

N° d'ordre : 05/2011-D/CH

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
U.S.T.H.B.
FACULTE DE CHIMIE



Présentée pour l'obtention du grade de DOCTORAT

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par M^{lle} ATHMAN FATIHA

Thème

Comportement Analytique de Phases Stationnaires Binaires
Cristal Liquide/Phases Conventionnelles en
Chromatographie en Phase Gazeuse

Soutenue publiquement le 28 / 04 /2011, devant le jury composé de :

M^r M. HAMDI

M^r S. SEBIH

M^r S.A. TALEB-BENDIAB

M^r S. BOUDAH

M^r R.MAHMOUD

Mr B.SAÏDAT

Professeur à l'USTHB

Professeur à l'USTHB

Professeur à l'univ/TLEMCEN

Professeur à l'USTHB

M.C. à l'EMP

M.C. à l'univ/LAGHOUAT

Président

Directeur de thèse

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Dédicaces

A

*Mes très chers parents : Saad et Nacéra,
Aucune dédicace, aucun mot ne sauraient exprimer tout le respect, toute l'affection et tout l'amour que je vous porte.
Merci de m'avoir soutenue et aidée à surmonter tous les imprévus de la vie.
Je prie Dieu le tout puissant, de vous protéger et de vous procurer la santé, le bonheur et longue vie...*

A

*Mes très chères sœurs, Mebarka et Souad,
Que ce travail soit le témoin de toute mon affection, ma gratitude, mon estime et mon attachement.
Que Dieu vous garde et vous procure la santé, le bonheur et tout le succès du monde.*

A

*Mon très cher frère Mohamed,
Merci pour ta générosité, ta tendresse et ta gentillesse, pour tous les bons moments qu'on a vécus ensemble.
J'espère que tu trouveras dans ce travail l'expression de ma grande estime et ma profonde affection.
Que Dieu te garde et t'accorde tout le bonheur et tout le succès du monde.*

J'espère ne jamais vous décevoir, et être à la hauteur de ce que vous attendez de moi.

Fatiha

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chromatographie, de la Faculté de Chimie à l'USTHB.

*Je tiens à exprimer mes remerciements au professeur **M.H. GUERMOUCHE** pour avoir bien voulu m'accepter au sein du laboratoire.*

*Ma vive gratitude va au professeur **S. SEBIH**, directeur de thèse, dont j'ai eu le privilège de travailler dans son équipe et d'apprécier ses qualités humaines et sa valeur scientifique. Votre sérieux, votre compétence et votre sens du devoir m'ont énormément marquée.*

*J'exprime mes remerciements à monsieur le professeur **M. HAMDI** de l'USTHB, pour avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.*

*Mes remerciements vont également à monsieur **S. BOUDAH**, professeur à l'USTHB. Nous vous remercions pour l'intérêt que vous avez voulu accorder à ce travail en acceptant de le juger et aussi pour l'aide inestimable tout au long de mon travail de thèse. Veuillez trouver ici le témoignage de ma reconnaissance et de mon grand respect.*

*J'exprime mes profonds remerciements à monsieur le professeur **S.A.TALEB BENDIAB**, qui a accepté de dispenser de son temps précieux pour apprécier les résultats de cette étude.*

*Que monsieur **R. MAHMOUD**, maître de conférences à l'EMP, qui s'est intéressé à mon travail et a bien voulu s'associer aux membres de la commission d'examen, soit remercié.*

*Monsieur **B. SAÏDAT**, maître de conférences à l'université de Laghouat, me fait l'honneur de participer au jury, qu'il soit sincèrement remercié.*

Mes vifs remerciements vont également aux membres du Laboratoire de Chimie Organique Structurale de Paris XI, Centre d'Orsay, qui ont synthétisé les cristaux liquides et réalisé leur RMN et leur Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).

J'exprime mes remerciements à tous mes collègues du Laboratoire de Chromatographie et mes collègues du CRND, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir toujours été serviables à mon égard.

Sommaire

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

Chapitre I: Généralités sur les cristaux liquides et aperçu bibliographique

I- Généralités sur les cristaux liquides.....	4
I-1- Introduction.....	4
I-2- Classification des cristaux liquides.....	4
I-2-1- <i>Les cristaux liquides lyotropes</i>	5
I-2-2- <i>Les cristaux liquides thermotropes</i>	5
I-2-2-1- Les phases calamétiques.....	6
I-2-2-2- Les phases discotiques.....	8
II- Aperçu bibliographique sur l'utilisation des cristaux liquides en CPG.....	9

Chapitre II: Synthèse et caractérisations des cristaux liquides

1) Introduction.....	12
2) Synthèse des cristaux liquides.....	12
II-1 Réaction d'estérification.....	13
II-2 Réaction de diazotation.....	14
II- 3 Réaction d'estérification.....	15
3) Caractérisation des cristaux liquides formés par RMN ¹H.....	16

Chapitre III: Imprégnation des colonnes

I- Introduction.....	21
II- Les phases stationnaires.....	22
II-1- Introduction.....	22
II-2- Critères de choix d'une phase stationnaire.....	22
II-3- Effet de la polarité sur l'ordre d'élution.....	22
II-4- Exemples de phases stationnaires.....	22
II-4-1- <i>Les polysiloxanes</i>	22
II-4-2- <i>Les phases de polyéthylène glycol</i>	24
III- Traitement des colonnes capillaires.....	24
IV- Principales variables intervenant dans une analyse par CPG	27

Chapitre IV: Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

I- Introduction.....	28
II- Structures des phases étudiées.....	29
II-1- Présentation des cristaux liquides étudiés.....	29
II-2- Présentation de phases conventionnelles utilisées.....	29
III- Partie expérimentale.....	31
III-1-Etude des propriétés analytiques.....	31
III-1-1- <i>Réactifs</i>	31
III-1-2- <i>Appareillage et conditions opératoires</i>	31
III-2- Etude des propriétés thermiques.....	32
III-2-1- <i>Microscopie</i>	32
III-2-2- <i>Analyse enthalpique différentielle</i>	32
IV- Performances analytiques des cristaux liquides dans les trois états.....	35
V- Propriétés analytiques des phases stationnaires étudiées par CPG capillaire.....	36
V-1- Etude comparative des propriétés de séparation de deux cristaux liquides (SIVC et SVA) ainsi que leur mélange équimassique.....	50
Conclusion.....	50
V-2- Etude comparative des propriétés de rétention d'un mélange binaire cristal liquide / phases conventionnelles.....	51
V-2-1- <i>Applications analytiques d'un mélange binaire constitué d'un cristal liquide SVA/ phases conventionnelles</i>	51
V-2-1-1- <i>Etude comparative des propriétés de séparation des phases stationnaires SVA, SVA+PEG 20M et PEG 20M</i>	51
V-2-1-2- <i>Etude comparative des propriétés de séparation des phases stationnaires SVA, SVA+OV17 et OV17</i>	61
V-2-1-3- <i>Etude comparative des propriétés de séparation des phases stationnaires SVA, SVA+DC 200 et DC 200</i>	70
Conclusion.....	78

V-2-2- Applications analytiques d'un mélange binaire constitué d'un cristal liquide SIVC / phases conventionnelles	79
V-2-2-1- Etude comparative des propriétés de rétention de phases stationnaires X%SIVC + Y% PEG 20 M	79
V-2-2-2- Etude comparative des propriétés de rétention de phases stationnaires X% SIVC + Y % OV 17.....	92
V-2-2-3- Etude comparative des propriétés de rétention de phases stationnaires X% SIVC + Y% DC 200.....	104
Conclusion.....	115
CONCLUSION GENERALE.....	116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	118

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

dr	Distance de rétention du soluté
Indice CP	Indice de polarité
K' ₁	Facteur de capacité du composé 1
K' ₂	Facteur de capacité du composé 2
m	Méta
N	Nombre de plateaux théoriques
o	ortho
P _s	Pression de sortie
P _e	Pression d'entrée
p	para
ppm	Partie par million
r	Temps de rétention relatif
T _{eb}	Températures d'ébullition
T _{KN}	Températures de transition solide-nématique
T _{Me}	Température maximale
T _{NI}	Températures de transition nématique-liquide
t _{ref}	Temps de rétention des composés de référence
t _m	Temps de rétention d'une substance non retenue
t _{r1}	Temps de rétention du premier composé
t _{r2}	Temps de rétention du deuxième composé
W	Masse
α	Facteur de sélectivité
δ	Déplacement chimique
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
CLPH	Chromatographie en phase liquide à haute performance
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
DCC	Dicyclohexylcarbodiimide
DC 200	Diméthyle polysiloxane
DCU	Dicyclohexylurée
DSC	Analyse enthalpique différentielle
FID	Détecteur à ionisation de flamme
HA	Hydrocarbure aromatique
HE	Huiles essentielles
HP	Hewlett-Packard
HPA	Hydrocarbure polyaromatique
NPP	4-pyrrolidinopyridine
OV 17	Poly (50%-diphényl-50% diméthylsiloxane)
PEG 20M	Polyéthylène glycol
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SIVC	Acide cyclohexane carboxylique 4-pentyl- 2,3-bis[(4-chlorophényle) méthoxy] -4-[(1E)-[4-[(trans-4-pentylcyclohexyl) carbonyl] oxy]phényle] azo]phényle ester
SVA	Acide cyclohexane carboxylique, 4-pentyl-, 2,3-bis[(4-isopropylphényle) méthoxy] -4-[(1E)-[4-[[trans-4-pentylcyclohexyl) carbonyl]oxy] phényle] azo] phényle ester
TMS	Tétraméthylsilane

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	Structure du cristal liquide SIVC.	2
Figure 2 :	Structure du cristal liquide SVA.	3
Figure 3 :	Classification des cristaux liquides	5
Figure 4 :	Acide cyclohexane carboxylique, 4-pentyl-, 2,3-bis[(4chlorophényle) méthoxy]-4-[(1E)-[4-[[[(trans-4-pentylcyclohexyl) carbonyle]oxy]phényle] azo]phényle ester.	6
Figure 5 :	Acide cyclohexane carboxylique, 4-pentyl-, 2,3-bis[(4-isopropylphényle) méthoxy]-4-[(1E)-[4-[[[(trans-4-pentylcyclohexyl)carbonyle]oxy]phényle] azo]phényle ester	7
Figure 6 :	Représentation des molécules dans une phase smectique	8
Figure 7 :	Quelques exemples des différents types de cristaux liquides	9
Figure 8 :	Structures des cristaux liquides SIVC et SVA	12
Figure 9 :	Schéma de synthèse de SIVC et SVA	13
Figure 10 :	Réaction d'estérification	13
Figure 11 :	Réaction de réduction	14
Figure 12 :	Réaction de diazotation	15
Figure 13 :	Réaction d'estérification	16
Figure 14 :	Spectre RMN du proton de SIVC	19
Figure 15 :	Spectre RMN du proton de SVA	20
Figure 16 :	Schéma d'un chromatographe gaz	21
Figure 17 :	Structure de base à 100 % de diméthylpolysiloxane	23
Figure 18 :	Structure des polysiloxanes substitués	24
Figure 19 :	Structure générale d'un polyéthylène glycol	24
Figure 20 :	Imprégnation de la colonne capillaire	26
Figure 21 :	Structures des cristaux liquides SIVC et SVA	29
Figure 22 :	Structures des phases conventionnelles PEG 20M , OV17 et DC 200	30
Figure 23 :	Thermogrammes obtenus par DSC des composés mésogènes SIVC, SVA et SIVC +SVA	34
Figure 24 :	Structures des deux cristaux liquides	37
Figure 25 :	Chromatogrammes d'HA élués sur SIVC (25a), SVA (25b) et SIVC+SVA (25c) à 60°C	41
Figure 26 :	Chromatogrammes de composés phénoliques élués sur SIVC (26a), SVA (26b) et SIVC+SVA (26c)	42
Figure 27:	Chromatogrammes d'HPA élués sur SIVC (27a), SVA (27b) et SIVC+SVA (27c)	43

Figure 28 : Chromatogrammes de composés volatils élués sur SIVC (28a), SVA (28b) et SIVC+SVA (28c)	44
Figure 29 : Structure du cristal liquide SVA	52
Figure 30 : Chromatogrammes d'HA élués sur SVA (30a), SVA+ PEG 20M (30b) et PEG 20M (30c)	57
Figure 31 : Chromatogrammes de composés phénoliques élués sur SVA (31a), SVA+ PEG 20M (31b) à 100°C et PEG 20M (31c)	58
Figure 32 : Chromatogrammes d'HPA élués sur SVA (32a), SVA+ PEG 20M (32b) et PEG 20M (32c)	59
Figure 33 : Chromatogrammes de composés volatils élués sur SVA (33a), SVA+ PEG 20M (33b) et PEG 20M (33c)	60
Figure 34 : Chromatogrammes de certains HA élués à travers les phases SVA (34a), SVA+ OV17 (34 b) à 60°C et OV17 (34c)	66
Figure 35: Chromatogrammes de composés phénoliques élués sur SVA (35a), SVA+ OV17 (35b) et OV17 (35c)	67
Figure 36 : Chromatogrammes d'HPA sur SVA (36a), SVA+ OV17 (36 b) et OV17 (36c)	68
Figure 37 : Chromatogrammes de composés volatils sur SVA (37a), SVA+ OV17 (37b) et OV17 (37c)	69
Figure 38 : Chromatogrammes d'HA élués sur les phases SVA (38a), SVA+ DC 200 (38b) et DC 200 (38c)	74
Figure 39 : Chromatogrammes de composés phénoliques élués sur SVA (39a), SVA+ DC 200 (39b) et DC 200 (39c).	75
Figure 40 : Chromatogrammes d'HPA sur SVA (40a), SVA+ DC 200 (40b) et DC 200 (40c).	76
Figure 41 : Chromatogrammes de composés volatils sur SVA (41a), SVA+ DC 200 (41b) et DC 200 (41c).	77
Figure 42: Chromatogrammes d'HA sur SIVC (42a), X%SIVC+Y%PEG 20M (42b-d) et PEG 20M (42e).	87
Figure 43: Chromatogrammes de composés phénoliques sur SIVC (43a), X%SIVC+Y%PEG 20M (43b-d), et PEG 20M (43e)	88
Figure 44: Chromatogrammes d'HPA sur SIVC (44a), X%SIVC+Y%PEG 20M (44b-d), et PEG 20M (44e).	89
Figure 45: Chromatogrammes de composés volatiles sur SIVC (45a), X%SIVC+Y%PEG 20M (45b-d) et PEG 20M (45e).	90
Figure 46: Courbes donnant le facteur de sélectivité α en fonction du pourcentage de la phase stationnaire X%SIVC+Y%PEG 20M.	92
Figure 47: Chromatogrammes d'HA sur SIVC (47a), X%SIVC+Y% OV17 (47b-d), et OV17 (47e).	99

- Figure 48: Chromatogrammes de composés phénoliques élués sur SIVC (48a), 100
X%SIVC+Y% OV17 (48b-d) et OV17 (48e).
- Figure 49: Chromatogrammes d'HPA élués sur SIVC (49a), X%SIVC+Y% OV17 101
(49b-d) et OV17 (49e).
- Figure 50: Chromatogrammes de composés volatiles sur SIVC (50a), X%SIVC+Y% 102
OV17 (50b-d) et OV17 (50e).
- Figure 51: Les courbes donnant le facteur de sélectivité α en fonction du pourcentage 103
de la phase stationnaire X%SIVC+Y%OV17.
- Figure 52: Chromatogrammes de quelques HA élués sur SIVC (52a), X%SIVC+Y% 110
DC 200 (52b-d) et DC 200 (52e).
- Figure 53: Chromatogrammes de certains composés phénoliques élués sur SIVC 111
(53a), X%SIVC+Y% DC 200 (53b-d) et DC 200 (53e)
- Figure 54: Chromatogrammes de quelques HPA élués sur SIVC (54a), X%SIVC+Y% 112
DC 200 (54b-d) et DC 200 (54e)
- Figure 55: Chromatogrammes de quelques composés des huiles essentielles élués sur 113
SIVC (55a), X%SIVC+Y% DC 200 (55b-d) et DC 200 (55e)
- Figure 56: Les courbes donnant le facteur de sélectivité α en fonction du pourcentage 114
de la phase stationnaire X%SIVC+Y%DC 200

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 :	Attribution des déplacements chimiques de la phase SIVC	17
Tableau 2 :	Attribution des déplacements chimiques de la phase SVA	18
Tableau 3:	Phases chromatographiques et applications	31
Tableau 4:	Températures de transition des différents cristaux liquides, exprimées en °C, obtenues par microscopie et par DSC	33
Tableau 5 :	Nombre de plateaux théoriques des phases stationnaires SIVC, SVA et SIVC+SVA dans les états solide, nématique et liquide	35
Tableau 6:	Temps de rétention relatif de différents composés injectés sur les colonnes capillaires SIVC, SVA et SIVC+ SVA	38
Tableau 7 :	Temps de rétention de différentes références	40
Tableau 8 :	Formules semi-développées et températures d'ébullition des isomères du xylène	45
Tableau 9 :	Formules semi-développées et températures d'ébullition de certains hydrocarbures polyaromatiques	46
Tableau 10 :	Formules semi-développées et températures d'ébullition des isomères du crésol	47
Tableau 11 :	Formules semi-développées et températures d'ébullition des produits naturels: acétate de géranyl, anéthol, estragole, eugénol	48
Tableau 12 :	Caractéristiques des phases stationnaires conventionnelles	51
Tableau 13 :	Formules semi-développées et températures d'ébullition des produits naturels	53
Tableau 14 :	Temps de rétention relatif de différents composés injectés sur les colonnes capillaires SVA, PEG 20M et SVA+ PEG 20M	54
Tableau 15 :	Temps de rétention de différentes références considérées	56
Tableau 16 :	Formules semi-développées et températures d'ébullition des isomères du diméthyl phénol	61
Tableau 17:	Temps de rétention relatif de différents composés injectés sur les colonnes capillaires SVA, OV17 et SVA+ OV17	63
Tableau 18 :	Temps de rétention de différentes références considérées	65
Tableau 19 :	Temps de rétention relatif de différents composés injectés sur les colonnes capillaires SVA, DC 200 et SVA+ DC 200	71
Tableau 20 :	Temps de rétention de différentes références considérées	73
Tableau 21 :	Formules semi-développées et températures d'ébullition des produits naturels	81

Tableau 22 :	Temps de rétention relatif de différents composés injectés sur les colonnes capillaires SIVC, X% SIVC+Y% PEG, PEG20M	82
Tableau 23 :	Temps de rétention de différentes références considérées	86
Tableau 24:	Formules semi-développées et températures d'ébullition des produits naturels	93
Tableau 25 :	Temps de rétention relatif de différents composés injectés sur les colonnes capillaires SIVC, X% SIVC+Y %OV17 et OV17	94
Tableau 26 :	Temps de rétention de différentes références considérées	98
Tableau 27:	Temps de rétention relatif de différents composés injectés sur les colonnes capillaires SIVC, X% SIVC+Y %DC 200 et DC 200	105
Tableau 28 :	Temps de rétention de différentes références	109

INTRODUCTION GENERALE

En 1888, Reinitzer (1) découvre que les esters de cholestérol adoptent au cours du chauffage, un état intermédiaire entre le solide et le liquide. Cet état est appelé « cristal liquide » ou mésophase : c'est le quatrième état de la matière.

Ces matériaux ont été souvent utilisés comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse (CPG) et leur efficacité dans l'analyse de mélanges complexes a été reportée dans de nombreux travaux [2-4].

Les progrès dans l'étude des propriétés physico-chimiques des cristaux liquides ont eu pour conséquence un intérêt accru pour la séparation des composés peu ou pas résolus sur des phases stationnaires classiques. En effet, les travaux montrent que, quand ces phases sont utilisées en CPG, en plus de la volatilité et de la polarité des solutés injectés, la géométrie des molécules étudiées intervient dans ses interactions avec la phase cristal liquide et l'effet stérique constitue un paramètre important dans la rétention des molécules, particulièrement les isomères possédant des températures d'ébullition voisines.

Une phase stationnaire est choisie principalement pour sa capacité de séparation des composés d'intérêt, mais des facteurs tels que la stabilité, la disponibilité, la facilité d'utilisation et le coût doivent être également pris en considération. Parmi les phases stationnaires commerciales, deux types sont les plus couramment employés :

- ☞ Les polysiloxanes.
- ☞ Les phases polyéthylène glycol.

La séparation est régie par des interactions solutés-phase stationnaire, comme les interactions polaires et non polaires (dispersives). La colonne contenant une phase stationnaire polaire peut afficher une plus grande rétention pour un soluté ayant un groupe fonctionnel polaire donné. Cependant, la polarité de la phase stationnaire est souvent insuffisante pour réaliser des séparations de mélanges complexes. Les colonnes capillaires imprégnées d'un cristal liquide présentent plusieurs avantages, elles combinent à la fois deux facteurs importants : la sélectivité du cristal liquide et l'efficacité de la colonne capillaire.

Introduction générale

Le manuscrit que nous présentons comporte quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous exposerons quelques généralités sur les cristaux liquides ainsi qu'un aperçu bibliographique de leur utilisation en CPG.

Dans la seconde partie, nous présenterons la synthèse des différentes phases utilisées, leur caractérisation et le contrôle de leur pureté par une méthode physique d'analyse (RMN).

Dans le troisième chapitre, nous donnerons un aperçu sur la chromatographie en phase gazeuse. Les principes fondamentaux qui régissent les phénomènes chromatographiques y seront définis.

Le dernier chapitre de ce manuscrit sera consacré au comportement chromatographique des phases stationnaires étudiées.

Les propriétés analytiques de deux cristaux liquides synthétisés, SIVC et SVA ainsi que leur mélange 50% SIVC+ 50% SVA, seront mises en évidence grâce à l'utilisation de colonnes capillaires dans la séparation de solutés de volatilités et de polarités différentes. Nous étudierons aussi l'effet de l'introduction d'une substitution latérale, par un groupement polaire et un groupement apolaire, sur les propriétés de rétention de divers solutés appartenant à plusieurs familles chimiques.

Les domaines d'existence de la phase nématique des trois phases stationnaires sont déterminés par microscopie et par analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Les formules développées des deux cristaux liquides nouvellement synthétisés, notés respectivement SIVC et SVA, sont représentées sur les figures 1 et 2.

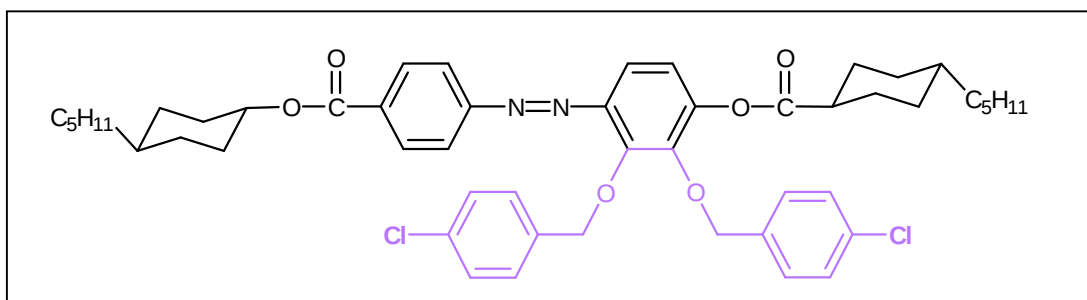


Figure 1 : Structure du cristal liquide SIVC.

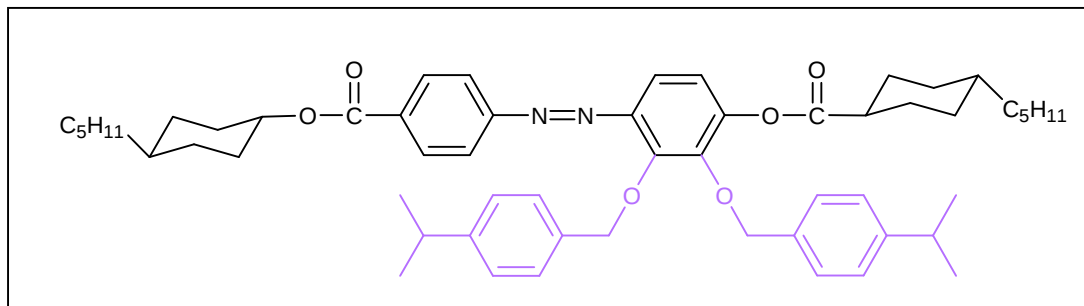


Figure 2 : Structure du cristal liquide SVA.

Les phases stationnaires binaires sont préparées en mélangeant à des taux différents, des phases stationnaires commerciales, telles que le PEG 20M, l'OV 17 et la DC 200 avec un cristal liquide. Enfin, les propriétés analytiques des binaires seront comparées à celles obtenues sur les cristaux liquides (SIVC et SVA) et les phases classiques (PEG 20 M, OV 17 et DC 200) à l'état pur.

Chapitre I

Généralités sur les cristaux liquides et aperçu bibliographique

I- Généralités sur les cristaux liquides

I-1- Introduction

La découverte de l'état cristal liquide, ou quatrième état de la matière, remonte maintenant à plus d'un siècle. Considérés au début comme des curiosités de laboratoire, les cristaux liquides ont depuis, pris un essor considérable et de nombreuses applications industrielles ont été développées, notamment dans des secteurs tels la biologie (membranes cellulaires), l'électronique (techniques d'affichage) ou l'informatique.

En 1888, Reinitzer [1] découvre que les 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.

Ce n'est qu'en 1968, que Heilmer [5] mit en évidence 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 en chromatographie, d'abord en CPG et plus récemment en CLHP.

I-2- Classification des cristaux liquides

Dans les années 1920, le seul critère de classification était basé sur des observations au microscope polarisant [6], technique qui s'est avérée insuffisante. Il a fallu attendre l'avènement des rayons X pour élaborer une classification plus complète et universellement admise dans le milieu scientifique [7-10]

Les cristaux liquides sont classés en deux grandes catégories :

- Les lyotropes
- Les thermotropes

Nous avons représenté sur la figure 3 la classification généralement admise des cristaux liquides.

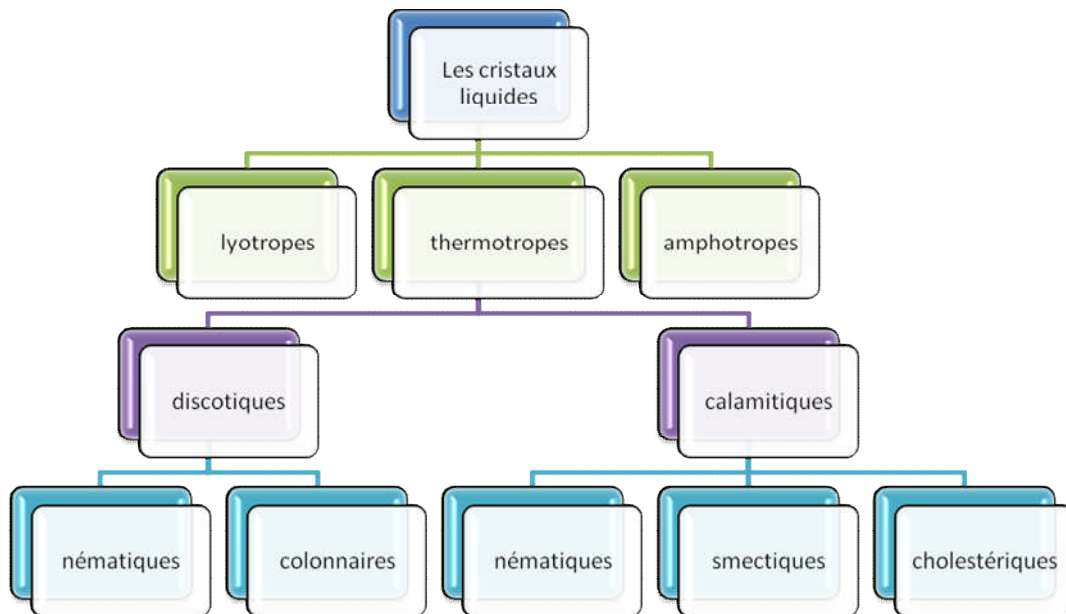


Figure 3 : Classification des cristaux liquides.

I-2-1- Les cristaux liquides lyotropes

Ils proviennent d'un mélange de deux ou de plusieurs composés ne possédant pas les propriétés mésomorphes de façon intrinsèque. L'un des constituants est un solvant souvent polaire, tel que l'eau. Les autres composants du mélange peuvent être des composés organiques ou inorganiques (sels).

Dans ce cas, la mésophase est obtenue en changeant la concentration des différents constituants du mélange.

Les composés lyotropes sont considérés comme un bon modèle de membrane cellulaire (phospholipide) [11].

I-2-2- Les cristaux liquides thermotropes

Ce sont des composés moléculaires purs, qui présentent un état cristal liquide dans un intervalle de température donné.

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

Les thermotropes, cristaux liquides, très utilisés comme phases stationnaires en CPG, sont divisés en deux catégories :

- Les phases calamitiques.
- Les phases discotiques.

I-2-2-1- Les phases calamitiques

Les composés calamitiques, constitués d'une partie rigide de forme allongée, sont terminés par des chaînes hydrocarbonées souples. Dans ce type des cristaux liquides, une augmentation de température provoque une agitation thermique qui force les molécules à se placer parallèlement les unes par rapport aux autres suivant leurs axes privilégiés.

On distingue :

- Les nématiques
- Les cholestériques
- Les phases smectiques

a) Les phases nématiques

C'est la plus désordonnée de toutes les mésophases. Dans une phase nématique, les molécules ne présentent pas d'ordre positionnel, c'est-à-dire que leurs centres de gravité sont placés de manière aléatoire dans l'espace et qu'elles peuvent « couler » librement les unes sur les autres. En ce sens là, la phase nématique est une phase liquide, elle présente néanmoins, en moyenne, un ordre d'orientation de son grand axe. La direction moyenne locale des axes moléculaires est alors repérée par un vecteur unitaire n : le directeur de la phase nématique.

Les 2 cristaux liquides étudiés dans notre travail sont de type nématique. Ce sont des azobenzènes qui ne diffèrent que par le substituant latéral phényloxy. Leurs formules chimiques sont données sur les figures 4 et 5.

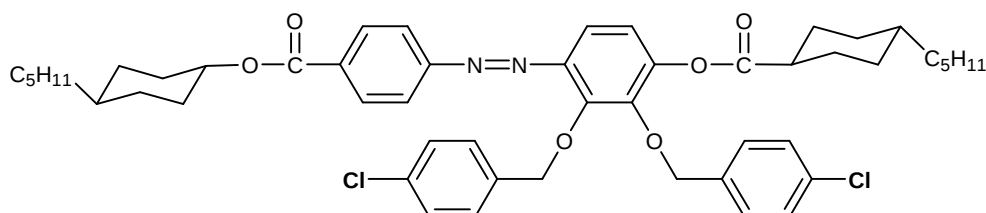


Figure 4 : Acide cyclohexane carboxylique, 4-pentyl-, 2,3-bis[(4-chlorophényle)méthoxy]-4-[(1E)-4-[[[(trans-4-pentylcyclohexyl)carbonyl]oxy]phényle]azo]phényle ester.

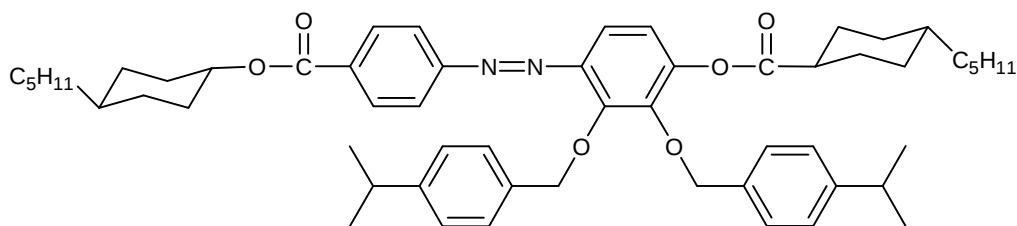


Figure 5 : Acide cyclohexane carboxylique, 4-pentyl-, 2,3-bis[(4-isopropylphényle) méthoxy]-4-[(1E)-4-[[[(trans-4-pentylcyclohexyl)carbonyl]oxy]phényle]azo]phényle ester.

Les phases nématiques (avec les phases cholestériques) sont les plus utilisées en chromatographie en phase gazeuse ; elles permettent de résoudre des problèmes de séparations de mélanges complexes tels les isomères de position et les isomères géométriques du type cis / trans [12-16].

b) Les phases cholestériques

C'est un cas particulier de la nématique qui a une caractéristique des composés ayant une activité optique. Les molécules sont arrangées suivant des plans dans lesquels l'ordre moléculaire est de type nématique. Seulement, la direction des axes moléculaires tourne progressivement, en passant d'un plan à un autre, en traçant un pas de l'hélice dans la direction normale aux plans moléculaires. L'application d'un champ électrique extérieur permet de modifier le pas de l'hélice.

Les cristaux liquides cholestériques sont utilisés comme phases stationnaires pour l'étude des solutés chiraux.

c) Les phases smectiques

Elles sont plus ordonnées que les nématiques; les molécules, parallèles les unes aux autres, sont arrangées en plan équidistant (structure lamellaire). La mobilité du milieu est assurée par le glissement de ces couches les unes par rapport aux autres.

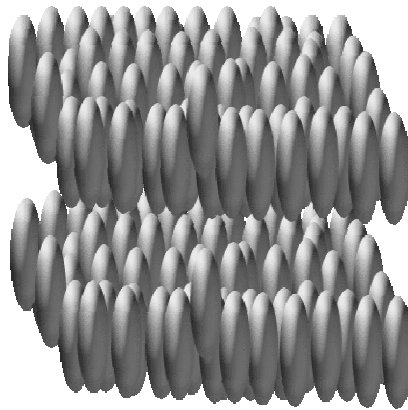


Figure 6 : Représentation des molécules dans une phase smectique.

La position et l'orientation des molécules varient au sein des plans qui les contiennent, d'où la classification des phases smectiques, décrites par **Demus** [17,18] de A jusqu'à I.

I-2-2-2- Les phases discotiques

Les phases discotiques ont été décrites par **Chandrasekhar** [19]. Les molécules constituant ces nouveaux cristaux liquides sont en forme de disque. Les composés présentant ce type de mésophase possèdent un noyau central rigide entouré de chaînes latérales flexibles de longueur variable. Leur symétrie peut être hexagonale, quadratique, ternaire ou binaire. Il existe deux sortes de phases discotiques :

- **Les discotiques nématiques** : les molécules ont tendance à rester parallèles les unes par rapport aux autres, donnant à l'ensemble une certaine anisotropie.
- **Les discotiques colonnaires** : les molécules ont tendance à s'empiler les unes sur les autres pour former des colonnes.

La figure 1 rassemble toutes les classes de cristaux liquides.

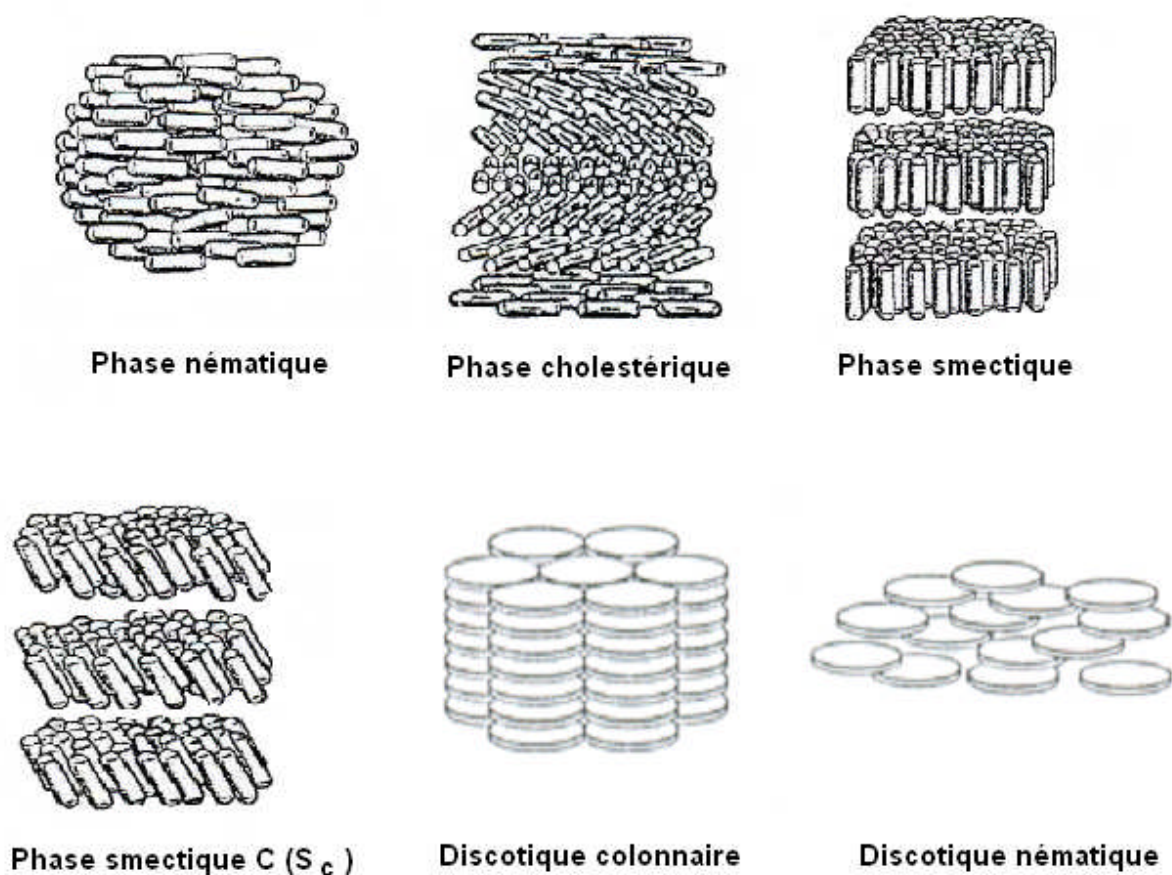


Figure 7 : Quelques exemples des différents types de cristaux liquides.

II- Aperçu bibliographique sur l'utilisation des cristaux liquides en CPG

Les premières utilisations d'un cristal liquide, comme phase stationnaire en chromatographie en phase gazeuse, ont été décrites par Keller [20,21] et plus tard par Dewar et Schröder [22,23].

Depuis, de nombreux travaux rendent compte des performances analytiques des cristaux liquides. Z. Witkiewicz a consacré trois articles dans lesquels il a cité plus de 500 références [2-4]. Dans leur majorité, ce sont des cristaux liquides thermotropiques monomériques [20,21,24] de types nématiques [25-29], cholestériques [30] ou smectiques [31-33]. Les phases stationnaires lyotropes ont aussi été utilisées [34,35].

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

Plusieurs types de polymères sont utilisés:

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

Certains auteurs ont utilisé des mélanges binaires de cristaux liquides afin d'améliorer les performances analytiques et d'augmenter la plage cristal liquide ; ces phases binaires présentent souvent de meilleures propriétés analytiques que celles de leurs constituants individuels [44-51]. Citons l'exemple du benzène disubstitué, dans lequel le composé para est plus retenu que le composé méta. Les phases stationnaires constituées de mélanges de cristaux liquides ont été utilisées pour augmenter l'efficacité des colonnes capillaires dans la séparation de mélanges complexes et de composés mal résolus par un cristal liquide seul. Des séparations d'isomères avec des résolutions remarquables sont obtenues sur des colonnes constituées de mélanges de phases stationnaires cristal liquide. Citons à titre d'exemple les isomères du crésol et d'éthylbenzène, des xylènes, ou les isomères d'alkylbenzènes disubstitués.

Les colonnes utilisées sont de type conventionnel [57] ou de type capillaire [58]. Ce dernier type est le plus employé dans les applications analytiques, car elles allient efficacité et sélectivité des cristaux liquides. Lorsque ces colonnes sont bien traitées, leur efficacité peut excéder 3000 plateaux théoriques par mètre.

L'efficacité et le pouvoir résolutif des colonnes capillaires sont fortement reliés à la nature du cristal liquide, sa polarité, le taux d'imprégnation et la manière avec laquelle la colonne est traitée et remplie [59-63].

Les progrès dans le développement des propriétés physico-chimiques des cristaux liquides ont eu pour conséquence un intérêt accru dans l'utilisation de ces phases pour la résolution par CPG de mélanges complexes. La majorité des exemples de séparations sur phases stationnaires « cristal liquide » rapportés par la littérature [64,65] concernent la séparation d'isomères de position et d'isomères géométriques de type cis/trans.

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

- Les dérivés du benzène et des hydrocarbures aromatiques [10,11,66-73],
- les produits naturels [10,24,27,74-76],
- Les hydrocarbures polyaromatiques [11,33,63,76-80],
- Les alcanes [81],
- Les dérivés du phénol [73,27],
- Les amines aliphatiques [82],
- Les pesticides [83,84],
- Les alcools, les glycols et les esters [85,86],
- Les esters méthyliques des acides gras [87],
- Les éthers phénoliques [88],
- Les stéroïdes épimères [89].

Les cristaux liquides azobenzènes ont été utilisés récemment comme phases stationnaires dans diverses séparations [90] tels les mélanges des hydrocarbures aromatiques, des hydrocarbures polyaromatiques, des phénols et des composés volatils des huiles essentielles.

Quant aux hydrocarbures polyaromatiques, leur séparation semble être meilleure sur les phases stationnaires « cristal liquide polymérique » [91-95].

La structure des cristaux liquides joue un rôle très important dans la séparation et une substitution latérale minimise les interactions solutés - composés mésogènes [98,99].

