

І. С. Костів, Г. О. Маршалок, Й. Й. Ятчишин, І. П. Полюжин  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра аналітичної хімії

## АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕСІВ ОДЕРЖАННЯ АЛКІЛЦИКЛОГЕКСЕНКАРБОКСИЛАТІВ МЕТОДОМ ГАЗОРІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

© Костів І. С., Маршалок Г. О., Ятчишин Й. Й., Полюжин І. П., 2014

Визначено оптимальні умови методу ізотермічної газорідинної хроматографії для аналізу реакційних сумішей циклоприєднання естерних похідних акрилової кислоти до 2,3-диметилбута-1,3-дієну. Оцінено ефективність хроматографічної системи та параметри розрішення. Розглянуто хроматографічне утримування продуктів циклоприєднання відносно їх структури. Розраховано основні метрологічні характеристики кількісного хроматографічного аналізу методом внутрішньої нормалізації.

Ключові слова: газорідинна хроматографія, аналіз реакційних сумішей циклоприєднання естерних похідних акрилової кислоти до 2,3-диметилбута-1,3-дієну, алкілциклогексен-карбоксилати.

The optimum conditions for the method of isothermal gas-liquid chromatography for the reaction mixtures analysis of acrylic acid ester derivatives to 2,3 dimethylbut-1,3-diene cycloaddition are determined. The evaluation of the chromatographic system efficiency and the resolution options has been provided. Chromatographic retention of cycloaddition products in relation to their structure was considered. The main metrological characteristics of the quantitative chromatographic analysis by internal normalization method are calculated.

Key words: gas-liquid chromatography, reaction mixtures analysis of acrylic acid ester derivatives to 2,3 dimethylbut-1,3-diene cycloaddition, alkylcyclohexencarboxylates.

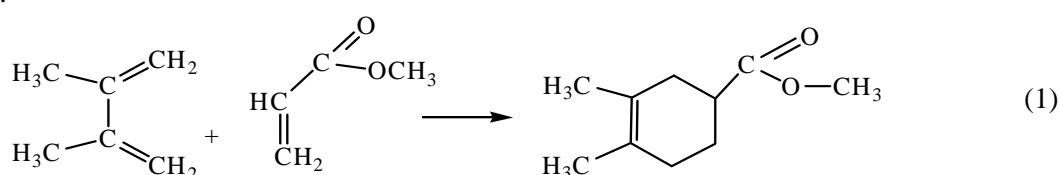
**Постановка проблеми.** Алкілциклогексенкарбоксилати та їхні похідні використовують для створення косметичних засобів: лосьйонів, емульсій для тіла, шампунів, денних та нічних кремів, парфумерних композицій, а також харчових ароматизаторів. Вони є цінною сировиною для синтезу лікарських препаратів, які інгібують біосинтез холестерину і помітно знижують його рівень в крові [1, 2]. Завдяки діелектричній анізотропії їх використовують як компоненти рідкокристалічних композицій для електрооптичних приладів. На основі алкілциклогексенкарбоксилатів синтезують поліфункціональні мономери різної будови з напередзаданим комплексом фізико-хімічних характеристик [3, 4]. Одним із методів одержання алкілциклогексенкарбоксилатів є реакція Дільса-Альдера. Відомо [5–7], що для дослідження продуктів реакції Дільса-Альдера успішно застосовують газорідинну хроматографію. Були розроблені методики [8–10] для насадкової газорідинної хроматографії в ізотермічному режимі роботи колонки. Отже, найдоцільніше використовувати газорідинну хроматографію для аналізу реакційних сумішей циклоприєднання 2,3-диметилбута-1,3-дієну (ДМБ) до естерних похідних акрилової кислоти, таких, як метилакрилат (МА), метилметакрилат (ММА), алілметакрилат (АМА) та 2-гідроксиетилметакрилат (ГЕМА).

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Газорідинній хроматографії гомологічного ряду ненасичених естерів присвячено низку фундаментальних робіт, в яких розглянуто зокрема структурні інкременти для розрахунку хроматографічного утримування [11], впливу полярності стаціонарної фази на утримування ненасичених естерів [12]. Хроматографічні індекси утримування Ковача на капілярних та насадкових колонках можна знайти в базі даних NIST мережі Інтернет

