

УДК 541.49;543.54;543.8

## ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В ХРОМАТОГРАФИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ \*

*О. К. Гухи и Я. Янак*

Рассмотрено образование комплексов с переносом заряда между металлами и органическими соединениями. Для удобства рассмотрения применение взаимодействия с переносом заряда в хроматографии органических соединений разделено на хроматографию с применением иона серебра и на хроматографию с участием ионов других металлов. Применение хроматографии с участием иона серебра для разделения эфиров жирных кислот и природных соединений рассмотрено лишь вкратце, поскольку этому вопросу посвящен превосходный обзор, опубликованный ранее. Подробно рассмотрено применение комплексов с переносом заряда с участием ионов других металлов в хроматографии органических соединений.

Библиография — 180 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1708
II. Металлы-акцепторы	1708
III. Хроматографические системы с участием ионов металлов: специфические особенности и применение	1711
1. Хроматография с участием иона серебра	1712
2. Взаимодействие с переносом заряда при участии других металлов: применение в хроматографии органических соединений	1719

### I. ВВЕДЕНИЕ

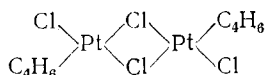
Многие металлы способны к образованию комплексов с определенными органическими соединениями; при этом могут получаться различные продукты, образованные в результате ассоциации двух или более молекул. Катионные комплексы органических соединений подробно рассмотрены во многих монографиях и обзорах<sup>1-4</sup>. Многие из этих комплексов образуются в результате слабого взаимодействия органических соединений определенных классов, выступающих в качестве доноров электронов, с металлами, выступающими в роли акцепторов. Такие донорно-акцепторные комплексы обычно весьма нестабильны и существуют в равновесии со свободными компонентами. Скорость образования этих комплексов обычно очень велика, а теплота образования мала. Это доказывает, что координационные силы гораздо слабее сил, действующих при образовании ковалентных связей и, следовательно, степень переноса электрона от донора к акцептору в этом случае гораздо меньше той, которая обычно имеет место<sup>5</sup> при образовании новых соединений. Это свойство весьма благоприятно для использования в хроматографических процессах.

### II. МЕТАЛЛЫ-АКЦЕПТОРЫ

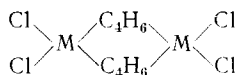
В литературе описаны комплексы большого числа металлов — акцепторов. Известно, что соли серебра, меди (I) и ртути (II) как в твердой

\* J. Chromatogr., 68, 325 (1972); перев. с англ. Д. Н. Соколова.

фазе, так и в растворах взаимодействуют с алкенами с образованием комплексов<sup>6</sup>. При изучении свойств новых типов ненасыщенных соединений было синтезировано множество твердых аддуктов серебра, нередко имеющих хорошо выраженную точку плавления. Получено также много твердых аддуктов галогенидов платины (II), палладия (II), родия (II) и родственных им ионов металлов с ненасыщенными соединениями, в особенности с диенами. Известно также, что диены реагируют с карбонилами металлов и образуют весьма прочные соединения<sup>7</sup>. Таким образом, во многих случаях координационные силы между компонентами в твердых комплексах галогенидов металлов с алкенами и диенами приближаются к тем, которые действуют при образовании прочных дативных связей. На основании имеющихся данных спектроскопии можно заключить, что в большинстве случаев при благоприятной стерической ситуации обе двойные связи диена координируют с металлом с образованием комплекса<sup>8-10</sup>. В ИК-спектрах комплексов бутадиена  $K_2PtCl_6 \cdot C_4H_6$ ,  $Cu_2Cl_2 \cdot C_4H_6$ ,  $Cu_2Br_2 \cdot C_4H_6$  и  $(PdCl_2 \cdot C_4H_6)_2$  отсутствуют полосы поглощения, приписываемые валентным колебаниям связи  $C=C$  в свободном диене, хотя эта связь наблюдается<sup>11</sup> в спектре  $(PdCl_2 \cdot C_4H_6)_2$ . Можно предположить, что в последнем комплексе только одна  $C=C$ -связь молекулы бутадиена координируется с атомом платины; для этого случая была предложена следующая структура:



Для комплекса палладия, в котором в координации участвуют обе двойные связи, предложена структура

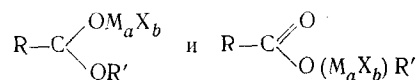


На основании спектров комбинационного рассеяния доноров также можно предположить, что ион серебра взаимодействует с каждой двойной или тройной связью углерод — углерод<sup>12</sup>. Частота валентных колебаний  $C=C$ -связи в олефине, растворенном в концентрированном растворе нитрата серебра (НС), понижается приблизительно на 65 обратных сантиметров; несколько большие сдвиги частоты наблюдаются при растворении ацетилена в растворе НС. Значительно изменяется частота валентных колебаний связей  $C=C$  при растворении бензола в концентрированном растворе перхлората серебра.

Катализаторы типа кислот Льюиса в реакциях Фриделя — Крафта и родственных им выступают в роли акцепторов по отношению к донорам  $\pi$ - и  $n$ -типа. Например, бромид алюминия легко растворяется в ароматических углеводородах с образованием окрашенных комплексов (бледно-желтый в бензоле и оранжевый в мезитиле); путем изучения зависимости «давление паров — состав фазы» было установлено, что бромид алюминия образует с бензолом и толуолом твердые комплексы состава  $ArH - Al_2Br_6$ <sup>13</sup>. При низких температурах удалось выделить интенсивно окрашенные комплексы с ароматическими углеводородами типа  $ArH - HBr - Al_2Br_6$  и  $ArH - HBr - AlBr_3$ <sup>14</sup>. На основании высокой электропроводности и интенсивной окраски аддуктов этого типа, а также на основании того, что ароматические соединения обмениваются с дейтерием в условиях, способствующих взаимодействию  $ArH - DCl$  с  $AlCl_3$ , был сделан вывод, что при образовании этих комплексов протон становится тетраэдрически связанным с одним из атомов углерода, входящих в ароматическое кольцо. Чтобы отличить эти соединения от менее стабильных  $\pi$ -комплексов, которые образуются в результате сравнительно с

небольшой деформации  $\pi$ -электронного облака при взаимодействии ароматических соединений с хлористым водородом, эти соединения, напоминающие ион карбония (общая формула  $ArH_2^+X^-$ , где  $X^- = F^-, BF_4^-, AlCl_4^-$  и т. п.) иногда называют  $\sigma$ -комплексами.

Уменьшение колебательной частоты связи  $C=O$  при взаимодействии катализатора типа кислоты Льюиса с кетоном в реакции Фриделя—Крафтса является прямым следствием уменьшения напряженности молекулы при переходе электрона от кислорода донорной молекулы к кислоте Льюиса<sup>15</sup>. Аналогичные изменения наблюдаются при взаимодействии ацетофенона или бензофенона с галогенидами алюминия, а также при образовании комплекса ацетона с тетрахлоридом титана<sup>16–19</sup>. При образовании комплексов этилацетата или этилформиата с акцепторами типа тетрахлорида олова, треххлористой или пятихлористой сурьмы, колебательные частоты сложноэфирного карбонила уменьшаются, а частоты валентных колебаний простой эфирной связи  $C-O$  возрастают<sup>20</sup>. Из двух возможных структур этих аддуктов:

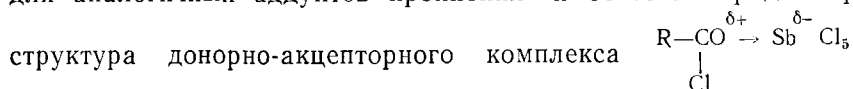


более вероятна первая.

Результаты ИК-спектроскопических исследований<sup>21,22</sup> подтверждают предположение, что в аддуктах галогенидов алюминия и родственных им акцепторов с алифатическими или ароматическими нитросоединениями кислород нитрогруппы является центром координации. В некоторых комплексах галогенидов металлов с амидами и родственными соединениями атомы, участвующие в образовании донорной связи, также были установлены методом ИК-спектроскопии. Так, например, заметное уменьшение интенсивности основной валентной частоты связи  $C=S$  показывает<sup>23</sup>, что метилтиомочевина в ее комплексах с солями кадмия и цинка вступает в координационную связь при участии атома серы. В то же время у галогенидов платины (II), палладия (II) и меди (I) полосы, соответствующая этой связи, ни по положению, ни по интенсивности не отличается заметно от полосы свободного донора; зато у них наблюдаются значительные изменения полос, соответствующих колебательным частотам связей  $N-H$  и  $C-N$  и вращательным частотам  $NH_2$ . Это указывает на то, что в данном случае в качестве центра координации выступает скорее азот, чем сера. В порфириновых структурах многих прочных фталоцианинов металлов остаются пустые координационные места. Спектроскопические исследования показали<sup>24</sup>, что фталоцианин двухвалентного железа может присоединять две молекулы пиридина или имидазола в растворе хлорнафталина. Теренин и Сидоров<sup>25</sup> обнаружили, что ИК-спектры фталоцианинов ряда металлов претерпевают изменения в присутствии электронодонорных молекул, например воды, сероводорода, аммиака и аминов. Аналогичные данные получены Элвиджем и Ливером<sup>26</sup>.