La géométrie du soluté est prépondérante dans le mécanisme de rétention, à l'exemple du para-xylène et du méta-xylène, deux isomères du benzène disubstitué; l'utilisation d'une phase cristal liquide nématique permet d'éluer le méta-xylène avant le para-xylène avec une résolution remarquable [96, 97] et due à la grande sélectivité géométrique exhibée. En effet, du fait de sa linéarité, l'isomère p-xylène est plus retenu par les molécules de la phase nématique. La phase cristal liquide montre donc, une solubilité préférentielle pour les molécules linéaires. La même remarque peut être faite dans le cas des isomères éthyléniques et cyclaniques où le composé trans sera plus retenu que le cis [100].

Chapitre II

Synthèse et caractérisations des cristaux liquides

1) Introduction

Les cristaux liquides utilisés dans notre travail ont été synthétisés par l'équipe du Laboratoire de Chimie Structurale de l'Université de Paris XI, selon un protocole qui fait intervenir des réactions simples, décrites dans la partie ci-dessous [99,100].

Les deux cristaux liquides sont substitués latéralement par deux groupements benzyloxy de structure représentée sur la figure 8.

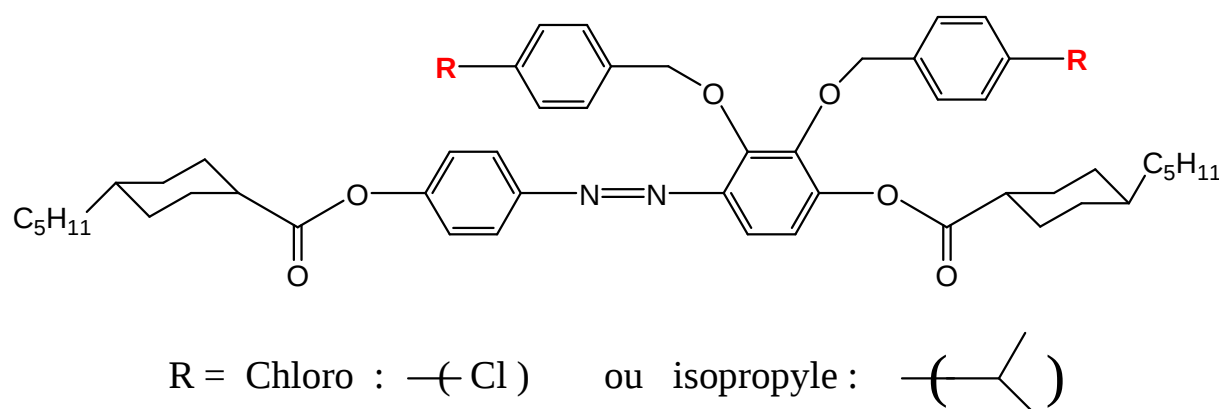


Figure 8 : Structures des cristaux liquides SIVC et SVA.

Les études structurales et le suivi de la pureté des composés mésogènes SIVC et SVA ont été menés par RMN de proton sur un spectromètre Brüker AM 250.

Cette méthode permet de vérifier la pureté des produits synthétisés: en effet, il est possible de prévoir le spectre d'un produit donné à partir des valeurs tabulées. Les impuretés se manifestent par des pics supplémentaires.

Les différents spectres RMN, qui seront donnés par la suite, dans les figures 2 et 3, montrent que les deux cristaux liquides sont d'une grande pureté.

2) Synthèse des cristaux liquides

La méthode de synthèse développée concerne deux composés mésogènes substitués latéralement par deux groupements « phényloxy ». Elle est présentée selon le schéma synthétique classique le plus couramment utilisé sur la figure 9.

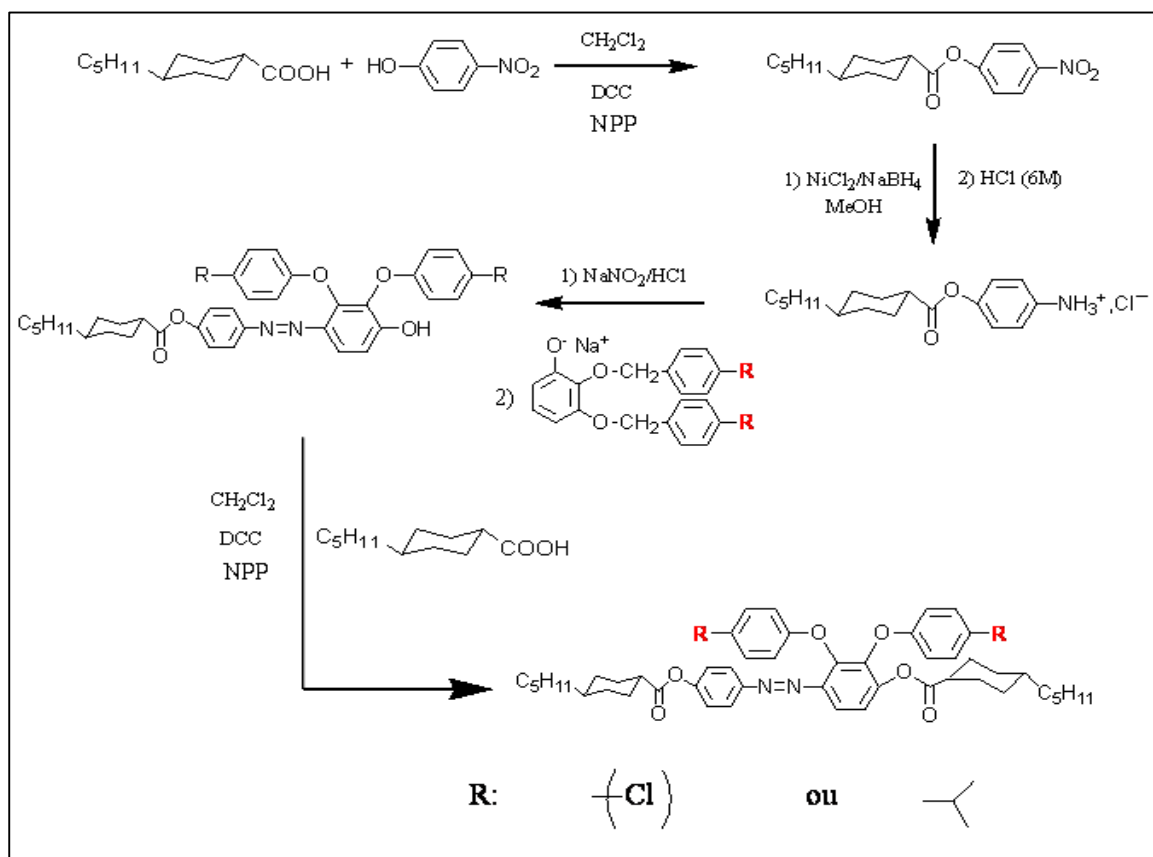


Figure 9: Schéma de synthèse de SIVC et SVA.

I- Réaction d'estérification

La fonction ester est réalisée entre le groupement hydroxyle du noyau central, le 4-nitrophénol et l'acide trans 4-pentylcyclohexane carboxylique.

Cette réaction d'estérification est réalisée dans le dichlorométhane en présence de la N,N-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) comme agent déshydratant et de la 4-pyrrolidinopyridine (NPP) comme catalyseur de réaction [101], selon le schéma réactionnel :

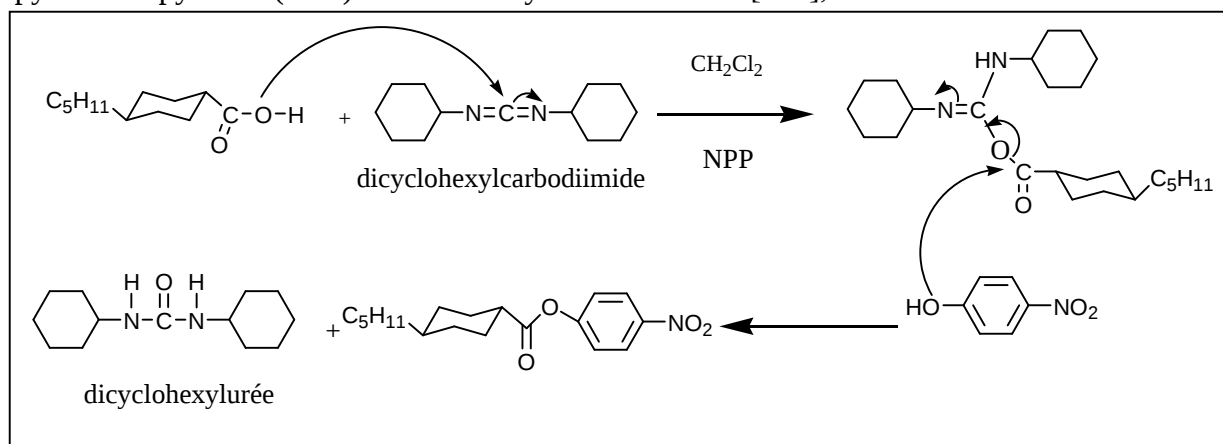


Figure 10: Réaction d'estérification.

Le DCC réagit d'abord avec l'acide pour former une molécule analogue à un anhydride mixte ce qui active le groupe carbonyle provenant de l'acide (d'autant plus que le groupe imino est protoné) et rend l'attaque du nucléophile, l'alcool dans ce cas, particulièrement aisée. L'eau provenant de l'estérification est captée par le DCC et se retrouve entièrement dans la dicyclohexylurée (DCU), composé insoluble dans la plupart des solvants et qui peut donc être filtrée.

Mode opératoire

L'estérification à la DCC est effectuée dans 200 ml de dichlorométhane. 5.10^{-2} mole d'acide trans 4-pentylcyclohexane carboxylique sont rajoutées à 5.10^{-2} mole de 4-nitrophénol. A ce mélange, 5.10^{-2} mole de N,N-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et une pincée de catalyseur 4-pyrrolidinopyridine sont rajoutées. L'agitation à froid est maintenue pendant 12 heures ; le précipité formé d'hydrate de DCC apparu dans la solution est filtré. Notre produit est contenu dans le filtrat. Le solide à base d'hydrate de DCC est lavé au dichlorométhane distillé. Le dichlorométhane est évaporé à l'évaporateur rotatif, un solide jaune est obtenu ; le produit obtenu est dissous dans un minimum de dichlorométhane puis chromatographié sur colonne de gel de silice avec le dichlorométhane comme solvant d'élution. L'ester formé sort en tête de colonne.

II- Réaction de diazotation

La jonction diazo est réalisée en deux étapes, la première consiste à réduire l'ester formé précédemment en chlorhydrate par $\text{NaBH}_4 / \text{NiCl}_2$ en milieu méthanolique, selon le schéma réactionnel

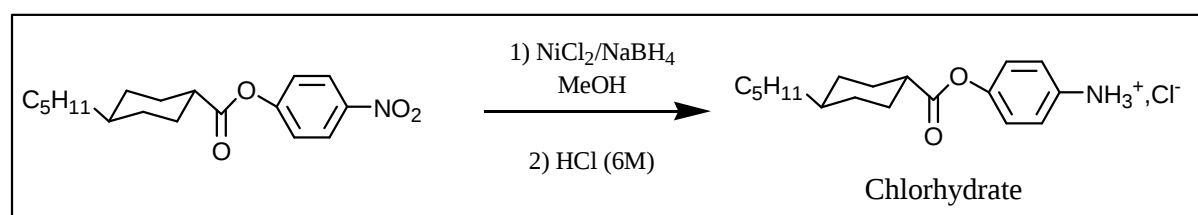


Figure 11: Réaction de réduction.

Le mode opératoire développé par E. Santaniello [102,103] a été retenu dans cette synthèse. Un mélange d'un équivalent d'ester et deux équivalents de NiCl_2 est mis en solution dans 250 ml de méthanol. La solution est agitée jusqu'à dissolution complète. Quatre équivalents de NaBH_4 sont ensuite additionnés au mélange par petites portions. Le mélange est laissé sous agitation à la température ambiante pendant une heure. Une coloration noire apparaît (NiB_2). Le méthanol est ensuite évaporé, puis le complexe de nickel est détruit dans HCl 6N (le

chlorhydrate de l'amine précipite en milieu acide). La solution reste sous agitation à froid pendant 12 heures puis elle est filtrée sous vide. Le précipité est alors séché à l'air libre pendant trois jours.

La jonction diazo entre le chlorhydrate (sel de diazonium) formé et le dérivé phénolé est réalisée en présence de NaNO_2 et HCl , selon le schéma synthétique représenté sur la figure 12.

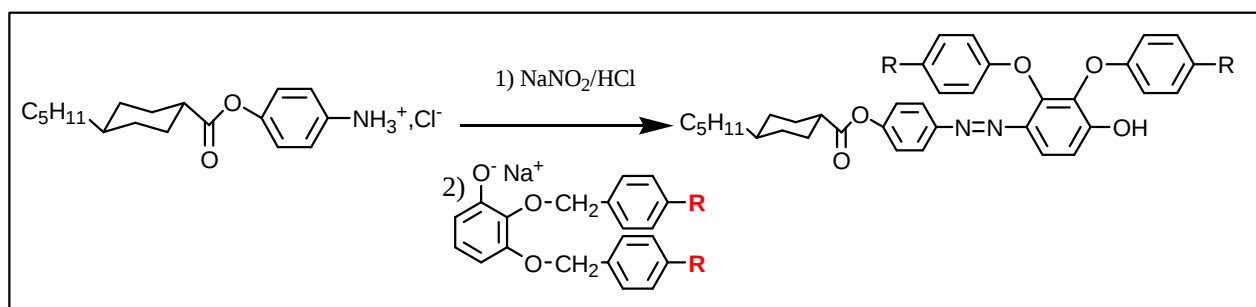


Figure 12: Réaction de diazotation.

Mode opératoire

Trois équivalents de chlorhydrate sont dissous dans 100 ml de mélange de solvant. La solution est agitée dans un bain de glace. On ajoute HCl (c) et trois équivalents de NaNO_2 , dissous dans un minimum d'eau, qui vont réagir avec l'acide en solution pour donner NO^+ . Le mélange est laissé sous agitation et dans la glace pendant une heure. L'ion nitroso formé réagit avec l'amine pour donner le sel de diazonium (réaction lente se faisant à basse température). On ajoute trois équivalents de dérivé de phénol et, une fois dissous, on verse goutte à goutte trois équivalents de soude permettant d'obtenir le phénate, rendant ainsi la substitution électrophile possible (la solution devient alors rouge orangé). 10 minutes après, on ajoute de l'eau. Le mélange est ensuite versé dans une ampoule à décanter. Trois extractions à l'éther sont effectuées, puis l'ensemble des phases étherées est lavé quatre fois à l'eau. La phase étherée est séchée sur MgSO_4 pour éliminer les dernières traces d'eau. L'éther est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. On chromatographie le produit obtenu sur colonne de gel de silice avec le dichlorométhane comme éluant (le phénol sort en tête de colonne, suivi du composé diazoté).

III- Réaction d'estérification

La deuxième jonction ester se fait entre le composé obtenu par la réaction de diazotation et l'acide 4-pentylcyclohexane carboxylique, selon la réaction d'estérification classique :

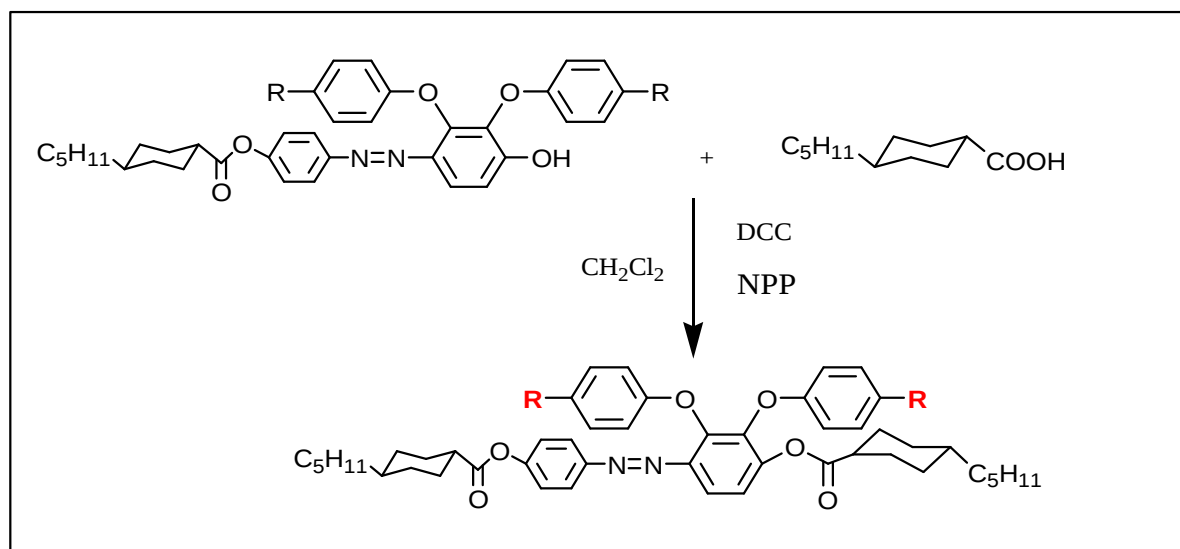


Figure 13: Réaction d'estérification.

Les conditions opératoires sont identiques à celles exposées plus haut.

3) Caractérisation des cristaux liquides formés par RMN ^1H

Les deux cristaux liquides ont été analysés par RMN de proton, selon le mode opératoire suivant : on dissout la substance à analyser dans 0,5ml de solvant CDCl_3 avec quelques gouttes de tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence. Le tube est placé dans un champ magnétique crée par une bobine supraconductrice (résistance électrique nulle). Le signal de précession libre (retour à l'équilibre de l'aimantation après la perturbation) est enregistré. Une transformée de Fourier permet de décomposer le signal en traçant les pics en fonction des déplacements chimiques (notés δ), relatifs à chaque type d'hydrogène.

Les valeurs de δ sont données en partie par million (ppm) par rapport au signal des protons du TMS (référence).

Les figures 2 et 3 représentent, respectivement, les spectres RMN du proton des 2 cristaux liquides substitués latéralement avec un atome de chlore et un radical isopropyle. Les 2 spectres RMN montrent que les produits synthétisés sont purs.

Les tableaux 1 et 2 rassemblent les différents déplacements chimiques en ppm.

Tableau 1 : Attribution des déplacements chimiques de la phase SIVC

Attribution	δ (ppm)	Nombre de protons	Attribution	δ (ppm)	Nombre de protons
1	1.838	1	15<Ax>	1.953	1
2 <Ax>	1.586	1	15<eq>	2.171	1
2 <eq>	1.620	1	16<Ax>	1.586	1
3 <Ax>	1.953	1	16<eq>	1.620	1
3 <eq>	2.171	1	17	1.838	1
4	4.774	1	18	1.310	2
5	1.310	2	19	1.049	2
6	1.049	2	20	1.049	2
7	1.049	2	21	1.087	2
8	1.087	2	22	0.925	3
9	0.925	3	23	5.267	2
10	7.914	1	24	7.288	1
11	7.887	1	25	7.352	1
12	7.591	1	26	5.107	2
13	6.931	1	27	7.288	1
14	2.486	1	28	7.352	1

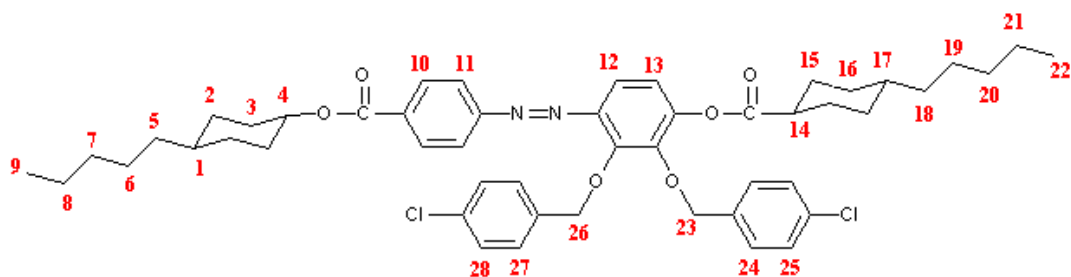
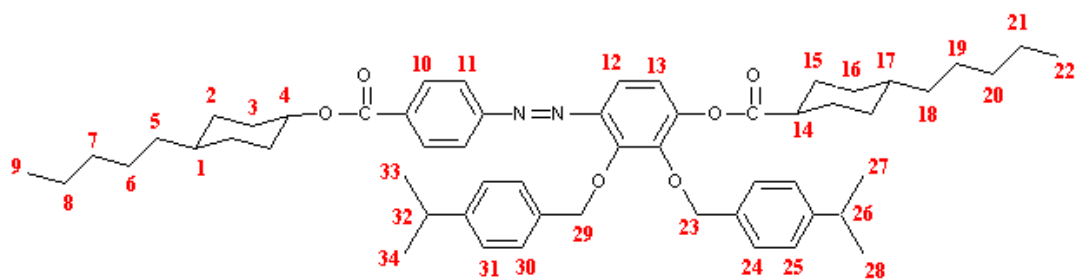


Tableau 2 : Attribution des déplacements chimiques de la phase SVA

Attribution	δ (ppm)	Nombre de protons	Attribution	δ (ppm)	Nombre de protons
1	1.860	1	16<eq>	1.531	1
2 <Ax>	1.481	1	17	1.860	1
2 <eq>	1.531	1	18	1.418	2
3 <Ax>	2.070	1	19	1.261	2
3 <eq>	2.176	1	20	1.261	2
4	4.830	1	21	1.284	2
5	1.418	2	22	0.931	3
6	1.261	2	23	5.300	2
7	1.261	2	24	7.235	1
8	1.284	2	25	7.203	1
9	0.931	3	26	2.952	1
10	7.954	1	27	1.314	3
11	7.535	1	28	1.314	3
12	7.33	1	29	5.150	2
13	6.984	1	30	7.235	1
14	2.220	1	31	7.203	1
15<Ax>	2.070	1	32	2.952	1
15<eq>	2.176	1	33	1.314	3
16<Ax>	1.481	1	34	1.314	3



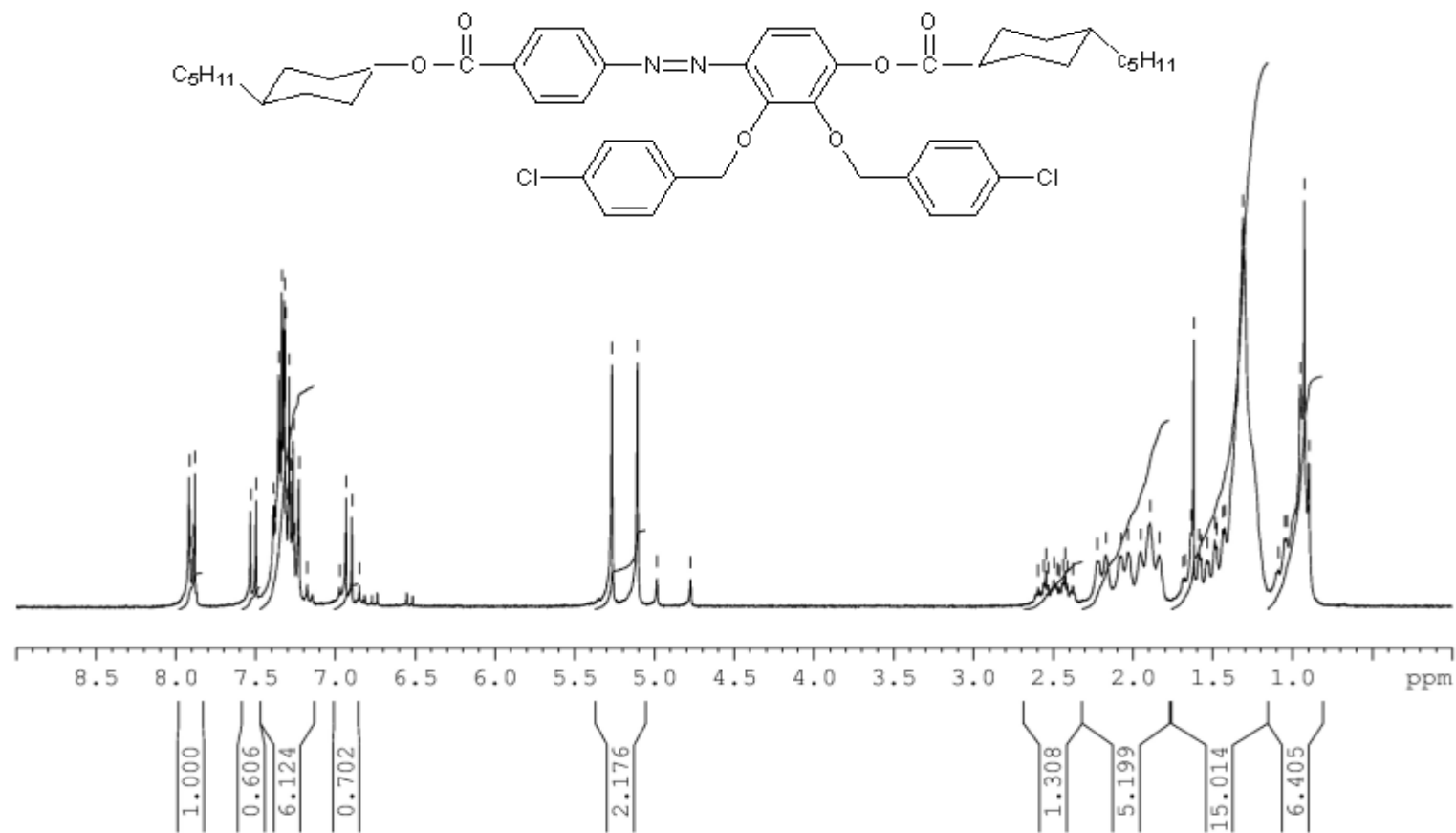


Figure 14 : Spectre RMN du proton de SIVC.

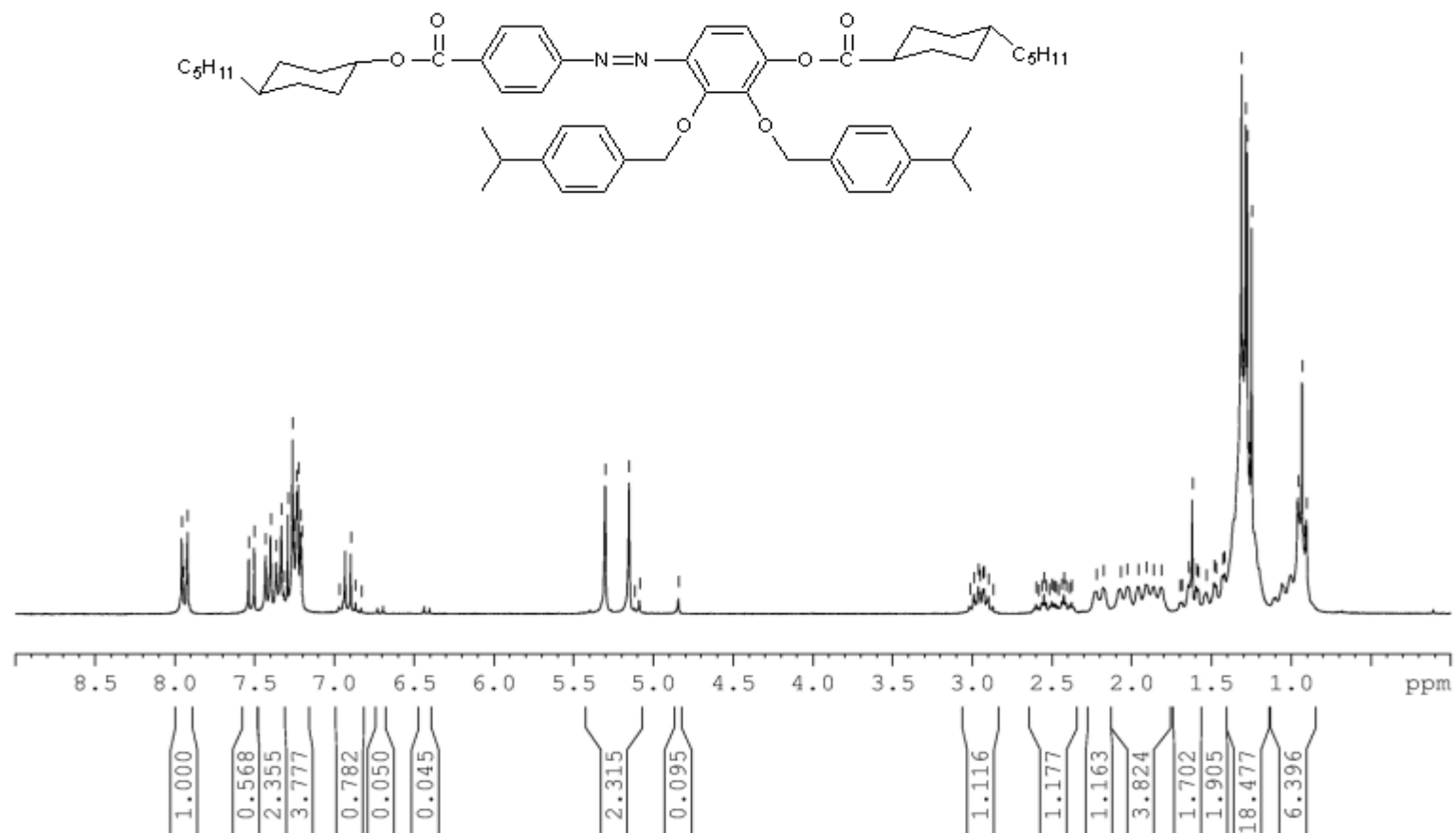


Figure 15: Spectre RMN du proton de SVA.

Chapitre III

Imprégnation des colonnes

I- Introduction

La chromatographie est une méthode physique de séparation dans laquelle les composés à séparer sont distribués entre deux phases, l'une est dite **stationnaire** tandis que l'autre **phase mobile** se déplace dans une direction définie [104-106].

La phase mobile déplace les constituants à travers la phase stationnaire, jusqu'à ce qu'ils sortent de celle-ci. Ce processus chromatographique s'appelle **l'élution** ; la séparation des constituants de l'échantillon, l'un de l'autre, est basée selon leurs affinités pour la phase stationnaire.

Un système GC, est constitué essentiellement :

- ☞ d'un système d'approvisionnement et de contrôle de gaz.
- ☞ d'un système d'injection/introduction de l'échantillon.
- ☞ d'une colonne chromatographique.
- ☞ d'un four dans lequel se trouve la colonne.
- ☞ d'un système de détection.
- ☞ d'un système de contrôle et d'acquisition des données.

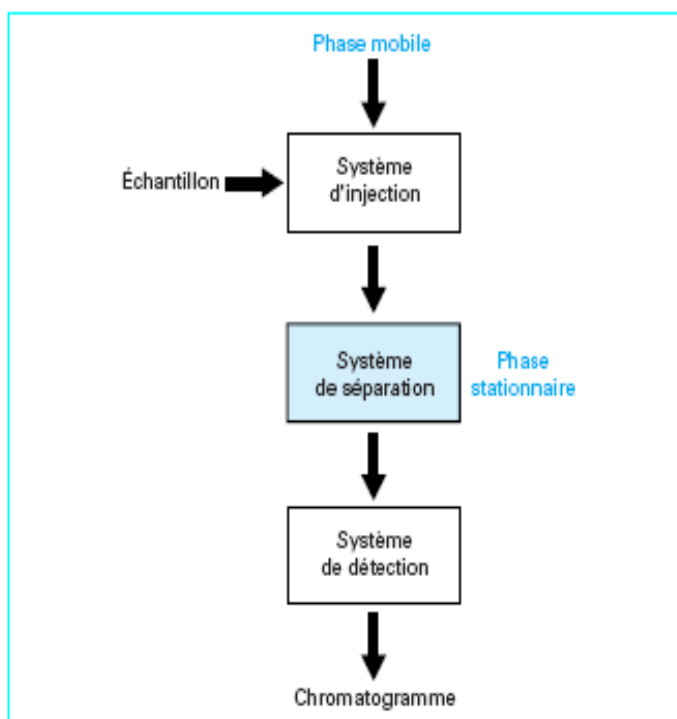


Figure 16: Schéma d'un chromatographe gaz.

II- Les phases stationnaires

II-1- Introduction

Il est commun de nommer une colonne par sa phase stationnaire et vice-versa, on parle d'une colonne Carbowax 20 M ou d'une colonne polaire, pour évoquer la structure ou la polarité de la phase stationnaire.

Une phase stationnaire est définie par ses caractéristiques essentielles [107]:

- Sa température minimale d'emploi (T_{me}).
- Sa température maximale d'emploi (T_{Me}).
- Sa structure chimique.
- Sa polarité.

II-2- Critères de choix d'une phase stationnaire

Une phase stationnaire est choisie principalement pour sa capacité de séparation des composés d'intérêt, mais des facteurs tels que la stabilité, la disponibilité, la facilité d'utilisation et le coût, doivent être également pris en considération.

Deux types de phases stationnaires sont les plus couramment employés :

- Les polysiloxanes.
- Les phases de polyéthylène glycol.

Les deux types de phases peuvent être caractérisés par leur grande *viscosité* et la capacité à la *réticulation* et/ou au *greffage* avec la silice fondue [108].

II-3- Effet de la polarité sur l'ordre d'élution

La séparation est régie par des interactions soluté-phase stationnaire, comme les interactions polaires et non polaires (dispersives). La colonne contenant une phase stationnaire polaire peut afficher une plus grande rétention pour un soluté ayant un groupe fonctionnel polaire donné, comparé à d'autres solutés de fonctionnalités différentes, tandis que sur une phase stationnaire moins polaire, l'ordre d'élution peut être modifié à des degrés variables [106,108, 109].

II-4- Exemples de phases stationnaires

II-4-1- Les polysiloxanes

Beaucoup de polysiloxanes sont des gommes visqueuses. En tant que telles, elles s'étalent bien sur la silice fondue et peuvent être réticulées. Elles sont idéalement adaptées à la GC capillaire [108].

Les méthylpolysiloxanes sont les polysiloxanes de plus faible polarité. Ces phases forment les films les plus uniformes et les plus stables sur le verre et la silice fondue, augmentant ainsi l'efficacité de la colonne. Leur excellente inertie, leur large plage de stabilité thermique (-60 à 350 °C) et leur longévité relative, expliquent leur grande utilisation en GC. La basse T_{me} de -60 °C est également un avantage particulièrement dans l'analyse des composés extrêmement volatils [110].

L'interaction entre les solutés et les méthylpolysiloxanes est, en grande partie, [108,110] des forces de dispersion ; l'élution de solutés est basée sur leur tension de vapeur et généralement, les solutés s'éluent selon leurs points d'ébullition.

Les composants d'un échantillon sont toujours élués à une plus basse température dans le cas des colonnes apolaires, comparativement aux colonnes polaires, en raison des faibles interactions moléculaires des phases apolaires avec les composés de l'échantillon. Ceci mène à une réduction de la température d'analyse qui est un avantage dans l'analyse des substances thermolabiles [110]. La relative haute T_{Me} de 350 °C est également un avantage, particulièrement dans l'analyse des composés polaires à haut point d'ébullition.

La figure 16 représente la structure du diméthylpolysiloxane 100 %, elle est vendue sous les noms commerciaux DB1, HP1, RTX1, etc.

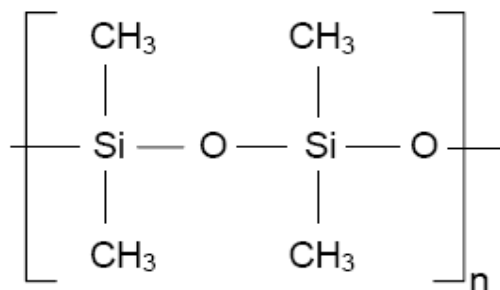


Figure 17 : Structure de base à 100 % de diméthylpolysiloxane

La substitution des groupes méthyliques par une autre fonctionnalité permet d'attribuer au polymère une polarité relative.

La structure générale des polysiloxanes substitués est représentée sur la Figure 17. Les groupements R_1 et R_2 peuvent être méthyle (CH_3), phényle (C_6H_5), trifluoropropyle ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$) ou cyanopropyle ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) ; m et n indiquent le pourcentage d'un agrégat dans la composition globale de la phase stationnaire du polymère. Un intervalle de polarité peut être fixé en changeant le pourcentage des groupes polaires [106,108].

Dans le cas de la phase commerciale, HP-5 ou de ses équivalents chimiques, R_1 et R_2 sont des groupes phényles ; m et n ont respectivement les valeurs 95 et 5 %.

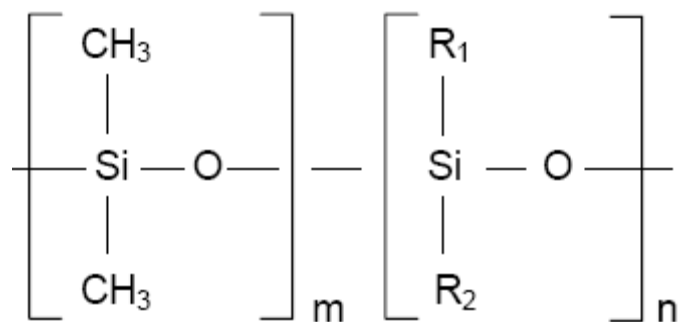


Figure 18 : Structure des polysiloxanes substitués

II-4-2- Les phases de polyéthylène glycol

Les phases stationnaires non-polysiloxanées les plus couramment employées sont les polyéthylèneglycols (P.E.G). Elles sont disponibles dans le commerce dans un éventail de poids moléculaires sous plusieurs désignations, tels que Carbowax 20M et Superox-4. La structure générale d'un polyéthylène glycol est décrite par la Figure 18.

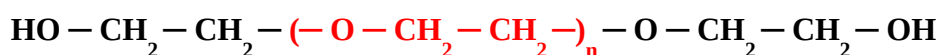


Figure 19: Structure générale d'un polyéthylène glycol

En général, les phases polaires permettent une meilleure séparation des isomères même lorsque les différences structurales sont minimales, comme dans le cas des isomères du xylène. Malheureusement, leurs propriétés de fonctionnement sont inférieures à celles des polysiloxanes. Elles ont des T_{me} relativement élevées et les T_{Me} basses [109].

Les Superoxes ont une température de fonctionnement plus élevée que le Carbowax 20M, tout en maintenant une polarité similaire.

La polarité du polymère polyéthylène glycol dépend de son poids moléculaire. Les polyéthylèneglycols de poids moléculaire inférieur (tels que les Carbowaxes 6000, 4000, 1500, 400) ont une polarité plus élevée que celle du Carbowax 20 M et des T_{me} et T_{Me} également inférieures à celles du Carbowax 20M [110].

III- Traitement des colonnes capillaires

Les colonnes capillaires utilisées dans notre travail sont en silice fondue de 30 m de longueur et de 0,32 mm de diamètre interne.

Les colonnes commerciales que nous avons utilisées n'étant pas traitées et afin de faciliter la fixation de la phase stationnaire sur les parois de la colonne, nous avons fait subir à celle-ci un traitement constitué de quatre étapes principales

a) Lavage de la paroi interne du verre

Le lavage se fait à l'aide de solvants organiques tels que l'acétone et le dioxane. Ce lavage est nécessaire pour enlever tout composé organique adhérant aux parois internes de la colonne.

b) Dépolissage

Cette étape sert à dépolir la paroi interne de la silice qui est parfaitement lisse, ce qui conduit à une augmentation du facteur de rugosité [111]. Cette opération se fait par le dépôt de fines particules adhérentes de NaCl. Le principe consiste à préparer un mélange constitué de 8 ml de dichlorométhane et 6 ml d'une solution méthanolique en NaCl à 10%. Après agitation vigoureuse, la suspension laiteuse obtenue est introduite dans la colonne à l'aide d'un tube capillaire. Une fois la colonne imprégnée de cette solution, elle est séchée sous courant d'azote à un faible débit. On procèdera ensuite au conditionnement de la colonne à 300 °C pendant deux heures pour recristalliser les agglomérats de NaCl. Cette opération est suivie d'une désactivation.

c) Désactivation

Elle a pour but de réduire et même de faire disparaître les sites actifs OH du verre, responsables de phénomènes d'activité de surface indésirable.

En effet, les groupes Si-OH ont une affinité vis-à-vis des solutés basiques et les ponts Si-O-Si peuvent constituer des sites actifs vis-à-vis des solutés acides.

Le principe consiste à introduire dans la colonne une solution de polyéthylène glycol de masse molaire 20.000 (PEG 20M) à 1 % dans le dichlorométhane sous une faible pression d'azote et à une vitesse d'environ 1cm/seconde. Après séchage sous courant d'azote, la colonne est placée dans un chromatographe et chauffée à 270°C pendant quatre heures.

Les groupements polaires des molécules de polyéthylène glycol, réagissent autour de 270 °C sur les fonctions polaires de la silice [112-114].

d) Remplissage

Il consiste à déposer un film de faible épaisseur et homogène, de phase stationnaire sur la surface inactive du verre. Il peut être réalisé en utilisant deux méthodes différentes.

☞ La méthode statique

Elle a été proposée par **Bouche** et **Verzèle** [115]. Elle consiste à remplir complètement la colonne par une solution très diluée de phase stationnaire (0.1 à 0.5 %) dans un solvant, puis sceller une extrémité de la colonne et faire le vide de l'autre extrémité, il suffit ensuite d'évaporer le solvant d'une manière homogène et conditionner la colonne.

☞ La méthode dynamique

Elle a été décrite pour la première fois en 1958 par **Dijkster** et **Goge** [116]. Son principe consiste à remplir quelques spires de la colonne par une solution de 5 à 10 % de phase stationnaire diluée dans un solvant approprié, ensuite la solution est poussée à travers la colonne par un faible courant d'azote, à une vitesse constante de l'ordre de 1cm/seconde, permettant ainsi un dépôt homogène de la phase stationnaire sur les parois de la colonne.

