

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Хімічний факультет
Кафедра аналітичної хімії

Дипломна робота

магістра

на тему: «Фторовмісні похідні хлориду 6,7-
дигідроксибензопірілію – нові реагенти для
спектрофотометричного визначення Mo(VI) і W(VI)»

«Fluorin-containing derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chloride as new reagents for spectrophotometric determination of Mo(VI) and W(VI)»

Виконав: студент денної форми навчання

II курсу магістратури

спеціальність 8.04010101 Хімія

Барбалат Дмитро Олександрович

Керівник: к. х. н., доц. Чеботарьов О. М. _____
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Федько Н. Ф.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ _____ від _____ 2017 р.

Завідувач кафедри

_____ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.
(підпис)

Захищено на засіданні ДЕК № _____

протокол № _____ від _____ 2017 р.

Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова ДЕК

_____ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.
(підпис)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена синтезу фторопохідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію та дослідженню їх взаємодії з Mo(VI) та W(VI). Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за науковою темою № 145 «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначенням мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями», ДР № 0115U001937.

Мета роботи: синтез похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію, що містять CF₃-групу в положенні 2 або 4, вивчення їх комплексоутворення з Mo(VI) та W(VI).

В результаті роботи синтезовано ряд нових фторованих похідних одіоксихроменолів, вивчені їх протолітичні властивості, вивчено комплексоутворення з Mo(VI) та W(VI): встановлено склад, стійкість та хімізм утворення комплексних сполук; визначено хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм.

Можлива область застосування: синтезовані фторовмісні похідні хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію – нові перспективні реагенти для фотометричного, екстракційно- та сорбційно-фотометричного визначення мікрокількостей полівалентних металів в об'єктах різної природи.

Ключові слова: хлорид 6,7-дигідроксибензопірилію, спектрофотометрія, кольорометрія, комплексоутворення.

Кваліфікаційна робота складається з: 62 стор. машинописного тексту, 11 рисунків, 11 табл. та 80 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1. Синтез, хіміко-аналітичні характеристики о-діоксихроменолів та їх використання в аналізі.....	6
1.2. Спектрофотометричні методи визначення Молібдену(VI) і Вольфраму(VI)	15
1.3. Спектрофотометричні та кольорометричні методи дослідження кислотно-основних властивостей барвників у розчинах	16
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	26
2.1. Застосовані реактиви, прилади, апаратура та об'єкти дослідження...	21
2.2. Методики проведення експерименту	22
2.2.1. <i>Методика синтезу хлориду 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію</i>	22
2.2.2. <i>Методика синтезу хлориду 6,7-дигідрокси-4-трет-бутил-2-трифторметилбензопірилію</i>	22
2.2.3. <i>Методика синтезу хлориду 6,7-дигідрокси-4-метил-2-трифторметилбензопірилію</i>	22
2.2.4. <i>Методика синтезу хлориду 6,7-дигідрокси-4-феніл-2-трифторметил-бензопірилію</i>	23
2.2.5. <i>Методика синтезу хлориду 6,7-дигідрокси-2-(2-тієніл)-4-трифторметилбензопірилію</i>	23
2.2.6. <i>Методика синтезу хлориду 6,7-дигідрокси-2,4-біс(трифторметил)бензопірилію</i>	24
2.2.7. <i>Дослідження світлопоглинання та колірних характеристик розчинів фторовмісних діоксихроменолів при варіюванні кислотності середовища</i>	24

