УДК 543.544.45 + 541.6

Использование корреляционных уравнений для предсказания величин удерживания в газожидкостной хроматографии

В.М.Набивач, В.П.Дмитриков

Химико-технологический институт, Украина, 320640, Днепропетровск, 5, просп. Гагарина, 8
Индустриальный институт, Украина, 322618, Днепродзержинск, ул. Днепростроевская, 2

Рассмотрены корреляционные зависимости между параметрами удерживания и физико-химическими свойствами сорбатов и обсуждены возможности их использования для идентификации соединений в газожидкостной хроматографии. Показано, что хроматографическое удерживание наиболее точно аппроксимируется многофакторными уравнениями на основе структурных и топологических параметров.
Библиография – 256 ссылок.

Оглавление

I. Введение 27
II. Зависимость параметров удерживания от числа атомов углерода и молекулярной массы 27
III. Корреляции между удерживанием, давлением насыщенного пара и температурой кипения 29
IV. Зависимость удерживания от молекулярной рефракции и дипольного момента 30
V. Связь удерживания с мольным объемом сорбата 31
VI. Величины удерживания и принцип ЛССЭ 31
VII. Использование принципа аддитивности свойств для предсказания параметров удерживания 32
VIII. Расчет величин удерживания с помощью структурных и топологических параметров 33

I. Введение

Вопросу априорного вычисления параметров удерживания и идентификации веществ в ГЖХ посвящен ряд обзоров и монографий.[1–4] В настоящее время эта тема продолжает интересовать исследователей особенно в связи с разрабатываемой универсальной системой химического анализа.[5, 6] Методологическое обеспечение такой системы предполагает создание на базе ЭВМ банка стандартных справочных данных индивидуальных величин удерживания и функциональных зависимостей параметров удерживания от физико-химических свойств анализируемых веществ.

Значительные успехи в качественном анализе достигнуты с помощью так называемых "бесстандартных" методов идентификации,[7, 8] базирующихся на корреляциях между параметрами удерживания и различными физико-химическими характеристиками разделяемых веществ. Достоинство данных методов – они не требуют наличия предполагаемых компонентов исследуемой смеси.

Взаимодействие в системе сорбат–сорбент, определяющее хроматографическое удерживание вещества, является результатом контактирования структурных фрагментов молекул. Математическое моделирование удерживания, отражающее особенности таких взаимодействий, дает возможность не только идентифицировать соединения, но и предсказать хроматографическое поведение молекулы вещества в целом, т.е. осуществить прогнозирующий расчет параметров удерживания на основе предполагаемой структурной формулы.[9–12]

Корреляционные соотношения между структурными и хроматографическими параметрами веществ чаще всего имеют вид линейных уравнений, хотя возможны и другие типы функций: дробно-линейная, третьего порядка и др.[13, 14] Используемые в корреляционных уравнениях параметры удерживания пропорциональны изменению свободной энергии, связанному с процессом хроматографического разделения. Соотношения между структурой разделяемых веществ и их хроматографическими параметрами можно рассматривать как пример линейного соотношения свободной энергии (ЛССЭ).[15]

В обзоре анализируются корреляции физико-химических свойств сорбатов, полученные в основном на неполярных и слабополярных неподвижных фазах, для которых адсорбционные эффекты не оказывают существенного влияния на параметры удерживания.

II. Зависимость параметров удерживания от числа атомов углерода и молекулярной массы

В практике хроматографической идентификации часто используют зависимость вида

$$R = an + b \quad , \tag{1}$$

где R – логарифм исправленного времени или объема удерживания, удельного или относительного удерживаемого объема, индекс удерживания; a – константа, характеризующая вклад энергии взаимодействия CH_2-группы с неподвижной фазой; b – константа, отражающая вклад в удерживание энергии взаимодействия функциональных групп с сорбентом; n – число атомов углерода.

В. М. Набивач. Доктор химических наук, профессор кафедры общей химической технологии.
В. П. Дмитриков. Кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и физической химии.

Дата поступления 15 августа 1992 г.

Таблица 1 Гомологические ряды соединений, для которых установлена линейная зависимость (1)

Гомологический ряд	R	Неподвижная фаза	Ссылки
н-Алканы C_9-C_{19}	$\lg t'_R$	Сквалан, цианосодержащие фазы	24
н-Алканы C_5-C_8, алкены	$\lg V_R$	Порапак Q, полисорбат-2, полисорб	25
н-Алканы C_1-C_{12}	$\lg t'_R$	SE-30, OV-25, Силар-7CP	26
н-Алкены C_6-C_{14}	I	ПЭГ-4000, полифениловый эфир, OV-101, 1,2,3-*трис*(2-цианэтокси)-пропан	27-29
н-Алканы, циклоалканы, циклоалкены C_4-C_{12}	I	SE-30	30
Ароматические углеводороды C_6-C_{12}	I	Сквалан, OV-101	31, 32
Алкилфенолы и алкиланилины C_6-C_9	I	Апиезон M	8
Алкил- и алкенилпиридины C_6-C_{10}	$\lg V_R$	ПЭГ-1000	33
Альдегиды C_4-C_{10}	I	Карбовакс-1540	34
Алифатические спирты и амины C_1-C_{12}	I	Апиезон L, ПЭГ-2000	8, 35
Алифатические амины C_1-C_{15}	I	Апиезон L, тритон X-305, ПЭГ-1000	36
Алифатические амины C_2-C_{20}	I	SE-30	30
Метиловые эфиры жирных кислот $C_{12}-C_{24}$	I	SE-30, OV-225, Силар-5CP	37
Метиловые эфиры фенолов C_7-C_{17}	$\lg V_g$	Апиезон L, полиэтиленгликольсукцинат	38
Сложные эфиры C_5-C_{14}	I	Сквалан, карбовакс-1540	39

Справедливость уравнения (1) для гомологических рядов различных соединений подтверждена как в ранних,[7, 16–18] так и более поздних [19–23] исследованиях.

Зависимость вида (1) свойственна обширному кругу органических веществ (табл. 1).

Линейная зависимость более точно соблюдается для неполярных неподвижных фаз, удерживание на которых определяется дисперсионными силами. Однако отмечено,[2] что линейной корреляции не подчиняются первые члены гомологических рядов. Указанный эффект обусловлен, по-видимому, тем, что свойства метильной (или метиленовой) группы, расположенной близко к функциональной группе, изменяются под влиянием последней. Принято считать, что линейная зависимость (1) строго соблюдается, начиная с третьего-четвертого члена гомологического ряда, однако нередки случаи нарушения линейной зависимости до пятого-восьмого членов [40] и выше [41]. Ропшнейдер [42] отметил нарушение линейности в ряду *н*-алканов до C_9, а Григорьева и Головня [43] показали, что уравнение (1) не выполняется для любой последовательности гомологов, содержащей больше 7–8 членов. При прогнозировании параметров удерживания указанные ограничения распространяются на интервал интерполирования, расширение которого приводит к увеличению погрешности определения.[44]

На искажение линейной зависимости оказывает влияние четность числа атомов углерода: инкремент свободной энергии растворения метиленовой группы для *н*-алканов с четным числом атомов больше, чем с нечетным.[3]

Причинами отклонений от линейности также могут быть неточное определение "мертвого" объема, использование в качестве несорбируемого компонента метана и приравнивание его удерживаемого объема к нулю. Этим вопросам и сравнительной характеристике расчетных методов определения "мертвого" времени посвящены обзоры.[45, 46]

Для учета нелинейного изменения параметров удерживания в зависимости от числа атомов углерода предложены различные уравнения (табл. 2). Большинство из них описывает газохроматографические параметры *н*-алканов. Сравнение рассчитанных по уравнениям (2)–(9) и полученных в эксперименте параметров удерживания показало, что наибольшая точность расчета достигается по уравнениям (4) и (8).[53] Вместе с тем, погрешность определения индексов удерживания по уравнению (8), составляющая 3–6 е.и., ограничивает возможности его применения при идентификации с использованием ЭВМ.[43]

Этого недостатка лишено универсальное уравнение (10), описывающее газохроматографическое поведение всех членов любого гомологического ряда R_nX на неподвижных жидких фазах различной полярности с точностью, достаточной для идентификации гомологов, включая первые члены.

Нетрудно показать, что изменение длины углеводородной цепи молекулы на CH_2-группу (или другой радикал или атом) ведет к соответствующему изменению молекулярной массы соединения, следовательно,

$$R = aM_S + b, \qquad (11)$$

где M_S – молекулярная масса сорбата.

Отмеченная еще Джеймсом [56] зависимость (11) подтверждена на примере различных классов соединений.[8, 21, 35, 57] Она основана на возрастании дисперсионного взаимодействия при увеличении объема и массы молекулы и

Таблица 2 Уравнения для расчета параметров удерживания в ГЖХ в зависимости от числа атомов углерода

Гомологический ряд	Уравнение	Номер уравнения	Ссылки
н-Алканы, *н*-алкены	$\lg V_g = an - n/2 - b$	(2)	47
	$\lg t'_R = an + b\lg(n-4) + c$	(3)	48
н-Алканы	$\lg V_g = an + b/(n-c) + d$	(4)	49
	$\lg t'_R = an + b\lg n + c\lg\lg n + d$	(5)	50
	$\lg V^{rel} = an + bn^2 + cn^3 + d + D\varphi$	(6)	51
н-Алканы, *н*-алкены, *н*-алкины	$\lg t'_R = an + bn^2 + c$	(7)	29
н-Алкены, амины, сульфиды, жирные кислоты, альдегиды, кетоны	$I = an + b/n + c$	(8)	36, 37
н-Алканы, алкилтрихлорацетаты	$\lg t'_R = an + bn^2 + cn^3 + d$	(9)	52
н-Алканы, амины, спирты, альдегиды, кетоны, сульфиды, карбаминаты, алкилбензолы	$I = an + b(\lg n)/n + c/[(n-2)^2 + 0.1] + d$	(10)	43, 53–55

