

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENNE (USTHB) D'ALGER

FACULTE DE CHIMIE



*Mémoire Présenté Pour L'obtention Du Diplôme De Magister*

*En Chimie*

**Spécialité : Chimie Organique Appliquée**

**Par : Melle Ouidir OUARDIA**

*THEME*

**ETUDES THERMIQUE ET ANALYTIQUE DE  
NOUVELLES PHASES STAIONNAIRES  
MESOGENES PAR CHROMATIOGRAPHIE  
EN PHASE GAZEUSE**

*Soutenu publiquement le 30 Mai 2013, devant le jury composé de :*

M. S. BOUDAH	Professeur à l'USTHB	Président
Mme O. FERROUKHI	Maître de conférences à l'USTHB	Directrice de mémoire
M. Y. FOUJIL CHRIF	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mme N. BOUSLAH	Maître de conférences à l'USTHB	Examinatrice

# *REMERCIEMENTS*

En premier lieu, je remercie le bon dieu, le tout puissant de m'avoir permis de mener à bien ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chromatographie de la faculté de chimie à l'USTHB, dirigé par le Professeur **M.H.GUERMOUCHE**, qu'il trouve ici, l'expression de mon grand respect et ma grande gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Ma profonde reconnaissance et ma très grande gratitude vont aussi à Madame **O.FERROUKHI, Maître de Conférence à l' U.S.T.H.B**, directeur de thèse, pour ses conseils permanents, sa disponibilité, ses encouragements et sa gentillesse, qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur **S.BOUDAH**, Professeur à l'USTHB, pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements à Monsieur **Y.FOUDIL CHRIF, Professeur à l'U.S.T.H.B**, qui a accepté de juger ce travail.

Madame **N.MOKHNACHI BOUSLAH, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B**, me fait l'honneur de participer au jury qu'elle en soit sincèrement remerciée.

Mes vifs remerciements vont également au professeur **Jean Pierre BAYLE** du Laboratoire de Chimie Organique Structurale de Paris XI, Centre d'Orsay, pour avoir synthétisé les phases que nous avons étudiées et réalisé leur RMN ainsi que leur Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).

Mes Remerciements particuliers vont à madame le professeur **S. GUERMOUCHE**, membre du laboratoire de chromatographie pour ses conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer pendant mes manipulations.

Que tous mes collègues du laboratoire de chromatographie, trouve ici pour l'expression de ma profonde gratitude pour leurs encouragements, leur aide et leur soutien pendant la réalisation de ce travail.

# *DEDICACES*

*Je dédie ce travail :*

*A ma mère qui m'a toujours entourée avec son amour, sa tendresse et sa patience durant toute ma vie.*

*A mon père qui m'a soutenue et encouragé tout au long de mes études.*

*A ma cher sœur Lamia*

*A mes frères.*

*A toute ma famille et A tout mes amis surtout radja et Nacim.*

***A tous ceux qui me sont chers***

***O. OUARDIA***

# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE .....	1
-----------------------------	---

## PARTIE I : GENERALITES SUR LES CRISTAUX LIQUIDES ET LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

### CHAPITRE I : LES CRISTAUX LIQUIDES

1- Introduction .....	3
2- Classification des cristaux liquides .....	4
2-1- Les cristaux liquides thermotropes.....	4
2-1-1- Les phases calamitiques.....	5
a- Les phases nématiques.....	5
b- Les phases choléstériques.....	6
c- Les phases smectiques.....	6
2-1-2 Les phases discotiques (forme de disque).....	7
a- Les discotiques nématiques.....	7
b- Les discotiques colonnaires.....	7
2-2- Les cristaux liquides lyotropes.....	8
2-3- Les cristaux liquides amphotropes .....	8
2-4- Les composés organométalliques .....	8
3-Application des cristaux liquides.....	8

### CHAPITRE II : LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

1- Introduction .....	9
2- Le Principe de la chromatographie en phase gazeuse.....	9
3- Appareillage.....	10
3-1-l'injecteur.....	11
3-2-Le diviseur d'entrée.....	11
3-3-Le gaz vecteur.....	11
3-4-La colonne.....	11
a-Les colonnes remplies ou classiques.....	12
b-Les colonnes capillaires.....	12
c-La phase stationnaire.....	12
d-Traitement des colonnes.....	12
e-Le remplissage.....	13
• La méthode statique.....	13
• La méthode dynamique.....	13
f-Le conditionnement.....	13
3-5-Le four.....	13

3-6-Le détecteur.....	14
• Le détecteur à ionisation de flamme (FID).....	14
• Le catharomètre (TCD).....	14
4- Les grandeurs chromatographiques.....	14
a- Le temps de rétention .....	15
b- Le temps mort.....	15
c-Le temps de rétention réduit ou corrigé ( $t'_r$ ).....	15
d- Le temps de rétention relatif .....	15
e- Le coefficient de partage K .....	15
f- Le facteur de rétention ou de capacité $K'$ .....	16
g- Le Nombre de plateaux théoriques .....	16
h- La résolution entre deux pics.....	17
5- Les différents modes de séparation en CPG .....	17
- La chromatographie d'adsorption .....	17
- La chromatographie de partage .....	17
6- La chromatographie en phase gazeuse inverse.....	18
7- Application des cristaux liquides en CPG.....	19

## PARTIE II: ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES ET ANALYTIQUES DES PHASES CL1 et CL2

### CHAPITRE I : ETUDE THERMIQUE

1- Introduction .....	21
2- Etudes thermique des deux phases CL1 et CL2 .....	21
2-1- Matériels et méthodes .....	21
2-1-1- Analyse enthalpique différentielle DSC .....	21
2-1-2- chromatographie en phase gazeuse CPG .....	22
a- Préparation des colonnes .....	22
b-Réactifs .....	23
c-choix des solutés sondes .....	23
2-2- structures des phases étudiées.....	23
2-3- Synthèse des cristaux liquides.....	24
2-4- Propriétés thermique des deux cristaux liquides par DSC.....	25
2-5- Propriétés thermique des phases CL1 et CL2 par CPGI .....	26
2-5-1-Détermination des températures de transitions.....	26
a-Colonne CL1.....	27
▪ Transition solide-smectique-nématique au cours du chauffage de CL1.....	27
▪ Transition solide-smectique-nématique au cours du refroidissement de CL1.....	27
▪ Transition nématique-liquide au cours du chauffage de CL1.....	28
▪ Transition nématique-liquide au cours du refroidissement de CL1.....	29
b-Cristal liquide CL2.....	30
▪ Première transition solide-nématique au cours du chauffage de CL2 .....	30
▪ Première transition solide-nématique au cours du refroidissement de CL2.....	30
▪ Deuxième point de transition au cours du chauffage de CL2 .....	31

▪ Deuxième point de transition T2 au cours du refroidissement de CL2 .....	32
2-5-2- Comparaison des températures de transition obtenues par DSC et par CPGI.....	33
3- Efficacité des deux cristaux liquides dans les quatre états.....	34

## CHAPITRE II : ETUDE ANALYTIQUE

1- Conditions opératoires.....	36
2- Analyse des alcanes.....	36
3- Analyse des phénols.....	38
4- Analyse des hydrocarbures aromatiques .....	42
5- Analyse des cétones.....	45
6- Analyse des hydrocarbures polyaromatiques.....	47
7- Analyse des composés volatils.....	52
Conclusion Générale .....	59
Références bibliographiques.....	60

## ANNEXE

# LISTE DES FIGURES

<b>Figure n°</b>	<b>Titres</b>	<b>Page</b>
1	: Le Cristal liquide est une phase intermédiaire entre le solide et le liquide .....	3
2	: Représentation schématique d'une phase nématique.....	5
3	: Représentation schématique d'une phase cholestérique .....	6
4	: Positionnement et orientation des molécules dans un smectique.....	7
5a	: Schéma d'une phase discotique nématique .....	7
5b	: Schéma d'une phase discotique colonnaire.....	7
6	: Schéma représentant un chromatographe en phase gazeuse.....	10
7	: Schéma d'un chromatogramme avec les paramètres principaux.....	14
8	: Courbe isotherme donnant le logarithme népérien de $k'$ en fonction de l'inverse de la température absolue.....	18
9	: Structures des cristaux liquides étudiées : CL1, CL2.....	24
10	: Evolution de $\ln K$ dans les domaines (solide-smectique-nématique) de CL1 .....	27
11	: Evolution de $\ln K$ dans les domaines (solide-smectique-nématique) de CL1 .....	28
12	: Evolution de $\ln K$ dans les domaines (nématique-liquide) de CL1.....	29
13	: Evolution de $\ln K$ dans les domaines (nématique-liquide) de CL1.....	29
14	: Evolution de $\ln K$ dans les domaines (solide-nématique) de CL2.....	30
15	: Evolution de $\ln K$ dans les domaines (solide-nématique) de CL2.....	31
16	: Evolution de $\ln K$ dans les domaines (nématique-liquide) de CL2.....	32
17	: Evolution de $\ln K$ dans les domaines (nématique-liquide) de CL2.....	33
18	: Séparation des alcanes élués sur le CL1.....	37
19	: Séparation des alcanes élués sur le CL2.....	38
20a	: Séparation des isomères de position de o,m-éthylphénol sur le CL1.....	40
20b	: Séparation des isomères de position de o,m-éthylphénol sur le CL2.....	40
21a	: Séparation des isomères de position de o,m,p-crésol sur le CL1.....	40
21b	: Séparation des isomères de position de o,m,p-crésol sur le CL2.....	40
22a	: Séparation des isomères de position de quelques phénols sur le CL1.....	41
22b	: Séparation des isomères de position de quelques phénols sur le CL2.....	41
23	: Séparation des hydrocarbures aromatiques sur le CL1.....	43
24	: Séparation des hydrocarbures aromatiques sur le CL2.....	44
25a	: Séparation de cis et trans-décaline dans le solide sur le CL1 .....	45
25b	: Séparation de cis et trans-décaline dans le solide sur le CL2.....	45

<b>26</b> : Séparation des cétones élués sur le CL1.....	46
<b>27</b> : Séparation des cétones élués sur le CL2.....	47
<b>28</b> : Séparation d'isomères du naphtalène sur CL1.....	49
<b>29</b> : Séparation d'isomères du naphtalène sur CL2.....	49
<b>30</b> : Séparation de trois HPA sur la phase CL1 dans les états nématique et liquide.....	50
<b>31a</b> : Séparation de HPA sur CL2 à l'état nématique .....	50
<b>31b</b> : Séparation de HPA sur CL2 à l'état liquide .....	51
<b>32</b> : Séparation des composés naturels sur le CL1.....	54
<b>33</b> : Séparation des composés naturels sur le CL2. ....	54
<b>34a</b> :Séparation des isomères de quelque terpènes sur le CL1.....	55
<b>34b</b> :Séparation des isomères de quelque terpènes sur le CL2.....	55
<b>35a</b> :Séparation des isomères des terpènes sur le CL1 .....	56
<b>35b</b> :Séparation des isomères des terpènes sur le CL2.....	56
<b>36a</b> : Séparation des isomères des terpènes sur le CL1 .....	57
<b>36b</b> :Séparation des isomères des terpènes sur le CL2.....	57

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau n°</b>	<b>Titres</b>	<b>Page</b>
<b>1 :</b>	Températures de transitions des deux CL obtenues par DSC .....	25
<b>2 :</b>	Températures de transitions des composés CL1 et CL2 obtenues par DSC.....	34
<b>3a :</b>	Nombre de plateaux théoriques des cristaux liquides dans les états solide, nématique et liquide.....	35
<b>3b :</b>	Nombre de plateaux théoriques des cristaux liquides dans les états nématique et liquide.....	35
<b>4 :</b>	Les temps de rétention corrigés des alcanes testés sur les phases stationnaires CL1,CL2.....	37
<b>5 :</b>	Les temps de rétention corrigés des phénols testés sur les phases stationnaires CL1,CL2.....	39
<b>6 :</b>	Les temps de rétention corrigés des hydrocarbures aromatiques testés sur les phases stationnaires CL1, CL2.....	43
<b>7 :</b>	Les temps de rétention corrigés des cétones testés sur les phases stationnaires CL1, CL2.....	46
<b>8 :</b>	Les temps de rétention corrigés des hydrocarbures polyaromatiques testés sur les phases stationnaires CL1, CL2.....	48
<b>9 :</b>	Les temps de rétention corrigés des composés volatils testés sur les phases stationnaires CL1, CL2.....	52
<b>10 :</b>	Les temps de rétention corrigés des couples d'isomères de composés volatils testés sur les phases stationnaires CL1, CL2.....	53

# LISTE DES ABREVIATIONS

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

CPGI : Chromatographie en phase gazeuse inverse.

CL : Cristal liquide.

DSC : Analyse enthalpique différentielle (analyse calorimétrique différentielle).

DIF : Détecteur à ionisation de flamme (FID en anglais)

RMN : Résonance Magnétique nucléaire.

RMN <sup>1</sup>H: Résonance Magnétique nucléaire du proton.

HP: Hewlett-Packard.

R : Constante des gaz parfaits.

N: Nématique.

S: Solide.

Sc: Smectique.

L: Liquide.

***Introduction***  
***Générale***

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les cristaux liquides sont connus pour leur utilisation dans les afficheurs électro-optiques LCD, leur utilisation comme phases stationnaires en chromatographie est relativement récente. L'utilisation des phases stationnaires cristal liquide en chromatographie en phase gazeuse a été décrite pour la première fois par Kelker dans les années 1960 [1,2] et plus tard par Deward et Schröder [3,4].

Depuis, de nombreux travaux rendent compte des performances analytiques des cristaux liquides. Z. WITKIEWICZ a consacré trois articles dans les quels il a cité plus de 500 références [5-7].

Les travaux entrepris dans notre laboratoire depuis quelques années aussi bien en CPG qu'en CLHP, montrent que ces phases font intervenir dans le processus de séparation, la géométrie des solutés à analyser en plus de la volatilité et de la polarité. Elles possèdent un pouvoir de séparation élevé dans le cas de mélanges complexes tel que : les isomères de position, les isomères géométriques de type cis/trans. Il a été aussi démontré, pour les phases stationnaires cristal liquide thermotropes que l'efficacité des colonnes est nettement supérieure dans le domaine mésomorphique comparativement aux autres domaines solide et liquide [8-14].

Dans le travail que nous présentons, nous nous proposons d'étudier le comportement thermique et analytique de deux nouvelles phases stationnaires « cristal liquide » présentant des états mésogènes : smectique et nématique. Ces phases sont des dimères qui ne diffèrent que par la présence d'une double liaison ce qui confère à l'une d'elle la particularité de posséder deux terpènes de type citronellole aux bouts de la chaîne moléculaire.

Dans la première partie, un aperçu bibliographique sur les cristaux liquides ainsi que des généralités sur la chromatographie en phase gazeuse sont présentés.

Dans la seconde partie consacrée au comportement chromatographique des deux nouvelles phases stationnaires cristal liquide étudiées, on abordera :

- Une étude thermique par CPGI effectuée sur les deux phases cristal liquide thermotropes, permettant de mettre en évidence les températures de transitions solide -mésogène et mésogène-liquide qui seront comparées à celles obtenues par DSC. L'efficacité des deux

colonnes sera déterminée dans les différents domaines de températures, solide, mesomorphique et liquide isotrope.

- L'étude des propriétés analytiques des deux phases, permettra d'élucider les performances de ces dernières notamment dans la séparation des composés naturels présents dans les huiles essentielles, des isomères de position de composés aromatiques, de phénols ainsi que des hydrocarbures polyaromatiques (HPA).

- Une comparaison des résultats obtenus sur les deux colonnes permettra de mettre en évidence l'influence de la double liaison par la présence du groupement citronellole dans les performances analytiques de la phase CL2. Les résultats obtenus seront discutés.

# Partie I

## *Généralités Sur Les Cristaux Liquides*

*Et La*

*Chromatographie en  
phase gazeuse*

# **Chapitre 1**

## **Les Cristaux Liquides**

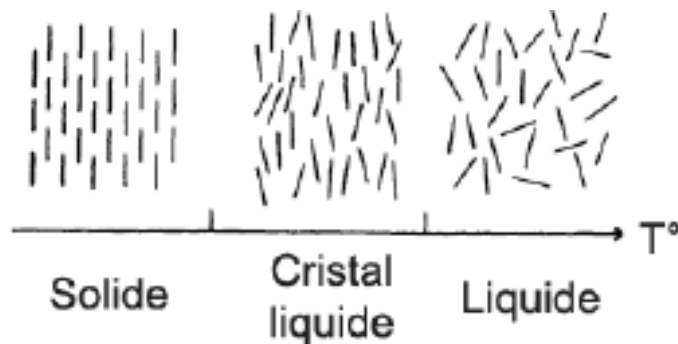
# I-LES CRISTAUX LIQUIDES

## 1-INTRODUCTION

Les cristaux liquides sont des composés organiques qui se caractérisent par un état intermédiaire entre la phase cristalline, où règne un ordre de position tridimensionnel et la phase liquide où aucun ordre n'existe. Cet état intermédiaire est appelé état mésomorphe ou mésophase.

L'originalité des cristaux liquide tient au fait qu'il est très facile d'agir sur leur structure car les forces intermoléculaires dans ces derniers sont faibles et aisément rompues par des agents physiques extérieurs.

Le domaine d'existence du cristal liquide est compris entre la température de fusion correspondant au passage de l'état solide à l'état cristal liquide et la température de clarification correspondant au passage de l'état cristal liquide à l'état liquide isotropique.



**Figure 1 :** Le Cristal liquide est une phase intermédiaire entre le solide et le liquide.

En 1888, le botaniste autrichien Reinitzer [15] découvre que les cristaux de benzoate de cholestérol ne se comportent pas comme des cristaux habituels : alors qu'un solide cristallin fond à une température déterminée, ces cristaux fondent à 145.5°C en un fluide laiteux qui devient un liquide parfaitement clair à 178.5°C.

En 1905, le physicien allemand O. Lehmann [16] parvient à convaincre que l'état cristal liquide est un état de la matière à part entière.

Leur découverte a été suivie par la synthèse d'un grand nombre de cristaux liquides, monomériques ou polymériques plus stables thermiquement [17,18].

En 1968, Heilmer [19] observe la dispersion de la lumière dans une phase cristal liquide orientée par un champ électrique. Dès lors, les cristaux liquides ont occupé une place importante dans la vie de tous les jours, de par leur vaste utilisation dans les afficheurs électroniques. On parle, notamment des montres LCD «liquide cristal display » (affichage à cristaux liquides).

## 2- CLASSIFICATION DES CRISTAUX LIQUIDE

La classification des cristaux liquides a été établie grâce à l'avènement de la technique des rayons X (1922), et des travaux de G.W.Gray [20,21], P.G.Degennes [22] et A.M.Levelut [23].

La forme géométrique des molécules et les propriétés physico-chimiques ont été les principaux facteurs de la classification. On distingue trois grandes catégories.

- Les thermotropes
- Les lyotropes
- Les amphotropes

### 2-1- Les cristaux liquides thermotropes

Ce sont des composés organiques purs, qui présentent une mésophase par élévation de température, ils sont en général constitués de petites molécules organiques en forme de bâtonnets rigides ou en forme de disques.

Ces composés sont généralement formés d'une partie rigide allongée, prolongée par une des chaînes souples qui assurent la fluidité du milieu.

Ils sont de la forme suivante :



**AR** : est le système aromatique comportant plusieurs cycles aromatiques.

**Y et Y'** : sont des substituants para terminaux pouvant être une chaîne aliphatique ou autre.

**X** : est un groupe central de conjugaison électronique avec le système aromatique.

La rigidité du cœur mésogène est due à la succession des doubles liaisons qui empêchent la libre rotation et entraînent à délocalisation des électrons [24].

Suivant la structure géométrique des molécules mésogène, les thermotropes sont divisés en deux grandes catégories :

- Les phases calamitiques
- Les phases discotiques

### **2-1-1-Les phases calamitiques**

Les molécules constituant ce type de cristaux liquides sont sous forme de bâtonnet, elles ont une structure rigide allongée, prolongées par des chaînes hydrocarbonées souples.

