

УДК 543.544.45

## ХРОМАТОГРАФИЯ В СИСТЕМЕ ГАЗ — ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ

*Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В., Дмитриева Г. В.*

Рассмотрены аналитические и физико-химические аспекты хроматографии с использованием жидкокристаллических сорбентов. Сделан вывод о том, что жидкие кристаллы обладают уникальной разделяющей способностью при анализе структурных изомеров. Показана возможность использования жидких кристаллов как универсальных сорбентов регулируемой селективности, пригодных для решения различных аналитических задач. Приведены результаты изучения термодинамики сорбции веществ жидкими кристаллами, фазовых переходов и эффектов, им предшествующих и т. д.

Библиография — 178 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	943
II. Анализ структурных изомеров	945
III. Использование жидких кристаллов в качестве неподвижных фаз регулируемой селективности	951
IV. Хроматографическое изучение фазовых превращений жидких кристаллов	962
V. Изучение термодинамики сорбции веществ жидкими кристаллами	964

## I. ВВЕДЕНИЕ

Жидкокристаллические соединения известны уже около 100 лет, однако их применение в газовой хроматографии началось сравнительно недавно [1]. Интерес к жидким кристаллам в хроматографии обусловлен возможностью их использования в качестве селективных сорбентов для разделения структурных изомеров, в частности *n*- и *m*-замещенных бензола, разделение которых затруднено на обычных изотропных жидкостях. Использованию жидких кристаллов в хроматографии посвящены обзорные работы [2—7]. Несомненно, *мета* — *пара*-селективность следует рассматривать как основной показатель работы таких неподвижных фаз. Однако на современном этапе изучения жидкокристаллических сорбентов уже нельзя ограничиваться лишь этой характеристикой. В данном обзоре рассмотрены вопросы, касающиеся более глубокого исследования сорбционных свойств мезоморфных соединений во всех областях их фазового состояния, определения места жидких кристаллов в ряду других неподвижных фаз, выявления аналитических возможностей жидкокристаллических сорбентов, изучения фазовых переходов, термодинамики растворения веществ в изотропной и анизотропной областях, термостабильности жидких кристаллов, исследования их вязкостных свойств и связанной с ними эффективности хроматографических колонок, изучения смешанных фаз на основе жидких кристаллов и т. д.

Впервые термин «жидкий кристалл» был введен Леманом [8] для таких соединений, которым внутри определенного температурного интервала присущи одновременно свойства и жидкостей (большая текучесть, способность образовывать капли и т. д.), и кристаллов (оптическая, магнитная и электрическая анизотропия).

Как известно, жидкость не имеет присущего кристаллу трехмерного порядка. Однако представления о жидкости как о совершенно аморфной

фазе, в которой молекулы расположены хаотически, подобно молекулам газа, не соответствует действительности. Исследования по рассеиванию света и рентгеновского излучения [9] показали, что в жидкости существует ближний порядок в расположении молекул, т. е. они обладают элементами кристаллической структуры. Сходство между жидким и твердым состояниями увеличивается, если молекулы вещества имеют плоскую и вытянутую форму. Это благоприятствует более компактной упаковке молекул жидкости, и при наличии достаточных сил притяжения может привести к формированию роев параллельно ориентированных молекул. Чаще всего мезоморфизм наблюдается у ароматических соединений. Известны жидкокристаллические соединения, содержащие бензольные и нафталиновые кольца. Важную группу жидких кристаллов образуют производные холестерина или соединения с циклопентанопергидрофенантреновой группировкой.

Таким образом, жидкокристаллическое состояние, характерное для соединений, молекулы которых имеют удлиненную линейную форму с поляризуемыми группами в структурном каркасе, отличается определенной ориентацией этих молекул в пространстве, расположением их продольных осей параллельно друг другу. Чаще всего жидкые кристаллы образуются из соединений, молекулы которых представляют собой вытянутые цепи, включающие плоские ароматические ядра с заместителями в *пара*-положении бензольного кольца; при наличии последних в *ортого*- или *мета*-положениях способность к образованию жидкого кристалла исчезает. Примером жидкокристаллического соединения с одним бензольным кольцом может служить *транс-п-метоксикоричная кислота*. Склонность к мезоморфизму возрастает с увеличением числа соединенных бензольных колец. Большую роль играют группировки, соединяющие бензольные ядра в цепь. Соединения, образующие жидкые кристаллы, описаны в серии обзорных работ и монографий [2–3, 10–14], общие физические свойства и классификация жидких кристаллов приведены в работах [2, 10, 11]. Значительно реже образуются жидкые кристаллы из алифатических соединений. По-видимому, это объясняется относительной гибкостью длинных цепей в соединениях парафинового ряда.

Жидкие кристаллы делятся на две основные группы. Одна из них классифицируется как термотропные жидкые кристаллы; соединения этого класса получают путем нагрева твердого вещества, и существуют они в определенном температурном интервале. Лиотропные жидкые кристаллы составляют вторую группу; они получаются путем смешения двух или нескольких компонентов, причем одним из компонентов обычно выступает амфи菲尔. Поскольку в настоящее время в хроматографии применяются только термотропные жидкые кристаллы, то авторы данного обзора ограничились рассмотрением этого класса мезоформных веществ, включающих два основных типа: смектический и нематический; холестерическая фаза считается разновидностью нематической.

При плавлении ряда веществ вначале образуется смектическая фаза, когда молекулы не только располагаются параллельно друг другу, но и закрепляются в слоях; при более высоких температурах происходит переход в нематическую фазу, где эта дополнительная упорядоченность теряется. Для холестерических жидких кристаллов характерна винтообразная молекулярная структура. Не найдено ни одного вещества, которое бы содержало и нематическую, и холестерическую фазы, тогда как отдельные вещества способны существовать в виде смектико-нематических или смектико-холестерических мезофаз. Мезофаза существует в определенном, характерном для каждого вещества, температурном интервале. Выход за границы этого интервала приводит к образованию или

обычного твердого кристалла (понижение температуры), или изотропной жидкости (повышение температуры).

Важнейшими характеристиками жидких кристаллов являются точка плавления из твердого состояния в мезофазу, точка перехода одного типа мезофазы в другой и точка осветления (переход из жидкокристаллического состояния в изотропную жидкость). Результаты исследований пока не выявили строгой связи между строением жидкокристаллического вещества, а также типом мезофазы, с одной стороны, и селективностью к *мета*- и *пара*-изомера — с другой. Интенсивное изучение этого вопроса путем сопоставления экспериментальных результатов, вариаций молекулярных структур, а также исследования влияния заместителя в гомологических рядах позволило выявить ряд необходимых условий, обеспечивающих максимальный стерический эффект мезофазы.

## II. АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ИЗОМЕРОВ

Первые же исследования хроматографических характеристик жидких кристаллов показали перспективность их использования в качестве сорбентов для газовой хроматографии [1, 15]. Силы взаимодействия в системе сорбат — жидкокристаллический расплав, обусловленные упорядоченным расположением молекул в температурной области мезофазы, способствуют разделению близокипящих ароматических *мета*- и *пара*-изомеров. Этот эффект, впервые обнаруженный Келкером [1, 15], Дьюаром и Шредером [16] при использовании *n,n'*-азоксианизола, оказался характерным для многих жидких кристаллов; он связан с тем, что более линейная форма молекулы *пара*-изомера по сравнению с *мета*-изомером позволяет первому легче проникать в решетку жидкого кристалла и соответственно сильнее удерживаться в ней в температурной области мезофазы. Выше точки осветления порядок элюирования изомеров обычно определяется температурами их кипения [5].

Результаты указанных исследований привели к широкому аналитическому использованию жидкокристаллических сорбентов [15—71]. На колонках с жидкими кристаллами анализировали следующие смеси: изомерные ксиолы [1—6, 15—19, 22—28, 31—44], бутилбензолы [45], винилтолуолы [46, 47], дивинилбензолы [48], моно- и диметилнафталины [26, 46, 49], различные производные бензола [22, 39, 41, 42], нафталинов [50—54], фенола [55], изомеры бенефина (*N*-(*n*-бутил)-*N*-этил-2,6-динитро- $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифторо-*n*-толуидин) и трифлуоралина (2,6-динитро-*N,N*-ди-*n*-пропил- $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифторо-*n*-толуидин) [56], изомеры беноксапрофена (2-(4-хлорфенил)- $\alpha$ -метил-5-беноксазолуксусной кислоты) [57], терпены и их производные [58], энантиомеры *N*-перфторацил-2-аминоэтилбензола [59, 61], стероиды [62], азогетероциклические соединения [63], полиароматические углеводороды [53, 64—66, 69—70], желчные кислоты и  $\alpha,\beta$ -стериоидоэпимеры [64, 67, 68], изомеры феромона [71]. Одновременно проводилось глубокое изучение сорбционных характеристик жидких кристаллов и термодинамики сорбции ими различных веществ. Исследования в этом направлении проведены Келкером с сотр. [2, 17, 20, 21], Дьюаром и Шредером [22, 23], Барралом с сотр. [24], Вигдергаузом с сотр. [25—28], Шоу и Мартире [29, 30] и др. Изучались сорбционные свойства гомолога *n,n'*-азоксианизола — *n,n'*-азоксифенетола с нематической фазой, существующей в интервале 138—168°C для большого числа парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов [2, 15].

Замечательным свойством нематической мезофазы *n,n'*-азоксифенетола является высокая селективность к позиционным изомерам. Так, отношение удерживаемых объемов *n*- и *m*-ксиолов на данном сорбенте в

области мезофазы при 140° С составляет  $\sigma_n = 1,09 - 1,10$ . Сравнение этой величины с соответствующими значениями, полученными [72] для фенантрена и 7,8-бензохинолина, которые использовались ранее для разделения изомеров ксилола, свидетельствует о большей селективности, *n,n'*-азоксифенетола. Из других ароматических соединений, использованных для разделения изомерных ксилолов, можно также отметить галогенфталаты,  $\alpha$ -нафтиламин ( $\sigma_n = 1,089$ ), 1,8-диаминонафталин ( $\sigma_n = 1,09$ ), *m*-фенилендиамин ( $\sigma_n = 1,05$ ),  $\alpha,\alpha'$ -дипиридин ( $\sigma_n = 1,06$ ), *n*-аминоазобензол ( $\sigma_n = 1,05$ ) [73]. Эти вещества оказались менее селективными неподвижными фазами по сравнению с *n,n'*-азоксифенетолом.

Отношение удерживаемых объемов изомерных ксилолов ( $\sigma_n$ ) на бентон-34, модифицированном силиконовым маслом (соотношение 1:1) и динонилфталатом (60:40), составляет 1,13 и 1,14 соответственно [73]. Однако следует указать, что бентон-34 представляет собой технический продукт — бентонитовую глину, обработанную основанием аммония; в частности, бентон-34 — это диметилдиоктадециламмонийбентонит. Характеристики глины от партии к партии изменяются, создавая трудности обменной реакции с аммонийным основанием, а отсюда следует плохая воспроизведимость характеристик удерживания. Неравномерность разделения изомерных ксилолов требует модификации бентона силиконом или динонилфталатом в определенных соотношениях. Это соотношение вследствие невоспроизведимости результатов также колеблется от партии к партии. Жидкие кристаллы по сравнению с бентонами обладают преимуществом: являясь индивидуальными органическими соединениями и будучи достаточно очищенными, они обеспечивают воспроизведимость селективных свойств и равномерное распределение изомерных ксилолов на хроматограмме [73—76].

Аналитические возможности *n,n'*-азоксифенетола проиллюстрированы на примере разделения бициклических углеводородов —mono- и диметилнафталинов. Как известно, использование обычных неподвижных фаз, подобных кабельному маслу, апизону, полиэтиленгликолю-2000 [77, 78] и т. д., не позволяет осуществить полного разделения диметилнафталинов вследствие равенства времен удерживания 2,6- и 2,7; 1,3- и 1,6-, а также 1,4-, 1,5- и 2,3-диметилнафталинов. В то же время эти группы изомеров могут быть легче разделены в жидкокристаллической области *n,n'*-азоксифенетола [26]. Значения удерживаемых объемов алкилнафталинов, измеренные в интервале 110—150° С, свидетельствуют о различной сорбируемости их при переходе неподвижной фазы из твердого состояния в жидкокристаллическое, а затем в изотропное жидкое. Последовательность элюирования алкилнафталинов при твердом и изотропном жидком состояниях неподвижной фазы определяется температурами их кипения, причем неразделенными остаются те же изомеры диметилнафталинов, что и на колонках с обычными неподвижными фазами.

Иначе обстоит дело в случае жидкокристаллического состояния *n,n'*-азоксифенетола. Здесь четко проявляется стерический эффект, что видно уже на примере монометилнафталинов, когда  $\alpha$ -изомер при 137° С элюируется раньше  $\beta$ -изомера, хотя и имеет более высокую температуру кипения, т. е. последовательность элюирования определяется пространственной структурой сорбатов. Происходит инверсия порядка элюирования и в случае диметилнафталинов. Однако необходимо отметить, что сравнительно низкая температура анализа, отвечающая максимальной структурной селективности азоксифенетола (137° С), при разделении таких высококипящих соединений требовала длительного времени анализа — 2,5—3 ч. Примененный для этих же целей жидкий кристалл — бис-

фенетидилтерефталевый альдегид при 205° С характеризуется не только уменьшением времени разделения (до 15—20 мин), но и большей селективностью по отношению к указанным изомерам [46].

