

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

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

FACULTE DE CHIMIE



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de: **Doctorat d'Etat**

En: **Chimie**

Spécialité: **Chimie Physique**

Par: Madame **ABDELHADI épouse FERROUKHI OUASSILA**

Sujet:

**ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE
NOUVELLES PHASES STATIONNAIRES
« CRISTAL LIQUIDE »
PAR CHROMATOGRAPHIE**

Soutenue publiquement le 30 Avril 2006, devant le jury composé de:

M^r Z. KESSAÏSSIA	Professeur	USTHB	Président
M^{me} S. GUERMOUCHE	Professeur	USTHB	Directrice de thèse
M^r S. SEBIH	Professeur	USTHB	Examineur
M^r A. TOUABET	Professeur	USTHB	Examineur
M^r J.P. BAYLE	Maître de Conférences	Université PARIS XI	Examineur
M^{me} B. BOUTEMEUR	Maître de Conférences	USTHB	Examineur

A la mémoire de mon père

A ma très chère mère qui a tant fait pour moi

*A mon mari Chafik et mes enfants Rayan et Lyna
qui ont fait tant de sacrifices pour que cette thèse se réalise*

A toute ma famille et à tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chromatographie, de la faculté de chimie à L'USTHB, sous la direction de Monsieur le Professeur M.H.GUERMOUCHE.

Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et surtout pour sa générosité scientifique et l'aide précieuse qu'il n'a cessé de m'apporter tout au long de ce travail.

Je ne saurais oublier le père de ce laboratoire, Monsieur le Professeur K. ABDEDDAIM à qui j'exprime mon profond respect.

Ma vive gratitude va à Madame le Professeur S.GUERMOUCHE, directrice de recherche, pour m'avoir dirigée tout le long de ce travail, pour son aide précieuse, ses conseils éclairés, ses encouragements et surtout sa gentillesse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier vivement Mr le Professeur Z.KESSAÏSSIA d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont particulièrement à Madame B.BOUTEMEUR maître de conférences à l'USTHB et à Monsieur le Professeur S.SEBIH d'avoir bien voulu participer au jury de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur le professeur A.TOUABET qui a accepté de dispenser de son temps précieux pour apprécier les résultats de cette étude.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma grande gratitude à Monsieur J.P.BAYLE, Maître de Conférences à l'université de Paris XI, centre d'Orsay, pour son aide précieuse dans la synthèse et la caractérisation des phases étudiées, ses conseils, sa disponibilité et également d'avoir bien voulu faire le déplacement pour juger ce travail.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du laboratoire de Chimie organique structurale de Paris XI, centre d'ORSAY, pour leur aide dans la synthèse des cristaux liquides et la réalisation des RMN et DSC.

J'exprime mes remerciements à tous mes collègues du laboratoire de chromatographie pour l'atmosphère amicale que j'ai trouvée parmi eux et tout particulièrement à Melle faïza AMMAR-KHODJA pour l'aide précieuse qu'elle n'a cessé de m'apporter.

SOMMAIRE

	<i>Pages</i>
<i>Introduction générale</i> -----	1
<i>Chapitre I: Généralités sur les cristaux liquides et les phases greffées en CLHP</i> -----	3
I-1-Introduction-----	3
I-2- classification des cristaux liquides-----	3
I-2-1- Les thermotropes-----	4
I-2-2- Les lyotropes-----	4
I-2-3- Les différentes mésophases-----	5
I-3- Applications des cristaux liquides-----	7
I-4- Aperçu bibliographique sur les phases stationnaires greffées en CLHP-----	8
I-4-1- Les différents types de greffage des phases classiques-----	9
I-4-2- Les phases stationnaires greffées monomériques-----	12
I-4-3 – Les phases stationnaires greffées polymériques-----	12
I-5- Les phases stationnaires « cristal liquide » greffées en CLHP-----	12
I-5-1 Greffage d'un cristal liquide monomérique-----	13
a- Greffage d'un cristal liquide de type Si-O-Si-C via un organochlorosilane-----	13
b- Greffage d'un cristal liquide de type Si-O-Si-C utilisant une réaction d'hydrosilanisation -----	14
c- Greffage d'un cristal liquide de type Si-C utilisant une réaction d'amidification-----	14
<i>Chapitre II: Synthèse et caractérisation des PSCL greffées</i> -----	15
II-1- Introduction-----	15
II-2- Synthèse et greffage des PSCL monomériques OC12, 2OC12 et 3OC12-----	16
II-2-1- Partie expérimentale-----	18
II-2-1-1-Alkylation de l'aldéhyde-----	19
II-2-1- 2-Formation du nitro-----	20
II-2-1-3- Réduction du nitro-----	21
II-2-1-4- diazotation ou formation des ponts diazo-----	22
II-2-1-5- Obtention de l'acide par substitution nucléophile-----	24

II-2-1-6- greffage de l'acide sur la silice aminopropyle-----	25
II-2-2- Protocole de synthèse et de greffage de la phase polymérique	
Si-PBLG-----	26
a- Synthèse du glutamate de benzyle-----	26
b- Synthèse du glutamate de benzyle anhydre-----	27
c- Greffage du polymère PBLG-----	28
II-2-3-Résultats-----	28
II-2-3-1- Synthèse et greffage du cristal liquide OC12-----	29
II-2-3-2 Synthèse et greffage du cristal liquide 2OC12-----	30
II-2-3-3- Synthèse et greffage du cristal liquide 3OC12-----	31
II-2-3-4- Schéma de synthèse et greffage de la phase polymérique Si-PBLG-----	32
II-2-3-5- ¹ H RMN de cristaux liquides-----	33
II-2-3-6 Résultats de la RMN du solide ¹³ C des phases cristal liquide greffées-----	34
II-2-4 Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) -----	35
II-2-5 Résultats de l'analyse élémentaire et du B.E.T sous courant d'azote-----	36
II-2-6- Remplissage des colonnes chromatographiques pour CLHP-----	37

Chapitre III: Etude des phases stationnaires cristal liquide greffées par CLHP-----40

III-1-Introduction -----	41
III-2- Partie expérimentale-----	42
a- remplissage des colonnes-----	42
b- Appareillage chromatographique-----	42
III-3- Résultats et discussions-----	43
III-3-1- Présentation des quatre PSCL greffées-----	44
III-3-2 - Etude thermique des PSCL monomériques par CLHP-----	45
III-3-2-1-Etude thermique des PSCLs en mode normal -----	45
III-3-2-2- Etude thermique des PSCLs en mode inverse-----	49
III-3-3- Facteurs influant sur les transitions observées -----	52
III-3-4-Influence de la composition de la phase mobile sur les transitions-----	53
III-3-5 Effet de la température sur l'efficacité des PSCLs étudiées -----	53
III-3-6- Effet de la température sur la sélectivité et la résolution des PSCL-----	58
III-3-7-Applications analytiques des PSCL Si-OC12, Si-2OC12, Si-OC12 et Si-PBLG en CLHP-----	60

III-3-7-1- Séparation des HPA en mode normal-----	68
III-3-7-2- Séparation des dérivés du benzène en mode inverse-----	70
III-3-8- Comparaison des PSCL thermotropes étudiées -----	81
a-Effet de la double liaison-----	82
b-Effet du nombre et de la position des groupements dodécyllox-----	82
c-Comparaison des PSCL étudiées avec une colonne ODS (C18) -----	83
III-3-9- Séparation des HPA sur la phase Si-PBLG en mode normal-----	86
III-3-10- Séparation des phénols sur la phase Si-PBLG-----	90
III-3-11- Comparaison de la phase Si-PBLG et de la phase C18-----	93
 Conclusion générale -----	 96

Références bibliographiques

***INTRODUCTION
GENERALE***

Depuis leur mise en évidence en 1888 par Reinitzer (1), l'intérêt porté aux cristaux liquides par les scientifiques n'a cessé de croître.

Leur utilisation en chromatographie est récente et les travaux relatifs en CPG sont nombreux.

Ils concernent différents aspects :

- Détermination des températures de transition et des grandeurs thermodynamiques par chromatographie inverse des phases cristal liquide (2-4).

- Etude du comportement analytique des phases stationnaires cristal liquide dans la séparation des composés peu ou pas résolus sur des phases classiques. En effet, les travaux montrent que quand ces phases sont utilisées dans le domaine cristal liquide, en plus de la volatilité et de la polarité des solutés injectés, un autre paramètre et non des moindres intervenait, la géométrie des molécules (5-10).

Plus rares sont les travaux relatifs à la compréhension du mécanisme de rétention sur ce type de phases (11).

En CLHP, l'utilisation des cristaux liquides comme phases stationnaires est plus récente et peu de travaux traitant de cela sont cités dans la littérature (12-16).

La chromatographie liquide est la plus ancienne des techniques chromatographiques et les avancées technologiques (pompes, injecteurs, ...) ainsi que la mise au point de nouveaux matériaux de séparation font qu'actuellement la CLHP soit l'une des techniques d'analyse les plus utilisées (17,18).

Bien que de nombreuses phases stationnaires greffées soient disponibles, le développement de nouveaux matériaux constitue un domaine de recherche d'actualité où les cristaux liquides trouvent leur place.

Dans le travail que nous présentons, nous nous proposons d'étudier le comportement thermique et analytique de quatre nouvelles phases stationnaires greffées chimiquement sur une silice propylamine par quatre cristaux liquides: trois de ces composés sont thermotropes nématiques notées Si-OC12, Si-2OC12 et Si-3OC12 (19-22) et la quatrième phase est lyotrope cholestérique nommée Si-PBLG (23,24).

Le manuscrit présenté comporte trois parties.

Dans la première partie, des généralités sur les cristaux liquides ainsi qu'un aperçu bibliographique sur les phases stationnaires greffées classiques et cristal liquide, en CLHP seront présentés.

Dans la seconde partie, la synthèse et le greffage des composés seront exposés. Plusieurs méthodes physiques d'analyse ont été nécessaires pour caractériser les produits obtenus. Nous citerons la ^1H RMN et la RMN du ^{13}C , la DSC, l'analyse élémentaire et le BET.

Le dernier volet de ce manuscrit sera consacré au comportement chromatographique des phases stationnaires cristal liquide (PSCL) étudiées. On abordera :

- une étude thermique complète effectuée sur les trois PSCL thermotropes permettant de mettre en évidence les domaines de températures de transitions de ces phases. Les résultats seront confirmés par l'étude de l'influence de la composition de la phase mobile sur les températures de transition.

- L'étude des propriétés analytiques des quatre phases qui portera dans un premier temps sur la recherche des conditions optimales en faisant varier la température pour les phases thermotropes et la composition de la phase mobile pour la phase lyotrope.

Les conditions retenues seront appliquées dans la séparation des hydrocarbures polyaromatiques (HPA), des composés aromatiques ainsi que des phénols.

- Une comparaison des résultats obtenus sur les différentes phases thermotropes permettra de voir l'influence du nombre et de la position des groupements dodécyloxy (OC12) ainsi que la présence de la double liaison dans le comportement thermique et analytique des trois phases SiOC12, Si-2OC12 et SI-3OC12. Les résultats seront discutés.

- Enfin, les quatre nouvelles phases stationnaires seront comparées à une phases classique ODS (C18).

CHAPITRE: I

GENERALITES SUR LES CRISTAUX LIQUIDES ET LES PHASES GREFFEES EN CLHP

I-1- Introduction:

En 1888, Reinitzer (1) découvre que des esters de cholestérol adoptent au cours du chauffage, un état intermédiaire entre le solide et le liquide. Cette structure intermédiaire conserve l'anisotropie du solide et la mobilité du liquide. Cet état est appelé cristal liquide ou mésophase : c'est le quatrième état de la matière.

Ce n'est qu'en 1968, que Heilmer (25) montre les propriétés de la dispersion de la lumière dans une mésophase orientée par un champ électrique : c'est le début des afficheurs à cristaux liquides.

Depuis les cristaux liquides ne cessent de se développer et de trouver diverses applications notamment dans la chromatographie, d'abord en CPG et plus récemment en CLHP.

I-2- classification des cristaux liquides:

Les molécules possédant les propriétés cristal liquide mésogènes ont, en général, une structure allongée (en bâtonnet) due à l'ensemble des cycles qui les forment. Elles sont de la forme suivante :



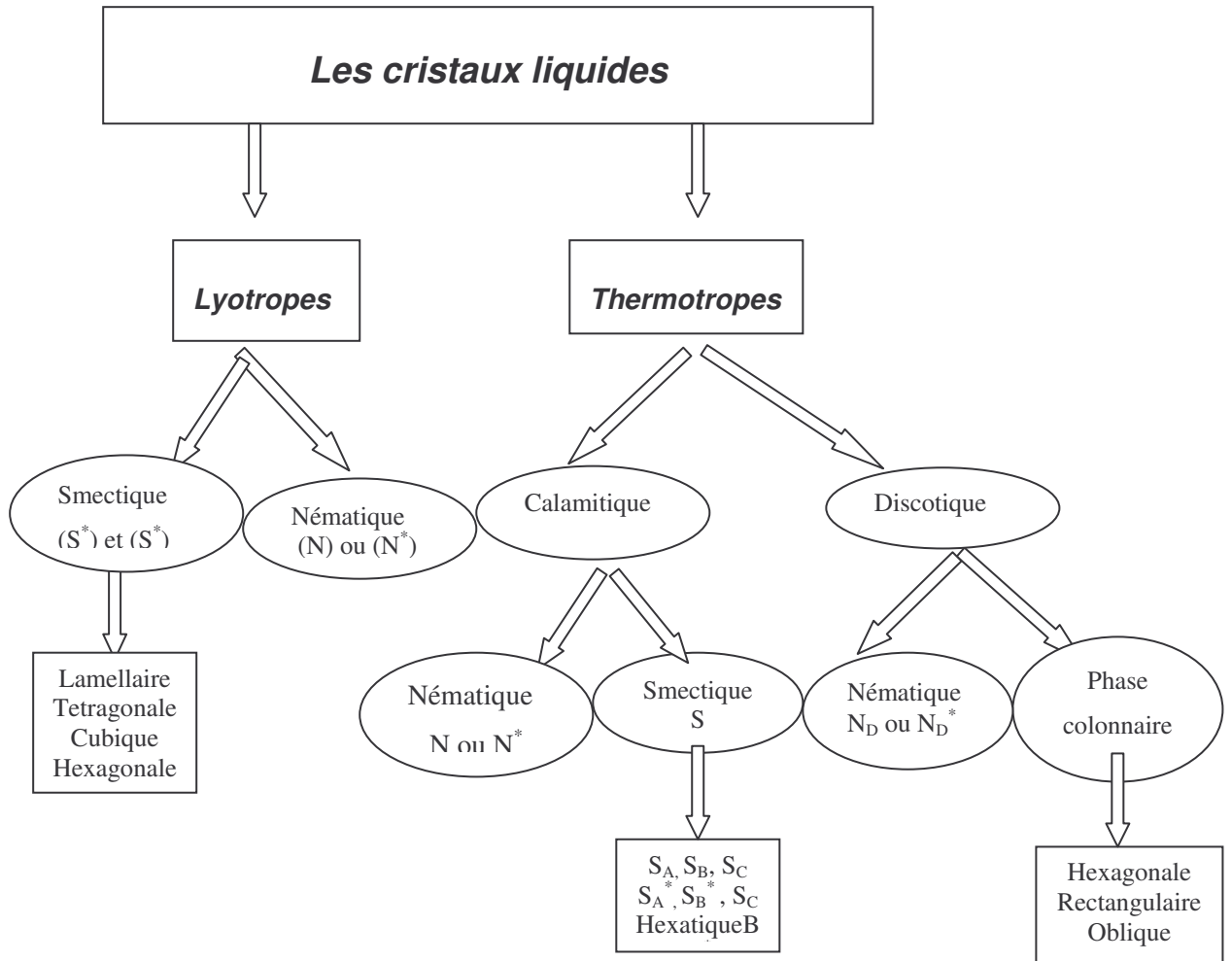
R₁ et R₂ : Sont des substituants terminaux pouvant être des chaînes aliphatiques ou autres.

AR : Partie rigide constituée par un ou plusieurs cycles aromatiques ou hétérocycles.

X: Groupement central ou pont assurant la conjugaison électronique avec le système aromatique.

Grâce à la diffraction aux rayons X, et notamment les travaux de G.W. Gray (26.27) P.G.Degennes (28) et A.M Levelut (29) une classification a été proposée qui à l'heure actuelle semble faire l'unanimité chez tous les chercheurs.

Les cristaux liquides peuvent être classés en deux grands groupes : les thermotropes et les lyotropes.



- molécule chirale

1-2-1- Les thermotropes:

Ce sont des composés possédant des propriétés cristal liquide dans un intervalle de température donné. Une multitude de phases thermotropes sont aujourd'hui connues et environ 5% des molécules purement organiques donnent au cours de leur chauffage une mésophase thermotropique en forme de bâtonnets rigides (calamitiques) ou en petits disques (discotiques) (30) pouvant donner deux principaux types de mésophases : les nématiques ou smectiques.

1-2-2- Les lyotropes:

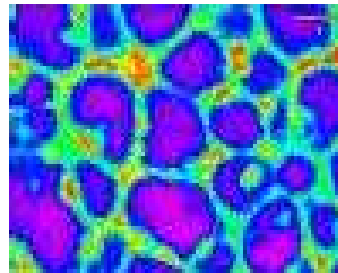
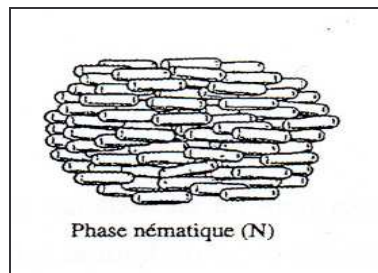
Les propriétés mésomorphiques apparaissent lorsque l'on mélange deux ou plusieurs composés ne possédant pas individuellement des propriétés de cristal liquide (31).

L'un des composés est un solvant spécifique souvent polaire associé soit à des composés organiques soit à des sels inorganiques. Il existe deux types de mésophases lyotropes : nématiques ou smectiques.

I-2-3- Les différentes mésophases:

□ *Nématique:*

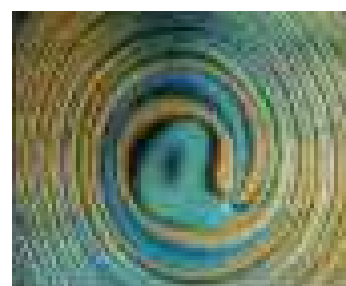
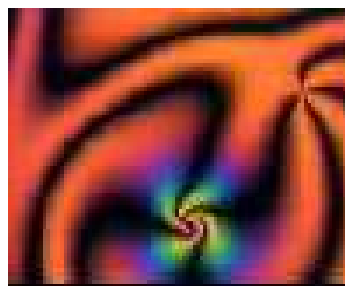
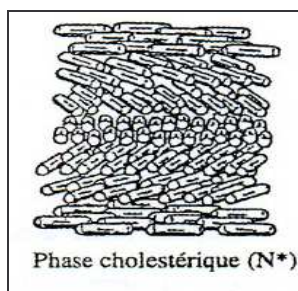
C'est la plus désordonnée de toutes les mésophases. Les longues molécules du cristal liquide sont orientées parallèlement les unes aux autres suivant une direction privilégiée. Elles possèdent un large degré de mobilité par conséquent leurs centres de gravité ne montrent pas de périodicité. L'ordre orientationnel local n'est homogène qu'à courte distance (microdomaines) mais il peut s'étendre à tout l'échantillon lorsqu'il est soumis à un champ magnétique.



Nématique mosaïque

□ *Cholestérique:*

C'est un cas particulier de la nématique (nématique torsadée) et est caractéristique des composés ayant une activité optique. Les molécules sont alignées parallèlement les unes aux autres mais la direction de leur alignement tourne progressivement. Il en résulte une structure macroscopique hélicoïdale gauche ou droite selon l'énantiomère étudié. Le pas de l'hélice peut être modifié par l'application d'un champ électrique extérieur. C'est le cas des afficheurs électro- optiques à cristaux liquides (32).



□ *Les mésophases lyotropes cholestériques: exemple du PBLG*

C'est à Robinson, en 1966, que nous devons la première description d'une phase constituée de poly- γ -Glutamate ou PBLG (33-37). C'est un polymère de synthèse qui possède un squelette en hélice α rigide droite dans certains solvants dits alors hélicogènes. La rigidité de cette hélice est due aux liaisons hydrogènes intramoléculaires existant entre deux motifs peptidiques séparés par quatre monomères (similaires aux hélices rencontrées dans les protéines) comme le montre la figure (1). A l'échelle macroscopique, les fibres du PBLG forment une hélice supramoléculaire semblable à celles rencontrée dans les mésophases thermotropes cholestériques. Il existe de nombreux solvants organiques hélicogènes capables d'induire la conformation en hélice α du polymère : CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF, THF ...

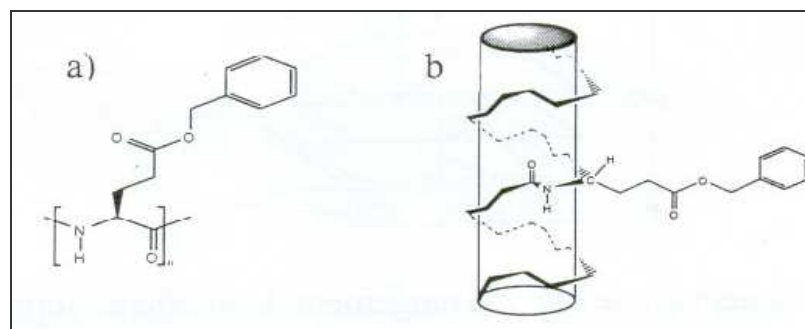


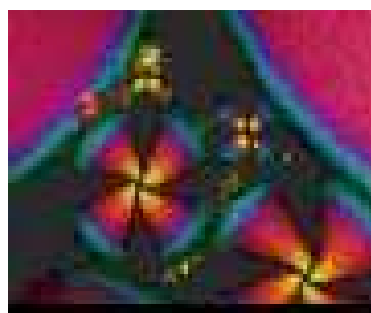
Figure 1: *Le PBLG : exemple d'une mésophase cholestérique*

□ **Smectique :**

Plus ordonnée que la nématique, elle s'observe à des températures inférieures à celles où s'observe la nématique. Sa structure lamellaire est due à l'arrangement des molécules en couches équidistantes. La mobilité du milieu est assurée par le glissement de ces couches les unes par rapport aux autres. L'orientation des molécules au sein des plans varie et est à l'origine du grand nombre de phases smectiques connues allant de la smectique A à la smectique K (38).

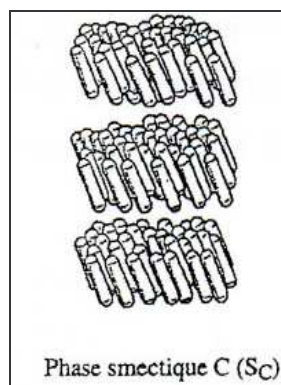
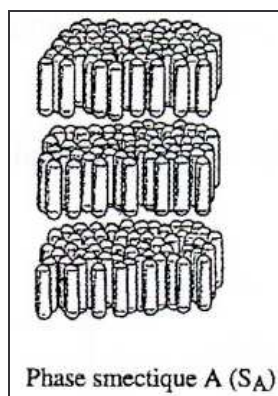


Smectique à coniques focales



Phases smectiques à noyaux





Plusieurs méthodes d'analyse sont nécessaires à la mise en évidence de l'état cristallin liquide. Nous citerons l'analyse thermique différentielle (*ATD*) qui permet de déterminer les températures de transition du composé. L'identification des différents états ainsi que des textures des mésophases se fait au microscope polarisant. La diffraction aux rayons X fournit des informations précises sur l'arrangement des entités au niveau moléculaire et reste la méthode d'identification la plus utilisée.

I-3- Applications des cristaux liquides:

L'originalité des cristaux liquides tient au fait qu'il est facile d'agir sur leur structure par des agents physiques extérieurs. Cette propriété leur permet d'être utilisés dans différents domaines. Les principales applications des cristaux liquides à l'heure actuelle sont :

- ***Les afficheurs electro-optiques :*** L'anisotropie des cristaux liquides fait que la lumière polarisée ne se propage pas à la même vitesse le long ou perpendiculairement à l'axe directeur de l'orientation moléculaire. On dit que le cristal liquide est biréfringent. Les molécules du cristal liquide nématique cholestérique changent d'orientation lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique ou magnétique. Elles se comportent comme un macro dipôle. C'est le principe des afficheurs à cristaux liquides qui tiennent une place importante dans les appareils de la vie quotidienne.
- ***La RMN :*** les cristaux liquides sont d'excellents solvants en RMN. Les phases PBLG (cristal liquide chiral /solvants organiques) ont été utilisées comme solvants orientés par un

champ magnétique, permettant d'obtenir des spectres RMN de haute résolution différents pour deux énantiomères.

➤ **La médecine** : Les infra rouges émis par la chaleur corporelle sont transformés en couleurs visibles ce qui permet de lire la température du corps ou de détecter des tumeurs ou encore visualiser le parcours du sang lorsque l'organisme est soumis à des conditions extrêmes.

➤ **L'industrie** : Diverses applications ont été faites, nous citerons :

- La visualisation de points chauds des circuits électroniques.

- De manière plus légère, la fabrication de tissus et peintures qui changent de couleur en fonction de la température environnante.

- Les vitrages à CL permettant d'isoler ou de laisser passer la lumière par une simple action magnétique.

➤ **La chromatographie** : Les longues molécules du cristal liquide ont des masses moléculaires élevées et ne sont donc pas volatiles. Elles sont aussi thermiquement stables. Ces propriétés remarquables ont poussé les chercheurs à les utiliser comme phases stationnaires d'abord en CPG puis plus récemment en HPLC. Cette utilisation a été couronnée de succès car elles ont montré de grandes performances analytiques notamment dans l'analyse de mélanges complexes difficilement résolus sur des phases classiques.

I-4- Aperçu bibliographique sur les phases stationnaires greffées en CLHP:

En chromatographie, la phase stationnaire contenue dans la colonne est un élément important pour le succès de toute analyse chromatographique. La séparation est le résultat d'interactions entre le soluté et la phase stationnaire. Selon la nature de la phase stationnaire, et les phénomènes mis en jeu dans la séparation, on distingue quatre principaux modes de séparation : adsorption, partage, échange d'ions et exclusion stérique.

En CLHP, le processus de séparation repose sur la différence de distribution des espèces analysées entre deux phases non miscibles : L'une stationnaire fixe constituée d'un lit de matériau (silice vierge imprégnée ou greffée) et l'autre mobile (solvant ou mélange de solvants).

La séparation est due à deux phénomènes antagonistes : effet d'entraînement des solutés par la phase mobile et effet de rétention exercé par la phase stationnaire qui retardera différemment chaque constituant.

En chromatographie liquide classique CL, la phase stationnaire liquide polaire ou apolaire imprègne le support solide. La méthode présente de nombreux inconvénients notamment les étapes de pré saturation fastidieuses et lentes, des liquides constituant les phases stationnaire et mobile. La présence de la phase stationnaire dans l'éluant peut non seulement interférer dans la détection mais aussi constituer une perte de charge (39).

L'avènement des phases stationnaires greffées par liaison chimique au support, a révolutionné la CL qui ne fait intervenir à l'heure actuelle presque exclusivement que ce type de phases stationnaires (40). Elles sont extrêmement résistantes, n'exigent aucun conditionnement préalable et ont une durée de vie plus longue.

Le développement de la chromatographie liquide à haute performance CLHP a été marqué par l'avènement des phases stationnaires greffées qui ont permis de résoudre les nombreux problèmes auxquels étaient confrontés les utilisateurs que ce soit en chromatographie liquide-liquide CLL ou encore en chromatographie liquide solide CLS.

Dans les deux méthodes, les phases déposées n'offrent pas la possibilité d'utiliser un gradient d'élution, très utile dans la séparation de mélanges complexes, et donnent des résultats qui ne sont pas reproductibles. Le greffage par liaison chimique de la phase stationnaire sur le support a permis d'une part, de palier à ces problèmes et d'autre part, d'augmenter les performances analytiques des colonnes chromatographiques en CLHP.

I-4-1- Les différents types de greffage des phases classiques :

L'historique des phases stationnaires greffées en CLHP a été développé par de nombreux ouvrages (41). Nous tenterons de citer dans cette approche les plus récents développements entrepris dans ce domaine en examinant les différents modes de greffage de la phase stationnaire, les avantages et les limites de ces phases.

Les phases stationnaires greffées sont constituées de particules de silice sur lesquelles sont liés par des liaisons chimiques des greffons constitués de radicaux organiques monomériques ou polymériques. Le choix du gel de silice comme support est dû à sa grande surface spécifique, sa faible granulométrie et sa résistance à la pression. Selon la nature de la liaison entre le greffon et le gel de silice, on distingue quatre principaux types de greffage (41):

a- Les silicates d'esters \equiv Si-O-C:

Ils sont obtenus par réaction d'estérification du groupement silanol (Si-OH) de la surface de la silice avec une molécule organique portant une fonction alcool R-OH. Ces phases sont communément appelées « brossées ».



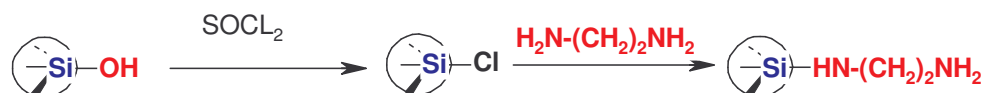
b- les silicates de carbone \equiv Si-C:

Le greffage se fait en deux étapes. Une première réaction de chloration du groupement silanol de la silice en présence de chlorure de thionyle (ou phosgène) permet d'obtenir un intermédiaire chloré qui a son tour réagira avec un réactif de Grignard R-Mg-Br pour donner la phase stationnaire greffée de type Si-C.



c- Les silicates d'azote \equiv Si-N:

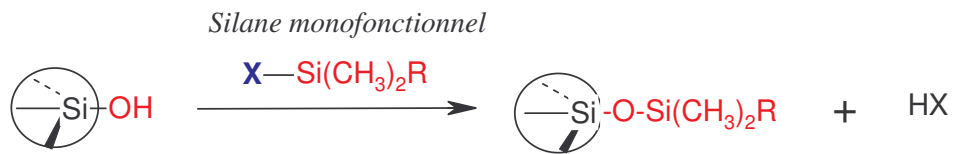
Ces phases sont obtenues en faisant réagir un intermédiaire chloré sur une amine.



Les trois premières méthodes décrites précédemment conduisent à des composés présentant l'inconvénient d'être hydrolysables en milieu aqueux et ont été délaissées par les utilisateurs (43).

e- Les siloxanes \equiv Si-O-Si-R₃:

La méthode de greffage via un silane reste la plus utilisée car elle permet d'obtenir des phases stables thermiquement et surtout peu hydrolysables ce qui constitue un atout majeur en mode inverse où les phases mobiles aqueuses constituent plus de 90% des analyses. Elle consiste à faire réagir un silane possédant une ou plusieurs fonctions réactives X sur les groupements silanols Si-OH de la silice. Le silane peut être monofonctionnel donnant des phases monomériques ou difonctionnel et trifonctionnel donnant les phases polymériques.

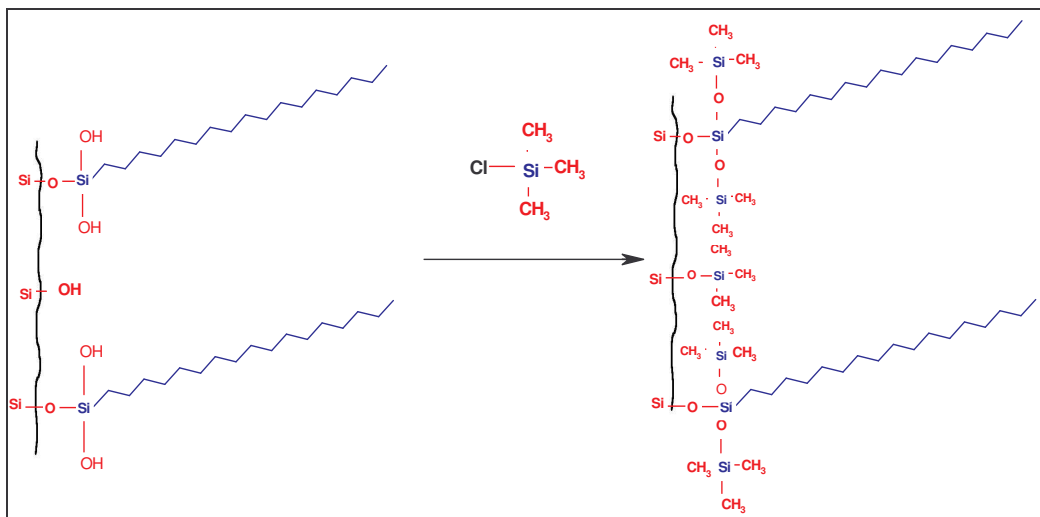


avec (X = Cl, OCH₃, OC₂H₅,...etc) et (R = CN, C8, C18, (CH₃)₂NH₂, ... etc)

Les phases stationnaires greffées sont préparées par action de différents réactifs sur les groupements silanols Si-OH de la surface du support. Cette réaction peut être influencée par:

- La nature du greffon (fonction réactive).
- Le solvant dans lequel le gel de silice est mis en suspension avec le silane.
- La température de la réaction de silanisation (42).

Les silanols résiduels (Si-OH) libres peuvent créer des interactions indésirables avec les solutés analysés. Ils deviennent inaccessibles aux molécules de soluté dès lors que la chaîne alkyle greffée est suffisamment longue (43). Cependant, les chercheurs préfèrent bloquer les sites Si-OH libres en faisant un recouvrement final ou « end capping » par traitement au triméthylchlorosilane (TMCS).



Ce traitement permet de désactiver la phase stationnaire et d'augmenter le taux de carbone (44).

I-4-2- Les phases stationnaires greffées monomériques:

La plupart des phases stationnaires utilisées actuellement sont monomériques et sont à base de monosilanes car elles montrent une efficacité élevée et permettent une bonne reproductibilité.

De part la qualité des séparations obtenues, les phases stationnaires greffées alkyles sont les plus utilisées. Depuis plusieurs décennies, la plus "populaire" et la plus utilisée des phases stationnaires silanes greffée alkyle est sans aucun doute la phase octadecyl-silane (ODS) ou encore C18, obtenue par action d'un silane octadecyl sur le groupement OH de la silice. Même si certains travaux ont prouvé que des phases greffées par des chaînes alkyles moins longues C12 et C14 montrent actuellement de meilleures efficacité, stabilité, symétrie des pics et caractéristiques analytiques dans les séparations de mélanges complexes (45), la phase C18 reste traditionnellement la plus utilisée.

I-4-3 – Les phases stationnaires greffées polymériques:

Les silices greffées polymériques sont obtenues par addition d'eau à une suspension de silice dans une solution de silane di- ou trifonctionnel mis dans le tétrachlorure de carbone. Elles ont eu pendant longtemps mauvaise réputation et certains auteurs s'accordent à dire qu'elles sont peu reproductibles et que les coefficients de diffusion des solutés sont plus faibles dans les greffes polymères à cause de l'encombrement stérique que dans les greffes monomères (46). La plupart des phases stationnaires polymères utilisées sont obtenues par liaison covalente entre la silice et un polymère.

I-5- Les phases stationnaires « cristal liquide » greffées en CLHP:

La recherche dans le domaine de l'utilisation des phases stationnaires cristal liquide (PSCL) a débuté il y a déjà plus de 40 ans avec leurs premières utilisations avec succès en chromatographie gazeuse par Kelker et Dewar (47,48).

D'innombrables travaux ont suivi et ont montré les performances analytiques exceptionnelles des phases stationnaires « cristal liquide » monomériques nématiques (49-52) smectiques (53.54), cholestériques (55.56) et polymériques (57-59).

Certains travaux ont aussi porté sur l'utilisation comme phase stationnaire en CPG d'un mélange de phases conventionnelles avec un cristal liquide. Ces phases présentent des performances plus grandes que celles des composants individuels (60,62).

En HPLC, contrairement à la CPG, les travaux sont plus récents et surtout plus rares (environ 20 références contre plus de 400 en CPG). Ce retard est dû principalement à la difficulté du greffage des cristaux liquides sur la silice. D'autre part, il n'est pas aisé d'obtenir des phases greffées stables thermiquement et non hydrolysables.

Les phases stationnaires cristal liquide ont la particularité de pouvoir changer de texture en fonction soit de la température pour les thermotropes ou bien la composition du solvant pour les lyotropes. Ce ci peut modifier le mécanisme de rétention sur une même phase lors d'une même analyse et permet de faire intervenir un nouveau facteur qui est la géométrie des solutés (63). Elles permettent aussi d'analyser des composés de polarité et de structure différentes ce qui aurait nécessité plusieurs phases stationnaires classiques pour une même analyse.

