УДК: 543.4:535.6

А.Н.Чеботарев[1]*, Д.В.Снигур[1], Е.В.Бевзюк[1,2], И.О.Пацай[3]

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ЦВЕТОМЕТРИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ 2,3,7-ТРИОКСИФЛУОРОНОВ

[1] *Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082,Украина*
[2] *Одесский национальный медицинский университет, пер. Валиховский, 2, Одесса, 65082, Украина*
[3] *Львовский национальный университет им. И.Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина*
** e-mail: alexch@ukr.net*

Методами спектрофотометрии и цветометрии изучены десять 2,3,7-триоксифлуоронов. Показано, что использование итерационных алгоритмов, реализованных в программе SpectroCalc-H_5A, упрощает обработку данных и расширяет возможности спектрофотометрии при определении p*K* красителей в случае перекрывания полос в спектрах поглощения отдельных форм. Использование величин цветометрических функций ионно-молекулярных форм красителей в качестве аналитического сигнала позволяет получить целостную картину протолитических равновесий в широком интервале pH среды.

Ключевые слова: цветометрия, спектрофотометрия, 2,3,7-триоксифлуороны, кислотно-основные равновесия, константы ионизации.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что величины показателей констант ионизации (p*K*) позволяют оценить направление и степень протекания многих химических процессов (реакций), поскольку эта величина определяет состояние протолитического равновесия в химической системе, а следовательно — вид и реакционную способность равновесных ионно-молекулярных форм компонентов, а также и характер электростатических взаимодействий. Особую ценность представляют методы, позволяющие получить термодинамические значения p*K*, однако для решения большинства задач аналитической химии, биохимии и химической технологии достаточно оперировать концентрационными величинами p*K*, что сказывается на тенденциях развития экспериментальных методов исследования протолитических равновесий в растворах [1].

Несмотря на успехи методов теоретического расчета p*K*, основанных на возможностях метода QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship — количественная взаимосвязь структура–свойство), использующих промежуточные результаты квантово-химических расчетов [2], продолжают развиваться и экспериментальные методы определения p*K*. Инструментальным методам исследования кислотно-основных свойств в растворах присущ ряд недостатков. Так, основными требованиями при потенциометрическом и спектрофотометрическом исследовании кислотно-основных свойств органических веществ является их чистота и устойчивость во всем диапазоне кислотности. Детальное обсуждение возможностей классических (спектрофотометрия, потенциометрия, кондуктометрия) и относительно недавно предложенных методов определения p*K* (капиллярный электрофорез, различные варианты высокоэффективной жидкостной хроматографии) выполнено авторами работы [1].

Следует отметить, что классические физико-химические методы исследования кислот-

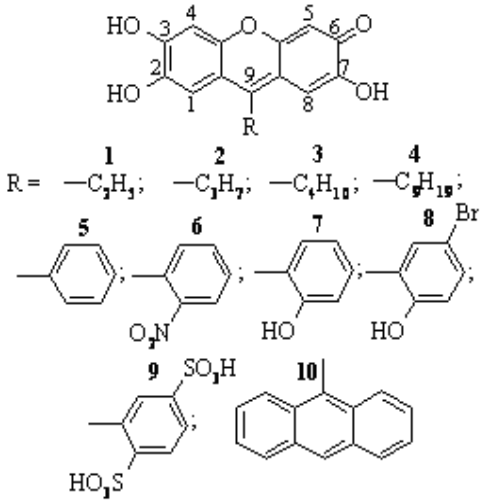
но-основных равновесий в растворах постоянно совершенствуются и модернизируются. В особенности последнее относится к спектрофотометрии, что в первую очередь обусловлено доступностью аппаратуры и простотой получения соответствующего аналитического сигнала. В случае, если реагент представляет собой одноосновную кислоту (однокислотное основание), определение p*K* не представляет трудности. Задача значительно усложняется при переходе к полифункциональным соединениям, спектры поглощения равновесных форм которых перекрываются. Расчет p*K* в таких случаях предусматривает использование численных методов и корреляционных уравнений, линеаризацию функции гиперболического синуса, расчет ортогональной функции и др. [3—5]. К недостаткам перечисленных способов следует отнести пренебрежение некоторыми экспериментальными данными, упрощение математической модели равновесной химической системы, что ограничивает их применимость к исследованию полифункциональных (многоосновных) соединений, функциональные группы которых характеризуются близкими величинами p*K*. Наиболее эффективными способами определения p*K* в таких случаях следует считать подходы, основанные на использовании данных всего исследуемого спектрального диапазона, применении факторного анализа и метода наименьших квадратов, что реализовано в ряде программных пакетов [6, 7]. Однако практическое применение таких программ ограничено их труднодоступностью и сложностью пользовательского интерфейса. Ранее [8] была разработана программа SpectroCalc-H_5A для спектрофотометрического исследования протолитических равновесий, расчета величин p*K* и спектральных характеристик равновесных форм вещества. Алгоритм программы основан на методах итерации, множественного регрессионного анализа по методу наименьших квадратов и детально описан в работе [8].

