

N° d'ordre : 09/2007-M/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



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par : *Mr. DAHMANE MOHAMED*

SUJET

**Etude des Propriétés Thermiques et Analytiques de deux
Cristaux Liquides par Chromatographie en Phase Gazeuse
Capillaire.**

Soutenu le 17/03/2007 devant Le jury composé de :

M^r A.AIT KACI
M^r S.BOUDAH
M^r S.SEBIH
M^r A.TOUABET

Professeur (U.S.T.H.B.)
Professeur (U.S.T.H.B.)
Professeur (U.S.T.H.B.)
Professeur (U.S.T.H.B.)

Président
Directeur de thèse
Examineur
Examineur

DEDICACES

Je dédie ce travail :

☞ A ma douce maman et à mon gentil papa, auxquels je dois tout le respect et une grande considération pour leurs soutiens et leurs encouragements continus.

Que dieu vous garde pour moi.

☞ A mes frères adorés.

☞ A mes chères soeurs bien aimées qui m'ont beaucoup aidée.

☞ A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé.

➤ Ce travail modeste sera dédié à ma bien aimée Tadoo.

A tous ceux qui me sont chers

D. Mohamed

REMERCIEMENTS

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

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chromatographie, de l'Institut de Chimie à l'USTHB, dirigé par Monsieur le Professeur **M. H. GUERMOUCHE**. Qu'il trouve ici, l'expression de mon profond respect et ma grande gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Ma profonde reconnaissance et ma très grande gratitude vont aussi à Monsieur le Professeur **S. BOUDAH**, Directeur de thèse, pour ses conseils permanents, sa disponibilité quotidienne, ses encouragements et sa gentillesse, qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

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

Mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur **A.TOUABET**, qui a accepté de juger ce travail.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma grande gratitude à Monsieur le Professeur **S. SEBIH**, pour son aide précieuse, ses conseils, sa disponibilité et également d'avoir bien voulu participer au jury de cette thèse.

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

Au cours de ma thèse j'ai de plus eu le plaisir de travailler avec tous mes collègues du Laboratoire de Chromatographie. Je leur exprime mes remerciements pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir toujours été serviables à mon égard.

LISTE DES FIGURES

Figure n°	Titres	Page
(1)	: Exemple d'un chromatogramme avec les paramètres principaux.....	5
(2)	: Schéma représentant un chromatographe en phase gazeuse.....	7
(3)	: Le Cristal liquide est une phase intermédiaire aux phases solide et liquide	15
(4)	: Représentation schématique d'une phase nématique	16
(5)	: Représentations schématiques des phases SmA et SmC.....	17
(6)	: Représentation schématique d'une phase cholestérique.....	18
(7)	: Représentation schématique d'une phase nématique discotique.....	19
(8)	: Schémas d'organisation d'une phase colonnaire rectangulaire et colonnaire hexagonale.....	19
(9)	: Schémas de synthèse des deux cristaux liquides.....	25
(10)	: Thermogrammes obtenus par DSC des deux composés mésogènes CL(X ₁)	CL(X ₁)
(10a)	et CL(S ₄) (10b).....	31
(11)	: Temps de rétention corrigé en fonction de taux d'imprégnation.....	33
(12)	: Facteur de capacité en fonction de taux d'imprégnation.....	34
(13)	: temps de rétention relatifs des différentes familles chimiques en fonction de taux d'imprégnation de la phase stationnaire « cristal liquide ».....	35
(14)	: Séparation des hydrocarbures aromatiques élués sur le cristal liquide CL(X ₁) aux différents taux d'imprégnation	37
(15)	: Séparation des hydrocarbure polyaromatiques élués sur le cristal liquide CL(X ₁) aux différents taux d'imprégnation	39
(16)	: Séparation des composés volatiles élués sur le cristal liquide CL(X ₁) aux différents taux d'imprégnation	41
(17)	: Séparation des composés phénoliques élués sur le cristal liquide CL(X ₁) aux différents taux d'imprégnation	43
(18)	: La sélectivité en fonction de taux d'imprégnation en cristal liquide.....	45
(19)	: La résolution en fonction de taux d'imprégnation en cristal liquide.....	45
(20)	: Séparation des hydrocarbures aromatiques élués sur le cristal liquide CL(X ₁) et CL(S ₄)	49

Figure n°	Titres	Page
(21)	: Séparation des hydrocarbures polyaromatiques élués sur le cristal liquide CL(X ₁) et CL(S ₄).....	49
(22)	: Séparation des composés volatiles élués sur le cristal liquide CL(X ₁) et CL(S ₄).....	50
(23)	: Séparation des composés phénoliques élués sur le cristal liquide CL(X ₁) et CL(S ₄).....	50
(24a)	: Spectre RMN ¹ H de la phase CL(X ₁).....	63
(24b)	: Spectre RMN ¹ H de la phase CL(S ₄).....	65
(25a)	: Spectre de masse de cristal liquide CL(X ₁).....	66
(25b)	: Spectre de masse de cristal liquide CL(S ₄).....	67

LISTE DES TABLEAUX

Figure n°	Titres	Page
(1)	: Les structures chimiques et les noms des cristaux liquides étudiés	25
(2)	: Températures de transition des cristaux liquides CL(X ₁) et CL(S ₄) obtenues par DSC et par microscopie.....	29
(3)	: Nombre de plateaux théoriques des quatre cristaux liquides dans les trois états : solide, nématique et liquide.....	35
(4)	: Temps de rétention relatifs des hydrocarbures aromatiques testés sur les colonnes capillaires CL(X ₁) (3%), CL(X ₁) (5%), CL(X ₁) (7%), CL(X ₁) (10%).....	37
(5)	: Temps de rétention relatifs des hydrocarbures polyaromatiques testés sur les colonnes capillaires CL(X ₁) (3%), CL(X ₁) (5%), CL(X ₁) (7%), CL(X ₁) (10%).....	39
(6)	: Temps de rétention relatifs des composés volatils testés sur les colonnes capillaires CL(X ₁) (3%), CL(X ₁) (5%), CL(X ₁) (7%), CL(X ₁) (10%).....	41
(7)	: Temps de rétention relatifs des phénols testés sur les colonnes capillaires CL(X ₁) (3%), CL(X ₁) (5%), CL(X ₁) (7%), CL(X ₁) (10%).....	44
(8)	: Temps de rétention relatifs (r) des hydrocarbures aromatiques, hydrocarbures polyaromatiques, composés volatils des huiles essentielles et les composés phénoliques testés sur les colonnes capillaires CL(X ₁) (5%), CL(S ₄) à 5%	49
(9)	: Attribution des déplacements chimiques de cristal liquide CL(X ₁).....	62
(10)	: Attribution des déplacements chimiques de cristal liquide CL(S ₄).....	64
(11)	: Formules semi-développées et températures d'ébullition de quelques composés utilisés lors de l'étude analytique des phases CL(X ₁) et CL(S ₄).....	68

Chapitre I

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET LES CRISTAUX LIQUIDES

PARTIE I

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

I. Introduction	-5-
II. Grandeurs fondamentales dérivées du chromatogramme	-5-
- Un temps de rétention (t_r)	-5-
- Un temps mort (t_m)	-6-
- Un temps de rétention réduit ou corrigé (.....)	-6-
- Un temps de rétention relatif (r) obtenu par l'expression suivante :	-6-
-Un débit	-6-
-Un volume interstitiel d'une colonne	-6-
-Un volume de rétention (V_r)	-6-
III. La chromatographie en phase gazeuse (CPG)	-6-
III.1. Interactions :	-6-
III.2. Appareil de chromatographie en phase gazeuse:	-7-
III.2.1. Phase mobile :	-8-
III.2.2. Injecteur :	-8-
▪ Modes d'injection :	-8-
- vaporisation directe.....	-8-
-Split/Splitless	-8-
-On-column à froid	-8-
III.2.3. Colonne chromatographique:.....	-8-
✓ Les colonnes remplies ou classiques :	-8-
✓ Les colonnes capillaires :	-8-
III.2.4. Phase stationnaire :	-9-
III.2.5. Détecteur :	-9-
▪ Le catharomètre (TCD):	-9-
▪ Détecteur à capture d'électrons (ECD) :	-9-
▪ Détecteur à photométrie de flamme (FPD) :	-10-
▪ Détecteur à ionisation de flamme (FID) :	-10-
III.2.6. Enregistreur :	-10-
III.3. Performances des colonnes chromatographiques :	-10-
III.3.1. Facteur de rétention k' (facteur de capacité) :	-11-
III.3.2. Sélectivité d'une colonne:.....	-11-
III.3.3. Efficacité d'une colonne (N):.....	-11-
III.3.4. Résolution des colonnes :	-12-
IV. les modes de séparation en CPG :.....	-12-
IV.1. la chromatographie d'adsorption (gaz-solide : CGS) :	-12-
IV.2. la chromatographie de partage (gaz-liquide : CGL) :	-13-
IV.3. la chromatographie gazeuse inverse (CPGI) :	-13-

PARTIE II
GENERALITES SUR LES CRISTAUX LIQUIDES

I. Introduction :	-14-
II. Différents types d'ordre cristal liquide :	-15-
II.1. Les cristaux liquides thermotropes :	-15-
II.1.1. Les phases calamitiques :	-16-
II.1.1.1. Mésophase nématique :	-16-
II.1.1.2. Mésophases smectiques :	-17-
• Phase smectique A (SA)	-17-
• Phase smectique C (SC).....	-17-
• Phase smectique B hexatique (SB _{Hex}) :	-18-
II.1.1.3. Mésophases cholestériques :	-18-
II.1.2. les phases discotiques :	-19-
II-2- Les composés lyotropes :	-19-
II.3 : les cristaux liquides amphotropes :	-20-
III. Utilisation des cristaux liquides en chromatographie en phase gazeuse :	-20-

Chapitre II

**ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES ET ANALYTIQUES DES
PHASES STATIONNAIRES « CRISTAL LIQUIDE »**

I. INTRODUCTION :	-23-
II. ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES ET ANALYTIQUES DES CRISTAUX LIQUIDES CL(X₁) et CL(S₄):	-24-
II.1. Présentation des cristaux liquides étudiés :	-24-
II.2. synthèse et caractérisation des cristaux liquides :	-24-
II.2.1. Synthèse :	-24-
II.2.2. Schémas réactionnels :	-25-
II.2.3. Etude structurale et le suivi de la pureté des cristaux liquides :	-26-
II.3. Partie expérimentale :	-26-
II.3.1. Températures de transition et nature de la mésophase :	-26-
II.3.1.1 Microscopie :	-26-
II.3.1.2. Analyse calorimétrique différentielle :	-26-
II.3.2. Etude des propriétés analytiques :	-27-
II.3.2.1. Réactifs :	-27-
II.3.2.2. Appareillage et conditions opératoires :	-27-
II.3.2.3. Traitement des colonnes capillaires :	-28-
1. Les colonnes capillaires utilisées :	-28-
2. Lavage de la paroi interne :	-28-
3. Dépolissage :	-28-
4. Désactivation :	-28-
5. Imprégnation :	-29-
• La méthode statique :	-29-
• La méthode dynamique.....	-29-
II.4. Résultats et interprétations :	-30-
II.4.1. Etude des propriétés thermiques :	-30-
-Analyse calorimétrique différentielle :	-30-
II.4.2. Etude des propriétés analytiques par CPG capillaire :	-31-