2.2.8. <i>Методика визначення оптимального значення рН утворення комплексів Mo(VI) та W(VI) з фтороїмісними о-ДОХ.....</i>	29
2.2.9. <i>Методика визначення складу та стійкості комплексів методом ізомолярної серії (Остромисленського-Жоба).....</i>	30
2.2.10. <i>Методика визначення складу комплексів методом молярних відношень.....</i>	30
2.2.11. <i>Методика визначення складу комплексів металів методом зсуву рівноваги.....</i>	31
2.2.12. <i>Методика визначення констант стійкості і молярних коефіцієнтів світлопоглинання комплексів методом стехіометричного розбавлення Комаря.....</i>	31
2.2.13. <i>Методика визначення діапазону виконання закону Бера та побудова градууювального графіку.....</i>	32
2.3. <i>Результати та їх обговорення</i>	33
2.3.1. <i>Синтез фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксобензопірилію</i>	33
2.3.2. <i>Кислотно-основні властивості фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксобензопірилію</i>	35
2.3.3. <i>Спектрофотометричні та кольорометричні характеристики фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксобензопірилію</i>	41
2.3.4. <i>Оптимізація взаємодії іонів Mo(VI) та W(VI) з фторовмісними о-ДОХ у водних розчинах.....</i>	43
ВИСНОВКИ	36
ЛІТЕРАТУРА	37

ВСТУП

Аналітичні реагенти широко використовують для розділення, концентрування, маскування, визначення елементів і сполук практично у всіх відомих методах аналізу та пробопідготовці. Виключно важлива роль належить органічним реагентам, які через високу чутливість їх реакцій і можливості зміни властивостей набули широкого поширення для визначення іонів металів в об'єктах різної природи. Хлориди 6,7-дигідрокси- та 7,8-дигідроксибензопірилієвих основ, що містять замісники в положеннях 2 і 4 називають о-діоксихроменоломи [1-3]. Шляхом введення замісників різної природи можна покращувати чутливість та селективність органічних аналітичних реагентів. Препаративний синтез о-діоксихроменолів відносно простий. В основі синтезу лежить реакція конденсації багатоатомних фенолів з β-дикарбонільними сполуками [2-5]. Похідні діоксихроменолів використовуються в аналітичній практиці як високочутливі реагенти для фотометричного і екстракційно-фотометричного визначення іонів полівалентних металів [6].

Мета роботи: синтез нових похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилія, що містять фторовані замісники в положеннях 2 або 4. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання: 1) синтезувати хлориди 6,7-дигідрокси-2-трифторометил-4-метилбензопірілію; 6,7-дигідрокси-2-трифторометил-4-фенілбензопірілію; 6,7-дигідрокси-2-трифторометил-4-трет-бутилбензопірілію; 6,7-дигідрокси-2-трифторометил-4-тієнілбензопірілію; 6,7-дигідрокси-2,4-дітрифторометилбензопірілію; 2) методами ІЧ, мас-спектрометрії довести структуру синтезованих сполук; 3) методами кольорометрії і спектрофотометрії вивчити протолітичні рівноваги в розчинах синтезованих сполук; 4) дослідити комплексоутворення нових реагентів з іонами Mo(VI) та W(VI) і встановити склад, стійкість й хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано 5 нових органічних реагентів - фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксобензопірилію. Методам ІЧ-КР-, ЯМР та мас-спектроскопії доведено структуру одержаних реагентів. На підставі аналізу мас-спектрів та квантово-хімічних розрахунків запропоновано механізм утворення хлоридів 6,7-дигідроксобензопірилію.
2. Методом кольорометрії визначені константи, що характеризують рівноваги переходу однієї форми реагенту в іншу. Запропоновані схеми кислотно-основних та таутомерних рівноваг у розчинах 6,7-дигідроксихроенолів.
3. Розраховані спектрофотометричні та кольорометричні характеристики рівноважних форм фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксобензопірилію та показано, що молярні коефіцієнти кольорометричних функцій більші за відповідні молярні коефіцієнти світлопоглинання на 2-3 порядки.
4. Оптимізовані умови взаємодії молібдену(VI) та вольфраму(VI) з 6,7-діоксихроенолами: рН 2,0-3,5; співвідношення Метал:Реагент = 1:2; константи стійкості порядку 10^9 - 10^{11} . Встановлено хімізм взаємодії досліджуваних металів з 6,7-дигідроксихроенолами: координуючою часткою у всіх випадках є катіони молібденілу або вольфрамілу, а ліганд вступає в реакцію у вигляді ангідрооснови. Молярні коефіцієнти поглинання складають $(0,2-2,2) \cdot 10^4$, комплексоутворення супроводжується батохромним зсувом основної смуги поглинання на 20 – 90 нм. Найбільш інтенсивно забарвленими та стійкими є комплекси Мо(VI) та W(VI) з 6,7-дигідрокси-4-трет-бутил-2-трифторметилбензопірилії хлоридом. Останній є найбільш придатним для розробки екстракційно-спектрофотометричних методик визначення Мо(VI) та W(VI). За аналітичними характеристиками комплекси Мо(VI) та W(VI) з 6,7-дигідрокси-4-трет-бутил-2-трифторметилбензопірилії хлоридом не поступаються відомим аналітичним формам.

