

مقارنة سلوك الاحتجاز لمركبات الالديهيد والكيون باستعمال البلورات السائلة كطور ثابت مع الاعمدة التقليدية في كروماتوغرافيا الغاز - سائل

زينب محمود عبد الله* ، ثائر ارحيل عباس** ، امل ناجي وادي* ، فيحاء مسير حمزة* و هادي كريم دحام*
 *وزارة العلوم والتكنولوجيا - ص.ب. ٧٦٥ - بغداد - العراق.
 **جامعة بغداد، كلية طب الكندي.

الخلاصة

تضمن البحث دراسة السلوك الكروماتوغرافي لمركبات الالديهيد والكيون باستعمال عمودين يحتوي الاول على طور ثابت تقليدي من نوع Poly (Ethylene Glycol) بينما الثاني يحتوي على مادة بلورية سائلة نوع (1,4-n-Hexyloxy benzoate-4-benzoic acid) لتكون طوراً ثابتاً.

لقد وجد انه ضمن المدى الحراري المدروس (100-160°C) كان الأداء الكروماتوغرافي ودرجة الفصل للمواد العضوية المدروسة عالية في العمود التقليدي PEG مقارنة بعمود الطور البلوري السائل، كذلك تم حساب القيم الترموديناميكية الأساسية مثل الطاقة الحرة (ΔG) والانتالبي (ΔH) والانتروبي (ΔS).

المقدمة Introduction

مشتركة بين الطورين الصلب والسائل واهم صفاتها المميزة الفعالية البصرية⁽²⁾ (Optical Activity).
 ويعد العالم Reinitzer⁽³⁾ هو اول من لاحظ هذه الحالة عند دراسته لبنزوات الكولسترول، حيث لاحظ انها تمتلك درجتي انصهار. وأول من اطلق مصطلح البلورات السائلة على المواد التي تمتلك هذه الخصائص هو (Iehaman)⁽⁴⁾ عام ١٨٩٠، اما (Freidel)⁽⁵⁾ فهو اول من فحصها مجهرياً بصورة مفصلة عام ١٩٢٢ واطلق عليها مصطلح Mesophase والكلمة مشتقة من الكلمة الاغريقية Mesos التي تعني الحالة الوسطية.

Solid → Smectic → Nematic → Isotropic

ان للبلورات السائلة صفات خاصة تتميز بها عن الحالة السائلة والحالة الصلبة وتعد البلورات السائلة مكملة لحالات المادة الثلاث (الصلبة والسائلة والغازية) ضمن درجات الحرارة الاعتيادية، فبعض الجزيئات التركيبية العامة الموجودة في معظم الجزيئات العضوية والتي تجعل امكانية امتلاكها للصفة البلورية السائلة هي:

أ- الخطية Linearty

ب- الاستقطابية Polarizability

ج- الصلادة Rigidity

الكروماتوغرافيا⁽¹⁾ هي احدى الطرائق الفيزيائية لفصل المواد الكيميائية وتعيين نسبها وكمياتها، اذ تتوزع المواد المراد فصلها بين طورين، الطور الاول الثابت (Stationary phase) الذي يمر خلاله الطور الثاني المتحرك (Mobil phase) ويكون الاخير حاملاً" للاموذج المراد تحليله.
 بصورة عامة فإن العمليات الكروماتوغرافية تحدث نتيجة لحلقات الدخول والخروج المتكررة للمواد المراد فصلها بين طورين، وتتم عملية الفصل اساساً بتعاقب عمليات الذوبان (او الامتزاز) في الطورين واختلاف قابلية لذوبان او الامتزاز للمواد المراد فصلها في كل من الطور الثابت والطور المتحرك، أي نتيجة للاختلاف في ثوابت التوزيع (Equilibrium Distribution [K]) للمواد المراد فصلها بين الطورين.