On distingue trois types :

- Les nématiques
- Les choléstériques
- Les smectiques.

#### **a- Les phases nématiques**

C'est la phase cristal liquide la plus proche du liquide isotrope, les molécules ne présentent pas d'ordre positionnel, c'est-à-dire que leurs centres de gravité sont placés de manière aléatoire dans l'espace, par contre elles ont tendance à s'orienter parallèlement les unes par rapport aux autres selon une direction privilégiée appelée « directeur ».



**Figure 2** : Représentation schématique d'une phase nématique.

#### **b- Les phases choléstériques**

La phase cholestérique (ou nématique chirale) est composée de molécules mésogènes nématique contenant un centre chiral. Elles sont arrangées suivant des plans parallèles. Chacun de ces plans possède les mêmes caractéristiques que la phase nématique. De plus,

les directions d'orientations préférentielles tournent d'une façon hélicoïdale sur un axe perpendiculaire aux vecteurs directeurs.

Cet effet de rotation présent dans les cristaux liquides cholestériques produit des propriétés optiques intéressantes qui sont dues d'une part, au pouvoir rotatoire, mais aussi à la réflexion.



**Figure 3** : Représentation schématique d'une phase cholestérique.

### **c- Les phases smectiques**

La phase smectique correspond à des molécules organisées en couches. Elles possèdent donc, en plus d'un ordre d'orientation, un ordre de position, de par ce fait la phase smectique est plus organisée que la phase nématique et donc d'avantage proche de l'état solide cristallin.

Les glissements des plans les uns par rapport aux autres, assurent la mobilité du milieu car dans ces couches, les molécules peuvent se déplacer comme dans un liquide, mais le saut d'une molécule d'une couche à une autre demande une énergie beaucoup plus élevée. Au sein de la couche, les molécules tendent à garder une orientation commune. L'ordre d'orientation entre deux couches successives n'est pas systématique, différents types de phases smectiques existent d'où la classification des phases smectiques, décrites par DEMUS [25,26] de A jusqu'à I.

Dans la smectique C par exemple, les axes des molécules font un angle ( $q$ ) avec la normale aux plans qui les contiennent. La smectique A peut être considérée comme un cas particulier de la smectique C avec  $q=0^\circ$ .



**Figure 4** : Positionnement et orientation des molécules dans un smectique.

À gauche, un **smectique A** et à droite un **smectique C**.

### 2-1-2 Les phases discotiques (forme de disque)

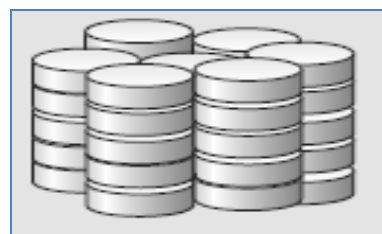
Les phases discotiques ont été décrites par Chandrasekhar [27]. Les molécules donnant des phases discotiques sont constituées d'un noyau central rigide entouré de chaînes latérales flexibles.

Il n'est pas nécessaire que le noyau central soit de grande symétrie ou que les chaînes qui l'entourent soient de même longueur. On distingue deux types de phases discotiques :

- a- **Les discotiques nématiques** : les molécules ont tendance à rester parallèles les unes par rapport aux autres, ainsi elles forment une certaine anisotropie (figure 5a).
- b- **Les discotiques colonnaires** : dans ce cas les molécules ont tendance à s'empiler les unes sur les autres pour former des colonnes (figure 5b).



**Figure-5a**



**Figure-5b**

### 2-2 Les cristaux liquides lyotropes

Les cristaux liquides lyotropes sont constitués d'un mélange de deux ou plusieurs composés ne présentant pas individuellement des propriétés mésomorphes. L'un des constituants est un solvant spécifique, souvent polaire, tel que l'eau. Les autres composés peuvent être des composés organiques ou inorganiques (sels).

Dans ce cas, la mésophase est obtenue en changeant la concentration des différents composés du mélange, et les transitions sont déterminées par l'influence des solvants.

Notons que les composés lyotropes ne sont pas utilisés comme phase stationnaire en chromatographie en phase gazeuse contrairement aux composés thermotropes qui sont plus stables thermiquement.

### **2-3-Les cristaux liquides amphotropes**

Ce sont des cristaux liquides ayant la possibilité de se comporter à la fois comme les thermotropes et les lyotropes. La mésophase peut être induite par élévation de température et/ou par variation de concentration.

### **2-4- Les composés organométalliques**

Ce sont des substances mésomorphes thermotropes possédant un atome métallique. Il existe plusieurs types de cristaux liquide métallorganiques. Ils sont classés suivant la nature du site de compléxation de leurs ligands. Le ligand étant la chaîne moléculaire organique liée à l'atome métallique.

## **3-APPLICATION DES CRISTAUX LIQUIDES**

Les cristaux liquides ont été étudiés tout d'abord essentiellement en raison de leurs applications potentielles dans le domaine de l'affichage, notamment dans les afficheurs électro-optiques. Par la suite, leur utilisation s'est élargie puisqu'ils ont été, entre autres, de bons solvants discriminatoires chiraux en RMN et comme phases stationnaires en chromatographie.

Leurs propriétés sont aussi utilisées dans le domaine de la cosmétique (démaquillant), ou de la pharmacologie pour la solubilisation de vitamines dans un gel, par exemple. Car il existe toutes sortes de cristaux liquides dans les tissus vivants, tels que les membranes cellulaires ou les filaments musculaires. D'autres entrent dans la fabrication de matériaux polymères (planches à voile ou gilets pare-balles en Kevlar) ou de vitrages à opacité variable commandée électriquement.

# **Chapitre 2**

## ***La Chromatographie En Phase Gazeuse***

## **II-LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE**

### **1- INTRODUCTION**

La chromatographie en phase gazeuse (CPG), est une méthode analytique qui permet la séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet ainsi l'analyse de mélanges éventuellement très complexes dont les constituants peuvent être différenciés d'une façon considérable par leur nature et leur volatilité.

Le principe de la CPG est basé sur la répartition du soluté entre deux phases en contact : la phase stationnaire (dans la colonne) et la phase mobile qui se déplace. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans la colonne.

La principale différence entre cette méthode et les autres techniques chromatographiques réside dans l'utilisation d'un gaz comme phase mobile.

En 1941, Martin et Synge [28] ont suggéré la possibilité d'utilisation d'un gaz comme phase mobile, et ce n'est qu'en 1952 que cette technique est mise au point par James et Martin [29].

La séparation se fait dans une colonne soit par partage soit par adsorption. Elle permet :

- la microanalyse (du  $\mu\text{g}$  au mg)
- la séparation de mélanges complexes
- une analyse qualitative et quantitative aisée
- des analyses dans de nombreux domaines d'applications.

Les limites d'applications de la CPG sont:

- Elle ne convient pas pour les produits qui se décomposent à chaud (thermolabiles).
- Les produits qui sont peu volatils
- Les composés ionisés.

### **2- PRINCIPE DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE**

Le principe de la séparation par CPG consiste en une distribution de l'échantillon à analyser entre deux phases : l'une des deux est un produit solide ou liquide uniformément

reparti sous forme d'un film mince sur un solide inerte de grande surface spécifique ; tandis que l'autre phase est un gaz qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire.

Ce phénomène de partage donne naissance à l'établissement d'un équilibre entre les deux quantités de solutés contenus dans chaque une des deux phases. Cet équilibre est exprimé par le coefficient de partage, celui-ci est donné par la formule suivante :

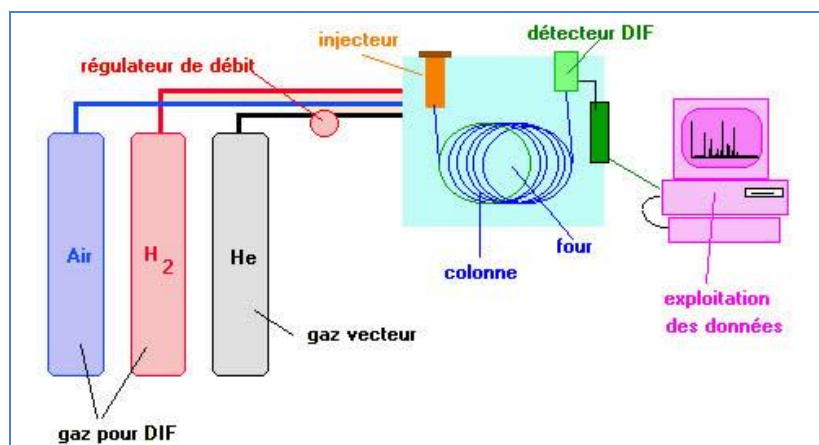
$$K = \frac{\text{Quantité de soluté /unité de volume de la phase stationnaire} \dots (1)}{\text{Quantité de soluté /unité de volume de la phase mobile}}$$

Ce coefficient de partage « K » équation (1), est une caractéristique du soluté injecté car si deux solutés différents, (a) et (b), sont injectés simultanément, on voit apparaître deux coefficients de partages « Ka » et « Kb ».

### 3- APPAREILLAGE

Le dispositif de chromatographie en phase gazeuse se compose des éléments suivants comme le montre la figure 1 :

- l'injecteur
- la colonne
- le four
- le détecteur
- l'enregistreur



**Figure 6** : schéma représentant un chromatographe en phase gazeuse.

Nous décrivons ci-dessous chacune des différentes parties citées précédemment.

### **3-1-l'injecteur**

Pour analyser un échantillon par C.P.G on l'introduit dans la colonne de séparation à partir de l'injecteur, celui-ci est préalablement chauffé à une température permettant la vaporisation de l'échantillon sans le dégrader. Le mélange à analyser est injecté à l'aide d'une micro seringue dont la capacité varie de 1 à 10 ul.

### **3-2-Le diviseur d'entrée**

La faible capacité de la colonne capillaire fait qu'on ne peut injecter dans la colonne que très peu d'échantillon , dans le cas d'une colonne remplie la quantité d'échantillon injectée se situe entre 1ul et 10ul mais pour la colonne capillaire une telle quantité sature très vite la colonne, on injecte généralement entre 1/10 et 1/100 ul.

Le rôle de diviseur d'entrée est d'éliminer à l'extérieur la plus grande partie de l'échantillon injecté par une fuite contrôlée, alors qu'une faible partie (1/10 à 1/100) pénètre dans la colonne. Il existe plusieurs type de diviseurs d'entrée dont les utilisés sont :

- Split
- Splitless

### **3-3-Le gaz vecteur :**

Le gaz vecteur ou porteur doit être inerte vis-à-vis des échantillons et pur, car les impuretés présentes peuvent entraîner des pics parasites. Il a pour rôle d'entraîner les solutés de l'injecteur vers le détecteur le long de la colonne.

### **3-4-La colonne**

Elle constitue la partie la plus essentielle du chromatographe. La séparation des constituants d'un mélange à lieu dans celle-ci. On distingue deux types de colonne :

- les colonnes remplies ou classiques.
- les colonnes capillaires.

### **a-Les colonnes remplies ou classiques**

Ce sont des colonnes remplies d'un support poreux imprégnées de 5 à 10 % de phase stationnaire. Elles sont constituées de tube, de longueur variable entre 1 et 10 m pour un diamètre variant entre 2 et 6mm. Elles sont le plus souvent en acier inoxydable ou en verre.

### **b-Les colonnes capillaires**

Les colonnes tubulaires ouverte, ou colonnes capillaires, ont été introduites en 1957 par **MARCEL GOLAY** [30] et conduisent à de meilleures séparations que celles obtenues sur les colonnes classiques [31,32].

Elles sont constituées de tube en verre ou en silice fondue. Leur longueur varie de 10 à 100m et leur diamètre interne est compris entre 0.25 et 0.5mm. Dans ces colonnes la phase stationnaire est déposée sous forme de film fin sur la paroi interne du tube qui lui sert de support.

### **c- La phase stationnaire**

La phase stationnaire est un liquide non volatil à la température d'analyse et doit présenter une affinité différente aux divers composants de l'échantillon afin que leurs temps de rétention soient différents. Elle est contenue dans la colonne chromatographique

Cette phase, ne doit pas réagir chimiquement avec les substances analysées, et ne doit pas subir de décomposition à la température d'utilisation. Pour une bonne séparation chromatographique, il faut bien choisir la phase stationnaire à utiliser.

### **d-Traitement des colonnes**

Ce traitement consiste à rendre rugueuse la paroi interne du tube capillaire de verre qui est parfaitement polie (très lisse) ; afin que la phase puisse y adhérer. La transformation se fait soit :

- par attaque chimique.
- par dépôt de fines particules adhérentes dans le cas d'utilisations des colonnes en verre borosilicaté qui sont faiblement attaquées par l'acide chlorhydrique.

### **e-Le remplissage**

Il consiste à déposer un film, de faible épaisseur et homogène, de phase stationnaire sur la surface inactive du verre. Ceci peut être réalisé par deux techniques : la méthode statique ou la méthode dynamique.

- **La méthode statique**

Cette méthode est proposée par BOUCHE et VERZELE [33]. Elle consiste à remplir complètement la colonne capillaire d'une solution très diluée de la phase stationnaire (0.1 à 0.5%) dans un solvant approprié, puis sceller une extrémité de la colonne et faire le vide de l'autre extrémité.

- **La méthode dynamique**

elle consiste à remplir quelques spires de la colonne par une solution à 10% de phase stationnaire dissoute dans un solvant adéquat, et à pousser ensuite la solution par un faible courant d'azote à une vitesse constante, permettant ainsi le dépôt homogène de la phase stationnaire sur les parois internes de la colonne. On laisse l'azote circuler dans cette dernière pendant une nuit pour une évaporation totale du solvant.

### **f-Le conditionnement**

Les colonnes préparées sont placées dans le four du chromatographe, sans être connectées au détecteur, à une température défini en fonction des températures de changement d'état du cristal liquide.

### **3-5- Le four**

Le four dans lequel se trouve la colonne est muni d'un programmeur de température qui permet d'augmenter celle-ci linéairement en fonction du temps et suivant une vitesse sélectionnée.

Cette programmation permet une meilleure séparation des constituants d'un mélange de composés ayant des points d'ébullition différents.

### **3-6-Le détecteur**

Il est placé à la sortie de la colonne. Parmi les différents types de détecteurs utilisés en chromatographie en phase gazeuse, les plus fréquemment rencontrés sont :

- **Le détecteur à ionisation de flamme (FID)**

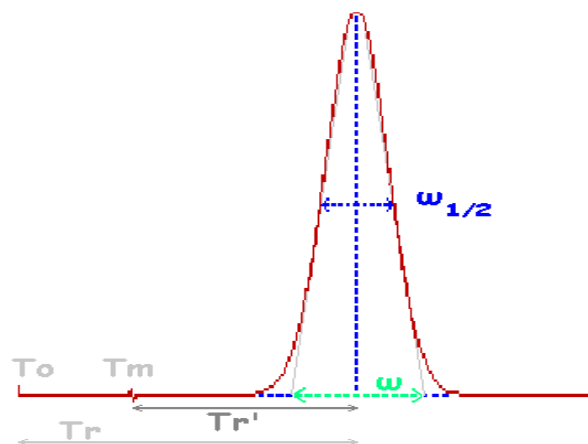
Le principe de ce mode de détection consiste à ioniser les molécules organiques en les envoyant dans une flamme qui résulte de la combustion de l'air avec l'hydrogène. Les ions formés sont collectés entre deux électrodes et provoquent un courant électrique qui après avoir été amplifié est envoyé à l'enregistreur qui le traduit en un pic chromatographique.

C'est le type de détecteur que nous avons utilisé dans le cadre de notre travail.

- **Le catharomètre (TCD)**

Il met en jeu la différence de conductibilité thermique de soluté et de gaz vecteur à l'aide de résistances placées dans le courant gazeux et montées dans les branches d'un pont de whestone.

#### 4- GRANDEURS CHROMATOGRAPHIQUES



**Figure 7 :** Schéma d'un chromatogramme avec les paramètres principaux.

$\omega_{1/2}$  = largeur à mi-hauteur et  $\omega$  = largeur « à la base »

##### a- Le temps de rétention

Le temps de rétention ( $t_r$ ) est le temps qui s'écoule entre l'injection du soluté et l'apparition du sommet du pic. C'est aussi le temps total passé dans la colonne mesuré entre l'entrée et la sortie du système chromatographique, caractéristique du constituant.

## **b- Le temps mort**

Le temps mort ( $t_m$ ) est le temps mis par un composé non retenu par la phase stationnaire.

### **a- Le temps de rétention réduit ou corrigé ( $t'_r$ )**

Il représente le temps de séjour des molécules de solutés dans la phase stationnaire.

$$t'_r = t_r - t_m$$

### **b- Le temps de rétention relatif**

Le temps de rétention relatifs est calculé par rapport à une référence ( $t_{r(ref)}$ ), selon la formule suivante :

$$r = \frac{(t_r - t_m)}{(t_{r(ref)} - t_m)}$$

### **c- Le coefficient de partage K**

Il traduit l'affinité d'un composé pour la phase stationnaire représentant le passage de la phase mobile à la phase stationnaire et inversement.

$$K = \frac{[C_{stat.}]}{[C_{mob.}]}$$

### **f- Le facteur de rétention ou de capacité $k'$**

Il correspond au rapport entre la masse de composé dans la phase mobile sur la masse de composé dans la phase stationnaire et il rend compte de la rétention des solutés. C'est aussi le rapport du temps passé par une espèce dans la phase stationnaire par rapport au temps passé par cette même espèce dans la phase mobile. Il peut être déterminé expérimentalement par

$$k' = (t_r - t_m) / t_m$$

Plus  $k'$  est grand, plus le composé sera retenu dans la colonne.

### g- Nombre de plateaux théoriques (N)

L'efficacité d'une colonne est définie par son nombre de plateaux théoriques. Plus le nombre de plateaux théoriques (N) est élevé, plus la colonne chromatographique est meilleure et efficace. N est donné par la relation suivante :

$$N = 16(dr/w)^2 = 5.54(dr/w_{1/2})^2$$

Avec :

**dr** : distance de rétention du soluté

**W** : la largeur du pic à la base

**W1/2** : la largeur du pic à mi- hauteur.

Pour exprimer l'efficacité d'une colonne de longueur L et de N plateaux théoriques, on définit la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) par la relation:

Plus la HEPT est petite plus la colonne est efficace.

$$H = L/N$$

### h- La résolution entre deux pics

Elle est définie comme étant l'aptitude de la colonne à séparer deux solutés A et B donnant des pics voisins. Le facteur de résolution de deux solutés A et B s'exprime par :

$$R_{12} = 2 \frac{(t_2 - t_1)}{(\omega_2 + \omega_1)}$$

Où  $t_2$  et  $t_1$  sont respectivement les temps de rétention du soluté 2 et du soluté 1.

Si  $R < 1$  : mauvaise résolution

Si  $1 < R < 1,4$  : résolution acceptable

Si  $1,4 < R < 1,6$  : résolution optimale

Si  $R > 1,6$  : trop bonne résolution (car le temps d'analyse est rallongé).

## 5- LES DIFFERENTS MODES DE SEPARATION EN CPG

Il existe deux modes de chromatographie :

### -La chromatographie d'adsorption :

La chromatographie d'adsorption utilise un fluide gazeux et une phase stationnaire constituée d'un adsorbant solide d'une grande surface spécifique.

Les solutés injectés sont retenus par leur adsorption sur la phase solide contenue dans la colonne.

Ces solutés injectés sont en équilibre entre le gaz vecteur et le solide poreux.

### - La chromatographie de partage

La chromatographie de partage ou gaz liquide est basée sur la distribution du soluté injecté entre deux phases l'une stationnaire constitué d'un liquide non volatil ou peu volatil et l'autre mobile constituée par un fluide gazeux qui se déplace à travers la phase fixe.

Le support sur lequel est déposée la phase stationnaire de manière uniforme doit être inerte.

## 6 -LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE INVERSE (CPGI)

La chromatographie en phase gazeuse inverse, est une technique appliquée à la détermination des propriétés physiques de la phase stationnaire.