ЛІТЕРАТУРА

1. Неницеску К.Д. Органическая химия / Пер. с рум. Л. Бырлэдяну; под. ред. М.И.Кабачника / К.Д. Неницеску – М.: Изд-во иностр.лит., 1962. – 862 с.
2. Вавзоне С. Гетероциклические соединения: Пер. с англ. / Под. ред. Эльдерфильда / С. Вавзоне. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 650с.
3. Bulov Wagner Veber. Derivate des 1.4-Bensopyranols, der Muttersubstanz einer neuer Klasse von Farbstoffen / Wagner Bulov Veber // Ber. – 1901. – v. 34. – P. 1782 – 1788.
4. Robinson E., Schwarzenbach G. The Relative Percentages of the Two Isomeric Acetylatious Products of Ketones./ E. Robinson, G. Schwarzenbach // J. Chem. Soc. – 1930. – P. 822.
5. Вейганд-Хильгентаг. Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгентаг. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
6. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа / А.И. Бусев – М.: МГУ, 1972. – 245 с.
7. Танцюра Г.Ф. 6,7-Діокси-4-карбоксил-2-фенилбензопирилий хлорид / Г.Ф. Танцюра // Реактивы и особо чистые вещества: Реф. сб. / НИИТЭХИМ, ИРЕА. – 1981. – № 3. – С. 17.
8. Танцюра Г. Ф. ИК-спектры о-діоксихроменолов и их комплексов / Г. Ф. Танцюра, Н. Л. Оленович // Украинский химический журнал. – 1981. – т. 47, - №1. – С. 105-107.
9. Кононенко Л.И. Фотометрическое определение германия при помощи о-діоксихроменолов / Л.И. Кононенко, Н.С. Полуэктов // Журн. аналит. химии. – 1960. – т. 15, № 1. – С. 61 – 67.
10. Танцюра Г.Ф. Фотометрическое определение индия с применением хлорида 6,7-діокси-2-фенил-4-карбоксибензопирилия / Г.Ф. Танцюра, Н.Л. Оленович, Е.В. Стамикосто / Одесск. гос. ун-т. – Одесса, 1979. – 4 с. – Деп. В НИИТЭХИМ, г. Черкассы, № 2979/79.