البلورات السائلة Liquid Crystal

يطلق على الحالة الوسطية بين الطور الصلب الذي تكون جزيئاته منتظمة والطور السائل الذي تتحرك فيه الجزيئات بحرية اكبر مصطلح الحالة البلورية السائلة (Liquid Crystalline state) وقد وصفت بأنها الحالة الرابعة للمادة وسميت ايضاً بالبلورات المائية (Fluid Crystals) تظهر الحالة البلورية السائلة خواصاً وصفات

وقد قام العالم Dewar, Schroder⁽⁹⁾ وجماعته باستعمال البلورة السائلة (من النوع النيماتى) 4-4-dimethoxyazoxy benzene في فصل عدد من ايزومرات الميتا والبارا لعدد من مركبات البنزين ثنائية التعويض اذ توصلوا الى ان الفصل بوساطة بلورات سائلة من هذا النوع النيماتى افضل من الفصل ببلورات سائلة من النوع السمكتى.

أما العالم Poracro, Shubiak⁽¹⁰⁾ باستعمال ثلاث بلورات سائلة هي [Crotonate Cholesteryl cinnamate, 4-(4-ethoxyphenylazo) phenyl, 4-Phenyl-bis-4-n-heptylory-benzoate] في فصل عدد من المركبات وهي ايزومرات الكريزول وكلوروفينول ميثايل اسيتو فينون.

الهدف من الدراسة

- 1) مقارنة سلوك الاعمدة التقليدية عن البلورات السائلة بكفاءة الفصل وزمن الاحتجاز.
- 2) مقارنة سلوك الاحتجاز باستعمال التحليلات الكروماتوغرافية باستعمال تقنية التحليل المبرمج مع الفترة الزمنية.
- 3) مقارنة سلوك الترموديناميك للاعمدة التقليدية عن البلورات السائلة.

الجزء العملي Experimental Part

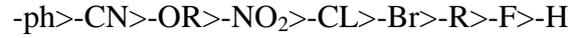
1- المواد المستخدمة:

- A) Acetaldehyde, Fluka Co., 97%
- B) Benzaldehyde, BDH Co., 98%
- C) 4-Dimethyl amino-Benzaldehyde, Riedal-Dehaen Co., 99%
- D) Aceton, Riedal-Dehaen Co., 99%
- E) Acetophenone, Riedal-Dehaen Co., 99%
- F) Benzolphenone, Merck Co., 98%

1-1 تحضير المادة البلورية السائلة⁽¹¹⁾

تم تحضير المادة البلورية مختبرياً وهي 1,4-n-Hexyloxybenzoate-4-benzoic acid
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOH}$
تتم العملية باضافة (3.26 gm, 0.01 mol) من حامض 4-Hydroxybenzoic acid في دورق دائري، ثم اضيف اليه (30 ml) من مادة البيردين الجاف مع التحريك المستمر

ان وجود الحلقات الاروماتية يساعد في استقرارية الخصائص التركيبية العامة بسبب الحالة الرنينية وللمجاميع الطرفية اثر كبير في الاستقرار الحراري لاطوار البلورات السائلة ويمكن ترتيبها كالاتي:



تصنيف البلورات السائلة:

تصنف الحالة البلورية السائلة الى صنفين:

- 1- البلورات السائلة اللايوتروبية⁽⁶⁾: تنتج عن اذابة مركبات معينة في مذيب مناسب، وتظهر هذه الحالة نتيجة التغير في تراكيز المحاليل التي تحتويها والتجاذب بين المذاب والمذيب، يمكن الحصول على هذه البلورات بمزج مادتين او اكثر (مثل المحلول المائي للصابون).
- 2- الحالة البلورية السائلة الترموتروبية: تصنف الحالة البلورية السائلة الترموتروبية الى اربعة اطوار رئيسية حيث تظهر هذه الاطوار بعد انصهار الطور الصلب وتنتج عن ميزوجين Mesogen (جزئيات عضوية لها ميل لتشكل اطوار بلورية سائلة) بفعل حراري.

أ- الطور النيماتى Nematic phase

ب- الطور الكولسترولي Cholesteric phase

ج- الطور السمكتى Smectic phase

د- الطور القرصي Disctic Mesophase

صفات البلورات السائلة المستعملة في كروماتوغرافيا الغاز من التطبيقات الحديثة⁽⁷⁾ في تقنية كروماتوغرافيا الغاز هي استعمال البلورات السائلة بوصفها طوراً ثابتاً ويعود الفضل في اكتشاف هذا الاستخدام الى العالم Kelker في نهاية القرن التاسع عشر ومرت عدة سنوات لاحقة الى ان اكتشفت الخاصة باستعمال البلورات السائلة بوصفها طوراً ثابتاً في تقنية كروماتوغرافيا الغاز ان تمتلك استقراراً حرارياً عالياً فهي لاتتفكك عند درجة الحرارة التي تستعمل Operating Temp. ولها ضغط بخاري واطى عند هذه الدرجة.

