

تأثير البنية الهندسية للجزيئات القطبية الايزوميرية على سلوكية احتفاظها على الأطوار الثابتة القطبية

الدكتورة جهينة ديب*

(قبل للنشر في 1997/2/15)

□ الملخص □

درس أثر البنية الهندسية للجزيئات القطبية الايزوميرية الحاوية على حلقة عطرية واحدة (ايزوميرات كلور وبروم فينول، ايزوميرات نثرو هيدروكسي فينول، ايزوميرات نثرو تولوين ونثرو الانيلين وميثيل فينول) على سلوكية احتفاظها على الأطوار الثابتة القطبية باستخدام محلات لأقطبية أو ضعيفة القطبية، من أجل التمكن من معرفة العلاقة بين البنية الهندسية للجزيئات القطبية الايزوميرية وسلوكية الاحتفاظ. أوضحت النتائج أن سلوكية الاحتفاظ تتأثر بشكل رئيسي بفعل التغطية وبالروابط الهيدروجينية ولا تتوافق دوماً مع تزايد عزم ثنائي القطب للجزيئات.

*مدرسة في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .

The influence of geometric structure of polar isomeric molecules on its retention behavior on the polar stationary phases

Dr.Jouhaina Deeb*

(Accepted 15/2/1997)

□ ABSTRACT □

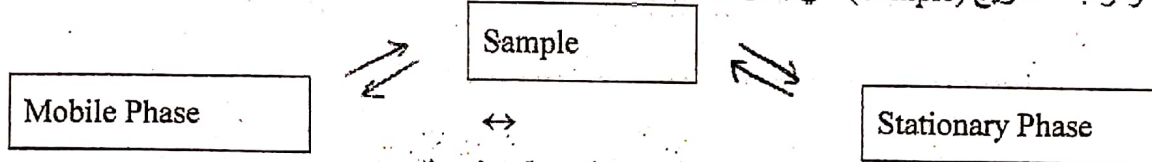
The influence of geometric structure of polar isomeric molecules which contain one aromatic cycle (chlor and bromphenol isomers nitrohydroxyphenol isomers nitrotoluenc and nitroanilined isomers) in its retention behavior in the polar stationary phases, by usage of non-polar on weak polar mobile phases, was studied. That is to know what is the relationship between the geometric structure of polar molecules of isomers and its retention behavior.

This study indicate that the retention behavior is influenced chiefly by two agents, covering effect and hydrogen bouding, and it is not oftenly compatable with the increase of dipol moment of molecules.

*prof at chemistry department- faculty of sciences – tishreen university – lattakia- Syria .

مقدمة:

تقوم الانتقائية (Selectivity) في كروماتوغرافيا الامصاص السائلة ذات الأداء العالي (High Pressure Liquid Adsorption Chromatography) (HPLAC) على التأثيرات المتبادلة (Interreaction) التي تنشأ بين عناصر الجملة الكروماتوغرافية وهي: الطور المتحرك (Eluent). والطور الثابت (Adsorbent or Stationary phase) ومركبات المزيج (Sample) التي يمكن أن تمثل بالشكل:



وهي: طور متحرك - طور ثابت، طور متحرك - عينة، عينة - طور ثابت. يعتمد الاحتفاظ (Retention) على الأطوار الثابتة القطبية في تقنية الكروماتوغرافيا السائلة الامصاصية (LAC) على التأثيرات النوعية وغير النوعية المتبادلة التي تنشأ بين العينة المدروسة وبين كل من الطور الثابت والطور المتحرك. تشمل التأثيرات المتبادلة النوعية (Specific interactions) التي يمكن أن تنشأ بين المادة المدروسة والطور الثابت على الأنواع التالية:

- الجسور الهيدروجينية (Hydrogen bondings).
- ثنائي قطب - ثنائي قطب متحرض (Dipole - Dipole).
- أخذ - عاطي (Acceptor - Donor).
- ثنائي قطب - ثنائي قطب (Dipole - Dipole).
- الروابط التساندية (Coordinate).

أما التأثيرات المتبادلة غير النوعية فهي:

- قوى فندرفالس (Vander waals forces).
- قوى التحريض (Induction forces).
- قوى التشتت (Dispersion forces).
- قوى التوجه (Orientation forces).