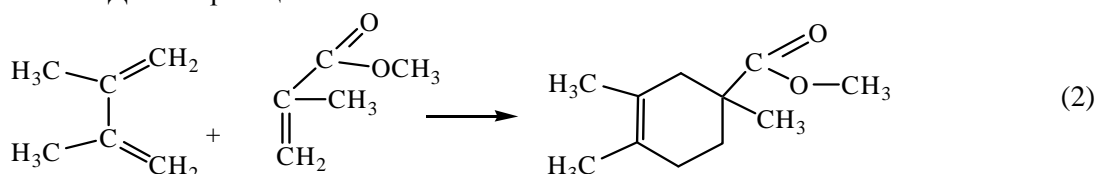
(<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) і для початкових речовин синтезу алкілциклогексен-карбоксилатів вони становлять: ДМБ–612, МА–569, ММА – 694, АМА – 849. Для ГЕМА індекс Ковача відсутній в базі даних NIST. Зростання індексів Ковача в ряді акрилових естерів добре узгоджується із збільшенням температури кипіння МА– 80,7 °С, ММА – 100,5 °С, АМА – 60 °С при 43 мм рт ст (апроксимація до атмосферного тиску ~106 °С), однак для ДМБ температура кипіння 69 °С є найменшою серед початкових речовин, хоча індекс Ковача є більшим, ніж МА, температура кипіння якого є приблизно на 10°С більшою, ніж для ДМБ.

**Мета роботи.** Встановити оптимальні умови методу ізотермічної газорідної хроматографії для аналізу реакційних сумішей циклоприседнання естерних похідних акрилової кислоти до 2,3-диметилбута-1,3-дієну.

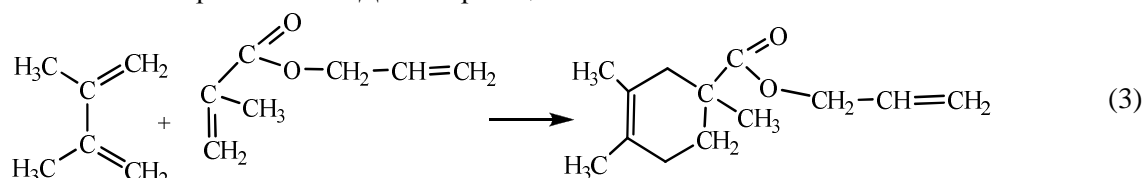
**Експериментальна частина.** Метил-3,4-диметилциклогекс-3-енкарбоксилат (МДМЦГК) синтезували з використанням МА марки “х.ч.” та ДМБ за реакцією (1). ДМБ був синтезований нами згідно з [13, 14].



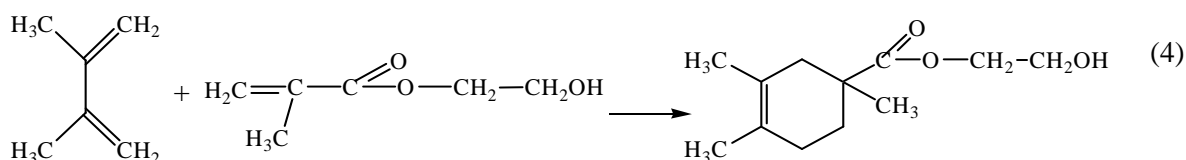
Метил-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилат (МТМЦГК) синтезований з використанням ММА марки “х.ч.” та ДМБ за реакцією:



Аліл-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилат (АТМЦГК) синтезований вперше [15] з використанням АМА марки “х.ч.” та ДМБ за реакцією:



2-Гідроксиетил-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилат (ГЕТМЦГК) синтезований вперше [16] за взаємодії ДМБ і ГЕМА марки “х.ч.”, за реакцією:



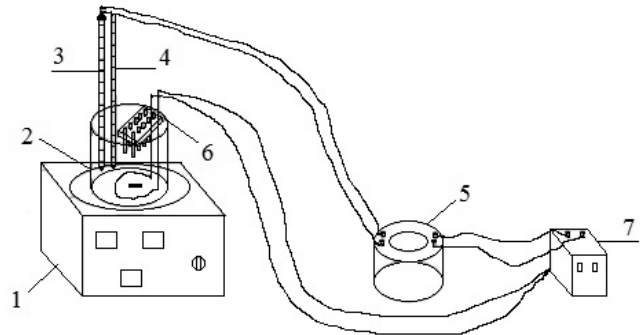
Дослідження реакції [4+2]-циклоприседнання ДМБ з МА, ДМБ з ММА, ДМБ з АМА та ДМБ з ГЕМА проводили в герметично запаяних скляних ампулах на запропонованій установці (рис. 1).