С другой стороны к перспективным методам исследования кислотно-основных равновесий следует отнести цветометрию. Поскольку в основе определения p*K* лежит анализ зависимости любого экстенсивного свойства исследуемого соединения от кислотности среды, в качестве таких свойств могут выступать и цветометрические функции. Расчет функций насыщенности цвета, а также удельного и полного цветового различия в равноконтрастной системе цветовых координат CIELAB является весьма эффективным подходом при определении p*K* функциональных групп органических красителей [9—12]. Возможностям метода цветометрии посвящено несколько обзорных статей [13—16], а применимости его к исследованию протолитических свойств в растворах посвящен ряд работ несистематического характера на примере отдельных представителей различных классов соединений [9—12]. На основе цветометрии предложен простой способ определения p*K* красителей — сканометрия [17].

Объектами исследования нами выбран ряд структуроподобных оксиксантеновых красителей — 2,3,7-триоксифлуоронов. В настоящее время эти красители используется при химическом анализе в качестве аналитических реагентов для определения сильногидролизующихся ионов металлов. Такой выбор объектов исследования позволит провести сравнительное изучение возможностей спектрофотометрии с итерационными алгоритмами и цветометрии при определении величин p*K* функциональных групп красителей. В свою очередь станет возможным оценить эффективность использования в качестве аналитического сигнала величин цветометрических функций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали оксиксантеновые красители — 9-R-2,3,7-триокси-6-флуороны (ТОФ: этилфлуорон (1), пропилфлуорон (2), бутилфлуорон (3), нонилфлуорон (4), фенилфлуорон (5), о-нитрофенилфлуорон (6), салицилфлуорон (7), 5-бромсалицилфлуорон (8), дисульфофенилфлуорон (9), антраценилфлуорон (10)), которые дополнительно очищали перекристаллизацией из метанола до получения постоянных спектральных характеристик.

Исходные растворы ТОФ с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 готовили путем растворения точных навесок в этаноле с добавлением со-



ляной кислоты. Применяли реактивы квалификации не ниже ч.д.а.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (РФ С.-Петербург, ОКБ “ЛОМО-Спектр”) в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см в диапазоне длин волн 380–780 нм. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлорид-серебряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3 на иономере И-160.

Для определения pK в ряд мерных колб емкостью 50 см^3 вносили по 1 см^3 раствора красителя с концентрацией $1\cdot10^{-3}$ моль/дм^3. В каждой колбе создавали необходимую кислотность среды в интервале pH 0–14 (ΔpH 0.1) растворами серной кислоты и гидроксида натрия. Ионную силу растворов поддерживали постоянной на уровне 0.1 М введением рассчитанного количества KCl. Использовали цветометрические функции: L, A, B — координаты цвета в системе CIELAB; насыщенность цвета (S) и удельное цветовое различие (Specific Color Discrimination — SCD). Величины цветометрических функций растворов ТОФ получали исходя из зарегистрированных спектров светопоглощения по методу избранных ординат с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра. Величины SCD вычисляли по формуле:

$$SCD = \Delta S/\Delta\text{pH},$$

где $\Delta\text{pH} = \text{pH}_1 - \text{pH}_2$; $\Delta S = |S_1 - S_2|$ — изменение насыщенности цвета исследуемых растворов; S_1, S_2 — насыщенность цвета исследуемых растворов при pH_1 и pH_2 соответственно.

$$S = \sqrt{A^2 + B^2},$$

где A и B — координаты цвета в системе CIELAB.