наиболее строго соблюдается для гомологических рядов.[58, 59] Для неполярных систем указанная зависимость носит линейный характер,[60] а стандартные отклонения рассчитанных значений индексов удерживания составляют 4–7 е.и.,[59] но могут быть и больше; уменьшить их можно с помощью многофакторных уравнений. Так, рассчитанные по уравнению $I = f(n, M_S)$ индексы удерживания 1-галогеналканов отличаются от экспериментальных значений на 1–2 е.и.[61]

В полярных системах коэффициент корреляции уравнения (11) заметно снижается [62], или рассматриваемая зависимость вообще не соблюдается.[63]

III. Корреляции между удерживанием, давлением насыщенного пара и температурой кипения

Для гомологических рядов соединений справедлива линейная зависимость между удерживанием и давлением насыщенного пара сорбата

$$\lg V_g = a \lg p^0 + b \quad , \tag{12}$$

которая может быть получена из фундаментального соотношения Херингтона и зависимостей давления пара и коэффициента активности от числа атомов углерода в молекуле.[64]

Уравнение (12) выполняется в широком температурном интервале вплоть до давления в несколько атмосфер и может быть использовано для идентификации.[3] Корреляция улучшается, если в уравнение (12) ввести член, включающий коэффициент активности анализируемых веществ.[4, 64]

Димов и Шопов [11] предложили более точное уравнение для расчета индексов удерживания углеводородов на неполярных фазах:

$$I_{p^0,v^0} = 100 \frac{\lg(p_n^0 v_n^0 / p_x^0 v_x^0)}{\lg(p_n^0 v_n^0 / p_{n+1}^0 v_{n+1}^0)} + 100n \quad , \tag{13}$$

где v_x^0, v_n^0, v_{n+1}^0 – мольные объемы углеводородов с числом атомов углерода x, n и $n+1$. Рассчитанные по уравнению (13) индексы удерживания отличаются от экспериментальных индексов Ковача, поэтому для перехода от I_{p^0,v^0} к I необходимо использовать поправки. При этом погрешность расчета для изоалканов в сквалане снижается до 1.4 е.и., однако число эмпирических поправок достигает пяти, что делает весь расчет весьма сложным и громоздким.

Аналогичная уравнению (12) зависимость для индексов удерживания найдена для изоалканов и циклоалканов,[65] ароматических углеводородов,[32] углеводородов бензиновых фракций.[66]

Линейная зависимость параметров удерживания от давления насыщенного пара на неполярных фазах широко применяется для решения обратной задачи: определения давления насыщенного пара по данным ГЖХ.[13] Наиболее часто для установления корреляций с параметрами хроматографического удерживания используется температура кипения соединений (T_b).

В результате совместного решения уравнений (12) и

$$\lg p^0 = b - aT_b$$

можно получить

$$R = aT_b + b. \tag{14}$$

Уравнение (14) строго не соблюдается даже для гомологических рядов, так как зависимость температуры кипения от числа атомов углерода нелинейна.[3] В гомологических рядах повышение температуры кипения, приходящееся на метиленовую группу, приблизительно постоянно. Однако в действительности эта разность температур кипения с увеличением числа атомов углерода сокращается, т.е. зависит от типа гомологического ряда и M_S. Так, для *н*-алканов C_9–C_{16} разность температур кипения уменьшается с 23.5 до 17.0 °C.[67]

В широком интервале температур кипения даже для углеводородов наблюдаются отклонения от линейности, особенно для низших членов ряда.[3, 68] Эти отклонения наиболее заметны в рядах таких полярных соединений, как фенолы,[69] пиридины, хинолины [60, 70] и др.[71]

В табл. 3 приведены гомологические ряды, для которых справедливо уравнение (14).

При использовании двухпараметровой зависимости

Таблица 3 Гомологические ряды соединений, для которых установлена линейная зависимость (14)

Гомологический ряд	R	Неподвижная фаза	Ссылки
н-Алканы, *н*-алкены, циклоалканы	I	Сквалан	72
н-Алкены C_6–C_{12}	$\lg t_R^{rel}$	СКТФТ-100, пентафениловый эфир	73
н-Алканы, изоалканы, циклоалканы	I	Сквалан, динонилфталат	66
Изоалканы C_8–C_{10}	I	Сквалан	3, 68
Циклоалкены, циклоалкадиены C_5–C_8	I	Сквалан	74
Ароматические углеводороды			
C_6–C_{12}	$\lg t_R^{rel}$	Сквалан	75
C_6–C_{11}	I	Сквалан, UCON LB-550X, 50HB-280X, ацетилтрибутилцитрат, ПЭГ-20М	76
C_6–C_9	I	Динонилфталат, ПЭГ-4000	77
C_6–C_{10}	I	Сквалан	78
Хлорбензолы	I	Апиезон М, OV-210	79
Метиловые эфиры фенолов	I	Апиезон L	38
Алкилпиридины C_5–C_8	I	*н*-Тетракозан, сквалан, *н*-дотриаконтан, апиезон L	60
Алкилхинолины C_9–C_{11}	I	OV-101, UKON LB-550X	80
Алифатические амины			
C_1–C_{15}	I	Вазелиновое масло, тристеарин, ПЭГ-1000, твин-80, тритон X-305	7
C_1–C_{14}	I	Апиезон М, ПЭГ-2000	8, 35, 81
н-Сульфиды C_2–C_{12}, *н*-дисульфиды	I	SE-30, DC-550, дифениламин, апиезон М	82
н-Алифатические альдегиды C_3–C_7, кетоны C_2–C_9, сложные эфиры C_2–C_6, алифатические спирты C_3–C_9	I	Сквалан, ПЭГ-1540, 29 различных неподвижных жидких фаз	19
н-Алифатические спирты	I	OV-101, ПЭГ-20М	83

$I = f(T_b, n)$ улучшается линейная корреляция и повышается предсказательная способность расчетного метода определения индексов удерживания.[34, 84] Аналогичное уравнение для эфиров может включать число атомов углерода в кислотном и спиртовом фрагментах.[19]

Обобщенный безразмерный параметр φ, называемый числом удерживания, применяется для идентификации родственных соединений:[3, 13]

$$\varphi = \frac{\lg V_{g_x} - \lg V_{g_1}}{\lg V_{g_2} - \lg V_{g_1}} = \frac{T_{b(x)} - T_{b(1)}}{T_{b(2)} - T_{b(1)}} \quad ,$$

где $V_{g_x}, V_{g_1}, V_{g_2}, T_{b(x)}, T_{b(1)}, T_{b(2)}$ – соответственно удельные удерживаемые объемы и температуры кипения родственных веществ: x – неизвестного и 1, 2 – известных. При вычислении φ необходимо применять стандартные соединения, принадлежащие к тому же гомологическому ряду, что и исследуемое вещество. При использовании в качестве веществ сравнения *н*-алканов параметр φ приобретает функциию температурного индекса удерживания, однозначно связанного с индексом Ковача. φ не зависит от температуры анализа и неподвижной фазы.

Установлено,[85] что взаимосвязь индексов удерживания и температур кипения наиболее точно описывается выражением, аналогичным уравнению Антуана

$$T_b = A - \frac{B}{I + C}.$$

Стандартное отклонение рассчитанных температур кипения из индексов удерживания полярных соединений на полярных неподвижных фазах составляет 3.3 °C, на неполярных фазах – 2.3 °C, углеводородов – менее 1.1 °C.

Используя принцип ЛССЭ, Сояк [86] получил видоизмененное уравнение Гаммета, выражающее соотношение между индексами удерживания алкилбензолов и их температурами кипения,

$$\lg T_{b(a)} = \lg T_{b(t)} - \frac{1}{\rho}\left(\lg \frac{I_t}{I_a} - b\right), \qquad (15)$$

где $T_{b(a)}, T_{b(t)}$ – соответственно температуры кипения алкилбезола и толуола, принятого за стандарт; I_a , I_t – индексы удерживания алкилбензола и толуола соответственно; ρ, b – константы. Максимальные отклонения рассчитанных по уравнению (15) температур кипения не превышают 0.6 °C, а индекса удерживания – 0.6 е.и.

Применение универсального уравнения (10) позволило осуществить прогнозирующий расчет температур кипения членов гомологических рядов полярных органических соединений (таких, как амины, спирты, карбоновые кислоты и их нитрилы) с высокой точностью: стандартные отклонения рассчитанных величин T_b не превышали 2 °C.[87]

Широко используемое второе правило Ковача,[88] основанное на подобии свойств, отражает линейную корреляцию между I и T_b для изомерных соединений на неполярных неподвижных фазах:

$$\delta I = k \delta T_b,$$

где $\delta I, \delta T_b$ – соответственно разности индексов удерживания и температур кипения двух изомеров, k – коэффициент пропорциональности, равный 5.

Дальнейшие исследования показали,[3] что для некоторых изоалканов и изоалкенов k отличается от 5. Широкие интервалы значений k найдены для алкилбензолов [31, 89] – 1.7–8.2 и алкилпиридинов [60] – 0.8–6.4. Для изомерных алкилхинолинов C_{10}–C_{11} значение k составляет 3.9–4.2 на OV-101 и повышается с ростом полярности неподвижных фаз.[57, 90]

Важной характеристикой является температурный коэффициент индексов удерживания dI/dT, он часто применяется для идентификации компонентов.[91] В основе идентификации лежат зависимости температурных коэффициентов от молекулярной структуры анализируемых веществ: от степени насыщенности и разветвления,[92] от числа атомов углерода,[93] от положения ненасыщенной связи.[27, 28] Как показано Сояком с сотр.,[86, 94] температурные коэффициенты для алкилбензолов меняются в сравнительно широких пределах и отражают тонкоструктурные различия углеводородов: они прямо связаны с симметрией молекул и размерами их алкильных заместителей.