Позднее алкилнафталины были разделены [49] в нематической и переохлажденной областях  $N,N'$ -бис(*n*-метоксибензилиден)- $\alpha,\alpha'$ -бис-*n*-толуидина с температурным интервалом нематической мезофазы 181—320° С. Этот жидкий кристалл является весьма эффективным и при разделении бенефина от трифлуоралина [56], изомеров беноксапрофена [57], азогетероциклических соединений [63], стероидов [64, 67—68], полициклических ароматических соединений [64—66, 69—70]. В литературе имеются и другие примеры использования переохлажденной области мезофаз для разделения изомеров [18, 22, 24, 33, 79]. Из синтезированных жидких кристаллов следует отметить несимметричный азоксиэфир-*n,n'*-метоксиэтоксиазоксибензол, а также *n*-метоксибензилиден-*n'*-бутириланилин [33, 46].

В работе [33] показано, что при температуре анализа, близкой к точке плавления *n,n'*-метоксиэтоксиазоксибензола, отношение характеристик *n*- и *m*-ксилолов достигает 1,125—1,13, что приводит к существенному улучшению четкости хроматографического разделения изомеров и к равномерному распределению пиков ароматических углеводородов на хроматограмме. На метоксиэтоксиазоксибензоле осуществлено разделение изомерных винилтолуолов [46]. Использование колонок с *n*-метоксибензилиден-*n'*-бутириланилином позволило полностью разделить ароматические изомеры  $C_8$  и изопропилбензол [46]. Следует отметить, что на ранее исследованных жидкокристаллических азоксиэфирах изопропилбензол обычно элюируется совместно с *n*-ксилолом.

Выяснение влияния ширины температурного интервала мезофазы на селективность по отношению к позиционным изомерам и влияния характера мезофазы на растворяющую способность сорбента выявило связь этих величин с *мета* — *пара*-селективностью, показав преимущества соединений с широкими областями жидкокристаллического состояния. Это следует из данных [19] (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Соединение	$t_{\text{осв}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{II}}$
4-Метоксибензилиден-4'-циананилин	117	106	1,03
<i>n,n'</i> -Азоксианизол (I)	134,5	117	1,04
4-Метоксибензилиден-4 - ацетоксианилин	107	83	1,05
<i>n,n'</i> -Азоксифенетол (II)	168	13	1,09
Эвтектика 60% (I) + 40% (II)	146	97	1,10

Обозначения:  $t_{\text{осв}}$  — температура осветления,  $\sigma_{\text{II}}$  — коэффициент селективности, равный отношению приведенных времен удерживания *m*- и *n*-комплексов.

Расширение температурного интервала мезофазы может быть осуществлено либо путем синтеза соответствующего жидкокристаллического соединения, либо путем использования смешанных фаз, образующих эвтектику. В последнем случае наряду с расширением области мезофазы происходит соответствующее понижение температур фазового перехода. Однако, как показали результаты дальнейших исследований [79, 80], вывод о том, что селективность по отношению к изомерам симбатна ширине температурного интервала мезофазы, является справедливым лишь для близких по строению жидкокристаллических соединений. Это связано, очевидно, с дополнительным влиянием на селективность хи-

мической природы сорбента. Вот почему исследованные Келкером [53, 81, 82], Дьюаром и Шредером [16, 22], а также Вигдергаузом с сотр. [80, 83] соединения с шириной температурной области нематической мезофазы в 100 и более градусов проявляют по отношению к позиционным изомерам ксиола значительно меньшую селективность, чем *n,n'*-азоксиленетол. Широкая температурная область мезофазы, следовательно, еще не гарантирует высокой избирательности сорбента к позиционным изомерам. Тем не менее синтез и использование таких фаз с аналитической точки зрения представляется перспективным. В работе [2] приведены характеристики удерживания веществ на колонках с сорбентами, имеющими высокие температуры (выше 200° С) и широкие температурные области нематического расплава. В частности, хорошо себя зарекомендовал *bis*-фенетидилтерефталевый альдегид (нематическая область 198—323° С), который может быть с успехом использован для разделения высококипящих компонентов:  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -бензпиридинов, диметиловых эфиров фталевой кислоты, фенантрена, антрацена, карбазола, а также «трудных» пар диметилнафтилинов [2, 19, 37, 46]. Интересные результаты получены также на 4,4-*bis*(бензилиден)бензидине и *bis*(*n*-метоксибензилиден)-*транс*-4,4'-диаминостильбене [19].

Жидкокристаллические соединения с нематической мезофазой оказались наиболее изученными. Имеется лишь несколько примеров использования жидких кристаллов смектического и холестерического типов. Согласно теории жидкокристаллического состояния, смектическая мезофаза характеризуется более высокой степенью упорядоченности молекул; поэтому представлялось совершенно очевидным, что она должна обладать повышенной по сравнению с нематическим расплавом избирательностью к изомерам положения. Однако на практике чаще встречается обратная картина и, к сожалению, более высокая упорядоченность не может быть в полной мере реализована. Это объясняется тем, что большинству веществ в смектическом состоянии присуща высокая вязкость, нередко достигающая таких значений, которые невозможно измерить обычными вискозиметрами, и фазовый переход смектической мезофазы в нематическую фиксируется как точка плавления. В этом случае смектическая область может быть обнаружена лишь специальными методами (термооптика, термография и т. д.) [84, 85].

Естественно, что высокая вязкость смектической фазы сильно затрудняет диффузию через нее анализируемых компонентов, в результате чего определяющим становится вклад адсорбции. В смектической области действуют два конкурирующих фактора: высокая степень упорядоченности молекул ведет к усилению *мета*—*пара*-селективности, в то время как действие вязкости вызывает обратный эффект. Тем не менее следует указать на использование жидкокристаллических сорбентов смектического типа — этилового эфира, *n,n'*-азоксибензойной кислоты, этил-*(n*-этоксибензилиден)-аминоциннамата и 4,4'-ди-*n*-гексокси- или гептоксиазоксибензолов [15, 16, 22]. Необычные результаты получены для смектического эфира — *n*-фенилен-*bis*-*n'*-гептоксибензоата, имеющего широкую область существования смектической (79—125° С) и нематической (125—199° С) фаз [22]. Показано, что при 68° С (твердокристаллическая область) отношение параметров удерживания *n*- и *m*-ксиолов составляло 1, 10, т. е. соответствовало экспериментальным значениям структурной селективности *n,n'*-азоксиленетола и эвтектической смеси.

Дьюар и Шредер [22, 23] отметили при 68° С малые времена удерживания сорбатов и несимметричность пиков (наличие хвостов). Порядок элюирования таков: *m*—*o*—*n*-изомеры. Хроматографические ха-

рактеристики *n*-фенилен-бис-*n'*-гептоксибензоата рассмотрены также в работах [80, 83] на широком наборе парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов в интервале 30—220° С и показано, что *мета*—*пара*-селективность эфира начинала проявляться лишь при 80° С; это, по-видимому, связано с уменьшением вязкости, достаточным для того, чтобы вклад адсорбционных сил в удерживание сорбатов был существенным. Отношение параметров удерживания *n*- и *m*-ксилолов в смектической области не превышало 1,03, в то время как в области нематической мезофазы (при 130° С) оно равно 1,05 [83].

При разделении углеводородов на *n*—*n*-гептоксибензойной кислоте [83] замечена повышенная растворимость *n*-ксилола как в смектической (92—99° С), так и в нематической (99—146,5° С) мезофазах. При 94° С отношение параметров удерживания равно 1,05, при 100° С (нематическая область)—1,05, т. е. структурная селективность обеих разновидностей мезофазы одинакова. Значительно более низкая селективность кислоты по отношению к изомерам по сравнению с эвтектикой *n,n'*-азоксианизола с *n,n'*-азоксифенетолом свидетельствует о том, что равенство не только температурных интервалов, но даже абсолютных значений температур плавления и осветления не гарантирует одинаковой структурной селективности сорбента.

Примером практического использования смектических жидких кристаллов является разделение оптических изомеров, выполненное Лохмюллером с сотр. [59—61] с использованием оптически активных мезофаз, а именно карбонил-бис-Д-лейцинозопропилового эфира или L-валиналькиловых эфиров. Но авторы [59—61] показали, что эффективность разделения здесь определяется химическими реакциями, т. е. промежуточным образованием диастереомеров — водородосвязанных ассоциатных комплексов между неподвижной фазой и парой энантиомеров. Известно, что наряду с жидкими кристаллами используется еще один класс оптически активных соединений — дипептидов для разделения энантиомеров, исследованный в работах [86, 87].

Растворяющую способность холестерических жидких кристаллов изучали авторы работ [2, 22, 24, 29, 58], а также Вигдергауз с сотр. [51, 88]. Уникальным свойством этой мезофазы является ее сильная оптическая активность. В ряде случаев удельное вращение плоскости поляризации составляет 60 000—70 000 град/мм, в то время как для обычных органических жидкостей она редко превышает 300 град/мм. Такая высокая оптическая активность обусловлена закрученностью структуры холестерических жидких кристаллов, т. е. закономерным «поворотом» молекул при их взаимной укладке. Предполагалось, что такая структура мезофазы позволит разделить рацемическую смесь на оптически активные изомеры. Однако в работе [2] не удалось осуществить подобного разделения. Не проявляли холестерические жидкие кристаллы и заметной селективности к позиционным изомерам. Тем не менее следует отметить, что авторы [58] успешно использовали холестерилизиннат наряду с другими мезофазами смектического и нематического типов для разделения терпеновых производных.

При использовании холестерилацетата в качестве неподвижной фазы осуществлено разделение оптических изомеров —  $\pm\gamma$ -лактонов [89]. В работах [17, 24] также представлены результаты исследований хроматографических характеристик холестерилацетата (область мезофазы 149—179,5° С), холестерилацетата (94,5—116,5° С), холестерилацетата (93—101,5° С) и холестерилацетата (77,5—80,5° С — смектическая область и 80,5—92° С — холестерическая) на примере разделения парафиновых углеводородов:  $C_7$ — $C_{10}$  и ароматических: бензола, толуола

и этилбензола. Изученные эфиры показали те же особенности при растворении сорбатов, что и другие типы жидкокристаллических мезофаз, изменения характеристики удерживания в случае фазовых переходов.

Интересными представляются данные Баррала с сотр. [24], которые установили связь между групповой селективностью эфиров холестерина в области мезофазы и величиной парафиновой цепочки эфира. Так, в изотропном состоянии эфиров холестерина (120° С) эти сорбенты давали практически идентичные значения характеристик удерживания парафиновых и ароматических углеводородов, в то время как в области мезофазы удерживание парафинов холестерилнонаноатом значительно сильнее, чем другими эфирами. Это, по-видимому, является следствием взаимодействия парафинов с длинноцепочечными эфирами, так как удерживание ароматических углеводородов здесь слабее, чем алифатических с равным числом углеводородных атомов в молекулах.

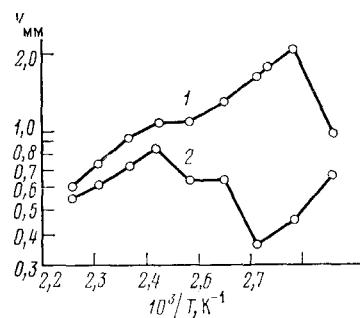
Широкие аналитические возможности открываются при использовании смешанных сорбентов на основе жидких кристаллов. Так в [18] детально изучены хроматографическое и термооптическое поведение смеси холестерилбензоата и *n,n'*-азоксиленетола на примере разделения изомерных ксилолов. В [88] подробно исследованы свойства бинарных сорбентов, во-первых, таких, в которых одним из ингредиентов является жидкокристаллическое соединение (например, разделение диметилнафталинов на составных колонках, содержащих *n,n'*-азоксиленетол и полиэтиленгликоль-2000; при этом соотношение между количествами неподвижных фаз соответствует соотношению приведенных длин секций составной колонки); во-вторых, таких, в которых оба ингредиента находятся в жидкокристаллическом состоянии. Так, авторы [88] рассмотрели бинарные смеси, включающие *n,n'*-азоксиленетол, *n*-*n*-гептоксибензойную кислоту, эфир гидрохинона и *n*-*n*-гептоксибензойной кислоты, холестерилциннамат; в качестве сорбатов использованы *n*-парафины C<sub>9</sub>—C<sub>11</sub>, а также *m*- и *n*-ксилолы. При этом выявлены отклонения от аддитивной зависимости величин удерживания сорбатов от состава смешанной неподвижной фазы. Величина соответствующих отклонений определяется как энергией взаимодействия компонентов неподвижной фазы, так и дополнительной энергией взаимодействия сорбата с образовавшейся смесью.

