

С. В. Хом'як

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології**АЗОМЕТИНИ З ПРОСТОРОВО ЕКРАНОВАНИМ ФЕНОЛОМ**

© Хом'як С. В., 2015

Запропоновано новий спосіб синтезу азометинів з фрагментом просторово екранованого фенолу шляхом конденсації карбонільних похідних 2,6-ди-*трет*-бутилфенолу з відповідними гідразинами. Окисненням азометинів ферроціанідом калію одержано забарвлені метиленхінони. Показано, що однією з визначальних умов існування стабільного радикалу є наявність в його електронному спектрі двох чи більше максимумів поглинання в видимій області, тобто реалізується ефективно внутрішньомолекулярне спряження, що підтверджено на прикладі 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(дифеніл-гідразонметил)-фенільного радикалу.

Ключові слова: просторово екрановані феноли, азометини, радикали.

In this paper a new method for the synthesis of azomethines containing a spatially hindered phenol fragment by condensation of 2,6-di-*tert*-butylphenol carbonyl derivatives with the corresponding hydrazines is suggested. The pigmented methylene quinones have been obtained by potassium ferrocyanide oxidation of azomethines. The paper demonstrates that one of the pacing factors of a stable radical existence is the presence of two or more absorption maxima in the visible area of its electronic spectrum, i.e. effective intramolecular coupling is implemented as illustrated by 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(diphenyl-hidrazonometyl)-phenyl radical.

Key words: spatially hindered phenols, azomethines, radicals.

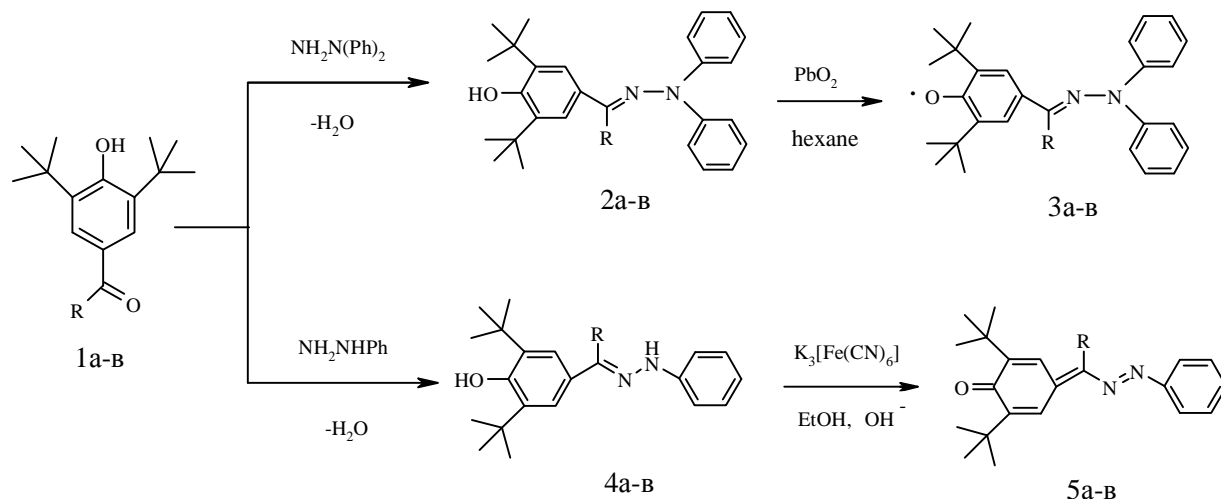
Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Азометини – Шифові основи – відкрито доволі давно, однак їхні похідні з просторово екранованими фенолами досліджені недостатньо [1]. Азометини є похідними альдегідів або кетонів загальної формули $RR'C=NR''$, де: R і R'=H, Alk, Ar; R''=Alk, Ar. Азометини – олієподібні або кристалічні продукти, нерозчинні у воді, розчинні у спирті, ефірі, бензені та інших органічних розчинниках. Найпростіші Шифові основи безбарвні, складніші мають жовте або оранжеве забарвлення і належать до класу азометинових барвників. Шифові основи, утворені внаслідок реакції амінів з ароматичними альдегідами, відрізняються стійкістю й відіграють важливу роль у біохімічних процесах обміну речовин: беруть участь у циклі Кребса і реакціях переамінування в організмі та як проміжні продукти в деяких ферментативних реакціях, де субстратом є α -амінокислоти.

