

Д. І. Семенишин¹, Н. В. Зубеня³, В. В. Кочубей², Ж. О. Кормош³, С. Г. Ягольник⁴

Національний університет "Львівська політехніка",

¹кафедра аналітичної хімії,

²кафедра фізичної та колоїдної хімії,

⁴кафедра підприємництва економіки та екологічної експертизи,

³Східно-Європейський Національний університет,

кафедра аналітичної хімії

СИНТЕЗ, ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ТА ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ІОННИХ АСОЦІАТІВ ЛЕВАМІЗОЛУ З ЕОЗИНОМ Υ, ЕОЗИНОМ β ТА ЙОДЕОЗИНОМ

© Семенишин Д. І., Зубеня Н. В., Кочубей В. В., Кормош Ж. О., Ягольник С. Г., 2017

Проведено синтез іонних асоціатів (ІА) левімазолу з еозином Υ, еозином β та йодеозином. В ІЧ-спектрах ІА спостерігається зсув основних смуг поглинання у низькочастотну ділянку спектра та зміна їх інтенсивності, що підтверджує існування цих іонних асоціатів. Термоліз ІА відбувається за складним механізмом, однак подібність термограм асоціатів на певних стадіях розкладу свідчить про присутність у них спільного складного катіону. Зразки іонних асоціатів левамізолу з еозином β та йодеозином відзначаються підвищеною термостійкістю, що вказує на вищу міцність утворених міжіонних зв'язків.

Ключові слова: термічний аналіз, іонні асоціати, левамізол, еозин Υ, еозин β, йодеозин.

D. I. Semenyshyn, N.V. Zubenya, V. V. Kochubei, Zh. O. Kormosh, S. H. Yagolnik

SYNTHESIS, INFRARED SPECTROSCOPIC AND THERMAL DETERMINATION OF ION ASSOCIATE OF LEVAMISOLE WITH EOSIN Y, EOSIN β AND IODEOSINE

© Semenyshyn D. I., Zubenya N. V., Kochubei V. V., Kormosh Zh. O., Yagolnik S. H., 2017

Was synthesis ion associate (IA) of levamisole with eosin Y, eosin β and iodeosine. In the IR spectra of those IA shift of the main absorption bands in the low-frequency plot of the spectrum and changes of their intensity were observed, confirming the existence of these ion associates. Complicated mechanism occurs in thermolysis of IA, however, but the similarity of the termohram of ion associates at some stage of fragmentation indicates the presence of common complex cation. Samples of ion associates of levamisole with eosin β and iodeosine have the high thermal stability that indicate the high strength of the bonds formed between the ion.

Key words: thermal analysis, ion associate, levamisole, eosin Y, eosin β, iodeosine.

Постановка проблеми та аналіз останніх досліджень і публікацій. Іонні асоціати – це сполуки, склад яких можна описати загальними формулами: $[MR_n]R'_m$, $(AH)_m[MR_n]$ або $[MA_m]MR_n$, де М – іон металу, А – органічна основа, R – електронейтральний ліганд. Іонні асоціати – це солі, які частково дисоційовані у розчинах, їх не можна зарахувати ні до простих солей, ні до

комплексних сполук. Цей термін запропонований Н. Б'єрумом у 1926 р., який розглядав утворення незаряджених сполук як наслідок асоціації протилежно заряджених іонів у пари [1].

Утворення іонних асоціатів у водній фазі проявляється поглибленням кольору розчинів солей основних барвників із відповідними великими протиіонами з подальшим помутнінням розчину та появою осаду [1–3]. Цей факт свідчить про появу у розчині сполук типу іонних асоціатів. Цю властивість часто використовують для визначення певних іонів у водній фазі [4, 5].

Відомо, що іонні асоціати (ІА) є ефективними аналітичними формами для визначення багатьох неорганічних і деяких органічних іонів. Тому їх хіміко-аналітичні характеристики вивчені доволі добре. Однак вивчення їх фізико-хімічних властивостей методами ІЧ-спектроскопії, термогравиметрії, рентгеноструктурного аналізу майже не проводилося. ІА в аналітичній та хіміко-токсикологічній хімії часто використовують для ідентифікації та кількісного визначення багатьох різних речовин [6–12].