1-5-1 Greffage d'un cristal liquide monomérique:

Initialement, la silice a été seulement imprégnée du cristal liquide mais la solubilité de la phase stationnaire dans la phase mobile a entraîné une perte de charge importante (64,65). Cette méthode a été abandonnée au profit du greffage par liaison chimique qui a rencontré beaucoup de difficultés. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour le greffage d'un composé possédant une propriété cristal liquide thermotrope ou lyotrope sur de la silice.

a- Greffage d'un cristal liquide de type Si-O-Si-C via un organochlorosilane:

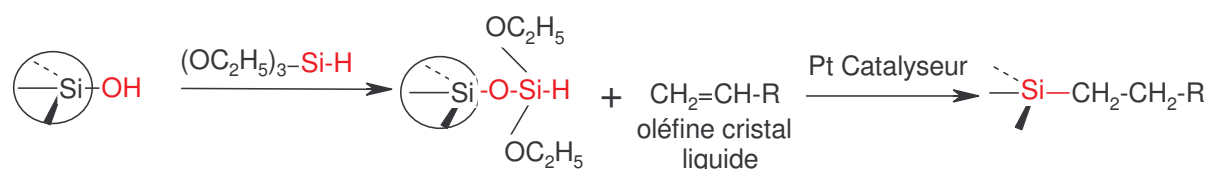
Les premiers travaux de greffage d'un cristal liquide en HPLC ont été entrepris par Pesek et ses collaborateurs (66,67). Ils ont utilisé un radical chlorosilane pour fixer le greffon monomérique sur la silice selon la méthode de greffage des silanes utilisée dans la plupart des phases greffées monomériques commercialisées déjà décrite.

Les phases stationnaires greffées obtenues présentaient des transitions correspondant à un état cristal liquide mis en évidence par la DSC. Le taux de recouvrement de la surface de la silice déterminé par analyse élémentaire, rapporté par la littérature, varie selon les phases cristal liquide greffées obtenues: de $3.5\mu\text{moles}/\text{m}^2$ correspondant à un taux de carbone de 9.7% à $4.74\mu\text{moles}/\text{m}^2$ ce qui correspond à un taux de carbone de 12.7% (68) comparativement à

une phases monomérique C18 classique le taux moyen est d'environ 2 à 5 $\mu\text{moles} / \text{m}^2$ correspondant à un taux de greffage variant de 5 à 15 % (69). Notons que les performances analytiques des phases greffées obtenues n'ont pas fait l'objet de travaux en CLHP.

b- Greffage d'un cristal liquide de type Si-O-Si-C utilisant une réaction d'hydrosilanisation catalysée:

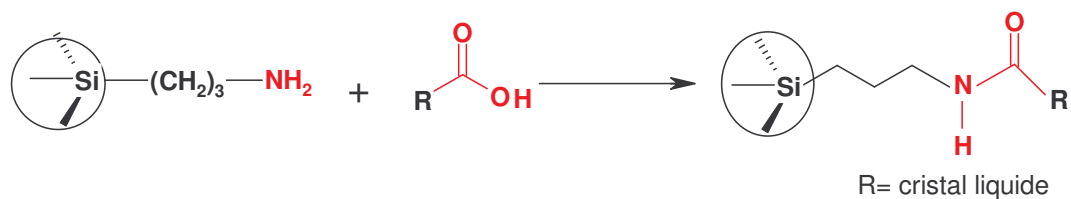
Dans les travaux de Pesek et ses collaborateurs qui ont suivi une nouvelle méthode de greffage utilisant un intermédiaire hydride silane, en milieu catalytique a été adoptée (70). Cette méthode a été développée par le même auteur quelques années auparavant dans le but d'améliorer des phases greffées classiques existantes. Les auteurs ont greffé par l'addition d'un hydru de silane sur une oléfine cristal liquide cholestérol possédant une double liaison terminale:



La méthode semble aussi bien adaptée pour le greffage des cristaux liquides que la méthode de silanisation. Elle permet d'obtenir des phases stables et non hydrolysables pouvant être utilisées aussi bien en mode normal qu'en mode inverse. Le taux de greffage atteint pour cette méthode donné par la littérature est de l'ordre de 15% (71).

c- Greffage d'un cristal liquide de type Si-C utilisant une réaction d'amidification:

Il s'agit de faire réagir une silice greffée aminopropyle commercialisée sur une molécule cristal liquide possédant une fonction acide (ou chloroformate). La méthode a été utilisée pour la première fois avec les cristaux liquides par A.M Siouffi (72) qui après avoir essayé les méthodes de greffage précédemment données, a préféré pour des raisons de reproductibilité prendre une silice greffée aminopropyle commercialisée et par une seule réaction se faisant à température ambiante il obtenait la silice greffée par le cristal liquide cholestérique. Le greffage a été confirmé par RMN du solide ^{13}C et par IR et la DSC a montré l'existence de l'état cristal liquide pour la phase greffée.



Cette méthode simple offre les avantages suivants:

- 1- Un greffage de type Si-C donnant des phases stables et non hydrolysables.
- 2- Le greffage se fait en une seule étape à température ambiante sous une atmosphère inerte.
- 3- Elle permet d'obtenir de meilleurs taux de greffage.
- 4- La phase greffée se comporte comme un long spacer (bras) constitué de la longue molécule de cristal liquide pouvant avoir différents groupements terminaux de différentes natures ce qui augmente largement la mobilité de cette dernière et permet de meilleures interactions avec les solutés analysés.
- 5- Enfin, le choix de la silice déjà dérivée aminopropyle commercialisée ayant subi des traitements de désactivation et répondant à des paramètres précis permet de palier à cet inconvénient majeur qui souvent dissuade les chercheurs à fabriquer eux mêmes leurs colonnes CLHP, à savoir la reproductibilité des colonnes préparées.

CHAPITRE: II

***SYNTHESE ET
CARACTERISATION
DES PSCL
GREFFEES***

II-1- Introduction:

Depuis leur découverte, la synthèse des cristaux liquides n'a cessé de se développer et pris un essor considérable ces dernières décennies. De curiosités de laboratoire à leur principale application dans les afficheurs électro-optiques, les domaines d'application de ces composés mésogènes ne cessent de s'élargir et les méthodes de synthèse déjà très diversifiées, sont en perpétuel développement pour répondre aux besoins de nouvelles applications.

Concernant les quatre phases stationnaires greffées cristal liquide étudiées dans notre travail, trois d'entre elles sont monomériques et ont été synthétisées par des méthodes élaborées par l'équipe de chercheurs dirigée par le Pr JP Bayle, du laboratoire de chimie structurale organique d'Orsay Paris-Sud (France). La quatrième phase polymérique est commerciale.

Dans ce chapitre, les schémas de synthèse et de greffage ainsi que la caractérisation par différentes méthodes physiques d'analyse, des quatre phases stationnaires cristal-liquide étudiées seront présentés.

II-2- Synthèse, greffage et caractérisation des PSCL monomériques OC12, 2OC12 et 3OC12 et de la phase polymérique Si-PBLG :

La synthèse des phases cristal liquide monomériques OC12, 2OC12 et 3OC12 est similaire et utilise six réactions simples. La première réaction est une substitution nucléophile en milieu basique se faisant à température constante de 80 °C. Elle est suivie d'une réaction d'addition nucléophile sur le carbonyle de la fonction aldéhyde avec élimination d'une molécule d'eau. Le produit obtenu est ensuite réduit en présence de $\text{NiCl}_2/\text{NaBH}_4$ puis transformé en sel de diazonium en présence de NaNO_2 et HCl .

Durant cette étape, le groupement nitro et la double liaison sont réduits.

Notons que pour les trois phases synthétisées, la cinquième étape est une réaction de diazotation entre un phénol et le sel de diazonium précédent.

La dernière réaction est une substitution nucléophile avec l'acide bromo-toluique permettant d'obtenir le composé final ayant les propriétés cristal liquide nématique pour les trois phases étudiées.

La phase polymère PBLG commercialisée peut être préparée en trois étapes: une estérification en δ de l'acide L-glutamique, suivie de la formation de l'anhydride qui sert de précurseur au polypeptide et enfin la polymérisation contrôlée (73).

Chaque cristal liquide obtenue a été ensuite greffé sur de la silice possédant un groupement terminal aminopropyle (lichrospher-NH₂), par réaction d'amidification entre la fonction acide du cristal liquide et la fonction amine de la silice dérivée, donnant ainsi les phases greffées appelées Si-OC12, Si-2OC12, Si-3OC12 et Si-PBLG.

Différentes méthodes physiques ont permis de caractériser les cristaux liquides synthétisés ainsi que les phases greffées:

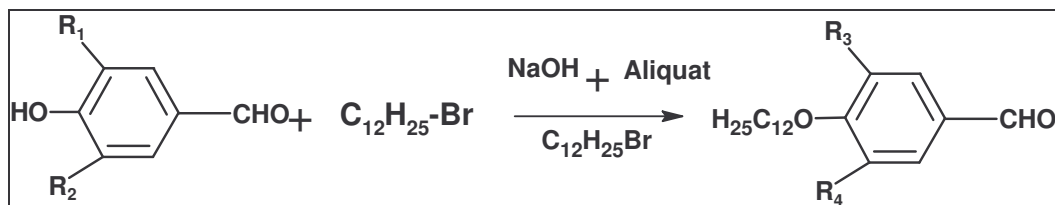
- La spectroscopie RMN du proton ¹H, méthode d'analyse incontournable, a été utilisée durant toutes les étapes de synthèse des cristaux liquides. Elle a permis de vérifier la structure et la pureté des produits intermédiaires ainsi que celles des composés finaux cristal liquide. Elle a été effectuée au laboratoire de chimie structurale organique de Paris-Sud Orsay (France). L'interprétation des spectres RMN a été réalisée avec l'étroite collaboration de l'équipe de chercheurs de cette même université (Orsay-France). Les valeurs des déplacements δ sont données en partie par million (ppm) par rapport au signal des protons du TMS (référence).
- La RMN du solide ¹³C a été utilisée après le greffage du composé cristal liquide sur la silice dans le but de confirmer le greffage des cristaux liquides sur la surface de la silice. Notons qu'en plus de la première étape de modification de la surface par le greffage une seconde étape, appelée « end-capping » consiste à bloquer les sites silanols (Si-OH) libres qui peuvent modifier la polarité de la phase.

Les phases que nous avons synthétisées ont toutes subit ce traitement.

- La DSC (analyse calorimétrique différentielle) a permis de délimiter les domaines d'existence de l'état cristal liquide des trois phases ainsi que d'observer la nature des phases mésogènes (nématique, smectique, cholestérique ou autre) par microscope polarisant équipé d'une platine chauffante.
- L'analyse élémentaire C, H, N, O a permis de déterminer les taux de greffage des phases greffées sur la silice.
- Le calcul de surface spécifique se basant sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption fondé sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET.

II-2-1- Partie expérimentale:

II-2-1-1-Alkylation de l'aldéhyde:

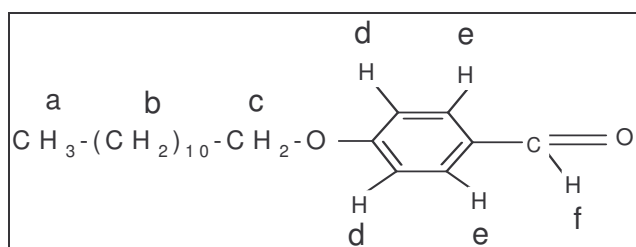


Mélanger 1eq d'aldéhyde à n eq de NaOH, (n étant le nombre de substituant OH de l'aldéhyde) dans 400 ml d'eau. Agiter jusqu'à dissolution complète de la soude puis ajouter 1 ml d'aliquat 336 ($CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3Cl$) (catalyseur la réaction) et ajouter ensuite n eq de $C_{12}H_{25}-Br$.

- Chauffer sous reflux à environ $100^\circ C$ sous agitation une nuit.
- Refroidir, puis extraire à l'éther diéthylique.
- Laver la phase étherée avec deux portions d'eau acidifiée.
- Sécher sur $MgSO_4$, filtrer et évaporer le solvant.
- Le produit obtenu est chromatographié sur gel de silice puis analysé par RMN 1H .

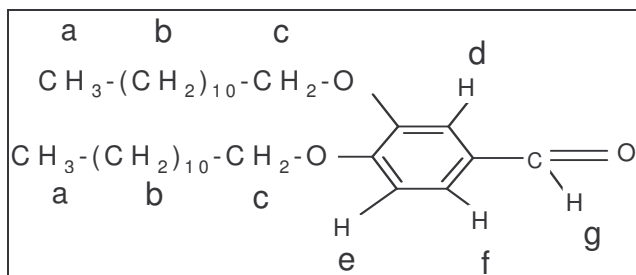
Résultats de la RMN 1H :

➤ **Phase OC12** avec $R_3 = R_4 = H$:



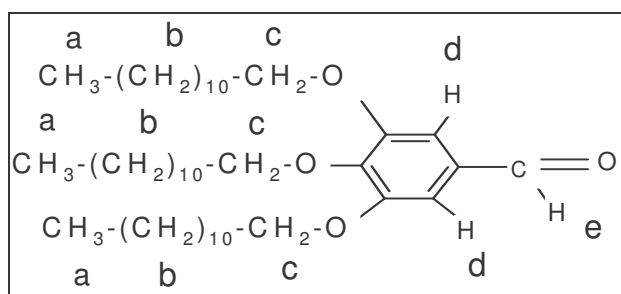
Position du proton	a	b	c	d	e	f
δ (ppm)	0.9	1.3	3.9	6.8	7.3	10.3
multiplicité	triplet	multiplet	triplet	doublet	doublet	singulet

➤ *Phase 2OC12* avec $R_3 = OC_{12}H_{25}$ et $R_4 = H$:



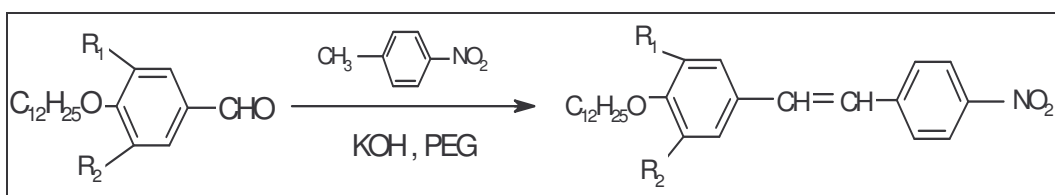
Position du proton	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
δ (ppm)	0.9	1.3	3.9	6.9	6.8	7.0	10.3
multiplicité	triplet	multiplet	Multiple t	doublet	doublet	singulet	singulet

➤ *Phase 3OC12* avec $R_3 = R_4 = OC_{12}H_{25}$:



Position du proton	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
δ (ppm)	0.9	1.3	3.9	6.8	10.3
Multiplicité	triplet	multiplet	multiplet	doublet	singulet

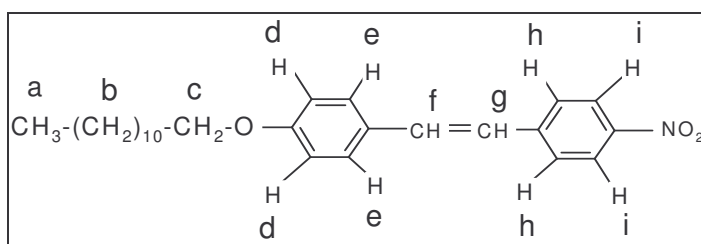
II-2-1- 2-Formation du nitro:



Dans un bécher, on mélange 1 eq d'aldéhyde alkylé avec 1.5 eq de nitrotoluène dans 200 ml de PEG (polyéthylène glycol) pur 200. Dans un autre béccher, dissoudre 1.5 eq de KOH dans 20 ml de PEG à chaud (60°C). Mélanger le tout et mettre à chauffer sous agitation pendant 24 heures.

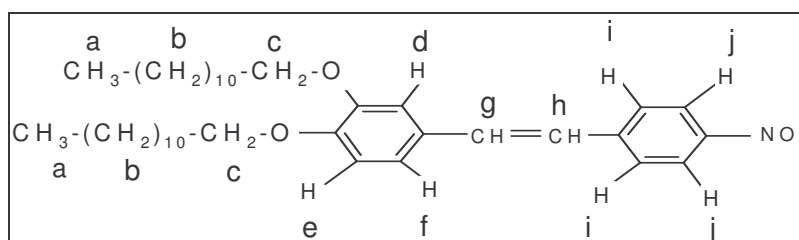
- Refroidir, puis extraire à l'éther diéthylique
- Laver la phase étherée avec deux parts d'eau acidifiée
- Chromatographier sur gel de silice (éluant CH₂Cl₂/ méthanol : 99/1 V/V)
- Sécher sur MgSO₄ filtrer et évaporer l'éther.
- Faire RMN du ¹H du composé obtenu.

➤ **Phase OC12** avec R₁= R₂= H:



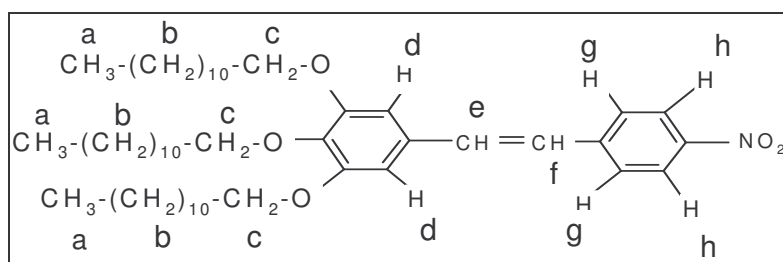
Position du proton	a	b	c	d	e	f	g	h	i
δ (ppm)	0.9	1.3	3.9	6.8	7.3	6.7	7.0	7.8	8.0
Multiplicité	triplet	multiplet	triplet	Doublet	doublet	doublet	doublet	doublet	doublet

➤ **Phase 2OC12** avec R₁= OC₁₂H₂₅ et R₂= H



Position du proton	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
δ (ppm)	0.9	1.3	3.9	6.8	6.7	7.1	6.9	7.0	7.8	8.2
Multiplicité	triplet	multiplet	multiplet	doublet	singulet	doublet	doublet	doublet	doublet	doublet

➤ **Phase 3OC12** avec $R_1 = R_2 = OC_{12}H_{25}$:

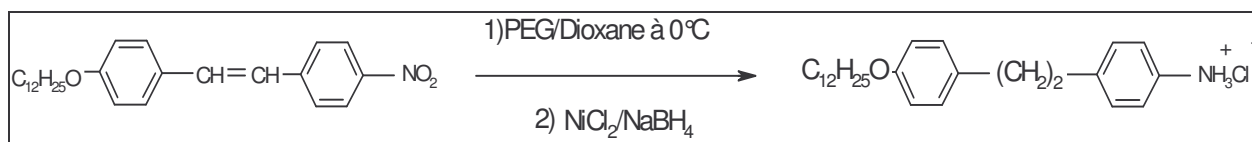


Position du proton	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
δ (ppm)	0.9	1.3	3.9	6.7	6.8	7.0	7.7	8.2
Multiplicité	triplet	multiplet	multiplet	singulet	doublet	doublet	doublet	doublet

II-2-1-3- Réduction du nitro:

La double liaison CH=CH étant plus activée par la présence des groupements OR supplémentaires dans les deux phases 2OC12 et 3OC12, la méthode de réduction ci dessous concernant la phase OC12, est plus douce et réduit partiellement la double liaison.

◆**Pour la phase OC12 :**

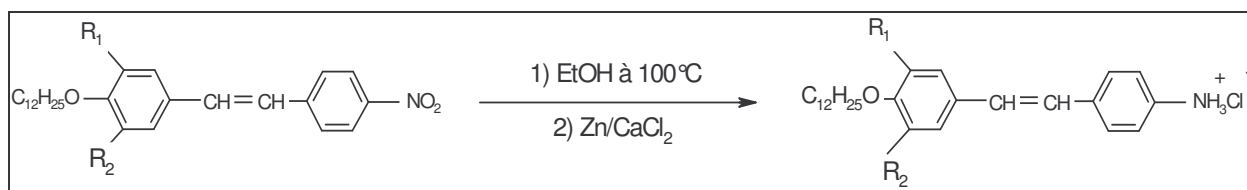


Le composé nitro obtenu précédemment est mis dans un mélange de solvant PEG/dioxane (75/25) sous agitation magnétique à 0°C. On ajoute 2 eq de NiCl₂ puis lentement 5 eq de NaBH₄ et on laisse réagir pendant 5h.

- Evaporer le solvant.
- Extraire à froid avec de l'éther et laver à l'eau acidifiée (HCl 6M).
- Sécher sur MgSO₄ filtrer et évaporer l'éther.

Le composé brut est utilisé dans l'étape suivante.

➤ *Pour les phases 2OC12 et 3OC12:*



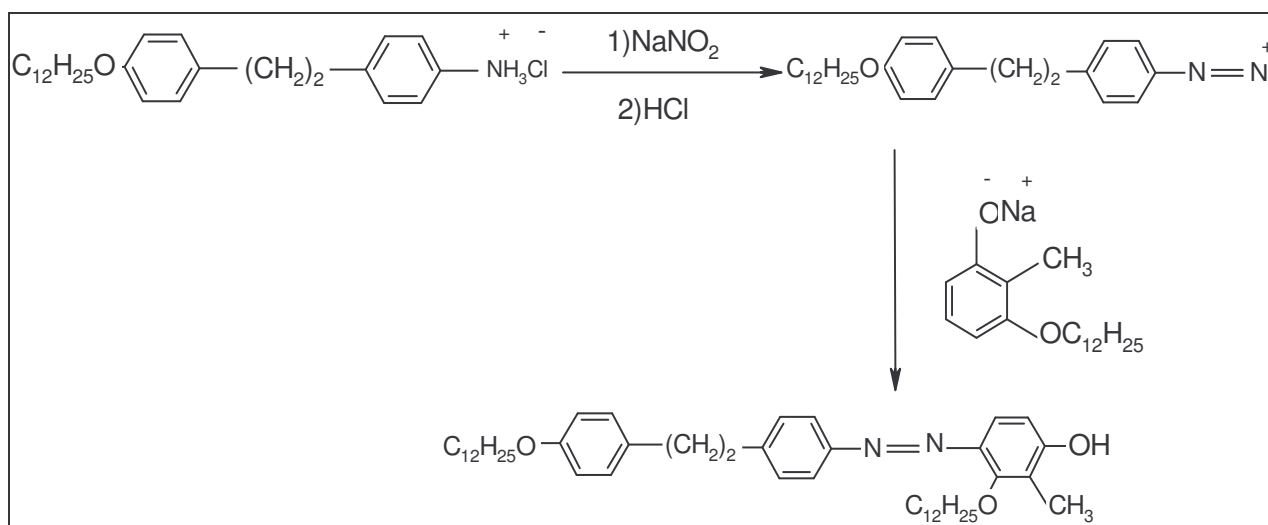
A 5g du composé nitro obtenu dans la deuxième réaction, on ajoute 100 ml d'éthanol et ensuite on chauffe jusqu'à ébullition. 10g de Zn et 1g de CaCl₂ préalablement dissous dans 15 ml d'eau sont rajoutés puis le mélange est chauffé sous reflux toute une nuit.

- Filtrer, puis laver le filtrat avec de l'éthanol, puis évaporer l'éthanol.
- Extraire avec de l'éther et laver à l'eau acidifiée (HCl 6N).
- Sécher sur MgSO₄ filtrer et évaporer l'éther.

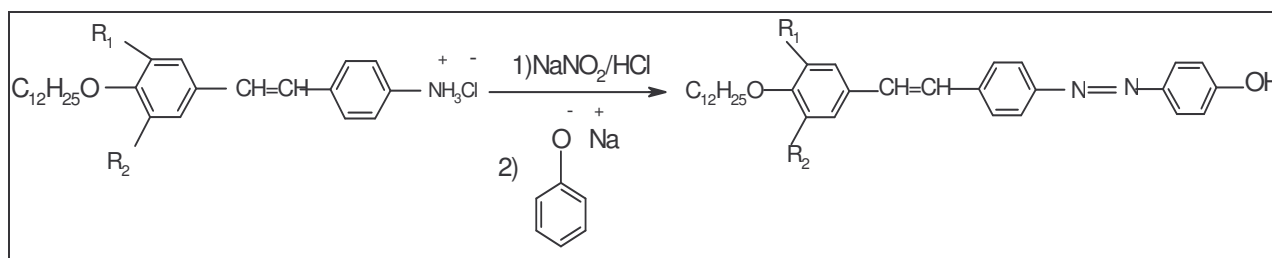
Le composé brut est utilisé pour l'étape suivante.

II-2-1-4- Formation du sel de diazonium et diazotation:

➤ *Pour la phase OC12:*



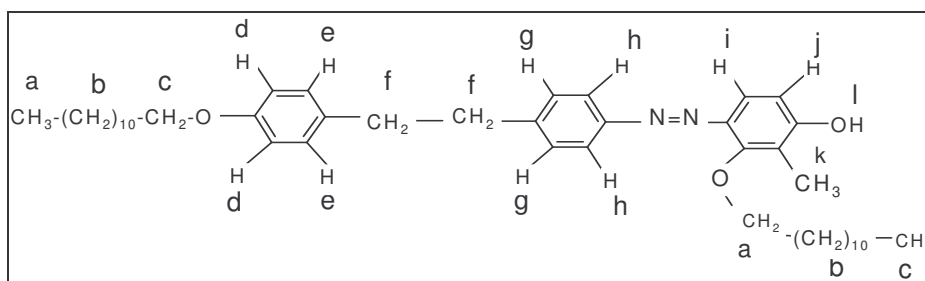
➤ **Pour les phases 2OC12 et 3OC12:**



Mélanger 3 g de chlorhydrate d'aniline (produit précédemment obtenu) avec 1 eq de phénate en présence de 0.54 g de NaNO_2 et 0.6 ml de HCl. Mettre le tout sous agitation à froid jusqu'à la fin de la réaction.

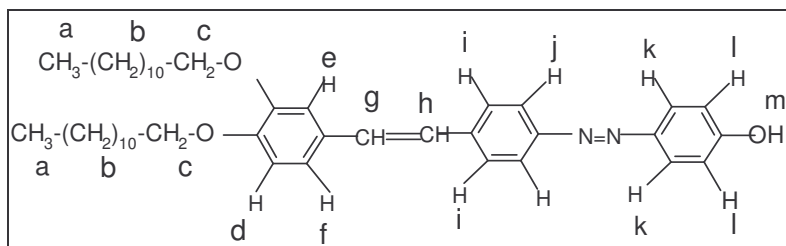
- Extraire avec de l'éther et laver plusieurs fois à l'eau acidifiée (HCl 6M).
- Sécher sur MgSO_4 , puis filtrer.
- Chromatographier sur colonne de silice puis évaporer le solvant.
- Faire RMN du ^1H du composé obtenu.

➤ **Phase OC12 :**



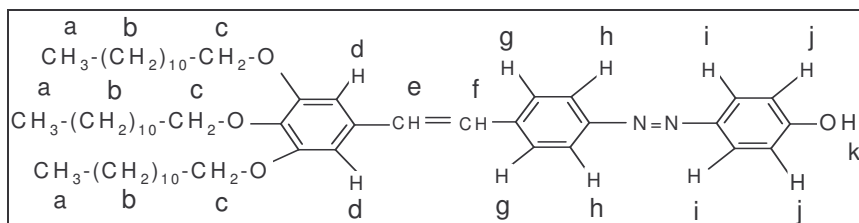
Position du proton	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
δ (ppm)	0.9	1.3	3.9	6.8	7.3	2.9	7.3	7.8
Multiplicité	triplet	multiplet	multiplet	doublet	doublet	doublet	doublet	doublet
Position du proton	<i>I</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>L</i>				
δ (ppm)	7.5	6.5	2.5	8.3				
Multiplicité	doublet	doublet	singulet	singulet				

➤ Phase 2OC12 avec $R_1 = OC_{12}H_{25}$ et $R_2 = H$:



Position du proton	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
δ (ppm)	0.9	1.3	3.9	7.0	6.8	6.7	6.9	7.1
Multiplicité	triplet	multiplet	multiplet	doublet	singulet	doublet	doublet	doublet
Position du proton	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>			
δ (ppm)	7.6	8.2	7.8	7.0	10.8			
Multiplicité	doublet	doublet	doublet	doublet	singulet			

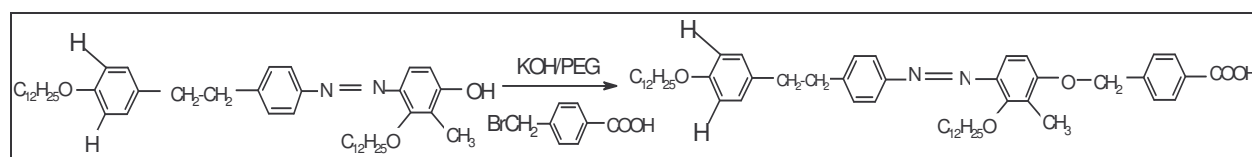
➤ Phase 3OC12 avec $R_1 = R_2 = OC_{12}H_{25}$:



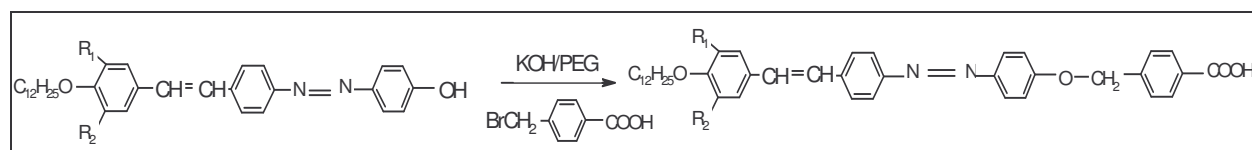
Position du proton	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
δ (ppm)	0.9	1.3	3.9	7.1	6.8	6.9	7.6	8.2
Multiplicité	triplet	multiplet	multiplet	singulet	doublet	doublet	doublet	doublet
Position du proton	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>					
δ (ppm)	7.8	7.0	10.8					
Multiplicité	doublet	doublet	singulet					

II-2-1-5- Obtention de l'acide par substitution nucléophile:

➤ *Pour la phase OC12:*



➤ *Pour les phases 2OC12 et 3OC12:*

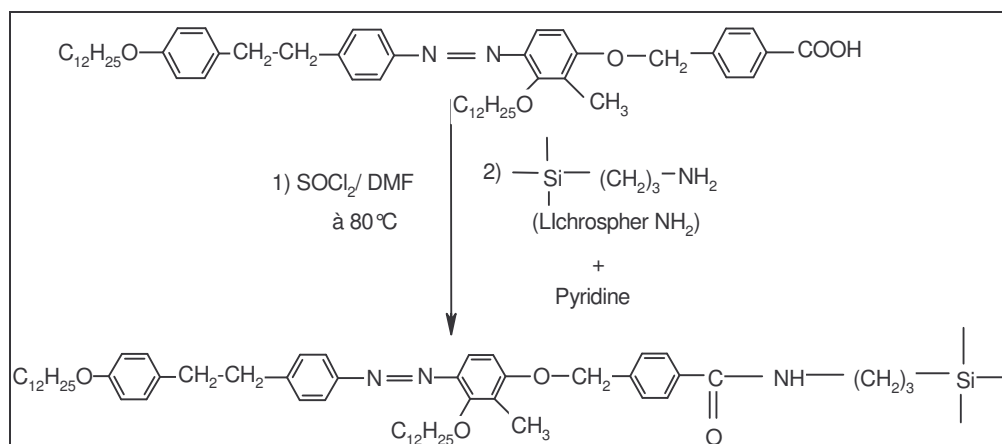


Mettre 2.5 g du produit de diazotation obtenu précédemment avec 0.86 g de $BrC_8H_8O_2$ et 0.57 g de KOH sous agitation en chauffant à $100^\circ C$ pendant 2 jours.

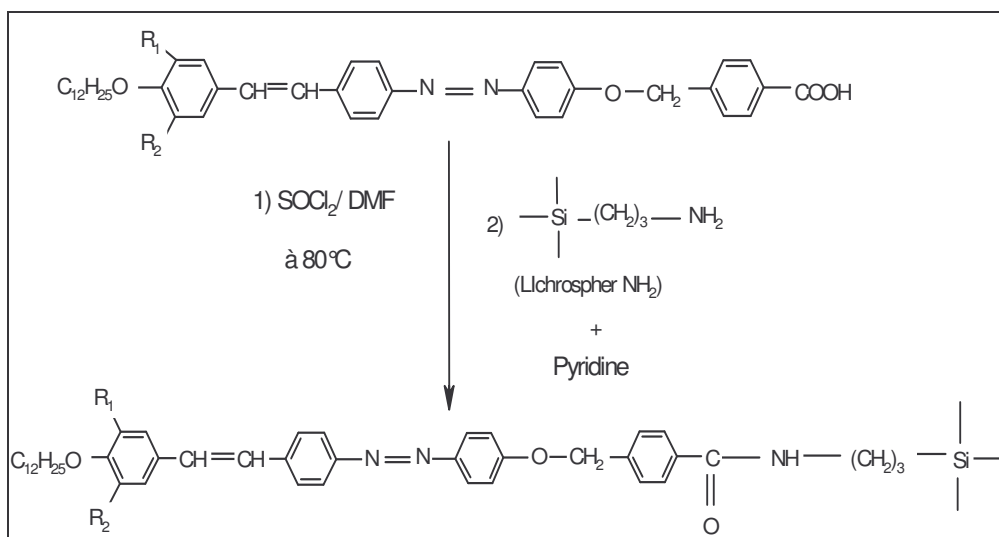
- Extraire avec de l'éther et laver plusieurs fois à l'eau acidifiée (HCl 6M).
- Sécher sur $MgSO_4$, puis filtrer.
- Evaporer le solvant et recrystalliser dans l'acétone.
- Faire RMN du 1H du composé obtenu.
- Les différents acides obtenus sont des cristaux liquides nématiques.

II-2-1-6- greffage de l'acide sur la silice aminopropyle:

➤ *Pour la phase OC12 :*



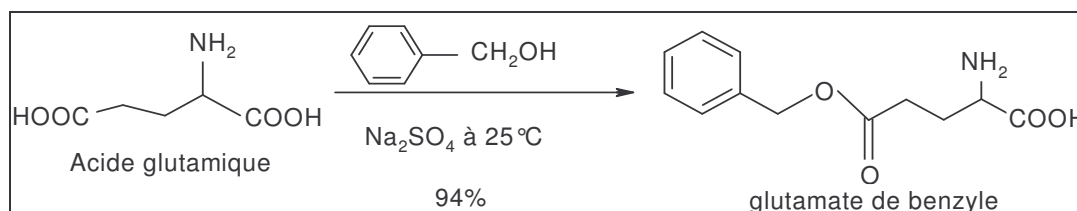
➤ Pour les phases 2OC12 et 3OC12 avec R_1 et $R_2 = H$ ou $OC_{12}H_{25}$:



1.25 g d'acide sont mis en avec un excès de $SOCl_2$ à 78°C sous agitation pendant 1h. On évapore l'excès de chlorure de thionyle puis on ajoute 1.15 g de Si- NH_2 (lichrospher 100 NH_2 , 5 μ , 3.8 mmol de silice greffée/ m^2 , surface spécifique : 350 m^2/g sous courant d'azote) avec 100ml de THF et 0.12 ml de pyridine. Le mélange est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec différents solvants puis séché. Une RMN du solide ^{13}C est ensuite pratiquée sur toutes les phases greffées.

II-2-2- Protocole de synthèse et de greffage de la phase polymérique Si-PBLG :

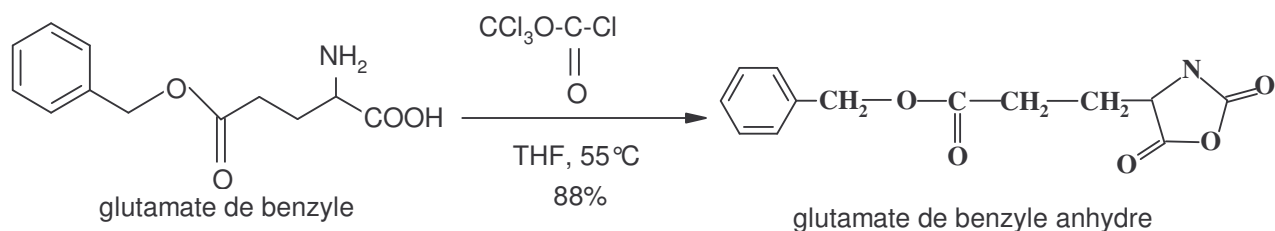
a- Synthèse du glutamate de benzyle:



Un mélange de 2 g d'acide glutamique et de 2 g de Na_2SO_4 sont mis en suspension dans 25 ml d'alcool benzylique. On ajoute ensuite 3,7 ml d'acide tétrafluoroborique à l'aide d'une seringue. La suspension est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 15 heures. Le mélange ainsi formé est dissous dans 75 ml de THF, décoloré à l'aide du charbon

animal puis filtré sur célite. A la solution obtenue, on ajoute 4,1 ml de tri éthylamine . Un précipité apparaît. On évapore sous vide à T = 40 à 60°C . On obtient une pâte blanche à laquelle on ajoute de l'acétate d'éthyle (100 ml). Le produit blanc qui précipite est filtré sous vide. On rince le solide à l'acétate d'éthyle.