Основним способом одержання азометинів є взаємодія еквімолярних кількостей карбонільних сполук з первинними амінами в спиртовому розчині за помірного нагрівання [2]. Реакція утворення Шифових основ використовується для ідентифікації альдегідів і кетонів. У фармацевтичному аналізі реакція утворення Шифових основ є однією із загальних реакцій на лікарські препарати, що містять ароматичну аміногрупу; при цьому утворюються продукти жовтого або оранжевого кольору. Азометинові барвники використовують у кольоровій фотографії, у виробництві лакофарбних матеріалів, фарбуванні пластмас і поліолефінових волокон, а також у поліграфії.

Метою роботи було одержання нових просторово екранованих фенолів, що заміщені в пара-положенні азометиновими фрагментами.

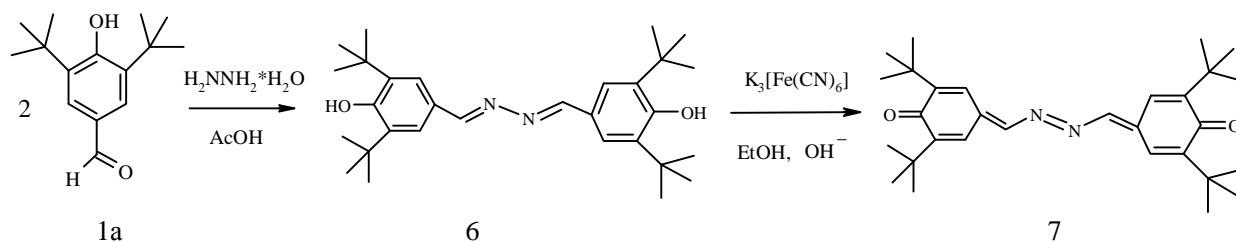
Проведення експерименту і обговорення результатів. Під час роботи було досліджено взаємодію доступних карбонільних сполук з просторово екранованим фенолом – 4-гідрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегіду **1a**, 4-гідрокси-3,5-ди-*трет*-бутилацетофенону **1b** та (3,5-ди-*трет*-бутил-4-гідроксифеніл)-феніл-метанону **1в** – з 1,1'-дифеніл-гідразином, фенілгідразином і гідразином.

Як виявилось, для одержання азометинів з просторово екранованим фенолом загальний метод синтезу є неприйнятний. Внаслідок проведеної оптимізації процесу конденсації було встановлено, що такі азометини можна одержати під час кип'ятіння реагентів в толуені з використанням насадки Діна–Старка. Такі розбіжності в умовах проходження конденсації ймовірно пов'язані з низькою основністю вибраних гідразинів і низькою реакційною здатністю карбонільної групи внаслідок фенол-дієнольної таутомерії.



$\text{R} = \text{H}$ (**1a**, **2a**, **4a**); $\text{R} = \text{Me}$ (**1b**, **2b**, **4b**); $\text{R} = \text{Ph}$ (**1в**, **2в**, **4в**).

Бісазометин **6** одержаний конденсацією двох еквівалентів 4-гідрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегіду **1a** з гідразин гідратом в ацетатній кислоті. Спроби одержати бісазометини, виходячи з **1b** та **1в**, не принесли бажаного результату. Одержано азометани **2a-b**, **4a-b**, **6** – кристалічні речовини білого та світло-жовтого забарвлення, розчинні в бензені, толуені, ДМФА.