З метою аналітичного контролю за процесами одержання МДМЦГК, МТМЦГК, АТМЦГК та ГЕТМЦГК, було розроблено методику газо-хроматографічного аналізу реакційної суміші циклоприседнання ДМБ та чотирьох естерних похідних акрилової кислоти (МА, ММА, АМА і ГЕМА). Вибрано такі оптимальні умови хроматографування на приладі CHROM-5: детектор за теплопровідністю – ДТП, струм детектора – 37 мА; колонка з нержавіючої сталі довжиною 2,5 м, діаметром – 3 мм, заповнена 5 % ХЕ-60 на Chromaton-N-Super 0,16–0,20 мм; температура колонки 140 °С; температура детектора 150 °С; температура випарника 150 °С; витрата газу-носія (водень) –

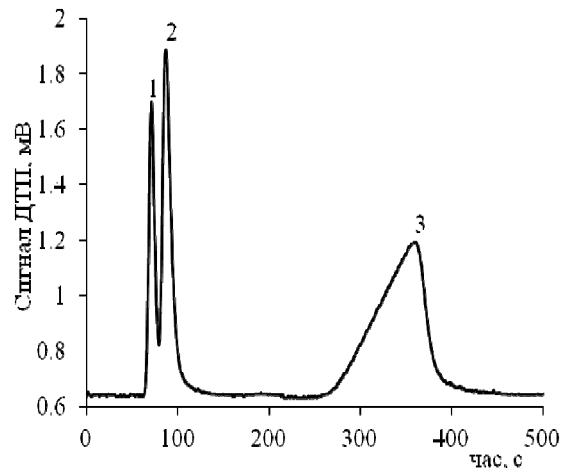
22 мл/хв; реєстрацію хроматограм здійснювали за допомогою комп'ютера; масштаб реєстрації: 1:4; об'єм проби, введеної в хроматограф мікрошприцем МШ-10, становив 1 мкл. Ідентифікацію піків проводили за чистими речовинами. У табл. 1 наведено основні характеристики хроматографічних піків, які визначали за допомогою програми в середовищі пакета MathCAD [17].

Рис. 1. Установа для одержання алкілциклогексенкарбоксилатів:

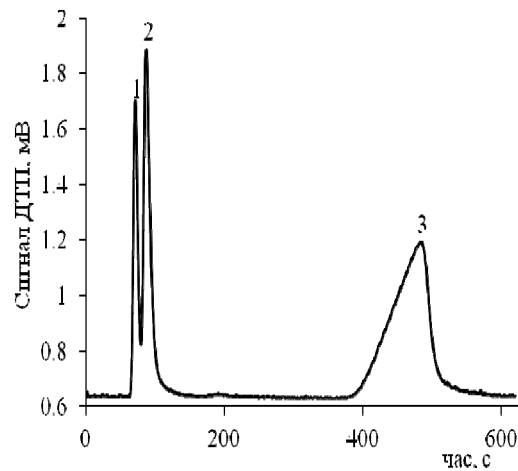
- 1 – магнітна мішалка, 2 – стакан з силіконовим маслом та спіралю для нагрівання;
- 3 – контактний термометр; 4 – контрольний термометр;
- 5 – регулятор температури;
- 6 – підставка з ампулами; 7 – лабораторний автоматичний трансформатор



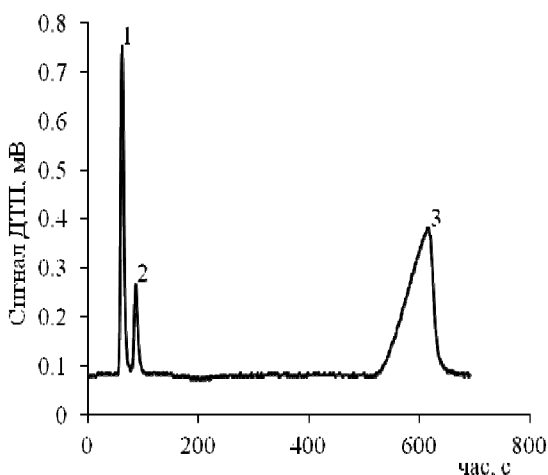
**Результати експериментів та їх обговорення.** На хроматограмах (рис.2) реакційних сумішей [4+2]-циклоприсднання ДМБ і МА, ДМБ і ММА, ДМБ і АМА та ДМБ і ГЕМА виявлено по три основні піки.