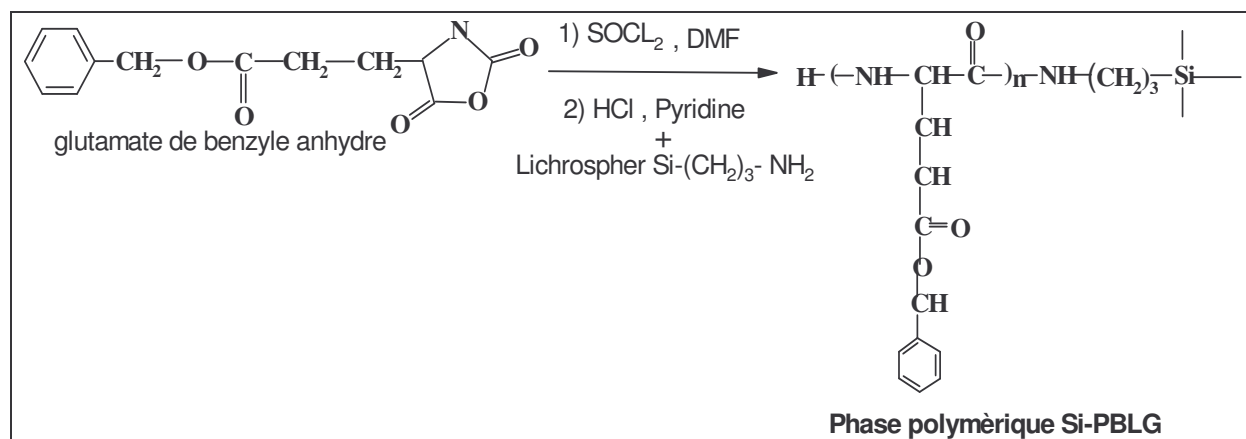
b- Synthèse du glutamate de benzyle anhydre:



Ces rapports ont été déterminés pour greffer 200 mg de silice:

Dans un ballon pour rotavapeur mettre successivement : 2,8 g de Glutamate de benzyle avec 50 mg de Charbon et 30 ml de THF anhydre. Agiter pendant 10 min. Ajouter à l'aide d'une seringue munie d'un robinet 1 ml de Trichlorméthylchloroformate (générateur de phosgène). Mettre le THF sous reflux et sous agitation pendant une heure. Evaporer à sec. Reprendre la pâte obtenue avec du THF. Evaporer à sec pour chasser le chloroformate. On obtient ensuite une huile. Ajouter en agitant de l'hexane jusqu'à obtention d'une émulsion. Chauffer sous reflux l'émulsion, un précipité blanc apparaît. Toujours sous agitation, ajouter de l'acétate d'éthyle jusqu'à dissolution du précipité à chaud. Refroidir pour recristalliser; ajouter de la glace si nécessaire autour du ballon. Evaporer à sec.

c- Greffage du polymère PBLG:



Silice NH₂ utilisée : Lichrosorb 100 NH₂ : contient 3,8 mmol de silice greffée / m² et 8 mmol de silice nue/m². Surface spécifique : 350 m²/g (N₂) ; 250 m²/g (Ar).

Nous avons choisi de greffer 5 spires de l'hélice (du polymère par groupement amine correspondant à 20 motifs de monomères). Le calcul donne 0.1 g de glutamate de benzyle pour 1 g de silice soit 67 % de groupement amine présents dans la silice aminopropyle).

- Une RMN du solide ¹³C du produit greffé a été effectuée.

II-2-3-Résultats

Nous donnons dans les figures 1, 2, 3 et 4 les schémas de synthèse et de greffage des trois phases monomériques nématiques Si-OC12, Si-2OC12 et Si-3OC12 ainsi que de la phase polymérique Si-PBLG. Les résultats des RMN ¹H obtenues sur les cristaux liquides ainsi que les RMN du ¹³C des silices greffées par ces cristaux liquides monomériques (SiOC12, Si-2OC12 et Si-3OC12) et polymérique Si-PBLG, sont présentés.

II-2-3-1- Schéma de synthèse et greffage du cristal liquide OC12:

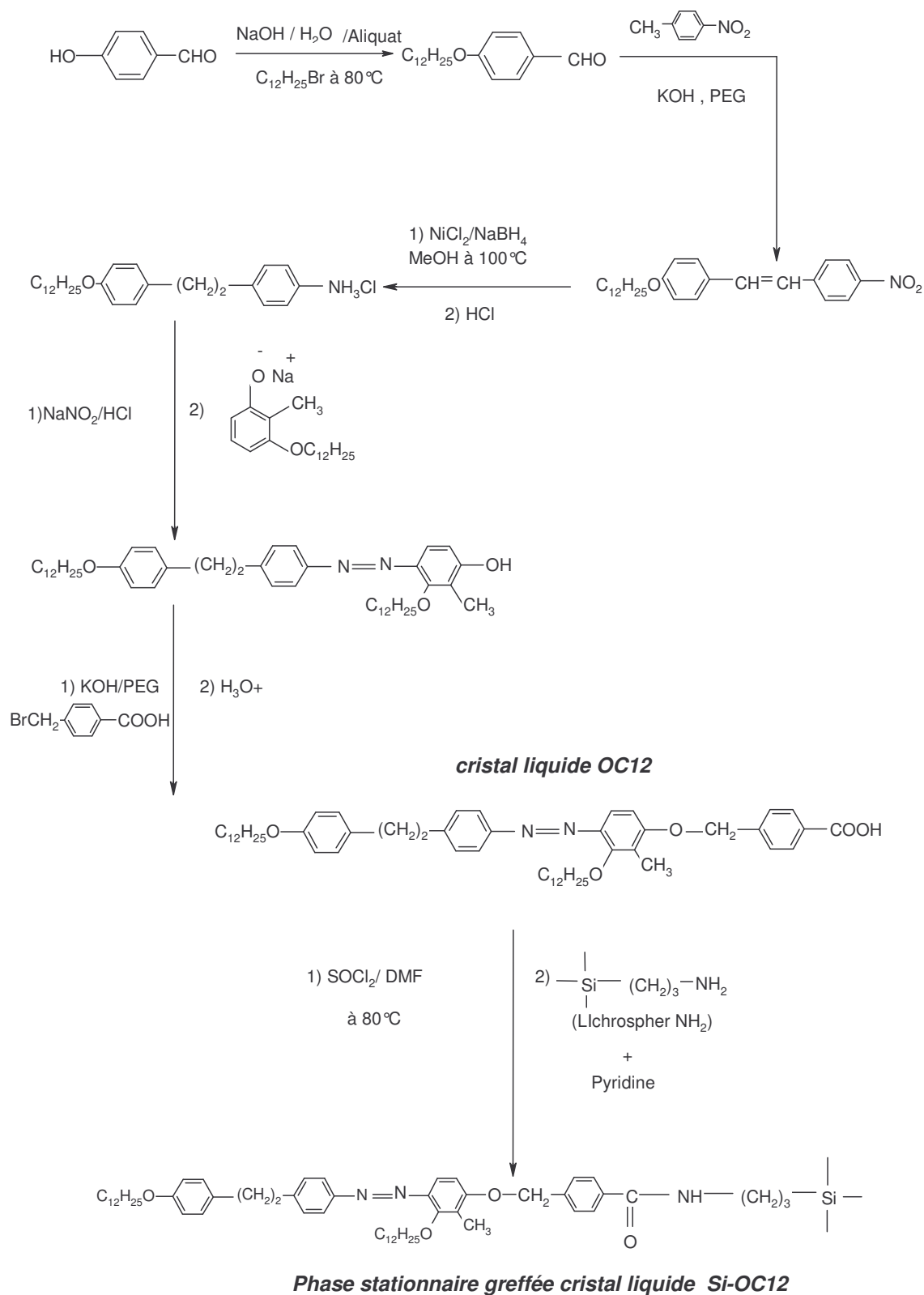


Figure 1: Schéma de synthèse de la phase stationnaire greffée cristal liquide Si-OC12.

II-2-3-2 Schéma de synthèse et greffage du cristal liquide 2OC12:

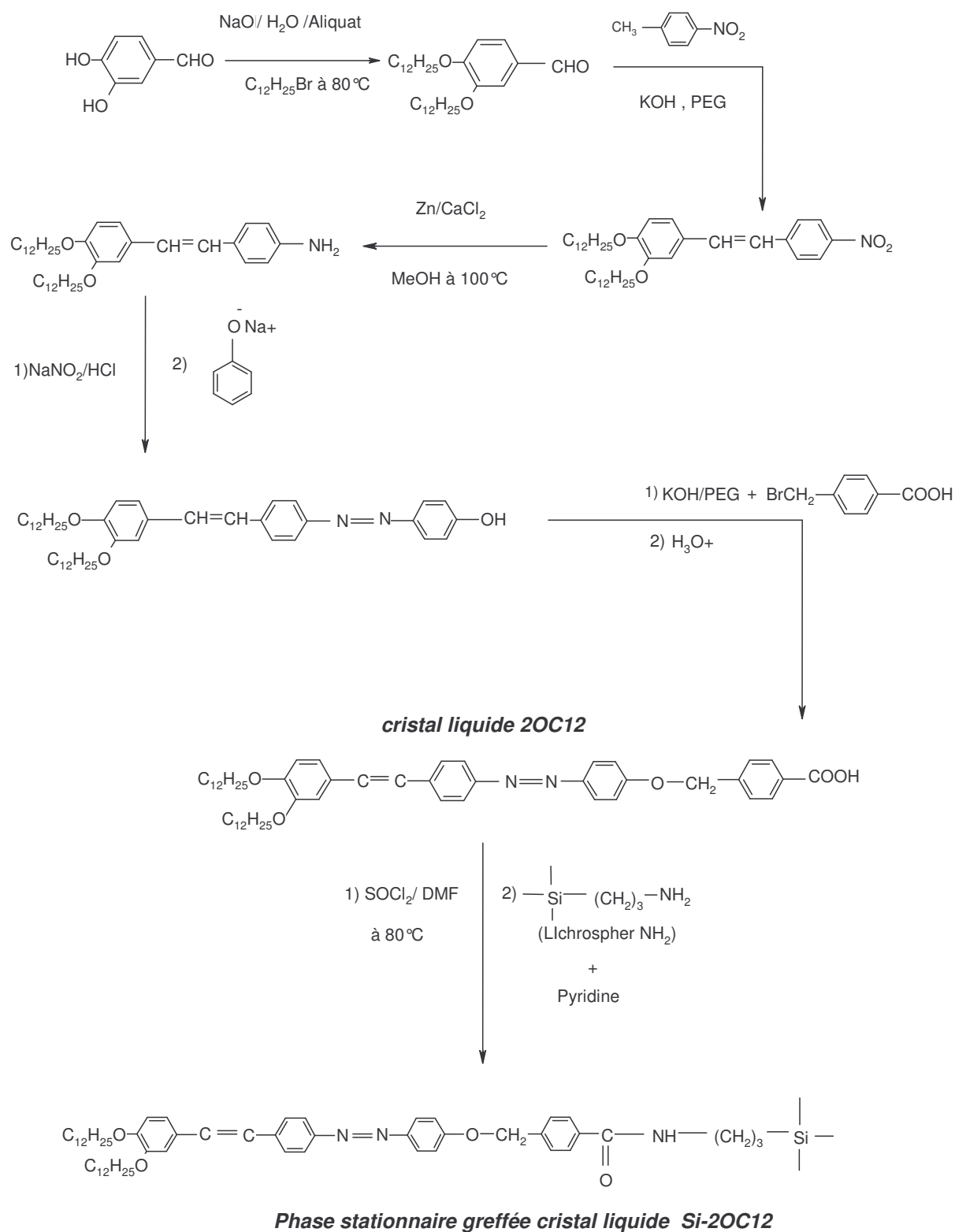


Figure 2 : Schéma de synthèse de la phase stationnaire greffée cristal liquide Si-2OC12.

II-2-3-3- Schéma de synthèse et greffage du cristal liquide 3OC12:

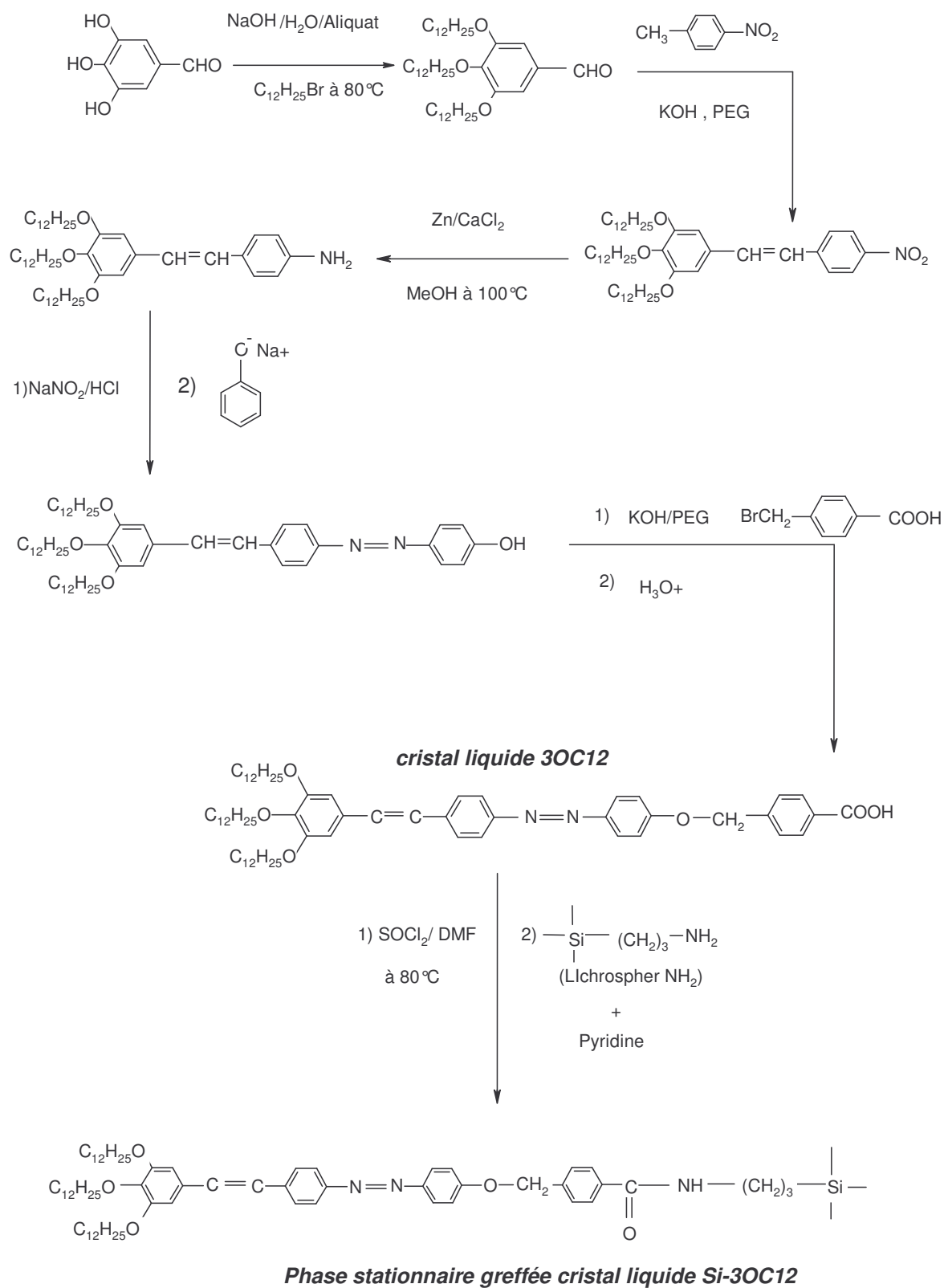
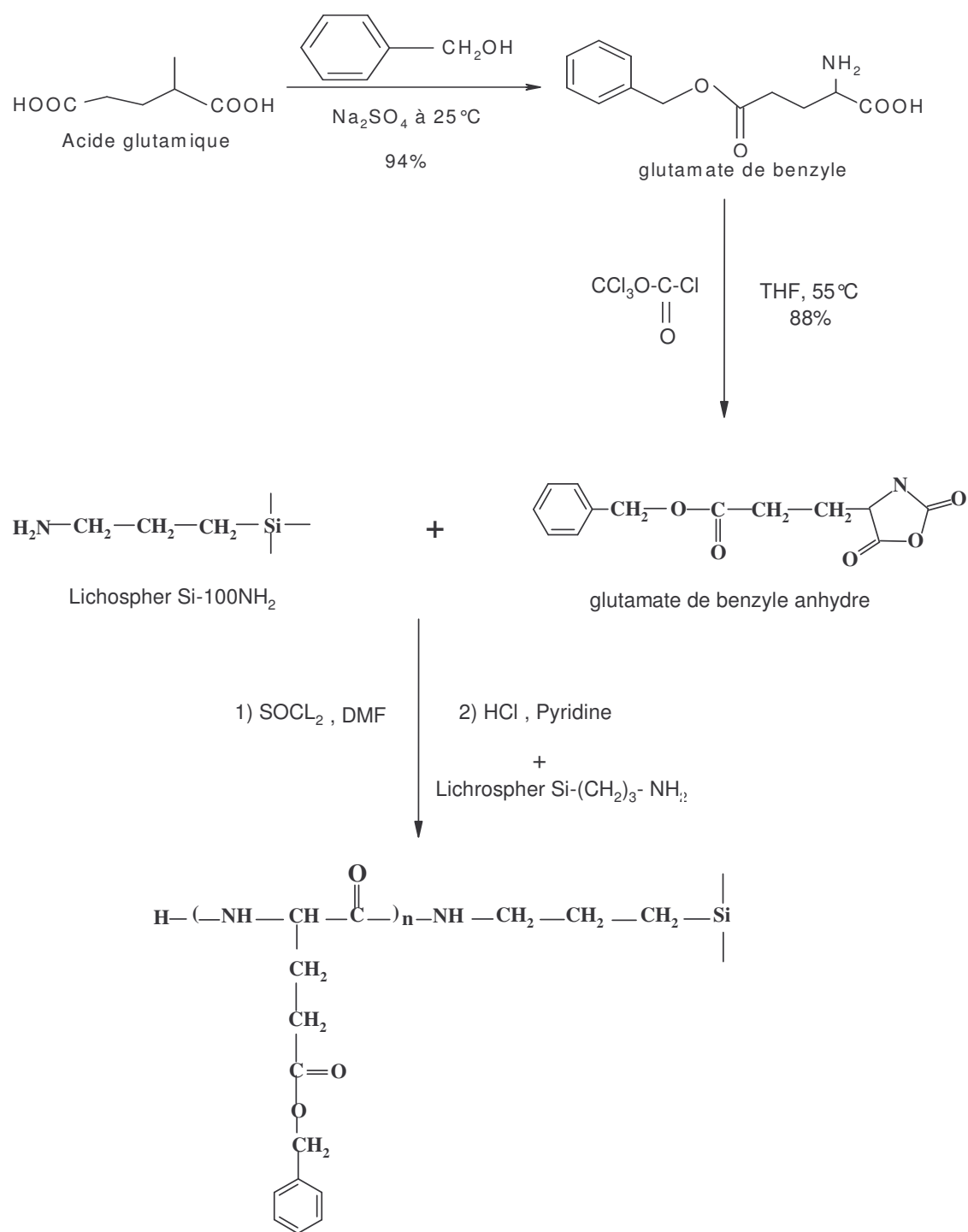


Figure 3: Schéma de synthèse de la phase stationnaire greffée cristal liquide Si-3OC12.

II-2-3-4- Schéma de synthèse et greffage de la phase polymérique Si-PBLG :



Phase stationnaire polymérique Si-PBLG

Figure 4: Schéma de synthèse de la phase stationnaire greffée cristal liquide Si-PBLG .

Les tableaux 1, 2 et 3 donnent les déplacements chimiques δ (ppm) ainsi que les multiplicités des spectres RMN du proton ^1H des phases cristal liquide synthétisées avant leur greffage:

II-2-3-5 RMN ^1H des cristaux liquides:

□ Le cristal liquide OC12 :

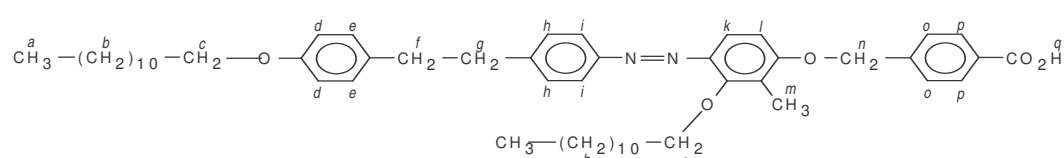
								
Position du proton	a	b	c	d	e	f et g	h	i
δ (ppm)	0.9	1.3	3.9	6.8	7.3	2.9	7.1	7.8
multiplicité	triplet	Multiplet	Triplet	doublet	doublet	doublet	doublet	doublet
Position du proton	i	k	l	m	n	o	p	q
δ (ppm)	7.8	7.6	6.7	2.3	5.2	7.6	8.2	13
multiplicité	doublet	Doublet	Doublet	singulet	singulet	doublet	doublet	singulet

Tableau 1 : ^1H RMN du cristal liquide OC12

□ Le cristal liquide 2OC12 :

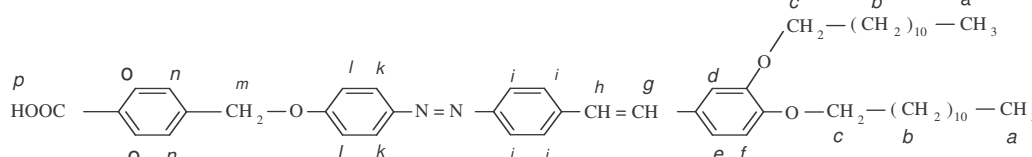
								
Position du proton	a	b	c	d	e	f	g	h
δ (ppm)	0.9	1.7	3.9	7	6.8	6.9	7.1	7.6
multiplicité	triplet	multiplet	triplet	singulet	doublet	doublet	doublet	doublet
Position du proton	I	J	k	l	m	n	o	p
δ (ppm)	8.2	7.8	7.9	7	5.2	5.5	8.2	13
multiplicité	doublet	doublet	doublet	singulet	singulet	doublet	doublet	singulet

Tableau 2 : ^1H RMN du cristal liquide 2OC12

□ Le cristal liquide 3OC12 :

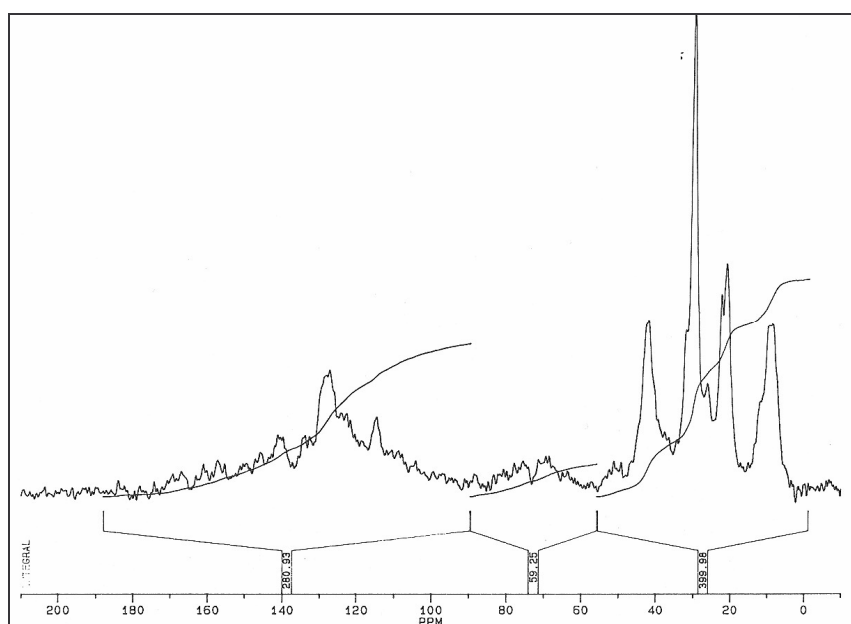
Position du proton	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
δ (ppm)	0.9	1.3	3.9	6.7	7.0	6.8	7.9	8.2
multiplicité	triplet	multiplet	triplet	singulet	douplet	douplet	singulet	douplet
Position du proton	<i>i</i>	<i>J</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>		
δ (ppm)	7.9	7.0	5.2	5.5	8.2	13		
multiplicité	douplet	Douplet	singulet	singulet	douplet	singulet		

Tableau 3 : 1H RMN du cristal liquide 3OC12

II-2-3-6 Résultats de la RMN ^{13}C du solide pour les phases cristal liquide greffées:

Les spectres RMN du ^{13}C obtenus pour les quatre phases stationnaires greffées cristal liquide monomériques et polymérique : Si-OC12, Si-2OC12, Si-3OC12 et Si-PBLG sont donnés. Nous avons essayé d'interpréter ces spectres et d'indexer les déplacements chimiques et les multiplicités que nous avons consignés dans les tableaux 4, 5 et 6.

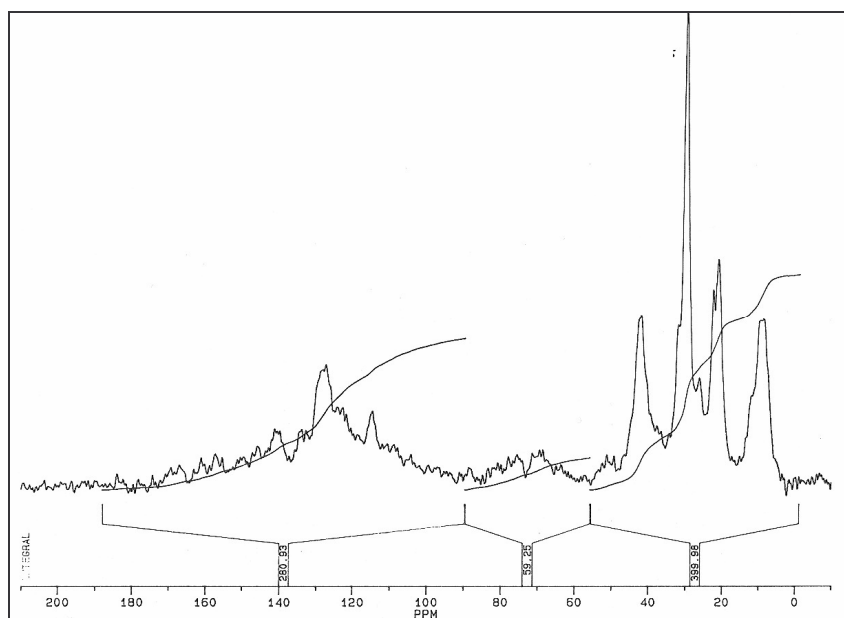
□ la phase greffée Si-OC12 :



C position	a	b	c	d	e	f	g
δ (ppm)	22	30	72	130	190	45	8

Tableau 4 : RMN ^{13}C de la phase greffée Si-OC12

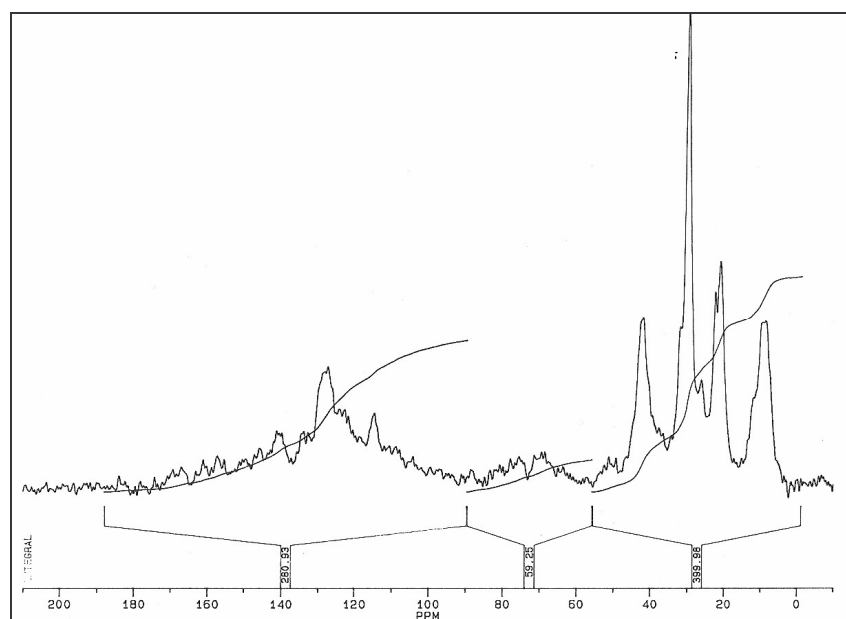
□ la phase greffée Si-2OC12:



C position	a	b	c	d	e	f	g	h
δ (ppm)	21	32	70	133	115	188	47	7

Tableau 5 : RMN ^{13}C de la phase greffée Si-2OC12

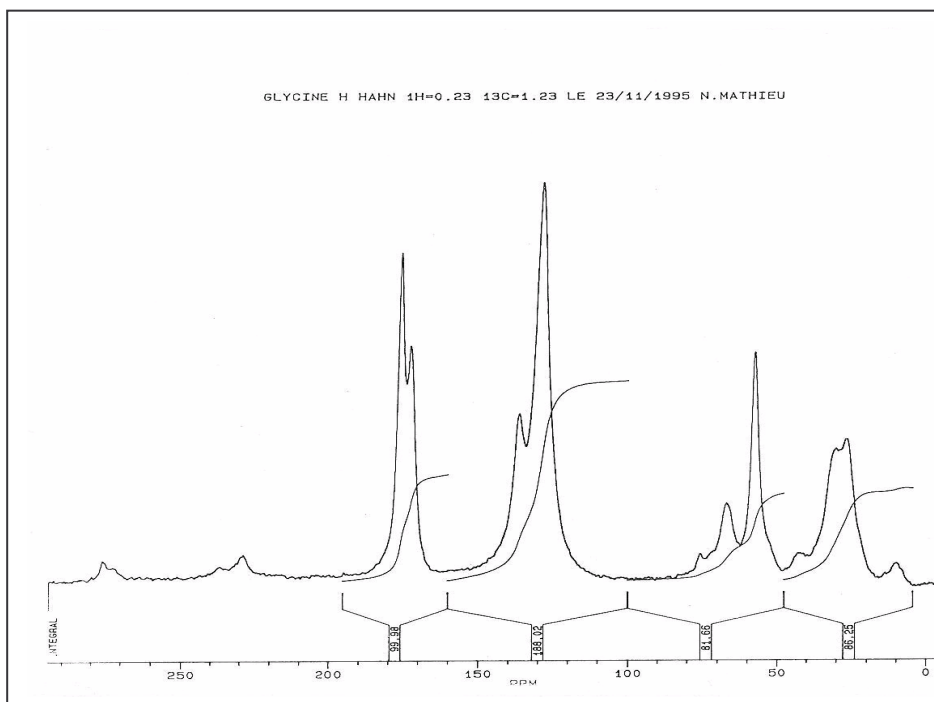
□ la phase greffée Si-3OC12:



C position	<i>a</i>	<i>B</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
δ (ppm)	21	32	70	133	115	188	47	7

Tableau 6 : RMN ^{13}C de la phase greffée Si-3OC12

□ la phase greffée polymérique Si-PBLG :



Postion C	a	b	C	d	e	f	g	h	i	j
δ (ppm)	10	25	60	175	60	35	45	180	70	140

Tableau 7. RMN ^{13}C de la phase greffée polymérique Si-PBLG.

II-2-4 Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC):

Les composés finaux notés OC12, 2OC12 et 3OC12 sont des acides qui possèdent des propriétés de cristaux liquides thermotropes nématiques dans des domaines de températures déterminés par DSC. Le polymère PBLG est lyotrope nématique dans certains solvants à une température avoisinant les 40°C. Les résultats obtenus sur les trois phases cristal liquide sont regroupés dans le tableau 8.

	Température de fusion	Température de clarification
Type de transition	Solide → Nématique	Nématique → Liquide
Phase OC12	153 °C	205°C
Phase 2OC12	225°C	255°C
Phase 3OC12	265°C	295°C
Phase PBLG	Lyotrope nématique (cholestérique) dans chloroforme à 40°C	

Tableau 8: Températures de fusion et de clarification des phases cristal liquide nématiques obtenues par DSC.

II-2-5 Résultats de l'analyse élémentaire et du B.E.T sous courant d'azote:

	Lichrospher Si 100 NH ₂	Si-OC12	Si-2OC12	Si-3OC12	Si-PBLG
Surface spécifique (N ₂) m ² .g ⁻¹	331	322	315	315	315
% Carbone	3.2	7.7	15.8	13.11	8.1
% H	-	1.95	1.85	1.81	1.41
% N	-	1.1	1.5	1.23	1.24
SiOH libres μ mol.m ⁻²	8	8	8	8	8
SiOH greffés μ mol.m ⁻²	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
Aminopropyl greffée μ mol.m ⁻²	3.8	0.7	1.44	1.19	2.5

Tableau 9 : Résultats de l'analyse élémentaire C, H, N et BET des phases greffées Si-OC12, Si-2OC12, Si-3OC12 et Si-PBLG:

II-2-6- Remplissage des colonnes chromatographiques pour la CLHP:

Nombre d'utilisateurs de la chromatographie liquide hésitent à remplir des colonnes chromatographiques rebutés par le pourcentage d'échec qu'ils observent et se résignent à acheter des colonnes prêtes à l'emploi souvent onéreuses.

L'élaboration des colonnes pour chromatographie liquide est une opération assez délicate en raison de finesse des supports greffés par la phase stationnaire (de l'ordre de 5 μm) et nécessite des remplissages par voie humide et sous haute pression.

Il existe plusieurs méthodes de stabilisation de la phase stationnaire dans le solvant, les principales sont :

- La stabilisation chimique dans une solution d'ammoniaque 10^{-3}M (74)
- La stabilisation physique utilisant des solvants par la technique d'isodensité, de viscosité et la technique de la bouillie diluée (75,76).
- La stabilisation mécanique qui consiste à agiter les particules dans un mélange de solvants afin de les maintenir en suspension durant le remplissage (77).

Même si les techniques de stabilisation sont diverses, comme nous venons de le voir, la méthode de remplissage par voie humide reste la même et donne les meilleurs résultats lorsque la taille des particules de support est inférieure à $10\mu\text{m}$.

La suspension constituée de la phase stationnaire greffée mise dans un solvant adéquat (en tenant compte de la phase mobile utilisée ultérieurement en HPLC) est introduite sous haute pression dans la colonne chromatographique intercalée entre le réservoir de remplissage (buse) dans lequel la suspension est préalablement versée et la pompe le plus souvent pneumatique capable de fournir des hauts débits sous une pression élevée (200-600 bars).

Le bas de la colonne doit être bouché par un fritté pour retenir les particules de support lors de l'opération de remplissage.

Lorsqu'il n'y a plus de solvant à la sortie de la colonne, la colonne est remplie, on stoppe le débit du solvant et on ouvre le cylindre avec précaution. La colonne est ensuite branchée au chromatographe et est équilibrée par le passage de plusieurs solvants adéquats en tenant bien compte de la miscibilité de ces derniers.