Установлены зависимости величин dI/dT от молекулярной структуры аминов,[8, 35] алкилпиридинов [60], алкилхинолинов,[57, 90] алкилфенолов,[38] спиртов и эфиров,[34] углеводородов.[31, 32, 89, 95]

IV. Зависимость удерживания от молекулярной рефракции и дипольного момента

В системах, образованных неполярными и слабополярными фазами, хроматографическое удерживание определяется дисперсионными силами, величина которых пропорциональна поляризуемости взаимодействующих веществ, т.е. их рефракциям. Показано,[96] что зависимость логарифма удерживаемого объема веществ гомологического ряда от мольной рефракции выражается линейной функцией

$$\lg V_g = aR_M + b. \qquad (16)$$

Многочисленные публикации свидетельствуют, что уравнение (16) справедливо для различных гомологических рядов органических веществ.[60, 97–99] Так, в гомологических рядах углеводородов коффициент корреляции уравнения

$$I = aR_M + b$$

на неполярных и слабополярных фазах достигает 0.999–1.000 при стандартном отклонении 0.5–2.0 е.и. Для циклоалканов аналогичные данные составляют 0.990–0.997 и 3.4–4.4 е.и. соответственно.[98] Ухудшение линейности для циклоалканов связано, по-видимому, с проявлением внутримолекулярного экранирования.

Для улучшения корреляции удельную и мольную рефракции часто используют в двухпараметровых уравнениях в сочетании с T_b,[76, 77, 99, 100] дипольным моментом [101] или константой Гаммета.[102]

При описании различных механизмов межмолекулярного взаимодействия применяют уравнения множественной корреляции, включающие в качестве независимых переменных мольную рефракцию и показатель преломления.[74, 76, 103]

Уравнения типа (16) позволяют определить мольные рефракции по данным ГЖХ с высокой точностью.[104, 105] Так, среднее значение R_M для *н*-пентилбензола, рассчитанное по пяти уравнениям для различных полиэфирных фаз, равно 50.00, а полученное по известным формулам с использованием экспериментально найденных величин плотности и показателя преломления – 49.96.[98]

Согласно теории межмолекулярных взаимодействий дипольный момент веществ оказывает непосредственное влияние на их удерживание в ГЖХ.[56] Индексы удерживания галогеналканов связаны с дипольным моментом следующим соотношением: [106]

$$\Delta I_{130} = 6\Delta R_M + 50\mu_{C-X},$$

где ΔI_{130} – разность индексов удерживания на полярной и неполярной неподвижных фазах при 130 °C; ΔR_M – разность рефракций связей C–X и C–H, где X – галоген; μ – дипольный момент связи C–X.

Франц [107] установил линейную зависимость относительного времени удерживания от дипольного момента изомерных алкилфенолов, ароматических аминов и нитросоединений

$$\lg V^{\text{rel}} = a\mu + b. \quad (17)$$

Следует отметить, что дипольный момент входит в уравнение (17) в первой степени. Это не согласуется с записью выражения для энергии ориентационного взаимодействия.[108] Вместе с тем, большинство соединений кроме дипольного момента характеризуются также и квадрупольным моментом.[109] Перечисленные факторы являются причиной заметных отклонений от линейности при использовании уравнения (17).[62, 109, 110] Поэтому уравнение (17) соблюдается лишь для ограниченного числа соединений отдельных гомологических рядов.[71, 78] Замена μ на μ^2 в уравнении (17) делает указанное соотношение более правомерным для оценки энергии ориентационного и индукционного взаимодействий.

Сахаров [111] предложил определять разность величин удерживания двух веществ, имеющих равные мольные рефракции, следующим образом:

$$RT\Delta \lg V_g = \frac{2}{9}\frac{\Delta\mu^2}{r^3}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right), \quad (18)$$

где $\Delta\mu^2$ – разность квадратов дипольных моментов сорбатов; r – радиус молекулы; ε – диэлектрическая постоянная растворителя. Требование равенства мольных рефракций оговорено для устранения влияния электронной поляризуемости.

Уравнение (18) позволяет оценить величины дипольных моментов веществ по данным ГЖХ с большей точностью, чем уравнение (17). При выводе зависимости (18) использовалась упрощенная модель взаимодействия сорбатов и неподвижной фазы, не учитывающая взаимной поляризации двух молекул. С учетом такой поляризации согласно [112] должно иметь место соотношение [113]

$$RT\lg V_g = \frac{\Delta\mu^2}{r^3}\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \quad (19)$$

которое широко применяется для характеристики межмолекулярного взаимодействия в различных системах.[113–115]

В используемых уравнениях множественной регрессии дипольный момент выступает как дескриптор полярности растворенного вещества.[35, 62] Такие уравнения кроме дипольного момента включают молекулярную массу, сумму стерических констант,[62] мольную рефракцию,[116] число атомов углерода, потенциал ионизации, индекс молекулярной связности,[117, 118] топологические, электронные и квантовохимические параметры.[119, 120] Коэффициенты корреляции предложенных уравнений составляют на полярных фазах 0.740–0.975, а на неполярных – 0.940–0.999.

Вместе с тем , использование дипольного момента молекулы при описании межмолекулярного взаимодействия не отвечает действительному характеру ориентационного взаимодействия.[121] Известно, что специфические взаимодействия между молекулами сорбатов и неподвижной фазы в большей степени зависят от локальной полярности этих молекул, чем от суммарного дипольного момента.[119, 122] Для количественного описания различий полярных свойств сорбатов предложен электронный топологический индекс (ЭТИ),[123] рассчитываемый путем суммирования абсолютных разностей избыточных зарядов на всех атомных парах данной молекулы, деленных на квадраты соответствующих межатомных расстояний. Корреляционные уравнения на основе ЭТИ имеют высокий уровень статистической значимости для хроматографических параметров, полученных как на неполярных, так и на полярных неподвижных фазах.

Среди других параметров, связанных с энергетическими характеристиками сорбатов и используемых в корреляционных соотношениях, следует отметить электронную поляризуемость,[13, 124] потенциал ионизации,[60, 98, 125, 126] диамагнитную восприимчивость,[98] электронную плотность молекул,[127] резонансную энергию π-электронной системы [128].

V. Связь удерживания с мольным объемом сорбата

Зависимость индексов удерживания от мольного объема вытекает из уравнения (13), которое нашло применение для предсказания индексов удерживания различных углеводородов.[129]

На примере алкилсиланов,[130] спиртов, углеводородов и их производных показано,[64, 131] что зависимость между параметрами удерживания и мольным объемом сорбатов линейна:

$$I \text{ (или } \lg V_g) = aV_{\text{M}} + b. \quad (20)$$

Справедливость уравнения (20) подтверждена для коротких гомологических рядов ароматических углеводородов ($r = 0.999$ и более), однако для ряда алкилбензолов C_6–C_{11} коэффициент корреляции составил лишь 0.88 на сквалане и 0.77 на ПЭГ-20М.[99] Рассматриваемые корреляции могут быть улучшены с помощью двух-, трехпараметровых уравнений, включающих наряду с V_{M} в качестве независимых переменных температуру кипения и удельную рефракцию.[76, 77] Коэффициент корреляции такого уравнения достигает 0.998 на полярных и более 0.999 – на неполярных неподвижных фазах.

К числу других физических свойств сорбатов, нашедших применение в корреляционных соотношениях, относятся теплота и энергия образования,[13] поверхностное натяжение,[64] плотность,[64, 68, 97, 132] вязкость,[133] теплоты кристаллизации, испарения и сгорания.[134, 135] Такие характеристики определены для незначительного числа соединений. Поэтому возможность предсказания параметров удерживания на их основе крайне ограничена.

VI. Величины удерживания и принцип ЛССЭ

Взаимодействие вещества с неподвижной фазой, определяемое изменением свободных энергий, может быть описано уравнением Гаммета[136]

$$\lg\frac{R}{R_0} = \rho\sigma, \quad (21)$$

где R, R_0 – параметры удерживания данного и стандартного соединений, их отношение является мерой изменения свободной энергии при переходе от стандартного компонента к данному в пределах исследуемого гомологического ряда; σ – индукционная константа заместителя, являющаяся количественной характеристикой степени влияния заместителя на электронную плотность в данном центре; ρ – константа, характеризующая неподвижную фазу.

Линейная зависимость между параметрами удерживания ароматических углеводородов и константой Гаммета неподвижных фаз впервые отмечена в работах,[137–140] а затем найдена для целого ряда аналогичных систем.[141, 142]

Рассматриваемая закономерность впоследствии нашла применение для характеристики селективности растворителей – при помощи отношения коэффициентов активности сорбатов.[143]

Применение постоянных Гаммета оказалось весьма полезным в случаях существенного вклада специфических сил взаимодействия (например, донорно-акцепторного) в общую энергию межмолекулярного взаимодействия. Установлен ряд корреляционных зависимостей

$$\lg\frac{R}{R_0} = a\sigma + b$$

(σ – константа Гаммета соответствующего заместителя в

молекулах сорбатов) для производных фенола, анилина,[144—147] метилбензоатов,[145] алкилбензолов,[148, 149] нитробензолов.[150]

Для описания особенностей межмолекулярного взаимодействия широкое распространение получило уравнение Тафта [151]:

$$\lg\frac{R}{R_0} = \rho^*\sigma^*, \qquad (22)$$

в котором параметры R_0, ρ^*, σ^* аналогичны соответствующим величинам в уравнении (21). Считается, что константа σ^* характеризует чисто индукционное полярное влияние заместителей. Линейная зависимость (22) найдена для рядов алкилбензолов,[98, 149] галогенидалканов, галогенидэпоксисоединений, эфиров,[115, 152] этоксиалканов, аминов, спиртов,[153] алкилхинолинов.[57, 90]

Предложена методика определения значения индукционной константы метильного радикала, при котором в условиях ГЖХ будет выполняться принцип аддитивности изменения величины σ^* при изменении длины алкильной группы алкилбензолов на каждую метиленовую группу.[98] Экспериментальная проверка подтвердила правомерность такого расчета σ^* для метильной группы при корреляции с индексами удерживания для различных рядов алкилбензолов.

Сложное уравнение предложено для расчета индексов удерживания производных анилина, фенола и пиридина [154]:

$$\Delta\lg V_N = \rho_1\sigma_1 + \rho_R\sigma_R + \rho_E\sigma_E,$$

где $\sigma_1, \sigma_R, \sigma_E$ были получены из литературных данных с помощью факторного анализа, они оказались близки к соответствующим индукционным и резонансным константам Тафта.