11. Оленович Н.Л. Спектрофотометрические характеристики и константы ионизации некоторых о-діоксихроменолов / Н.Л. Оленович, А.А. Базилевич, В.А.Назаренко, Г.Ф Танцюра // Журн. аналит. химии. – 1975. – т.30, №.8. – С. 1611 – 1614.
12. Оленович Н.Л. Определение спектрофотометрических характеристик и констант ионизации некоторых производных о-діоксихроменолов / Н.Л. Оленович, З.Г. Галанец, Г.Ф Танцюра, О.П.Менщикова // Укр. хим. журн. – 1977. – т.43, №12. – С. 1327 – 1329.
13. Кононенко Л.И. Применение о-діоксихроменолов для колориметрического определения циркония и гафния / Л.И. Кононенко, Н.С. Полуэктов // Укр. хим. журн. – 1960. – т.26, № 2. – С. 246 – 251.
14. Бусев А.И. Экстракционно-фотометрическое определение молибдена при помощи хлорида 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия / А.И. Бусев, Фань Чжан // Журн. аналит. химии. – 1961. – т.16, № 5. – С. 578 – 584.
15. Назаренко В.А. Исследование химизма реакции ионов многовалентных элементов с органическими реагентами / В.А. Назаренко, Е.Н. Полуэктова // Журн. аналит. химии. – 1968. – т.23, №.2. – С.1658 – 1661.
16. Полуэктов Н.С. Взаимодействие ионов редкоземельных элементов с 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранолом / Н.С. Полуэктов, М.А. Санду // Журн. аналит. химии. – 1969. – т.24, № 10. – С. 1472 – 1475.
17. Танцюра Г.Ф. Исследование комплексов галлия и индия с производными о-діоксихроменолов / Г.Ф. Танцюра, Н.Л. Оленович // Тез. докл. на XI Укр. респ. конф. по неорг. химии (Симферополь, 8 -10 сент. 1981г.). – Симферополь, 1981. – С. 289.
18. Блажей А., Щутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения / Пер. с словац. А.П.Сергеева. – М.: Мир, 1977. – 239с.
19. Полуэктов Н.С. Смешанные комплексы ионов редкоземельных элементов с орто-диоксихроменоломи и 2-теноилтрифторацетоном и их использование в анализе / Н.С. Полуэктов, М. А. Санду, Р.С. Лауэр // Журн. аналит. химии. – 1970. – т.25, № 5. – С. 899 – 903.

20. Krystyna Pyrzyńska Determination of molybdenum in environmental samples / Krystyna Pyrzyńska // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – p. 40-48.
21. M.S. El-Shahawi Spectrofluorometric determination and chemical speciation of trace concentrations of tungsten species in water using the ion pairing reagent procaine hydrochloride / M.S. El-Shahawi, L.A. Al Khateeb // *Talanta*. – 2012. – V. 88. – p. 587– 592
22. A.J. Bednar The determination of tungsten, molybdenum, and phosphorus oxyanions by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry / A.J. Bednar, J.E. Mirecki, L.S. Inouye, L.E. Winfield, S.L. Larson, D.B. Ringelberg // *Talanta*. – 2007. – V. 72. – p. 1828–1832.
23. K. Pytlakowska Spectrophotometric determination of molybdenum in the presence of tungsten using gallein and benzyl dodecyldimethyl ammonium bromide / K. Pytlakowska, B. Feist // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 68. – № 1. – p. 39-40.
24. Z. Zalov Extraction-spectrophotometry determination of tungsten with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and hydrophobic amines / Z. Zalov, N. A. Verdizade // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 68. - № 3. – p. 212-217.
25. K. Zarei Simultaneous voltammetric determination of Mo(VI) and W(VI) by adsorptive differential pulse stripping method using adaptive neuro-fuzzy inference system / K. Zarei, M. Alinejad, R. Alizadeh // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 68. - № 10. – p. 885-890.
26. Flávia Regina de Amorim Determination of Molybdenum in Milk and Infant Food Samples Using Slurry Sampling and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / Flávia Regina de Amorim, Milton Batista Franco, Clésia Cristina Nascentes, José Bento Borba da Silva Direct // *Food Analytical Methods*. – 2011. – V. 4. - № 4. – p. 41-48.
27. T. Madrakian, Cloud-point preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum(VI) in