C'est cette dernière méthode, facile à mettre en œuvre, que nous avons adopté pour le remplissage de nos colonnes, en utilisant des solutions à 5 % de phase stationnaire dans le dichlorométhane.

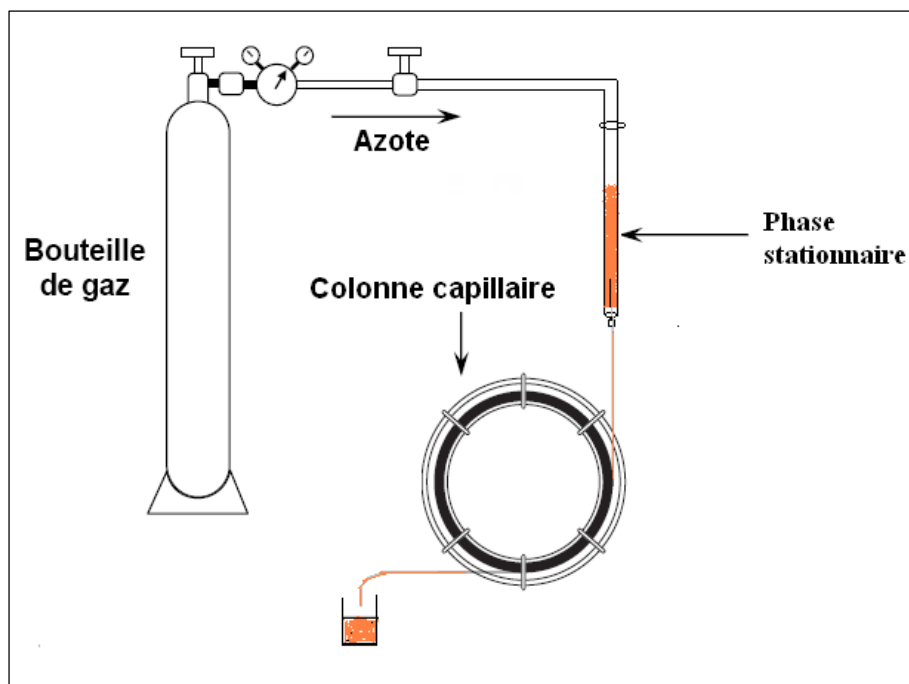


Figure 20: Imprégnation de la colonne capillaire.

e) Conditionnement des colonnes

Une fois imprégnée de phase stationnaire et afin d'éliminer toutes les impuretés qu'elle peut renfermer, la colonne est conditionnée dans un four selon un programme de

température défini en fonction des températures de changement d'état du cristal liquide. D'une manière générale, nous avons conditionné nos colonnes selon le programme de température suivant :

- ◆ Isotherme de 60 °C pendant une heure,
- ◆ Programmation de 2 °C/min jusqu'à la 1^{ère} température de transition (solide/nématique),
- ◆ Isotherme pendant 2 heures,
- ◆ Programmation de 2 °C/min jusqu'à la 2^{ème} température de transition (nématique/liquide),
- ◆ Isotherme pendant 3 heures,
- ◆ Débit du gaz vecteur : 1,2 ml/min.

IV- Principales variables intervenant dans une analyse chromatographique type C.P.G

Lors d'une analyse chromatographique, les principales variables qui affectent la séparation peuvent être regroupées en trois catégories :

- ◆ Celles concernant la phase stationnaire,
- ◆ Celles découlant de la configuration de la colonne,
- ◆ Celles provenant des conditions d'élution.

Afin de parvenir à une bonne séparation, ces variables doivent être optimisées. Les variables qui constituent les conditions d'élution sont :

- ◆ Nature de la phase mobile gazeuse, sa pureté, sa viscosité,
- ◆ Vitesse linéaire de la phase mobile (débit, pression),
- ◆ Température de l'injecteur, du four et du détecteur.

Les variables sur le choix et la configuration de la phase stationnaire sont :

- ◆ matériel support constitutif de la colonne, nature, traitement,
- ◆ Longueur et diamètre interne de la colonne,
- ◆ Mode ou le type de séparation (partage ou adsorption),
- ◆ Choix de la phase stationnaire
- ◆ Maîtrise du phénomène de pic traînant,
- ◆ Nature des particules composant la phase stationnaire, porosité (type de liaison silice, simple ou triple, greffage particuliers.etc.),
- ◆ Taille des particules et diamètre,
- ◆ Surface fonctionnelle de la colonne.

Chapitre IV

Etude des propriétés thermiques et
analytiques des phases stationnaires

I- Introduction

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermiques et analytiques de 2 phases stationnaires cristal liquide nouvellement synthétisées [117]. Les propriétés analytiques sont mises en évidence en utilisant des colonnes capillaires en silice fondue décrite précédemment.

Dans le premier chapitre, nous décrirons les structures des phases stationnaires, ainsi que les conditions expérimentales, dans lesquelles nous avons travaillé.

Ce chapitre sera divisé en deux grandes parties :

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés essentiellement à l'influence de la chaîne latérale sur les propriétés thermiques et chromatographiques de deux phases stationnaires présentant l'état cristal liquide [118]. L'introduction d'un groupement latéral, chloro ou isopropyle, en position para du radical phényloxy lié au cœur mésogène du cristal liquide, entraîne un comportement différent de ce dernier, tant sur le plan thermique se traduisant par une modification de la plage nématique, que sur le plan analytique. En effet, les 2 groupements présentant une polarité différente. les 2 cristaux liquides correspondants auront des propriétés chromatographiques dissemblables vis-à-vis des solutés polaires et apolaires, Cette propriété sera mise en évidence par l'injection de plusieurs familles de composés présentant une large plage de polarités et de températures d'ébullition. La sélectivité géométrique des colonnes capillaires, imprégnées de ces 2 phases cristal liquide, dépend évidemment des 2 groupements introduits en bout de chaîne et se traduit par un comportement dépendant de la géométrie du soluté (isomères de position ou géométriques).

Dans la seconde partie, nous présenterons une comparaison des propriétés analytiques des 2 cristaux liquides, SIVC et SVA, ainsi que celles de leurs mélanges, à différents pourcentages, avec des phases conventionnelles. Les phases conventionnelles commerciales retenues dans cette étude sont :

- Le polyéthylène glycol de masse molaire 20M (PEG 20M), possédant une polarité assez marquée,
- L'OV17 qui est une polysiloxane constituée de 50% de radicaux méthyles et 50% de radicaux phényles, considérée comme moyennement polaire,
- La DC200 qui est une polysiloxane 100% méthyle, de faible polarité.

II- Structure des phases étudiées

II-1- Présentation des cristaux liquides étudiés

Les deux cristaux liquides étudiés, SIVC et SVA, sont de type thermotrope présentant un état nématique, Leur structure ainsi que leur nom systématique sont rassemblés sur la figure 21.

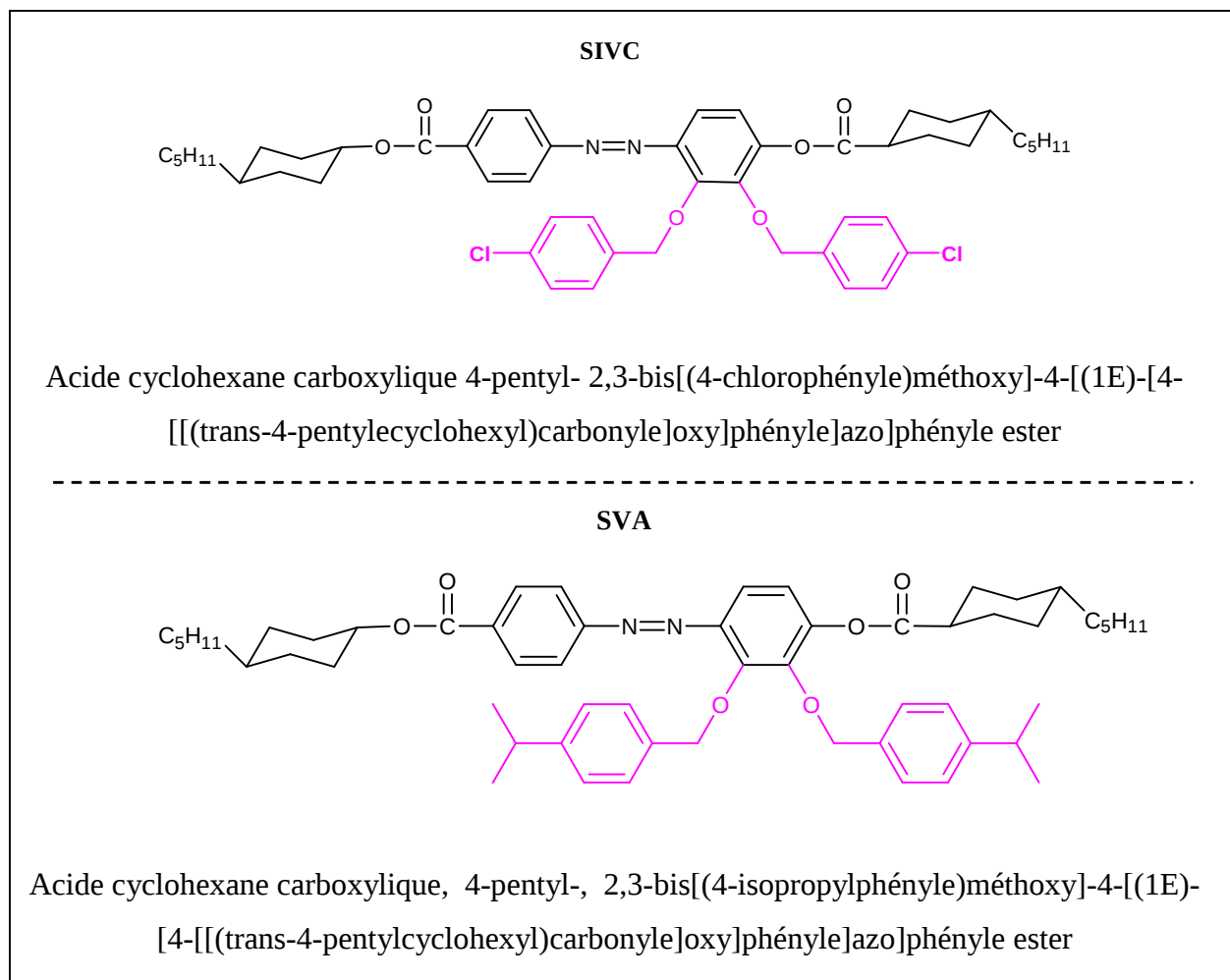


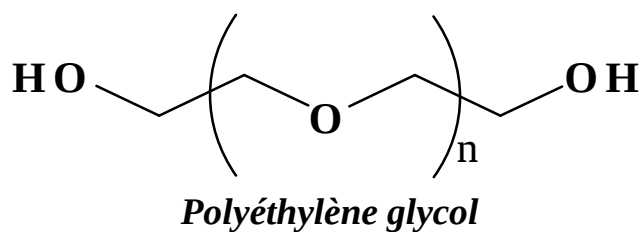
Figure 21 : Structures des cristaux liquides SIVC et SVA.

Les deux cristaux liquides SIVC et SVA de type azobenzène possèdent le même cœur mésogène. Ils ne diffèrent dans leur structure que par le substituant latéral (chloro et isopropyle).

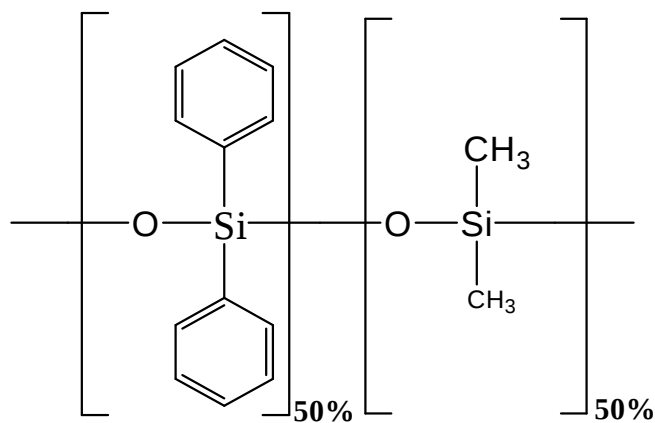
II-2- Présentation des phases conventionnelles utilisées

Les trois phases stationnaires conventionnelles choisies dans notre travail ainsi que les noms systématiques sont rassemblés dans la figure 22 .

PEG « 20M »

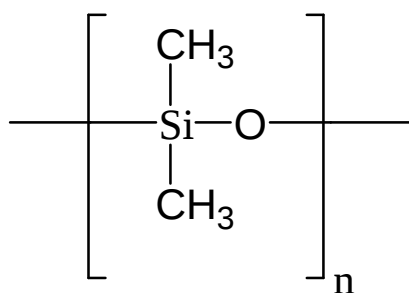


« OV17 »



Poly (50%-diphényl-50% diméthylsiloxane)

« DC200 »



Diméthyle polysiloxane

Figure 22 : Structure des phases conventionnelles PEG 20M, OV 17 et DC 200.

Dans le tableau 3, nous avons réuni quelques propriétés des trois phases conventionnelles. Nous donnons aussi les noms commerciaux des phases de polarité équivalente.

Tableau 3 : Phases chromatographiques et applications

Noms commerciaux	Nature de la phase stationnaire	Applications	Température maximale d'utilisation (°C)
SE30, BP, OV1, SPB1, CP Sil5, DC200	Non polaire diméthylolysiloxane	Solvants Produits pétroliers	60/250
CP Sil19, SP2250, DB17, HP17, OV17	Moyennement polaire 50%phényl-50%méthyl polysiloxane	Produits chlorés Produits actifs Phénols	0/350
BP20, DB-WAX, CW 20M Soperox, Carboxax20M, PEG20M	Polaire Polyéthylène glycol 20M	EMAG Sucres	0/250

III- Partie expérimentale

III-1-Etude des propriétés analytiques

III-1-1- Réactifs

Une série de solutés de différentes familles chimiques a été utilisée pour déterminer les performances analytiques des phases stationnaires retenues dans cette étude. Les solutés sont choisis de manière à couvrir un large domaine de polarités et de volatilités.

Les composés aromatiques et polyaromatiques ainsi que d'autres solutés sont de chez **Fluka**, les composés volatils des huiles essentielles (HE) sont de chez **Meyreau-Boiveau**.

III-1-2- Appareillage et conditions opératoires

L'étude chromatographique en phase gazeuse a été menée en utilisant un chromatographe de type **Hewlett-Packard** 6890, Ce dernier est équipé :

- d'un injecteur split/splitless, utilisé en mode split avec une division de 1/60,
- d'un détecteur à ionisation de flamme (FID),
- d'un enregistreur HP 3395.

Les conditions opératoires choisies sur le chromatographe pour l'ensemble de phases conventionnelles utilisées sont :

- Température de l'injecteur **250°C**.
- Température du détecteur **300°C**.
- Débit du gaz porteur (N₂ pur) : **1,2 ml/min** (sortie de colonne à froid).
- Pression de sortie (P_s) : **1 atm**.
- Pression d'entrée (P_e) : **1,64 atm**.
- Débit de l'air : **240 ml/min**.
- Débit d'hydrogène : **25 ml/min**.

Les colonnes utilisées sont de type capillaire en silice fondue, d'une longueur de 30 mètres et d'un diamètre interne de 0,25 mm. Elles sont traitées et remplies selon un protocole bien précis.

III-2- Etude des propriétés thermiques

Les températures de transition ou de changement d'état physique des cristaux liquides ont été mesurées par microscopie et par analyse enthalpique différentielle (DSC).

III-2-1- Microscopie

Les changements de phase ont été observés tout d'abord optiquement à l'aide d'un microscope optique polarisant (Leica DMRXP), équipé d'un platine chauffante CHAIXMECA. Le cristal liquide, déposé entre 2 lamelles, est chauffé à une vitesse de 10 °C/min ; lorsque le changement d'état est observé, on note la température correspondante, La nature de la mésophase est de type nématique pour les deux composés mésogènes.

III-2-2- Analyse enthalpique différentielle

Afin de s'assurer des températures de transition observées par microscopie, nous les avons déterminées par analyse enthalpique différentielle (DSC) sur un appareil **Mettler DSC 30**.

Nous avons procédé à la DSC de chacune de nos phases en utilisant le mode opératoire suivant : environ 5mg du produit sont mis dans un creuset en aluminium scellé. Ce dernier est déposé dans un four programmé selon le gradient de température :

- Température de départ : 30°C.
- Vitesse de montée en température : 10°C/min.
- Température finale : 230°C.

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Le tableau 4 donne les valeurs des températures de transition, obtenues par microscopie et par DSC, pour les phases stationnaires *SIVC*, *SVA* et *SIVC + SVA*.

Les thermogrammes relatifs à l'analyse enthalpique différentielle sont représentés sur la figure 22.

Tableau 4 : Températures de transition des différents cristaux liquides °C obtenues par microscopie et par DSC

Cristal liquide	Transitions					
	Solide1→ Solide2→ nématique → liquide			Solide1→Solide2→ nématique → liquide		
	Températures obtenues par Microscopie (°C)			Températures obtenues par DSC (°C)		
<i>SIVC</i>	109	153		109,31	152,82	
<i>SVA</i>	100,2	124,7	242	102,41	124,53	242,70
<i>SIVC+ SVA</i>	84	135		83,88	134,34	

L'examen des résultats des températures de transition des 2 cristaux liquides et de leur mélange équimassique, consignées dans le tableau 4, nous permet de faire les commentaires suivants :

- La nature des mésophases *SIVC*, *SVA* et *SIVC + SVA* observées au microscope polarisant est de **type nématique**.
- Le cristal liquide *SVA* présente une transition solide-solide, Cette transition n'a été observée ni dans le composé *SIVC*, ni dans le mélange des 2 cristaux liquides.
- Bien que les températures de transition obtenues par microscopie optique soient moins précises que celles obtenues par DSC, elles sont cependant assez voisines.
- Le cristal liquide *SVA* présente une plage nématique beaucoup plus large (118,17 °C) que celle présentée par le cristal liquide *SIVC* (43,51 °C).
- Le remplacement du radical isopropyl de la chaîne latérale phényloxy par le chlore, diminue les températures de transition solide-nématique (T_{KN}) et nématique-liquide (T_{NI}), Le radical isopropyle, porté par le substituant latéral phényloxy, permet de conserver « une plage nématique » plus élevée, en raison de la mobilité du groupement isopropyle par rapport au chlore, élément plus encombrant.
- Les températures de changement d'état du mélange *SIVC + SVA* sont totalement différentes de celles obtenues sur chaque cristal liquide.

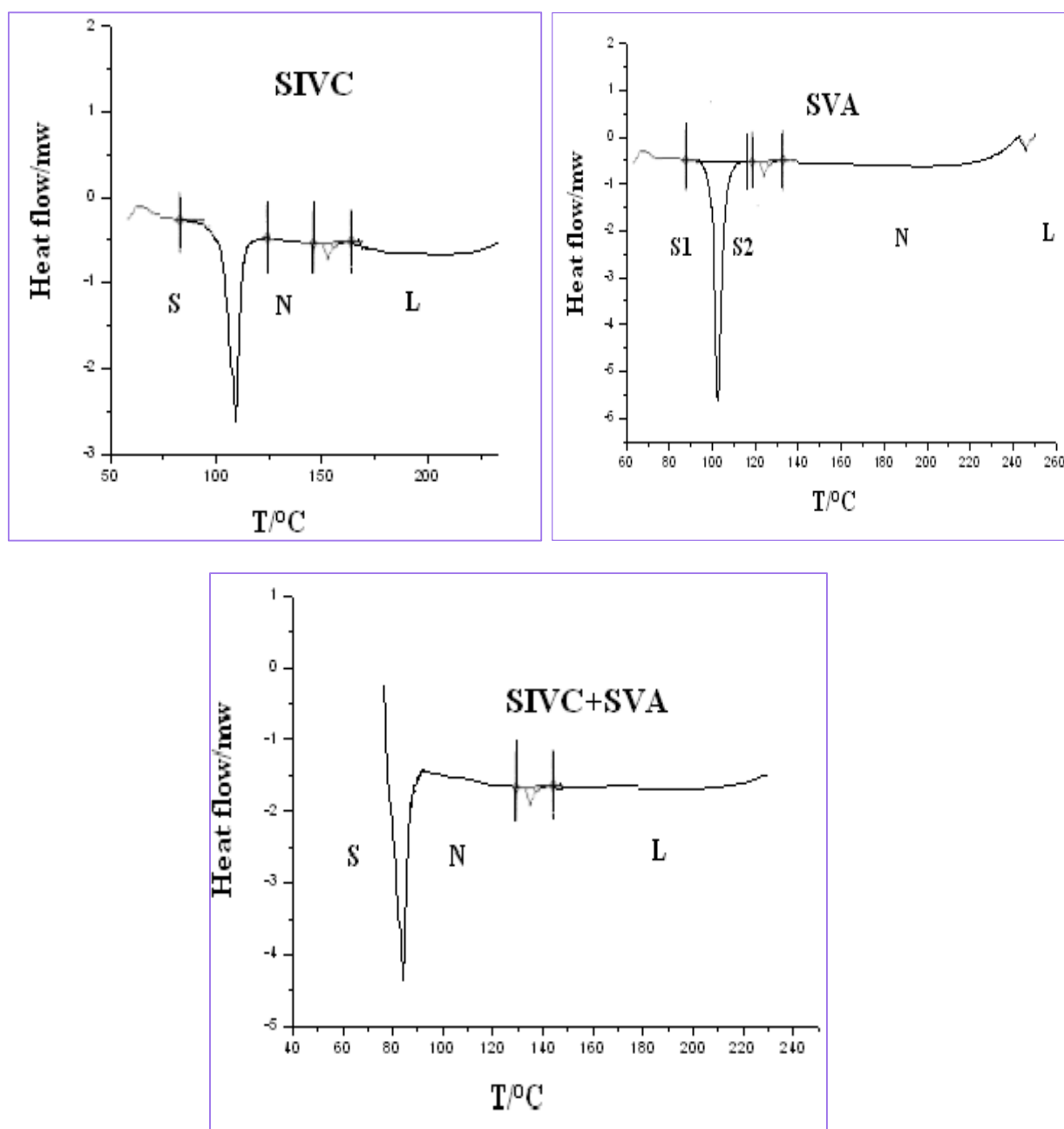


Figure 23: Thermogrammes DSC des composés mésogènes *SIVC*, *SVA* et *SIVC + SVA*.

IV- Performances analytiques des cristaux liquides dans les trois états

Afin d'estimer les efficacités des colonnes capillaires imprégnées, nous avons utilisé trois solutés, le para-xylène (apolaire et volatil), le benzo(b) fluorène (moyennement polaire et très peu volatil) et le tertio-butylphénol (polaire et moyennement volatil). Ces solutés ont été choisis de manière à obtenir des pics symétriques dans chacun des états de la phase stationnaire considérée. Pour chaque colonne, les efficacités ont été calculées aux mêmes températures, à l'exception de la phase SVA à l'état nématique où la température de 140 °C permet l'obtention d'un pic symétrique et mesurable.

D'une manière générale, l'efficacité d'une colonne, exprimée en nombre de plateaux théoriques, a été déterminée dans les trois états solide, nématique et liquide. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Nombre de plateaux théoriques des phases stationnaires *SIVC*, *SVA* et *SIVC+ SVA*, dans les états solide, nématique et liquide.

Phase stationnaire	État	Soluté	Température (°C)	Nombre de plateaux théoriques N/mètre
<i>SIVC</i>	Solide	p-xylène	60	2295
	Nématique	t-butyl phénol	130	3562
	Liquide	B(a)Fluorène	200	2925
<i>SVA</i>	Solide	p-xylène	60	2016
	Nématique	t-butyl phénol	140	3996
	Liquide	B(a)Fluorène	249	2386
<i>SIVC+ SVA</i>	Solide	p-xylène	60	2000
	Nématique	t-butyl phénol	130	3100
	Liquide	B(a)Fluorène	240	2200

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Nous notons deux principaux points :

➤ Indépendamment des conditions de remplissage, la phase nématique présente une meilleure efficacité comparativement aux phases, solide anisotrope et liquide isotrope, pour les trois phases stationnaires.

➤ Le cristal liquide SVA représente la phase stationnaire la plus efficace, avec un nombre de plateaux théoriques avoisinant les 4000 plateaux/mètre.

Le nombre de plateaux théoriques (N) est déterminé, à partir du pic chromatographique, par la relation :

$$N=16(dr/W)^2 = 5.54(dr/W_{1/2})^2 \quad (IV.1)$$

Où, dr : distance de rétention du soluté,
 W : largeur du pic à la base,
 W_{1/2} : largeur du pic à mi-hauteur.

V- Propriétés analytiques des phases stationnaires étudiées par CPG capillaire

Afin de déterminer les propriétés analytiques des phases stationnaires, une série de composés appartenant à plusieurs familles chimiques ont été injectés.

Le choix des solutés a principalement porté sur les isomères géométriques, de chaîne et de position, pour vérifier l'importance de la sélectivité géométrique dans la rétention sur les phases stationnaires. En plus de leur géométrie différente, les solutés retenus couvrent une large gamme de polarités.

La séparation d'un grand nombre de composés doués de volatilités différentes dans les mêmes conditions opératoires, a été effectuée sur des colonnes chromatographiques en isotherme et en programmation de température.

Les conditions opératoires pour chaque analyse ont été d'abord optimisées pour obtenir les meilleures séparations possibles.

V-1- Étude comparative des propriétés de séparation de deux cristaux liquides (SIVC et SVA) ainsi que leur mélange équimassique

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier l'effet du substituant (isopropyle ou chlore), en position para du groupement latéral phényloxy, sur les phénomènes de rétention de

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

deux cristaux liquides nouvellement synthétisés SIVC et SVA. La polarité et la géométrie de ces 2 radicaux étant différentes, les 2 phases correspondantes adopteront un comportement chromatographique différent vis-à-vis d'un soluté donné. Cette propriété générale des phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse sera étudiée dans ce chapitre. Les substituants portés par le groupement phényloxy sont :

- ◆ L'isopropyl, radical apolaire occupant la position para sur le substituant latéral phényloxy.
- ◆ Le chlore, élément polaire et volumineux substitué en position para sur le phényloxy.

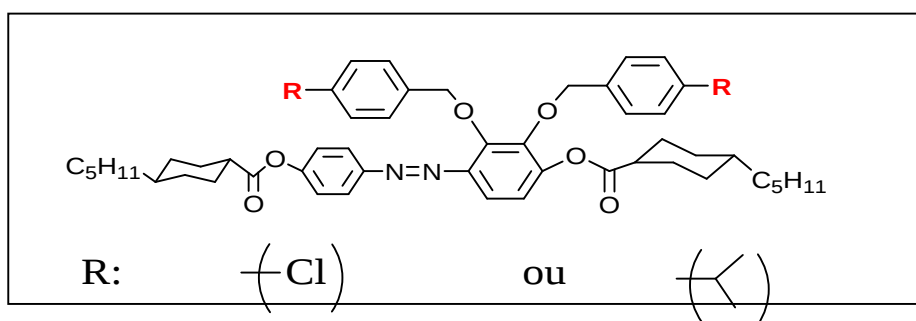


Figure 24 : Structures des deux cristaux liquides.

Les deux cristaux liquides retenus pour mener cette étude comparative sont SIVC et SVA décrits précédemment. La même étude a aussi été réalisée sur leur mélange équimassique : 50 % en SIVC et 50 % en SVA.

Les performances analytiques des trois phases stationnaires ont été alors mises en évidence sur une grande variété de solutés, dont certains sont difficilement séparés par les phases conventionnelles, en raison de leurs propriétés physico-chimiques voisines. Les temps de rétention relatifs sont présentés dans le tableau 6.

Les chromatogrammes obtenus sur certains mélanges caractéristiques sont présentés sur les figures 25 à 28, Sur le tableau 6, nous avons réuni les temps de rétention relatifs des solutés injectés. Ces derniers ont été calculés (d'après l'équation (IV.2)) pour chaque famille de composés en se référant à un soluté étalon caractérisé par un temps de rétention moyen et auquel nous avons attribué le temps de rétention relatif égal à l'unité.

Tableau 6 : Temps de rétention relatifs aux différents composés injectés sur les colonnes capillaires SIVC, SVA et SIVC+ SVA

Temps de rétention relatifs (r)			
Phase	SIVC	SVA	SIVC + SVA

Température (°C)	Isotherme 60	Isotherme 60	Isotherme 60
<i>Hydrocarbures aromatiques</i>			
Benzène	0,327	0,219	0,395
Toluène	0,420	0,305	0,471
Ethylbenzène	0,546	0,446	0,578
m-xylène	0,603	0,511	0,632
p-xylène	0,606	0,491	0,650
o-xylène	0,674	0,565	0,699
Tertio-butylbenzène	0,994	0,806	0,895
1,2,3-triméthylbenzène	1,529	-	0,944
1,3,5-triméthylbenzène	1,438	0,924	0,985
Iso-butylbenzène	1,000	1,000	1,000
Cis-décaline	1,253	0,914	0,992
Trans-décaline	1,678	1,165	1,288
1,3-diéthylbenzène	1,403	1,328	1,504
1,2,4-triméthylbenzène	1,085	1,083	1,117
1,4-diéthylbenzène	1,523	1,367	1,464
1,2-diéthylbenzène	1,654	1,436	1,499
1,2,4,5-(CH ₃) ₄ Benzène	2,766	2,856	2,726

Température (°C)	100-180 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)
<i>Composés phénoliques</i>			
Phénol	0,470	0,513	0,495
2-Bromophénol	0,551	0,542	0,511
2,6-diméthylphénol	0,593	0,572	0,535
p-crésol	0,688	0,731	0,694
m-crésol	0,665	0,734	0,704
o-crésol	0,558	0,591	0,572
o-éthylphénol	0,869	0,778	0,733
2,4,6-triméthylphénol	0,713	0,845	0,799
2,5-diméthylphénol	0,805	0,833	0,792
3,5-diméthylphénol	0,960	1,022	1,011
2,3-diméthylphénol	0,912	0,879	0,931
m-éthylphénol	1,000	1,000	1,000
3,4-diméthylphénol	1,110	1,122	1,134
2,3,5-triméthylphénol	1,308	1,270	1,276
t-butylphénol	1,042	1,138	1,094
2,4,5-triméthylphénol	1,035	1,247	1,255
4-Chlorophénol	1,441	1,499	1,534
2,4-dichlorophénol	-	0,986	0,992
3-Chlorophénol	1,366	1,443	1,485
3-Bromophénol	1,993	1,938	2,003
2,6-dibromophénol	1,930	1,590	1,652

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

4-Bromophénol	2,037	1,965	2,030
3,5-dichlorophénol	3,042	2,619	2,799
m-phénylphénol	5,118	3,627	4,066
o-phénylphénol	2,796	2,218	2,377
p-phénylphénol	5,488	3,715	4,123

Temps de rétention relatifs (r)			
Phase	SIVC	SVA	SIVC + SVA
Température (°C)	100-180 (4°C/min)	130-250 (4°C/min)	100-250 (4°C/min)
Hydrocarbures polyaromatiques			
Naphtalène	0,248	0,261	0,231
2-méthylnaphtalène	0,382	0,361	0,365
1-méthylnaphtalène	0,442	0,390	0,388
2,6-diméthylnaphtalène	0,542	0,527	0,546
Chloronaphtalène	0,573	0,515	0,543
1,6-diméthylnaphtalène	0,613	0,553	0,579
Acénaphtylène	0,691	0,697	0,717
Acénaphène	0,737	0,697	0,725
Bromonaphtalène	0,829	0,777	0,780
Fluorène	1,000	1,000	1,000
Phénanthrène	1,568	1,707	1,555
Anthracène	1,616	1,740	1,600
Fluoranthène	-	2,665	2,241
Pyrène	-	2,855	2,366
B(a)Fluorène	-	3,060	2,524
B(b)Fluorène	-	3,081	2,542

Température (°C)	100-180 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)
Produits volatils			
β-pinène	0,310	0,242	0,253
Limonène	0,371	0,288	0,288
Eucalyptole	0,348	0,301	0,296
Fenchone	0,490	0,424	0,387
Linalool	0,503	0,457	0,432
Camphre	0,600	0,572	0,501
Acétate de linalyl	0,693	0,640	0,569
Bornéol	0,663	0,761	0,583
Menthol	0,676	0,724	0,611
Terpinéol	0,822	0,865	0,677
Citronellol	0,914	0,962	0,801
Nérol	0,943	0,951	0,868
Acétate de citronellyl	1,040	0,974	0,845
Terpényl	1,237	1,071	0,914
Géraniol	1,000	1,000	1,000
Acétate de neryl	0,854	1,052	0,924
Cis Citral	0,952	0,913	0,794
trans-Citral	1,132	1,063	0,948
Carvone	1,075	1,081	0,996
Acétate de géranyl	1,293	1,151	1,106

Bisabolène	1,695	1,511	1,373
Anethol	1,377	1,164	1,008
Thymol	1,612	1,657	1,582
Eugénol	1,921	1,730	1,630
Carvacrol	1,704	1,721	1,675
Estrgole	1,710	1,475	1,439
Cedre	1,968	2,639	2,639
Cis-jasmone	2,122	1,977	1,880
Cis-myrtanole	0,675	0,925	0,810
trans-myrtanole	1,151	1,192	1,060
Cis-isoeugénol	2,303	1,982	2,005
trans-isoeugénol	2,967	2,346	2,431
Cis-nerolidole	2,393	1,963	1,067
trans-nerolidole	2,682	2,158	2,196
Cis hex-3-èn-1-ol	0,310	0,263	0,271
Cis hex-2-èn-1-ol	0,319	0,270	0,279
1-Br-3-Cl propan-2-ol	0,595	0,550	0,491
1,3-Br ₂ propan-2-ol	0,874	0,848	0,764
1,3-Cl ₂ propan-2-ol	0,430	0,375	0,365

Le temps de rétention relatif (r)

Le temps de rétention relatif est donné par la relation :

$$r = \frac{t_{ri} - t_m}{t_{ref} - t_m} \quad (IV.2)$$

Avec $t_m = 2\text{min}$

Tableau 7 : Temps de rétention des solutés de référence considérées.

Phase	SIVC	SVA	SIVC+ SVA
Référence	Temps de rétention des composés de références (t_{ref}) (min)		
Iso-butylbenzène	4,167	5,622	3,889
m-éthylphénol	6,490	9,021	7,825
Fluorène	15,605	11,093	14,931
Géraniol	5,553	7,169	6,340

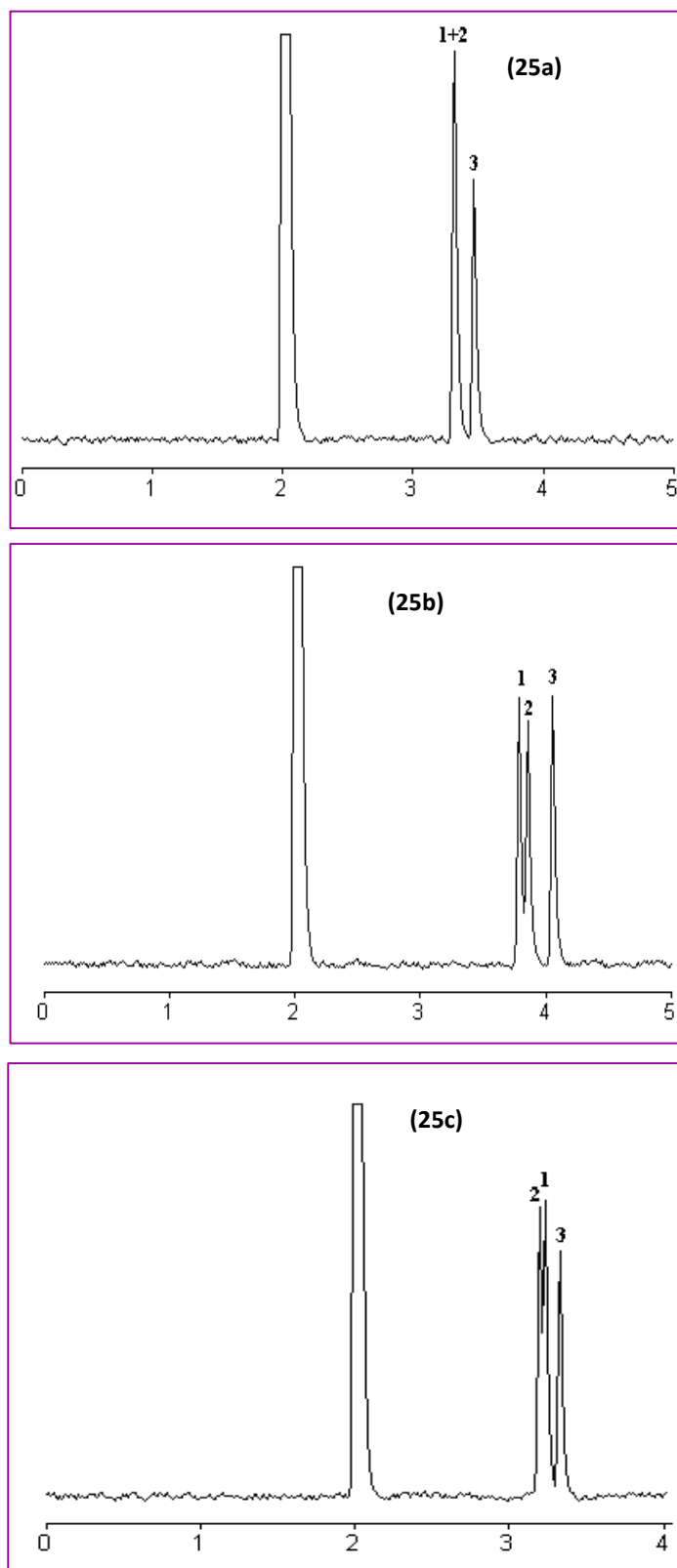


Figure 25 : Séparation des hydrocarbures aromatiques élués sur SIVC (25a), SVA (25b) et SIVC+SVA (25c) à 60°C.