Наибольший интерес для хроматографии представляют эвтектические смеси нематических мезофаз. Исследования в этом направлении проводили Келкер [2, 19] и авторы данного обзора [26, 35]. Так, эвтектическая смесь *n,n'*-азоксианизола и *n,n'*-азоксиленетола при мольном соотношении 60 : 40 характеризовалась высокой селективностью разделения *n*- и *m*-ксилолов (отношение приведенных времен удерживания  $\sigma_n = 1,11$ ). Аналогично Вигдергауз и сотр. [26] изучали смеси названных жидких кристаллов в мольных соотношениях 20 : 80, 55 : 45, 60 : 35 и 80 : 20. Эндрюс и сотр. [38] исследовали бинарные смеси, составленные из *n,n'*-диметоксиазоксибензола (азоксианизола), *n,n'*-диэтоксиазоксибензола (азоксиленетола), *n,n'*-дибутоксиазоксибензола и *n,n'*-дигексоксиазоксибензола. Состав эвтектика из перечисленных жидких кристаллов найден путем снятия фазовых диаграмм. Все без исключения эвтектики показали значительно более высокую структурную селективность, нежели образующие ее составляющие. Наиболее селективной оказались смесь *n,n'*-азоксиленетола и *n,n'*-дибутоксиазоксибензола (мольное соотношение 38 : 62,  $\sigma_n = 1,13$ ). При этом также выявлены отклонения от аддитивной связи между удерживанием сорбатов и составом эвтектики. Так, отклонения закономерностей изменения характеристик удерживания сорбата смесью *n,n'*-азоксианизола и *n,n'*-азоксиленетола, вызван-

ные образованиям эвтектики, можно проиллюстрировать на примере *втор*-бутилбензола (рис. 1).

Большой интерес представляет изучение хроматографических характеристик бинарных сорбентов с низкими температурами плавления и высокой селективностью по отношению к *мета*- и *пара*-изомерам [35]. В качестве основного компонента при составлении низкоплавких жидкокристаллических смесей использован *n,n'*-метоксиязоксибензол, ранее рекомендованный для аналитических целей [33] и обеспечивающий максимальное значение  $\sigma_n = 1,125-1,13$ . В качестве второго компонента использованы азоксиэфиры. Бинарные смеси на основе *n,n'*-метоксиязоксибензола с ди-*n*-гексоксиазоксибензолом оказались наиболее низкоплавкими по сравнению с основным компонентом. Более того,

Рис. 1. Зависимость мольного удерживания *втор*-бутилбензола от обратной абсолютной температуры на колонке с эвтектической смесью *n,n'*-азоксианизола и *n,n'*-азоксифенетола [5]: 1 — экспериментальная кривая; 2 — кривая, построенная при допущении аддитивности удерживаемых объемов



но, жидкие кристаллы, являясь универсальными неподвижными фазами, могут, с одной стороны, в значительной степени уменьшить ассортимент сорбентов общего назначения, а, с другой стороны, их можно использовать для решения специфических задач.

### 1. Условная хроматографическая полярность жидких кристаллов

Для оценки селективности жидкокристаллических сорбентов при различных фазовых состояниях по аналогии с [90] определена условная хроматографическая полярность путем сравнения характеристик удерживания анализируемых веществ (бензола, толуола *n*- и *o*-ксилолов относительно *n*-нонана) на исследуемых и стандартных сорбентах. На рис. 2 представлены зависимости между логарифмом относительного удерживаемого объема сорбатов и условной хроматографической полярностью неподвижных фаз. В качестве неподвижных фаз выбраны: *n,n'*-азоксифенетол, *n*-*n*-гептоксибензойная кислота, холестерилциннамат, сквалан и 1,2,3,4-тетракис(β-цианэтокси)неопентан. Нулевая полярность приписана сквалану при 140°С, 100%-ная — 1,2,3,4-тетракис(β-цианэтокси)неопентану при той же температуре. Из рис. 2 видно, что условная хроматографическая полярность жидкого кристалла в случае фазовых переходов изменяется в широких пределах. В частности, для азоксифенетола она увеличивается от —6 (твердокристаллическая область) до 50 (анизотропная и изотропно-жидкая области).

Таким образом, если в расплавленном состоянии азоксифенетол проявляет себя как умеренно-полярная фаза, то при температуре ниже точки плавления он соответствует неполярному сорбенту, обеспечивая элюирование углеводородов практически в соответствии с температурами их кипения. В случае азоксифенетола условная хроматографическая полярность может изменяться на 60 единиц, в случае кислоты — на 40, холестерилциннамата — на 25. Промежуточные значения условной хроматографической полярности могут быть получены путем использования составной колонки, секции которой заполнены одним и тем же сорбентом, но работают при различных температурах. Одним из авторов данного обзора сделана попытка классифицировать жидкокристаллические неподвижные фазы в плане общей классификации по факторам полярности Роршайдера с помощью введения дополнительного фактора *gf*, характеризующего *мета* — *пара*-селективность мезофазы [91]. При этом уравнение Роршайдера принимает следующий вид:

$$I = I_0 + ax + by + cz + du + es + gf,$$

где *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* — характеристики сорбата, *x*, *y*, *z*, *u*, *s*, *g* — характеристики сорбента; в частности, *g* — разность логарифмических индексов удерживания *n*- и *n*-ксилолов. Исследовались следующие жидкие кристаллы: *n,n'*-метоксиэтоксиазоксибензол, *n,n'*-азоксифенетол и бинарный сорбент, состоящий из *n,n'*-метоксиэтоксиазоксибензола и *n,n'*-дибутоксиазоксибензола [35]. Для сравнения были также использованы данные по другим неподвижным фазам [76, 83, 92—93]. Показано, что по своим значениям линейных аналогов факторов полярности (*X*, *Y*, *Z*, *U*, *S*) жидкокристаллические неподвижные фазы являются сорбентами средней полярности.

При решении ряда практических задач, связанных с разделением как группы сорбатов, так и индивидуальных позиционных изомеров, следует выбирать такую жидкокристаллическую неподвижную фазу, которая обладала бы достаточно высокими значениями фактора *g*, характере-

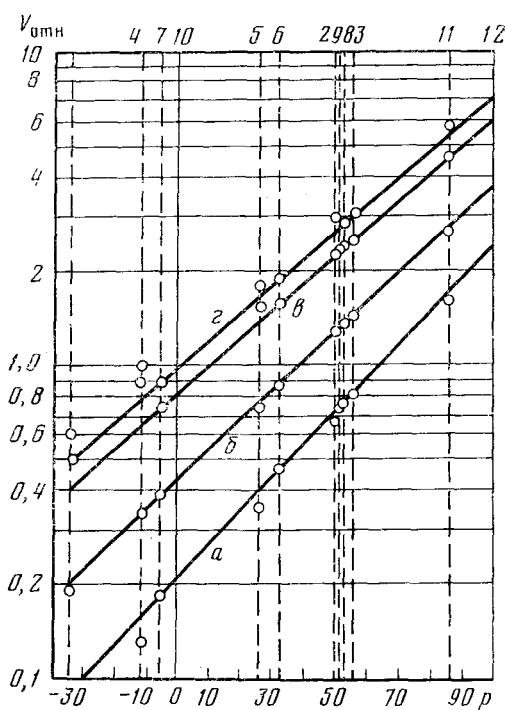


Рис. 2

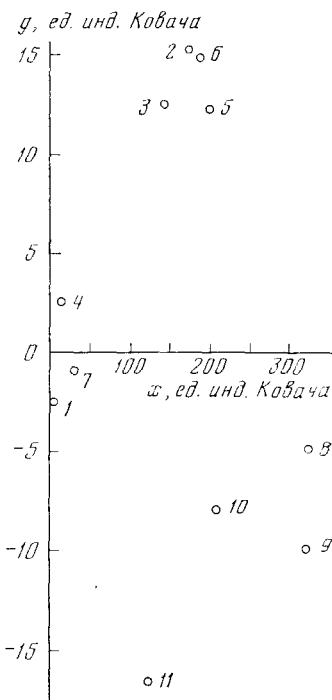


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость относительного удерживаемого объема алкилбензолов (в логарифмическом масштабе) от условной полярности неподвижных фаз [80]: 1 — эвтектическая смесь *n,n'*-азоксифенетола и *n,n'*-азоксиизанзола, 50° С (TK); 2 — то же, 100° С (ЖК); 3 — то же, 145° С (ИЖ); 4 — *n*-*n*'-гептоксибензоная кислота, 50° С (TK); 5 — то же, 100° С (ЖК); 6 — то же, 150° С (ИЖ); 7 — *n,n'*-азоксифенетол, 110° С (TK); 8 — то же, 140° С (ЖК); 9 — то же, 170° С (ИЖ); 10 — сквалан, 140° С; 11 — полиэтиленгликоль-2000, 100° С; 12 — 1,2,3,4-тетракис(β-цианетокси)неолпентан, 140° С, сорбаты: *a* — бензол; *б* — толуол; *в* — *n*-ксипол; *г* — *o*-ксипол. Обозначения: TK — твердо-кристаллическая область, ЖК — жидкокристаллическая область, ИЖ — изотропная жидкость

Рис. 3. Зависимость фактора *g* от фактора полярности *x* [91]. Неподвижные фазы: 1 — сквалан, 2 — *n,n'*-метоксиазоксибензол; 3 — бинарная фаза (*n,n'*-метоксиазоксибензол + *n,n'*-дибутоксиазоксибензол); 4 — *n,n'*-азоксибензол, *t<sub>k</sub>* = 100° С; 5 — *n,n'*-азоксибензол, *t<sub>k</sub>* = 150° С; 6 — *n,n'*-азоксибензол, *t<sub>k</sub>* = 140° С, 1 — Апиезон L; 8 — ПЭГ-4000; 9 — Ркоплекс-400; 10 — Юкон-50НВ-2000; 11 — бинарная фаза (динонилфталат + Бентон-34)

ризующего *мета* — *пара*-селективность фазы, и фактора *x*, характеризующего условную хроматографическую полярность. В связи с этим учитывалась зависимость *g* от *x*, согласно которой возможен выбор оптимальной неподвижной фазы. Из рис. 3 видно, что бинарный сорбент на основе смеси динонилфталата и бентона-34 хотя и характеризуется высокой селективностью при разделении позиционных изомеров (*g* = 16,6 ед. индекса Ковача), однако является менее полярным сорбентом (*x* = 1,25) по сравнению с такой жидкокристаллической фазой, как *n,n'*-метоксиэтоксиазоксибензол (*x* = 1,78 и *g* = 15,1 ед. индекса Ковача).

«Условная хроматографическая полярность» жидкого кристалла изменяется скачкообразно при фазовых переходах, т. е. при переходе из твердого состояния в жидкокристаллическое, а затем в изотропное; при этом, как правило, она возрастает. В рамках же одного фазового состоя-

ния «условная хроматографическая полярность» увеличивается с повышением температуры. Что касается *мета* — *пара*-селективности, то величина ее, являясь максимальной в точке плавления, монотонно убывает с ростом температуры. Так, например, для *n,n'*-азоксифенетола при переходе из твердого состояния (100°С) в жидкокристаллическое (140°С) фактор полярности *x* увеличивается с 0,1 до 1,9 ед. индекса Ковача, а фактор *g*, измеряемый разностью индексов удерживания *m*- и *n*-ксилолов, увеличивается с 2,5 до 14,8 ед. индекса Ковача. В пределах жидкокристаллического состояния с увеличением температуры от 140 до 150°С *мета* — *пара*-селективность азоксифенетола падает от 14,8 до 12,5 ед. индекса Ковача.

Таким образом, использование данной классификации дает возможность подобрать неподвижные фазы, которые наряду с экстремальными значениями фактора *g* обладают необходимыми значениями других факторов полярности. По Херингтону [94], селективность разделения сорбатов 1 и 2 характеризуется отношением приведенных времен их удерживания.

$$\sigma_n = t'_{R_2}/t'_{R_1} = (\gamma_1 p_1^0)/(\gamma_2 p_2^0),$$

где  $p_1^0$  и  $p_2^0$  — давления насыщенного пара сорбатов 1 и 2;  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — их коэффициенты активности в растворе неподвижной фазы. Этот показатель полярности, упомянутый нами ранее, был использован для оценки *мета*- и *пара*-селективности бинарных сорбентов, состоящих из *n,n'*-метоксиэтоксиазоксибензола и ди-*n*-алкоксиазоксибензолов [35], причем оценивалось влияние давления пара и коэффициентов активности сорбатов (ароматических углеводородов — бензола, толуола, этилбензола, *o*-, *m*-, *n*-ксилолов) на разделение сорбатов.

## 2. Влияние различных факторов на структурную селективность жидкокристаллических неподвижных фаз

В работах [95, 96] рассмотрено влияние различных факторов (температуры, давления, концентрации сорбата) на структурную селективность мезофазы. Температурная зависимость структурной селективности жидкокристаллических неподвижных фаз показана на примере азоксиэфиров. Максимальное отношение характеристик удерживания *n*- и *m*-ксилолов наблюдается при температуре плавления жидкого кристалла и монотонно убывает по мере приближения к точке осветления; выше этой точки ксилолы элюируются суммарным пиком. Зависимость *мета* — *пара*-селективности от температуры в жидкокристаллическом расплаве может быть объяснена аналогичной зависимостью параметра *S*, который характеризует степень параллельности молекул [3]; в нематической фазе в зависимости от температуры значение *S* изменяется в пределах от 0,3 до 0,8. Однако еще и при температуре несколько ниже точки осветления в жидкокристалле сохраняется в заметной степени тенденция к упорядоченному взаимно параллельному расположению молекулярных осей. Переход в изотропную жидкость сопровождается скачкообразным изменением сорбционных характеристик.