Мета роботи – провести синтез іонних асоціатів (ІА) левамізолу з еозином Υ , еозином β , йодоеозином, дослідити їх методами ІЧ-спектроскопії та комплексного термічного аналізу з метою визначення їх оптичних характеристик і стійкості сполук під час нагрівання.

Експериментальна частина. За хімічною природою левамізол – слабка основа, яка здатна існувати у катіонній формі, що є необхідною передумовою можливості утворення сполук типу ІА з об'ємними аніонами (еозин Υ , еозин β , йодоеозин) [13].

Еозин – ксантеновий барвник, розчинний у воді. Його отримують за реакцією взаємодії бром у флуоресцеїном. Має інтенсивно-рожевий колір. Використовують його у виробництві губної помади, для сенсibiliзації фотоматеріалів, як індикатор в аналітичній хімії, як гістологічний барвник.

Існують два варіанти еозину – еозин Υ (відомий як еозин жовтий, кислотний червоний 87, бромоеозин), який є тетрабромпохідним флуоресцеїну та еозин β (еозин синій, еозин скарлет) є дибромодинітропохідним флуоресцеїну [14].

Йодоеозин (динатрієва сіль 2,4,5,7-тетрайодофлуоресцеїну, еритрозин) – харчова добавка E127, яка може викликати гіперактивність щитоподібної залози.

Структурні та емпіричні формули левамізолу, еозину Υ , еозину β та йодоеозину наведені у табл. 1.

Іонні асоціати (ІА) отримували змішуванням по краплях у співвідношенні 1 : 1 розчинів однакової концентрації ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) левамізолу та протиіонів еозину Υ , еозину β , йодоеозину. При цьому випадав осад, який залишили відстоюватися протягом 24 год, після чого відфільтровували, промивали дистильованою водою та висушували за кімнатної температури.

Методики аналізів. Усі одержані ІА досліджували методами ІЧ-спектроскопії та термічного аналізу. Інфрачервоні спектри виділених ІА реєстрували за кімнатної температури на спектрометрі AVATAR 330FT-IR (Thermo Nicolet) у межах $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ у вигляді таблеток із KBr. Значення коливальних частот, знайдені в ІЧ-спектрах поглинання ІА, порівнювали з основними частотами коливань у спектрах вихідних сполук та з літературними даними [15, 16].

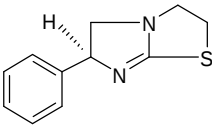
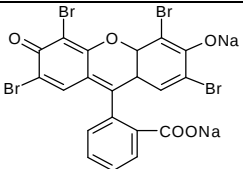
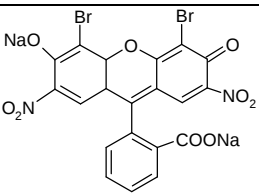
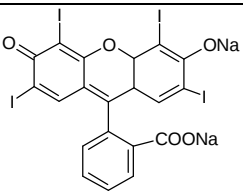
Дослідження процесів термічного розкладу синтезованих іонних асоціатів проводили на дериватографі Q1500-D системи Паулік-Паулік-Ердей, під'єданого до IBM – сумісного персонального комп'ютера. Зразки аналізували у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання $2,5\text{ град/хв}$ в атмосфері аргону. Еталонною речовиною був алюмінію оксид. Маса зразків, взятих для аналізу, становила $40\text{--}100\text{ мг}$ [17].

Ідентифікацію продуктів термічної деструкції ІА проводили за допомогою якісних реакцій, пропускаючи продукти розкладу через розчини реактиву Неслера (виявлення NH_3), аргентум нітрату (виявлення HBr) та барій гідроксиду (виявлення CO_2). Наявність вільного йоду за термічного розкладу ІА левамізолу з йодоеозином підтверджували попереднім нагріванням цього

зразка у термостійкій пробірці в атмосфері аргону. При цьому у продуктах термолізу спостерігалась поява фіолетових парів, які свідчили про виділення вільного йоду. Ідентифікацію продуктів розкладу органічної частини ІА не проводили.