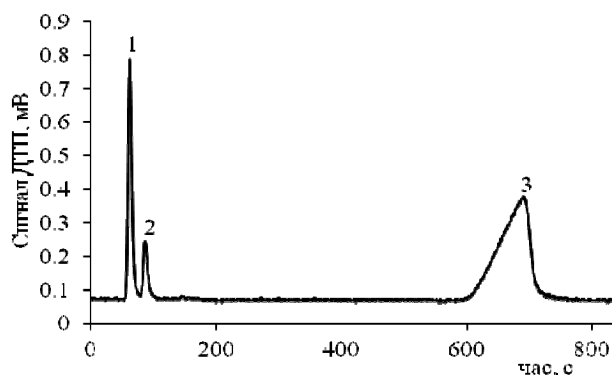
3 пік – МДМЦГК



3 пік – МТМЦГК



3 пік – АТМЦГК



3 пік – ГЕТМЦГК

Рис. 2. Хроматограми реакційних сумішей процесу [4+2]-циклоприсднання ДМБ (1 пік) з акрилатами (2 пік – МА, ММА, АМА, ГЕМА) з утворенням відповідних алкілциклогексенкарбоксилатів (3 пік) Умови циклоприсднання: температура 403К, молярне співвідношення ДМБ: другий реагент =1.5: 1

Як видно з рис. 2 піки початкових речовин розташовані близько один до одного і навіть спостерігається неповне розділення піка ДМБ з піком другого реагенту, тому для цих піків було розраховано величину розрішення  $R$ , за якою було оцінено ступінь розділення, що становить не менше 98 % [18] і подано в табл. 2. Розраховані за формулами (1) та (2) критерії розділення [18] (С. 102–103) – розрішення  $\mathcal{R}$ , коефіцієнт селективності ( $K_C$ ) для найближчих між собою сусідніх піків ДМБ та другого реагенту для реакції циклізації наведені в табл. 2.

$$R = \frac{\tau_R(2) - \tau_R(1)}{\omega_{0,5}(2) + \omega_{0,5}(1)} \quad (1)$$

$$K_C = 2 \cdot \frac{\tau_R(2) - \tau_R(1)}{\tau_R(2) + \tau_R(1)} \quad (2)$$

Для повнішого розділення цих піків температура хроматографічної колонки мала б бути нижчою, ніж 140°C, однак за інверсною асиметричністю форми піків продуктів взаємодії ДМБ з відповідними реагентами можна стверджувати, що температура колонки є нижчою від температури, яка б забезпечила оптимальні умови елюювання цих речовин. Оскільки методика розроблялася для дослідження кінетики процесу циклоприєднання, тому був вибраний ізотермічний режим хроматографування, що дозволило уникнути витрат часу на повернення до початкової температури, дрейфу базової лінії та впливу відхилень у разі відтворення температурної програми хроматографічної колонки. Тривалість хроматографування у вибраних ізотермічних умовах не перевищувала 15 хв, що співвимірно з часом хроматографування в програмованому режимі.

Таблиця 1

**Основні характеристики хроматографічних піків речовин, які входили до складу реакційних сумішей [4+2]-циклоприєднання ДМБ і естерів акрилового ряду (МА, ММА, АМА та ГЕМА)**

Речовина	Час утримування, $\tau_R$ , сек	Ширина піка на половині висоти, $\omega_{0,5}$ , сек	Фронтальна ділянка, $ AB $ , сек	Спадна ділянка, $ BC $ , сек	$Fas_{50\%}$	Кількість теоретичних тарілок – $N$
ДМБ	68	7,6	1,5	6,1	0,246	434
МА	87	9,9	2,0	7,9	0,253	428
ММА	92	10,5	2,0	8,5	0,235	425
АМА	108	12,2	2,3	9,9	0,232	434
ГЕМА	112	12,7	2,4	10,3	0,233	431
МДМЦГК	361	58,6	42,8	15,8	2,709	210
МТМЦГК	482	79,2	58,0	21,2	2,736	205
АТМЦГК	612	101,6	74,5	27,1	2,749	201
ГЕТМЦГК	688	113,1	83,1	30,0	2,770	205

Таблиця 2

**Розрішення  $\mathcal{R}$  та коефіцієнт селективності ( $K_C$ ) для найближчих між собою сусідніх піків ДМБ та естерів акрилового ряду (МА, ММА, АМА та ГЕМА) як другого реагента для реакції циклоприєднання**

Другий реагент	Розрішення піку ДМБ з піком другого реагента – $R$	Коефіцієнти селективності для піку ДМБ та піку другого реагента $K_C$	Ступінь розділення, %
МА	1,086	0,245	98,34
ММА	1,326	0,300	99,16
АМА	2,020	0,455	101,52
ГЕМА	2,167	0,489	102,02