II.4.3. Les performances analytiques des phases stationnaires étudiées :.....	-31-
II.4.3.1. Etude des propriétés de rétention du cristal liquide CL(X ₁) à différents taux d'imprégnation :.....	-33-
▪ Temps de rétention corrigé :.....	-33-
▪ Facteur de capacité (k') :.....	-34-
▪ Temps de rétention relatif :.....	-34-
II.4.3.2. Applications analytiques de la phase stationnaire «cristal liquide» CL(X ₁):.....	-36-
a) Les hydrocarbures aromatiques :.....	-36-
b) Les hydrocarbures polyaromatiques :.....	-38-
c) Les composés volatils :.....	-40-
d) Les dérivés du phénol :.....	-42-
II.4.3.3. Détermination de la phase stationnaire CL(X ₁), la plus sélective :.....	-44-
Figure 18. La sélectivité en fonction de taux d'imprégnation en cristal liquide.....	-45-
Figure 19. La résolution en fonction de taux d'imprégnation en cristal liquide.....	-45-
II.4.4. Etude comparative des propriétés de séparation entre CL(X ₁) à 5% et CL(S ₄) à 5% :.....	-46-
CONCLUSION :	-53-
CONCLUSION GENERALE :	-54-
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	-56-

Annexe

I. Caractérisation des cristaux liquides :.....	-62-
I-1- Etude par RMN du proton:.....	-62-
I-2- Etude par spectrométrie de masse :.....	-66-
II. Formules semi-développées et températures d'ébullition des différents composés utilisés lors de l'étude analytique :.....	-68-

INTRODUCTION GENERALE

Les cristaux liquides sont formés de molécules de symétrie approximativement cylindrique. La partie rigide de ces molécules est généralement constituée de deux ou trois cycles, aromatiques, alicycliques, hétérocycliques, liés directement par liaison covalente ou par pont diatomique de type azo ($--N==N--$), imine ($CH==N--$), ester ($--COOR$).....

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 (53-56). En plus du mécanisme de rétention classique qui régit les phénomènes chromatographiques, la géométrie des molécules étudiées intervient dans les interactions soluté phase solvant cristal liquide.

Il est connu en chromatographie en phase gazeuse que le taux d'imprégnation est un paramètre important, il permet à la fois d'apprécier le temps d'analyse, le pouvoir résolutif de la phase stationnaire et la forme des pics chromatographiques obtenus. Pour des colonnes trop chargées en phase solvant, les temps de rétention réduits augmentent et des phénomènes de traînées peuvent apparaître, dans certains cas, conduisant parfois à des pics dissymétriques.

Dans ce travail nous nous proposons d'étudier :

- l'effet de l'augmentation du taux d'imprégnation (pourcentage de la phase stationnaire dans la solution « phase stationnaire-solvant ») de la phase stationnaire cristal liquide notée $CL(X_1)$ sur les propriétés de rétention
- ainsi que les propriétés thermiques et analytiques de $CL(X_1)$ et $CL(S_4)$ imprégnées à 5% par chromatographie en phase gazeuse capillaire.

Le manuscrit est structuré en deux grands chapitres.

Le chapitre I, dans sa première partie, porte sur les généralités de la chromatographie en phase gazeuse. Les grandeurs de rétention ainsi que les principes fondamentaux qui régissent les phénomènes chromatographiques seront définis. La deuxième partie est consacrée aux généralités sur les cristaux liquides et leur utilisation comme phase stationnaire en CPG.

Le chapitre II comporte trois parties :

Dans la première qui traite de l'aspect expérimental seront développées, la présentation des cristaux liquides étudiés ($CL(X_1)$ et $CL(S_4)$) et leur caractérisation ainsi que les conditions opératoires choisies pour l'étude des performances analytiques.

Le deuxième volet de ce chapitre 2 est réservé à l'étude de l'effet de l'augmentation du taux d'imprégnation de la phase cristal liquide $CL(X_1)$ sur les performances analytiques et le troisième volet concernera l'étude comparative des propriétés

de rétention de deux cristaux liquides (CL(X₁) à 5% et CL (S₄) à 5%) de type nématique ayant des structures chimiques différentes.

Dans la partie annexe seront regroupés les spectres RMN du proton et les spectres de masse des deux composés mésogènes faisant l'objet de notre travail.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET LES CRISTAUX LIQUIDES

PARTIE I

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

I. Introduction :

La chromatographie est une méthode analytique qui a pour but la séparation des différents constituants d'un mélange (les solutés) par entraînement au moyen d'une phase mobile (liquide ou gaz) le long d'une phase stationnaire (solide ou liquide fixé), grâce à la (ré)partition sélective des solutés entre ces deux phases. Chaque soluté est donc soumis à une force de rétention (exercée par la phase stationnaire) et une force de mobilité (due à la phase mobile). Après séparation, le chromatogramme permettra l'identification et la quantification de chacun des solutés initialement présents dans la solution analysée.

II. Grandeurs fondamentales dérivées du chromatogramme :

Avec une colonne chromatographique bien adaptée, tous les solutés d'un mélange doivent être entièrement séparés en un minimum de temps et un volume minimum de phase mobile.

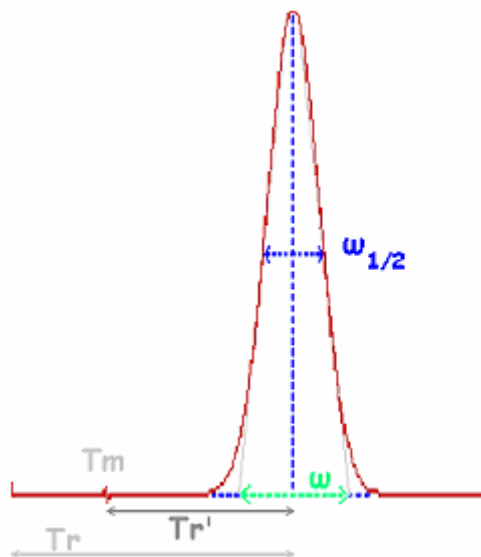


Figure 1 : Exemple d'un chromatogramme avec les paramètres principaux.

$\omega_{1/2}$ = largeur à mi-hauteur

ω = largeur « à la base »

t_r , $\omega_{1/2}$ et ω sont mesurés dans la même unité (temps, distance, volumes écoulés à débit constant)

Chaque pic du chromatogramme (= signal propre d'un soluté) est caractérisé par :

- **Un temps de rétention (t_r)** qui représente le temps écoulé entre l'injection et le maximum du pic chromatographique.

- **Un temps mort (t_m)** qui caractérise le temps écoulé pour qu'un constituant non retenu traverse la colonne.

- **Un temps de rétention réduit ou corrigé (t_r')** donné par la relation suivante : $t_r' = t_r - t_m$

Dans le cas idéal, " t_r " est indépendant de la quantité (concentration) du soluté injecté.

- **Un temps de rétention relatif (r)** obtenu par l'expression suivante :

$r = (t_r - t_m) / (t_{r(\text{ref})} - t_m)$. où $t_{r(\text{ref})}$ est le temps de rétention d'un soluté donné pris comme référence.

- **Un débit** de la phase mobile, noté D . Il caractérise le volume de la phase mobile (liquide ou gazeuse) circulant au travers de la colonne chromatographique par unité de temps ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$).

- **Un volume interstitiel d'une colonne, appelé volume mort (V_m)** : il représente le volume de la phase mobile V_m contenu dans la colonne chromatographique. Il est déterminé par la relation ci-dessous.

$V_m = t_m \times D$ si le débit D de la phase mobile est constant.

- **Un volume de rétention (V_r)** qui définit le volume de phase mobile nécessaire pour faire migrer le soluté au travers de la phase stationnaire. Il est exprimé par :

$V_r = t_r \times D$ si le débit D de la phase mobile est constant.

III. La chromatographie en phase gazeuse (CPG):

Le principe général de la CPG est fondé sur le phénomène de partage d'un soluté entre une phase mobile gazeuse (le gaz vecteur), et une phase stationnaire (liquide peu

volatil). Ce phénomène de partage donne naissance à l'établissement d'un équilibre entre la quantité de soluté contenue dans la phase mobile et celle de la phase stationnaire.

En 1941, Martin et Synge [1], ont suggéré la possibilité d'utiliser une phase mobile gazeuse et ce n'est qu'en 1952 que cette technique a été mise au point par James et Martin[2].

III.1. Interactions :

Les principales interactions ont lieu entre la phase stationnaire et le soluté. Le gaz vecteur est inerte vis-à-vis de la phase stationnaire et des solutés injectés.

III.2. Appareil de chromatographie en phase gazeuse:

L'appareillage utilisé en chromatographie en phase gazeuse est classique repris par de nombreux traités généraux [3,4].

Tout appareil de chromatographie en phase gazeuse, est constitué :

- D'une bouteille de gaz, jouant le rôle de phase mobile.
- D'un injecteur.
- D'une colonne remplie de phase stationnaire.
- D'un détecteur.

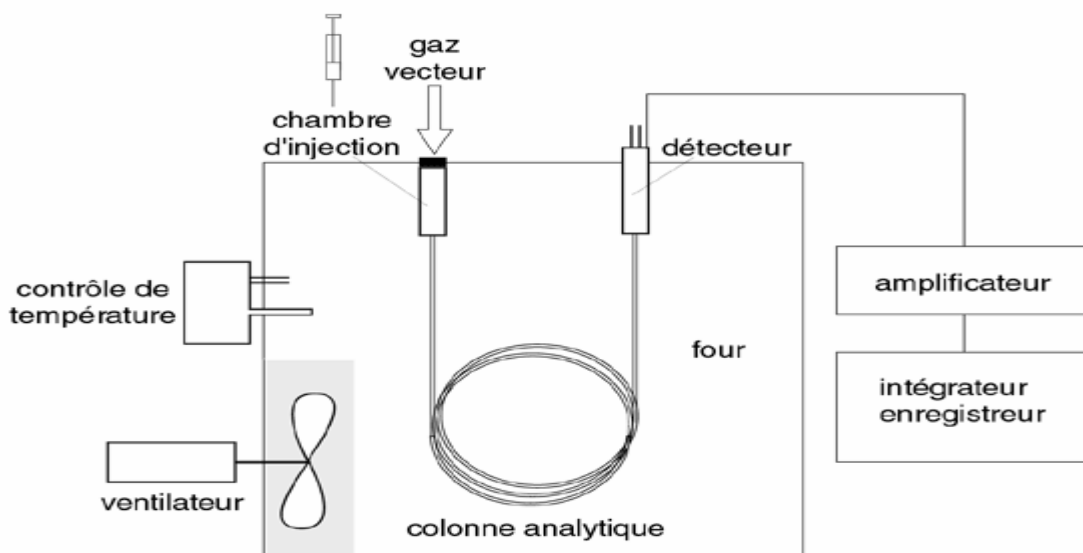


Figure 2 : schéma représentant un chromatographe en phase gazeuse.