Таблиця 1

Досліджувані речовини

Структурна формула	Назва ліганда та його емпірична формула	M_r , г/моль
	Левамізол ($C_{11}H_{12}N_2S$)	204,292
	Еозин Y ($C_{20}H_6Br_4O_5$)	645,875
	Еозин β ($C_{20}H_8Br_2N_2O_9$)	580.094
	Йодеозин ($C_{20}H_8I_4O_5$)	835,892

Результати та їх обговорення. ІЧ-спектр хімічної сполуки є однією із її найважливіших характеристик. Спектри іонних асоціатів не є адитивним по відношенню до складових його катіону та аніону. Провівши ІЧ-спектроскопічне дослідження ІА левамізолу із еозином Y, еозином β та йодеозином, встановили характеристичні ділянки, необхідні для ідентифікації речовини. Результати дослідження ІЧ-спектрів вихідних сполук та ІА подані у табл. 2.

Якщо левамізол вступає в реакцію взаємодії із протиіоном, то відбувається утворення сполук типу ІА, у яких левамізол є катіоном, а еозин та його похідні – аніонами. При цьому в ІЧ-спектрах цих ІА з'являються нові смуги поглинання валентних та деформаційних коливань, зсунуті у низькочастотну ділянку, порівняно зі спектрами вихідних речовин, або відбувається зміна інтенсивності й частоти основних смуг поглинання. В ІЧ-спектрі левамізолу спостерігається багато чітких ліній, які можна ідентифікувати, враховуючи їхню будову. До складу левамізолу входять групи C=N, C–N, C–S, C–H. При утворенні ІА змінюється положення та інтенсивність характеристичних смуг поглинання цих груп.

Проаналізувавши результати визначення основних смуг поглинання в ІЧ-спектрах для незв'язаних еозину Y, еозину β та йодеозину, можна зробити висновок про незначну відмінність у будові цих протиіонів. За взаємодії цих сполук з левамізолом відбувається зсув деяких смуг поглинання в їх ІЧ-спектрах у низькочастотну ділянку спектра, що свідчить про утворення між ними іонних асоціатів. Так $\nu(CO)$ в еозині Y становить 1238 см^{-1} , а коливання для цієї групи в ІА реєструється за 1213 см^{-1} . Подібні результати для цих груп спостерігали у ІА левамізол-еозин β . Валентні коливаннями CBr у ІА левамізол-еозин Y та левамізол-еозин β зсунуті у низькочастотну ділянку спектра. Таблетування зразка для аналізу із калій бромідом, як доволі сильна механічна дія, також може вплинути на структуру ІА, що може призвести до розпорядкування структури.

В ІЧ-спектрі з'являються зміни, що свідчать про те, що у цих умовах відбувається послаблення системи зв'язків або ж утворення нових. Природа впливу KBr ще до кінця не вивчена.