Зависимости $S = f(\text{pH})$ подобны кривым титрования, а pH середины “скачка” численно равен величине pK соответствующей функциональной группы. Более информативными являются дифференциальные зависимости в координатах $SCD = f(\text{pH})$. В свою очередь, дифференциальные зависимости изменения цветометрических функций от pH среды будут иметь максимумы, количество которых соответствует числу функциональных групп красителя, способных к ионизации, а величины pH в максимумах численно равны соответствующим величинам pK.

В качестве альтернативного цветометрии использовали спектрофотометрический метод при идентичных условиях эксперимента. Для определения pK спектрофотометрическим методом полученные электронные спектры поглощения обрабатывали с помощью программы SpectroCalc-H$_5$A [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Большинство ТОФ можно рассматривать как слабые многоосновные кислоты, в растворах которых протекает ряд последовательных протолитических превращений в зависимости от pH среды. В широком интервале кислотности среды изучены спектры поглощения вышеуказанных ТОФ. Наблюдаемые изменения в электронных спектрах, вызванные протеканием кислотно-основных процессов с участием функциональных групп ТОФ, в целом подобны. Для примера приведены спектры поглощения ТОФ не содержащего (рис. 1, *а*) и содержащего (рис. 1, *б*) в заместителе R функциональных групп, способных к протолизу.

В кислой среде ТОФ существуют в протонированной по атому кислорода карбонильной группы у которой неподеленная электронная пара кислорода уже не участвует в общей цепи сопряжения. Повышение pH приводит к депротонированию карбонильного кис-

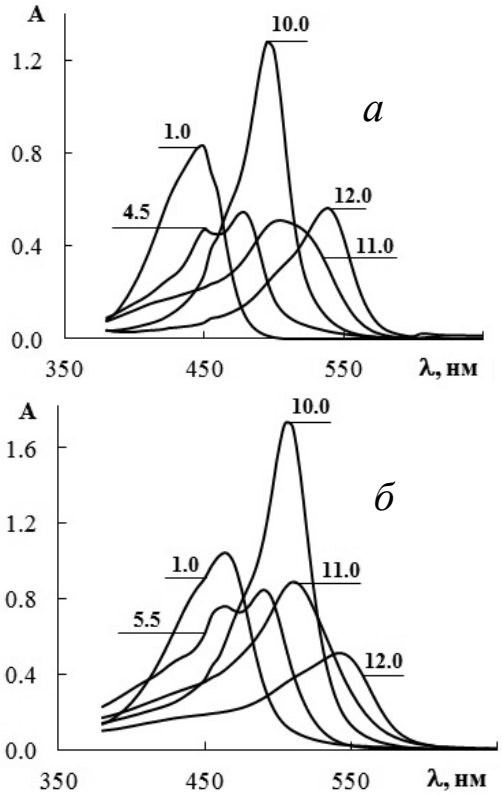


Рис. 1. Спектры поглощения ТОФ: *а* — этилфлуорон; *б* — 5-бромсалицилфлуорон. $C_{ТОФ} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3; $l = 1$ см; числа на кривых соответствуют pH среды.

лорода ТОФ и сопровождается батахромным сдвигом полосы поглощения. При дальнейшей ступенчатой диссоциации гидроксильных групп ТОФ в положениях 2, 3 и 7 отщепление протонов увеличивает цепь сопряжения и сопровождается батохромным сдвигом полос поглощения анионных форм ТОФ. В случае протолитических равновесий с участием кислотно-основных групп заместителя R спектральные эффекты незначительны (рис. 1, *б*), поскольку заместитель R в положении 9 непосредственно не включен в общую систему сопряженных связей ТОФ. Это в свою очередь объясняет наличие в литературе данных о константах ионизации гидроксильных групп в положениях 2, 3 и 7, а также о константах протонизации карбонильного кислорода ТОФ [18]. Величины p*K*, рассчитанные на основе спектров поглощения с помощью программы SpectroCalc-H_5A, приведены в таблице.

