

N° d'ORDRE:14/2009-M/CM

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
«HOUARI BOUMEDIEN »
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par : M^r AMERAOUI RACHID

Sujet

**Comportement chromatographique de nouvelles
phases stationnaires « Cristal Liquide »**

Soutenu le 06 /01/2009, devant le jury composé de :

Mr-A.TOUABET	Professeur (USTHB)	Président
Mr-S.BOUDAH	Professeur (USTHB)	Dteur de thèse
Mr-A.DAHMANI	Professeur (USTHB)	Examineur
Mr-S.SEBIH	Professeur (USTHB)	Examineur
Mr-M.AMARI	Maître de Conférences (USTHB)	Examineur

Dédicaces

**Je dédie ce travail à ma chère maman et gentil papa,
aux quels je dois tout le respect et une grande considération pour
leurs soutiens et leurs encouragements continus.**

Que dieu vous garde pour moi.

- **A ma chère grande mère,**
- **A mes frères adorés,**
- **A mes sœurs, surtout mouni,**
- **A tout mes amis surtout : Messaoud, Ahmad, Mohamed,
Karim, Merzak, Fatiha, Radia, Hassina....**

A tout ceux qui me sont chers

R. Ameraoui

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.GERMOUCHE**, 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 Monsieur le Professeur **S.BOUDAH**, 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 **A.TOUABET**, Professeur à l'USTHB, pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier chaleureusement Monsieur le professeur **S.SEBIH**, pour ses conseils éclairés tout le long de ce travail, et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer au jury.

Monsieur le professeur **A.DAHMANI**, me fait l'honneur de participer au jury qu'il en soit sincèrement remercié.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur **M.AMARI**, maître de conférences à l'USTHB, pour bien vouloir s'associer aux membres de jury de cette thèse.

Remerciement particulier à tous mes collègues du laboratoire de chromatographie, pour leurs encouragements, leur aide et leur soutien pendant la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale.....	-2-
----------------------------	-----

Chapitre I

GENERALITES SUR LES CRISTAUX LIQUIDES ET LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

PARTIE I

I-1 Introduction.....	-4-
I-2. Classification des cristaux liquides.....	-4-
I.2-1 Les cristaux liquides thermotropes.....	-4-
I.2-1-1 Les cristaux liquides calamitiques.....	-5-
a). Les phases nématiques.....	-5-
b). Les phases choléstériques.....	-6-
c) Les phases smectiques.....	-7-
I.2-1-2 Les phases discotiques.....	-8-
I.2-2 les cristaux liquides lyotropes.....	-8-
I.2-3 Les cristaux liquides amphotropes.....	-9-
I.3 Les cristaux liquides polymériques.....	-9-

PARTIE II

I.1 Introduction	-9-
I.2 principe de la chromatographie.....	-10-
I.3 Appareillage	-10-
I.4 Grandeurs chromatographiques.....	-11-
1-Temps de rétention absolue (t_r).....	-11-
2-Temps mort (t_m)	-11-
3-Temps de rétention corrigé (t_r')	-11-
4-Temps de rétention relatifs (r).....	-11-
5-Facteur de capacité (K').....	-12-
6-Nombre de plateaux théoriques (N).....	-12-
7-La hauteur équivalente à un plateau théorique (H.E.P.T)	-12-

Chapitre II

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

II- Les cristaux liquides en chromatographie en phase gazeuse	-14-
--	-------------

Chapitre III

PARTIE EXPERIMENTALE

III-1 Etude structurale et caractérisation	-18-
III-1-1 Synthèse des cristaux liquides.....	-18-
III-1-2. Etude structurale et suivi de la pureté.....	-18-
III-2 Etude des propriétés thermiques	-18-
III-2.1 microscopie.....	-18-
III-2.2 Analyse calorimétrique différentielle.....	-19-
III-3 Etude des propriétés analytiques	-19-
III-3.1 Réactifs.....	-19-
III-3.2 Appareillage et conditions opératoires choisies.....	-19-
III-3.3. Traitement des colonnes	-20-
a) Lavage de la paroi interne du tube capillaire.....	-20-
b) Dépolissage.....	-20-
c) Désactivation.....	-21-
d) Le remplissage.....	-21-
d-1 La méthode statique.....	-21-
d-2 La méthode dynamique.....	-21-
e) Conditionnement des colonnes.....	-22-

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Introduction	-24-
IV.2 Synthèse des cristaux liquides	-24-
IV.2.1 présentation des phases stationnaires étudiées	-24-
IV.2.2 Schémas de synthèse du cristal liquide CL(X1)	-26-
IV.2.3 Schémas de synthèse du cristal liquide CL(X2).....	-26-
IV.2.4 Schémas de synthèse du cristal liquide CL(X3)	-27-
IV.2.5 Analyse par RMN du proton ¹H	-28-
a) Cristal liquide CL(X1)	-28-
b) Cristal liquide CL(X2).....	-29-
c) Cristal liquide CL(X3)	-31-
IV.3 Etude des propriétés thermique	-32-
IV.4 Etude des propriétés analytiques	-36-
IV.5 Etude comparative des performances analytiques	-37-
IV.5-1 Etude comparative des performances analytiques des cristaux liquides purs CL(X1), CL(X2) et CL(X3)	-37-
a) Les hydrocarbures aromatiques.....	-38-
b) Les dérivés phénoliques.....	-40-
c) Les Produits naturels	-43-

d) Les hydrocarbures polyaromatiques	-45-
IV.5-2 Etude comparative des propriétés chromatographiques du mélange M1 avec ces deux constituants CL(X1) et CL(X2).....	-47-
a) Les hydrocarbures aromatiques	-47-
b) Les dérivés phénoliques	-49-
c) Les Produits naturels.....	-51-
d) Les hydrocarbures polyaromatiques.....	-53-
IV.5-3 Etude comparative des performances analytiques du mélange M2 avec ses deux constituants CL(X2) et CL(X3).....	-55-
a) Les hydrocarbures aromatiques	-55-
b) Les dérivés phénoliques.....	-57-
c) Les Produits naturels	-59-
d) Les hydrocarbures polyaromatiques	-61-
IV.5-4 Etude comparative des performances analytiques des mélanges M1 et M2...-	-63-
a) Les hydrocarbures aromatiques	-63-
b) Les dérivés phénoliques	-65-
c) Les Produits naturels.....	-67-
d) Les hydrocarbures polyaromatiques	-69-
Conclusion générale	-72-
Annexe	-75-
Références bibliographiques	-84-

Introduction générale

Introduction générale :

L'utilisation des cristaux liquides en tant que phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse (CPG) nécessite des températures de transition relativement moyennes associées à des plages nématiques assez larges.

Un moyen élégant pour y arriver, consiste à augmenter la proportion des chaînes flexibles au dépend du cœur rigide aromatique.

L'existence de propriétés « cristal liquide » provient de la structure moléculaire du matériau et de la conformation que prend la chaîne latérale dans la phase cristal liquide.

Il est connu que la différence du comportement chromatographique entre les cristaux liquides à chaînes latérales et les cristaux liquides à chaînes terminales est mise en évidence par l'évolution de l'entropie de changement d'état à la transition cristal liquide (**N**) – liquide isotrope (**I**). En effet, cette grandeur thermodynamique augmente avec le nombre d'atomes de carbones dans la chaîne terminale, indiquant l'augmentation du désordre, et elle reste constante lorsque le nombre d'atomes de carbones augmente dans la chaîne latérale, montrant ainsi que l'allongement de la chaîne hydrocarbonée latérale n'apporte pas de désordre supplémentaire.

C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermiques et analytiques de trois nouveaux cristaux liquides thermotropes substitués latéralement et constitués essentiellement de noyaux aromatiques et de chaînes aliphatiques et piperidines. Deux mélanges binaires équimolaires de ces phases ont été également testés en vue de comparer leurs performances analytiques avec celles des phases pures

Le premier chapitre traite des généralités sur les cristaux liquides et la chromatographie en phase gazeuse. Nous présentons les différentes classes de ces composés mésogènes ainsi que les principales grandeurs chromatographiques.

Le second chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur l'utilisation des phases stationnaires « cristal liquide » dans l'analyse chromatographique.

Une partie expérimentale, dans laquelle nous présentons les différentes techniques analytiques utilisées et les conditions opératoires choisies, constitue le troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre intitulé "résultats et discussions", nous présentons et nous interprétons les résultats obtenus concernant la synthèse, la caractérisation ainsi que les propriétés thermiques et les performances analytiques des trois cristaux liquides purs et des deux mélanges.

Chapitre I

Généralités sur les cristaux liquides
et la chromatographie en phase gazeuse

A) Les cristaux liquides :

I-1 Introduction :

Les Cristaux Liquides sont des substances organiques qui, dans certaines conditions de température ou de concentration peuvent donner des phases, ayant des propriétés combinant celles d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé. La particularité de ces substances est due à leurs structures moléculaires présentant toujours une partie rigide et une partie flexible, la partie rigide est constituée de deux à trois cycles aromatiques liés directement par des jonctions azo, et/ou ester, et/ou imine, augmentant la rigidité du squelette mésogène, la partie flexible est constituée de chaînes de type alkyl ou alkyloxy.

La découverte de ces matériaux remonte à plus d'un siècle, et plus exactement en **1888**, ou le botaniste autrichien **Friedrich Reinitzer** a observé pour la première fois des substances d'origines biologiques « dérivés du cholestérol », qui ont plusieurs points de fusion.,vers **145.5°C** fondent en formant un liquide trouble mais complètement fluide, lequel vers **178.5°C** devient soudainement complètement transparent.

La mise en évidence des propriétés optiques de ce produit a été réalisé par O.Lehmann, et le terme cristal liquide a été adopté.

Le cristallographe G.Friedel, a pu montrer dans ses travaux en adoptant la notion de « mésomorphe», que ces composés appartiennent à un état de la matière à part, inconnu jusqu'ici.

Les travaux de O.Lehman complétés par ceux de G.Friedel en 1922 ont permis de classer les cristaux liquides en trois grandes familles.

I-2. Classification des cristaux liquides :

Objet de plusieurs controverses, elle a été réalisée grâce à l'avènement de la technique des rayons X (1922), et des travaux de G.W.Gray [1,2], P.G.Degennes [3] et A.M.Levelut [4]. 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

I.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.

Cette classe de cristaux liquides est très utilisée comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse.

En se basant sur la structure géométrique des molécules mésogènes, les thermotropes sont divisés en deux grandes catégories :

- Les phases calamitiques
- Les phases discotiques

I.2-1-1 Les calamitiques :

Les molécules constituant ce type de cristaux liquides sont sous forme de bâtonnet, elles présentent une partie rigide allongée constituée de deux cycles aromatiques ou plus liées entre eux par des jonctions ester et/ou azo, et /ou imine, et une partie flexible constituée d'une chaîne hydrocarbonée souple.

La structure générale d'un cristal liquide calamitique est présentée comme suit :



Y, Y' : substituants para-terminaux (chaîne aliphatique ou autre).

AR : système aromatique comportant un ou plusieurs cycles.

X : groupe central de conjugaison électronique avec le système aromatique

Les calamitiques sont, eux aussi, divisés en trois types :

- Les nématiques, qui font l'objet de notre travail.
- Les choléstériques.
- Les smectiques.

a) Les phases nématiques :

C'est la phase cristal liquide la plus proche du liquide isotrope. Les molécules diffusent à travers l'échantillon en conservant une direction d'orientation préférentielle selon un vecteur unitaire \vec{n} , appelé directeur, alors que l'ordre positionnel n'existe plus.

La figure 1 représente le schéma d'un cristal liquide de type nématique.

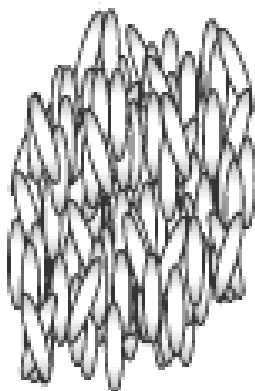


Figure -1-

b) Les phases choléstériques :

En réalité cette phase est un cas particulier de la phase nématique, les molécules qui forment le cristal liquide sont chirales, elles sont disposées dans 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.

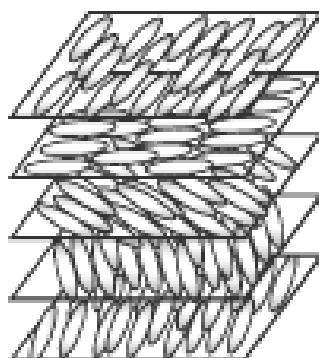


Figure -2-

Les cristaux liquides nématiques et choléstériques sont très utilisées comme phases stationnaires en chromatographie en phases gazeuse, car ils possèdent un pouvoir de séparation

très élevé surtout quand il s'agit de mélanges d'isomères difficilement séparés sur les phases conventionnelles [4-11].

c) Les phases smectiques :

Les phases smectiques sont caractérisées par une structure stratifiée, les molécules constituant ces cristaux liquides sont disposées dans des couches équidistantes. La phase smectique est l'état le plus proche de l'état solide (figure 3).

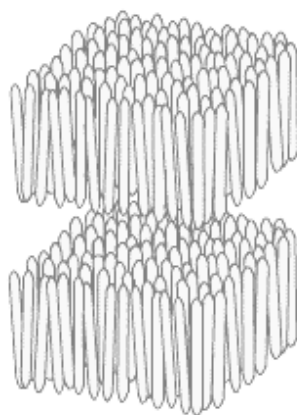


Figure -3-

Suivant l'arrangement des molécules dans ces couches, on distingue divers type de phases smectiques, elles sont classées de A jusqu'à I d'après Demus [12,13]

Dans le cas des phases calamitiques, un composé peut présenter plusieurs mésophases par élévation de température dans l'ordre suivant.

Les phases s'observent du plus ordonné au moins ordonné.

Cristal (K) → Smectique (S) → Nématique (N) → liquide (I)

Cristal (K) → Smectique (S) → Cholestirique (C) → liquide (I)

Les figures 4a et 4b représentent des phases smectiques

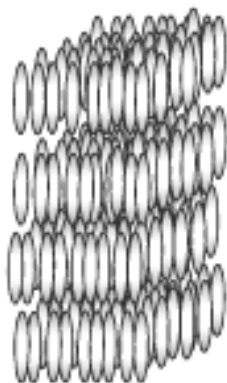


Figure -4a-

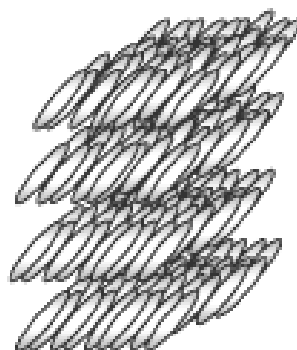


Figure -4b-

I.2-1-2 Les phases discotiques:

Ces phases ont été découvertes par Chandrasekhar [14]. Comme leurs noms l'indiquent, les molécules constituant ces phases sont en forme de disque, ces molécules comportent un noyau rigide entouré de chaînes latérales flexibles de longueur variable.

Dans les discotiques on distingue :

- **Les discotiques nématiques** : les molécules ont tendance à rester parallèles les unes par rapport aux autres, ainsi elles forment une certaine anisotropie. (figure 5a)
- **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-

I.2-2 les cristaux liquides lyotropes :

A l'inverse des thermotropes, les lyotropes sont constitués d'un mélange de deux ou plusieurs composés, qui n'ont pas les propriétés des mésophases. Ces composés dissout dans un

solvant approprié (H₂O) génèrent un changement d'état physique, qui est induit par la variation de la concentration,

La mésophase est limitée par deux concentrations C_1 et C_2 à une température T , ce type de cristaux liquides est très peu utilisé en chromatographie en phase gazeuse.

I.2-3 Les 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.

I-3 Les cristaux liquides polymériques :

Ces cristaux liquides sont formés de grandes molécules. Ils sont obtenus par condensation d'un grand nombre de molécules unitaires. Il existe plusieurs types de cristaux liquides polymériques. On peut citer à titre d'exemples les polymères nématiques et les polymères discotiques qui sont représentés dans les figures (6a) et (6b).

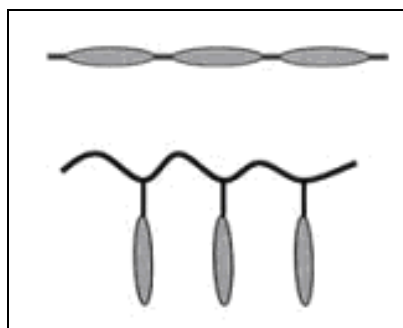


Figure-6a-

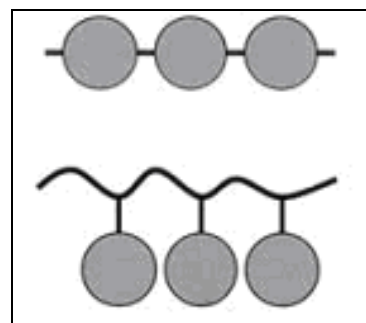


Figure-6b-

B) La chromatographie en phase gazeuse :

I-1 Introduction :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG), est une technique analytique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses. Elle

s'applique principalement aux composés volatiles ou susceptibles d'être volatilisés par chauffage sans décomposition. Elle est de plus en plus utilisée dans les principaux domaines de la chimie.

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une **colonne**, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée **phase stationnaire**, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un **gaz porteur** (ou **gaz vecteur**). Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules.

En **1941**, **Martin** et **Synge** [15] 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** [16].

I-2 Principe :

Le principe de la séparation par la chromatographie en phase gazeuse est basé sur la répartition des constituants entre deux phases, l'une des deux est un produit solide ou liquide uniformément répartie 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.

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

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

I-3 Appareillage :

L'appareil utilisé en chromatographie est appelé **chromatographe**, il est principalement composé :

- d'un **four** (type chaleur tournante) qui permet une programmation de température ajustable de 20°C (-100°C pour certains appareils) à 450°C et qui est également équipé d'un système de refroidissement rapide.

- d'un **système d'injection**, qui va permettre d'introduire et de rendre volatil l'échantillon à analyser. L'injection peut se faire d'une manière manuelle ou automatique à l'aide d'un échantillonneur;
- d'une **colonne** (*capillaire ou remplie*), sur laquelle les différentes molécules de l'échantillon injecté vont se séparer suivant leurs affinités avec la phase stationnaire;
- d'un **système de détection**, qui va permettre de mesurer le signal émis par les différentes molécules et de pouvoir les identifier.
- d'un **enregistreur**, qui sert à enregistrer le signal émis par le détecteur, des logiciels sur PC remplacent avantageusement les enregistreurs analogiques sur papier.

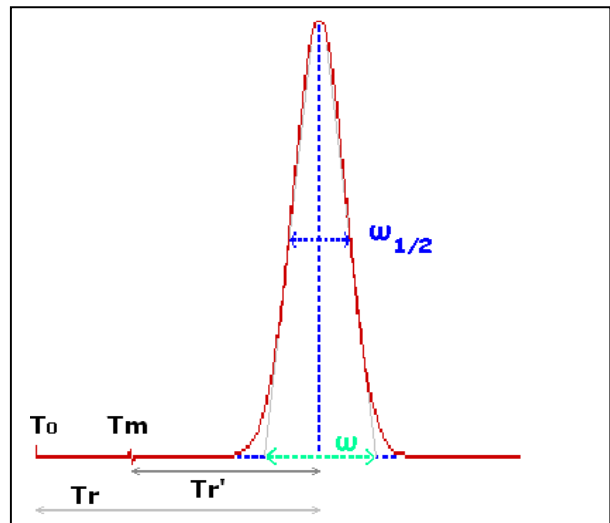
I-4 Grandeurs chromatographiques :

1- Temps de rétention absolue (t_r) :

Il correspond au temps écoulé entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du sommet du pic, il est caractéristique pour ce soluté.

2- Temps mort (t_m) :

Temps écoulé pour qu'un constituant non retenu par la phase stationnaire traverse la colonne.



3-Temps de rétention corrigé (tr') :

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

$$tr' = tr - tm$$

4- Temps de rétention relatifs (r) :

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

$$r = \frac{t_{ri} - t_m}{t_{ref} - t_m}$$

5- facteur de capacité (K') :

Ce facteur, sans dimension, relié au temps de rétention, est donné par l'expression suivante :

$$K' = \frac{t_r - t_m}{t_m}$$

6- 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 :

d_r : distance de rétention du soluté

W : la largeur du pic à la base

W_{1/2} : la largeur du pic à mi- hauteur

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

7- La hauteur équivalente à un plateau théorique (H.E.P.T) :

C'est une caractéristique de qualité pour une colonne indépendante de sa largeur. Elle s'exprime par la relation suivante

L_c : longueur de la colonne.

N: nombre de plateaux théoriques.

$$H.E.P.T = L_c / N$$

La chromatographie en phase gazeuse a été détaillée dans de nombreux traités généraux [17,18].

Chapitre III

Mise au point bibliographique

II- Les cristaux liquides en chromatographie en phase gazeuse :

Après leur découverte en 1888, les cristaux liquides ont été un sujet de recherche très important à cause de leur originalité, ces travaux avaient comme but la détermination de leurs structures moléculaires ainsi que leurs propriétés physico-chimiques. Très active jusqu'en 1930, la recherche sur les cristaux liquides a connu un ralentissement pendant trente ans

Les cristaux liquides n'ont pas trouvé de véritables applications en CPG. Il a fallu attendre jusqu'en 1963 pour voir la première utilisation des cristaux liquides en chromatographie en phase gazeuse réalisée par Kelker [19,20], et plus tard par Dewar et Schröder [21,22].

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 [23-25]. la majorité sont des cristaux liquides thermotropiques monomériques [20,26] de type nématique [27-29], choléstériques [30] ou smectique [31-33] ; et plus tard ,même les lyotropes ont été utilisés [34,35]

Cependant, ces dernières années, l'intérêt s'est porté sur la synthèse de cristaux liquides polymériques [36] plus stables thermiquement avec une plage cristal liquide plus large que les phases monomériques [37].

Plusieurs types de polymères ont été utilisés, on peut citer :

- Les polysiloxanes [38-40]....
- Les polyacrilates [41].....
- Les isothiocyanates [42,43].....

Certains auteurs ont travaillé sur des mélanges binaires de cristaux liquides afin d'améliorer les performances analytiques et d'augmenter la plage cristal liquide ; ces phases présentent souvent de meilleures propriétés analytiques que celles de leurs constituants individuels [44-48].

D'autres mélanges constitués de phases stationnaires conventionnels (SE 30, SE52, SE54, OV17....) et d'un cristal liquide ont fait l'objet de plusieurs publications. Ces mélanges présentent des propriétés intermédiaires entre celle du cristal liquide pur et celle de la phase stationnaire conventionnelle [37,49-52].

Les colonnes utilisées sont de type conventionnel [53], ou de type capillaire [54], ce dernier type est très employé dans les applications analytiques, à cause de leurs grandes efficacités qui peuvent dépasser les 3000 plateaux théoriques par mètre.

L'efficacité et le pouvoir résolutif des colonnes capillaires sont fortement reliés à la nature du cristal liquide, sa polarité, le taux d'imprégnation et la manière avec laquelle la colonne est traitée et remplie [55-59].

La combinaison de la grande sélectivité des cristaux liquides avec la grande efficacité des colonnes capillaires [30], a donné de très bons résultats dans la séparation d'un grand nombre de composés organiques, la plupart des exemples de séparations reportées par la littérature concernent la séparation :

- des isomères de position des dérivés du benzène, du phénol et du naphthalène.
- des isomères géométriques de type cis et trans des hydrocarbures polyaromatiques et de leurs dérivés [33,59], et des produits naturels.

Les cristaux liquides ont été utilisés dans de nombreux travaux avec un grand succès dans la séparation des composés organiques appartenant à diverses familles chimiques, on peut citer à titre d'exemple :

- les dérivés du benzène et des hydrocarbures aromatiques [5,7,8,59-67],
- les produits naturels [5,8,26,29,68-70],
- les hydrocarbures polyaromatiques [7,8,70-73],
- les dérivés du phénol [67,29],
- les amines aliphatiques [74],
- les pesticides [75,76],
- les alcools, les glycols et les esters [77,78],
- les esters méthyliques des acides gras [79],
- les éthers phénoliques [80],
- les stéroïdes épimères [81].

Les complexes de bases de schiff ont été utilisés récemment comme phases stationnaires dans la séparation [82] :

- des hydrocarbures aromatiques,
- des aldéhydes hétérocycliques,
- des cétones,
- des amines,
- et des alcools.

Quant aux hydrocarbures polyaromatiques, leur séparation semble être meilleure sur les phases stationnaires cristaux liquides polymériques [83-87].

La structure des cristaux liquides joue un rôle très important dans la séparation. Une substitution latérale minimise les interactions soluté - composés mésogènes [88,89].

La géométrie du soluté est prépondérante dans le mécanisme de rétention, on peut citer comme exemple les isomères géométriques, où l'isomère trans sera plus retenu que le cis.

Chapitre III

Partie Expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons les conditions opératoires choisies ainsi que l'appareillage utilisé pour ;

- la caractérisation des cristaux liquides
- la détermination des changements d'état physique des matériaux élaborés
- la détermination des performances analytiques des composés mésogènes

III-1 Etude structurale et caractérisation :

III-1-1 Synthèse des cristaux liquides :

La synthèse des cristaux liquides étudiés a été réalisée en collaboration avec le laboratoire de chimie organique structurale de Paris sud, centre d'Orsay (France).

Cette synthèse a été effectuée à travers une série de simples réactions chimiques, comme : l'estérification, la diazotation et l'alkylation.