ولهذا فإن تسلسل الفصل وسلوكية الاحتفاظ سوف تتأثر:

- بالبنية الكيميائية والنسجية للطور الثابت، لهذا اعتمدت هذه الدراسة على استخدام Lichrospher SI-60 كونه يملك سطح نوعي كبير (500m²/gr) وبالتالي قدرة ادمصاصية عالية.
- وبطبيعة وبنية مكونات كل من العينة المدروسة والطور المتحرك السائل (Scott و Snyder) [1,2]. ولابد هنا من الإشارة إلى أن شدة ادمصاص المركبات العضوية تزداد وفق التسلسل التالي:
- السلفيدات < المركبات الهالوجينية العضوية ≈ الأرومات < الأوليفينات < المركبات الهيدروكربونية المشبعة ≈ الكحوليات < الكيتونات ≈ الالدهيدات ≈ الاستيرات < مركبات النترو < الاثيرات < الحموض الكربوكسيلية < الاميدات < السلفوكسيدات < السلفونات < الامينات.

لقد بين كل من Kiesley و ageev و yasin أن الاحتفاظ على الأطوار الثابتة القطبية بتقنية الكروماتوغرافيا السائلة الامصاصية (LAC) يتأثر بشكل كبير بالتأثيرات المتبادلة النوعية التي تنشأ بين العينة المدروسة وبين كل من الطور الثابت والطور المتحرك [3,4]. كما أكد العالم برنكمان (Brinkman) ان هناك علاقة واضحة بين حجم الاحتفاظ والبنية الكيميائية لمكونات العينة المدروسة من خلال دراسته للمركبات العطرية متعددة الهالوجين [5,6].

وأثبت كل من Hussain و smolkova أن سلوكية الاحتفاظ لمركبات الكلور كزبول [7,8,9] على الأطوار الثابتة المعكوسة (RPC) يتأثر بالبنية الهندسية للمركبات المدروسة. يعتمد احتفاظ المركبات القطبية على المواد الحاملة القطبية باستخدام الأطوار المتحركة اللاقطبية أو الضعيفة بشكل خاص على التأثيرات المتبادلة النوعية للمادة المدروسة مع الطور الثابت (وخاصة المركبات القطبية غير الحاوية على سلسلة هيدروكربونية طويلة) وذلك لأن التأثيرات المتبادلة غير النوعية بين المادة المدروسة والطور الثابت لا تلعب هنا - أي نظام الفصل (طور ثابت قطبي - طور متحرك لا قطبي أو ضعيف القطبية) دور أساسي وجوهري في عملية الفصل لأن الطور المتحرك يتكون أساسا من جزيئات لا قطبية.

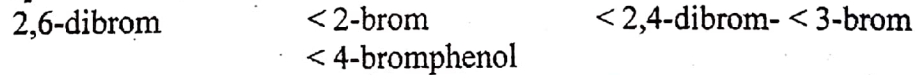
يتركز هذا البحث على دراسة تأثير البنية الهندسية للجزيئات القطبية الايزوميرية على سلوك احتفاظها على الأطوار الثابتة القطبية باستخدام لاقطبية أو ضعيفة القطبية وذلك للتمكن من الوصول إلى معرفة العلاقة بين البنية الهندسية للجزيئات القطبية الايزوميرية وسلوك الاحتفاظ على الأطوار الثابتة القطبية.

القسم العملي Practical part:

- جهاز فصل كروماتوغرافي سائل (HPLC(Bruker)(LC-41).
 - الكاشف المستخدم: UV-Detector (245nm).
 - الأطوار المتحركة المستخدمة:
 - 1- نظامي هكسان: ايزوبوتانول (2:98)(V/V).
 - 2- نظامي هكسان: ايزوبروبانول: كلوروفورم (20:2:78)(V/V/V).
 - العينات Samples: أجريت الدراسة على 24 مركب وهم:
 - ايزوميرات بروم فينول (أورثو بروم فينول، ميتا بروم فينول، بارا بروم فينول، 2،4-دي بروم فينول، 2،6-دي بروم فينول).
 - ايزوميرات نثرو فينول (أورثو نثرو فينول، ميتا نثرو فينول، بارا نثرو فينول).
 - ايزوميرات كلور فينول (أورثو كلور فينول، بارا كلور فينول، 2،6-دي كلور فينول، 2،4-دي كلور فينول).
 - كريسولات (أورثو ميتيل فينول، بارا ميتيل فينول، ميتا ميتيل فينول).
 - ايزوميرات نثرو التولوين (أورثو نثرو التولوين، ميتا نثرو التولوين، بارا نثرو التولوين).
 - ايزوميرات نثرو الانيلين (أورثو نثرو الانيلين، ميتا نثرو الانيلين، بارا نثرو الانيلين).
 - ايزوميرات هيدروكسي فينول (أورثو هيدروكسي فينول، ميتا هيدروكسي فينول، بارا هيدروكسي فينول).
- تم تحضير عينات مخبرية على شكل مزائج لكل مجموعة ايزوميرية وذلك بأخذ (1mg) من كل مادة وإذابتها في حجم قدره (1ml) من الطور المتحرك المستخدم في عملية الفصل. كما تم تحضير عينة مقارنة لكل مادة للتمكن من تحديد زمن الاحتفاظ وتسلسله.
- العمود المستخدم: Lichrospher SI-60 (Merck) 10 µm, 250×4mm.

النتائج والمناقشة Results and Discussion:

من خلال دراسة كروماتوغرام الفصل الكروماتوغرافي للمحلول الحاوي على مركبات البروم فينول الايزوميرية شكل رقم (1) نجد أن المركبات المستبدلة في موقع أورثو تتفصل بسرعة أكبر من المركبات المستبدلة في موقع ميتا أو بارا حيث نجد أن $k' < K$ للمركبات المدروسة الخمسة تتزايد وفق التسلسل التالي:

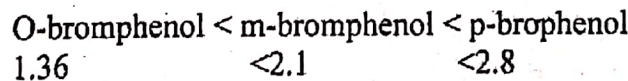


ينفصل مركب 2،6-دي بروم فينول بسرعة خارج عمود الفصل بالمقارنة مع المركبات الأخرى. يمكن أن يفسر ذلك من خلال التأثيرات المتبادلة - الجسور الهيدروجينية التي تنشأ بين ذرتي البروم المستبدلين في موقعي أورثو (بالنسبة لمجموعة OH) وبين المجموعة الفينولية وهذا ما يؤدي إلى إضعاف قوة التأثير المبادل النوعي بين المركب وبين مجموعات السيلانول الحرة للطور الثابت:



وبالتالي إلى إنقاص زمن الاحتفاظ.

يلي المركبات المستبدلة في موقع أورثو بالنسبة لمجموعة الفينول في كروماتوغرام الفصل المركبات المستبدلة في موقع ميتا ثم بارا وهذا التسلسل في الفصل يمكن أن يوضح من خلال أن إمكانية نشوء الجسور الهيدروجينية بين ذرة البروم ومجموعة الفينول OH تتناقص حسب السلسلة التالية $O > M > P$ ولهذا تملك المركبات المستبدلة في موقع بارا بالنسبة لمجموعة OH الفينولية أكبر قيمة لـ k' أي أكبر زمن احتباس من ناحية أخرى يتوافق هذا السلوك في الفل مع تزايد عزم ثنائي القطب لكل مركب، حيث أن عزم ثنائي القطب للمركبات: أورثو بروم- ميتا بروم - وبارا بروم فينول يتزايد وفق السلسلة التالية:



- شكل (1): كروماتوغرام الفصل لمركبات بروم فينول الأيزوميرية
 - الطور الثابت: سليكاجل Lichrospher S1-60, 10µm.
 - العمود: 250×4mm، كاشف UV بطول موجة 254nm.
 - الطور المتحرك: هكسان: ايزوبروبانول: كلوروفورم (V/V/V) 20:2:78.
 - سرعة التدفق: 1ml/min، الكمية المحقونة: 5µl.