1) p-xylène ; 2) m-xylène ; 3) o- xylène

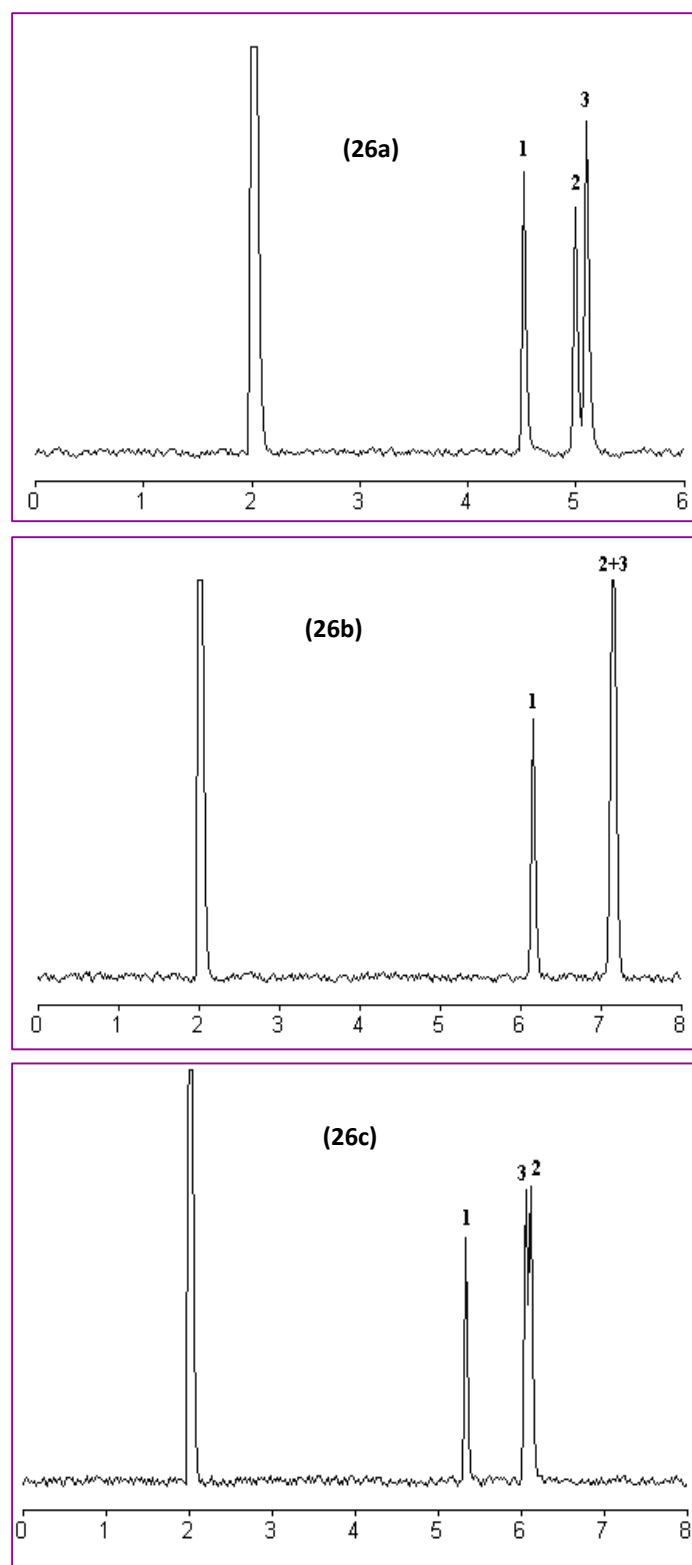


Figure 26 : Séparation des composés phénoliques élués sur SIVC (26a), SVA (26b) et SIVC+SVA (26c) à 100°C puis 4°C/min.
1) o- crésol ; 2) m-crésol ; 3) p-crésol

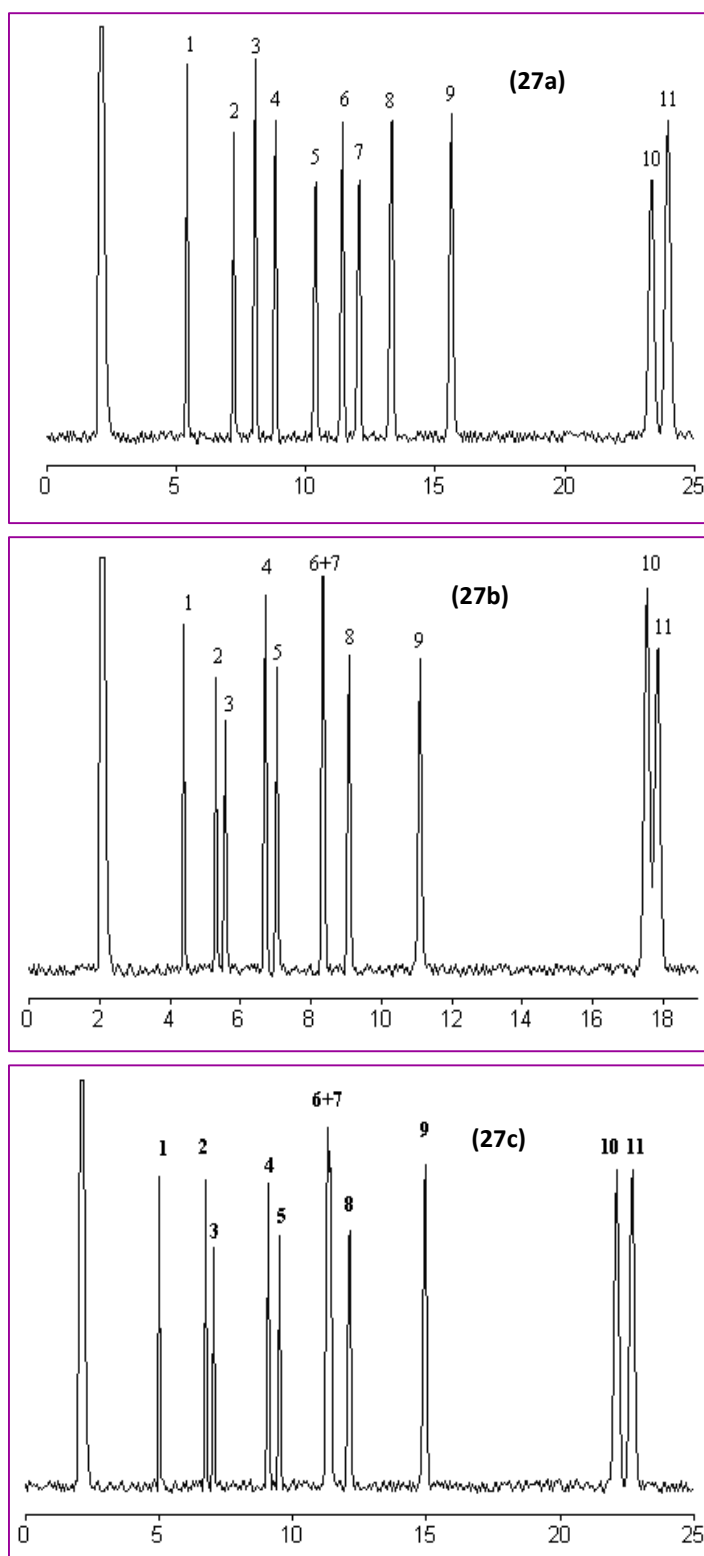


Figure 27 : Séparation des hydrocarbures polycycliques élués sur SIVC (27a) à 100°C puis 4°C/min, SVA (27b) à 130°C puis 4°C/min et SIVC+SVA (27c) à 100°C puis 4°C/min.
1) Naphtalène, **2)** 2-méthyl naphtalène, **3)** 1-méthyl naphtalène, **4)** 2,6 -dimethyl naphtalène, **5)** 1,6-diméthyl naphtalène, **6)** Acénaphtylène, **7)** Acénaphtène, **8)** Bromo-naphtalène, **9)** Fluoréne, **10)** Phénanthrène, **11)** Anthracène.

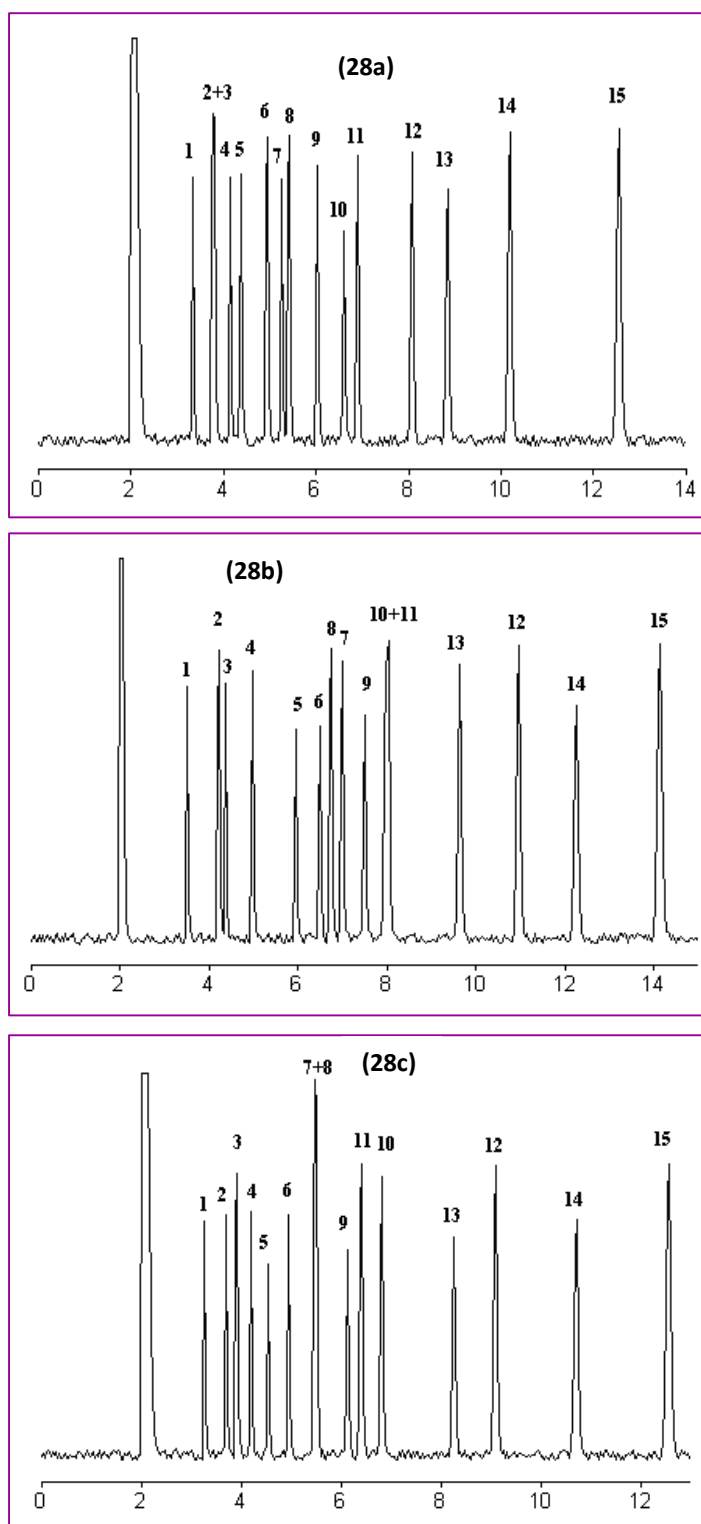


Figure 28 : Séparation des composés volatils élués sur SIVC (28a), SVA (28b) et SIVC+SVA (28c) à 100°C puis 4°C/min.

1) Limonène, 2) Fenchone, 3) Linalool, 4) Camphre, 5) Bornéol, 6) Terpinéol, 7) Citronellol, 8) Cis -Citral, 9) trans-Citral, 10) Acétate de géranyl, 11) Anethol, 12) Eugénol, 13) Estrgole , 14) Cis -isoeugénol, 15) trans-isoeugénol.

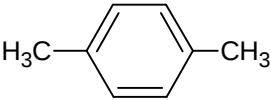
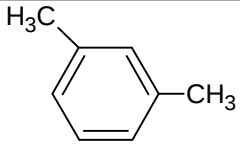
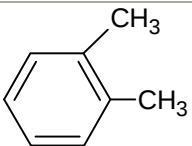
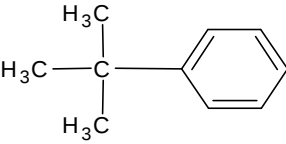
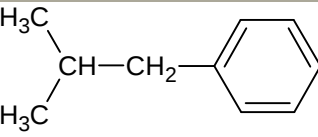
À la lumière des résultats consignés dans le tableau 6, nous pouvons faire les remarques suivantes pour chacune des familles de composés étudiés :

Composés apolaires

a) Les hydrocarbures aromatiques

Les formules semi-développées des isomères du xylène, t-buthylbenzène et i-buthylbenzène sont donnés dans le tableau 8.

Tableau 8: Formules semi-développées et températures d'ébullition des isomères du xylène.

Composé	Formule	T _{éb} (°C)
p-xylène		138,3
m-xylène		139,1
o-xylène		144
Tertiobutyl benzène		169
Isobutyl benzène		172,4

Les trois phases stationnaires, à l'état solide, permettent l'élution des hydrocarbures aromatiques, selon le nombre croissant d'atomes de carbone liés au cycle benzénique. Les isomères du xylène, particulièrement le p-xylène et le m-xylène, possédant des T_{ébu} très voisines, sont connus pour être difficilement séparés sur les colonnes conventionnelles. La phase stationnaire SVA, comportant un radical latéral isopropyle, semble mieux adaptée à la séparation de ces isomères que la phase SIVC, constituée d'un radical chloré, plus polaire et

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

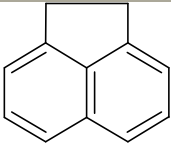
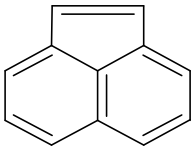
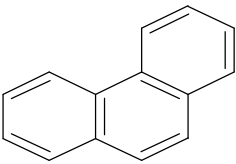
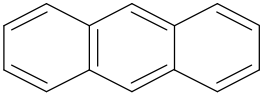
plus encombrant. En effet, le p-xylène et le m-xylène sont séparés sur la phase SVA avec une résolution supérieure à l'unité. La phase stationnaire constituée du mélange des 2 cristaux liquides adopte un comportement chromatographique intermédiaire entre les 2 phases.

Par ailleurs, les trois phases stationnaires permettent la résolution d'autres couples d'isomères de chaînes avec une remarquable efficacité, à l'image du tertibutylbenzène qui est toujours élué avant l'isobutylbenzène, respectant ainsi l'ordre croissant de leur volatilité.

b) Les hydrocarbures polyaromatiques

Les formules semi-développées et températures d'ébullition de quelques hydrocarbures polyaromatiques sont données dans le tableau 9.

Tableau 9: Formules semi-développées et températures d'ébullition de quelques hydrocarbures polyaromatiques.

Composé	Formule	T _{éb} (°C)
Acénaphène		279
Acénaphthylène		270
Phénanthrène		340
Anthracène		354

Les hydrocarbures polyaromatiques sont considérés comme des composés relativement apolaires par rapport aux phénols. Ils sont élués à travers les deux états, nématique et liquide, sur les trois phases stationnaires utilisées.

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Le couple acénaphène/acénaphylène est élué sur les phases SIVC et SVA dans la plage nématique et sur le mélange (SIVC+SVA) dans le domaine liquide. Ces deux composés sont séparés par le cristal liquide SIVC et non séparés par les phases SVA et SIVC+SVA (figure 27).

Dans le cas des isomères géométriques, phénanthrène et anthracène, les trois phases SIVC, SVA et SIVC+SVA permettent leur séparation avec une bonne résolution.

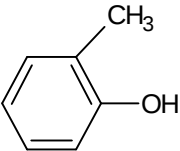
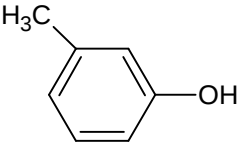
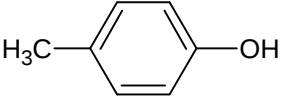
Nous avons relevé que les trois phases utilisées ont permis de séparer les isomères, dont les points d'ébullition sont supérieurs à 300 °C, à des températures relativement faibles.

Composés polaires

a) Les phénols

Les formules semi-développées et les températures d'ébullition de quelques isomères du phénols sont données dans le tableau 10.

Tableau 10: Formules semi-développées et températures d'ébullition des isomères du crésol

Composé	Formule	T _{éb} (°C)
o-crésol		191
m-crésol		201
p-crésol		202

Les chromatogrammes représentés dans la figure 26 montrent que la phase SIVC est la seule à résoudre totalement les isomères du crésol. Cette phase cristal liquide possédant deux groupements chlorophényles sur la chaîne latérale, a une affinité plus marquée vis-à-vis des

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

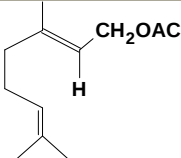
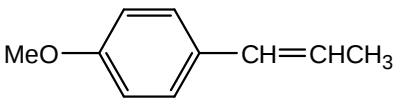
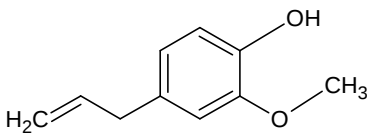
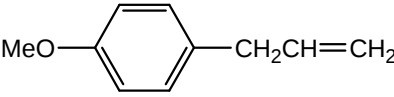
composés polaires. Il est à noter que le mélange des 2 phases n'améliore pas de manière significative la séparation des xylènes.

b) Les composés volatils des huiles essentielles [119]

Les chromatogrammes de mélanges de composés volatils constituant des huiles essentielles, obtenus sur les trois phases stationnaires, objet de notre étude, sont représentés sur la figure 28.

Quatre composés présentent un intérêt particulier en raison de leur séparation difficile en CPG capillaire sur les phases stationnaires conventionnelles, Ces composés sont: l'acétate de géranyl, l'anéthol, l'eugénol et l'estragol. Leur température d'ébullition et leur formule semi-développée sont données dans le tableau 11.

Tableau 11: Formules semi-développées et températures d'ébullition des produits naturels: acétate de géranyl, anéthol, estragol, eugénol,

Composé	Formule	T _{éb} (°C)
Acétate de géranyle		245
Anéthol		236
Eugénol		254
Estragole		216

Sur la phase SVA, le couple acétate de géranyle/anéthol présente une résolution pratiquement nulle alors que sur la phase SIVC les 2 composés sont très bien séparés.

L'ordre d'élution des quatre composés sur les phases SIVC et SVA est différent. Il se fait dans l'ordre anéthol-acétate de géranyl-estragole-eugénol, sur la phase SIVC et ne suit pas les températures d'ébullition des solutés. En effet, l'acétate de géranyl de $T_{\text{ébu}} = 245\text{ °C}$ est élué avant l'estragol de $T_{\text{ébu}}$, bien plus basse (216 °C). Notons aussi que le cis-isoeugénol et le trans-isoeugénol sont séparés avec une grande résolution bien que leurs températures d'ébullition soient voisines (262 et 266 °C). Ceci plaide en faveur de l'importance de la géométrie de la molécule dans la rétention sur les phases stationnaires cristal liquide.

Le couple de composés polaires fenchone/ linalool est bien séparé sur la phase SVA, mais pas sur la phase SIVC.

Le couple citronello/ cis-citral est bien résolu sur les phases "cristal liquide" pures, mais présente une résolution nulle sur le mélange 50/50 (figure 28). Notons que l'ordre d'élution de ces deux composés est inversé sur les phases SIVC et SVA.

Conclusion:

Il ressort des résultats obtenus, de l'étude des propriétés analytiques de deux cristaux liquides SIVC et SVA ainsi que de leur mélange équimassique, que ces phases adoptent un comportement différent, lié à la polarité et à la géométrie des solutés injectés.

En effet, la phase SVA contenant des groupements latéraux isopropyl $\left(\text{—}\langle\right)$, est la mieux adaptée à la séparation des composés apolaires tels les hydrocarbures aromatiques.

Le cristal liquide SIVC semble manifester un meilleur comportement chromatographique vis-à-vis des composés polaires tels les phénols. Ce comportement est probablement dû à l'introduction du chlore, élément polaire, sur le substituant latéral phényloxy, conférant ainsi une polarité plus accentuée à cette phase.

Les deux phases ont permis de bonnes séparations des composés volatils présents dans les huiles essentielles.

D'une manière générale, la phase 50% SIVC+50% SVA adopte un comportement chromatographique intermédiaire vis-à-vis de la majorité des composés étudiés.

En ce qui concerne les isomères géométriques, les trois phases permettent la séparation des formes cis et trans avec des résolutions supérieures aux phases conventionnelles. L'isomère cis est toujours élué avant l'isomère trans, ceci est dû probablement à leur géométrie. En effet, la forme trans, plus allongée que la forme cis, présente une plus grande interaction vis-à-vis du cristal liquide.

V-2- Etude comparative des propriétés de rétention d'un mélange binaire cristal liquide / phases conventionnelles

Dans cette partie de notre travail, nous nous proposons d'étudier le comportement analytique de divers composés vis-à-vis de phases stationnaires binaires constituées d'une phase conventionnelle (commerciale) et d'un cristal liquide, en chromatographie en phase gazeuse.

Les phases binaires sont préparées en mélangeant dans un solvant, à des taux différents, une phase stationnaire commerciale et un cristal liquide nouvellement synthétisé [120].

Une étude préalable portant sur l'influence de la polarité de la phase stationnaire nous a permis de retenir les trois phases suivantes : carbowax 20M, silicone OV 17 et silicone DC200 dont les principales propriétés sont données dans le tableau 12.

Tableau 12 : Caractéristiques des phases stationnaires conventionnelles.

Phase stationnaire	Description	Limites mini/ maxi de températures (°C)	Solvant	Indice CP	Polarité
Carbowax 20M	Polyéthylèneglycol	60 / 250	Chloroforme	55	Polaire
Silicone OV17	Polysiloxane 50%phényle,50%méthyle	0 / 350	Hexane	21	Moyennement polaire
Silicone DC 200	Polysiloxane 100% Méthyle	0 / 250	Hexane	5	Apolaire

V-2-1- Applications analytiques d'un mélange binaire constitué d'un cristal liquide SVA/ phases conventionnelles

Nous nous proposons dans cette partie de comparer les propriétés analytiques des phases stationnaires cristal liquide SVA, phases conventionnelles et un mélange des deux phases obtenues en dissolvant dans le dichlorométhane les quantités adéquates (5% w/w). L'imprégnation de toutes les colonnes s'est faite dans les mêmes conditions opératoires.

Quatre familles de composés chimiques couvrant un large domaine de polarités et de volatilités, ont été retenues pour réaliser cette étude. La première concerne les dérivés benzéniques peu polaires et volatils, la deuxième est constituée d'hydrocarbures polyaromatiques très peu volatils, la troisième famille se compose de phénols substitués de

polarité élevée et enfin, dans la quatrième et dernière famille, nous avons réuni les composés constituant d'huiles essentielles de différentes polarités et volatilités.

Le cristal liquide SVA retenu dans cette étude a pour structure :

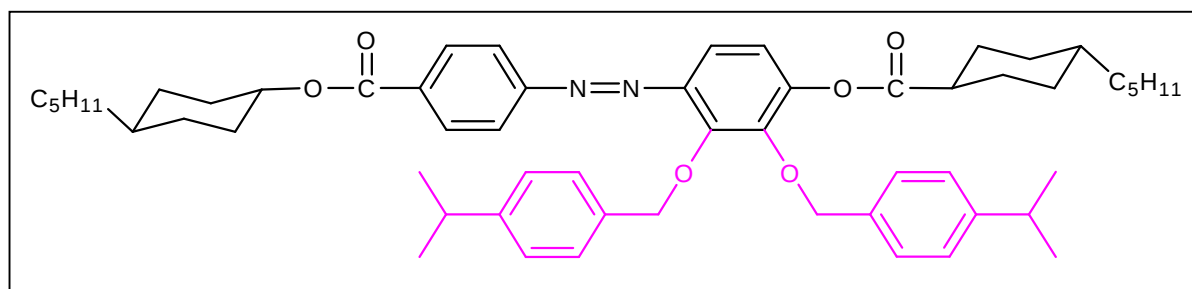


Figure 29 : Structure du cristal liquide SVA

V-2-1-1-Etude comparative des propriétés de séparation des phases stationnaires SVA, SVA+PEG 20M et PEG 20M

Les mélanges de solutés ont été injectés selon les conditions opératoires déjà décrites. Le programme de la température du four a été optimisé pour obtenir les meilleures séparations possibles pour chacune des 4 familles de composés.

Les temps de rétention relatifs des solutés sont reportés dans le tableau 14 et les figures 30 à 33 représentent les chromatogrammes de quelques mélanges. Leur étude nous a permis de préciser les points fondamentaux suivants :

Les trois phases SVA, SVA+PEG 20M et PEG 20M permettent de réaliser une séparation satisfaisante des hydrocarbures aromatiques en isotherme. Notons qu'à la température de 60 °C, le cristal liquide SVA est à l'état solide. Les isomères du xylène, particulièrement le méta et le para xylène, sont résolus convenablement sur les 3 phases comme le montre la figure 30.

Une séparation complète des isomères du diméthylphénol est obtenue, dans l'analyse chromatographique des composés phénoliques, à l'exception du couple 2,4-diméthyl phénol (pic n° 2) / 2,5-diméthyl phénol (pic n° 3), qui n'est résolu que par le cristal liquide SVA (figure 28). Les phénols sont totalement séparés sur la phase SVA et non résolus sur le PEG 20M, Le mélange des 2 phases n'améliore pas la séparation.

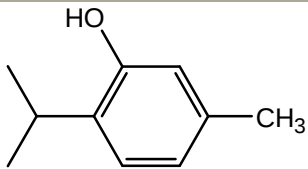
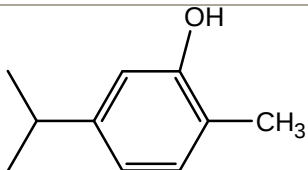
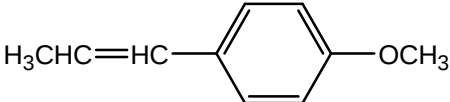
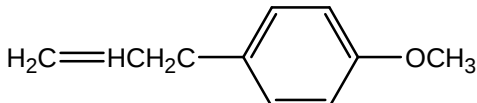
Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

L'anthracène et le phénanthrène, isomères peu polaires, mal séparés par la phase polaire PEG 20M, présentent une résolution supérieure à 1 sur le cristal liquide SVA et sur le mélange SVA+PEG 20M (figure 31).

La figure 33 montre la séparation des composés volatils présents dans les huiles essentielles avec les trois phases étudiées.

Les formules semi-développées des couples de composés mis en évidence avec leurs températures d'ébullition, sont données dans le tableau 13.

Tableau 13: Formules semi-développées et températures d'ébullition des produits naturels

Composé	Formule	Masse molaire	T _{éb} (°C)
Thymol		150,22	233
Carvacrol		150,22	238
Anéthol	$\text{H}_3\text{CHC}=\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ 	148,21	236
Estragole	$\text{H}_2\text{C}=\text{HCH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ 	148,21	216

Les couples d'isomères de position présents dans les produits naturels comme le thymol/carvacrol et l'anéthol/estragol sont totalement résolus sur les trois phases (figure 33).

La littérature [121] montre que le couple (anéthol/estragol) est élué avant le système (thymol/carvacrol) sur la phase stationnaire polyéthylène glycol. L'ordre d'élution obtenu sur la phase polyéthylène glycol est le même sur les trois phases étudiées SVA, SVA+PEG 20M et PEG 20M. Dans le cas de l'analyse de ces composés, la phase stationnaire SVA+PEG20M est la mieux adaptée; tous les solutés sont séparés et les pics obtenus sont fins et symétriques.

Tableau 14 : Temps de rétention relatifs des différents composés testés sur les colonnes capillaires SVA, PEG 20M et SVA+ PEG 20M,

Temps de rétention relatifs (r)			
Phase	SVA	SVA+PEG 20M	PEG20M
Température (°C)	Isotherme 60	Isotherme 60	Isotherme 80
Hydrocarbures aromatiques			
Benzène	0,219	0,267	0,334
Toluène	0,305	0,341	0,393
Ethylbenzène	0,446	0,488	0,337
m-xylène	0,511	0,547	0,627
p-xylène	0,491	0,519	0,597
o-xylène	0,565	0,632	0,771
Tertio-butylbenzène	0,806	0,934	0,980
1,2,3-triméthylbenzène	-	-	0,999
1,3,5-triméthylbenzène	0,924	0,993	1,058
Iso-butylbenzène	1,000	1,000	1,000
1,3-diéthylbenzène	1,328	1,436	1,405
1,2,4-triméthylbenzène	1,083	1,173	1,288
1,4-diéthylbenzène	1,367	1,513	1,493
1,2-diéthylbenzène	1,436	1,701	1,640
1,2,4,5-(CH ₃) ₄ Benzène	2,856	2,975	2,799

Température (°C)	100-220 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)	140-240 (4°C/min)
Composés phénoliques			
Phénol	0,513	0,609	0,647
2-Bromophénol	0,542	0,591	0,607
2,6-diméthylphénol	0,572	0,578	0,531
p-crésol	0,731	0,786	0,761
m-crésol	0,734	0,792	0,780
o-crésol	0,591	0,659	0,647
o-éthylphénol	0,778	0,813	0,750
2,4,6-triméthylphénol	0,845	0,757	0,657
2,4-diméthylphénol	0,798	0,837	0,764
2,5-diméthylphénol	0,833	0,828	0,768
3,5-diméthylphénol	1,022	0,995	0,922
2,3-diméthylphénol	0,879	0,944	0,874
m-éthylphénol	1,000	1,000	1,000
3,4-diméthylphénol	1,122	1,079	1,011
2,3,5-triméthylphénol	1,270	1,143	1,010
t-butylphénol	1,138	1,071	0,956
2,4,5-triméthylphénol	1,247	1,118	1,018
4-Chlorophénol	1,499	1,446	1,298
2,4-dichlorophénol	0,986	0,976	0,898
3-Chlorophénol	1,443	1,405	1,280
3-Bromophénol	1,938	1,751	1,561
2,6-dibromophénol	1,590	1,353	1,230
4-Bromophénol	1,965	1,743	1,629

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

3,5-dichlorophénol	2,619	2,163	1,966
m-phénylphénol	3,627	2,876	2,994
o-phénylphénol	2,218	1,544	1,706
p-phénylphénol	3,715	2,937	3,137

Temps de rétention relatifs (r)			
Phase	SVA	SVA+PEG20	PEG20M

Température (°C)	130-250 (4°C/min)	130-250 (4°C/min)	140-250 (4°C/min)
Hydrocarbures polyaromatiques			
Naphtalène	0,261	0,361	0,285
2-méthylnaphtalène	0,361	0,480	0,378
1-méthylnaphtalène	0,390	0,517	0,413
2,6-diméthylnaphtalène	0,527	0,698	0,532
Chloronaphtalène	0,515	0,657	0,492
1,6-diméthylnaphtalène	0,553	0,707	0,556
Acénaphtylène	0,697	0,952	0,711
Acénaphène	0,697	0,907	0,780
Bromonaphtalène	0,777	0,992	0,776
Fluorène	1,000	1,000	1,000
Phénanthrène	1,707	2,247	1,598
Anthracène	1,740	2,297	1,613
Fluoranthène	2,665	3,487	2,321
Pyrène	2,855	3,695	2,492
B(a)Fluorène	3,060	3,971	2,691
B(b)Fluorène	3,081	4,020	2,729

Température (°C)	100-220 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)	120-220 (4°C/min)
Produits volatils			
Limonène	0,288	0,225	0,188
Eucalyptol	0,301	0,231	0,193
Fenchone	0,424	0,310	0,314
Linalool	0,457	0,427	0,421
Camphre	0,572	0,451	0,438
Acétate de linalyl	0,640	0,491	0,446
Bornéol	0,761	0,645	0,562
Menthol	0,724	0,597	0,680
Terpinéol	0,865	0,680	0,672
Citronellol	0,962	0,844	0,800
Nérol	0,951	0,858	0,891
Acétate de citronellyl	0,974	0,728	1,302
Terpényl	1,071	0,785	0,693
Géraniol	1,000	1,000	1,000
Acétate de neryl	1,052	0,824	0,739
Carvone	1,081	0,820	0,784
Acétate de géranyl	1,151	0,922	0,802

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Bisabolène	1,511	1,065	-
Anethol	1,164	0,946	0,965
Thymol	1,657	1,768	1,962
Eugénol	1,730	1,675	1,937
Carvacrol	1,721	1,841	2,045
Estrgole	1,475	1,351	1,550
Cis-jasmone	1,977	1,409	-
Cis hex-3-èn-1-ol	0,263	0,241	0,251
Cis hex-2-èn-1-ol	0,270	0,257	0,271
1-Br-3-Cl propan-2-ol	0,550	0,723	1,036
1,3-Br ₂ propan-2-ol	0,848	1,030	1,388
1,3-Cl ₂ propan-2-ol	0,375	0,497	0,738

Le temps de rétention relatif (r) est calculé par la relation (IV.2).

Tableau 15 : Temps de rétention de différentes référence considérées.

Phase	SVA	SVA+PEG 20M	PEG 20M
Référence	Temps de rétention des composés de référence (t _{ref}) (min)		
Iso-butylbenzène	5,622	3,889	5,664
m-éthylphénol	9,021	11,960	13,605
Fluorène	11,093	8,729	14,045
Géraniol	7,169	8,127	8,679

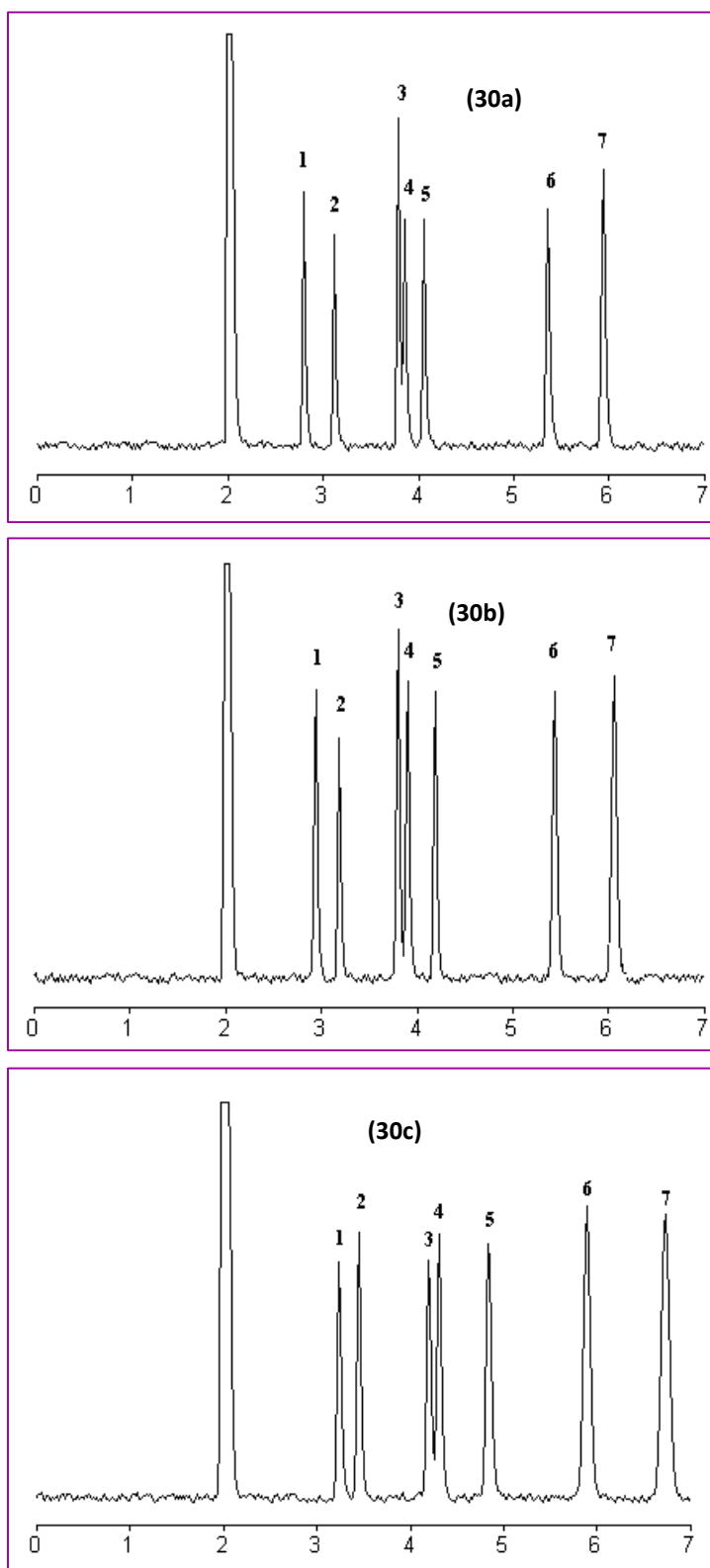


Figure 30 : Séparation des hydrocarbures aromatiques élués sur SVA (30a), SVA+ PEG 20M (30 b) à 60°C et PEG 20M (30c) à 80°C.

1) Benzène ; 2) Toluène ; 3) p-xylène ; 4) m-xylène ; 5) o- xylène ; 6)1,3,5triméthylbenzène ; 7) 1,2,4-triméthylbenzène.

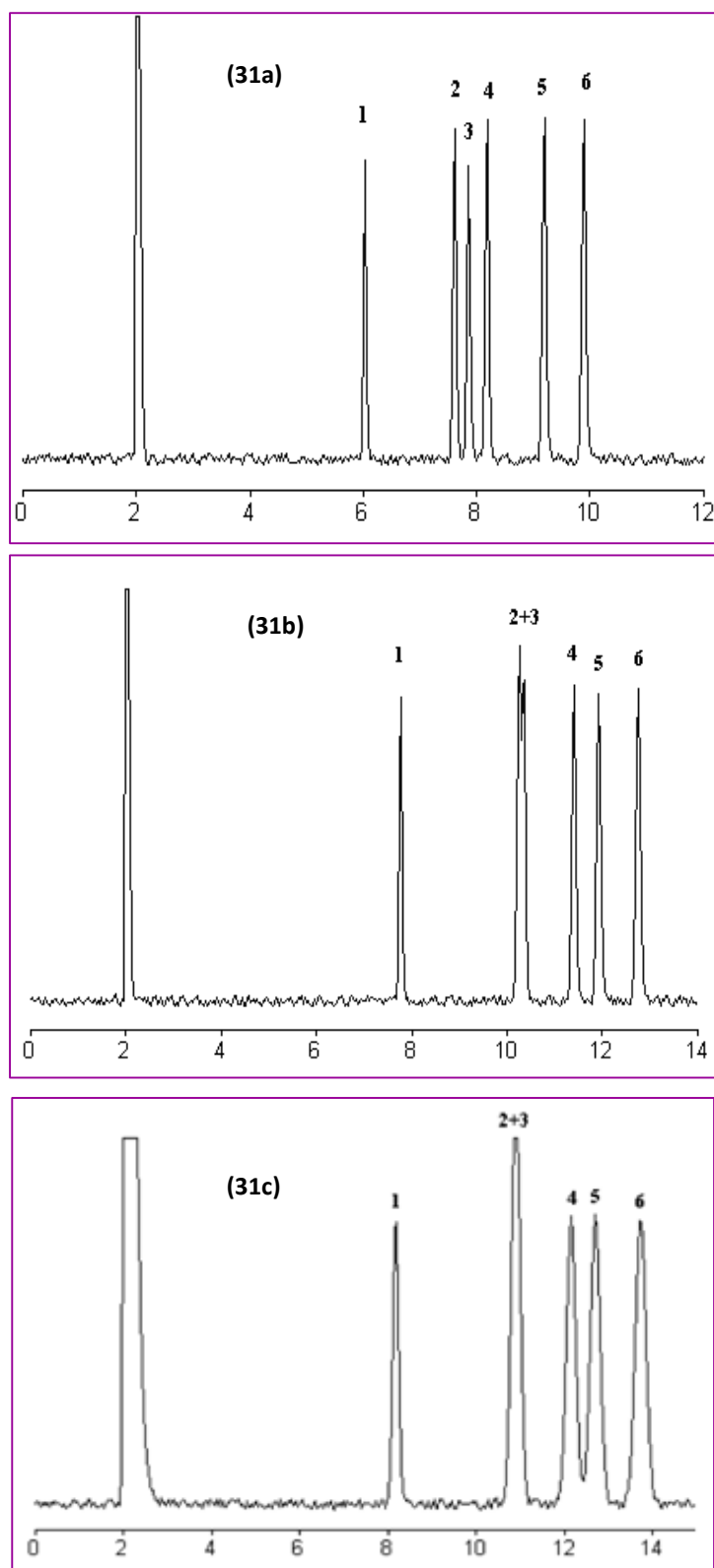


Figure 31 : Séparation de composés phénoliques élués sur SVA (31a), SVA+ PEG 20M (31) à 100°C puis 4°C/min et PEG 20M (31c) à 140°C puis 4°C/min.
 1) 2,6-diméthylphénol; 2) 2,4-diméthylphénol ; 3) 2,5-diméthylphénol; 4) 2,3-diméthylphénol; 5) 3,5-diméthylphénol; 6) 3,4-diméthylphénol.

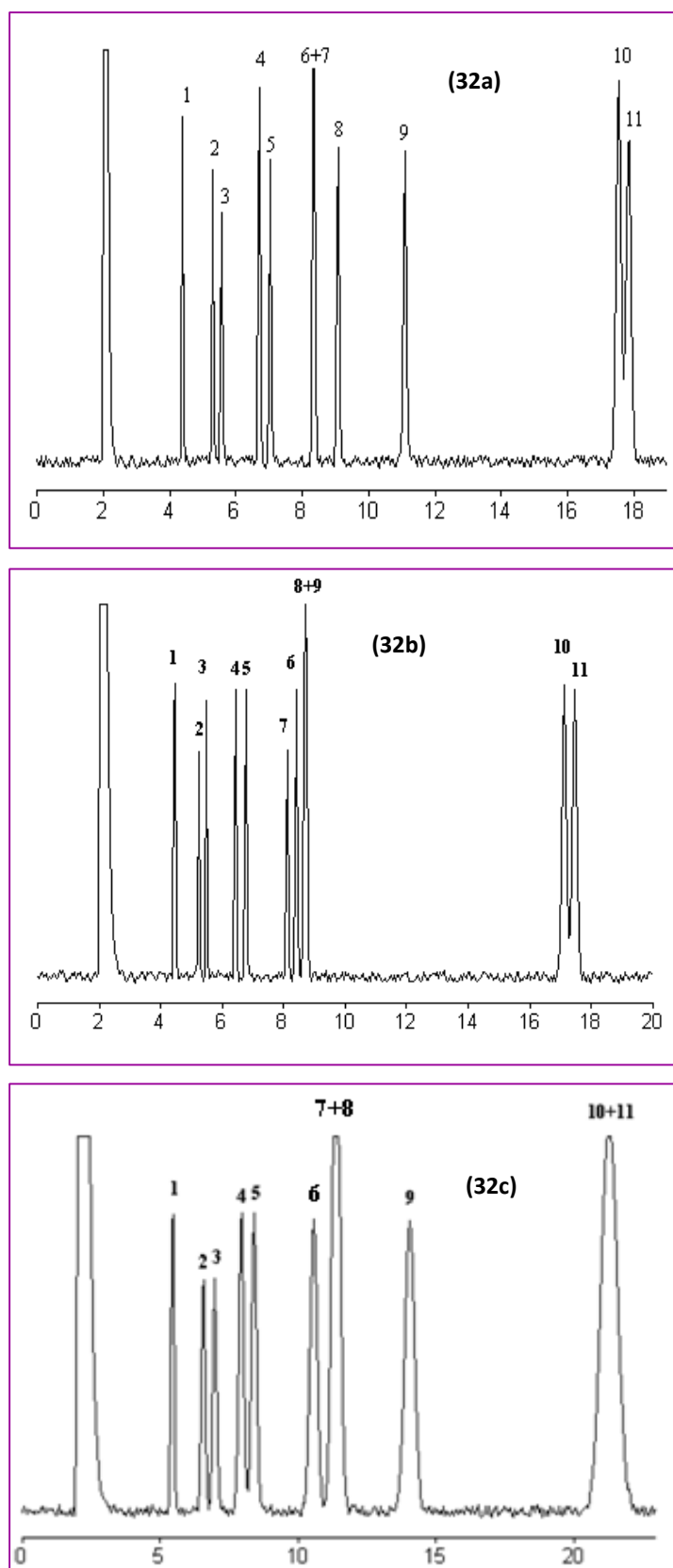


Figure 32 : Séparation des hydrocarbures polycycliques élués sur SVA (32a), SVA+ PEG 20M (32b) et PEG 20M (32c).

1) Naphtalène, **2)** 2-méthyl naphtalène, **3)** 1-méthyl naphtalène, **4)** 2,6 -diméthyl naphtalène, **5)** 1,6-diméthyl naphtalène, **6)** Acénaphthylène, **7)** Acénaphthène, **8)** Bromo-naphtalène, **9)** Fluorène, **10)** Phénanthrène, **11)** Anthracène.