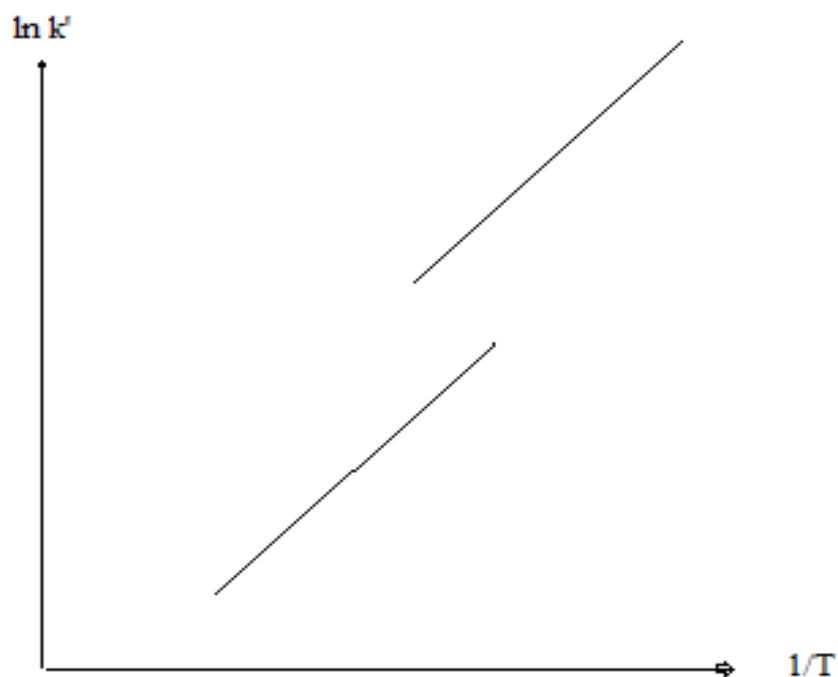
Elle permet de déterminer les températures de changements d'états physiques grâce à l'utilisation d'une série de molécules sondes, appartenant à de différentes familles chimiques [34-36].

Les molécules sondes c'est des solutés dont le mécanisme de rétention subit un changement

notable au voisinage de la transition.

Les transformations physiques de la phase stationnaire présentant l'état « cristal liquide » se traduisent par des cassures des droites observées sur la courbe de Van't Hoff:

$d \ln K' / dT = \Delta H^\circ / RT^2$  donnant la variation du logarithme népérien du facteur de capacité ( $K'$ ) en fonction de l'inverse de la température absolue de la colonne.



**Figure 8 :** Courbe isotherme donnant le logarithme népérien de  $k'$  en fonction de l'inverse de la température absolue

## 7- APPLICATION DES CRISTAUX LIQUIDES EN CPG

En CPG, la phase stationnaire doit remplir certains critères que les cristaux liquides semblent bien satisfaire. En effet, elle doit avoir:

- Une masse moléculaire élevée.
- Une basse température de fusion et une température de clarification plus haute.
- Une grande résistance thermique.
- une grande résistance chimique (doit être inerte vis-à-vis des solutés injectés).
- Une faible volatilité.

Les critères cités précédemment sont remplis par les molécules cristal liquide d'où leur utilisation comme phases stationnaires en CPG décrite pour la première fois par Kelker dans les années 1960 [1,2] et plus tard par Deward et Schröder [3,4].

Depuis, de nombreux travaux rendent compte des performances analytiques des cristaux liquides. En 2005, Z. WITKIEWICZ dans sa « review » a récapitulé tous les travaux concernant l'utilisation des phases stationnaires mésogènes en citant plus de 500 références [7].

La majorité des cristaux liquides utilisés sont thermotropiques monomériques [37] de type nématique [38-40], choléstériques [41] ou smectique [42-44] et lyotropes [45,46].

Cependant, ces dernières années, l'intérêt s'est porté sur la synthèse de cristaux liquides polymériques [47] plus stables thermiquement avec une plage cristal liquide plus large que les phases monomériques [48].

Notons que les meilleures séparations chromatographiques ont été obtenues sur des phases nématiques. Néanmoins, les phases smectiques et cholestériques ont donné des résultats satisfaisants [49,50].

La théorie de la séparation sur les phases cristal liquide reste très complexe et peu élucidée. La structure des cristaux liquides joue un rôle important pour la séparation des différents types de solutés. En plus de la volatilité et de la polarité de ces solutés, leur géométrie semble déterminante dans le mécanisme de rétention. De nombreux articles ont traité des performances analytiques des phases stationnaires cristal liquide, notamment dans la séparation d'isomères difficilement résolus sur des phases stationnaires classiques [51-53].

En effet, dans le cas des isomères du benzène disubstitués, par exemple, le para et le méta xylène, de polarité et volatilité très voisines, souvent mal résolus sur phases les stationnaires classiques, sont élués dans l'ordre de leurs points d'ébullition. Sur une phase cristal liquide nématique, une remarquable sélectivité géométrique est exhibée : le méta-xylène est élué avant le para-xylène [24].

La linéarité de l'isomère para lui permet d'être plus retenu que l'isomère méta, par les molécules de la phase nématique. Une solubilité préférentielle pour les molécules linéaires telle que  $\text{CH}_3\text{—AR—CH}_3$  est exhibée [54,55].

De nombreux travaux traitant des performances analytiques des phases stationnaires cristal liquide, ont prouvé leur efficacité, dans la séparation d'une grande variété de composés benzéniques [56,57], les naphthalènes [58, 59] ainsi que les composés volatiles des huiles essentielles [60-68].

Les isomères d'alcane [69-72] et d'alcènes [73, 74] sont, en général, mieux séparés sur des phases nématiques que sur les phases stationnaires classiques. Quant aux hydrocarbures poly aromatiques leur séparation semble être meilleure sur les phases stationnaires « cristal liquide » [75-78].

# PARTIE II

## *Etudes Thermique Et Analytique Des Phases Cl1 et Cl2*

***Chapitre 1***  
***Etude Thermique***

# I- ETUDE THERMIQUE

## 1- INTRODUCTION

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la détermination par CPGI du domaine de température d'existence de l'état cristal liquide pour les deux phases CL1 et CL2. Les transitions déterminées seront ensuite comparées à celle obtenues par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).

L'effet de la double liaison sur les caractéristiques thermiques des deux composés mésogènes sera élucidé et discuté. L'efficacité des deux nouvelles colonnes en termes de nombre de plateaux théoriques sera déterminée dans les différents domaines de température.

Dans une première partie, nous décrirons les structures des cristaux liquides étudiés ainsi que les conditions expérimentales, dans lesquelles nous avons travaillé, nous passerons ensuite à l'analyse des propriétés thermiques des nouvelles phases.

## 2- ETUDE THERMIQUE DES DEUX PHASES CL1 ET CL2

### 2-1-Matériels et méthodes

#### 2-1-1- Analyse enthalpique différentielle DSC

Le principe de la technique consiste à mesurer les échanges de chaleur absorbée ou émise par l'échantillon lors d'une montée ou d'une descente en température de celui-ci, par rapport à une cellule témoin, ne présentant pas de changement d'état dans l'intervalle de température étudié.

Nous avons procédé à la DSC de chacune de nos phases en utilisant le mode opératoire suivant :

Environ 5mg de produit sont mis dans un creuset en aluminium scellé. Ce dernier est déposé dans un four programmé selon le gradient de température :

- Température de départ : 30°C
- Vitesse de montée en température : 10°C/min

- Vitesse de descente en température : 10°C/min
- Température finale : 230°C

### **2-1-2- Chromatographie en phase gazeuse CPG**

L'étude chromatographique en phase gazeuse a été menée en utilisant un chromatographe de type **Hewlett-Packard** 5730A équipé de:

- Un injecteur split/splitless, utilisé en mode split
- Un détecteur à ionisation de flamme (FID)
- Un enregistreur HP 7130A

Les conditions opératoires dans les quelles les solutés ont été chromatographiés sont les suivantes :

- Température de l'injecteur : 250°C
- Température du détecteur : 300°C
- Débit du gaz vecteur : 1.2 ml/min
- Débit de l'air : 240 ml/min
- Débit de l'hydrogène : 30ml/min
- Pression d'entrée (Pe) : 1.7 atm
- Pression de sortie (Ps) : 1 atm

#### **a- Préparation des colonnes chromatographiques**

Les colonnes utilisées sont de type capillaires, en silice fondue prétraitées, de longueur 30mètres et d'un diamètre interne de 0.25mm. Elles sont remplies par la phase stationnaire cristal liquide au laboratoire selon la méthode dynamique décrite au chapitre I.

Les colonnes remplies sont ensuite placées pour le conditionnement, dans le four du chromatographe, sans être connectées au détecteur. D'une manière générale, nous avons conditionné nos colonnes selon le programme de température suivant :

- Isotherme de 60°C pendant une heure

- Programmation de 2°C/min jusqu'à la première température de transition correspondant au passage Solide-cristal liquide
- Isotherme pendant 1 heure
- Programmation de 2°C/min jusqu'à la deuxième transition correspondant au passage cristal liquide-liquide isotrope (température de clarification)
- Isotherme pendant 1 heure

### **b- Réactifs**

Nous avons utilisé plusieurs solutés de polarités et de volatilités différentes.

-Les composés aromatiques et polyaromatiques ainsi que les autres solutés sont de chez FLUKA (Switzerland).

-Les composés volatils des huiles essentielles (HE) sont de chez MEYREAU-BOIVEUA (France).

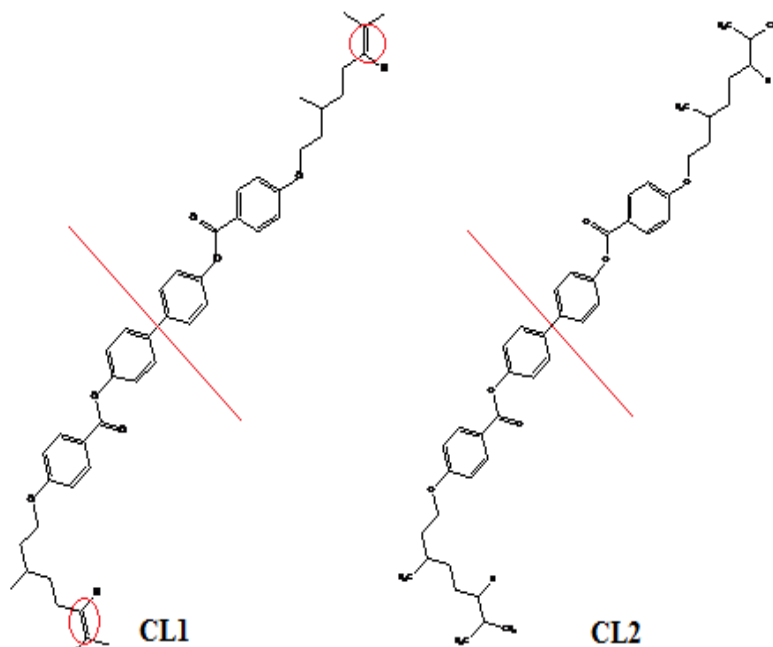
### **c- Choix des solutés sondes**

Les solutés utilisés dans l'étude chromatographique CPGI des deux phases stationnaires CL présentent des polarités différentes appartenant à différentes familles chimiques.

Plusieurs molécules sondes ont été sélectionnées, afin que l'étude soit représentative. Ces molécules sont : nérol, citronellol, vétratol, acétophénone, butyrophénone, naphthalène, fluorène, anthracène, phénanthrène.

## 2-2-Structures des phases étudiées

Les structures chimiques des deux composés mésogènes sont données par la figure 9.



**Figure 9:** Structures des cristaux liquides étudiées : CL1, CL2.

CL1 : 4,4' di [4-[(3,7-dimethyl oct-6-en-1-yl)oxy] benzoate] biphenyl .

CL2 : 4,4' di [4-[(3,7-dimethyloctyl)oxy] benzoate ] biphenyl .

Les deux cristaux liquides notés CL1, CL2 présentent une symétrie par rapport au biphenyle central. Ils possèdent le même cœur mésogène et ne diffèrent dans leur structure que par la double liaison présente dans le groupement citronellole du CL1.

Ces deux molécules sont des cristaux liquides thermotropes présentant un état cristal liquide dans un domaine de température donné.

Le premier noté CL1 montre deux états mésogènes : smectique et nématique. Quant au deuxième cristal liquide noté CL2, seul un état mésogène nématique est révélé par le

microscope polarisant. Les domaines de températures de présence de l'état cristal liquide des deux phases sont déterminés par DSC.

### **2-3-Synthèse des cristaux liquides**

La synthèse et la caractérisation par RMN du  $^1\text{H}$  des deux cristaux liquides présentés dans ce travail ont été réalisées au laboratoire de chimie organique structurale de Paris XI, Centre d'Orsay (France). Les résultats de l'étude structurale des phases par RMN  $^1\text{H}$  sont donnés en annexe (I).

### **2-4-Propriétés thermiques des deux cristaux liquides par DSC**

Les températures de transitions ou de changement d'état physique, présentées par les cristaux liquides étudiés ont été déterminées par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).

Les changements de phase ainsi que la nature de la mésophase des cristaux liquides ont été observés optiquement à l'aide d'un microscope optique polarisant. La nature de la mésophase est de type nématique pour les deux composés mésogènes.

Le tableau (1) donne les températures de transitions obtenues par DSC ainsi que les mésophases correspondantes, pour les deux phases.

**Tableau 1** : Températures de transitions des deux CL obtenues par DSC

Cristal Liquide		Températures de transition en °C	Plage nématique °C	Plage smectique °C
CL1	Chauffage	Solide → nématique → liquide 98.5                      227.8	129.3	--
CL1	Refroidissement	liquide → nématique → smectique → solide 227,8                      83,5                      79,5	144.3	4
CL2	Chauffage	solide → nématique → liquide 122.5                      228.7	106.2	--
CL2	Refroidissement	solide → nématique → liquide 106.8                      228.5	121.7	--

A la lumière des valeurs des températures de transition obtenues par la DSC, nous pouvons faire les commentaires suivants :

- Une mésophase de type nématique est présente pour les deux phases stationnaires cristal liquide confirmant le caractère cristal liquide de deux composés étudiés.

- L'introduction de la double liaison semble provoquer une diminution de la température de transition solide- nématique, ce qui suppose que le cristal liquide CL2 est plus ordonné que CL1.
- La plage nématique de CL1 est plus importante que celle du cristal liquide CL2.
- La présence de la double liaison dans le cristal liquide CL1 a conduit à l'apparition de la phase smectique dans le refroidissement.

## **2-5- Propriétés thermique des phases CL1 et CL2 par CPGI**

Les deux cristaux liquides étudiés présentent des mésophases thermiquement stables et des domaines mésomorphiques larges. Ce ci confère aux deux composés la possibilité d'être utilisés comme phases stationnaires en CPG. La vérification de la présence de ces états mésogènes a été faite par CPGI.

### **2-5-1- Détermination des températures de transitions**

Les molécules sondes sont éluées sur la phase stationnaire à différentes températures. La méthode repose sur la mesure du volume de rétention du soluté sonde en fonction de la température absolue de la colonne.

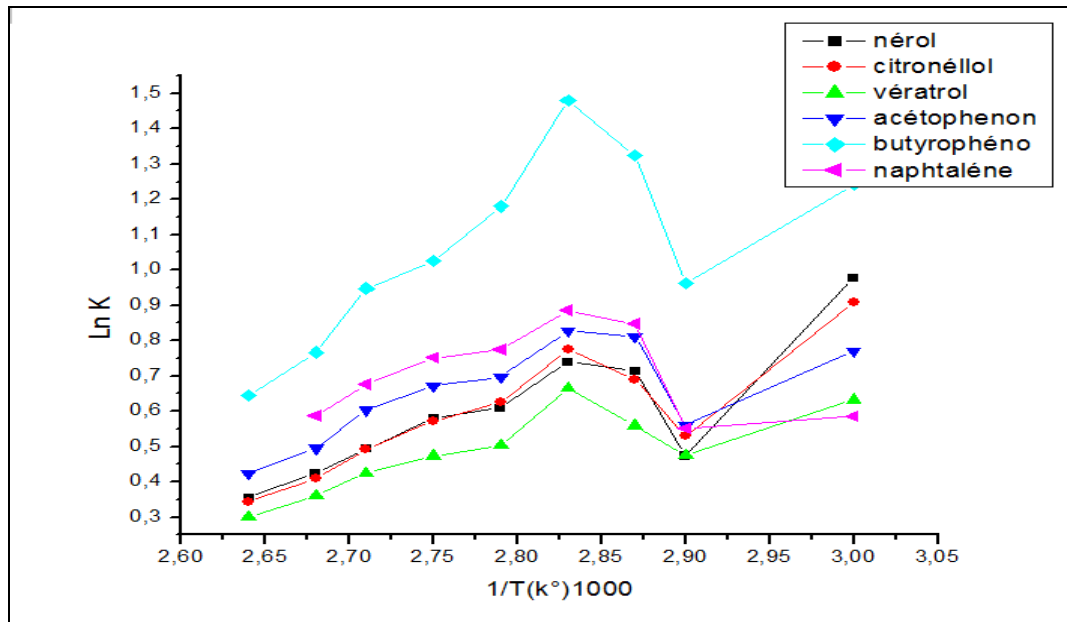
Ainsi, les températures de modifications de structure d'un composé sont déterminées à partir du diagramme de rétention portant le logarithme népérien du facteur de capacité  $K'$  en fonction de l'inverse de la température absolue de la colonne. Les courbes  $\ln K' = f(1/T)$  montrent des discontinuités à la linéarité correspondant aux changements d'état de la phase stationnaire.

#### **a- Colonne CL1**

##### **▪ Transitions solide-smectique-nématique au cours du chauffage de CL1**

Au cours du chauffage, une cassure très marquée correspondant aux deux transitions successives solide-smectique-nématique a été mise en évidence par tous les solutés légers

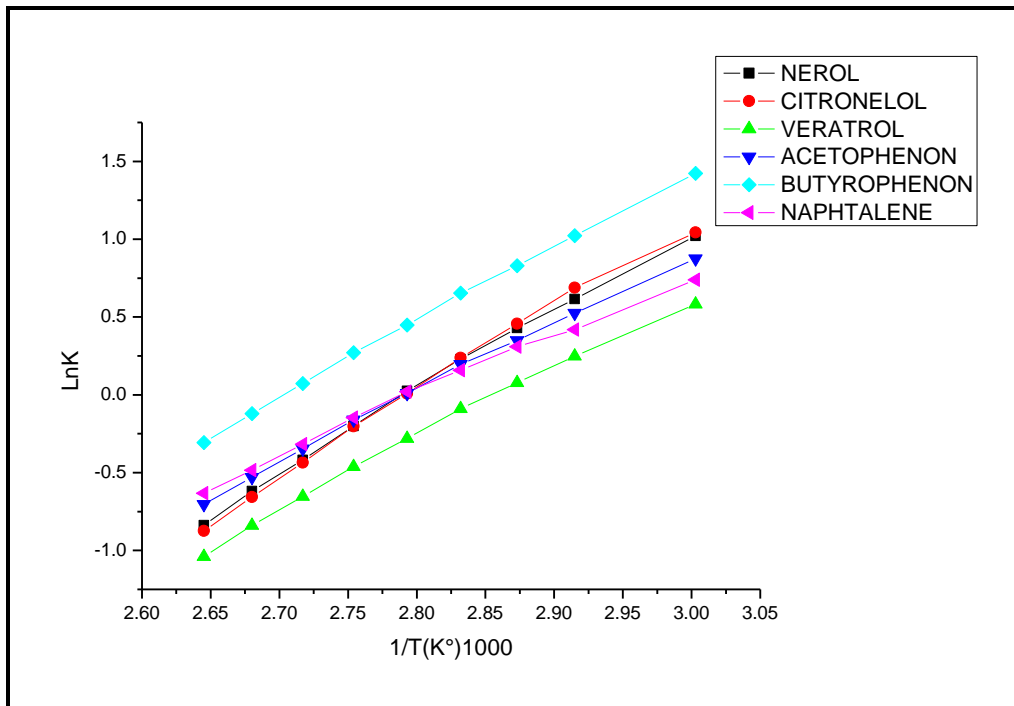
étudiés (figure 10) : nérol, citronellol, vératrol, acétophénone, butyrophénone, naphthalène. Elle se situe entre 72°C et 81°C. La première correspond probablement à la transition du solide à l'état smectique. Quant à la deuxième cassure, elle est due au passage de l'état smectique à l'état nématique.