Уравнение Тафта для оценки стерического влияния заместителей [151]

$$\lg\frac{R}{R_0} = \delta E_S, \qquad (23)$$

где E_S – стерические постоянные заместителей, может быть использовано для характеристики количественной меры стерических эффектов отдельных групп, находящихся вблизи реакционных центров молекул, при разделении полярных соединений на полярных неподвижных фазах. Экспериментальные данные показали, что в уравнениях типа (23) с равным успехом можно применять стерические константы Тафта,[57, 90, 149] Пальма,[57, 90, 155] а также их сумму.[62, 102]

Для повышения коэффициента корреляции уравнения (23) в ряду ароматических углеводородов, содержащих разветвленные заместители (например, изомеров бутилбензола), предложена исправленная константа Пальма [98]

$$E^0{}_{S_{cor}} = E^0_S - \varphi,$$

где E^0_S – стерическая постоянная Пальма, φ – вклад φ-взаимодействия, которое имеет место между непосредственно связанными группами заместителя.[15] Применение $E^0_{S_{cor}}$ вместо E^0_S повышает коэффициент корреляции уравнения (23) для изомеров бутилбензола с 0.87 до 0.99.

Объединив уравнения (22) и (23), получим уравнение Гаммета–Тафта, которое дает возможность описать более сложные типы межмолекулярного взаимодействия [156, 157] и количественно оценить роль каждого эффекта.

Уравнение Гаммета–Тафта усовершенствовано французскими исследователями,[153, 158] предложившими следующую зависимость:

$$\lg t'_R = \rho^*\delta^* + \delta E_S + h(n_H - 3),$$

где n_H – число атомов водорода при атоме углерода в α-положении по отношению к кислороду. Оценка полученных коэффициентов показала, что вклад E_S значительно уступает вкладам остальных членов уравнения, которое может быть переписано в виде

$$\lg t'_R = \rho^*\delta^* + h(n_H - 3).$$

Применение этого уравнения для рядов кислородсодержащих соединений дало хорошие результаты.

VII. Использование принципа аддитивности свойств для предсказания параметров удерживания

Общую зависимость для расчета хроматографического удерживания на основе аддитивности вкладов структурных фрагментов предложил Березкин с соавт.[159, 160]:

$$R = \sum_{ij}^{K} n_{ij}C_{ij} + C_0, \qquad (24)$$

где C_{ij} – вклад определенного структурного фрагмента (атомов, группы атомов, связей) в R, n_{ij} – количество структурных фрагментов в молекуле соединения.

В качестве расчетных структурных фрагментов были выбраны связи первого окружения. Если учитывать и дальнее окружение, можно получить более точные результаты.

Простейшее выражение правила аддитивности – уравнение (1) – является частным случаем соотношения (24). К таким же частным случаям относятся уравнения (11), (14), (20).

Сформулированные Березкиным принципы нашли применение для прогнозирующего расчета параметров удерживания по аддитивной схеме путем суммирования инкрементов, соответствующих подтипам связей между атомами углерода [3, 161] или функциональным группам.[162]

Аддитивность рассматриваемых характеристик удерживания логично предполагает и аддитивность индексов удерживания,[162] расчет которых основан на принципе аддитивности энергий межмолекулярного взаимодействия по отдельным группам молекул.[106]

Аналогичным свойством обладают инкременты разности индексов удерживания, измеренных на неподвижных фазах различной полярности и отражающие специфическое взаимодействие между молекулами исследуемых веществ и неподвижной фазы.[163–166]

Предложенный Свободой [167] функциональный индекс удерживания отражает дисперсионное и специфические взаимодействия функциональной группы сорбата с сорбентом

$$H_X = I_{R-X} - I_{R-H},$$

где X – функциональная группа, R–H – гомоморфный *н*-алкан с тем же числом атомов углерода. Под функциональной группой подразумевается не только группа, содержащая гетероатом, но и любая структурная группа, отличающаяся кратностью связей или расположением атомов углерода в пространстве.

Шомбург [9] предложил назвать величину H фактором гомоморфности и показал, что она весьма чувствительна к особенностям тонкой структуры молекулы.[168]

Андерсон с соавт.[8, 35] ввел понятия двух факторов гомоморфности: H_H описывает влияние замещения атома водорода функциональной группой, а H_C – влияние замещения атома углерода гетероатомом или группой атомов.

Среди соединений, для которых определены значения H и установлены соответствующие корреляции со структурой, следует упомянуть циклоалканы, циклоалкены, циклоалкадиены,[93] алкилбензолы,[20, 89, 169] алкилнафталины,[170] алкилпиридины,[60] амины, спирты, эфиры.[8, 35]

В литературе описан обширный экспериментальный материал по величинам инкрементов различных функциональных групп или отдельных фрагментов, используемых в соответствии с уравнением (24) для прогнозирующего расч-

ета индексов удерживания и идентификации компонентов в сложных смесях.[171–173]

Принцип аддитивности нарушается при сближенном расположении функциональных групп в молекуле, при переходе от неразветвленных к разветвленным соединениям, при увеличении полярности неподвижной фазы и способности функциональной группы к специфическим взаимодействиям. На неаддитивность значений индексов удерживания и их инкрементов в гомологическом ряду указывают данные многочисленных публикаций.[174, 175] Обычно в таких случаях вводят поправочные коэффициенты или вычисляют инкременты второго порядка, учитывающие положение и взаимодействие функциональных групп, характер связей в молекуле, стерические факторы и другие эффекты замещения и окружения.

Причины неаддитивности и пути надежного прогнозирования индексов удерживания на основе учета неравнозначности энергетических вкладов одинаковых алкильных групп подробно изложены в работах.[179–185]

Одной из причин нарушения аддитивности является наличие в молекуле гетероатома или функциональной группы, степень экранирования которых соседними алкильными группами заметно влияет на величину специфических сил взаимодействия вещества с неподвижной фазой. Поэтому линейные зависимости для таких соединений (алкилфенолы, алкилпиридины, алкилхинолины, алкиланилины и т.п.) характеризуются низким коэффициентом корреляции. Для учета эффекта экранирования всю совокупность соединений (например, алкилпиридинов) целесообразно разделить на три группы: [165] алкилпиридины с неэкранированным атомом азота, т.е. с алкильными группировками в 3-, 4- и 5-положениях; алкилпиридины с одной алкильной группой в *о*-положении по отношению к атому азота и алкилпиридины с двумя алкильными группами в положениях 2 и 6. Такое деление обусловлено изменением π-электронных зарядов на реакционном центре под влиянием вводимых в молекулу алкильных групп. Это обстоятельство обусловливает линейное изменение основности алкилпиридинов внутри указанных групп, что позволяет представить зависимость индексов удерживания от константы диссоциации алкилпиридинов в виде трех уравнений, коэффициент корреляции которых равен 0.995.

Разработанная Такачем с соавт.[186–188] система прогнозирующего расчета индексов удерживания предусматривает использование не только свойств чистых сорбатов, но и характеристик их взаимодействия с неподвижной фазой

$$I = I_a + I_b + I_i,$$

где I_a – вклад атомов, I_b – вклад связей, I_i – вклад взаимодействия между сорбатом и неподвижной фазой.

Система Такача основана на раздельном определении всех факторов, ответственных за хроматографическое удерживание вещества; ее несомненным преимуществом является использование молекулярных констант вместо таких макроскопических характеристик сорбатов, как температура кипения, давление насыщенного пара, мольная рефракция. Вместе с тем, полуэмпирический характер определения составляющих индекса и необходимость вычисления большого числа эмпирических параметров создают значительные трудности для практической реализации этой системы.[189]

VIII. Расчет величин удерживания с помощью структурных и топологических параметров

Влияние размера молекулы на хроматографическое удерживание впервые отметили Хивели и Хинтон.[92] Они констатировали, что величина dI/dT возрастает с увеличением площади сечения молекулы изоалканов.

Аналогичные результаты получены Литтлвудом [190] для *н*-алканов и их производных, удерживание которых пропорционально площади поверхности молекул, рассчитанной с помощью ЭВМ.

Альтенбург [3, 191] разработал метод определения индексов удерживания углеводородов и их производных, основанный на корреляции со среднеквадратичным радиусом молекул

$$I = I_0 + bM_S d + \frac{c\overline{R^2}}{a_1^2},$$

где d – плотность углеводорода; I_0 – константа, зависящая от M_S; $\overline{R^2}$ – среднеквадратичный радиус молекулы; a_1 – длина простой углерод–углеродной связи; b, c – константы уравнения.

Более точные результаты получены при использовании уравнений, включающих наряду с $\overline{R^2}/a_1^2$ и температуру кипения, [3, 68]

$$I = a + b(T_b - 273.15) + \frac{c\overline{R^2}}{a_1^2},$$

$$I = a + b(T_b - 273.15) + C(T_b - 273.15)^2 + \frac{D\overline{R^2}}{a_1^2} + E\left(\frac{\overline{R^2}}{a_1^2}\right)^2 + Fd + Gd^2.$$

Погрешность рассчитанных значений индексов удерживания изоалканов колеблется в пределах 0.3–5.5 е.и. Например, для гомологических рядов алкилбензолов справедливы уравнения вида

$$I = f\left(\frac{\overline{R^2}}{a_1^2}\right)$$

с коэффициентами корреляции 0.994 и выше.[192, 193]

Предложены корреляционные уравнения, связывающие индекс удерживания с параметрами формы молекул, расчет которых осуществлен на основе ван-дер-ваальсовых радиусов атома водорода для полициклических ароматических углеводородов [194] или площади поверхности (по Ван-дер-Ваальсу) для полихлорированных дибензофуранов.[195]

Широкое распространение получили корреляционные соотношения на основе ван-дер-ваальсова объема молекул сорбатов V_W. Еще Хаммерс и де Линьи [196] показали, что термодинамические функции растворения на сквалане, рассчитываемые из удерживаемых объемов, связаны линейной зависимостью с V_W углеводородов для различных гомологических рядов.