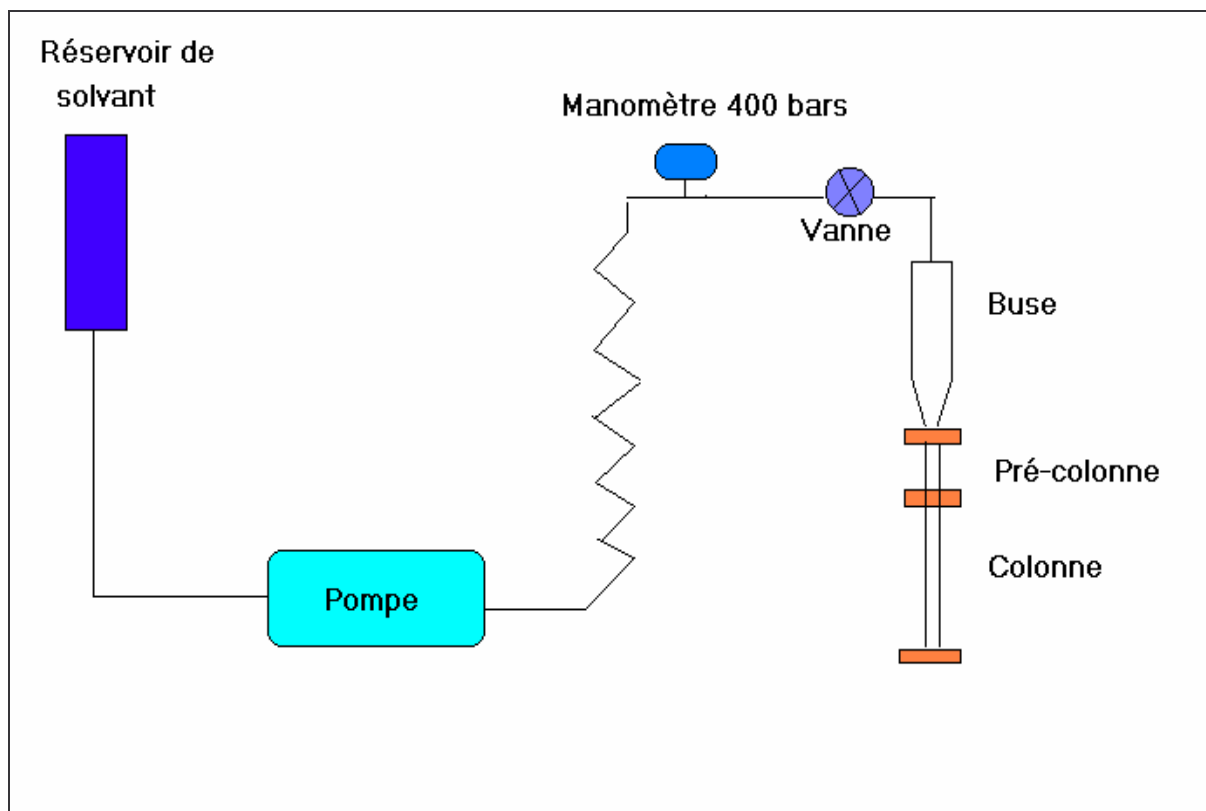


Figure 6 : Montage de remplissage de colonnes HPLC par voie humide

➤ *Partie expérimentale:*

La silice aminopropyle Lichrospher Si-NH₂ de taille de particule (5μm) et diamètre des pores de 100 Å est obtenue de chez MERCK (Allemagne).

Le remplissage par la voie humide des quatre colonnes HPLC en acier inoxydable de dimension 15 x 0.4 cm par les phases greffées Si-OC12, Si-2OC12, Si-3OC12 et Si-PBLG a été réalisé au laboratoire de chromatographie en utilisant un dispositif approprié décrit précédemment. Le protocole de remplissage est le suivant :

2.3 g environ de silice greffée par les différents cristaux liquides est mise en suspension dans le tétrachlorométhane sous agitation puis poussée rapidement dans la colonne chromatographique par une pompe pneumatique de type Haskel avec un débit de 600 bars utilisant l'isooctane comme liquide propulseur.

CHAPITRE: III

ETUDE PAR CLHP DES PSCL GREFFEES

III-1-Introduction:

Les quatre nouvelles phases stationnaires cristal liquide synthétisées et greffées sur la silice ont été remplies dans des colonnes chromatographiques afin d'être étudiées par CLHP.

Dans une première partie de ce travail, nous avons étudié les propriétés thermiques des nouvelles phases stationnaires greffées cristal liquide, en mode de phases normale et inverse, afin de déterminer d'éventuels changements morphologiques ou de structure des phases stationnaires. Certains paramètres analytiques importants ont été déterminés. Les facteurs de capacité k des solutés sondes ainsi que l'efficacité des colonnes ont été calculés dans les différents domaines de température, et les résultats obtenus seront discutés.

Dans une seconde partie, les propriétés analytiques de ces quatre nouvelles phases stationnaires ont été élucidées dans le mode normal et pour les trois phases monomériques en mode inverse notamment par leur application dans la séparation de divers mélanges complexes, de différentes polarités, tels que les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques ainsi que les phénols. Les composés choisis sont connus pour être difficiles à séparer sur des phases stationnaires conventionnelles. Les comportements analytiques ont été corrélés à divers paramètres tels que la nature et la composition de la phase mobile, la température de la colonne, la taille et la géométrie des solutés analysés.

Dans une dernière partie de ce travail, une étude comparative des résultats obtenus sur les trois phases monomériques a été réalisée afin de voir l'influence du nombre et de la position des substituants dodecyloxy terminaux ainsi que l'effet de la présence d'une double liaison dans les phases stationnaires greffées **Si-2OC12** et **Si-3OC12**.

III-2- Partie expérimentale :

a- Appareillage chromatographique:

L'étude chromatographique thermique et analytique des phases stationnaires greffées cristal liquide a été menée sur un chromatographe en phase liquide de type ALC/GPC 244 Waters équipé :

- a- D'une pompe 6000A propulsant la phase mobile avec un débit de 1ml/ min.

- b- D'un injecteur Rheodyne 7125 avec une boucle de 20 μ l, précédée d'une pré-colonne de 4cm de longueur remplie de silice.
- c- D'une colonne en acier inoxydable de 15 \times 0.4cm (remplie par la PSCL étudiée).
- d- D'un détecteur Waters UV-240 opérant à 254 nm.
- e- D'un enregistreur « Servotrace » réglé à une vitesse de 2.5mm/min.
- f- D'un bain-marie à température variable dans lequel plonge la colonne chromatographique.

b- Réactifs et solvants:

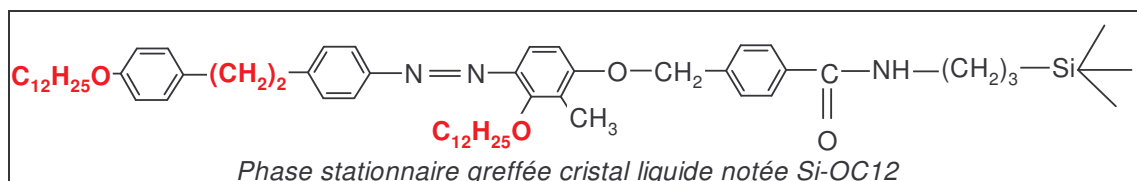
Les solvants de la phase mobile de qualité spectroscopique (Fluka) ont été filtrés puis dégazés aux ultrasons. Les Hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques proviennent de la firme Jansen. Le temps mort est obtenu par injection d'un soluté non retenu (acétone ou autre).

III-3- Résultats et discussions

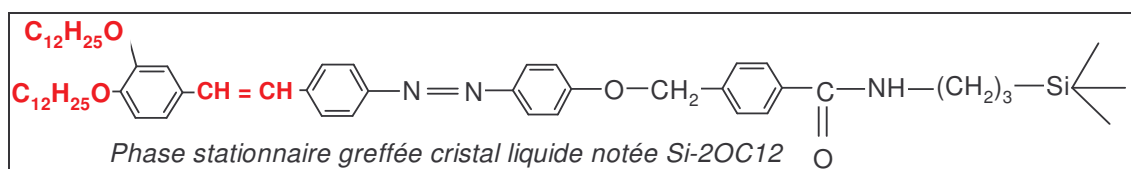
III-3-1 Présentation des quatre phases stationnaires greffées cristal liquide:

A l'état de monomère, les trois composés cristaux liquides synthétisés OC12, 2OC12 et 3OC12 présentent une phase nématique thermotrope lors de l'élévation de température. Ces composés ont un squelette constitué par un même cœur mésogène formé par quatre cycles aromatiques liés entre eux par deux jonctions azo (N=N) et ester (-O-R). Ils diffèrent par le nombre et la position des groupements dodécyloxy OC12 ainsi que par la présence ou non d'une double liaison. La quatrième phase PBLG est une phase polymérique lyotrope nématique lorsqu'elle est solubilisée dans le chloroforme ou le dichlorométhane à température ambiante.

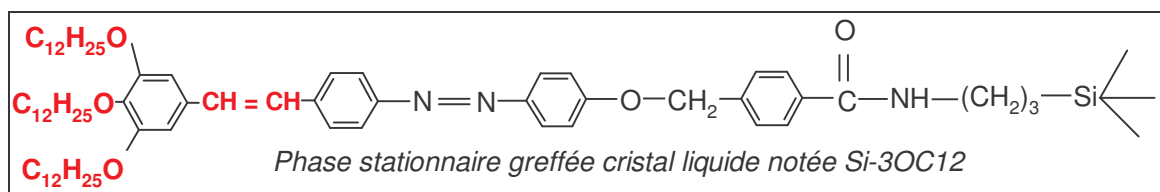
La phase stationnaire greffée **Si-OC12** a la particularité d'avoir deux groupements dodécyloxy OC12 : l'un est externe latéral porté par le dernier groupement phényle et le deuxième est interne porté par un phényle interne, son domaine de température mésogène s'étend de 153° à 205°C.



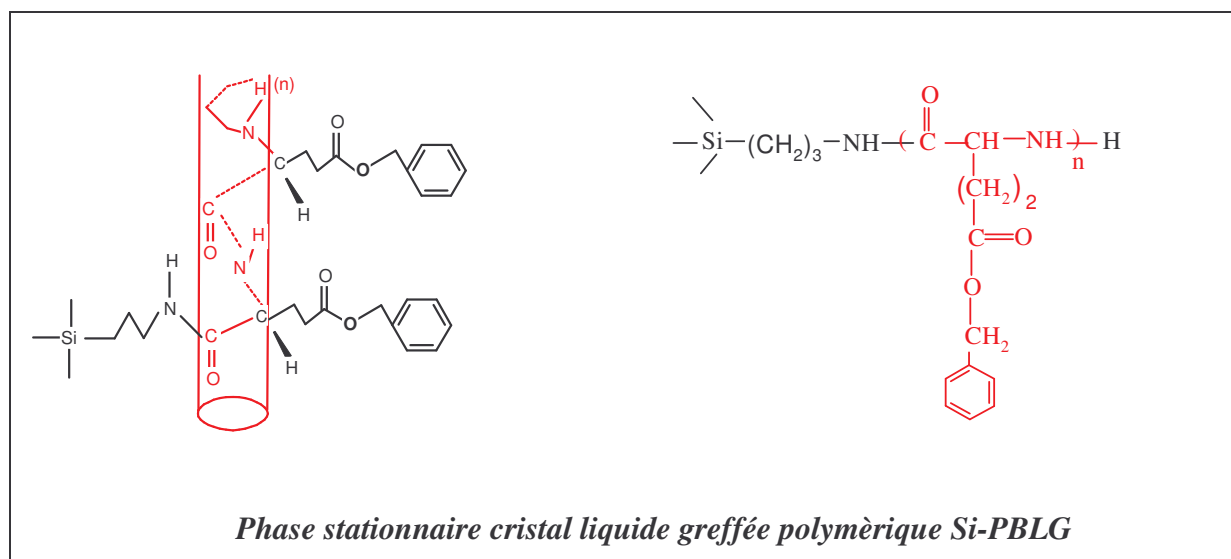
La phase **Si-2OC12** a le même corps rigide que la phase précédente Si-OC12, mais a la particularité de posséder deux groupement terminaux dodecyloxy OC12 en bout de chaîne et une double liaison reliant le phényle externe au reste de la structure. Son domaine de température nématique avant le greffage s'étend de 225°C à 255°C.



La phase **Si-3OC12** a la même structure que la phase précédente Si-2OC12 mais possède un troisième groupement terminal OC12 porté par le phényle externe. Le cristal liquide 3OC12 est nématique dans le domaine de température allant de 265°C à 295°C.



Enfin, la quatrième phase **Si-PBLG** est obtenue en greffant un polymère de la famille des poly-L-benzyle-glutamates de structure α -hélicoïdale. Ce cristal liquide de type lyotrope présente un état nématique lorsqu'il est solubilisé dans le chloroforme ou le dichlorométhane à température ambiante.



III-3-2 Etude thermique des PSCL monomériques thermotropes par CLHP :

Dans une première partie du travail que nous présentons, une étude thermique des trois phases SCL greffées monomériques a été menée dans les deux modes normale et inverse afin d'observer d'éventuelles modifications du cristal liquide greffé.

En absence de tout changement d'état ou de structure de la phase stationnaire, la courbe donnant le logarithme népérien des facteurs de capacité du soluté analysé en fonction de l'inverse de la température de la colonne est une droite dont la pente permet d'accéder aux paramètres thermodynamiques relatifs au soluté. En revanche, tout changement de structure de la phase induit des différences dans les interactions entre le soluté analysé et les phases mobiles et stationnaires. Ceci se traduit par une cassure observée sur les courbes donnant $\ln k$ en fonction de $1/T$ à la température de changement d'état (k étant le facteur de capacité donné par le rapport du temps de rétention corrigé du soluté injecté sur le temps de rétention d'un soluté non retenu, $k = (t_r - t_0)/t_0$).

III-3-2-1 : Etude thermique des PSCL en mode normal :

Pour réaliser l'étude thermique des PSCLs Si-OC12, Si-2OC12 et Si-3OC12 en mode normal, différents hydrocarbures polyaromatiques (HPA) ont été élués à des températures allant de 15°C à 70°C avec des intervalles de 5°C parfois de 2°C en utilisant soit l'heptane soit l'isooctane comme phases mobiles.

Pour la phase Si-2OC12, nous avons utilisé d'abord l'hexane comme phase mobile puis l'isooctane permettant d'atteindre des températures plus élevées.

Le choix des HPA comme molécules sondes a été guidé par le fait que ces composés possèdent une géométrie variable selon le nombre de cycles aromatiques, facteur intervenant dans la rétention sur les phases cristal liquide. Les figures 1, 2 et 3 représentent les courbes de Van Hoff exprimant la variation du logarithme népérien du facteur de capacité k de certains hydrocarbures polyaromatiques en fonction de l'inverse de la température absolue $1/T$ (K) pour les trois PSCL étudiées.

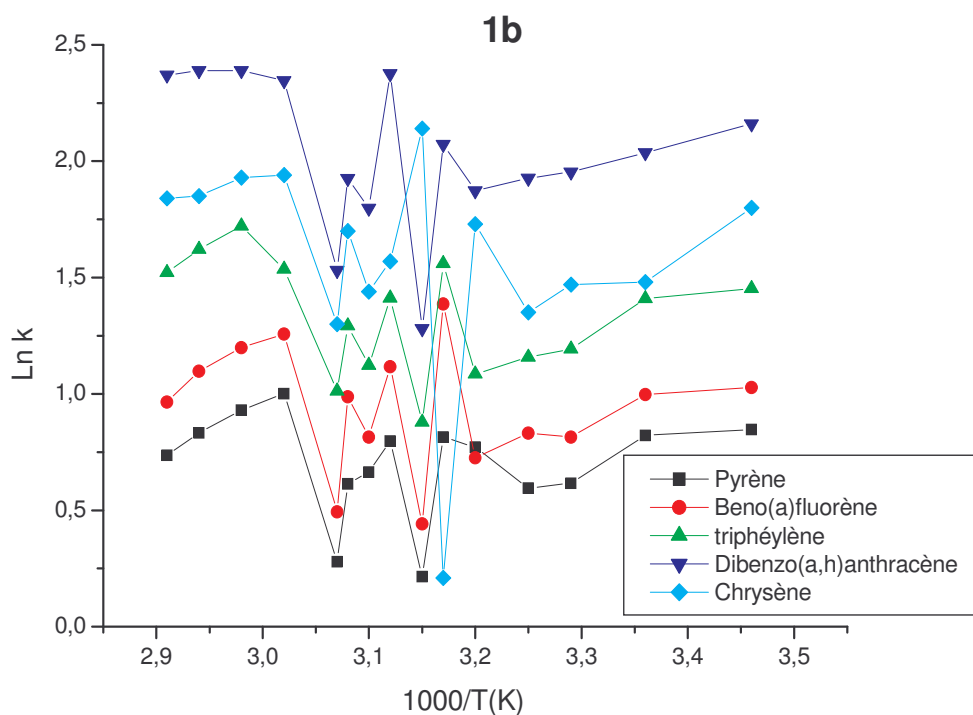
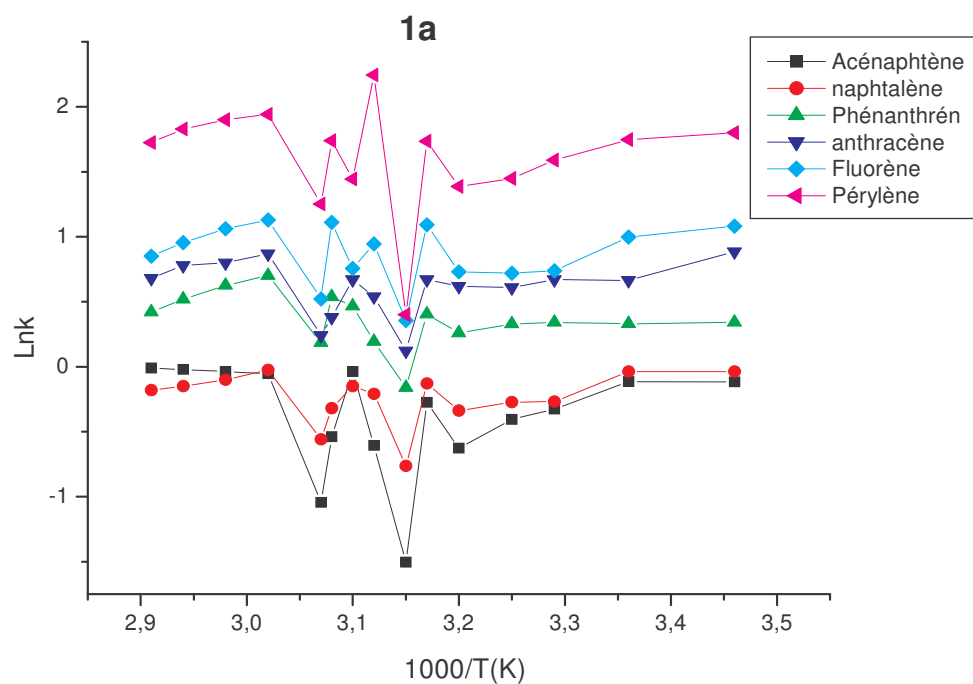


Figure 1 : Variation de $\text{Ln } k$ des HPA élués sur la phase Si-OC12 en fonction de l'inverse de la température absolue de la colonne .
 (Phase mobile heptane ; débit du solvant : 1 ml/mn, Détection UV à 254 nm)

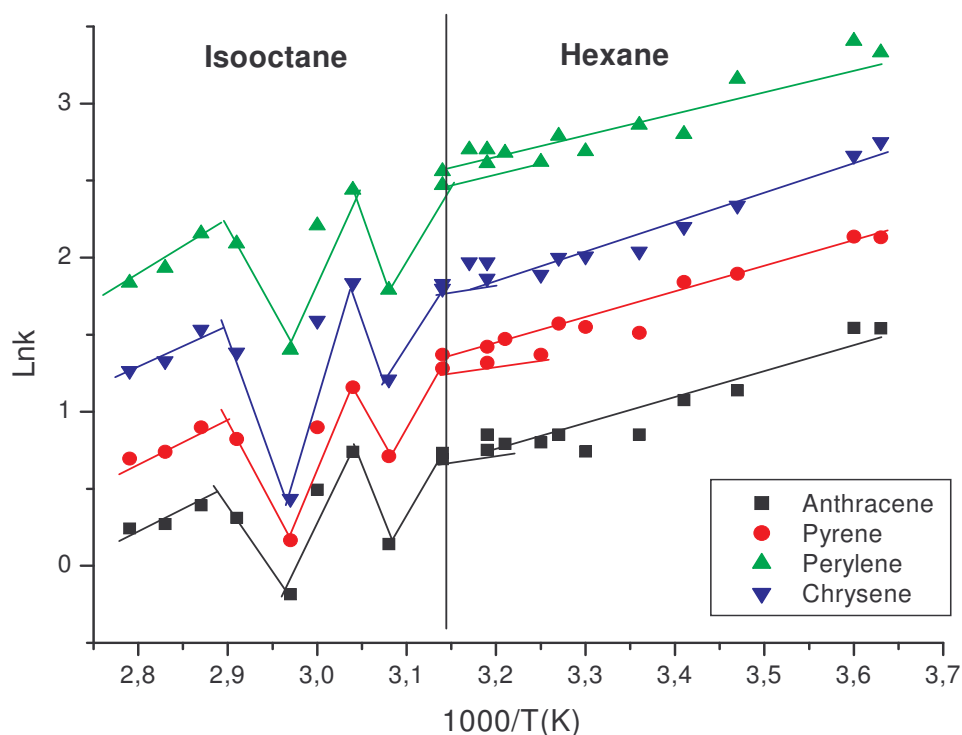


Figure 2 : Variation de $\ln k$ des HPA élués sur la phase Si-2OC12 en fonction de l'inverse de la température absolue de la colonne .
(Phase mobile hexane puis isooctane ; débit du solvant : 1 ml/mn ; Détection UV à 254 nm)

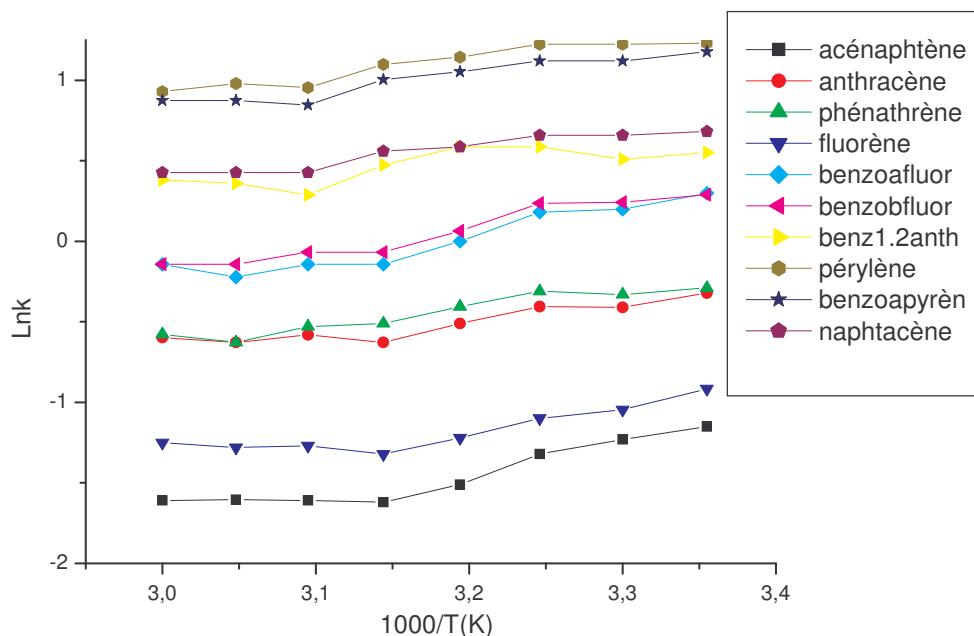


Figure 3 : Variation de $\ln k$ des HPA élués sur la phase Si-3OC1 en fonction de l'inverse de la température absolue de la colonne .
(Phase mobile isooctane ; débit du solvant : 1 ml/mn ; Détection UV à 254 nm)

Le tableau 1 regroupe les températures de transitions observées pour les trois phases étudiées.

Phase stationnaire Cristal liquide	Température de 1 ^{ère} transition	Température de 2 ^{ème} transition
Si-OC12	317 K (44°C)	325 K (52°C)
Si-2OC12	326 K (53°C)	337 K (64°C)
Si-3OC12	----	----

Tableau 1: Températures de transition observées sur les courbes $\text{Ln} k f(1/T)$ pour les Phases Si-OC12, Si-2OC12 et Si-3OC12 en mode normal.

□ *Effet du solvant sur les transitions observées:*

Afin de confirmer la présence des transitions observées précédemment en mode normal, nous avons choisi de réinjecter les mêmes solutés à différentes températures en utilisant un mélange binaire hexane/chloroforme dans les proportions volumétrique 97.5/2.5 (figures 4 et 5) respectivement pour les phases Si-OC12 et Si-2OC12 .

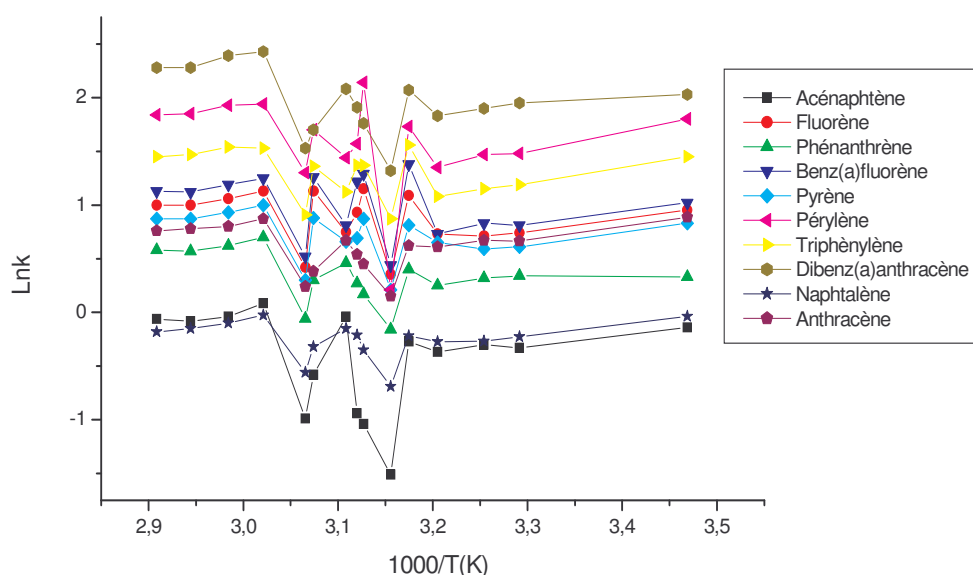


Figure 4 : Effet du solvant sur les transitions des courbes $\text{Ln} k$ en fonction de $1/T$ de la phase Si-OC12. (Phase mobile Hexane/Chloroforme (97.5/2.5); débit du solvant : 1 ml/mn ; Détection : UV à 254 nm)

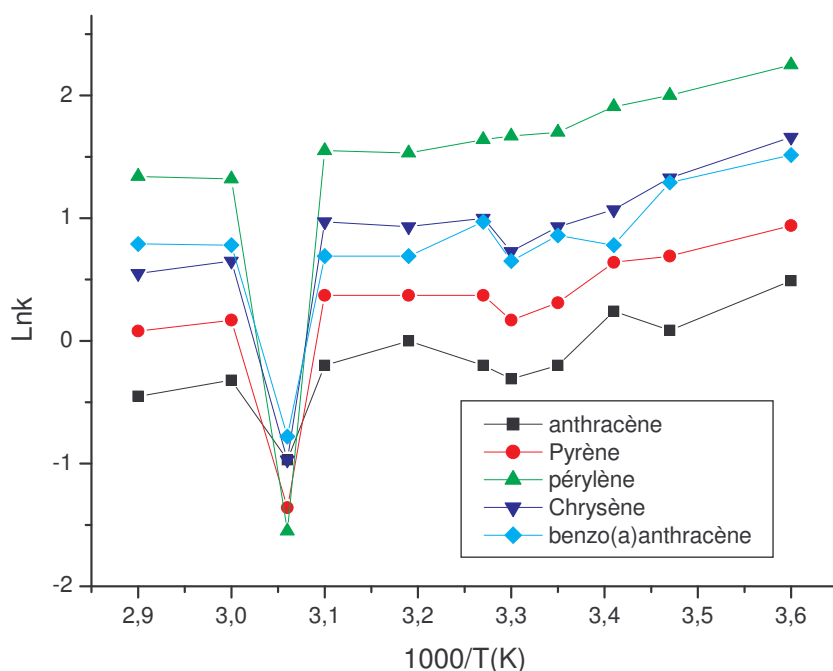


Figure 5 : Effet du solvant sur les transitions des courbes L_{nk} en fonction de $1/T$ de la Phase Si-2OC12. (Phase mobile Hexane/chloroforme(97.5/2.5) ; débit du solvant : 1 ml/mn ; Détection UV à 254 nm)

Dans le cas de la phase Si-OC12, les deux transitions sont retrouvées aux mêmes températures. Quant à la phase Si-2OC12, seule la première transition (53°C) est retrouvée comme précédemment. Nous ne pouvons pas confirmer la deuxième transition apparaissant à des températures avoisinant 65°C à cause de la volatilité de l'hexane.

III-3-2-2 : Etude thermique des PSCL en mode inverse:

Afin d'étendre l'étude thermique des trois phases PSCL et confirmer les transitions trouvées en mode normal, le travail a été complété en mode inverse pour les trois PSCL, en utilisant comme phase mobile un mélange binaire acétonitrile/eau. Différentes phases mobiles ont été testées, nous ne retiendrons que les compositions de la phase mobile qui ont donné les meilleurs résultats.

Une série d'hydrocarbures aromatiques, isomères du benzène ont été injectés sur les trois colonnes cristal liquide à différentes températures avec des paliers de 5°C.

Les figures 6, 7 et 8 donnent la variation du logarithme népérien des facteurs de capacité en fonction de l'inverse de température de la colonne pour les différents composés élués sur les trois PSCL.

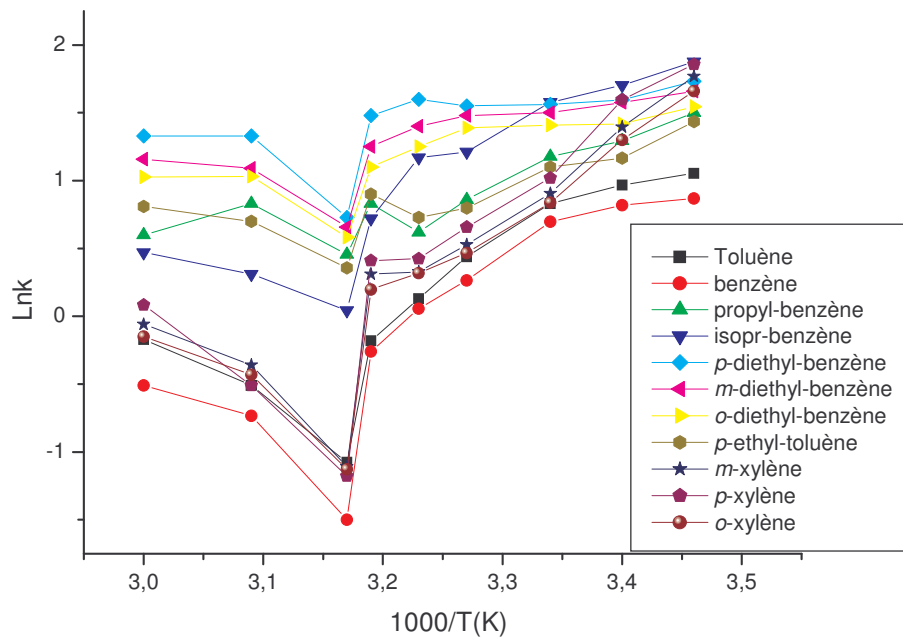


Figure 6 : Variation de $\text{Ln } k$ des hydrocarbures aromatiques en fonction de l'inverse de la température absolue, élués sur la PSCL Si-OC12.
(Phase mobile acétonitrile/eau 60/40 ; débit du solvant : 1 ml/ mn ; Détection UV à 254 nm)

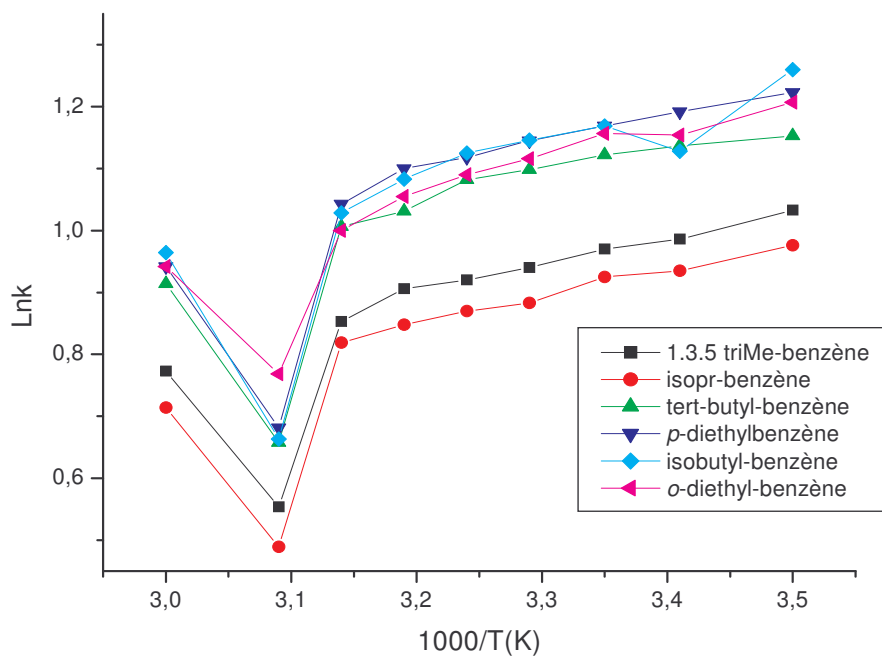


Figure 7 : Variation de $\text{Ln } k$ des hydrocarbures aromatiques en fonction de l'inverse de la Température absolue, élués sur la PSCL Si-2OC12.
(Phase mobile acétonitrile/eau 60/40 ; débit du solvant : 1 ml/ mn ; Détection UV à 254 nm)

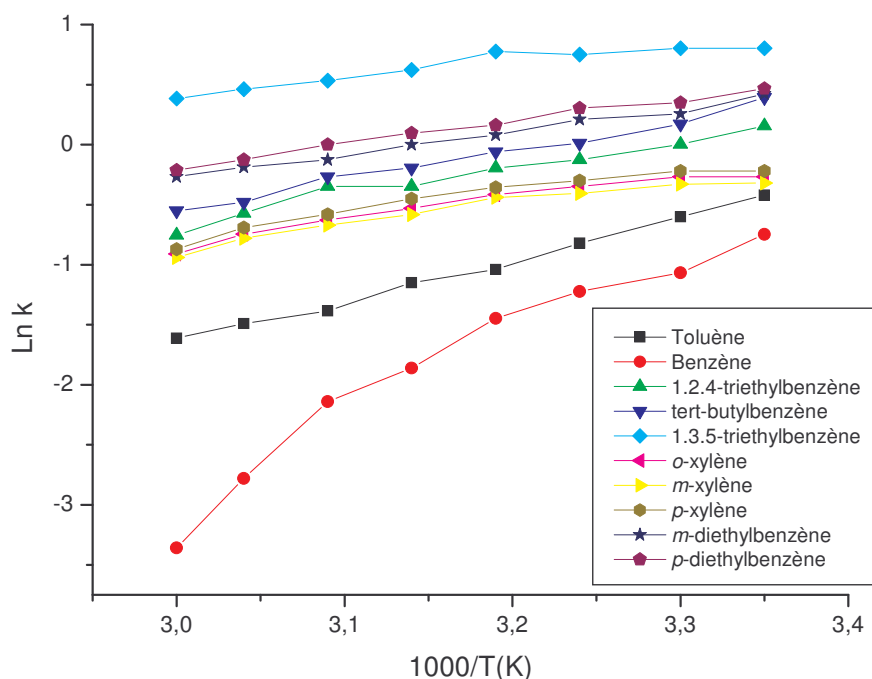


Figure 8: Variation de $\ln k$ des hydrocarbures aromatiques en fonction de l'inverse de la Température absolue, élués sur la PSCL Si-3OC12.
(Phase mobile acétonitrile/eau 60/40 ; débit du solvant : 1 ml/ mn ; Détection UV à 254 nm)

Phase stationnaire Cristal liquide	Température de 1 ^{ère} transition	Température de 2 ^{ème} transition
Si-OC12	315.5 K (42°C)	---
Si-2OC12	323.5 K (50,5°C)	---
Si-3OC12	---	---

Tableau 2: Températures de transition observées sur les courbes $\ln k = f(1/T)$ pour les phases Si-OC12, Si-2OC12 et Si-3OC12 en mode inverse.

L'examen de toutes les courbes nous permet de faire les constatations suivantes:

- Pour les trois phases étudiées, les courbes ont la même forme décrivant des droites interrompues par des cassures.
- Les discontinuités à la linéarité ne s'opèrent pas aux mêmes températures pour les trois cristaux liquides étudiés.

- Les cassures observées impliquent une variation de pente des droites $\ln k = f(1/T)$ dûe à un changement de structure de la phase stationnaire lors d'une montée ou d'une descente en température mais ne nous renseignent pas sur la nature de ces changements.

Plusieurs auteurs ont fait part de ce phénomène déjà observé sur les phases greffées cristal liquide (68) et (78, 81).

Une synthèse de tous ces résultats nous permet de tirer la conclusion suivante:

Les différentes transitions observées sont probablement dûes à la mobilité des chaînes dodécyloxy OC12 et les différences de températures sont la conséquence de différents facteurs.