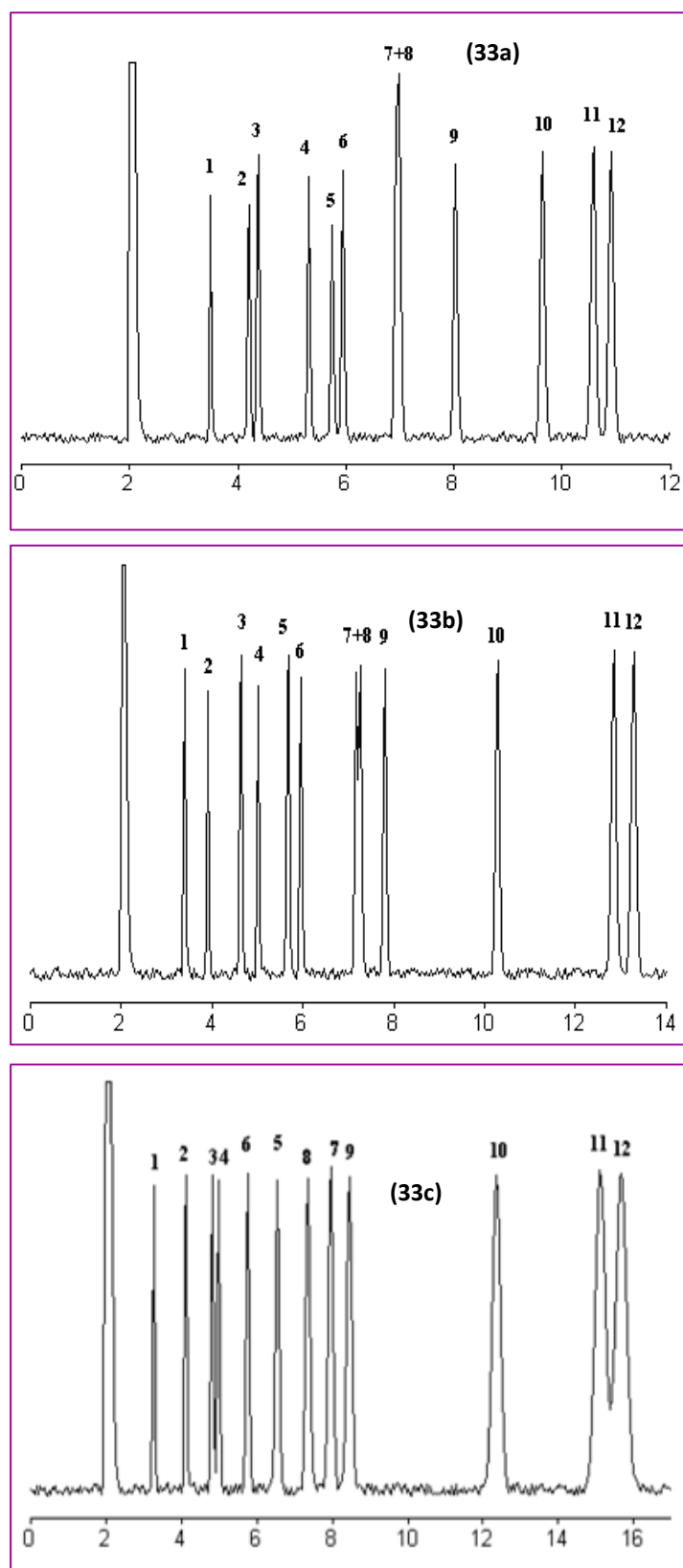


Figure 33 : Séparation des composés volatils élués sur SVA (33a), SVA+ PEG 20M (33b) et PEG 20M (33c).

1) Limonène, **2)** Fenchone, **3)** Linalool, **4)** Acétate de linalyl, **5)** Menthol, **6)** Bornéol, **7)** Nérol, **8)** Citronellol, **9)** Anéthol, **10)** Estragole, **11)** Thymol **12)** Carvacrol.

V-2-1-2-Etude comparative des propriétés de séparation des phases stationnaires SVA, SVA+OV17 et OV17

La même étude que précédemment est faite en remplaçant le PEG20M par la phase commerciale OV17, moins polaire.

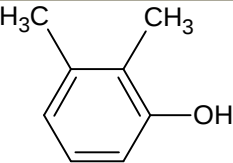
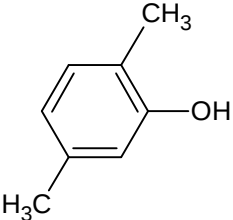
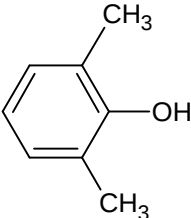
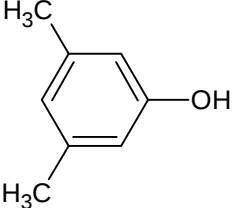
Les résultats concernant quelques séparations sont présentés sur les figures 34 à 37. Les temps de rétention relatifs de tous les solutés analysés sont consignés dans le tableau 17.

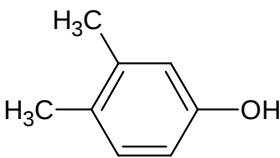
L'exploitation des résultats obtenus nous ont permis de faire les constatations suivantes:

- Les phases stationnaires SVA, SVA+OV17 et OV17 séparent les hydrocarbures aromatiques à l'exception du couple méta- et para-xylène, qui n'est séparé que par le cristal liquide SVA.

Les températures d'ébullition de quelques composés phénoliques utilisés sont données dans le tableau 16.

Tableau 16: Formules semi-développées et températures d'ébullition des isomères du diméthylphénol.

Composé	Formule	Téb (°C)
2,3-diméthylphénol		218
2,5-diméthylphénol		210
2,6-diméthylphénol		212
3,5-diméthylphénol		220

3,4-diméthylphénol		225
---------------------------	---	-----

- Les isomères 2,3 et 3,5-diméthylphénol sont totalement séparés sur les phases SVA et sur le mélange SVA+OV17. Quant aux isomères 2,3,5- et 2,4,5-triméthylphénol, ils présentent une faible résolution sur la phase SVA+OV17 comme le montre la figure 35.

- Dans le cas des hydrocarbures polyaromatiques, l'acénaphène et l'acénaphylène, composés ayant des points d'ébullition voisins, ne sont résolus que par les phases OV17 (moyennement polaire) et le mélange SVA+OV17: Par contre, le couple acénaphène/bromonaphtalène est séparé par les phases SVA (à l'état nématique) et SVA+OV17 (figure 36).

- Le cristal liquide SVA permet de séparer de manière satisfaisante les composés volatils (figure 37), avec un temps d'analyse relativement court (12 minutes). Ceci est principalement dû à la géométrie des molécules sondes utilisées qui est un paramètre important dans la rétention lorsqu'on utilise des phases stationnaires cristal liquide en CPG.

D'une manière générale, les résolutions obtenues sur la phase cristal liquide sont meilleures que celles obtenues sur l'OV17.

Le couple d'isomères de position, présents dans les produits naturels, comme le thymol et le carvacrole, est totalement résolu sur toutes les colonnes capillaires étudiées.

Tableau 17 : Temps de rétention relatifs de différents composés injectés sur les colonnes Capillaires SVA, OV17 et SVA+ OV17

Temps de rétention relatifs (r)			
Phase	SVA	SVA+ OV17	OV17
Température (°C)	Isotherme 60	Isotherme 60	Isotherme 60
Hydrocarbures aromatiques			
Benzène	0,219	0,126	0,213
Toluène	0,305	0,226	0,292
Ethylbenzène	0,446	-	0,448
m-xylène	0,511	0,425	0,461
p-xylène	0,491	0,427	0,457
o-xylène	0,565	0,536	0,578
1,3,5-triméthylbenzène	0,924	0,888	0,822
Iso-butylbenzène	1,000	1,000	1,000
1,3-diéthylbenzène	1,328	1,496	1,416
1,2,4-triméthylbenzène	1,083	1,057	0,930
1,4-diéthylbenzène	1,367	1,581	1,493
1,2-diéthylbenzène	1,436	-	1,617
1,2,4,5-(CH ₃) ₄ Benzène	2,856	2,865	2,356

Température (°C)	100-220 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)	100-150 (4°C/min)
Composés phénoliques			
Phénol	0,513	0,501	0,519
2-Bromophénol	0,542	0,594	0,621
2,6-diméthylphénol	0,572	0,649	0,665
p-crésol	0,731	0,734	0,911
m-crésol	0,734	0,734	0,903
o-crésol	0,591	0,612	0,773
o-éthylphénol	0,778	0,813	0,853
2,4,6-triméthylphénol	0,845	0,928	0,856
2,4-diméthylphénol	0,798	0,864	-
2,5-diméthylphénol	0,833	0,862	0,951
3,5-diméthylphénol	1,022	1,017	1,010
2,3-diméthylphénol	0,879	0,977	1,007
m-éthylphénol	1,000	1,000	1,000
3,4-diméthylphénol	1,122	1,114	1,113
2,3,5-triméthylphénol	1,270	1,278	1,279
t-butylphénol	1,138	1,173	1,167
2,4,5-triméthylphénol	1,247	1,262	1,534
4-Chlorophénol	1,499	1,339	1,490
2,4-dichlorophénol	0,986	0,997	-
3-Chlorophénol	1,443	1,724	1,214
3-Bromophénol	1,938	1,629	-
2,6-dibromophénol	1,590	1,622	-
4-Bromophénol	1,965	1,764	2,331
3,5-dichlorophénol	2,619	2,274	-

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

m-phénylphénol	3,627	3,291	-
o-phénylphénol	2,218	2,192	-
p-phénylphénol	3,715	3,356	-

Temps de rétention relatifs (r)			
Phase	SVA	SVA+ OV17	OV17

Température (°C)	130-250 (4°C/min)	130°C -240 (4°C/min)	150-250 (4°C/min)
Hydrocarbures polyaromatiques			
Naphtalène	0,261	0,365	0,379
2-méthylnaphtalène	0,361	0,559	0,452
1-méthylnaphtalène	0,390	0,521	0,477
2,6-diméthylnaphtalène	0,527	0,728	0,560
Chloronaphtalène	0,515	0,733	0,567
1,6-diméthylnaphtalène	0,553	0,800	0,600
Acénaphtylène	0,697	0,935	0,708
Acénaphène	0,697	0,969	0,744
Bromonaphtalène	0,777	1,004	0,752
Fluorène	1,000	1,000	1,000
Phénanthrène	1,707	1,991	1,757
Anthracène	1,740	2,025	1,917
Fluoranthène	2,665	2,928	3,000
Pyrène	2,855	3,177	3,277
B(a)Fluorène	3,060	3,432	-
B(b)Fluorène	3,081	-	-

Température (°C)	100-220 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)	80-150 (4°C/min)
Produits volatils			
Limonène	0,288	0,292	0,231
Eucalyptol	0,301	0,309	-
Fenchone	0,424	0,451	0,451
Linalool	0,457	0,454	0,468
Camphre	0,572	0,616	-
Acétate de linalyl	0,640	0,730	0,803
Bornéol	0,761	0,690	0,617
Menthol	0,724	0,690	0,681
Terpinéol	0,865	0,774	0,742
Citronellol	0,962	0,868	0,843
Nérol	0,951	0,900	0,863
Acétate de citronellyl	0,974	1,040	1,205
Terpényle	1,071	1,103	1,217
Géraniol	1,000	1,000	1,000
Acétate de neryl	1,052	1,125	1,300
Carvone	1,081	1,030	1,012
Acétate de géranyl	1,151	1,045	1,611
Bisabolène	1,511	1,343	1,673
Anethol	1,164	1,218	1,445

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Thymol	1,657	1,366	1,470
Eugénol	1,730	1,482	1,660
Carvacrol	1,721	1,424	1,561
Estragole	1,475	1,286	1,491
Cis-jasmone	1,977	1,675	1,720
Cis hex-3-èn-1-ol	0,263	0,218	0,205
Cis hex-2-èn-1-ol	0,270	0,229	0,214
1-Br-3-Cl propan-2-ol	0,550	0,479	0,562
1,3-Br ₂ propan-2-ol	0,848	0,727	0,833
1,3-Cl ₂ propan-2-ol	0,375	0,328	-

Le temps de rétention relatif (r) est calculé par la relation (IV.2).

Tableau 18 : Temps de rétention de différentes références utilisées.

Phase	SVA	OV17	SVA+ OV17
Référence	Temps de rétention des composés de référence (t _{ref}) (min)		
Iso-butylbenzène	5,622	6,119	10,062
m-éthylphénol	9,021	6,816	10,275
Fluorène	11,093	6,954	11,376
Géraniol	7,169	8,713	9,508

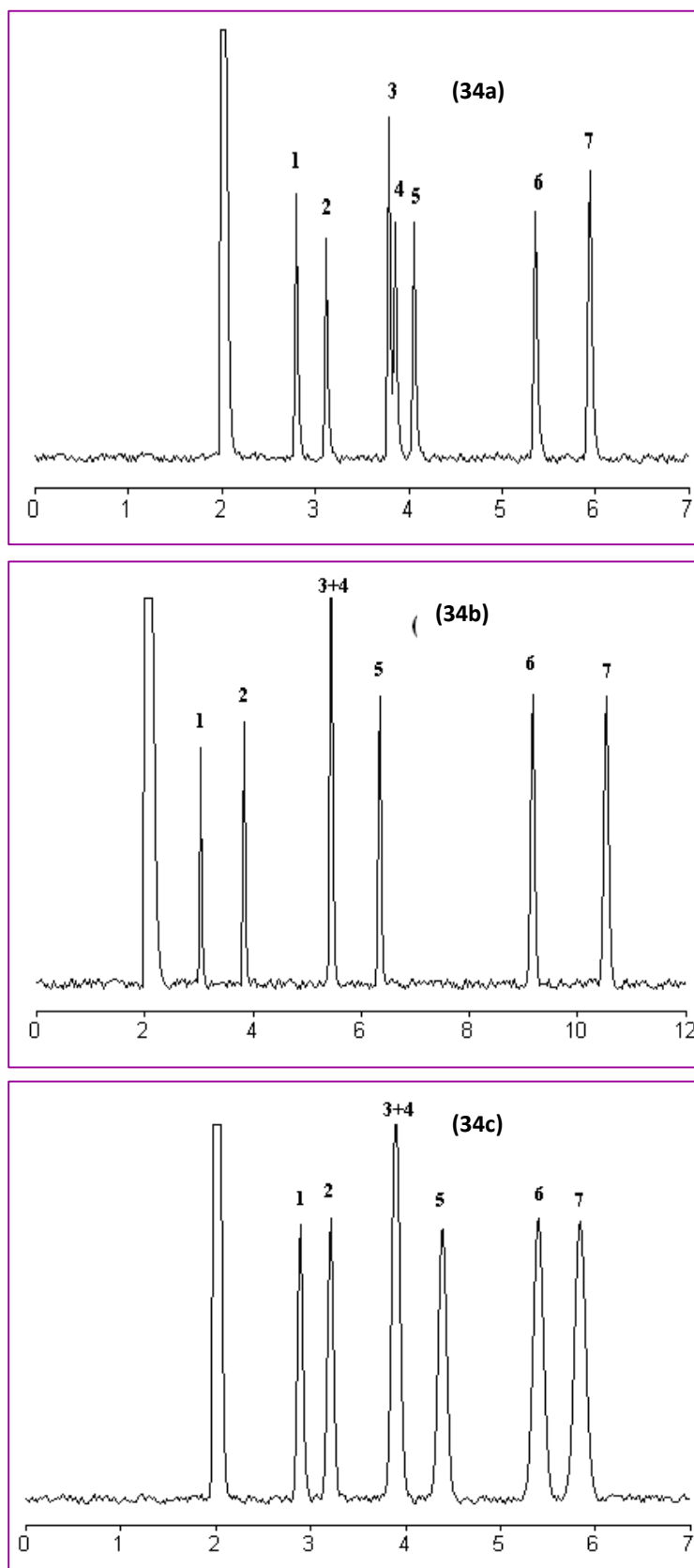


Figure 34 : Séparation des hydrocarbures aromatiques élués sur SVA (34a), SVA+ OV17 (34 b) à 60°C et OV17 (34c) à 80°C. 1) Benzène ; 2) Toluène ; 3) p-xylène ; 4) m-xylène ; 5) o- xylène ; 6) 1,3,5-triméthylbenzène ; 7) 1,2,4-triméthylbenzène.

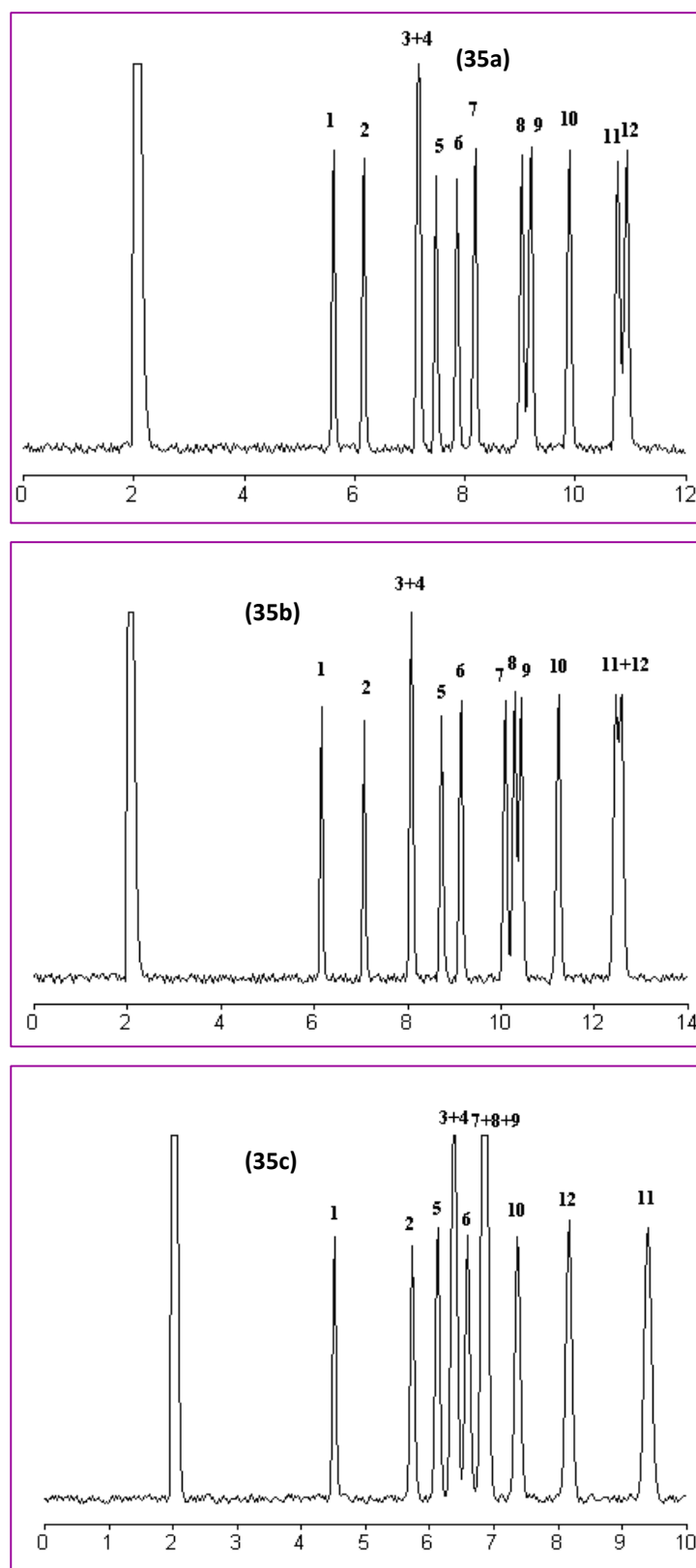


Figure 35 : Séparation des composés phénoliques élués sur SVA (35a), SVA+ OV17 (35 b) et OV17 (35c).

1) Phénol ; 2) o- crésol ; 3) m-crésol; 4) p-crésol; 5) o-éthylphénol; 6) 2,5-diméthylphénol ; 7) 2,3-diméthylphénol ; 8) m-éthylphénol ; 9) 3,5-diméthylphénol ; 10) 3,4-diméthylphénol ; 11) 2,4,5-triméthylphénol; 12) 2,3,5-triméthylphénol.

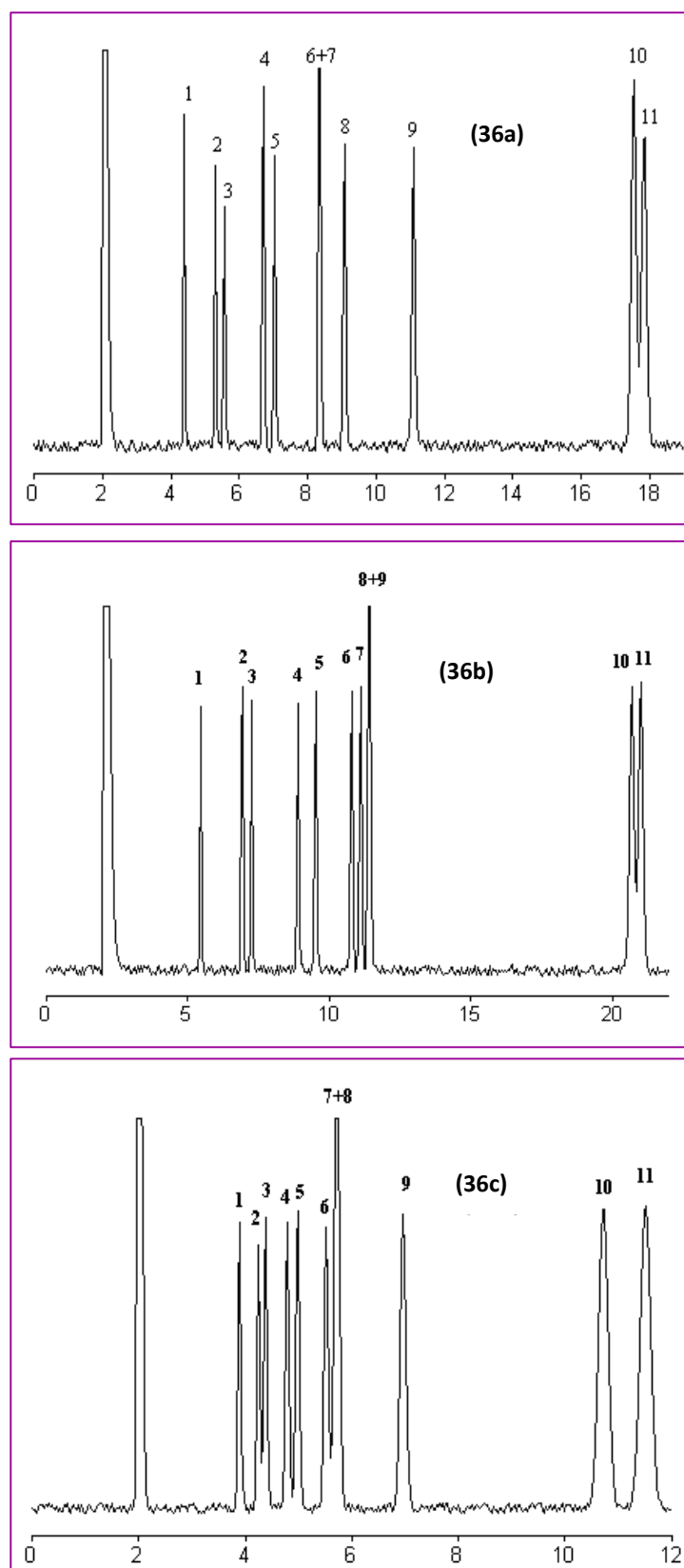


Figure 36 : Séparation des hydrocarbures polycycliques élués sur SVA (36a), SVA+OV17 (36b) et OV17 (36c).

1) Naphtalène, 2) 2-méthyl naphtalène, 3) 1-méthyl naphtalène, 4) 2,6 -diméthyl naphtalène, 5) 1,6-diméthyl naphtalène, 6) Acénaphtylène, 7) Acénaphtène, 8) Bromo-naphtalène, 9) Fluoréne, 10) Phénanthrène, 11) Anthracène.

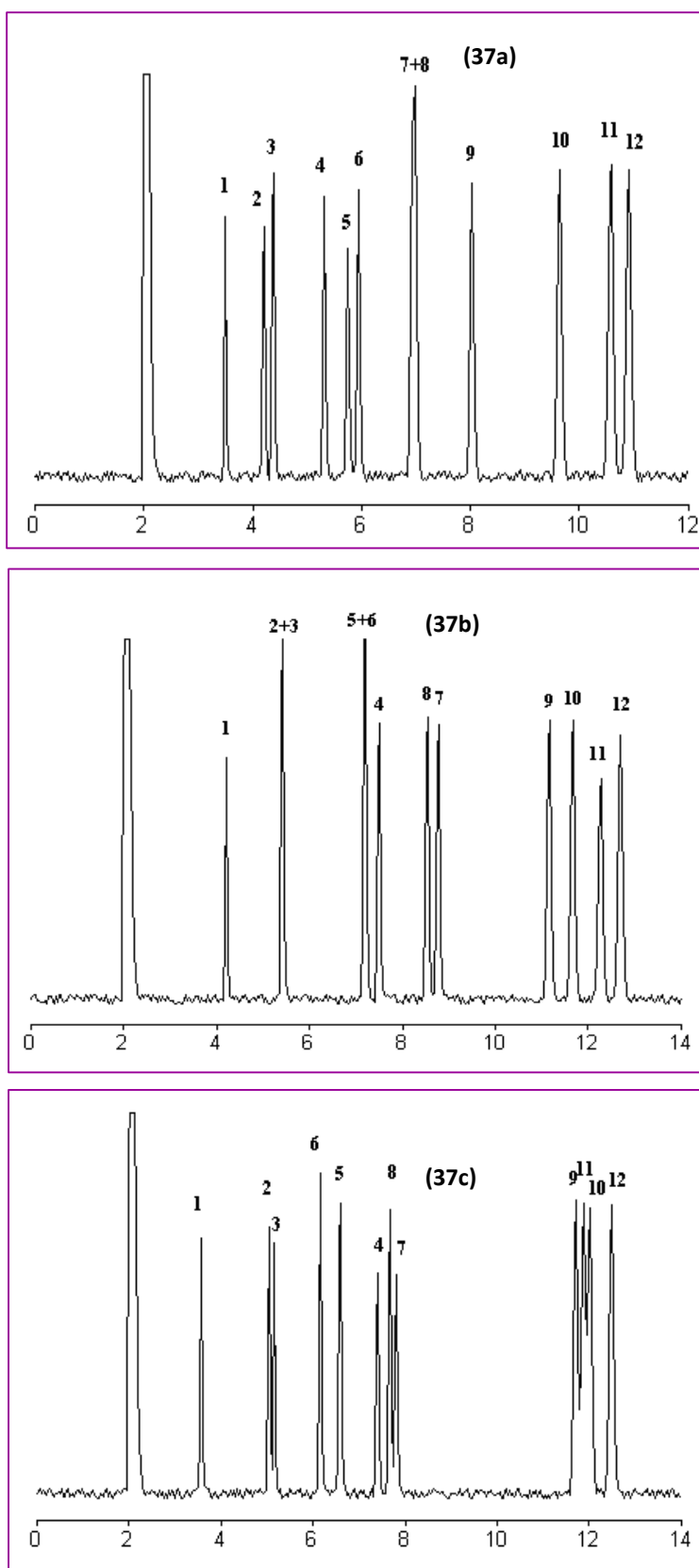


Figure 37 : Séparation des composés volatils élués sur SVA (37a), SVA+ OV17 (37 b) et OV17 (37c).

1) Limonène, 2) Fenchone, 3) Linalool, 4) Acétate de linalyl, 5) Menthol, 6) Bornéol, 7) Nérol, 8) Citronellol, 9) Anethol, 10) Estragole, 11) Thymol 12) Carvacrol.

V-2-1-3-Etude comparative des propriétés de séparation des phases stationnaires SVA, SVA+DC 200 et DC 200

Les chromatogrammes concernant quelques séparations sont présentés sur les figures 38 à 41. Les temps de rétention relatifs des solutés injectés sur les trois colonnes sont réunis dans le tableau 19.

À la lumière de l'explicitation des chromatogrammes obtenus, nous pouvons relever que :

- Pour le cristal liquide SVA, la phase solide présente des performances analytiques remarquables, Elle permet de réaliser une séparation satisfaisante des hydrocarbures aromatiques, Par ailleurs, la phase SVA est la seule à résoudre le couple méta et para-xylène. Les isomères 1,3-, 1,4- et 1,2-diéthylbenzène, sont totalement séparés sur les trois phases SVA, SVA+DC 200 et DC 200.
- Le 2,3-diméthyl phénol et le m-éthylphénol, solutés polaires, présentent une mauvaise séparation sur la DC 200 (phase apolaire) et l'ajout du cristal liquide à cette dernière améliore sensiblement la résolution de ces deux composés comme le montre le chromatogramme de la figure 39 (b).

La phase SVA+DC 200 est la seule à résoudre partiellement les isomères m- et p-crésol.

- La figure 40 montre que le mélange SVA+DC 200 présente des propriétés de rétention convenables vis-à-vis des hydrocarbures polyaromatiques légers.

Le couple acénaphène/acénaphthylène n'est pas résolu par le cristal liquide SVA. Ces deux composés présentent, en effet, des températures d'ébullition voisines (280 °C pour acénaphthylène et 279 °C pour l' acénaphène), L'ajout de la DC200 au cristal liquide améliore la séparation.

- Les résolutions obtenues, dans la séparation des huiles essentielles sont comparables sur les trois phases SVA, SVA+DC 200 et DC 200, Cependant, la phase SVA semble être la plus appropriée pour la séparation des composés volatils présents dans les huiles essentielles.

Certains couples de composés subissent des inversions dans l'ordre d'élution qui peuvent être expliquées par la géométrie de la molécule, sachant que le paramètre stérique possède une grande importance dans la séparation par les phases stationnaires cristal liquide en chromatographie.

Tableau 19: Temps de rétention relatifs de différents composés injectés sur les colonnes capillaires SVA, DC 200 et SVA+ DC 200

Temps de rétention relatifs (r)			
Phase	SVA	SVA+ DC 200	DC 200

Température (°C)	Isotherme 60	Isotherme 80	Isotherme 60
Hydrocarbures aromatiques			
Benzène	0,219	0,248	0,190
Toluène	0,305	0,350	0,279
m-xylène	0,511	0,528	0,436
p-xylène	0,491	0,533	0,431
o-xylène	0,565	0,591	0,500
1,3,5-triméthylbenzène	0,924	0,894	0,735
Iso-butylbenzène	1,000	1,000	1,000
1,3-diéthylbenzène	1,328	1,352	1,281
1,2,4-triméthylbenzène	1,083	1,071	0,908
1,4-diéthylbenzène	1,367	1,420	1,310
1,2-diéthylbenzène	1,436	1,470	1,492
1,2,4,5-(CH ₃) ₄ benzène	2,856	2,340	2,079

Température (°C)	100-220 (4°C/min)	120-220 (4°C/min)	80-220 (4°C/min)
Composés phénoliques			
Phénol	0,513	0,535	0,250
2-Bromorophénol	0,542	0,619	0,653
2,6-diméthylphénol	0,572	0,648	0,719
p-crésol	0,731	0,732	0,686
m-crésol	0,734	0,745	0,694
o-crésol	0,591	0,621	0,624
o-éthylphénol	0,778	0,805	0,846
2,4,6-triméthylphénol	0,845	0,914	1,051
2,4-diméthylphénol	0,798	0,862	0,913
2,5-diméthylphénol	0,833	0,862	0,888
3,5-diméthylphénol	1,022	1,023	1,047
2,3-diméthylphénol	0,879	0,974	1,013
m-éthylphénol	1,000	1,000	1,000
3,4-diméthylphénol	1,122	1,127	1,090
2,3,5-triméthylphénol	1,270	1,305	1,418
t-butylphénol	1,138	1,180	1,398
2,4,5-triméthylphénol	1,247	1,280	1,394
4-Chlorophénol	1,499	1,479	1,163
2,4-dichlorophénol	0,986	1,044	0,960
3-Chlorophénol	1,443	1,473	1,256
3-Bromophénol	1,938	1,961	1,642
2,6-dibromophénol	1,590	1,715	1,863
4-Bromophénol	1,965	1,991	1,705
3,5-dichlorophénol	2,619	2,764	2,543

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

m-phénylphénol	3,627	3,977	4,197
o-phénylphénol	2,218	2,411	2,742
p-phénylphénol	3,715	4,054	4,397

Temps de rétention relatifs (r)			
Phase	SVA	SVA+ DC 200	DC 200

Température (°C)	130-250 (4°C/min)	140 -240 (4°C/min)	130-240 (4°C/min)
Hydrocarbures polyaromatiques			
Naphtalène	0,261	0,301	0,485
2-méthylnaphtalène	0,361	0,396	0,613
1-méthylnaphtalène	0,390	0,445	0,643
2,6-diméthylnaphtalène	0,527	0,574	0,758
Chloronaphtalène	0,515	0,575	0,809
1,6-diméthylnaphtalène	0,553	0,618	0,849
Acénaphtylène	0,697	0,728	0,897
Acénaphène	0,697	0,748	1,003
Bromonaphtalène	0,777	0,786	0,915
Fluorène	1,000	1,000	1,000
Phénanthrène	1,707	1,604	1,207
Anthracène	1,740	1,630	1,299
Fluoranthène	2,665	2,397	2,104
Pyrène	2,855	2,672	2,154
B(a)Fluorène	3,060	2,949	3,539
B(b)Fluorène	3,081	2,920	3,870

Température (°C)	100-220 (4°C/min)	120-220 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)
Produits volatils			
Limonène	0,288	0,383	0,513
Eucalyptole	0,301	0,395	0,520
Fenchone	0,424	0,510	0,584
Linalool	0,457	0,511	0,605
Camphre	0,572	0,655	0,681
Acétate de linalyl	0,640	0,760	0,814
Bornéol	0,761	0,739	0,750
Menthol	0,724	0,756	0,766
Terpinéol	0,865	0,821	0,803
Citronellol	0,962	0,903	0,911
Nérol	0,951	0,918	0,927
Acétate de citronellyl	0,974	1,082	1,394
Terpényle	1,071	1,146	1,376
Géraniol	1,000	1,000	1,000
Acétate de neryl	1,052	1,141	1,434
Carvone	1,081	1,044	0,966
Acétate de géranyl	1,151	1,012	1,441
Bisabolène	1,511	1,635	2,119
Anethol	1,164	1,322	0,997

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Thymol	1,657	1,407	1,170
Eugénol	1,730	1,487	1,521
Carvacrol	1,721	1,474	1,211
Cis-jasmone	1,977	1,746	1,603
Cis hex-3-èn-1-ol	0,263	0,251	0,344
Cis hex-2-èn-1-ol	0,270	0,299	0,357
1-Br-3-Cl propan-2-ol	0,550	0,515	0,455
1,3-Br ₂ propan-2-ol	0,848	0,739	0,576
1,3-Cl ₂ propan-2-ol	0,375	0,376	0,381

Le temps de rétention relatif (r) est calculé par la relation (IV.2).

Tableau 20: Temps de rétention de différentes références considérées.

Phase	SVA	DC 200	SVA+ DC 200
Référence	Temps de rétention des composés de référence (t _{ref}) (min)		
Iso-butylbenzène	5,622	6,651	6,140
m-éthylphénol	9,021	6,534	7,943
Fluorène	11,093	7,106	12,607
Géraniol	7,169	5,586	7,399

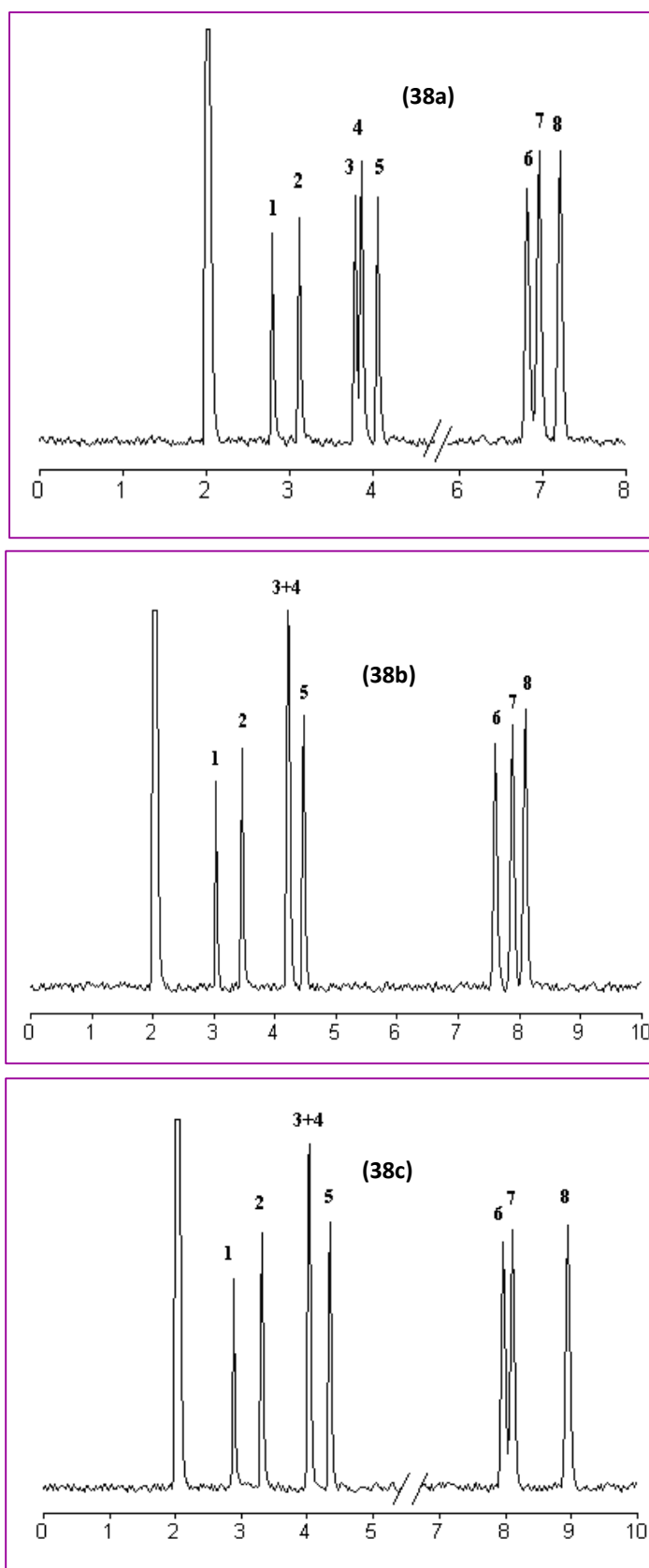


Figure 38 : Séparation des hydrocarbures aromatiques élués sur SVA (38a), SVA+ DC 200 (38b) et DC 200 (38c).

1) Benzène ; 2) Toluène ; 3) p-xylène ; 4) m-xylène ; 5) o-xylène ; 6) 1,3-diéthylbenzène; 7) 1,4-diéthylbenzène; 8) 1,2-diéthylbenzène.

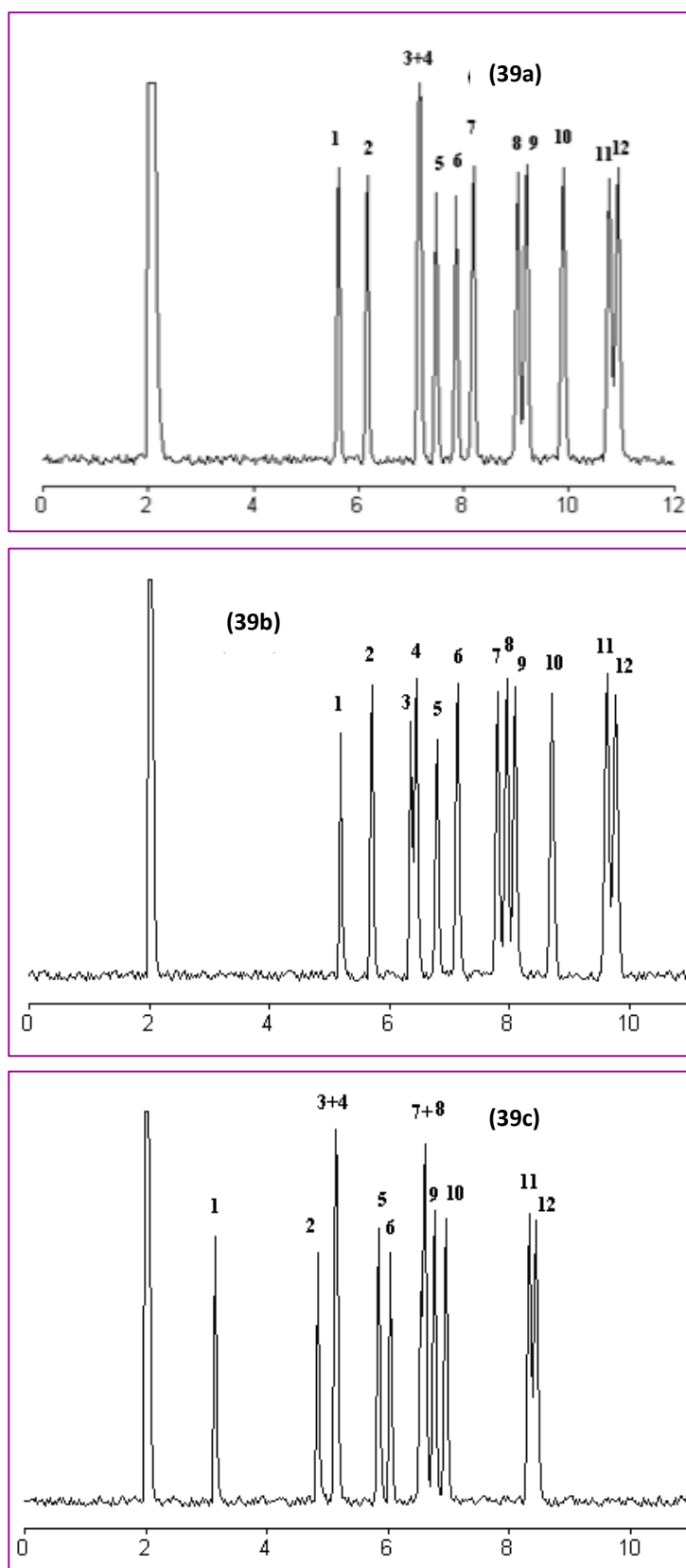


Figure 39 : Séparation des composés phénoliques élués sur SVA (39a), SVA+ DC 200 (39b) et DC 200 (39c).