**Figure 10** : Evolution de Ln K dans les domaines (solide-smectique-nématique) au cours du chauffage .

▪ **Transitions solide-smectique-nématique au cours du refroidissement de CL1**

Les courbes LnK en fonction de 1/T au cours du refroidissement, des mêmes molécules sondes, ne montrent aucune discontinuité à la linéarité. Certaines se chevauchent contrairement au chauffage où elles sont bien distinctes. Ce ci est probablement du au lent changement de structure que les sondes ne peuvent déceler (figure 11).

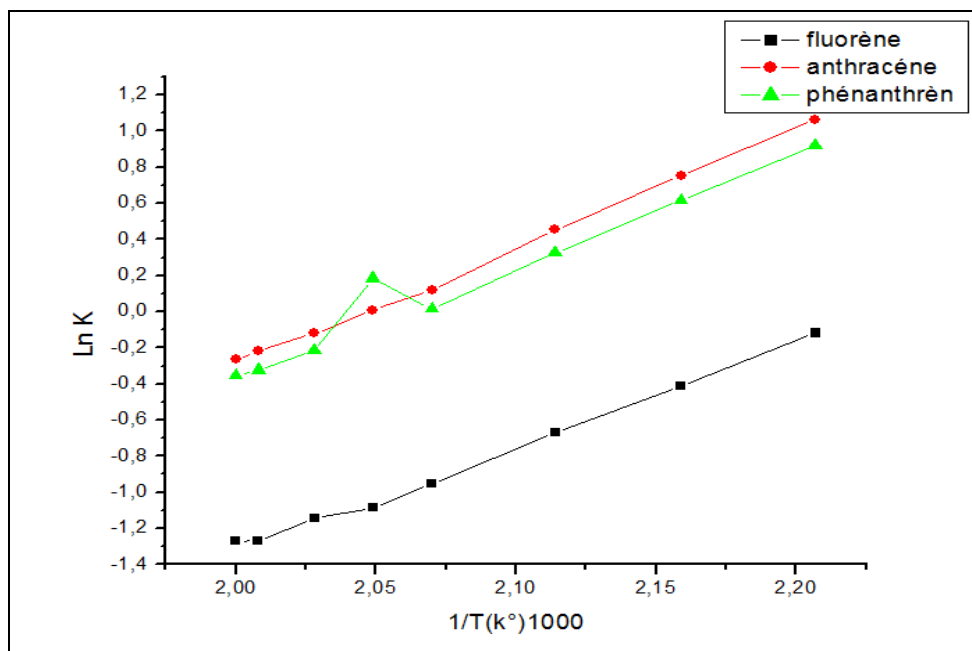


**Figure 11** : Evolution de Ln K dans les domaines (solide-smectique-nématique) au cours du refroidissement.

- **Transition nématique-liquide au cours du chauffage de CL1**

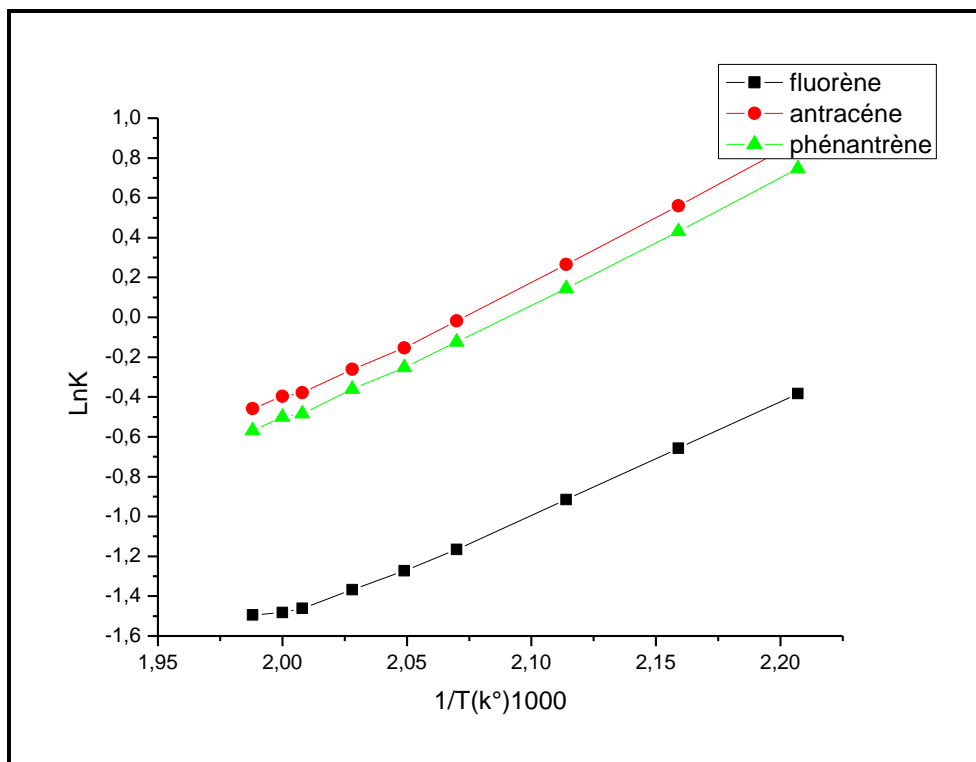
La clarification (nématique-liquide) a été mise en évidence par les sondes plus lourdes: fluorène, anthracène, phénanthrène. Elle se situe aux environs de 215°C (figure 12).

Quant au refroidissement, aucune transition n'est visible sur les courbes de Vant'Hoff comme le montre la figure 13.



**Figure 12** : Evolution de Ln K dans les domaines (nématique-liquide) au cours du chauffage .

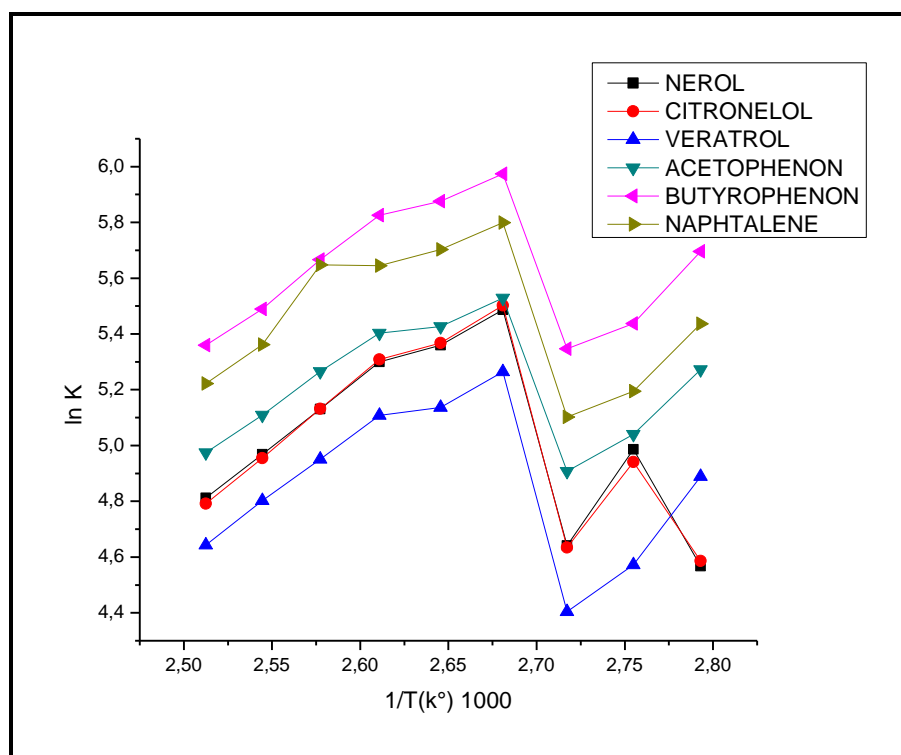
▪ **Transition nématique-liquide au cours du refroidissement de CL1**



## **b-Cristal liquide CL2**

- **Première transition solide-nématique au cours du chauffage de CL2**

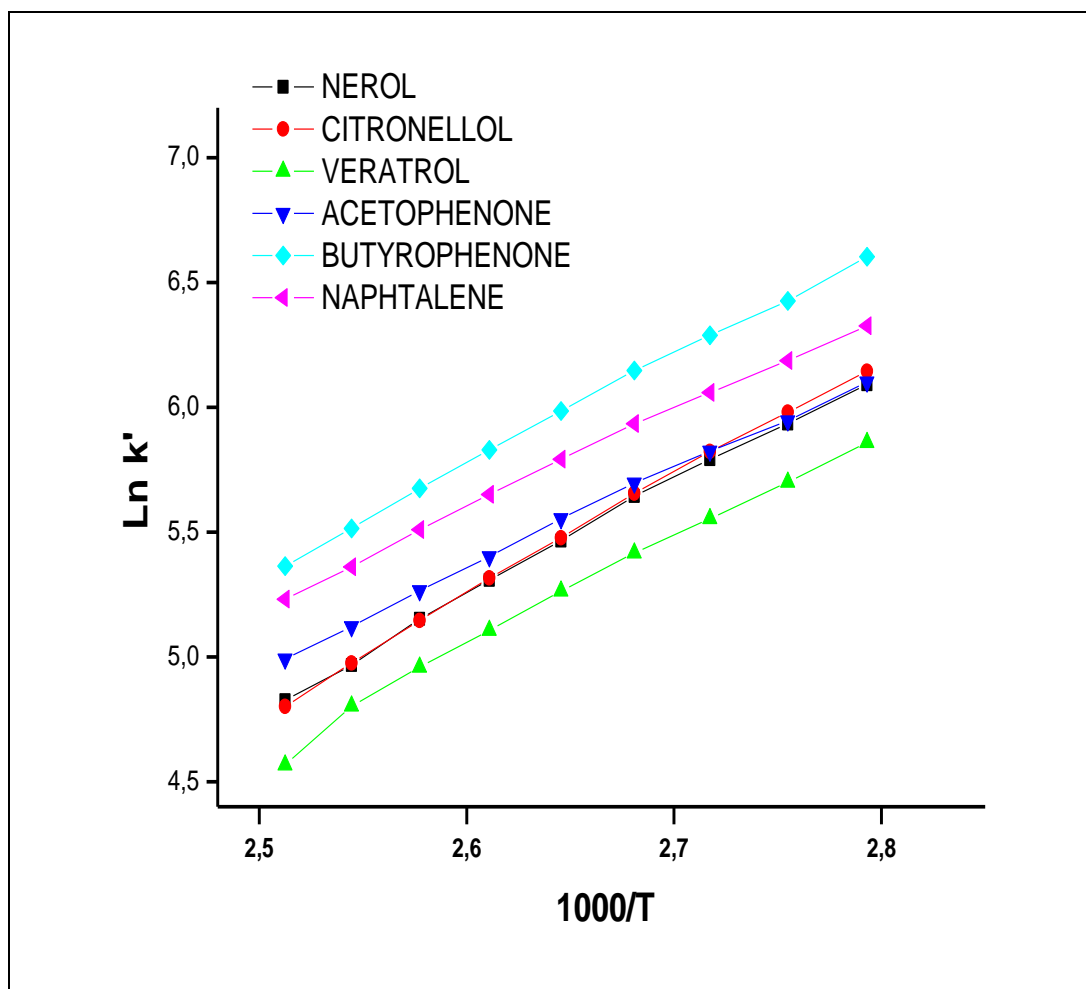
La fusion correspondant au passage (solide-nématique) se traduit par une cassure qui est mise en évidence par les solutés légers étudiés (figure 14) : nérol, citronellol, vératrol, acétophénone, butyrophénone, naphtalène. Elle se situe entre 100C° et 110C°. La première correspond probablement à la surfusion. Quant à la deuxième cassure, elle est due au passage de l'état solide à l'état nématique.



**Figure 14** : Evolution de Ln K dans les domaines (solide-nématique) de CL2 au cours du chauffage .

- **Première transition solide-nématique au cours du refroidissement de CL2**

Au refroidissement, aucune transition n'est visible sur les courbes de Vant'Hoff comme le montre la figure 15.

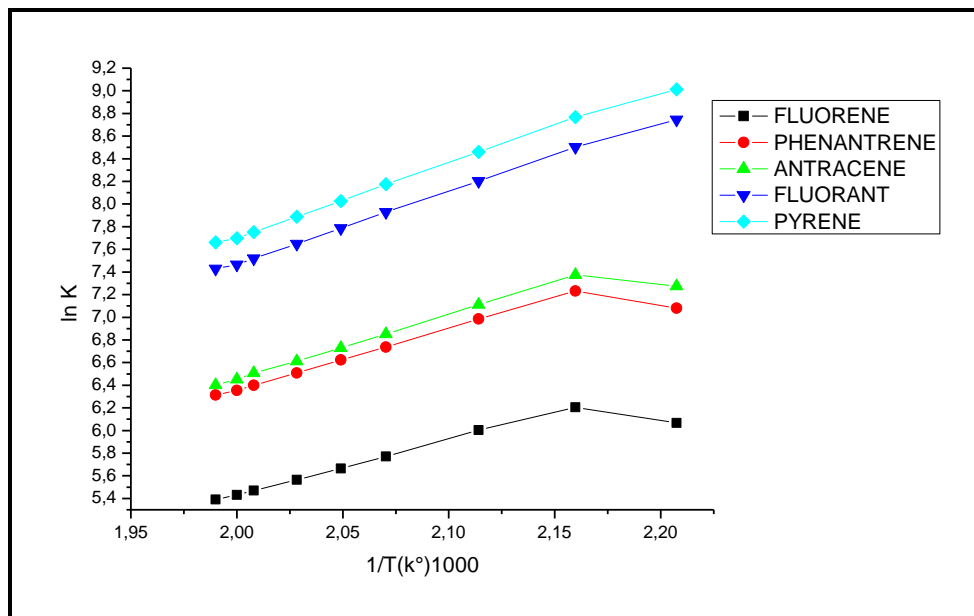


**Figure 15** : Evolution de Ln K dans les domaines (solide-nématique) de CL2 au cours du refroidissement.

- **Deuxième point de transition au cours du chauffage de CL2**

A une température suffisamment élevée une cassure très marquée correspondant à la transition nématique-liquide a été mise en évidence par les sondes plus lourdes:

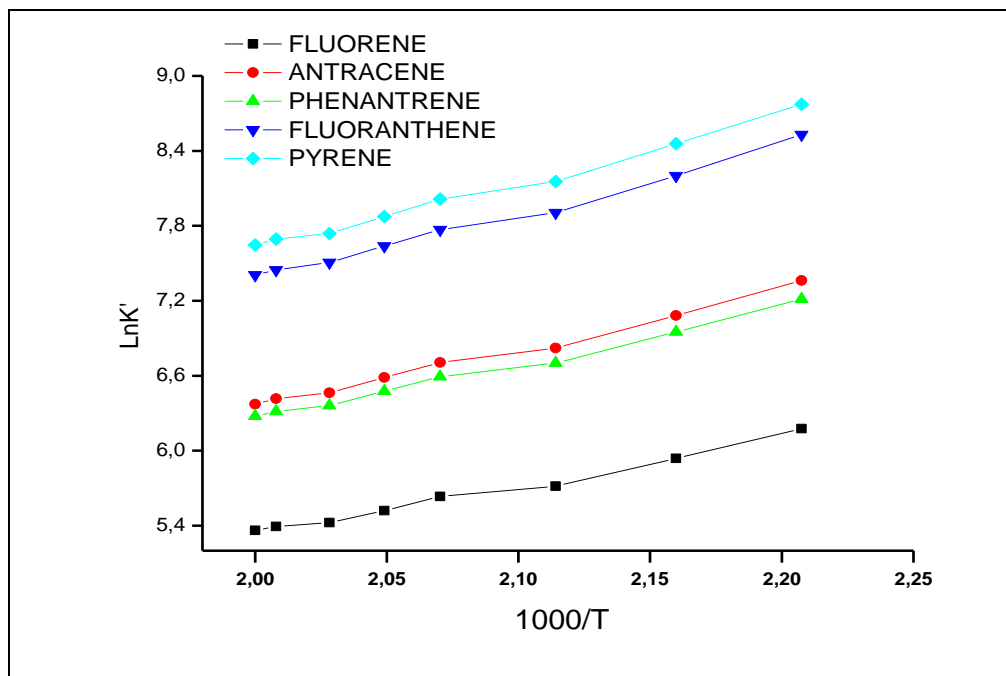
fluorène, anthracène, phénanthrène, fluoranthène, pyrene. Elle se situe aux environs de 200C° (figure 16).



**Figure 16** : Evolution de Ln K dans les domaines nématique et liquide de CL2 au cours du chauffage .

- **Deuxième point de transition T2 au cours du refroidissement de CL2**

Quant au refroidissement, la courbe ne montre pas de transition (figure 17).



**Figure 17** : Evolution de Ln K dans les domaines nématique et liquide de CL2 au cours du refroidissement.

### 2-5-2-Comparaison des températures de transition obtenues par DSC et par CPGI

Pour la phase cristal liquide CL1, les températures de transitions obtenues par chauffage correspondent à celles déterminées par DSC au refroidissement puisque la phase smectique n'apparaît pas lors du chauffage par DSC. Les valeurs des températures de transition obtenues par DSC au refroidissement sont voisines de celles déterminées par CPGI. Un bon accord entre les deux méthodes est constaté pour les transitions solide-smectique et smectique-nématique ainsi que nématique liquide.

Ceci nous permet de confirmer que la chromatographie en phase gazeuse inverse est une méthode appropriée et sensible aux changements de structure de la phase stationnaire.

Pour la phase CL2.

**Tableau 2 :** Températures de transitions des composés CL1 et CL2 obtenues par DSC et CPGI

Cristal Liquide		Températures de Transition en °C	
		DSC	CPGI
CL1	Chauffage	<b>Solide → Nématique</b> 98.5 <b>Nématique → Liquide</b> 227.8	<b>Solide→Smectique→Nématique</b> 72            81 <b>Nématique →Liquide</b> 215
	Refroidissement	<b>Solide-Smectique- nématique</b> 77.5        83.5 <b>Nématique → Liquide</b> 227.7	<b>Aucune transition</b>
CL2	Chauffage	<b>Solide → Nématique</b> 122.5 <b>Nématique → Liquide</b> 228.5	<b>Solide → Nématique</b> 110 <b>Nématique → Liquide</b> 200
	Refroidissement	<b>Solide → Nématique</b> 106.5 <b>Nématique → Liquide</b> 228.5	<b>Aucune transition</b>

### I-6-Efficacité des deux cristaux liquides dans les quatre états

Les efficacités, exprimées en nombre de plateaux théoriques N de deux colonnes chromatographiques ont été déterminées dans les quatre états : solide, smectique, nématique et liquide, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (3).