في اجهزة الكروماتوغرافيا الغازية يعمل وجود مبرمج حراري على استعمال البلورات السائلة ذات البلوري السائل الوسطي الواسع Wide Mesophase Rang ولها نقاط انصهار واطئة ودرجات ايزوتروبية مرتفعة⁽⁸⁾.

glycol ويتم اضافة (0.01 mol , 2.4 gm) وكان العمودان لهما نفس الابعاد من ناحية الطول والقطر (1.3mX2 mmi.d).

٢- الاجهزة المستخدمة

(أ) جهاز الكروماتوغرافيا الغازي Gas Chromatograph-9AGC-Shimadzu-Japan

(ب) جهاز المبخر الدوار Rotary Evaporator من نوع Buchi461

(ت) مضخة تفريغ ميكانيكية Vacuum Pump من نوع Edward,50Hz,England

(ث) هزاز ميكانيكي Shaker من نوع National, Japan

النتائج والمناقشة Result and Discussion

تم اجراء التحليل الكروماتوغرافي لمركبات الالديهيد والكيتون باستعمال عمودين الاول يحتوي على الطور البلوري السائل 1,4-n-Hexyloxybenzoate-4-benzoic acid بنسبة تحميل 20% والثاني يحتوي على الطور التقليدي Poly ethylene glycol بنسبة تحميل 20% ايضا، ولوحظ في كلا العمودين بأن مدة الاحتجاز t_R لكل مادة تقل بزيادة درجة الحرارة وهذا متوقع لان الزيادة في درجات الحرارة سيؤدي الى اضعاف الارتباطات الناشئة بين المواد المراد فصلها والطور الساكن كما ان زيادة درجة الحرارة يؤدي الى التسريع في خروج الطور المتحرك بسبب زيادة الطاقة الحركية كما في الجدول (1).

من مادة 4-n-hydroxy benzoyl chloride (0.01 mol , 2.4 gm) (التي حضرت مسبقا من معاملة 4-n-hydroxy benzoic acid (والمحضر من مفاعلة n-hexyl bromide with 4- hydroxyl benzoic acid) حيث تسخن الى ان تتكون المادة على وفق الطريقة المثبتة في المصدر⁽¹²⁾ وتكون على شكل قطرات عند درجة حرارة 4°C.

ويستمر التحريك عند نفس الدرجة مدة ساعتين ثم يوضع المزيج في حوالي 100 ml من حامض الهيدروكلوريك بتركيز 10% بيكاربونات الصوديوم الهيدروجينية $NaHCO_3$ عدة مرات بالماء المقطر، تعاد البلورة باستعمال الايثانول المغلي ويرشح ثم يجفف ويتم تشخيص المادة البلورية السائلة باستعمال مطيافية الاشعة تحت الحمراء وكذلك درست الخواص البلورية لها باستعمال المسح التفاضلي DSC والمجهز ذي الضوء المستقطب لتعيين درجة حرارة تحول الاطوار.

٢-١ تحضير عمود الطور البلوري السائل

تم تحضير الطور الثابت لهذا العمود وذلك بوزن 21 gm من المركب اعلاه مع 8 gm من الساند الصلب Chromosorb W/AW,80-100 mesh، يتم تعبئة العمود الاول بالطور الثابت ذي البلورات السائلة بنسبة مئوية مقدارها 20% والعمود الاخر بمادة Poly ethylene

الجدول (1)

مدة الاحتجاز للمركبات العضوية على الاطوار الثابتة (Liquid Crystal, PEG) مع تغير درجة الحرارة.

No	Compound	t_R min. of 20% Liquid Crystal				t_R min. of 20% PEG			
		100°C	120°C	140°C	160°C	100°C	120°C	140°C	160°C
1	Acetaldehyde	0.950	0.943	0.925	0.905	0.750	0.612	0.491	0.371
2	Benzaldehyde	17.547	5.998	2.575	1.755	26.505	13.825	7.020	3.987
3	4-dimethylamino benzaldehyde	63.371	42.891	30.105	12.367	265.392	127.37	63.213	39.187
4	Acetone	1.227	0.992	0.972	0.955	1.123	0.981	0.712	0.425
5	Acetophenone	26.510	12.755	5.215	1.680	59.727	28.518	17.361	6.067
6	benzophenone	45.230	37.586	16.191	8.467	230.1	113.491	55.131	25.743

الجدول (2)

مدة الاحتجاز الضائعة على العمودين الاول والثاني.