1) Phénol ;2) o- crésol ; 3) m-crésol; 4) p-crésol; 5) o-éthylphénol; 6) 2,5-diméthylphénol ; 7) 2,3-diméthylphénol ;8) m-éthylphénol ; 9) 3,5-diméthylphénol ; 10) 3,4-diméthylphénol ; 11) 2,4,5-triméthylphénol; 12) 2,3,5-triméthylphénol.

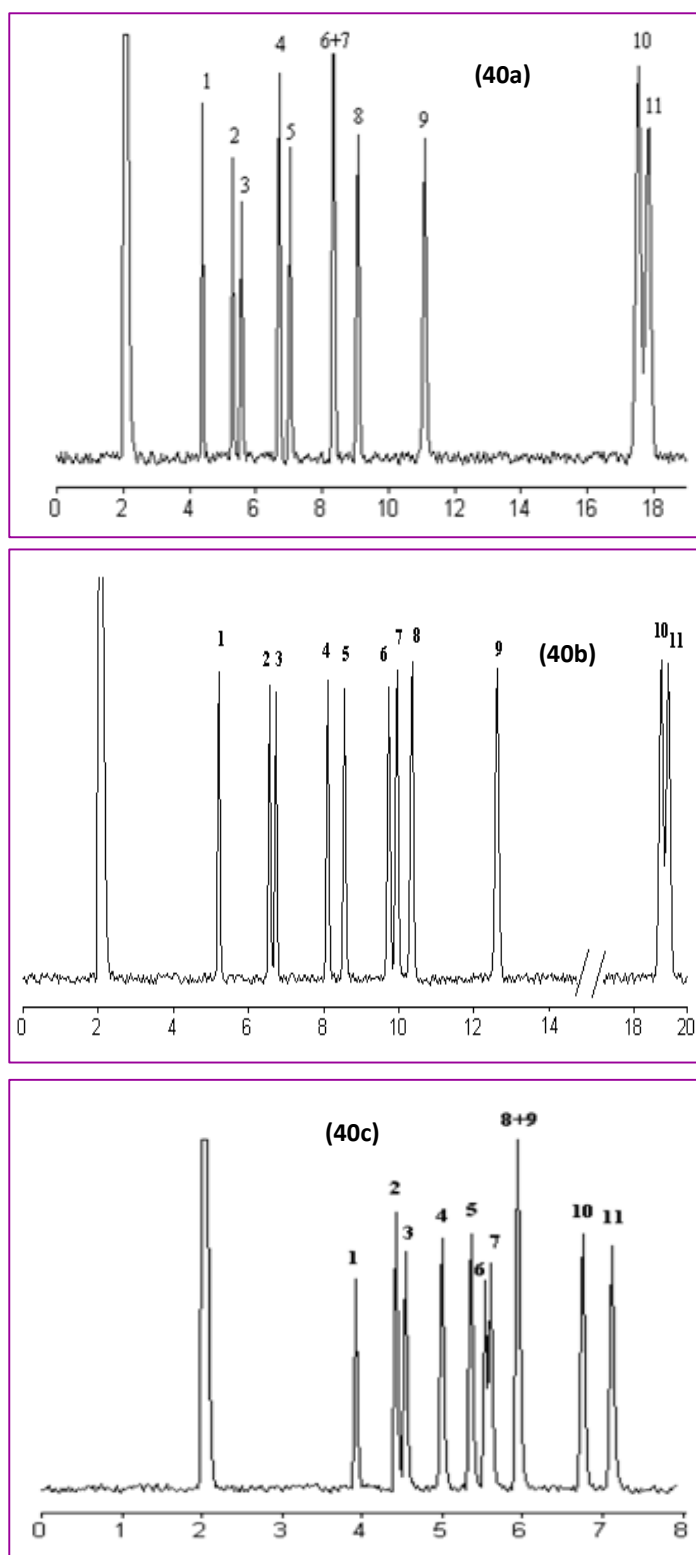


Figure 40 : Séparation des hydrocarbures polycycliques élués sur SVA (40a), SVA+ DC 200 (40b) et DC 200 (40c).

1) Naphtalène, 2) 2-méthyl naphtalène, 3) 1-méthyl naphtalène, 4) 2,6 -diméthyl naphtalène, 5) 1,6-diméthyl naphtalène, 6) Acénaphthylène, 7) Acénaphthène, 8) Bromo-naphtalène, 9) Fluoréne, 10) Phénanthrène, 11) Anthracène.

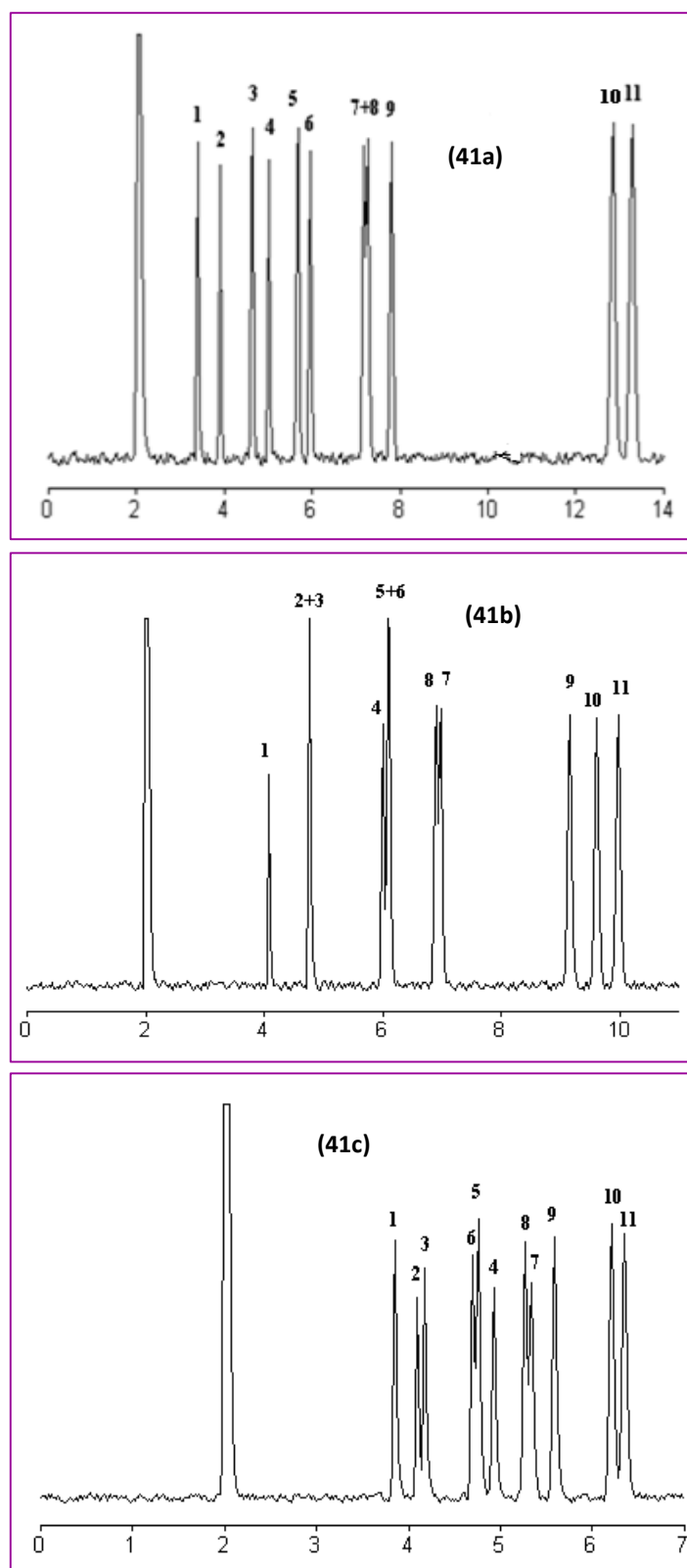


Figure 41 : Séparation des composés volatils élués sur SVA (41a), SVA+ DC 200 (41b) et DC 200 (41c).

1) Limonène, 2) Fenchone, 3) Linalool, 4) Acétate de linalyl, 5) Menthol, 6) Bornéol, 7) Nérol, 8) Citronellol, 9) Anethol, 10) Thymol 11) Carvacrol .

Conclusion

L'étude comparative des propriétés de rétention des phases stationnaires : 100 % de SVA, SVA+ phases conventionnelles et de leur mélange (50/50) a été réalisée.

Nous avons choisi trois phases conventionnelles de polarité décroissante : PEG 20M (polaire), OV 17 (moyennement polaire) et DC 200 (apolaire).

Les propriétés de séparation des trois phases : SVA, SVA+ PEG 20M et PEG 20M sont comparables. La phase SVA+ PEG 20M présente des performances analytiques remarquables vis-à-vis de diverses familles de composés chimiques.

Pour les phases stationnaires : SVA, SVA+ OV 17 et OV 17, nous avons observé une meilleure aptitude de la phase SVA+ OV 17 à séparer plusieurs couples de solutés doués de polarités et de volatilités différentes.

Dans le cas des phases SVA, SVA+ DC 200 et DC 200, le mélange SVA+ DC 200 est tout indiqué pour séparer des hydrocarbures aromatiques, polyaromatiques et phénoliques.

V-2-2- Applications analytiques d'un mélange binaire constitué d'un cristal liquide SIVC / phases conventionnelles

Nous nous proposons dans cette partie de mener la même étude que précédemment en remplaçant le cristal liquide SVA par SIVC. Ce dernier ayant montré des propriétés chromatographiques plus intéressantes vis-à-vis d'une grande majorité de solutés, sera étudié plus en détail.

Nous avons préparé des mélanges à des proportions variables (25 , 50 et 75 %) du cristal liquide et phases conventionnelles commerciales.. La préparation et l'imprégnation des colonnes capillaires en silice fondue ont été faites dans les mêmes conditions que celles préparées pour l'étude de SVA.

V-2-2-1- Etude comparative des propriétés de rétention de phases stationnaires X%SIVC + Y% PEG 20 M

Les résultats concernant quelques séparations sur différentes familles chimiques sont présentés sur les figures 42 à 45, Les résultats complémentaires sont portés dans le tableau 22.

Leur étude nous a permis de préciser les points fondamentaux suivants:

- La meilleure résolution des hydrocarbures aromatiques est obtenue en isotherme pour l'ensemble des colonnes chromatographiques.
- Les isomères méta- et para-xylène ne sont pas séparés par le cristal liquide. Cependant, l'ajout du PEG 20M au cristal liquide [(50% PEG 20M + 50% SIVC) et (75% PEG 20M + 25% SIVC)] permet comme le montre la figure 42, une bonne résolution.
- Le couple méta et para crésol est convenablement résolu par la phase cristal liquide SIVC. Le para crésol, de forme plus allongée, est plus retenu par la phase stationnaire cristal liquide que le méta crésol. Il apparaît que l'ajout du PEG 20M au cristal liquide diminue la résolution de ces deux composés (figure 43).

L'ordre d'élution des isomères du crésol dépend de la position relative des méthyles. Sur le cristal liquide SIVC, l'ordre d'élution est : ortho-méta-para, Par contre, sur le PEG 20M, l'ordre d'élution est inversé : ortho-para-méta.

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

- Les chromatogrammes représentés sur la figure 44 ainsi que les résultats obtenus pour les hydrocarbures polyaromatiques (tableau 22), montrent que la meilleure résolution des hydrocarbures polyaromatiques est obtenue sur la phase cristal liquide pur.

L'ajout du PEG 20M au cristal liquide entraîne une inversion entre des pics de l'acénaphène et l'acénaphthylène. Ce phénomène, souvent rencontré en chromatographie en phase gazeuse, s'explique beaucoup plus par les interactions soluté/phase stationnaire que par la polarité des composés.

Une séparation complète du couple phénanthrène/anthracène a été facilement obtenue sur le cristal liquide avec une bonne résolution. Les tailles moléculaires de ces deux composés sont identiques, mais leurs formes sont différentes; comme pour le couple para-xylène et méta-xylène, l'anthracène, plus allongé que le phénanthrène, sera plus retenu par le cristal liquide. Cette propriété confère au cristal liquide de réelles possibilités de séparations d'isomères basées sur la géométrie des molécules en plus de leur polarité et de leur température d'ébullition.

- Il en est de même pour le couple d'isomères terpinéol/bornéol ; leur séparation n'est effective qu'en présence du cristal liquide. Il semble que la phase SIVC retient préférentiellement la double liaison présente dans le terpinéol, cette phase montre ainsi une plus grande affinité pour le terpinéol qui est élué en dernier.

Le couple camphre (pic n° 4) /acétate de linalyl (pic n° 6) est mal résolu sur le PEG 20M, mais l'ajout du cristal liquide améliore la résolution (figure 45).

La figure (45a) montre que sur la phase SIVC, l'ordre d'élution est :

☞ Camphre / Bornéol / Acétate de linalyl.

☞ Citronellol / Acétate de citronellyl / Terpenyl.

Alors que sur les phases SIVC + PEG 20M, l'ordre d'élution est inversé et se présente comme suit:

☞ Camphre / Acétate de linalyl / Bornéol.

☞ Acétate de citronellyl / Terpenyl/ Citronellol.

Les formules semi-développées des couples de composés mis en évidence avec leurs températures d'ébullition sont, données dans le tableau 21.

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Tableau 21: Formules semi-développées et températures d'ébullition des produits naturels étudiés.

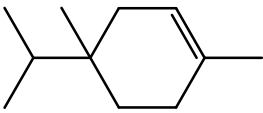
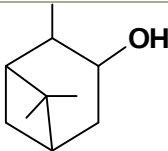
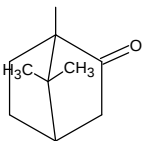
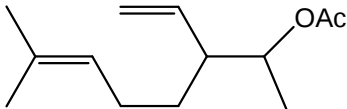
Composé	Formule	Masse molaire	T _{éb} (°C)
Terpinéol		154,25	212
Bornéol		154,25	214
Camphre		148,21	236
Linalyl acétate		196,29	220

Tableau 22 : Temps de rétention relatif de différents composés injectés sur les colonnes capillaires SIVC, X% SIVC+Y% PEG, PEG20M

Temps de rétention relatifs (r)					
Phase	SIVC	SIVC +PEG 25/75	SIVC + PEG 50/50	SIVC+ PEG 75/25	PEG 20M

Température (°C)	Isotherme 60	Isotherme 80	Isotherme 60	Isotherme 80	Isotherme 80
Hydrocarbures aromatiques					
Benzène	0,327	0,302	0,239	0,411	0,334
Toluène	0,420	0,366	0,311	0,431	0,393
Ethylbenzène	0,546	-	0,455	-	0,337
m-xylène	0,603	0,591	0,456	0,664	0,627
p-xylène	0,606	0,567	0,507	0,660	0,597
o-xylène	0,674	0,714	0,604	0,752	0,771
1,3,5-triméthylbenzène	1,438	1,038	0,986	1,058	1,058
Iso-butylbenzène	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1,3-diéthylbenzène	1,403	1,410	1,498	1,359	1,405
1,2,4-triméthylbenzène	1,085	1,220	1,235	1,219	1,288
1,4-diéthylbenzène	1,523	1,521	1,488	1,462	1,493
1,2-diéthylbenzène	1,654	1,255	1,670	1,526	1,640
1,2,4,5-(CH ₃) ₄ Benzène	2,766	2,758	2,992	2,628	2,799

Temps de rétention relatifs (r)					
Phase	SIVC	SIVC +PEG 25/75	SIVC + PEG 50/50	SIVC+ PEG 75/25	PEG20M

Température (°C)	100-180 (4°C/min)	140-240 (4°C/min)	130-240 (4°C/min)	130-240 (4°C/min)	140-250 (4°C/min)
Hydrocarbures polyaromatiques					
Naphtalène	0,248	0,390	0,286	0,301	0,285
2-méthylnaphtalène	0,382	0,513	0,384	0,414	0,378
1-méthylnaphtalène	0,442	0,555	0,418	0,444	0,413
2,6-diméthylnaphtalène	0,542	0,733	0,556	0,592	0,532
Chloronaphtalène	0,573	0,660	0,516	0,560	0,492
1,6-diméthylnaphtalène	0,613	0,713	0,562	0,618	0,556
Acénaphtylène	0,691	0,978	0,761	0,789	0,711
Acénaphtène	0,737	0,914	0,719	0,768	0,780
Bromonaphtalène	0,829	0,982	0,788	0,823	0,776
Fluorène	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Phénanthrène	1,568	1,847	1,615	1,582	1,598
Anthracène	1,616	1,905	1,636	1,593	1,613
Fluoranthène	-	2,912	2,376	2,336	2,321
Pyrène	-	3,222	2,554	2,553	2,492
B(a)Fluorène	-	3,615	2,773	2,797	2,691
B(b)Fluorène	-	-	2,803	-	2,729

Temps de rétention relatifs (r)					
Phase	SIVC	SIVC +PEG 25/75	SIVC + PEG 50/50	SIVC+ PEG 75/25	PEG20M

Température (°C)	100 -180 (4°C/min)	140 -220 (4°C/min)	120 -220 (4°C/min)	120 -220 (4°C/min)	140 -240 (4°C/min)
Composés phénoliques					
Phénol	0,470	0,671	0,652	0,625	0,647
2-Bromorophénol	0,551	0,642	0,597	0,607	0,607
2,6-diméthylphénol	0,593	0,580	0,559	0,587	0,531
p-crésol	0,688	0,820	0,788	0,785	0,761
m-crésol	0,665	0,828	0,797	0,797	0,780
o-crésol	0,558	0,698	0,658	0,627	0,647
o-éthylphénol	0,869	0,804	0,790	0,789	0,750
2,4,6-triméthylphénol	0,713	0,727	0,736	0,771	0,657
2,4-diméthylphénol	-	0,830	0,824	0,834	0,764
2,5-diméthylphénol	0,805	0,827	0,814	0,826	0,768
3,5-diméthylphénol	0,960	1,000	0,994	1,004	0,922
2,3-diméthylphénol	0,912	0,949	0,938	0,951	0,874
m-éthylphénol	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,4-diméthylphénol	1,110	1,074	1,079	1,101	1,011
2,3,5-triméthylphénol	1,308	1,101	1,129	1,157	1,010
t-butylphénol	1,042	1,022	1,046	1,044	0,956
2,4,5-triméthylphénol	1,035	1,075	1,100	1,136	1,018
4-Chlorophénol	1,441	1,469	1,317	1,422	1,298
2,4-dichlorophénol	-	0,997	0,982	0,982	0,898

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

3-Chlorophénol	1,366	1,471	1,453	1,448	1,280
3-Bromophénol	1,993	1,808	1,788	1,808	1,561
2,6-dibromophénol	1,930	1,371	1,362	1,946	1,230
4-Bromophénol	2,037	1,814	1,806	2,339	1,629
3,5-dichlorophénol	3,042	2,194	2,246	2,245	1,966
3,4-dichlorophénol	3,156	2,515	2,370	2,368	2,107
m-phénylphénol	5,118	3,152	3,167	3,811	2,994
o-phénylphénol	2,796	1,844	1,889	2,484	1,706
p-phénylphénol	5,488	3,246	3,249	3,915	3,137

Temps de rétention relatifs (r)					
Phase	SIVC	SIVC +PEG 25/75	SIVC + PEG 50/50	SIVC+ PEG 75/25	PEG20M

Température (°C)	80 -150 (4°C/min)	120 -220 (4°C/min)	100 -220 (4°C/min)	100 -220 (4°C/min)	120-220 (4°C/min)
Produits volatils					
Limonène	0,371	0,221	0,188	0,208	0,188
Eucalyptole	0,348	0,225	0,193	0,217	0,193
Fenchone	0,490	0,346	0,314	0,344	0,314
Linalool	0,503	0,439	0,421	0,409	0,421
Camphre	0,600	0,495	0,438	0,500	0,438
Acétate de linalyl	0,693	0,675	0,446	0,521	0,446
Bornéol	0,663	0,705	0,680	0,668	0,562
Menthol	0,676	0,616	0,562	0,629	0,680
Terpinéol	0,822	0,706	0,672	0,718	0,672
Citronellol	0,914	0,839	0,800	0,867	0,800
Nérol	0,943	0,897	0,891	0,898	0,891
Acétate de citronellyl	1,040	0,677	1,302	0,758	1,302
Terpényl	1,237	0,755	0,693	0,834	0,693

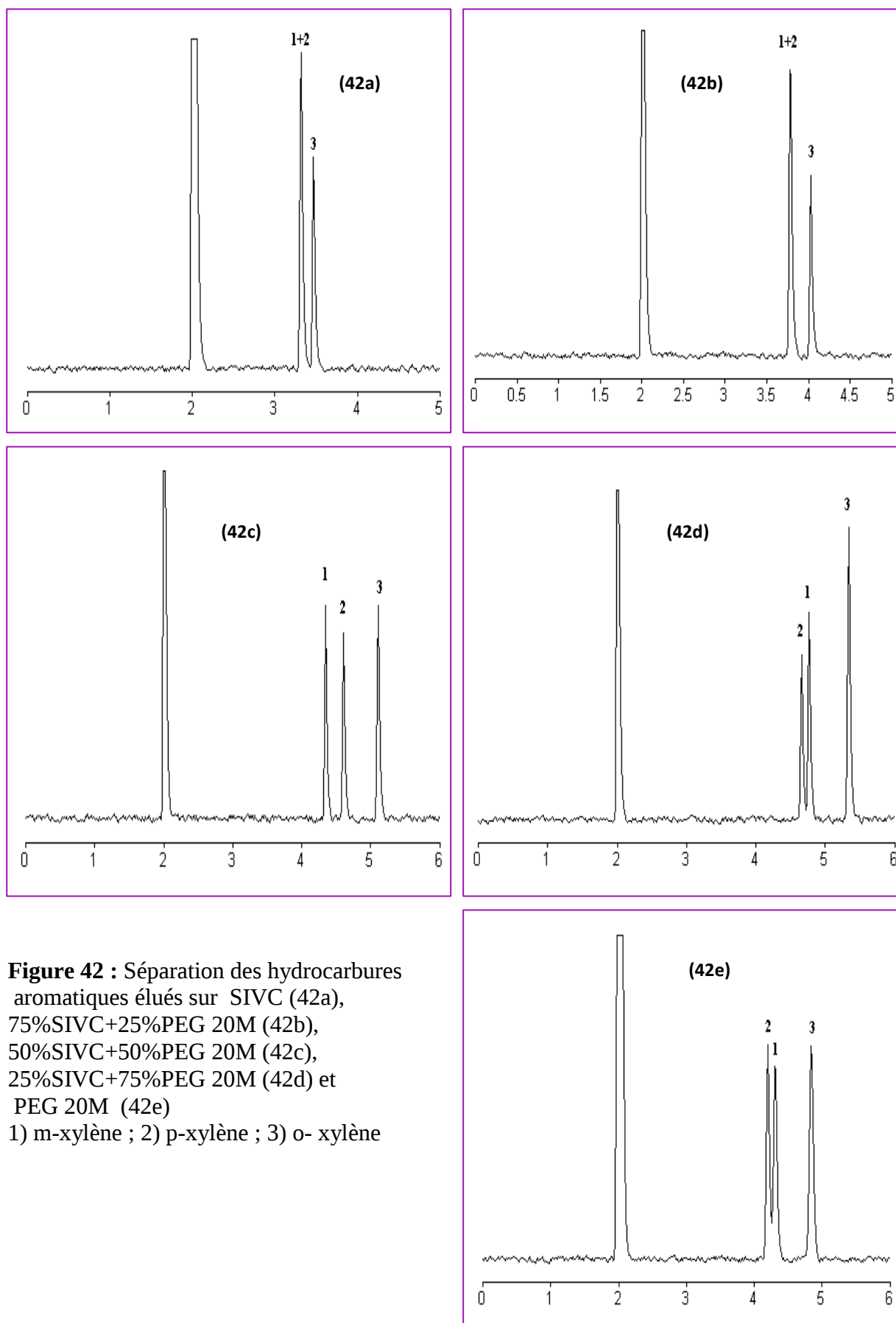
Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Géraniol	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Acétate de neryl	0,854	0,792	0,739	0,843	0,739
Carvone	1,075	0,837	0,784	0,899	0,784
Acétate de géranyl	1,293	0,861	0,802	0,913	0,802
Anethol	1,377	1,029	0,965	1,340	0,965
Thymol	1,612	1,675	1,962	1,425	1,962
Eugénol	1,921	1,758	1,937	1,530	1,937
Carvacrol	1,704	1,737	2,045	1,594	2,045
Cis hex-3-èn-1-ol	0,310	0,274	0,251	0,231	0,251
Cis hex-2-èn-1-ol	0,319	0,291	0,271	0,250	0,271
1-Br-3-Cl propan-2-ol	0,595	0,962	1,036	0,488	1,036
1,3-Br ₂ propan-2-ol	0,874	1,267	1,388	0,981	1,388
1,3-Cl ₂ propan-2-ol	0,430	0,310	0,738	0,485	0,738

Le temps de rétention relatif (r) est calculé par la relation (IV.2).

Tableau 23 : Temps de rétention de différentes références considérées.

Phase	SIVC	SIVC + PEG 75/25	SIVC +PEG 50/50	SIVC +PEG 25/75	PEG20M
Référence	Temps de rétention des composés de référence (t_{ref}) (min)				
Iso-butylbenzène	4,167	4,686	7,126	6,664	5,664
m-éthylphénol	6,490	11,129	11,200	11,841	13,605
Fluorène	15,605	14,955	13,497	13,479	14,045
Géraniol	5,553	11,280	10,158	9,969	8,679



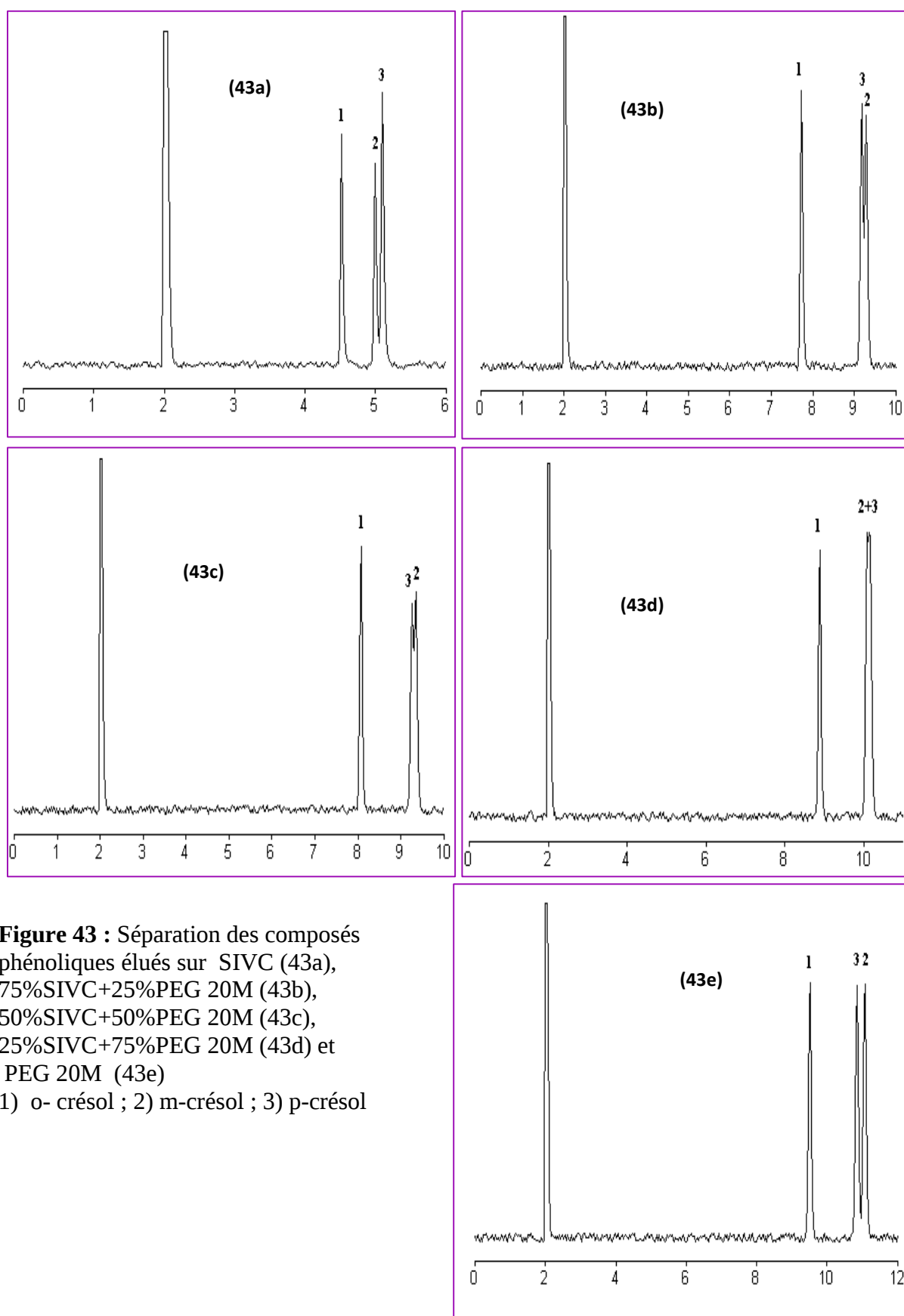
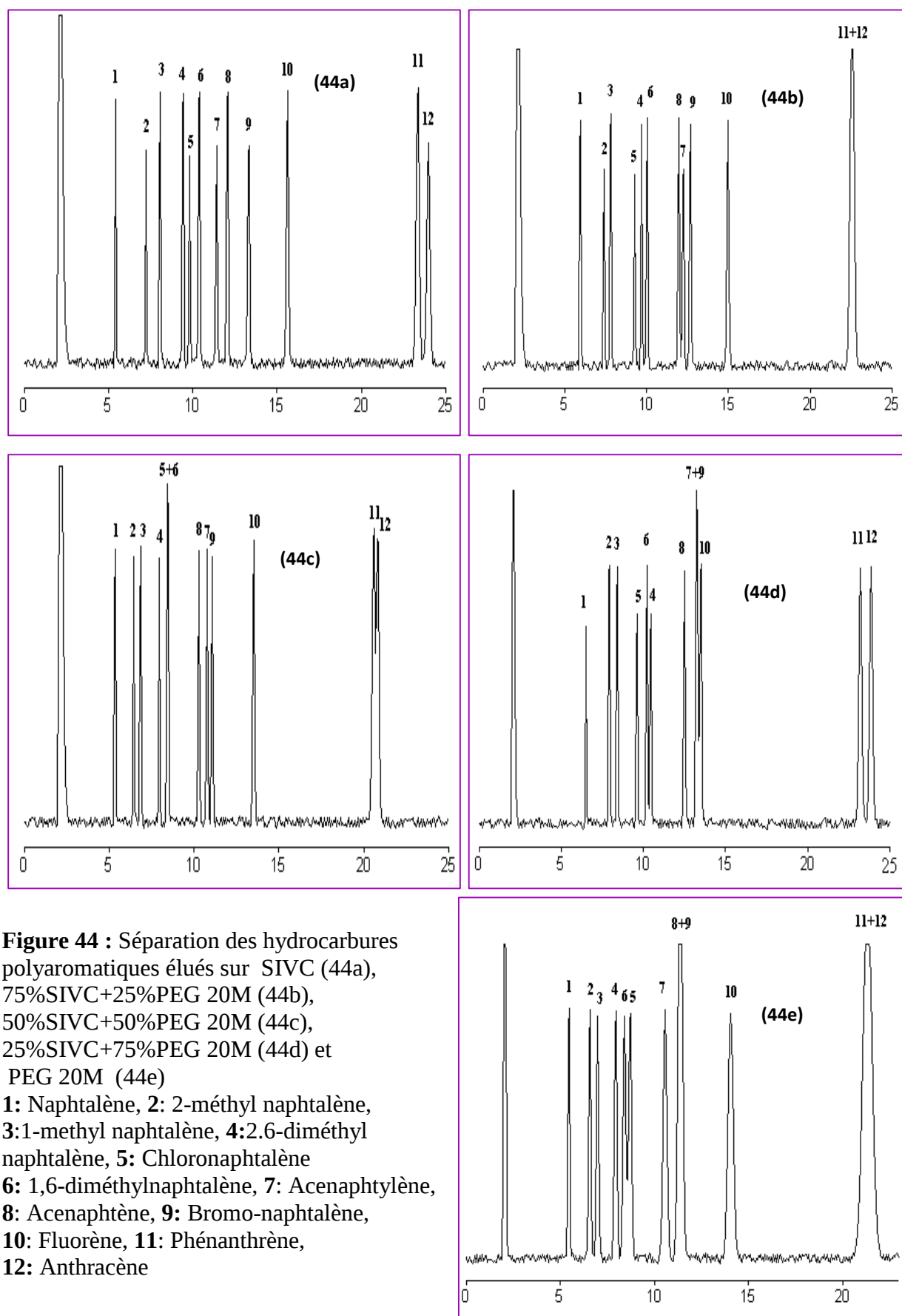
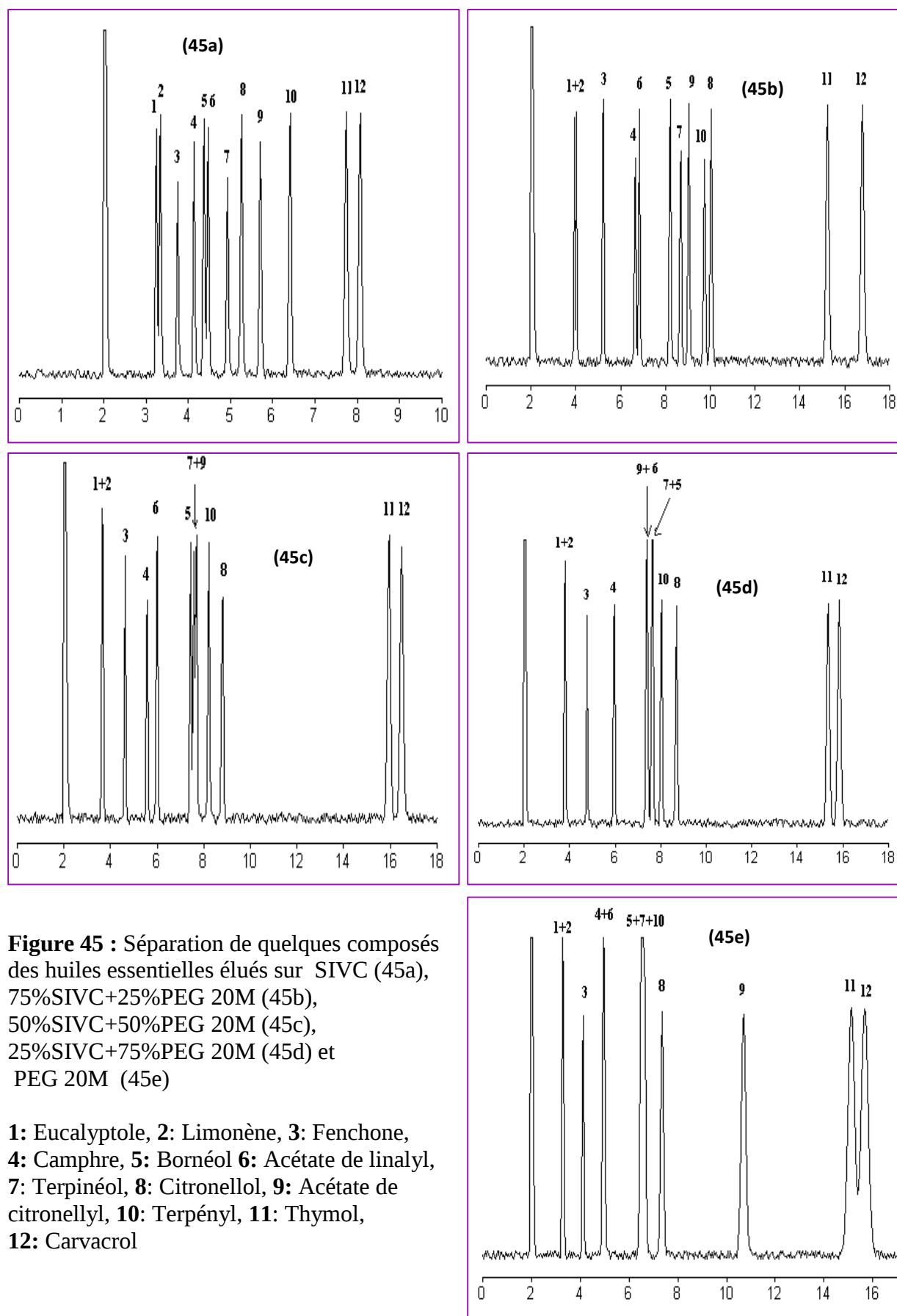


Figure 43 : Séparation des composés phénoliques élués sur SIVC (43a), 75%SIVC+25%PEG 20M (43b), 50%SIVC+50%PEG 20M (43c), 25%SIVC+75%PEG 20M (43d) et PEG 20M (43e)
1) o- crésol ; 2) m-crésol ; 3) p-crésol





Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Afin de déterminer la phase stationnaire la plus sélective, nous avons tracé les courbes donnant le facteur de sélectivité α en fonction du pourcentage de PEG 20M, pour les quatre couples suivants :

- ☞ p-xylène/m-xylène
- ☞ Acétate de linalyl/linalool
- ☞ Fluorène/acénaphène
- ☞ p-crésol/m-crésol.

Ce facteur de sélectivité ou de séparation, sans dimension, est égal au rapport des facteurs de capacité de deux solutés dont on veut réaliser la séparation. Il s'exprime par :

$$\alpha = \frac{K'_2}{K'_1} = \left(\frac{t_{r2} - t_m}{t_{r1} - t_m} \right) \quad (\text{IV.3})$$

Où,

- K'_2 : facteur de capacité du composé 2.
- K'_1 : facteur de capacité du composé 1.
- t_{r2} : temps de rétention du deuxième composé.
- t_{r1} : temps de rétention du premier composé.
- t_m : temps de rétention d'une substance non retenue.

D'après les courbes obtenues sur la figure 46, la sélectivité diminue avec l'augmentation du % en PEG 20M pour les couples acétate de linalyl/linalool.

La sélectivité α du couple p-xylène/m-xylène est maximum pour la phase 50% SIVC+50% PEG 20M.

Pour le couple p-crésol/m-crésol, l'ajout du PEG au cristal liquide n'affecte pas le facteur de sélectivité α , qui reste constant et égal à l'unité.

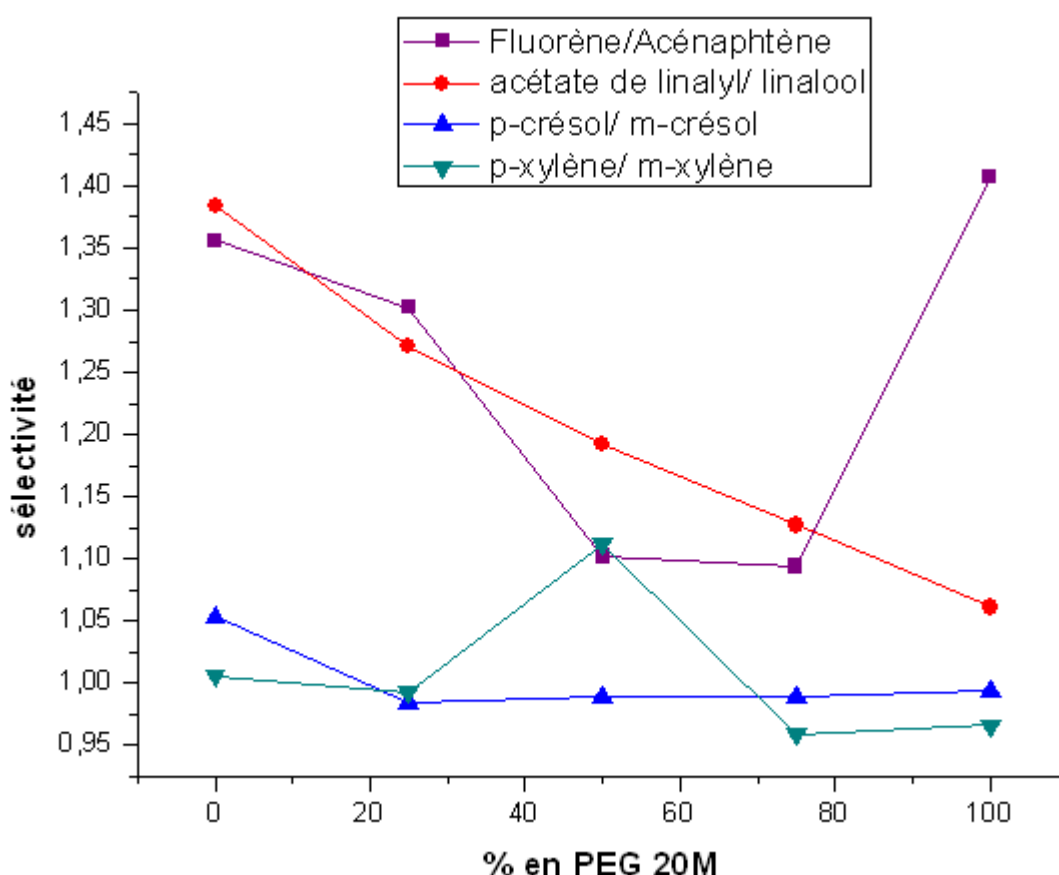


Figure 46 : Courbes donnant le facteur de sélectivité α en fonction du pourcentage de la phase stationnaire X%SIVC+Y%PEG 20M.