В ІЧ-спектрах одержаних азометинів **2a-b**, **4a-b** та бісазометину **6** спостерігаються смуги поглинання, пов'язані з наявністю просторово екранованого фенолу: вузька смуга поглинання, що характерна для коливань екранованої гідроксильної групи в межах $3624\text{--}3604\text{ cm}^{-1}$; інтенсивні смуги при $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ – валентні коливання C-H зв'язку в метильних групах; смуги поглинання середньої інтенсивності при $1350\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$ – деформаційні коливання C-H в метильних групах; дві смуги поглинання середньої інтенсивності в межах $1260\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$, які належать до коливань зв'язку Ar-OH в екранованих фенолах і дві групи смуг поглинання при $885\text{--}870$ і $830\text{--}810\text{ cm}^{-1}$ – неплосинні деформаційні коливання тетразаміщеного бензольного кільця. В спектрах синтезованих сполук присутні також смуги поглинання в області $1620\text{--}1596\text{ cm}^{-1}$, характерні для валентних коливань групи C=N в азометинах, а в спектрах похідних фенілгідразину **4a-b** та азіну 4-гідрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегіду **6** частота поглинання цього угруповання зміщена в височастотну

область і проявляється при 1660–1630 см^{-1} . Також у спектрах азометинів **4а-в** спостерігається смуга середньої інтенсивності, типова для валентних коливань NH у вторинних амінах в області 3350–3300 см^{-1} , деформаційним коливанням зв'язків N-H відповідають смуги коливання змінної інтенсивності в інтервалі 1540–1490 см^{-1} , а валентним коливанням C=N відповідають смуги поглинання при 1240–1204 см^{-1} , що є характерним для ІЧ-спектрів вторинних амінів [3].

Спектри протонного магнітного резонансу також добре узгоджуються з структурами, запропонованими для синтезованих сполук. В усіх спектрах загалом присутні сигнали метильних протонів *трет*-бутильних груп, що проявляються у вигляді синглетів при 1,36–1,40 м.ч. Синглети протонів ОН-групи проявляються при 5,20–5,85 м.ч., що характерно для екранованих фенолів. Двом магнітоеквівалентним протонам фенольних фрагментів відповідають синглетні сигнали при 7,10–7,80 м.ч, а в спектрах похідних ацетофенону протонам α -метильної групи відповідають сигнали в області 2,0–2,4 м.ч.; сигнали протонів NH групи в спектрах похідних фенілгідазину спостерігається в вигляді широких синглетів в слабкому полі – при 11,3–12,5 м.ч.

Відомо, що азометини здатні до окиснення, при цьому якщо в формулі сполуки є парна кількість протонів, здатних до відщеплення, то в результаті реакції утворюється хінон, а якщо непарна – радикал або окиснення не проходить взагалі [4]. Окиснення ферроціанідом калію в лужному спиртовому середовищі гідазинових похідних **4а-в** та бісфенолу **6** приводить до утворення забарвлених метиленхінонів **5а-в** та бісхінону **7**.

В ІЧ-спектрі метиленхінонів **5а-в** і бісазоциклогексаметилідену **7** відсутні смуги поглинання екранованого гідроксилу, натомість спостерігається високоінтенсивна смуга поглинання при 1608 см^{-1} і середньої інтенсивності при 1136–1100 см^{-1} , які відповідають коливанням C=O у метиленхінонах; поглинання середньої інтенсивності при 3000–2800, 1460–1438 і 1360–1320 см^{-1} відповідає коливанням C-H зв'язків. Поглинання азогрупи -N=N- проявляється двома піками в межах 1488–1436 см^{-1} . Смуги поглинання в межах 1080–1020 см^{-1} відповідають валентним коливанням C-N зв'язків. Просторова будова бісхінону **7** є сильно вигнута, внаслідок чого *трет*-бутильні групи дуже близько розташовані. Тому на спектрі ПМР сигнали 36-ти протонів *трет*-бутильних груп зміщені в слабше поле – 1,56 м.д. і проявляються в вигляді дублету з константою спінової взаємодії $J=5,4$, що характерно тільки для цієї сполуки. В УФ-спектрі бісхінону **7** спостерігаються два максимуми поглинання в видимій області при 471 і 501 нм [5].