Келкер [2] рекомендует работать при температуре на 2,3 град выше точки плавления вещества (интервал надежности). Однако детальное рассмотрение зависимости параметров удерживания анализируемых углеводородов от температуры показало, что существует более широкая область (5—6 град) с максимально стерическим эффектом. Так, для *n,n'*-азоксифенетола при 134°С отношение удерживаемых объемов *n*- и *m*-ксилолов равно 1,096, при 136°С — 1,10, а при 138°С — 1,085. Этот факт

является важным, так как показывает, что применение жидких кристаллов в газовой хроматографии не требует каких-то особых условий поддержания температуры колонки, в связи с чем может быть использована серийная хроматографическая аппаратура. Показано, что увеличение концентрации сорбата и давления газа-носителя в колонке влияют на *мета* — *пара*-селективность в одном направлении: с ростом концентрации сорбата и давления газа-носителя селективность уменьшается, причем скорость уменьшения зависит от природы как жидкого кристалла, так и газа-носителя. Такое влияние связано с нарушением упорядоченной структуры жидкокристаллического расплава вследствие внедрения молекул инородных веществ.

### 3. Вязкостные свойства жидких кристаллов

Низкая вязкость нематических мезофаз, таких как *n,n'*-азоксианизол, *n,n'*-азоксифенетол (1,47 сСт), их эвтектической смеси, метоксизотокси-азоксибензола (3 сСт), обеспечивает высокую эффективность работы хроматографической колонки с указанными сорбентами.

### 4. Термостабильность жидких кристаллов

Применение жидких кристаллов в качестве сорбентов для газовой хроматографии требует оценки их летучести и термостабильности — факторов, определяющих верхний температурный предел существования неподвижных фаз. Верхние температурные пределы использования ряда жидкокристаллических неподвижных фаз, определенные дериватографическим методом, равны: для *n,n'*-азоксианизола 180° С, *n,n'*-азоксифенетола 200° С, эвтектической смеси 195° С, *n*-гептоксибензойной кислоты 190° С, эфира гидрохинона и *n*—*n*-гептоксибензойной кислоты 270° С, холестерилциннамата 220° С и т. д. [97, 98]. Необходимо отметить работу Дьюара и Шредера [22], посвященную специальному синтезу термостабильных жидкокристаллических соединений с высокими температурами фазового перехода (из 19 новых эфиров — алcoxибензоатов *n*-фенилен- или *n,n'*-бифенилен-*n*-аллокси- или *n*-карбаллоксибензойных кислот десять имели мезоморфные области больше, чем 90 град, самая низкая температура перехода составляла 205° С). В работе [19] выполнены исследования с высокотемпературными жидкокристаллическими сорбентами. Показательны в этом отношении также работы [64, 66—70] по использованию *bis*(*n*-метокси-, бутиокси-, гексокси-, фенилбензилиден)- $\alpha,\alpha'$ -*bis*-*n*-толуидинов для газохроматографического разделения поликлинических соединений.

Естественно, что в ряде случаев хроматографический анализ целесообразно проводить при низких температурах; отсюда вытекает необходимость отыскания неподвижных фаз, находящихся в состоянии мезофазы в соответствующем температурном интервале. Примером жидких кристаллов с низкими температурами плавления и осветления являются некоторые азо-, азокси- и азометиновые соединения [82, 99, 100], среди которых можно отметить *n*-метоксибензилиден-*n'*-бутиланилин (интервал мезофазы от 21 до 47° С), *n*-этоксибензилиден-*n'*-бутиланилин (от 36 до 80° С) и их эвтектическую смесь (от —16 до 50° С).

Поскольку давление насыщенного пара является определяющим при оценке термостабильности неподвижных фаз, представляет интерес работа [101], в которой проводилось изучение температурной зависимости давления насыщенного пара *n,n'*-азоксианизола (рис. 4).

Синтез высокотемпературных кристаллов является весьма перспективным, поскольку расширяет область аналитического использования

мезофаз для газовой хроматографии. Принципиально новым типом высокотемпературных жидкокристаллов являются пековые мезофазы. Они могут быть получены двумя путями: 1) карбонизацией каменноугольных и нефтяных смол; 2) совместной карбонизацией индивидуальных органических соединений [102—106]. Образование жидкокристаллической структуры при карбонизации графитирующихся веществ является необратимым процессом. Пековая мезофаза, полученная в интервале 400—450° С, сохраняет свою жидкокристаллическую структуру при полном остывании и затвердевании [102, 103]. Таким образом, температурная область существования пековой мезофазы значительно шире, чем

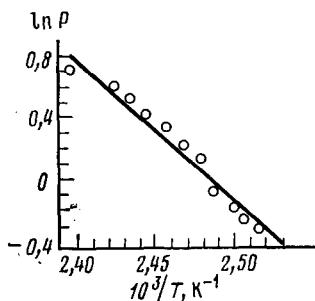


Рис. 4. Зависимость парциального давления пара (мл. рт. ст.) от обратной абсолютной температуры [101]

в других известных системах. Авторы [102, 103] осуществили синтез ряда пековых мезофаз на основе нефтепродуктов, а также совместной карбонизацией элементоорганических соединений и их смесей (11 образцов); изучены также аналитические возможности этих мезофаз и показана перспективность их использования в газовой хроматографии.

### 5. Зависимость эффективности колонки с жидкокристаллическим сорбентом от различных факторов

Температурная зависимость эффективности колонки, содержащей жидкокристаллический сорбент, изучалась многими авторами [46, 49, 79]. Показано, что эффективность понижается с уменьшением температуры. Так, на рис. 5 представлена температурная зависимость [46] селективности и эффективности диундекилоксиазоксибензола. При использовании указанного азоксиэфира для разделения *m*- и *n*-ксилолов в области низких температур имеет место «благоприятно» высокая величина  $\sigma_n$  и «неблагоприятно» низкое значение ВЭТТ. Аналогичную картину наблюдали в [49] при разделении алкилнафталинов на *N,N'*-бис(*n*-метоксибензилиден)- $\alpha,\alpha'$ -бис-*n*-толуидине (БМБТ). Авторами определено необходимое число (*n*) теоретических тарелок колонки для разделения «трудных» пар алкилнафталинов на различных неподвижных фазах (табл. 2).

Авторы работ [79, 107, 108] указали на различное изменение высоты эквивалентной теоретической тарелки в *H*-зависимости от характера изменения температуры на жидкокристаллах нематического типа. В частности, авторы, используя *n,n'*-азоксианизол в качестве неподвижной жидкой фазы на капиллярной колонке [79], отметили наличие температурного гистерезиса величины *H* (рис. 6). Первоначально с повышением температуры *H* уменьшается вплоть до температуры плавления. В точке плавления кристалла наблюдается резкое увеличение *H*, затем снова спад и снова небольшое увеличение *H* при нематико-изотропном переходе. При одной и той же температуре получены два различных значения

ТАБЛИЦА 2

Неподвижная фаза	Пары алкилнафталинов *	<i>n</i>
Полифениловый эфир	1,4- и 2,3-ДМН	
	2,3- и 1,5-ДМН	85 000
<i>n,n'</i> -Азоксиленетол	2,3- и 1,2-ДМН	92 000
	1,3- и 1,4-ДМН	42 000
Графитированная термическая сажа	1,2- и 2,6-ДМН	92 000
	2,6- и 2,3-ДМН	190 000
<i>N,N'</i> -БМБТ	1-ЭН и 2-МН	6 500
	2-ЭН и 1,3-ДМН	6 500

\* ЭН и МН — этил- и метилнафталины соответственно, ДМН — диметилнафталины.

*H* в зависимости от того, нагрета колонка или охлаждена, причем в цикле охлаждения значение *H* меньше, чем в цикле нагревания. Этот вывод является весьма важным, так как указывает на большую скорость мас-сопередачи в неподвижную фазу в цикле охлаждения (именно в переохлажденной области азоксианизола на капиллярной колонке при 102°C получено четкое разделение *m*- и *n*-ксилолов).

Авторы [79] показали также, что минимальное значение *H* наблюдается при более низких скоростях газа-носителя в области мезофазы; например, в случае *n,n'*-азоксианизола на капиллярной колонке значение *H*<sub>мин</sub> достигается при температуре 120°C, соответствующей жидкокристаллическому состоянию, тогда как при 90°C (твердокристаллическое состояние вещества) *H*<sub>мин</sub> будет иметь то же самое значение, но уже при больших скоростях. Величина *H* также уменьшается с уменьшением количества неподвижной фазы в колонке. На колонке с 0,1% *n*-(*n*-этокси-фенилазо)фенилундекилената (нанесенного на нейтральные стеклянные

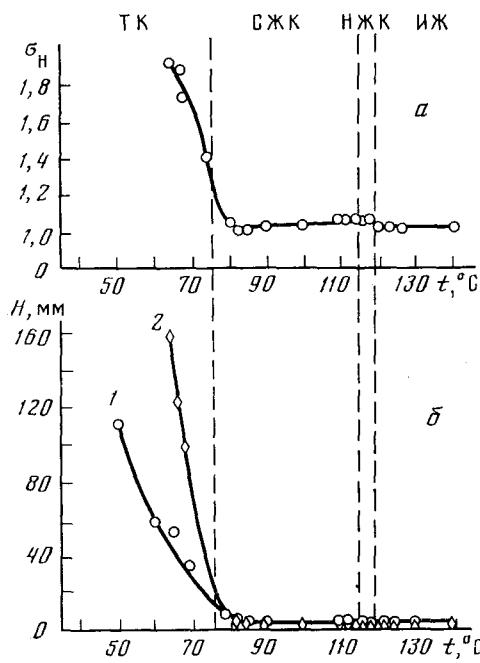


Рис. 5

Рис. 5. Температурная зависимость селективности (а) и эффективности (б) колонки с *n,n'*-ди-*n*-ундекиллоксиазоксибензолом<sup>46</sup>. 1 — *m*-ксилол; 2 — *n*-ксилол; СЖК — смектическая жидкокристаллическая область, НЖК — нематическая область

Рис. 6. Зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) от температуры [79]: 1 — нагревание, 2 — охлаждение

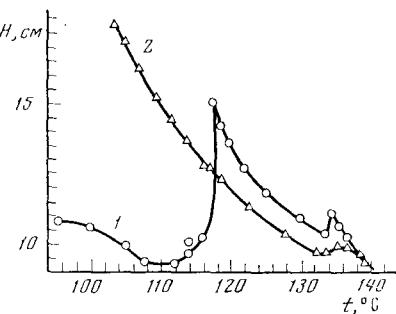


Рис. 6

гранулы) было получено меньшее значение по сравнению с колонками, содержащими неподвижную фазу в количестве 0,27 и 0,69% соответственно.

Возможность успешного использования капиллярных колонок с жидкокристаллической неподвижной фазой также показана в работе [40], авторы которой использовали стеклянные капилляры длиной от 8 до 27 м, диаметром 0,3 мм. Обработка капилляров  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ , кислотами,  $\text{HF}$  и т. д. не привели к успеху, и только специальная обработка эпоксидной смолой марки ЭП-9 обеспечивала полную пропитку капилляра жидким кристаллом с образованием хорошей пленки. Эпоксидную смолу, смешанную с отвердителем в соотношении 1 : 4, растворяли в *o*-дихлорбензоле, 10%-ный раствор пропускали медленно через капилляр с помощью водоструйного насоса. Вводили дополнительно 15 мл *o*-дихлорбензола, после чего при 120°С капилляр высушивали в токе аргона. Жидкокристаллическое соединение растворяли в подходящем растворителе и методом поршня вводили в капилляр. Пленку жидкого кристалла внутри капилляра высушивали в токе аргона при медленно повышающейся температуре.

Авторы работы [109], исследуя удерживание молекул сорбата на полимерных сорбентах, модифицированных жидкими кристаллами, также показали, что ВЭТТ уменьшается с увеличением температуры и уменьшением количества неподвижной фазы. Наиболее значительное повышение эффективности сорбента наблюдается при нанесении 5—20% жидкого кристалла на полимерные сорбенты.

## 6. Влияние пропитки носителя

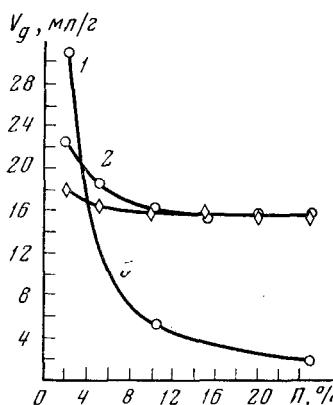
Оптимальное количество неподвижной фазы, наносимое на твердый носитель, определяется влиянием ряда конкурирующих факторов, которые связаны с селективностью, эффективностью и продолжительностью анализа. Предпочтительны малые степени пропитки носителя, которые позволяют уменьшить величину ВЭТТ и сократить время анализа. Однако в целях получения точных и воспроизводимых параметров удерживания (особенно при их использовании для расчета термодинамических функций растворения) количество неподвижной фазы должно быть достаточным для полного покрытия носителя и устранения искажающего влияния адсорбции на поверхности твердого тела.

Влияние плотности молекулярной упаковки вещества на зависимость параметров удерживания от количества неподвижной фазы, а также влияние твердого носителя на селективность жидкокристаллической неподвижной фазы показано Вигдергаузом с сотр. [110] на примере азоксиэфиров при разделении *m*- и *n*-ксилолов, ароматических и парафиновых соединений, для чего были использованы колонки с различным содержанием неподвижной фазы.