III-3-3 Facteurs influant sur les transitions observées:

III-3-3-1- Influence de la double liaison sur les transitions:

L'introduction de la double liaison entraîne une rigidité qui affecte les interactions soluté-phase stationnaire.

- Pour la phase Si-OC12, la chaîne terminale dodécyloxy OC12 portée par le phényle terminale est flexible et semble être la première à bouger à une température de 317K. Elle est suivie par la seconde chaîne latérale interne mais à une température plus élevée d'environ 326K. Le deuxième groupement dodécyloxy (OC12) interne se trouve stériquement encombré donc moins accessible. L'écart de température entre les deux transitions est de l'ordre de 9K (figure 1).

- Pour la phase Si-2OC12, en mode normal, deux transitions sont observées à des températures légèrement supérieures à celle obtenues sur la phase Si-OC12. La rigidité du greffon, due à la présence d'une double liaison reliant le phényle terminal portant les deux groupements dodécyloxy, retarde le mouvement des chaînes OC12 latérales d'où des températures plus élevées (figure 2).

III-3-3-2- Influence du nombre et de la position des groupements OC12 sur les transitions:

Le nombre de transition est dépendant du nombre de chaînes dodécyloxy présentes dans la structure de la phase. Les deux phases Si-OC12 et Si-2OC12 montrent deux transitions en accord avec le nombre de OC12. Cependant, pour un même nombre de OC12, la température de transition dépend de la position du groupement OC12. Quant à la phase Si-3OC12, l'introduction d'un troisième groupement dodécyloxy OC12 externe crée un encombrement stérique autour de la chaîne centrale se trouvant dans l'axe du greffon. Le mouvement des chaînes se fait probablement à des températures plus élevées inaccessibles dans notre cas à cause de la volatilité des solvants de la phase mobile utilisée. Les courbes de la phase Si-3OC12, ne montrent aucune transition dans le domaine de température étudié (figure 3).

III-3-3-3- Influence de la composition de la phase mobile sur les transitions:

En mode normal, les figures 4 et 5 montrent que la première température de transition est identique avec les phases mobiles heptane ou isooctane ou le mélange hexane/chloroforme pour les deux phases Si-OC12 et Si-3OC12. La volatilité du chloroforme limite le domaine de température étudié.

En mode inverse, pour les phases Si-OC12 et Si-2OC12, contrairement au mode normal, seule la première transition est observée, la deuxième intervenant à une température à laquelle on ne peut accéder avec un mélange acétonitrile /eau. Cependant, une légère variation est observée dans les valeurs des températures de transition entre les deux modes (figures 6 et 7). Ceci est dû probablement à l'effet hydrophobe des chaînes dodécyloxy en milieu aqueux. Quant à la phase Si-3OC12 aucune transition n'apparaît ni dans le mode normal ni dans le mode inverse. Elles s'opèrent probablement à des températures plus élevées à cause de la rigidité du greffon et l'encombrement stérique induit par les trois dodécyloxy (figure 8).

On peut en conclure que les températures de transitions ne sont pas affectées de façon significative par la composition de la phase mobile.

III-3-4 Effet de la température sur l'efficacité des PSCL étudiées:

Depuis 1992 , les travaux effectués dans notre laboratoire sur les phases stationnaires cristal liquide ont prouvé que l'efficacité des colonnes cristal liquide change avec la température et que les meilleures efficacités sont obtenues dans le domaine cristal liquide nématique ou autre (82,85).

Rappelons que la colonne chromatographique est d'autant plus efficace que le nombre de plateaux théoriques (N) est élevé car il traduit le pouvoir de séparation et le succès de la colonne. Il est donné par la relation suivante:

$$N = 5.54 (d_r / w_{1/2})^2 \quad d_r : \text{Distance de rétention du soluté et } w_{1/2} : \text{Largueur du pic à mi-hauteur}$$

Nous avons calculé le nombre de plateaux théoriques pour les trois phases stationnaires dans les deux modes : normal et inverse, dans les domaines de températures situés avant, pendant et après les transitions observées dans l'étude thermique précédente. En mode inverse, l'efficacité des colonnes n'a pu être calculée au-delà de 333°K (60°C) pour la phase Si-2OC12 à cause de la volatilité de l'acétonitrile utilisé comme phase mobile.

Le tableau 3 regroupe les valeurs des efficacités des trois PSCL étudiées à différentes températures dans les deux modes normal et inverse pour quelques hydrocarbures.

<i>Phases stationnaires greffées</i>		<i>Si-OC12</i>			<i>Si-2OC12</i>			<i>Si-3OC12</i>			
		<i>Efficacité N (nombre de plateaux théoriques)</i>									
<i>Mode Normal</i>	Solutés	289K 16°C Avant	316K 43°C Pendant	333K 60°C Après	289K 16°C Avant	326K 53°C Pendant	358K 85°C Après	298K 16°C	303K 30°C	333K 60°C	
		Phénanthrène	7800	6200	11800	6100	3300	13300	6500	6800	7600
		Anthracène	6000	5500	16300	7300	3600	13800	6100	6400	7600
		Fluoranthène	7000	6500	8900	7200	3700	10100	6200	7300	7700
		Pyrène	6400	5800	7600	6900	3500	8500	6200	6700	7200
		Acénaphène	8300	7300	10800	6500	2800	9100	6500	6800	7600
		fluorène	10900	9500	12100	6800	3100	9500	6100	6400	7600
<i>Mode inverse</i>	<i>o</i>-xylène	13200	11500	15700	10700	5100	-	9500	9550	9700	
	<i>p</i>-xylène	12700	12000	15100	10500	4900	-	9400	9600	9600	
	<i>m</i>-xylène	14200	13500	15200	11200	5400	-	9500	9600	9600	
	<i>o</i>-Diethylbenzène	9500	8500	11800	9800	5800	-	9800	9700	9700	
	<i>p</i>-Diethylbenzène	9000	8000	11700	9700	5200	-	9700	9800	9800	
	<i>m</i>-Diethylbenzène	12200	11800	15400	9500	4800	-	9500	9700	9800	

Tableau3: Efficacités (nombre de plateaux théoriques) des PSCL Si-OC12, Si-2OC12 et Si-3OC12 à différentes températures dans les deux modes: normal (Heptane ou iso-octane ; 1ml/mn) et inverse (acétonitrile/au : 60/40 ; 1ml/mn) ; UV à 254 nm.

La figure 9 représente la variation de N en fonction de la température des trois PSCL pour le mode normal.

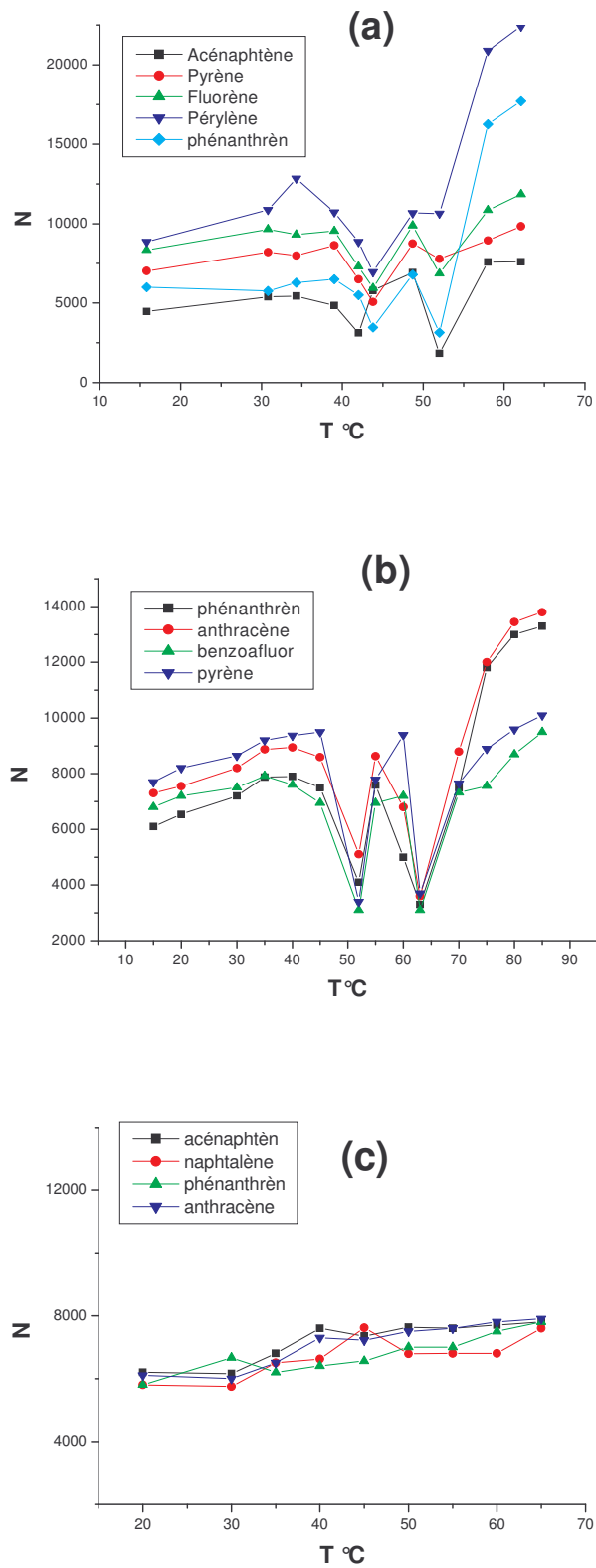


Figure 9 : Effet de la température sur l'efficacité (N) des PSCL Si-OC12 (a), Si-2OC12 (b) et Si-3OC12(c) en mode normal.

Les courbes représentant la variation du nombre de plateaux théoriques (N) en fonction de la température présentent les mêmes cassures que les courbes $\ln k$ en fonction de $1/T$.

Les résultats montrent qu'en général, les trois phases stationnaires donnent des efficacités satisfaisantes qui semblent dépendre de la température.

Pour les phases Si-OC12 et Si-2OC12, les meilleures efficacités sont obtenues dans les domaines de températures situés au-delà des transitions. Ce comportement rappelle celui des phases cristal liquide. Cette différence peut être expliquée comme suit :

- Au cours du chauffage, le réarrangement des greffons cristal liquide se fait pendant les transitions, ce qui rend la rétention complexe et altérée dans ce domaine de température.
- Au-delà des transitions, les interactions de types géométriques discriminatoires ou d'exclusion sont importantes pour les solutés tels que les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques.
- L'ensemble des greffons mobiles introduit un ordre moléculaire local avec des cavités ou interstices où certains solutés peuvent être piégés préférentiellement en engendrant ainsi de plus grandes surfaces d'interactions entre la phase stationnaire et les solutés analysés.
- Ceci confère à la phase stationnaire une meilleure efficacité se traduisant par un nombre de plateaux théoriques élevé (ayant pratiquement doublé) dans ce domaine de température.

III-3-5- Effet de la température sur la sélectivité et la résolution des PSCL:

Dans les deux modes normal et inverse, nous avons étudié l'évolution de deux facteurs importants pour toutes les mesures qualitatives et quantitatives en l'occurrence la sélectivité α et la résolution R_s de plusieurs couples d'isomères géométriques dont les facteurs de rétention sont respectivement k_1 et k_2 .

$$\alpha = k_2 / k_1 \quad \text{si } \alpha = 1 \text{ il n'y a pas de séparation.}$$

$$R_{12} = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (w_1 + w_2) \quad \text{si } R \geq 1 \text{ La résolution est moyenne ou bonne.}$$

Avec :

t_{R2} et t_{R1} : temps de rétention des solutés

w_1 et w_2 : largeurs mesurées à la base du pic de chaque soluté

Le tableau 4 illustre la séparation et parfois l'inversion dans l'ordre d'élution des isomères des HPA, à travers le facteur de sélectivité α et la résolution R_s . Le choix des couples n'est pas fortuit mais concerne des solutés réputés pour leur séparation difficile sur les phases classiques.

Phases stationnaires greffées		Si-OC12			Si-2OC12			Si-3OC12
		289K 16°C Avant	316K 43°C Pendant	333K 60°C Après	289K 16°C Avant	326K 53°C Pendant	358K 85°C Après	298K 16°C
Températures	R :Résolution							
	α :Sélectivité							
Acénaphthène/Acénaphtylène	R	2	0	2.8	--	--	--	0
	α	1.12	1	0.93				1
Anthracène/ Phénanthréne	R	5	5.02	5.12	1.1	0	1.9	0.83
	α	1.2	1.4	1.07	0.90	1	1.2	1.13
Chrysène/Benz(a)anthracène	R	3	0	3	0	0	1.9	0.8
	α	1.74	1	1.85	1	1	1.35	1.04
Pyrène/Fluoranthène	R	2.13	2	2.32	5.32	4	4	1.5
	α	0.85	0.93	0.84	1.45	1.35	1.34	0.89
Benzo(b)fluoréne/ Benzo(a)Fluoréne	R	0.9	2	4	0	0	1.4	0.83
	α	1.06	1.12	1.13	1	1	1.16	1.07
1-Me-Naphtalène/ 2-Me- Naphtalène	R	0	0	3	--	--	--	0
	α	1	1	0.92				1
Dibenz(a,c)anthracène/ Dibenz(a,h)anthracène	R	1.1	0.4	2.2	1.5	0	5.7	1.04
	α	0.95	1.02	0.88	1.06	1	1.3	0.95
<i>p</i> -xylène/ <i>m</i> -Xylène	R	0.5	0	2.8	1.1	0	--	1.7
	α	1.03	1	1.2	1.17	1		1.13
<i>p</i> -Diethylbenzène/ <i>m</i> - Diethylbenzène	R	1.19	0.52	2.5	0.75	0		1.12
	α	1.07	1.02	1.16	1.03	1	--	1.05
1.3.5-trime-Benz/Isopropyl- Benzène	R	4.5	0	3	1.22	2.02		
	α	0.63	1	1.11	1.5	1.5	--	--

Tableau 4: Sélectivités et résolutions de quelques solutés sur les PSCL Si-OC12, Si-2OC12 (avant, pendant et après les transitions) et Si-3OC12.

Les résultats montrent que la résolution des isomères varie avec la température : elle est généralement totale après les transitions. L'ordre d'élution est parfois inversé dans ce domaine de température de telle sorte que l'isomère le plus retenu est le plus long. Nous pouvons donc conclure que la rétention dépend non seulement de la morphologie de la phase stationnaire mais aussi de celle du soluté analysé. Ces résultats nous ont permis de rechercher les meilleures conditions d'analyse des HPA sur les PSCL étudiées.

III-3-6 Applications analytiques des PSCL Si-OC12, Si-2OC12, Si-3OC12 et Si-PBLG en CLHP :

Le but de ce travail est avant tout de tester les performances analytiques des nouvelles phases stationnaires cristal liquide greffées et voir l'apport de l'état mésogène des greffons dans l'amélioration des séparations difficiles sur les phases classiques telles que les HPA qui souvent pour un même nombre de cycles aromatiques, ne diffèrent que par l'arrangement géométrique ou les isomères de position des phénols. L'étude thermique a montré que le comportement des phases stationnaires greffées par des cristaux liquides thermotropes dépendait de la température. Nous avons recherché les domaines de températures pour lesquels les meilleures séparations sont données. Concernant la phase greffée polymérique lyotrope, les meilleures performances analytiques ont été déterminées en fonction de la nature et la composition de la phase mobile.

III-3-6-1- Séparation des HPA en mode normal:

Les hydrocarbures polyaromatiques (HPA) et les phénols ont été classés par l'EPA (Agence pour la Protection de l'Environnement USA) comme polluants prioritaires et leur toxicité n'est plus à prouver. Pouvoir les détecter et les séparer confirme à la phase stationnaire son pouvoir analytique.

Beaucoup de travaux sur les cristaux liquides utilisés comme phases stationnaires, ont montré que la géométrie du soluté analysé était un paramètre influençant de façon significative la rétention (86,88).

Le tableau 5 regroupe les formules d'une série d'HPA dont le nombre de noyaux aromatiques varient de 2 à 8 cycles ainsi que les deux paramètres pouvant nous renseigner sur leur géométrie à savoir le facteur bidimensionnel L/B qui est le rapport entre la longueur et la

largeur du soluté ainsi que le facteur empirique F proposé par Hurtubise (89.90) relatif à la taille. Ce facteur est défini comme suit : (nombre de liaison double) + (nombre de carbone primaire + secondaire) – 0.5 (nombre de cycles non aromatiques).

En mode normal, la figure 10 illustre la séparation de quelques HPA, ayant le même nombre de cycles, analysés sur les trois PSCL thermotropes dans les différents domaines de températures délimités par les transitions observées précédemment.

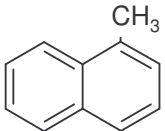
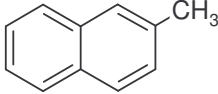
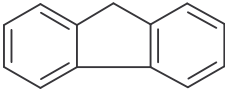
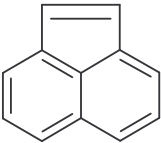
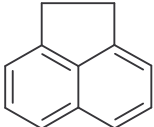
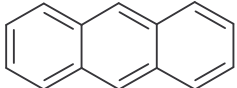
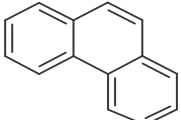
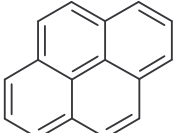
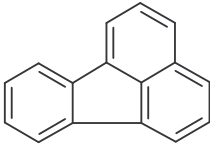
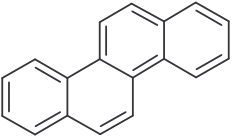
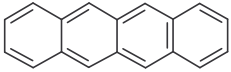
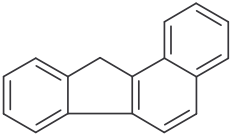
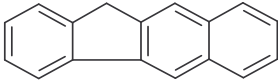
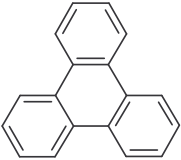
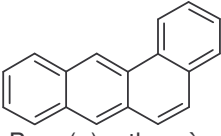
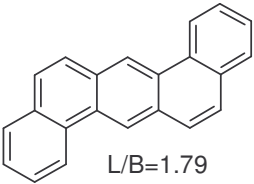
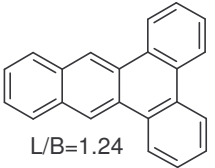
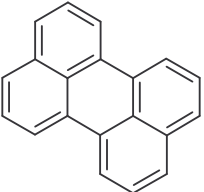
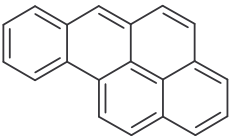
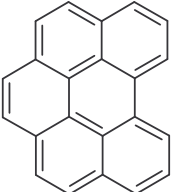
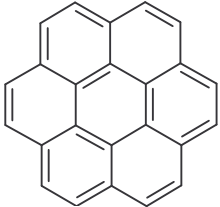
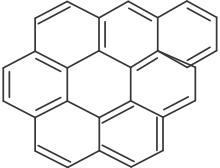
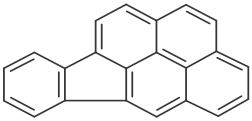
<i>F</i>	<i>Formules et rapports L/B (longueur/ Largeur)</i>	<i>F</i>	<i>Formules et rapports L/B (longueur/ Largeur)</i>		
5.5	 1-Me naphthalène  2-Me naphthalène	6.5	 Fluorène L/B=1.57  Acénaphthylène L/B=1.08  Acénaphtène L/B=1.11		
7	 Anthracène L/B=1.57  Phenanthrène L/B= 1.46	8	 Pyrène L/B=1.27  Fluoranthène L/B=1.22	9	 Chrysène L/B=1.73  Naphtacène L/B= 1.24
8.5	 Benz(a)fluorène L/B=1.78  Benz(b)fluorène L/B=1.78	9	 Triphénylène L/B= 1.12  Benz(a)anthracène L/B= 1.60	11	 L/B=1.79  L/B=1.24 dibenz(a,h)anthracène dibenz(a,c)anthracène
10	 Pérylène L/B=1.27  Benz(a)pyrène L/B= 1.49	11	 Benzo(g,h,i)peryène L/B=1.12  Coronène L/B=1	12	 Rubrène  Indénopyrène

Tableau 5: Formules et paramètres géométriques des HPA analysés sur les PSCL en mode normal.

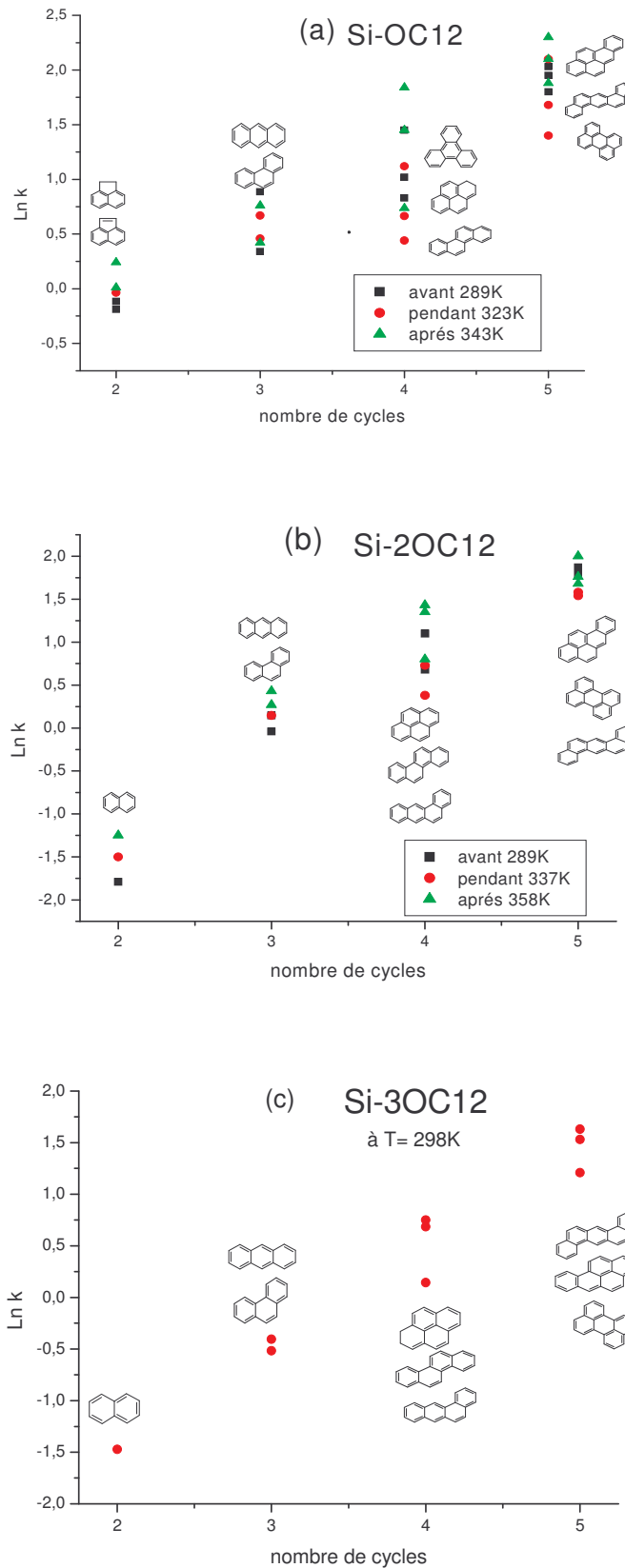


Figure 10. Variation du facteur de capacité de quelques HPA en fonction du nombre de cycles sur les PSCL Si-OC12 (a), Si-2OC12 (b) et Si-3OC12 (c).

Il ressort des courbes de la figure 10 obtenues sur les trois PSCL, qui donne un exemple de séparation de HPA que:

- Pour l'ensemble des phases et pour une température donnée, le facteur de capacité augmente avec l'augmentation du facteur F des hydrocarbures polyaromatiques.
- D'une manière générale, les phases étudiées présentent les meilleures performances analytiques quand elles sont utilisées dans les domaines de températures situés au-delà des transitions lorsqu'elles existent.
- Dans ce domaine de température, en général, pour une même valeur du facteur F, l'évolution des facteurs de rétention est en accord avec le rapport géométrique L/B relatif au soluté comme il a été rapporté par différents auteurs concernant les phases cristal liquide (89.90). Plus le rapport L/B est grand plus la surface d'interaction du soluté avec la phase stationnaire est importante impliquant un facteur de rétention élevé.

➤ ***Pour la phase Si-OC12 :***

La discrimination géométrique est mise en évidence par les couples d'isomères tels que : (F=5) 1-me-naphtalène / 2-me-naphtalène et (F=6.5) acénaphthène / acénaphthylène. Les deux composés du couple sont séparés avant les transitions, ils sont confondus pendant la transition pour être totalement résolus au-delà des transitions avec inversion dans l'ordre d'élution comme le montre la figure 11. La résolution de l'anthracène et du phénanthrène est totale dans les trois domaines de températures sans inversion dans l'ordre d'élution.

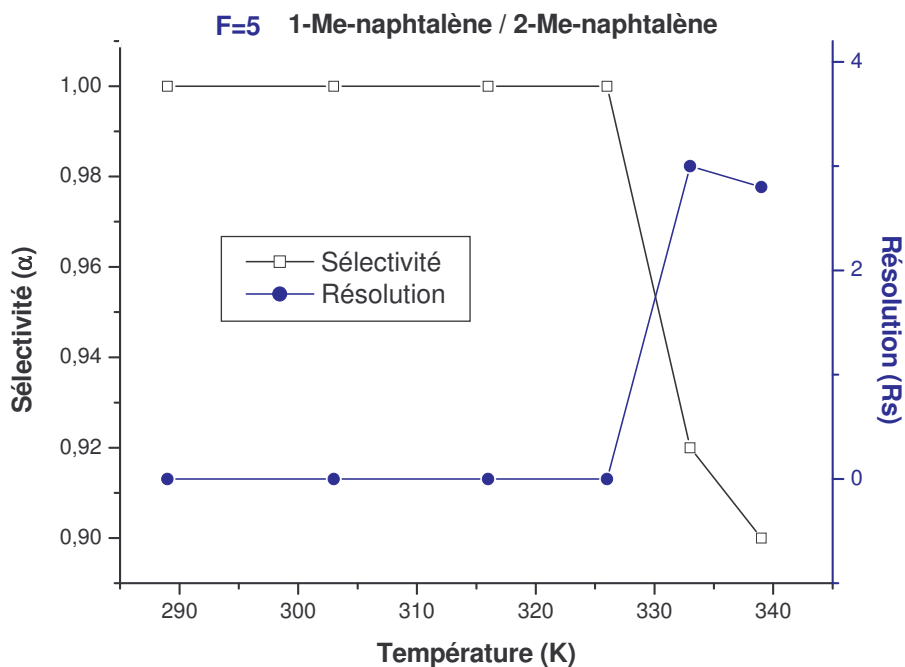
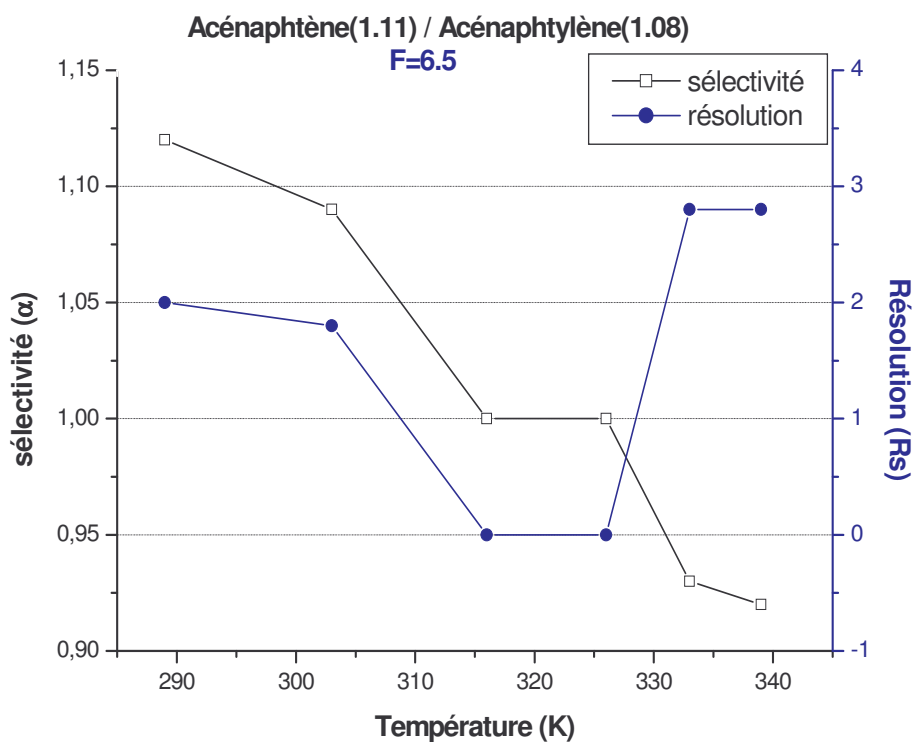


Figure 11: Variation de la sélectivité et de la résolution en fonction de la température pour deux couples d'isomères de HPA sur la PSCL Si-OC12. (Phase mobile: Heptane/ chloroforme (97.5/2.5, V/V) ; 1 ml/ mn ; $\lambda_{254\text{ nm}}$).

➤ **Pour la phase Si-2OC12 :**

Les couples tels que l'anthracène (1) ($L/B = 1.57$) et son isomère le phénanthrène (2) ($L/B = 1.46$) sont élués dans l'ordre (1,2) avant les transitions. Ils sont confondus pendant les transitions pour être totalement résolus après les transitions dans l'ordre (2,1), comme sur une phase classique C18. Les mêmes observations ont été faites pour les couples d'isomères tels que chrysène ($L/B = 1.73$) / Benz(a)anthracène ($L/B = 1,58$) (figure 12) ou encore dibenzo-a,h,anthracène ($L/B = 1.79$) /dibenzo-a,c,anthracène ($L/B = 1.24$) etc.

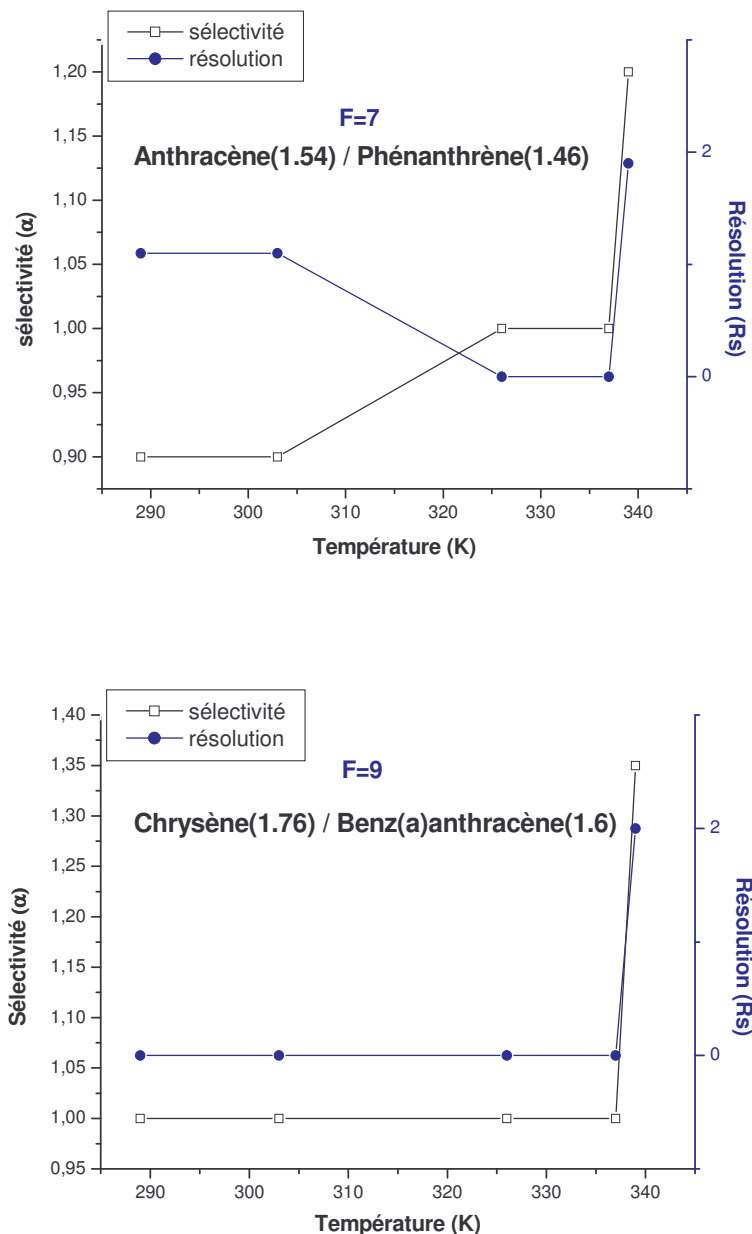


Figure 12 : Variation de la sélectivité et de la résolution en fonction de la température pour un couple d'isomères de HPA sur la PSCL Si-2OC12. (Phase mobile: isoctane/ chloroforme (97.5/2.5, V/V) ; 1 ml/ mn ; λ_{254} nm).

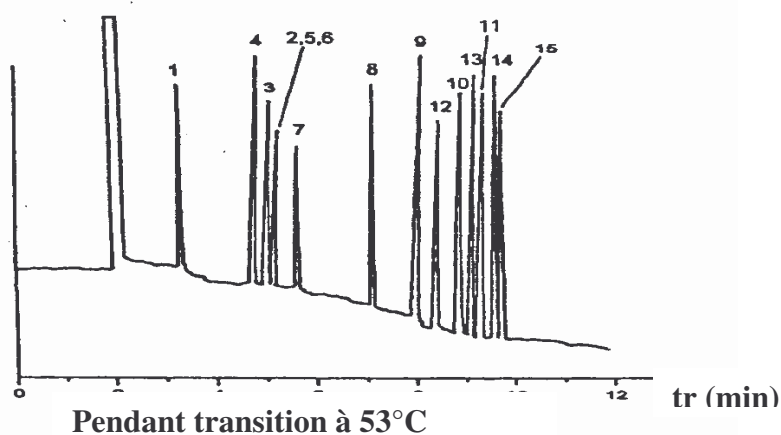
➤ ***Pour la phase Si-3OC12 :***

La résolution des isomères tels que anthracène/ phénanthrène ou encore chrysène / tétracène est satisfaisante mais ressemble d'avantage à une séparation dans un domaine situé avant les transitions. Il n'y a pas d'inversion dans l'ordre d'élution dans le domaine étudié comme il a été observé sur les deux autres phases. Les couples tels que acénaphène / acénaphylène ou benzo(a)fluorène / benzo(b)fluorène ne sont pas résolus. Nous pensons que le domaine de température étudié est situé avant les transitions qui doivent probablement se produire à des températures élevées (figure 10).

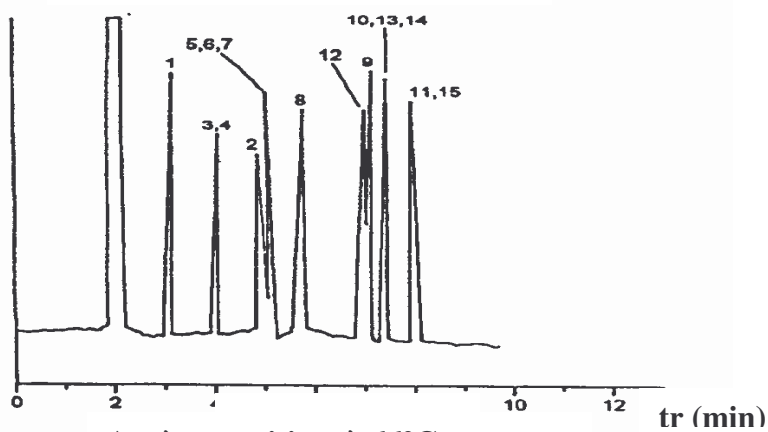
Que ce soit avec l'heptane ou l'isooctane comme phases mobiles, sur les deux phases monomères greffées cristal liquide étudiées Si-OC12 et Si-2OC12, la séparation des 15 HPA élués est totale au-delà des transitions mais les temps de rétention des HPA lourds sont relativement grands. Pour palier à cela, nous avons choisi d'ajouter à la phase mobile, une petite quantité de chloroforme afin de solubiliser d'avantage les HPA. La résolution totale de 15 HPA se fait alors en moins de 20 minutes dans le domaine de température situé après les transitions (Chromatogrammes des figures 13 et 14). La résolution est satisfaisante pour la phase Si-3OC12 comme le montre le chromatogramme de la figure 15.