Линейные зависимости индексов удерживания от ван-дер-ваальсова объема обнаружены для гомологических рядов спиртов, кетонов, альдегидов, эфиров,[197] ***н*-алканов** и изоалканов,[198] производных кетонов,[21] алкилбензолов,[99, 105, 199] алкилфенолов.[200] Коэффициенты корреляции таких уравнений для углеводородов на неполярных фазах составляют 0.999–1.000, для других соединений – 0.994–1.000. При реализации рассматриваемой функции не для коротких гомологических рядов, а для всей совокупности изомерных соединений (например, алкилбензолов), коэффициент корреляции снижается в зависимости от полярности неподвижных фаз до 0.88–0.98. Уровень корреляции может быть улучшен сочетанием V_W с такими характеристиками сорбатов, как температура кипения, коэффициент преломления, удельная рефракция в рамках трех-, пятипараметровых уравнений.[76, 79, 99, 197]

При рассмотрении корреляций в системе структура–удерживание весьма перспективными являются различные способы перевода молекулярных структур в единые характеристические структурные дескрипторы, выраженные

численными индексами. Для этой цели используют химическую теорию графов, согласно которой структурная формула соединения выражается математическим графом. Каждый молекулярный граф можно представить либо матрицей, либо полиномом, либо числовым индексом (топологическим индексом).[201] Топологический индекс включает информацию о размере и форме молекулы, о соединении атомов и структурных групп и их взаимном расположении.[202]

В настоящее время известно свыше 40 различных топологических индексов. Примерная классификация, характерные принципы построения топологических индексов и их реальные возможности для описания химических структур при рассмотрении корреляций типа структура – свойство детально освещены в обзорах.[201–208a]

Предложенный Винером [209] топологический индекс W для сравнения углеродных скелетов определяют как сумму C–C-связей между всеми парами атомов углерода в молекулярном графе

$$W = \frac{1}{2}\sum_{ij} D_{ij}.$$

Чем это число меньше, тем соответствующая структура компактнее.

Описаны корреляции индекса Винера с хроматографическими параметрами удерживания различных углеводородов.[105, 199, 210–212] Недостатком индекса Винера является то обстоятельство, что часть информации, содержащейся в матрице расстояний, теряется в процессе суммирования ее элементов. Поэтому значения W, относящиеся к различным изомерам, часто перекрываются. Установлено, что по сравнению с W более высокий уровень корреляции обеспечивает индекс молекулярной связности.[105, 199, 212]

Понятие об индексе связности, который относится к числу наиболее популярных топологических индексов в теоретической химии, ввел Рандич.[213] Топологический анализ лег в основу системы молекулярной связности.[214]

Молекулярная связность представляет собой математически закодированную информацию о размерах молекулы, степени ее разветвления, циклизации, ненасыщенности и содержании гетероатомов. Наиболее распространенным является индекс связности первого порядка [214]

$$^1\chi = \sum_{q=1}^{K} (\delta_i \delta_j)^{-1/2}, \qquad (25)$$

где δ – разность между числом валентных электронов и количеством атомов водорода, связанных с данным атомомv i,j – атомы молекулы, формально связанные рассматриваемой связью; δ_i, δ_j – значение δ для двух атомов связи q; K – общее число связей в молекуле.

Аналогичным образом рассчитываются индексы связности второго–четвертого и более высоких порядков, учитывающие количество двух, трех, четырех и более соседних связей соответственно. В уравнении (25) индекс связности первого порядка учитывает парные взаимодействия соседних атомов в молекуле. Недостатком является то, что он не различает *м*- и *п*-изомеры ароматических соединений. Индексы связности высоких порядков, учитывающие не только ближайшие парные, но и отдаленные взаимодействия атомов в молекуле, обеспечивают более полное описание структурных особенностей изучаемых соединений.

Таким образом, молекулярная связность является фундаментальным параметром и выражает структурную информацию в виде взвешенной суммы всех типов связей в молекуле. По сравнению с другими индексами модель молекулярной связности является более гибкой, так как позволяет соотносить как общие, так и локальные структурные свойства молекул.

Применение индексов связности в ГЖХ для установления сорбционно-структурных корреляций различных соединений явилось особенно плодотворным.[77, 100, 215–221] В табл. 4 приведены данные о корреляционных соотношениях на основе индексов связности. Существенное преимущество этих индексов по сравнению с индексами Винера – возможность описать соединения с полярными функциональными группами. И хотя высокий уровень корреляции наблюдается в основном на неполярных фазах, это не снижает практической ценности предложенных уравнений.[76, 239–242]

Применение многопараметровых уравнений, включающих кроме индексов связности различных порядков

Таблица 4 Характеристика корреляционных уравнений на основе индексов связности

Соединения	Уравнение	Неподвижная фаза	Коэффициент корреляции	Стандартное отклонение	Ссылки
н-Алканы, изоалканы	$I = a^1\chi + b$	Сквалан	0.994	17.3	198
	$\lg t_R^{rel} = a^1\chi + b$	Диметилсульфолан	0.996	0.1	222
Алкилбензолы	$I = a^1\chi + b$	Сквалан, SE-30	0.999–1.000	–	223
Алкилнафталины	$I = f(^1\chi \ldots {}^5\chi_p)$	Гептафениловый эфир	0.998	4.8	224
Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)	$I = a^1\chi + b$	SE-52	0.996	8.8	225
	$I = a^1\chi + b$	0V-101	0.998	36.9	226
Нитропроизводные ПАУ	$I = f(^0\chi \ldots {}^5\chi_p)$	SE-52	0.999	2.3	227
Хлоралканы	$I = f(^1\chi, {}^5\chi_p, {}^5\chi_{pc}, {}^6\chi_p)$	ПЭГ-20М	1.000	–	228
Хлорбензолы	$I = f(^1\chi, {}^4\chi_{pc})$	SE-30	0.988	–	229
Хлордифенилы	$\lg t_R^{rel} = f(^1\chi, {}^4\chi_{pc}, {}^5\chi_p)$	SE-54	0.999	0.006	230
Алкилпиридины	$I = f(^0\chi \ldots {}^5\chi_{pc})$	0V-1	0.996–0.999	3.6–8.4	231
Азотсодержащие гетероциклы	$I = f(^1\chi, {}^4\chi_{pc}, {}^5\chi_p, {}^6\chi_p, {}^6\chi_{pc})$	0V-1	0.960	54.0	232
Алкилпроизводные пиримидона	$I = a^1\chi + b$	0V-1	0.970	–	233
Циклические метиловые сложные эфиры и спирты	$I = a^1\chi + b$	SE-30	0.952	32.2	234
Алифатические спирты	$I = a^1\chi + b$	Сквалан	0.950	–	235
	$I = a^0\chi + b^1\chi + c$	Сквалан	0.994	–	236
Сложные эфиры	$I = a^1\chi + b^4\chi_p + c$	Сквалан	0.996–0,998	–	237
Простые эфиры	$I = a^1\chi + b$	Сквалан	0.968	–	236
5,5-Дизамещенные барбитураты	$I = a^1\chi_N + b$	SE-30	0.996	–	238

другие физико-химические константы сорбатов (число атомов углерода, температуру кипения, мольную рефракцию, дипольный момент) позволяет повысить коэффициент корреляции уравнений и снизить величину стандартного отклонения.[241, 243] Констатировано,[105, 199, 200] что хорошие результаты для соединений различных классов дает использование многопараметрового уравнения вида

$$I = f(V_W, {}^1\chi_{...}{}^n\chi_m), \quad (26)$$

где n – порядок индекса связности, m – обозначение индекса цепи или разветвления. В уравнении (26) ван-дер-ваальсов объем описывает размер молекул растворенного вещества, а индексы связности различных порядков характеризуют тонкоструктурные особенности их формы. В работе [244] отмечена тесная связь между индексами, полученными согласно теории графов и методами квантовой химии.

Уравнение (26) успешно апробировано для алкилбензолов и алкиларилкарбаминатов,[105, 199, 245] алкилфенолов,[200, 246] алкилхинолинов,[247] алифатических спиртов,[248] алкиланилинов.[249] Коэффициент корреляции указанных уравнений составляет 0.996–1.000, стандартное отклонение 0.5–8.0 е.и.

Разработанные пакеты программ для расчета индексов связности,[250–252] а также комплексная программа для нахождения сорбционно-структурных корреляций на основе топологических индексов [253] в значительной степени облегчают процесс хроматографической идентификации и позволяют его автоматизировать с использованием ЭВМ.[2, 254]

Другая топологическая система (DARC) [255] предусматривает условное выделение в каждой молекуле фокуса (данной функциональной группы) и его окружения – первой, второй, третьей и последующих сфер. Надежность и точность расчетов возрастают с увеличением количества принимаемых во внимание сфер окружения. Это ведет к увеличению предварительно определяемых эмпирических параметров для расчета, число которых может достигать 2000 и более.[256]

Несмотря на сложность расчетов и большой объем используемой информации достигнутая точность определения индексов удерживания колеблется в широких пределах – 3–48 е.и. Сравнение с другими методами расчета показало, что система DARC не имеет особых преимуществ и ее использование для прогнозирования параметров удерживания встречает большие трудности.[2]

Анализ рассмотренных работ показывает, что простейшие корреляции хроматографического удерживания с физико-химическими свойствами сорбатов могут быть использованы в гомологических рядах соединений для характеристики удерживания на неполярных неподвижных фазах. Однако возможности предсказания параметров удерживания при этом в значительной степени затруднены, так как физико-химические свойства определены для ограниченного числа веществ.

Более надежными и перспективными представляются корреляционные уравнения, учитывающие отклонения от принципа аддитивности энергии межмолекулярного взаимодействия (в частности, универсальное уравнение (10)), а также уравнения на основе структурных и топологических параметров соединений (например, ван-дер-ваальсова объема и индексов связности). Такие сорбционно-структурные корреляции могут быть использованы в схемах автоматической идентификации сложных смесей с помощью ЭВМ.