يملك مركب بارابروم فينول أكبر عزم ثنائي قطب وهذا ما يجعله يتأخر في الفصل حيث أن قوة التأثير النوعي الناشئ بين المجموعة الوظيفية الهيدروكسيلية على الحلقة العطرية ومجموعات السيلانول الفعالة على سطح الطور الثابت كبيرة إلى حد ما وهذا يؤدي إلى ازدياد زمن الفصل والاحتباس بالمقارنة مع المركبين الآخرين (ميثا وبارا) اللذين يملكان قطبية أقل وزمن احتباس أقل كما هو موضح في الجدول رقم (1) [1].

الجدول (1):

Name of compound	k'	µ(inD)
1) o-bromphenol	0.20	1.36
2) m-bromphenol	1.22	2.1
3) p-bromphenol	1.54	2.8

يظهر كروماتوغرام الفصل لمركبات كلورفينول الأيزوميرية شكل رقم (2) ان المركبات المستبدلة في موقع أورثو تتفصل أيضاً قبل المركبات المستبدلة في موقع ميتا وبارا حيث نجد من الجدول رقم (2) أن قيم k' للمركبات المفصولة تتزايد وفق التسلسل التالي:
 2,6-dichlor - < 2-chlor - < 2,4-dichlor - < 4-chlorphenol

شكل (2): كروماتوغرام الفصل لمركبات كلور فينول الأيزوميرية.

- الطور الثابت: Lichrospher S1-60, 10µm.
 - الطور المتحرك: هكسان: ايزوبروبانول: كلوروفورم
 20 : 2 : 78
 - سرعة التدفق: 1ml/min، الكمية المحقونة: 5µl.
 - كاشف: UV, 254nm.

تتفصل المركبات في موقع أورثو بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل الفينولية قبل المركبات المستبدلة في موقع ميتا وبارا على الحلقة العطرية ويعود السبب في ذلك إلى التأثيرات المتبادلة بين ذرة الكلور ومجموعة OH (الجسور الهيدروجينية) التي تضعف من شدة التأثير المتبادل بين المجموعة الوظيفية الفينولية والمجموعات الوظيفية للطور الثابت وهذا ما يزيد من سرعة الفصل إذ تتناقص إمكانية نشوء الجسور الهيدروجينية حسب التسلسل التالي:

O- > M- > P-

وهذا يطابق تسلسل الفصل حيث يملك المركبات المستبدلة في موقع بارا أكبر قيمة لـ k' كما يظهره الجدول رقم (2).

الجدول (2):

Name of compound	k'	µ(inD)
1) 2,6-bichlorphenol	0.10	-
2) 2-chlorphenol	0.25	1.43
3) 2,4-dichlorphenol	0.42	-
4) 4-chlorphenol	1.60	2.68

من خلال قراءة قيم k' لمركبات نيتروفينول الايزوميرية جدول رقم (3) نجد أن مركب أورثونيتروفينول يملك أقل قيمة لـ k' كما يظهر أيضاً في كروماتوغرام الفصل الكروماتوغرافي شكل رقم (3).

الجدول (3):

Name of compound	k'	$\mu(\text{inD})$
1) o-nitrophenol	0.42	3.1
2) m- nitrophenol	1.14	3.90
3) p- nitrophenol	1.66	5.05

شكل (3): كروماتوغرام فصل مركبات نيتروفينول الايزوميرية.
 - الطور الثابت: Lichrospher S1-60, 10 μm , 250 \times 4mm.
 - الطور المتحرك: ن-هكسان: ايزوبروبانول: كلوروفورم
 78 : 2 : 20 (V/V/V)
 - سرعة التدفق: 1ml/min.
 - كاشف: UV, 254nm.
 - الكمية المحقونة: 5 μl .
 - العينة: مزيج من أورثونيتروفينول، ميتانتروفينول وبارانتروفينول.

أي أن التسلسل في الفصل يأخذ الشكل التالي:
 O- < M- < P-

ويفسر ذلك من خلال أن مجموعة النيترو المستبدلة في موقع أورثو بالنسبة لمجموعة الفينول -OH، تدخل في تأثير متبادل معها وتشكل جسوراً هيدروجينية (OH.....NO₂) وهذا يضعف من قوة التأثير المتبادل بين مجموعة OH الفينولية والمجموعات الوظيفية الهيدروكسيلية على سطح الطور الثابت وبالتالي تزداد سرعة الفصل أي تتناقص قيمة k' [11,12].