No.	Column	مدة الاحتجاز. t_m min.			
		100°C	120°C	140°C	160°C
1	L.C 20%	0.989	0.883	0.862	0.733
2	PEG 20%	0.449	0.403	0.352	0.301

وكذلك تم حساب معدل جريان Flow rate للغاز الناقل لكل درجة كما في الجدول (3) وإيجاد قيم مدة الاحتجاز المصححة كما موضح في الجدول (4).

الجدول (3)

معدل الجريان Flow rate على العمودين الاول والثاني.

No.	Column	معدل الجريان F (cm ³ .min ⁻¹)			
		100°C	120°C	140°C	160°C
1	L.C 20%	٥	٤.٥	٤	٣.٥
2	PEG 20%	٢.٣	١.٨	١.٣	٠.٨

$$(t_R) = t_R - t_m$$

من خلال الجدول (1) تظهر لنا ان مدة الاحتجاز للمجاميع في الطور البلوري والتقليدي تتأثر بمجموعة عوامل متغيرة منها سرعة الغاز الناقل والضغط المسلط على طول العمود وشكل الطور الساكن داخل العمود.

ان التعبير عن الاحتجاز المتغير وبشكل اكثر دقة وثباتا عند اعادة تكرار الفحص على فترات زمنية مختلفة فانه قد ادخلت مدة الاحتجاز المصححة (t_R) حيث تم حساب مدة الاحتجاز الضائعة t_m كما في الجدول (2) لنحقق مادة غير معاقة وهي غاز الميثان في اربع درجات نظرية ومن ثم حساب مدة الاحتجاز المصححة (t_R) على وفق المعادلة:

الجدول (4)

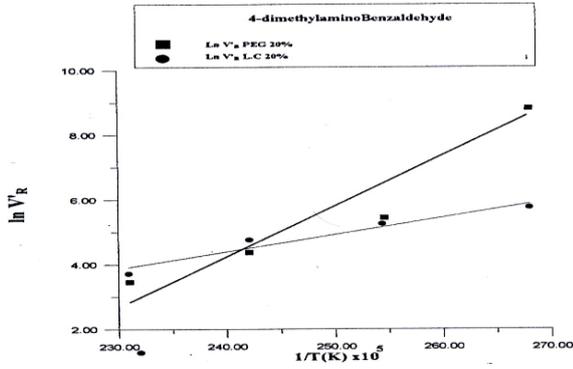
مدة الاحتجاز المصححة للمركبات العضوية على العمودين الاول والثاني عند درجات الحرارة المختلفة.

No.	Compound	t_R min. of 20% Liquid Crystal				t_R min. of 20% PEG			
		100°C	120°C	140°C	160°C	100°C	120°C	140°C	160°C
1	Acetaldehyde	0.052	0.060	0.063	0.172	0.301	0.196	0.139	0.07
2	Benzaldehyde	16.65	5.115	1.713	0.819	26.056	13.422	6.668	3.987
3	4-dimethyl aminobenzaldhyd	62.472	42.008	29.240	11.634	264.943	126.969	62.861	39.187
4	Acetone	0.329	0.109	0.110	0.222	0.674	0.578	0.360	0.124
5	Acetophenone	25.612	11.872	4.357	0.947	59.278	28.115	17.209	6.067
6	benzophenone	44.332	36.678	15.308	7.734	229.65	113.088	54.779	25.743

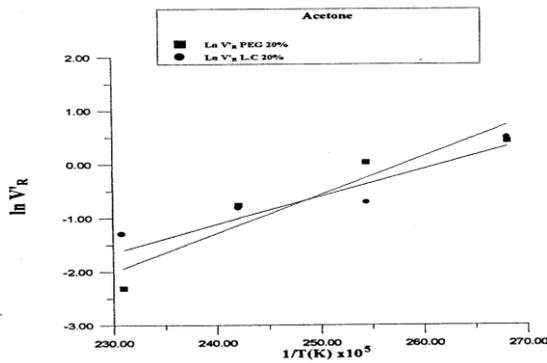
الجدول (5)

قيم الاحتجاز المصحح V_R على العمودين الاول والثاني.