Представляло интерес использовать цветометрические функции для определения p*K* ТОФ и сравнить возможности спектрофотометрии и цветометрии. Величины цветометрических функций изменяются при переходе от одной кислотно-основной формы красителя к *а* другой. Одним из преимуществ цветометрии перед классическими инструмента- льными методами является возможность вы- бора в качестве аналитического сигнала той функции, величина, которой наиболее значительно изменяется в результате ионизации функциональных групп красителя. На рис. 2 приведены зависимости величины удельного различия цвета (SCD) для некоторых ТОФ от pH среды.

Как видно из рис. 2 а, в случае этилфлуорона, как и других ТОФ, у которых замести-

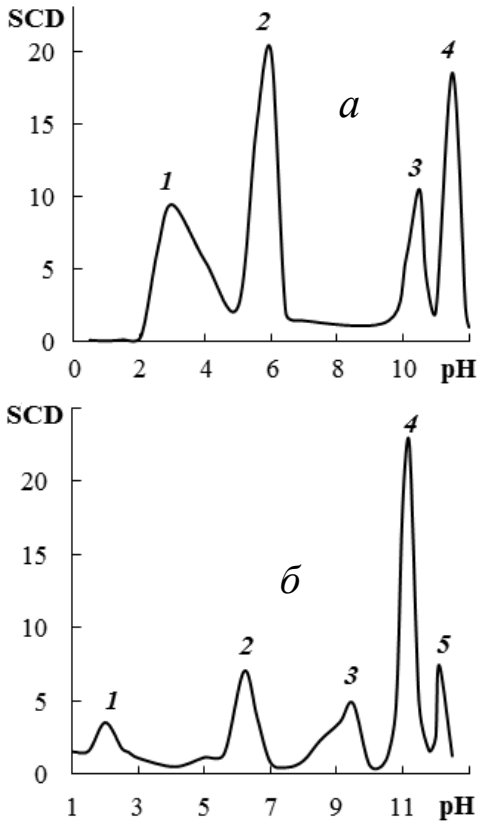


Рис. 2. Изменение величины удельного различия цвета растворов от кислотности среды: *а* — этилфлуорон; *б* — 5-бромсалицилфлуорон. $C_{ТОФ} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3.

Константы ионизации 2,3,7-триоксифлуоронов в водных растворах ($n = 3$; $P = 0.95$)