III-1-2. Etude structurale et suivi de la pureté :

Les études structurales et le suivi de la pureté des composés mésogènes CL(X1), CL(X2) et CL(X3) ont été menées par RMN du proton ^1H sur un spectromètre **Bruker AM 250**, et par spectrométrie de masse en désorption ionisation chimique positive (DCI) sur un spectromètre **Nermag R10- 10C**.

Les résultats de la caractérisation de nos produits sont donnés dans le chapitre IV

III-2 Etude des propriétés thermiques :

L'étude thermique consiste à déterminer les températures de transitions ou de changement d'état physique, ainsi que la nature des mésophases présentées par les cristaux liquides étudiés.

Pour cela nous avons utilisé deux méthodes pour réaliser cette étude, la microscopie et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

III.2-1 microscopie :

Les températures de transitions ont été déterminées tout d'abord par microscopie à l'aide d'un microscope optique polarisant (**Leica DMRXP**) équipé d'une platine chauffante **CHAIXMECA**. Le cristal liquide est déposé entre deux lamelles, il est chauffé à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Lorsque le changement d'état est observé, on note la température correspondante.

La nature des mésophases étudiées est de type nématique.

III.2-2 Analyse calorimétrique différentielle :

Cette technique, utilisant un appareil **Mettler DSC 30**, consiste à mesurer les échanges de chaleurs absorbées ou émises par l'échantillon lors d'une montée ou 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 étudiée.

Le mode opératoire suivie dans la DSC de chacune de nos phases est le suivant :

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

- Température de départ : 30°C
- Vitesse de montée de température : 10°C/min
- Température finale : 300°C

III-3 Etude des propriétés analytiques :

III-3.1. 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)

III-3.2 Appareillage et conditions opératoires choisies:

L'étude chromatographique en phase gazeuse a été menée en utilisant un chromatographe HEWLETT-PACKARD 6980 équipé :

- D'un injecteur Split/Splitless, utilisé en mode Split (1/60).
- D'un détecteur à ionisation de flamme (FID).
- Et d'un enregistreur HP.

Les solutés injectés ont été chromatographiés selon les conditions opératoires 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
- Pression de sortie (P_s): 1 atm
- Pression d'entrée (P_e) : 1.7 atm

Les colonnes utilisées sont de type capillaire, en silice fondue, de **30** mètres de longueur et **0.32** mm de diamètre interne. Elle sont traitées et remplies selon un protocole bien précis que nous décrivons ci-dessous.

III-3.3. Traitement des colonnes :

Les colonnes capillaires utilisées au cours de ce travail subissent un traitement constitué de quatre étapes. Ces différentes étapes nous permettent d'éliminer tous les sites actifs et d'avoir un dépôt homogène de la phase stationnaire sur les parois internes de la silice fondue.

a) Lavage de la paroi interne du tube capillaire :

Ce lavage se fait à l'aide de solvants organiques tels que l'acétone et le dioxane.

b) Dépolissage :

C'est une étape très importante dans le traitement. Elle sert à dépolir la paroi interne du verre qui est parfaitement lisse, ce qui conduit à augmenter le facteur de rugosité [90] et ceci se fait par le dépôt de fines particules adhérentes de NaCl.

Le principe consiste à préparer 6ml d'une solution méthanolique saturée en NaCl à 10%, à laquelle on rajoute 8ml du dichlorométhane. Après une agitation vigoureuse, la solution laiteuse obtenue est introduite dans la colonne à l'aide d'un tube en verre, puis poussée, par un courant d'azote, sous faible pression.

Une fois la colonne imprégnée et séchée sous courant d'azote à un faible débit, on procèdera à la recristallisation de NaCl en conditionnant la colonne à 300°C pendant deux heures. Cette opération est suivie d'une désactivation.

c) Désactivation :

Elle a pour but de réduire au maximum le nombre de sites actifs de type Si-OH et Si-O-Si responsables de phénomènes d'activités de surface indésirables. Le procédé est comme suit :

Une solution de polyéthylène glycol de masse molaire 20000 (PEG 20M) à 1% dans le dichlorométhane est introduite dans la colonne sous pression d'azote et à une vitesse réduite, après séchage sous courant d'azote, la colonne est placée dans un four chauffé à 270°C pendant 4 heures.

Signalons que les molécules de PEG réagissent sur les groupements Si-OH et Si-O-Si à haute température [91-93], et à 270° C le PEG est chassé de la colonne.

d) le remplissage :

C'est l'étape la plus importante dans toute l'opération, elle consiste à déposer un film de faible épaisseur, homogène et continu, de la phase stationnaire sur la surface inactive du verre. Il existe deux méthodes permettant de réaliser cette opération.

d-1 La méthode statique :

Elle a été proposée par **BOUCHE** et **VERZELE** [94]. Elle consiste à vider l'air de la colonne en utilisant des pompes à vide puis la remplir complètement par une solution très diluée de la phase stationnaire (0.1 à 0.5%) dans un solvant adéquat, il suffit ensuite d'évaporer le solvant et de conditionner la colonne.

d-2 La méthode dynamique :

Elle a été décrite pour la première fois en **1958** par **DIJKSTERA** et **GOGÉ** [95]. Comme son nom l'indique, elle consiste à remplir quelques spires de la colonne par une solution de 5 à 10% de la phase stationnaire dissoute dans un solvant approprié, ensuite la solution est poussée le long de la colonne 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.

C'est cette dernière méthode que nous avons adoptée pour le remplissage de nos colonnes, en utilisant des solutions à 5% de phase stationnaire

e) Conditionnement des colonnes :

Une fois imprégnée, la colonne est conditionnée dans un four selon une programmation de température bien définie. Au cours de cette étape, nous avons tenu compte des températures limites d'utilisation de chacune de nos phases stationnaires « cristal liquide ». D'une manière générale nous avons conditionné nos colonnes selon la programmation de température suivante :

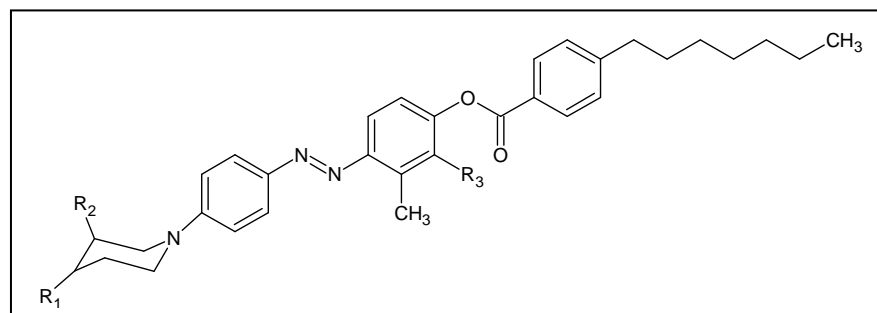
- isotherme à 60°C pendant une heure
- programmation de 2°C/min jusqu'à la première température de transition
- isotherme pendant une heure
- programmation de 2°C/min jusqu'à la deuxième température de transition
- isotherme pendant une heure
- Débit du gaz vecteur 1.2 ml/min

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV-1 Introduction :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermiques et analytiques de trois phases stationnaires « cristal liquide » nouvellement synthétisés CL(X1), CL(X2), CL(X3) , purs et deux mélanges binaires M1, M2.



Les trois cristaux liquides étudiés ont pratiquement la même structure de base, ils ne diffèrent que par la position du radical 'R₁ ou R₂, et par l'introduction du radical alkyle R₃'. R₃ Une étude de l'effet de la position du radical méthyle R₁ ou R₂ et de l'introduction d'un deuxième substituant latéral R₃ sur les propriétés thermiques (températures de transition) et sur les propriétés de rétention sera envisagée.

Compte tenu des résultats obtenus lors de travaux antérieurs [96,97], une étude comparative des propriétés thermodynamiques et analytiques de deux mélanges binaires constitués de (50% en Cl(X1) et 50% en Cl(X2)) pour M1 et (50% en Cl(X2) et 50% en Cl(X3)) pour M2 sera réalisée

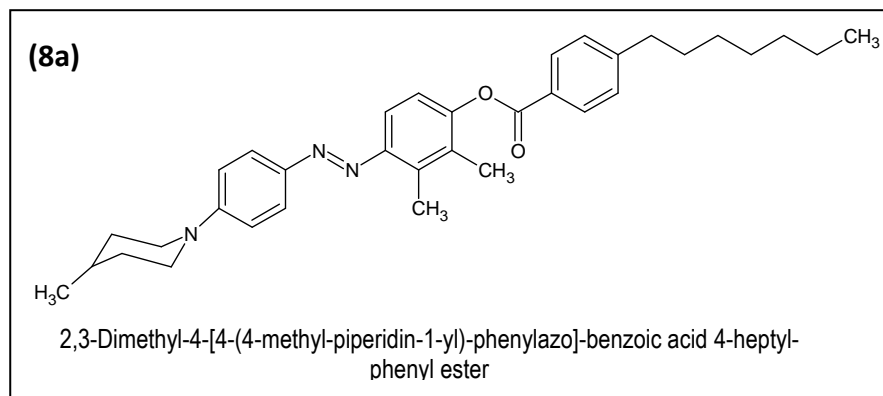
IV.2 Synthèse des cristaux liquides :

IV.2-1 présentation des phases stationnaires étudiées :

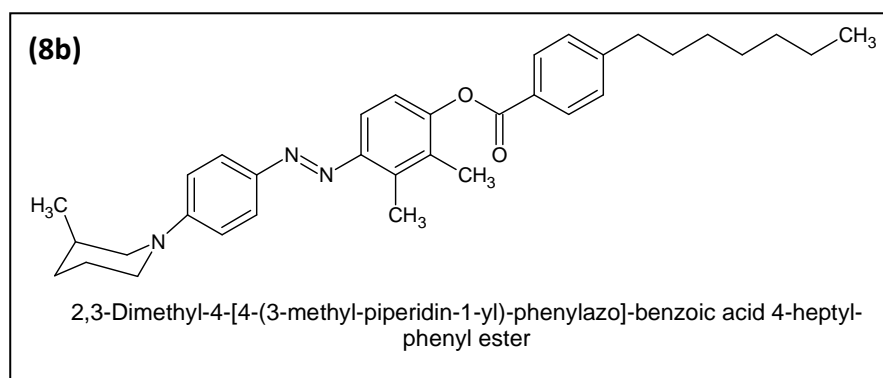
Les trois cristaux liquides possèdent trois cycles aromatiques, une jonction ester et une jonction azo, une chaîne terminal de type alkyl "C₇H₁₅", un hétérocycle pipéridine et un ou deux substituants latéraux. (Figure (8a), (8b) et (8c)).

Pour les composés "Cl(X1) et Cl(X2)", portant chacun deux substituants latéraux, ils ne diffèrent que par la position du groupement méthyle sur l'hétérocycle pipéridine. Par contre le composé mésogène "Cl(X3)", présente un seul substituant latéral, celui ci est porté par le groupement acide benzoïque

Cristal liquide CL(X1) :



Cristal liquide CL(X2) :



Cristal liquide CL(X3) :

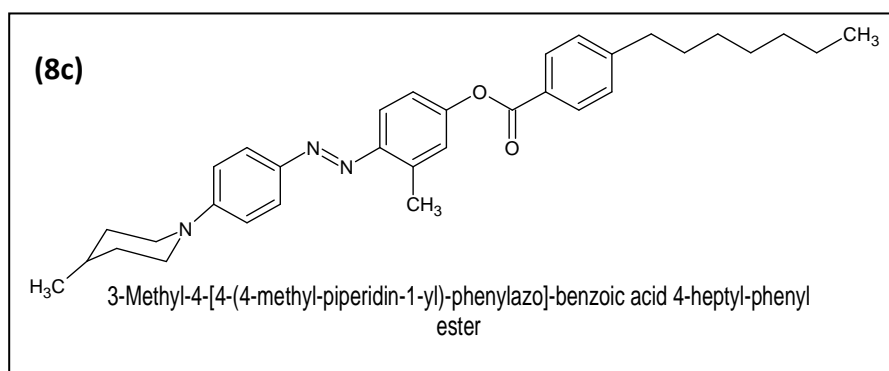
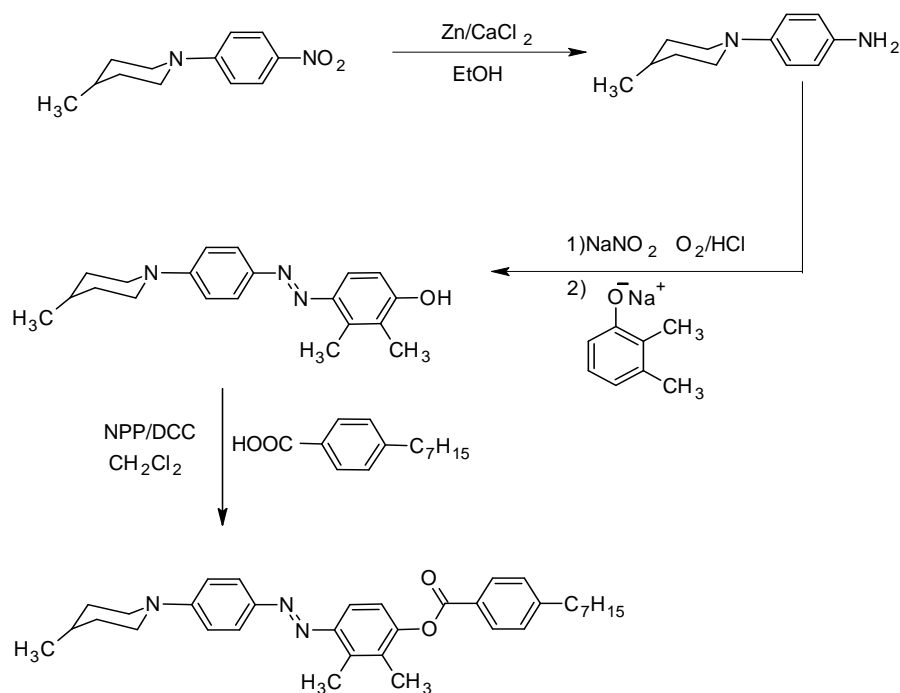


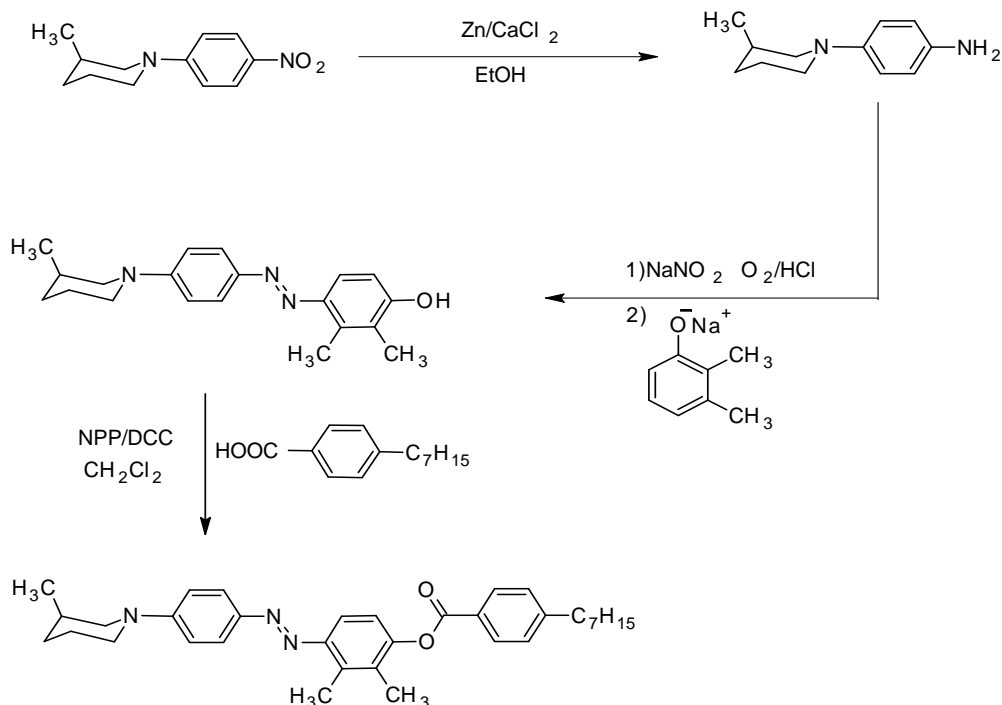
Figure (8) : Structures chimiques des cristaux liquides CL(X1) (**fig8a**), CL(X2) (**fig8b**) et CL(X3) (**fig 8c**)

La synthèse des cristaux liquides étudiés, a été réalisée à travers une série de réactions chimiques simples. Les schémas réactionnels simplifiés suivants nous précisent les différentes étapes :

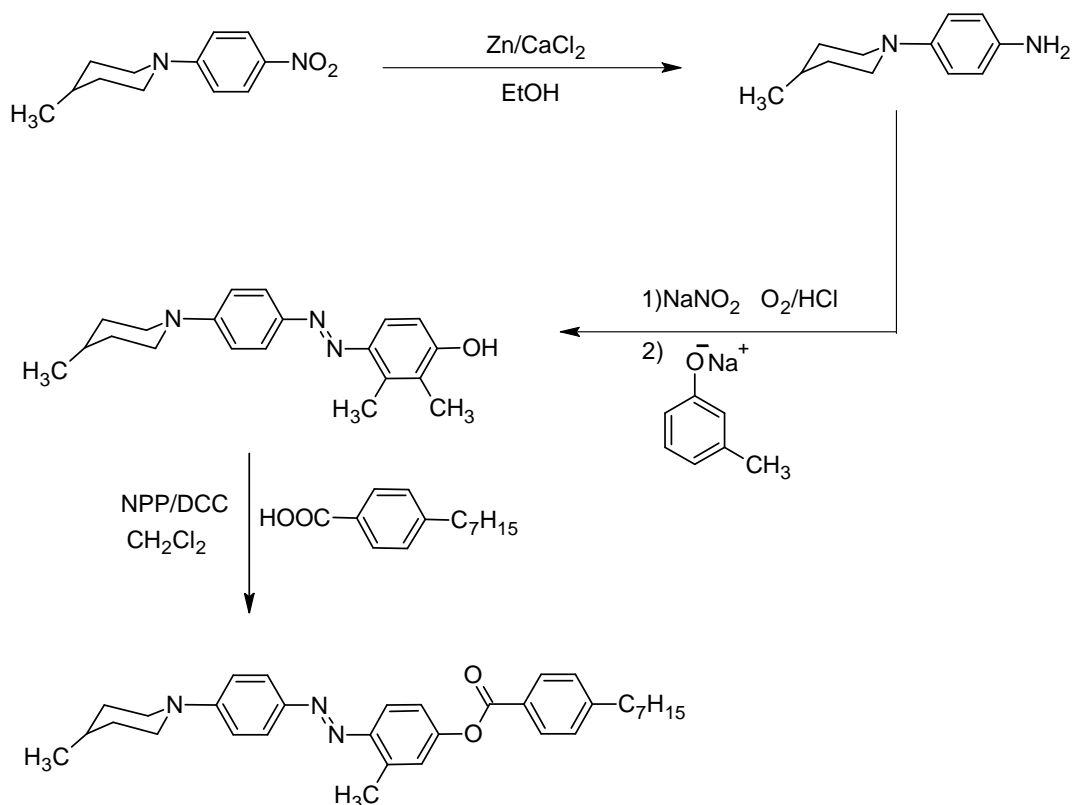
IV.2.2 Schémas de synthèse du cristal liquide CL(X1) :



IV.2.3 Schémas de synthèse du cristal liquide CL(X2) :



IV.2.4 Schémas de synthèse du cristal liquide CL(X3) :



L'élaboration de ces matériaux a nécessité quatre réactions chimiques.

-La première réaction consiste à réaliser une condensation en milieu éthanolique, elle a pour but de former la liaison C-N.

-On procède ensuite à la réduction du groupement nitro en présence de Zn/CaCl₂ en milieu éthanolique.

-La troisième réaction est une diazotation en présence de NaNO₂ et HCl afin de former le sel de diazonium, et le pont azo.

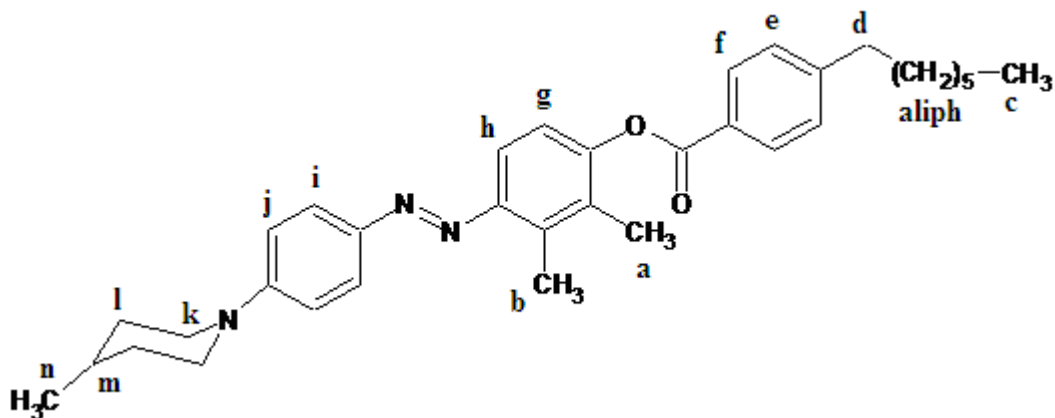
-Enfin une réaction d'estérification dans le dichlorométhane en présence de N-N dicyclohexyl carbodiimide (DCC) et la 4- pyrildinopyridine (NPP). Le DCC étant un agent déshydratent et NPP jouant le rôle de catalyseur.

Nous donnons sur les tableaux et figures ci-dessous, les déplacements chimiques et les spectres RMN ^1H pour chaque cristal liquide.

IV.2.5 Analyse par RMN du proton ^1H :

Les figures (9a), (9b) et (9c) représente respectivement les spectres RMN ^1H des cristaux liquides CL(X1), CL(X2) et CL(X3).

a) Cristal liquide CL(X1) :



2,3-Dimethyl-4-[4-(4-methyl-piperidin-1-yl)-phenylazo]-benzoic acid 4-heptyl-phenyl ester

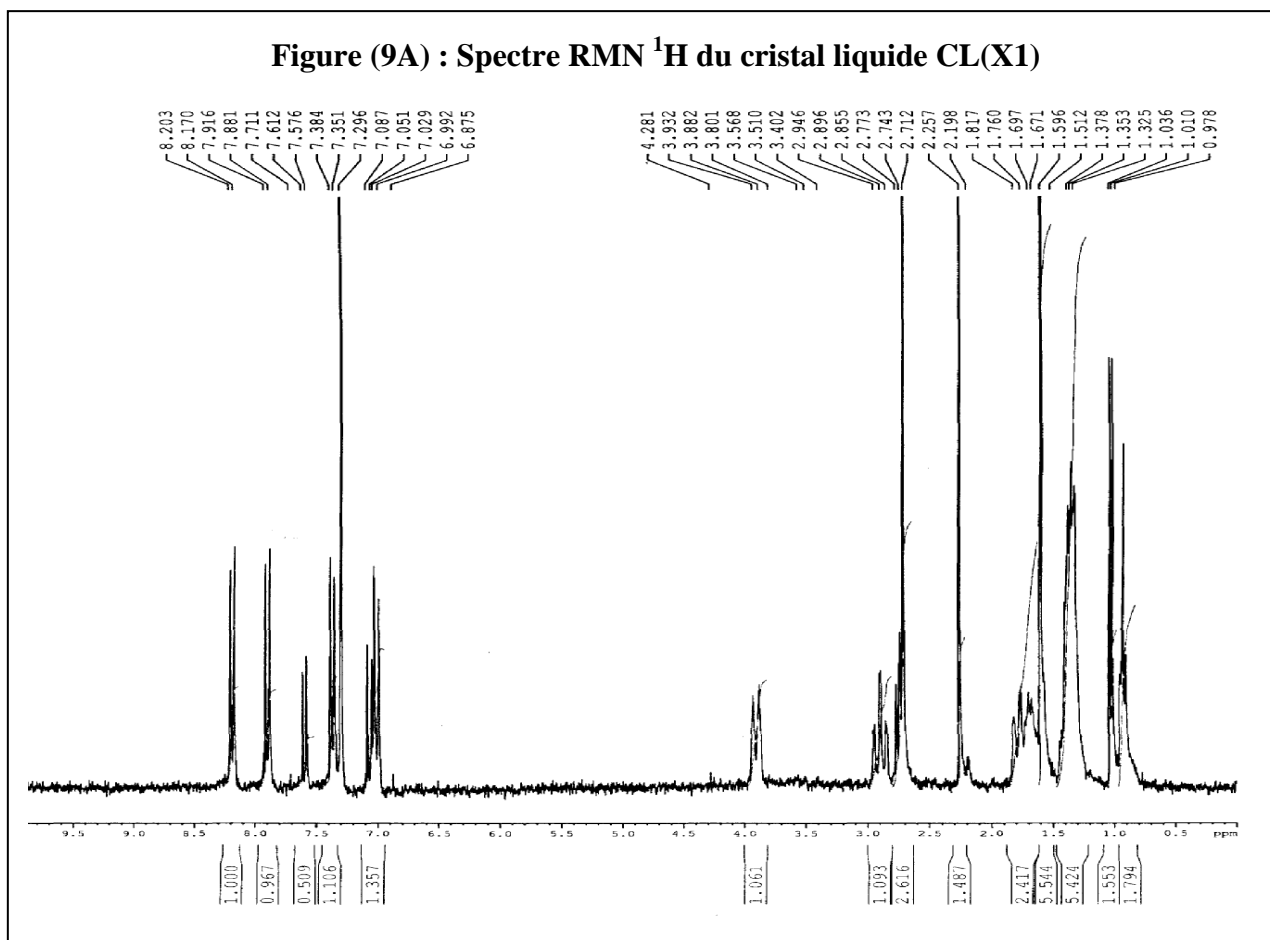
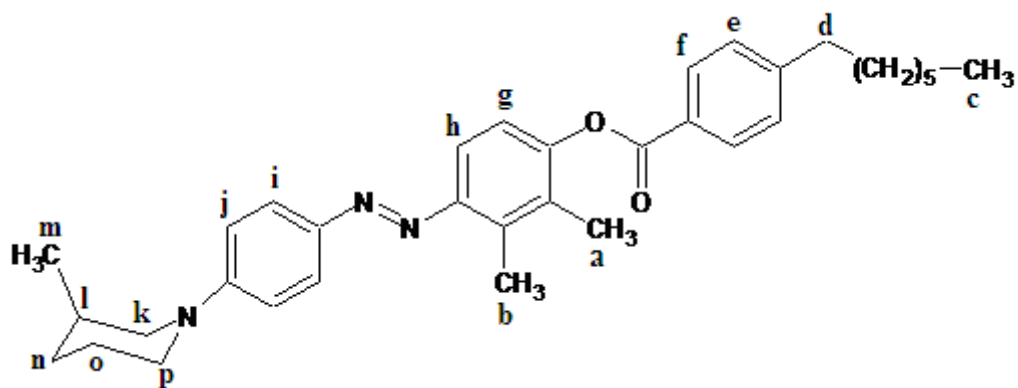


Tableau (1) : Attribution des déplacements chimiques.