Изменения в ИК-спектрах происходящие при взаимодействии катализаторов реакции Фриделя—Крафтса ( $MaX_b$ ) с ацил- и арилгалогенидами, были детально изучены. Имеются доказательства, что образуются как соли иона оксокарбония ( $RCO^+ - MaX_{b+1}^-$ ), так и донорно-акцепторные комплексы, в которых карбонильный кислород является донорным атомом. Жидкий координационный аддукт ацетилхлорида с хлоридом алюминия (1 : 1), полученный Куком<sup>27</sup>, по-видимому, является смесью соли иона оксокарбония и донорно-акцепторного комплекса, причем преобладает последний. Спектр этого жидкого продукта в растворе

нитробензола обнаруживает поглощение, характерное как для иона оксокарбония, так и для донорно-акцепторного комплекса. В то же время в хлороформе, растворителе с относительно малой диэлектрической постоянной, этот аддукт, по-видимому, существует исключительно в форме комплекса. Жидкий аддукт ацетилхлорида и пентахлорида сурьмы существует преимущественно в виде  $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SiCl}_6^-$ , тогда как для аналогичных аддуктов пропионил- и бензоилхлорида характерна



(см. работу<sup>28</sup>). Из данных ИК-спектроскопии был сделан вывод, что аддукты хлорида алюминия и тетрахлорида титана с 2,6-диметилбензоилхлоридом по характеру ближе к соли иона оксокарбония, чем аналогичные аддукты *о*-толуилхлорида<sup>29</sup>.

### III. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С УЧАСТИЕМ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ: СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРИМЕНЕНИЕ

В предыдущем разделе были кратко рассмотрены спектроскопические данные, свидетельствующие о существовании взаимодействия с переносом заряда между некоторыми металлами и органическими соединениями. В некоторых случаях для изучения комплексообразования использовалась газовая хроматография (ГХ). Первой попыткой прямого количественного изучения равновесия методом ГХ является ранняя работа Дю Плесси и Спонга<sup>30</sup>. Вслед за тем Гил-Оу и Герлинг<sup>31</sup> и Мус и Вайс<sup>32</sup> измерили этим способом константы устойчивости аддуктов иона серебра с ненасыщенными соединениями в этиленгликоле. Филипс и Тиммс<sup>33</sup> указали на возможность изучения кинетики взаимодействия «металл — лиганд» в колонке на основе теории, разработанной Клинкаенбергом<sup>34</sup>. Позже Дю Плесси<sup>35</sup> продолжил опыты с насадками, содержащими соли серебра в органических растворителях, с целью усовершенствовать метод количественного исследования, использованный ранее<sup>30</sup>. В работе Парнелла<sup>36</sup> рассмотрены различные пути изучения реакций комплексообразования в растворах методом ГХ и разработана обобщенная теория удерживания для каждого случая. При исследовании комплексообразования ГХ во многих случаях превосходит другие методы; особенно велики преимущества этого метода при изучении гидролизующихся и нерастворимых в воде комплексов. Наиболее ценны методы ГХ в тех случаях, когда другие методы анализа изомеров непригодны. Так например, спектры *цис*- и *транс*-изомеров трифторацетил-ацетонатов хрома (III) в видимой, ИК- и УФ-областях почти идентичны<sup>37</sup>, что ограничивает возможность их анализа спектральными методами. Вследствие парамагнетизма комплексов хрома (III) методы ЯМР также не пригодны. Легкое разделение этих двух изомеров является одной из простейших стереохимических проблем, для решения которых можно использовать ГХ<sup>38</sup>. Однако поскольку данная статья посвящается главным образом взаимодействию металлов с органическими донорами с переносом заряда и применению этого взаимодействия для повышения хроматографической селективности, то мы не будем в дальнейшем касаться роли ГХ в изучении летучих стабильных координационных соединений металлов, в которых образуется прочная дативная связь между металлом и лигандом. Интересующиеся этим вопросом могут обратиться к превосходной книге Мошера и Сиверса<sup>39</sup>.

Взаимосвязь между величиной константы устойчивости, строением донора, металлом-акцептором и растворителем, определяющая хромато-

графическую селективность, исследовалась раньше в основном классическими методами<sup>1, 40–43</sup> и методами ГХ<sup>31, 32, 44</sup>. Достижимая таким путем селективность использовалась в хроматографии рядом авторов. Чаще других металлов как в теоретических, так и в практических целях использовалось серебро. Поэтому для удобства дальнейшего рассмотрения применения взаимодействия металлов с переносом заряда для хроматографического разделения органических соединений разделено на две части, а именно: хроматографию с участием иона серебра и хроматографию ионов других металлов.

### 1. Хроматография с участием иона серебра

Прочность комплексов иона  $\text{Ag}^+$  с ненасыщенными соединениями изменяется в зависимости от числа двойных связей в молекуле, их типа, геометрии положения. Это явление, используемое в хроматографии сравнительно недавно, явилось важным вкладом в методы разделения, состоящие на вооружении химиков и биохимиков. Ниже применение хроматографии с участием иона серебра рассмотрено по типам разделяемых соединений.

а. *Олефины*. Первое хроматографическое применение комплексообразования серебра с олефинами относится к газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Бредфорд, Гарвей и Чолки<sup>45</sup> первыми сообщили о высокой селективности раствора  $\text{HC}$  в этиленгликоле при использовании его в качестве жидкой фазы для разделения бутенов. Поразительная эффективность этой комплексообразующей фазы для анализа олефинов с близкими температурами кипения была затем подтверждена многими исследователями<sup>46–53</sup>. Смит и Олсен<sup>53</sup> привели данные по удерживанию 83 насыщенных и ненасыщенных углеводородов и произвели оценку аналитических возможностей колонок с раствором  $\text{HC}$  в диэтиленгликоле в качестве жидкой фазы для разделения углеводородов в зависимости от степени ненасыщенности, типа, геометрии и положения двойной связи. Высокая селективность жидких фаз, содержащих нитрат серебра, обычно объясняется значительным влиянием сравнительно небольших изменений строения олефинов на константы устойчивости комплексов. Факторы, влияющие на изменение устойчивости комплексов иона серебра с олефином при изменении строения олефина, раньше изучались в основном классическими методами<sup>1, 40, 41, 43</sup>, а также методом ГХ<sup>31, 32</sup>. По данным Дьюара<sup>54</sup>, связь между лигандом (олефином) и ионом металла образуется путем донирования электронов от этиленовой связи на вакантную  $s$ -орбиталь иона серебра и обратного донирования  $i$ -электронов от металла на разрыхляющую орбиталь ненасыщенной молекулы. Прочность координационной связи зависит как от полярности, так и от стерических факторов, однако относительная важность этих составляющих не известна. Вследствие этого однозначная оценка каждого из этих факторов (электронного и стерического) по отдельности очень трудно осуществима и до сих пор этот вопрос окончательно не решен. Однако было найдено, что стерические факторы и напряженность структуры играют важную роль, и во многих случаях учета одних только стерических эффектов достаточно для объяснения взаимосвязи между константой устойчивости и строением комплекса. Были установлены следующие основные правила, определяющие зависимость удерживаемого объема и констант устойчивости комплексов  $\text{Ag}^+$  с олефинами от строения последних<sup>48, 51, 55</sup>:

1. Заместители при двойной связи уменьшают объем удерживания.

2. 1-Алкильные соединения имеют меньшие объемы удерживания, чем 3-алкильные и 4-алкильные изомеры.

3. Олефины с заместителями в положении 3 имеют большие объемы удерживания, чем их изомеры с заместителями в положении 4.

4. Циклобутены менее склонны к комплексообразованию, чем соответствующие пяти- и шестичленные циклоолефины.

5. Объемы удерживания производных циклопентена больше объемов удерживания соответствующих изомерных циклогексенов.

6. Система из двух кумулятивных двойных связей менее склонна к комплексообразованию, чем отдельная двойная связь.

7. В отличие от водных растворов, в растворах этиленгликоля устойчивость комплексов диенов с сопряженными связями не уменьшается.

8. В растворе этиленгликоля диены с несопряженными двойными связями образуют более прочные комплексы, чем в водных растворах, что, вероятно, связано с образованием соединений хелатного типа.

Одной из наиболее интересных особенностей хроматографии с участием иона серебра является вторичный изотопный эффект. Ясно выраженное влияние изотопа дейтерия на устойчивость комплексов иона серебра с олефинами подробно изучено методом ГХ<sup>41</sup>. Опыты с дейтерированными пропиленами показали, что изотопный эффект гораздо сильнее в том случае, если дейтерий непосредственно связан с ненасыщенным атомом углерода ( $\alpha$ -эффект), чем если он находится по отношению к двойной связи в  $\beta$ -положении ( $\beta$ -эффект). В обоих случаях дейтерирование ведет к повышению прочности комплекса. Изотопный эффект логарифмически аддитивен и в первом приближении не зависит от количества алкильных заместителей в олефине. Интерпретация вторичных дейтериевых изотопных эффектов связана с большими трудностями<sup>56</sup>. В эмпирическом подходе Хейлеви и сотр.<sup>56, 57</sup> авторы исходят из предположения, что индуктивное электронное отталкивание от связи C—D больше, чем от соответствующих связей C—H. Прогрессивное увеличение времени удерживания ненасыщенных углеводородов на колонках с раствором HC в этиленгликоле по мере замещения водорода дейтерием было использовано на практике в качестве основы для разделения и анализа ряда олефинов, различающихся по содержанию атомов дейтерия<sup>58–62</sup>. Эш и Вульф<sup>58, 59</sup> разделили дейтерированные этилены за гораздо более короткое время, чем это удается сделать обычными методами; они использовали высокоэффективную колонку с раствором HC в этиленгликоле в сочетании с методом рециркуляции<sup>63</sup>. На 250-футовой (75 м) насадочной колонке с раствором HC в этиленгликоле в качестве жидкой фазы Эткинсон и сотр.<sup>60</sup> анализировали дейтерированные олефины с точностью, близкой к точности масс-спектрометрии. Ли и Роу-ланд<sup>64</sup> разделили изотопные изомеры пропиленов, меченных тритием, *цис*-бутены и 1-бутены ( $\beta$ -эффект), однако не смогли разделить изомеры пропилена, замещенные тритием при двойной связи. Аналогичный изотопный эффект наблюдали Згутас и Куммероу<sup>65</sup> при разделении метиловых эфиров тритийзамещенных ненасыщенных жирных кислот методом жидкостной хроматографии на колонке с кремневой кислотой, пропитанной HC. Молекулы, содержащие тритий при активных ненасыщенных центрах, удерживались на такой колонке сильнее, чем молекулы, содержащие <sup>14</sup>C в карбоксильной группе. Результаты, полученные в работе<sup>60</sup>, недостаточно надежны для того, чтобы согласиться с утверждением ее авторов, что дейтерированный *цис*-изомер удерживается сильнее *транс*-изомера. Кейлеманс<sup>66</sup> указал, что колонки с раствором HC в этиленгликоле, будучи чрезвычайно селективными, обладают серь-

