

АНОТАЦІЯ

Барбалат Д. О. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилію та їх застосування в комбінованих спектрофотометричних методах аналізу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія. Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, МОН України, Одеса, 2021.

Дисертацію присвячено синтезу та вивченню властивостей нових аналітичних органічних реагентів – похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, а також дослідженню їх взаємодії з молібденом(VI), встановленню оптимальних умов комплексоутворення та розробці методів міцелярно-екстракційного вилучення нових аналітичних форм у поєднанні зі спектрофотометричним детектуванням для кількісного визначення Mo(VI).

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми, встановлено мету та завдання дослідження, відзначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** представлено огляд літератури, систематизовані дані літературних джерел щодо синтезу, особливостей хімічної структури, хімічних та фізико-хімічних властивостей, а також застосування похідних бензо[b]пірилію. Описано спектральні характеристики в УФ-видимій (спектри поглинання та флуоресценції), ІЧ-області світла та особливості хімічних зсувів у спектрах ЯМР.

Розглянуто фізико-хімічні властивості та стан у розчинах сполук молібдену, біологічну роль та токсичність Mo(VI). Узагальнено дані щодо методів визначення молібдену, серед яких найбільш поширеними є полум'яна та електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія, методи з іонізацією індуктивно-зв'язаною плазмою: мас-спектрометрія й атомно-емісійна спектроскопія та інші. Відзначено, що такі методи аналізу вимагають застосування складних і дорогих приладів, висококваліфікований

персонал, що обмежує їх використання. Аналіз публікацій дозволяє стверджувати, що зараз спектрофотометрія в поєднанні з попереднім розділенням та концентруванням, дозволяє усунути перераховані недоліки і розробляти методики, що не поступаються чутливістю перерахованим методам аналізу. Показано, що особливе місце серед методів розділення та концентрування займає міцелярна екстракція, що може поєднуватись зі спектрофотометрією для розробки високочутливих методик визначення Mo(VI).

У **другому розділі** описано характеристики використаних приладів, обладнання та реактивів. Наведено умови та основні етапи експериментальних досліджень: синтез вихідних 1,3-дикетонів та відповідних 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензо[**b**]пірилію. Розглянуто хід дослідження кислотно-основних властивостей синтезованих сполук, методи визначення констант протолітичних рівноваг, наведено способи оптимізації комплексоутворення з Mo(VI) та факторів, що впливають на міцелярну екстракцію одержаних аналітичних форм у міцелярну фазу Тритону X-100.

У **третьому розділі** розглянуто особливості синтезу похідних 6,7-дигідроксибензо[**b**]пірилію, структуру яких встановлено за сукупністю фізико-хімічних методів: ІЧ-КР-спектроскопія, ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопія та мас-спектрометрія. Структуру 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[**b**]пірилію перхлорату підтверджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу монокристалу. Виявлено кореляції між радіусами аніонів і розчинністю в полярних протонних розчинниках солей 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[**b**]пірилію, а також характеристиками смуг у коливальних спектрах: зі зростанням термохімічного радіусу аніону розчинність солей у протонних полярних розчинниках лінійно зменшується, також лінійно зменшується співвідношення висоти смуг коливань C-O-C та C-C бензо[**b**]пірилієвого циклу.

Досліджено кислотно-основні властивості ряду похідних 6,7-дигідроксибензо[**b**]пірилію методами кольорометрії та спектрофотометрії. Із залученням квантово-хімічних DFT-розрахунків визначені термодинамічні параметри для низки структур та на їх основі запропоновано уточнену схему

кислотно-основних перетворень. Встановлені величини pK_a для відповідних функціональних груп синтезованих реагентів.