Proton	Déplacement chimique (ppm)	Nombre de proton
a	2.74	3
b	2.89	3
c	1.01	3
d	2.89	2
e	7.05	2
f	7.91	2
g	6.87	1
h	7.35	1
i	8.2	2
J	7.61	2
k	3.9	4
l	2.26	4
m	1.82	1
n	1.35	3
aliph	1.51-1.16	10

b) Cristal liquide CL(X2) :



2,3-Dimethyl-4-[4-(3-methyl-piperidin-1-yl)-phenylazo]-benzoic acid 4-heptyl-phenyl ester

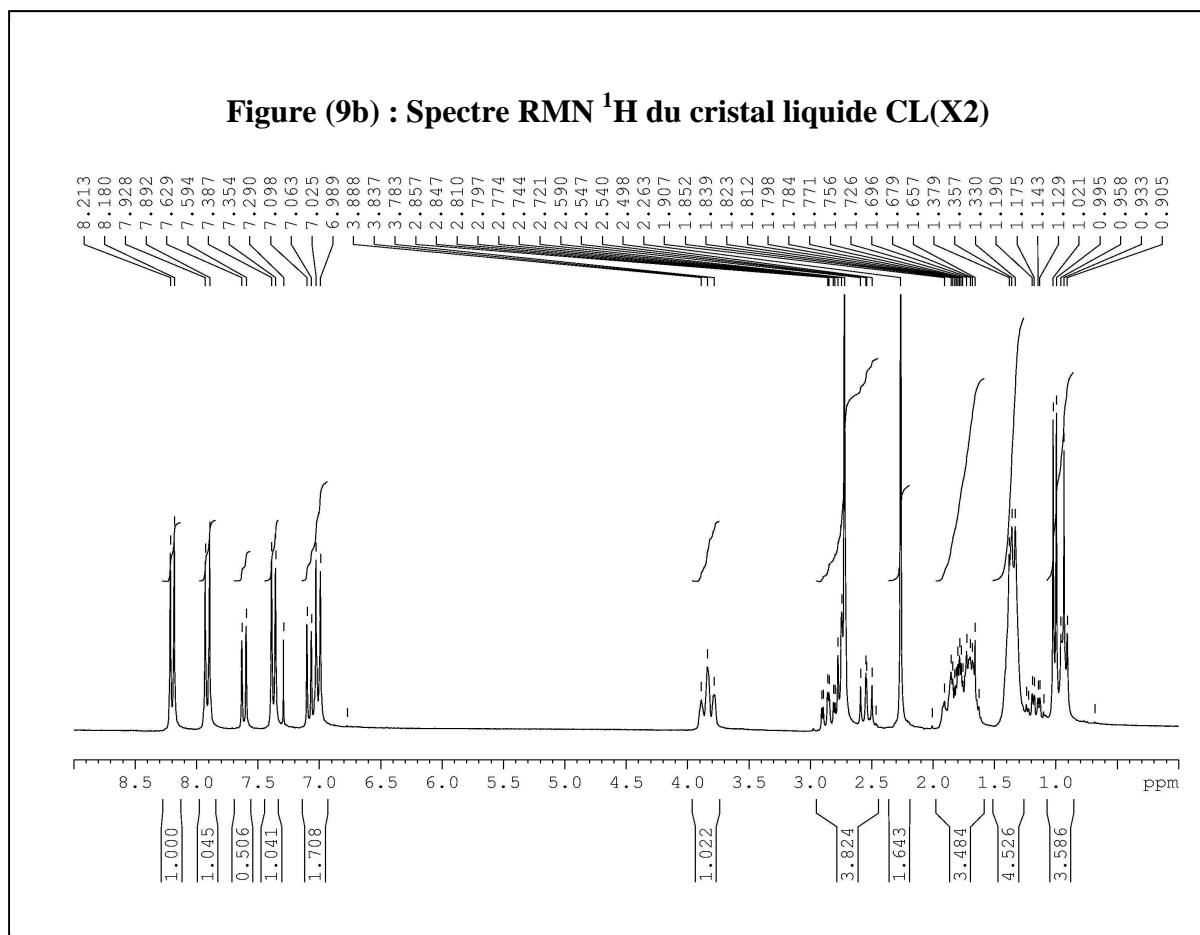
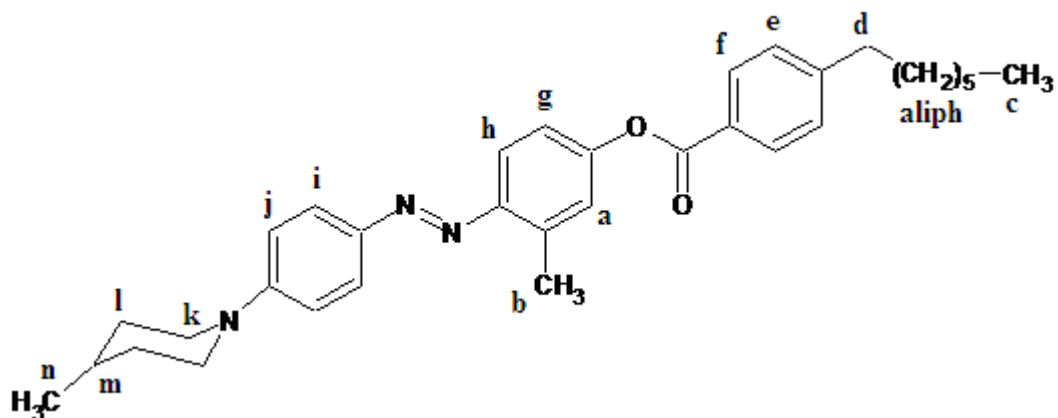


Tableau (2) : Attribution des déplacements chimiques :

Proton	Déplacement chimique (ppm)	Nombre de protons
a	2.263	3
b	2.590	3
c	0.933	3
d	2.87	2
e	7.222	2
f	7.91	2
g	7.080	1
h	6.611	1
i	8.195	2
J	7.007	2
k	2.543	2
l	1.159	1
m	1.008	3
n	1.605	2
o	2.655	2
p	3.850	2
aliph	1.3 -1.45	10

c) Cristal liquide CL(X3) :



3-Methyl-4-[4-(4-methyl-piperidin-1-yl)-phenylazo]-benzoic acid 4-heptyl-phenyl ester

Figure (9c) : Spectre RMN ¹H de cristal liquide CL(X3)

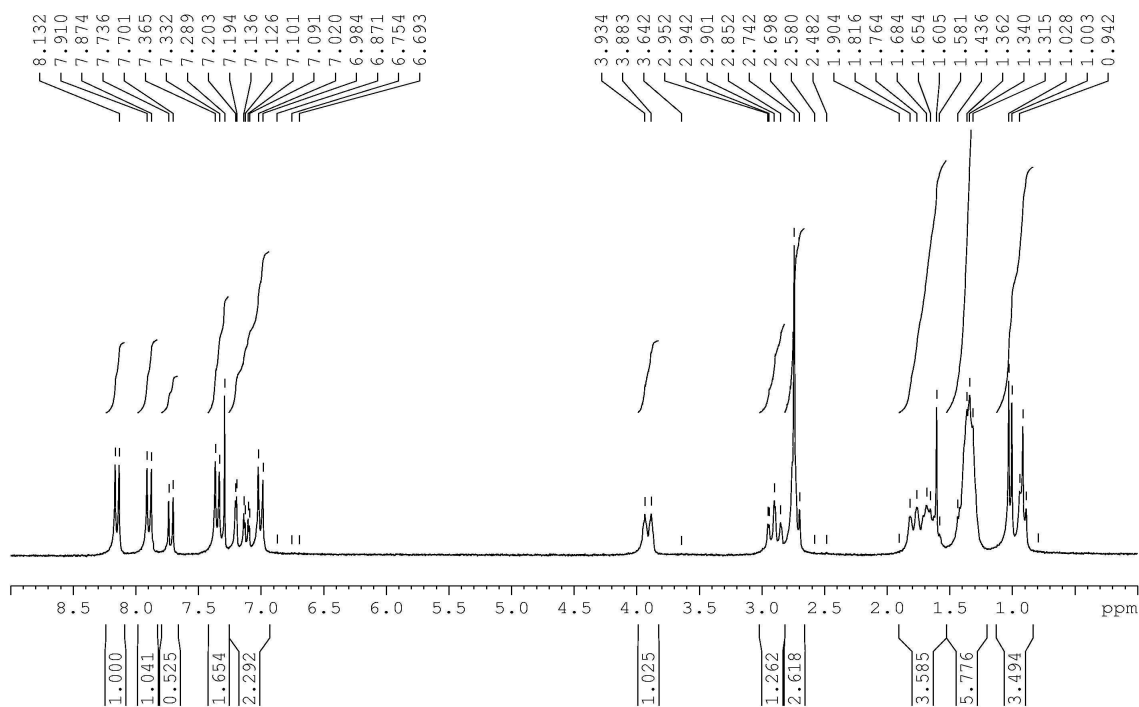


Tableau (3) : Attribution des déplacements chimiques.

proton	Déplacement chimique (ppm)	Nombre de proton
a	7.198	1
b	2.742	3
c	1.003	3
d	2.901	2
e	7.350	2
f	7.891	2
g	7.131	1
h	7.755	1
i	8.132	2
j	7.002	2
k	3.908	4
l	2.698	4
m	1.724	1
n	1.017	3
aliph	1.2 – 1.4	10

IV.3 Etude des propriétés thermique :

Le tableau (4), regroupe les températures de transitions des phases stationnaires CL(X1), CL(X2), CL(X3), M1 et M2 obtenues par DSC et par Microscopie.

Cristal liquide	Transitions						Plage nématique
	DSC (T °C)			Microscopie (T °C)			
	S1 → S2	S2 → N	N → I	S1 → S2	S2 → N	N → I	
CL(X1)	----	150	260	----	148.8	257	110 °C
CL(X2)	----	161	243	----	159	240.8	82 °C
CL(X3)	122	128	229	119.8	126.5	228	101 °C
M1	----	131.5	206	----	130	204.5	74.5 °C
M2	----	160	252.5	----	158.5	250	92.5 °C

S1 : solide1, S2 : solide 2, N : Nématique, I : liquide isotrope.

Tableau (4) : Températures de transitions obtenues par DSC et microscopie.

A partir des résultats obtenues par l'analyse calorimétrique et la microscopie, nous pouvons noter que :

- ❖ Toutes les phases stationnaires « cristal liquide » étudiées présentent une mésophase de type nématique.
- ❖ Le cristal liquide CL(X3) présente une transition solide 1-solide 2 ou transformation allotropique.
- ❖ Le changement de la position du radical méthyle, porté par le cycle pipéridine, de la position 4 dans "CL(X1)" à la position 3 dans "CL(X2)" a fait apparaître une augmentation de la température de transition T_{KN} (solide anisotrope- nématique) et une diminution de la température de clarification T_{NI} (nématique- liquide isotrope). Contrairement aux deux cristaux liquides disubstitués (CL(X1) et CL(X2)) le composé monosubstitué CL(X3) présente une transition solide- solide et une diminution des températures de transitions T_{KN} et T_{NI} .
- ❖ Pour le composé M1, mélange constitué de 50% de CL(X1) et 50% de CL(X2), on remarque une diminution des valeurs des températures de transitions ($131,5^{\circ}\text{C}$ et 206°C) par rapport aux valeurs obtenues par les constituants du mélange pris individuellement.
- ❖ Pour le cristal liquide M2, constitué de 50% de CL(X2) et 50% de CL(X3), la valeur de la température de transition (T_{KN}) est située entre celle des corps purs CL(X2) et CL(X3), alors que la température de clarification (T_{NI}) est supérieure à celles des constituants purs.

Les thermogrammes obtenus par DSC sont représentés ci-dessous :

Figure (10) : Thermogramme obtenu pour le Cristal liquide CL(X1) :

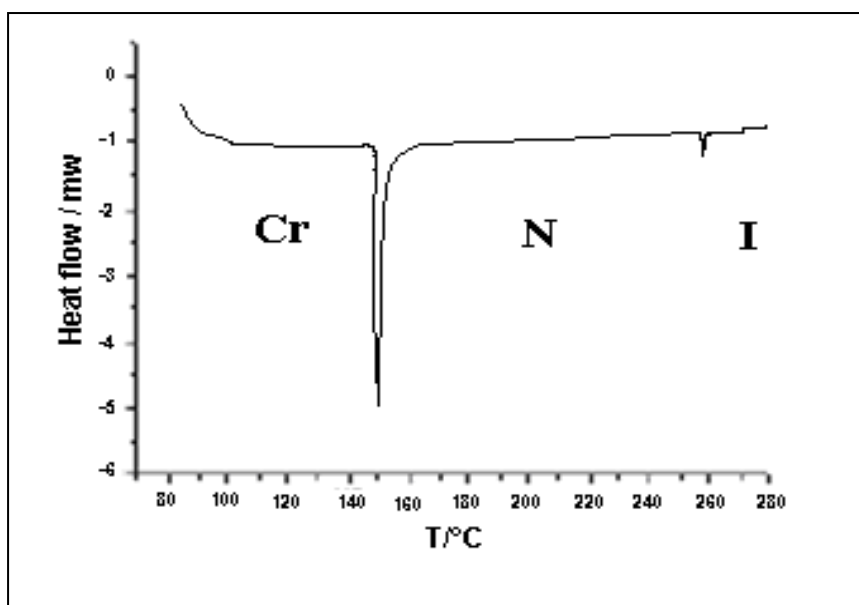


Figure (11) : Thermogramme obtenu pour le Cristal liquide CL(X2) :

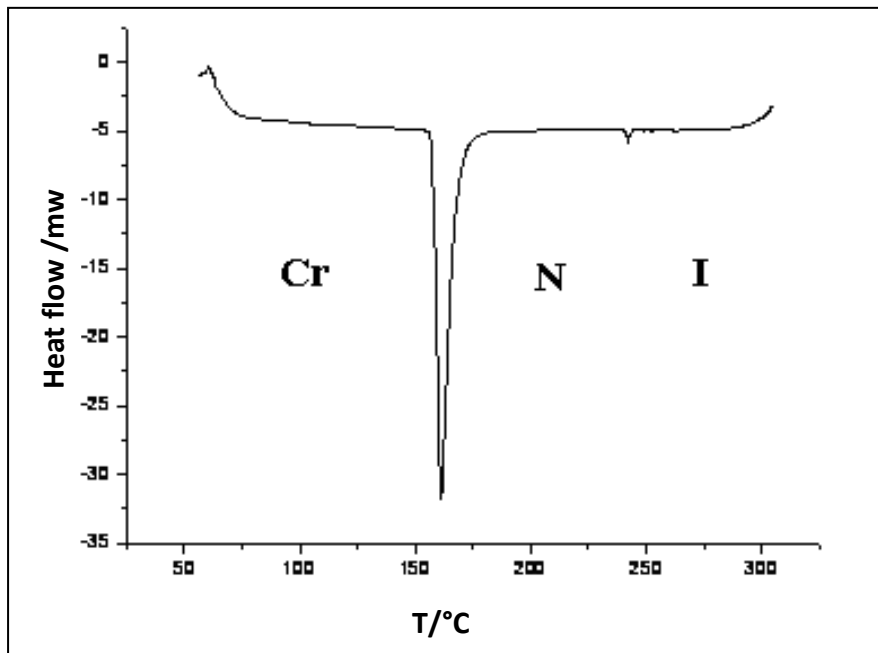


Figure (12) : Thermogramme obtenu pour le Cristal liquide CL(X3) :

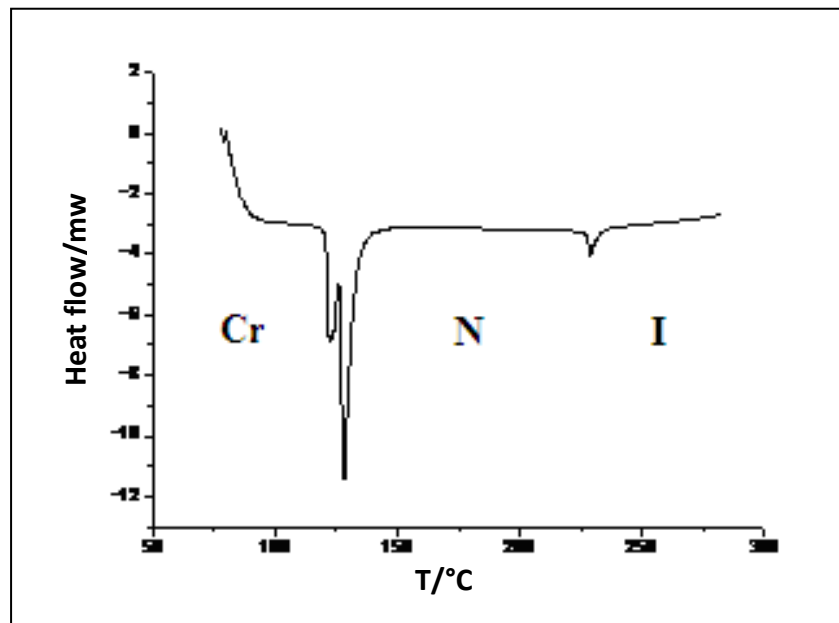


Figure (13) : Thermogramme obtenu pour le mélange M1 :

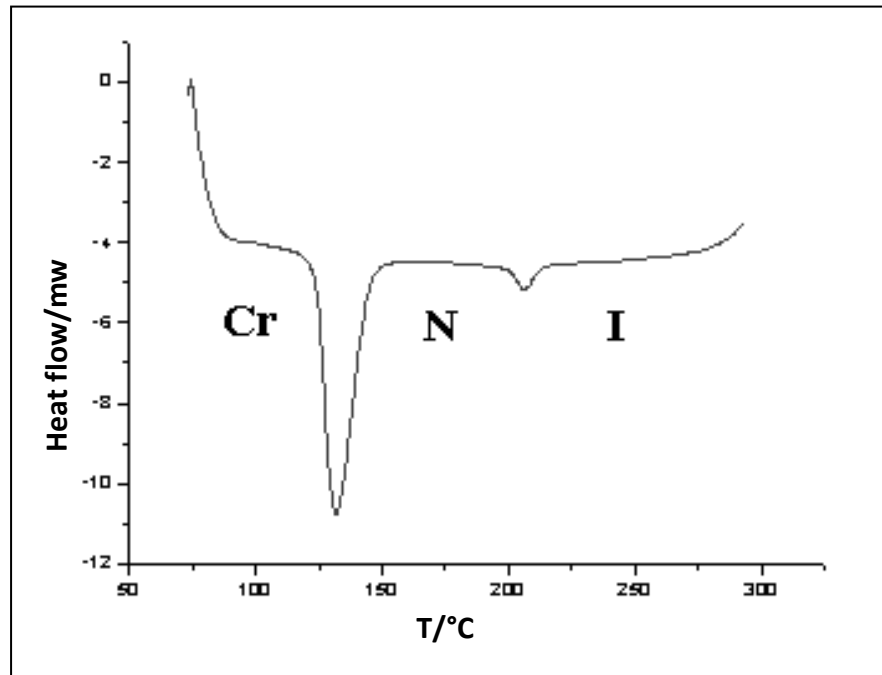
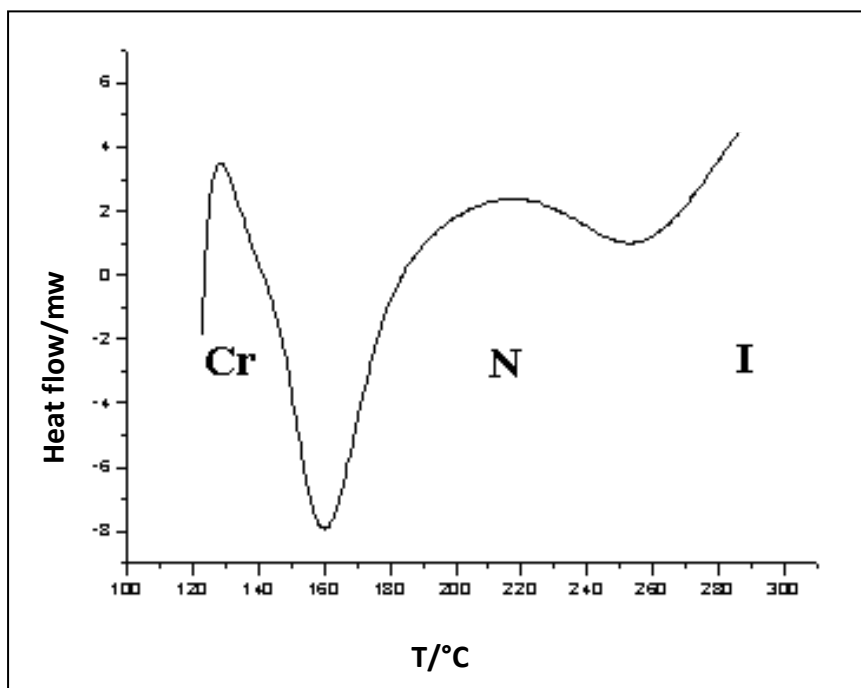


Figure (14) : Thermogramme obtenu pour le mélange M2 :



IV.4 Etude des propriétés analytiques :

La détermination des performances analytiques des phases stationnaires étudiées a été établit, en injectant une série de composés doués de volatilités et de polarités différentes, appartenant à diverses familles chimiques.

Notre choix de soluté a porté essentiellement sur les isomères géométriques (de type cis et trans.) et de position.

Un grand nombre de solutés a été séparé sur les cinq composés mésogènes sur des colonnes capillaires en isotherme et en programmation de température.

L'efficacité de l'ensemble des colonnes chromatographiques exprimé en nombre de plateaux théoriques N a été déterminée dans les trois états : solide anisotrope, nématique et liquide isotrope, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (5).

Cristal liquide	Etats	Solutés	Nombre de plateau théorique « N »/ mètre
CL(X1)	Solide Nématique liquide isotrope	Benzène	2520
		Naphtalène	3150
		Pyrène	2710
CL(X2)	Solide Nématique liquide isotrope	Benzène	2580
		Naphtalène	3250
		Pyrène	-----
Cl(X3)	Solide Nématique liquide isotrope	Benzène	2635
		Naphtalène	3200
		Pyrène	2890
M1	Solide Nématique liquide isotrope	Benzène	2600
		Naphtalène	3190
		Pyrène	2790
M2	Solide Nématique liquide isotrope	Benzène	2450
		Naphtalène	3205
		Pyrène	-----

Tableau (5) : Efficacités des cristaux liquides dans les trois états : solide, nématique et liquide

A partir des résultats représentés dans le tableau (5), nous pouvons relever les points importants suivants :

- ❖ L'ensemble des phases stationnaires étudiées présente de bonnes efficacités exprimées en nombre de plateaux théoriques par mètre. Ces valeurs sont comprises entre **2450** et **3250** plateaux théoriques/mètre.
- ❖ Pour l'ensemble des colonnes, la phase nématique présente la meilleure efficacité comparativement aux phases solide anisotrope et liquide isotrope.
- ❖ le cristal liquide CL(X2) représente la phase stationnaire la plus efficace, avec un nombre de plateaux théoriques égal à **3250** plateaux/ mètre.

IV.5 Etude comparative des performances analytiques :

Dans une première étude nous allons comparer les propriétés de rétention des trois cristaux liquides purs CL(X1), CL(X2) et CL(X3) en éluant plusieurs familles de solutés douées de polarités et de volatilités différentes.

Dans une seconde étude nous nous proposons de suivre l'évolution des performances analytiques de deux mélanges binaires notés M1 et M2 constitués de CL(X1) et CL(X2) , pour le mélange équimolaire M1 et de CL(X2) et CL(X3) pour le mélange équimolaire M2

IV.5-1 Etude comparative des performances analytiques des cristaux liquides purs CL(X1), CL(X2) et CL(X3).

Les composés injectés sur l'ensemble des phases stationnaires appartiennent à quatre familles chimiques, ce sont :

- les hydrocarbures aromatiques.
- les dérivés phénoliques
- les produits naturels des huiles essentielles.
- et les hydrocarbures polyaromatiques.