езным недостатком, который ограничивает их применение только низкокипящими соединениями. По данным Кейлеманса, температура разделения на таких колонках не должна превышать  $40^{\circ}$ , поскольку при более высоких температурах аддукты не образуются, и жидкая фаза становится нестабильной. Было исследовано несколько растворителей с целью улучшить стабильность и селективность колонок с НС. Беднес и Рассел<sup>67</sup> провели сравнительное изучение этиленгликоля, полиэтиленгликоля и глицерина в качестве растворителей для НС. Эти авторы сравнивали различие времен удерживания алканов и алкенов, в том числе *цис*- и *транс*-изомеров, и нашли, что полиэтиленгликоль занимает промежуточное положение между этиленгликолем и глицерином. По утверждению Беднеса и Рассела, максимальная рабочая температура жидкой фазы с НС составляет  $65^{\circ}$ ; выше этой температуры ион серебра быстро восстанавливается. В процессе исследования различных жидких фаз, применяемой в газовой хроматографии, Тенни<sup>68</sup> апробировал также колонку с раствором НС в триэтиленгликоле и описал ее возможности для разделения некоторых типов олефинов. Херлинг и сотр.<sup>48</sup> исследовали влияние растворителей, отличных от этиленгликоля, с целью улучшения разделения 3- и 4-этилциклогексенов и нашли, что бензилцианид и триэтиленгликоль уменьшают селективность жидкой фазы. Шабтау<sup>69</sup> удалось добиться лучшего разделения метилциклопентенов и метилциклопентана при использовании триэтиленгликоля в качестве растворителя для НС вместо этилен- и диэтиленгликолей. Эта аномалия, возможно, объясняется методом приготовления колонки, так как, насколько нам известно, никто до сих пор не изучал воспроизводимость колонок с растворами НС в различных растворителях в качестве жидкой фазы. Ван де Краатс<sup>70</sup> и позднее Лачсингер<sup>71</sup> и Эрмтейдж<sup>72</sup> использовали в качестве растворителя для НС бензилцианид. Из данных по удерживанию, полученных Эрмтейджем, следует, что селективность этой жидкой фазы по отношению к углеводородам разных типов сравнительно невелика. Этот факт можно объяснить ограниченной растворимостью НС в бензилцианиде и сильным межмолекулярным взаимодействием разделяемых компонентов с растворителем благодаря дисперсионным силам. С другой стороны, вследствие высокой упругости пара бензилцианида его предельная рабочая температура весьма невысока. Применение растворов НС в высококипящих жидкостях, предложенных Златкисом и сотр.<sup>73</sup>, позволяет снизить улетучивание жидкой фазы при температурах до  $65^{\circ}$ , однако селективность при этом оказывается невысокой и еще уменьшается при более высоких температурах<sup>48, 66, 67</sup>. Позже Златкис<sup>74</sup> объединил высокую селективность комплексообразующей жидкой фазы с высокой эффективностью, быстротой разделения и высокой разрешающей способностью капиллярных колонок и нашел, что капиллярные колонки, покрытые раствором НС в бисцианэтиловом эфире этиленгликоля, пригодны для разделения смесей углеводородов с одинаковым числом атомов углерода. Коуп и сотр.<sup>75-77</sup> и Сойерс<sup>78</sup> применили раствор НС в ди- или тетраэтиленгликоле в качестве жидкой фазы для разделения алкенов, метилциклоалкенов и ментенов. В работах<sup>47, 49</sup> ненасыщенные углеводороды того же типа разделялись на колонках с раствором НС в этиленгликоле. Лучшее разделение смесей октенов, гексадиенов и гексенов (за исключением 1-гексена) получено Бенделем и сотр.<sup>79</sup> на колонке с раствором  $\text{AgBF}_4$  в  $\beta$ ,  $\beta'$ -оксидипропионитриле, однако эту колонку нельзя сравнить с колонками с раствором НС в этиленгликоле, так как соли серебра различны. Очень интересен тот факт, что последовательность элюирования компонентов из колонки с  $\text{AgBF}_4$  отличается от таковой для колонок с растворами НС в этиленгликоле<sup>53</sup>. В работе<sup>80</sup> Филипс касается вопроса о поведении

различных солей серебра в газо-адсорбционных хроматографических системах. Если при применении адсорбентов, модифицированных нитратом или сульфатом серебра, олефины и ароматические соединения удерживаются очень сильно, то свойства хлорида и иодида серебра как модификаторов очень близки к свойствам галогенидов щелочных металлов. Можно предположить, что способность иона серебра к комплексообразованию с двойными связями значительно ослабляется в результате комплексообразования с ионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$ . Пауэлл и Уайтинг<sup>81</sup> описали разделение камфена и трициклена при 80° на колонке с раствором НС в диэтиленгликоле в качестве жидкой фазы. Используя колонки с растворами НС в различных органических растворителях, Коуп и сотр.<sup>82</sup> анализировали смеси *цис*- и *транс*-изомеров циклоалкенов  $\text{C}_9$ — $\text{C}_{12}$  при температурах от 88 до 100°. Если сообщение<sup>67</sup> о дезактивации растворов НС при температурах выше 65° справедливо, то представляется сомнительным, чтобы ион  $\text{Ag}^+$  мог играть существенную роль в этих разделениях. Виллейлобос<sup>83</sup> предложил использовать для приготовления долгоживущих колонок с ионом серебра колонки с раствором НС в триэтиленгликоле, поскольку при температуре 50° давление пара триэтиленгликоля составляет всего 0,01 мм рт. ст. На основе экспериментальных результатов, полученных при использовании колонок с такой жидкой фазой, этот автор высказал предположение, что постепенное ухудшение характеристик колонок с раствором НС в бензилцианиде объясняется не улетучиванием жидкой фазы, а постепенной дезактивацией иона  $\text{Ag}^+$ . В ряде работ<sup>84—91</sup>, посвященных разделению углеводородов  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ , авторы используют колонки с растворами НС в различных растворителях, разнообразные комбинации их с другими колонками, а также механические смеси насадок. Бернард и Хаджес<sup>84</sup> разделили смесь этана, этилена, пропана и пропилена на газо-хроматографической колонке, наполненной механической смесью насадок, содержащих триизобутилен на целите и этиленгликоль, насыщенный НС, на целите; попытка разделить ту же смесь газов на двух отдельных колонках с теми же насадками, соединенных последовательно, оказалась неудачной. По мнению Примавеси<sup>92</sup>, неудача объясняется потерей триизобутилена в процессе приготовления колонки. Никому из перечисленных авторов не удалось существенно улучшить стабильность и селективность колонок с раствором НС в этиленгликоле. В этой связи интересно отметить, что недавно Уосик и Цанг<sup>93</sup> описали применение газо-хроматографических колонок с водными растворами НС в качестве жидкой фазы. Сильные ионизирующие свойства воды (повышающие активность иона серебра) делают эти колонки более эффективными, чем обычные колонки, где в качестве растворителя для НС используется этиленгликоль. Эти колонки позволяют решить ряд интересных аналитических задач, особенно в области разделения изотопов. Уосик и Цанг<sup>94</sup> продемонстрировали также возможность разделения различных групп углеводородов, в том числе олефинов, алканов и ароматических углеводородов, на колонках с водными растворами солей серебра и ртути (II) в качестве жидких фаз. Ион ртути (II) образует с олефинами очень прочные комплексы и в сущности действует как поглотитель, препятствующий элюированию любых олефинов, но в то же время он вовсе не образует комплексов ни с алканами, ни с ароматическими соединениями. Ион серебра с ароматическими соединениями образует непрочные комплексы. В результате ароматические соединения элюируются значительно позже алканов, а олефины полностью удерживаются. Несмотря на интенсивные исследования, проблема повышения рабочих температур колонок с НС еще не решена, и пока они пригодны только для разделения низкокипящих соединений.