**Tableau 3a** : Nombre de plateaux théoriques des cristaux liquides dans les états solide, smectique et nématique.

<b>Cristal liquide</b>	<b>Etats</b>	<b>soluté</b>	<b>Température (°c)</b>	<b>Nombre de plateaux théoriques « N »</b>
<b>CL1</b>	<b>Solide</b>	<b>Citronellol</b>	<b>60</b>	<b>1288</b>
	<b>Smectique</b>	<b>Citronellol</b>	<b>80</b>	<b>2031</b>
	<b>Nématique</b>	<b>Citronellol</b>	<b>105</b>	<b>4685</b>
<b>CL2</b>	<b>Solide</b>	<b>Citronellol</b>	<b>60</b>	<b>1265</b>
	<b>Nématique</b>	<b>Citronellol</b>	<b>130</b>	<b>2066</b>

**Tableau 3b** : Nombre de plateaux théoriques des cristaux liquides dans les états nématique et liquide.

<b>CL1</b>	<b>Nématique</b>	<b>Anthracène</b>	<b>180</b>	<b>4789</b>
		<b>Phénanthrène</b>	<b>180</b>	<b>4805</b>
	<b>Liquide</b>	<b>Anthracène</b>	<b>230</b>	<b>4030</b>
		<b>Phénanthrène</b>	<b>230</b>	<b>4120</b>
<b>CL2</b>	<b>Nématique</b>	<b>Anthracène</b>	<b>180</b>	<b>5702</b>
		<b>Phénanthrène</b>	<b>180</b>	<b>6329</b>
	<b>Liquide</b>	<b>Anthracène</b>	<b>229</b>	<b>5223</b>
		<b>Phénanthrène</b>	<b>229</b>	<b>5562</b>

D'après le tableau (3), nous remarquons que:

- Pour les deux colonnes, la meilleure efficacité est obtenue dans la mésophase nématique comme il a été démontré dans des travaux antérieurs [9,12,13,24].
- Le cristal liquide CL2 est plus efficace que le cristal liquide CL1, avec un nombre de plateaux théoriques plus élevé.

*Chapitre 2*  
***Etude Analytique***

## II- Etude analytique

Pour déterminer les performances analytiques des deux phases stationnaires CL1 et CL2, nous avons injecté une série de composés doués de volatilités et de polarités différentes, appartenant à diverses familles chimiques.

### 1- Conditions opératoires

Les conditions d'analyses sont les suivantes:

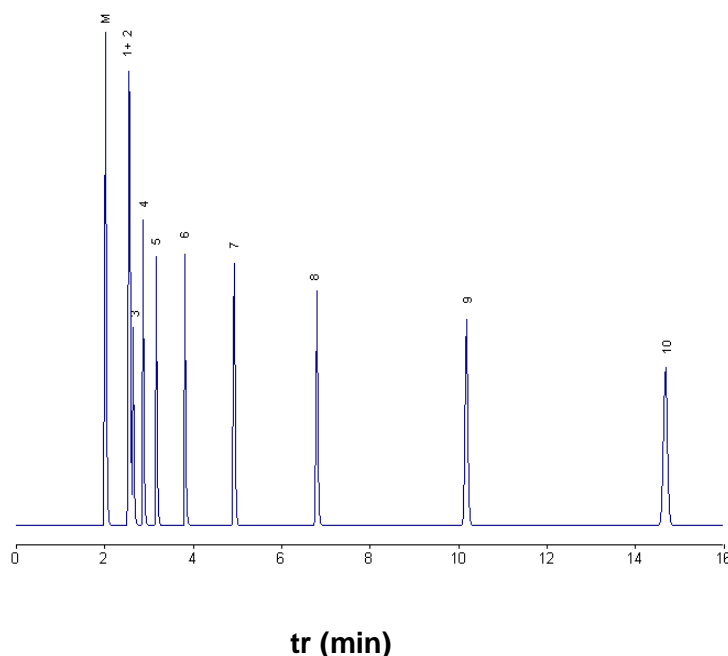
- 1- Chromatographe de type Hewlett-Packard (HP) 5730A
- 2- Température du détecteur (FID) 300°C.
- 3- Température de l'injecteur : 250°C.
- 4- Débit du gaz vecteur ( $N_2$  pur) : 1,2 ml/min
- 5- Débit de l'air : 240ml/min
- 6- Débit de l'hydrogène : 30ml/min
- 7- Pression de sortie ( $P_s$ ) : 1atm
- 8- Pression d'entrée ( $P_e$ ) : 1,7 kg Force/cm<sup>2</sup>

### 2-Analyse des alcanes

Une série d'alcane allant du C5 au C7 et du C11 au C17, a été injecté sur les deux phases stationnaires CL1 et CL2 en programmation de température. Les temps de rétention corrigés sont regroupés dans le tableau (4) où  $t_0$  est le temps de rétention du méthane, non retenu par les colonnes.

LES ALCANES						
Solutés	CL1			CL2		
	T°C	ETATS	$t_r = t_r - t_0$	T°C	ETATS	$t_r = t_r - t_0$
Pentane	60°C-180°C(4°C/min)	S	0.53	90°C-170°C(6°C/min)	S	1.02
Hexane	60°C-180°C(4°C/min)	S	0.56	90°C-170°C(6°C/min)	S	1.02
heptane	60°C-180°C(4°C/min)	S	0.63	90°C-170°C(6°C/min)	S	1.02
Undecane	60°C-180°C(4°C/min)	S	0.86	90°C-170°C(6°C/min)	S	1.39
Dodecane	60°C-180°C(4°C/min)	S	1.16	90°C-170°C(6°C/min)	S	1.53
Tridecane	60°C-180°C(4°C/min)	S	1.81	90°C-170°C(6°C/min)	S	2.07
Butadecane	60°C-180°C(4°C/min)	Sc	2.91	90°C-170°C(6°C/min)	S	2.36
Pentadecane	60°C-180°C(4°C/min)	N	4.79	90°C-170°C(6°C/min)	S	3.30
Hexadecane	60°C-180°C(4°C/min)	N	8.17	90°C-170°C(6°C/min)	S	4.9
Heptadecane	60°C-180°C(4°C/min)	N	12.67	90°C-170°C(6°C/min)	S	6.48

**Tableau (4)** : Les temps de rétention corrigés des alcanes testés sur les phases stationnaires CL1, CL2.

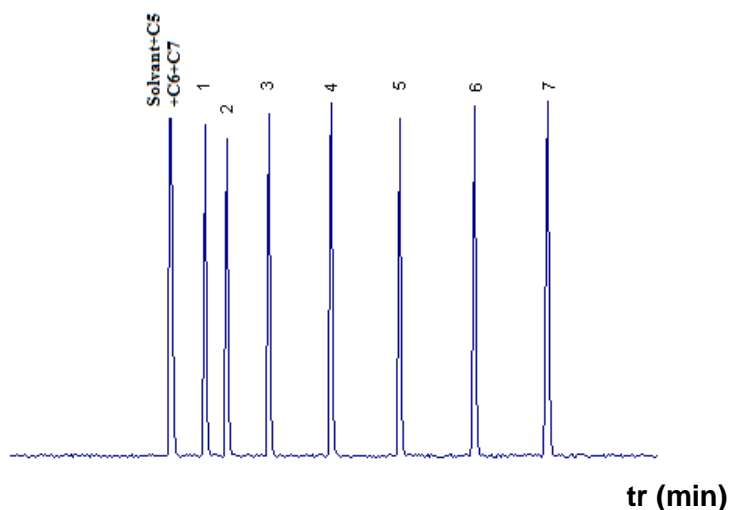


**Figure 18:** Séparation des alcanes élués sur le cristal liquide CL1.

1-pentane ; 2- Hexane ; 3-heptane ; 4-undécane ; 5-dodécane ;

6-tridécane ; 7-tétradécane ; 8-pentadécane ; 9-hexadécane ;

## 10-heptadécane



**Figure 19** : Séparation des alcanes élués sur le CL2.

1- undécane ; 2 -dodécane ; 3-tridécane

4 -tetradécane ; 5 -pentadécane ; 6-hexadécane, 7-heptadécane

D'après les figures (18) et (19), nous pouvons faire les remarques suivantes:

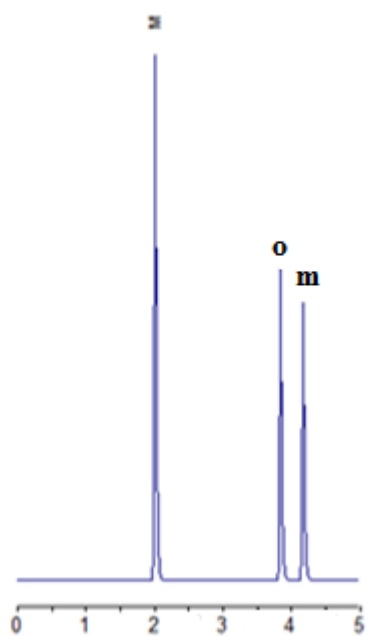
- En programmation de température, les alcanes légers de C5 à C7 sont moyennement séparés sur la phase stationnaire CL1 et sont élués en même temps que le solvant sur la phase stationnaire CL2.
- Une bonne résolution des alcanes de C11 à C17 est obtenue en programmation de température sur les deux colonnes.

### 4-Analyse des phénols

L'élution des dérivés du phénol sur les deux phases stationnaires CL1 et CL2 a été faite en mode isotherme suivant les mêmes conditions opératoires utilisées précédemment. Certains solutés d'isomères de position et géométriques ont été testés sur les deux colonnes chromatographiques. Les temps de rétentions corrigés, correspondant à la famille des dérivés phénoliques sont rassemblés dans le tableau (5).

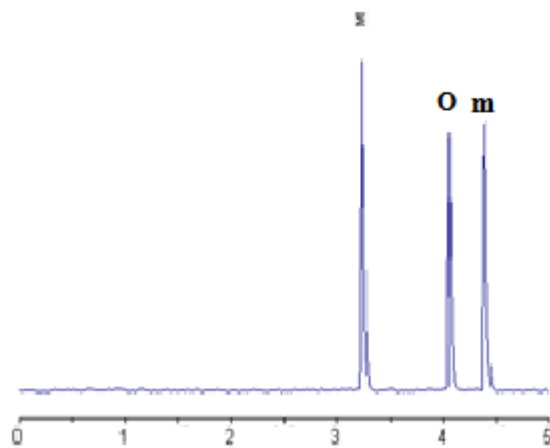
**Tableau (5) :** Les temps de rétention corrigés des phénols testés sur les phases stationnaires CL1, CL2.

Les composés phénoliques						
Solutés	CL1			CL2		
	T°C	ETATS	$t_r' = t_r - t_0$	T°C	ETATS	$t_r' = t_r - t_0$
2-chlorophénol	120	N	1.28	120	S	1.64
2-bromophénol	120	N	1.57	120	S	1.96
o-crésol	120	N	1.61	120	S	1.94
2,6 diméthylphénol	120	N	1.63	120	S	2.04
o-éthylphénol	120	N	1.83	120	S	2.27
m-crésol	120	N	1.83	120	S	2.18
p-crésol	120	N	1.92	120	S	2.27
2,4 diméthylphénol	120	N	2	120	S	2.54
m-éthylphénol	120	N	2.16	120	S	2.77
2,3 diméthylphénol	120	N	2.2	120	S	2.86
3,4 diméthylphénol	120	N	2.61	120	S	3.33
2,4,5 triméthylphénol	120	N	3.058	120	S	3.87
2,4,6-triméthylphénol	120	N	3.059	120	S	2.72
2,3,5-triméthylphénol	120	N	3.097	120	S	3.87
4-chlorophénol	120	N	4.2	120	S	5.05
3-bromophénol	120	N	6.67	120	S	7.64
2,4-dichlorophénol	140	N	1.77	140	N	2.34
tertiobutylphénol	140	N	1.78	140	N	2.33
2,6-dibromophénol	160	N	2.80	160	N	3.15
3,4-dichlorophénol	160	N	5.87	160	N	6.02



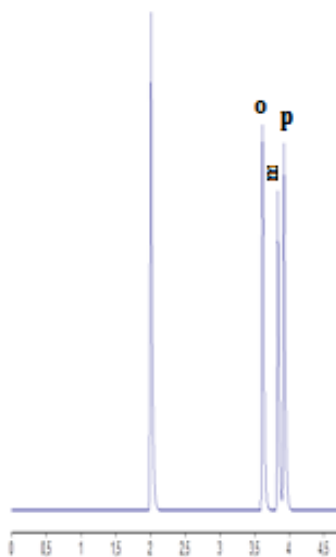
tr (min)

**Figure 20a** : séparation des isomères de position de *o,m*-éthylphénol sur la phase CL1



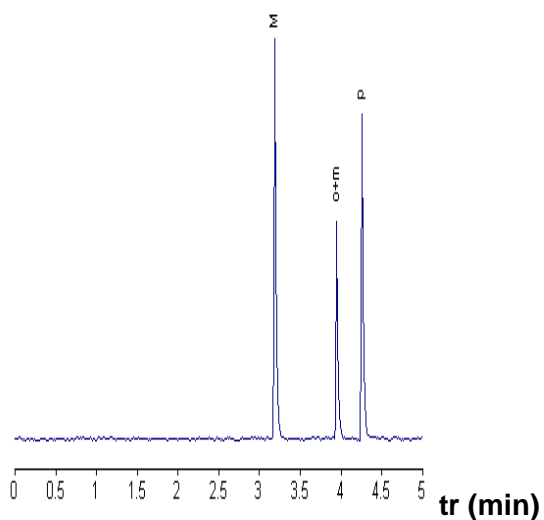
tr (min)

**Figure 20b** : séparation des isomères *o,m*-éthylphénol sur la phase CL2



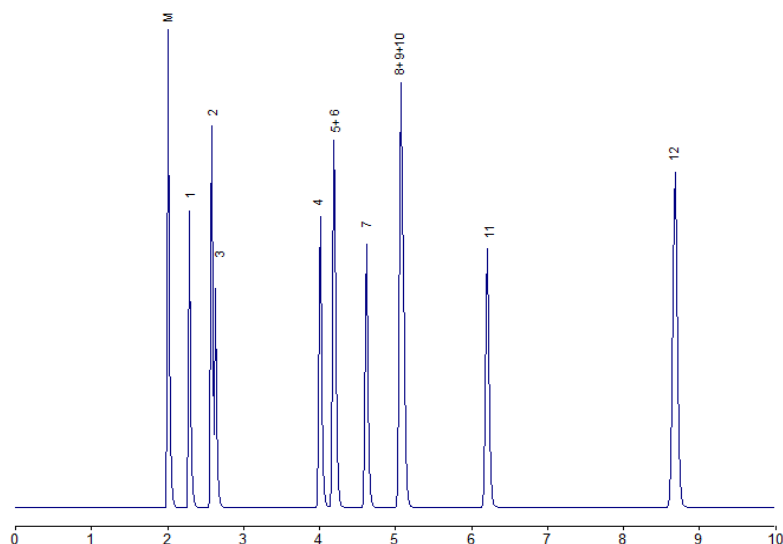
tr (min)

**Figure 21a** : séparation des isomères de position *o,m,p*-crésol sur la phase CL1



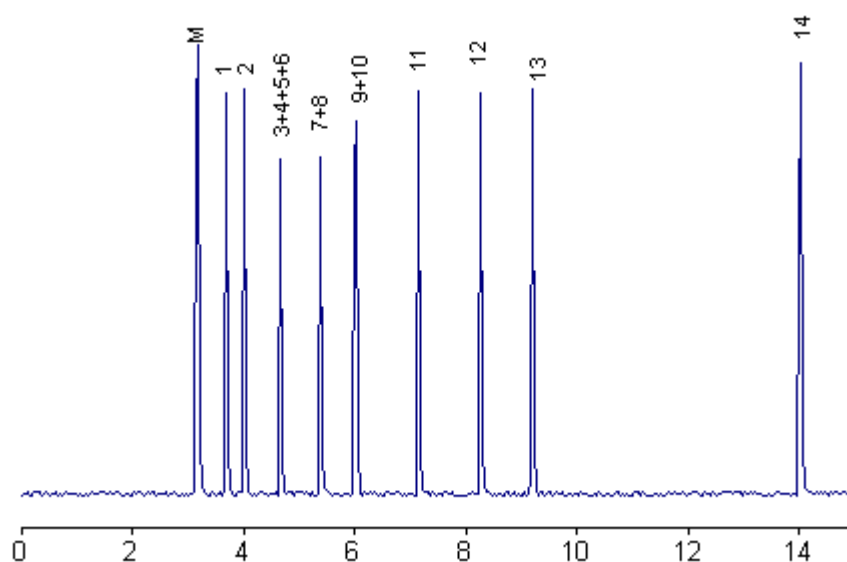
tr (min)

**Figure 21b** : séparation des isomères *o,m,p*-crésol sur la phase CL2



**Figure 22a** : séparation des isomères de position de quelques phénols sur la phase cristal liquide CL1.

1- 2-chlorophénol ; 2- 2-bromophénol ; 3- 2,6-diméthylphénol ; 4- 2,4-diméthylphénol ; 5-3,5-diméthylphénol ; 6- 2,3-diméthylphénol ; 7- 3,4-diméthylphénol ; 8-2,4,5-triméthylphénol 9- 2,4,6-triméthylphénol ; 10-2,3,5-triméthylphénol ; 11- 4-chlorophénol ; 12- 3-bromophénol ;



**Figure 22b** : séparation des isomères de position de quelques phénols sur la phase cristal liquide CL2.

1- 2-chlorophénol ; 2- 2-bromophénol ; 3- 2,4-diméthylphénol ; 4-3,5-diméthylphénol ; 5- 2,3-diméthylphénol ; 6-2,4,6-triméthylphénol ; 7- 3,4-diméthylphénol ; 8- tertiobutylphénol ; 9- 2,4,5-triméthylphénol ; 10-2,3,5-triméthylphénol ; 11- 4-chlorophénol ; 12-2,6-dibromophénol ; 13- 3- bromophénol ; 14- 3,4-dichlorophénol.

A partir des résultats obtenus, nous constatons que :

- Les isomères de position o-éthylphénol et m-éthylphénol sont bien résolus sur les deux colonnes chromatographiques (figures 20).

- Le couple méta et para crésol ne sont pas séparés sur la phase cristal liquide CL2 mais ils sont totalement résolus sur la phase cristal liquide CL1. Notons que l'isomère longiligne para est plus retenu que le méta. La sélectivité semble se faire en fonction de la géométrie (figures 21).

- Les dérivés diméthylés du phénol tels que : 2,3-diméthylphénol et 3,5-diméthylphénol sont élués en même temps sur les deux phases.

- La phase CL1 sépare ces deux isomères des autres composés diméthylés tels que le 3,4-diméthylphénol, le 2,6-diméthylphénol et le 2,4-diméthylphénol. Quant à la colonne CL2, une coélution est observée des dérivés diméthylés du benzène à l'exception du 3,4-diméthylphénol qui se détache du groupe (figures 22).

- La colonne CL1 a montré de meilleures performances que CL2 sauf pour certains dérivés triméthylés du benzène, comme 2,4,5-triméthylphénol, 2,3,5-diméthylphénol et 2,4,6-triméthylphénol qui sont totalement confondus sur CL1 et partiellement résolus sur CL2 (figures 22).

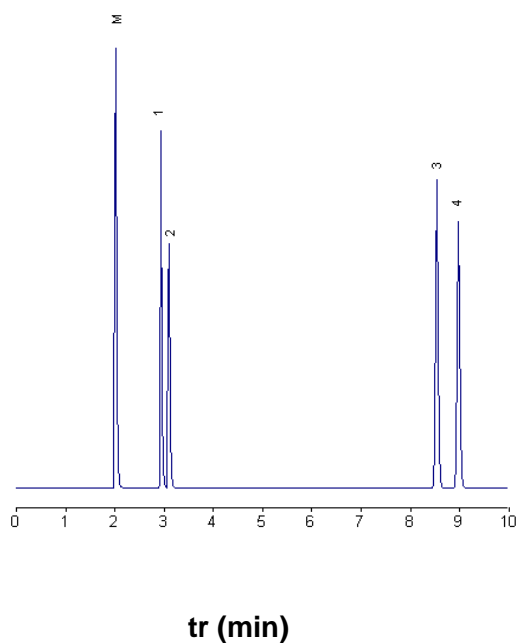
- Pour les isomères halogénés de position 2-chlorophénol, 4-chlorophénol et 2-bromophénol, 3-bromophénol, leur séparation est totale sur les deux phases (figures 22).

## **5-Analyse des hydrocarbures aromatiques**

L'élution des hydrocarbures aromatiques sur les deux phases stationnaires CL1 et CL2 a été faite en mode isotherme. Les temps de rétentions corrigés, correspondant à la famille des hydrocarbures aromatiques sont rassemblés dans le tableau (6).