На рис. 7 представлены зависимости удельного удерживаемого объема толуола на *n,n'*-азоксифенетоле от степени пропитки при различных фазовых состояниях. Характер кривых свидетельствует о том, что вклад адсорбционных факторов в удерживание сорбатов изотропной и анизотропной жидкостями пренебрежимо мал при степени пропитки, превышающей 10%, т. е. выше этой величины параметры удерживания практически не зависят от количества неподвижной фазы. В случае же твердокристаллического состояния удерживание, естественно, определяется величиной адсорбирующей поверхности, а так как она слабо зависит от количества неподвижной фазы, удельный удерживаемый объем обратно пропорционален степени пропитки  $V_g$ . Полученные данные позволили определить нижний предел возможного количества жидкокристаллической

неподвижной фазы. Эти результаты показали связь между величиной скачка параметров удерживания в точке плавления и степенью пропитки, в то время как в точке осветления скачок определяется лишь природой анализируемого вещества. Кроме того, показано, что: 1) с уменьшением степени пропитки *мета* — *пара*-селективность жидкокристаллического сорбента уменьшается, 2) температура перехода неподвижной фазы из твердого состояния в жидкокристаллическое понижается с уменьшением степени пропитки.

Рис. 7. Зависимость абсолютного удельного удерживаемого объема толуола от количества *n,n'*-азоксиленетола (%) к массе хромосорба *P*:
   
1 — 100, 2 — 140, 3 —
   
170° С [80]



Основные исследования с жидкокристаллическими сорбентами в газовой хроматографии выполнены на колонках с использованием практически инертных твердых носителей определенной пористости, механически стабильных, с удельной поверхностью  $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$ . Недавно описано [43, 44] использование жидкких кристаллов, нанесенных в виде монослоя на активный твердый носитель — макропористый Силохром с большой удельной поверхностью. Показано, что в случае как нематических и смектических, так и холестерических неподвижных фаз при использовании тонких слоев, близких к мономолекулярному, наблюдается достаточно высокая *мета* — *пара*-селективность, причем имеет место сдвиг максимума селективности в сторону более низких температур по сравнению с использованием обычных процессов пропитки (т. е., как и в работах [111, 112], наблюдается изменение температуры фазового перехода). По-видимому, при использовании монослоя подложка играет весьма активную, а может быть, и решающую роль в разделении анализируемых веществ.

Роль активного сорбента с развитой поверхностью для газохроматографического разделения смесей показана в [47]. Авторы добились увеличения эффективности разделения и снижения температуры разделения при высоких концентрациях анализируемых веществ путем использования активного адсорбента (Силохрома), пропитанного жидкокристаллической неподвижной фазой (азоксиленетол) при разделении *m*-, *n*-, *o*-изомеров винилтолуола и отметили еще ряд преимуществ такого способа разделения. В этой связи необходимо также отметить работы [109, 113], в которых показано использование полимерных сорбентов, таких как Полисорб-1, Хромосорб-101, модифицированных жидкими кристаллами, например, *n,n'*-азоксиленетолом, *n,n'*-метоксиэтоксиазоксибензолом, для газохроматографического разделения различных классов органических соединений — парафиновых и ароматических углеводородов, спиртов, кетонов, альдегидов, кислот, лактонов и т. д., причем аромати-

ческие соединения на них удерживаются сильнее, чем парафиновые. Осуществлено [109, 113] разделение *o*- и *m*-ксилолов, *o*- и *m*-крезолов и т. д., тогда как *m*- и *n*-изомеры не были разделены. Исследовано влияние количества жидкого кристалла азоксифенетола на основные характеристики газохроматографического процесса, на исправленный удерживающий объем  $V_r$  сорбатов, ВЭТТ и коэффициент асимметрии.

Влияние природы твердого носителя на хроматографическое поведение мезофазы отмечено в работах [79, 107, 108]. Авторы этих работ предполагают, что аномальные эффекты (влияние скорости нагревания жидкого кристалла на его температуру плавления, временная зависимость величин  $K$  (коэффициента распределения сорбата) и ВЭТТ (эффективности разделения) вблизи точки плавления, характер изменения параметров удерживания при двух способах изменения температуры, отмеченные авторами при использовании капиллярной колонки [79] и стеклянных гранул разной природы [107, 108] в качестве твердого носителя) объясняются влиянием поверхностных ориентационных сил носителя и внутренней стенки капиллярной трубы. Кроме того, было показано, что природа ориентирования молекул жидкокристаллического соединения на поверхности стеклянных гранул определяется величиной диффузии молекул сорбата, т. е. диффузия растворов, в которых молекулы жидкого кристалла ориентированы параллельно на поверхности стеклянных гранул, обычно больше диффузии растворов с перпендикулярным расположением жидкокристаллических молекул на этой поверхности.

Авторы работ [30, 114] изучили влияние поверхности твердого носителя на термодинамические функции растворения веществ. Показано отсутствие эффектов на поверхности твердое тело — жидкый кристалл и наличие лишь слабых взаимодействий в системе газ — жидкый кристалл, которыми можно пренебречь при условии толщины пленки по меньшей мере  $\sim 1000$  Å.

## 7. Влияние электрического поля на селективные свойства жидких кристаллов

Под воздействием электрического или магнитного полей происходит изменение упорядочности молекул жидкокристаллического вещества в области мезофазы [115], что в свою очередь приводит к изменению характеристик удерживания анализируемых веществ. В 1963 г. одним из авторов данного обзора было предложено проводить хроматографический процесс в электромагнитном поле (см. [116]). Под действием поля осуществляется поляризация молекул неподвижных жидкостей (а в ряде случаев — и разделяемых компонентов), и, следовательно, изменение их сорбционных свойств. Очевидно, введение в хроматографический процесс дополнительного фактора должно увеличить возможности регулирования величины селективности неподвижной фазы и позволить изучить новый круг сорбционных явлений.

Соответствующие исследования были проведены Тейлором с сотр. [117—119] на коротких стеклянных капиллярных колонках, содержащих в качестве неподвижных фаз смесь эфиров коричной кислоты и холестерилмиристата. На колонку накладывалось электрическое поле до 500 В при помощи внешних электродов, укрепленных посредством специальной пасты и алюминиевой фольги. Авторы исследовали зависимость формы пика и времени удерживания углеводородов и кислородсодержащих соединений от электрического потенциала, частоты тока, температуры анализа и содержания неподвижной фазы. При наложении электриче-

ского поля времена удерживания анализируемых веществ возрастили, а пики приобретали более симметричную форму.

Вигдергауз с сотр. [120, 121] исследовали влияние электрического поля на хроматографическое удерживание диэтилового эфира, ацетона, метилэтилкетона, *n*-тексана, гептана, циклогексана, бензола жидкокристаллической неподвижной фазой — лауратом холестерина при 86°С. Длина спиральной колонки конструкции [117] была равна 10 м, напряжение, подаваемое на электроды, 500 В. Для оценки величины эффекта электрического поля вычисляли разность изменений свободной энергии сорбции веществ  $\delta$  ( $\Delta F^0$ ) при наличии поля и в его отсутствие.

$$\delta (\Delta F^0) \text{ кал/моль} = RT \ln \frac{\Gamma'_{500}}{\Gamma'_0} = 714 \ln \frac{\Gamma'_{500}}{\Gamma'_0},$$

где  $\Gamma'_{500}$  и  $\Gamma'_0$  — частные коэффициенты Генри сорбатов при наличии поля и в его отсутствие соответственно ( $\Gamma' = (t_R/t_0) - 1$ , где  $t_R$ ,  $t_0$  — времена удерживания сорбата и несорбируемого вещества соответственно).

Результаты расчета позволяют сделать вывод, что  $\delta$  ( $\Delta F^0$ ) может достигать 400—500 кал/моль, что соответствует по абсолютной величине значению  $\delta$  ( $\Delta F^0$ ) при переходе от изотропной жидкости к мезофазе [5], а также значению  $\delta$  ( $\Delta F^0$ ) соседних гомологов, т. е. 100 ед. индекса Ковача. Использование рассмотренного эффекта в аналитических целях возможно лишь при разработке конструкции колонки, обеспечивающей достаточную эффективность. Полученные результаты дают основание полагать, что наряду с такими известными внешними факторами, как температура и давление, наложение электрического поля также может быть использовано для целенаправленного регулирования селективности хроматографической колонки.

Из изложенного материала по аналитическому использованию жидких кристаллов необходимо отметить следующее.

1) Несмотря на то, что проводятся широкие исследования в области использования жидкокристаллических сорбентов в газовой хроматографии, до сих пор не выявлены общие закономерности, связывающие хроматографическую селективность со строением жидкого кристалла [122—124].

2) Большинство исследованных жидких кристаллов предназначены для решения узкой проблемы — разделения *мета*- и *пара*-изомеров, и обладают слабой групповой селективностью. Следовательно, необходимо обратить внимание на синтез мезофаз, обладающих как специфической, так и общей селективностью.

Какие требования должны предъявляться к синтезу жидкокристаллических неподвижных фаз? а) Это должны быть жидкие кристаллы нематического типа. Широкое использование смектических жидких кристаллов будет возможным только в случае очень высокой селективности. Введение в практику хроматографического анализа новых неподвижных жидкокристаллических фаз представляется оправданным лишь в тех случаях, когда эти фазы обладают существенным преимуществом. б) Необходимо наличие сильно полярных функциональных групп в синтезируемых жидких кристаллах. Некоторые примеры даны в [125—127], но аналитические возможности таких жидких кристаллов еще не оценены. К сожалению, уже изученные жидкокристаллические неподвижные фазы являются фазами средней полярности, тогда как на практике приходится иметь дело с разделением многокомпонентной смеси, состоящей из соединений различных классов.

3) Жидкокристаллические неподвижные фазы должны обладать достаточно широким и регулируемым температурным интервалом мезофазы. Его расширение может быть осуществлено либо путем синтеза соответствующего жидкокристаллического соединения, либо путем использования смешанных фаз, образующих эвтектику. Большинство из синтезированных жидких кристаллов является среднетемпературными неподвижными фазами, интервал существования мезофазы которых составляет до 200—300 град. Отсюда вытекает интересная проблема синтеза и использования высокотемпературных фаз, так называемых пековых мезофаз.

4) Очень интересным представляется изучение влияния эффектов поля (электрического, магнитного) на хроматографические процессы в системе сорбат — жидкий кристалл.

#### IV. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Удерживаемый объем и соответствующее ему время удерживания ( $V_R$ ,  $t_R$ ) в газовой хроматографии являются основными характеристиками сорбата. На рис. 8 представлены зависимости между логарифмом удельного удерживаемого объема и обратной абсолютной температурой колонки с метоксиязоксибензолом [46]. Параметры удерживания анализируемых веществ весьма чувствительны к фазовым переходам сорбента, вследствие чего на графике четко выражены три области его фазового состояния: твердая, жидкокристаллическая и изотропно-жидкая. Фазовые переходы сопровождаются резкими изменениями параметров удерживания. При этом в точке плавления удерживаемые объемы увеличиваются в 4—10 раз, в точке осветления — на 15—20%. Точки плавления, осветления и перехода между различными мезофазами характеризуются скачкообразным изменением параметров удерживания; в то же время наблюдаются случаи, когда максимум отсутствует, например, в случае *n*-фенилен-бис-*n*-гептоксибензоата при переходе его из твердого состояния в смектическую мезофазу, что обусловлено высокой вязкостью последней [5, 83].

В рамках одного температурного интервала между точками фазовых переходов наблюдается постепенное уменьшение удерживаемых объемов с ростом температуры. Переход из твердого состояния в жидкокристаллическое приводит к изменению общей селективности, что выражается в инверсии порядка элюирования ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов. Такие же закономерности удерживания с температурой наблюдали Келкер [15] для *n,n'*-азоксифенетола, Дьюар и Шредер [16] — для *n,n'*-ди-*n*-гексоксиязоксибензола и Баррал с сотр. [24] — для холестерических жидких кристаллов. В [24] в частности, было отмечено, что времена элюирования сорбатов увеличиваются более чем в 3,5 раза при переходе холестерической мезофазы в изотропную жидкость.

Дальнейшие исследования показали, что имеет место более сложная зависимость между удерживанием и температурой. Так, при нагревании метоксиязоксибензола [33] из твердокристаллической области и при охлаждении из изотропно-жидкой области в интервале 70—100°С наблюдался гистерезис, т. е. величина удерживания сорбатов и селективность их разделения связаны с «памятью» колонки. Гистерезис наблюдали и другие авторы [49, 79].