III.2.1. Phase mobile :

La phase mobile entraîne les solutés au travers de la colonne. En Chromatographie en phase gazeuse la phase mobile est un gaz inerte (H_2 , He, N_2 , Ar, CO_2 ...) contenu dans une bouteille sous pression. Le choix du gaz vecteur est conditionné par les mélanges à analyser et le système de détection.

III.2.2. Injecteur :

Il permet d'introduire l'échantillon en tête de colonne.

▪ Modes d'injection :

Il existe plusieurs modes d'injection :

- **vaporisation directe.**

-**Split/Splitless** : le mode split conçu pour les colonnes capillaires, permet de limiter les quantités d'échantillon injecté dans la colonne. Lorsque l'échantillon est très dilué, on utilise le mode splitless.

-**On-column à froid** : l'échantillon est déposé à faible température et entraîné après vaporisation rapide en tête de colonne.

III.2.3. Colonne chromatographique:

C'est un tube de faible section qui renferme la phase stationnaire (Φ_{Stat}).

Il existe plusieurs types de colonnes :

- ✓ **Les colonnes remplies ou classiques** : elles sont remplies d'un lit continu et homogène de granulés constitués de produits adsorbants ou d'un support imprégné d'une phase stationnaire.
- ✓ **Les colonnes capillaires** : introduites par Golay en 1957 [5] elles offrent les moyens de séparation les plus efficaces ou les plus rapides [6,7]. Dans ces colonnes, la phase stationnaire est donc répartie sur la paroi interne du tube ou encore sur une fine couche poreuse déposée sur cette paroi.

Les colonnes capillaires se distinguent des colonnes remplies classiques par trois points essentiels :

- une perméabilité élevée (perte de charge faible).
- un rapport de phase élevé (film fin).
- une hauteur équivalente à un plateau théorique (H.E.P.T) très petite (pics fins).

Les colonnes capillaires peuvent être en métal, en verre ou en silice fondue.

Dans notre travail, nous avons utilisé des colonnes capillaires en silice fondue.

III.2.4. Phase stationnaire :

Molécules ou macromolécules liquides greffées sur un substrat inerte ou sur la paroi de la colonne, ou particules solides finement divisées. La phase stationnaire, paramètre fondamental dans les techniques chromatographiques, peut être polaire, non polaire ou chirale.

Entre les deux extrémités que représentent les phases polaires et apolaires, on trouve de nombreuses phases intermédiaires que l'on obtient en modifiant le taux de greffage de différentes fonctions.

Ainsi, le choix de la phase stationnaire permettra d'obtenir la séparation recherchée.

III.2.5. Détecteur :

Placé en sortie de colonne, le détecteur enregistre un signal (électrique, optique) en fonction du temps, caractéristique du passage progressif des solutés. Le détecteur permet l'obtention d'un chromatogramme.

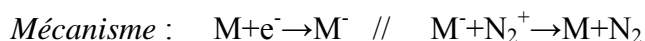
Il existe plusieurs types de détecteurs, on distingue :

- **Le catharomètre (TCD):**

Détecteur à conductibilité thermique quasi universel comprenant un montage différentiel (pont de Wheastone) dont les résistances compensent le déséquilibre de conductivité par une perte de chaleur.

- **Détecteur à capture d'électrons (ECD) :**

Détecteur spécifique aux dérivés halogénés. L'électron est formé à partir d'un gaz diatomique par des particules β^- provenant du ^{63}Ni ou du tritium. $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{e}^-$



- **Détecteur à photométrie de flamme (FPD) :**

Détecteur spécifique du phosphore et du soufre qui émet respectivement à 526 nm et 394 nm.

▪ Détecteur à ionisation de flamme (FID) :

Le détecteur à ionisation de flamme est le plus utilisé [8, 9]. Il est spécifique aux composés carbonés facilement ionisés.

Les composés (gazeux) qui sortent de la colonne pénètrent dans la flamme du détecteur. Leur combustion entraîne la formation d'ions et de particules chargées qui sont alors collectés par deux électrodes. Le courant très faible qui en résulte est fortement amplifié et transformé en une tension mesurable par un électromètre. L'aire du pic reflète la quantité de composé élué.

Les caractéristiques d'un détecteur FID sont :

- La limite de Détection : $2 \cdot 10^{-12} \text{ nC} \cdot \text{g}^{-1}$.
- La linéarité : $10^6 - 10^7$.
- La réponse.
- La bonne sensibilité.

Pour l'allumage de la flamme, l'hydrogène comme gaz comburant et l'air sont nécessaires. Il est à noter que le courant produit est quasi proportionnel au nombre d'atomes de carbone. C'est le type de détecteur que nous avons utilisé dans le cadre de notre travail.

III.2.6. Enregistreur :

L'enregistreur permet de visualiser les variations de tension qui sortent du détecteur. Dès qu'une molécule arrive dans le détecteur, pic de tension, l'enregistreur trace un pic vertical, plus au moins haut et plus ou moins large.

III.3. Performances des colonnes chromatographiques :

Les performances d'une colonne chromatographique peuvent être appréciées à partir des grandeurs de rétention suivantes :

III.3.1. Facteur de rétention k' (facteur de capacité) :

Valeur relative caractéristique d'un soluté, permettant de s'affranchir des paramètres géométriques de la colonne, k' est indépendant du débit (D) et de la longueur de la colonne (L). k' est un paramètre important d'une colonne chromatographique.

$$k' = \frac{t_i - t_m}{t_m}$$

Où t_i est le temps de rétention du soluté i et t_m le temps mort.

III.3.2. Sélectivité d'une colonne:

Pour caractériser la distance séparant les sommets de deux pics consécutifs 1 et 2, on utilise le facteur de sélectivité α défini par la relation:

$$\alpha = \frac{t_2 - t_m}{t_1 - t_m}$$

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

III.3.3. Efficacité d'une colonne (N):

Les pics étant supposés Gaussiens, on peut caractériser l'élargissement des pics, d'autant plus important que l'efficacité de la séparation est faible, par un nombre de plateaux théoriques N , semblable à celui rencontré pour la distillation fractionnée. L'efficacité N d'une colonne est donnée par la relation suivante :

$$N = 16 \left(\frac{t_r}{\omega} \right)^2$$

Où ω est la largeur du pic à la base exprimée en unité de temps, déterminée par l'intersection des tangentes au point d'inflexion à la courbe gaussienne et de la ligne de base (figure 1).

On peut aussi exprimer N par la relation :

$$N = 5,54 \left(\frac{t_r}{\omega_{1/2}} \right)^2$$

Où $\omega_{1/2}$ est la largeur du pic à mi-hauteur, exprimée en unité de temps. En pratique, on mesure directement t_r , ω et $\omega_{1/2}$ sur le chromatogramme (figure 1).

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

$$H = L/N. \text{ Plus le HEPT est petit plus la colonne est efficace.}$$

III.3.4. Résolution des colonnes :

La résolution $R_{1,2}$ entre deux pics voisins est définie par la relation suivante:

$$R_{1,2} = 2 \frac{(t_2 - t_1)}{(\omega_2 + \omega_1)}$$

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

D'une manière générale :

Lorsque $R_{1,2} < 1$, la séparation est faible.

Lorsque $R_{1,2} = 1$, la séparation est moyenne.

Lorsque $R_{1,2} > 1$, la séparation est complète.

IV. les modes de séparation en CPG :

Il existe trois modes principaux de chromatographie en phase gazeuse.

IV.1. la chromatographie d'adsorption (gaz-solide : CGS) :

La chromatographie gaz-solide se fait par adsorption sur une phase stationnaire qui est formée de petites particules solides de granulométrie très homogène.

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

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

IV.2. la chromatographie de partage (gaz-liquide : CGL) :

C'est une méthode de séparation basée sur la répartition des molécules d'un mélange entre deux phases, l'une stationnaire constituée d'un liquide non volatil ou peu volatil possédant des propriétés de solvant vis-à-vis des composés à séparer et l'autre mobile constituée par un fluide gazeux qui se déplace à travers la phase fixe.

IV.3. la chromatographie gazeuse inverse (CPGI) :

La chromatographie en phase gazeuse inverse est une méthode particulièrement adaptée à l'étude des propriétés physiques de la phase stationnaire.

Elle est utilisée dans la détermination des températures de transitions de phase et des grandeurs thermodynamiques. Ces transitions peuvent être observées grâce à l'utilisation d'une série de molécules sondes, appartenant à différentes familles chimiques [10-12].

Cette permet de détecter toutes les transitions entre les diverses mésophases et de mesurer leurs températures avec une exactitude et une précision comparables à celles des techniques plus conventionnelles.

Les transformations physiques de la phase stationnaire présentant l'état « cristal liquide » se traduisent par des cassures des droites observées sur le diagramme de rétention portant le logarithme népérien du volume de rétention spécifique en fonction de l'inverse de la température absolue T , $\text{Ln } V_g = f(1/T)$.

PARTIE II

GENERALITES SUR LES CRISTAUX LIQUIDES

I. Introduction :

Pour plusieurs composés organiques, il existe, entre la phase cristalline et la phase liquide isotrope, des phases dites mésomorphes [13,14], On appelle ces composés les cristaux liquides. Ils possèdent des propriétés intermédiaires entre celles d'un cristal solide et celles d'un liquide [15]. (Figure 3)

L'originalité des cristaux liquides tient au fait qu'il est très facile d'agir sur leur structure, par des agents physiques extérieurs.

Les cristaux liquides sont les états intermédiaires possédant un ordre de position ou d'orientation à longue portée, mais pour lesquels le désordre de type liquide subsiste dans une direction spatiale au moins.

Chaque cristal liquide de type thermotrope est caractérisé au moins par deux températures de transition : la température de fusion correspondant à la transition « solide anisotrope-cristal liquide » qui exige une grande valeur de chaleur latente, et la température de clarification correspondant à la transition « cristal liquide-liquide isotrope » qui nécessite seulement une petite énergie [16].

L'étude des cristaux liquides a commencé entre 1850 et 1880 avec l'observation de substances étranges, d'origine biologique pour la plupart, présentant plusieurs points de fusion. C'est le 14 mars 1888 que le botaniste Autrichien Friedrich Reinitzer, en étudiant les cristaux de benzoate de cholestérol, remarqua que ceux-ci fondaient à 145°C, pour donner un fluide laiteux, qui se transformait en un liquide translucide à 178,5°C. De cette observation, il émit l'hypothèse d'un nouvel état de la matière thermodynamiquement stable [17].