**Tableau (6)** : Les temps de rétention corrigés des hydrocarbures aromatiques testés sur les phases stationnaires CL1, CL2.

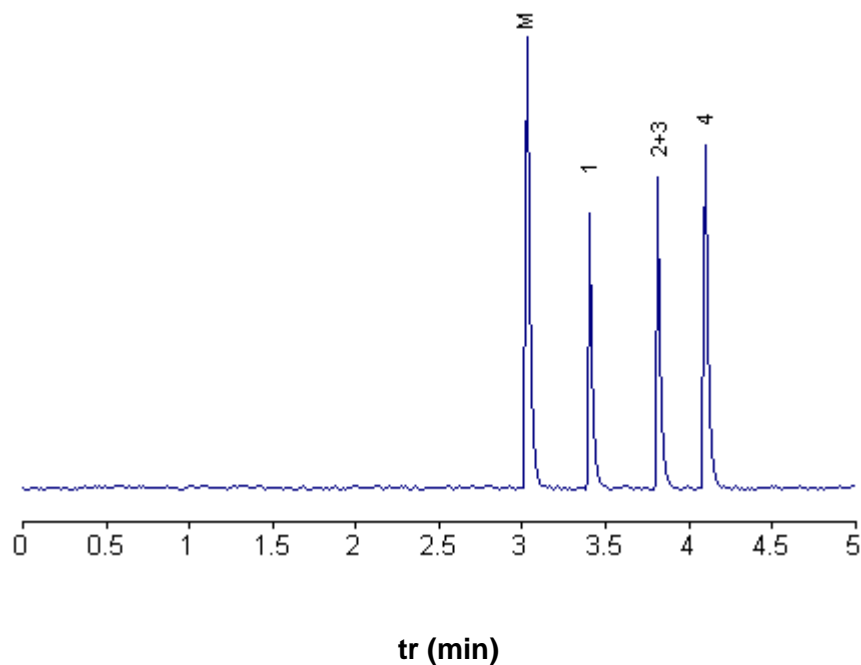
Les hydrocarbures aromatiques						
Solutés	CL1			CL2		
	T°C	ETATS	$t_r = t_r - t_0$	T°C	ETATS	$t_r = t_r - t_0$
1,3-diéthylbenzène	80	Sm	0.93	80	S	1.73
1,4-diéthylbenzène	80	Sm	1.08	80	S	1.78
1,3,4,5-tetraméthylbenzène	80	Sm	6.53	--		--
1,2,3,4-tetraméthylbenzène	80	Sm	6.79	--		--
Cis-décaline	50	S	0.79	--		--
Trans-décaline	50	S	0.89	--		--
1,2,4-triméthylbenzène	--	--	--	80	S	1.52
1,2,4,5- tetraméthylbenzène	--	--	--	80	S	2.40
Isobutylbenzène	--	--	--	80	S	1.41



**figure23**: Séparation des hydrocarbures aromatiques sur CL1.

**1**-1,3-diéthylbenzène (méta) ; **2**-1,4-diéthylbenzène (para) ; **3**-1,3,4,5-tetraméthylbenzène ;

**4**-1,2,3,4-tetraméthylbenzène.



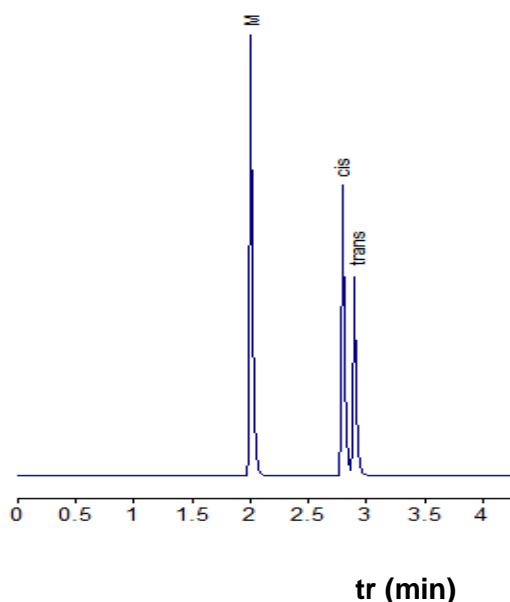
**figure24:** Séparation des hydrocarbures aromatiques sur CL2.

**1**-1,2,3,4-triméthylbenzène ; **2**-1,4-diéthylbenzène (para) ; **3**-1,3-diéthylbenzène (méta) ;

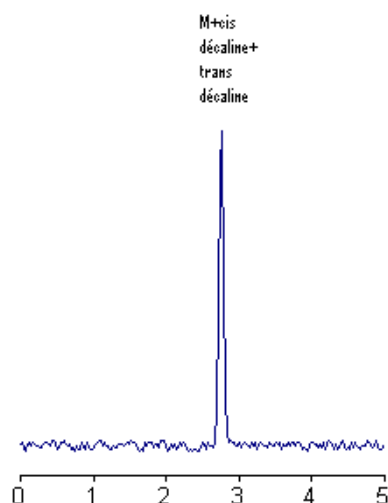
**4**-1,2,4,5-tetraméthylbenzène

La séparation des isomères para et méta diéthylbenzènes n'est réalisée que sur la phase stationnaire CL1. Pour le couple 1,2,3,4-tétraméthylbenzène et 1,2,4,5-tetraméthylbenzène, la séparation est totale sur les deux colonnes comme le montre les figures 23 et 24.

Notons que ces derniers sont élués après les isomères para et méta ethylbenzène pour CL1 alors que pour la phase CL2, seul le 1,2,4,5-tetraméthylbenzène est chromatographié après.



**figure25a**: Séparation du cis et trans décaline dans le solide sur CL1



**figure25b** : Séparation du cis et trans décaline dans le solide sur CL2

Les chromatogrammes des figures 23, 24 et 25, nous permettent de faire les observations suivantes:

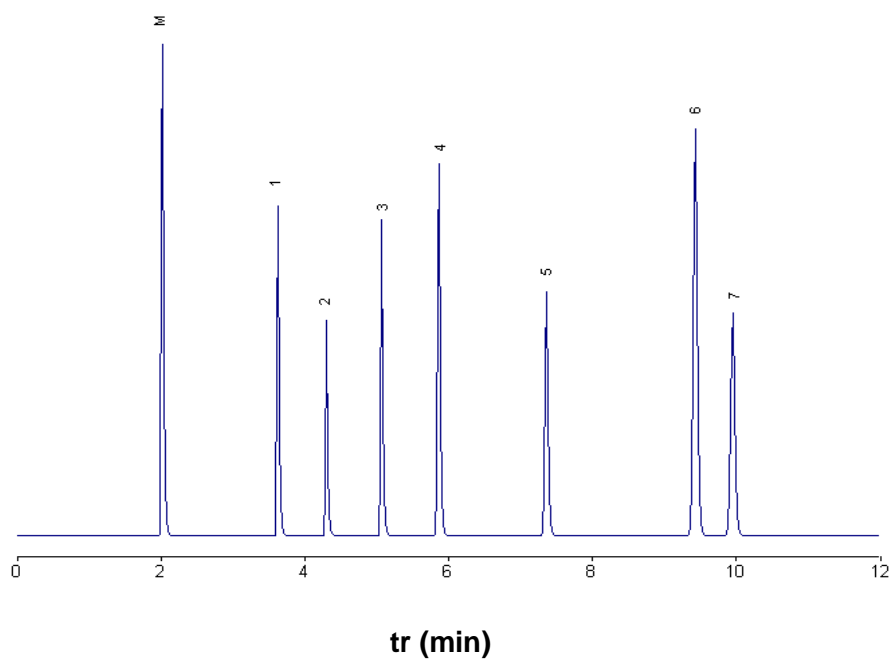
- Les meilleures résolutions des hydrocarbures aromatiques ont été obtenues sur les deux phases, smectique et solide pour la phase stationnaire CL1 et dans la phase solide pour la phase stationnaire CL2.
- Les isomères de position méta et para diéthylbenzène sont totalement séparé sur la phase cristal liquide CL1 et non résolus sur CL2. L'isomère para séjourne plus longtemps dans la phase CL1.
- Le couple d'isomères géométriques cis et trans décaline, bien séparés sur la phase cristal liquide CL1, sont non résolus sur la phase cristal liquide CL2 et sortent en même temps que le solvant.
- Les isomères de position 1,3,4,5 tetraméthylbenzène et 1,2,3,4-tetraméthylbenzène sont séparés mais avec des temps de rétention plus élevés sur la phase cristal liquide CL1.

## 6-Analyse des cétones

L'élution d'une série homologue de cétones et de quelques cétones aromatiques sur les deux phases stationnaires CL1 et CL2 a été faite en programmation de température. Les temps de rétentions corrigés sont rassemblés dans le tableau (7).

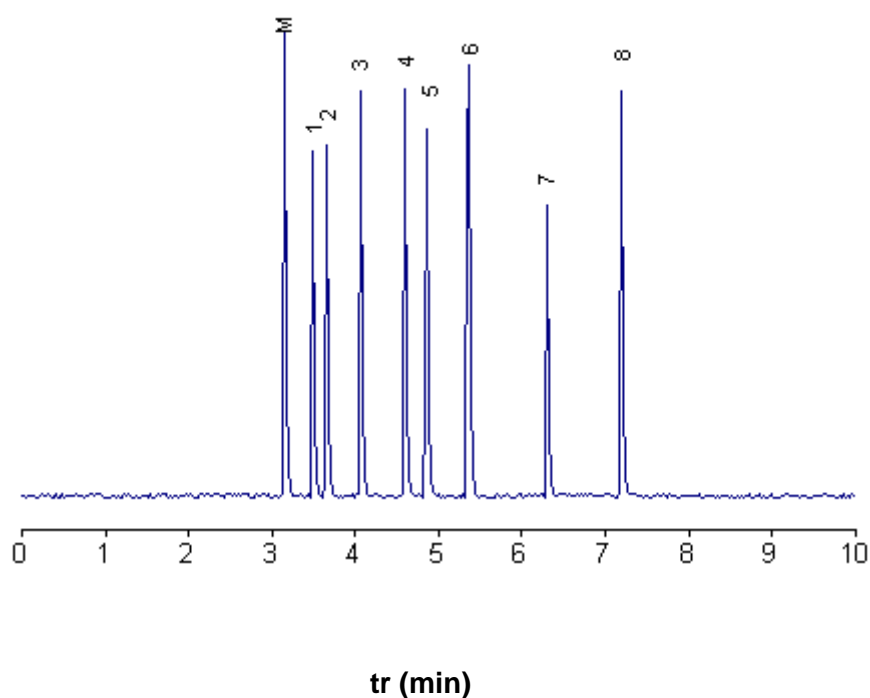
**Tableau (7)** : Les temps de rétention corrigés des cétones testés sur les phases stationnaires CL1, CL2.

les cétones						
Solutés	CL1			CL2		
	T°C	ETATS	$t_r = t_r - t_0$	T°C	ETATS	$t_r = t_r - t_0$
octan-2-one	60°C-140°C (4°C/min)	--	--	80	S	1.54
nonan-2-one	60°C-140°C (4°C/min)	Sc	1.61	80	S	2.16
décan-2-one	60°C-140°C (4°C/min)	Sc	2.29	80	S	3.46
Acétophénone	60°C-140°C (4°C/min)	Sc	3.06	110	S	2.58
undécan-2-one	60°C-140°C (4°C/min)	Sc	3.85	100	S	3.64
Butyrophénone	60°C-140°C (4°C/min)	N	5.35	110	S	3.34
dodécan-2-one	60°C-140°C (4°C/min)	N	7.42	110	S	4.36
Valérophénone	60°C-140°C (4°C/min)	N	7.94	110	S	5.20



**Figure 26**: Séparation des cétones sur CL1

1-nonan-2-one, 2- décan-2-one, 3- acétophénone, 4- undécan-2-one,  
5-butyrophénone, 6-dodécan-2-one, 7- valérophénone



**Figure 27** : séparation des cétones sur CL2

1-octan-2-one, 2-nonan-2-one, 3- décan-2-one, 4- acétophénone, 5- undécane-2-one,  
6-butyrophénone, 7-dodécane-2-one, 8- valérophénone

Nous constatons que:

-Les cétones ont été éluées sur les deux phases, smectique et nématique pour la phase stationnaire CL1 et dans la phase solide pour la phase stationnaire CL2.

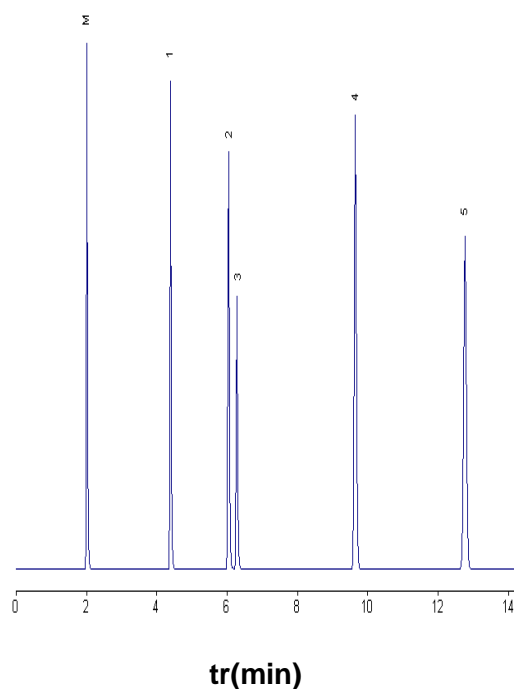
- En programmation de température, la série homologue de cétones est bien résolue sur les deux phases cristal liquide CL1 et CL2 qui semblent adaptées à l'analyse de ce genre de composés (figures 26 et 27).

### 9-Analyse des hydrocarbures polyaromatiques

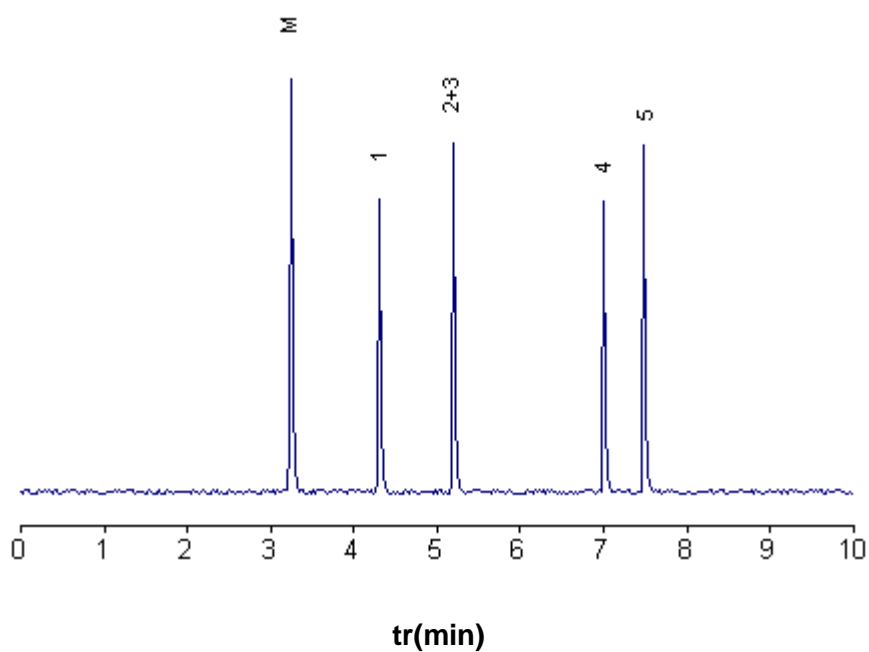
L'élution des hydrocarbures polyaromatiques (HPA) sur les deux phases stationnaires CL1 et CL2 a été faite en mode isotherme. Les temps de rétentions corrigés sont rassemblés dans le tableau (8).

**Tableau (8)** : Les temps de rétention corrigés des HPA testés sur les phases CL1 et CL2.

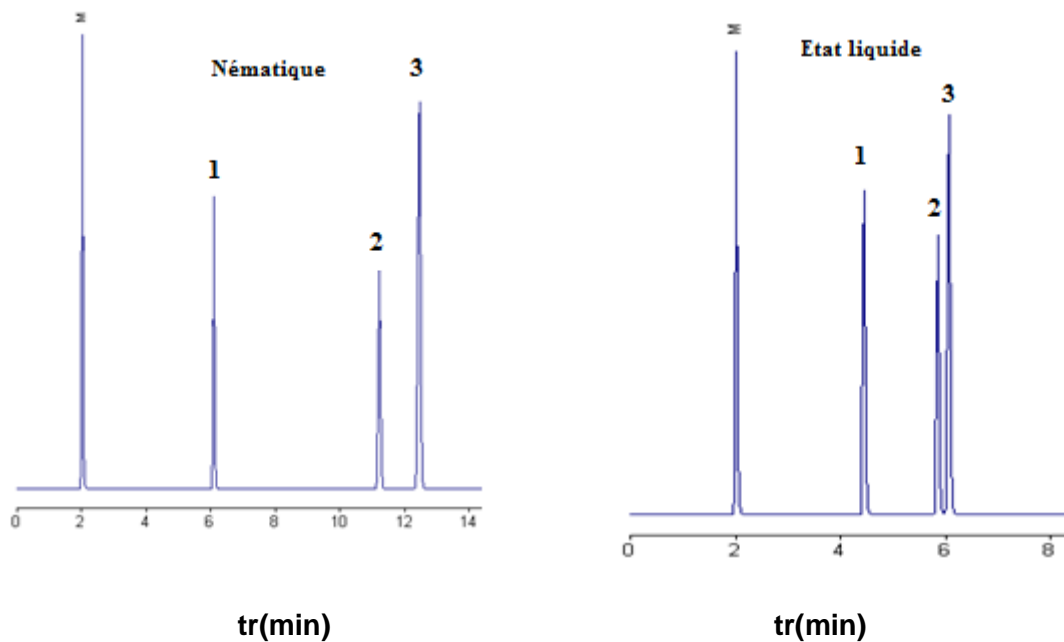
les hydrocarbures polyaromatiques						
Solutés	CL1			CL2		
	T°C	ETAT	$t_r = t_r - t_0$	T°C	ETATS	$t_r = t_r - t_0$
Naphtaléne	100	N	2.38	130	N	2.25
1-méthylnaphtaléne	100	N	4.25	120	N	3.90
1,6-diméthylnaphtaléne	100	N	7.65	130	N	4.93
2-méthylnaphtaléne	100	N	4.043	120	N	3.74
1,5-diméthylnaphtaléne	100	N	10.43	130	N	5.35
2,6-diméthylnaphtaléne	110	N	5.71	130	N	4.87
2,3-diméthylnaphtaléne	110	N	6.41	130	N	5.40
fluorène	180	N	4.086	220	N	3.23
Phénanthréne	180	N	9.22	220	N	5.48
Anthracéne	180	N	10.45	220	N	5.88
fluoranthène	--	--	--	220	N	13.34
pyrène	--	--	--	220	N	16.48
fluorène	230	L	2.4	229	L	3.04
Phénanthréne	230	L	3.93	229	L	4.85
Anthracéne	230	L	4.15	229	L	5.15
fluoranthène	--	--	--	229	L	11.11
pyrène	--	--	--	229	L	13.56



**Figure 28** : Séparation d'isomères du naphthalène sur CL1 : **1-** naphthalène ;  
**2-** 2-méthylnaphthalène ; **3-** 1-méthylnaphthalène ; **4-** 1,6-diméthylnaphthalène  
**5-** 1,5-diméthylnaphthalène