➤ Séparation des HPA sur la phase stationnaire Si-OC12 :

Avant transition à 30°C



Pendant transition à 53°C



Après transition à 66°C

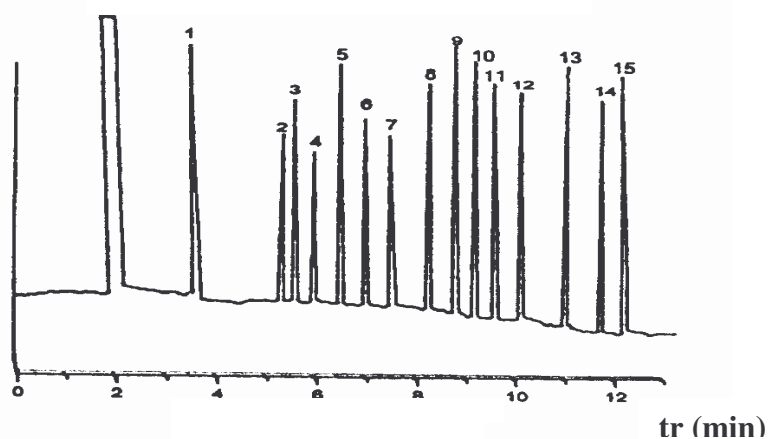
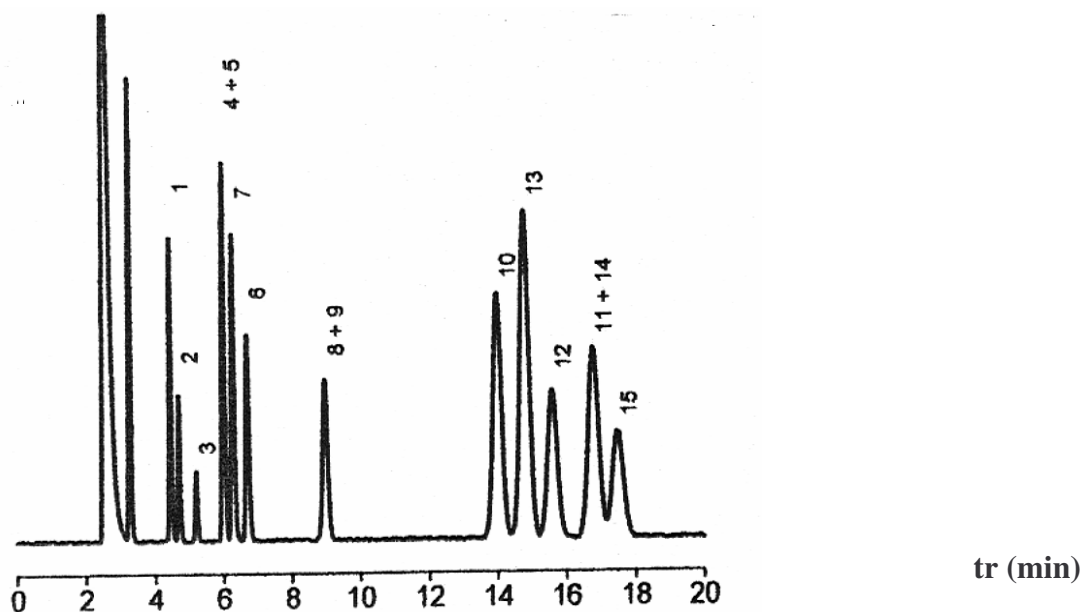


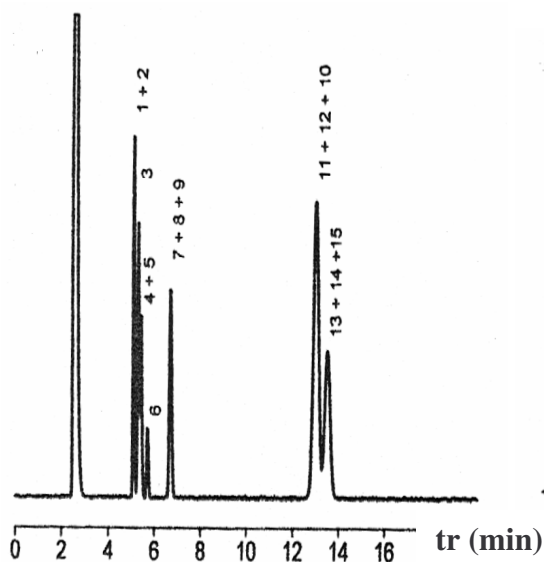
figure 13: Séparation de quelques HPA sur la phase Si-OC12 à différentes températures; 1 : diphenyl ; 2 : naphthalène ; 3 : Acénaphène ; 4 : acénaphtylène ; 5 : 1-methyl-Naphtalène ; 6 : 2-methyl-Naphtalène ; 7 : cis-stilbène ; 8 : phénanthrène ; 9 : Anthracène ; 10 : trans-stilbène ; 11 : 9-methyl-anthracène ; 12 : Pyrène ; 13 : fluoranthène ; 14 : benzo(a)fluorène ; 15 : benzo(b)fluorène. (Phase mobile: Heptane / chloroforme (97.5/2.5,V/V) ; 1 ml/mn ; $\lambda_{254\text{ nm}}$).

➤ Séparation des HPA sur la phase stationnaire Si-2OC12 :

Avant transition à 16°C



Pendant transition à 63°C



Après transition à 85°C

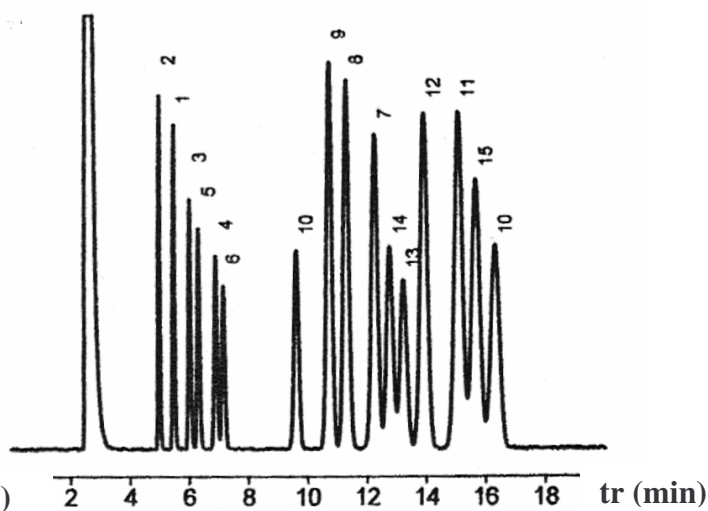


Figure 14: Séparation de quelques HPA sur la phase Si-2OC12 à différentes températures. (Phase mobile: isooctane / Chloroforme (97.5 / 2.5) (V/V) , 1 ml/ mn ; $\lambda_{254 \text{ nm}}$).
 1-Anthracène ; 2 : phénanthrène ; 3 : fluoranthène ; 4 : benzo-a-fluorène ; 5 : benzo-b-fluorène ; 6 : Pyrène ; 7 : tétracène ; 8 : 1,2-benzanthracène ; 9 : chrysène ; 10 : triphenylène ; 11 : Perylène ; 12 : benzo-a-pyrène ; 13 : pentacène ; 14 : Dibenzo-a,h-anthracène ; 15 : Dibenzo-a,c-anthracène.

➤ Séparation des HPA sur la phase stationnaire Si-3OC12 :

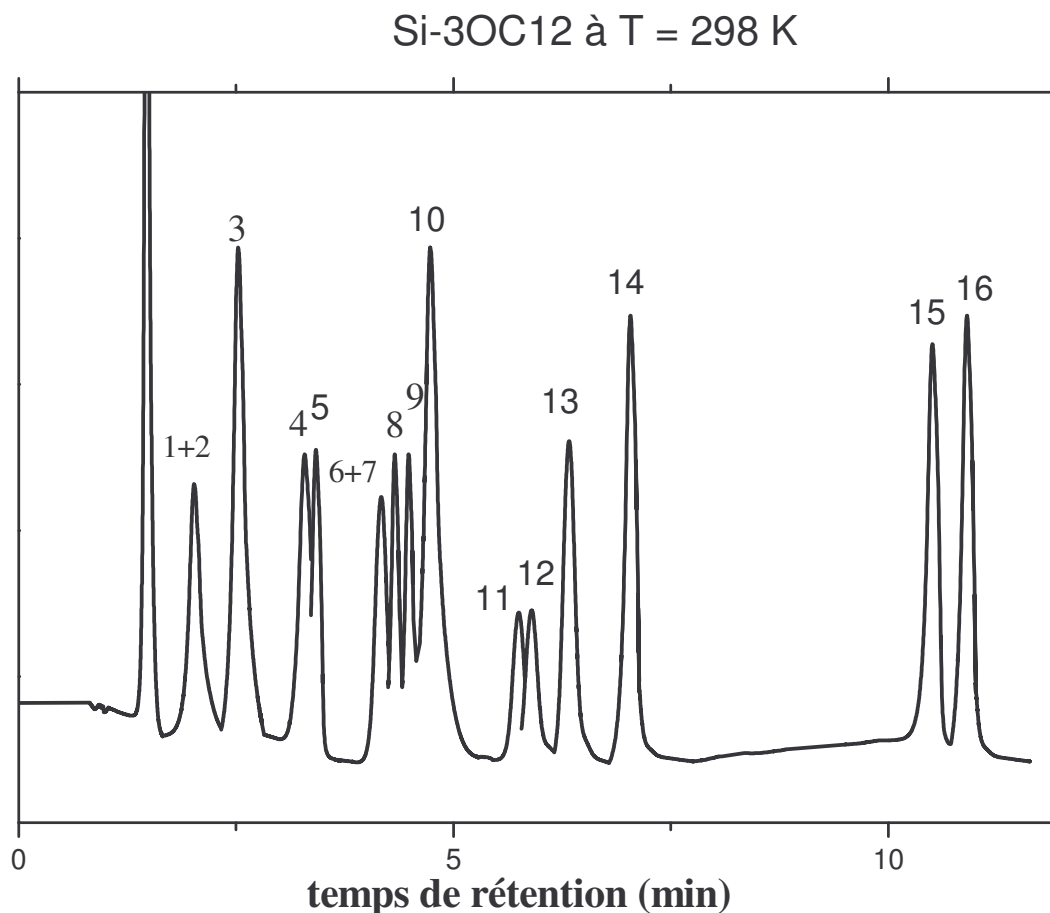


Figure 15: Séparation de quelques HPA sur la phase Si-3OC12. (Phase mobile: isooctane / Chloroforme (97.5 / 2.5) (V/V) ; 1 ml/ mn ; UV $\lambda_{254\text{ nm}}$)

1 : Acénaphène ; 2 : Acénaphylène ; 3 : fluorène ; 4 : Anthracène ; 5 : phénanthrène ; 6 : benzo-a-fluorène ; 7 : benzo-b-fluorène ; 8 : Pyrène ; 9 : fluoranthène ; 10 : 1,2-benzanthracène ; 11 : chrysène ; 12 : Naphtacène ; 13 : Perylène ; 14 : benzo-a-pyrène ; 15 : Dibenzo-a,c-anthracène ; 16 : Dibenzo-a,h-anthracène.

III-3-6-2- Séparation des dérivés du benzène en mode inverse:

Pour cette dernière partie concernant les phases stationnaires monomères thermotropes, nous avons recherché la composition de la phase mobile donnant les meilleurs résultats. Notre choix s'est porté sur le mélange binaire acétonitrile/eau dans les proportions volumétriques 60/40.

Une série de solutés isomères du benzène substitué ont été testés sur les trois colonnes. Les structures de tous les hydrocarbures aromatiques utilisés dans cette partie sont consignées

dans le tableau 6. La figure 16, représentant Ln k en fonction du nombre de carbone de quelques substituants du benzène pour les trois phases étudiées, illustre une corrélation entre la géométrie et la rétention de certains de ces isomères.

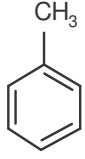
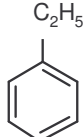
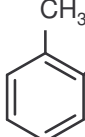
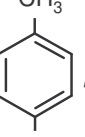
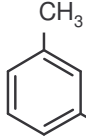
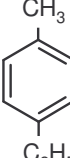
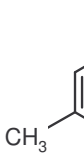
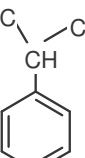
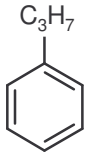
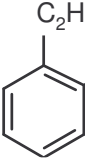
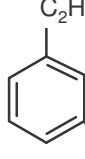
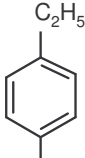
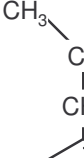
N	<i>Formules des dérivés du benzène</i>			
1 et 2	 Toluène	 ethylbenzène	 o-xylène	 p-xylène  m-xylène
3	 p-ethylToluène	 1,3,5 triMe-benzène	 isopropylbenzène	 propylbenzène
4	 o-diethylbenzène	 m-diethylbenzène	 p-diethylbenzène	 isobutylbenzène

Tableau 6 : Formule de quelques dérivés du benzène substitué analysés sur les PSCL en mode inverse (N étant le nombre de carbone des substituant du benzène).

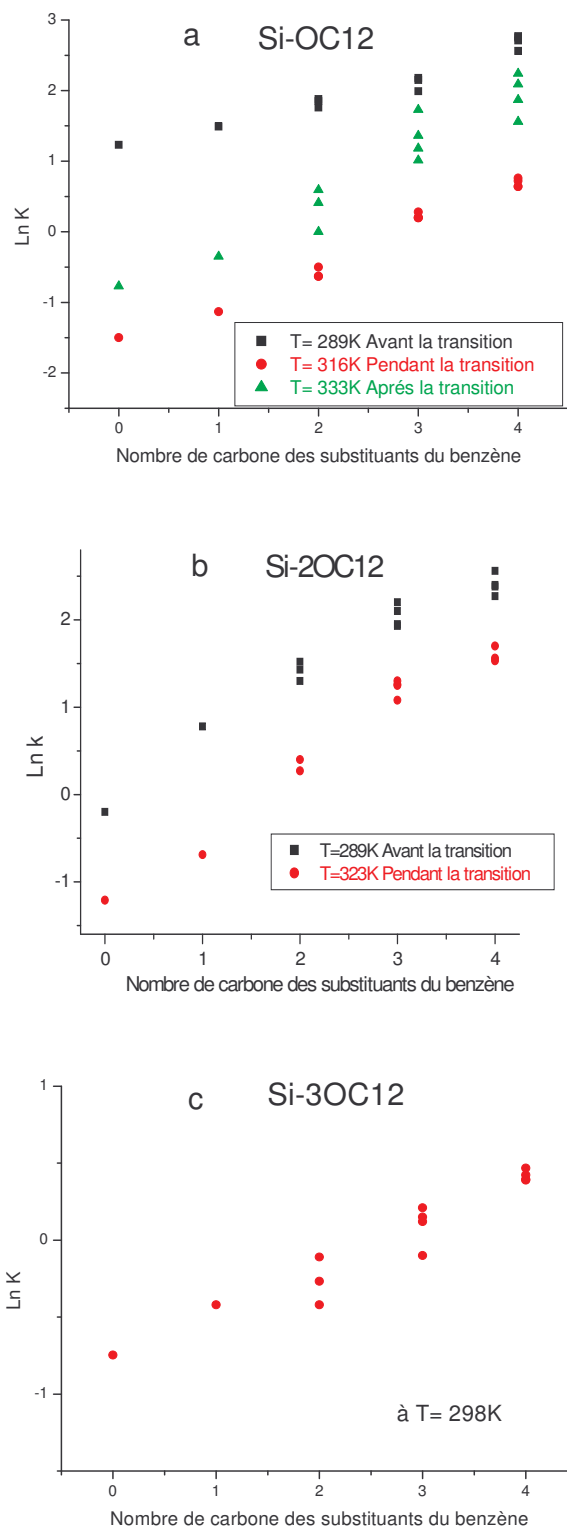


Figure 16 : Variation du Ln de K en fonction nombre de carbone des substituents du benzène avant, pendant et après les transitions pour la phase Si-OC12(a) , Si-2OC12 (b) et la phase Si-3OC12 (c). n=0 : benzène ; n=1 : toluène ; n=2 : o,p,m- xylènes ; n=3 : isoprbenzène, 1.3.5-triMebenzène, ethyltoluène et propylbenzène ; n=4 : o,p,m-diethylbenzène et isobutylbenzène. Acetonitrile/ eau 60 /40 à 1ml/ min ; UV $\lambda_{254\text{ nm}}$.

Les résultats obtenus sur la figure 16 nous permettent de faire les remarques suivantes :

- Sur les trois colonnes étudiées, l'ordre d'élution des composés aromatiques se fait en fonction du nombre de substituant portés par le benzène: toluène, benzène + 2 carbones, benzène + 3 carbones et benzène + 4 carbones. Cependant, pour une même série, quelques inversions dans l'ordre d'élution des isomères ont été observées dépendant du domaine de température dans lequel ils sont analysés.
- Sur les phases Si-OC12 et Si-2OC12, la résolution des isomères à 3 et 4 carbones est altérée à une température située avant la transition mais reste tout de même meilleure que pendant la transition.
- Pendant les transitions, les performances analytiques des PSCL diminuent.
- Dans le domaine de température situé après les transitions, la résolution des isomères est totale surtout pour la phase Si-OC12. Tous les benzènes substitués à 2, 3 et 4 carbones sont séparés, notamment les isomères de position des xylènes et du diethyl-benzène (figures 17 et 18) dont la résolution n'est pas aisée sur les phases classiques.

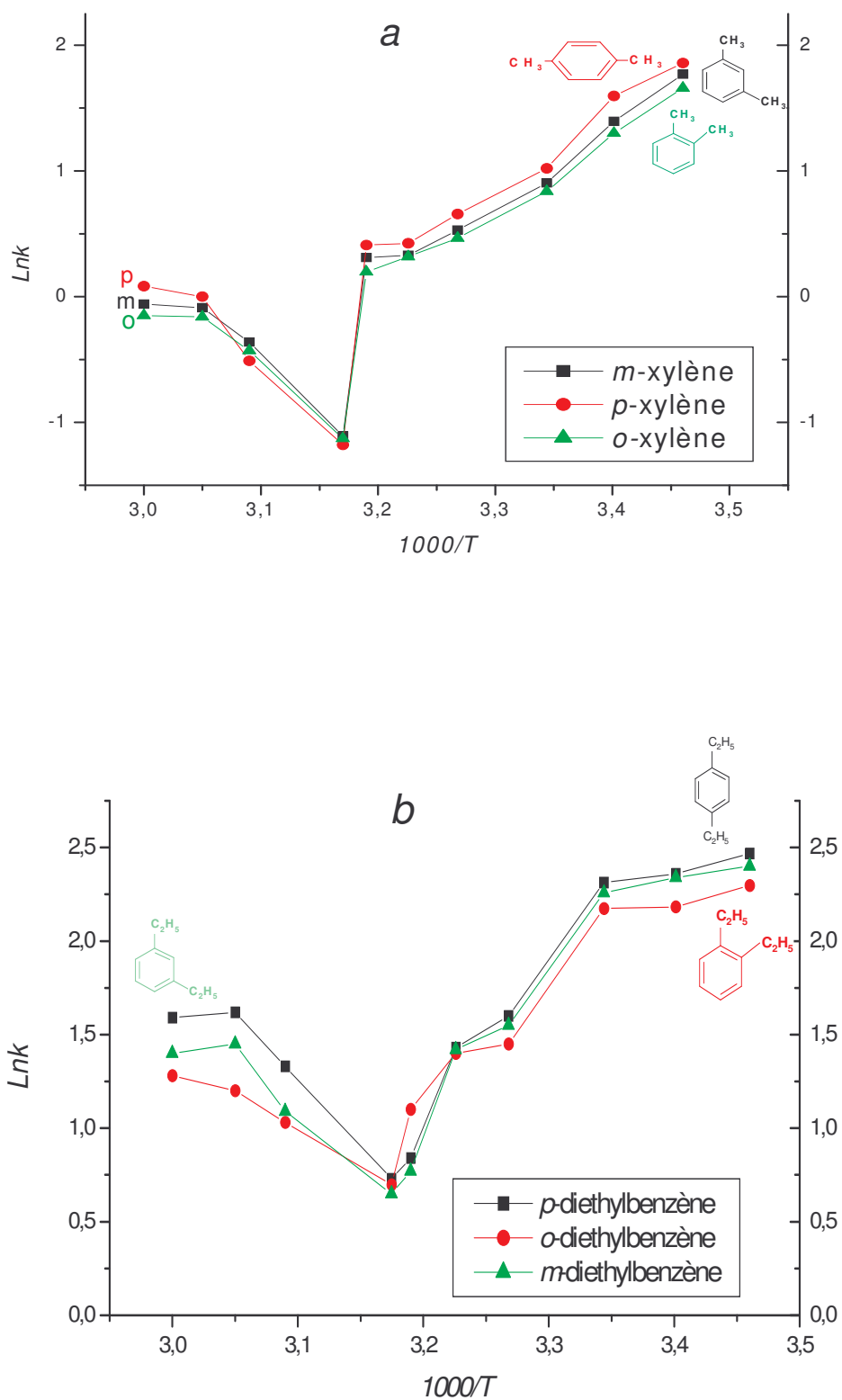


Figure 17: Effet de la température sur la rétention des isomères de position du xylène (a) et de l'éthyl-benzène (b) sur la phase stationnaire Si-OC12. (Phase mobile Acétonitrile/eau 60/40 ; 1.5 ml/ mn ; UV $\lambda_{254 \text{ nm}}$)

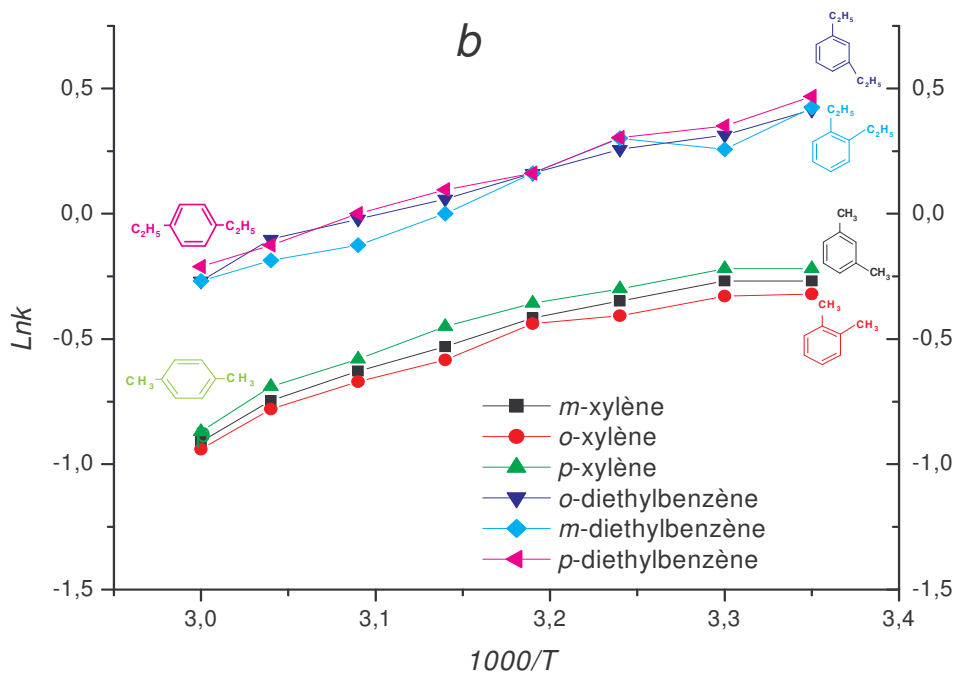
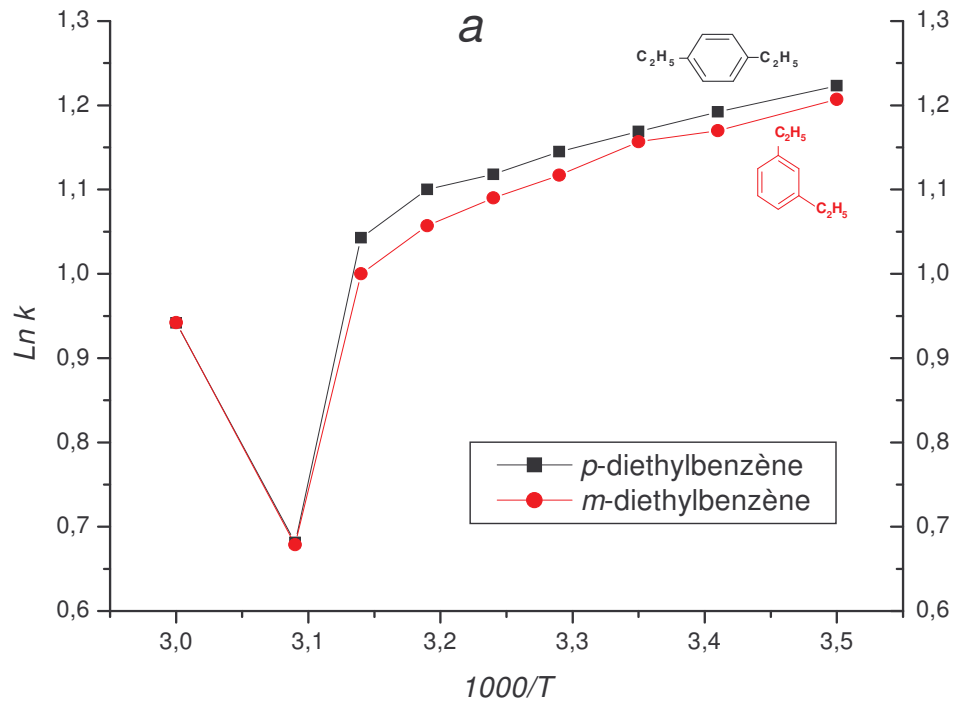


Figure 18: Effet de la température sur la rétention des isomères de position du xylène et de l'éthyl-benzène sur les phases stationnaires Si-2OC12 (a) et Si-3OC12 (b) (Phase mobile acétonitrile/eau 60/40 ; 1.5 ml/mn ; UV λ 254 nm)

- Sur les trois PSCL l'ordre d'élution pour la série des xylènes et la série des éthyl-benzènes est le même à savoir : *ortho*, *méta* et *para* signifiant que l'isomère *para* est le plus retenu.

- Avant les transitions, la résolution est moyenne sur les trois phases étudiées mais elle est altérée pendant les transitions sur les deux phases Si-2OC12 et Si-3OC12.

- Après les transitions, sur la phase Si-OC12, la résolution des isomères est totale. Les deux autres phases n'ont pu être testées dans ce domaine à cause de la volatilité du solvant de la phase mobile.

La figure 19 donne les meilleures sélectivités et résolutions de deux couples d'isomères géométrique (xylènes et diethylbenzènes) obtenues sur les trois PSCL à différentes températures.

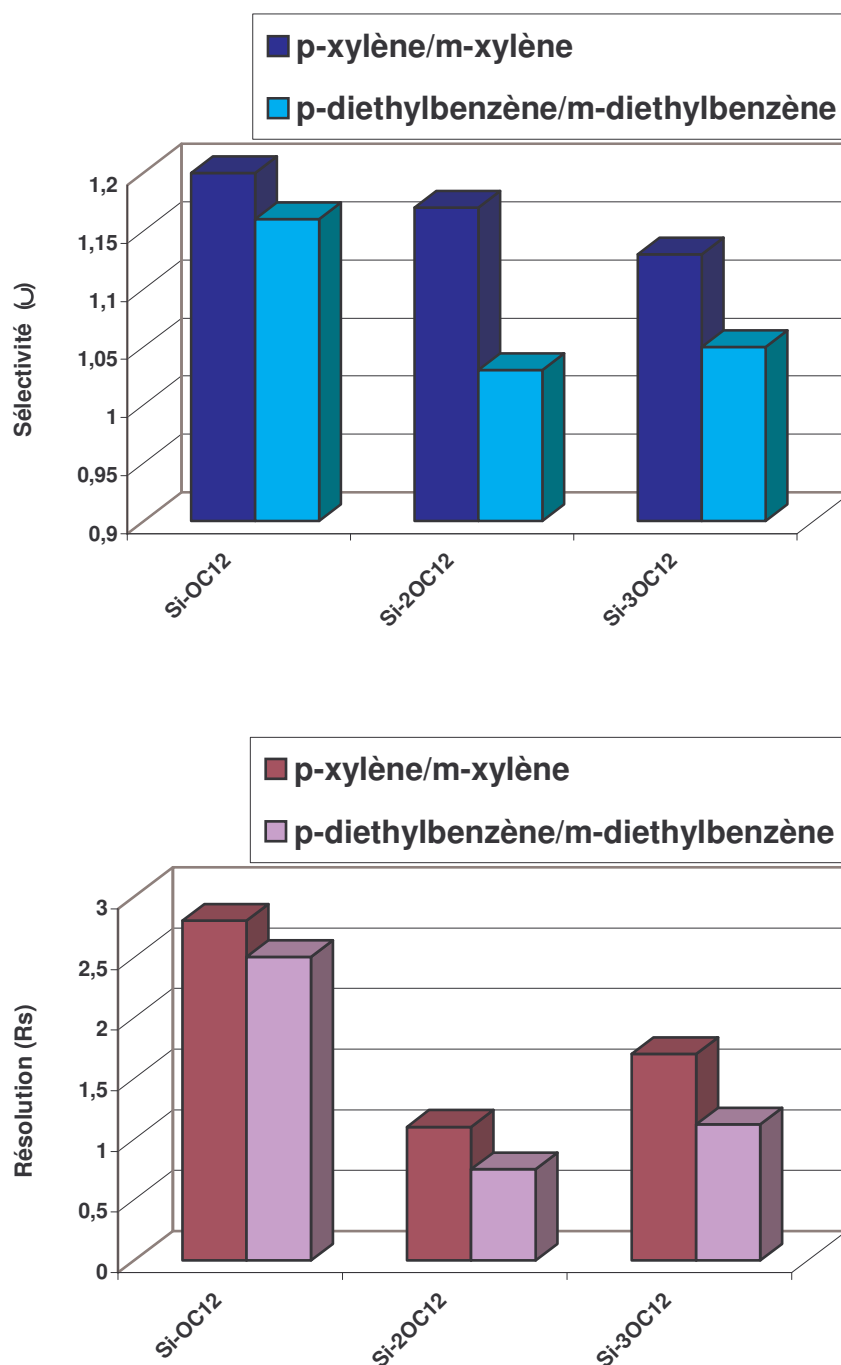


Figure 19: Sélectivité α et résolutions (R_s) de deux couples d'isomères de position sur les trois PSCL étudiées en mode inverse.

Au vue de tous ces résultats et dans l'étude analytique des PSCL thermotropes, nous nous sommes placés dans les meilleures conditions. Les chromatogrammes des figures 20, 21 et 22 montrent la séparation de quelques hydrocarbures aromatiques souvent connus pour être difficiles à séparer sur les phases classiques.

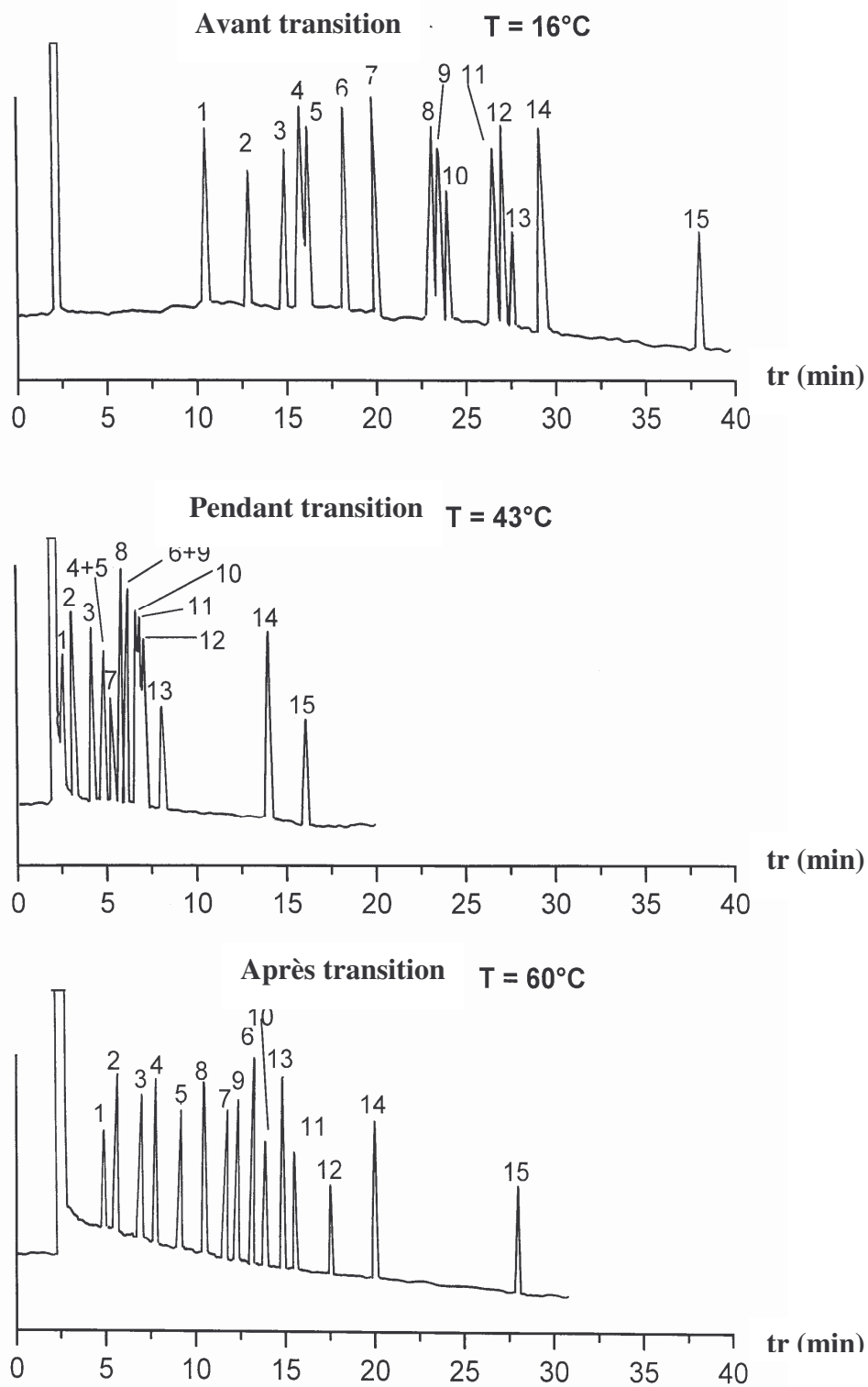


figure 20: Séparation des hydrocarbures aromatiques sur la phase *Si-OC12*. 1 benzène, 2 : toluène, 3 : *o*-xylène, 4 : *m*-xylène, 5 : *p*-xylène, 6 : 1,3,5-triméthylbenzène, 7 : 4-éthyltoluène, 8 : propylbenzène, 9 : isopropylbenzène, 10 : *o*-diéthylbenzène, 11 : *m*-diéthylbenzène, 12 : *p*-diéthylbenzène, 13 : *p*-cymène, 14 : 1,2,4,5-tétraméthylbenzène, 15 : hexaméthylbenzène. (Phase mobile acétonitrile/eau 60/40 ; 1 ml/ mn ; UV λ_{254} nm).