En collaboration avec Reinitzer, le physicien Allemand Otto Lehmann analysa les cristaux au moyen d'un microscope à lumière polarisée équipé d'une platine chauffante de sa propre conception. De cette étude, ils publièrent un article en 1889, dans lequel le terme cristaux coulants apparut [18]. Des observations approfondies de diverses substances aussi bien naturelles que synthétisées ont permis de définir en 1900 le terme de cristaux liquides [19].

Très active jusqu'en 1930, la recherche sur les cristaux liquides connut un relatif sommeil jusqu'en 1950. Le renouveau et l'essor de la discipline à partir de 1960 sont dus à l'apparition de nouveaux cristaux liquides de synthèse, à l'intérêt théorique suscité par leurs propriétés critiques et structurales variées et surtout à leurs applications technologiques parmi lesquelles les plus réussies sont les affichages (écrans à cristaux liquides).

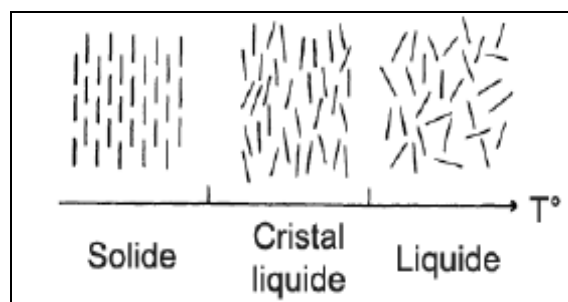


Figure 3 – Le Cristal liquide est une phase intermédiaire aux phases solide et liquide

II. Différents types d'ordre cristal liquide :

La classification des différents cristaux liquides fut décrite par le cristallographe français en 1922, Georges Friedel, dans son article “Les états mésomorphes de la matière ” [20].

Ces différents types ont été établis grâce à l'avènement de la technique des rayons X (1922), et des travaux de G.W.Gray [21,22], P.G.Degennes [23], et A.M.Levelut [24].

On a coutume de distinguer les cristaux liquides thermotropes, pour lesquels les transitions de phases sont induites par des variations de température, des cristaux liquides lyotropes dont les changements d'état sont contrôlés par la dilution par un solvant. Et les cristaux amphotropes peuvent donner aussi des lyotropes que des thermotropes.

II.1. Les cristaux liquides thermotropes :

Les cristaux liquides thermotropes sont constitués de molécules organiques dont la géométrie conditionne fortement les structures mésomorphes. Un cœur rigide formé de cycles aromatiques, donne la forme générale du motif mésogène.

Trois sortes de formes de volumes rotationnels moléculaires peuvent être identifiées : sphéroïde, ellipsoïde et discoïde. Les matériaux mésomorphes sphéroïdaux donnent généralement des cristaux plastiques. Les molécules ellipsoïdales ou en forme de

bâtonnets donnent naissance à des cristaux liquides calamitiques, ce qui inclut les cristaux liquides nématiques et smectiques, ainsi que les cristaux plastiques anisotropes. Les matériaux discoïdaux produisent des cristaux liquides nématiques discotiques et colonnaires discotiques. Il existe, de plus, d'autres formes (par exemple dimères, caténaïres), donnant des propriétés liquides-cristallines souvent complexes [25].

Des études effectuées par Steinstrasser et Pohl [26] ont montré qu'environ 5% de molécules purement organiques, donnent par chauffage une mésophase thermotropique en forme de bâtonnets rigides ou en petites pièces. Les transitions de ces mésophases sont déterminées par le processus thermique pur.

II.1.1. Les phases calamitiques :

Les composés calamitiques, constitués d'une partie rigide de forme allongée sont terminés par des chaînes hydrocarbonées souples. Dans ce type de 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 leur axes privilégiés.

II.1.1.1. Mésophase nématique :

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 (dense) 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, par contre elles présentent, en moyenne, un ordre d'orientation de leur grand axe. La direction moyenne locale des axes moléculaires est alors repérée par un vecteur unitaire \vec{n} , le directeur de la phase nématique. (Figure 4).

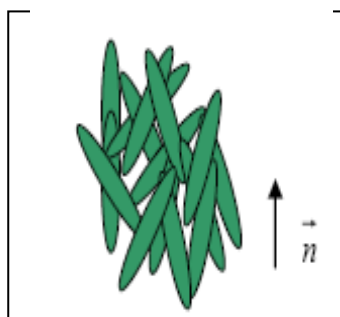


Figure 4 : Représentation schématique d'une phase nématique.

II.1.1.2. Mésophases smectiques :

Dans une phase smectique les molécules présentent un ordre d'orientation de leur grand axe. La direction moyenne locale des axes moléculaires est alors repérée par un vecteur unitaire \vec{n} , appelé le directeur de la phase nématique. Les molécules smectiques possèdent de plus un ordre positionnel

Suivant l'arrangement des molécules dans les couches, les phases smectiques sont classées de A jusqu'à I d'après Demus [34,35].

- **Phase smectique A (SA)**

Dans une phase de type smectique A la normale aux lamelles est parallèle au directeur. Le milieu est uniaxe. La période des couches est en général voisine de la longueur d'une molécule dans sa conformation la plus étendue (typiquement 2 à 4 nm). (Figure 5 (a)).

- **Phase smectique C (SC)**

Dans une phase de type smectique C la normale aux couches est inclinée d'un angle par rapport au directeur. Le milieu est optiquement biaxe. La période des couches varie comme $\cos q$. (Figure 5 (b)).

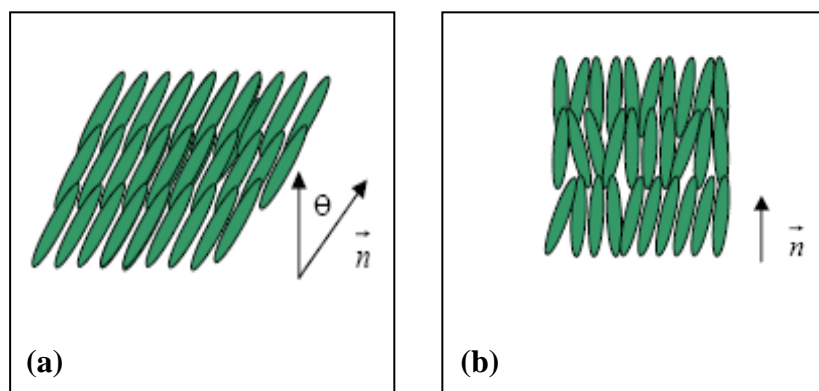


Figure 5 : Représentations schématiques des phases SmA (a) et SmC (b).

- **Phase smectique B hexatique (SB_{Hex}) :**

Contrairement aux phases smectiques A et C, la phase smectique B hexatique présente un ordre partiel des molécules dans le plan des couches. La direction d'orientation des liaisons (joignant deux molécules voisines dans une même couche) est corrélée à longue distance. Chaque molécule ayant en moyenne 6 premiers voisins, la symétrie est d'ordre 6 (hexatique). En revanche, les corrélations de position sont à courte portée. L'ordre est donc de position à une dimension et d'orientation à 2 dimensions.

II.1.1.3. Mésophases cholestériques :

La phase cristal liquide cholestérique ou encore cristal liquide chiral nématique (la molécule est chirale) est une phase différente des autres composés mésogènes, en effet les molécules possèdent des forces intermoléculaires qui favorisent l'alignement, avec un léger angle. Dans cette phase, la direction n'est pas fixée dans l'espace comme dans une phase nématique [36-42]. La direction pivote progressivement à travers l'échantillon. La figure 6 rend compte de cette caractéristique: les bâtons représentant les molécules apparaissent plus courts à certains points car ils sont vus de dessus.

Cet effet de rotation présent dans les cristaux liquides cholestériques produit des propriétés optiques intéressantes qui sont dues d'une part, au pouvoir rotatoire, mais aussi à la réflexion. (Figure 6).

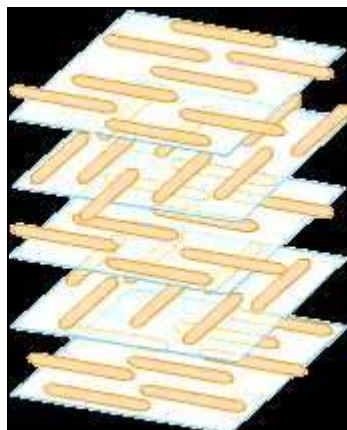


Figure 6 : Représentation schématique d'une phase cholestérique.

Il est important de rappeler que les phases nématiques et cholestériques possèdent un pouvoir de séparation élevé dans le cas de mélanges complexes tels que : les isomères de position, les isomères géométriques de type cis/trans [27-33] et les isomères optiques.

II.1.2. les phases discotiques :

Les phases discotiques ont été décrites par Chandrasekhar [43].

On distingue deux types de phases discotiques :

- La phase nématique discotique (ND) est la plus désordonnée, elle présente uniquement un ordre orientationnel . (Figure 7).

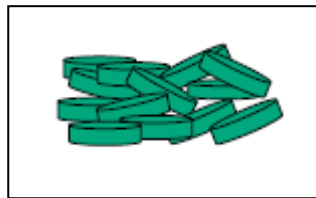


Figure 7 : Représentation schématique d'une phase nématique discotique.

- La phase colonnaire qui résulte de l'empilement de molécules en colonnes. Les colonnes elles-mêmes peuvent être organisées en rangées rectangulaires (Colr) (figure 8a), oblique (Colob) ou hexagonales (Colh) (Figure 8b). (Figure 8).

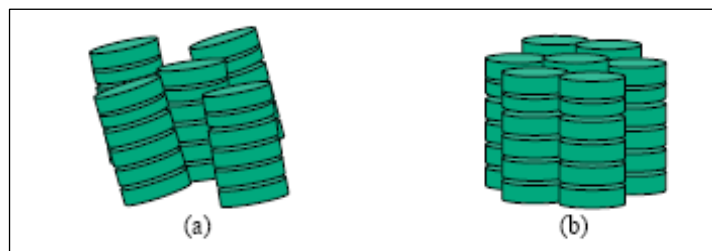


Figure 8 : Schémas d'organisation d'une phase colonnaire rectangulaire (a) et colonnaire hexagonale (b).

II-2- Les composés lyotropes :

Ils résultent d'un mélange de deux ou plusieurs composés ne possédant pas en général de propriétés mésomorphes de façon intrinsèque, l'une des composantes est un solvant spécifique, souvent polaire (comme l'eau), associé soit à des composés organiques, soit à des sels inorganiques.