- steels and water samples / T. Madrakian, F. Ghazizadeh // *Journal of hazardous materials*, 2008
28. W John Williams *Handbook of Anion Determination*. – 2013. p. 640.
29. O. P. Shvoeva Complexation of molybdenum(VI) and tungsten(VI) with pyrocatechol violet and phenylfluorone on a solid phase / O. P. Shvoeva, V. P. Dedkova, S. B. Savvin // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2014. – V. 69. - № 2. – p. 111-115.
30. Chujie Zeng Hollow fiber supported liquid membrane extraction for ultrasensitive determination of trace lead by portable tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry / Chujie Zeng, Xiaodong Wen, Zhiqiang Tan, Pingyang Cai, Xiandeng Hou // *Microchemical Journal*. – 2010. – V. 96. – p. 238–242.
31. Jenny A. Oviedo Determination of molybdenum in plants by vortex-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry / Jenny A. Oviedo, Lucimar L. Fialho, Joaquim A. Nóbrega // *Spectrochimica Acta Part. B*. – 2013. – p. 4.
32. Philiswa N. Nomngongo Preconcentration of molybdenum, antimony and vanadium in gasoline samples using Dowex 1-x8 resin and their determination with inductively coupled plasma–optical emission spectrometry / Philiswa N. Nomngongo, J. Catherine Ngila, Joseph N. Kamau, Titus A.M. Msagati, Brenda Moodley // *Talanta*. – 2013. – V. 110. – p. 153–159.
33. Резник Б.Е. Химический контроль производства в металлургической и металлообрабатывающей промышленности / Б.Е. Резник, Г.М. Ганзбург. – Днепропетровск, 1960. – 45-53 с.
34. I. Lopez-García Liquid chromatography–electrothermal atomic absorption spectrometry for the separation and preconcentration of molybdenum in milk and infant formulas / I. Lopez-García, P. Vinas, R. Romero-Romero, M. Hernandez-Cordoba // *Anal. Chim. Acta* – 2007. – Vol. 507. pp. 187–194.
35. Kobra Zarei Catalytic adsorptive stripping voltammetry determination of ultra trace amount of tungsten using factorial design for optimization / Kobra Zarei,

- M. Atabati, R. Shoari // *Journal of Analytical Chemistry* – 2010. – Vol.65. – №5. pp. 518–524.
36. Ivanov V. M. Methods for Determining Molybdenum / V. M. Ivanov, G. A. Kochelaeva, and G. V. Prokhorova // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2002. – Vol.57. – №9. pp. 758–772.
37. Саввин С.Б. О механизме комплексообразования органических реагентов с ионами металлов и поверхностно-активными веществами в сильноокислых средах / С.Б. Савин, Р.К. Чернова, И.В. Лобачева. – *Журнал аналитической химии*. – 1981. – том 36. – №1. С.9.
38. Брыкина Г.Д. Твердофазная спектрофотометрия / Г.Д. Брыкина, Л.С. Крысин, В.М. Иванов. – *Журнал аналитической химии*. – 1988. – том 43. – №9. С. 1547 – 1563.
39. Пятницкий И.В. Ассортимент реактивов на вольфрам / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан, В.Ф. Горлач. – М.: изд. ИРЕА, 1969.
40. Назаренко В.А. Фотометрическое определение вольфрама с помощью 3,5-динитропирокатехина и основных красителей / В.А. Назаренко, Е.Н. Полуэктова и Г.Г. Шитарева. – *Журнал аналитической химии*. – 1973. – том 28. – №5. С. 1966 – 1919.
41. Булатов М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. — М.: Химия, 1985. — 432с.
42. Пешкова В. М. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии / В. М. Пешкова, М. И. Громова. — М.: Высшая школа, 1976 г. — 280 с.
43. Бабко А.К. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура / А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко. — М.: Химия, 1968. — 389 с.
44. Prasad K. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry / K. Prasad, S. Raheem, P. Vijayalekshmi // *Talanta*. – 1996. – v.43. – P.1187 – 1206.
45. Домасев М.В. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения / М.В. Домасев, С.П. Гнатюк. – СПб.: Питер, 2009. – 224с.