عند فصل مركبات هيدروكسي فينول الايزوميرية شكل رقم (4) حصلنا على نفس السلوكية في الاحتفاظ حيث انفصل مركب أورثوهيدروكسي فينول قبل مركب ميتا وبارا هيدروكسي فينول أي وفق السلسلة التالية:

O-Hydroxy - < M-Hydroxy - < P-Hydroxyphenol

شكل (4): فصل عينة من مركبات هيدروكسي فينول الايزوميرية.
 - الطور الثابت: Lichrospher S1-60, 10 μm , 250 \times 4mm.
 - الطور المتحرك: ن-هكسان: ايزوبروبانول: كلوروفورم
 78 : 2 : 20
 - سرعة التدفق: 1ml/min.
 - كاشف: UV, 254nm، الكمية المحقونة: 5 μl .

يفسر هذا أيضاً من خلال الجسور الهيدروجينية التي تنشأ بين مجموعة OH في موقع أورثو والمجموعة الوظيفية الفينولية والتي تؤدي إلى إضعاف التأثير المتبادل النوعي بين مجموعة الفينول والمواقع الفعالة على سطح الطور الثابت وبالتالي انخفاض زمن الاحتباس.

وبالرغم من أن عزم ثنائي القطب للمركبات المدروسة جدول رقم (4) يأخذ التسلسل التالي [13]:
 O > M

نجد أن مركب أورثو الذي يملك قطبية عالية ينفصل قبل مركب ميتا وبارا وهذا يظهر التأثير الفعال للجسور الهيدروجينية في إضعاف التأثير المتبادل بين المادة والمواقع الفعالة على سطح الثابت والتحكم في سلوكية الاحتفاظ.

الجدول (4):

Name of compound	k'	$\mu(\text{inD})$
------------------	------	-------------------

1) o-hydroxyphenol	0.14	2.58
2) m- hydroxyphenol	4.14	1.53
3) p- hydroxyphenol	5	-

من الجدول رقم (5) الذي يبين قيم k' لمركبات ميتيل فينول الايزوميرية نجد أن مركب أورثو ميتيل فينول يملك أقل قيمة لـ k' حيث يتسلسل الفصل:
O-Methyl - < M-Methyl - < P-Methyl-
وهذا ما يوضحه الشكل رقم (5) أيضا.

الجدول (5):

Name of compound	k'	$\mu(\text{inD})$
1) o-methylphenol	0.47	1.11
2) m- methylphenol	2.5	1.60
3) p- methylphenol	2.9	1.64

شكل (5): كروماتوغرام الفصل لمركبات ميتيل فينول الايزوميرية.

- الطور الثابت: Lichrospher S1-60, 10 μm , 250 \times 4mm.

- الطور المتحرك: هكسان: ايزوبروبانول

(V/V) 2 : 78

- سرعة التدفق: 1ml/min.

- كاشف: UV,254nm.

- الكمية المحقونة: 5 μl .

ينفصل مركب أورثو ميتيل فينول قبل كل من المركب المستبدل في موقع ميتا. وبارا بالنسبة لمجموعة الفينول ويمكن تفسير ذلك من خلال تأثير التغطية (Covering effect) الذي تمارسه مجموعة الميتيل المستبدلة في موقع أورثو بالنسبة لمجموعة ال-OH الفينولية والتي تؤدي إلى إضعاف التأثير المتبادل بين المركب والمواقع الفعالة على سطح الطور الثابت وبالتالي انخفاض زمن الفصل وبالطبع يمكن أن نوضح أن تأثير التغطية التي تمارسه مجموعة الميتيل على المجموعة الوظيفية الفينولية يتناقص حسب التسلسل التالي:

O > M > P

أي أن تأثير التغطية التي يمكن أن تمارسه مجموعة الميتيل على مجموعة الهيدروكسيل في مركب بارا ميتيل فينول شبه معدوم ولهذا فهو يتأخر في عملية الفصل.