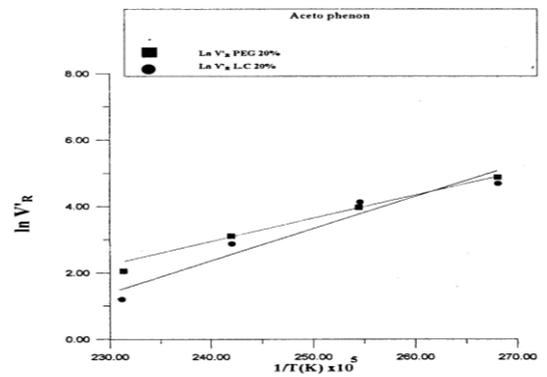
No.	Compound	V_R min. of 20% Liquid Crystal				V_R min. of 20% PEG			
		100°C	120°C	140°C	160°C	100°C	120°C	140°C	160°C
1	Acetaldehyde	0.260	0.270	0.252	0.602	0.692	0.352	0.180	0.056
2	Benzaldehyde	83.25	23.017	6.852	2.866	59.928	24.155	8.668	2.948
3	4-dimethylamino benzaldhyde	312.365	189.036	116.96	40.719	609.368	228.544	81.719	31.108
4	Acetone	1.645	0.49	0.44	0.777	1.550	1.040	0.468	0.099
5	Acetophenone	128.060	53.424	17.428	3.314	136.339	50.607	22.371	4.053
6	benzophenone	221.66	165.051	61.232	27.069	528.195	203.558	71.212	20.353



الشكل (3) يبين العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لحجوم الاحتجاز المصحح $\ln V_R$ مقابل مقلوب درجات الحرارة المطلقة لمركب 4-dimethylaminoBenzaldehyde على العمودين.



الشكل (4) يبين العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لحجوم الاحتجاز المصحح $\ln V_R$ مقابل مقلوب درجات الحرارة المطلقة لمركب Acetone على العمودين.

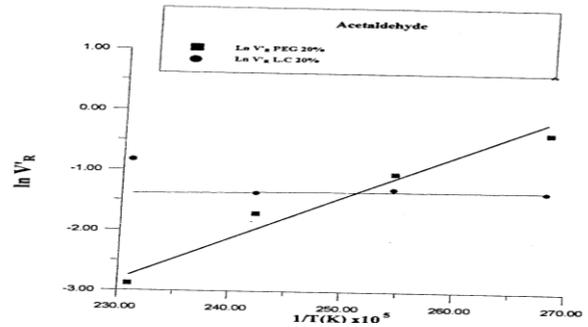


الشكل (5) يبين العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لحجوم الاحتجاز المصحح $\ln V_R$ مقابل مقلوب درجات الحرارة المطلقة لمركب Acetophenone على العمودين.

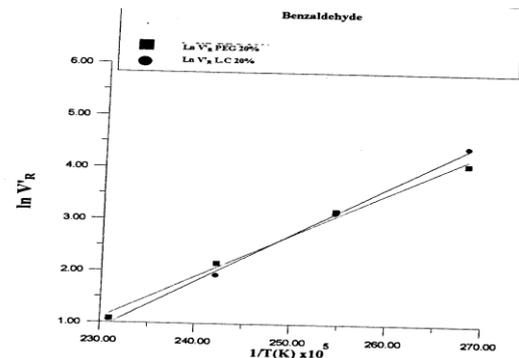
عند رسم $\ln V_R$ مقابل مقلوب درجات الحرارة المطلقة $(1/T)k$ فان العلاقة تكون على شكل خط مستقيم تبعاً Little Wood⁽¹³⁾.

$$\ln V_R = -\Delta H / RT + \Delta S / R$$

نلاحظ من خلال الرسوم البيانية ان الارتفاع في درجة الحرارة يسبب انخفاضاً في مقادير حجوم الاحتجاز كما موضح في الاشكال (1,2,3,4,5,6).