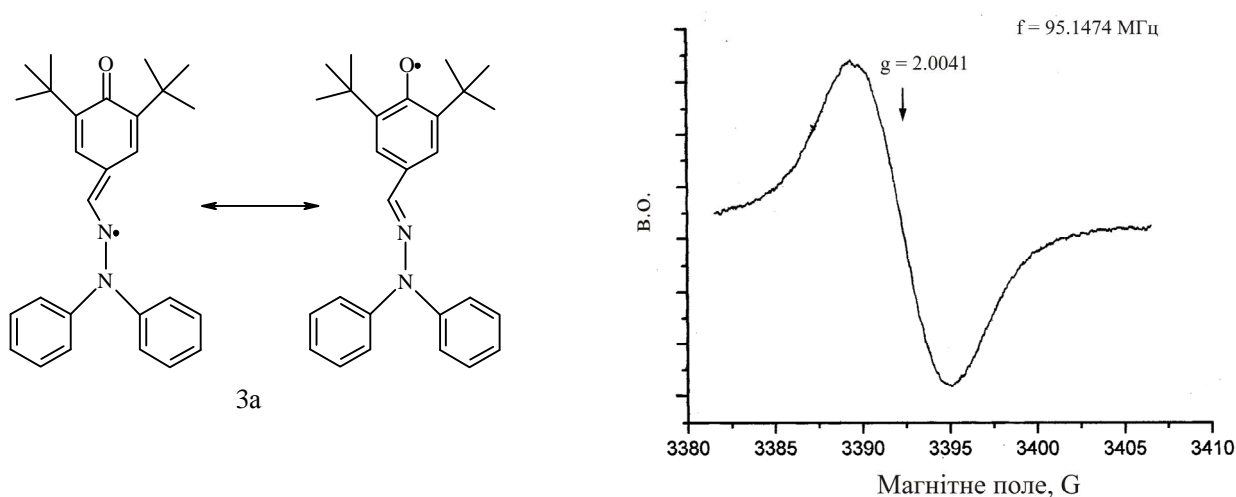


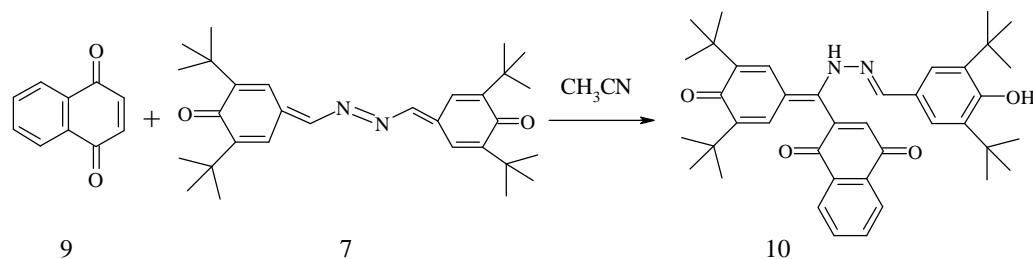
Рис. 1. Спектр ЕПР радикалу **3а**

Окиснення діоксидом свинцю в гексані азометинів **2а-в** приводить до одержання радикалів, з яких лише радикал **3а** був виділений і зберігав свої властивості впродовж двох тижнів. Така висока стабільність пояснюється тим, що неспарений електрон може знаходитися як мінімум на двох граничних центрах локалізації: фенокиському та гідазильному, які є достатньо екрановані. Синглетний вигляд спектра електронного парамагнітного резонансу радикалу **3а** (рис. 1) та низькі

значення констант спин-спинової взаємодії з протонами свідчать про делокалізацію неспареного електрона по всій молекулі. В електронному спектрі поглинання радикала **3a** у видимій області спектра присутні два максимуми поглинання: 457 і 742 нм, що також свідчить про ефективне внутрішньомолекулярне спряження метиленхінонового та гідразильного угруповань [6].