عند دراسة سلوكية احتفاظ مركبات نترولولين الايزوميرية حصلنا على نفس التسلسل السابق في

الفصل كما يظهره كروماتوغرام الفصل رقم (6) أي:

o-nitro - < m-mitro - < p-nitrotoluoen

بنفس الطريقة السابقة نوضح أن مركب أورثونترولولين يملك أقل قيمة لـ k' من المركبين السابقين جدول رقم (6) بسبب تأثير التغطية التي تخفض من شدة التأثير المتبادل بين مجموعة النترولولين والمجموعات الوظيفية الهيدروكسية على السطح الفعال للطور الثابت والتي تتناقص من موقع أورثو وحتى بارا ولهذا ينفصل مركب بارا الذي لا تستطيع أن تبدي فيه مجموعة الميتيل أو تمارس تغطية على مجموعة النترولولين.

شكل (6): كروماتوغرام الفصل لمركبات نترولولين الايزوميرية.

- الطور الثابت: Lichrospher S1-60, 10 μm , 250 \times 4mm.

- الطور المتحرك: ن-هكسان: ايزوبروبانول: كلوروفورم

(V/V/V) 10 : 2 : 88

- سرعة التدفق: 1ml/min.

- الكاشف: UV,254nm.

الجدول (6):

Name of compound	k'	$\mu(\text{inD})$
1) o- nitrotoluoen	2.93	3.66
2) m- nitrotoluoen	3.39	4.14
3) p- nitrotoluoen	4.51	4.42

يعطي الجدول رقم (7) قيم k' لمركبات نetro الايتيلي الايزوميرية.

الجدول (7):

Name of compound	k'	$\mu(\text{inD})$
1) o-nitroaniline	0.2	4.06
2) m- nitroaniline	0.69	4.91
3) p- nitroaniline	1.7	6.32

يظهر في الجدول أن مركب اورثونetro الايتيلين يملك أقل قيمة لـ k' أي أقل زمن احتباس ويفسر هذا من خلال التأثير المتبادل - الجسور الهيدروجينية التي تنشأ بين مجموعتي netro والامين (NH₂...NO₂) على الحلقة العطرية والتي تؤدي إلى انخفاض التأثير المتبادل بين المركب والمواقع الفعالة على سطح الطور الثابت وبالتالي إلى السرعة في الفصل أي انخفاض زمن الاحتفاظ.

وبالمثل يمكن تفسير ازدياد زمن الاحتباس لمركب بارا نetro الايتيلين الذي يعود إلى انخفاض تأثير الجسور الهيدروجينية إذ تتناقص إمكانية نشوء هذه الروابط حسب السلسلة التالية (O- > M- > P-) ولهذا يفصل مركب بارانetro الايتيلين في الأخير نظراً لعدم إمكانية تشكل الجسور الهيدروجينية بين المجموعتين OH و NO₂ على الحلقة العطرية فيه والشكل رقم (7) يوضح تسلسل الفصل لهذه المركبات.

شكل (7): كروماتوغرام الفصل لمركبات نetro الايتيلين الايزوميرية.

- الطور الثابت: Lichrospher S1-60, 10 μm , 250 \times 4mm.

- الطور المتحرك: ن-هكسان: ايزوبروبانول: كلوروفورم

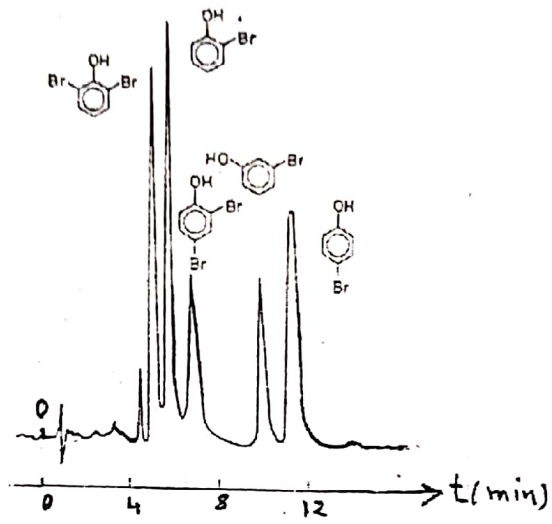
88 : 2 : 10 (V/V/V)

- سرعة التدفق: 1ml/min.