Таблиця 2

Основні коливальні частоти в ІЧ-спектрах ІА левамізолу із протиіонами

Іон	Частота (см ⁻¹) для вільних іонів	Частота для ІА (см ⁻¹)
Левамізон перхлорат	$\nu(\text{NH})$ 3292 $\nu(\text{Ar})$ 1590, 1521 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1465, 1369 $\nu(\text{ClO}_4^-)$ 1048, 1102 $\nu(\text{CH})$ тіофен. кіл. 650, 690, 1082	—
Еозин Y	$\nu(\text{OH})$ 3313 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1549 $\delta(\text{CBr})$ 1500, 1334 $\nu(\text{Ar})$ 1435, 1600 $\nu(\text{CO})$ 1179, 1238 $\nu(\text{CBr})$ 1090, 960, 880	$\nu(\text{OH})$ 1752, 2614 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1702 $\delta(\text{CBr})$ 1559, 1619 $\nu(\text{Ar})$ 1450 $\nu(\text{CO})$ 1213 $\nu(\text{CBr})$ 1048, 569, 645 $\nu(\text{CH})$ тіофен. кіл. 704, 762
Еозин β	$\nu(\text{OH})$ 3326 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1548 $\nu_s(\text{NO}_2)$ 1334 $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ 1501 $\nu(\text{Ar})$ 1435 $\nu(\text{CO})$ 1238 $\nu(\text{CBr})$ 1090, 960, 880	$\nu(\text{OH})$ 2960 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1702 $\delta(\text{CBr})$ 1559, 1619 $\nu_s(\text{NO}_2)$ 1350 $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ 1560 $\nu(\text{Ar})$ 1442 $\nu(\text{CO})$ 1216 $\nu(\text{CBr})$ 1048, 569, 645 $\nu(\text{CH})$ тіофен. кіл. 696, 754
Йодеозин	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1715 $\nu(\text{Ar})$ 1447–1554 $\delta(\text{C}-\text{O})$ 1302 $\nu(\text{C}-\text{I})$ 530	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1702 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1543, 1560 $\nu(\text{Ar})$ 1433 $\nu(\text{OH})$ 1200 $\nu(\text{CH})$ тіофен. кіл. 628, 687 $\nu(\text{C}-\text{I})$ 461, 518

Присутність у молекулі дуже електронегативної групи у пара-положенні або ж великої групи в орто-положенні призводить до спроби NO₂-групи вийти із площини кільця, що супроводжується підвищенням частоти коливання групи до 1560 см⁻¹. Широка смуга за 3313 см⁻¹ в ІЧ-спектрі показує наявність –ОН та її участь в інтермолекулярному Н-зв'язку, що може бути пов'язано з присутністю в ІА невеликих домішок молекул води. Різниця у частоті $\nu(\text{C}=\text{O})$ у еозині Y та еозині β пов'язана із утворенням водневих зв'язків. Коливання для левамізолу перхлорату за 1048 см⁻¹ належить до валентних коливань Cl-O у групі ClO₄⁻.

Комплексний термогравіметричний (TG), диференційний термогравіметричний (DTG) та диференційний термічний (DTA) аналіз дає змогу дослідити стійкість синтезованих іонних асоціатів, процеси, які відбуваються під час їх деструкції, визначити склад продуктів розкладу. Результати термічного аналізу сполук можуть бути одним із методів підтвердження їх індивідуальності.

Термограми досліджених іонних асоціатів показано на рис. 1 – 3, а результати їх розрахунку подано у табл. 3.

Термограма іонного асоціату левамізолу з еозином Y (рис. 1) істотно відрізняється від термограм ІА левамізолу з еозином β (рис. 2) та йодеозином (рис. 3). Цей іонний асоціат є нестійким, що свідчить про слабкість іонних зв'язків у ньому. На першому етапі термолізу ІА інтенсивно втрачає масу з виділенням легких продуктів розкладу – амоніаку, гідроген броміду,

оксиду та діоксиду карбону. Цей процес супроводжується глибоким ендотермічним ефектом на кривій DTA з максимумом за температури 95 °С. Подальше нагрівання зразка до температури близько 200 °С не супроводжується його втратою маси, на кривій TG у цьому температурному інтервалі спостерігається прямолінійна ділянка. На другому етапі термолізу інтенсивна втрата маси зразка ІА відповідає виділенню летких продуктів розкладу – HBr та S. На кривій DTG при цьому спостерігається поява кількох екстремумів, що свідчить про поетапний характер деструкції іонного асоціату. На останньому, третьому, етапі відбувається глибокий розклад органічної складової молекули ІА левамізолу з еозином Y, який завершується формуванням вуглецевого залишку (4 %) у вигляді чорного нальоту на стінках комірки.