Четвертий розділ присвячено оптимізації умов комплексоутворення $Mo(VI)$ з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію у розчинах. На основі поєднання спектрофотометричних та мас-спектрометричних даних запропонована ймовірна схема комплексоутворення та показано, що катіон MoO_2^{2+} виступає комплексоутворювачем, а ліганд вступає в реакцію у вигляді ангідрооснови. Визначено оптимальні умови утворення та основні хіміко-аналітичні характеристики комплексних сполук похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію з $Mo(VI)$, такі як оптимальне значення pH , стехіометрія комплексу, константа стійкості та молярний коефіцієнт світлопоглинання, а також межа кількісного визначення та межа виявлення $Mo(VI)$ у водних розчинах. Склад комплексів встановлено за допомогою спектрофотометричних методів молярних відношень, зсуву рівноваги та на основі мас-спектрометричних даних, а мольне співвідношення $Mo(VI):L$ становить 1:2.

Виявлено, що найбільш інтенсивно забарвлені та стійкі комплекси $Mo(VI)$ утворюються з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, що містять у положеннях 2 та 4 електроноакцепторні фенільні замісники. Наприклад, 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорат утворює комплекс $Mo(VI)$ при $pH_{opt} = 2,5$, $\log\beta = 11,23$, $\lambda_{max} = 485$ нм, а $\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$; 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(4'-хлорфеніл)бензо[b]пірилію перхлорат – $pH_{opt} = 1,0$, $\log\beta = 9,98$, $\lambda_{max} = 490$ нм, $\epsilon = 1,9 \cdot 10^4$; 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(4'-бромфеніл)бензо[b]пірилію перхлорат – $pH_{opt} = 1,5$, $\log\beta = 10,18$, $\lambda_{max} = 495$ нм, $\epsilon = 2,3 \cdot 10^4$; 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензо[b]пірилію хлорид – $pH_{opt} = 2,5$, $\lambda_{max} = 540$ нм, $\epsilon = 2,9 \cdot 10^4$, $\log DP = 19,1$ (нерозчинний в воді). Останні було обрано для розробки екстракційно-спектрофотометричних методик визначення $Mo(VI)$.

У **п'ятому розділі** висвітлено нові розроблені методи спектрофотометричного визначення $Mo(VI)$ з попереднім хімічно-ініційованим міцелярно-екстракційним концентруванням за кімнатної температури у вигляді

комплексів з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію у зразках водопровідної та морської води, молока, плодах шипшини та біодобавках. За оптимальних умов калібрувальні графіки є лінійними – $R^2 = 0,992-0,997$. Не заважають визначенню Mo(VI) і не впливають на правильність отриманих результатів іони лужних, лужноземельних металів, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , а також інші іони у співвідношеннях: 1:3400 (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cl^- , Br^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}); 1:350 (I^- , CO_3^{2-}); 1:30 (Cu^{2+} , Al^{3+}). Заважаючий вплив Fe^{2+} та Fe^{3+} можна усунути, маскуючи їх натрію фторидом, аскорбіною та малоною кислотами. Правильність перевіряли методом введено-знайдено.

Запропоновані методики мають ряд переваг: застосування невеликої кількості ПАР та органічних розчинників значно зменшує забруднення навколишнього середовища, не потребують спеціального обладнання та додаткових трудомістких етапів: тривалого нагрівання для утворення міцелярної фази та охолодження для розділення фаз, одже запропоновані методи є швидкими, чутливими та відповідають принципам «зеленої хімії».

В цілому, розроблені методики спектрофотометричного визначення Mo(VI) з попереднім хімічно-ініційованим міцелярно-екстракційним концентруванням мають високі показники відтворюваності та є придатними для визначення слідових кількостей Mo(VI).

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І. Мечникова.

Ключові слова: похідні 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, синтез, спектрофотометрія, молібден, комплексні сполуки, міцелярна екстракція.

Список публікацій здобувача

праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В., Барбалат Д.А., Михайлова А.С. Комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с некоторыми производными хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. *Укр. хім. журн.* 2016. Т. 82. №11. С. 44-51.
2. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., **Barbalat D.**, Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchem. J.* 2018, Vol. 142. P. 273-278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
3. Снігур Д.В., Чеботарьов О.М., **Барбалат Д.О.**, Щербакова Т.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію. *Укр. хім. журн.* 2018. Т. 84, № 5. Р.50-55.
4. Chebotarev A., **Barbalat D.**, Guzenko O., Zhrebko M., Snigur D. Complexation of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium and its halogen derivatives in solutions. *Укр. хім. журн.* 2020. Т. 86, № 3. С.26-34. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
5. 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/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
6. Snigur D., **Barbalat D.**, Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chemical Papers.* 2021. Vol. 75. P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
7. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., **Барбалат Д.О.** Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне

застосування (огляд). *Вісник ОНУ. Хімія*. 2021. Т. 26, № 2(78). С. 73-88.
[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)

праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. **Барбалат Д.О.**, Чеботарьов О.М., Михайлова А.С., Снігур Д.В. Комплексоутворення Mo(VI) та W(VI) з деякими флуоровмісними похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах. *XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017»: збірник наукових праць*. (м. Львів, 28-31 травня 2017 р.). Львів, 2017. С. А19.
9. **Barbalat D.**, Chebotarev A., Dubovyi V., Bevziuk K., Snigur D. Room Temperature Cloud Point Extraction: Application for Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Molybdenum (VI). *EastWest Chemistry Conference*. (Lviv, October 10-12, 2018). Lviv, 2018. P. 133.
10. Ключкова А.А., **Барбалат Д.А.**, Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение Mo(VI) с хлоридом 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия. *XX Міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ, 15-17 травня 2019 р.). Київ, 2019. С. 25.
11. Жеребко М.В., **Барбалат Д.О.**, Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Комплексоутворення Mo(VI) з деякими галогенопохідними перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах. *XVII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії*. (м. Дніпро, 20-23 травня 2019 р.). Дніпро, 2019. С. 13.
12. **Барбалат Д.О.**, Чеботарьов О.М., Синєвид А.С., Снігур Д.В. Спектрофотометричне визначення молібдену(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування. *Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю «Аналітична хімія – методи та інструменти»*. (м. Ужгород, 15-17 травня 2019 р.). Ужгород, 2019. С. 35.
13. **Барбалат Д.О.**, Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. *Київська*

конференція з аналітичної хімії «Сучасні Тенденції». (м. Київ, 21-23 жовтня 2020 р.). Київ, 2020. С. 18.

14. **Барбалат Д.О.**, Клочкова А.О., Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Вплив природи аніону на деякі спектроскопічні характеристики солей 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію. *XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ, 20-22 травня 2020 р.). Київ, 2020. С. 195.

15. **Барбалат Д.О.**, Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Міцелярна екстракція комплексів Мо(VI) з галогенпохідними перхлорату 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію. *XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ, 19-21 травня 2021 р.). Київ, 2021. С. 8.

SUMMARY

Barbalat D.O. Synthesis and chemical-analytical characteristics of new 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives and their application in combined spectrophotometric methods of analysis. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for obtaining a scientific degree of the Doctor of Philosophy in specialty 102 Chemistry, field of studies 10 Natural Science. – Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa, 2021.

In **the introduction**, the relevance of the chosen topic is grounded, goals and objectives of the study are established, scientific novelty and practical significance of the obtained results are noted.

The first chapter presents a review of the literature; data on the synthesis, chemical structure, chemical and physicochemical properties, and the use of benzo[b]pyrylium derivatives are systematized. Spectral characteristics in UV-visible (absorption and fluorescence spectra), IR region of light and features of chemical shifts in NMR spectra are described.

Physicochemical characteristics of molybdenum compounds, their state in solutions their biological role and toxicity are considered. Data on methods for determining molybdenum are summarized, most used are flame and electrothermal AAS, ICP-OES, ICP-MS and others. It is noted that such methods of analysis require complex and expensive instruments, highly qualified personnel, which is why they are used less often. Analysis of publications suggests that now spectrophotometry with separation and preconcentration allows eliminating these shortcomings and developing techniques that are not inferior to the sensitivity of these methods of analysis. Cloud point extraction (CPE) occupies a special place among the separation and concentration methods. It has been shown that it can be combined with spectrophotometry to develop highly sensitive methods for Mo(VI) determination.