V-2-2-2- Etude comparative des propriétés de rétention de phases stationnaires X% SIVC + Y % OV 17

Les temps de rétention relatifs des différents composés testés sont donnés dans le tableau 25.

Les chromatogrammes obtenus suite à l'élution de quelques solutés, à travers les phases stationnaires sont portés sur les figures 47-50.

- Pour les isomères méta- et para-xylène, l'ajout du cristal liquide à l'OV17 augmente leur résolution (figure 47).

L'ordre d'élution du couple 1,3-diéthylbenzène et 1,3,5-triméthyl benzène est différent sur la phase cristal liquide seul et sur les phases SIVC+ OV17 et OV17. Le 1,3-diéthylbenzène est élué en premier, bien que sa température d'ébullition (181 °C) soit plus élevée que celle du 1,3,5-triméthyl benzène (165 °C). Cette propriété, très rare en CPG, pour des solutés ayant la

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

même polarité, peut être due à une plus forte interaction d'ordre stérique entre le cristal liquide et le 1,3-diéthylbenzène.

- Les chromatogrammes représentés sur la figure 48 ainsi que les résultats obtenus pour les dérivés phénoliques (tableau 25), montrent que les meilleures résolutions, pour cette famille de composés, sont obtenues à l'état nématique pour le cristal liquide SIVC. Pour les isomères du diméthylphénol, la phase OV17 (moyennement polaire) ne sépare pas le 2,3- du 3,5-diméthylphénol, mais l'ajout du cristal liquide à l'OV17 permet leur résolution (figure 35).

- Dans le cas des deux isomères géométriques phénanthrène/anthracène, les cinq phases stationnaires SIVC, 75%SIVC+25%OV17, 50%SIVC+50%OV17, 25%SIVC+75%OV17 et OV17 permettent leur séparation avec une résolution appréciable.

La phase cristal liquide pur semble donner les meilleures résolutions dans la séparation des HPA comme le montre la figure 36a. Le couple 1-méthylnaphtalène et 2-méthylnaphtalène est partiellement séparé par la phase l'OV17 et l'ajout du cristal liquide à cette phase, améliore leur résolution (figure 49).

L'ordre d'élution des hydrocarbures polyaromatiques sur l'ensemble des colonnes est identique.

- Les couples d'isomères de position présents dans les produits naturels, comme le thymol et le carvacrole, le nérol et le géraniol, sont totalement résolus sur toutes les phases stationnaires étudiées. Le couple de composés polaires, menthol-bornéol, est bien séparé sur la phase 50%SIVC+50%OV17, mais mal résolu sur la phase cristal liquide SIVC (figure 50).

Tableau 24: Formules semi-développées et températures d'ébullition des produits naturels

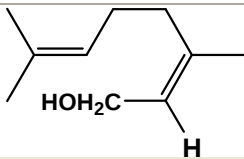
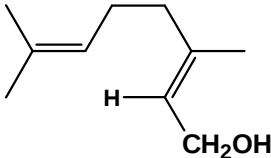
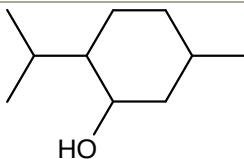
Composé	Formule	Masse molaire	T _{éb} (°C)
Nérol		154,25	227
Géraniol		154,25	230
Menthol		156,27	216

Tableau 25 : Temps de rétention relatif de différents composés injectés sur les colonnes capillaires SIVC, X% SIVC+Y %OV17 et OV17

Temps de rétention relatifs (r)					
Phase	SIVC	SIVC+ OV ₁₇ 25/75	SIVC + OV ₁₇ 50/50	SIVC+ OV ₁₇ 75/25	OV17

Température (°C)	Isotherme 60	Isotherme 80	Isotherme 60	Isotherme 80	Isotherme 60
Hydrocarbures aromatiques					
Benzène	0,327	0,197	0,170	0,623	0,213
Toluène	0,420	0,306	0,267	0,375	0,292
Ethylbenzène	0,546	-	0,406	-	0,448
m-xylène	0,603	0,506	0,472	0,552	0,461
p-xylène	0,606	0,493	0,454	0,499	0,457
o-xylène	0,674	0,594	0,566	0,629	0,578
1,3,5-triméthylbenzène	1,438	0,902	0,891	0,968	0,822
Iso-butylbenzène	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1,3-diéthylbenzène	1,403	1,449	1,462	1,413	1,416
1,2,4-triméthylbenzène	1,085	1,038	1,083	1,129	0,930
1,4-diéthylbenzène	1,523	1,483	1,608	1,463	1,493
1,2-diéthylbenzène	1,654	-	1,706	-	1,617
1,2,4,5-(CH ₃) ₄ Benzène	2,766	2,435	2,968	2,761	2,356

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Temps de rétention relatifs (r)					
Phase	SIVC	SIVC + OV ₁₇ 25/75	SIVC + OV ₁₇ 50/50	SIVC + OV ₁₇ 75/25	OV17

Température (°C)	100 -180 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)	120-220 (4°C/min)	100 -150 (4°C/min)
Composés phénoliques					
Phénol	0,470	0,716	0,503	0,731	0,519
2-Bromophénol	0,551	0,640	0,537	0,593	0,621
2,6-diméthylphénol	0,593	0,717	0,592	0,983	0,665
p-crésol	0,688	0,724	0,731	0,737	0,911
m-crésol	0,665	0,733	0,721	0,746	0,903
o-crésol	0,558	0,616	0,601	0,709	0,773
o-éthylphénol	0,869	0,824	0,773	0,774	0,853
2,4,6-triméthylphénol	0,713	1,003	0,847	0,905	0,856
2,4-diméthylphénol	-	0,878	0,827	0,843	-
2,5-diméthylphénol	0,805	0,879	0,820	0,841	0,951
3,5-diméthylphénol	0,960	1,010	1,001	1,024	1,010
2,3-diméthylphénol	0,912	1,006	0,953	0,970	1,007
m-éthylphénol	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,4-diméthylphénol	1,110	1,111	1,115	1,147	1,113
2,3,5-triméthylphénol	1,308	1,322	1,237	1,309	1,279
t-butylphénol	1,042	1,197	1,113	1,120	1,167
2,4,5-triméthylphénol	1,035	1,304	1,233	1,289	1,534
4-Chlorophénol	1,441	1,227	1,340	1,367	1,490
2,4-dichlorophénol	-	0,967	0,949	0,993	-
3-Chlorophénol	1,366	1,220	1,352	1,396	1,214
3-Bromophénol	1,993	1,627	1,790	1,861	-
2,6-dibromophénol	1,930	1,808	1,543	1,757	-
4-Bromophénol	2,037	1,638	1,833	1,878	2,331
3,5-dichlorophénol	3,042	2,017	2,414	2,593	-
3,4-dichlorophénol	3,156	2,227	2,533	2,739	-

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

m-phénylphénol	5,118	3,373	3,457	3,995	-
o-phénylphénol	2,796	2,375	2,156	2,427	-
p-phénylphénol	5,488	3,419	3,535	4,090	0,519

Temps de rétention relatifs (r)					
Phase	SIVC	SIVC + OV ₁₇ 25/75	SIVC + OV ₁₇ 50/50	SIVC + OV ₁₇ 75/25	OV17

Température (°C)	100-180 (4°C/min)	130-240 (4°C/min)	130-220 (4°C/min)	130-240 (4°C/min)	150-250 (4°C/min)
Hydrocarbures polyaromatiques					
Naphtalène	0,248	0,384	0,265	0,275	0,379
2-méthylnaphtalène	0,382	0,543	0,376	0,396	0,452
1-méthylnaphtalène	0,442	0,592	0,425	0,436	0,477
2,6-diméthylnaphtalène	0,542	0,741	0,525	0,552	0,560
Chloronaphtalène	0,573	0,752	0,402	0,563	0,567
1,6-diméthylnaphtalène	0,613	0,816	0,579	0,601	0,600
Acénaphtylène	0,691	0,946	0,704	0,723	0,708
Acénaphène	0,737	0,996	0,720	0,744	0,744
Bromonaphtalène	0,829	1,015	0,804	0,768	0,752
Fluorène	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Phénanthrène	1,568	1,843	1,660	1,468	1,757
Anthracène	1,616	1,914	1,696	1,542	1,917
Fluoranthène	-	2,747	2,597	2,280	3
Pyrène	-	2,889	2,719	2,455	3,277
B(a)Fluorène	-	3,309	2,961	2,742	-
B(b)Fluorène	-	-	2,992	2,735	-

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Temps de rétention relatifs (r)					
Phase	SIVC	SIVC + OV ₁₇ 25/75	SIVC + OV ₁₇ 50/50	SIVC + OV ₁₇ 75/25	OV17
Température (°C)	80-150 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)	120-220 (4°C/min)	80-150 (4°C/min)
Produits volatils					
Limonène	0,371	0,319	0,253	0,319	0,231
Eucalyptole	0,348	0,342	0,273	0,339	-
Fenchone	0,490	0,530	0,413	0,481	0,451
Linalool	0,503	0,491	0,439	0,468	0,468
Camphre	0,600	0,706	0,557	0,679	-
Acétate de linalyl	0,693	0,825	0,672	0,681	0,803
Bornéol	0,663	0,713	0,626	0,700	0,617
Menthol	0,676	0,703	0,669	0,704	0,681
Terpinéol	0,822	0,810	0,765	0,807	0,742
Citronellol	0,914	0,873	0,855	0,879	0,843
Nérol	0,943	0,893	0,878	0,894	0,863
Acétate de citronellyl	1,040	1,144	0,964	0,995	1,205
Terpényl	1,237	1,199	1,014	1,097	1,217
Géraniol	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Acétate de neryl	0,854	1,235	1,038	1,083	1,300
Carvone	1,075	1,083	1,007	1,097	1,012
Acétate de géranyl	1,293	1,322	1,191	1,179	1,611
Bisabolène	1,695	1,429	1,403	1,443	1,673
Anethol	1,377	1,333	1,020	1,425	1,445
Thymol	1,612	1,244	1,477	1,361	1,470
Eugénol	1,921	1,529	1,596	1,584	1,660
Carvacrol	1,704	1,297	1,519	1,439	1,561
Cis-jasmone	2,122	1,722	1,688	1,904	1,720
Cis hex-3-èn-1-ol	0,310	0,213	0,227	0,273	0,205
Cis hex-2-èn-1-ol	0,319	0,222	0,229	0,284	0,214

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

1-Br-3-Cl propan-2-ol	0,595	0,469	0,501	0,516	0,562
1,3-Br ₂ propan-2-ol	0,874	0,693	0,748	0,752	0,833
1,3-Cl ₂ propan-2-ol	0,430	0,313	0,351	0,374	-

Le temps de rétention relatif (r) est calculé par la relation (IV.2).

Tableau 26 : Temps de rétention de différentes références considérées.

Phase	SIVC	SIVC + OV17 75/25	SIVC + OV17 50/50	SIVC + OV17 25/75	OV17
Référence	Temps de rétention des composés de référence (t _{ref}) (min)				
Iso-butylbenzène	4,167	4,955	6,493	7,147	6,119
m-éthylphénol	6,490	8,075	9,373	9,999	6,816
Fluorène	15,605	15,445	11,385	12,643	6,954
Géraniol	5,553	7,468	8,145	10,282	8,713

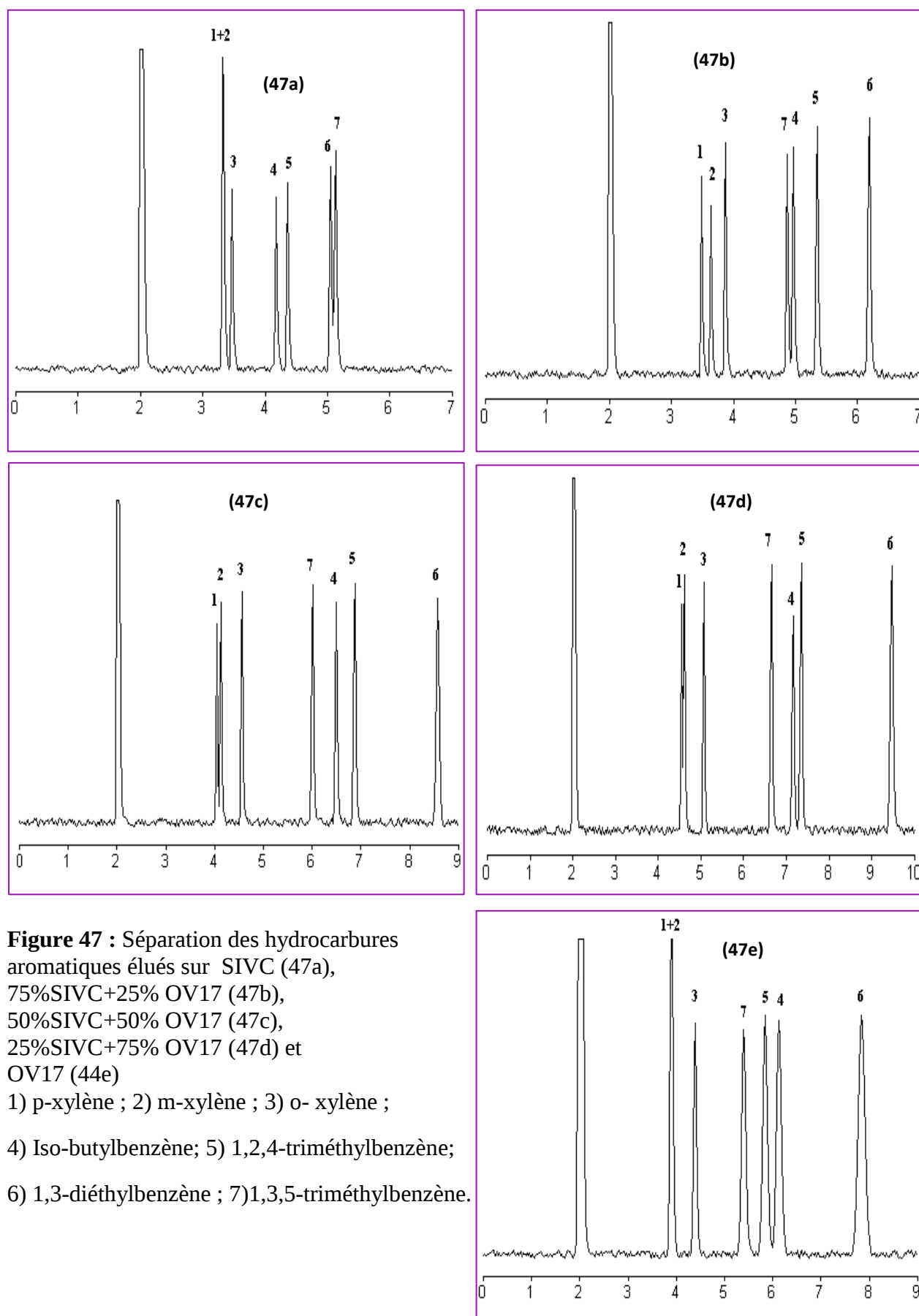
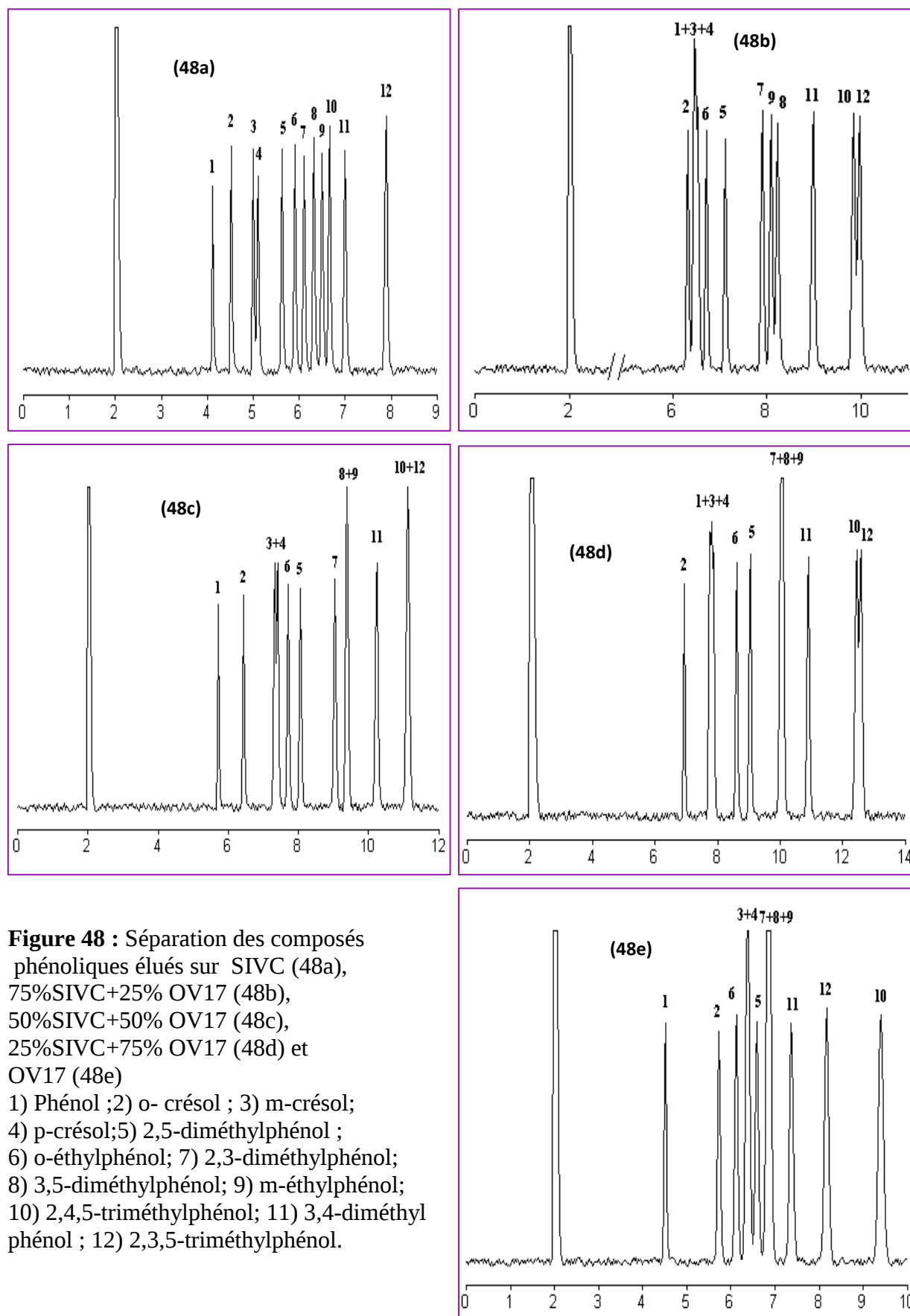
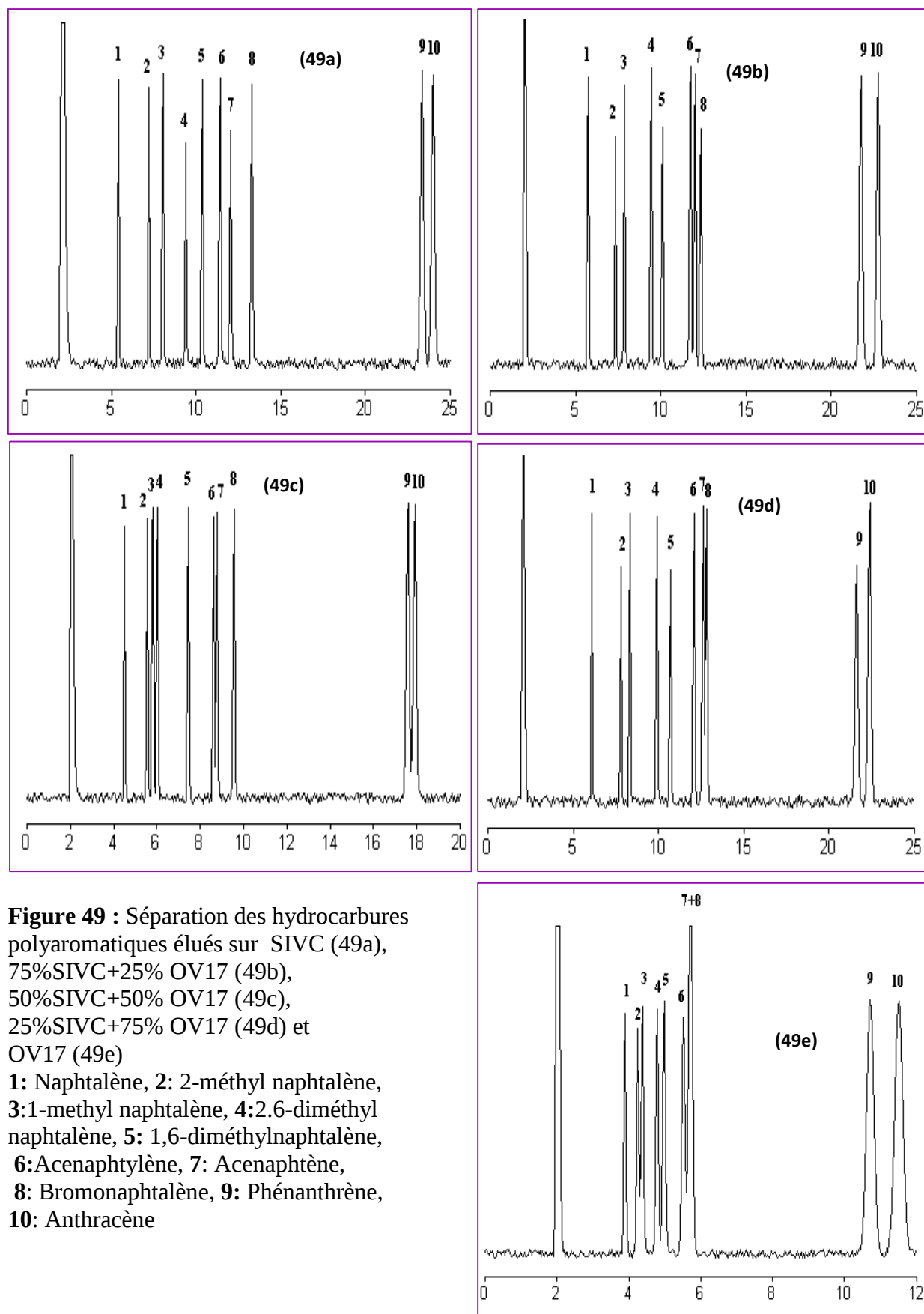
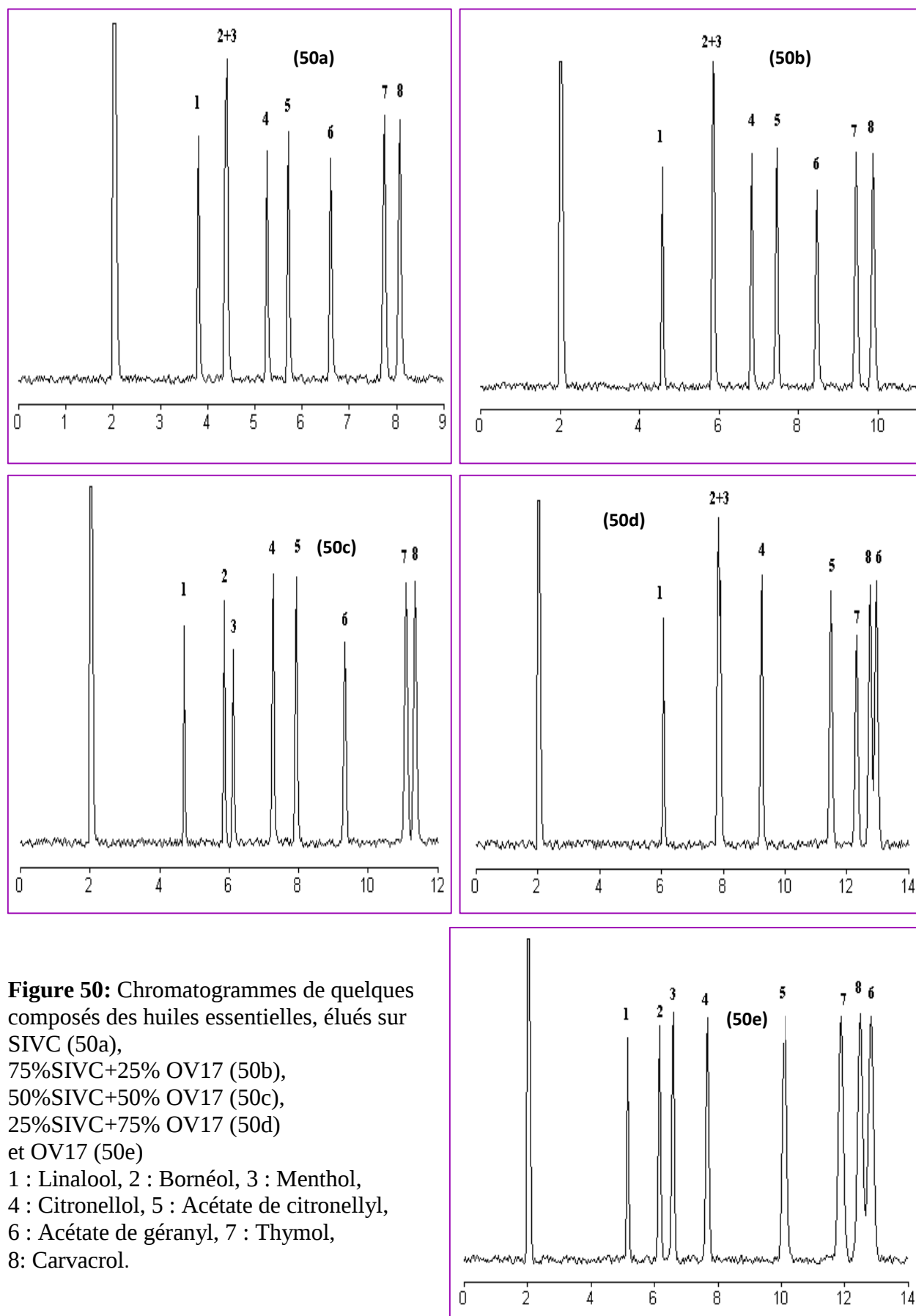


Figure 47 : Séparation des hydrocarbures aromatiques élués sur SIVC (47a), 75%SIVC+25% OV17 (47b), 50%SIVC+50% OV17 (47c), 25%SIVC+75% OV17 (47d) et OV17 (44e)
 1) p-xylène ; 2) m-xylène ; 3) o- xylène ;
 4) Iso-butylbenzène; 5) 1,2,4-triméthylbenzène;
 6) 1,3-diéthylbenzène ; 7)1,3,5-triméthylbenzène.







Afin de déterminer la phase stationnaire la plus sélective, nous avons tracé le facteur de sélectivité α en fonction du pourcentage d'OV17 dans les phases X% SIVC+Y%OV17 (avec X+Y=100) pour les quatre couples : p-xylène/m-xylène, acétate de linalyl/linalool, fluorène/acénaphène et p-crésol/m-crésol.

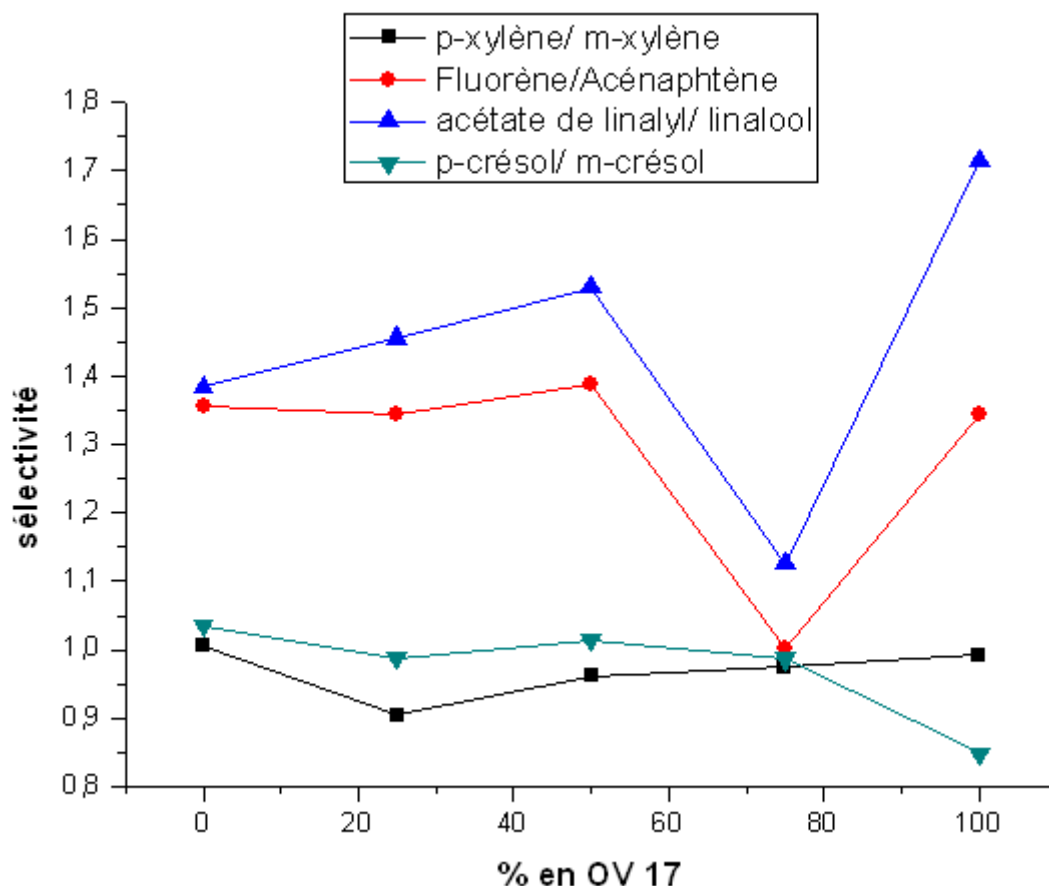


Figure 51 : Courbes donnant le facteur de sélectivité α en fonction du pourcentage de la phase stationnaire X%SIVC+Y%OV17.

D'après les courbes obtenues sur la figure 51, nous avons relevé une diminution de la sélectivité α suivie d'une augmentation, pour les couples fluorène/acénaphène et acétate de linalyl/linalool, quand le pourcentage en phase stationnaire passe de 50 à 100%.

Par contre, pour les couples p-xylène/m-xylène et p-crésol/m-crésol, le facteur de sélectivité est compris dans l'intervalle [0,85-1] pour l'ensemble des phases stationnaires.

V-2-2-3- Etude comparative des propriétés de rétention de phases stationnaires X% SIVC + Y% DC 200

La dernière phase conventionnelle utilisée en mélange à différents pourcentages avec le cristal liquide SIVC et la DC200. Cette phase polysiloxane, 100 % méthyle, a été choisie en raison de sa faible polarité.

Les chromatogrammes obtenus sur des mélanges de solutés de différentes familles chimiques sont représentés sur les figures 52 à 55. Les temps de rétention relatifs sont portés sur le tableau 27.

- Les phases SIVC (75 % SIVC+25% DC 200) (50 % SIVC+50% DC 200) et DC 200 séparent, les hydrocarbures aromatiques, à l'exception du couple méta-/para xylène. Par contre, nous avons observé une bonne séparation de ces deux composés sur la phase (25 % SIVC+ 75 % DC 200) (figure 52d).
- La phase SIVC à l'état nématique est la seule à résoudre totalement les isomères o-crésol, m-crésol et le p-crésol (figure 53a). En effet, le para crésol possédant une forme allongée, a une grande affinité avec le cristal liquide et son temps de rétention est plus grand, comparativement à celui de l'o-crésol ou du m-crésol.
- En raison de leur température d'ébullition élevée, il n'est pas facile de séparer les HPA en isotherme dans un temps raisonnable. Par conséquent, plusieurs programmations de températures ont été utilisées au cours de cette étude. Les cinq phases étudiées ont permis de séparer les deux isomères 1-méthylnaphtalène et 2- méthylnaphtalène. Le mélange (50 % SIVC+50% DC 200) ne sépare pas les isomères 2,6-diméthylnaphtalène et 1,6-diméthylnaphtalène. L'ajout du cristal liquide à la DC 200 permet de séparer le couple acénaphène/fluorène. Dans le cas de la séparation des deux isomères, phénanthrène et anthracène, les trois phases SIVC (50 % SIVC+50% DC 200) et DC 200 ont permis leur séparation avec une bonne résolution.
- Les couples d'isomères de position présents dans les produits naturels comme le thymol et le carvacrole, le nérol et le géraniol, sont totalement résolus sur toutes les phases stationnaires étudiées.

L'ordre d'élution pour les différentes colonnes capillaires étudiées est inversé pour les couples :

- ↻ Acétate de géranyl/thymol.
- ↻ Géraniol/carvone.

Tableau 27 : Temps de rétention relatif de différents composés injectés sur les colonnes Capillaires SIVC, X% SIVC+Y %DC 200 et DC 200

Temps de rétention relatifs (r)					
Phase	SIVC	SIVC + DC200 25/75	SIVC + DC200 50/50	SIVC + DC200 75/25	DC200

Température (°C)	Isotherme 60	Isotherme 80	Isotherme 60	Isotherme 80	Isotherme 60
Hydrocarbures aromatiques					
Benzène	0,327	0,142	0,196	0,259	0,190
Toluène	0,420	0,257	0,295	0,379	0,279
m-xylène	0,603	0,450	0,479	0,554	0,436
p-xylène	0,606	0,520	0,469	0,566	0,431
o-xylène	0,674	0,540	0,547	0,660	0,500
1,3,5-triméthylbenzène	1,438	0,835	0,892	0,983	0,735
Iso-butylbenzène	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1,3-diéthylbenzène	1,403	1,345	1,510	1,356	1,281
1,2,4-triméthylbenzène	1,085	0,980	1,128	1,156	0,908
1,4-diéthylbenzène	1,523	1,391	1,414	1,436	1,310
1,2-diéthylbenzène	1,654	-	1,621	-	1,492
1,2,4,5-(CH ₃) ₄ Benzène	2,766	2,246	2,751	2,672	2,079

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Temps de rétention relatifs (r)					
Phase	SIVC	SIVC + DC200 25/75	SIVC + DC200 50/50	SIVC + DC200 75/25	DC200

Température (°C)	100-180 (4°C/min)	120-220 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)	80-220 (4°C/min)
Composés phénoliques					
Phénol	0,470	0,743	0,467	0,491	0,250
2-Bromophénol	0,551	0,745	0,511	0,567	0,653
2,6-diméthylphénol	0,593	0,722	0,545	0,605	0,719
p-crésol	0,688	0,737	0,681	0,737	0,686
m-crésol	0,665	0,742	0,689	0,746	0,694
o-crésol	0,558	0,660	0,557	0,614	0,624
o-éthylphénol	0,869	0,828	0,731	0,779	0,846
2,4,6-triméthylphénol	0,713	1,018	0,829	0,891	1,051
2,4-diméthylphénol	-	0,894	0,812	0,850	0,913
2,5-diméthylphénol	0,805	0,892	0,802	0,846	0,888
3,5-diméthylphénol	0,960	1,024	1,001	1,046	1,047
2,3-diméthylphénol	0,912	1,004	0,953	0,973	1,013
m-éthylphénol	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
3,4-diméthylphénol	1,110	1,135	1,133	1,150	1,090
2,3,5-triméthylphénol	1,308	1,353	1,305	1,309	1,418
t-butylphénol	1,042	1,230	1,141	1,127	1,398
2,4,5-triméthylphénol	1,035	1,336	1,266	1,284	1,394
4-Chlorophénol	1,441	1,322	1,258	1,397	1,163
2,4-dichlorophénol	-	1,038	0,955	0,988	0,960
3-Chlorophénol	1,366	1,407	1,445	1,410	1,256
3-Bromophénol	1,993	1,789	1,973	1,857	1,642
2,6-dibromophénol	1,930	1,814	1,662	1,678	1,863

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

4-Bromophénol	2,037	1,773	2,016	1,851	1,705
3,5-dichlorophénol	3,042	2,443	2,841	2,465	2,543
3,4-dichlorophénol	3,156	2,546	3,034	2,552	2,729
m-phénylphénol	5,118	3,776	2,490	3,480	4,197
o-phénylphénol	2,796	2,438	4,357	2,236	2,742
p-phénylphénol	5,488	3,864	4,467	3,545	4,397

Temps de rétention relatifs (r)					
Phase	SIVC	SIVC + DC200 25/75	SIVC + DC200 50/50	SIVC + DC200 75/25	DC200

Température (°C)	150-180 (4°C/min)	130-240 (4°C/min)	130-220 (4°C/min)	130-240 (4°C/min)	130-240 (4°C/min)
Hydrocarbures polyaromatiques					
Naphtalène	0,248	0,413	0,368	0,275	0,485
2-méthylnaphtalène	0,382	0,578	0,485	0,396	0,613
1-méthylnaphtalène	0,442	0,618	0,537	0,430	0,643
2,6-diméthylnaphtalène	0,542	0,761	0,695	0,563	0,758
Chloronaphtalène	0,573	0,798	0,789	0,570	0,809
1,6-diméthylnaphtalène	0,613	0,846	0,710	0,607	0,849
Acénaphtylène	0,691	0,942	0,935	0,735	0,897
Acénaphène	0,737	0,988	0,965	0,758	1,003
Bromonaphtalène	0,829	1,003	1,003	0,762	0,915
Fluorène	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Phénanthrène	1,568	1,809	2,536	1,585	1,207
Anthracène	1,616	1,834	2,597	1,606	1,299
Fluoranthène	-	2,597	4,273	2,384	2,104
Pyrène	-	2,845	4,619	2,598	2,154
B(a)Fluorène	-	3,149	5,161	2,891	3,539
B(b)Fluorène	-	3,190	5,097	2,898	3,870

Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Temps de rétention relatifs (r)					
Phases	SIVC	SIVC + DC200 25/75	SIVC + DC200 50/50	SIVC + DC200 75/25	DC200

Température	80 -150 (4°C/min)	120 -220 (4°C/min)	100 -220 (4°C/min)	120-220 (4°C/min)	100-220 (4°C/min)
Produits volatils					
Limonène	0,371	0,409	0,320	0,276	0,513
Eucalyptole	0,348	0,422	0,329	0,286	0,520
Fenchone	0,490	0,540	0,402	0,433	0,584
Linalool	0,503	0,530	0,427	0,441	0,605
Camphre	0,600	0,677	0,541		0,681
Acétate de linalyl	0,693	0,847	0,676	0,674	0,814
Bornéol	0,663	0,732	0,632	0,666	0,750
Menthol	0,676	0,740	0,641	0,692	0,766
Terpinéol	0,822	0,798	0,723	0,798	0,803
Citronellol	0,914	0,869	0,832	0,873	0,911
Nérol	0,943	0,899	0,935	0,894	0,927
Acétate de citronellyl	1,040	1,679	1,028	0,987	1,394
Terpényl	1,237	1,192	1,065	0,880	1,376
Géraniol	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Acétate de neryl	0,854	0,958	1,086	0,971	1,434
Carvone	1,075	0,970	0,944	1,013	0,966
Acétate de géranyl	1,293	1,254	1,183	1,073	1,441
Bisabolène	1,695	1,625	1,608	1,307	2,119
Anethol	1,377	1,153	1,284	1,285	0,997
Thymol	1,612	1,174	1,456	1,264	1,170
Eugénol	1,921	1,375	1,602	1,395	1,521

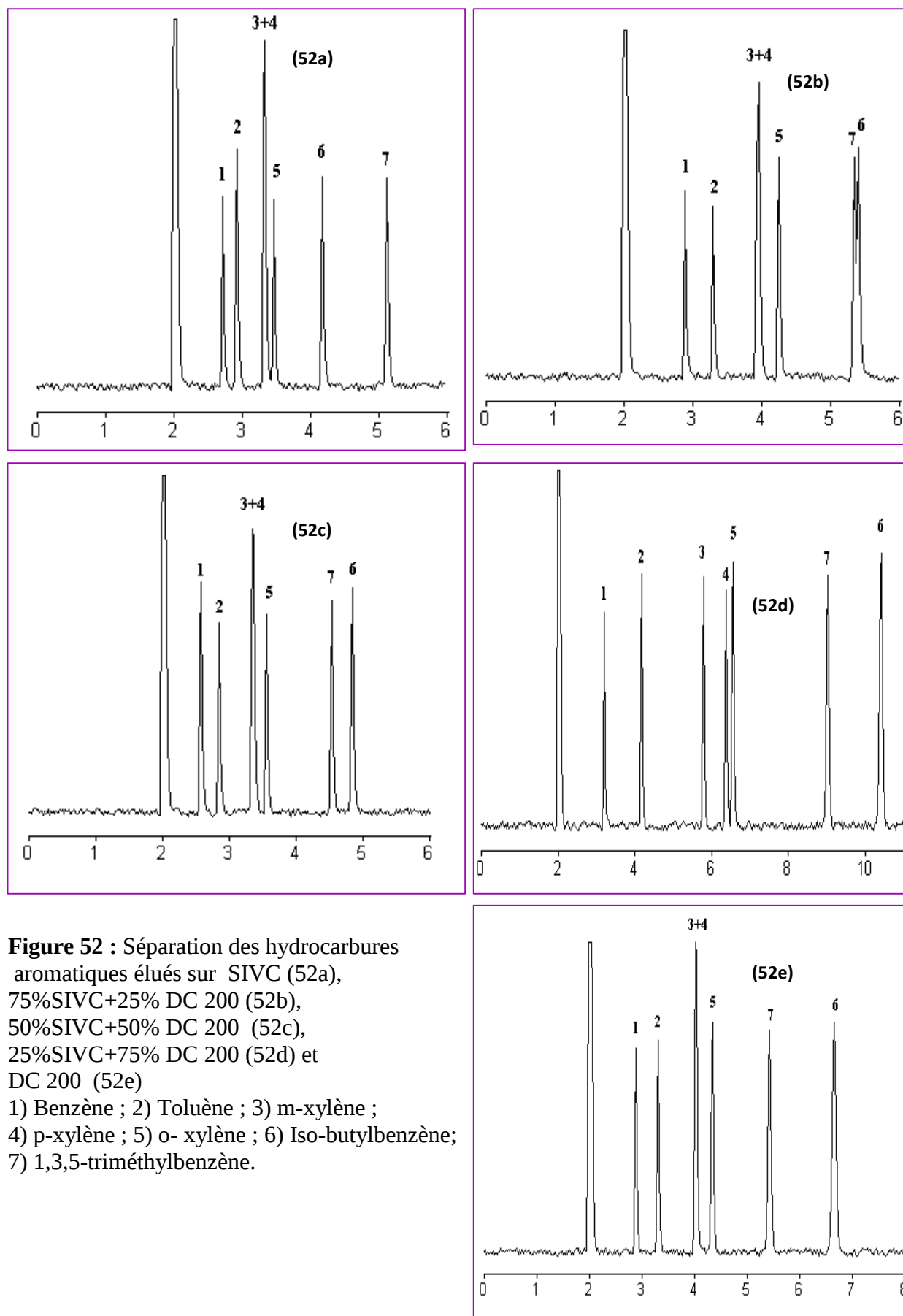
Chapitre IV : Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires

Carvacrol	1,704	1,221	1,524	1,333	1,211
Cis-jasmone	2,122	1,594	1,742	1,692	1,603
Cis hex-3-èn-1-ol	0,310	0,258	0,242	0,201	0,344
Cis hex-2-èn-1-ol	0,319	0,268	0,253	0,241	0,357
1-Br-3-Cl propan-2-ol	0,595	0,431	0,440	0,413	0,455
1,3-Br ₂ propan-2-ol	0,874	0,608	0,689	0,652	0,576
1,3-Cl ₂ propan-2-ol	0,430	0,320	0,323	0,281	0,381

Le temps de rétention relatif (r) est calculé par la relation (IV.2).