Литература

1. А. Н. Король . *Успехи химии* , **51** , 1225 (1982)
2. Д .Н. Григорьева , Р. В. Головня . *Журн. аналит. химии*, **40**, 1733 (1985)
3. М. С. Вигдергауз , Л. В. Семенченко , В. А. Езрец и др. *Качественный газохроматографический анализ* . Наука, Москва, 1978
4. А. А. Андерсон , М. В. Шиманская . *Успехи химии* **, 48** , 1337 (1979)
5. Л. А. Грибов , Ю. А. Золотов, В.И. Калмановский и др. *Журн. аналит. химии,* **37,** 1104 (1982)
6. Н. Ф. Беляев , М. С. Вигдергауз . *Журн. аналит. химии* **, 41,** 1882 (1986)
7. Р. В. Головня , Г. А. Миронов , И. Л. Журавлева . *Докл. АН СССР* **, 163** , 369 (1965)
8. А. А. Андерсон, С.П. Юрель , М. В. Шиманская . *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.* , 677, 723 (1973)
9. G. Schomburg. *J. Chromatogr.* **, 23** , 1 (1966)
10. V. Pacakova , E. Smolkova . *Chem. listy,* **60** , 1130 (1966)
11. N. Dimov , D. Shopov. *J. Chromatogr.,* **44** , 170 (1969)
12. J. K. Haken . *J. Chromatogr. Sci.* **, 11** , 144 (1973)
13. А. В. Киселев , А. В. Иогансен , К. И. Сакодынский и др. *Физико-химическое применение газовой хроматографии.* Химия, Москва, 1973
14. Р. В. Головня , Д. Н. Григорьева , И. Л. Журавлева . *Изв. АН СССР, Сер. хим.* , 1825 (1981)
15. А. В. Пальм . *Основы количественной теории органических реакций* . Химия, Ленинград, 1977
16. В. И. Якерсон , Л. И. Лафер . *Изв. АН СССР, Сер. хим.,* 611 (1965)
17. J. R. Ashes , J. K. Haken . *J. Chromatogr.* **, 62** , 39 (1971)
18. A. Radecki , J. Grzybowski . *J. Chromatogr.,* **152,** 211 (1978)
19. F. Saura-Calixto , A. Garcia-Raso , P. M. Deya . *J. Chromatogr. Sci.* **, 20,** 7 (1982)
20. E. Matisova , F. Kovačičova , Ha Pham Thi et al. *J. Chromatogr.,* **475** , 113 (1989)
21. L. F. R. Cafferata , F. I. CanizoI, G. N. Eyler. *J. High Resolut. Chromatogr.* **, 12,** 423 (1989)
22. В. А. Терентьев . *Журн. аналит. химии* **, 42** , 1870 (1987)
23. С. В. Грибанова , Ю. Я. Харитонов , Д.Н. Джабаров и др. *Журн. аналит. химии* **, 45** , 1009 (1990)
24. Н. С. Закиров . *Журн. аналит. химии* **, 35** , 725 (1980)
25. К. И. Сакодынский , Л. И. Панина. *Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии.* Наука, Москва, 1977
26. M. S. Wainwright, J. K. Haken , D.Srisukh . *J. Chromatogr.* **, 188,** 246 (1980)
27. S. Rang , K. Kuningas , A. Orav et al. *Chromatographia* **, 10,** 55 (1977)
28. А. Орав , К. Кунингас , С. Ранг и др. *Изв. АН ЭССР, Химия,* **29,** 18 (1980)
29. S. Rang , K. Kuningas , T. Strenze et al. *J. Chromatogr.,* **406,** 75 (1987)
30. C. T. Peng , S. F. Ding , R. L. Hua et al. *J. Chromatogr.* **, 436** , 137 (1988)
31. В. М. Набивач , П. Бурьян , И. Мацак . *Журн. аналит. химии,* **33,** 1416 (1978)
32. В. А. Герасименко , В. М. Набивач . *Журн. аналит. химии,* **37,** 110 (1982)
33. Л. Г. Седневец , А. Г. Панков. *Журн. аналит. химии,* **32,** 1039 (1977)
34. F. Saura-Calixto , A. Garsia-Raso. *J. Chromatogr.* **, 216,** 326 (1981)
35. А. А. Андерсон . *Газовая хроматография аминосоединений.* Зинатне, Рига, 1982
36. Р. В. Головня , И. Л. Журавлева , Ю. П. Капустин. *Журн. аналит. химии* **, 30** , 2241 (1975)
37. Р. В. Головня , В. П. Уралец , Т.Е. Кузьменко. *Журн. аналит. химии,* **32** , 340 (1977)
38. Ю. А. Лилле , Х. Кундель, Н. Кайдаш и др. *Изв. АН ЭССР, Химия, геология,* **25** , 101 (1976)
39. F. Saura-Calixto , A. Garcia-Raso. *Chromatographia* **, 14** , 143 (1981)
40. J. K. Haken , D. K. M. Ho , M.Wainwright . *J. Chromatogr.* **, 106,** 327 (1975)
41. P. Buryan , J. Macak, J.Hrivňak. *J. Chromatogr.,* **137** , 425 (1977)
42. L. Rohrschneider . *Chromatographia,* **2,** 437 (1969)

43. Д. Н. Григорьева , Р. В. Головня . Журн. аналит. химии **, 40,** 1733 (1985)
44. А. Ф. Шляхов , М. С. Телкова. *Завод. лаб.* **, 30,** 9 (1973)
45. M. S. Wainwright , J. K. Haken. *J. Chromatogr.,* **184,** 1 (1980)
46. M. S. Vigdergauz , E. I. Petrova . *Chromatographia* **, 25**, 589 (1988)
47. A. Grobler. *A köolaj és földgáz kémiaja és kemiai feldolgozása konferencia.* Budapest, 1965. S.1
48. R. Luft , C. Pin . *C. r. Acad. Sci.* **, C266,** 537 (1968)
49. V. M. Sakharov, Yu. N. Bogoslovsky , K. I. Sakodynsky. *J. Chromatogr.* **, 58** , 103 (1971)
50. В. Г. Аракелян. *Дис. канд. хим. наук.* ГИАП, Москва, 1969
51. М. С. Вигдергауз , В. И. Семкин . *Журн. физ. химии* **, 46** , 948 (1972)
52. F. J. Heeg , R. Zinburg , H. J. Neu et al. *Chromatographia,* **12,** 790 (1979)
53. Р. В. Головня , Д. Н. Григорьева , И. Л. Журавлева. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* , 1825 (1981)
54. Р. В. Головня, Д.Н. Григорьева. *Журн. аналит. химии,* **40,** 316 (1985)
55. А. М. Макогон , И. В. Бубенцова , В. Л. Тростянецкая и др. *Журн. аналит. химии,* **39,** 353 (1984)
56. A. T. James. *Anal. Chem.,* **28** , 1564 (1956)
57. P. Buryan, J. Macak, J. Tříska et al. *J. Chromatogr.,* **391,** 89 (1987)
58. Б. А. Марков , Т. И. Рыбкина , В. А. Кочетов и др. *Журн. аналит. химии,* **35,** 1347 (1980)
59. Т. И. Рыбкина , Э. А. Кириченко , В. А. Кочетов и др. *Журн. аналит. химии,* **44** , 105 (1989)
60. В. М. Набивач, В. П. Дмитриков. *Журн. аналит. химии ,* **34,** 2412 (1979)
61. N. Dimov , R. Milina . *J. Chromatogr.,* **463 ,** 159 (1989)
62. В. Д. Шатц , А. А. Авотс , В. А. Беликов . *Журн. аналит. химии* **, 32,** 797 (1977)
63. C. A. Streuli , M. Orloff . *J. Chromatogr.,* **101** , 23 (1974)
64. G. Castello , G.D'Amato. *J. Chromatogr.* **, 107** , 1 (1975)
65. N. C. Saha , G. D. Mitra. *Technology,* **8** , 3 (1971)
66. М. Х. Лунский , И. Л. Пайзанская. *Журн. аналит. химии* **, 43,** 127 (1988)
67. Р. Креман , М. Пестемер. *Зависимость между физическими свойствами и химическим строением.* ОНТИ, Москва, Ленинград, 1939
68. А. А. Мартынов , М. С. Вигдергауз . *Нефтехимия,* **10** , 763 (1970)
69. A. Kreyenbuhl , H. Weiss. *Bull. Soc. chim. France* , 1880 (1959)
70. A. W. Decora , G.U. Dinneen. *Anal. Chem.,* **32** , 164 (1960)
71. C. M. White, A. Robbat, R. M. Hoes. *Chromatographia,* **17,** 605 (1983)
72. L. Sojak , J. Krupčik, J. Rijks . *Chromatographia* **, 7,** 26 (1974)
73. Е. И. Петрова , Е. Ю. Герасимова , М. В. Соснина и др. *Изв. вузов, Химия и хим. технология,* **31,** 81 (1988)
74. J. Bermejo , C.G. Blanco , M. A. Diez et al. *Chromatographia,* **23,** 33 (1987)
75. В. И. Куликов, М. Е. Сорокин. *Журн. аналит. химии* **, 30** , 1594 (1975)
76. J. Bermejo , M.D. Guillen. *Chromatographia* **, 17,** 664 (1983)
77. K. Heberger. *Chromatographia,* **25,** 725 (1988)
78. П. П. Алиханов , К. И. Сакодынский , Г. Н. Кузнецов. *Журн. аналит. химии,* **42,** 712 (1987)
79. J. Bermejo, C. G. Blanco , M. D. Guillen. *J. Chromatogr.,* **31,** 237 (1985)
80. P. Buryan , J. Macak, Yu. S. Berlizov et al. *Chem. prùm.,* **36** , 88 (1986)
81. А. А. Андерсон , П. А. Мекш , М.В. Шиманская. *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.* , 515 (1982)
82. Р. В. Головня , Ю. Н. Арсеньев . *Изв. АН СССР, Сер. хим.,* 1402 (1972)
83. S. Boneva. *Chromatographia* **, 23** , 50 (1987)
84. Л. В. Семенченко , Ф. И. Лаптева. *Журн. физ. химии,* **52,** 2319 (1978)
85. Р. В. Головня , В. Г. Гарбузов, Т. А. Мишарина. *Изв. АН СССР, Сер. хим.,* 103 (1976)
86. L. Sojak. *Ropa a uhlie,* **27,** 356 (1985)
87. Д. Н. Григорьева , Р. В. Головня , Т. Е. Кузьменко. *Журн. аналит. химии* **, 42,** 1104 (1987)
88. E. Kovats . *Adv. Chromatogr. Vol.1* (Ed. J. C. Giddings) . Marcel Dekker Inc., New York, 1965 . P. 229
89. J. Macak, V. M. Nabivach , P. Buryan et al. *J. Chromatogr.,* **234,** 285 (1982)
90. Ю. С. Берлизов , В. М. Набивач , В. П. Дмитриков . *Журн. аналит. химии,* **42** , 1119 (1987)
91. E. Matisova. *J. Chromatogr.,* **438** , 131 (1988)
92. R. A. Hively , R. E. Hinton . *J. Gas Chromatogr.,* **6,** 203 (1968)
93. W. Engewald, U. Billing , T. Welsch et al. *Chromatographia,* **23,** 590 (1987)
94. L. Sojak, J. Janak , J. A. Rijks. *J. Chromatogr.,* **138** , 119 (1977)
95. V. A. Gerasimenko , A. V. Kirilenko , V. M. Nabivach. *J.Chromatogr.* **, 208,** 9 (1981)
96. Л. Н. Воробьев. *Collect. Czech. Chem. Commun.,* **27,** 1045 (1962)
97. М. Ц. Янотовский. *Журн. физ. химии,* **44** , 2451 (1970)
98. V. M. Nabivach , A. V. Kirilenko. *Chromatographia,* **13** , 93 (1980)
99. J. Bermejo , J. S. Canga , O. M. Gayol et al. *J. Chromatogr. Sci.,* **24** , 252 (1984)
100. K. Heberger. *Anal. chim. acta.,* **223** , 161 (1989)
101. M.Luo , X. Yan , S. Xu et al. *J. Wuhan Univ. (3),* 72 (1987)
102. A. Radecki , J. Grzybowski , H. Lamparczyk et al. *J. High Resolut. Chromatogr.,* **2,** 581 (1979)
103. J. Bermejo , M. Guillen . *Anal. Chem.* **, 59,** 94 (1987)
104. O. Papp , M. Jozan, Gy. Szasz et al. *J. Chromatogr.* **, 403,** 11 (1987)
105. В. М. Набивач, В.Э. Васильев. *Изв. вузов, Химия и хим. технология,* **30**(10), 72 (1987)
106. A. Wehrli, E. Kovats. *Helv. chim. acta.* **, 42** , 2709 (1958)
107. J. Franc. *Collect. Czech. Chem. Commun.,* **25,** 1573 (1960)
108. W. H . Keeson . *Physik. Z.,* **22,** 129 (1921)
109. E.Kovats , P. Weisz. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **, 69,** 812 (1965)
110. А. А. Авотс , В .Д. Шатц. *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.* , 475, (1971)
111. В. М. Сахаров . *Газовая хроматография. Тр. 2 Всесоюз. конф.* Наука, Москва, 1964. С. 346
112. L. Onsager . *J. Amer. Chem. Soc.* **, 58,** 1486 (1936)
113. В. А. Гранжан , И. М. Шевчук. *Нефтехимия* **, 8,** 908 (1968)
114. Б. И. Анваер , А. А. Жуховицкий , И. И. Литовцева и др. *Журн. аналит. химии,* **19,** 178 (1964)
115. В. В. Кейко, Б. В. Прокопьев , Л. П. Кузьменко и др. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* , 2697 (1972)
116. R. Kaliszan , H-D. Höltje . *J. Chromatogr.* **, 234** , 303 (1982)
117. M. Gassiot-Matas , G. Firpo-Pamies. *J. Chromatogr.,* **187,** 1 (1980)
118. A. Voelkel . *Chromatographia* **, 25,** 655 (1988)
119. L. Buydens , D.L. Massart , P. Geerlings. *Anal. Chem.* **, 53,** 738 (1983)
120. А. И. Ермаков, Е. А. Жарикова , Э. А. Кириченко. *Журн. физ. химии,* **62** , 1260 (1988)
121. А. Н. Король . *Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии.* Химия, Москва, 1985
122. K. Osmialowski , J. Halkiewicz , A. Radecki et al. *J.Chromatogr.,* **346,** 53 (1985)
123. K. Osmialowski, J. Halkiewicz , R. Kaliszan et al. *J.Chromatogr.,* **361,** 63 (1986)
124. А. В. Киселев. *Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии* . Высшая школа, Москва, 1986
125. Р. И. Сидоров , А. Н. Денисенко , М. П. Иванова и др. *Теорет. и эксперим. химия,* **5** , 697 (1969)
126. A. Voelkel. *Chromatographia,* **23,** 195 (1987)
127. А. Е. Ермошкин , В. А. Кузнецов , А. Н. Егорочкин и др. *Докл. АН СССР,* **227,** 366 (1976)
128. W.Ecknig. *Z. Chem.* **, 25,** 240 (1985)
129. D. Papazova , N. Dimov. *J. Chromatogr.* **, 216** , 321 (1981)
130. M. Wurst, J. Churaček. *J. Chromatogr.,* **70** , 1 (1972)
131. G. Castello , G. D'Amato. *J. Chromatogr.* **, 76** , 293 (1973)
132. И. И. Бардышев , В. И. Куликов. *Докл. АН БССР,* **11,** 342 (1967)
133. A. E. Habboush , N. M. Said. *Separ. Sci. Techn.* **, 14** , 345 (1979)