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

On note que les composés lyotropes sont considérés comme un bon modèle de membrane cellulaire [44]. Cependant, ce type de mésophase n'est pas utilisé comme phase stationnaire en chromatographie en phase gazeuse.

II.3 : les cristaux liquides amphotropes :

Ce sont des composés qui peuvent donner aussi bien des lyotropes que des thermotropes. L'exemple le plus connu est celui des sels alcalins des acides à longues chaînes aliphatiques.

III. Utilisation des cristaux liquides en chromatographie en phase gazeuse :

L'utilisation des cristaux liquides comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse a été décrite pour la première fois par Kelker dans les années 1960 [45,46] et plus tard par Deward et Schröder [47,48].

Depuis, de nombreux travaux rendent compte de leurs performances analytiques [27, 28, 30-32, 49-52]. Mazur et Zygryd Witkiewicz y ont consacré plusieurs articles comportant plus de 600 références [53-56].

Les phases stationnaires « cristal liquide » dans des colonnes capillaires ont un grand avantage à cause de la combinaison entre la bonne sélectivité des cristaux liquides (phase stationnaire) avec l'efficacité des colonnes capillaires [57].

Les cristaux liquides ont été utilisés avec un grand succès dans la séparation des Naphtalènes et leurs dérivés [58], les hydrocarbures polyaromatiques [59-61], les isomères Xylène [62,63] et les composés aromatiques volatiles présents dans les huiles essentielles [64-69]. La séparation d'une grande variété de composés a été avérée par Mazur et al. [53].

La majorité des composés mésogènes utilisés en chromatographie en phase gazeuse sont monomériques [45, 46,70-74] de type nématique [32, 75,76], cholestérique [77], smectique [78-80] ou polymérique [81]. Nous citons à titre d'exemples les polysiloxanes [82-84] les polyacrylates [85] et les isothiocyanates [86,87].

Certains auteurs ont utilisés des mélanges de cristaux liquides afin d'augmenter la plage cristal liquide ; ces mélanges binaires présentent souvent des propriétés meilleurs que celles de leurs composants individuels [88-92]. C'est ainsi que des mélanges constitués de cristal liquide et d'une phase conventionnelle (SE30, OV17.....) [93-97] ont été testés en chromatographie en phase gazeuse.

Cependant ces types de mélanges n'apportent pas d'améliorations notables de l'efficacité qui reste intermédiaire entre les valeurs obtenues pour les composants individuels du mélange [98-100].

CHAPITRE II

ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES ET ANALYTIQUES DES PHASES STATIONNAIRES « CRISTAL LIQUIDE »

I. INTRODUCTION :

Les cristaux liquides utilisés, dans le cadre de ce travail, comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse sont de type nématique.

Dans ce chapitre, nous traiterons les aspects thermiques et analytiques de deux nouvelles phases stationnaires présentant l'état cristal liquide.

Il s'agit de :

CL(X₁): acide benzoïque-4-heptyl-2,3-diméthyl-4-[4-[(4-méthyl pyridinyl) phenyl] azo] phenyl ester.

CL(S₄) : acide benzoïque-4-pentyl-4-[(1E)-[10-[4-méthyl phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,6-benzodioxacyclododecin-7-yl]] azo] phenyl ester.

Les propriétés thermiques seront déterminées par analyse anthalpique différentielle (DSC) et par microscopie.

Les performances analytiques seront mises en évidence grâce à l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse capillaire.

L'étude de l'influence du taux d'imprégnation (pourcentage de la phase stationnaire dans la solution « phase stationnaire-solvant ») de la phase cristal liquide CL(X₁) sur les propriétés de rétention sera présentée.

Une étude comparative des propriétés de rétention entre les phases CL(X₁) à 5% et CL(S₄) sera développée.

La présentation des deux composés mésogènes ainsi que les conditions opératoires seront décrites.

II. ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES ET ANALYTIQUES DES CRISTAUX LIQUIDES CL(X₁) et CL(S₄):

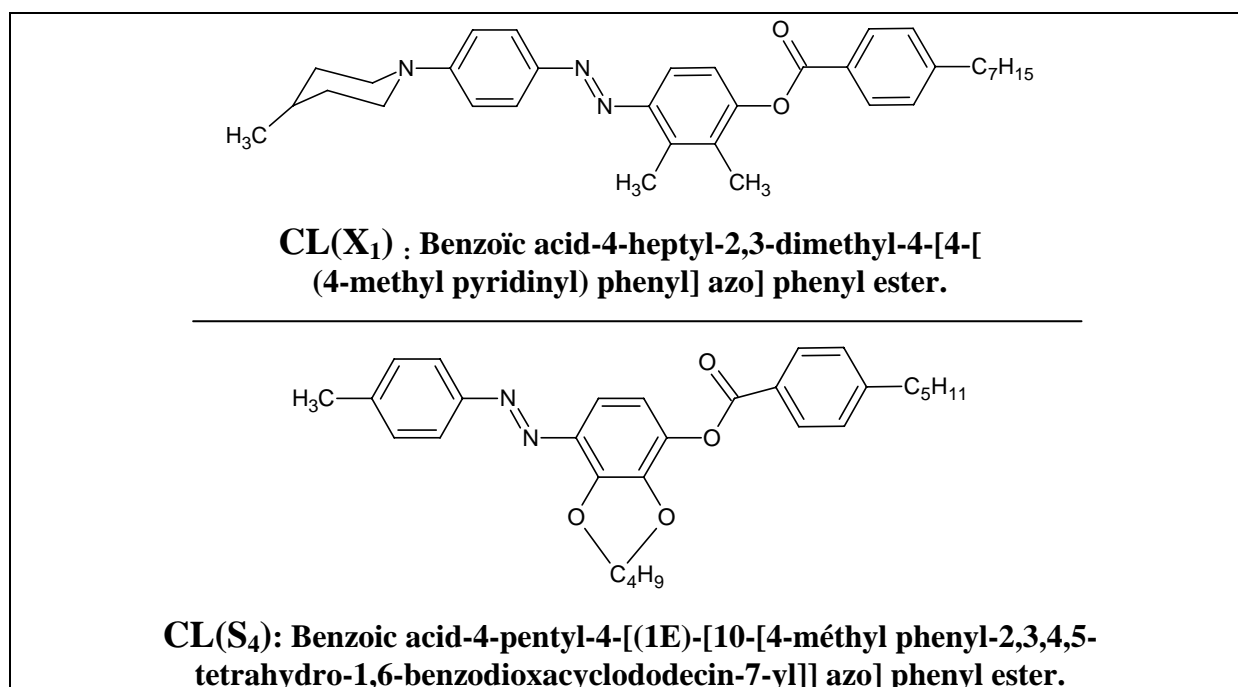
II.1. Présentation des cristaux liquides étudiés :

Les deux cristaux liquides étudiés sont de type thermotrope présentant un état nématique.

Les structures ainsi que les noms systématiques de ces deux mésophases sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau (1)

Les structures chimiques et les noms des cristaux liquides étudiés.



II.2. synthèse et caractérisation des cristaux liquides :

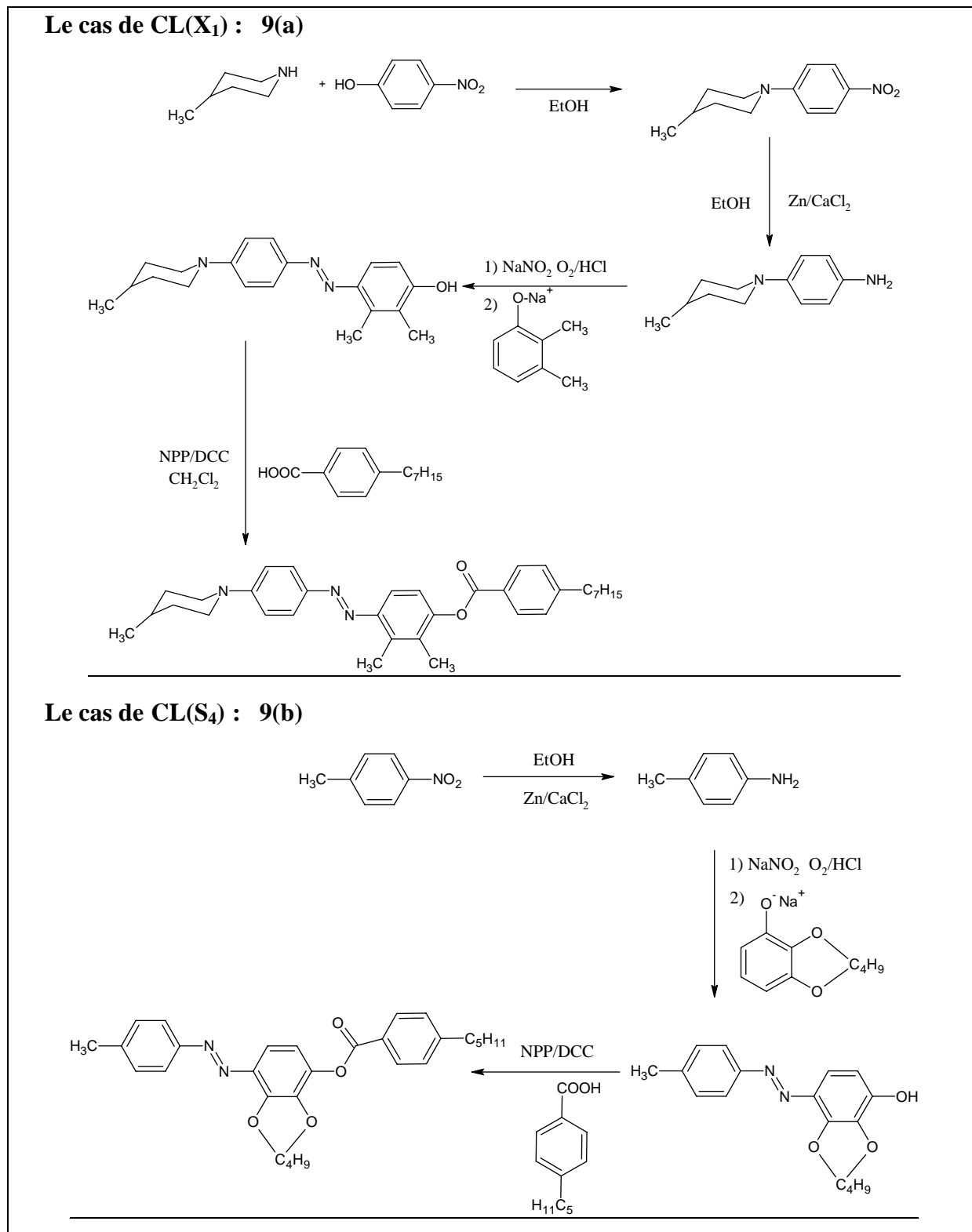
II.2.1. Synthèse :

La synthèse des deux cristaux liquides étudiés a été réalisée au laboratoire de chimie organique structurale de Paris, centre d'Orsay (France).