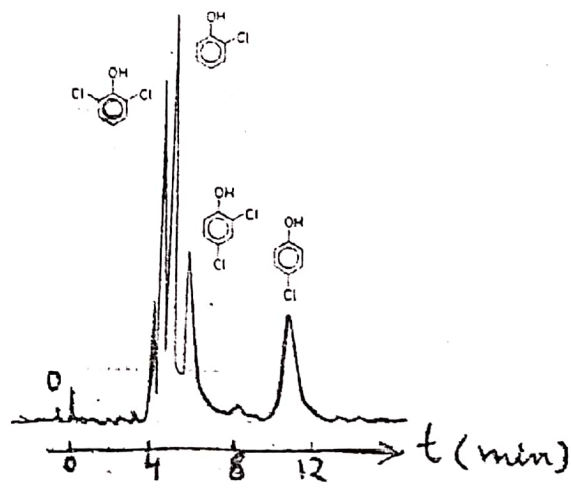
- الكاشف: UV, 254nm.

من خلال هذه الدراسة نخلص إلى النتائج التالية:

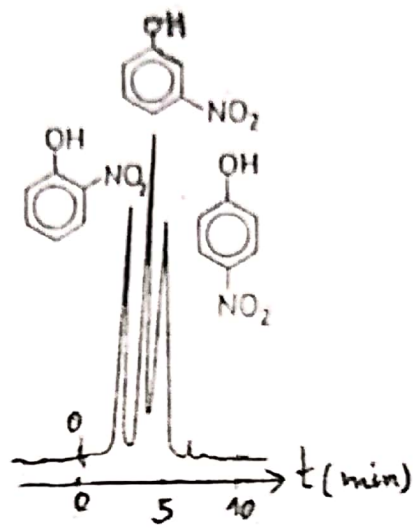
- 1- تتفصل المركبات الفينولية الايزوميرية - ايزوميرات نetro فينول على سطح السيلكاجل التي تحمل مجموعات السلانول حسب التسلسل التالي: O- < M- < P- وهذه السلوكية في الاحتفاظ تعود إلى تأثير الجسور الهيدروجينية بين المجموعات القطبية المتجاورة والتي تنخفض من موقع اورثو وحتى بارا.
- 2- السلوك نفسه في الاحتفاظ نجده عند مركبات نetro الايتيلين الايزوميرية حيث تنشأ الجسور الهيدروجينية بين مجموعتي netro والامين المتجاورتين.
- 3- المركبات التي لا تدخل فيها الزمر المتبادلة المتجاورة على حلقة البنزن في أي تأثير متبادل فيما بينها مثل ايزوميرات ميتيل فينول و ايزوميرات نetro والتولوين تتفصل أيضاً بنفس التسلسل السابق O- < M- < P- وهذه السلوكية في الاحتفاظ تعود إلى فعل التغطية التي تمارسه مجموعة الميتيل على المجموعات القطبية (مجموعة NO₂- ومجموعة OH-).
- 4- تتوافق السلوكية في الاحتفاظ من أجل كل المركبات المدروسة مع تزايد عزم ثنائي القطب لها ما عدا مركبات هيدروكسي فينول الايزوميرية حيث تتفصل بشكل معاكس لتزايد عزم ثنائي القطب لها بسبب نشوء الجسور الهيدروجينية بين مجموعتي الهيدروكسيل المتجاورة والتي تؤدي إلى إضعاف التأثير المتبادل بين المركب والمواقع الامصاصية الفعالة على سطح الطور الثابت وبالتالي إلى تخفيض زمن الاحتفاظ.



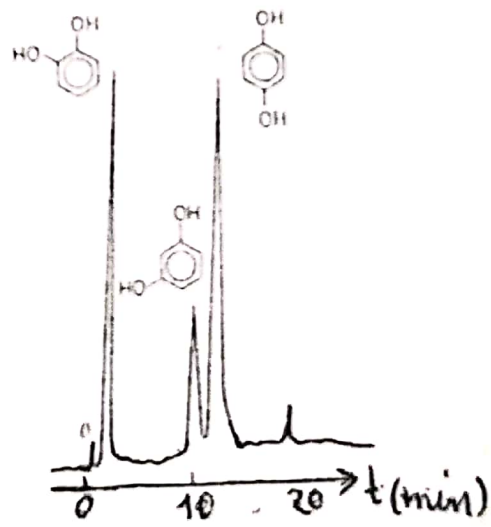
شكل (1)