Згідно з теорією тарілок ефективність хроматографічного розділення характеризується кількістю тарілок та висотою, еквівалентною теоретичній тарілці (ВЕТТ), яка за максимальної ефективності хроматографічної системи має мінімальне значення. Кількість теоретичних тарілок ( $N$ ), що наведено в табл. 1, розраховували за параметрами хроматографічного піка – часом утримування ( $t_R$ ) та шириною піка на половині висоти ( $\omega_{05}$ ) за формулою (3) [18] (С.57.). У табл. 1 наведено характеристику асиметрії на 50 % висоти піка, яку розраховували за формулою (4) [18] (С.85.), де  $|AB|$ ,  $|BC|$  – ширина піка на рівні половини його висоти для фронтальної та спадної ділянок піка, відповідно.

$$N = 5,54 \cdot \left( \frac{t_R}{\omega_{05}} \right)^2 \quad (3)$$

$$Fas_{50\%} = \frac{|AB|}{|BC|} \quad (4)$$

Розрішення  $R$  та коефіцієнт селективності ( $K_C$ ) зв'язані між собою відомою [18](стор.103) залежністю (5), де входить ефективність розділення, тобто кількість теоретичних тарілок ( $N$ )

$$R = 0,212 \cdot \sqrt{N} \cdot K_C \quad (5)$$

Однопараметрова прямолінійна залежність між розрішенням  $R$  та коефіцієнтом селективності ( $K_C$ ) наведена на рис. 3. Використовуючи коефіцієнт пропорційності 4,4347 цієї залежності між величинами  $R$  та  $K_C$  можна розрахувати кількість теоретичних тарілок –  $N$ , величина  $N=437,6$  якої добре узгоджується з середнім значенням з експериментальних величин –  $N=430,32$  для ефективності хроматографічної системи.

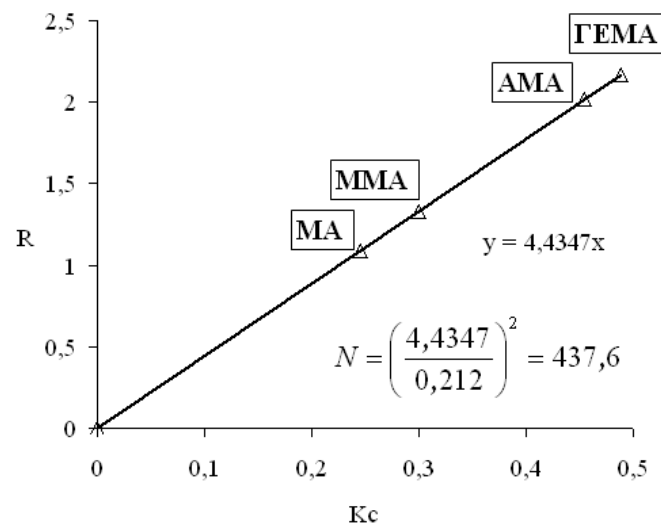


Рис. 3. Залежність між розрішенням  $R$  та коефіцієнтом селективності ( $K_C$ ) згідно з рівнянням (5) для піка ДМБ та піків відповідних акрилових естерів

Для хроматографічних піків продуктів реакції кількість теоретичних тарілок, що перебуває в межах  $N=200-210$ , зменшується приблизно в два рази порівняно з цією величиною для початкових речовин –  $N=425-433$ , що свідчить про неоптимальні температурні умови для хроматографування висококиплячих продуктів реакції. Низька температура колонки приводить до істотного розмивання хроматографічної смуги цих речовин і збільшення ширини хроматографічного піка у 8–10 разів, що зменшує  $N$ , як характеристику ефективності хроматографічної системи. Асиметрія для продуктів реакції (в межах 2,70–2,77) змінюється на протилежну відносно початкових речовин (в межах 0,23–0,25), що можна пояснити температурою колонки, при якій речовина з інверсною асиметрією піка важко десорбується з нерухомої фази. Отриманій величині асиметрії для продуктів реакції відповідає вгнута ізотерма сорбції, у той час як для початкових речовин крива ізотерми сорбції є опуклою.