134. В. И. Куликов , В. В. Тростянская . *Журн. физ. химии,* **59,** 1300 (1985)
135. F. Wang , Y. Ma. *Anal. Chem. (Jap.),* **15,** 839 (1987)
136. Л. Гаммет. *Основы физической органической химии* . Мир, Москва, 1972
137. T. Araki , R. Goto , A. Ono. *Nippon Kagaku Zasshi* **, 82,** 1081 (1961)
138. T. Araki . *Bull Chem. Soc. Jap.* **, 36,** 879 (1963)
139. В. М. Набивач. Нефтепереработка и нефтехимия, 25(12) , (1963)
140. В. М. Набивач , В. И. Даль . *Газовая хроматография коксохимических продуктов* . Техника, Киев, 1967
141. В. М. Набивач. *Collect. Czech. Chem. Commun.,* **42** , 259 (1977)
142. A. Ono. *Nippon Kagaku Zasshi.,* **92** , 242, 433 (1971)
143. А. А. Гайле , Я. И. Лейтман. *Журн. физ. химии,* **41,** 2886 (1967)
144. B. L. Karger , Y. Elmehrik , R. L. Stern. *Anal. Chem.* **, 40** , 1227 (1968)
145. B. L. Karger , Y. Elmehrik , W. Andrade. *J. Chromatogr. Sci.,* **7,** 209 (1969)
146. M. Kremser , M. Jernejčič , L. Premru. *J. Chromatogr.,* **65** , 129 (1972)
147. А. В. Киселев , Д. П. Пошкус , Я. И. Яшин. *Молекулярные основы адсорбционной хроматографии* . Химия , Москва, 1986
148. J. Krupčik, O. Liška, L. Sojak . *J. Chromatogr.,* **51,** 119 (1970)
149. A. Ono. *Nippon Kagaku Zasshi.,* **92,** 429, 986 (1971)
150. Ю. Н. Арсеньев , Р. В. Головня. *Изв. АН СССР, Сер. хим.,* 851 (1980)
151. R. W. Taft . *J. Amer. Chem. Soc.* **, 74** , 3120 (1952)
152. В. В. Кейко, Б. В. Прокопьев , Л. П. Кузьменко и др. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* , 111 (1972)
153. R. Fellous , L. Lizzani-Cuvelier , R. Luft et al. *J. Chromatogr.,* **110** , 13 (1975)
154. G. H. E. Nieuwdorp , C. L De Ligny . *J. Chromatogr.,* **154** , 133 (1978)
155. В. А. Дегтярев , К. И. Сакодынский. *Новые сорбенты для молекулярной хроматографии: Сб. науч. тр. по газовой хроматографии. Вып. 20/21.* НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва,1973
156. С. В. Витт , Е. А. Пасконова , М. Г. Безруков и др. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* , 1712 (1971)
157. С. А. Гиллер , А. В. , Еремеев , В. Г. Андрианов . *Журн. физ. химии,* **52,** 2330 (1978)
158. R. Fellous , L. Lizzani-Cuvelier , R. Luft et al. *Bull. Soc. chim. France* , 2482 (1974)
159. В. Г. Березкин , В. С. Кругликова. *Нефтехимия,* **2,** 845 (1962)
160. Г. Л. Громова , О. Е. Грикина , В. Г. Березкин и др. *Нефтехимия,* **13** , 767 (1973)
161. В. Г. Березкин , В. С. Кругликова . *Изв. АН СССР, Сер. хим.,* 1505 (1964)
162. В. Н. Кобзарь . *Завод. лаб.* **, 37,** 543 (1971)
163. М. С. Вигдергауз. *Успехи химии,* **36** , 1810 (1967)
164. Р. В. Головня , И. Л. Журавлева , Н. И. Светлова. *Журн. аналит. химии,* **36, 742 (**1981)
165. В. М. Набивач. *Журн. аналит. химии,* **35** , 952 (1980)
166. I. O. O. Korhonen. *J. Chromatogr.,* **315,** 185 (1984)
167. P. A. T. Swoboda. *Gas Chromatography* . Butterworths, London, 1962
168. G. Schomburg. *Anal. chim. acta* **, 38,** 45 (1967)
169. W. Engewald , L. Wennrich. *Chromatographia,* **9** , 540 (1976)
170. W. Engewald , L. Wennrich , E. Ritter. *J. Chromatogr.,* **174,** 315 (1979)
171. В. А. Герасименко , В. В. Воскобойников. *Журн. аналит. химии* **, 42,** 2043 (1987)
172. N. P. Dimov , A. L. Tsoutsoulova. *Изв. хим. науки Блг. АН,* **17,** 700 (1989)
173. G. J. Price , M. R. Dent . *J. Chromatogr.,* **483** , 1 (1989)
174. R. V. Golovnya , D. N. Grigoryeva. *Chromatographia.,* **17** , 613 (1983)
175. R. V. Golovnya , D. N. Grigoryeva, A. V. Vasilyev. *J. High Resolut. Chromatogr.* **, 13** , 47 (1990)
176. W. Engewald , U. Billing , I. Topalova et al. *J. Chromatogr.,* **446,** 71 (1988)
177. N. Dimov, O. Mekenyan. *J. Chromatogr.* **, 471** , 227 (1989)
178. D. T. Stanton , P. C. Jurs. *Anal. Chem.,* **61,** 1328 (1989)
179. Р. В. Головня , Д. Н. Григорьева . *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 596 (1987)
180. Р. В. Головня , А. Л. Самусенко , Л. Б. Дмитриев . *Журн. аналит. химии* **, 42** , 699 (1987)
181. Р. В. Головня, В. В. Шендерюк, И. Л. Журавлева . *Журн. аналит. химии* **, 44** , 2037 (1989)
182. И. Л. Журавлева , М. Б. Теренина , В. В. Шендерюк и др. *Журн. аналит. химии* **, 45** , 722 (1990)
183. И. Л. Журавлева, В. В. Шендерюк , Е. В. Якуш и др. *Изв. АН СССР, Сер. хим.,* 1338 (1990)
184. R. V. Golovnya . *J. Chromatogr.,* **346,** 193 (1986)
185. R. V. Golovnya , I. L. Zhuravleva, E. V. Yakush. *Chromatographia,* **23,** 595 (1987)
186. J. Takacs , C. Szita, G. Tarjan. *J. Chromatogr.* **, 56** , 1 (1971)
187. J. Takacs , Zs. Talas , I. Bernath et al. *J. Chromatogr.* **, 67,** 203 (1972)
188. J. Takacs , E. Kocsi , E. Garamvolgyi. *J. Chromatogr.* **, 81,** 1 (1973)
189. G. Tarjan. *J. Chem. Sci.* **, 14,** 309 (1976)
190. A. B. Littlewood. *Wiss. Z. Karl-Marx-Univ.* **, 26,** 361 (1977)
191. K. Altenburg. *J. Chromatogr.,* **44** , 167 (1969)
192. W. Engewald , L. Wennrich, J. Pörschmann. *Chromatographia,* **11,** 434 (1978)
193. В. А. Герасименко , В. М. Набивач . *Журн. аналит. химии* **, 43,** 109 (1988)
194. A. Radecki , H. Lamparczyk , R. Kaliszan . *Chromatographia* **, 12** , 595 (1979)
195. W. J. Dunn, M. Kochler , D. L. Stalling et al. *Anal. Chem.* **, 58,** 1835 (1986)
196. W. E. Hammers , C. L. De Ligny. *Rec. trav. chim.,* **90** , 175 (1971)
197. F. Saura-Calixto , A. Garcia-Raso. *Chromatographia ,* **15** , 771 (1982)
198. F. Saura-Calixto, A. Garcia-Raso. *Chromatographia,* **15,** 521 (1982)
199. В. М. Набивач , В. Э. Васильев . *Журн. физ. химии* **, 62** , 1873 (1988)
200. В. М. Набивач , П. Бурьян , И. Мацак . *Журн. аналит. химии.,* **43,** 1288 (1988)
201. R. Kaliszan. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **, 16** , 323 (1986)
202. N. Trinajstić . *Kem. u ind.* **, 33,** 311 (1984)
203. T. Görnerová. *Petrochémia* **, 23,** 172 (1983)
204. A. T. Balaban. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **, 25,** 334 (1985)
205. L. Ekiert , J. Bojarski, J. L. Mokrosz. *Wiad. chem.* **, 40,** 65 (1986)
206. M. Šingliar. *Petrochemia* **, 27,** 4 (1987)
207. С.Гала *Сб. Пражского хим.-технол. ин-та. Технология топлив,* **46** , 229 (1982)
208. М. И. Станкевич , И. В. Станкевич , Н. С. Зефиров. *Успехи химии,* **57,** 337 (1988)
208 *а Химические приложения топологии и теории графов.* Мир, Москва, 1988
209. H. Wiener . *J. Am. Chem. Soc.* **, 69,** 17 (1947)
210. D. Bonchev , G. Protić, O. Mekenyan et al. *J. Chromatogr.* **, 176,** 149 (1979)
211. N. Trinajstić , G. Protić, V. Švob et al. *Kem. Ind.* **, 28,** 527 (1979)
212. L. Buydens , D. L. Massart. *Anal. Chem.* **, 53,** 1990 (1981)
213. M. Randić . *J. Am. Chem. Soc.* **, 97,** 6609 (1975)
214. L. B. Kier , L. H. Hall. *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research* . Acad. Press, New York, 1976
215. З. Ю. Булычева , Б. А. Руденко . *Журн. аналит. химии,* **44,** 197 (1989)
216. В. Чэнь , С. Чэнь, Ю. Ван. Феньси хуасюэ, **12** , 688 (1984)
217. Z. Suprynowicz , W. M. Buda , M. Mardarowicz et al. *J. Chromatogr.,* **333,** 11 (1985)
218. H. Lamparczyk , R. J. Ochocka . *Chromatographia,* **21,** 409 (1986)
219. H. Masuda , S. Mihara . *J. Chromatogr.* **, 366** , 373 (1986)
220. S. Zhang , G. Zhao, G. Wang. *J. Dalian Inst. Technol.* , 133, (1988)
221. F. Khorosheh , M. R. Gray , M. L. Selucky . *J. Chromatogr.,* **481,** 1 (1989)
222. J. S. Millership , A. D. Woolfson. *J. Pharm. Pharmacol.* **, 30** , 483 (1978)