Группа	Цвето-метрия	Спектро-фотометрия	Литературные данные* [18–20]	Группа	Цвето-метрия	Спектро-фото-метрия	Литературные данные* [18–20]
	Этилфлуорон			7–OH	6.2 ± 0.2	6.21 ± 0.10	6.27
=OH+	3.0 ± 0.1	3.09 ± 0.12	2.98	2–OH	9.9 ± 0.1	9.93 ± 0.13	—
7–OH	6.3 ± 0.1	6.30 ± 0.13	6.31	3–OH	11.2 ± 0.1	11.22 ± 0.11	—
2–OH	10.5 ± 0.1	10.42 ± 0.10	—		Салицилфлуорон		
3–OH	11.7 ± 0.2	11.73 ± 0.09	—	=OH+	3.5 ± 0.1	3.54 ± 0.12	3.58
	Пропилфлуорон			7–OH	6.0 ± 0.1	6.01 ± 0.10	6.07
=OH+	3.0 ± 0.1	3.05 ± 0.10	3.08–3.27	2–OH	9.8 ± 0.1	9.81 ± 0.13	—
7–OH	6.2 ± 0.1	6.19 ± 0.12	6.17–6.26	3–OH	11.1 ± 0.2	11.17 ± 0.11	—
2–OH	10.5 ± 0.1	10.48 ± 0.13	10.47–10.80	2'–OH	9.2 ± 0.1	9.25 ± 0.12	—
3–OH	11.6 ± 0.2	11.71 ± 0.15	11.70–12.00		5-Бромсалицилфлуорон		
	Бутилфлуорон			=OH+	2.0 ± 0.1	2.03 ± 0.12	—
=OH+	3.7 ± 0.1	3.71 ± 0.09	3.45	7–OH	6.2 ± 0.1	6.28 ± 0.10	—
7–OH	6.3 ± 0.1	6.33 ± 0.11	6.28	2–OH	11.2 ± 0.1	11.15 ± 0.09	—
2–OH	10.4 ± 0.1	10.35 ± 0.13	—	3–OH	12.1 ± 0.2	12.14 ± 0.13	—
3–OH	11.5 ± 0.2	11.58 ± 0.12	—	2'–OH	9.5 ± 0.1	9.54 ± 0.11	—
	Нонилфлуорон				Дисульфофенилфлуорон		
=OH+	2.9 ± 0.1	2.90 ± 0.13	2.95	$-SO_3H$	0.8 ± 0.1	—	—
7–OH	6.5 ± 0.1	6.51 ± 0.12	6.50	$-SO_3H$	1.4 ± 0.1	—	—
2–OH	10.3 ± 0.2	10.32 ± 0.15	10.34	=OH+	2.8 ± 0.1	2.75 ± 0.11	2.79
3–OH	12.2 ± 0.2	12.19 ± 0.12	12.24	7–OH	6.3 ± 0.1	6.34 ± 0.12	6.39
	Фенилфлуорон			2–OH	10.7 ± 0.1	10.61 ± 0.13	10.68
=OH+	2.8 ± 0.1	2.87 ± 0.11	1.90–3.00	3–OH	11.4 ± 0.2	11.28 ± 0.15	11.39
7–OH	6.4 ± 0.1	6.42 ± 0.13	6.12–9.40		Антраценилфлуорон		
2–OH	9.9 ± 0.1	9.91 ± 0.12	9.85–10.50	=OH+	2.5 ± 0.1	2.45 ± 0.12	2.50
3–OH	12.1 ± 0.2	12.22 ± 0.17	11.4–12.8	7–OH	6.2 ± 0.1	6.12 ± 0.11	6.17
	о-Нитрофенилфлуорон			2–OH	10.8 ± 0.2	10.71 ± 0.09	10.72
=OH+	2.5 ± 0.1	2.54 ± 0.12	2.60	3–OH	12.5 ± 0.2	12.51 ± 0.10	12.47

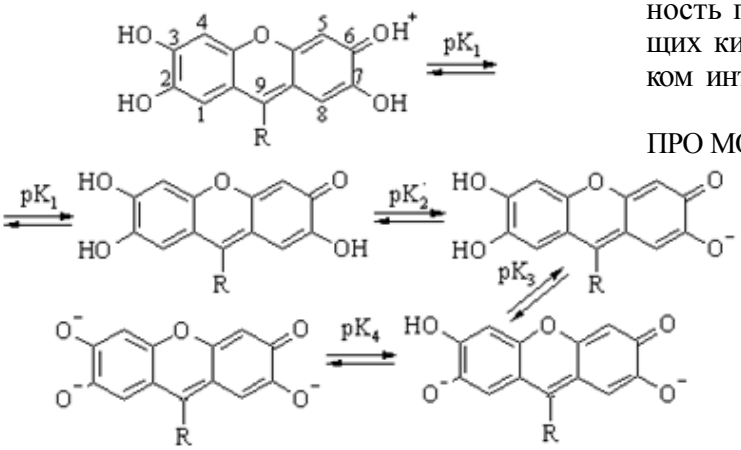
* Приведены величины pK ТОФ при ионной силе 0.1 М.

тель в положении 9 не принимает участия в протолитических превращениях, на представленной кривой наблюдается четыре пика, указывающих на существование пяти равновесных форм красителя, находящихся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды. В случае, когда заместитель R в по- ложении 9 содержит центры кислотно-основного взаимодействия, характер кривой изменения удельного различия цвета усложняется (рис. 2, *б*) и появляются новые пики. Нахождением абсциссы каждого максимума определены ве- личины pK ТОФ (таблица).