The second chapter describes the characteristics of the instruments, equipment and reagents. Conditions and main stages of experimental studies: synthesis of 1,3-diketones precursors and the corresponding 2,4-substituted derivatives of 6,7-dihydroxybenzo[b]pyrylium are given. The procedure for studying the acid-base properties of synthesized compounds, methods for determining acid-base equilibrium constants, methods of Mo(VI) complexation optimization and factors influenced on CPE of the analytical forms into the Triton X-100 micellar phase are considered.

The third chapter considers the features of the 6,7-dihydroxybenzo[b]pyrylium derivatives synthesis, the structure of which was defined by numerous physicochemical methods: IR-Raman spectroscopy, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and mass spectrometry. The structure of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzo[b]pyrylium perchlorate was confirmed by X-ray diffraction analysis. Correlations between the radii of the anions and the solubility in polar protic solvents of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzo[b]pyrylium salts and vibrational bands characteristics are described. With increasing thermochemical radii of the anions, the solubility of salts in proton polar solvents decreases linearly, and the ratio of the height of the oscillation bands C-O-C and C-C of the benzo[b]pyrylium cycle also decreases linearly. The acid-base properties of a number of derivatives of 6,7-dihydroxybenzo[b]pyrylium were studied by colorimetry and spectrophotometry. With the involvement of quantum-chemical

DFT-calculations, the thermodynamic parameters for a series of structures are determined and on their basis a refined scheme of acid-base transformations is proposed. The pK_a values for the corresponding functional groups of the synthesized reagents are established.

The fourth chapter is devoted to the optimization of the complexation conditions of Mo(VI) with 6,7-dihydroxybenzo[b]pyrylium derivatives in solutions. Based on a combination of spectrophotometric and mass spectrometric data, a probable scheme of complexation is proposed and it is shown that the cation MoO_2^{2+} acts as a complexing agent and the ligand reacts as an anhydrous base. Optimal formation conditions and main chemical-analytical characteristics of complex compounds of 6,7-dihydroxybenzo[b]pyrylium derivatives with Mo(VI) were determined, such as optimal pH value, complex stoichiometry, stability constants and molar absorption coefficients, LOQ and LOD for Mo(VI) in aqueous solutions. The complexes composition was determined using spectrophotometric methods: molar ratios, equilibrium shift and mass spectrometric data; the molar ratio Mo : L in complexes are 1: 2.

It was found that the most intensely colored and stable Mo(VI) complexes are formed from 6,7-dihydroxybenzo[b]pyrylium derivatives containing electron-accepting phenyl substituents at positions 2 and 4. For example, 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzo[b]pyrylium perchlorate forms a complex of Mo(VI) with a high yield at pH = 2,5, $\log\beta = 11,23$, $\lambda_{max} = 485$ nm and $\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$; 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-(4'-chlorophenyl)benzo[b]pyrylium perchlorate – pH = 1.0, $\log\beta = 9.98$, $\lambda_{max} = 490$ nm, $\epsilon = 1,9 \cdot 10^4$; 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-(4'-bromophenyl)benzo[b]pyrylium perchlorate – pH = 1,5, $\log\beta = 10,18$, $\lambda_{max} = 495$ nm, $\epsilon = 2,3 \cdot 10^4$; 6,7 dihydroxy-2,4-diphenylbenzo[b]pyrylium chloride – pH = 2,5, $\lambda_{max} = 540$ nm, $\epsilon = 2,9 \cdot 10^4$, $K_{sp} = 19,1$ (insoluble in water). Last one were selected for the development of extraction-spectrophotometric methods for Mo(VI) determination.

The fifth chapter highlights the newly developed methods of spectrophotometric determination of Mo(VI) with cloud point extraction preconcentration at room temperature in the form of complexes with 6,7-

dihydroxybenzo[b]pyrylium derivatives in samples of tap and seawater, milk, rose hips and supplements. Under optimal conditions, the calibration curves are linear – $R^2 = 0,992-0,997$. Ions of alkali, alkaline earth metals, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , also other ions in the ratio: 1:3400 (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cl^- , Br^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}); 1:350 (I^- , CO_3^{2-}); 1:30 (Cu^{2+} , Al^{3+}) – do not affect to determination of Mo(VI), and correctness of the results obtained. Interfering effects of Fe^{2+} and Fe^{3+} can be eliminated by masking them with sodium fluoride, ascorbic and malonic acids. The correctness was checked by the method of standard additives, as well as by comparison with the results of literature sources.