- 46.Иванов В.М. Химическая цветометрия. Возможности метода, области применения и перспективы / В.М. Иванов, О.В. Кузнецова // Успехи химии. – 2001. – т. 70, №5. – С. 411 – 428.
- 47.Чеботарёв А.Н. Метод химической цветометрии в исследовании протолитических свойств цианидина / А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, Е.М. Гузенко, И.С. Ефимова, Т.М. Щербакова // Вісник ОНУ. – 2012. – т. 17, №4. – С. 28 – 33.
- 48.Chebotarev A. N. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements / A. N. Chebotarev, D. V. Snigur // Journal of Analytical Chemistry. – 2015. v. 70, № 1, P. 55–59.
- 49.Чеботарёв А.Н. Исследование протолитических равновесий в растворах красителей с использованием функции полного цветового различия. / А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, И.С. Ефимова, Е.В. Бевзюк // Укр. хим. журн. – 2013. – т. 79, №1, С. 18 – 21.
- 50.Чеботарьов О.М. Кислотно-основні та кольорометричні характеристики 4-(2-піридилазо)резорцину у водних розчинах / О.М. Чеботарьов, Д.В. Снігур, К.В. Бевзюк // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2014. т. 55 № 1. – С. 207–212.
- 51.Чеботарев А.Н. Цветометрическое изучение кислотно-основных свойств алюминона в водных растворах / А.Н. Чеботарев, Д.В. Снигур // Вопросы химии и хим. технологи. – 2013. №6. – С. 85 – 87.
- 52.Чеботарьов О. М. Кислотно-основні та спектрофотометричні характеристики 5-гідрокси-1-(*n*-сульфофеніл)-4-[(*n*-сульфофеніл)-азо]-піразол-3-карбонової кислоти в розчинах / О. М. Чеботарьов, К. В. Бевзюк, Д. В. Снігур // Укр.хим.журн. – 2014. – т. 80, №6. – С. 9 – 14.
- 53.Chebotaryov A.The yellowness index use for the acid-base equilibrium study in xylenol orange aqueous solutions / A. Chebotaryov, D. Snigur, K. Bevziuk, I. Efimova // Вестник ОНУ. Химия. – 2013. – т.18, № 2 – Р. 35 – 40.
- 54.Чеботарев А.Н. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) / А.Н. Чеботарев, Д.В. Снигур, Е.В. Бевзюк, И.С.

- Ефимова // Методы и объекты химического анализа. – 2014. – т. 9, №1. – С. 4-11.
55. Чеботарёв А.Н. Цветометрические функции полного цветового различия и показателя желтизны – количественные характеристики кислотно-основных свойств пеларгонидина / А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, И.С. Ефимова // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2013. – № 2.– С. 139-142.
56. Gonzalez A. Spectrofotometric determination of acidity constants of compounds with unsuitable absorption features. *Int. J.Pharm.* / A. Gonzalez F. Pablos, A. Asuero. – 1991. – v.72, - P. 193-197.
57. Tam K. Multi-wavelength spectrophotometric determination of acid dissociation constants: a validation study./ K. Tam, K. Takacs-Novak / *Anal.Chim. Acta.* – 2001, v.434, P. 157-167.
58. Назаренко В. А. Триоксифлуороны: "Аналитические реагенты" / В. А. Назаренко, В. П. Антонович. — М.: Наука, 1973 . — 182 с.
59. Вершинин В.И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента / В.И. Вершинин, Н.В. Перцев. — М.: Мир, 2005. —216 с.
60. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – Л.: Химия, 1984. С. 184.
61. Asuero A. Spectrophotometric methods for the evaluation of acidity constants – I. Numerical methods for single equilibria. / A. Asuero, M. Navas, J. Jimenez-Trillo. / *Talanta.* – 1986. – v. 33, №2. – P. 195-198.
62. Булатов М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии / М. И. Булатов. - Л.: Химия, 1984. С.184.
63. Asuero A. A hyperbolic cosine method for the spectrophotometric evaluation of acidity constants of two-step overlapping equilibria. *Int. J. Pharm.*/ A. Asuero. – 1992. – v. 88, P. 15-22.