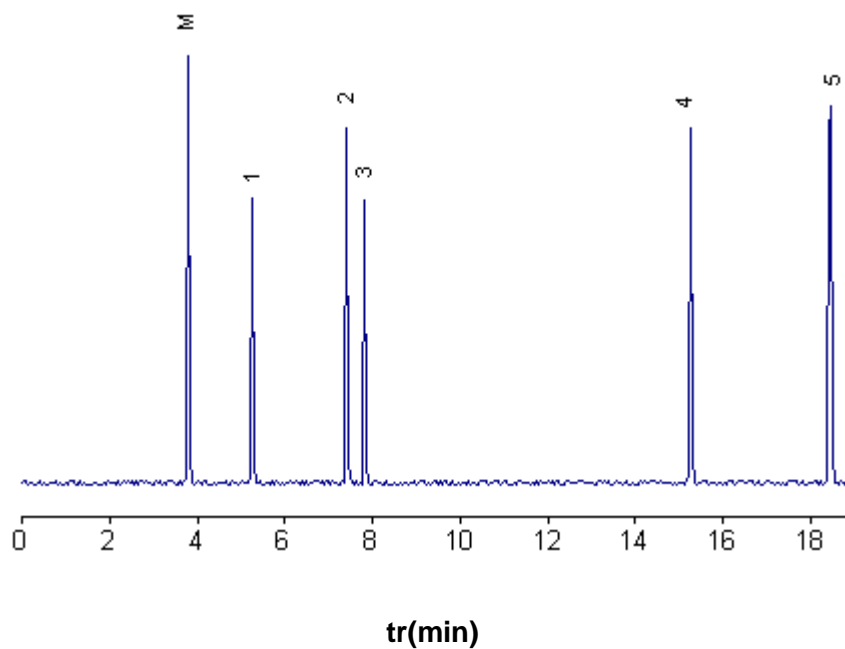


**Figure 29** : Séparation d'isomères du naphthalène sur CL2 : **1-** naphthalène ;  
**2-** 2-méthylnaphthalène , **3-** 1-méthylnaphthalène ; **4-** 1,6-diméthylnaphthalène  
**5-** 1,5-diméthylnaphthalène



**Figure 30** : Séparation de trois HPA sur la phase **CL1** dans les états nématique et liquide

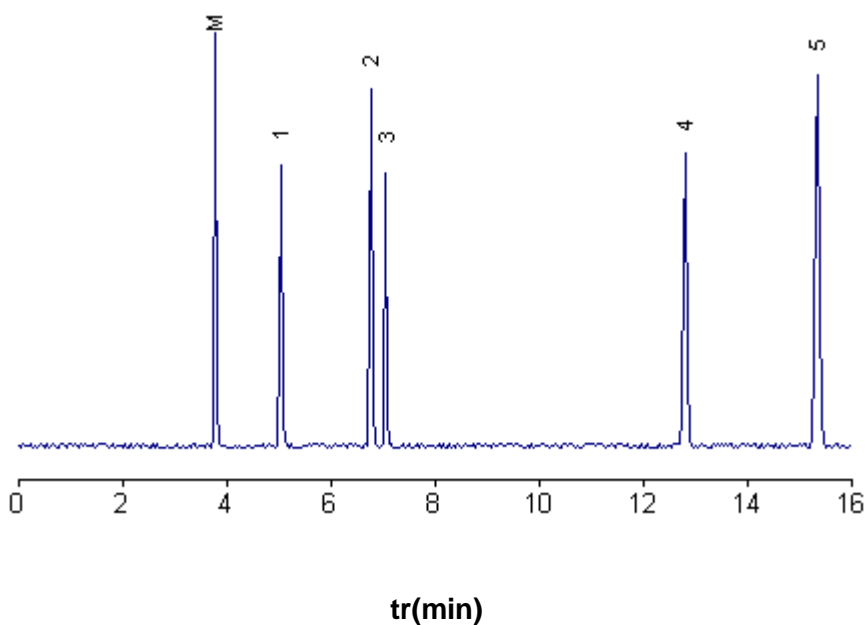
1- fluorène ; 2- phénanthrène ; 3- anthracène



**Figure 31a**: Séparation de HPA sur **CL2** dans l'état nématique

1- fluorène ; 2- phénanthrène ; 3- anthracène ; 4- fluoranthène

5- pyrène



**Figure 31b** : Séparation de quelques HPA sur **CL2** dans la phase liquide

1- fluorène ; 2-phénanthrène ; 3- anthracène; 4- fluoranthène

5-pyrène

Les remarques suivantes sont déduites:

- Les hydrocarbures polyaromatiques ont été élués dans les phases nématique et liquide et cela pour les deux colonnes capillaires CL1 et CL2.

- Les isomères de position 1 et 2-méthylnaphtalène, sont séparés uniquement sur la phase stationnaire CL1 notons que le 1-Me-naphtalène est plus retenu par la phase.

- Pour les isomères 1,5-diméthylnaphtalène et 1, 6-diméthylnaphtalène, leur séparation est totale sur les deux phases stationnaires CL1 et CL2.

- Les deux colonnes permettent la séparation de deux isomères géométriques difficiles à séparer sur les colonnes classiques en l'occurrence le phénanthrène et l'anthracène, avec une bonne résolution. Pour la phase CL1, la résolution est meilleure dans l'état nématique.

Notons que l'isomère longiligne l'antracène est retenu plus longtemps par les deux colonnes et sort en dernier.

## 10- Analyse des composés volatils

L'élution des composés volatils sur les deux phases stationnaires CL1 et CL2 a été faite à différentes températures. Les temps de rétentions corrigés sont rassemblés dans le tableau (9).

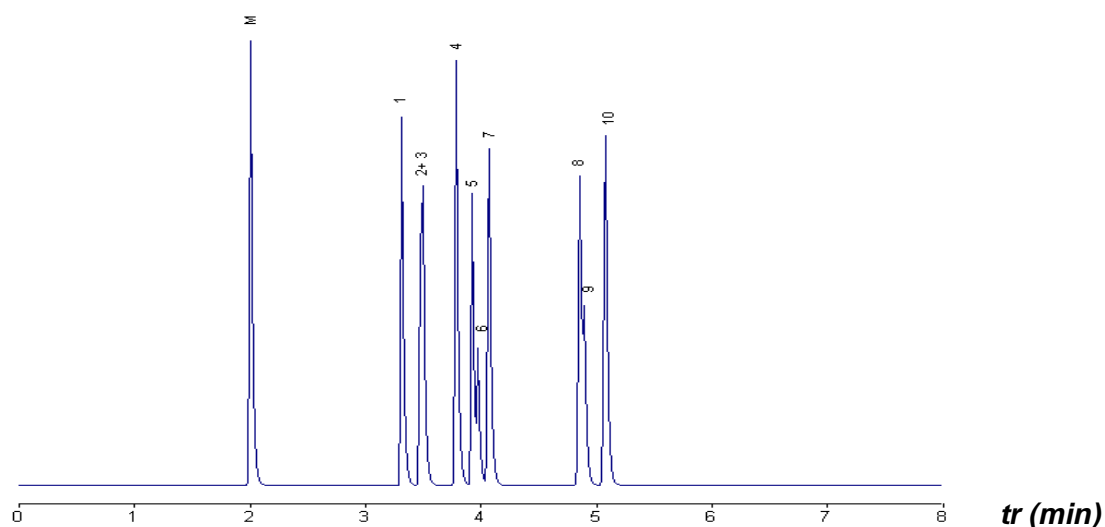
**Tableau (9) :** Les temps de rétention corrigés des composés volatils testés sur les phases stationnaires CL1, CL2.

les composés volatils						
Solutés	CL1			CL2		
	T°C	ETATS	$t_r = t_r - t_0$	T°C	ETATS	$t_r = t_r - t_0$
Fenchone	60	S	0.96	--	--	--
Limonéne	60	S	0.74	60	S	1.78
Linalool	100	N	1.13	100	S	1.69
Camphre	100	N	1.37	125	N	1.56
Acétate de linalyle	100	N	1.51	100	S	2.31
Veratrol	100	N	1.78	110	S	2.10
Bornéol	120	N	1.30	120	S	1.87
Térpinéol	120	N	1.47	120	S	2.06
Citronellol	120	N	1.48	110	S	2.32
Citral	120	N	1.78	--	--	--
Carvone	120	N	1.92	120	S	2.64
Caryophyllène	120	N	1.97	130	N	2.69
Acétate de géranyle	120	N	2.06	130	N	2.37
Eugénol	120	N	2.85	130	N	3.40
Eucalyptol	120	N	2.89	--	--	--
Cis-jasmone	120	N	3.07	120	S	4.67

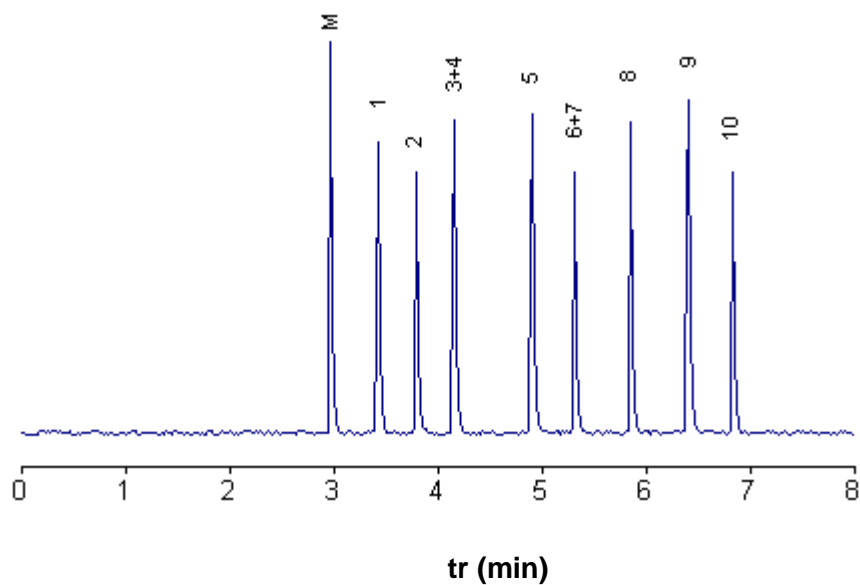
**Tableau (10) :** Les temps de rétention corrigés des couples d'isomères de composés volatils testés sur les phases stationnaires CL1, CL2.

Les isomères des composés volatils							
Solutés	CL1			CL2			
	T°C	ETATS	$t_r' = t_r - t_0$	T°C	ETATS	$t_r' = t_r - t_0$	
&-pinene	60	S	0.74	--	--	--	
B-pinene	60	S	0.75	--	--	--	
Nerol	60	S	2.13	125	N	1.87	
Geraniol	60	S	2.86	125	N	1.89	
Estragol	140	N	1.19	130	N	2.59	
Anethol	140	N	2.07	130	N	2.81	
Thymol	140	N	1.80	130	N	2.33	
Carvacrol	140	N	2.12	--	--	--	
Cis-myrtanol	70°C-180°C(4°/min)		N	1.75	120	S	2.58
trans-myrtanol	70°C-180°C(4°/min)		N	2.85	120	S	2.55

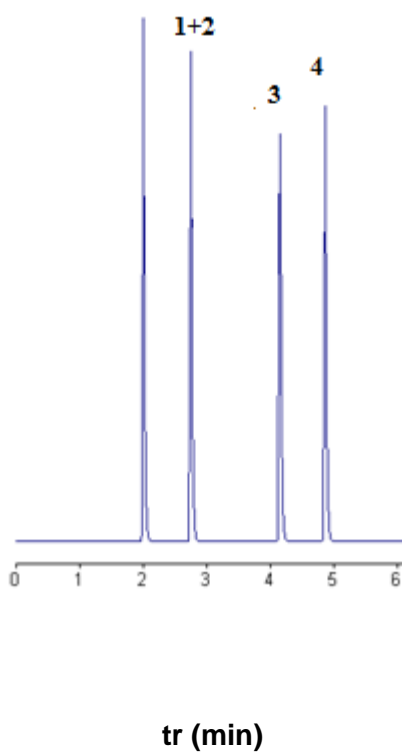
Afin d'élucider les pouvoirs analytiques des deux colonnes et de mettre en évidence l'influence du groupement citronellole, notamment dans la séparation d'isomères de position de composés naturels volatils présents dans les huiles essentielles, nous avons analysé plusieurs couples d'isomères comme le montrent les figures 32 et 33.



**Figure 32 :** Séparation des composés naturels sur CL1. 1- bornéol ; 2- terpinéol ; 3- citronellole ; 4- citral ; 5- carvone ; 6- caryophyllène ; 7- acétate de géranyle ; 8 - eugénol ; 9- eucalyptol ; 10- cis-jasmone. Température : 70°C-180°C(4°/min)

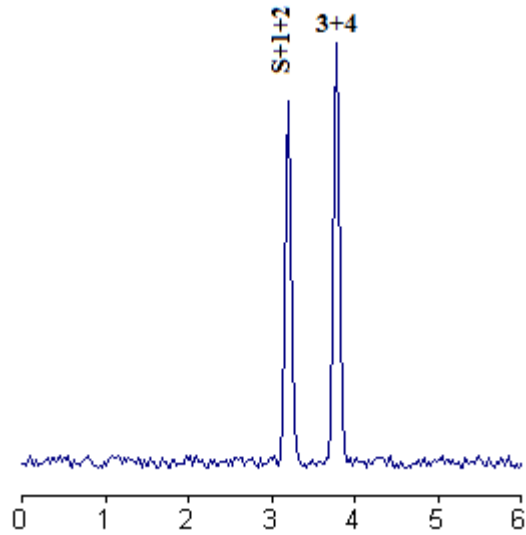


**Figure 33** : Séparation des composés naturels sur le CL2.1- linalol ; 2- Acétate de linalyle, 3- terpinéol ,4-citronellol ;5-carvone ; 6- thymol, 7- acétate de géranyle ; 8- caryophyllène ;9- eugénol ; 10- cis-jasmone. Température : 70°C-180°C(4°/min).



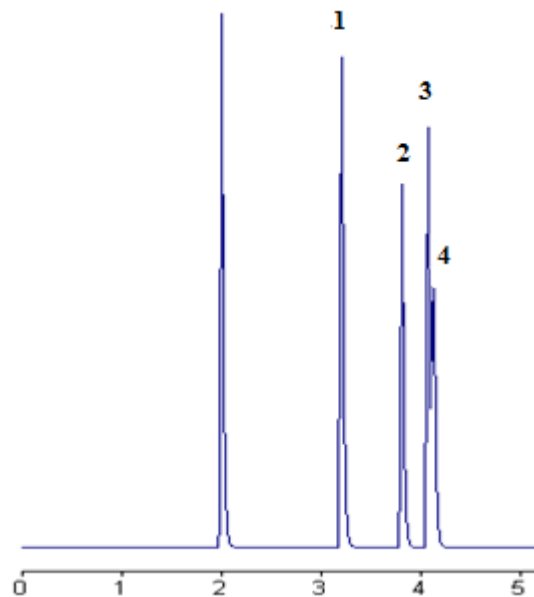
**Figure 34a**: Séparation des isomères de quelques terpènes sur le CL1

1-  $\alpha$ -pinène ; 2-  $\beta$ -pinène ; 3- nérol ; 4- géraniol



**Figure 34b:** Séparation des isomères de quelques terpènes sur le CL2.

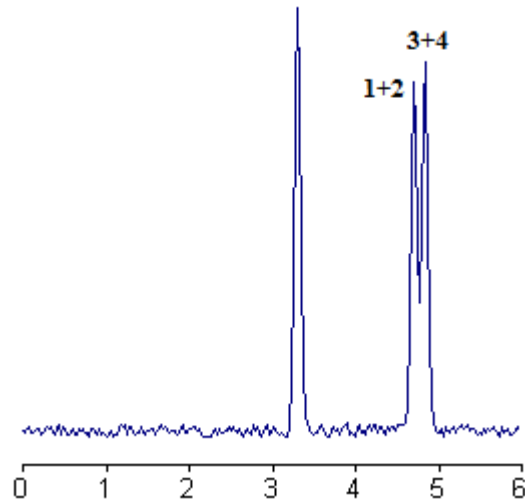
1-  $\alpha$ -pinène ; 2-  $\beta$ -pinène ; 3- nérol ; 4- géraniol



tr (min)

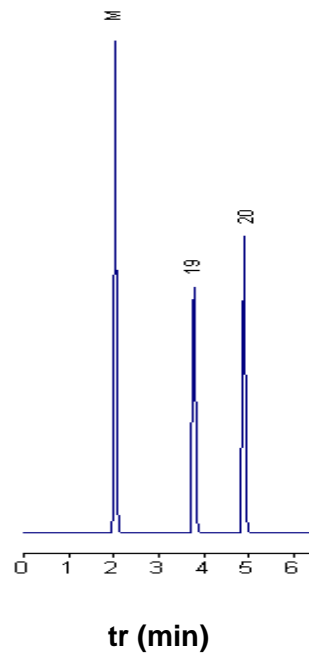
**Figure 35a:** Séparation des isomères des terpènes sur le CL1

1- estragol ; 2- thymol ; 3- anéthol ; 4- carvacrol



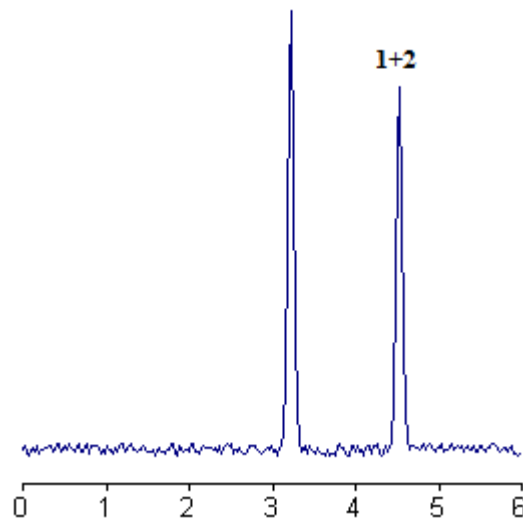
**Figure 35b:** Séparation des isomères des terpènes sur le CL2.

1- estragol ; 2- thymol ; 3- anéthol ; 4- carvacrol



**Figure 36a:** Séparation des isomères des terpènes sur le CL1

19 : Cis-myrtanol ; 20 : trans-myrtanol



**Figure 36b:** Séparation des isomères des terpènes sur le CL2.

19 : Cis-myrtanol ; 20 : trans-myrtanol

Au vu des résultats obtenus sur les chromatogrammes des figures 34, 35 et 36, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Globalement, en isotherme, les composés naturels présents dans les huiles essentielles sont partiellement résolus sur la phase stationnaire CL1, et mal résolu sur CL2.
- Le couple d'isomère de position,  $\alpha$ ,  $\beta$  -pinène, volatils n'est pas séparé sur les deux phases.
- Les couples d'isomères de position anéthol et estragol et thymol et carvacrol sont totalement séparés uniquement sur la phase cristal CL1.
- Le couple d'isomères géométriques cis/trans myrtanol ainsi que le couple nérol et géraniol sont totalement séparés sur la phase cristal liquide CL1, et non résolus sur CL2. La forme cis est éluee avant la forme trans.
- Quelques inversions dans l'ordre d'élution de certains solutés ont été observées. Par exemple le caryophyllène et l'acétate de géranyle.

# **Conclusion Générale**

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, deux nouvelles phases stationnaires « cristal liquide » ont été remplies par la méthode dynamique dans des colonnes capillaires en silice fondue. Les performances thermiques et analytiques de ces phases stationnaires ont pu être élucidées par chromatographie en phase gazeuse.

Ces deux phases notées CL1 et CL2, ne diffèrent que par la présence d'une double liaison dans le groupement terminal citronello.

Ces composés présentent de larges domaines mésogènes smectique et nématique permettant leur utilisation comme phases stationnaires et l'analyse d'un large choix de solutés de différentes volatilités.

A la lumière des valeurs des températures de transition obtenues par la DSC, nous pouvons faire les commentaires suivants :

- Une mésophase de type nématique est présente pour les deux phases stationnaires cristal liquide confirmant le caractère cristal liquide de deux composés étudiés.
- L'introduction de la double liaison semble provoquer une diminution de la température de transition solide- nématique, ce qui suppose que le cristal liquide CL2 est plus ordonné que CL1.
- La plage nématique de CL1 est plus importante que celle du cristal liquide CL2.
- La présence de la double liaison dans le cristal liquide CL1 a conduit à l'apparition de la phase smectique dans le refroidissement.