Именно поэтому для разделения высококипящих соединений с применением иона серебра широкое распространение получила тонкослойная хроматография (ТСХ). Петрович<sup>95</sup> использовал тонкие слои силикагеля, пропитанного НС, для разделения изомерных 1, 5, 9-циклододекатриенов. Недавно Янаком и сотр. описан многообещающий метод отделения высококипящих олефинов от углеводородов иного строения<sup>96</sup>. В этом методе в качестве неполярной неподвижной фазы использован пористый сополимер дивинилбензола со стиролом (порапак Q) а в качестве подвижной жидкой фазы — раствор НС в смеси пропанола с водой. Такой вариант хроматографии с обращенной фазой открывает новые возможности благодаря усиленному действию дисперсионных сил в неподвижной фазе и комплексообразованию в подвижной фазе. Действительно, этим методом удалось добиться высокой селективности при отделении при комнатной температуре олефинов C<sub>14</sub> от парафинов и ароматики. Достигнутый селективный сдвиг оказался равен семи атомам углерода. Популярность ТСХ с применением иона серебра будет рассмотрена ниже в связи с анализом липидов, стероидов и других высококипящих соединений.

Ввиду наличия ряда очевидных недостатков применение иона серебра в газо-адсорбционных системах не может быть столь популярно<sup>80</sup>, как в ГЖХ. Селективное удерживание олефинов при газо-адсорбционной хроматографии на колонке с цеолитом, модифицированным ионом серебра, описано в ранней работе Янака<sup>97</sup>. На колонке с окисью алюминия, модифицированной НС, при 75° было осуществлено успешное препаративное разделение *цис*- и *транс*-изомеров гептена-3 с применением метода вытеснения<sup>98</sup>. Скотт и Филиппс<sup>99</sup> определяли следы олефинов в парафиновых углеводородах, используя колонки с модифицированной НС окисью алюминия и применяя пары октена-1 в качестве вытеснителя. ГХ анализ сложных смесей углеводородов удалось упростить путем использования коротких колонок с окисью алюминия, модифицированной НС или хлоридом меди (I), в качестве субтракторов<sup>80\*</sup>. При анализе углеводородных газов проведено сравнение субтрактивной способности солей серебра и ртути по отношению к олефинам, ацетиленам и ароматическим углеводородам<sup>100</sup>. Работая при сравнительно высоких температурах (порядка 140—220°), Даффельд и Роджерс<sup>101</sup> использовали колонки с хромосорбями W и P, пропитанными НС, и нашли, что теплоты адсорбции 4-метил-1-пентена в этом случае значительно больше, чем при использовании раствора нитрата серебра в полиэтиленгликоле. Однако сомнительно, чтобы при столь высоких температурах перенос заряда иона серебра мог играть заметную роль в селективности этих колонок.

б. *Эфиры жирных кислот*. Хроматография с использованием иона серебра оказалась пригодной также для разделения метилвых эфиров жирных кислот по степени ненасыщенности, типу геометрии и положению двойной связи.

Разделение довольно больших количеств смесей метиловых эфиров жирных кислот по степени ненасыщенности проводились методом жидкостной хроматографии на колонках с кремневой кислотой, пропитанной НС<sup>102—105</sup>, а также на колонках с флоросилом<sup>106, 107</sup> и ионообменной смолой<sup>108, 109</sup>. Найдено, что для аналитических целей и для препаративного разделения небольших количеств вещества пригоден метод тонкослойной хроматографии на кремневой кислоте, пропитанной НС<sup>110—113</sup> или его аммиачным раствором<sup>114</sup>. Согласно сообщению<sup>114</sup>, на пластин-

\* То есть для избирательного поглощения их смеси соединений определенных типов (Прим. перев.).

ках, приготовленных с применением аммиачного раствора НС, достигается лучшее разделение метиловых эфиров жирных кислот. Эти пластинки гораздо дольше сохраняют разделяющую способность и меньше корродируют при опрыскивании обычными проявителями. Активными центрами, участвующими в комплексообразовании, предположительно являются ионы диаминосеребра  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

Наиболее ценным качеством хроматографии с участием иона серебра является возможность разделения соединений с несопряженными двойными связями в зависимости от их геометрии. При применении модифицированных серебром адсорбентов удастся легко разделить *цис*- и *транс*-изомеры эфиров с одной двойной связью методом жидкостной хроматографии на колонках<sup>102, 103</sup> или с помощью адсорбционной<sup>111, 115</sup> или распределительной<sup>116, 117</sup> ТСХ. Методом ТСХ легко разделяются также геометрические изомеры эфиров<sup>118, 119</sup> с множественными двойными связями.

Фракционирование смесей эфиров в зависимости от геометрии и степени ненасыщенности особенно полезно при расшифровке структур жирных кислот с множественными двойными связями. Полиненасыщенные эфиры частично восстанавливают гидразином, который не вызывает геометрических или позиционных изменений оставшихся двойных связей, и затем разделяют методом ТСХ с участием иона серебра. В сочетании с другими методами этот способ исследования стал обычным методом, широко применяющимся при расшифровке строения полиненасыщенных жирных кислот, входящих в состав различных растительных масел<sup>120-123</sup>.

Помимо возможности разделения соединений по степени ненасыщенности и по геометрии двойных связей, важным преимуществом хроматографии с участием иона серебра является возможность разделения позиционных изомеров эфиров ненасыщенных жирных кислот. Де Врис и Джурренс<sup>118</sup> показали, что для диеновых эфиров прочность образующихся комплексов серебра увеличивается с увеличением расстояния между двойными связями; это позволяет легко разделить методом ТСХ 9,11-, 9,12- и 9,15-октадекадиеноаты. Благодаря этому методом ТСХ с применением иона серебра удалось обнаружить ряд позиционных изомеров линолевой кислоты в жирных маслах<sup>124</sup>. Де Врис и Джурренс использовали тот же метод для разделения изомеров 6-, 9- и 12-октадеканоатов<sup>118</sup>.

Моррис<sup>111</sup> и Моррис и Ворри<sup>125</sup> разделили методом ТСХ с ионом серебра большое число эпокси-, галогенокси-, гидроксид- и дигидроксидэфиров по степени ненасыщенности, типу и положению двойной связи. При применении двойной пропитки НС и борной кислотой<sup>111</sup> дигидроксидэфиры удалось разделить не только по степени ненасыщенности, но и в зависимости от трейто- или эритро-конфигурации гликолевой группы.

Хроматография с участием иона серебра, как и другие варианты хроматографии, наиболее эффективна в сочетании с другими методами хроматографического разделения. То обстоятельство, что этот метод позволяет осуществлять разделение соединений главным образом по степени и типу ненасыщенности и почти независимо от длины углеродной цепи, делает его особенно пригодным для сочетания с другими методами разделения (например, с ГЖХ и с жидкостной хроматографией). Для полного разделения смеси эфиров как по длине цепи и по степени ненасыщенности, Бергельсон и сотр.<sup>116</sup> применили двухмерную ТСХ (ТСХ с обращенной фазой в первом направлении и ТСХ с участием иона серебра во втором направлении). Еще один изящный метод сочетания хроматографии различных типов описан в работе<sup>113</sup>. Первый из них — ГЖХ; компоненты, элюирующиеся из колонки, помещаются на

край движущейся пластинки для тонкослойной хроматографии, пропитанной НС, скорость перемещения которой изменяется по логарифмическому закону. Затем осуществляется второе разделение методом ТСХ. В аналогичной последовательности препаративная ГЖХ и жидкостная хроматография на колонке с ионообменной смолой, модифицированной ионом серебра, были использованы Емкеном и сотр.<sup>126</sup> для разделения геометрических изомеров метиловых эфиров кислот с сопряженными двойными связями — октадекадиеновых и октадекатриеновых. Обратный порядок, т. е. вначале фракционирование методом препаративной тонкослойной хроматографии с применением иона серебра, а затем разделение по классам ненасыщенности методом ГЖХ, использовался многими исследователями<sup>105, 127, 128</sup> для анализа сложных смесей. Применение комбинации жидкостной хроматографии на колонке с кремневой кислотой, содержащей ион серебра, и последующей ГЖХ помогло расшифровать строение пуриновой и пунициновой кислот<sup>129</sup>.

в. *Нейтральные и полярные липиды, стероиды и другие терпеновые соединения.* По-видимому, первыми распределительную хроматографию с применением иона серебра использовали Гозринг, Клоссон и Олсон<sup>130</sup>; этот метод по своим возможностям близок к более популярной адсорбционной системе с добавкой НС, применяемой в жидкостной хроматографии. Эти авторы использовали колонку с силикагелем, пропитанным раствором НС, для разделения *цис*- и *транс*-циклодеценолов. Примерно в то же время Викберг<sup>131</sup> разработал метод хроматографии с обращенной фазой, также основанный на образовании комплексов серебра; этот метод был использован для разделения разнообразных природных терпенов<sup>132–135</sup>. В упомянутых методах вместо нитрата серебра применяется фтороборат, подвижной фазой служит водно-метанольная смесь, а в качестве неподвижной фазы используются порошок поливинилхлорида или бумага из стекловолокна, пропитанные гексадеканом. Верещагин<sup>136</sup> и Паулус<sup>117</sup> описали применение распределительных методов с обращенной фазой для разделения липидов методами бумажной хроматографии и ТСХ; для разделения применялась неполярная неподвижная фаза, а подвижной фазой служил раствор НС. Эти методы позволяют проводить разделение соединений как по длине углеродной цепи, так и по степени ненасыщенности, и дают возможность разделить группы трудно разделяемых соединений, которые часто встречаются в обычной хроматографии с обращенной фазой. Если разделение проводится с применением подвижной фазы, содержащей ион серебра, то пропитка НС слоя, содержащего силиконовое масло, не обязательна<sup>117</sup>. Применение адсорбционной хроматографии с участием иона серебра для разделения липидов одновременно описано Моррисом<sup>99</sup> (ТСХ) и Де Врисом<sup>102</sup> (жидкостная колоночная хроматография). В то же время Баррет, Дэллас и Пэдди<sup>137</sup> описали разделения смесей глицеридов методом хроматографии в тонких слоях, пропитанных НС. В этих трех первых сообщениях<sup>102, 111, 137</sup> продемонстрированы большие возможности, открывающиеся при использовании хроматографии с участием иона серебра во всех основных методах разделения липидов. Разделение самого большого до сих пор числа стероидов (преимущественно в виде ацетатов) описано Пеербумом и сотр.<sup>138, 139</sup> и Клейном и сотр.<sup>140</sup>. В этих превосходных работах убедительно показано сильное влияние молекулярного окружения центров ненасыщенности на их способность к участию в комплексобразовании. Что касается работ, посвященных анализу смесей и исследованию строения стероидов, то в некоторых из них также продемонстрированы большие возможности ТСХ с применением иона серебра, особенно в сочетании с распределительной<sup>138, 139</sup> или адсорбционной<sup>140</sup> хроматографией с обра-