Таблиця 3

Результати термічного аналізу ІА левамізолу з еозином Y, еозином b та йодезином

Сполука	Етап	Температурний інтервал	Втрата маси, %		Продукти деструкції
			розрах.	експ.	
C ₃₁ H ₁₈ Br ₄ N ₂ O ₅ S Левамізол – еозин Y	I	20 - 200	38,06	37,50	2NH ₃ , 3CO, CO ₂ , 2HBr
	II	200 - 420	22,84	22,50	S, 2HBr
	III	420 - 680	39,10	40,00	(23C + 8H) + 4C _{зал}
	Сумарна втрата маси:		100,00	100,00	
C ₃₁ H ₂₀ Br ₂ N ₄ O ₉ S Левамізол – еозин β	I	20 - 200	2,77	2,50	NH ₃
	II	200 – 280	22,19	22,00	3CO, CO ₂ , S, 1/2N ₂
	III	280 – 380	11,73	12,00	2NO ₂
	IV	380 – 490	20,63	20,50	2HBr
	V	490 – 660	43,28	43,00	(23C+10H)+4C _{зал}
	Сумарна втрата маси:		100,00	100,00	
C ₃₁ H ₂₀ I ₄ N ₂ SO ₅ левамізол-йодезин	I	20 - 200	3,27	3,00	2NH ₃
	II	200 - 250	15,39	16,00	3CO, CO ₂ , S
	III	250 – 380	24,45	25,5	I ₂
	IV	380 - 500	24,44	24,7	I ₂
	V	500 - 650	32,45	31,8	(27C+14H)
	Сумарна втрата маси:		100,00	100,00	