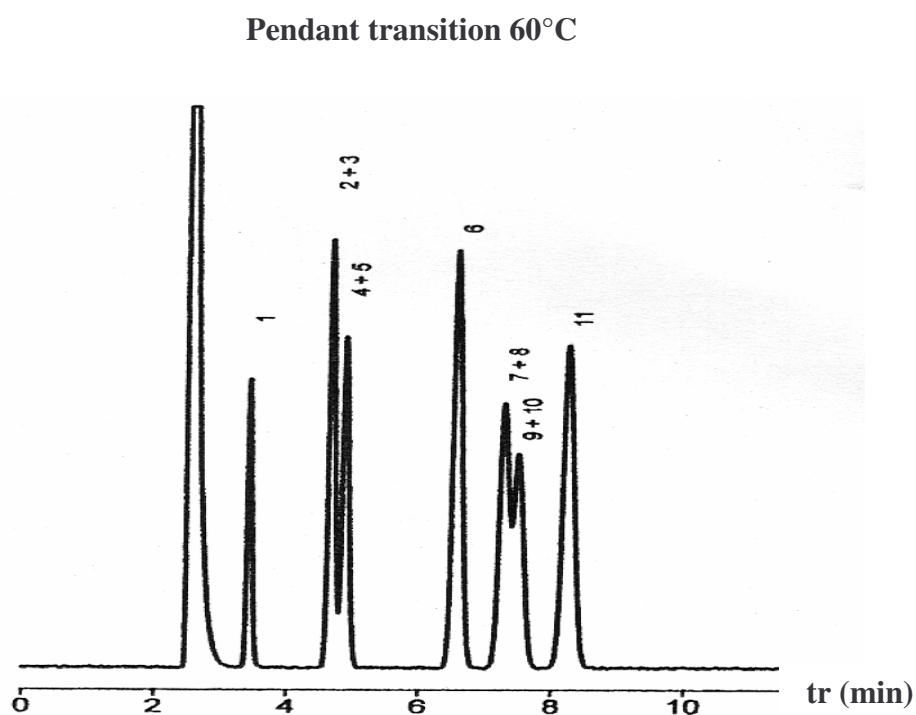
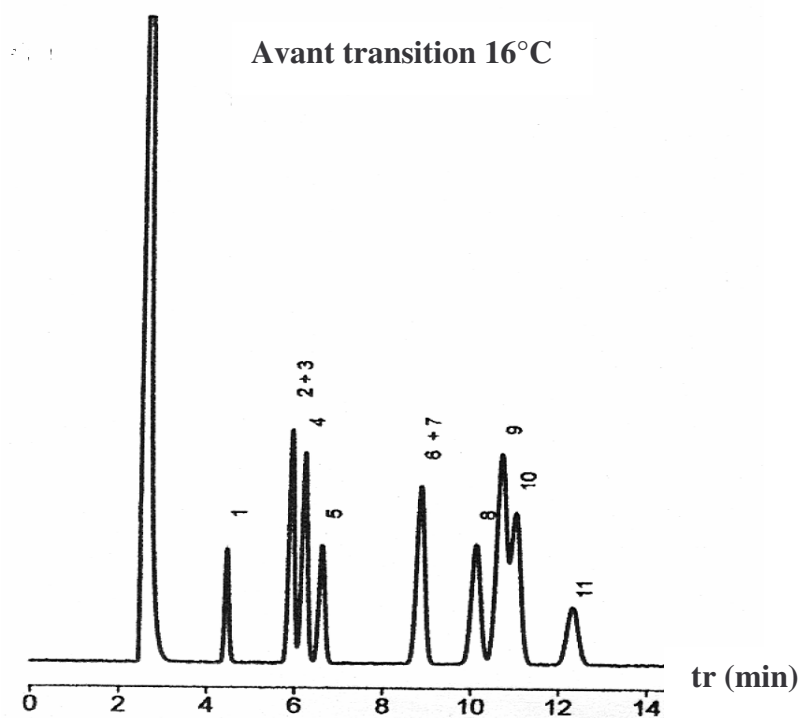


figure 21: Séparation des hydrocarbures aromatiques sur la phase **Si-20C12**. 1 : Toluène ; 2=*o*-Xylène ; 3=ethyl-benzène ; 4=*m*-xylène ; 5=*p*-xylène ; 6=isopropyl-benzène ; 7=ethyl-toluène ; 8=trimethyl-1,3,5-benzène ; 9=diethyl-1,3-benzène ; 10=diethyl-1,4-benzène ; 11=hexamethyl-benzène. (Phase mobile acétonitrile/eau 60/40 ; 1 ml/ mn ; UV λ_{254} nm).

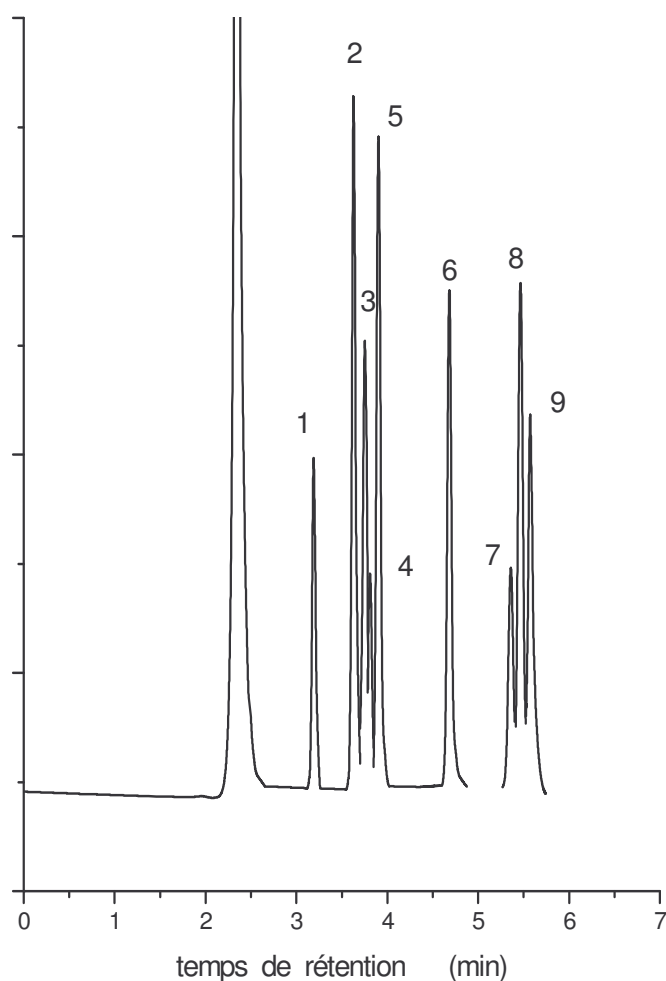


figure22: Séparation des hydrocarbures aromatiques sur la phase **Si-30C12**. Phase mobile acétonitrile /eau 60/40 (V/V). 1 = Benzène ; 2 = Toluène ; 3=*o*-xylène ; 4=*m*-xylène ; 5=*p*-xylène ; 6=*tert*butylbenzène ; 7=*o*-diethyl-benzène ; 8=*m*- diethyl-benzène ; 9=*p*-diethyl-benzène ; (Phase mobile acétonitrile/eau 60/40 ; 1 ml/ mn ; UV $\lambda_{254\text{ nm}}$).

III-3-7 Comparaison des PSCL thermotropes étudiées:

Nous avons d'une part effectué une comparaison des résultats obtenus sur les trois phases thermotropes entre elles et d'autre part confronté ces résultats à une phase classique C18 (91) afin d'évaluer les performances analytiques des nouvelles phases cristal liquide greffées.

Les résultats montrent que ces dernières ont certains comportements communs et diffèrent aussi par d'autres aspects.

Pour les trois phases étudiées, et d'une manière générale, la sélectivité exercée vis à vis des solutés analysés de différentes géométries est largement dûe à un facteur de forme et semble moins dépendre des différences dans les propriétés physico-chimiques des molécules.

Les trois phases étudiées ont pu être utilisées aussi bien en mode normal qu'en mode inverse permettant d'élargir la gamme de composés à analyser à différentes polarités.

Les différences observées sont causées par différents facteurs:

a- Effet de la double liaison:

Les résultats obtenus sur la colonne Si-OC12 sont meilleures que ceux obtenus sur les deux autres phases stationnaires Si-2OC12 et Si-3OC12. En mode normal, la résolution des HPA est totale comme pour la séparation des isomères du benzène en mode inverse. Nous pensons que la présence d'une double liaison dans le squelette des deux phases Si-2OC12 et Si-3OC12 rend la structure rigide et empêche cette dernière de se mouvoir librement et par conséquent diminue les interactions entre le soluté analysé et la phase greffée. Ce ci se traduit par une baisse des performances analytiques des phases stationnaires possédant la double liaison dans le corps mésogène.

b- Effet du nombre et de la position des groupements dodécyloxy (OC12):

Le nombre de transition est dépendant du nombre de chaînes dodécyloxy présentes dans la structure de la phase. Cependant, l'introduction d'un deuxième ou d'un troisième groupement dodécyloxy OC12 externe dans les phases Si-2OC12 et Si-3OC12 crée un encombrement stérique autour de la chaîne centrale se trouvant dans l'axe du greffon. Pour la phase Si-2OC12, deux transitions apparaissent à des températures plus élevées que celles observées sur la phase Si-OC12 ayant le même nombre de dodécyloxy. Quant à la phase Si-3OC12, les courbes ne montrent aucune transition dans le domaine de température étudié. Le mouvement des chaînes se fait à des températures plus élevées inaccessibles dans notre cas à cause de la volatilité des solvants de la phase mobile utilisée.

Ceci peut être expliqué par le fait que les groupements dodécyloxy sont longs par rapport à la longueur des greffons et qu'ils créent un encombrement stérique lorsqu'ils sont voisins de telle sorte qu'un troisième groupement OC12 placé entre les deux autres est totalement inaccessible aux solutés et n'a donc pas d'effet remarquable sur les propriétés de la phase stationnaire Si-3OC12. Les performances analytiques des phases greffées semble donc dépendre de façon significative du nombre de groupement dodécyloxy terminaux: plus le nombre est grand moins la phase est performante.

c- Comparaison des PSCL étudiées avec une colonne ODS (C18):

Nous avons mené une étude comparative des PSCL monomériques Si-OC12, Si-2OC12 et Si-3OC12 avec une phase classique de type **ODS (C18)** Kromasil de dimension 15 x 0.4 cm, taille des particules 5 μ m., taux de greffage 10% (91). La figure 23 illustre la séparation de HPA en mode inverse.

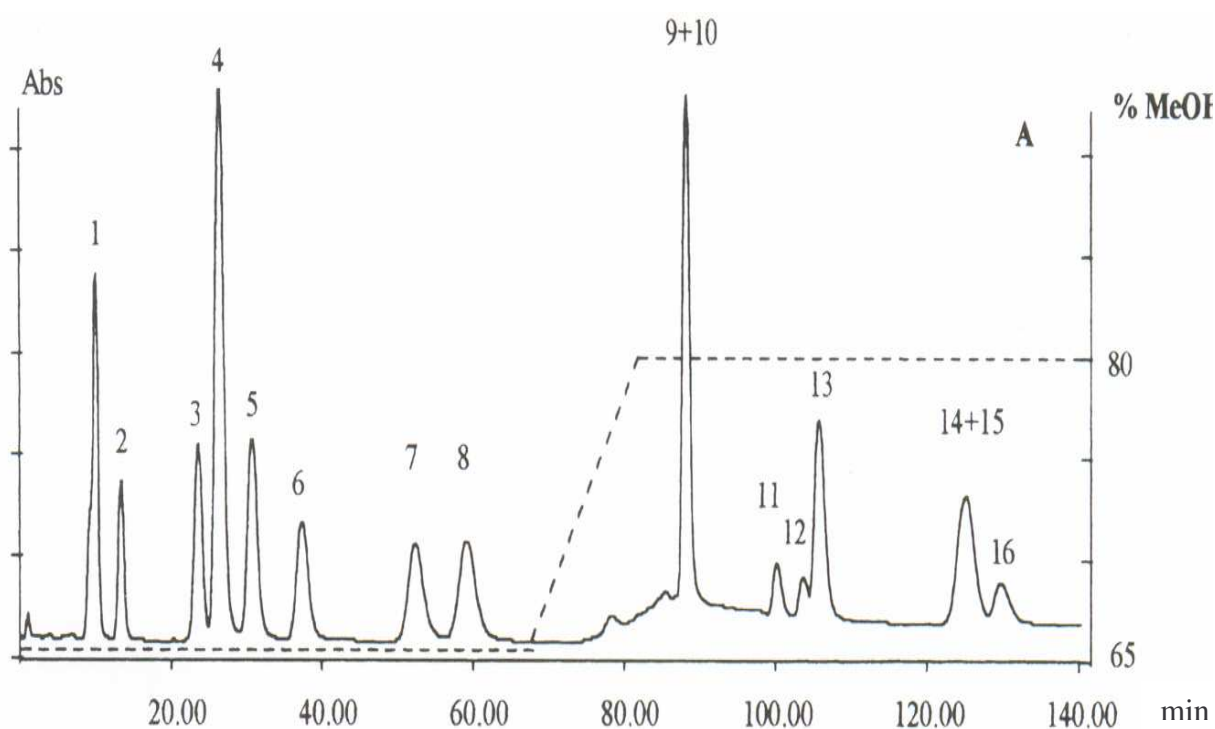


Figure 23: Séparation d'un mélange de HPA sur la phase Kromasil C18 commerciale. Phase mobile: MeOH-eau gradient (65 /35) 0-70 min, débit du solvant : 1 ml/ mn ; Détection UV à 254 nm) : 1- naphtalène ; 2 : acénaphtylène ; 3 : acénaphène, 4 : fluorène ; 5 : phénanthrène ; 6 : Anthracène ; 7 : fluoranthène ; 8 : Pyrène ; 9: benzo(a)anthracène; 10 : chrysène ; 11: benzo(b)fluoranthène ;12 : benzo(k)fluoranthène ; 13 : benzo-a-pyrène ; 14 : Dibenzo-a,h-anthracène ; 15 : Dibenzo-a,c-anthracène ; 16 : benzo(g,h,i)pérylène.

Le tableau 7 donne la sélectivité α de quelques couples test connus pour être difficiles à séparer, analysés sur les PSCL étudiées et sur la phase C18.

Composés et leur L/B	Si-OC12		Si-2OC12		Si-3OC12	ODS (C18)
	Avant	Après	Avant	Après	298K	
Anthracène(1.57)/Phénanthrène(1.46)	1.2	1.07	0.9	1.2	0.88	1.05
Tétracène (1.89)/Chrysène(1.76)	0.9	0.86	0.9	1.35	0.95	-
Chrysène(1.76)/benz(a)anthracène(1.58)	1.74	1.85	0.9	1.35	1.04	1
Pyrène(1.27)/ fluoranthène(1.22)	0.85	0.84	1.47	1.35	0.89	1.08
<i>Dibenzo-a,c-anthracène(1.24)/ Dibenzo-a,h-anthracène (1.79)</i>	--	--	1.05	1.31	0.94	1

Tableau 7 : Sélectivité α de quelques couples de HPA analysés sur les PSCL étudiées à différentes températures en mode normal et sur une phase classique ODS (C18) en mode inverse.

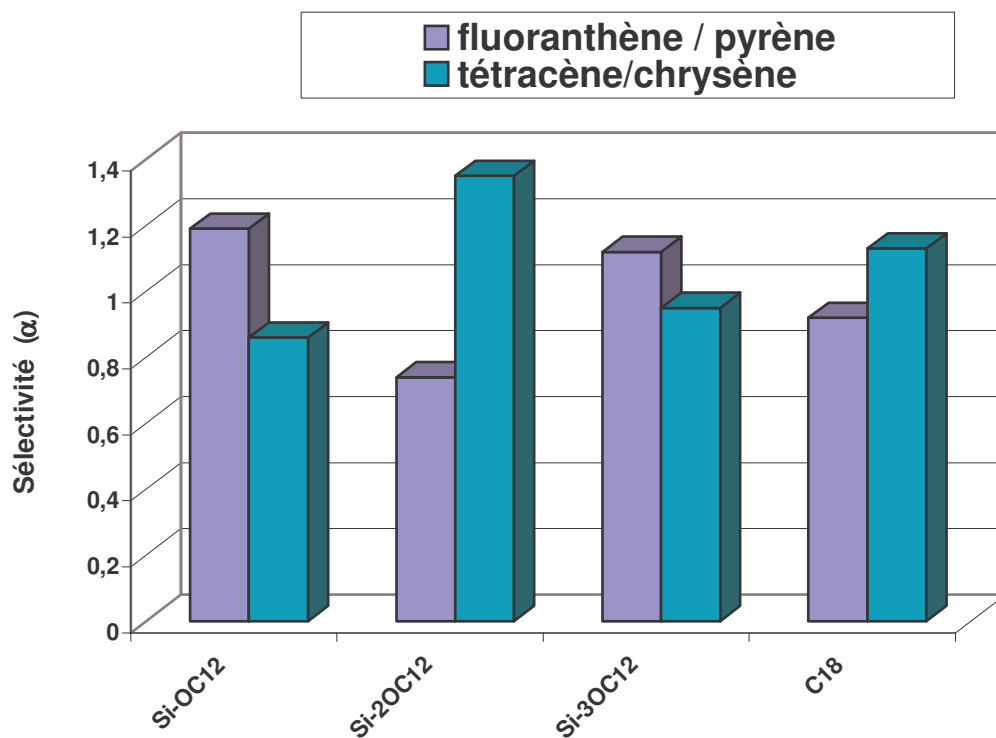
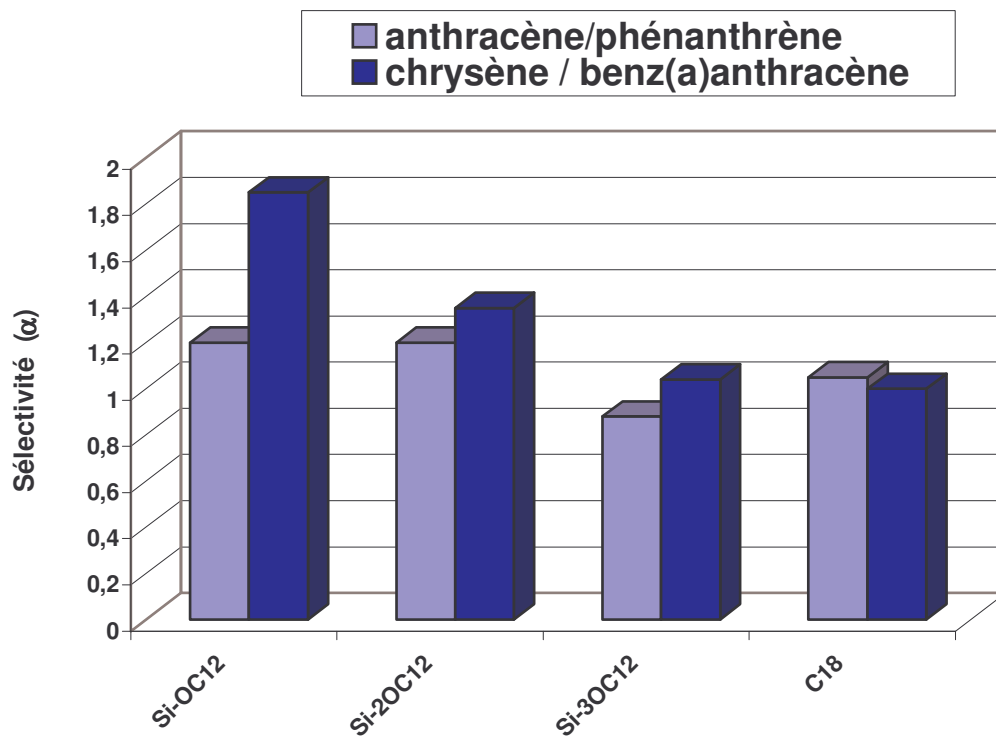


Figure 24: Sélectivité α de quelques couples de HPA obtenues sur les différentes PSCL étudiées et sur une phase classique C18.

L'examen du tableau 7 et de la figure 24 nous permet de faire les constatations suivantes :

- La sélectivité est supérieure pour les phases greffées cristal liquide par rapport à la phase classique C18. La résolution des isomères est améliorée sur les PSCL étudiées.
- La phase greffée Si-OC12 semble donner les meilleures séparations dans le domaine de température situé après les transitions par rapport aux deux autres colonnes.
- D'une manière générale, la sélectivité exercée par les phases cristal liquide vis à vis des solutés est basée principalement sur la géométrie.
- Les phases étudiées ont pu être utilisées aussi bien en mode normal qu'en mode inverse permettant d'élargir la gamme de composés à analyser à différentes polarités.
- Pour des mélanges complexes, la résolution est meilleure sur les PSCL étudiés et les temps d'analyse sont plus courts comparativement aux phases classiques commerciales.

III-3-8 Séparation des HPA sur la phase Si-PBLG en mode normal:

Le polymère PBLG est lyotrope cholestérique dans certains solvants tels que le chloroforme dans lequel il présente une conformation en hélice α . Il est donc intéressant d'étudier le comportement analytique de ce matériau en fonction de la composition de la phase mobile. Différentes compositions d'un mélange binaire hexane/chloroforme ont été testées comme phases mobiles sur la phase Si-PBLG.

La figure 25 montre l'évolution des facteurs de capacité de certains HPA en fonction de la composition de la phase mobile.

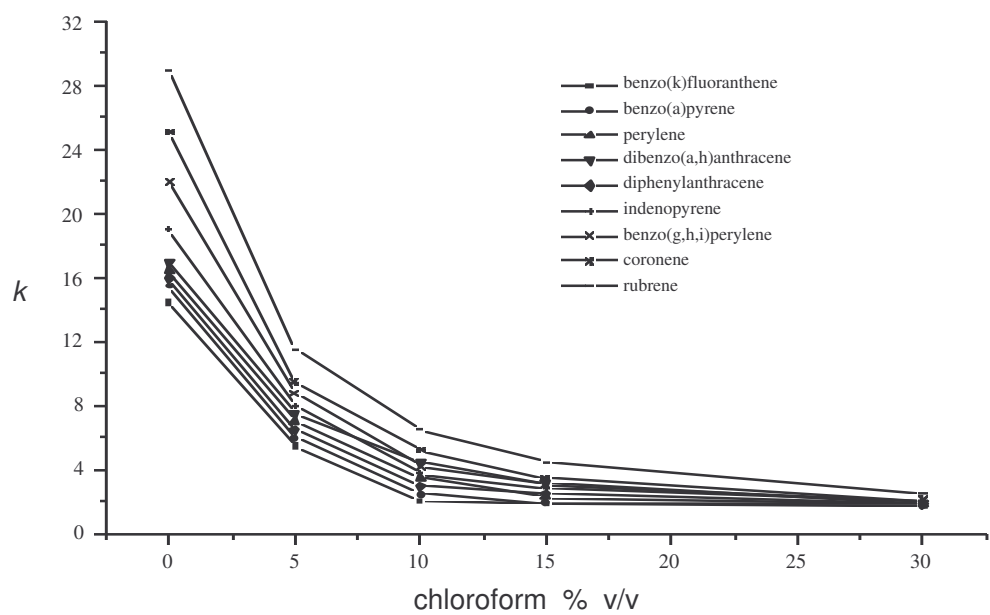
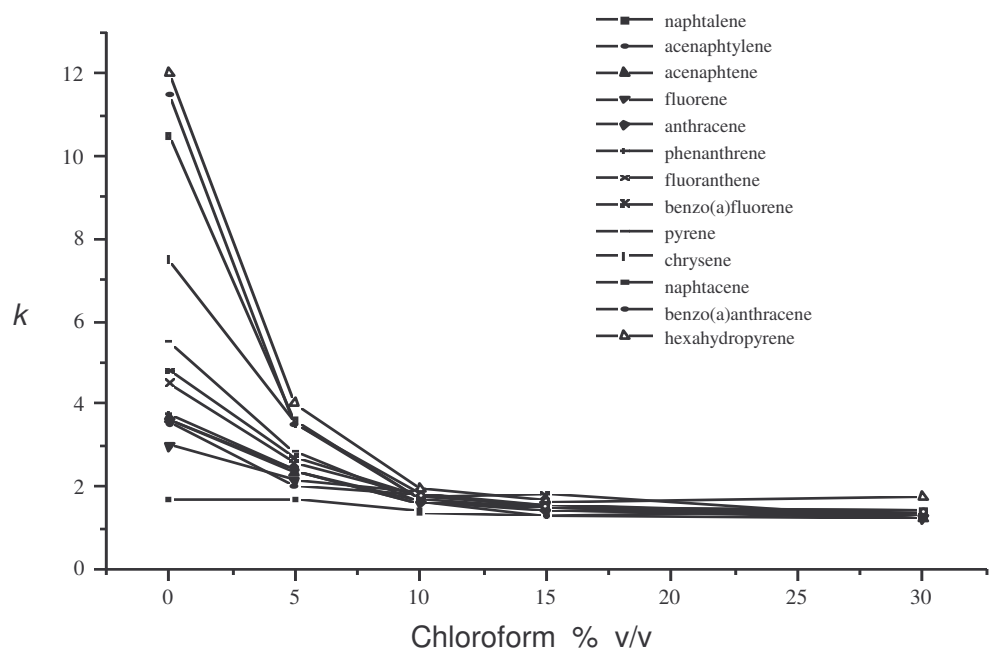


Figure 25: Effet de la composition de la phase mobile (hexane/chloroforme) sur la séparation des HPA sur la phase cristal liquide greffée Si-PBLG. (Débit du solvant : 1 ml/ mn ; Détection UV à 254 nm)

Nous remarquons sur le tableau 7 et la figure 25 que :

- D'une manière générale, avec toutes les phases mobiles, les facteur de capacité des solutés augmentent avec le nombre de cycles aromatiques des HPA.
- Lorsque la phase mobile est constituée d'hexane pur, 16 HPA sont séparés mais les composés les plus lourds donnent des pics qui traînent.
- L'ajout de 5% de chloroforme à l'hexane permet d'obtenir des pics symétriques et de séparer 22 HPA dont le nombre de cycles varie de 2 à 8, mais les composés les plus lourds tardent dans la colonne et donne un temps d'analyse très long.
- Lorsque la proportion de chloroforme atteint les 15%, les solutés les plus légers dont le nombre de cycles varie de 2 à 4 sont élués rapidement et leur séparation est altérée mais les plus lourds tels que le rubrène ou le coronène (7 et 8 cycles) sont bien élués.
- Au delà de 30% de chloroforme dans l'hexane, la résolution est fortement altérée et la séparation est nulle.

Au vu de ces résultats, nous avons utilisé un gradient d'élution linéaire constitué d'un mélange hexane/chloroforme de 0 à 20% V/V. Il permet la résolution totale de 22 HPA dont le nombre de cycles varie de 1 à 8 sur la phase Si-PBLG, même pour les couples les plus difficiles à séparer. Le temps d'analyse est inférieur à 30 min comme le montre le chromatogramme de la figure 26.

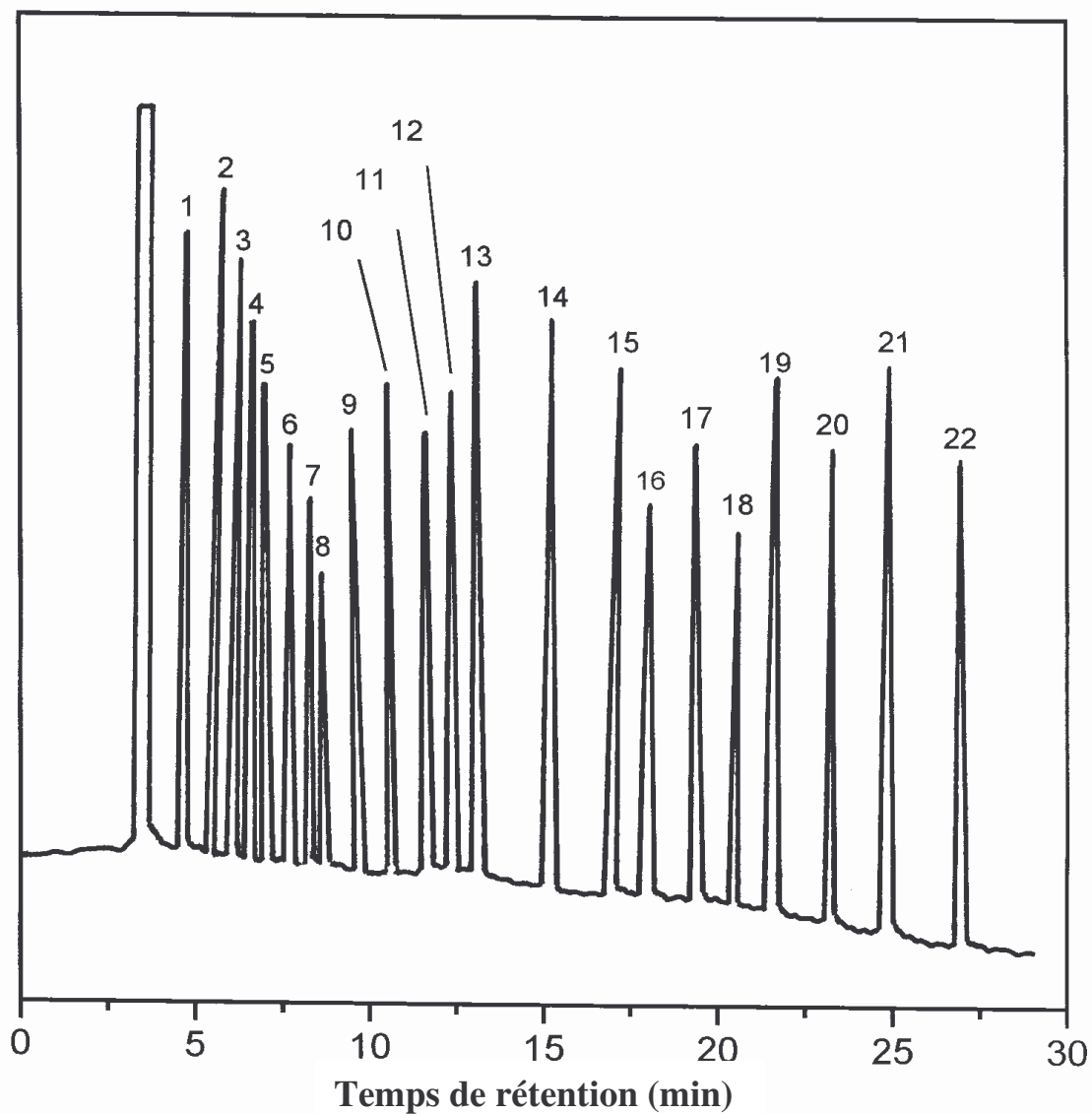


Figure 26: Séparation de quelques HPA sur la phase Si-PBLG. Phase mobile: Hexane/Chloroforme à 0.5% pendant 10 min puis à 20% en gradient d'éluion linéaire, Détection UV à 254 nm. 1-Naphtalène ; 2 :Acénaphène ; 3 : Acénaphylène ; 4 : Anthracène; 5 : phénanthrène ; 6 : Fluorène ; 7 : fluoranthène ; 8 : Benzo(a)fluorène ; 9 : Pyrène ; 10 : chrysène ; 11 : Naphtacène ; 12 : Benzo (a) anthracène ; 13 : Hexahydropyrène ; 14 : Benzo (k) fluoranthène ; 15 : benzo (a) pyrène ; 16 : Pérylène ; 17 : Dibenzo(a,h)anthracène ; 18 : Diphényl-anthracène ; 19 : Indéno1.2.3-pyrène ; 20 : Benzo(g,h,i) pérylène ; 21 : Coronène; 22 : Rubrène

III-3-9 Séparation des phénols sur la phase Si-PBLG:

Encouragés par les résultats obtenus sur la phase polymère Si-PBLG dans la séparation des isomères des HPA des plus légers aux plus lourds dont le nombre varie de 2 à 8 cycles, nous avons voulu injecter des composés plus polaires tels que les phénols et leur dérivés connus eux aussi pour être des polluants à rechercher en priorité.

Nous avons testé différentes phases mobiles avec différentes compositions de méthanol dans le chloroforme.

- Le choix des solvants a été guidé par le fait que le cristal liquide PBLG est lyotrope nématique avec une structure en hélice α lorsque les longues spires du polymère sont solvatées par le chloroforme à une certaine température.
- Le méthanol permet de solubiliser les phénols et accélérer leur temps de passage dans la colonne. Les résultats obtenus montrent que le pourcentage en méthanol dans le chloroforme affecte considérablement la séparation des phénols.

La figure 27 donne la variation du facteur de capacité en fonction du pourcentage de méthanol dans la phase mobile constituée de chloroforme pour les différents phénols analysés.

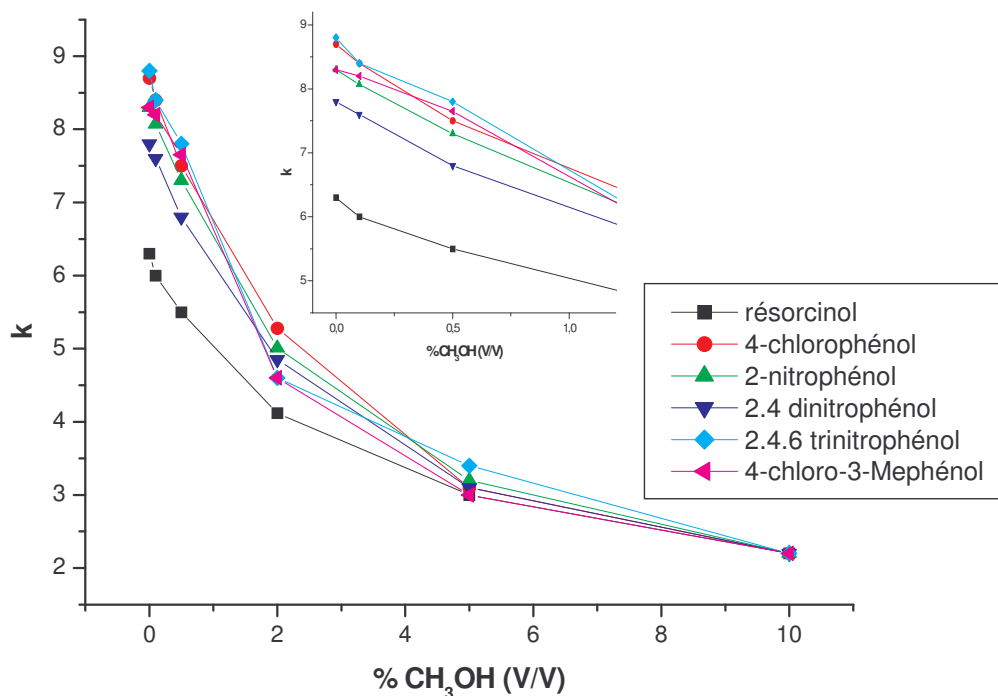
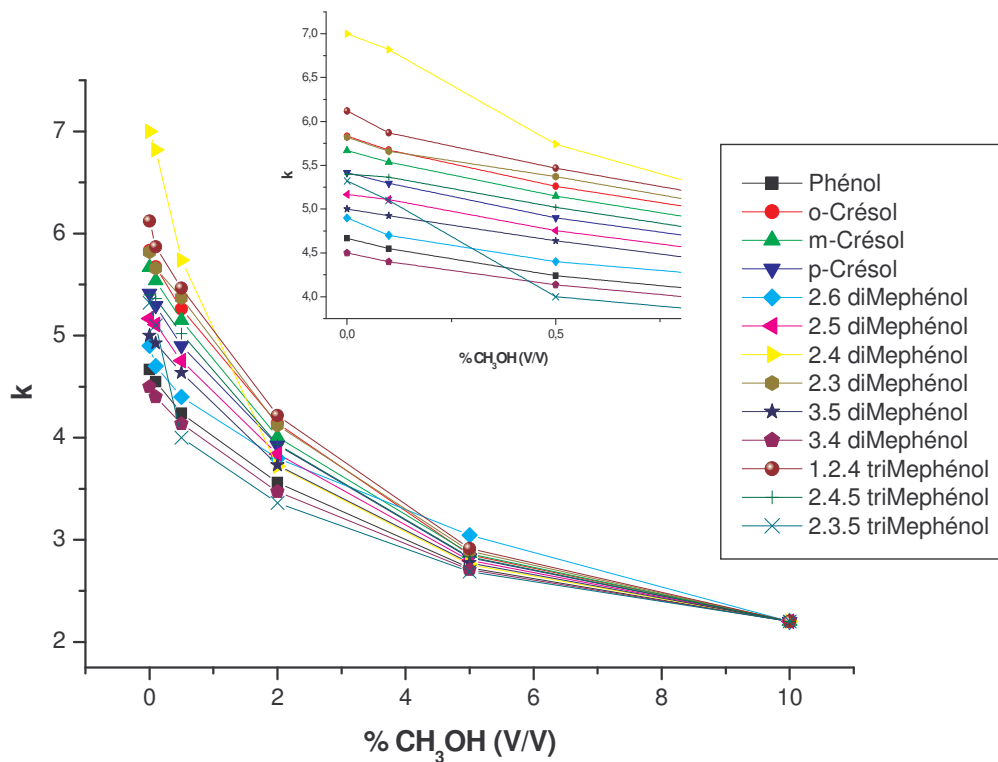


Figure 27: Effet de la composition de la phase mobile (chloroforme/méthanol) sur la séparation des phénols sur la PSCL Si-PBLG. (1 ml/ mn ; UV λ 254 nm).

D'après les courbes de la figure 27, lorsque le pourcentage en méthanol atteint les 10%, aucune séparation n'est observée mais à 0.5% de méthanol dans le chloroforme, la résolution des isomères de position des phénols tels que l'o-m et p-crésols, les diethyl et les triethyl-phénols ainsi que les chloro et nitro phénols est complète.

Ceci est probablement dû au fait que la phase Si-PBLG conserve sa conformation α en hélice dans le chloroforme ce qui permet aux molécules de phénols de s'insérer et d'être séparées.

Au delà de 1% de méthanol, la solubilisation des phénols dans la phase mobile est forte ce qui réduit considérablement leur temps de séjour dans la colonne affectant ainsi leur séparation par la phase stationnaire. Le chromatogramme de la figure 28 illustre la séparation de 19 dérivés du phénols sur la phase Si-PBLG.