Для початкових речовин зростання часу утримування в ряді ДМБ<МА<ММА<АМА<ГЕМА добре узгоджується із збільшенням розміру та полярності структурних фрагментів, а також із зростанням їх температур кипіння. Температура хроматографічної колонки 140 °С є значно вищою, ніж температура кипіння ДМБ, МА, ММА та АМА і майже дорівнює цій величині для найбільш висококиплячого естеру – ГЕМА 67 °С при 4 мм рт ст (апроксимація до атмосферного тиску ~144 °С). Кореляція ([18] стор.107) між температурою кипіння та логарифмом часу утримування описується згідно з лінійною залежністю (6), де  $T_K$ ,  $T_{KOL}$  – абсолютні температури кипіння речовини та хроматографічної колонки, відповідно. В ізотермічному режимі цієї роботи  $T_{KOL}=140+273=413$  К.

$$\ln(\tau_R) = S + N \cdot \frac{T_K}{T_{KOL}} \quad (6)$$

Для початкових речовин на рис. 4 спостерігається низька кореляція ( $R^2=0,767$ ) між температурою кипіння та логарифмом часу утримування, оскільки очевидно висока температура колонки для цих сполук нівелює вплив структурних особливостей їх молекул на час утримування.

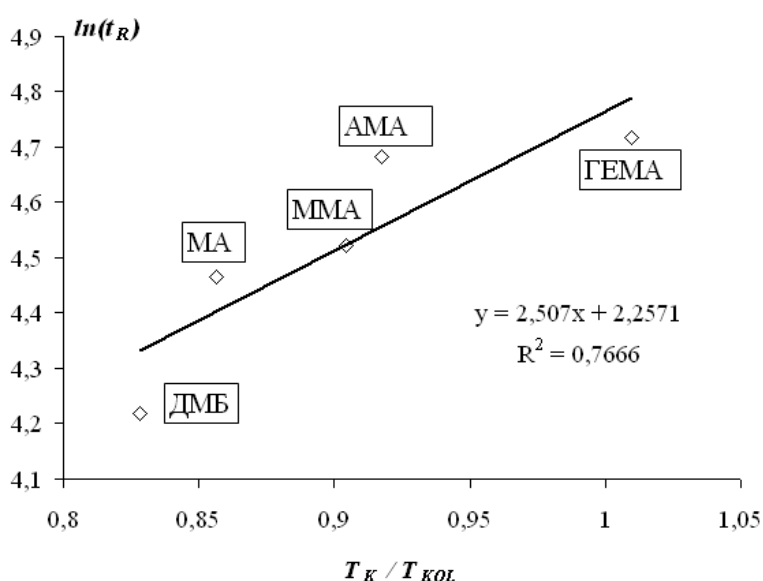
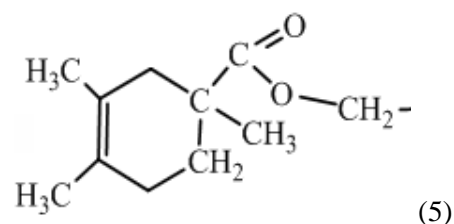


Рис. 4. Кореляція між температурою кипіння та логарифмом часу утримування згідно з рівнянням (6) для початкових речовин (ДМБ, МА, ММА, АМА та ГЕМА)

Розглянемо хроматографічне утримування продуктів циклопрієднання відносно їх структури. Якщо у трьох синтезованих продуктах взяти як постійний структурний фрагмент (5), тоді замісники у відповідних похідних для цього структурного фрагмента будуть МТМЦГК –  $H$ , АТМЦГК –  $-CH=CH_2$ , ГЕТМЦГК –  $-CH_2-OH$ . Температури кипіння при пониженому тиску 4 гПа для продуктів приєднання були вибрані з автореферату [19].



У цьому ряді, як видно з рис. 5, простежується добра кореляція ( $R^2=0,9897$ ) за рівнянням (6). У структурі МДМЦГК, як продукту взаємодії ДМБ та МА, відсутній метильний замісник в циклогексеновому фрагменті і точка (трикутник), що відповідає МДМЦГК не вкладається на прямолінійну залежність, що ймовірно зумовлено стеричним ефектом. Однак і у випадку МДМЦГК спостерігається закономірне зменшення часу утримування із зменшенням температури кипіння і кількості атомів вуглецю, якщо порівняти для найближчих за структурою продуктів реакції ДМБ та МА і ММА.

Для кількісного аналізу готували калібрувальні суміші з чистих початкових речовин та відповідних продуктів реакції, які були виділені з реакційних сумішей вакуумною фракційною перегонкою з коротким ялинковим дефлегматором довжиною 10 см. Концентраційні діапазони компонентів калібрувальних сумішей були узгоджені з концентраціями відповідних речовин у реакційних пробах протягом процесу термічної циклізації ДМБ і МА, ДМБ і ММА, ДМБ і АМА та ДМБ і ГЕМА. Площа піка, зареєстрованого в числовій формі, була взята як кількісний параметр хроматографічних піків, який знаходили методом інтегрування за сумою трапецій з індивідуальною базовою лінією для кожного піка, проводячи її через точки мінімумів між піками.