L'étude par CPGI a montré des transitions qui sont apparues sur les courbes donnant le logarithme népérien du facteur de capacité K en fonction de l'inverse de la température absolue.

Ces transitions ne sont apparues que lors du chauffage.

Au cours du refroidissement, des mêmes molécules sondes, ne montrent aucune discontinuité à la linéarité pour les deux cristaux liquides CL1 et CL2.

Les transitions observées au cours du chauffage sont en accord avec les valeurs trouvées par DSC. Notons que pour la phase CL1, un état mésomorphe smectique apparaît par DSC au cours du refroidissement, la CPGI le détecte mais au cours du chauffage. Ce ci montre que la méthode chromatographique reste sensible à tout changement qui se produit dans la phase stationnaire.

Le calcul de l'efficacité en termes de nombre de plateaux théoriques N dans les différents domaines de températures liquide, mésogène et solide, a permis de choisir la plage de température où la colonne est la plus performante vu que l'efficacité des colonnes est élevée dans les domaines nématiques et smectiques.

Plusieurs familles de composés de différentes polarités ont été élués dans les différents domaines de températures. De bonnes séparations ont été obtenues notamment dans l'analyse de produits de différentes polarités tels que les alcanes, cétones, phénols et les composés volatils.

La présence du groupement terminal citronellol confère à la phase CL1 de remarquables performances notamment dans l'analyse des composés naturels terpénoides présents dans les huiles essentielles, les cétones aliphatiques et aromatiques ainsi que les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques.

Cette phase permet la résolution des isomères de position de différentes polarités, difficiles à séparer sur les phases classiques. Les interactions dues à la présence de la double liaison terminale semblent intervenir dans le processus de séparation.

*Références*  
*Bibliographique*

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- H. Keller, «J.Anal. Chem»., 198 (1963), 254.
- [2]- H. Keller, Ber.Bunsenges; « Phys.Chem »., 67 (1963), 698.
- [3]-M.J.S. Dewar, J.P. Shröder, « J.Amer.Chem .Soc »., 86 (1964), 235.
- [4]- M.J.S. Dewar, J.P. Shröder, « J.Org.Chem ». 30 (1965), 348.
- [5]- Z.Witkiewicz; liquid crystal in chromatography , № 26, p309.
- [6]- Z.Witkiewicz; J.chromatogra, 466 (1989), 37-87.
- [7]-Z.Witkiewicz, J.Oszczudlowski,M.Repelewicz, J.chromatogr, Vol 1062 issue 2, (2005) ,p155-174.
- [8]- P. Berdague, F.Perez, J.Courtieu, J.P. Bayle, O. Abdelhadi, S.Geurmouche, M.H.Guermouche, J.High. Resol. Chromatogr.,18 (1995), 304.
- [9]- P. Berdague, F. Perez, J. Courtieu, J.P. Bayle, O. Abdelhadi, S.Gurmouche, M.H. Guermouche ; Chromatographia., (1995), 40 (N°9/10).
- [10]- F. Perez, P.Berdague, J.Courtieu, J.P.Bayle, S.Boudah, M.H.Guermouche ; «Bull.Soc.Chim.Fr.»133 (1996),427.
- [11]- F. Perez, P. Berdague, J. Courtieu, J.P. Bayle, S. Boudah, M.H. Guermouche ; «J.Chromatogra A».746 (1996), 247.
- [12]- F. Perez, P.Berdague, J. Courtieu, J.P. Bayle, S.Boudah, M.H. Guermouche ; «J.High Resol, Chromatogr »., 20 (1997), 379.
- [13]- F. Athmani, M. Dahmani, S. Boudah, M.H. Guermouche, J.P. Bayle, S. Sebih, Chromatographia, (2009) 70, No. 3/4.
- [14]-B. Saïdat, M.H.Guermouche, C. Canlet, P. Berdague, J.P. Bayle, «Chromatographia», (2002), 55(N°1/2).
- [15]- F.Reinitzer, "Monatsh.chem", (1888), 9, 421.

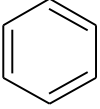
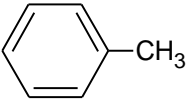
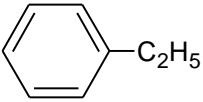
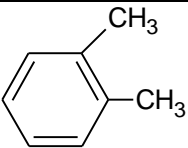
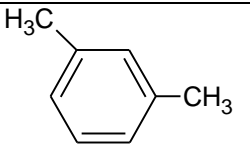
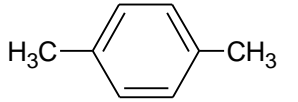
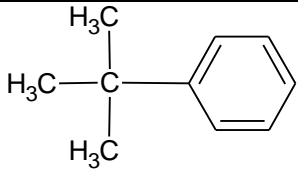
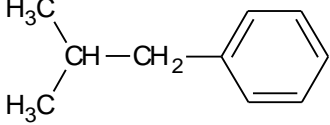
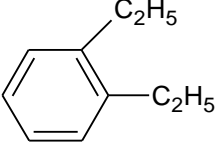
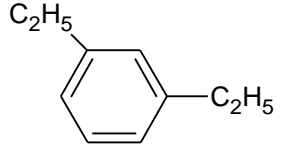
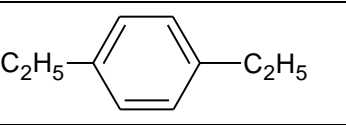
- [16]- O.Lehman, « Über fließende Krystalle », Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 4,(1889), p. 462-472.
- [17]- B.A. Jones, J.S.Bradshaw, M.Nishioka, L.M.Lee, J.Org.Chem 49 (1984), 4947.
- [18]- M. Nishioka, B.A.Jones, B.J.Tarbet, J.S.Bradshaw, L.M.Lee, J.Chromatogr. 357 (1986),79
- [19]- P.Berdague,Thèse de doctorat, univ . paris-sud. Centr .Orsay ,(1992),n° d'ordre 1964.
- [20]- G.W.Gray, « Molecular structure and the properties of liquid crystals », Acad, Press N.Y (1962).
- [21]- G.W Gray, J.W.G.Goodby, Smectic liquid crystals, Leonard Hill (1984).
- [22]- P.G.Degennes, The Physics of liquid crystals, Clarendon Press oxford (1974).
- [23]- A.M.Levelut, J.Chim.Phys, Chim biol , 80(1), (1983), 149,
- [24]- O.Ferroukhi, Thèse de Magister, USTHB, (1994).
- [25]- D.Demus, H.Demus. H.Zaschke , « Flusige Kristalle in Tabellen », Leipzig, 1 (1974).
- [26]- D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Ed.), Handbook of Liquid Crystals, (1998), Vol 1.
- [27]- S. Chandrasekhar, B.K.Sadashiva, K.A. Suresh. Pranama ., 9 (1977), 471.
- [28]- A.J.P.Martin, R.L.Synge, J.Biochem. 35,(1941), 1358.
- [29]- A.T.James, A.J.P.Martin, J.Biochem.50 (1952), 679.
- [30]- M.J.E. Golay, "Gaz chromatography", D.H. Desty, Butterworths, London, (1958), P36.
- [31]- W. Pfannhause, A.Thaller, J. Fresenius, Anal. Chem , 322 (1958), 220.
- [32]- B. Dowty, J.L. Laseter, Anal.Lett., 8 (1975), 25.
- [33]- J. Bouche, M. Verzelz; J. Chromatogr. 6 (1968), 501.
- [34]- G. Blu, L.Jacob, G.Guiochon, J.Chromatogr.,50 (1970), 1.
- [35]- G. Blu, L.Jacob, G.Guiochon, J.Chromatogr., 61 (1971), 207.
- [36]- J.R. Conder, G.L.Young, "Physicochemical measurement by gaz chromatography",John Wiley and Sons, (1979).

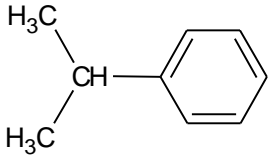
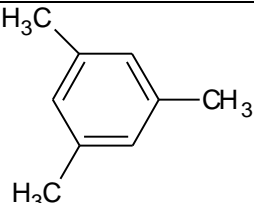
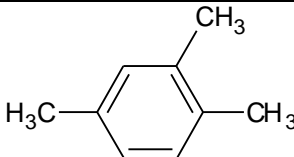
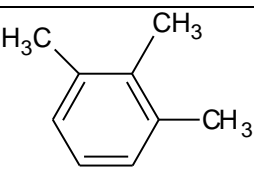
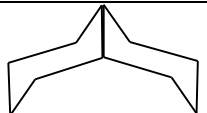

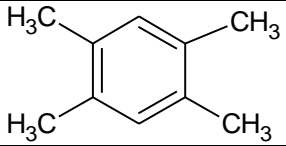
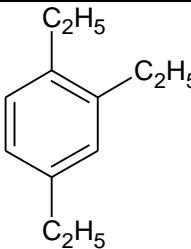
- [37]- T.J.Betts; J.chromatogr , 588 (1991),231.
- [38]-Félix perez, Philppe Berdagué, J.P.bayle , J.Courtieu , S.Boudah,S.Sebih, M.H.Germouche, « Bull.Soc.Chim.Fr », (1996) 133, 427-433.
- [39]-F.Ammar-Khodja, S. Germouche, M.H.Germouche, P.Berdagué, J.P.bayle, chromatographia, September (1999),Vol. 50, No.5/6.
- [40]-P.Judeinstien, P.Berdagué, J.P.bayle, Ewa Rogalska, Marek Rogalski, D.Petit-Jean, M.H.Germouche, Journal of chromatography A, 859 (1999) 59-67.
- [41]- W. Zhou, R. FU, R. DAI, Z.Huang, Y.Chen, J.Hight. Chromatogr , 67 (1994), 719.
- [42]- E.Jerome, Haky et Gary, M. Muschik; J.chromatogr , 214 (1981), 161.
- [43]-S. Sakagami; J.chromatogr , 246 (1982), 121.
- [44]- M.Nishioka,B.A.Jones, B.J.Tarbet, J.S.Bradshaw, M.L.Lee ; J.chromatogr,357 (1986),79.
- [45]- T.J.Betts, J, chromatogr,467 , (1989) ,272.
- [46]- J.M.Byrd and W.E.Acree, Mol. Cryst. Liq.Cryst.Lett., (1988) 5 163.
- [47]- O.Ferroukhi, Thèse de doctorat, USTHB, (2006).
- [48]-R.C.Kong, M.L.Lee, Y.Tominaga, R.Pratap, M.Iwao aud R.N.Castle, Anal. Chem.,54, (1982), 1802.
- [49]- Z.Witkiewicz, M. pietrzyk, R. Dabrowski, J. Chromatogr., 199(1979) , 177.
- [50]-J. Mazur, Z. Witkiewicz, R. Dabrowski, J. Chromatogr., 123 (1992), 600.
- [51]- G .M .Janini , G .M .Muschik. J .A .Schroeder, W .L .Zielinski, J .Anal .Chem., 48 (1976) 1879.
- [52]- G . Krauss, M .Shielkow, J.H.R.C. , C.C. , 4 (1981) 123.
- [53]- J. Mazur , Z.W.itkiewicz, R. Dabrowski, J .Chromatogr., 600 (1992) 123.
- [54]- H.Kelker, E.Von-Schidizhoffen, advan .chromatogr., 6 (1968) 247.
- [55]- J.P.Schroeder , "liquid crystals and plastics crystals",.1 (1974) 356.
- [56]- D.E. Martire, A. Nicolic, K.L.Vasanth, « J.Chromatogr »., 178 (1979), 401.
- [57]- L. Soják, popa Uhlie . 28(1986), 405.

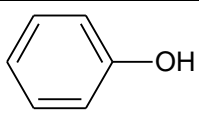
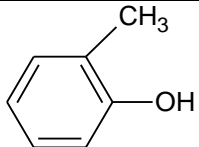
- [58]- L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovsky, « J.Chromatogr », 323 (1985), 414.
- [59]- S. Wasik and S. Chesler, « J.Chromatogr », 122 (1976), 451.
- [60]- B.B. Ghatge and N.V. Bhalerao, « J.Chromatogr », 549 (1991), 423.
- [61]- L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovsky, E. Kralovicova, J. Krupcik, « J.Chromatogr », 206 (1981), 475.
- [62]- K.P. Naikwali, D.G. Panse, B.V. Bapat, B.B. Ghatge, « J.Chromatogr ». 195 (1980),310.
- [63]-T.J. Betts, J. Chromatogr ., 587 (1991), 343.
- [64]- T.J. Betts, J. Chromatogr ., 588 (1991), 223.
- [65]- T.J. Betts, J. Chromatogr ., 626 (1992), 294.
- [66]- T.J. Betts, J. Chromatogr ., 641 (1993), 189.
- [67]- T.J. Betts, J. Chromatogr. , 513 (1990), 311.
- [68]- T.J. Betts, C.M.Moir, A.I.Tassone « J.Chromatogr ». 547 (1991), 335.
- [69]- W.L.Jr. Zellinski, D.H.Freeman, D.E.Martire, L.C.Chow, « Anal.Chem », 42 (1970), 176.
- [70]- L.C.Chow, D.E.Martire, « Mol..Liquid.Cryst »,14 (1971), 293.
- [71]- L.C.Chow, D.E.Martire, « J.Chem phys », 61 (1975), 3959.
- [72]- L. Soják, G. Kraus, P. farkas, I.Ostrovsky, « J.Chromatogr », 294 (1984), 155.
- [73]- J.F. Bocquet, C.Pommier, « J.Chromatogr », 117 (1976), 315.
- [74]- L. Soják, G.Kraus, I.Ostrovsky, « J.Chromatogr », 100 (1974), 101.
- [75]- B.B. Ghatge, N.V.Bhalerao,« J.Chromatogr », 549 (1991), 423.
- [76]- M. Nishioka, B.A. Jones, B.J. Tarbet, J.S. Brad Shaw, M.L. Lee, « J.Chromatogr », 357 (1986), 76.
- [77]- J.M. Jamini, K. Johnston and W.L. Zielinski, « Jr.Anal.Chem », 47 (1975), 670.
- [78]- P. Fernandez and M. Bayona, « J.High.Resol.chrom », 12 (1989), 802.

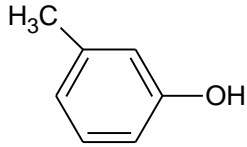
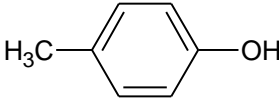
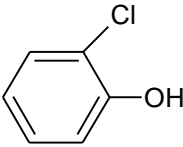
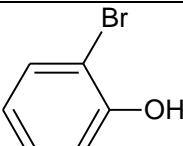
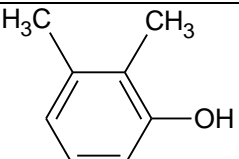
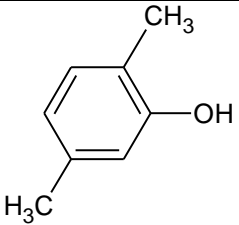
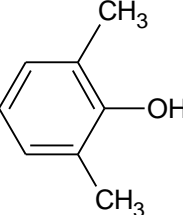
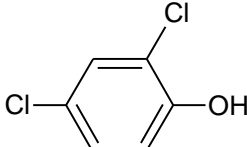
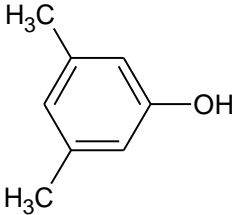
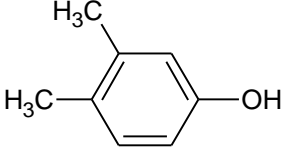
# ***ANNEXE***

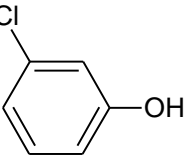
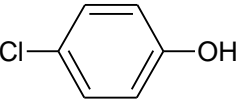
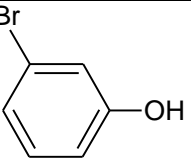
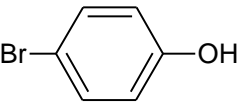
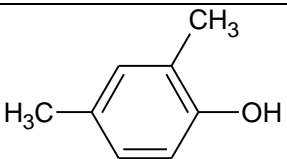
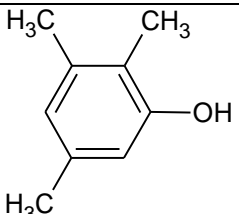
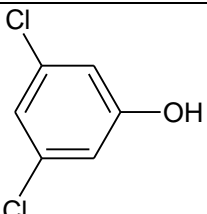
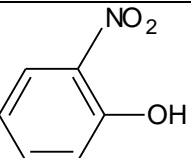
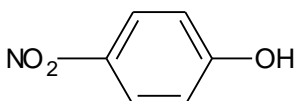
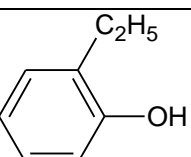
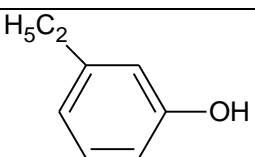
**Annexe:** Liste des produits analysés et leurs températures d'ébullition

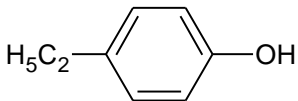
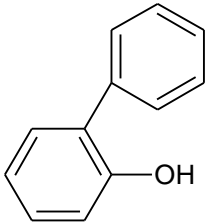
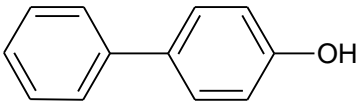
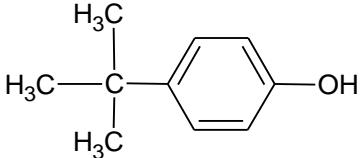
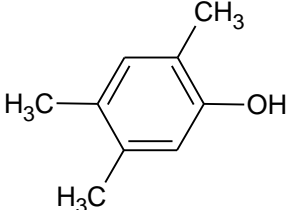
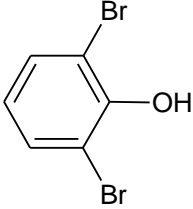
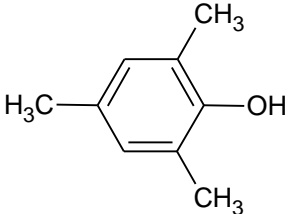
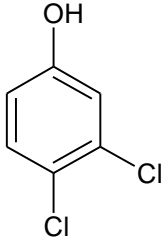
Composés	Formule	T <sub>eb</sub> (°C)
<b>Hydrocarbures aromatiques</b>		
Benzène		80
Toluène		110.6
Ethylbenzène		136
o-xylène		144
m-xylène		139.1
p-xylène		138.3
Tertiobutyl benzène		169
Isobutyl benzène		172.4
1.2-diéthyl benzène		183.4
1.3-diéthyl benzène		181.1
1.4-diéthyl benzène		183.7

Cumène		152.4
1,3,5-triméthylbenzène		165
1,2,4-triméthylbenzène		169
1,2,3-triméthylbenzène		176
Cis-décaline		187.2
Trans-décaline		195.7
1,2,4,5-tétraméthyl benzène		196-197
1,2,4-triéthylbenzène		237.8

Composés	Formule	Teb°C
<b>Phénols</b>		
Phénol		182
o-crésol		191

m-crésol		202
p-crésol		202
2-Chlorophénol		176
2-Bromophénol		195
2,3-diméthylphénol		218
2,5-diméthylphénol		210
2,6-diméthylphénol		212
2,4-dichlorophénol		210
3,5-diméthylphénol		220
3,4-diméthylphénol		225

3-Chlorophénol		214
4-Chlorophénol		220
3-Bromophénol		236
4-Bromophénol		236
2,4-diméthylphénol		211
2,3,5-triméthyl phénol		230-231
3,5-dichlorophénol		233
2-nitrophénol		216
4-nitrophénol		279
o-éthylphénol		196
m-éthylphénol		214

p-éthylphénol		219
o-phénylphénol		282
p-phénylphénol		321
t-butyl phénol		169
2,4,5-triméthyl phénol		249.78
2,6-dibromo phénol		255-256
2,4,6-triméthyl phénol		220
3,4-dichloro phénol		145-146