Как видно из таблицы, литературные данные о величинах pK ТОФ в некоторых случаях, например для фенилфлуорона, различаются на 3 единицы, что затрудняет выбор достоверных значений. Следует отметить, что не все функциональные группы этил-, бутил- салицил-, о-нитрофенил-, дисульфофенил- и 5-бромсалицилфлуорона охарактеризованы соответствующими величинами pK [18–20]. Из таблицы видно, что использование хемометрических алгоритмов, реализованных в программе SpectroCalc-H_5A, позволяет расширить возможности спектрофотометрии при определении

p*K* функциональных групп заместителя R. В свою очередь, метод цветометрии позволяет зафиксировать даже тонкие различия в поглощательной способности ТОФ, вызванное депротонированием $–SO_3H$-групп дисульфофенилфлуорона.

На основе анализа полученных спектрофотометрических и цветометрических данных, с учетом теоретических сведений о структуре и реакционной способности ТОФ можно предложить следующую обобщенную схему протолитических превращения в водных растворах:



В кислой среде ТОФ существуют в протонированной по карбонильному кислороду форме, повышение pH среды приводит к депротонированию и образованию электронейтральной молекулы ТОФ. Следует отметить, что в работе [18] обсуждался порядок диссоциации гидроксильных групп ТОФ указано на равновероятность дисоциации каждой из них. Однако наиболее вероятной представляется диссоциация 7-OH группы ксантенового кольца, находящейся в орто-положении к электроноакцепторной карбонильной группе. Далее протекает ступенчатая диссоциация гидроксильных групп в положениях 3 и 2 соответственно. Наличие кислотно-основных центров взаимодействия в заместителе R ксантенового кольца приводит к усложнению представленной схемы в связи с появлением в растворе новых равновесных форм ТОФ.

ВЫВОДЫ. Таким образом, нами выполнен сравнительный анализ возможностей спектрофотометрии с хемометрическими алгоритмами и цветометрии. На примере десяти триоксифлуоронов показано, что применение хемометрических алгоритмов (программа SpectroCalc-H_5A) позволяет расширить возможности спектрофотометрии при определении p*K* функциональных групп красителей в случае перекрывания полос в спектрах поглощения отдельных форм. Отмечено, что использование значений цветометрических функций ионно-молекулярных форм красителей в качестве аналитического сигнала дает возможность получить представление о существующих кислотно-основных равновесиях в широком интервале кислотности среды.

ПРО МОЖЛИВОСТІ КОЛЬОРОМЕТРІЇ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ В ДОСЛІДЖЕННІ ПРОТОЛІТИЧНИХ РІВНОВАГ 2,3,7-ТРИОКСИФЛУОРОНІВ

О.М.Чеботарьов[1*], Д.В.Снігур[1], К.В.Бевзюк[1,2], І.О.Пацай[3]

[1] *Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,Україна*
[2] *Одеський національний медичний університет, пров. Валіховський, 2, Одеса, 65082, Україна*
[3] *Львівский національний університет імені І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна*
** e-mail: alexch@ukr.net*

Методами спектрофотометрії та кольорометрії вивчено десять 2,3,7-триоксифлуоронів. Показано, що використання ітераційних алгоритмів, реалізованих у програмі SpectroCalc-H_5A, спрощує обробку даних і розширює можливості спектрофотометрії при визначенні p*K* функціональних груп барвників в разі перекривання смуг у спектрах поглинання окремих форм. Використання величин кольорометричних функцій іонно-молекулярних форм барвників у якості аналітичного сигналу дозволяє отримати цілісну картину існуючих кислотно-основних рівноваг в широкому інтервалі pH середовища.

К л ю ч о в і с л о в а: кольорометрія, спектрофотометрія, 2,3,7-триоксифлуорони, кислотно-основні рівноваги, константи іонізації.