щенной фазой. Прекрасный обзор по применению хроматографии с участием иона серебра для разделения липидных веществ опубликован Моррисом<sup>141</sup>. Основная часть этого обзора посвящена применению различных методов разделения, в том числе с участием иона серебра, для разделения липидов различных типов. Рассмотрено также разделение эфиров жирных кислот, стероидов и прочих липофильных веществ.

г. *Разделение других соединений.* Способность иона серебра образовывать комплексы с нитрилами, аминами, пиридином и другими азотсодержащими гетероциклическими соединениями позволила использовать описанный метод для разделения различных органических соединений. Методом ТСХ на окиси алюминия<sup>142, 143</sup> кизельгуре<sup>144</sup> и силикагеле<sup>145</sup>, пропитанных НС, удалось осуществить ряд замечательных разделений альдегидов и кетонов в виде их динитрофенилгидразоновых производных. Бэдингс и Уосинк<sup>144</sup> сделали вывод, что, помимо комплексообразования с  $C=C$ -связями, ионы серебра образуют комплексы также с  $C=N$ -связью динитрофенилгидразонов. Известно, что пиридин и другие азотсодержащие гетероциклические соединения способны к комплексообразованию с ионами серебра и дают с нитратом и перхлоратом серебра кристаллические комплексы<sup>146, 147</sup>. Недавно было показано, что окись серебра образует комплексы с пиридином и его гомологами<sup>148</sup>. Табак и сотр. использовали ТСХ с окисью серебра для разделения гомологов пиридина<sup>147</sup>, а также аминов, ненасыщенных карбоновых кислот и ароматических карбоновых кислот<sup>149</sup>.

## 2. Взаимодействие с переносом заряда при участии других металлов: применение в хроматографии органических соединений

По сравнению с серебром селективность других металлов, связанная с комплексообразованием с органическими молекулами, выражена значительно слабее<sup>145</sup>, и поэтому их применение в хроматографии ограничено. Несмотря на замечательную селективность колонок с НС, их серьезным недостатком является быстрый выход из строя при повышенных температурах<sup>67</sup>; это препятствует их применению для разделения высококипящих соединений. Для устранения этого недостатка Бэнтонп и сотр.<sup>150</sup> заменили НС нитратом таллия. При использовании в качестве жидких фаз для ГХ растворов нитрата таллия в диэтиленгликоле или полиэтиленгликоле полученные колонки по селективности не уступают колонкам с НС. Однако *цис*- и *транс*-2-бутены на колонке с нитратом таллия разделяются хуже, чем на колонке с раствором НС в этиленгликоле. Недавно нитрат таллия был использован вместо НС в анализе монотерпеновых углеводов методом ТСХ<sup>151</sup>. Оказалось, что пластинки со слоем кремневой кислоты, пропитанной нитратом таллия, более стабильны и пригодны к использованию в течение более продолжительного времени, чем такие же пластинки с пропиткой из НС; значения  $R_f$  на пластинках с нитратом таллия воспроизводятся лучше.

Хорошо известно, что соли ртути образуют комплексы с органическими сульфидами, в особенности с циклическими сульфидами. Опп<sup>152</sup> использовал образование таких комплексов с ацетатом ртути (II) для разделения методом жидкостной хроматографии сложной смеси алкилсульфидов  $C_{12}-C_{18}$ . Разделение проводили на жидких фазах, содержащих ацетат ртути в водном растворе уксусной кислоты. Позже Опп<sup>153</sup> предложил разделять сульфиды  $C_2-C_6$ , используя в качестве неподвижной фазы сравнительно разбавленный раствор хлористого цинка. Из констант распределения нециклических и циклических сульфидов видно, что хлорид цинка образует комплексы преимущественно с циклическими сульфидами с небольшим молекулярным весом. Эти константы для молекул

с одинаковым числом атомов углерода варьируются в пределах одного порядка. Для улучшения разделения кремневую кислоту и окись алюминия модифицировали добавками солей различных металлов в качестве комплексообразователей. Гидрат окиси железа и окись хрома применяли для разделения методом ТСХ сложных гидрокси- и аминопроизводных<sup>154, 155</sup> и других полярных веществ<sup>156</sup>. Кремневая кислота, модифицированная окисью кобальта, была использована для селективного разделения серусодержащих соединений методом жидкостной хроматографии на колонке<sup>157</sup>. В работе<sup>155</sup> соли кобальта и меди рекомендуются в качестве эффективных присадок для модификации адсорбентов. Авторы работы<sup>158</sup> предлагают использовать соли ртути наряду с НС для пропитки пластинок для ТСХ с целью улучшения разделения. Кремневая кислота, пропитанная хлоридом железа (III), оказалась пригодной для разделения производных оксихинолина методом ТСХ<sup>159</sup>.

Комплексы металлов с органическими лигандами обнаруживают интересные свойства при использовании их в качестве жидких фаз или адсорбентов в ГХ. В обзоре Айли<sup>160</sup> рассмотрено применение малорастворимых в воде и обладающих высокой термостойкостью комплексов в качестве жидких фаз или адсорбентов для разделения изомерных углеводородов и других соединений методом ГХ. Пфлаум и Кук<sup>161</sup> показали, что объемы удерживания различных органических лигандов зависят от окружения иона переходного металла; эти авторы использовали колонки с несколькими комплексами никеля, нанесенными на «газ-хром Р». Благодаря слабому взаимодействию лигандов с незанятыми координационными местами комплексы N-додецилсалицилальдиминов никеля, палладия, платины и меди и *n*-октилглиоксиматы никеля, палладия и платины при использовании их в качестве жидких фаз способны селективно удерживать молекулы, которые могут выступать в роли лигандов; в особенности это относится к аминам, кетонам, спиртам и молекулам с двойными связями<sup>162</sup>. В поведении разных металлов наблюдаются специфические различия. Можно было ожидать сильного взаимодействия никеля с аминами, поскольку известно, что многие диамагнитные комплексы никеля, имеющие конфигурацию плоского квадрата, реагируют с двумя молекулами амина с образованием октаэдрических парамагнитных комплексов<sup>163</sup>. Для комплексов меди такая перестройка электронной конфигурации невозможна. Наблюдалось также аналогичное специфическое взаимодействие лигандов с другими солями никеля<sup>164–167</sup>. Селективное удерживание специфических органических доноров на капратах и стеаратах двухвалентных металлов описано соответственно Байером<sup>164</sup> и Филиппом<sup>167</sup>. Прекрасное исследование хроматографических свойств стеаратов металлов проведено также Барбером и сотр.<sup>164</sup> При применении в качестве жидких фаз стеаратов двухвалентного марганца, кобальта, никеля, меди и цинка в качестве жидких фаз<sup>164</sup> оказалось, что на кривой зависимости объемов удерживания органических доноров от атомного номера металла максимум соответствует никелю; при переходе к меди удерживание спиртов и кетонов резко уменьшается. Аналогичным образом изменяются величины устойчивости комплексов различных металлов при замещении пятого и шестого координационных мест при ионе металла. Эти данные получены при изучении поведения ионов металлов в водных растворах и интерпретированы с точки зрения теории поля лигандов<sup>168</sup>. Очень сильное взаимодействие наблюдалось при пропускании аминов через колонки с солями металлов. При пропускании вторичных и третичных аминов через колонки со стеаратами марганца, кобальта и цинка удерживание было пропорционально основным константам диссоциации аминов.