Кількісний аналіз проводили методом внутрішньої нормалізації, оскільки методом внутрішнього стандарту попередньо було встановлено, що при термічному [4+2]-циклоприєднанні ДМБ з естерами акрилових кислот в дослідженому інтервалі температур 393 – 433 К практично не утворюються високомолекулярні продукти, які незворотно затримуються на колонці і тому не реєструються на хроматограмі. Відносна похибка визначення компонентів реакційної суміші методом газорідної хроматографії становила 3–5 %.

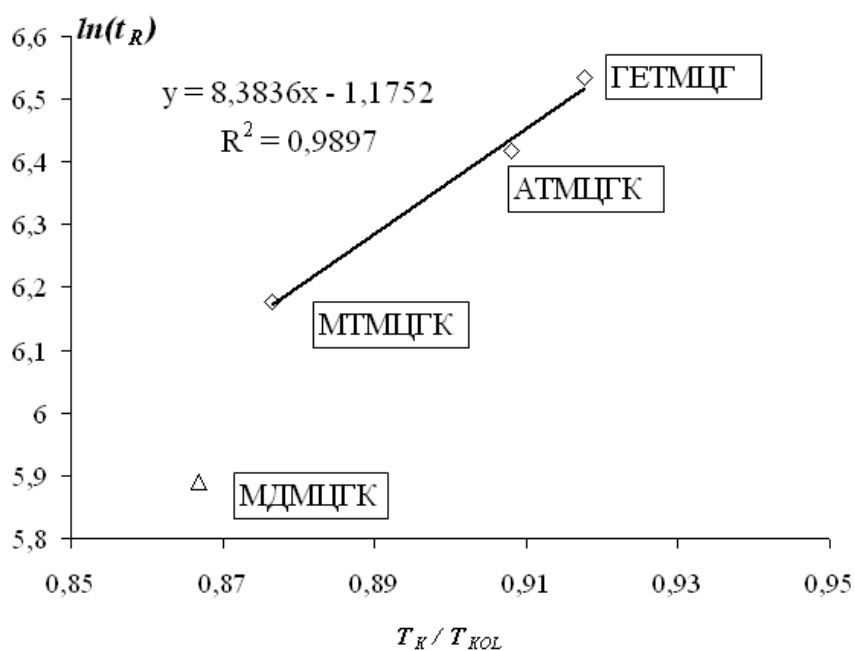


Рис. 5. Кореляція між температурою кипіння та логарифмом часу утримування згідно з рівнянням (6) для продуктів циклоприєднання акрилових естерів (МА, ММА, АМА та ГЕМА) до ДМБ

**Висновки.** Показано можливості методу насадкової ізотермічної газорідної хроматографії для аналізу реакційних сумішей циклоприєднання естерних похідних акрилової кислоти до 2,3-диметилбута-1,3-дієну. Для оптимальних умов розділення, яке становило не менше 98 %, розраховано параметри розрішення та проведено оцінку ефективності хроматографічної системи. Встановлено, що хроматографічне утримування продуктів циклоприєднання добре корелює з їх структурою та температурою кипіння. Розраховано основні метрологічні характеристики кількісного хроматографічного аналізу методом внутрішньої нормалізації.

1. *Synthesis of 2,4-dimethyl-cyclohex-3-ene carboxaldehyde derivatives with olfactory properties* / [ Patricia Monnier-Benoit, Ivan Jabin, Jean-Noël Jaubert, et al. ] / *C. R. Chimie* 10, 2007 – P.259–267.  
 2. Пам. 4570648 США, С11В9/00; *Flavorants containing esters of 2,3,6,6-tetramethylcyclohexenyl carboxylic acids* / Schenk, Hanspeter, опубл. 18.02/1986.  
 3. Пам. PCT/EP2004/011365, C07D213/79; C07D213/00 *Cyclohexene compounds* / Giblin, Gerard Martin Paul, Hall Adrian, Hurst David Nigel / Glaxo Group Limited (GB), опубл. 04/28/2005.  
 4. Анисимова Н. А., Кужаева А. А.,