Спроби одержати гетероциклічні похідні, виходячи з метиленхінонів **5a-в** чи бісхінону **7** результату не дали. Лише кип'ятіння бісхінону **7** з 1,4-нафтохіноном **9** в ацетонітрилі привело до 2-[[N'-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гідроксибензиліден)-гідразино]-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гідроксициклогекса-2,5-дієніліліден)-метил]-1,4-нафтохінону **10**, а не ймовірного похідного антрахінону.

В ІЧ-спектрі сполуки **10** поглинання, що відповідає коливанням екранованої гідрокильної групи в межах 3600 см^{-1} , має низку інтенсивність, що є характерно для нафтохінонових похідних просторово екранованого фенолу. Натомість присутня смуга поглинання в межах $3500\text{--}3350\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням вторинної аміногрупи. Характерні смуги поглинання в межах $3000\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ відповідають валентним коливанням С-Н зв'язків в метильних групах, а два піки при 1438 і 1400 см^{-1} – деформаційним коливанням. Високоінтенсивне поглинання при 1688 см^{-1} відповідає коливанням карбонільної групи в метиленхіноні, а два піки поглинання при 1624 і 1604 см^{-1} належать до коливань карбонільних груп в нафтохіноновому фрагменті [7]. Інтенсивні смуги поглинання в межах $1280\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ відповідають коливанням С=N зв'язків, а два піки при 1140 і 1108 см^{-1} – коливанням гідрокси- та карбонільних груп.



У спектрі ПМР сполуки **10** загалом присутні сигнали 36-ти метильних протонів *трет*-бутильних груп, що проявляються у вигляді синглету при 1,41 м.ч., а не у вигляді дублету, як у вихідному азині **7**. Синглет протону ОН-групи в фенольному фрагменті проявляється при 7,35 м.ч., а двом парам магнітоеквівалентних протонів в фенольному і метиленхіноновому фрагментах відповідають синглетні сигнали при 7,65 і 7,71 м.ч [8]. Сигнал протону NH спостерігається в вигляді синглету в слабкому полі – при 9,82 м.ч., а сигнал при 8,61 відповідає протону СН в метиленхіноновому фрагменті.

Експериментальна частина. Електронні спектри знімали на спектрофотометрі “Specord M-40” у кварцових кюветах товщиною 10мм. ІЧ-спектри записані на спектрофотометрі “Specord M-80” у таблетках КВг. Спектри ^1H ЯМР зареєстровані на спектрометрах “Varian VXR-400”, хімічні зсуви ^1H виражені в шкалі відносно ТМС, інтегральні інтенсивності сигналів відповідають зробленим віднесенням. Контроль за перебігом реакції та індивідуальністю речовин здійснювали за допомогою ТШХ на пластинах “Silufol UV-254”. Елементний аналіз сполук виконували на стандартному лабораторному обладнанні для мікроаналізу.

Загальна методика синтезу азометинів **2a-в**, **4a-в**:

Суміш відповідного карбонільного похідного **1a-в** з фенілгідрaziном або 1,1-дифенілгідрaziном кип'ятили в толуені з насадкою Діна-Старка протягом 3 год. Охолодили до 5°C ; осад, що випав, відфільтрували, перекристалізували з бензену. Одержали кристали жовтого кольору.

2,6-Ди-трет-бутил-4-(дифеніл-гідразонометил)-фенол 2a. $T_{\text{пл.}}=136^\circ\text{C}$. Вихід 92%, Знайдено, %: С 81,23, Н 8,35, N 6,71. $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$. Обчислено, % С 80,96, Н 8,05, N 6,99; ^1H ЯМР (CDCl_3): 1,48с (18H, t-Bu), 5,30с (1H, OH), 7,15с (2H, C_6H_2), 7,19м (5H, C_6H_5), 7,40с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7,44м (5H, C_6H_5).