64. Popovic G. Derivate spectrophotometric method for determination of acidity constants of single step acid-base equilibria / G. Popovic, L. Pfent, V. Moskovljevic / *Talanta*. – 2001. – v. 55, P. 363-370.
65. Asuero A. A hyperbolic sine procedure for the spectrophotometric evaluation of acidity constants for two-step overlapping equilibria./ A. Asuero / *J. Anal. Chem.* - 2009, v. 64, №10. – P. 1026-1030.
66. Citores M. A program for the graphicalevaluation of pK_a values from spectrophotometric data. *Trends in Anal. Chem.* / M. Citores, R. Alonso, L. Fernandez. – 1992. – v. 11, №9. – P. 310-314.
67. Gonen Y. Using a Matlab implemented algorithm for UV-VIS spectral resolution for pK_a determination and multicomponent analisis. / Y. Gonen, G. Rytwo / *Anal. Chem. Insights.* - 2009. – №4. – P. 21-27.
68. Kara D. Determination of acidity constants of acid-base indicatos by second-derivative spectrophotometry. / D. Kara, M. Alkan / *Spectrochim. Acta Part A.* – 2000. – v. 56, P. 2753-2761.
69. Бишоп Э. Индикаторы / Э. Бишоп / т. 1.. М.: Мир, 1976. – 496 с.
70. Alizaden. K. Experimental and computational study on the aqueous acidity cistants of some new aminobenzoic acid compounds. / K. Alizaden., A. Ghiasvand, M. Borzoei, S. Zohrevand and others.// *J. Mol. Liq.* – 2009. – v.149, P. 60-65.
71. Niazi M. Dissociation constants of some amino acid and pyridinecarboxylic acid in ethanol- H_2O mixture. / M. Niazi, J. Mollin // *Bull. Chem. Jpn.* – 1987. – v. 60, P. 2605-2610.
72. Meloun M. Tutorial on a chemical model building by least-squares non-linear regression of multiwavelength spectrophotometric pH-titration data. / M. Meloun, S. Bordovska, T. Syrovy, A. Vrana // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – v. 580, P. 107-121.
73. Balderas-Hernandez P. Experimental correlation between pK_a value of sulfonphtaleinswith the nature of substituents groups. / P. Balderas-Hernandez,

- M. Ramirez-Silva, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardave and others // *Spectrochim. Acta Part A*. – 2008. – v. 69, P. 1235-1245.
74. Gholivand M. Spectrophotometric study of the effects of surfactants and ethanol on the acidity constants on fluorescein. / M. Gholivand, J. Chasemi, S. Saajdpour, A. Mohajeri // *Spectrochim. Acta Part A*. – 2008. – v. 71, P. 1158-1165.
75. Booksh K. Comments on the DATan Analysis (DATAN) algorithm and rank annihilationfactor analysis of correlated spectral data. / K. Booksh, B. Kowalski // *J. Chemometr.* – 1994. – v. 8, P. 287-292.
76. Meloun M. Multiparametric curve fitting-VIII: The reliability of dissociation constants estimated by analysis of absorbance-pH curves. / M. Meloun, M. Javurek // *Talanta*. – 1985. – v. 32, P. 973-986.
77. Tarn K. Multiwavelength spectrophotometric determination of acid dissociation constants. Deconvolution of binary mixtures of ionizable compounds. /K. Tarn // *Anal. Lett.* – 2000. – v. 33, № 1, P. 145-161.
78. Холин Ю.В. Построение модели комплексообразования: от результатов измерений к окончательному вердикту. / Ю.В. Холин, Д.С. Коняев, С.А. Мерный // *Вест. Харьк. ун. Химия*. – 1999. – т. 437, №3, С. 17-35.
79. Мерный С.А. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа. / С.А. Мерный, Д.С. Коняев, Ю.В. Холин // *Вест. Харьк. ун. Химия*. – 1998. – т. 420, №2, С. 112-120.
80. Совин О. Р. Програма «SpectroCalc-H₅A» для розрахунку констант кислотності на основі спектрофотометричних даних./ О. Р. Совин, І. О. Пацай / *Методы и объекты химического анализа*. – 2012. – т. 7, №2. – С. 74-80.