Les temps de rétention relatifs et les chromatogrammes correspondant aux quatre familles sont regroupés dans les tableaux et les figures ci dessous :

a) Les hydrocarbures aromatiques :

Solutés	Phase stationnaire CL(X1)		Phase stationnaire CL(X2)		Phase stationnaire CL(X3)	
	T °C	r	T°C	r	T°C	r
Benzène	60	0.452	80	0,500	60	0,265
Toluène	60	0.510	80	0,560	60	0,366
Ethyle benzène	60	0.623	80	0,663	60	0,508
m-xylène	60	0.674	80	0,697	60	0,584
p-xylène	60	0.717	80	0,713	60	0,633
o-xylène	60	0.763	80	0,777	60	0,678
t-butyle benzène	60	0.981	80	0,914	60	0,832
iso butyle benzène	60	1.704 min	80	1.998 min	60	3.147 min
1,3,5-(Me) ₃ benzène	60	1.021	80	1.222	60	1,060
Cis décaline	60	1.109	80	1,082	60	1,198
1,2,4-(Me) ₃ benzene	60	1.268	-----	-----	60	1,359
1,3-(Et) ₂ benzène	60	1.309	80	1,205	60	1,330
1,2-(Et) ₂ benzène	60	1.313	80	1,308	60	1,382
Trans décaline	60	1.348	80	1,358	60	1,543
1,4-(Et) ₂ benzène	60	1.475	80	1,352	60	1,657
1,2,3-(Me) ₃ Benzène	60	1.602	80	1,222	----	-----
1,2,4,5-(Me) ₄ Benzène	60	2.667	80	2.108	60	2,993

Tableau (6) : Les temps relatifs des hydrocarbures aromatiques testés sur les phases stationnaires CL(X1), CL(X2) et CL(X3).

La **figure (15)** représente les chromatogrammes de séparation des hydrocarbures aromatiques testé sur les phases stationnaires CL(X1) (fig **15a**), CL(X2) (fig **15b**) et CL(X3) (fig **15c**).

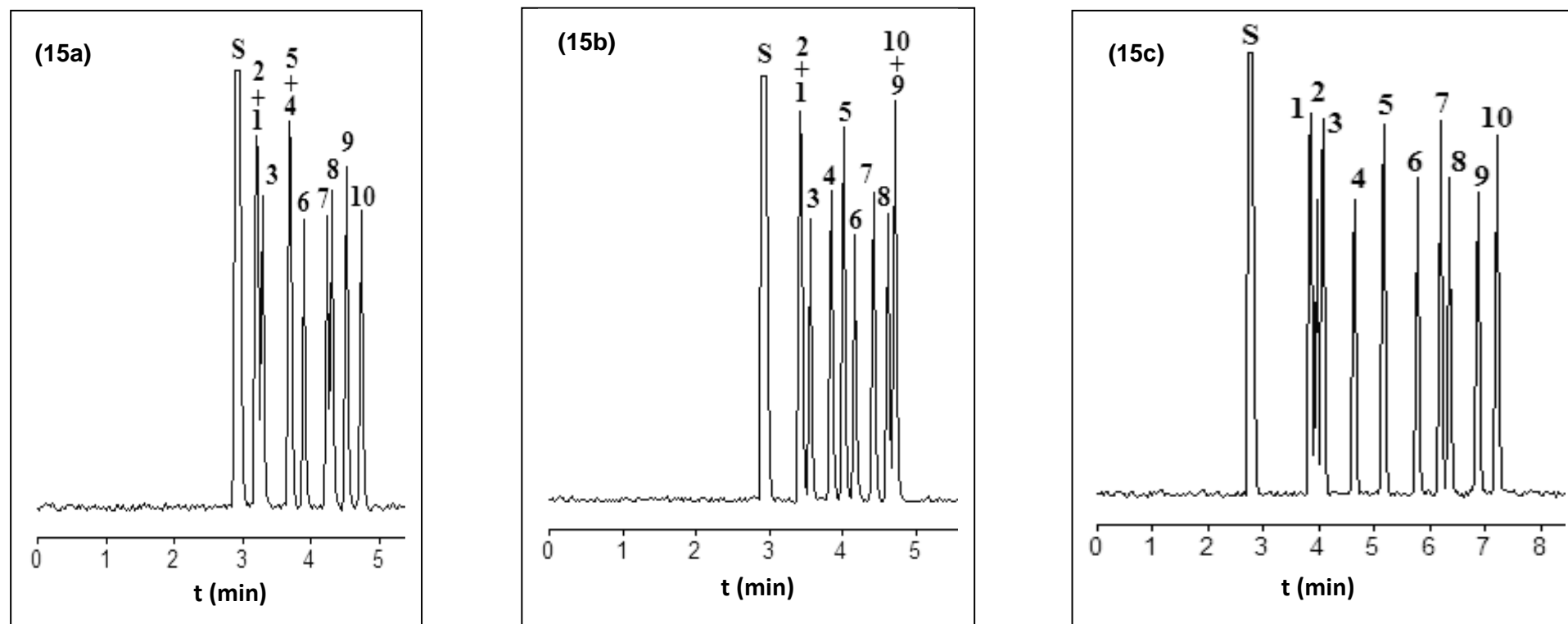


Figure (15) : Exemples de séparation des hydrocarbures aromatiques élués sur CL(X1) (**fig 15a**), sur CL(X2) (**fig 15b**) et sur CL(X3) (**fig 15c**),

1) m-xylène ; 2) p-xylène ; 3) o- xylène ; 4) t-butylbenzène ; 5) iso butylbenzène ; 6) Cis Décaline ; 7) 1,3 (Et)₂ benzène ; 8) 1,2 (Et)₂benzène ; 9) Trans Décaline ; 10) 1,4 (Et)₂ benzène.

A partir des résultats obtenus, nous constatons que :

- ❖ Une bonne résolution des hydrocarbures aromatiques est obtenue à l'état solide et en isotherme pour les trois phases stationnaires.
- ❖ Le couple méta et para xylène est partiellement séparé sur la phase CLx3.
- ❖ Les isomères diméthylés et diéthylés du benzène sont bien résolus sur les trois phases cristal liquides.
- ❖ L'éluion du couple d'isomère géométrique, cis et trans décaline, sur les trois phases stationnaires donne deux pics distincts.

b) les dérivés phénoliques :

solutés	Phase stationnaire CL(X1)		Phase stationnaire CL(X2)		Phase stationnaire CL(X3)	
	T °C	r	T °C	r	T °C	r
Phénol	80- 4°/min	0.485	120- 4°/min	0,549	100- 4°/min	0,510
2 Bromo phénol	80- 4°/min	0.550	120- 4°/min	0,703	100- 4°/min	0,594
2,6-(Me) ₂ phénol	80- 4°/min	0.604	120- 4°/min	0,651	100- 4°/min	0,648
m- crésol	80- 4°/min	0.707	120- 4°/min	0,768	100- 4°/min	0,761
p-crésol	80- 4°/min	0.748	120- 4°/min	0,767	100- 4°/min	0,780
o- Ethyle phénol	80- 4°/min	0.807	120- 4°/min	0,803	100- 4°/min	0,810
2,4,6-(Me) ₃ phénol	-----	-----	120- 4°/min	0,877	100- 4°/min	0,909
2,4-(Me) ₂ phénol	80- 4°/min	0.846	-----	-----	100- 4°/min	0,978
2,5-(Me) ₂ phénol	80- 4°/min	0.903	120- 4°/min	0,822	100- 4°/min	0,904
2,3-(Me) ₂ phénol	80- 4°/min	0.980	120- 4°/min	0,938	100- 4°/min	1,006
3,5-(Me) ₂ phénol	80- 4°/min	0.989	120- 4°/min	0,947	100- 4°/min	0,981
m-Ethyle phénol	80- 4°/min	1 5.107 mn	120- 4°/min	1 3.868 mn	100- 4°/min	1 5.725 mn
3,4-(Me) ₂ phénol	80- 4°/min	1.190	120- 4°/min	1,084	100- 4°/min	1,176
2,4,5-(Me) ₃ phénol	80- 4°/min	1.445	120- 4°/min	1,233	100- 4°/min	1,325
2,3,5-(Me) ₃ phénol	80- 4°/min	1.492	120- 4°/min	1,280	100- 4°/min	1,386
3 Chloro phénol	80- 4°/min	1.586	120- 4°/min	1,443	-----	-----
4 Chloro phénol	80- 4°/min	1.655	120- 4°/min	1,503	100- 4°/min	1,550
3 Bromo phénol	80- 4°/min	2.233	120- 4°/min	2,095	100- 4°/min	1,994
4 Bromo phénol	80- 4°/min	2.277	120- 4°/min	2,193	100- 4°/min	2,066
3,5-(Cl) ₂ phénol	80- 4°/min	2.511	120- 4°/min	3,119	100- 4°/min	2,701
3,4-(Cl) ₂ phénol	80- 4°/min	2.773	120- 4°/min	3,456	100- 4°/min	2,969
o-phényl phénol	-----	-----	120- 4°/min	2,825	100- 4°/min	2,623
m-phényl phénol	-----	-----	120- 4°/min	2,854	100- 4°/min	4,864

Tableau (7) : Les temps relatifs des dérivés phénoliques testés sur les phases stationnaires CL(X1), CL(X2) et CL(X3).

La **figure (16)** représente les chromatogrammes de séparation des dérivés phénoliques testés sur les phases stationnaires CL(X1) (fig **16a**), CL(X2) (fig **16b**) et CL(X3) (fig**16c**).

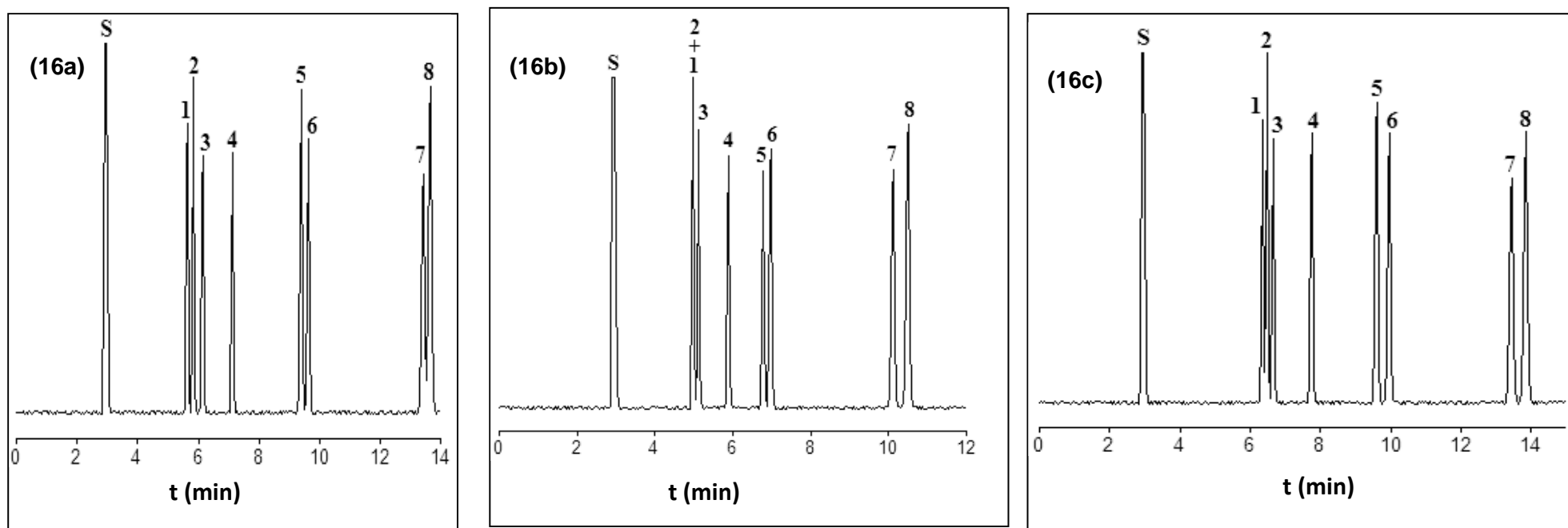


Figure (16) : Exemples de séparation des dérivés phénoliques élués sur CL(X1) (**fig 16a**) ; CL(X2)(**fig 16b**) et CL(X3) (**fig 16c**).

- 1) m-crésol ; 2) p-crésol ; 3) o- ethyl phénol ; 4) m- ethyl phénol ; 5) 2,4,5 (Me)₃ phénol ; 6) 2,3,5 (Me)₃ phénol
7) 3 bromo phénol ; 8) 4 bromo phénol.

L'examen du tableau (7) et des chromatogrammes correspondant à l'élution des dérivés du phénol nous permettent de faire les constatations suivantes :

- ❖ les dérivés phénoliques sont élués dans l'état solide et nématique pour les phases CLx2 et CLx3, et dans l'état solide pour la phase stationnaire CL(X1).
- ❖ Le couple méta et para crésol est bien séparé sur la phase stationnaire C(X1).
- ❖ Les dérivés triméthylés du phénol (2,4,5 ,2,4,6 et 2,3,5 triméthyl phénol) sont bien élués sur les trois phases.
- ❖ Le couple d'isomère diméthylés du phénol (2,3 et 3,5 diéthyle phénol) est mal séparé sur les trois phases.
- ❖ Les dérivés mono bromés et dichlorés sont totalement séparés sur les trois phases.
- ❖ A l'exception de quelques composés (2,3 et 2,5 diméthyl phénol), l'ordre d'élution sur les trois phases stationnaires est le même.

c) Produits naturels :

solutés	Phase stationnaire CL(X1)		Phase stationnaire CL(X2)		Phase stationnaire CL(X3)	
	T °C	r	T °C	r	T °C	r
β-Pinène	80- 4°/min	0.294	100- 4°/min	0,317	100- 4°/min	0,338
Linalool	80- 4°/min	0.402	100- 4°/min	0,484	100- 4°/min	0,517
Fenchone	80- 4°/min	0.416	100- 4°/min	0,498	100- 4°/min	0,526
Camphre	80- 4°/min	0.566	100- 4°/min	0,615	100- 4°/min	0,613
Acétate de linalyl	80- 4°/min	0.622	100- 4°/min	0,652	100- 4°/min	0,656
Bornéol	80- 4°/min	0.652	100- 4°/min	0,656	100- 4°/min	0,681
Menthol	80- 4°/min	0.706	100- 4°/min	0,714	100- 4°/min	0,825
Citronéllol	80- 4°/min	0.828	100- 4°/min	0,742	100- 4°/min	0,876
Nérol	80- 4°/min	0.832	100- 4°/min	0,904	100- 4°/min	0,954
Terpinéol	80- 4°/min	0.853	100- 4°/min	0,848	100- 4°/min	0,993
cis citral	80- 4°/min	0.931	100- 4°/min	0.917	100- 4°/min	1.001
Géraniol	80- 4°/min	1 3.436mn	100- 4°/min	1 4.338 mn	100- 4°/min	1 3.910 mn
Acétate de citronélyl	80- 4°/min	1.029	100- 4°/min	0,906	100- 4°/min	0,964
Acétate de néryl	80- 4°/min	1.116	100- 4°/min	1,004	100- 4°/min	1,014
trans citral	80- 4°/min	1.159	100- 4°/min	1.125	100- 4°/min	1.240
Terpényl	80- 4°/min	1.163	100- 4°/min	1,128	100- 4°/min	1,203
Carvone	80- 4°/min	1.293	100- 4°/min	1,181	100- 4°/min	1,376
Acétate de géranyl	80- 4°/min	1.384	100- 4°/min	1,236	100- 4°/min	1,293
Bisabolène	80- 4°/min	1.798	100- 4°/min	1,599	100- 4°/min	1,662
Thymol	80- 4°/min	2.111	100- 4°/min	1,752	100- 4°/min	1,909
Carvacrol	80- 4°/min	2.182	100- 4°/min	1,791	100- 4°/min	1,926
Eugénol	80- 4°/min	2.236	100- 4°/min	2,025	100- 4°/min	2,204
Anéthol	80- 4°/min	2.253	100- 4°/min	1,483	100- 4°/min	2,005
cis jasmone	80- 4°/min	2.274	100- 4°/min	2.078	100- 4°/min	2,189
Estragol	-----	-----	100- 4°/min	2.280	100- 4°/min	2,279

Tableau (8) : Les temps de rétention relatifs des Produits naturels testés sur les phases stationnaires CL(X1), CL(X2) et CL(X3).

La **figure (17)** représente les chromatogrammes de séparation des produits naturels testés sur les phases stationnaires CL(X1) (fig **17a**), CL(X2) (fig **17b**) et CL(X3) (fig **17c**).

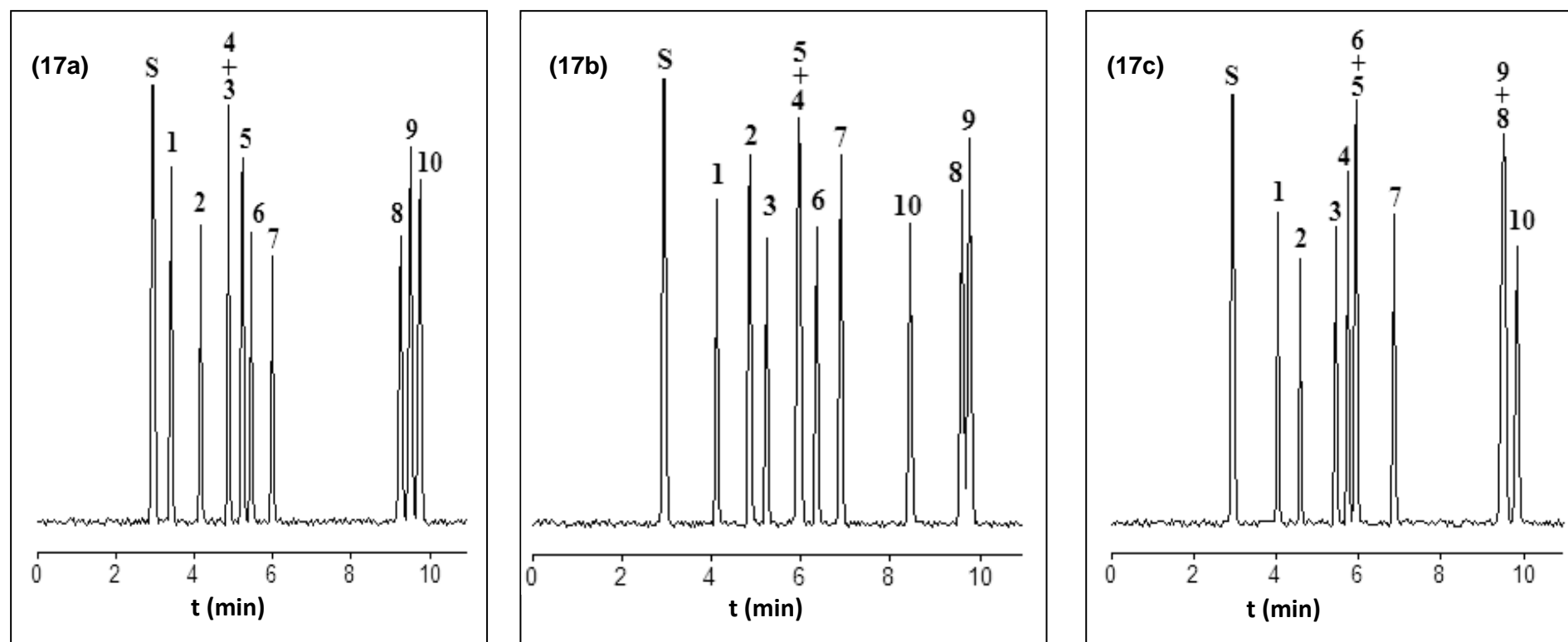


Figure (17) : Exemples de séparation des produits naturels élués sur CL(X1) (**fig 17a**) ; CL(X2) (**fig 17b**) et CL(X3) (**fig 17c**).

1) Linallol ; 2) Acétate de linalyl ; 3) Citronellol ; 4) Nérol ; 5) Cis citral ; 6) Géraniol ; 7) Trans citral ; 8) Thymol ; 9) Carvacrol ; 10) Anéthol.

D'après les résultats portés dans le tableau (8) et les chromatogrammes obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- ❖ D'une manière générale une bonne résolution est obtenue pour les produits naturels.
- ❖ L'éluion des composés volatils présents dans les huiles essentielles a été effectuée dans l'état solide sur les phases stationnaires CL(X1) et CL(X2), et dans l'état solide et nématique pour la phase CL(X3).
- ❖ Le couple d'isomères de position (Anéthol / Estragol) est bien séparé sur les deux phases stationnaires CL(X2) et CL(X3).
- ❖ Le couple d'isomères (Thymol / Carvacrol) est partiellement séparé sur les trois phases stationnaires.
- ❖ Les isomères (Linalool et acétate de linalyl) et (Citronéllol et Acétate de citronelyl) sont totalement séparés sur les trois phases stationnaires.
- ❖ Le couple d'isomères géométriques (cis et trans citral) est séparé sur les trois phases. La forme cis est toujours éluee avant la forme trans.

d) Les hydrocarbures polyaromatiques :

Solutés	Phase CL(X1)		Phase CL(X2)		Phase CL(X3)	
	T °C	r	T °C	r	T °C	r
Naphtalène	160	0,271	160 - 4°/min	0,495	160- 4°/min	0,456
2-Methyl naphtalène	160	0,518	160 - 4°/min	0,606	160 - 4°/min	0,586
1-Methyl naphtalène	160	0,521	160 - 4°/min	0,651	160 - 4°/min	0,629
Chloronaphtalène	160	0,756	-----	-----	160 - 4°/min	0,776
2,6(Me) ₂ Naphtalène	----	-----	160 - 4°/min	0,784	160 - 4°/min	0,816
1,6(Me) ₂ Naphtalène	160	0,795	160 - 4°/min	0,830	160 - 4°/min	0,823
Acénaphtylène	160	1 3.791min	160 - 4°/min	1 4.273min	160 - 4°/min	1 4.882min
Acénaphtène	160	1,006	160 - 4°/min	1,008	160 - 4°/min	1,007
Bromonaphtalène	160	1,089	160 - 4°/min	1,113	160 - 4°/min	1,134
Fluorène	160	1,155	160 - 4°/min	1,420	-----	-----
Phénanthrène	160	2,437	160 - 4°/min	2,602	160 - 4°/min	2,783
Anthracène	160	3,136	160 - 4°/min	2,712	160 - 4°/min	2,961
Fluorentène	160	4,977	160 - 4°/min	4,518	160 - 4°/min	5,084
Pyrène	-----	-----	160 - 4°/min	4,911	160 - 4°/min	5,551
Benzo (a) Fluorène	-----	-----	160 - 4°/min	5,579	210°C	1 27,954min
Benzo (b) Fluorène	-----	-----	160 - 4°/min	5,584	210°C	1.014

Tableau (9) : Les temps de rétention relatifs des hydrocarbures polyaromatiques testés sur les phases stationnaires CL(X1), CL(X2) et CL(X3).

La **figure (18)** représente les chromatogrammes de séparation des hydrocarbures polyaromatiques testés sur les phases stationnaires CL(X1) (fig **18a**), CL(X2) (fig **18b**) et CL(X3) (fig **18c**).

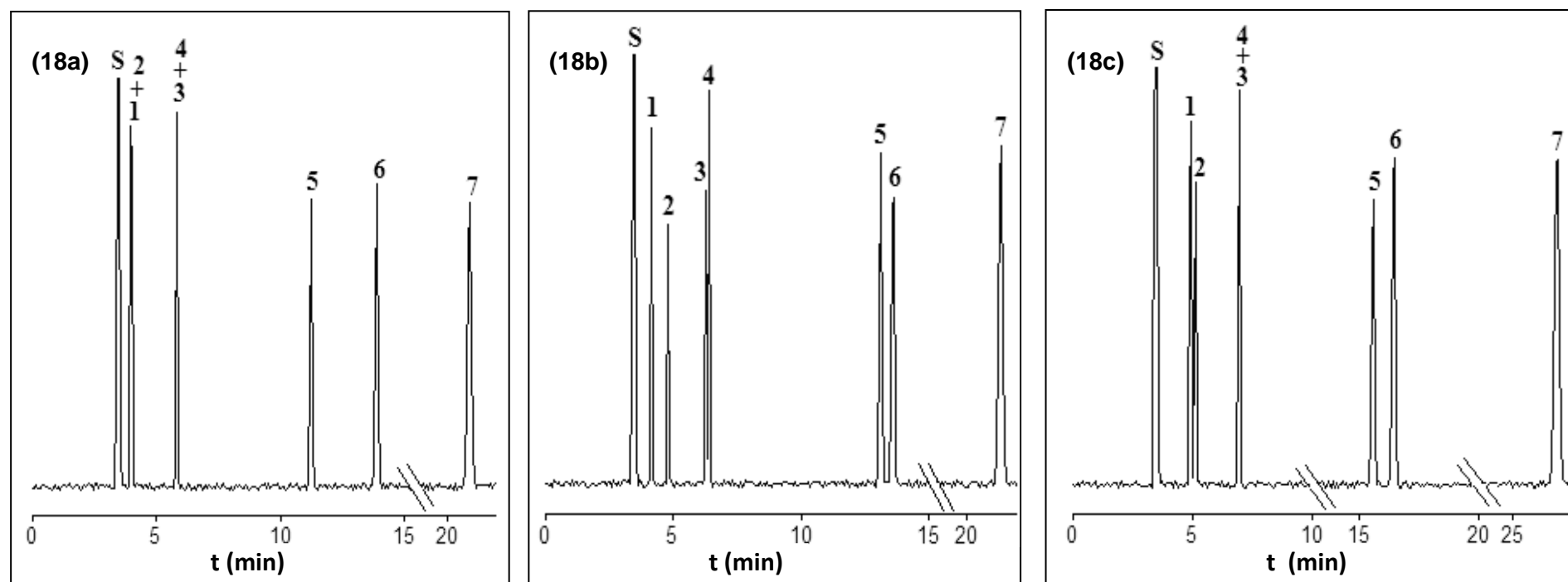


Figure (18) : Exemples de séparation des hydrocarbures polycycliques élués sur CL(X1) (**fig 18a**) ; CL(X2) (**fig 18b**) et CL(X3) (**fig 18c**).