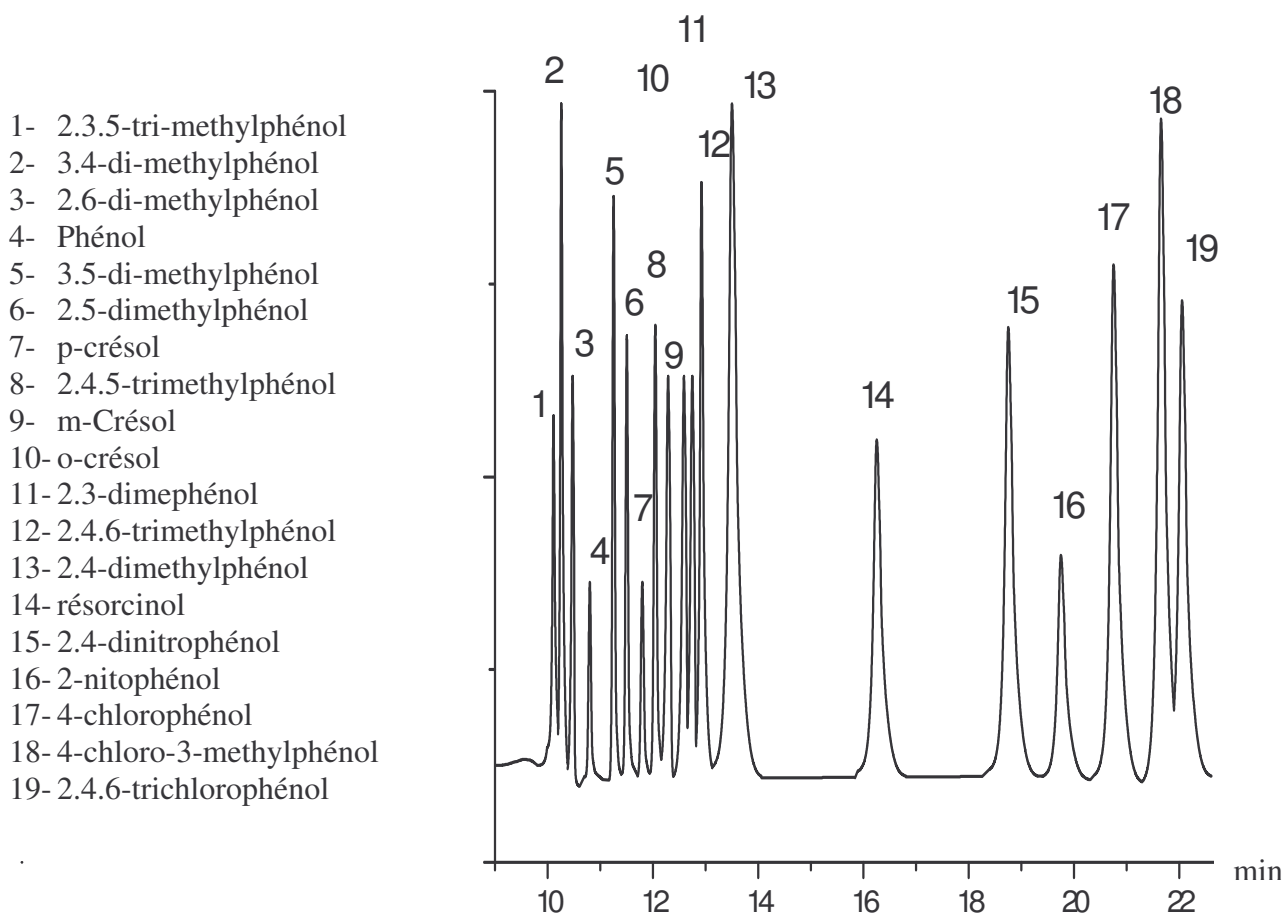


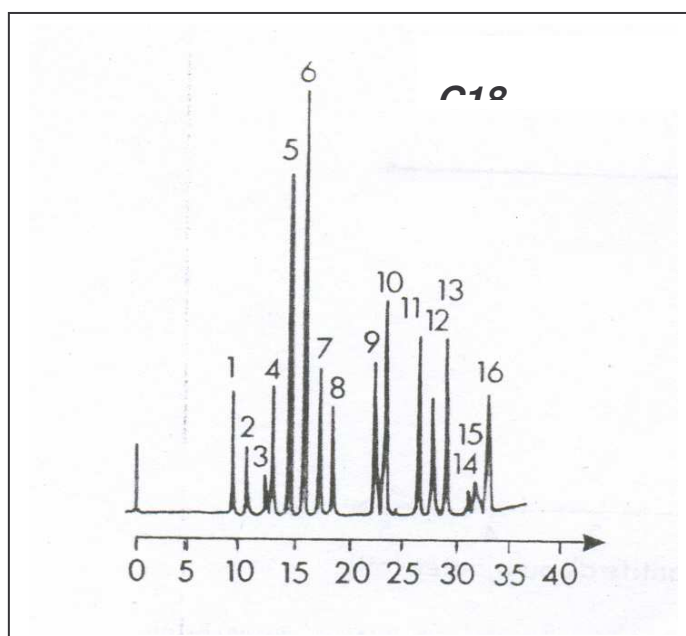
Figure 28: Séparation des phénols sur la PSCL Si-PBLG. (0.5% méthanol dans chloroforme 1m l/ min ; UV à 254 nm).

III-3-10 Comparaison de la phase Si-PBLG avec une phase C18:

Afin d'évaluer les résultats obtenus sur la phase Si-PBLG, nous l'avons comparée à une colonne polymère C18 (41) dans la séparation des HPA et à une phase C18 classique (92) dans la séparation des phénols. Les figures 29 et 30 illustrent la séparation des HPA et des phénols sur les deux phases.

➤ *Séparation des HPA:*

- 1- Naphthalène
- 2 : Acénaphthylène
- 3 : Acénaphtène
- 4 : Fluorène
- 5 : -phénanthrène
- 6 : Anthracène
- 7 : fluoranthène
- 8 : Pyrène
- 9 : Benzo(a)anthracène
- 10 : chrysène
- 11 : Benzo (a) fluoranthène
- 12 : Benzo (k) fluoranthène
- 13 : benzo (a) pyrène
- 14 : Dibenz(a,h)anthracène
- 15 : Benzo(g,h,i)pérylène
- 16 : Indéno (1.2.3)pyrène



- 1-Naphtalène
- 2 : Acénaphtène
- 3 : Acénaphthylène
- 4 : Anthracène
- 5 : phénanthrène
- 6 : Fluorène
- 7 : fluoranthène
- 8 : Benzo(a)fluorène
- 9 : Pyrène
- 10 : chrysène
- 11 : Naphtacène
- 12 : Benzo (a) anthracène
- 13 : Hexahydropyrène
- 14 : Benzo (k) fluoranthène
- 15 : benzo (a) pyrène
- 16 : Pérylène
- 17 : Dibenzo(a,h)anthracène
- 18 : Diphényl-anthracène
- 19 : Indéno (1.2.3)pyrène
- 20 : Benzo(g,h,i) pérylène
- 21 : Coronène
- 22 : Rubrène

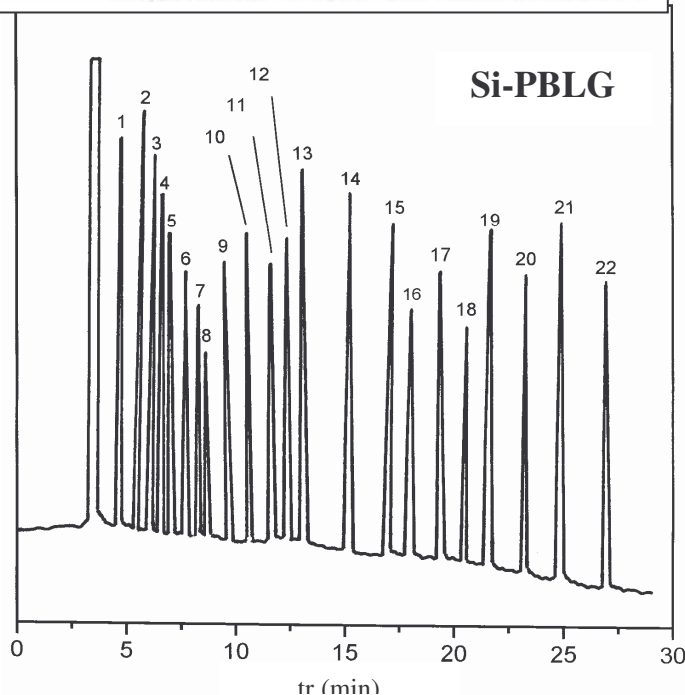


Figure 29: Séparation des HPA sur les phases polymériques C18 (Elution graduée acétonitrile /eau 40/60 V/V à acétonitrile pur en 30 min ; 2 ml/ min) et SiPBLG (0.5% de chloroforme dans l'hexane pendant 10 min puis gradient linéaire à 20% chloroforme dans hexane, 1m l/ min); UV à 254 nm.

➤ Séparation des phénols:

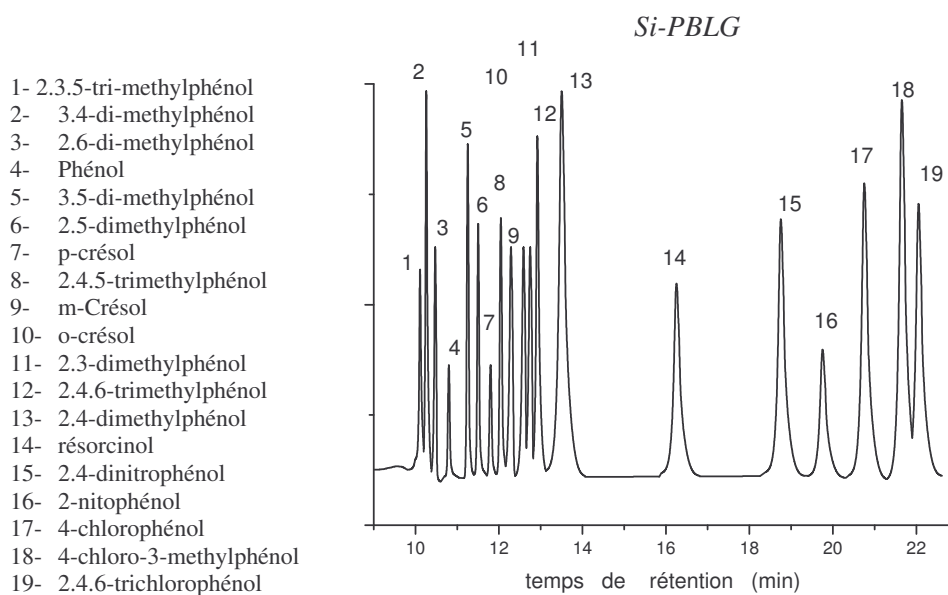
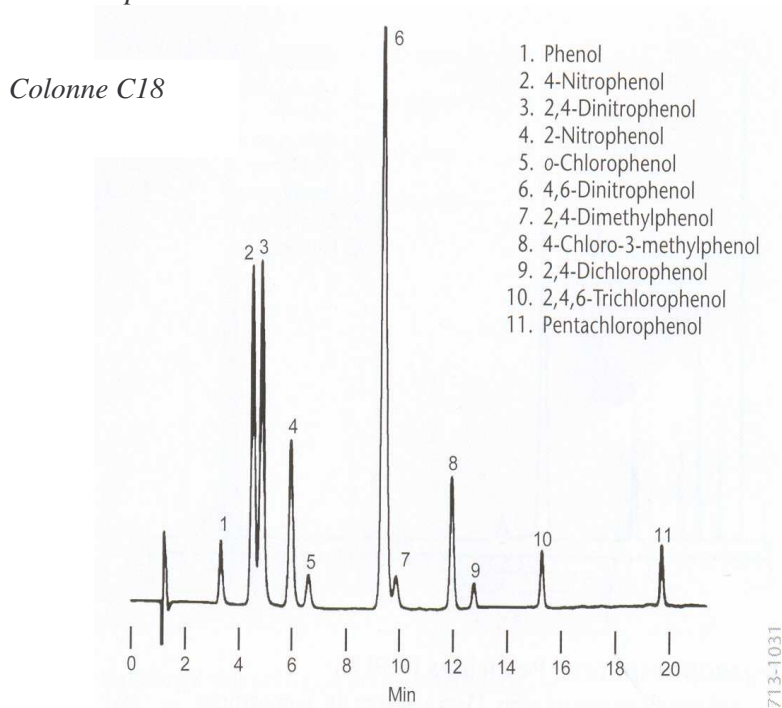


Figure 30: Séparation des phénols sur les deux phases : Si-PBLG (0.5% méthanol dans chloroforme ; UV 254 nm) et C18 (Supelcosil 15x 0.46 cm, 5 μ m ; Phase mobile : 1% acide acétique/méthanol/ eau 35-65 à 100 (20 min) retour à 35/65(5min) ; U.V à 280 nm).

Nous avons calculé les sélectivités ainsi que les résolutions de certains couples d'isomères de HPA et de phénols tels que: anthracène/ phénanthrène, benz(a)anthracène / chrysène et 2.4-dinitrophénol / 2-nitrophénol. Les résultats sont représentés par la figure 31.

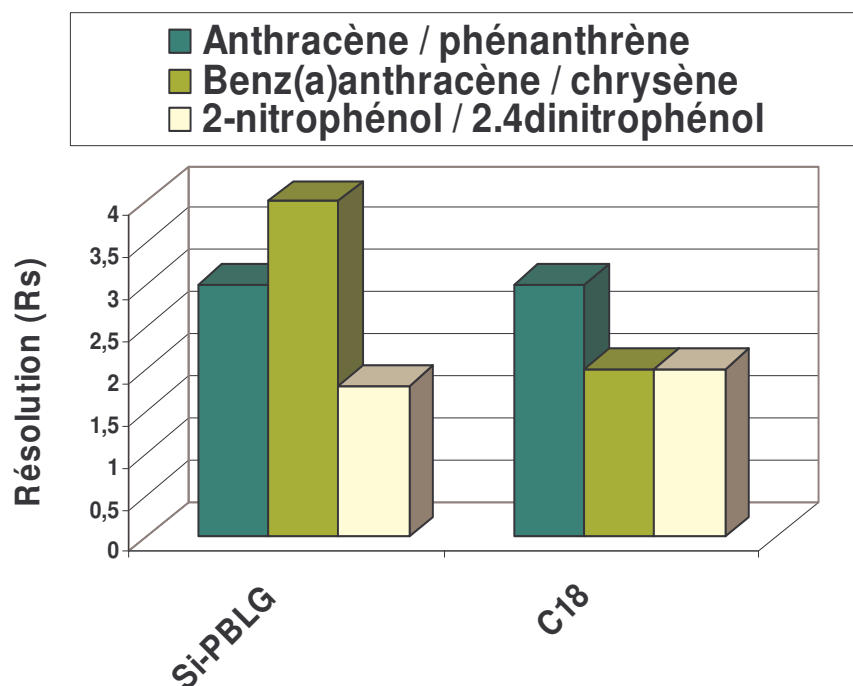
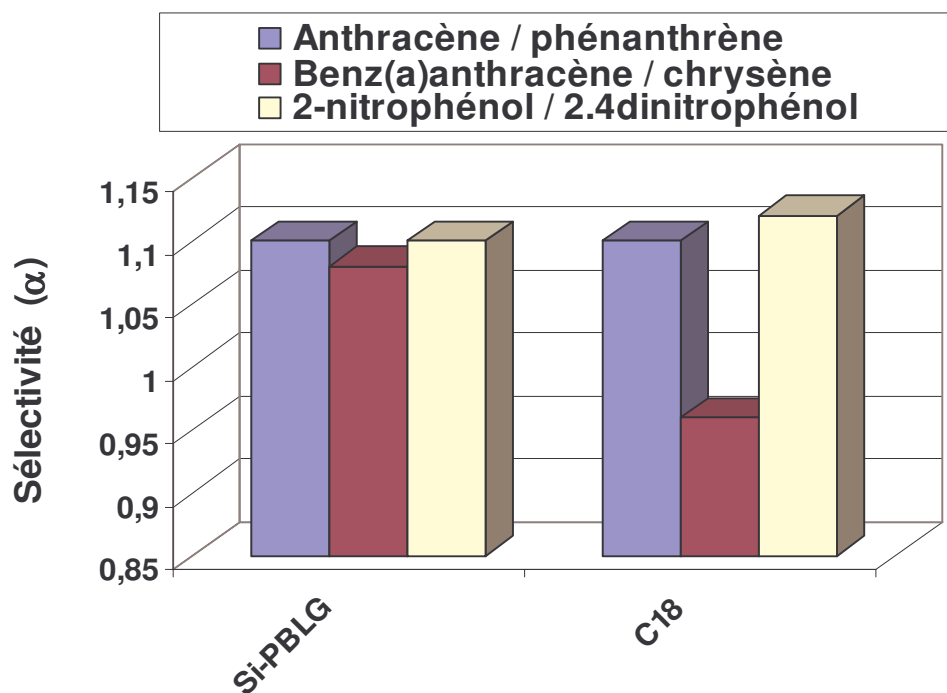


Figure 31 : Comparaison des sélectivités α et des résolutions R_s de quelques couples de HPA et phénols obtenus sur la PSCL Si-PBLG et sur une phase classique C18.

Les résultats pris dans les meilleures conditions montrent que la phase Si-PBLG permet des séparations équivalentes et parfois supérieures à celles obtenues sur la phase C18 (polymère ou monomère).

- Dans le cas des HPA, la phase Si-PBLG permet une résolution totale de 22 composés dont le nombre de cycles varie de 2 à 8 en un temps inférieur à 30 min.

- Dans le cas des phénols, le chromatogramme de la phase classique C18 est tiré d'un catalogue commerciale publicitaire et ne comporte pas autant d'isomères de position de phénols que ceux analysés sur la phase Si-PBLG. Cette dernière permet la séparation d'un nombre important des dérivés du phénol : les dérivés méthylés, nitrés et chlorés.

Dans les deux cas, les temps de rétention sur la phase Si-PBLG sont plus courts par rapport aux phases C18 monomère ou polymère, utilisant des systèmes de phases mobiles simples. L'ordre d'élution de certains solutés n'est pas toujours le même sur les deux colonnes comme le montre l'histogramme de la figure 31.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale:

Une étude par CLHP de quatre nouvelles phases stationnaires « cristal liquide » a été présentée. Trois de ces composés sont monomériques thermotropes (Si-OC12, Si-2OC12, Si-3OC12), le quatrième est polymérique lyotrope (PBLG).

Les phases étudiées ont été synthétisées puis greffées sur une silice aminopropyl. Ces étapes ont nécessité l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation (¹H RMN, ¹³C RMN, DSC, analyse élémentaire et BET).

L'étude chromatographique menée a permis de mettre en évidence les points suivants:

- Aussi bien en mode normal qu'en mode inverse, l'étude thermique des phases Si-OC12 et Si-2OC12 a montré, sur les courbes exprimant le $\ln k = f(1/T)$ et pour la majorité des solutés sondes injectés, des cassures marquées. Ces perturbations sont attribuées au mouvement des chaînes dodécyloxy OC12 qui ne s'opère pas à la même température sur les deux phases. Pour la phase Si-3OC12, aucune transition n'apparaît dans le domaine de température étudié. La comparaison de tous les résultats nous a permis de mettre en évidence l'influence de la double liaison et du nombre de groupements OC12 sur le comportement thermique des phases thermotropes.

- L'addition d'une double liaison entraîne une augmentation des températures de transition de la phase Si-2OC12 par rapport à la Si-OC12. Cette croissance est probablement due à la rigidité de la chaîne.

- L'augmentation du nombre de groupements OC12 se traduit par un encombrement stérique gênant encore plus la mobilité des greffons.

- Quand ces phases sont utilisées en mode inverse, les températures de transition subissent une légère augmentation. L'hydrophobie des greffons serait probablement à l'origine de ces perturbations.

- Pour les trois phases monomériques, et dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution de certains paramètres chromatographiques comme l'efficacité N , la résolution R et la sélectivité α . Les valeurs optimales pour ces trois paramètres sont obtenues après les transitions pour les phases Si-OC12 et Si-2CO12. Les meilleures conditions ont été appliquées à la séparation de mélanges complexes:

- Hydrocarbures polyaromatiques en mode normal. D'une manière générale, pour une même valeur de F, le soluté le plus retenu est celui qui possède la valeur la plus élevée du rapport L/B.
- Hydrocarbures aromatiques en mode inverse. La résolution d'un mélange complexe d'isomères du benzène tels que les xylènes et les diethylbenzènes est totale sur les deux phases.
- Pour le composé polymérique lyotrope Si-PBLG, nous avons étudié l'influence de la composition de la phase mobile sur les performances analytiques de la phase.

En mode normal, cette phase a séparé de manière remarquable les mélanges:

- Hydrocarbures polyaromatiques: cette analyse a nécessité l'utilisation d'un gradient d'élution. Dans ces conditions, la résolution de 32 solutés est totale en 30 minutes.
- Phénols, composés plus polaires que les précédents. 19 produits ont été totalement séparés.
- Le comportement de ces quatre phases rappelle celui des cristaux liquides en CPG.

En effet, les valeurs optimales des paramètres chromatographiques sont obtenues quand elles sont utilisées à des températures supérieures à celles des transitions observées. De plus, la sélectivité géométrique est un paramètre important dans la rétention sur ces phases.

- Enfin, comparées à une phase C18 classique ou à une C18 polymère (dans le cas de Si-PBLG), les phases étudiées donnent de meilleures résolutions avec parfois des inversions dans l'ordre d'élution et des temps d'analyse plus courts utilisant des systèmes d'élution simples.

Références bibliographiques

- 1- Reinitzer « *Monatsh. Chem.* » 9 (1888) 421.
- 2- L.C.Chow, D.E.Martire, *J.Phys.Chem.* 75 (1971) 2005.
- 3- W.Marciniak, Z.Witkiewicz, *J.Chromatogr.*, 207 (1981) 333.
- 4- G.J.Price, S.J.Hickling, I.M.Shillcock, *J.Chromatogr. A*, 969 (2002) 193.
- 5- Z.Witkiewicz, H.Grajek, J.Szulc, *J.Chromatogr.*, 312 (1984) 141.
- 6- T.J.Betts, *J.Chromatogr.*, 588 (1991) 231.
- 7- P.Berdagué, F.Perez, J.Courtieu, J.Mazur, Z.Witkiewicz, R.Dabrowski, *J.Chromatogr.*, 312 (1992) 123.
- 8- J.P.Bayle, O.Abelhadi, S.Guermouche, M.H.Guermouche, *J.High Resol.Chromaogr.*, 18 (1995) 304.
- 9- P.Berdagué, F.Perez, J.Courtieu, J.Pbayle, O.Abelhadi, S.Guermouche, M.H.Guermouche, *Chromatographia*, 40 (1995) 581.
- 10- F.Ammar-Khodja, S.Guermouche, M.H.Guermouche, P.Berdagué, J.P.Bayle, *Chromatographia*, 50 (1999) 5.
- 11- Z.Witkiewicz, J.Oszczudlowski, M.Repelewicz, *J.Chromaogr.*, 1062 (2005) 155.
- 12- J.J.Pesek, A.M.Siouffi, *Anal. Chem.* 61 (1989) 1928.
- 13- J.J.Pesek, M.A.Vidensek, M.Miller, *J.Chromatogr.*, 556 (1991) 373.
- 14- J.J.Pesek, M.T.Matyska, E.J.Williamsen, R.Tam, *Chromatographia*, 41 (1995) 301.
- 15- F.Gritti, I.Terrien, S.Menu, E.J.Dufoure, G.Felix, M.F.Achard, F.Hardouin, *J.Chromatogr.A*, 922 (2001) 37.
- 16- M.T.Matyska, J.J.Pesek, A.Katrackar, *Anal.Chem.*, 71 (1999) 5508.
- 17- W.R. Melander, “*High Performances liquid Chromatography, Advances and perspectives*,” Vol 2, Acad.Press, N.Y., (1980) 113.
- 18- L.R. Snyder, P.W. Carr, D.E. Martiore, *J.Chromatogr. A*, 656 (1993) 1.
- 19- O.Ferroukhi, S.Guermouche, M.H.Guermouche, P. Berdagué, P.Judenstein, J.P.Bayle, E.Lafontaine, *Chromatographia*, 48 (1998) 823.
- 20- O.Ferroukhi, S.Guermouche, M.H.Guermouche, P. Berdagué, J.Courtieu, J.P.Bayle, *Chromatographia*, 51 (2000) 701.
- 21- O.Ferroukhi, N.Atik, S.Guermouche, M.H.Guermouche, P. Berdagué, J.P.Bayle, *Chromatographia*, 52 (2000) 564.
- 22- O.Ferroukhi, S.Guermouche, S.Sebih, M.H.Guermouche, P. Berdagué, J.P.Bayle, *J.Chromatogr.A.*, 87 (2002) 971.
- 23- O.Ferroukhi, S.Guermouche, Communication orale « *1^{er} colloque Franco-algérien sur la chromatographie* » décembre (2004).
- 24- O.Ferroukhi, S.Guermouche, M.H.Guermouche, J.P.Bayle, Poster « *1^{er} colloque Franco-Algérien sur la chromatographie* » décembre (2004).
- 25- P.Berdagué, Thèse de doctorat, Univ. Paris-Sud, Centr.Orsay, n°1964, (1992).
- 26- G.W.Gray, “*Molecular structure and properties of liquid crystals*”, Acad.Press.NY, (1962).
- 27- G.W.Gray, J.W.G. Goodby “*Smectic liquid crystals*”, Leomon and Hill, (1984).
- 28- P.G. Degennes “*The physics of liquid crystals*” Clarendon Press. Oxford, (1974).
- 29- A.M Levelut “*J.Chim.phys.Chim.Bio.*”, 80 (1983) 149.
- 30- Z.Witkiewicz, “*Liquid crystals: Applications and Uses*”, World scientific publishing, Singapore (1991).

- 31- G.W.Gray, P.A.Winsor (edt), “*Liquid Crystals and plastics crystals*”, Vol 1 et 2, Wiley, N.Y. (1974).
- 32- M.A.Omar, «*Elementary solid state physics* », Addison-Wesley publishing company, 588 (1975).
- 33- J.Watanabe, S.Sasaki, I. Uematsu, *Polym.J.* (Tokyo) 9 (1977) 337.
- 34- J.Watanabe, S.Sasaki, I. Uematsu, *Polym.J.* (Tokyo) 9 (1977) 451.
- 35- J.Wtanabe, K.Imai, R.Gehani, I.Uematsu, *J.Poym.Sci.* Ed. Polym.Phys. 19 (1981) 217.
- 36- J.Wtanabe, I. Uematsu, *Polymers* 25 (1984) 698.
- 37- J.Watanabe, H.Ono, I.Uematsu, A.Abe, *Macromol.* 18 (1985) 1141.
- 38- G.H.Brown, “*Advances in liquid Crystals*”, Vol 2, Acad.Press., N.Y.(1976).
- 39- R.W.Yost, L.S.Ettre, R.D.Conlon, «*Pratique de la chromatographie liquide* », *technique et documentation*, (1980).
- 40- L.R.Snyder, J.J.Kirkland, J.L.Glajch, «*Pratical HPLC Method developement* », secon. ed. , Wiley interscience, N.Y., (1997).
- 41- R.Rosset, M.Caude, A.Jardy, «*Manuel pratique de chromatographie en phase liquide*», Masson , (1991).
- 42- K.D.Lorj, K.K.Unger, J.N.Kinkel, *J.Chromatogr.*, 361 (1986) 199.
- 43- H.Hemetsebergeger, W.Maasfeld, H.Ricken, *Chromatographia*, 9 (1976) 303.
- 44- R.E.Majors, M.J.Hopper, *J.Chromatogr.Sci.*,12 (1974) 767.
- 45- E.Grushka, “*Bonded Stationary phases in chromatography*“, Ann Arbor science, ann Arbor, Mischigan, U.S.A, (1974).
- 46- L.R.Snyder, J.W.Dolan, P.W.carr, *J.Chromatogr.A*, 1060 (2004) 77.
- 47- H.Kelker, B.Bunsenges, *Phys.Chem.*, 67 (1963) 698.
- 48- M.J.Dewar, J.P.Schroeder, *J.Org.Chem.*, 30 (1965) 698.
- 49- G.M. Janini, K.Jhonston, W.L. Zientenski, *J.Anal.Chem.* 47 (1975) 670.
- 50- J.Mazur, Z.Witkiewicz , *LC-GC Int.* , 3 (1990) 38.
- 51- T.J.Betts, *J.Chromatogr.*, 513 (1990) 311.
- 52- T.J.Betts, *J.Chromatogr.*, 641 (1993) 189.
- 53- J.Mazur, Z.Witkiewicz, R.Dabrowski, *J.Chromaogr.*, 600 (1992) 123.
- 54- F.Ammar-Khodja, S.Guermouche, M.H.Guermouche, E.Rogalska, M.Rogalski, P.Judenstein, J.P.Bayle, *Chromatographia*, 57 (2003) 249.
- 55- F.Gritti, G.Felix, M.H.Achard, F.Hardouin, *J.Chromatogr.A.*, 897 (2000) 131.
- 56- S.V.Blokhina, A.V.Sharapova, M.V.Olkhovitch, *J.anal..Chem.* 59 (2004) 354.
- 57- A.Meddour, J.Courtieu, O.Abdelhadi-Ferroukhi, S.Guermouche, M.H.Guermouche, *Chromatographia*, 43 (1996) 387.
- 58- P.Judenstein, P.Berdagué, J.P.Bayle, E.Rogalska, M.Rogalski, D.Petit-Jean, M.H.Guermouche, *J.Chromatogr.A*, 859 (1999) 59.
- 59- F.Pérez, P.Berdagué, J.Courtieu , J.P. Bayle, , S.Boudah, M.H.Guermouche, *J.Chromatogr.A*. 746 (1996) 247.
- 60- S.Boudah, S.Sebih, M.H.Guermouche, M.Rogalski, J.P.Bayle, *Chromatographia*, 57 (2003) 307.
- 61- A.E.Habboush, S.M.Farroha, A.L.Y.Kreishan, *J.Chromatogr.A*, 664 (1994) 71.
- 62- T.J.Betts, *J.Chromatogr.*626 (1992) 337.
- 63- Z. Wittkiewicz, J.Mazur, *Liq. Chromatogr.Gaz Chromatogr.*8 (1990) 24.
- 64- P.J.Taylor, P.L.Sherman, *J.Liq.Chromatogr.* 2 (1980) 1271.
- 65- P.J.Taylor, P.L.Sherman, *J.Liq.Chromatogr.* 3 (1990) 1.
- 66- J.J.Pesek, M.T.Matyska, J.E.Sandoval, E.J.Williamsen, *J.Liq.Chromatogr. Rel. Technol.* 19 (1996) 2834.
- 67- J.J.Pesek, M.T.Matyska, H.Tran, *J.Sep.Sci.*, 24 (2001) 1.
- 68- J.J.Pesek, M.T.Matyska, P.F.Fu, *Chromatographia*, 53 (2001) 635.
- 69- P.J.Taylor, P.L.Sherman, *J.Liq.Chromatogr.*, 3 (1980) 21.

- 70- T.J.Betts, *J.Chromatogr. A*. 936 (2001) 33.
- 71- J.J.Pesek, YLU, A.M.Siouffi, F.Gran-Perrin, *Chromatographia*, 31 (1991) 147.
- 72- C.Delaurent, V.Tomao, A.M. Siouffi, *Chromatographia*, 45 (1997) 355.
- 73- A.Meddour, I.Canet, A.Loewenstein, J.M.Pechine, J.Courtieu, *J.Amer.Chem.Soc.*, 117 (1995) 6520.
- 74- J.J.Kikland, *J.Chromatogr.Sci.*, 10 (1972) 593.
- 75- R.E.Majors, *Anal.Chem.*, 44 (1972) 1722.
- 76- J.H.Knox, A.Pryde, *J.Chromatogr.*, 112 (1975) 171.
- 77- H.R.Linder, H.P.Keller, R.W.Frel, *J.Chromatogr.Sci.*, 14 (1976) 234.
- 78- J.J.Pesek, M.T.Malyska, H.Hemphala, *Chromatographia*, 43 (1996) 10.
- 79- J.J.Pesek, M.T.Matyska, G.B.Dawson, A.Wilsdorf, *J.Chromatogr.A* 986 (2003) 253.
- 80- F.Gritti, G.Felix, *Chromatographia*, 55 (2002) 523.
- 81- J.J.Pesek, T.Cash, *Chromatographia*, 27 (1989) 559.
- 82- F.Pérez, P.Berdague, J.P.Bayle, J.Courtieu, S.Boudah,, M.H.Guermouche, *J.High Resol.Chromatogr.* 20 (1997) 379.
- 83- S.Sebih, S.Boudah, J.P.Bayle, *Proceedings of 24th International Chromatography Symposium*, Leipzig, 2002.
- 84- M.H.Guermouche, S.Guermouche, F.Ammar-Khodja, J.P.Bayle, M.Rogalski, *J.Phys.IV*, 113 (2004) 21.
- 85- F.Perez, P.Berdagué, J.P.Bayle, J.Courtieu, S.Boudah, S.Sebih, M.H.Guermouche, *"Bull.Soc.Chem.Fr."*, 133 (1996) 427.
- 86- F.Gritti, G.Felix, M.F.Achard, F.Hardouin, *J.Chromatogr.A*, 913 (2001) 157.
- 87- F.Gritti, G.Felix, *Chromatographia*, 56 (2002) 9.
- 88- F.Gritti, G.Felix, M.F.Achard, F.Hardouin, *J.Chromatogr.A*, 893 (2000) 359.
- 89- J.F.Shabron, RJ Hurtubrise, H.F. Silver, *Anal.Chem.*, 49 (1977) 2253.
- 90- CETCO Offshore, ONS paper, August 2002.
- 91- I.Terrien, M.F.Achard, G.Felix, F.Hardouin, *J.Chromatogr.A*, 810 (1998) 19.
- 92- Catalogue Supelco " *Liquid Chromatography*" 2005.

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE NOUVELLES PHASES STATIONNAIRES CRISTAL-LIQUIDE PAR CHROMATOGRAPHIE (*)

*M^{me} Ouassila ABDELHADI épouse FERROUKHI (**)
Laboratoire de chromatographie –Faculté de chimie- USTHB*

RESUME :

Le travail que nous présentons est consacré à l'étude par HPLC de quatre nouvelles phases stationnaires greffées « cristal liquide ». Bien que de nombreuses phases stationnaires greffées commercialisées soient disponibles actuellement, le développement de nouvelles phases performantes et innovantes permettant d'améliorer de nombreux problèmes de séparation de composés, constitue un domaine de recherche d'actualité où les cristaux liquides trouvent leur place.

La synthèse et le greffage des phases stationnaires cristal liquide (PSCL) ont été effectués. Trois de ces phases sont greffées par des cristaux liquides monomères nématiques Si-OC12, Si-2OC12 et Si-3OC12 et ont un corps mésogène commun. Elles diffèrent par le nombre et la position des groupements dodecyloxy (OC12) ainsi que la présence ou non d'une double liaison (C=C) dans la chaîne principale. La quatrième phase Si-PBLG est un polymère lyotrope cholestérique de conformation hélicoïdale α , appartenant aux poly-L-Glutamates.

Plusieurs méthodes physiques ont été nécessaires pour caractériser les PSCL étudiées: la ¹H RMN, la RMN du ¹³C, la DSC, l'analyse élémentaire et BET.

Une étude par HPLC des propriétés thermiques des cristaux liquides thermotropes monomériques greffés a été menée aussi bien en mode normal qu'en mode inverse. Elle a permis de mettre en évidence des transitions indiquant des changements d'états des greffons dûs probablement à la fusion des chaînes dodecyloxy (OC12).

L'influence de la température dans la détermination des paramètres intrinsèques des colonnes thermotropes tels que l'efficacité en terme de plateaux théoriques, la sélectivité ainsi que la résolution a été mise en évidence dans les différents domaines de température délimités par les transitions observées.

Les trois cristaux liquides monomériques thermotropes greffés ont permis la séparation de mélanges complexes d'hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques réputés pour être difficiles à séparer sur les phases classiques.

Enfin, une étude comparative des phases thermotropes a montré l'influence de la présence de la double liaison et du nombre de groupement dodécyloxy dans les performances analytiques des phases Si-2OC12 et Si-3OC12. Les résultats obtenus sur ces phases ont été confrontés à ceux donnés par une phase stationnaire classique ODS (C18).

L'étude de la phase polymère lyotrope nématique en fonction de la composition du solvant a permis de rechercher les conditions optimums donnant les meilleures performances analytiques.

La phase polymère Si-PBLG a montré de remarquables performances analytiques en HPLC dans l'analyse des phénols et des HPA. Les HPA dont le nombre de cycles varie de 2 à 8, sont totalement séparés en un temps d'analyse n'excédant pas les 20 min.

(*) *Thèse de Doctorat d'état en chimie*

(**) *Directrice de thèse : M^{me} Saliha GUERMOUCHE, Professeur à l'USTHB*