Les schémas réactionnels des deux composés mésogènes sont représentés sur les figures 9(a) et 9(b).

II.2.2. Schémas réactionnels :

Figure 9
Schémas de synthèse des deux cristaux liquides



L'élaboration de ces deux matériaux a nécessité les réactions de condensation, d'hydrogénation, de diazotation et d'estérification.

II.2.3. Etude structurale et le suivi de la pureté des cristaux liquides :

Les études structurales et le suivi de la pureté des composés mésogènes (CL(X₁) et CL(S₄)) ont été menés par RMN du proton sur un spectromètre Brüker AM 250, Le poids moléculaire des deux cristaux liquides a été confirmé par spectrométrie de masse de haute résolution.

Les spectres RMN ¹H, les déplacements chimiques ainsi que les spectres de masse sont regroupés en annexe à la fin de ce chapitre.

II.3. Partie expérimentale :

II.3.1. Températures de transition et nature de la mésophase :

Les températures de changement d'état physique ont été déterminées par microscopie et par analyse enthalpique différentielle.

II.3.1.1 Microscopie :

Les changements de phase ainsi que la nature de la mésophase des cristaux liquides ont été observés optiquement à l'aide d'un microscope optique polarisant (Leica DMRXP) équipé d'une platine chauffante CHAIXMECA. La nature de la mésophase est de type nématique pour les deux composés mésogènes.

II.3.1.2. Analyse calorimétrique différentielle :

Les températures de transition ont été mesurées et contrôlées par température croissante (+10°C min) par analyse calorimétrique différentielle (Seiko Instrument DSC 220 C).

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

Le mode opératoire utilisé est le suivant :

Environ 5mg de produit sont mis dans un creuset en aluminium scellé. Ce dernier est déposé dans un four programmé de 30°C en montant de 10°C/min jusqu'à 300°C.

II.3.2. Etude des propriétés analytiques :

II.3.2.1. Réactifs :

Nous avons utilisé plusieurs solutés doués de volatilités et de polarités différentes pour l'étude des performances analytiques des différents cristaux liquides par CPG. Les composés aromatiques et polyaromatiques ainsi que d'autres solutés phénoliques sont de chez Fluka (switzerland), les composés volatils des huiles essentielles sont de chez Meyreau-Boiveau (France).

II.3.2.2. Appareillage et conditions opératoires :

La caractérisation des cristaux liquides étudiés a été vérifiée par RMN du proton avec un spectromètre de Brücker AM250 et par spectrométrie de masse en désorption ionisation chimique positive sur un spectromètre Nermag R10-10C.

La détermination des transitions de phase a été réalisée à l'aide d'un analyseur enthalpique différentielle (Seiko Instrument DSC 220C) et d'un microscope optique polarisant (Leica DMRXP) équipé d'une platine chauffante (Chaixmeca) dont la vitesse de chauffe est de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Nous avons utilisé un chromatographe HP 5730A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un injecteur Split/Splitless utilisé en mode split.

Le chromatographe est alimenté en gaz vecteur par une bouteille d'azote pur N55. La flamme est alimentée par une bouteille d'air et une bouteille d'hydrogène.

Les conditions opératoires choisies sur le chromatographe pour l'ensemble des cristaux liquides utilisés sont les suivantes :

- Température de l'injecteur : 250°C .
- Température du détecteur FID : 300°C .
- Débit du gaz vecteur (N_2 pur) : 1.2 ml/min .
- Débit de l'air : 240 ml/min .
- Pression de sortie (P_s) : 1 atm .
- Pression d'entrée (P_e) : $1.7 \text{ Kg Force/cm}^2$

Les colonnes utilisées sont de type capillaires, en silice fondue, 30 m de longueur et 0,25 mm de diamètre interne. Elles sont traitées et remplies selon un protocole bien précis que nous décrivons ci-dessous.

II.3.2.3. Traitement des colonnes capillaires :

1. Les colonnes capillaires utilisées :

Nous avons utilisé les colonnes en silice fondue. Ce matériau qui présente certains avantages doit subir des traitements de dépolissage et de désactivation avant son remplissage par la mésophase.

2. Lavage de la paroi interne :

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

3. Dépolissage :

Plusieurs méthodes sont décrites dans la littérature, citons:

- le dépolissage par action chimique [101].
- la méthode Wisker « moustaches » [102].
- le dépôt de cristaux de carbonate de baryum [103].
- le dépôt de carbone [104].
- le dépôt de silice [105].
- le dépôt de fines particules adhérentes de NaCl [106].

C'est cette dernière que nous avons appliquée pour le dépolissage de nos colonnes.

Cette méthode est assez utilisée. Différents modes opératoires ont été réalisés par plusieurs auteurs (exemple : De Nijs et coll. [107]).

Le principe consiste à précipiter de fins cristaux de NaCl dans une solution méthanol-dichlorométhane. Après une agitation vigoureuse, la suspension laiteuse obtenue est introduite dans la colonne à l'aide d'un tube capillaire. Par attraction électrostatique les cristaux se fixent sur la paroi en une fine couche adhérente.

La solution saturée de NaCl dans le méthanol est à 10%. Une fois la colonne imprégnée et séchée sous courant d'azote, on procède à la recristallisation de NaCl en conditionnant la colonne dans le four d'un chromatographe sous courant d'azote à 350°C pendant deux heures.

4. Désactivation :

Cette opération, indispensable avant l'imprégnation de la colonne par la phase stationnaire, a pour but de réduire et même de faire disparaître le nombre de sites actifs OH du verre responsable de phénomènes d'activité de surface indésirables.

La désactivation des groupes Si-OH et des ponts Si-O-Si peut se faire de différentes manières :

- la silanisation « Persilylation » [108].
- par action d'un agent de surface ou d'autres réactifs [109].
- par les polyéthylènes glycols (PEG) [110-112], méthode que nous avons adoptée pour la désactivation de nos colonnes chromatographiques.

Le procédé est comme suit :

Le principe consiste à introduire dans la colonne une solution de PEG de masse molaire 20000 à 1% dans le dichlorométhane sous une pression d'azote et à une vitesse réduite. Après séchage sous courant d'azote, la colonne est placée dans un chromatographe sous faible pression et chauffée à 280°C pendant quatre heures.

Les groupements polaires des molécules polyéthylène glycol (PEG) réagissent autour de 270°C sur les fonctions polaires de la silice [113-115].

5. Imprégnation :

Elle consiste à déposer un film homogène de phase stationnaire sur la surface inactive de la colonne, cela peut-être réalisé par deux méthodes : la méthode statique et la méthode dynamique.

- **La méthode statique :**

Cette méthode a été proposée par BOUCHE et VERZELE [116]. Elle consiste à remplir complètement la colonne capillaire d'une solution très diluée de phase stationnaire dans un solvant volatil (dichlorométhane ou pentane) [117].

- **La méthode dynamique [118] :**

Technique que nous avons utilisée pour le remplissage de nos colonnes ; celle-ci consiste à chasser lentement, à vitesse constante et sous pression d'azote une solution de 3% à 10% de phase stationnaire cristal liquide préalablement introduite dans la colonne par capillarité.

Après séchage, la colonne est conditionnée pendant 24 heures sous courant de gaz vecteur à une température légèrement inférieure à sa température d'utilisation.

II.4. Résultats et interprétations :

Les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés thermiques et analytiques seront développés dans cette partie.

II.4.1. Etude des propriétés thermiques :

-Analyse calorimétrique différentielle :

Le tableau 2 rassemble les valeurs des températures de transition des phases CL(X₁) et CL(S₄) obtenues par microscopie et par analyse calorimétrique différentielle.

Les thermogrammes relatifs à l'analyse enthalpique différentielle (DSC) sont représentés sur les figures (10a) et (10b).

Tableau 2
Températures de transition des cristaux liquides CL(X₁) et CL(S₄) obtenues par DSC et par microscopie.

Cristal liquide	Transitions				Plage nématique
	solide → nématique → liquide		solide → nématique → liquide		
	Microscopie		DSC		
CL(X ₁)	148.8°C	257°C	150°C	260°C	110
CL(S ₄)	120°C	218°C	122°C	218°C	96

L'étude des propriétés thermiques des deux composés mésogènes soulève quelques remarques intéressantes :

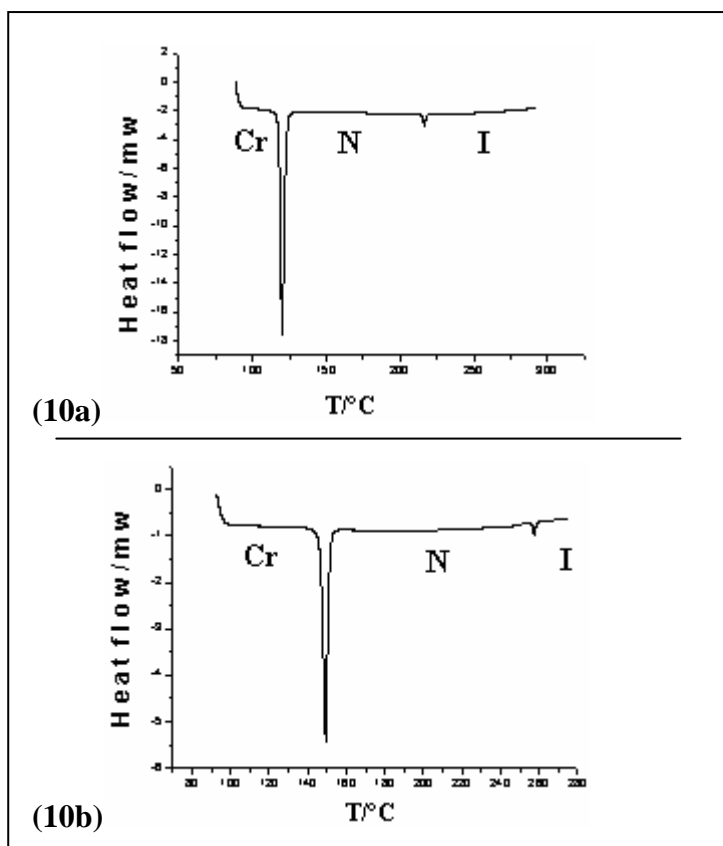
- Les valeurs des températures de transition obtenues par DSC sont voisines à celles obtenues par microscopie ;

- La littérature montre que les substituants latéraux sont généralement introduits sur des composés possédant au moins trois cycles aromatiques [119,120], nos deux composés mésogènes contiennent chacun trois cycles aromatiques.

- Une mésophase nématique est présente pour les deux phases stationnaires « cristal liquide ».

- Les deux composés ne présentent pas de transition solide-solide.

-Le cristal liquide CL(X₁) présente une plage nématique plus large.



Cr : Cristal. N : Nématique. I : Isotrope.