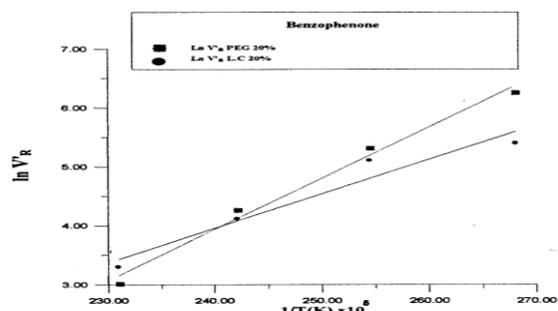
الشكل (1) يبين العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لحجوم الاحتجاز المصحح $\ln V_R$ مقابل مقلوب درجات الحرارة المطلقة لمركب Acetaldehyde على العمودين.



الشكل (2) يبين العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لحجوم الاحتجاز المصحح $\ln V_R$ مقابل مقلوب درجات الحرارة المطلقة لمركب Benzaldehyde على العمودين.

حيث تشير قيم الميل السالب الى انتالبي (الذوبان) للمذابات في المذيب، تبين ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى نقصان حجوم الاحتجاز أي انه عند زيادة درجة الحرارة فأن اغلب القوى الفيزيائية بين الجزيئية بين المذاب والمذيب سوف تصبح اقل.

اما التقاطع مع المحور الصادي فيمثل التغير بالانتروبي ΔS اذ نلاحظ ان جميع قيم الانتروبي سالبة وهذا يشير الى عدم تلقائية العملية⁽¹⁴⁾ والنتائج في الجداول (6,7) تعطي قيم كل من ΔH و ΔS للمركبات العضوية على كل عمود من الاعمدة.



الشكل (6) يبين العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لحجوم الاحتجاز المصحح $\ln V_R$ مقابل مقلوب درجات الحرارة المطلقة لمركب Benzophenone على العمودين.

الجدول (6)

يمثل قيم الطاقات ΔH و ΔS للمركبات العضوية على الاعمدة الاول والثاني.

No.	Compound	PEG 20%		L.C 20%	
		ΔH /KJ.mol ⁻¹	ΔS /KJ.mol ⁻¹	ΔH /KJ.mol ⁻¹	ΔS /KJ.mol ⁻¹
1	Acetaldehyde	-0.547	-148.860	-0.009	-13.571
2	Benzaldehyde	-0.674	-145.890	-0.674	-145.890
3	4-dimethylamino benzaldehyde	-0.902	-181.108	-0.438	-68.770
4	Acetone	-0.599	-154.620	-0.827	-111906
5	Acetophenone	-0.579	-114.690	-0.805	-173.706
6	benzophenone	-0.721	-140.519	-0.486	-83.789

ومن الدوال الترموديناميكية المهمة التي تم حسابها في هذه الدراسة الطاقة الحرة لكبس من خلال العلاقة الاتية⁽¹⁵⁾.

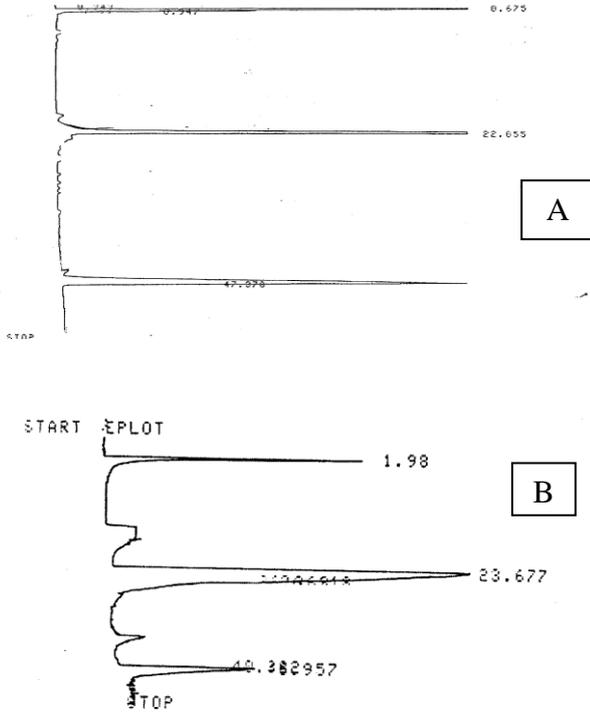
$$\Delta G = -\Delta H - T\Delta S$$

وقد دونت قيم ΔG عند درجة الحرارة لكل مادة على كل من العمودين في الجدول (7).