1) 2-Méthyl naphthalène ; 2) 1-Méthyl naphthalène ; 3) Acénaphthylène ; 4) Acénaphthène ; 5) Phénanthrène ;
6) Anthracène ; 7) Fluoranthène.

Nous constatons que :

- ❖ Les hydrocarbures polyaromatiques ont été élués dans les phases nématique et liquide pour les phases stationnaires CL(X2) et CL(X3), et dans la plage nématique pour la phase CL(X1).
- ❖ L'acénaphène et l'acénaphylène, ayant des points d'ébullition voisins, sont séparés uniquement sur la phase stationnaire CL(X2).
- ❖ Les isomères mono méthylés du naphthalène (1 méthyl et 2 méthyl naphthalène), sont séparés uniquement sur les phases stationnaires CL(X2) et CL(X3).
- ❖ Concernant le couple d'isomères géométriques (Anthracène et Phénanthrène), nous remarquons que les trois cristaux liquides CL(X1), CL(X2) et CL(X3), permettent leur séparation avec une bonne résolution.
- ❖ L'ordre d'éluion sur les trois phases stationnaires reste le même.

IV.5-2 Etude comparative des propriétés chromatographiques du mélange M1 avec ces deux constituants CL(X1) et CL(X2).

Les temps de rétention relatifs ainsi que les conditions opératoires relative aux quatre familles éluées sur les phases CL(X1), CL(X2) et M1, sont représentés dans les tableaux suivants :

a) les hydrocarbures aromatiques :

Solutés	Phase stationnaire CL(X1)		Phase stationnaire CL(X2)		Phase stationnaire M1	
	T °C	r	T °C	r	T °C	r
Benzène	60	0.452	80	0,500	50	0,449
Toluène	60	0.510	80	0,560	-----	-----
Ethyle Benzène	60	0.623	80	0,663	50	0,548
m-xylène	60	0.674	80	0,697	50	0,659
p-xylène	60	0.717	80	0,713	50	0,661
o-xylène	60	0.763	80	0,777	50	0,738
t-butyle Benzène	60	0.981	80	0,914	50	1,035
iso butyle Benzène	60	1 1.704 min	80	1 1.998 min	50	1 1.551min
1,3,5(Me) ₃ Benzène	60	1.021	80	1.222	50	1,099
Cis décaline	60	1.109	80	1,082	50	0,967
1,2,4-(Me) ₃ Benzene	60	1.268	-----	-----	50	1,202
1,3-(Et) ₂ Benzène	60	1.309	80	1,205	50	1,461
1,2-(Et) ₂ Benzène	60	1.313	80	1,308	50	1,617
Trans décaline	60	1.348	80	1,358	50	1,300
1,4-(Et) ₂ Benzène	60	1.475	80	1,352	50	1,483
1,2,3-(Me) ₃ Benzène	60	1.602	80	1,222	-----	-----
1,2,4,5-(Me) ₄ Benzène	60	2.667	80	2.108	50	2,321

Tableau (10) : Les temps relatifs des hydrocarbures aromatiques testés sur les phases stationnaires CL(X1), CL(X2) et M1

La **figure (19)** représente les chromatogrammes de séparation des hydrocarbures aromatiques testés sur les phases stationnaires CL(X1) (fig **19a**), CL(X2) (fig **19b**) et M1 (fig **19c**).

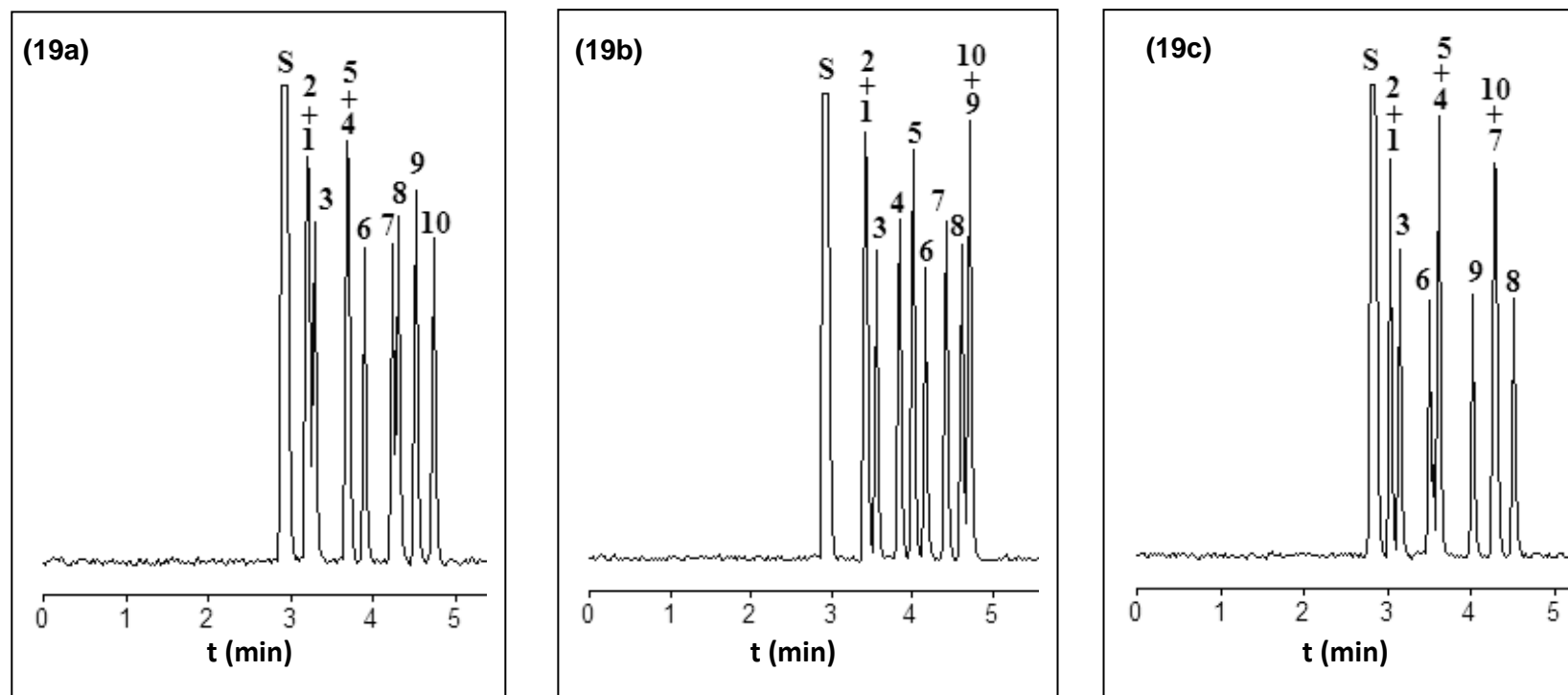


Figure (19) : Exemples séparation des hydrocarbures aromatiques élués sur CL(X1) (**fig19 a**), sur CL(X2) (**fig 19b**) et sur M1 (**fig 19c**),

1) m-xylène ; 2) p-xylène ; 3) o- xylène ; 4) t-butylbenzène ; 5) iso butylbenzène ; 6) Cis Décaline ; 7) 1,3 (Et)₂ benzène ; 8) 1,2 (Et)₂benzène ; 9) Trans Décaline ; 10) 1,4 (Et)₂ benzène.

A partir des résultats obtenus nous pouvons faire les constatations suivantes :

- ❖ Globalement, une bonne résolution des hydrocarbures aromatiques est obtenue en isotherme et dans l'état solide pour les trois phases stationnaires.
- ❖ le couple d'isomères (m et p-xylène) n'est pas séparé sur les trois phases.
- ❖ les isomères diethylés et triméthylés du benzène sont totalement séparé sur les trois phases.
- ❖ Le couple d'isomères géométriques cis et trans décaline est bien séparé sur l'ensemble des phases stationnaires.

Le mélange M1, dans sa composition 50% en CL(X1) et 50% en CL(X2), n'a pas apporté d'amélioration dans la résolution du couple m/p xylène. Ce couple est connu pour être difficilement séparé sur des phases stationnaires classiques.

D'une manière générale, le mélange M1 a le même comportement chromatographique, vis à vis des hydrocarbures aromatiques, que les constituants du mélange

b) Dérivés phénoliques :

Solutés	Phase stationnaire CL(X1)		Phase stationnaire CL(X2)		Phase stationnaire M1	
	T °C	r	T °C	r	T °C	r
Phénol	80- 4°/mn	0.485	120- 4°/mn	0,549	160 - 4°/min	0,796
2,6-(Me) ₂ phénol	80- 4°/mn	0.604	120- 4°/mn	0,651	160 - 4°/min	0,849
m- crésol	80- 4°/mn	0.707	120- 4°/mn	0,768	160 - 4°/min	0,952
p-crésol	80- 4°/mn	0.748	120- 4°/mn	0,767	160 - 4°/min	0,899
o- Ethyle phénol	80- 4°/mn	0.807	120- 4°/mn	0,803	160 - 4°/min	0,884
2,4-(Me) ₂ phénol	80- 4°/mn	0.846	-----	-----	160 - 4°/min	0,983
2,5-(Me) ₂ phénol	80- 4°/mn	0.903	120- 4°/mn	0,822	160 - 4°/min	1,123
2,3-(Me) ₂ phénol	80- 4°/mn	0.980	120- 4°/mn	0,938	160 - 4°/min	0,973
m-Ethyle phénol	80- 4°/mn	1 5.107min	120- 4°/mn	1 3.868 min	160 - 4°/min	1 2.237 min
3,4-(Me) ₂ phénol	80- 4°/mn	1.190	120- 4°/mn	1,084	160 - 4°/min	1,091
2,4,5-(Me) ₃ phénol	80- 4°/mn	1.445	120- 4°/mn	1,233	160 - 4°/min	1,213
2,3,5-(Me) ₃ phénol	80- 4°/mn	1.492	120- 4°/mn	1,28	160 - 4°/min	1,177
4 Chloro phénol	80- 4°/mn	1.655	120- 4°/mn	1,503	160 - 4°/min	1,89
4 Bromo phénol	80- 4°/mn	2.277	120- 4°/mn	2,193	160 - 4°/min	2,43
o-phényl phénol	-----	-----	120- 4°/mn	2,825	160 - 4°/min	2,454

Tableau (11) : Les temps relatifs des dérivés phénoliques testé sur les phases stationnaires CL(X1), CL(X2) et M1.

La **figure (20)** représente les chromatogrammes de séparation des dérivés phénoliques testés sur les phases stationnaires CL(X1) (fig **20a**), CL(X2) (fig **20b**) et M1 (fig**20c**).

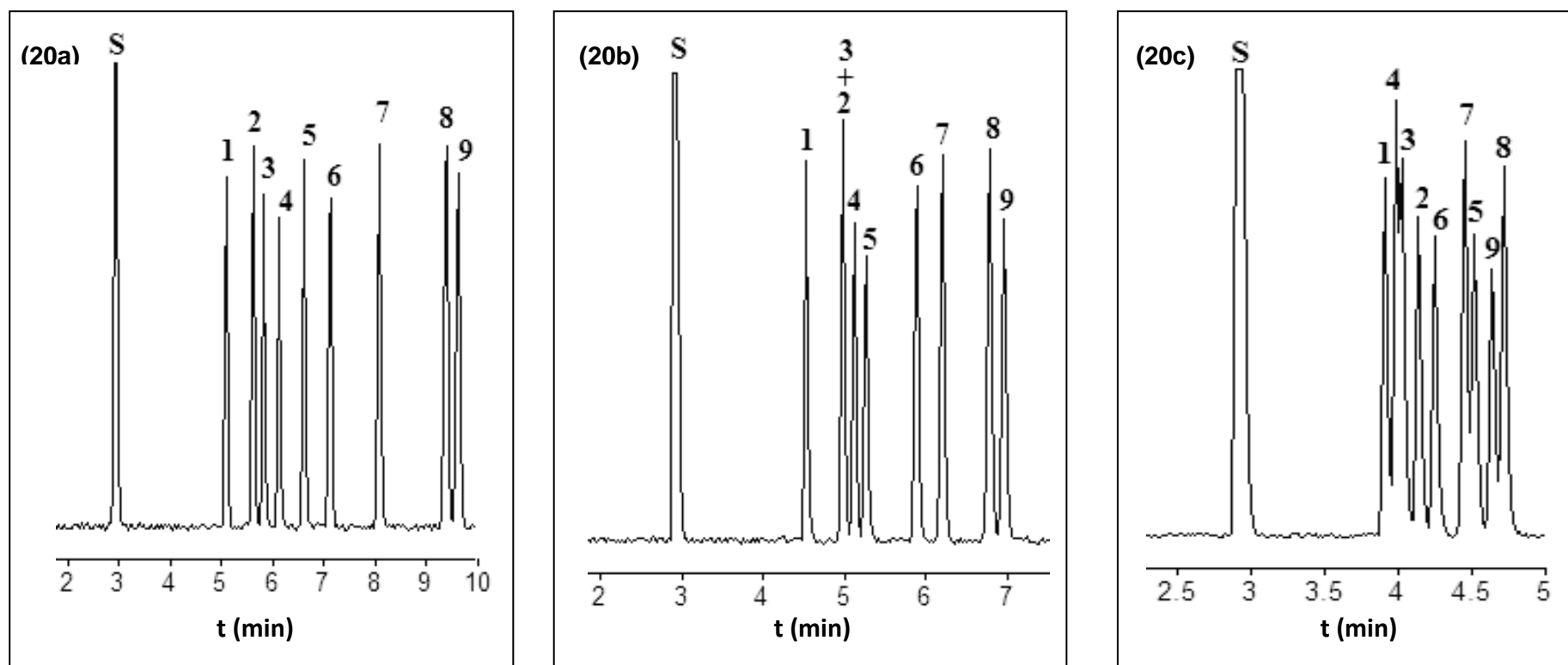


Figure (20) : Exemples de séparation des dérivés phénoliques élués sur CL(X1) (fig 20a) ; CL(X2) (fig20 b) et M1 (fig 20c).

- 1) 2,6(Me)₂ phénol ; 2) m-crésol ; 3) p-crésol ; 4) o- ethyl phénol ; 5) 2,5(Me)₂ phénol ; 6) m- ethyl phénol ;
7) 3,4(Me)₂ phénol ; 8) 2,4,5 (Me)₃ phénol ; 9) 2,3,5 (Me)₃ phénol

A partir des résultats obtenus nous remarquons que :

- ❖ Une faible rétention est obtenue sur la phase M1 par rapport à CL(X1) et CL(X2).
- ❖ Le mélange M1 n'a pas apporté d'amélioration dans la résolution des dérivés phénoliques.

c) produits naturels :

Solutés	Phase stationnaire CL(X1)		Phase stationnaire CL(X2)		Phase stationnaire M1	
	T °C	r	T °C	r	T °C	r
β-Pinène	80°- 4°/mn	0.294	100°- 4°/mn	0,317	100-4°/min	0,315
Linalool	80°- 4°/mn	0.402	100°- 4°/mn	0,484	100-4°/min	0,464
Fenchone	80°- 4°/mn	0.416	100°- 4°/mn	0,498	100-4°/min	0,467
Camphre	80°- 4°/mn	0.566	100°- 4°/mn	0,615	100-4°/min	0,544
Acétate de linalyl	80°- 4°/mn	0.622	100°- 4°/mn	0,652	100-4°/min	0,594
Bornéol	80°- 4°/mn	0.652	100°- 4°/mn	0,656	100-4°/min	0,639
Menthol	80°- 4°/mn	0.706	100°- 4°/mn	0,714	100-4°/min	0,696
Citronellol	80°- 4°/mn	0.828	100°- 4°/mn	0,742	100-4°/min	0,873
Nérol	80°- 4°/mn	0.832	100°- 4°/mn	0,904	100-4°/min	0,902
Terpinéol	80°- 4°/mn	0.853	100°- 4°/mn	0,848	100-4°/min	0,885
cis citral	80°- 4°/mn	0.931	100°- 4°/mn	0.917	100-4°/min	0,907
Géraniol	80°- 4°/mn	1 3.436min	100°- 4°/mn	1 4.338 min	100-4°/min	1 3.799min
Acétate de néryl	80°- 4°/mn	1.116	100°- 4°/mn	1,004	100-4°/min	0,958
trans citral	80°- 4°/mn	1.159	100°- 4°/mn	1.125	100-4°/min	1,108
Terpényl	80°- 4°/mn	1.163	100°- 4°/mn	1,128	100-4°/min	1,083
Carvone	80°- 4°/mn	1.293	100°- 4°/mn	1,181	100-4°/min	1,221
Acétate de géranyl	80°- 4°/mn	1.384	100°- 4°/mn	1,236	100-4°/min	0,967
Bisabolène	80°- 4°/mn	1.798	100°- 4°/mn	1,599	100-4°/min	1,494
Thymol	80°- 4°/mn	2.111	100°- 4°/mn	1,752	100-4°/min	1,885
Carvacrol	80°- 4°/mn	2.182	100°- 4°/mn	1,791	100-4°/min	1,952
Eugénol	80°- 4°/mn	2.236	100°- 4°/mn	2,025	100-4°/min	2,049
Anéthol	80°- 4°/mn	2.253	100°- 4°/mn	1,483	100-4°/min	1,838
cis jasmone	80°- 4°/mn	2.274	100°- 4°/mn	2.078	100-4°/min	1,933
Estragol	-----	-----	100°- 4°/mn	2.280	100-4°/min	2,554

Tableau (12) : Les temps relatifs des Produits naturels testés sur les phases stationnaires CL(X1), CL(X2) et M1.

La **figure 21** représente les chromatogrammes de séparation des produits naturels testés sur les phases stationnaires CL(X1) (fig **21a**), CL(X2) (fig **21b**) et M1 (fig **21c**).

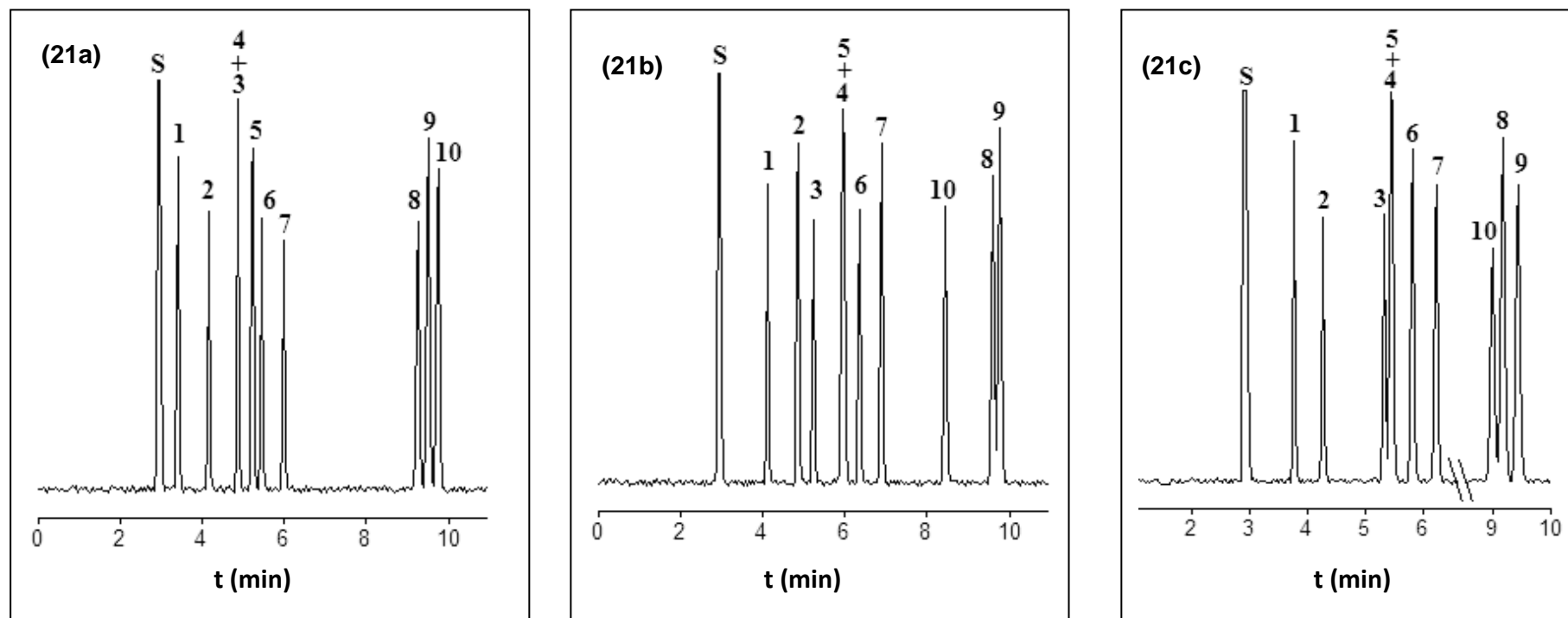


Figure (21) : Exemples de séparation des produits naturels élués sur CL(X1) (**fig 21a**) ; CL(X2) (**fig21b**) et M1 (**fig 21c**).

1) Linallol ; 2) Acétate de linalyl ; 3) Citronellol ; 4) Nérol ; 5) Cis citral ; 6) Géraniol ; 7) Trans citral ; 8) Thymol ;
9) Carvacrol ; 10) Anéthol.

Nous remarquons que le mélange M1 a pratiquement le même comportement chromatographique que la phase stationnaire cristal liquide CL(X2), vis à vis des produits naturels

d) Les hydrocarbures polyaromatiques :

Solutés	Phase stationnaire CL(X1)		Phase stationnaire CL(X2)		Phase stationnaire M1	
	T °C	r	T °C	r	T °C	r
Naphtalène	160	0,271	160 - 4°/min	0,495	160 - 4°/min	0,502
2-Methyl naphtalène	160	0,518	160 - 4°/min	0,606	160 - 4°/min	0,629
1-Methyl naphtalène	160	0,521	160 - 4°/min	0,651	160 - 4°/min	0,660
Chloronaphtalène	160	0,756	-----	-----	160 - 4°/min	0,778
2,6(Me) ₂ Naphtalène	----	-----	160 - 4°/min	0,784	160 - 4°/min	0,801
1,6(Me) ₂ Naphtalène	160	0,795	160 - 4°/min	0,83	160 - 4°/min	0,807
Acénaphthylène	160	1 3.791min	160 - 4°/min	1 4.273 min	160 - 4°/min	1 4.15 min
Acénaphthène	160	1,006	160 - 4°/min	1,008	160 - 4°/min	0,986
Bromonaphtalène	160	1,089	160 - 4°/min	1,113	160 - 4°/min	1,120

Tableau (13) : Les temps relatifs des hydrocarbures polyaromatiques testés sur les phases stationnaires CL(X1), CL(X2) et M1.

La **figure 22** représente les chromatogrammes de séparation des hydrocarbures polyaromatiques testés sur les phases stationnaires CL(X1) (fig **22a**), CL(X2) (fig **22b**) et M1 (fig **22c**).

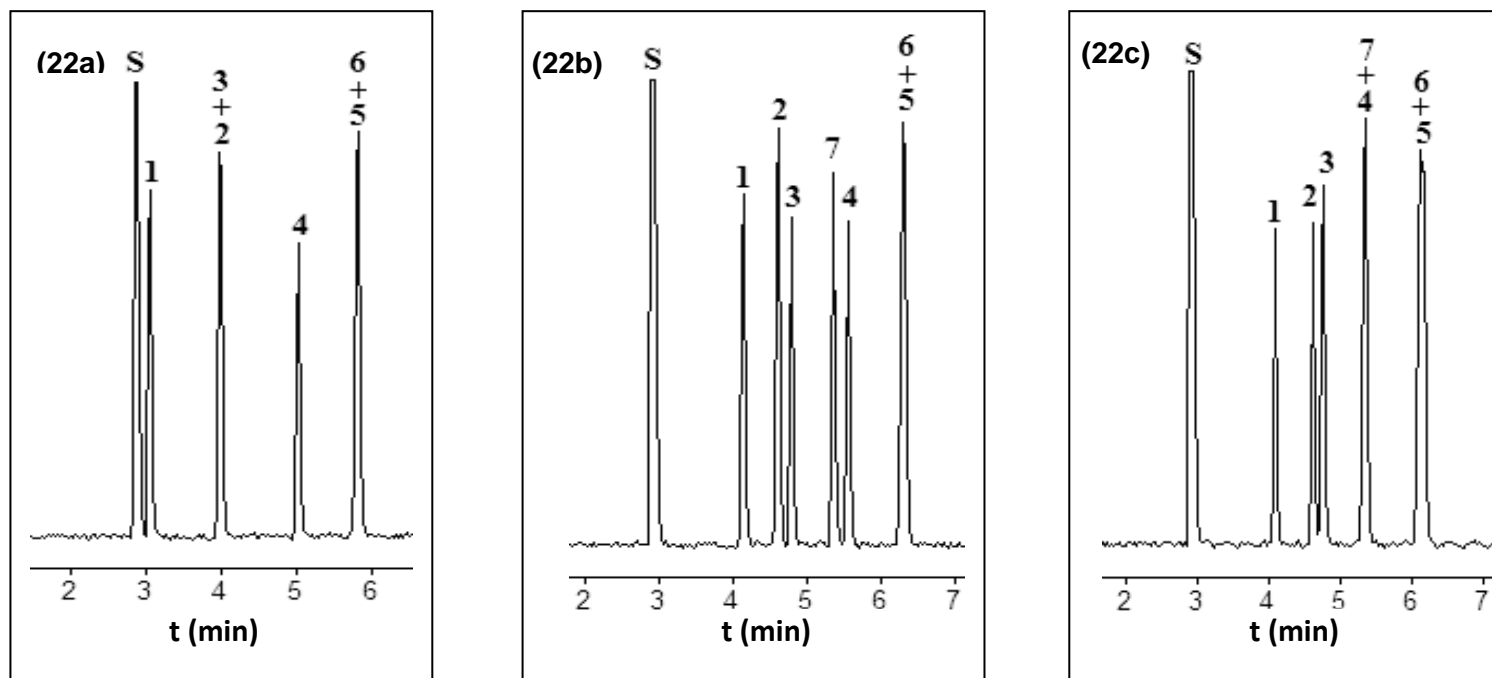


Figure (22) : Exemples de séparation des hydrocarbures polycycliques élués sur CL(X1) (fig 22a) ; CL(X2) (fig 22b) et M1 (fig 22c).