223. J. Bermejo , J. S. Canga , O. M. Gayol . *Intern. J. Environ. Anal. Chem.,* **11,** 271 (1982)
224. В. М. Набивач , В. Э. Васильев , В. А. Герасименко . *Журн. физ. химии,* **61,** 3354 (1987)
225. P. J. Doherty , R. M. Hoes , A. Robbat . *Anal. Chem.* **, 56** , 2697 (1984)
226. Б. А. Руденко , З. Ю. Булычева , Л. В. Дылевская. Журн. аналит. химии **, 39,** 344 (1984)
227. A. Robbat , N. P. Corso , P. J. Doherty et al. *Anal. Chem.,* **58,** 2072 (1986)
228. A. Sabljić. *J. Chromatogr.* **, 314,** 1 (1984)
229. A. Sabljić . *J. Chromatogr.* **, 319,** 1 (1985)
230. A. Robbat, G. Xyrafas , D. Marshall. *Anal. Chem.* **, 60,** 982 (1988)
231. В. М. Набивач. *Журн. аналит. химии* **, 44** , 1615 (1989)
232. O. Papp , G. Szasz, M. Farkaš et al. *J. Chromatogr.* **, 403** , 19 (1987)
233. G. Szasz , K. Valko , O. Papp et al. *J. Chromatogr.* **, 243** , 347 (1982)
234. P. Kaliszan. *Chromatographia,* **10,** 529 (1977)
235. Y. Michotte , D. L. Massart . *J. Pharm. Sci.,* **66** , 1630 (1977)
236. L. B. Kier , L. H. Hall . *J. Pharm. Sci.* **, 68** , 120 (1979)
237. R. Carbo , A. J. Farre. *Afinidad* **, 37,** 491 (1980)
238. A. H. Stead , R. Gill , A. T. Evans et al. *J. Chromatogr.,* **234,** 277 (1982)
239. R. Kaliszan , H. Lamparczyk . *J. Chromatogr. Sci.* **, 16** , 246 (1978)
240. J. S. Millership , A. D. Woolfson. *J. Pharm. Pharmacol.,* **32,** 610 (1980)
241. З. Ю. Булычева , Б. А. Руденко , Л. В. Дылевская и др. *Журн. аналит. химии,* **40,** 330 (1985)
242. N. P. Dimov. *J. Chromatogr.* **, 360,** 25 (1986)
243. R. H. Rohrbaugh , P. S. Jurs. *Anal. Chem.* **, 58,** 1210 (1986)
244. L. Benedetti, G. B. Gavioll , C. Fontanesi. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. ,* **2,** 329 (1990)
245. V. A. Gerasimenko , V. M. Nabivach . *J. Chromatogr.* **, 498,** 357 (1990)
246. P. Buryan, V. M. Nabivach , V. P. Dmitrikov. *J.Chromatogr.,* **509,** 3 (1990)
247. В. М. Набивач. *Журн. физ. химии* **, 62,** 2152 (1988)
248. А. В. Волков , В. М. Набивач. *Журн. аналит. химии* **, 45** , 812 (1990)
249. В. М. Набивач , С. А. Дяченко. *Журн. аналит. химии* **, 45,** 1107 (1990)
250. И. В. Передунова , В. Е. Кузьмин , Ю. П. Коноворoцкий. *Журн. структур. химии* **, 24** (4), 145 (1983)
251. Л. М. Штайн , А. С. Кабанкин, М. А. , Ландау. *Журн. структур. химии* **, 26** (6), 129 (1985)
252. И. В. Передунова , Ю. А. Кругляк. *Журн. структур. химии,* **29** (1), 174 (1988)
253. И. И. Баскин , М. И. Станкевич , Р. О. Девдариани и др. *Журн. структур. химии* **, 30** (6), 145 (1989)
254. Д. Н. Григорьева, Р. В. Головня , И. Л. Журавлева и др. *Журн. аналит. химии,* **34** , 2434 (1979)
255. J. E. Dubois , D. Laurent , H. Viellard. *C. r. Acad. sci.,* **C263** 764 (1966)
256. В. Г. Березкин , Г. Л. Громова , О. Е. Грикина и др. *Нефтехимия* **, 10,** 75 4 (1970)

USE OF THE CORRELATION EQUATIONS FOR THE PREDICTION OF THE RETENTION DATA IN GAS-LIQUID CHROMATORAPHY

V.M.Nabivach, V.P.Dmitrikov

Correlation relationships between the retention parameters and the physico-chemical properties of the sorbates were examined and the possibilities of their use for the identification of compounds in gas-liquid chromatography were discussed. It has been shown that the chromatographic retention are approximated most exactly by multi-factor equations on the base of the structural and topological parameters.

The bibliography – 256 references.