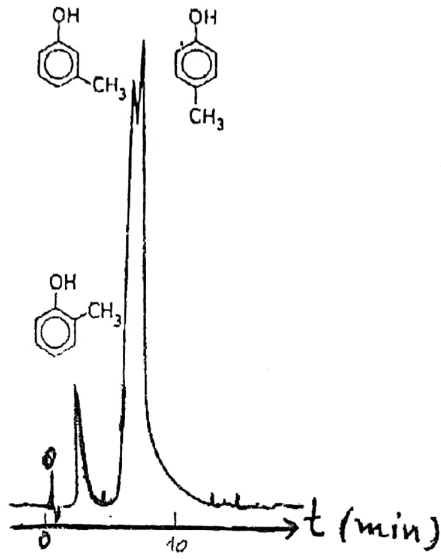
الشكل (2)



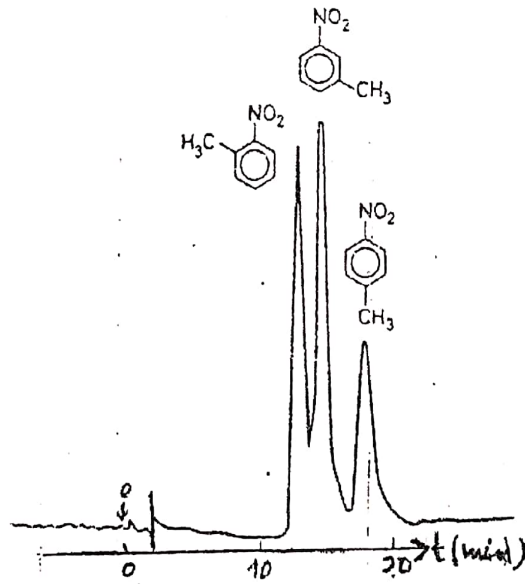
شکل (3)



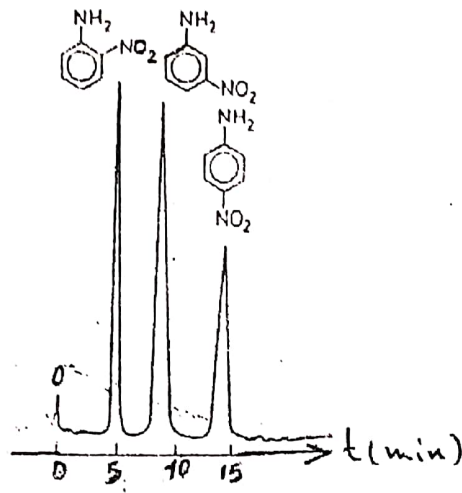
شکل (4)



شکل (5)



شکل (6)



شکل (7)

- [1]- Scott, R.P.W.: Analyst 103 (1978).
- [2]- Snyder, L.R.; Poppe, H.: J. Chromatogr. 184 (1980).
- [3]- Ageev, A.N., Kieslev, A.V, Jasin, Ja.1; dokl. Akad. Navk SSSR 249 (1979).
- [4]- Ageev, A.N., Kieslev, A.V, Jasin, Chromatographia, 13 (1980).
- [5]- Brinkman, V.A; De Vries, G: turkenburg, L.A.M.J. High rsolut. Chromatogr. and chromatgr. Comm. 1 (1978).
- [6]- Brinkman. V.A.T; De Vries, G: J. Chromatogr. 169 (1979).
- [7]- Hussain, S, Kifagatulla 156 (1978).
- [8]- Hussain, S, Kunzelmann. F. Schidrnecht, H: J. Chromatoger 137 (1979).
- [9]- Smolkova, E, Pacakova. F, Cronatographia 11 (1978).
- [10]- Galya, L.G. Snatoni, J.C; liquid chromatogr. 3 (1988).
- [11]- KrauB. G, KruB. Hochleistung – flüssigkeits chromatographia Band 2. Serva Heidelberg 1986.
- [12]- Einführung in die schnlle flussigreits chromatographie, G, Eppert – Berlin 1988.
- [13]- Laburbucher chemie, veronika Meger 3 Auflage 1984.