2,6-Ди-трет-бутил-4-[1-(дифеніл-гідразоно)-етил]-фенол 2б. $T_{пл.}=123$ °C. Вихід 88 %, Знайдено, % С 81,32, Н 8,45, N 6,06. $C_{28}H_{34}N_2O$. Обчислено, % С 81,12, Н 8,27, N 6,76; 1H ЯМР ($CDCl_3$): 1,39с (18H, t-Bu), 2,01с (3H, CH_3), 5,21с (1H, OH), 7,03-7,19м (10H, C_6H_5), 7,65с (2H, C_6H_2).

2,6-Ди-трет-бутил-4-[(дифеніл-гідразоно)-феніл-метил]-фенол 2в. $T_{пл.}=164$ °C. Вихід 85 %, Обчислено, % С 83,15, Н 7,61, N 5,88; Знайдено, % С 83,52, Н 7,95, N 5,36. $C_{33}H_{36}N_2O$. 1H ЯМР ($CDCl_3$): 1,44с (18H, t-Bu), 5,12с (1H, OH), 7,05-7,17м (10H, N- C_6H_5), 7,43д (2H, C- C_6H_5), 7,64т (1H, C- C_6H_5), 7,75с (2H, C_6H_2), 7,91д (2H, C- C_6H_5).

2,6-Ди-трет-бутил-4-(феніл-гідразонометил)-фенол 4а. $T_{пл.}=148$ °C. Вихід 90 %, Знайдено, % С 77,92, Н 8,85, N 8,36. $C_{21}H_{28}N_2O$. Обчислено, % С 77,74, Н 8,70, N 8,63; ІЧ спектр, cm^{-1} : 3612(OH); 3316(NH); 3000-2850(CH); 1668(C=N); 1600; 1524; 1436; 1324; 1260 1204; 1100; 964; 888; 824; 696. 1H ЯМР ($CDCl_3$): 1,45с (18H, t-Bu), 5,53с (1H, OH), 7,65с (2H, C_6H_2), 7,79м (3H, C_6H_5), 7,84д (2H, C_6H_5), 7,94с (1H, CH=N), 11,46с (1H, NH).

2,6-Ди-трет-бутил-4-[1-(феніл-гідразоно)-етил]-фенол 4б. $T_{пл.}=132$ °C. Вихід 85 %, Знайдено, % С 77,22, Н 8,99, N 8,06. $C_{22}H_{30}N_2O$. Обчислено, % С 78,06, Н 8,93, N 8,28; 1H ЯМР ($CDCl_3$): 1,45с (18H, t-Bu), 2,42с (3H, CH_3) 5,50с (1H, OH), 7,56с (1H, C_6H_5), 7,68с (2H, C_6H_2), 7,79-7,91м (4H, C_6H_5), 11,35с (1H, NH).

2,6-Ди-трет-бутил-4-[(феніл-гідразоно)-феніл-метил]-фенол 4в. $T_{пл.}=172$ °C. Вихід 82 %, Знайдено, % С 81,12, Н 8,19, N 6,76. $C_{27}H_{32}N_2O$. Обчислено, % С 80,96, Н 8,05, N 6,99; 1H ЯМР ($CDCl_3$): 1,48с (18H, t-Bu), 5,38с (1H, OH), 7,28с (2H, C_6H_2), 7,19-7,26м (5H, N- C_6H_5), 7,34-7,46м (5H, C- C_6H_5), 12,52с (1H, NH).

4-Гідрокси-3,5-ди-трет-бутил [[3,5-ди-трет-бутил-4-гідроксифеніл] метиліден]-гідразон бензальдегіду 6.