Специфический характер взаимодействия органических доноров со стеаратами металлов наводит на мысль о возможности использования последних в качестве жидких фаз при трудных разделениях. Удерживание органических соединений на колонках, содержащих в качестве жидких фаз комплексы меди, никеля, алюминия, бериллия и цинка с *n*-ионил- $\beta$ -дикетонами <sup>166</sup> показывает, что спирты являются лигандами, способными к образованию комплексов с  $\beta$ -дикетонатами металлов. Способность к комплексообразованию увеличивается от третичных спиртов к первичным; она хорошо выражена для цинка и бериллия и еще сильнее — для никеля. Недавно Кестеллс и Кэттогио <sup>169</sup> исследовали методом ГХ взаимодействие между алифатическими аминами и ионами металлов, используя в качестве жидких фаз растворы стеаратов различных металлов в квадроле [N,N,N,N-тетраakis-(2-гидроксипропил)этилендиамине]. Эти авторы нашли, что в данном случае по силе взаимодействия металлы располагаются в ряд, резко отличающийся от найденных ранее. Наиболее сильное взаимодействие наблюдается с кадмием и цинком — металлами, имеющими заполненные атомные подуровни; несколько слабее взаимодействие с никелем — элементом с незаполненными подуровнями. Все это нельзя объяснить удовлетворительно с точки зрения взаимодействия амина с катионами. Возможно, присутствие квадрол в жидкой фазе усложняет систему. В порфириновой структуре фталоцианинов металлов остаются координационные места, способные к присоединению дополнительных лигандов. Пексок и Вери <sup>170</sup> использовали в качестве жидких фаз суспензии фталоцианинов металлов и нашли, что комплексы металлов с менее заполненными *d*-орбиталями наиболее склонны к присоединению лигандов-доноров. На колонке, содержащей в качестве жидкой фазы суспензию фталоцианина железа в силиконовом масле, хорошо разделялись смеси гексанциклогексен — пентанон и пентан — вода — метанол. Авторы работы <sup>171</sup> провели сравнительное изучение комплексообразующей способности 39 алифатических и циклических моноолефинов с Rh(CO)<sub>2</sub>-3-трифтор-ацетилкамфоратом в сквалане при 50° и с HCl в этиленгликоле при 40°. Величина константы  $K_{Rh}$  обычно была значительно выше, однако следует принять во внимание, что измерения проводились при более высокой температуре. Было найдено также, что константа устойчивости комплекса с C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> больше, чем с C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Оказалось, что при переходе от нитрата серебра к родиевому комплексу порядок выхода из колонки пары изобутен-транс-2-бутен — 1-пентен-цис-2-пентен меняется на обратный. Шуриг и Гил-Ов <sup>172</sup> предполагают, что взаимодействие олефинов с комплексом родия (I) происходит через образование пятикоординационного промежуточного комплекса; они нашли также, что заметную селективность по отношению к олефинам проявляют дикарбонил — Rh<sup>I</sup>- $\beta$ -дикетонаты. Картони и сотр. <sup>162</sup> ранее отмечали заметную селективность по отношению к олефинам комплекса Pd<sub>2</sub>[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> при использовании его в качестве жидкой фазы. Недавно жидкая фаза, состоящая из 10—25%-го раствора дихлорида палладия в *N*-метил — ацетамиде, была изучена Крейтером <sup>173</sup> с целью селективного газо-хроматографического разделения олефинов. В комплексах этого типа на одну молекулу олефина приходится два иона металла, поэтому в стерическом (и, следовательно, в хроматографическом) отношении эта фаза отличается от раствора HCl в *N*-метил-ацетамиде. На этой фазе удалось разделить изомерные гексены при температурах порядка 20—40°.

Высокая потенциальная селективность солей металлов в сочетании с высокой термостойкостью делает газо-адсорбционную хроматографию особенно пригодной для разделения изомерных соединений с большим

молекулярным весом. Селективность колонок, содержащих активированную окись алюминия, кремневую кислоту или их смеси, модифицированные солями металлов, рассмотрена Филиппом<sup>80</sup> и Скоттом и Филиппом<sup>98</sup>. На основании данных спектроскопии Роджерс<sup>174</sup> предположил, что увеличение времени удерживания бензола на модифицированных адсорбентах по сравнению с немодифицированными объясняется либо переносом заряда, либо электростатическими эффектами. Из спектроскопических данных, полученных при комнатной температуре, следует, что взаимодействие с переносом заряда едва ли может играть существенную роль в удерживании бензола при столь высокой температуре (100°) на колонке с окисью алюминия, модифицированной галогенидами щелочных металлов. Во всяком случае, влияние иона металла (взаимодействие с переносом заряда) на селективность модифицированных солями металлов высокоспецифичных адсорбентов типа окиси алюминия или кремневой кислоты не может быть определяющим.

Для приготовления селективных газо-хроматографических адсорбентов из кристаллов солей металлов тщательно удаляли все летучие компоненты. Изучение хроматографического поведения органических соединений на таких адсорбентах, приготовленных из солей ряда выбранных тяжелых металлов<sup>175-177</sup>, показало, что имеет место селективное удерживание многих специфических доноров. Полученная селективность может быть отнесена главным образом за счет взаимодействия с переносом заряда с  $\pi$ -электронами или несвязанными электронами адсорбата. Для колонок с  $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Py})\text{SO}_4$  и  $\text{Cu}(\text{Py})_4\text{SO}_4$  число групп, координированных вокруг иона  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , оказывает решающее влияние на характеристики адсорбента<sup>175</sup>. На колонках с  $\text{Cu}(\text{Ph})_2(\text{NO}_3)_2$  (см.<sup>176</sup>) и  $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{NO}_3)_2$  (см.<sup>175, 177</sup>) хорошо разделялись многочисленные алифатические и ароматические углеводороды, спирты, простые и сложные эфиры и кетоны, причем образование «хвостов» почти не наблюдалось. На последней из перечисленных колонок неожиданно хорошо разделялись также изомерные кетоны (2- и 3-пентанон и 2, 3- и 4-гептанон), *n*-пентанол и 2-гексанол и этилбутират и *n*-бутилацетат. При применении в качестве насадки чистых аминных комплексов меди колонки часто закупоривались ввиду того, что насадка представляла собой очень мелкий порошок<sup>175-177</sup>; это затруднение удалось устранить, смешивая порошок исследуемого комплекса с обычным твердым носителем<sup>178</sup>.

\* \* \*

Из вышеизложенного ясно, что взаимодействие с переносом заряда между органическими лигандами и металлами может быть использовано в хроматографии для достижения высокой селективности. Рассматривая хроматографию с участием иона серебра, Кейлеманс<sup>66</sup> утверждает, что при температуре выше 40° аддуктов не образуется. По-видимому, это справедливое утверждение. Взаимодействие с переносом заряда значительно ослабляется при повышенных температурах, а образующиеся донорно-акцепторные комплексы во многих случаях настолько непрочны, что при обычных температурах их нельзя выделить в чистом виде и они существуют только в растворе в равновесии с составляющими компонентами. Вот почему такую популярность для хроматографического разделения высококипящих соединений с участием иона серебра приобрела ТСХ. Вследствие ряда недостатков классическая жидкостная хроматография получила значительно меньшее распространение. Однако современная жидкостная хроматография высокого давления сумела освободиться от недостатков классического метода как в отношении скорости разделения, так и в смысле эффективности, и по обоим этим параметрам приближает-

ся к ГЖХ. Поэтому в будущем жидкостная хроматография является весьма многообещающим методом для использования разделения с участием иона серебра.

По Снайдеру <sup>179</sup>, коэффициент распределения в системах «жидкость — твердое тело», где в качестве твердого тела выступают полярные адсорбенты типа кремневой кислоты или окиси алюминия, выражается уравнением:

$$\lg K^0 = \lg V_a + \alpha(S^0 - A_s \epsilon^0) + \Delta eas$$

где первый член выражает вклад площади поверхности адсорбента, а  $V_a$  — так называемый поверхностный объем адсорбента (объем адсорбированного монослоя растворителя на один грамм адсорбента). Второй член выражает основной вклад взаимодействия системы адсорбент — растворенное вещество — растворитель,  $S^0$  — свободная энергия адсорбции молекулы растворенного вещества на поверхности адсорбента со стандартной активностью, то есть  $\alpha=1$ , а  $A_s$  — эффективная площадь, которую молекула растворенного вещества занимает на поверхности адсорбента. Величины  $S^0$  и  $A_s$  относятся к молекуле растворенного вещества, а поверхностная активность  $\alpha$  — к адсорбенту. Коэффициент  $\epsilon^0$  обозначает свободную энергию адсорбции молекул растворителя, отнесенную к единице площади поверхности адсорбента со стандартной активностью, т. е. при  $\alpha=1$ . Третий член уравнения включает в себя все вторичные вклады взаимодействия системы адсорбент — растворенное вещество — растворитель.

$S^0$  более подробно можно выразить уравнением:

$$S^0 = \sum_i Q_i^0 - f(Q_k^0) \sum_{i \neq k} Q_i^0 + \sum_i \sum_j q_{ij}^0$$

где  $Q_i$  — энергия адсорбции группы  $i$  на поверхности адсорбента со стандартной активностью ( $\alpha=1$ );  $f(Q_k^0) \sum_{i \neq k} Q_i^0$  — истинное уменьшение энергий адсорбции всех групп  $i$  (кроме  $k$ ) за счет делокализации,  $\sum_i \sum_j q_{ij}^0$  — истинное изменение энергий адсорбции всех групп  $i$  вследствие присутствия групп  $j$ .

В этом уравнении первый член связан с основным взаимодействием, которое определяется природой молекулы растворенного вещества; два последующих члена выражают индуцированное взаимодействие во время перехода растворенного вещества из растворителя на поверхность адсорбента.

Как полагают, порapak  $Q$  (порapak неполярного типа фирмы Уотер Ассошейтед, США) ведет себя как неполярная неподвижная фаза. Вещества удерживаются на нем преимущественно за счет дисперсионных сил, и разделение происходит в соответствии с температурами кипения или по числу атомов углерода в молекуле. При использовании порапак  $Q$  в качестве адсорбента можно пренебречь в первом приближении функциями  $(Q_k^0) \sum_{i \neq k} Q_i^0$  и  $\sum_i \sum_j q_{ij}^0$ , выражающими вклад недисперсионных сил, и выражение для коэффициента распределения упростится:

$$\lg K^0 = \lg V_a + \alpha \left( \sum_i Q_i^0 - A_s \epsilon^0 \right) + \Delta eas$$

В хроматографической системе с порапак  $Q$  в качестве насадки колонки и раствором соли металла в качестве подвижной фазы, которая может образовывать с молекулами разделяемых компонентов комплексы с переносом заряда, член  $\Delta eas$  будет отрицательным. Таким образом, в зависимости от величины  $\Delta eas$ , которая определяет константу устойчиво-



сти, такая хроматографическая система с неполярными адсорбентами может осуществлять разделение по группам или по типам соединений.