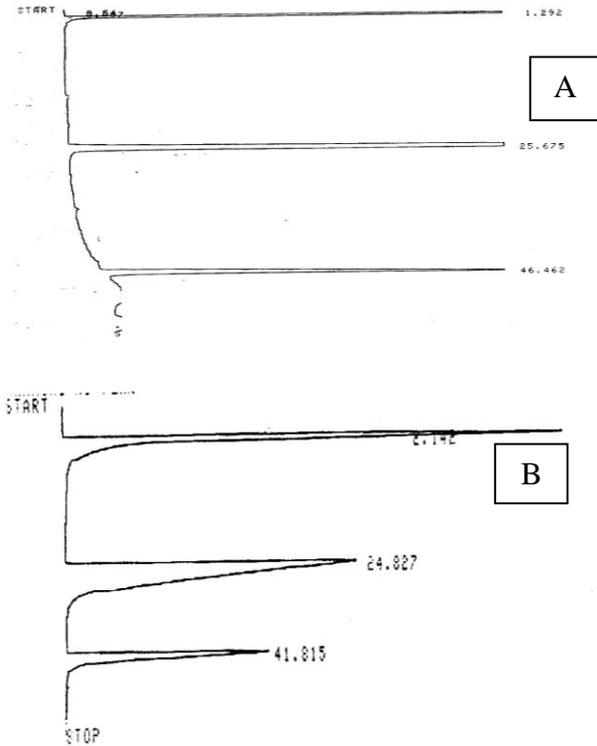
الجدول (7)

قيم الطاقة الحرة لكبس ΔG للمركبات العضوية على العمودين الاول والثاني.

No.	Compound	ΔG /KJ.mol ⁻¹ of 20% Liquid Crystal				ΔG /KJ.mol ⁻¹ of 20% PEG			
		373K	393K	413K	473K	373K	393K	413K	473K
1	Acetaldehyde	1357.09	1628.51	1899.93	2171.35	14885.45	17862.65	20839.85	23817.05
2	Benzaldehyde	14582.32	17506.12	20423.92	23341.72	14588.32	17506.12	20423.92	23341.72
3	4dimethylaminobenzaldehyd	6876.65	8252.05	2627.45	1102.85	18109.89	21732.15	25354.21	28976.37
4	Acetone	11190.17	13428.29	15666.41	17904.53	15461.40	18553.80	21646.20	24738.60
5	Acetophenone	17369.79	20843.91	24318.03	27792.17	11468.42	13762.22	16056.02	118349.82
6	benzophenone	8378.4	110054.19	11729.97	13405.75	14051.17	16861.55	19671.93	22482.319



الشكل (7) تحليل الاسلديهايد وبنزلديهايد و ٤- ثنائي المثيل امينو بنزلديهايد على الاعمدة (A) 20% PEG (B) 20% L.C.



الشكل (8) تحليل الاسيتون والاسيتوفينون وبنزوفينون على الاعمدة (A) 20% PEG (B) 20% L.C.

عند اجراء مقارنة لمدة الاحتجاز لمركبات الاستلديهايد وبنزلديهايد و ٤-داي مثيل امينو بنزلديهايد فانه لا تغير في السلوك الكروماتوغرافي بشكل عام سوى ان القفزة الكبيرة في مدة احتجاز مادة ٤-داي مثيل امينو بنزلديهايد على مجموعتين قطبيتين هما الكاربونيل والامين من جهة وعمود PEG المحتوي على مجموعة الهيدروكسيل من جهة اخرى. بينما الانحدار يكون في مدة الاحتجاز في حالة عمود الطور البلوري السائل وهذا متوقع في قيمة مدة الاحتجاز لهذه المادة قليل جدا بسبب شكل الجزيئة غير المستقيم.

اما بالنسبة للمركبات الكيتونية المشتملة (الاسيتون والاسيتوفينون وبنزوفينون) لم تظهر أي انحراف في السلوك الكروماتوغرافي حيث ظهر الاسيتون اولاً ثم الاسيتوفينون واخيراً البنزوفينون.