Высокая чувствительность сорбционных характеристик и связанных с ними параметров удерживания анализируемых веществ к фазовому со-

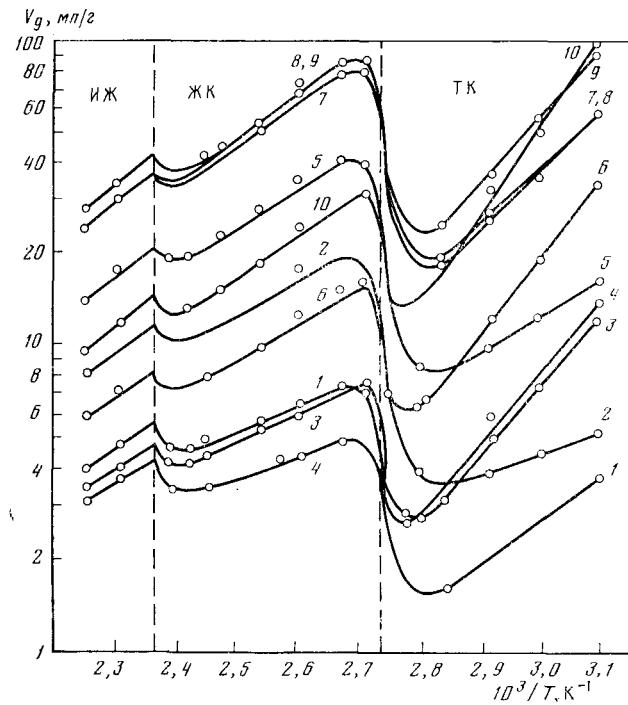


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость удельных удерживаемых объемов углеводородов от обратной абсолютной температуры колонки с *n,n'*-метоксиазоксибензолом [46]: 1 — циклогексан, 2 — бензол, 3 — гептан, 4 — изооктан, 5 — толуол, 6 — октан, 7 — *n*-ксилол, 8 — *n*-ксилол, 9 — изопропилбензол, 10 — понан

Рис. 9. Хроматографическая (а), термооптическая (б) и термографическая (в) кривые *n,n'*-гептоксиазоксибензола [46]. Сорбаты: 1 — *n*-ксилол, 2 — толуол, 3 — *n*-пентан, 4 — бензол

стоянию сорбента позволяет решать и обратную задачу — определение температур фазовых переходов, а также сопутствующих им структурных изменений, с помощью хроматографической аппаратуры. Это выдвинуло газовую хроматографию в ряд наиболее эффективных методов изучения физико-химических свойств и фазовых превращений в жидкких кристаллах [24]. Перспективность комплексного изучения фазовых переходов жидкких кристаллов с помощью термографии и сочетания газовой хроматографии и термооптического метода впервые показана в работах [46, 85].

На рис. 9 представлены термооптическая кривая зависимости логарифма удерживания углеводородов от обратной температуры колонки с *n,n'*-гептоксиазоксибензолом и термограмма этого вещества. Графический материал демонстрирует полную сходимость в пределах 1—2 град температур фазовых переходов, определенных всеми тремя методами, несмотря на то, что принцип действия каждого из них различен: сорбционный, оптический и тепловой. Что касается дополнительной информации, которая может быть получена с помощью хроматографии, то следует указать на возможность изучения процесса предплавления и сопутствующих ему структурных изменений, происходящих в кристалле, а также количественной оценки этих изменений (Келкер [20] ранее указывал на на-

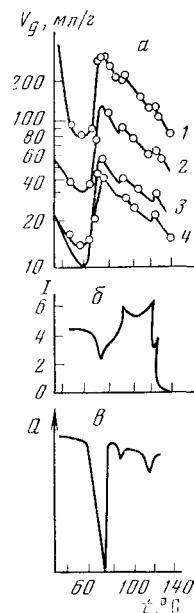


Рис. 9

личие эффектов предплавления в жидких кристаллах, которые трактуются различными исследователями, либо как гомогенные процессы, либо как процессы, связанные с гетерогенными флуктуациями [128, 129].

С использованием сочетания хроматографического и термооптического методов были также определены фазовые переходы бинарных жидкокристаллических сорбентов. Показано, что для эвтектической смеси *n,n'*-метоксиэтоксиазоксибензола с ди-*n*-бутоксиазоксибензолом наблюдается наибольший сдвиг точки фазового перехода в область низких температур, равный 30 град, а для смеси с ди-*n*-гексоксиазоксибензолом — 18 град [35]. Температуры фазовых переходов могут быть также определены методом дифференциальной калориметрии совместно с ГЖХ [30].

С помощью хроматографических исследований [130] удалось подтвердить мнение о существовании нематического порядка в поливинилхлориде. Показано, что характер разделения *цис*- и *транс*-декалинов сильно различается в исследованном температурном интервале (35—170° С), причем наблюдается инверсия порядка элюирования изомеров в зависимости от фазового состояния сорбента.

## V. ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СОРБЦИИ ВЕЩЕСТВ ЖИДКИМИ КРИСТАЛЛАМИ

Возможность аналитического и препаративного разделения соединений с близкими температурами кипения с помощью хроматографии в системе газ — жидккий кристалл обусловлена существенными различиями в термодинамических функциях сорбции изомерных соединений жидкими кристаллами. Поэтому газовая хроматография является эффективным методом исследования свойств растворителя, поведения растворенного вещества в жидком кристалле и определения термодинамических параметров мезофаз; при этом по хроматографическим данным можно определить термодинамические параметры при условиях, близких к бесконечному разбавлению, когда не наблюдается нарушения структуры жидкокристаллической фазы [29, 30, 48, 114, 131—138]. Кроме того, выше было отмечено отсутствие влияния на точность определения термодинамических параметров эффектов на поверхности твердое тело — жидккий кристалл, газ — жидккий кристалл при толщине пленки жидкого кристалла ~1000 Å.

На основе анализа коэффициентов активности  $\gamma^\infty$  сорбатов при бесконечном разбавлении в [135] разработана молекулярная теория растворимости веществ в жидких кристаллах. Молекулярная интерпретация коэффициентов активности дана методом статистической механики. В основе термодинамических расчетов, как и обычно, лежит определение удельного удерживаемого объема  $V_g$ .

Исследуя эффект растворения ксилолов в холестерилмиристате, который может находиться в состоянии как смектической, так и холестерической мезофаз, авторы [29] установили, что только смектическая фаза дает селективное разделение *m*- и *n*-ксилолов. Келкер [18] также указал на отсутствие селективности в холестерической фазе, тогда как Ветрова и др. [43, 44] получили достаточно четкое разделение *m*- и *n*-ксилолов на холестерилпеларгонате, нацесенном в виде монослоя на активный адсорбент. Авторам данного обзора, к сожалению, не удалось воспроизвести эти результаты.

Авторы работ [139, 140] на примере растворения *n*-алканов, ароматических углеводородов, включая ксилолы, *цис*- и *транс*-изомерных алкил-

циклогексиловых эфиров на нематическом жидкокристаллическом кристалле *n*-(*n*-этоксифенилазо)фенилгептаноате на основе анализа значений коэффициентов активности вывели те же закономерности растворимости указанных соединений в жидкокристаллическом сорбенте, что и авторы [135].

Известно, что точки фазовых переходов сопровождаются периодами предтрансформации. Келкер [20, 21] показал, что хроматографическими методами могут быть изучены эффекты, предшествующие фазовым переходам; были исследованы азоксиэфиры (азоксианизол, азоксифенетол и их эвтектические смеси). Процессы предплавления описаны в [128, 129]. Предпереходные эффекты установлены также при измерениях вязкости [141], удельной теплоемкости [142], коэффициентов линейного расширения ЯМР-сигналов [143] и ИК-спектра [144]. Авторы [145] на примере *n,n'*-азоксианизола нашли, что период предтрансформации существует на  $\sim 10$  град ниже точки осветления. Для объяснения предпереходных эффектов Келкер воспользовался молекулярно-статистической теорией, разработанной Цветковым [146], Вэбером [143], Майером и Сауне [147]. Предпереходное поведение нематических фаз может быть описано также с помощью двухфазной концепции Френкеля [148].

Термодинамика растворения веществ в жидких кристаллах изучалась в [42] с помощью капиллярной газовой хроматографии. Авторы, исходя из молекулярной теории растворимости [135], исследовали влияние длины алкильных цепочек гомологического ряда жидкокристаллических кетоксимов на молярные энталпию  $\Delta h^\circ$  и энтропию  $\Delta s^\circ$  раствора и их избыточные функции растворения.

Было показано в [42], что парциальные молярные энталпии и энтропии всех сорбатов (алканы, ароматические углеводороды, ксиолы, дизамещенные бензолы) показывают в гомологическом ряду кетоксимов четкое альтернирование, с инверсией в точке осветления. Соединения с четным числом углеродных атомов имели при более высокой температуре осветления меньше значения  $\Delta h^\circ$  и  $\Delta s^\circ$ . Использованные в качестве сорбатов дизамещенные изомеры бензола были полностью разделены, причем *n*-изомеры показали в нематических областях жидких кристаллов большие значения  $\Delta h^\circ$  и меньшие значения  $\gamma^\infty$ .

Термодинамические функции сорбции различных сорбатов на жидких кристаллах изучены в работах Вигдергауза с сотр. [5, 26, 83, 85, 88]. Расчеты показали, что переход из анизотропной области в изотропную сопровождается увеличением теплоты сорбции, причем, если в изотропной области значения  $\Delta h$  изомеров близки между собой, то в случае мезофазы наблюдаются существенные различия, определяемые строением молекул сорбатов.

Келкер [15] для алкилбензолов показал, что теплота смешения ксиолов с *n,n'*-азоксифенетолом на порядок выше, чем с обычными неподвижными жидкостями. Так, теплота смешения *o*-ксиола с мезофазой азоксифенетола равна 5400 кал/моль, с бензилдифенилом — лишь 520 кал/моль, с 7,8-бензохинолином — 850 кал/моль. Теплота смешения всегда на  $\sim 3000$  кал/моль больше в мезофазе, чем в изотропной жидкости; следовательно, процесс растворения в анизотропном сплаве требует больше энергии, т. е. растворение веществ как в жидкокристаллической, так и в изотропной областях сорбента сопровождается поглощением тепла, причем более эндотермичной во всех случаях, кроме эвтектики, является мезофаза.

Для *n,n'*-азоксифенетола [83, 85] соответствующее различие составляет 2—3 ккал/моль, что согласуется с данными Келкера [15], который, однако, при расчете использовал значения скрытой теплоты испарения  $\lambda$  при температурах кипения сорбатов, а не при температуре колонки. Из-

менение степени эндотермичности при переходе из изотропной жидкости в мезофазу уменьшается для *n*-*n*-гептоксибензойной кислоты, эфира гидрохинона и *n*-*n*-гептоксибензойной кислоты, холестериолинамата до 0,5—1 ккал/моль, что же касается эвтектической смеси, то здесь соответствующая разность для парафинов близка к нулю, а для остальных алкилбензолов и циклопарафинов составляет ~1 ккал/моль.

Сравнение теплот сорбции и избыточных энタルпий смешения с наблюдаемыми в случае изотропной фазы и мезофаз (смектической и нематической) эфира гидрохинона и гептоксибензойной кислоты показало, что наиболее эндотермичной оказывается смектическая область:  $\Delta h \sim -4$  ккал/моль (в нематической области  $\Delta h = 1,2$ —2,3 ккал/моль). Полученные результаты могут быть объяснены более высокой упорядоченностью структуры смектической области, в связи с чем проникновение посторонних молекул в мезофазу смектического жидкого кристалла требует большей затраты энергии, чем в случае нематического состояния. Для анизотропных расплавов азоксиленетола энтропия смешения  $\Delta s$  на 8—10 э. е. больше, чем для изотропной фазы.

Таким образом, переход сорбента в жидкокристаллическую область сопровождается резким изменением как энтропии смешения сорбата с неподвижной жидкостью (что отвечает скачкообразному изменению характеристик удерживания в температурном интервале фазового перехода), так и энタルпии смешения (что отвечает зависимости логарифма характеристик удерживания от  $1/T$ ). Совокупность этих изменений обеспечивает широкие возможности регулирования селективности при разделении смесей, включающих изомеры с близкими температурами кипения.

Как уже отмечалось, широкие возможности регулирования селективности открываются при использовании смешанных неподвижных фаз [5, 26, 35, 88]. Характер межмолекулярного взаимодействия в такой системе будет зависеть от того, включает ли бинарная система одно или два жидкокристаллических соединения, образуют ли они эвтектическую смесь и каков тип мезофазы у смешиваемых жидкокристаллических ингредиентов. Следует отметить, что абсолютное значение разности теплот сорбции анализируемых веществ в изотропной и анизотропной областях на индивидуальных сорбентах выше, чем на смешанной фазе. Этот эффект был ранее отмечен Келкером [2] на примере *o*-ксилола и свидетельствует о том, что процесс смешения сопровождается изменением энергии системы. Избыточная свободная энергия смешанной фазы  $\Delta f'$  на основании работ [149, 150] может быть рассчитана по формуле:

$$\lg V_{mm} = x_1 \lg V_{mm,1} + (1-x_1) \cdot \lg V_{mm,2} + \Delta f'/4,577,$$

где  $V_{mm} = V_g M / 22400$  — мольное удерживание;  $x_1$  — мольная доля индивидуальной фазы в смеси;  $T$  — температура колонки,  $K$ ;  $M$  — молекулярная масса неподвижной фазы.

Для исследованных сорбатов указанная зависимость выражается в виде кривых с максимумом, соответствующим эвтектической смеси 60 : 40; при этом максимальная величина  $\Delta f'$ , вычисленная на основании зависимости мольного удерживания от состава фазы, соответствует 100° С, т. е. температуре, близкой к точке плавления эвтектики (рис. 10). Эффективное значение  $\Delta f'$ , полученное при 10%-ной степени пропитки хромосорба на основании характеристик удерживания *n*-парафинов, оказалось равным 630—640 кал/моль. Значения  $\Delta f'$ , рассчитанные по характеристикам удерживания полярных соединений, существенно больше, так как включают энергию специфического взаимодействия сорбата с эвтектикой.