Полимеры на углеводородной основе типа порапак Q или синахрома (Исследовательский институт лаков и смол, Пардубице, Чехословакия) дают уникальную возможность для реализации хроматографических систем с обращенной фазой, в которых взаимодействие сорбента с растворенными веществами определяется почти исключительно дисперсионными силами<sup>96</sup>. Одному из авторов этой статьи<sup>180</sup> удалось изготовить высокоэффективные жидкостные хроматографические колонки с применением узкой фракции порапак Q (3—15 мк). Таким образом, можно ожидать, что применение выпускаемых в настоящее время пористых органических полимеров с заданной пористостью и химической природой в качестве неподвижных фаз и растворов комплексообразователей в качестве подвижных фаз позволит создать новые перспективные системы в ТСХ и в высокоэффективной жидкостной хроматографии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. J. Andrews, R. M. Keefer, *Molecular Complexes in Organic Chemistry*, Holden-Day, London, 1964.
2. E. O. Fisher, M. Werner, *Metal  $\pi$ -Complexes*, vol. 1. Elsevier, Amsterdam, 1966.
3. F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, **69**, 799 (1969).
4. H. W. Quin, J. H. Tsai, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **12**, 217 (1969).
5. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).
6. W. F. Eberz, *The Chemistry of Petroleum Derivatives*, Chemical Catalog Co., N.-Y., **142**, 582.
7. J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1735.
8. J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2496.
9. J. G. Traynham, *J. Org. Chem.*, **26**, 4694 (1961).
10. J. H. van den Hende, W. C. Baird, мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1009 (1963).
11. P. E. Slade, мл., H. B. Jonassen, *Там же*, **79**, 1277 (1957).
12. H. J. Taufen, M. J. Murray, F. F. Cleveland, *Там же*, **63**, 3500 (1941).
13. H. C. Brown, W. J. Wallace, *Там же*, **75**, 6265 (1953).
14. H. C. Brown, W. J. Wallace, *Там же*, **75**, 6268 (1953).
15. T. L. Brown, M. Kubota, *Там же*, **83**, 4175 (1961).
16. D. Cassimatis, B. P. Susz, *Helv. chim. acta*, **43**, 852 (1960).
17. P. Chalandon, B. P. Susz, *Там же*, **41**, 697 (1958).
18. B. P. Susz, I. Cooke, *Там же*, **37**, 1273 (1954).
19. P. B. Susz, A. Lachavanne, *Там же*, **41**, 634 (1958).
20. M. Zackrisson, I. Lindqvist, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 69, (1961).
21. P. Gagnaux, D. Janjic, B. P. Susz, *Helv. chim. acta*, **41**, 1023 (1958).
22. B. P. Susz, P. Chalandon, **41**, 1332 (1958).
23. T. J. Lane, A. Yamaguchi, J. V. Quagliano, J. A. Ryan, S. Mizushima, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3824 (1960).
24. W. Lagenback, H. Schubert, H. Giesemann, *Ann. Chem.*, **585**, 68 (1954).
25. A. N. Terenin, A. N. Sidorov, *Spectrochim. Acta*, **1957**, 573.
26. J. A. Elvidge, A. B. P. Lever, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1257.
27. D. Cook, *Canad. J. Chem.*, **37**, 48 (1959).
28. G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2733, 1962.
29. B. P. Susz, D. Cassimatis, *Helv. chim. acta*, **44**, 395 (1961).
30. L. A. Du Plessis, A. H. Spong, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2077.
31. E. Gil-Av, J. Herling, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1208 (1962).
32. M. A. Muhs, F. T. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4697 (1962).
33. C. S. G. Phillips, P. L. Timms, *Anal. Chem.*, **35**, 505 (1963).
34. A. Klinkenberg, *Chem. Eng. Sci.*, **15**, 255 (1961).
35. L. A. Du Plessis, *J. Gas. Chromatogr.*, **1**, № 11, 6 (1963).
36. H. J. Purnell, *Gas Chromatography 1966*, Institute of Petroleum, London, 1967, стр. 3.
37. R. C. Fay, T. S. Piper, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 500 (1963).
38. R. E. Sievers, B. W. Ponder, M. L. Morris, R. W. Moshier, *Inorg. Chem.*, **2**, 693 (1963).
39. R. W. Moshier, R. E. Sievers, *Gas Chromatography of Metal Chelates*, Pergamon Press, N.-Y., 1965.

40. F. R. Hepner, K. N. Trueblood, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 333 (1952).
41. H. J. Lucas, R. S. Moore, D. Pressman, Там же, **65**, 227, (1943).
42. L. G. Sillen, A. E. Martell, *Stability Constants*, Metcalfe and Cooper Limited, London, 1964.
43. S. Winstein, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 836 (1938).
44. H. J. Cvetanović, F. J. Duncan, W. E. Falconer, R. S. Irwin, Там же, **87**, 1827, (1965).
45. B. W. Bradford, D. Harvey, D. E. Chalkey, *J. Inst. Petrol.*, **41**, 80 (1955).
46. E. Gil-Av, J. Herling, J. Shabtai, *Chem. a. Ind.*, **1957**, 1483.
47. E. Gil-Av, J. Herling, J. Shabtai, *J. Chromatogr.*, **1**, 508 (1958).
48. J. Herling, J. Shabtai, E. Gil-Av, Там же, **8**, 349, (1962).
49. J. Shabtai, J. Herling, E. Gil-Av, Там же, **2**, 406, (1959).
50. J. Shabtai, *Isr. J. Chem.*, **1**, 300 (1963).
51. J. Shabtai, J. Harting, E. Gil-Av, *J. Chromatogr.*, **11**, 32 (1963).
52. B. Smith, R. Ohlson, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1253 (1959).
53. B. Smith, R. Ohlson, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 351 (1962).
54. M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. France*, **18**, C71 (1951).
55. E. Gil-Av, J. Herling, *Proc. Journ. Hell. d'Etude des Méthodes de Separation Immédiate et de Chromatographie*, Athens, September, 1965, vol. I., Union des Chimistes Hellènes, Athens, 1966, стр. 167.
56. E. A. Halevi, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **1**, 109 (1963).
57. E. A. Halevi, M. Mussim, A. Ron, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 866.
58. H. J. Ache, A. P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 888 (1966).
59. H. J. Ache, A. P. Wolf, *Ztschr. anal. Chem.*, **230**, 19 (1967).
60. J. G. Atkinson, A. A. Russell, R. S. Stuart, *Canad. J. Chem.*, **45**, 1963 (1967).
61. R. J. Cvetanović, F. J. Duncan, W. E. Falconer, Там же, **41**, 2095 (1963).
62. J. Dubrin, C. Mackay, R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 959 (1964).
63. J. W. Root, E. K. C. Lee, F. S. Rowland, *Science*, **143**, 676 (1964).
64. E. K. C. Lee, F. S. Rowland, *Anal. Chem.*, **36**, 2181 (1964).
65. D. S. Sgoutas, F. A. Kummerow, *J. Chromatogr.*, **16**, 448 (1964).
66. A. I. M. Keulemans, *Gas Chromatography*, Reinhold, N. Y., 1957, стр. 205.
67. M. E. Bernas, D. S. Russel, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1272 (1958).
68. H. M. Tenny, *Anal. Chem.*, **30**, 2 (1958).
69. J. Shabtai, *J. Chromatogr.*, **18**, 302 (1965).
70. E. van de Craats, *Anal. chim. acta*, **14**, 136 (1956).
71. W. Luchsinger, *Gas Chromatographie 1958*, Akademie-Verlag, Berlin, 1959, стр. 118.
72. F. Armitage, *J. Chromatogr.*, **2**, 655 (1959).
73. A. Zlatkis, G. S. Chao, H. R. Kaufman, *Anal. Chem.*, **36**, 2354 (1964).
74. A. Zlatkis, *Chromatographia*, **2**, 298 (1969).
75. A. C. Cope, N. A. Level, H. H. Lee, W. R. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4720 (1957).
76. A. C. Cope, C. L. Bumgardner, F. F. Schweizer, Там же, **79**, 4729 (1956).
77. A. C. Cope, E. M. Acton, Там же, **80**, 355 (1958).
78. R. R. Sauers, Там же, **81**, 4873 (1959).
79. E. Bendel, B. Fell, W. Garitzen, G. Kruse, *J. Chromatogr.*, **31**, 531 (1967).
80. C. S. G. Phillips, *Progress in Gas Chromatography*, Interscience Publishers, N.-Y., 1967, стр. 121.
81. J. W. Powell, M. C. Whiting, *Tetrahedron*, **7**, 305 (1959).
82. A. C. Cope, P. T. Moore, W. R. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1744 (1960).
83. R. Villalobos, *Analysis Instrumentation*, Plenum Press, N.-Y., 1963, p. 13.
84. J. A. Barnard, H. W. D. Hughes, *Nature*, **183**, 250 (1959).
85. J. N. Butler, G. B. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 579 (1960).
86. J. P. Chesick, Там же, **82**, 3277 (1960).
87. H. M. Frey, *Nature*, **183**, 743 (1959).
88. R. A. Hively, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 237 (1960).
89. R. H. Luebbe, мл., J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 761 (1959).
90. B. S. Rabinovitch, K. W. Michel, Там же, **81**, 5065 (1959).
91. А. Д. Зорин, А. Е. Ежелева, Г. Г. Девятых, *Труды по химии и хим. технологии*, **1**, 605 (1958).
92. G. R. Primavesi, *Nature*, **184**, 2010 (1959).
93. S. P. Wasik, W. Tsang, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2970 (1970).
94. S. P. Wasik, W. Tsang, *Anal. Chem.*, **42**, 1648 (1970).
95. H. J. Petrowitz, *Ztschr. anal. Chem.*, **213**, 194 (1965).
96. J. Janák, Z. Jagarić, M. Dressler, *J. Chromatogr.*, **53**, 525 (1970).
97. J. Janák, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths, London, 1957, стр. 247.