- 1) Naphtalène ; 2) 2-Methyl naphtalène ; 3) 1-Methyl naphtalène ; 4) 1,6 diméthyl naphtalène ; 5) Acénaphthylène ; 6) Acénaphtène ; 7) 2,6 diméthyl naphtalène

D'après les chromatogrammes obtenus lors de l'élution des hydrocarbures polyaromatiques, nous remarquons que les trois phases stationnaires cristal liquide CL(X1), CL(X2) et M1 ont le même comportement chromatique vis à vis du couple acénaphène/acénaphthylène.

IV.5-3 Etude comparative des performances analytiques du mélange M2 avec ses deux constituants CL(X2) et CL(X3).

Les temps de rétention relatifs ainsi que les conditions opératoires relatives aux quatre familles éluées sur les phases CL(X2), CL(X3) et M2, sont représentés dans les tableaux et les chromatogrammes suivants :

a) hydrocarbures aromatiques :

Solutés	Phase stationnaire CL(X2)		Phase stationnaire CL(X3)		Phase stationnaire M2	
	T °C	r	T °C	r	T °C	r
Benzène	80	0,500	60	0,265	80	0,421
Toluène	80	0,560	60	0,366	80	0,488
Ethyle benzène	80	0,663	60	0,508	80	0,586
m-xylène	80	0,697	60	0,584	80	0,636
p-xylène	80	0,713	60	0,633	80	0,655
o-xylène	80	0,777	60	0,678	80	0,713
t-butyle Benzène	80	0,914	60	0,832	80	1,787
iso butyle benzène	80	1 1.998 mn	60	1 3.147 mn	80	1 1.895 mn
Cis décaline	80	1,082	60	1,198	80	1,038
1,3-(Et) ₂ Benzène	80	1,205	60	1,330	80	1,188
1,3,5-(Me) ₃ Benzène	80	1,222	60	1,060	80	0,969
1,2,3-(Me) ₃ Benzène	80	1,226	----	-----	----	-----
1,2,4-(Me) ₃ Benzène	----	-----	60	1,359	80	1,074
1,2-(Et) ₂ Benzène	80	1,308	60	1,382	80	1,330
1,4-(Et) ₂ Benzène	80	1,352	60	1,657	80	1,293
Trans décaline	80	1,358	60	1,543	80	1,305
1,2,4,5-(Me) ₄ Benzène	80	2,108	60	2,993	80	2,119

Tableau (14) : Les temps relatifs des hydrocarbures aromatiques testés sur les phases stationnaires CL(X2), CL(X3) et M2.

La **figure 23** représente les chromatogrammes de séparation des hydrocarbures aromatiques testés sur les phases stationnaires CL(X2) (fig **23a**), CL(X3) (fig **23b**) et M2 (fig **23c**).

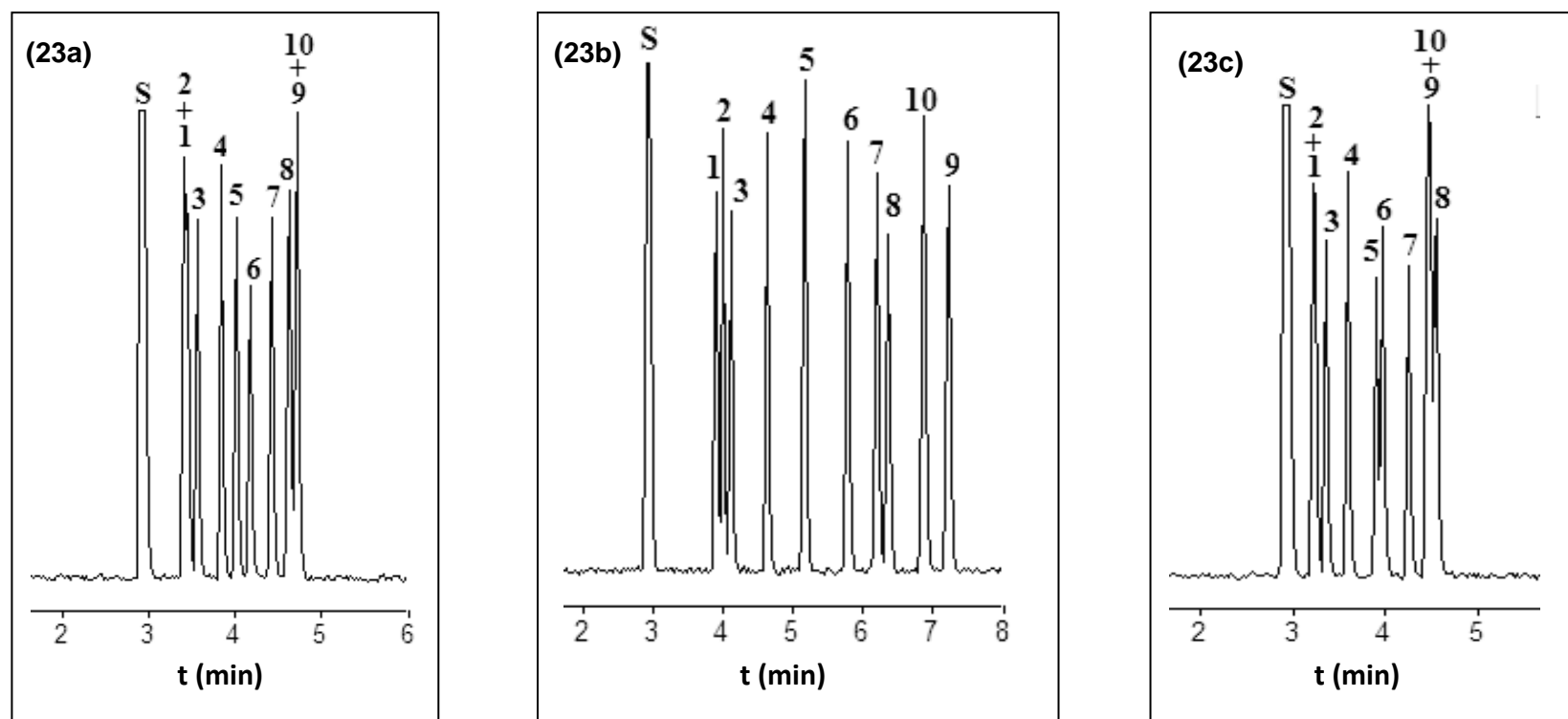


Figure (23) : Exemples séparation des hydrocarbures aromatiques élués sur CL(X2) (**fig23 a**), sur CL(X3) (**fig 23b**) et sur M2 (**fig 23c**),

1) m-xylène ; **2)** p-xylène ; **3)** o- xylène ; **4)** t-butylbenzène ; **5)** iso butylbenzène ; **6)** Cis Décaline ; **7)** 1,3 (Et)₂ benzène ; **8)** 1,2 (Et)₂benzène ; **9)** 1,4 (Et)₂ benzène ; **10)**Trans Décaline.

D'après les chromatogrammes représentés sur les figures (23 a), (23 b) et (23 c) le mélange M2, constitué de 50% en CL(X2) et 50% en CL(X3), n'apporte aucune amélioration dans la séparation des hydrocarbures aromatiques. La meilleure séparation de ces composés a été obtenue avec la phase CL(X3)

b) Dérivés phénoliques :

Solutés	Phase stationnaire CL(X2)		Phase stationnaire CL(X3)		Phase stationnaire M2	
	T °C	r	T °C	r	T °C	r
Phénol	120- 4°/mn	0,549	100- 4°/mn	0,510	160 - 4°/min	0,744
2,6-(Me) ₂ phénol	120- 4°/mn	0,651	100- 4°/mn	0,648	160 - 4°/min	0,520
p-crésol	120- 4°/mn	0,767	100- 4°/mn	0,780	160 - 4°/min	0,861
m- crésol	120- 4°/mn	0,768	100- 4°/mn	0,761	160 - 4°/min	0,867
o- Ethyle phénol	120- 4°/mn	0,803	100- 4°/mn	0,810	160 - 4°/min	0,827
2,5-(Me) ₂ phénol	120- 4°/mn	0,822	100- 4°/mn	0,904	160 - 4°/min	1,031
2,4-(Me) ₂ phénol	-----	-----	100- 4°/mn	0,978	160 - 4°/min	0,954
2,3-(Me) ₂ phénol	120- 4°/mn	0,938	100- 4°/mn	1,006	160 - 4°/min	0,958
m-Ethyle phénol	120- 4°/mn	1 3.868 min	100- 4°/mn	1 5.725 min	160 - 4°/min	1 2.40 min
3,4-(Me) ₂ phénol	120- 4°/mn	1,084	100- 4°/mn	1,176	160 - 4°/min	1,108
2,4,5-(Me) ₃ phénol	120- 4°/mn	1,233	100- 4°/mn	1,325	160 - 4°/min	1,211
2,3,5-(Me) ₃ phénol	120- 4°/mn	1,280	100- 4°/mn	1,386	160 - 4°/min	1,135
4 Chloro phénol	120- 4°/mn	1,503	100- 4°/mn	1,550	160 - 4°/min	1,838
3 Bromo phénol	120- 4°/mn	2,095	100- 4°/mn	1,994	160 - 4°/min	2,388
o-phényl phénol	120- 4°/mn	2,825	100- 4°/mn	2,623	160 - 4°/min	2,422

Tableau (15) : Les temps relatifs des dérivés phénoliques testés sur les phases stationnaires CL(X2), CL(X3) et M2.

La **figure 24** représente les chromatogrammes de séparation des dérivés phénoliques testés sur les phases stationnaires CL(X2) (fig **24a**), CL(X3) (fig **24b**) et M2 (fig **24c**).

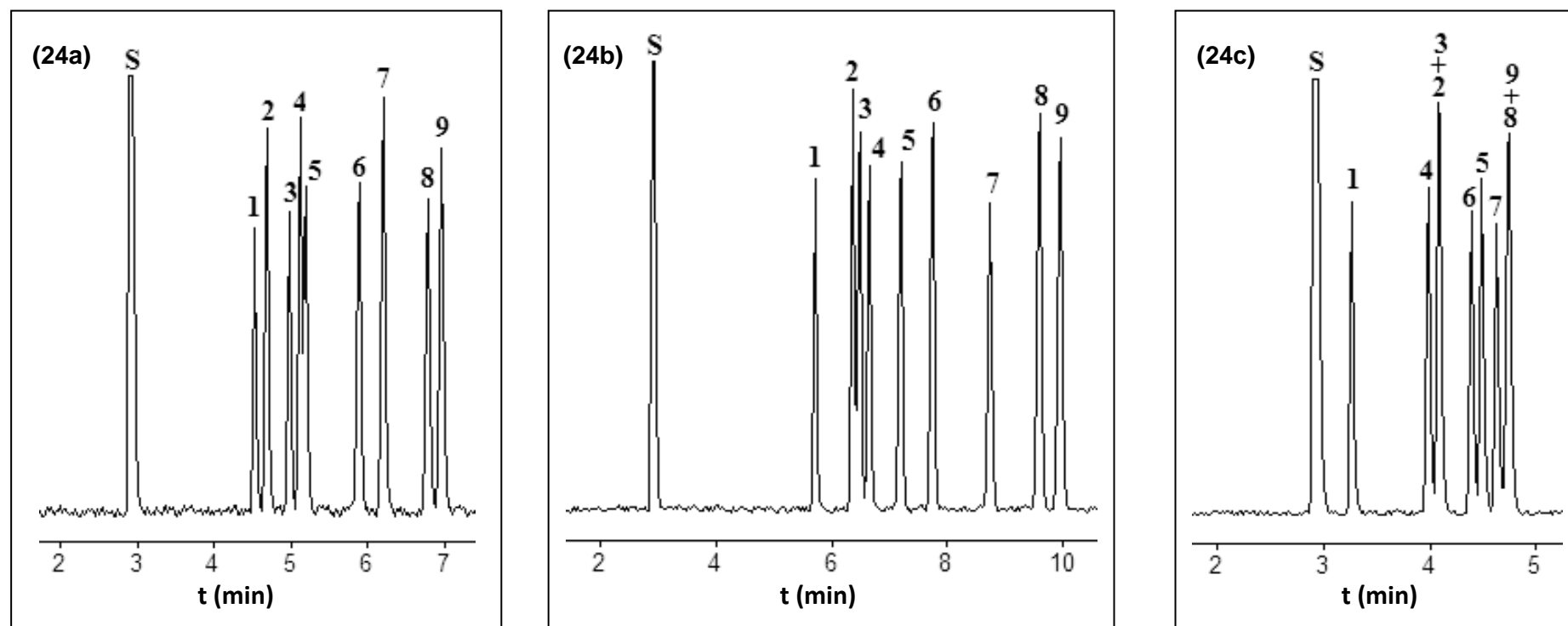


Figure (24) : Exemples de séparation des dérivés phénoliques élués sur CL(X2) (fig 24a) ; CL(X3) (fig 24b) et M2 (fig 24c).

- 1) 2,6(Me)₂ phénol ; 2) p-crésol ; 3) m-crésol ; 4) o- ethyl phénol ; 5) 2,5(Me)₂ phénol ; 6) m- ethyl phénol ;
7) 3,4(Me)₂ phénol ; 8) 2,4,5 (Me)₃ phénol ; 9) 2,3,5 (Me)₃ phénol

Les figures (24 a), (24 b) et (24 c) représentant les chromatogrammes d'un mélange de composés phénoliques, montrent que la phase stationnaire cristal liquide M2 est la moins sélective vis à vis de ces produits.

c) produits naturels :

Solutés	Phase stationnaire CL(X2)		Phase stationnaire CL(X3)		Phase stationnaire M2	
	T °C	r	T °C	r	T °C	r
β-Pinène	100- 4°/mn	0,317	100- 4°/mn	0,338	100- 4°/mn	0,269
Linalool	100- 4°/mn	0,484	100- 4°/mn	0,517	100- 4°/mn	0,412
Fenchone	100- 4°/mn	0,498	100- 4°/mn	0,526	100- 4°/mn	0,448
Camphre	100- 4°/mn	0,615	100- 4°/mn	0,613	100- 4°/mn	0,567
Acétate de linalyl	100- 4°/mn	0,652	100- 4°/mn	0,656	100- 4°/mn	0,599
Bornéol	100- 4°/mn	0,656	100- 4°/mn	0,681	100- 4°/mn	0,646
Menthol	100- 4°/mn	0,714	100- 4°/mn	0,825	100- 4°/mn	0,689
Citronéllol	100- 4°/mn	0,742	100- 4°/mn	0,876	100- 4°/mn	0,808
Terpinéol	100- 4°/mn	0,848	100- 4°/mn	0,993	100- 4°/mn	0,795
Nérol	100- 4°/mn	0,904	100- 4°/mn	0,954	100- 4°/mn	0,867
cis citral	100- 4°/mn	0,917	100- 4°/mn	1,001	100- 4°/mn	0,867
Géranol	100- 4°/mn	1 4.338 min	100- 4°/mn	1 3.910 min	100- 4°/mn	1 4.268min
Acétate de néryl	100- 4°/mn	1,004	100- 4°/mn	1,014	100- 4°/mn	0,934
trans citral	100- 4°/mn	1,125	100- 4°/mn	1,240	100- 4°/mn	1,055
Terpényl	100- 4°/mn	1,128	100- 4°/mn	1,203	100- 4°/mn	1,058
Carvone	100- 4°/mn	1,181	100- 4°/mn	1,376	100- 4°/mn	1,153
Acétate de géranyl	100- 4°/mn	1,236	100- 4°/mn	1,293	100- 4°/mn	1,027
Anéthol	100- 4°/mn	1,483	100- 4°/mn	2,005	100- 4°/mn	1,735
Bisabolène	100- 4°/mn	1,599	100- 4°/mn	1,662	100- 4°/mn	1,480
Thymol	100- 4°/mn	1,752	100- 4°/mn	1,909	100- 4°/mn	1,780
Carvacrol	100- 4°/mn	1,791	100- 4°/mn	1,926	100- 4°/mn	1,861
Eugénol	100- 4°/mn	2,025	100- 4°/mn	2,204	100- 4°/mn	2,917
cis jasmone	100- 4°/mn	2,078	100- 4°/mn	2,189	100- 4°/mn	1,976
Estragol	100- 4°/mn	2,280	100- 4°/mn	2,279	100- 4°/mn	2,033

Tableau (16) : Les temps relatifs des produits naturels testés sur les phases stationnaires CL(X2), CL(X3) et M2.

La **figure 25** représente les chromatogrammes de séparation des produits naturels testés sur les phases stationnaires CL(X2) (fig **25a**), CL(X3) (fig **25b**) et M2 (fig **25c**).

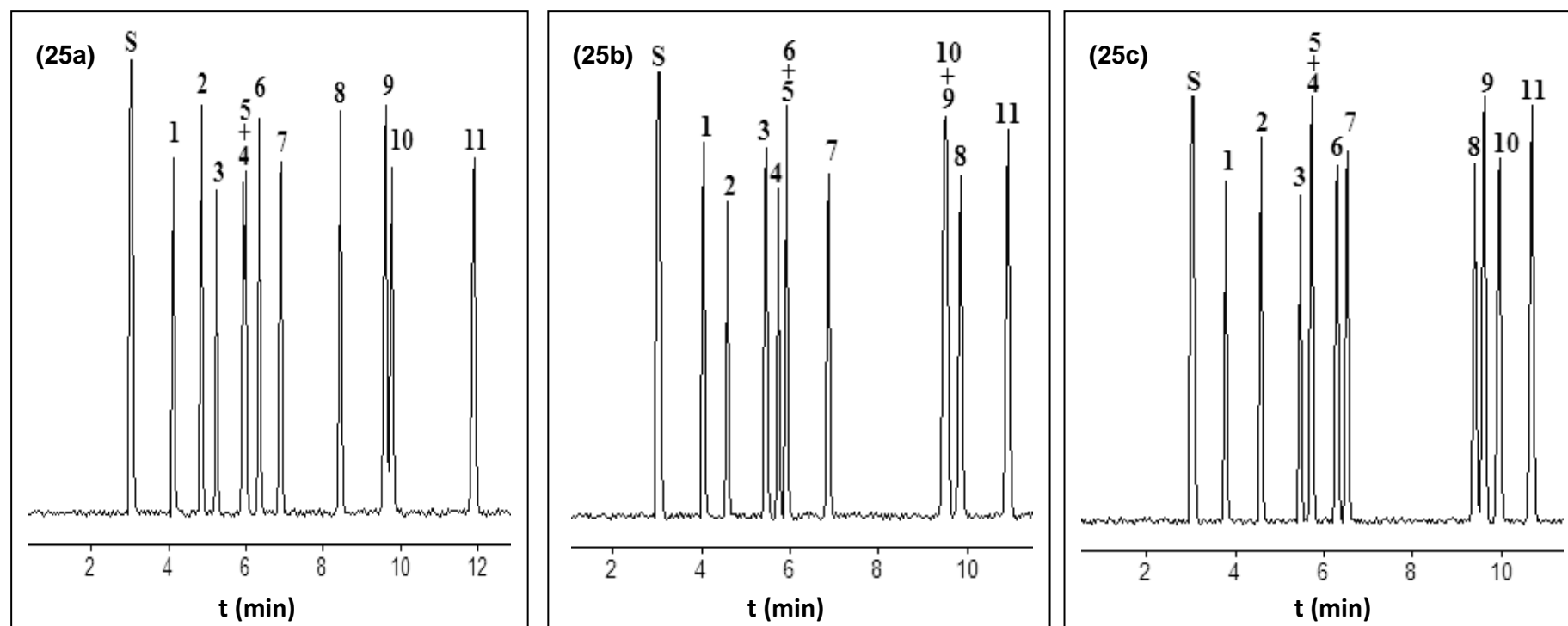


Figure (25) : Exemples de séparation des produits naturels élués sur CL(X2) (fig 25a) ; CL(X3) (fig 25b) et M2 (fig 25c).

- 1) Linallol ; 2) Acétate de linalyl ; 3) Citronellol ; 4) Nérol ; 5) Cis citral ; 6) Géraniol ; 7) Trans citral ; 8) Anéthol ; 9) Thymol ; 10) Carvacrol ; 11) Estragol.

La phase cristal liquide M2 présente un bon comportement chromatographique vis à vis des produits volatils présents dans les huiles essentielles

d) Hydrocarbures polyaromatiques :

Solutés	Phase stationnaire CL(X2)		Phase stationnaire CL(X3)		Phase stationnaire M2	
	T °C	r	T °C	r	T °C	r
Naphtalène	160 - 4°/min	0,495	160 - 4°/min	0,456	160 - 4°/min	0,458
2-Methyl naphtalène	160 - 4°/min	0,606	160 - 4°/min	0,586	160 - 4°/min	0,599
1-Methyl naphtalène	160 - 4°/min	0,651	160 - 4°/min	0,629	160 - 4°/min	0,618
Chloronaphtalène	-----	-----	160 - 4°/min	0,776	160 - 4°/min	0,754
2,6(Me) ₂ Naphtalène	160 - 4°/min	0,784	160 - 4°/min	0,816	160 - 4°/min	0,759
1,6(Me) ₂ Naphtalène	160 - 4°/min	0,83	160 - 4°/min	0,823	160 - 4°/min	0,798
Acénaphthylène	160 - 4°/min	1 4.273min	160 - 4°/min	1 4.882min	160 - 4°/min	1 4.358min
Acénaphène	160 - 4°/min	1,008	160 - 4°/min	1,007	160 - 4°/min	0,984
Bromonaphtalène	160 - 4°/min	1,113	160 - 4°/min	1,134	160 - 4°/min	1,106

Tableau (17) : Les temps relatifs des hydrocarbures polyaromatiques testés sur les phases stationnaires CL(X2), CL(X3) et M2.

La **figure 26** représente les chromatogrammes de séparation des hydrocarbures polyaromatiques testés sur les phases stationnaires CL(X2) (fig **26a**), CL(X3) (fig **26b**) et M2 (fig **26c**).

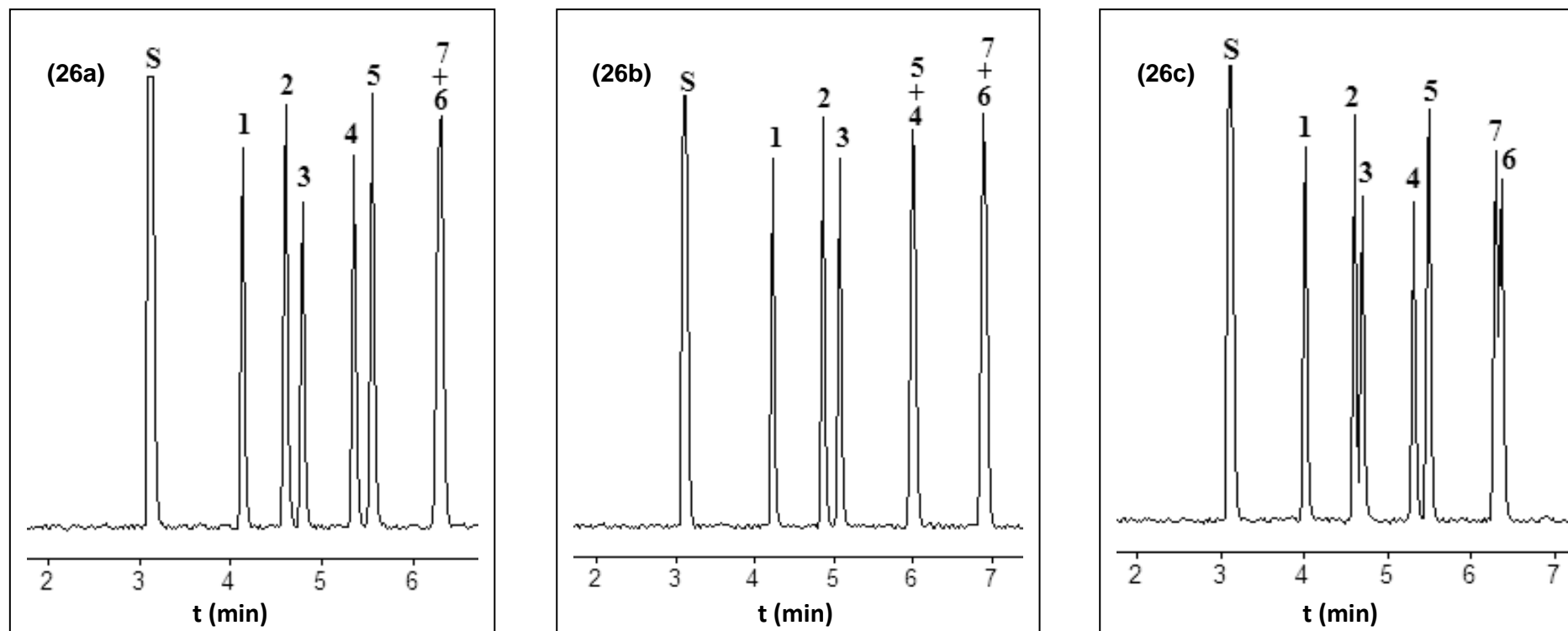


Figure (26) : Exemples de séparation des hydrocarbures polycycliques élués sur CL(X2) (**fig26 a**) ; CL(X3) (**fig26b**) et M2 (**fig 26c**).