Значения избыточной свободной энергии смешения индивидуальных составляющих  $\Delta f'$  (по данным для *n*-парафинов), а также величины  $\Delta f''$ , характеризующие дополнительную энергию взаимодействия ксилолов с бинарными растворителями, были рассчитаны для бинарных систем, включающих *n,n'*-азоксифенетол (I), *n*-*n*-гептоксибензойную кислоту (II), *n*-фенилен-бис-*n*-гептоксибензоат (III), холестерилциннамат (IV), а также полиэтиленгликоль-2000 (V) и сквалан (VI) [5, 88].

Прежде всего рассмотрение зависимостей величин  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$  от состава смесей *n,n'*-азоксифенетола с полиэтиленгликолем и скваланом позволило сделать вывод о том, что значения вычисленных функций опреде-

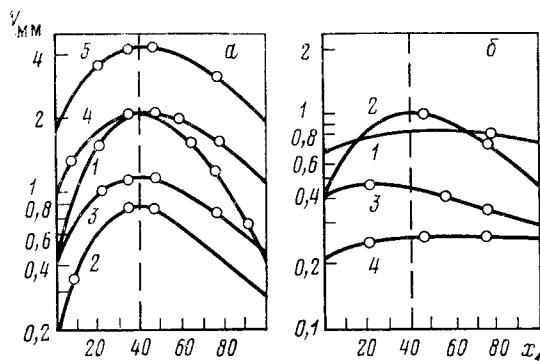


Рис. 10

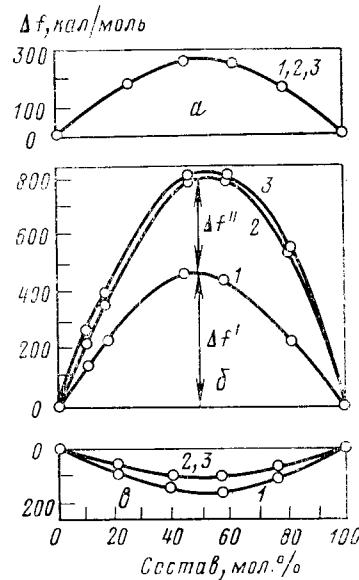


Рис. 11

Рис. 10. Зависимости мольного удерживания сорбатов (в логарифмическом масштабе) от содержания *n,n'*-азоксифенетола  $x_1$  в его смеси с *n,n'*-азоксианизолом [5]. Пунктир соответствует эвтектической смеси. Удерживание: *а* — втор-бутилбензола (1), бутил-ацетата (2), *n*-декана (3), *n*-ундекана (4), *n*-додекана (5) при 100°C; *б* — *n*-декана при 90 (1), 100 (2), 140 (3), 170°C (4)

Рис. 11. Зависимость величины  $\Delta f = \Delta f' + \Delta f''$  от состава бинарной жидкокристаллической фазы [88]. Системы: *а* — (I) — (II); *б* — (II) — (III); *в* — (III) — (IV). Сорбаты: 1 — *n*-парафины ( $\Delta f'$ ), 2 — *m*-ксилол, 3 — *n*-ксилол

ляются фазовым состоянием жидкокристаллического ингредиента. Так, если при температурах 170 и 190°C, отвечающих изотропно-жидкому состоянию, величины  $\Delta f'$  практически одинаковы (табл. 3) [88], то переход к температуре, где существует мезофаза (140°C), сопровождается ростом  $\Delta f'$  на 400 кал/моль. Для пары *n,n'*-азоксифенетол — сквалан, для которой характерно лишь дисперсионное взаимодействие между ингредиентами, наблюдается отрицательное значение  $\Delta f''$  для ксилолов.

Величины  $\Delta f'$  для жидкокристаллических смесей (I) — (II) и (II) — (III) положительны, а для смеси (III) — (IV) отрицательны. Не исключено, что последнее связано с переходом всей системы (III) — (IV) в состояние холестерической мезофазы (по аналогии с данными Фриделя [151]). На рис. 11 представлены зависимости между величиной и составом бинарной жидкокристаллической фазы. Видно, что в системе (I) — (II) кри-

ТАБЛИЦА 3

Экспериментальные значения  $\Delta f = \Delta f' + \Delta f''$ , кал/моль для бинарных систем фаз [88]

Сорбаты	(I)—(V)			(I)—(VI) 140° С	(I)—(II) 136° С	(II)—(III) 100° С	(III)—(IV) 156° С
	140° С	170° С	190° С				
<i>n</i> -Парафины	560	150	140	770	270	520	-160
<i>m</i> -Ксиол	730	310	300	450	260	800	-120
<i>n</i> -Ксиол	320	320	320	400	260	830	-110

вые, отвечающие как *n*-парафинам, так и ксиолам, совпадают. Это указывает на аддитивное изменение селективности разделения ксиолов с составом фазы и отсутствие дополнительных специфических взаимодействий ( $\Delta f'' = 0$ ). Для системы (III)—(IV) совпадение кривых, отвечающих ксиолам, является следствием практического отсутствия селективности у обеих составляющих смешанной фазы при температуре измерения. Что же касается системы (II)—(III), то здесь наблюдается аномальное увеличение селективности с максимумом при содержании эфира 10 мол. %. Такой состав смешанной фазы дает отношение удерживаемых объемов *n*- и *m*-ксиолов 1,065—1,070, в то время как для индивидуальных фаз (II) и (III) это отношение соответственно равно 1,05 и 1,02.

\* \* \*

За время пребывания рукописи в редакции был опубликован ряд работ, посвященных различным теоретическим и прикладным аспектам хроматографии в системе газ — жидкый кристалл. Разделение структурных изомеров различных замещенных диалкилбензолов осуществлено в работах [152—159] на колонках с мезофазами, содержащими азо- и азоксигруппы. Авторы работ [160—162] провели анализ изомерных диметилнафталинов; в [160—165] изучены полициклические ароматические углеводороды, в частности антрацен, фенантрен, бензфенантрен, бензпирены, перилен. Вещества биологического происхождения (желчные кислоты, их производные, стероиды, фенольные метаболиты бенз(а)пирена) исследованы с помощью высокотемпературных нематических жидкокристаллических фаз [166—167]. Кроме того, проведены анализы ферментов [168] и разделение энантиомерных N-пентафторопропиониламидов на смектических мезофазах [169]. Вопросы влияния твердого носителя на хроматографические характеристики жидкокристаллических неподвижных фаз изучены в [154, 160, 170—172]; термодинамике растворения сорбатов в мезофазах посвящены работы [173—176].

Исследование влияния электрического поля на разделяющую способность жидких кристаллов продолжено в работе [177]; капиллярные колонки использованы в [164, 178].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kelker H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1963, B, 67, S. 698.
2. Kelker H., Schivizhoffen E. Adv. Chromatogr., 1968, v. 6, p. 247.
3. Brown G. H. Anal. Chem., 1969, v. 41, p. 26.
4. Illy I. Ibid., 1974, v. 29, p. 216.
5. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1975, вып. 4, с. 27.
6. Kelker H. Adv. in Liquid Crystals. N. Y.—San Francisco — London: Acad. Press, 1978, v. 3, p. 237.
7. Witkiewicz Z. Wiad Chem., 1977, v. 1, p. 19.

8. Lehmann O. Z. phys. Chem., 1890, B. 5, S. 427.
9. Debye P. Z. Elektrochem., 1939, B. 45, S. 174.
10. Brown G. H., Shaw W. G. Chem. Rev., 1957, v. 57, p. 1049.
11. Усольцева В. А., Чистяков И. Г. Успехи химии, 1963, т. 32, с. 1124.
12. Vorländer D. Ber., 1908, B. 41, S. 2033.
13. Gray G. W. Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. London — N. Y.: Acad. Press, 1962.
14. Чистяков И. Г. Жидкие кристаллы. М.: Наука, 1966.
15. Kelker H. Z. analyt. Chem., 1963, B. 198, S. 254.
16. Dewar M. J. S., Schoeder J. P. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 5235.
17. Kelker H. Gas-Chromatographie 1965. Vorträge des V Symposiums. Berlin, 1965, S. 271.
18. Kelker H., Winterscheidt H. Z. analyt. Chem., 1966, B. 220, S. 1.
19. Kelker H., Scheurle B., Winterscheidt H. Analyt. Chim. Acta, 1967, v. 38, p. 17.
20. Kelker H., Verhelst A. J. Chromatogr. Sci., 1969, v. 7, p. 30.
21. Kelker H. J. Chromatogr., 1975, v. 112, p. 165.
22. Dewar M. J. S., Schoeder J. P. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 2296, 3485.
23. Dewar M. J. S., Schroeder J. P., Schroeder D. C. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 1692.
24. Barrall E. M., Porter P. S., Johnson J. F. J. Chromatogr., 1966, v. 21, p. 392.
25. Вигалок Р. В., Цыбулевский А. М., Вигдергауз М. С. Нефтепереработка и нефтехимия. Спец. выпуск, посвященный XI Международному газовому конгрессу, 1970, с. 12.
26. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В. Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 141.
27. Вигалок Р. В., Цыбулевский А. М., Вигдергауз М. С. Нефтепереработка и нефтехимия, 1972, № 3, с. 17.
28. Вигалок Р. В., Майдаченко Г. Г., Сейчасова Г. А., Хатыпов И. Ф., Палихов Н. А., Насыбуллина Р. К., Вигдергауз М. С. III Всесоюзн. конф. по жидким кристаллам. Тезисы докл., Иваново, 1974, с. 197.
29. Martire D. E., Blasco P. A., Carone P. F., Chow L. C., Vicini H. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 3489.
30. Chow L. C., Martire D. E. Ibid., 1969, v. 73, p. 1127.
31. Kelker H. Abh. Dtsch. Acad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. Biol. 1966, S. 49.
32. Ono A. Nippon Kagaku Kaishi, 1972, v. 4, p. 811.
33. Вигалок Р. В., Палихов Н. А., Сейчасова Г. А., Майдаченко Г. Г., Вигдергауз М. С. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1973, вып. 3, с. 34.
34. Майдаченко Г. Г., Вигалок Р. В., Вигдергауз М. С. Авт. свид. СССР № 455276 (1974); Бюлл. изобр., 1974, № 48.
35. Вигалок Р. В., Габитова Р. К., Аношина Н. П., Палихов Н. А., Майдаченко Г. Г., Вигдергауз М. С. Ж. анал. химии, 1976, т. 31, с. 644.
36. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В. Вестн. АН СССР, 1977, № 10, с. 73.
37. Жидкие кристаллы — уникальные сорбенты для газовой хроматографии. Рекламный проспект. Казань, 1973.
38. Andrews M. A., Schroeder D. C., Schoeder J. P. J. Chromatogr., 1972, v. 71, p. 233.
39. Richmond A. B. J. Chromatogr. Sci., 1971, v. 9, p. 571.
40. Kraus G., Seifert K. H., Schubert H. Z. Chem., 1971, B. 11, S. 428.
41. Kraus G., Seifert K. H., Schubert H. Ibid., 1971, B. 11, S. 22.
42. Kraus G., Seifert K. H., Schubert H. J. Chromatogr., 1974, v. 100, p. 101.
43. Vetrova Z. P., Vjakhirev D. A., Karabanova N. T., Maidachenko G. G., Jashin J. I. Chromatographia, 1975, v. 8, p. 643.
44. Vetrova Z. P., Karabanova N. T., Jashin J. I. J. Chromatogr., 1977, v. 10, p. 341.
45. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В. Материалы научной конференции ИОФХ, Казань, 1970, с. 166.
46. Вигалок Р. В., Майдаченко Г. Г., Сейчасова Г. А., Насыбуллина Р. К., Банковская Т. Р., Палихов Н. А., Вигдергауз М. С. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1975, вып. 4, с. 115.
47. Аверин В. А., Шноль В. Я., Домарев А. П. Авт. свид. СССР № 501350 (1976); Бюлл. изобр., 1976, № 4.
48. Zielinski W. L., Freeman D. H., Martire D. E., Chow L. C. Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 176.
49. Wasik S., Chesler S. J. Chromatogr., 1976, v. 122, p. 451.
50. Chiavari G. Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Ser. VIII, 1971, v. 51, p. 531.
51. Chiavari G., Pastorelli L. Chromatographia, 1974, v. 7, p. 30.
52. Chiavari G., Arcelli A., Di Pietra A. M. Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Ser. VIII, 1972, v. 52, p. 381.
53. Kelker H., Scheurle B., Sabel J., Jainz J., Winterscheidt H. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1971, v. 12, p. 113.

54. Чернышева В. А., Вигдергауз М. С. Ж. анал. химии, 1977, т. 32, с. 1176.