98. C. G. Scott, C. S. G. Phillips, *Gas Chromatography* 1964, Institute of Petroleum, London, 1965, стр. 266.
99. C. G. Scott, C. S. G. Phillips, *Nature*, **199**, 66 (1963).
100. W. B. Innes, W. E. Bambrick, A. J. Andreatch, *Anal. Chem.*, **35**, 1198 (1963).
101. J. J. Duffield, L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, **34**, 1193 (1962).
102. B. de Vries, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1049.
103. B. de Vries, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **40**, 184 (1963).
104. O. S. Privett, E. C. Nickell, *Там же*, **40**, 189 (1963).
105. H. Wagner, J. D. Goetschel, P. Lesch, *Helv. chim. acta*, **46**, 2986 (1963).
106. R. L. Anderson, E. J. Hollenbach, *J. Lipid Res.*, **6**, 577 (1965).
107. D. Willer, *Chem. a. Ind.*, **1965**, 1839.
108. E. A. Emken, C. R. Scholfield, H. J. Dutton, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **41**, 388 (1964).
109. C. F. Wurster, мл., J. H. Copenhaver, мл. P. R. Schafer, *Там же*, **40**, 513 (1963).
110. E. Dunn, P. Pobson, *J. Chromatogr.*, **17**, 501 (1965).
111. L. J. Morris, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1238.
112. O. S. Privett, M. L. Blank, O. Romanus, *J. Lipid Res.*, **4**, 260 (1963).
113. N. Kuseva-Atanasova, J. Janák, *J. Chromatogr.*, **21**, 207 (1966).
114. R. Wood, F. Snyder, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **43**, 53 (1966).
115. L. J. Morris, M. O. Wharry, E. W. Hammond, *J. Chromatogr.*, **31**, 69 (1967).
116. L. D. Bergelson, E. V. Dyatlovitskaya, V. V. Voronkova, *Там же*, **15**, 191 (1964).
117. M. M. Paulose, *Там же*, **21**, 141 (1966).
118. B. de Vries, G. Jurriens, *Fette Seifen Anstrichm.*, **65**, 725 (1963).
119. A. M. Lees, E. D. Korn, *Biochim. biophys. acta*, **116**, 403 (1966).
120. M. O. Bagby, C. R. Smith, мл. I. A. Wolff, *Lipids*, **1**, 263 (1966).
121. L. J. Morris, M. O. Marshall, *Chem. a. Ind.*, 1493 (1966).
122. R. G. Powell, C. R. Smith, мл. I. A. Wolff, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **42**, 450 A, Abstr. No. 35 (1965).
123. O. S. Privett, E. C. Nickell, *Lipids*, **1**, 98 (1966).
124. K. de Long, H. van der Wel, *Nature*, **202**, 553 (1964).
125. L. J. Morris, D. M. Wharry, *J. Chromatogr.*, **20**, 27 (1965).
126. E. A. Emken, C. R. Scholfield, V. L. Davison, E. N. Frankel, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **44**, 373 (1967).
127. F. D. Gunstone, A. J. Sealy, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4407.
128. D. F. Kuemmel, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **41**, 667 (1964).
129. T. Takagi, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **43**, 249 (1966).
130. H. L. Goering, W. D. Closson, A. C. Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3507 (1961).
131. B. Wickberg, *J. Org. Chem.*, **27**, 4652 (1962).
132. H. S. Barreto, C. Enzell, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1313 (1961).
133. P. Daniels, C. Enzell, *Там же*, **16**, 1530 (1962).
134. C. Enzell, *Там же*, **15**, 1303 (1961).
135. J. Runeburg, *Там же*, **14**, 1985 (1960).
136. A. G. Vereschagin, *J. Chromatogr.*, **17**, 382 (1965).
137. C. B. Barrett, M. S. J. Dallas, F. B. Padley, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1050.
138. J. W. Copius Peereboom, *Ztschr. Anal. Chem.*, **205**, 325 (1964).
139. J. W. Copius Peereboom, H. W. Beekes, *J. Chromatogr.*, **17**, 99 (1965).
140. P. D. Klein, J. C. Knight, P. A. Szczepanik, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **43**, 275 (1966).
141. L. J. Morris, *J. Lipid Res.*, **7**, 717 (1966).
142. K. de Long, K. Mostert, D. Slott, *Rec. trav. chim. Pays-Bas, Belge*, **82**, 837 (1963).
143. G. Urbach, *J. Chromatogr.*, **12**, 196 (1963).
144. H. T. Badings, J. G. Wassink, *Neth. Milk Dairy J.*, **17**, 132 (1963).
145. P. W. Meijboom, C. Jurriens, *J. Chromatogr.*, **18**, 424 (1965).
146. W. J. Peard, R. T. Pflaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1593 (1958).
147. S. Tabak, M. R. M. Verzola, *J. Chromatogr.*, **51**, 334 (1970).
148. S. Tabak, M. Molina, *Tetrahedron Letters*, **11**, 813 (1970).
149. S. Tabak, A. E. Mauro, A. Del'acqua, *J. Chromatogr.*, **52**, 500 (1970).
150. D. V. Banthorpe, C. Gafford, B. R. Hollebhone, *J. Gas Chromatogr.*, **6**, 61 (1968).
151. D. A. Baines, R. A. Jones, *J. Chromatogr.*, **47**, 130 (1970).
152. W. L. Orr, *Anal. Chem.*, **38**, 1558 (1966).
153. W. L. Orr, *Там же*, **39**, 1163 (1967).
154. G. Hesse, M. Alexander, *Vortragsref., Journal. Int. d'Etude des Méthodes de Séparation Immédiate et de Chromatographie*, 13—15th June, 1961, Paris.

155. P. J. Schorn, *Ztschr. Anal. Chem.*, **205**, 298 (1964).
156. D. Waldi, *Thin-Layer Chromatography: A Laboratory Handbook*, Academic Press, N.-Y., 1965, стр. 3.
157. H. Prezler, R. Oehler, *Chem. Tech., Leipzig*, **5**, 31 (1963).
158. E. Stahl, *Thin-Layer Chromatography: A Laboratory Handbook*, Academic Press, N.-Y., 1965, стр. 34.
159. M. A. Cawthorne, *J. Chromatogr.*, **25**, 164 (1966).
160. V. Ilie, *Rev. Chim. (Bucharest)*, **20**, 43 (1969).
161. R. T. Pflaum, L. E. Cook, *J. Chromatogr.*, **50**, 120 (1970).
162. G. P. Cartoni, R. S. Lowrie, C. S. G. Phillips, L. M. Venanzy, *Gas Chromatography*, Butterworths, London, 1960, стр. 273.
163. L. Sacconi, G. Lombardo, P. Paoletti, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 853.
164. D. W. Barber, C. S. G. Phillips, G. F. Tusa, A. Verdin, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 18.
165. E. Bayer, *Gas. Chromatography 1958*, Butterworths, London, 1958, стр. 333.
166. G. P. Cartoni, A. Liberti, R. Palombari, *J. Chromatogr.*, **20**, 278 (1965).
167. C. Phillips, *Gas Chromatography*, Academic Press, N.-Y., 1958, стр. 58.
168. M. Griffith, M. Orgel, *Quart. Rev.*, **11**, 387 (1957).
169. R. C. Castells, J. A. Catoggio, *Anal. Chem.*, **42**, 1268 (1970).
170. R. L. Pecsok, E. M. Vary, Там же, **39**, 289 (1967).
171. E. Gil-Av, V. Schurig, *Advances in Chromatography 1971*, University of Houston, 1971, стр. 111.
172. V. Schurig, E. Gil-Av, *Chem. Commun.*, **1971**, 650.
173. M. Kraitr, Thesis, Technical University, Prague, 1972.
174. A. R. Rogers, *Gas Chromatography 1964*, Institute of Petroleum, London, 1965, p. 284.
175. A. G. Altenau, L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, **36**, 1726 (1964).
176. A. G. Altenau, L. B. Rogers, Там же, **37**, 1432 (1965).
177. L. B. Rogers, A. G. Altenau, Там же, **35**, 915 (1963).
178. A. G. Altenau, C. Merritt, мл. *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 30 (1967).
179. L. R. Snyder, *Principles of Adsorption Chromatography: The Separation of Non-ionic Organic Compounds*, Marcel Dekker, N.Y., 1968, стр. 218, 296, 385.
180. O. K. Guha, Some Preliminary Tests on the Evaluation of Porapak Q. Columns for Liquid Chromatography, (неопубликованные данные).

Ин-т инструментальной аналитической химии  
АН ЧССР, Брно, Чехословакия