Tableau 28: Temps de rétention de différentes références considérées.

Phase	SIVC	SIVC + DC 200 75/25	SIVC + DC 200 50/50	SIVC + DC 200 25/75	DC 200
Référence	Temps de rétention des composés de référence (t _{ref}) (min)				
Iso-butylbenzène	4,167	5,397	4,835	10,400	6,651
m-éthylphénol	6,490	9,987	6,917	8,184	6,534
Fluorène	15,605	13,475	6,542	13,445	5,931
Géraniol	5,553	9,757	5,991	8,791	5,586



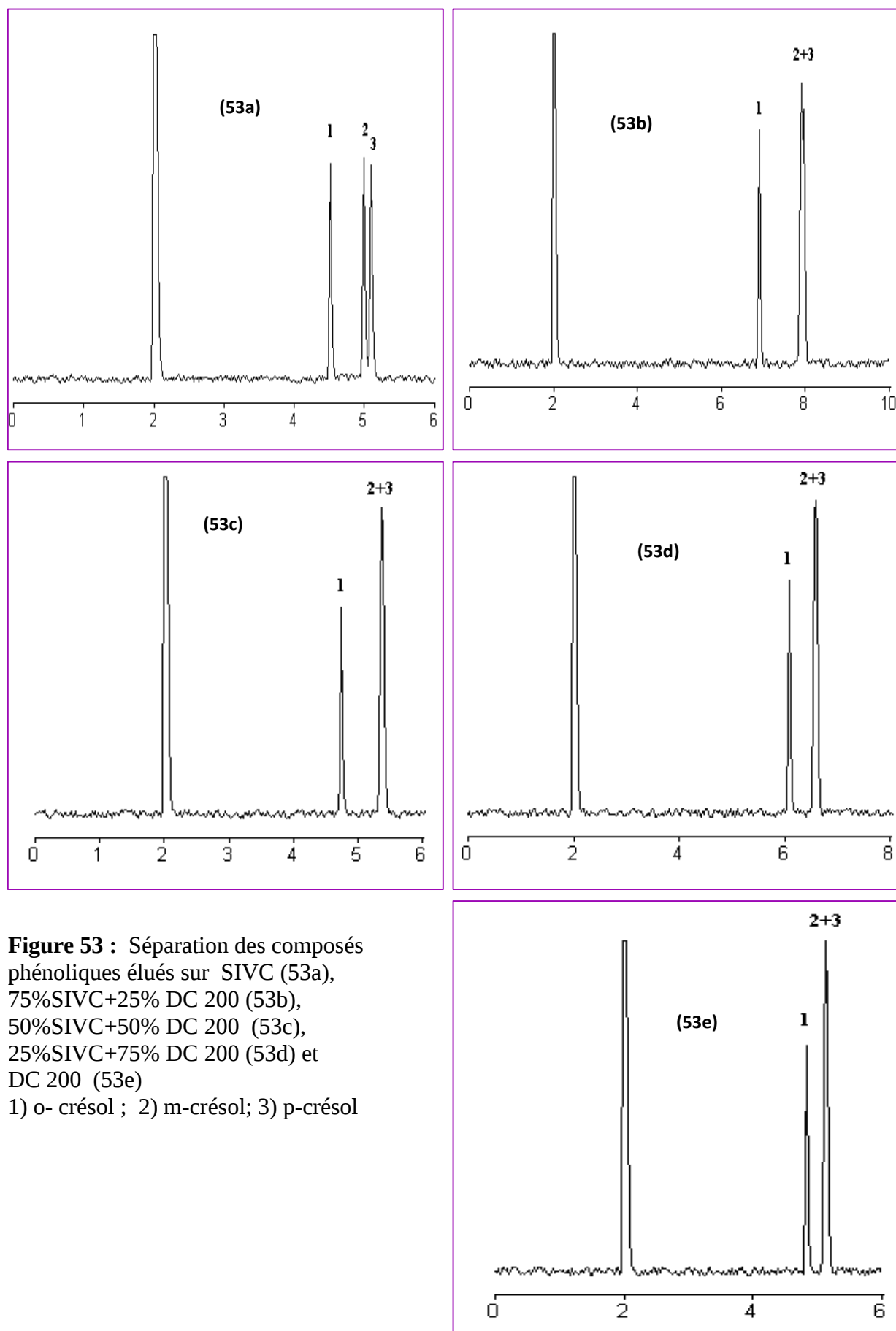
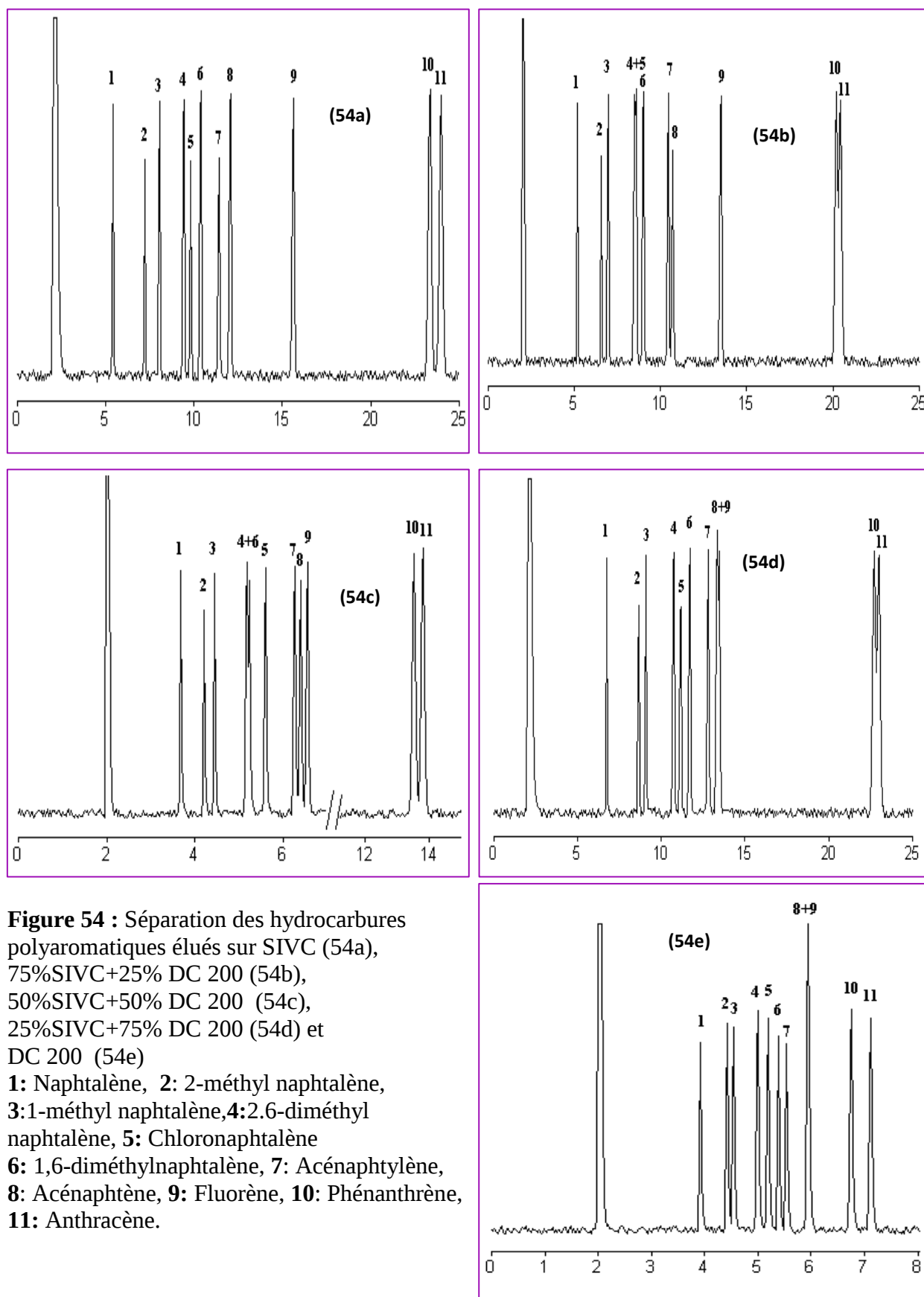
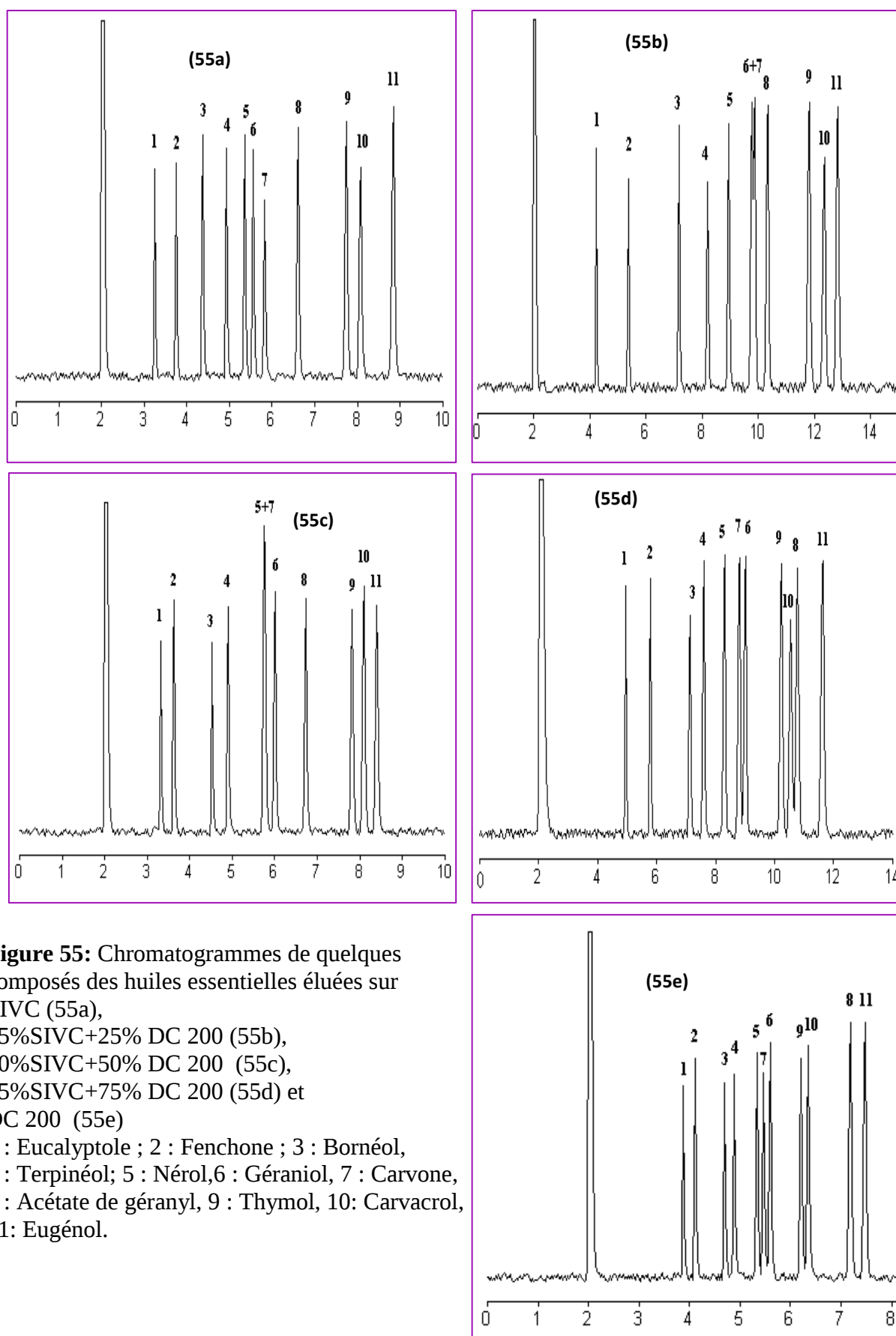


Figure 53 : Séparation des composés phénoliques élués sur SIVC (53a), 75%SIVC+25% DC 200 (53b), 50%SIVC+50% DC 200 (53c), 25%SIVC+75% DC 200 (53d) et DC 200 (53e)
1) o- crésol ; 2) m-crésol; 3) p-crésol





Afin de déterminer la phase stationnaire la plus sélective, nous avons tracé les courbes donnant le facteur de sélectivité α en fonction du pourcentage en DC 200 dans les phases X% SIVC+Y% DC 200 (avec X+Y=100) pour les quatre couples suivants :

- ☞ p-xylène/m-xylène
- ☞ Acétate de linalyl/linalool
- ☞ Fluorène/acénaphène
- ☞ p-crésol/m-crésol.

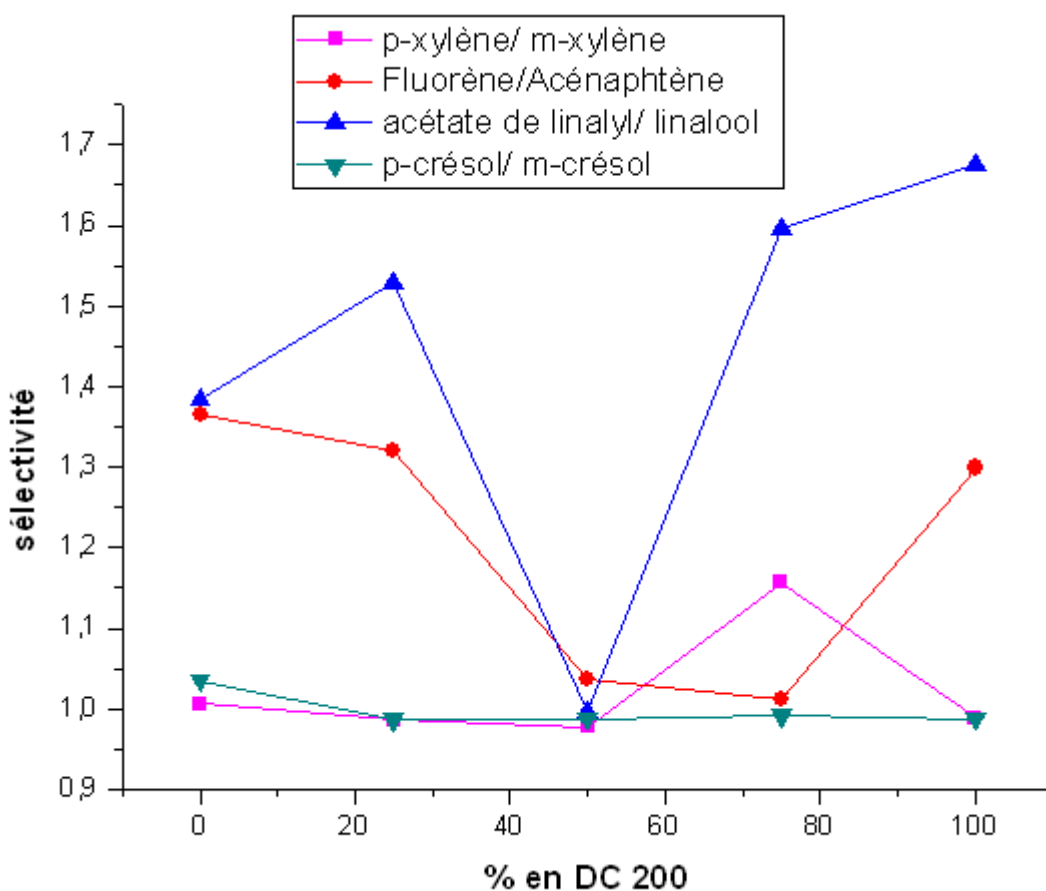


Figure 56 : Courbes donnant le facteur de sélectivité α en fonction du pourcentage de la phase stationnaire X%SIVC+Y%DC 200.

D'après les courbes obtenues (figure 56), nous constatons, pour tous les couples étudiés, une diminution de la sélectivité suivie ensuite d'une augmentation lorsque le pourcentage en DC 200 passe 25% à 75%.

Conclusion

Pour terminer l'étude sur les propriétés analytiques de l'ensemble de phases stationnaires, nous avons choisi trois phases commerciales de polarités différentes: PEG 20M, OV 17 et la DC 200.

Ces phases stationnaires commerciales ont été utilisées à l'état pur, puis en mélange avec un cristal liquide à différents taux : 75/25, 50/50, 25/75.

Dans le cas des phases stationnaires X% SIVC+Y% PEG 20M, lors de l'élution des hydrocarbures aromatiques et les huiles essentielles, nous remarquons que le mélange du cristal liquide avec le PEG 20M permet leur séparation avec une bonne résolution.

Dans le cas des phases stationnaires X% SIVC+Y% OV 17, l'ajout du cristal liquide à l'OV17 améliore la résolution des hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques et les composés volatils d'huiles essentielles.

Dans le cas des phases stationnaires X% SIVC+Y% DC 200, pour les isomères (méta et para)xylène, une bonne séparation de ces deux composés est observée par la phase 25% SIVC+75% DC 200.

Pour les couples d'isomères présents dans les hydrocarbures polyaromatiques et dans les produits naturels, l'ajout du cristal liquide à la DC 200 permet leur séparation avec une bonne résolution.

CONCLUSION GENERALE

Notre étude a porté sur le comportement analytique de plusieurs solutés de volatilités et de polarités différentes vis-à-vis de phases stationnaires « cristal liquide » binaires, en chromatographie en phase gazeuse.

Les phases binaires sont préparées en mélangeant, à des taux différents, des phases stationnaires commerciales telles le PEG 20 M, OV 17 et DC 200 avec des cristaux liquides nouvellement synthétisés.

Ces cristaux liquides (SIVC et SVA) ont été utilisés comme phases stationnaires à l'état pur et ensuite en mélanges équimassiques avec les phases stationnaires conventionnelles.

La synthèse de ces composés est pratique et facile à mettre en œuvre. Les réactions d'estérification et de diazotation en constituent les principales étapes [122,123].

Les études structurales et le suivi de la pureté des deux composés mésogènes SIVC et SVA ont été menés par RMN du proton. Les spectres RMN du proton ont montré que les cristaux liquides synthétisés présentent une pureté remarquable.

Les propriétés thermiques ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et par microscopie. Les températures de transition solide-nématique et nématique-liquide des phases stationnaires SIVC, SVA et SIVC +SVA montrent une bonne corrélation entre les 2 méthodes expérimentales et la nature de la mésophase est de type nématique.

Les résultats obtenus ont montré que le radical isopropyle, porté par le substituant latéral benzyloxy, permet de conserver « une plage nématique » plus élevée, comparativement au chlore, élément plus encombrant.

Afin d'évaluer l'efficacité des phases stationnaires étudiées, SIVC, SVA et SIVC +SVA, dans les états solide, nématique et liquide, nous avons calculé pour chaque colonne correspondante le nombre de plateaux théoriques vis-à-vis de trois solutés de polarités différentes. Les efficacités les plus importantes sont obtenues dans la phase nématique, pour les trois colonnes.

Les trois phases possèdent des propriétés de séparation même au-dessous de la température de transition solide- phase nématique.

Conclusion générale

Il ressort des résultats obtenus, lors de l'étude des propriétés analytiques de deux cristaux liquides SIVC et SVA, que ces phases adoptent un comportement différent, qui dépend directement de la polarité des solutés injectés. En effet, la phase SIVC, portant 2 atomes de chlore sur le radical benzoyloxy, est tout indiquée dans la séparation des composés polaires tels que les phénols, contrairement à la phase SVA, qui est la mieux adaptée à la séparation des composés apolaires. La phase stationnaire constituée de 50% SIVC+50% SVA a montré un comportement intermédiaire dans la séparation des composés polaires et apolaires. Les isomères géométriques cis et trans sont bien séparés sur les trois phases stationnaires et l'isomère cis est toujours élué avant l'isomère trans. Ceci est dû probablement à leur géométrie ; la forme trans, plus allongée que la forme cis, présente une plus grande interaction vis-à-vis du cristal liquide. Le mélange des 2 cristaux liquides présente des propriétés chromatographiques équivalentes aux cristaux liquides utilisés individuellement et aucune amélioration des séparations n'a été observée en utilisant un mélange équimassique des 2 cristaux liquides.

L'étude comparative des propriétés de rétention des phases stationnaires 100% SVA, phase conventionnelle et leur mélange (50/50) a montré que la phase SVA+PEG 20M présente des performances analytiques remarquables dans la séparation des hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques. La phase SVA+OV17 semble plus appropriée pour la résolution des hydrocarbures polyaromatiques et les isomères du diméthylphénol.

En ce qui concerne les phases stationnaires X%SIVC+Y%PEG 20M, l'ajout du cristal liquide au PEG 20M permet de bonnes séparations d'hydrocarbures aromatiques, polyaromatiques et des composés volatils des huiles essentielles.

Pour ce qui est des phases stationnaires X%SIVC+Y%OV17, la phase 75%SIVC+25%OV17 est la mieux adaptée à la séparation des composés apolaires tels que les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques.

La phase 50%SIVC+50%OV17 est tout indiquée pour la séparation des composés volatils.

Enfin, pour les phases stationnaires X%SIVC+Y%DC 200, la phase stationnaire 25%SIVC+75% DC 200 est celle qui a donné les meilleures résolutions des hydrocarbures aromatiques et des huiles essentielles.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh.Chem* ., 9 (1888), 421.
- [2] Z. Witkiewicz, *Liquid crystal in chromatography* ., 26, 309.
- [3] Z. Witkiewicz; *J. Chromatogra*, 466 (1989), 37-87.
- [4] Z. Witkiewicz, J. Oszczudlowski, M. Repelewicz, *J. Chromatogra* ., 1062 (2 (2005), 155-174.
- [5] P. Berdague , *Thèse de doctorat, Univ. Paris-Sud, Centr.Orsay* ., 1964 (1992).
- [6] CH. Mauguin, *Traité de chimie organique (V. Grignard Ed)* ., 1 (1134), 81-119.
- [7] G.W. Gray, *Molecular structure and the properties,of liquid crystals* , Acad. Press N.Y ., (1962).
- [8] G.W. Gray, J .W.G. Goodby, *Smectic liquid crystals*, Leonard Hill ., (1984).
- [9] P.G. Dennes, *The physics of liquid crystals*, Clarendon Press Oxford ., (1974).
- [10] A.M. Levelut, *J. Chim. Phys., Phys. Chim.Biol.*, 80 (1) (1983), 149.
- [11] S. Friberg, *Lyotropic liquid crystals and the structure of biomembranes*, *advan. Chemist Amer. Chem. Soc* ., 152 (1976).
- [12] P. Berdague, F. Perez, J. Courtieu, J.P. Bayle, O. Abdelhadi, S. Guermouche M.H. Guermouche, *J.High. Resol. Chromatogr* ., 18 (1995), 304.
- [13] P. Berdague, F. Perez, J. Courtieu, J.P. Bayle, O. Abdelhadi, S.Guermouche, M.H. Guermouche ; *Chromatographia*., 40 (N°9/10) (1995).
- [14] F. Perez, P. Berdague, J. Courtieu, J.P. Bayle, S. Boudah, M.H. Guermouche, *Bull.Soc.Chim.Fr* ., 133 (1996), 427.
- [15] F. Ammar-Khodja, S. Guermouche, M.H. Guermouche, P. Berdagué, J.P. Bayle, *chromatographia* ., 50 (5/6), September 1999.
- [16] F. Perez, P. Berdague, J. Courtieu, J.P. Bayle, S. Boudah, M.H. Guermouche, *J. High resol, Chomatogr* ., 20 (1997), 379.
- [17] D. Demus, H. Demud, H. Zashke, *Flusige Kristalle in Tabellen*, vebdeutcher verlag fur grund stoffindustrie, Leipzig ., 1 (1974).
- [18] D. Demus, H. Demud, H. Zashke, *Flusige Kristalle in Tabellen*, vebdeutcher verlag fur grund stoffindustrie, Leipzig ., 2 (1984).
- [19] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh. *Pranama* ., 9 (1977), 471.
- [20] H. Kelker, *Ber. Bunsenger, Phys.Chem* ., 67 (1963), 698.
- [21] H. Kelker, *J Anal. Chem* ., 198 (1963), 254.
- [22] M.J.S. Dewar, J.P. Schroeder, *J.Amer. Chem.Soc* ., 86 (1964), 5235.
- [23] M.J.S. Dewar, J.P. Schroeder , *J.Org. Chem* ., 30 (1964), 3485.
- [24] T.J. Betts, *J. Chromatogra* ., 588 (1991), 231.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [25] F. Perez, P. Berdagué, J.P. Bayle, J. Courtieu, S. Boudah, S. Sebih, M.H. Guermouche, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 133 (1996), 427-433.
- [26] F. Ammar-Khodja, S. Guermouche, M.H. Guermouche, E. Rogalska, M.Rogalski, P. Judeinstein, J.P. Bayle, *Chromatographia.*, 57 (2003) 249-253.
- [27] P. Judeinstein, P. Berdague, J.P. Bayle, Ewa Rogalska, D. Petit-Jean, M.H. Guermouche, *Journal of Chromatography A.*, 859 (1999), 59-67.
- [28] F. Athman, M. Dahmane, S. Boudah, M.H. Guermouche, J. P. Bayle, S. Sebih, *Chromatographia.*, 70 (2009), 503-510.
- [29] M. Dahmane, F. Athman, S. Sebih, M.H. Guermouche, J. P. Bayle, S. Boudah, *Chromatographia.*, 70 (2009), 489-495.
- [30] W. Zhou, R. Fu, R. Dai, Z. Huang, Y. Chen, J. Hight. *Chromatogr.*, 67 (1994), 719.
- [31] E. Jerome, Haky et Gary, M. Muschik, *J. Chromatogra.*, 214 (1981), 161.
- [32] S. Sakagami, *J. Chromatogra.*, 246 (1982), 121.
- [33] M. Nishioka, B.A. Jones, B.J. Tarbet, J.S. Bradshaw, M.L. Lee, *J. Chromatogra.*, 357 (1986), 79.
- [34] T.J. Betts, *J. Chromatogra.*, 467 (1989), 272.
- [35] J.M. Byrd and W.E. Acree, *Mol. Cryst. Liq.Cryst Lett.*, 5 (1988), 163.
- [36] R.V. Vigolak, R.K. Gbitova, N.P. Anoshina, N.A. Palikhov, G.G. Maidatschenko, M.S. Vigdergauz, *Zh.Anal.Khim.*, 31 (1976), 644.
- [37] R.C. Kong, M.L. Lee, Y. Tominaga, R. Pratap, M. Iwao and R.N. Castle, *Anal. Chem.*, 54 (1982), 1802.
- [38] CH.A. Rouse, A.C. Finlinson, B.J Tarbet, J.C. Pixton, N.M. Djordjevic, K.E. Markides, J.S. Bradshaw, M.L. Lee, *Anal. Chem.*, 60 (1988), 901.
- [39] J.K. Haken, *J. Chromatogra.*, 300 (1984), 1.
- [40] J.A. Yancey, *J. Chromatogra Sci.*, 23 (1985), 161.
- [41] K.P. Naikawadi, A.L. Jadhav, S. Rokushika, H. Hatano, M. Ohshima, *Makromol Chem.*, 187 (1986), 1407.
- [42] R. Dabrowski, J. Dzaiduszek, T. Szczucinski, Z. Stolarzova, K. Czuprynski, *liq.Cryst.*, 4 (1989), 2.
- [43] R. Dabrowski, *Przem.Chem.*, 68 (1989).
- [44] H. Kelker and H. Winterscheidt, *Z. Anal. Chem.*, 220 (1966), 1.
- [45] M.A. Andrews, D.C. Schroeder and J.P. Schroeder, *J. Chromatogr.*, 71 (1972), 233.
- [46] R.V. Vigolak and M.S. Vigdergauz, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.*, 715 (1972).
- [47] J.E. Haky and G.M. Muschik, *J. Chromatogra.*, 238 (1982), 367.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [48] J. Szulc, Z. Witkiewicz and A. Ziolek, J. Chromatogra ., 262 (1983), 161.
- [49] R.V. Vigolak, R. K. Gbitova, N. P. Anoshina, N. A. Palilhov, G.G. Maidatschenko, M.S. Vigdergauz, Zh. Anal. Khim ., 31 (1976), 644.
- [50] S. Boudah, S. Sebih, M. H. Guermouche, M. Rogalski, J. P. Bayle, Chromatographia 57 (2003), 307.
- [51] D. Bélaidi, S. Sebih, S. Boudah, M. H. Guermouche, J. P. Bayle, Journal of Chromatography A ., 1087 (2005), 52-56.
- [52] R.J.Laub, W.L.Roberts, C.A.Smith, J. Hight Resolut. Chromatogr. Commun ., 3 (1980), 355.
- [53] T. Kreczmer, A. Gutorska, Chem. Anal ., 30 (1985), 419.
- [54] R.C. Kong, M.L. Lee, Y. Tominaga, R. Pratap, M. Iwao and R.N. Castle, S.A. Wise, J. Chromatogr. Sci ., 20 (1982), 502.
- [55] R.C. Kong, M.L. Lee, Y. Tominaga, R. Pratap, M. Iwao and R.N. Castle, S.A. Wise, Anal. Chem ., 54 (1982), 1802.
- [56] G.M. Janini, N.T. Filfil, J. Chromatogr ., 469 (1989), 43.
- [57] A. Kraus, U. Schumann, G. Kraus, B. Khone, K. Praefcke, J. Chromatogr ., 609 (1992), 277.
- [58] M. Wlodzimierz, W. Zygfryd, J. Chromatogr ., 207 (1981), 333.
- [59] Z. Suprynovic, W.M. Buda, M. Mardarowicz, and Z. Witkiewicz, Chromatographia ., 19 (1984), 418.
- [60] L. Sojak, G. Kraus, P. Farkas and I. Ostrovsky, J. Chromatogr ., 238 (1982), 51.
- [61] E. Matisova, D. Hudec, J. Garaj, G. Kraus, M. Schierhorn and A. Isenberg, Chromatographia., 20 (1985), 601.
- [62] G. Kraus, *Habilitation Thesis*. Martin Luther University. Halle ., (1983).
- [63] G. Kraus, J.M. Thierfelder, L. Sojak, J.Chromatogr ., 677 (1994), 197.
- [64] D. E. Martire, J. Chromatogr ., 178 (1979), 401
- [65] L. Sojak, Popa Uhlie ., 28 (1986), 405
- [66] R. Fu, P. Jing, J. Gu, Z. Huang, Y. Chen, Anal .Chem ., 65 (1993), 2141.
- [67] P. Jing, R.N. Fu, R.J. Dai, J.L. Gu, Z. Huang, Y. Chen, Chromatographia ., 43 (1996), 546.
- [68] A. Meddour, J. Courtieu, W. Abdelhadi, S. Guermouche, M.H. Guermouche, Chromatographia ., 43 (1996), 387.
- [69] M. Baniceru, S. Rabu, C. Sarpe-Tudoran, Chromatographia ., 48 (1998), 427.
- [70] J. Krupcik, M.Valachovicova, G. Kraus, J. Chromatogr A ., 665 (1994), 111.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [71] I. Medina, *Chromatographia* ., 35 (1993), 539.
- [72] F. Hahne, G. Kraus, H. Zashke, *J. Chromatogr* ., 509 (1990), 85.
- [73] T. Andronikashvili, Z. Witkiewicz, N. Nadiradze, L. Kiknadze, *Zhur. Fiz. Chimii Acad. Nauk Gruzii* ., 22 (1996), 70.
- [74] S.A. Hudson. P.M. Maitlis, *Chem.Rev* ., 93 (1993), 861.
- [75] T.J. Betts, *J. Chromatogr A* ., 743 (1996), 341.
- [76] P. Berdague, F. Perez, J. Courtieu, J.P. Bayle, W. Abdelhadi, S. Guermouche, M.H. Guermouche, *J. High. Resol. Chromatogr* ., 40 (1995), 581.
- [77] A. Kraus, G. Kraus, R. Kubinec, I. Ostrowsky, L. Sojak, *Chem. Anal. (Warsaw)*., 42 (1997), 497.
- [78] C.Y. Lui, C.C. Hu, C.L. Yang, *J. Chromatogr A* ., 773 (1997), 199.
- [79] F. Gritti, G. Felix, M.F. Achard, F. Hardouin, *J. Chromatogr A* ., 893 (2000), 359.
- [80] M. Benalia, A.Y. Badjah-Hadj. A.M. Djedid, B. Y. Meklati, A. H. Al-Dujaili ., 19(3) (2007), 2200-2206.
- [81] M. Benalia, A.Y. Badjah-Hadj. A.M. Djedid, B. Y. Meklati, A. H. Al-Dujaili, F. Ferkous. *Chromatographia* ., 66 (2007), 565-570.
- [82] V.I. Pachomova, M.S. Vigdergauz, *Zavod. Lab* ., 51 (9) (1985), 17.
- [83] V.I. Pachomova, M.S. Vigdergauz, *Zh.Anal.Khim* ., 39 (1984), 1524.
- [84] K.L. Naikwadi, D.G. Pause, B.V. Bapat, B.B. Ghatge, *J. Chromatogr* ., 195 (1980), 309.
- [85] L.E. Cook, R.C. Spangeld, *Anal. Chem* ., 46 (1974), 122.
- [86] M. Hall, D.N.B. Mallen, *J. Chromatogr* ., 118 (1976), 268.
- [87] W.L. Zielinski Jr, K. Johnston, G.M. Muschik, *Anal. Chem* ., 48 (1976).
- [88] A.L. Jadhav, K.P. Naikwadi, S. Rokushika, H. Hatano, M. Ohshima, *J. Hight Resolut. Chromatogr. Commun* ., 10 (1987), 77.
- [89] K.E. Markides, H.C. Chang, C.M. Schregenberger, B.J. Tarbet, J.S. Bradshaw, M.L. Lee, *J. Hight Resolut. Chromatogr. Commun* ., 8 (1985), 516.
- [90] D. Bélaidi, S. Sebih, S. Boudah, M. H. Guermouche, J. P. Bayle, C. R. Chimie ., 5 (2002), 591-598.
- [91] G.M. Janini, G.M. Muschik, H.J. Issaq, R.J. Laub, *Anal. Chem* ., 80 (1988), 1129.
- [92] M. Swerev, K. Ballschmitetr, *J.High. Resolut. Chromatogr. Commun.*, 10 (1987), 544.
- [93] T.J. Betts, *J. Chromatogr* ., 513 (1990), 311.
- [94] T.J. Betts, *J. Chromatogr* ., 587 (1991), 343.
- [95] T.J. Betts, *J. Chromatogr* ., 626 (1992), 138.
- [96] L. Sojak, G. Kraus, P. Farkas, I. Ostrovsky, *J.Chromatogr* ., 294 (1984), 155.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [97] K.P. Naikawadi, D.G. Pause, B.V. Bapat, B.B. Ghatge, *J.Chromatogr .*, 206 (1981), 361.
- [98] F. Ammar-Khodja, S. Guermouche , M.H. Guermouche, P. Judenstein, J.P. Bayle, *chromatographia .*, 70 (2009), 497–502.
- [99] F. Perez, P. Judeinstein, J.P. Bayle, *Liquid Cystals* 22 (6) (1997), 711-719.
- [100] F. Perez, P. Berdague, J. Courtieu, J.P. Bayle, S. Boudah, M.H. Guermouche, *J. Chromatogr .*, 746 (1996), 247.
- [101] A. Hassner, V. Alexanian, *Tetrahedron Lett .*, 46 (1978), 4475.
- [102] E. Santaniello, P. Ferraboshi, P. Sazzani, *J.org. chem .*, 46 (1981), 4584.
- [103] E. Santaniello, A. Fiecchi, A. Mansocchi, P. Ferraboshi, *J.org. chem .*, 48 (1983), 3074.
- [104] A. Braithwaite, F. J. Smith, *Chromatographic Methods*, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, the Netherlands ., (1999).
- [105] R. E. Ardrey, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, An Introduction*, *Wiley*, Chichester, England ., (2003).
- [106] H.M. McNair, J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography*, *Wiley InterScience*, NEW YORK ., (1998).
- [107] G. Lavoue, *La chromatographie en phase gazeuse et applications*, *Labo- France Editeur*, Paris ., (1976).
- [108] R.L. Grob, *Modern practice of gas chromatography*, *Wiley Inter Science*, New york., (1995).
- [109] J. Tranchant, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, *Masson.*, (1995).
- [110] R. Wittkowski et R. Matissek, *capillary gas chromatography in Food Control and Research*, *Technomic Publishing Co,Inc.*, Pensylvania, U.S.A ., (1993).
- [111] A. Zlatkis, J.Q. Walker, *Anal.Chem .*, 10 (1963), 1359.
- [112] D.A. Cronin, *J.Chromatogr .*, 97 (1974), 263.
- [113] J.J. Franken, R.C.M. De Nijs, *J. Chromatogr .*, 144 (1977), 253.
- [114] M. Novotny, K.Grohmann, *J. Chromatogr .*, 84 (1973), 167.
- [115] J. Bouche, M.Verzele, *J.Chromatogr .*, 6 (1968), 501.
- [116] G. Dijkster, J.De. Goey, *The use of coated capillaries as columns for Gaz chromatography*, *gaz chromatography*, D.H.Desty ed, *Butterworth*, London., (1958), 56-68.
- [117] S. Sebih, F. Athman, S. Boudah, *Evaluation des Propriétés Analytiques et Thermiques de deux cristaux liquides utilisés comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse capillaire*, SEP 09, Marseille, France., 1-3 Décembre 2009.
- [118] M. Dahmane, F. Athman, S. Sebih, M.H. Guermouche, J.P. Bayle, S. Boudah, *Journal of Chromatography .*, 1217 (2010) 6562-6586.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [119] S. Sebih, F. Athman, S. Boudah, analysis of natural substances using a new liquid crystal as stationary phase. Global Conference Global Warming 2009 july 5-9 Istanbul – Turkey
- [120] F. Athman, S. Sebih Détermination de composes aromatiques dissous dans l'eau par CPG capillaire utilisant une phase stationnaire mixte PEG-cristal liquide.. CSA 2008 – 29-31 Casablanca- Maroc
- [121] P.N.Beckler and T.J.Betts, J.Chromatogr., 53 (1970)163.
- [122] F. Athman, S. Sebih, Synthesis and gas chromatographic study of a new liquid crystal, 12th International meeting of the Society for Bio-chromatography and Nano-Separations Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France. 19-22 Octobre 2010.
- [123] F. Athman, S. Sebih, M. Dahmane, S. Boudah, M.H. Guermouche, J.P. Bayle, Synthesis and gas chromatographic study of a new liquid crystal EAMHC 5th-, 1-6 march 2008- Kowait.