THE SCOPE OF TRISTIMULUS COLORIMETRY AND SPECTROPHOTOMETRY METHODS IN

THE PROTOLYTIC EQUILIBRIA STUDY OF 2,3,7-TRIHYDROXYFLUORONES

A.N.Chebotarev[1*], D.V.Snigur[1], K.V.Bevziuk[1,2], I.O.Patsay[3]

[1] *Odessa National I.I. Mechnikov University, 2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine*
[2] *Odessa National Medical University, 2 Valikhovsky Lane Str., Odessa, 65082, Ukraine*
[3] *Ivan Franko National University of Lviv, 6 Kyryla and Mefodia Str., Lviv, 79005, Ukraine*
** e-mail: alexch@ukr.net*

The ten 2,3,7-trihydroxyfluorones have been studied by spectrophotometry and tristimulus colorimetry. It was shown that the use of iterative algorithms implemented in the program SpectroCalc-H_5A, simplifies the processing of the results and expand opportunities spectrophotometry in the determination of p*K* functional groups of dyes in case of overlapping bands in the absorption spectra of the individual forms. Using the values of chromaticity functions of ion-molecule form of the dye as an analytical signal allows you to get a complete picture of the existing acid-base equilibria in a wide range of medium acidity.

K e y w o r d s: tristimulus colorimetry, spectrophotometry, 2,3,7-trihydroxyfluorones, acid-base balance. ionization constants.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Zevatskii Yu.E., Samoilov D.V., Mchedlov–Petrosyan N.O.* Conthemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions // Russ. J. Gen. Chem. -2009. -**79**, № 9. -P. 1859–1889.
2. *Poy K., Popeliel P.* Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant (pK_a) of phenols in different solvents // J. Phys. Org. Chem. -2009. -**22**, № 3. -P. 186– 196.
3. *Popović G.V., Pfendt L.B., Moskovljević V.M.* Derivative spectrophotometric method for determination of acidity constants of single step acid–base equilibria // Talanta..-2001. -**55**. -P. 363–370
4. *Asuero A.G.* A hiperbolic sine procedure for the spectrophotometric evaluation of acidity constants for two-step overlapping equilibria // J. Analyt. Chem. -2009. -**64**, № 10. -P. 1026–1030.
5. *Wahbi A.M., El-Yazbi F.A., Barary M.H., Sabri S.M.* Application of orthogonal functions to spectrophotometric analysis. Determination of dissociation constants // Int. J. Pharm. -1993. - **92**. -P. 15–21.
6. *Gonen Y., Rytwo G.* Using a Matlab Implemented Algorithm for UV-vis Spectral Resolution for pK_a Determination and Multicomponent Analysis // Anal. Chem. Insights. -2009. -**4**. -P. 21–27.
7. *Booksh K.S., Kowalski B.R.* Comments on the DATa ANalysis (DATAN) algorithm and rank annihilation factor analysis for the analysis of correlated spectral data // J. Chemometr. -1994. -**8**. -P. 287–292.
8. *Совин О.Р., Пацай І.О.* Програма "SpectroCalc–H_5A" для розрахунку констант кислотності на основі спектрофотометричних даних // Методы и объекты хим. анализа. -2012. -**7**, № 2. -С. 74–80.
9. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements // J. Analyt. Chem. -2015. -**70**, № 1. -P. 55–59.
10. *Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N.* Optical, tsvetometric, and acid-base characteristics of methyl orange // Moscow University Chemistry Bulletin. 2010. -**51**, № 6. -P. 370–373.
11. *Ivanov V.M., Adamova E.M. Figurovskaya V.N.* Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyantraquinonone-3-sulfoacid (Alizarin Red S) // J. Analyt. Chem. -2010. -**659**, № 5. -P. 473–481.
12. *Chebotarev A.N., Snigur D.V.* Study of the acid-base properties of morin by tristimulus colorimetry // Russ. J. Gen. Chem. -2016. -**86**, № 4. -P. 627–634.
13. *Prasad K., Raheem S., Vijayaleksmi P., Sastri C.* Basic aspects and application of tristimulus colorimetry // Talanta. -1996. -**43**. -P. 1187–1206.
14. *Ivanov V.M., Kuznetsova O.V.* Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // Russ. Chem. Rev. -2001. -**70**, № 5. -P. 357–373.
15. *Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V.* Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry // J. Analyt. Chem. -2015. -**70**, № 10. -P. 1165–1178.
16. *Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С.* Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (обзор) // Методы и объекты хим. анализа. -2014. -**9**, № 1. -С. 4–11.
17. *Shokrollahi A., Zare E.* Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results // J. Mol. Liq. -2016. -**219**. -P. 1165–1171.
18. *Назаренко В.А., Антонович В.П.* Триоксифлуороны. -М.: Наука, 1973.
19. *Антонович В.П.* Диспергированные триоксифлуоронаты сильногидролизующихся ионов металлов в фотометрическом анализе: дисс. докт. хим. наук. 02.00.02 / ФХИ им. А.В.Богатского. -Одесса, 1985.
20. *Топоров С.В.* Спектрофотометрическое опреде-