Figure (10) : Thermogrammes obtenus par DSC des deux composés mésogènes (CL(S₄) (10a) et CL(X₁) (10b)).

II.4.2. Etude des propriétés analytiques par CPG capillaire :

La détermination des performances analytiques de la phase stationnaire cristal liquide CL(X₁) à différents taux d'imprégnation (10%, 7%, 5%, et 3%) et l'étude comparative entre la phase cristal liquide la plus sélective (CL(X₁) à 5%) et le cristal liquide CL(S₄) à 5% a été réalisée en injectant une série de composés doués de volatilités et de polarités différentes, appartenant à diverses familles chimiques.

Notre choix de soluté a porté essentiellement sur les isomères (géométriques de type Z/E, de chaîne et de position).

Les efficacités, exprimées en nombre de plateaux théoriques, sont calculées et présentées dans le tableau 3.

Tableau 3

Nombre de plateaux théoriques des phases stationnaires CL(X₁) (3%), CL(X₁) (5%), CL(X₁) (7%), CL(X₁) (10%), et le cristal liquide CL(S₄) dans les états solide, nématique et liquide.

Phase stationnaire	Etats	Soluté	Température	Nombre de plateaux théoriques N/mètre
CL(X₁) 10%	Solide	Benzène	60	2350
	Nématique	Naphtalène	160	2660
	liquide	Pyrène	265	2490
CL(X₁) 7%	Solide	Benzène	60	2500
	Nématique	Naphtalène	160	2900
	liquide	Pyrène	265	2640
CL(X₁) 5%	Solide	Benzène	60	2520
	Nématique	Naphtalène	160	3150
	liquide	Pyrène	265	2710
CL(X₁) 3%	Solide	Benzène	60	2220
	Nématique	Naphtalène	160	2400
	liquide	Pyrène	265	-
CL(S₄)	Solide	Benzène	80	2480
	Nématique	Naphtalène	187	2810
	liquide	Pyrène	230	2700

Les remarques suivantes peuvent être avancées :

-L'efficacité de l'ensemble des colonnes chromatographiques exprimée en nombre de plateaux théoriques N est pratiquement identique comme le montre le tableau 3.

La phase nématique présente la meilleure efficacité pour l'ensemble des colonnes étudiées.

-Le cristal liquide CL(X₁) présente des propriétés de rétention aux états solide anisotrope et nématique. A l'approche de l'état liquide isotrope il se dégrade.

II.4.3. Les performances analytiques des phases stationnaires étudiées :

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.

II.4.3.1. Etude des propriétés de rétention du cristal liquide CL(X₁) à différents taux d'imprégnation :

Nous avons élué des hydrocarbures aromatiques, des hydrocarbures polyaromatiques, des dérivés phénoliques et des composés volatiles présents dans les huiles essentielles sur l'ensemble des colonnes chromatographiques imprégnées du cristal liquide CL(X₁) à différents pourcentages (10%, 7%, 5%, et 3%).

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 11, 12 et 13.

▪ Temps de rétention corrigé :

Le temps de rétention corrigé, pour un soluté donné et dans les mêmes conditions opératoires, augmente avec l'augmentation du pourcentage en phase stationnaire « cristal liquide » comme le montre la figure (11).

Certains solutés élués sur les phases CL(X₁) imprégnées à 10% et 7% en cristal liquide ont des temps de rétention longs et les pics chromatographiques obtenus présentent des traînées, comme le montrent les figures (14a), (14b), (15a), (15b), (16a), (16b), (17a), (17b).

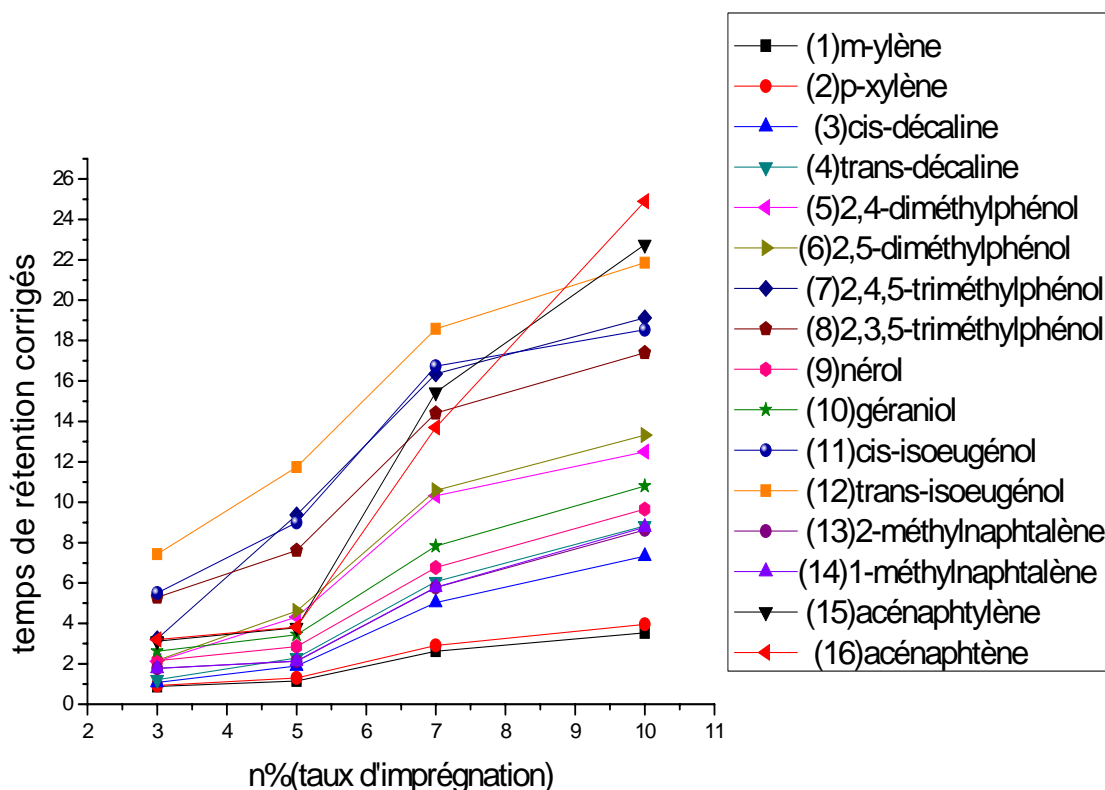


Figure 11 : Temps de rétention corrigé en fonction de taux d'imprégnation.

▪ Facteur de capacité (k'):

De même, le facteur de capacité augmente lorsque le pourcentage en phase stationnaire augmente, pour un soluté donné et dans les mêmes conditions opératoires comme le montre la figure (12).

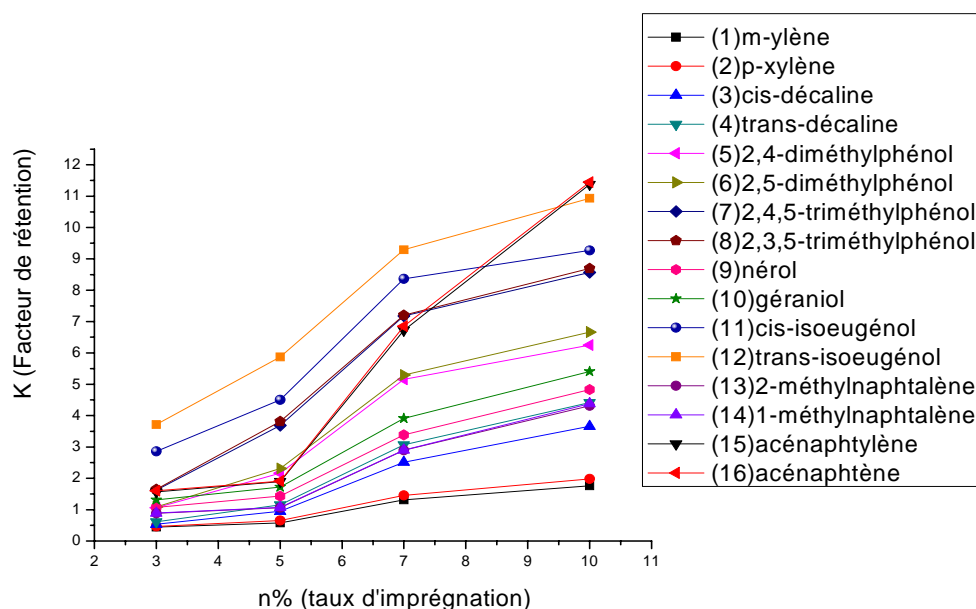


Figure 12 : Facteur de capacité en fonction de taux d'imprégnation.

▪ Temps de rétention relatif :

Dans le cas des hydrocarbures aromatiques, composés apolaires, nous remarquons que pour un soluté donné et dans les mêmes conditions opératoires, le temps relatif (r) diminue avec l'augmentation du taux d'imprégnation lorsque la valeur de celui-ci (r) est inférieure à 1 (composés moins retenus que le composé de référence), puis il croît lorsque cette valeur (r) est supérieure à 1.

Dans le cas des hydrocarbures polyaromatiques, composés très peu polaires, nous constatons une diminution du temps relatif (r) quand le taux d'imprégnation passe de 3 à 10% et lorsque les valeurs de (r) sont toutes inférieures à 1. Pour les temps relatifs supérieurs à 1, et lorsque le pourcentage en phase cristal liquide passe de 3 à 10% une diminution suivie d'une augmentation du temps relatif est observée.

Dans le cas des composés volatils des huiles essentielles et des dérivés phénoliques, produits polaires, et pour les valeurs de (r) inférieures à 1, le temps relatif augmente avec l'augmentation du taux d'imprégnation. Lorsque celui-ci (r) est supérieur à 1,

ce paramètre de rétention diminue quand le pourcentage en phase stationnaire passe de 3 à 10%. . Ces constatations sont illustrées sur les figures 13a, 13b, 13c et 13d.