- 1) Naphtalène ; 2) 2-Méthyl naphtalène ; 3) 1-Méthyl naphtalène ; 4) 2,6 diméthyl naphtalène ;
5) 1,6 diméthyl naphtalène ; 6) Acénaphthylène ; 7) Acénaphthène.

Les chromatogrammes représentés par les figures (26 a), (26 b) et (26 c) montrent que lorsqu'on procède au mélange équimolaire des cristaux liquides CL(X2) et CL(X3), la séparation des hydrocarbures polyaromatiques sur ce mélange est améliorée, notamment pour le couple acénaphène/acénaphylène.

IV.5-4 Etude comparative des performances analytiques des mélanges M1 et M2.

Les deux phases stationnaires **M1** et **M2**, sont des mélanges binaires de cristaux liquides, constituées respectivement de (50% CL(X1) +50%CL(X2)) et (50% CL(X2) +50%CL(X3)).

Pour réaliser cette étude, nous avons élués les mêmes solutés sur les deux colonnes chromatographiques

Les performances analytiques ont été ainsi mises en évidence. Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux et les chromatogrammes suivants :

a) Hydrocarbures aromatiques :

Les temps de rétentions relatifs des hydrocarbures aromatiques testés sont portés dans le tableau (18).

Solutés	Phase stationnaire M1		Phase stationnaire M2	
	T °C	r	T °C	r
Benzène	50	0,449	80	0,421
Toluène	-----	-----	80	0,488
Ethyle benzène	50	0,548	80	0,586
m-xylène	50	0,659	80	0,636
p-xylène	50	0,661	80	0,655
o-xylène	50	0,738	80	0,713
Cis décaline	50	0,967	80	1,038
iso-butyle benzène	50	1 1.551 min	80	1 1.895 min
t-butyle benzène	50	1,035	80	1,787
1,3,5-(Me) ₃ benzene	50	1,099	80	0,969
1,2,4 (Me) ₃ benzene	50	1,202	80	1,074
Trans décaline	50	1,300	80	1,305
1,3-(Et) ₂ benzene	50	1,461	80	1,188
1,4-(Et) ₂ benzène	50	1,483	80	1,293
1,2-(Et) ₂ benzène	50	1,617	80	1,330
1,2,4,5 (Me) ₄ benzène	50	2,321	80	2,119

Tableau (18) : Temps de rétention relatifs des hydrocarbures aromatiques élués sur les phases stationnaires **M1** et **M2**.

Les figures (27a) et (27b), représentent les chromatogrammes de séparation des hydrocarbures aromatiques élués à l'état solide respectivement sur les phases M1 et M2.

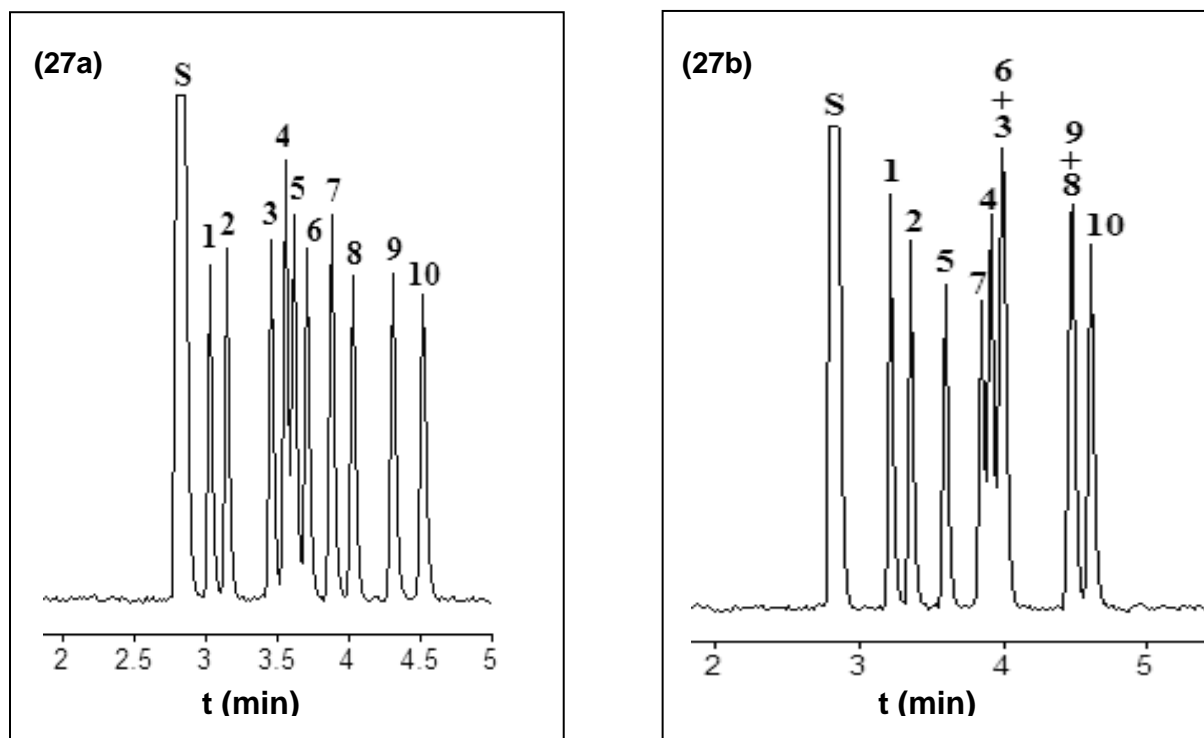


Figure (27) : séparation des hydrocarbures élués sur M1 (26a) et M2 (26b).

1) m+p-xylène ; 2) o-xylène ; 3) Cis-décaline ; 4) isobutyl benzène ; 5) tertibutyl benzène ;
 6) 1,2,4 (Me)₃ benzène ; 7) 1,3,5 (Me)₃ benzène ; 8) Trans-décaline ; 9) 1,4 (Et)₂ benzène ;
 10) 1,2 (Et)₂ benzène.

A partir des résultats consignés dans le tableau (18) et les chromatogrammes représentés par les figures (27 a) et (27 b), nous pouvons faire les remarques suivantes :

- ❖ La meilleure séparation des hydrocarbures aromatiques est obtenue à l'état solide sur la phase stationnaire M1
- ❖ Le couple méta et para xylène n'est pas séparé sur les deux phases stationnaires.
- ❖ Des inversions dans l'ordre d'éluion sont observées

b) dérivés phénoliques :

Le tableau (19), représente les temps de rétention relatifs des dérivés phénoliques testés sur les deux phases stationnaires **M1** et **M2**.

Solutés	Phase stationnaire M1		Phase stationnaire M2	
	T °C	r	T °C	r
Phénol	160 - 4°/min	0,796	160 - 4°/min	0,744
2,6 (Me) ₂ phénol	160 - 4°/min	0,849	160 - 4°/min	0,520
o- Ethyl phénol	160 - 4°/min	0,884	160 - 4°/min	0,827
p-crésol	160 - 4°/min	0,899	160 - 4°/min	0,861
m- crésol	160 - 4°/min	0,952	160 - 4°/min	0,867
2,3-(Me) ₂ phénol	160 - 4°/min	0,973	160 - 4°/min	0,958
2,4-(Me) ₂ phénol	160 - 4°/min	0,983	160 - 4°/min	0,954
m-Ethyl phénol	160 - 4°/min	1 2.237 mn	160 - 4°/min	1 2.4 mn
3,4-(Me) ₂ phénol	160 - 4°/min	1,091	160 - 4°/min	1,108
2,5-(Me) ₂ phénol	160 - 4°/min	1,123	160 - 4°/min	1,031
2,3,5-(Me) ₃ phénol	160 - 4°/min	1,177	160 - 4°/min	1,135
2,4,5-(Me) ₃ phénol	160 - 4°/min	1,213	160 - 4°/min	1,211
4 Chloro phénol	160 - 4°/min	1,890	160 - 4°/min	1,838
3 Bromo phénol	160 - 4°/min	2,430	160 - 4°/min	2,388
o-phényl phénol	160 - 4°/min	2,454	160 - 4°/min	2,422

Tableau (19) : Temps de rétention relatif des dérivés phénoliques élués sur les deux phases stationnaires **M1** et **M2**.

Les figures (28a) et (28b), représentent les chromatogrammes de séparation des produits phénoliques élués respectivement sur les phases stationnaires M1 et M2.

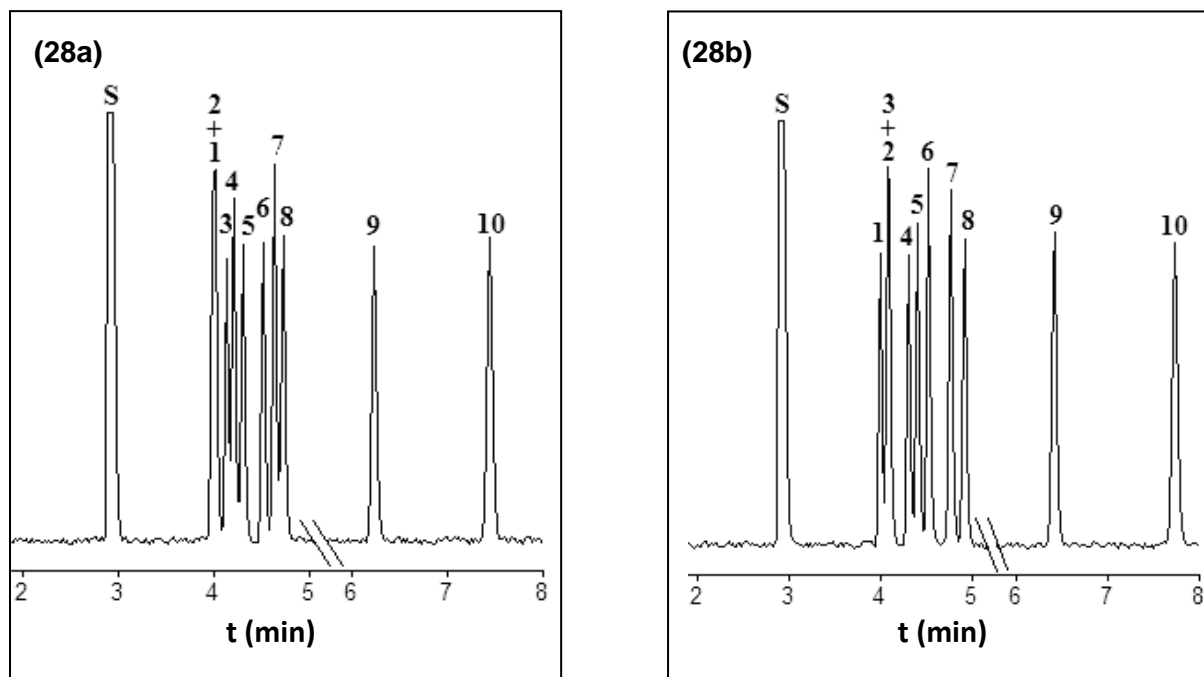


Figure (28) : Chromatogrammes de séparation des dérivés phénoliques élués sur les deux phases stationnaires M1 (**fig28a**) et M2 (**fig28b**).

- 1) o-Ethyl phénol ; 2) p-crésol ; 3) m-crésol ; 4) 2,3 diméthyl phénol ; 5) m-ethyl phénol ;
 6) 2,5 diméthyl phénol ; 7) 2,3,5 triméthyl phénol ; 8) 2,4,5 triméthyl phénol ;
 9) 4-chlorophénol ; 10) 4-bromophénol.

Les commentaires suivants peuvent être fait.

- ❖ les drivés phénoliques sont élués dans la phase nématiques sur les deux phases stationnaires M1 et M2.
- ❖ Le mélange M2 présente un meilleur comportement chromatographie vis à vis des composés phénoliques, considérés comme produits polaires..

c) produits naturels :

Les temps de rétention relatifs correspondants aux produits naturels sont reportés dans le tableau (20).

solutés	Phase stationnaire M1		Phase stationnaire M2	
	T °C	r	T °C	r
β-Pinène	100-4°C/min	0,315	100- 4°/mn	0,269
Linalool	100-4°C/min	0,464	100- 4°/mn	0,412
Fenchone	100-4°C/min	0,467	100- 4°/mn	0,448
Camphre	100-4°C/min	0,544	100- 4°/mn	0,567
Acétate de linalyl	100-4°C/min	0,594	100- 4°/mn	0,599
Bornéol	100-4°C/min	0,639	100- 4°/mn	0,646
Menthol	100-4°C/min	0,696	100- 4°/mn	0,689
Citronéllol	100-4°C/min	0,873	100- 4°/mn	0,808
Terpinéol	100-4°C/min	0,885	100- 4°/mn	0,795
Nérol	100-4°C/min	0,902	100- 4°/mn	0,867
cis citral	100-4°C/min	0,907	100- 4°/mn	0,867
Acétate de néryl	100-4°C/min	0,958	100- 4°/mn	0,934
Acétate de géranyl	100-4°C/min	0,967	100- 4°/mn	1,027
Géranol	100-4°C/min	1 3.799 min	100- 4°/mn	1 4.268 min
Terpényl	100-4°C/min	1,083	100- 4°/mn	1,058
trans citral	100-4°C/min	1,108	100- 4°/mn	1,055
Carvone	100-4°C/min	1,221	100- 4°/mn	1,153
Bisabolène	100-4°C/min	1,494	100- 4°/mn	1,480
Anéthol	100-4°C/min	1,838	100- 4°/mn	1,735
Thymol	100-4°C/min	1,885	100- 4°/mn	1,780
cis jasmone	100-4°C/min	1,933	100- 4°/mn	1,976
Carvacrol	100-4°C/min	1,952	100- 4°/mn	1,861
Eugénol	100-4°C/min	2,049	100- 4°/mn	2,917
Estragol	100-4°C/min	2,554	100- 4°/mn	2,033

Tableau (20) : Temps de rétention relatifs des produits naturels élués sur les phases stationnaires M1 et M2.

Les figures (29a) et (29b), représentent les chromatogrammes de séparations des produits naturels élués respectivement sur les phases stationnaires **M1** et **M2**.

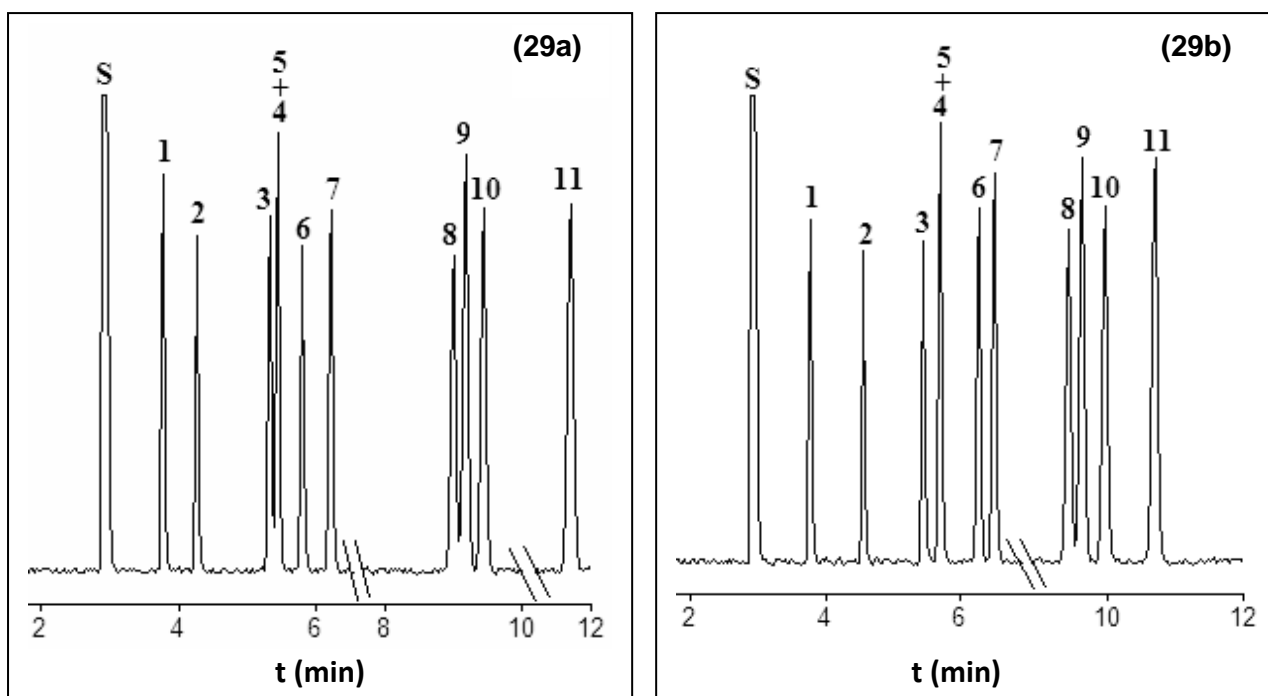


Figure (29) : Chromatogrammes de séparation des produits naturels sur les deux phases stationnaires M1 (29a) et M2 (29b).

1) Linalool ; 2) Acétate de linalyl ; 3) Citronéllol ; 4) Nérol ; 5) Cis-citral ; 6) Géraniol ; 7) Trans-citral ; 8) Anéthol ; 9) Thymol ; 10) Carvacrol ; 11) Estragol.

L'examen des résultats obtenus nous permet de faire les remarques suivantes :

- ❖ les produits naturels sont élués dans les phases solide et nématique sur les deux phases stationnaires M1 et M2.
- ❖ Les couples d'isomères de position tel que (Thymol / Carvacrol) et (Anéthol / Estragol) sont totalement séparés sur les deux phases.
- ❖ Les chromatogrammes représentés par les figures 29 a et 29b donnent le même profil chromatographique
- ❖ Concernant les couples d'isomères géométriques de type cis et trans, une bonne séparation est obtenue sur les deux phases stationnaires M1 et M2.

d) Hydrocarbures polyaromatiques :

Les temps de rétention relatifs des hydrocarbures polyaromatiques (HPA) sont portés dans le tableau (21). Les figures (30a) et (30b), représentent les chromatogrammes de séparation des (HPA) élués respectivement sur les deux phases stationnaires M1 et M2.

Solutés	Phase stationnaire M1		Phase stationnaire M2	
	T °C	r	T °C	r
Naphtalène	160 - 4°/min	0,509	160 - 4°/min	0,465
2-Methyl naphtalène	160 - 4°/min	0,638	160 - 4°/min	0,608
1-Methyl naphtalène	160 - 4°/min	0,669	160 - 4°/min	0,628
Chloronaphtalène	160 - 4°/min	0,789	160 - 4°/min	0,766
2,6(Me)2 Naphtalène	160 - 4°/min	0,812	160 - 4°/min	0,771
1,6(Me)2 Naphtalène	160 - 4°/min	0,819	160 - 4°/min	0,811
Acénaphène	160 - 4°/min	1 4.06 min	160 - 4°/min	1 4.29 min
Acénaphtylène	160 - 4°/min	1,015	160 - 4°/min	1,016
Bromonaphtalène	160 - 4°/min	1,136	160 - 4°/min	1,124
Phénentrène	210	1 6.981min	210	1 5.904min
Anthracène	210	1,062	210	1,109
Pyrène	210	3,187	210	3,416
Benzo (a) Fluorène	210	4,244	210	4,152
Benzo (b) Fluorène	210	4,429	210	4,424

Tableau (21) : temps de rétention relatifs des (HPA) élués sur les deux phases stationnaires M1 et M2.

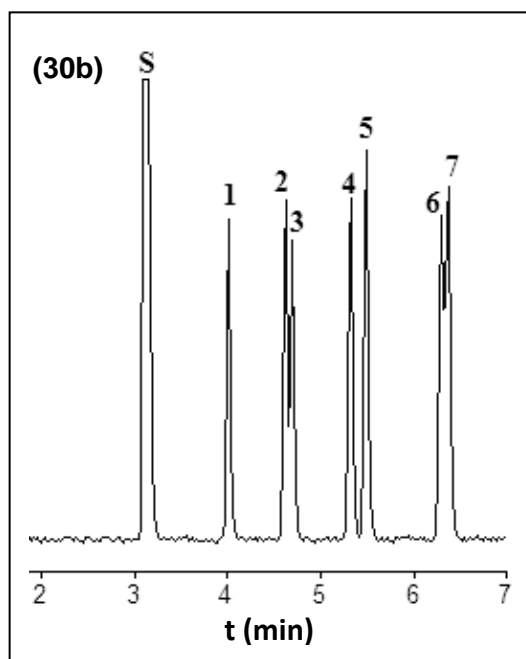
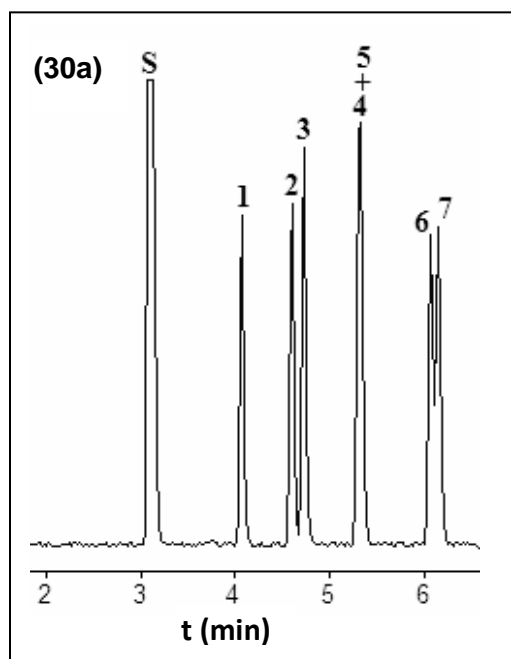


Figure (30) : Chromatogrammes de séparation des (**HAP**) élués respectivement sur les phases M1 et M2.

1) Naphtalène ; 2) 2 méthyl naphtalène ; 3) 1 méthyl naphtalène ; 4) 2,6 diméthyl naphtalène ;
5) 1,6 diméthyl naphtalène ; 6) Acénaphtène ; 7) Acénaphtylène.

Nous remarquons que :

- ❖ Les isomères monométhylés du naphtalène sont totalement séparés sur la phase M1.
- ❖ Le couple 1,6 et 2,6 diméthyl naphtalène est résolue uniquement sur la phase stationnaire M2.
- ❖ Le couple d'isomère Acénaphtène et Acénaphtylène ayant des points d'ébullitions voisins sont partiellement séparés sur les deux phases.
- ❖ Une bonne séparation du couple d'isomères anthracène et phénanthrène est obtenue sur les deux phases stationnaires M1 et M2.
- ❖ L'ordre d'élution est le même sur les deux phases.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermiques et des performances analytiques de trois cristaux liquides nouvellement synthétisés et deux mélanges binaires.

Les études structurales et le suivi de la pureté de nos cristaux liquides ont été menés par RMN du proton ^1H , par spectrométrie de masse et par chromatographie sur colonnes ouvertes.

Les propriétés thermiques ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et par microscopie optique. Les valeurs des températures de transition des cristaux liquides obtenues montrent une bonne corrélation entre les deux méthodes. L'étude par microscopie nous a permis de déterminer la nature de la mésophase présentée par chaque composé mésogène. Celle-ci est de type nématique.

Le changement de la position du radical méthyle, porté par le cycle pipéridine, de la position 4 dans "CL(X1)" à la position 3 dans "CL(X2)" a fait apparaître une augmentation de la température de transition T_{KN} (solide anisotrope- nématique) et une diminution de la température de clarification T_{NI} (nématique- liquide isotrope). Contrairement aux deux cristaux liquides disubstitués (CL(X1) et CL(X2)) "le composé monosubstitué CL(X3)" présente une transition solide- solide et une diminution des températures de transitions T_{KN} et T_{NI} .

Pour le composé M1, mélange constitué de 50% de CL(X1) et 50% de CL(X2), on remarque une diminution des valeurs des températures de transitions ($131,5^\circ\text{C}$ et 206°C) par rapport aux valeurs obtenues par les constituants du mélange pris individuellement.

La mise en évidence des performances analytiques a été effectuée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse, en utilisant des colonnes capillaires en silice fondue, traitées et imprégnées au sein du laboratoire.

L'efficacité des cristaux liquides étudiés dans les différents états, solide, nématique et liquide, exprimée en nombre de plateaux théoriques par mètre, a été déterminée. Pour

l'ensemble des cristaux liquides, la phase nématique présente la meilleure efficacité. Le calcul du nombre de plateaux théorique a montré que le cristal liquide CL(X2) représente la phase stationnaire la plus sélective.