ление олова (IV) с помощью экстрагирующихся триоксифлуороновых комплексов: дисс. канд. хим. наук. 02.00.02 / ФХИ им. А.В.Богатского. -Одесса, 1992.

REFERENCES

1. Zevatskii Yu.E., Samoilov D.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. Conthemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions. *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. **79**(9): 1859.
2. Poy K., Popeliel P. Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant (pK_a) of phenols in different solvents. *J. Phys. Org. Chem.* 2009. **22**(3): 186.
3. Popović G.V., Pfendt L.B., Moskovljević V.M. Derivative spectrophotometric method for determination of acidity constants of single step acid-base equilibria. *Talanta.* 2001. **55**: 363.
4. Asuero A.G. A hiperbolic sine procedure for the spectrophotometric evaluation of acidity constants for two-step overlapping equilibria. *J. Analyt. Chem.* 2009. **64**(10): 1026.
5. Wahbi A.M., El-Yazbi F.A., Barary M.H., Sabri S.M. Application of orthogonal functions to spectrophotometric analysis. Determination of dissociation constants. *Int. J. Pharm*. 1993. **92**: 15.
6. Gonen Y., Rytwo G. Using a Matlab Implemented Algorithm for UV-vis Spectral Resolution for pK_a Determination and Multicomponent Analysis. *Anal. Chem. Insights.* 2009. **4**: 21.
7. Booksh K.S., Kowalski B.R. Comments on the DATa ANalysis (DATAN) algorithm and rank annihilation factor analysis for the analysis of correlated spectral data. *J. Chemometr.* 1994. **8**: 287.
8. Sovyn O.R., Patsay I.O. Computer program "SpectroCalc-H5A" for spectrophotometric determination of acid dissociation constants. *Metody i ob"ekty khim. analiza.* 2012. **7**(2): 74. [in Ukrainian].
9. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements. *J. Analyt. Chem.* 2015. **70**(1): 55.
10. Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N. Optical, tsvetometric, and acid-base characteristics of methyl orange. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2010. **51**(6): 370.
11. Ivanov V.M., Adamova E.M. Figurovskaya V.N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyantraquinonone-3-sulfoacid (Alizarin Red S). *J. Analyt. Chem.* 2010. **659**(5): 473.
12. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of morin by tristimulus colorimetry. *Russ. J. Gen. Chem*. 2016. **86**(4): 627.
13. Prasad K., Raheem S., Vijayaleksmi P., Sastri C. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry. *Talanta*. 1996. **43**: 1187.
14. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects. *Russ. Chem. Rev.* 2001. **70**(5): 357.
15. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry. *J. Analyt. Chem*. 2015. **70**(10): 1165.
16. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Efimova I.S. The trends analysis of chemical chromaticity method evolution (review). *Methods and objects of chemical analysis*. 2014. **9**(1): 4. [in Russian].
17. Shokrollahi A., Zare E. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results . *J. Mol. Liq.* 2016. **219**: 1165.
18. Nazarenko V.A., Antonovich V.P. *Trioxyfluorones*. (Moscow: Nauka, 1973). [in Russian].
19. Antonovich V.P. Dr. Sci. (Chem.) Thesis. (Odessa, 1985). [in Russian].
20. Toporov S.V. Ph. D (Chem.) Thesis. (Odessa, 1992). [in Russian].

Поступила 04.01.2017