Суміш 2,34 г 10 ммоль 4-гідрокси-3,5-ди-трет-бутилбензальдегіду **1а** і 0,35г 6 ммоль 85 % гідразингідрату в 25мл ацетатної кислоти кип'ятили при перемішуванні 3 год. Реакційну суміш охолоджували до 5 °C. Відфільтрували осад, що випав, промили етанолом, висушили і перекристалізували з пропанолу-2. $T_{пл.}=255$ °C. Вихід 89 %, Знайдено, % С 77,81, Н 9,74, N 5,86. $C_{30}H_{44}N_2O_2$. Обчислено, % С 77,54, Н 9,54, N 6,03; ІЧ спектр, cm^{-1} : 3608, 3556 (OH); 3000-2800(CH); 1640; 1420; 1320; 1262; 1208; 1136, 1116; 958; 886, 808; 776; 704. 1H ЯМР ($CDCl_3$): 1.49 с (32H, t-Bu), 5,54 с (2H, OH), 7,67 с (2H, C_6H_2), 8,62 с (2H, -CH=N).

Загальна методика одержання метиленхінонів 5а-в, 7:

До розчину 5 ммоль відповідного азометину **2а-в, 4а-в** або **5** в 40мл діетилового етеру при кімнатній температурі додали розчин 8 ммоль фероціаніду калію (для **7** необхідно 15 ммоль) у 40 мл 1N розчину гідроксиду калію. Інтенсивно перемішували протягом 1 год, органічний шар відділили, промили 4-ма порціями води по 20 мл, сушили безводним кальцію хлоридом. Розчин відфільтрували, добавили 20 мл гептану, упарили розчинники до 20 % початкового об'єму; осад, який випав, відфільтрували, промили гексаном, висушили. Вихід 81–84 %.

2,6-Ди-трет-бутил-4-фенілазометилен-циклогекса-2,5-дієнон 5а. $T_{пл.}=216$ °C. Вихід 92 %. Знайдено, % С 78,12, Н 8,04, N 8,49; $C_{21}H_{26}N_2O$. Обчислено, % С 78,22 Н 8,13 N 8,69. ІЧ спектр, cm^{-1} :3000-2850(C-H); 1608; 1460; 1344; 1164; 1028; 932. 820.

2,6-Ди-трет-бутил-4(1-фенілазо-етилен)-циклогекса-2,5-дієнон 5б. $T_{пл.}=190$ °C. Вихід 86 %. Знайдено, % С 78,32, Н 8,21, N 8,16; $C_{22}H_{28}N_2O$. Обчислено, % С 78,53, Н 8,39, N 8,33, ІЧ спектр, cm^{-1} :3000-2850(C-H); 1616; 1456; 1352; 1168; 1020; 928, 824; 688.

2,6-Ди-трет-бутил-4(феніл-фенілазо-метилен)-циклогекса-2,5-дієнон 5в. $T_{пл.}=212$ °C. Вихід 84 %. Знайдено, % С 81,12, Н 8,19, N 6,76; $C_{27}H_{30}N_2O$. Обчислено, % С 81,37, Н 7,59, N 7,03; ІЧ спектр, cm^{-1} : 3000–2850(C-H); 1612; 1464; 1344; 1160; 1028; 932. 828.

2,6-ди-трет-бутилциклогексадієн-1-он-4-[3,5-ди-трет-бутил-4-гідроксицикло-гексадієн-1-іліден]-метилазометилен 7. $T_{пл.}=228$ °C. Вихід 89 %. Знайдено, % С 77,97, Н 9,26, N 5,88; $C_{30}H_{42}N_2O_2$. Обчислено, % С 77,88, Н 9,15, N 6,05; ІЧ спектр, cm^{-1} : 3000–2800 (C-H); 1620; 1480,1458; 1364; 1252; 1180; 1080; 956, 936. 826. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ (м.ч.) J (Гц): 1,56 (36H, д., t-Bu, J=5,4), 7,13 (2H, уш. д., $^4J=2,2$ C_6H_2), 7,89 (2H, уш. с., -CH=N), 8,19(2H, уш. д., $^4J=2,2$ C_6H_2).

