cloud-Point Extraction Preconcentration*. Moscow University Chem. Bulletin., 2020. vol. 75, no 6, pp. 328–332. <https://doi.org/10.3103/S0027131420060073>