55. Cook L. E., Spangelo R. C. Anal. Chem., 1974, v. 46, p. 122.

56. Hall M., Mallen D. H. B. J. Chromatogr. Sci., 1976, v. 14, p. 451.

57. Hall M., Mallen D. H. B. J. Chromatogr., 1976, v. 118, p. 268.

58. Porcaro P. I., Schubiak P. J. Chromatogr. Sci., 1971, v. 9, p. 690.

59. Lochmüller C. H., Souber R. W. J. Chromatogr., 1973, v. 87, p. 243.

60. Lochmüller C. H., Souber R. W. Ibid., 1974, v. 88, p. 41.

61. Lochmüller C. H., Souber R. W. Ibid., 1975, v. 113, p. 283.

62. Kirk D. N., Shaw P. M. J. Chem. Soc., C 1971, p. 3979.

63. Pailer M., Hlozek V. J. Chromatogr., 1976, v. 128, p. 163.

64. Janini G. M., Johnston K., Zielinski W. L. Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 670.

65. Chromatographia, 1976, v. 11, p. 593.

66. Janini G. M., Muschik G. M., Zielinski W. L. Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 809.

67. Janini G. M., Muschik G. M., Manning W., Zielinski W. L. In: Abstr. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Cleveland, Ohio, 1977. Pittsburgh, Pa, 1977, p. 360.

68. Zielinski W. L., Walter L., Johnston K., Muschik G. M. Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 907.

69. Janini G. M., Muschik G. M., Schoer J. A., Zielinski W. L. Ibid., 1976, v. 48, p. 1879.

70. Janini G. M., Shaikh B., Zielinski W. L. J. Chromatogr., 1977, v. 132, p. 136.

71. Lester R. Ibid., 1978, v. 156, p. 55.

72. Langer S. H., Purnell J. H. J. Chem. Phys., 1963, v. 67, p. 263.

73. Вигдергауз М. С., Чаброва О. Г. Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 932.

74. Вигдергауз М. С., Андреев Л. В., Чаброва О. Г. Ж. анал. химии, 1967, т. 22, с. 265.

75. Wigdergaus M. S., Andrejew L. W., Afanasiew M. I., Tschabrowa O. G. Gas-Chromatographie, 1965. Vorträge der V. Symposiums. Berlin, 1965.

76. Вигдергауз М. С., Чаброва О. Г. Нефтехимия, 1965, т. 5, с. 160.

77. Мусаев И. А., Гу Ци-вей, Топчев А. В., Санин П. И. Там же, 1961, т. 1, с. 459.

78. Walker J. A., Ahlberg D. L. Anal. Chem., 1963, v. 35, p. 2028.

79. Grushka E., Solsky J. F. Там же, 1973, v. 45, p. 1836.

80. Вигалок Р. В., Вигдергауз М. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 715.

81. Kelker H., Scheurle B., Hatz R., Bartsch W. Angew. Chem., 1970, B. 82, S. 984.

82. Kelker H., Scheurle B. Ibid., 1969, B. 81, S. 903.

83. Вигалок Р. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л., ВНИИНЕФТЕХИМ, 1971, 132 с.

84. Тейтельбаум Б. Я., Палихов Н. А. Высокомолек. соед., 1968, т. 10, с. 468.

85. Вигалок Р. В., Палихов Н. А., Вигдергауз М. С. Кристаллография, 1973, т. 17, с. 837.

86. Gil-AV E., Feibush B. Tetrahedron Letters, 1967, p. 3345.

87. Corbin J., Rogers L. B. Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 974.

88. Вигалок Р. В., Вигдергауз М. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 718.

89. Molina P., Soler A. J. Cambronero, An. Quim., 1975, v. 71, p. 629.

90. Rohrschneider L. Z. analyt. Chem., 1959, B. 170, S. 256.

91. Вигдергауз М. С., Габитова Р. К., Вигалок Р. В., Новикова И. Р. Зав. лаб., 1979, т. 45, с. 894.

92. Bonastre J., Grenier P. Bull. soc. chim. France, 1967, p. 1395.

93. Вигдергауз М. С. Газовая хроматография как метод исследования нефти, М.: Hayka, 1973, с. 221.

94. Herington E. F. G. Vapour Phase Chromatography, Ed. Desti D. H. London: Butterworths, 1957, p. 5.

95. Марьяхин Р. Х., Езрец В. А., Вигалок Р. В., Вигдергауз М. С. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1973, вып. 3, с. 43.

96. Езрец В. А., Вигдергауз М. С. Всесоюзн. конф. по физико-химическому и препаративному применению хроматографии. Рига: Зинатне, 1976, с. 18.

97. Быльев В. А., Полякова Л. А., Вигдергауз М. С. Зав. лаб., 1969, т. 35, с. 908.

98. Быльев В. А., Полякова Л. А., Вигдергауз М. С. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1970, вып. 2, с. 115.

99. Kelker H., Scheurle B. Angew. Chem., 1970, B. 24, S. 24.

100. Steinsträsser R., Pohl L. Z. Naturforsch., 1971, B. 26b, S. 577.

101. Solsky J. F., Grushka E. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 275.

102. Brooks J. D., Taylor G. H. Carbon, 1965, v. 3, p. 185.

103. Brooks J. D., Taylor G. H. Nature, 1965, v. 206, p. 697.

104. Hüttinger K. J., Bitumen, Teere, Peche, Asphalte und verwandte Stoffe, 1970, B. 21, S. 487, 528.

105. Hüttinger K. J. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1971, B. 48, S. 216.

106. March H. Fuel, 1973, v. 52, p. 205.

107. Grushka E., Solsky J. F. J. Chromatogr., 1974, v. 99, p. 135.

108. Grushka E., Solsky J. F. Ibid., 1975, v. 112, p. 145.

109. Зеленкова Н. Ф., Панина Л. И., Сакодынский К. И. В кн.: Новые сорбенты для газовой хроматографии. НИИТЭХИМ, М., 1978, с. 52.

110. Габитова Р. К., Вигдергауз М. С. Ж. анал. химии, 1977, т. 51, с. 1205.

111. Serpinet J. J. *Chromatogr.*, 1972, v. 68, p. 9.

112. Serpinet J. *Ibid.*, 1972, v. 77, p. 289.

113. Зеленкова Н. Ф., Панина Л. И., Сакодынский К. И. В кн.: Аналитические применения хроматографических процессов. М.: НИИТЭХИМ, 1976.

114. Schur J. M., Martire D. E. *Anal. Chem.*, 1971, v. 43, p. 1201.

115. Чистяков И. Г., Кристаллография, 1960, т. 5, с. 962.

116. Вигдергауз М. С., Езрец Б. А. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Казань, 1979, вып. 5, с. 77.

117. Taylor P. J., Culp R. A., Lochmüller C. H., Rogers L. B., Barrell E. M. *Sep. Sci.*, 1971, v. 6, p. 841.

118. Taylor P. J., Ntukogu A. O., Metcalf S. S., Rogers L. B. *Ibid.*, 1973, v. 8, p. 245.

119. Conaway J. E., Rogers L. B. *Ibid.*, 1978, v. 13, p. 303.

120. Езрец Б. А., Гарусов А. В., Вигдергауз М. С. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 2702.

121. Езрец Б. А., Гарусов А. В., Вигдергауз М. С. Всесоюзн. конф. по физико-химическому и препаративному применению хроматографии. Тезисы докл. Рига: Зинатне, 1976, с. 65.

122. Ecknig W., Kriegsmann H., Roitzsche H. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1967, B. 76, S. 587.

123. Kraus G., Kolbe A. J. *Chromatogr.*, 1978, v. 147, p. 17.

124. Kotsev N., Shopov D. Докл. Болг. АН, 1968, т. 21, с. 889.

125. II Всесоюзн. конф. по жидким кристаллам и симпозиум по их практическому применению. Тезисы докл. Иваново, 1972.

126. III Всесоюзн. конф. по жидким кристаллам и их практическому использованию. Тезисы докл. Иваново, 1974.

127. IV Всесоюзн. конф. по жидким кристаллам и их практическому применению. Тезисы докл. Иваново, 1977.

128. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969.

129. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И. Кристаллография, 1968, т. 13, с. 290.

130. Liebmann S. A., Ahlstrom D. H., Foltz C. R. *J. Chromatogr.*, 1972, v. 67, p. 153.

131. Willey D. G., Brown G. H. *J. Phys. Chem.*, 1972, v. 76, p. 99.

132. Martire D. E., Pollara L. Z. *Adv. Chromatogr.*, 1965, v. 1, p. 335.

133. Chow L. C., Martire D. E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1971, v. 14, p. 293.

134. Chow L. C., Martire D. E. *Liquid Crystals*. Ed. Brown G. H., Labes M. M., 1973, v. 3, p. 937.

135. Chow L. C., Martire D. E. *J. Phys. Chem.*, 1971, v. 5, p. 2005.

136. Willey D. G., Martire D. E. *ACS Symposium*, Abstr. № 121, N. Y., 1971.

137. Peteson H. T., Martire D. E., Lindner W. *J. Phys. Chem.*, 1972, v. 76, p. 596.

138. Willey D. G., Martire D. E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1972, v. 18, p. 55.

139. Jeknavorian A. A., Barry E. F. *J. Chromatogr.*, 1974, v. 101, p. 299.

140. Jeknavorian A. A., Barrett P., Waterson A. C., Barry E. F. *Ibid.*, 1975, v. 107, p. 317.

141. Porter R. S., Johnson J. F. *J. Appl. Phys.*, 1963, v. 34, p. 51.

142. Arnold H., Sackmann H. *Z. phys. Chem.*, 1959, B. 213, S. 137.

143. Weber K. H. *Duse. Faraday Soc.*, 1958, v. 25, p. 7.

144. Maier W., Englert G. *Z. Elektrochem.*, 1960, B. 64, S. 689.

145. Bauer E., Bernamont I. *J. Phys. Radium*, 1936, v. 7, p. 19.

146. Zwetkoff V. N. *Acta Physicochim. USSR*, 1942, v. 16, p. 132.

147. Maier W., Sappe A. Z. *Naturforsch.*, 1960, B. 15a, S. 287.

148. Frenkel Y. J. *Chem. Phys.*, 1939, v. 7, p. 538.

149. Kemula W., Buchowski H., Terepek J. *Bull. Acad. Polon. Sci., Sep. Sci. Chim.*, 1961, v. 9, p. 595.

150. Waksmundzki A., Suprunowicz Z. *J. Chromatogr.*, 1965, v. 188, p. 232.

151. Friedel G. *Ann. phys.*, 1922, B. 18, S. 273.

152. Witkiewicz Z., Suprunowicz Z., Wojciech J., Dambrowski R. J. *Chromatogr.*, 1978, v. 152, p. 323.

153. Witkiewicz Z., Popiel S. *Ibid.*, 1978, v. 154, p. 60.

154. Witkiewicz Z., Pietrzak M., Dabrowski R. *Ibid.*, 1979, v. 177, p. 189.

155. Peichang Lu, Haochun Li. *Ibid.*, 1980, v. 184, p. 215.

156. Naikwadi K. P., Panse D. G., Bapat V., Ghate B. B. *Ibid.*, 1980, v. 195, p. 309.

157. Vernon F., Khakoo A. N. *Ibid.*, 1978, v. 157, p. 412.

158. Hitoshi K., Yoshihito S. *Bunseki Kakagu*, 1979, v. 28, p. 92.

159. Ono A. *J. Chromatogr.*, 1979, v. 180, p. 170.

160. Witkiewicz Z., Waclawczyk A. *Ibid.*, 1979, v. 173, p. 43.

161. Tesarik K., Frycka J., Ghyczy S. *Ibid.*, 1978, v. 148, p. 223.

162. Hlozek V., Gutwilliger H. *Chromatographia*, 1980, v. 13, p. 234.

163. Janini G. M., Johnston K., Zielinski W. L. Jr. In: 29-th Pittsburgh Conf. State Art. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Cleveland, Ohio, 1978. Abstrs., Monroeville, Pa, s. a., p. 426.

164. Zielinski W. L., Janini G. M. J. Chromatogr., 1979, v. 186, p. 237.
165. Janssen F. Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 2163.
166. Janini G. M., Mannrig W. B., Zielinski W. L., Muschik G. M. J. Chromatogr., 1980, v. 193, p. 444.
167. Zielinski W. L., Janini G. M., Mischik C. M., Sato R. I., Miller M. M., Young R. M., Jerina D. M., Thakker D., Yagi H., Levin W. 29-th Pittsburgh Conf. State Art. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Cleveland, Ohio, 1978. Abstrs., Monroeville, Pa, s. a., p. 210.
168. Lester R., Hall D. R. J. Chromatogr., 1980, v. 190, p. 35.
169. Lochmüller C. H., Hinshaw J. V. Ibid., 1979, v. 171, p. 407.
170. Popiel S., Witkiewicz Z. Bull. WAT J. Dabrowskiego, 1978, v. 27, p. 29.
171. Witkiewicz Z., Suprynowicz Z., Dabrowski R. J. Chromatogr., 1979, v. 175, p. 37.
172. Rayss J., Witkiewicz Z., Waksmundzki A., Dabrowski R. Ibid., 1980, v. 188, p. 107.
173. Isamu M., Kishimoto H. J. Pharm. Soc. Japan, 1978, v. 98, p. 689.
174. Martire D. E., Nikolic A., Vasanth K. L. J. Chromatogr., 1979, v. 178, p. 401.
175. Bocquet J. F., Pommier C. Ibid., 1976, v. 117, p. 315; 1978, v. 166, p. 357.
176. Radicki A., Lamparczyk H., Kaliszak R. Chromatographia, 1979, v. 12, p. 595.
177. Wababe K., Suzuki S., Araki S. J. Chromatogr., 1980, v. 192, p. 89.
178. Seifert K., Kraus G. Ibid., 1980, v. 192, p. 97.

Институт физической и органической  
химии им. А. Е. Арбузова, Казань