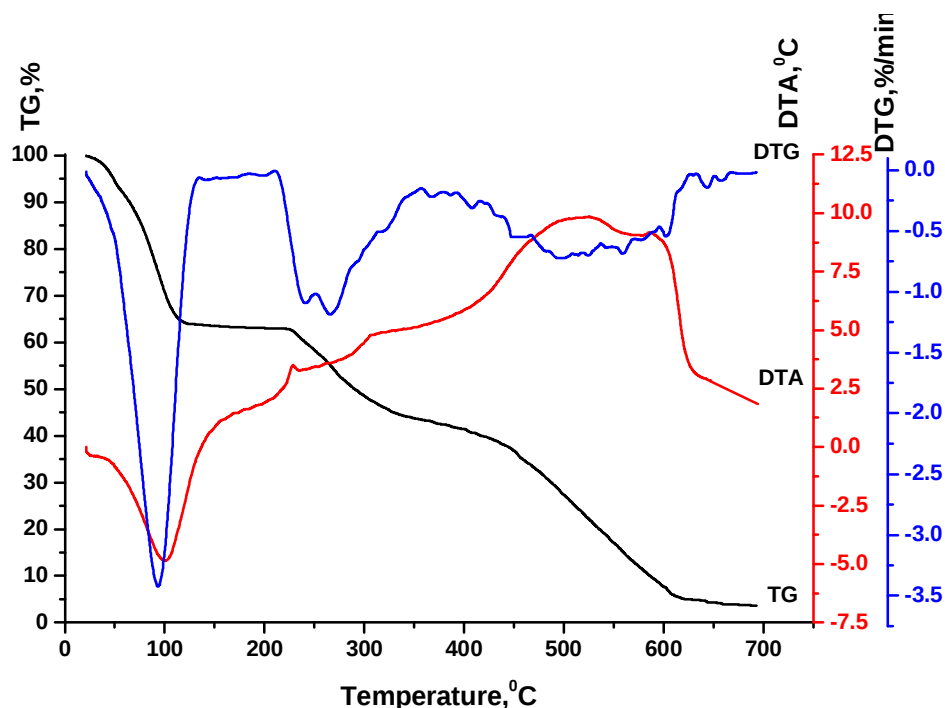


Рис. 1. Термограма ІА левамізолу з еозином Y

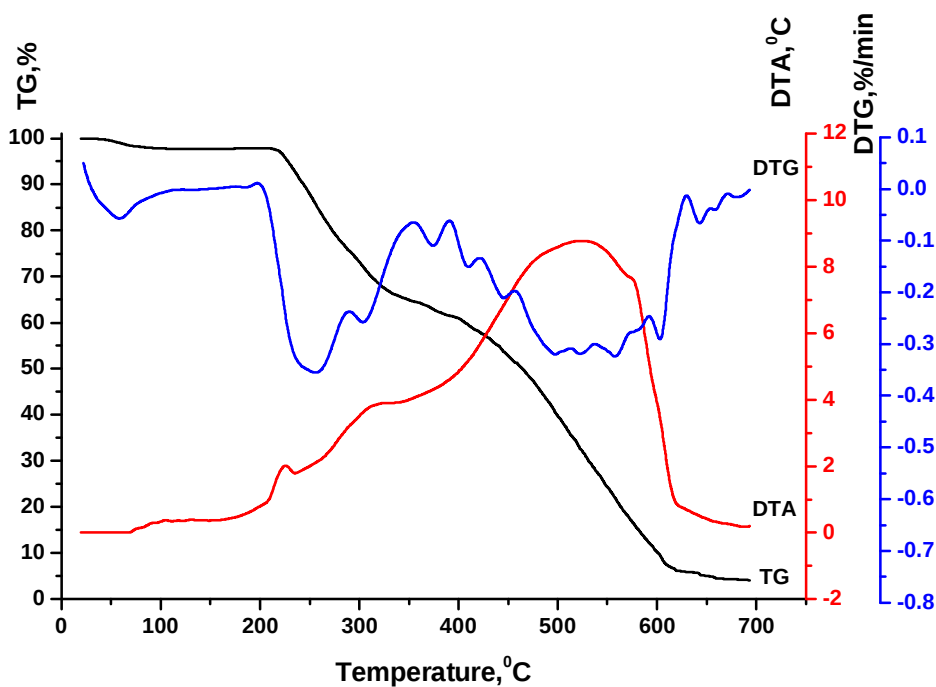


Рис. 2. Термограма ІА левамізолу з еозином β

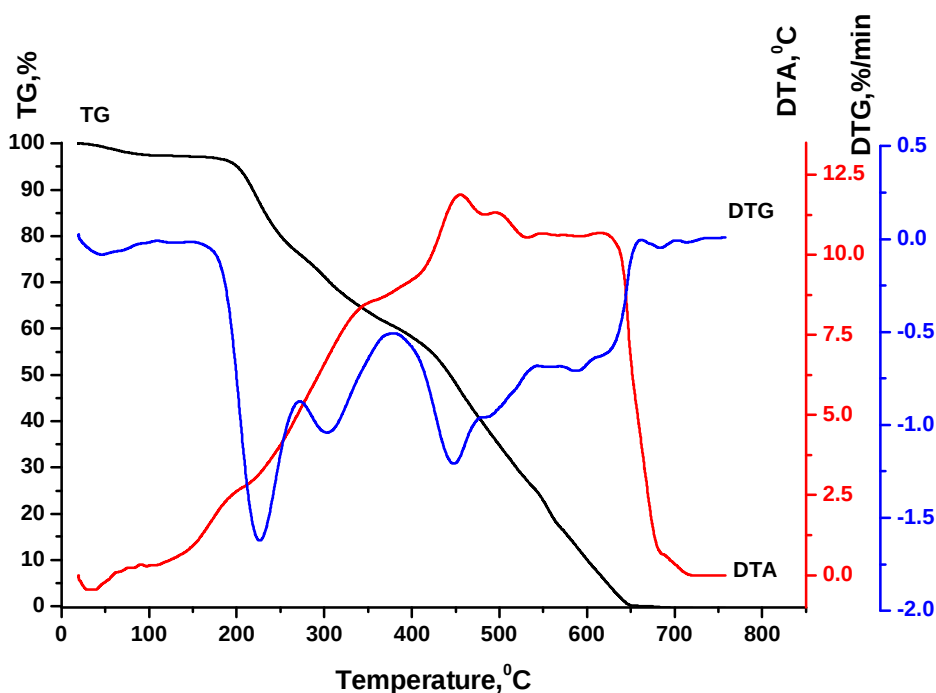
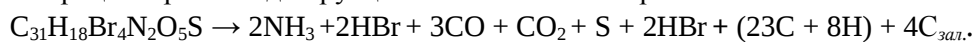