The proposed methods have several advantages: the use of small amounts of surfactants and organic solvents significantly reduces environmental pollution, does not require special equipment and additional time-consuming steps, such as long-term heating to reach the cloud point and cooling to separate phases, so the proposed methods are quite fast, sensitive and comply with the principles of "green chemistry".

The developed methods of pre-concentration and spectrophotometric determination of Mo(VI) have high reproducibility, are accurate, reliable and suitable for determining trace amounts of Mo(VI).

Some materials of the dissertation are introduced into the educational process of the Department of Analytical and Toxicological Chemistry, Faculty of Chemistry and Pharmacy Odesa I.I. Mechnikov National University.

Key words: 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives, synthesis, spectrophotometry, molybdenum, complex compounds, micellar extraction.

List of publications

Articles in which the principal results of the thesis were published:

1. Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Барбалат Д.А., Михайлова А.С. Комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с некоторыми производными хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. *Укр. хим. журн.* 2016. Т. 82. №11. С. 44-51.
2. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyy V., **Barbalat D.**, Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI).

Microchem. J. 2018, Vol. 142. P. 273-278.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>

3. Снігур Д.В., Чеботарьов О.М., Барбалат Д.О., Щербаківа Т.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію. *Укр. хім. журн.* 2018. Т. 84, № 5. Р.50-55.
4. Chebotarev A., **Barbalat D.**, Guzenko O., Zhrebko M., Snigur D. Complexation of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium and its halogen derivatives in solutions. *Ukr. Chem. Journ.* 2020. Vol 86, No 3. P.26-34.
<https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
5. 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/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
6. Snigur D., **Barbalat D.**, Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chemical Papers.* 2021. Vol. 75. P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
7. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., Барбалат Д.О. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 2021. Т. 26, № 2(78). С. 73-88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)

Works that additionally reflect the scientific results of the thesis:

8. Барбалат Д.О., Чеботарьов О.М., Михайлова А.С., Снігур Д.В. Комплексоутворення Мо(VI) та W(VI) з деякими флуоровмісними похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах. *XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017»: збірник наукових праць.* (м. Львів, 28-31 травня 2017 р.). Львів, 2017. С. А19.
9. **Barbalat D.**, Chebotarev A., Dubovyi V., Bevziuk K., Snigur D. Room Temperature Cloud Point Extraction: Application for Preconcentration and

Spectrophotometric Determination of Molybdenum (VI). *EastWest Chemistry Conference*. (Lviv, October 10-12, 2018). Lviv, 2018. P. 133.

10. Ключкова А.А., **Барбалат Д.А.**, Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение Mo(VI) с хлоридом 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия. *XX Міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ, 15-17 травня 2019 р.). Київ, 2019. С. 25.
11. Жеребко М.В., **Барбалат Д.О.**, Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Комплексоутворення Mo(VI) з деякими галогенопохідними перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах. *XVII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії*. (м. Дніпро, 20-23 травня 2019 р.). Дніпро, 2019. С. 13.
12. **Барбалат Д.О.**, Чеботарьов О.М., Синєвид А.С., Снігур Д.В. Спектрофотометричне визначення молібдену(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування. *Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю «Аналітична хімія – методи та інструменти»*. (м. Ужгород, 15-17 травня 2019 р.). Ужгород, 2019. С. 35.
13. **Барбалат Д.О.**, Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. *Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні Тенденції»*. (м. Київ, 21-23 жовтня 2020 р.). Київ, 2020. С. 18.
14. **Барбалат Д.О.**, Ключкова А.О., Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Вплив природи аніону на деякі спектроскопічні характеристики солей 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію. *XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ, 20-22 травня 2020 р.). Київ, 2020. С. 195.
15. **Барбалат Д.О.**, Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Міцелярна екстракція комплексів Mo(VI) з галогенпохідними перхлорату 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію. *XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ, 19-21 травня 2021 р.). Київ, 2021. С. 8.