2-[[N'-(3,5-Ди-трет-бутил-4-гідроксибензиліден)-гідразино]-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксициклогекса-2,5-дісніліліден)-метил]-[1-4] нафтохінон 10

Суміш 2 ммоль бісазоциклогексаметилідену **7** і 2,2 ммоль 1,4-нафтохінону **9** кип'ятили в 20 мл ацетонітрилу протягом 2 год, охолодили. Осад, що випав, відфільтрували, промили гексаном. Фільтрат перекристалізували з бензену, одержали червоні кристали. $T_{пл.}=262$ °С. Вихід 59 %. Знайдено, %: С77,21, Н7,61, N 4,18. $C_{40}H_{48}N_2O_4$. Обчислено, % С77,39, Н7,79, N 4,88. ІЧ спектр, cm^{-1} : 3450-3340(NH); 3000-2850 (C-H); 1688(C=O); 1604, 1576(C-H); 1400; 1284, 1252, 1216, 1140, 1108, 908, 712. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ (м.ч.) J (Гц): 1,41(36H, с, t-Bu), 7,35(1H, с, OH), 7,65(2H, с, C_6H_2), 7,71(2H, с, C_6H_2), 7,91(2H, м, C_6-H , C_7-H), 8,01(1H, м, C_3-H), 8,07(2H, м, C_5-H , C_8-H), 8,61(1H, с, $C_6H_2-CH=N-$), 9,82(1H, с, N-H).

Висновки. Запропоновано новий спосіб одержання азометинів конденсацією кетопохідних 2,6-ди-трет-бутилфенолу з гідразинами. Показано, що стабільність синтезованого радикалу на основі 4-гідрокси-3,5-ди-трет-бутилбензальдегіду та дифенілгідразину реалізується за рахунок феноксил-гідразильної мезомерії, що є визначальним для його стійкості і підтверджено ЕПР-спектроскопією ($g = 2,0041$). Просторово екрановані метиленхінони одержано окисненням відповідних азометинів ферроціанідом калію.

1. Єршов В. В. *Пространственно-затрудненные фенолы* / В. В. Єршов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин // *Химия*. – М., 1972. – С. 257. 2. Китаев Ю. П. / *Гидразоны* // Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин. – М.: Наука, 1974. – 415 с. 3. Казицына Л. А. *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии* / Л. А. Казицына, Н. Б. Кулетьская. – М.: Высшая школа, 1971. – 263 с. 4. С. В. Хом'як. *Дослідження окислення 1,3-дифеніл-5-(4-гідрокси-3,5-ди-трет-бутил-феніл)-піразоліну-2* / С. В. Хом'як, З. В. Губрій, С. І. Троценко, Ю. А. Копельців, В. З. Клеп, В. П. Новіков // *Вісник Держ ун-ту "Львівська політехніка". "Хімія, технологія речовин та їх застосування"*. – 2000. – № 414. – С.141–143. 5. Плиев Т. Н. *Идентификация экранированных фенолов за инфракрасными и ультрафиолетовыми спектрами* / Т. Н. Плиев // *ДАН СССР*. – 1967. – Т.176. – № 1. – С. 113–115. 6. Хом'як С. В. *Вільний радикал, стабілізований феноксил-гідразильним резонансом*. / С. В. Хом'як, І. І. Губицька, В. З. Клеп // *Вісник Держ. ун-ту "Львівська політехніка". "Хімія, технологія речовин та їх застосування"*. – 1999. – № 374. – С.64–66. 7. Dibbern H.-W., Muller R. M., Wirbitzki E. // *UV and IR Spectra – 2002 ECV Editio Cantor Verlag / Aulendorf (Germany)*. 8. Воловенко Ю. М. *Ядерний магнітний резонанс* / Ю. М. Воловенко, О. В. Туров. – К.: Перун, 2007. – 476 с.