Рис. 3. Термограма ІА левамізолу з йодоозином

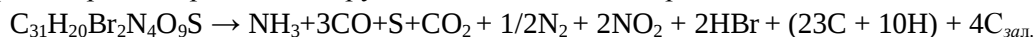
Загалом процес термічної деструкції ІА можна описати рівнянням:



На відміну від зразка ІА левамізолу з еозином γ зразки іонних асоціатів левамізолу з еозином β та левамізолу з йодоозином відзначаються вищою термостійкістю. На першому етапі термолізу в області низьких температур втрата маси цих сполук становить лише 2,5–3 % і відповідає виділенню амоніаку. За температур, вищих від 200 °C, вигляд кривих TG та DTA цих зразків відрізняється, що свідчить про різний механізм їх деструкції.

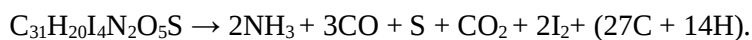
Інтенсивна втрата маси зразка левамізолу з еозином β на другому етапі термолізу відповідає виділенню летких CO , CO_2 , S і N_2 . Цей процес супроводжується появою чіткого екстремуму на кривій DTG з максимумом за температури 250°C та ендотермічного ефекту на кривій DTA. На третьому та четвертому етапах відбувається поетапне виділення летких нітроген діоксиду і гідроген броміду, якому відповідає стрімке зниження маси зразка. На п'ятому етапі в області високих температур глибока деструкція органічної складової зразка завершується формуванням вуглецевого залишку (4 %).

Сумарний процес термічної деструкції ІА можна описати рівнянням:



Втрата маси зразка ІА левамізолу з йод еозином (рис. 3) на другому етапі термолізу відповідає виділенню летких сполук – CO , CO_2 і S . На кривій DTG у цьому температурному інтервалі з'являється чіткий екстремум, з максимумом за температури 230°C . Поетапне виділення йоду на третьому та четвертому етапах термолізу супроводжувалось інтенсивною втратою маси зразком та появою двох чітких екстремумів на кривій DTG, з максимумом за температур 305 та 450°C , відповідно. Розклад органічної складової зразка завершується повною втратою його маси.

Сумарний процес термічної деструкції ІА левамізолу з йодоеозином можна описати таким рівнянням:



Висновки. Результати проведених досліджень дають можливість стверджувати, що в усіх випадках у процесі взаємодії левамізолу з еозином γ , еозином β та йодоеозином утворюються іонні асоціати. Утворення ІА підтверджено ІЧ-спектроскопічним та термічним методами аналізу. У спектрах ІА порівняно зі спектрами вихідних сполук спостерігається зсув основних смуг у низькочастотну ділянку спектра та зміна їх інтенсивності, що підтверджує існування цих іонних асоціатів. Процеси термічного розкладу ІА відбуваються дещо по-різному, але мають і багато спільних ознак. Так, зокрема, вигляд кривих комплексного термічного аналізу ІА левамізолу з еозином β та йодоеозином на другому етапі термолізу є подібним і відповідає частковому розкладу складного катіону – левамізону, присутнього у цих асоціатах. Значна втрата маси іонного асоціату левамізолу з еозином γ пояснюється слабкістю утворених іонних зв'язків у ньому та зумовлена розкладом катіону.

В області низьких температур ($20\text{--}200^\circ\text{C}$) зразки ІА левамізону з еозином β та левамізону з йодоеозином є стійкішими порівняно з ІА левамізолу з еозином γ та відзначаються незначною втратою маси. Це свідчить про вищу міцність зв'язків, які виникають у процесі утворення цих асоціатів. Ці сполуки можна рекомендувати для виготовлення потенціометричних сенсорів, які можуть працювати за температури, вищої за кімнатну.