L'étude de l'influence du changement de la position du groupement méthyle porté par le cycle pipéridine de la position 4 dans CL(X1) à la position 3 dans CL(X2), et le nombre de radicaux méthyle portés par le groupement acide benzoïque, sur les performances analytiques a montré que :

Le passage de la position 4 vers la position 3 diminue la résolution des hydrocarbures aromatiques et des dérivés phénoliques et améliore la résolution des hydrocarbures polyaromatiques.

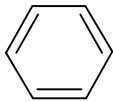
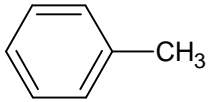
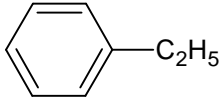
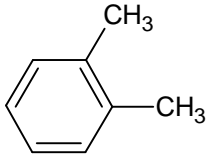
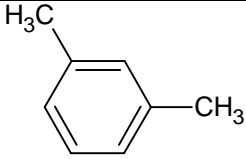
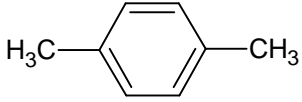
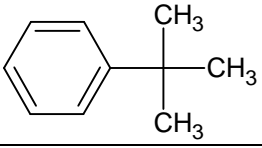
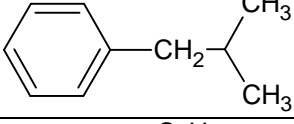
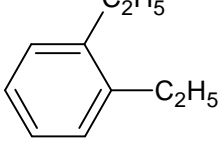
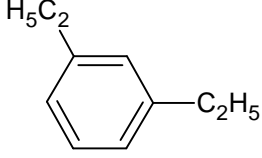
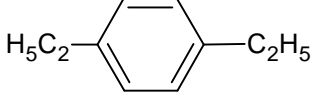
Le cristal liquide monosubstitué améliore la résolution des hydrocarbures aromatiques et des hydrocarbures polyaromatiques.

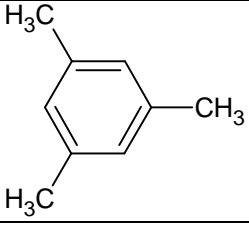
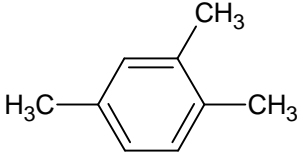
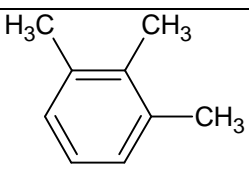
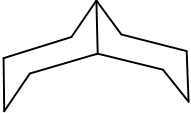

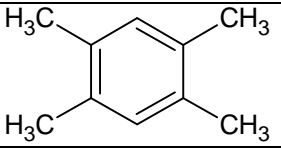
Le mélange binaire M1 dans sa composition 50/50 n'apporte aucune amélioration dans la séparation des hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques, des composés volatils des huiles essentielles et des dérivés du phénol, par rapport aux cristaux liquides pris individuellement.

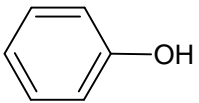
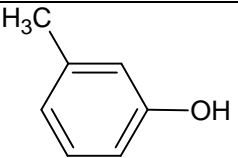
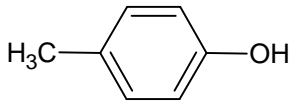
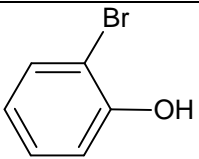
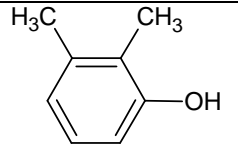
Par contre, dans le cas du mélange M2, de bonnes séparations sont obtenues lors de l'élution des produits naturels et des HPA.

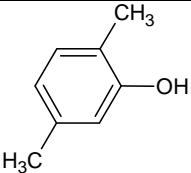
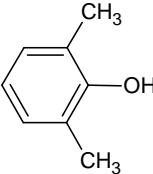
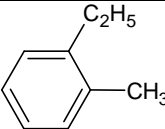
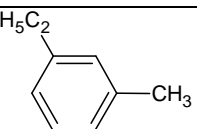
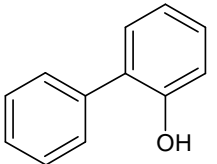
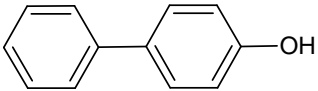
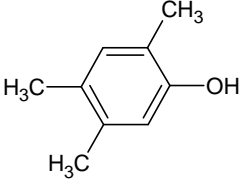
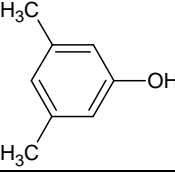
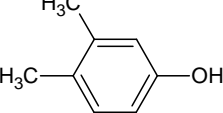
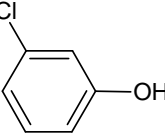
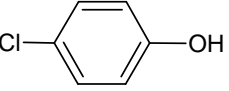
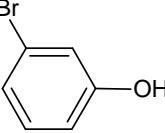
Annexe

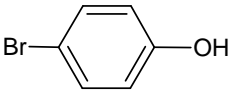
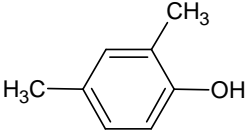
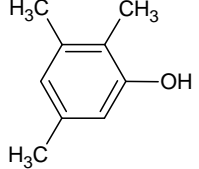
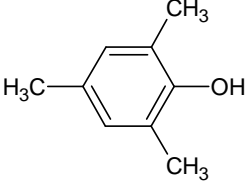
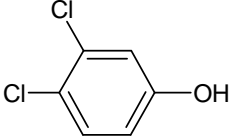
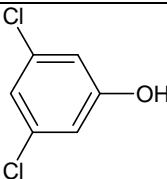
Tableau 22 : Formules chimiques et températures d'ébullitions des différents composés utilisés

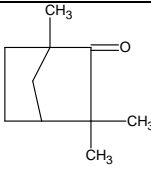
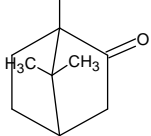
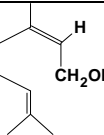
Composés	Formule chimique	T _{eb} (°C)
Hydrocarbures aromatiques		
Benzène		80
Toluène		110.6
Ethylbenzène		136
o-xylène		144
m-xylène		139.1
p-xylène		138.3
Tertiobutyl benzène		169
Isobutyl benzène		172.4
1.2-diethyl benzène		183.4
1.3-diethyl benzène		181.1
1.4-diethyl benzène		183.7

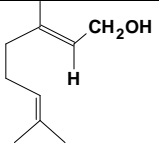
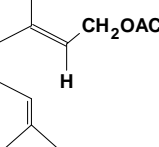
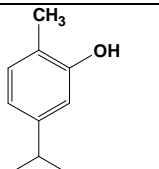
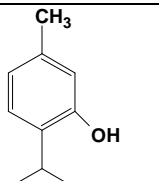
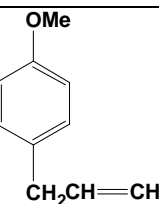
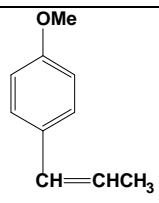
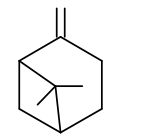
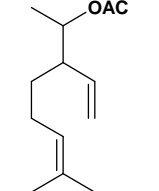
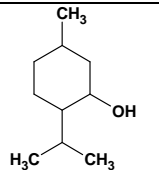
1,3,5-triméthylbenzène		165
1,2,4-triméthyl benzène		169
1,2,3-triméthyl benzène		176
Cis-décaline		187.2
Trans-décaline		195.7
1,2,4,5-triméthyl benzène		196-197

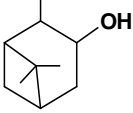
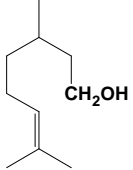
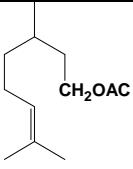
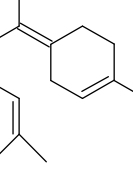
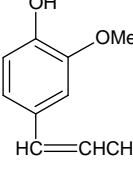
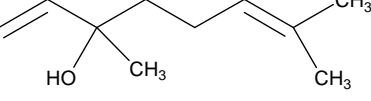
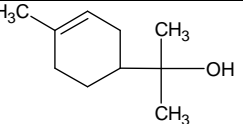
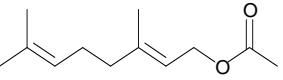
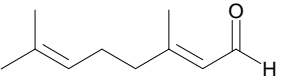
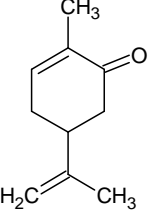
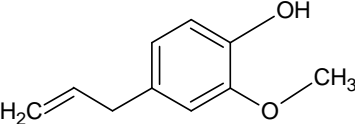
Composés	Formule chimique	T_{eb} (°C)
Phénols		
Phénol		182
m-crésol		202
p-crésol		202
2-Bromo phénol		195
2,3-diméthyl phénol		218

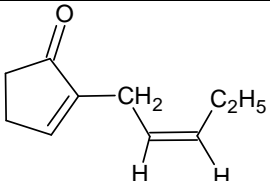
2,5- diméthyl phénol		210
2,6- diméthyl phénol		212
o-éthyl phénol		196
m-éthyl phénol		214
o-phényl phénol		282
p-phényl phénol		321
2,4,5-triméthyl phénol		249.78
3,5-diméthyl phénol		233
3,4- diméthyl phénol		225
3-chloro phénol		214
4-chloro phénol		220
3-bromo phénol		236

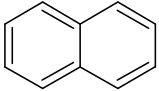
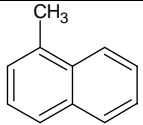
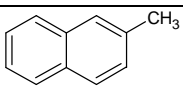
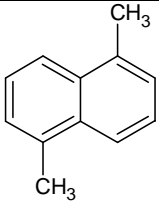
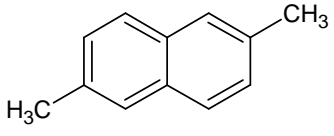
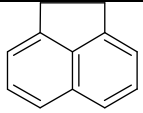
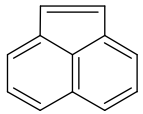
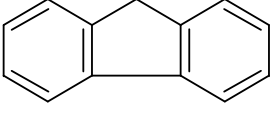
4-bromo phénol		236
2,4- diméthyl phénol		211
2,3,5-triméthyl phénol		230-231
2,4,6- triméthyl phénol		220
3,4-dichloro phénol		145-146
3,5- dichloro phénol		233

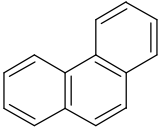
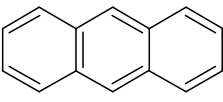
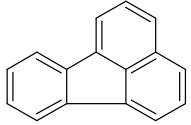
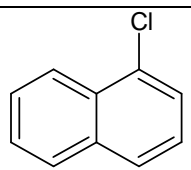
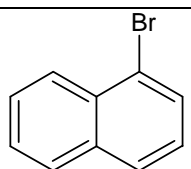
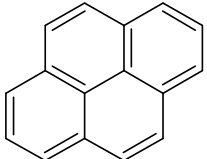
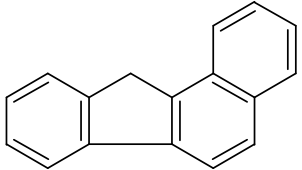
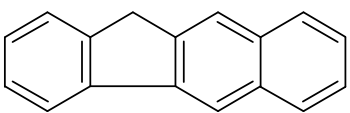
Composés	Formule chimique	T_{eb} (°C)
Produits Naturels		
Fenchone		191-195
camphre		208
Nérol (isomère cis)		227

Géraniol (isomère trans)		230
Acétate de Géranyl		245
Carvacrol		238
Thymol		232
Estragole		216
Anéthole		236
β -pinène		166
Acétate de linalyl		220
Menthol		216

Bornéol		214
Citronellol		225
Acétate de citronellyl		229
Bisabolène		262
Isoeugénol		Cis 262 Trans 266
Linalool		198-200
Terpinéol		215-217
Acétate de neryl		245
Citral		229
Carvone		227-230
Eugénol		254

Cis-Jasmone		275.3
-------------	---	--------------

Composés	Formule chimique	T_{eb} (°C)
Hydrocarbures polyaromatiques		
Naphtalène		218
1-méthyl naphtalène		244
2-méthyl naphtalène		244.6
1,6-diméthyl naphtalène		263-264
2,6-diméthyl naphtalène		256.7
Acénaphtène		279
Acénaphtylène		270
Fluorène		298

Phénanthrène		340
Anthracène		340
Fluoranthène		384
Chloronaphtalène		259
Bromonaphtalène		279-281
Pyrène		393
Benzo (a) Fluorène		413
Benzo (b) Fluorène		398

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] G.W.Gary, « Molecular structure and the properties of liquid crystals », Acad, Press N.Y (1962).
- [2] G.W Gary, J.W.G.Goodby, Smectic liquid crystals , Leonard Hill (1984).
- [3] P.G.Degennes, The Physics of liquid crystals , Clarendon Press oxford (1974).
- [4] A.M.Levelut, J.Chim.Phys, Chim biol , 80(1), (1983), 149,
- [5] P.Berdague, F.Perez, J.Courtieu, J.P. Bayle, O.Abdehadi, S.Germouche, M.H.Germouche, «J.High, Resol. Chromatogr , 18 (1995), 304.
- [6] P.Berdague, F.Perez, J.Courtieu, J.P. Bayle, O.Abdehadi, S.Germouche, M.H.Germouche, Chromatographia , 40 (1995),(N°9/10).
- [7] F.Perez, P.Berdague, J.Courtieu, J.P. Bayle, S.Boudah, M.H.Germouche, Bull.Soc.Chim.Fr , 133 (1996), 427.
- [8] F.Perez, P.Berdague, J.Courtieu, J.P. Bayle, S.Boudah, M.H.Germouche, Chromatographia A , 746 (1996),247.
- [9] F.Perez, P.Berdague, J.Courtieu, J.P. Bayle, S.Boudah, M.H.Germouche, J.High Resol, Chromatogr ,20 (1997), 379.
- [10] F.Ammar-Khodja, S. Germouche, M.H.Germouche, P.Berdague ,J.P. Bayle Chromatographia . septembre 1999,50 (N°5/6).
- [11] B.Saidat, M.H.Germouche, C.Canlet, P.Berdague, J.P. Bayle .Chromatographia , 2002,55(N°1/2),
- [12] D. Demus, H. Demud, H. Zschke, Flusige Kristalle in Tabellen , vebdeutcher verlag fur grund stoffindustrie, Leipzig, 1,(1974).
- [13] D. Demus, H. DEmud, H. Zschke, Flusige Kristalle in Tabellen , vebdeutcher verlag fur grund stoffindustrie, Leipzig, 2 (1984).
- [14] S. Chrandrasekhar, B. K.Sadashiva, K.A.Suresh. Pranama., 9 (1977), 471.
- [15] A.J.P.Martin, R.L.Synge, J.Biochem. 35 (1941), 1358.
- [16] A.T.James, A.J.P.Martin, J.Biochem.50 (1952), 679.
- [17] J. Tranchant, 'Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse' ., 3°edition, (1982).
- [18] B. Chabert, A.Saint-Yriex, J.Serpinet, N.Valentin, J.Vial,physicochimie des polymères et surfaces par CPG., Technique et documentation, Avril (1981).
- [19] H.Kelker, Ber.Bunsenger, Phys.Chem , 67(1963),698.
- [20] H.Kelker, J Anal. Chem , 198 (1963) , 254.
- [21] M.J.S.Dewar, J.P.Schroeder, J.Amer.Chem.Soc , 86 (1964), 5235.
- [22] M.J.S.Dewar, J.P.Schroeder , J.Org.Chem , 30 (1964),5235.
- [23] Z.Witkiewiez; liquid crystal in chromatography , № 26, p309.

- [24] Z.Witkiewicz; J.chromatogra, 466 (1989), 37-87.
- [25] Z.Witkiewicz, J.Oszczudlowski,M.Repelewicz, J.chromatogr, Vol 1062 issue 2
,(2005) ,p155-174.
- [26] T.J.Betts; J.chromatogr , 588 (1991),231.
- [27] Félix perez, Philippe Berdagué, J.P.bayle , J.Courtieu , S.Boudah,S.Sebih,
M.H.Germouche, « Bull.Soc.Chim.Fr », (1996) 133, 427-433.
- [28] F.Ammar-Khodja, S. Germouche, M.H.Germouche, P.Berdagué, J.P.bayle,
chromatographia, September (1999) ,Vol. 50, NO.5/6.
- [29] 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.
- [30] W. Zhou, R. FU, R. DAI, Z.Huang, Y.Chen, J.Hight. Chromatogr , 67 (1994), 719.
- [31] E.Jerome, Haky et Gary, M. Muschik; J.chromatogr , 214 (1981), 161.
- [32] S. Sakagami; J.chromatogr , 246 (1982), 121.
- [33] M.Nishioka,B.A.Jones, B.J.Tarbet, J.S.Bradshaw, M.L.Lee ; J.chromatogr,357
(1986),79.
- [34] T.J.Betts, J, chromatogr,467 , (1989) ,272.
- [35] J.M.Byrd and W.E.Acree, Mol. Cryst. Liq.Cryst.Lett., (1988) 5 163 .
- [36] R.V.Vigolak, R.K.Gbitova, N.P.Anoshina, N.A.Palikhov, G.G.Maidatschenko,
M.S.Vigdergauz; Zh.Anal.Khim .31 (1976), 644.
- [37] R.C.Kong, M.L.Lee, Y.Tominaga, R.Pratap, M.Iwao aud R.N.Castle, Anal. Chem., 54,
(1982),1802.
- [38] CH.A. Rouse, A.C. Finlinson, B.J Tarbet, J.C.Pixton, N.M.Djordjevic, K.E.Markides,
J.S.Bradshaw, M.L.lee, Anal. Chem , 60 (1988), 901.
- [39] J.K.Haken; J. Chromatogr , 300 (1984), 1.
- [40] J.A.Yancey; J. Chromatogra Sci , 23 (1985), 161.
- [41] K.P.Naikawadi, A.L. Jadhav, S. Rokushika, H.Hatano, M.Ohshima, Makromol.Chem
,187 (1986), 1407.
- [42] R.Dabrowski, J.Dzaiduszek, T.Szczucinski, Z.Stolarzova, K.Czuprynski; liq.Cryst , 4
(1989),2.
- [43] R.Dabrowski; Przem.Chem , (1989), 68.
- [44] H.Kelker and H.Winterscheidt, Z. Anal . Chem., (1966) ,220 , 1.
- [45] M.A.Andrews, D.C.Schroeder and J.P. Schroeder, J. Chroamtogr., 71, 233 (1972).
- [46] R.V.Vigolak and M.S.Vigdergauz, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim., (1972) 715.
- [47] J.E.Haky and G.M.Muschik, J.Chromatogr, (1982) ,238, 367.

- [48] J.Szulc, Z.Witkiewicz and A.Ziolek, *J. Chromatogr.*, (1983) 262 ,161 .
- [49] R.J.Laub, W.L.Roberts, C.A.Smith; *J. Hight Resolut. Chromatogr. Chromatogr.Commun.*, 3 (1980), 355.
- [50] T.Kreczmer,A.Gutorska; *Chem. Anal.* 30 (1985), 419.
- [51] R.C.Kong, M.L.Lee, Y.Tominaga, R.Pratap, M.Iwao aud R.N.Castle, S.A.Wise; *J. Chromatogr.Sci.* 20 (1982), 502.
- [52] G.M.Janini, N.T.Filfil; *J.Chromatogr.* 469 (1989), 43.
- [53] A.Kraus, U.Schumann, G.Kraus, B.Khone, K.Praefcke; *J.Chromatogr.* 609 (1992), 277.
- [54] M.Wlodzimierz, W.Zygfryd; *J.Chromatogr.*207 (1981),333.
- [55] Z.Suprynowic, W.M.Buda, M.Mardarowicz, and Z.Witkiewicz, *Chromatographia.* 19 (1984) 418.
- [56] L.Sojak, G.Kraus, P.Farkas and I. Ostrovsky, *J.Chromatogr.*, 238 (1982) 51.
- [57] E.Matisova, D.Hudec, J.Garaj, G.Kraus, M.Schierhorn and A.Isenberg, *Chromatographia*, 20 (1985) 601.
- [58] G.Kraus, *Habilitation Thesis.* Martin Luther University. Halle. 1983.
- [59] G.Kraus,J.M.Thierfelder, L.Sojak; *J.Chromatogr.* 677 (1994), 197.
- [60] R.Fu, P.Jing, J.Gu, Z.Huang, Y.Chen, *Anal .Chem.* 65 (1993) 2141.
- [61] P.Jing, R.N.Fu, R.J. Dai, J.L.Gu, Z.Huang, Y.Chen, *Chromatographia* 43 (1996) 546.
- [62] A.Meddour, J.Courtieu, W. Abdelhadi, S.Gurmouche, M.H.Guermouche, *Chromatographia* 43 (1996) 387.
- [63] M.Baniceru, S.Rabu, C.Sarpe-Tudoran, *Chromatographia* 48 (1998) 427.
- [64] J.Krupcik, M.Valachovicova, G.Kraus, *J.Chromatogr. A* 665 (1994) 111.
- [65] I.Medina, *Chromatographia* 35 (1993) 539.
- [66] F.Hahne, G.Kraus, H.Zaschke, *J.Chromatogr.*, 509 (1990) 85.
- [67] T.Andronikashvili, Z.Witkiewicz, N.Nadiradze, L.Kiknadze, *Zhur. Fiz. Chimii Acad. Nauk Gruzii* 22 (1996) 70.
- [68] S.A. Hudson. P.M.Maitlis, *Chem.Rev.*93 (1993) 861.
- [69] T.J. Betts, *J. Chromatogr ., A* 743 (1996), 341.
- [70] P. Berdague, F.Perez, J.Courtieu, J.P. Bayle, O. Abdelhadi, S.Gurmouche, M.H.Guermouche,*J.High. Resol. Chromatogr.*, 40(1995), 581.
- [71] A.Kraus, G.Kraus, R.Kubinec, I.Ostrowsky,, L.Sojak, *Chem. Anal. (Warsaw)* 42 (1997) 497.
- [72] C.Y.Lui, C.C.Hu, C.L.Yang, *J. Chromatogr. A* 773 (1997) 199.
- [73] F.Gritti,G.Felix, M.F. Achard, F.hardouin, *J. Chromatogr. A* 893 (2000) 359.

- [74] V.I.Pachomova, M.S.Vigdergauz; *Zavod. Lab.*, 51, (1985), N°9, 17.
- [75] V.I.Pachomova, M.S.Vigdergauz; *Zh.Anal.Khim.*39 (1984), 1524.
- [76] K.L.Naikwadi, D.G.Pause, B.V.Bapat, B.B.Ghatge; *J. Chromatogr.* 195 (1980), 309.
- [77] L.E.Cook, R.C.Spangeld; *Anal. Chem.* 46 (1974), 122.
- [78] M.Hall, D.N.B.Mallen., *J. Chromatogr.*, 118 (1976), 268.
- [79] W.L.Zielinski Jr, K.Johnston, G.M.Muschik; *Anal. Chem.* 48 (1976).
- [80] A.L.Jadhav, K.P.Naikwadi, S.Rokushika, H.Hatano, M.Ohshima; *J. Hight Resolut. Chromatogr. Chromatogr.Comm.* 10 (1987), 77.
- [81] K.E.Markides, H.C.Chang, C.M.Schrengenberger, B.J.Tarbet, J.S.Bradshaw, M.L.Lee, J. Hight Resolut. *Chromatogr. Chromatogr.Comm.* 8 (1985), 516.
- [82] M.Y.Khuhawar, A.Ashfagmemon, M.I.Bhanger; *J.Chromatogr.*715 (1995), 366.
- [83] G.M.Janini, G.M.Muschik, H.J.Issaq, R.J.Laub ; *Anal. Chem.* 80 (1988), 1129.
- [84] M.Swerev, K.Ballschmitetr ; *J.High. Resolut. Chromatogr. Chromatogr.Comm.* 10 (1987) 544.
- [85] T.J.Betts., *J.Chromatogr.*,513 (1990), 311.
- [86] T.J.Betts., *J.Chromatogr.*,587 (1991), 343.
- [87] T.J.Betts., *J.Chromatogr.*,626 (1992), 138.
- [88] L.Sojak, G.Kraus, P.Farkas , I. Ostrovsky, *J.Chromatogr.*, 294 (1984) 155.
- [89] K.P.Naikawadi, D.G.Pause, B.V.Bapat, B.B.Ghatge; *J.Chromatogr.* 206 (1981), 361.
- [90] A.Zlatkis, J.Q.Walker, *Anal.Chem.*,10, (1963) ,1359.
- [91] D.A.Crouin, *J.Chromatogr*, 97, (1974),263.
- [92] J.J.Franken, R.C.M.De Nijs, *J.Chromatogr*, 144, (1977) 253.
- [93] M.Novotny, K.Grohmann, *J.Chromatogr* , 84, (1973) ,167.
- [94] J.Bouche, M.Verzele, *J.Chromatogr* ,6, (1968) 501.
- [95] G.Dijkstera, J.De.Goeij, *The use of Coated Cappilaries as coumns for Gaz Chromatography*, *gaz Chromatography 1958* , D.H.Desty ed, Butter Worth, London (1958) ,p.56-68.
- [96] S.Boudah, S.Sebih, M.H.Germouche, M. Rogalski, J.P.Bayle , *Chromatographia* ,57, (2003), 307.
- [97] D.Belaidi, S.Sebih, S.Boudah, M.H.Germouche, J.P.Bayle. *journal of chromatography A*, 1087, (2005) 52-56.