Беркова Г. А., Берестовицкая В. М. Синтез и строение нитроциклогексенилкарбоксилатов // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, вып. 9. – С.1507–1514. 5. Чупалов А. А., Зенкевич И. Г. Хроматографическая характеристика структурных трансформаций органических соединений в реакции Дильса-Альдера. Алифатические диены и диенофилы. Журнал органической химии, 1996, Том 32, Вып. 6, С.675–684. 6. Зенкевич И. Г. Применение методов молекулярной динамики в хромато-спектральной идентификации изомерных продуктов органических реакций, Журнал органической химии, 1998, Том 34, Вып. 10. – С. 1463–1470. 7. Зенкевич И. Г., Уколов А. И. Особенности хромато-масс-спектрометрической идентификации продуктов конденсации карбонильных соединений. Журн. общей химии. 2011. Т. 81. № 9. – С. 1479–1489. 8. Карп'як Н. М., Полюжин І. П., Маршалок Г. О., Ятчишин Й. Й. Насадкова газо-рідинна хроматографія для дослідження процесу одержання  $\alpha$ -етилакролеїну за реакцією Манніха. – Праці 3-го Західноукраїнського симпозіуму з адсорбції та хроматографії. – 25–28 травня 2003 року. – Львів: “Сполом”, 2003. – 240 с. – С.77–79. 9. Карп'як Н. М., Полюжин І. П., Маршалок Г. О., Шаповал П. Й. Газо-рідинна хроматографія для контролю за синтезом 2-карбетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-пірану. – Вісник Наці. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С.7–10. 10. Карп'як Н. М., Полюжин І. П., Маршалок Г. О., Ятчишин Й. Й. Метод добавок для газохроматографічного аналізу процесу димеризації  $\alpha$ -етилакролеїну // Вопросы химии и химической технологии – 2008. – № 3. – С.66–69. 11. Ashes, J.R.; Haken, J.K., Gas chromatography of homologous esters. IX. Structure-retention increments of unsaturated esters, Journal of Chromatography, 1975, Vol.111, P.171–187. 12. Allen, I.D.; Haken, J.K. Gas chromatography of homologous esters. Part IV. Influence of stationary phase polarity on retention of unsaturated esters, Journal of Chromatography, 1970, Vol.51, P.415–422. 13. Пат.№ 46772, UA Україна МПК С 07 С 11/00. Спосіб одержання 2,3-диметилбутадієну / І. С. Польова, Г. О. Маршалок, М. Д. Федевич, П.Й. Шаповал, Й. Й. Ятчишин, С. С. Абаджев; заявник і патентовласник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” (Україна); № u200905819; заявл. 09.06.2009; опубл. 11.01.2010 - Б.№ 1.14. Пат. № 52884, UA Україна, МПК С 07 С 11/00. Спосіб одержання 2,3-диметилбутадієну / І. С. Польова, Г. О. Маршалок, М. Д. Федевич, Й.Й. Ятчишин, О. Я. Борова, М. М. Ларук; заявник і патентовласник НУ “Львівська політехніка” (Україна); № u201003821; заявл. 02.04.2010; опубл. 10.09.2010 – Б.№ 17. 15. Пат. № 80876 UA Україна, МПК С 04 В 24/26, С 08F 220/00 Спосіб одержання полікарбоксилатного пластифікатора для цементних сумішей / Й.Й. Ятчишин, І. С. Польова, І. І. Цюпко, З. М. Ільницький, Г. О. Маршалок, М.Д. Федевич, А. І. Гладій, М. М. Ларук, Л. М. Гриценко; заявник і патентовласник Нац. ун-т “Львівська політехніка” (Україна); № u201300061; заявл. 02.01.2013; опубл. 10.06.2013 – Б.№ 11. 16. Пат. № 80877 UA Україна, МПК С07С13/20 “2-Гідроксиетил-1,3,4-триметилциклогекс-3-ен-1-карбоксилат” / І. С. Польова, М. Д. Федевич, Й.Й. Ятчишин, О. І. Маршалок, Я. П. Ковальський, П. Й. Шаповал; заявник і патентовласник НУ “Львівська політехніка” (Україна); № u201300064; заявл. 02.01.2013; опубл. 10.06.2013 – Б.№ 11. 17. Полюжин І. П., Смірнова О. Я., Рожков С. В., Ятчишин Й. Й. Визначення параметрів хроматографічного піка в середовищі пакету MathCAD” – Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003. – № 488. – С.50–56. 18. Пецев Н. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. – М.: Мир, 1987. – 260 с. 19. Костів І. С. Одержання естерів алкілциклогексенкарбонових кислот / Автореф. дис. ... канд. хім. наук 05.17.04 технологія продуктів органічного синтезу. Нац. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів, 2013. – 20 с.