1. Моррисон Ф. *Екстракція в аналітичеській хімії* / Ф. Моррисон, Г. Фрейзер. – М. : Госхимиздат, 1960. – 311 с. 2. Базель Я. Р. Іонні асоціати ацидокомплексів металів з поліметиновими барвниками у фотометричному аналізі та іонометрії : автореф. дис. ... д-ра. хім. наук : спец. 02.00.02 "Аналітична хімія" / Я. Р. Базель. – К., 1999. – 35 с. 3. Пальм В. А. *Основи количественной теории органических реакций* / В. А. Пальм. – Л. : Химия, – 1977. – 359 с. 4. Кормош Ж. О. Кольорові твердо-фазні реакції Re(VII) з поліметиновими барвниками / Ж. О. Кормош, Я. Р. Базель, О. Г. Ворониш // *Наук. вісн. Ужгород. у-ту. Сер. "Хімія"*. – 2001. – № 6. – С. 62–65. 5. Базель Я. Р. Аналітичне застосування реакцій хлорату (VII) з основними / Я. Р. Базель // *Укр. хім. журн.* – 1998. – Т. 64, №1. – С. 62–66. 6. Кормош Ж. Потенціометричні сенсори для визначення ампролію / Ж. Кормош, Н. Зубеня, // *Науковий вісник СХУ ім. Лесі Українки. Серія: Хімічні науки.* – 2013. – Т.23, № 272. – С. 54–58. 7. Кормош Ж. Іоноселективні електроди з плівковою мембраною на основі тетрайодобісмутату та тетрайодостибіату для визначення

N,N',N''-трифенілгуанідині / Ж. Кормош, Н. Зубеня, С. Федосов // Науковий вісник ЧНУ ім. Лесі Українки. Серія: Хімічні науки. – 2013. – Т. 24, № 273. – С. 66–73. 8. Кормош Ж. Потенціометричні сенсори для визначення граміну / Ж. Кормош, Н. Зубеня // Науковий вісник ЧНУ ім. Лесі Українки. Серія: “Хімічні науки”. – 2014. – Т. 20, № 297. – С. 8–14. 9. Kormosh Zh. Potentiometric determination of levamisole in Pharmaceutical formulations by membrane sensors on ion-pair / Zh. Kormosh, N. Zubenya // Науковий вісник ЧНУ ім. Лесі Українки. Серія: “Хімічні науки”. – 2014. – Т. 21, № 298. – С. 3–7. 10. Zubenya N. Design and application of a levamisole-selective membrane sensor / N. Zubenya, Zh. Kormosh, D. Semenyshyn, V. [et al.] // Anal. Bioanal. Electrochem. – 2016. – Vol. 8, No. 4. – P. 466–477. 11. Зубеня Н. В. Сенсор для визначення ампролій гідрохлориду у фармацевтичних препаратах / Н. В. Зубеня, Ж.О. Кормош // Наук. вісник. Ужгород.ун-ту. Серія Хімія. – 2016. – № 1 (35). – С. 53–55. 12. Zubenya N. Potentiometric membrane sensor for levamisole determination / N. Zubenya, Zh. Kormosh, D. Saribekova and S. Sukharev // Mediterranean Journal of Chemistry. – 2016. – Vol. 6, № 2. – P. 7–14. 13. Зубеня Н. В. Потенціометричні сенсори на основі іонних асоціатів граміну, левамизолу, ампролію, дифенілгуанідинію і трифенілгуанідинію та їх аналітичне застосування: дис. ... канд. хім. наук: спец. 02.00.02 “Аналітична хімія” / Н. В. Зубеня. – Луцьк, 2017. – 153 с. 14. Еозини – властивості та застосування [Електронний ресурс]. – Режим доступу: URL: <http://www.abbeycolor.com/eosin-y.php>. 15. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учеб. пособ. / А. В. Васильев, Е. В. Гриненко, А. О. Щукін, Т. Г. Федулina. – СПб. : СПбГЛТА, 2007. – 54 с. 16. Бирюков А. В. Инфракрасные спектры молекулярных и ионных форм флуоресцеина, эозина и 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина в ДМСО: теоретический расчет и эксперимент / А. В. Бирюков, А. В. Лебедь, Н. О. Мчедлов-Петросян // Вісник Харківського національного університету. – 2010. – № 896, Т. 18; № 41. – С. 133–147. 17. Методы термического анализа: метод. разраб. / Т. Б. Шаталова, О. А. Шляхтин, Е. Веряева. – М., 2011. – 72 с.