من اجل مراقبة البمتغيرات في السلوك الكروماتوغرافي لعمود السائل على مدى واسع من درجات الحرارة فقد تم تحليل المركبات العضوية لمدرسة في جهاز الكروماتوغرافيا الغاز تحت ظرف مبرمجة الحرارة مع الفترة الزمنية وكانت ظروف التحليل للنماذج كالاتي:

Detector FID, Carrier gas N₂, Intial Temp.=70°C, Intial Time = 4 min., Rate= 4 °C/min., Final Temp.= 250 °C, Final Time = 15 min., Carrier gas Flow rate = 30ml/min., Inj.Temp = 260 °C, Pressure cross the Column= 1.6 Kg/cm².

الجدول (8)

نتائج التحليل على العمودين الاول والثاني.

No.	Compound	مدة الاحتجاز بالدقيقة.	
		PEG 20%	L.C 20%
1	Acetaldehyde	0.6750	1.980
2	Benzaldehyde	22.770	23.670
3	4-dimethylamino benzaldehyde	47.633	46.957
4	Acetone	1.292	2.142
5	Acetophenone	25.675	24.82
6	benzophenone	46.462	41.815

Abstract

The objective goal of this research was concentrated on the study of chromatographic behavior Aldehyde and Ketone compounds on two different stationary phases.

The first one was liquid crystalline type 1,4-n-Hexyloxy benzoate-4-benzoic acid while the second one was conventional type of stationary phase PEG. Various aldehyde and ketone compounds with different functional groups were analyzed on the two columns in order to emphasize the differences on their retention behaviors.

In the range of the studied temperatures, 100-160°C, it has been found that the chromatographic performance and the resolution of separation was significant in PEG column in comparison with the liquid crystalline column. The basic thermodynamic functions such as enthalpy, entropy and Gibbs energy for various compounds were calculated on the two columns.

The results have exhibited the solubility on both columns occurred are not spontaneously because the values of Gibbs energy are positive while the values of entropy and enthalpy were negative.

References

- [1] A.B. Little Wood, "Gas Chromatography- Principles Techniques and Applications", Anderson, England, (1962) P.4.
- [2] H.Glenn and J.H.Walken. "Liquid Crystals and Biological Structures" Academic Press, New York (1979).
- [3] F.Reinitzer, Monatsh Chem., vol.9, (1988), pp. 421.
- [4] O.Lehmann, Annl. Physik., vol .25, (1908), pp.852.
- [5] G.Friedel, Ann.Physic, vol. 19,(1922), pp. 273.
- [6] T. Thienmann and U. Vill, J. Phys.Chem. Red. Data, vol .26, (1997) , pp.2.
- [7] V. G. Berezkin and T. Yu. Chernysheva, J. Chromatogr, vol.141, (1977), pp.241.
- [8] M.Pailer and V.Hlozek, J.Chromatogr. vol. 128, (1976), pp.163.
- [9] J.S.Dewar, J.P.Schroedetr, J.Am.Chem. Soc.vol.86, (1964), pp.5235.
- [10] P.Porcaro, P.Shabiak, J.Chronatsci, vol.9, (1971), pp.690.
- [11] A. James, L. David and R. Oskar, "Experimental Method in organic Chemistry", Japan (1983).
- [12] E.E.Al-Obodi, Gas liquid Chromatographic study for separation of aliphatic alcohols on liquid crystal stationary phases, Ph.D thesis (2004), P.36.
- [13] A.B.Little Wood, C.S.G.Philips and D.T.J.Price, J.Chem. Soc, (1955), p.1480.
- [14] D.Pizkiewicz, "Kinetic of Chemical and Enzyme Catalyzed Reactions" New York (1977), P.30.
- [15] S. V. Biokhina, G. G. Maidachenko, A.V. Sharapova. M. V. Olkhovich and A.N.Trostin. J. Anal. Chem. Vol. 56, (2001), pp.736.
- [16] G.J.Price, S.J.Hickling and I.M.Shillcock. J. Chromatogr. A.Vol.969, (2002), pp.193.
- [17] S.Boudah, S.Sebih, M.H. Guermouche. J.P. Bayle and S.Voudah, Chromatographia, Vol .57, (2003), pp.307.
- [18] D. Belaidi, S. Sebih, S. Bouda, M.H. Guermouche and J.P. Bayle, J. Chromatogr. A, Vol.1087, (2005), pp.52.