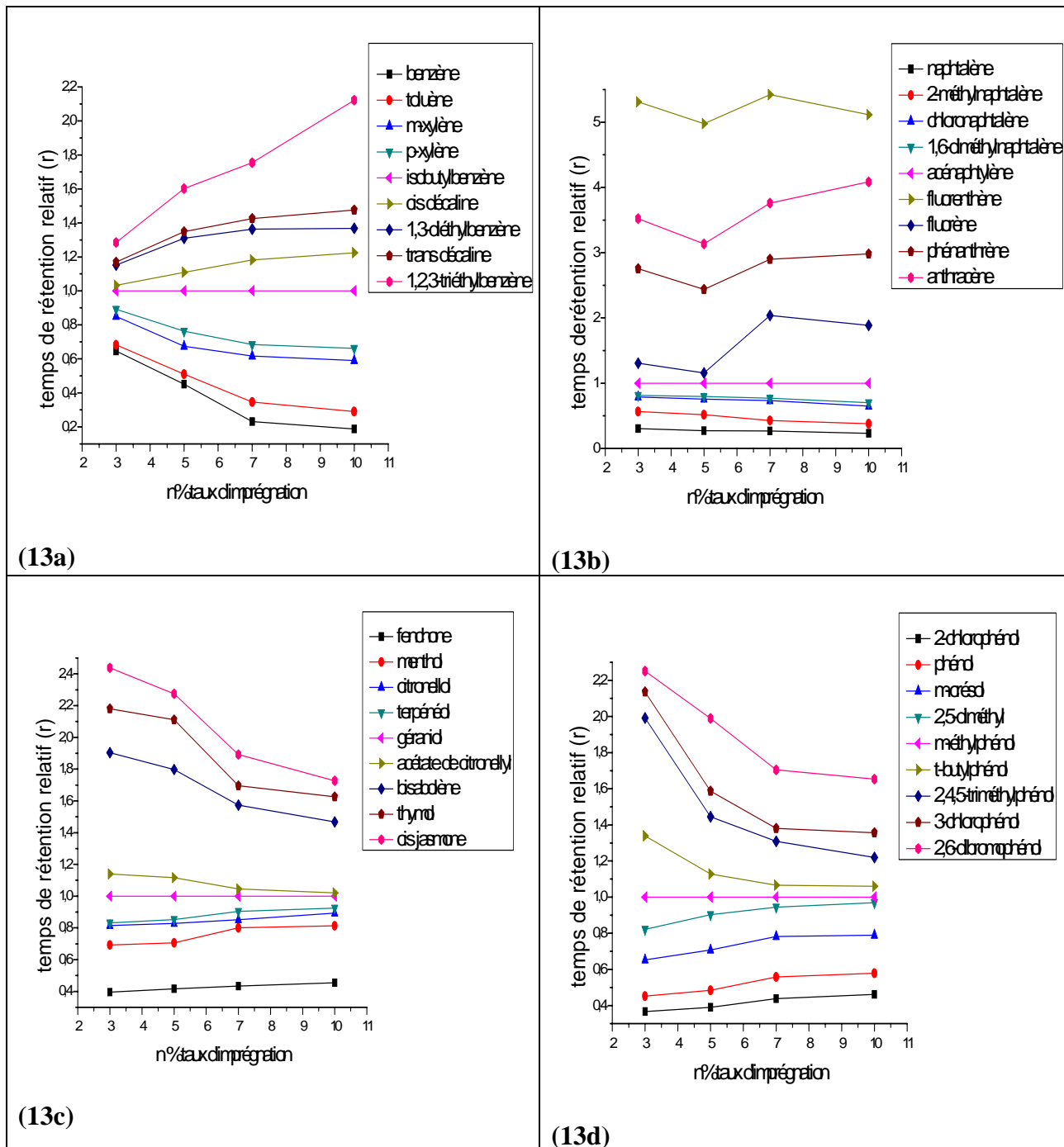


Figure 13 : temps de rétention relatifs des différentes familles chimiques en fonction de taux d'impregnation de la phase stationnaire « cristal liquide ». Les hydrocarbures aromatiques (13a), les hydrocarbures polyaromatiques (13b), les composés volatiles des huiles essentielles (13c) et les composés phénoliques (13d).

II.4.3.2. Applications analytiques de la phase stationnaire «cristal liquide» CL(X₁) :

Les résultats concernant quelques séparations sur différentes familles chimiques sont présentés dans les tableaux 4, 5, 6 et 7 et les figures 14, 15, 16 et 17.

a) Les hydrocarbures aromatiques :

L'élution des hydrocarbures aromatiques sur l'ensemble des colonnes chromatographiques préparées à différents taux d'imprégnation en phase cristal liquide CL(X₁) a conduit aux résultats qui sont rassemblés dans le tableau 4 et les figures 14a, 14b, 14c, et 14d.

Tableau 4

Temps de rétention relatifs des hydrocarbures aromatiques testés sur les colonnes capillaires CL(X₁) (3%), CL(X₁) (5%), CL(X₁) (7%), CL(X₁) (10%)

CL(X₁)						
Hydrocarbures aromatiques						
Taux de d'imprégnation	10%		7%		5%	3%
température	60°	130°	60°	70°	60°	60°
solutés						
Benzène	0.187	0.662	0.231	0.316	0.452	0.647
Toluène	0.290	0.727	0.347	0.412	0.510	0.683
Ethyl benzene	0.463	0.806	0.509	0.558	0.623	0.804
m-xylène	0.590	0.837	0.617	0.618	0.674	0.850
p-xylène	0.625	0.860	0.639	0.672	0.717	0.865
o-xylène	0.662	0.891	0.684	0.729	0.763	0.892
Tertio-butylbenzène	0.896	-	0.908	-	0.981	-
Iso-butylbenzène	1 5.982mn	1 1.745mn	1 4.254mn	1 3.098mn	1 1.704mn	1 1.039mn
1,3,5-triméthylbenzène	1.045	1.007	1.042	1.017	1.021	1.009
Cis décaline	1.225	1.129	1.182	1.161	1.109	1.033
1, 2,4-triméthylbenzène	1.330	1.137	1.324	1.298	1.268	1.088
1,3-diéthylbenzène	1.368	1.164	1.363	1.363	1.309	1.152
1,2-diéthylbenzène	1.370	1.210	1.377	1.423	1.313	1.156
trans décaline	1.476	1.260	1.426	1.455	1.348	1.169
1,4-diéthylbenzène	2.059	1.268	1.745	1.638	1.475	1.253
1, 2,3-triméthylbenzène	2.123	1.285	1.755	1.642	1.602	1.284
1,2,4,5- tétraméthylbenzène	2.910	1.720	2.826	3.108	2.667	1.791

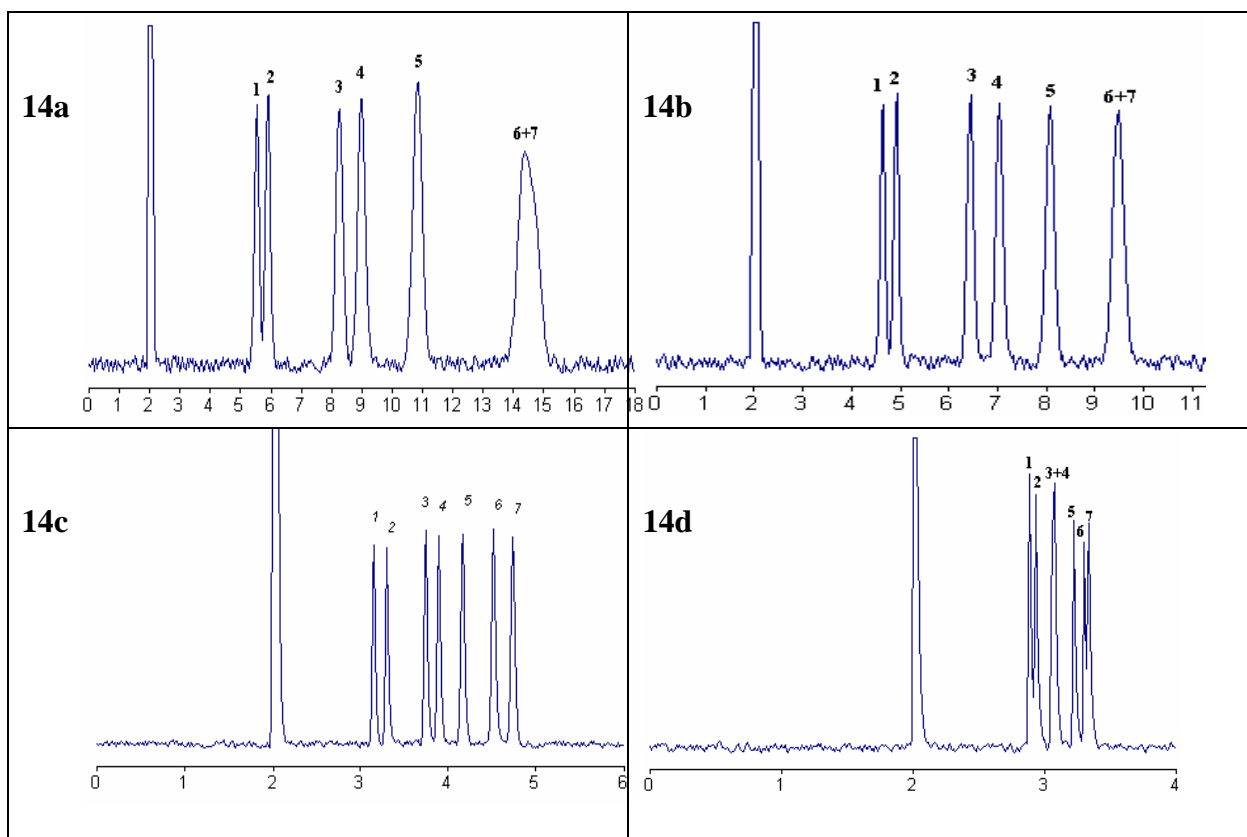


Figure (14) : Séparation des hydrocarbures aromatiques élués sur le cristal liquide CL(X₁) aux différents taux d'imprégnation : 10% (14a), 7% (14b), 5% (14c) et 3% (14d).
Température de la colonne 60°C.

1) m-Xylène ; 2) o-Xylène ; 3) 1,3,5-triméthylbenzène ; 4) cis-décaline ; 5) trans-décaline ; 6) 1,4-diéthylbenzène ; 7) 1,2,3-triméthylbenzène .

Les remarques suivantes sont déduites :

-La meilleure résolution des hydrocarbures aromatiques est obtenue à l'état solide et en isotherme pour l'ensemble des colonnes chromatographiques.

-Dans la phase solide les isomères m-xylène et p-xylène ne sont pas séparés sur toutes les colonnes étudiées. Figure 14

-L'ordre d'élution pour tous les solutés sur l'ensembles des colonnes est identiques.

-L'isomère cis est toujours élué avant l'isomère trans, ceci est dû probablement à la géométrie du soluté, en effet la forme trans est plus allongée que la forme cis.

-Les temps de rétention des colonnes chromatographiques imprégnées à 7% et 10% sont longs par rapport aux temps obtenus avec les colonnes imprégnées à 3% et 5%.

-Pour les colonnes à 7% et 10%, les pics chromatographiques sont larges.

b) Les hydrocarbures polyaromatiques :

L'élution des hydrocarbures polyaromatiques sur l'ensemble des colonnes chromatographiques préparées à différents taux d'imprégnation en phase cristal liquide CL(X₁) a conduit aux résultats qui sont rassemblés dans le tableau 5 et les figures 15a, 15b, 15c, et 15d.

Tableau 5

Temps de rétention relatifs des hydrocarbures polyaromatiques testés sur les colonnes capillaires CL(X₁) (3%), CL(X₁) (5%), CL(X₁) (7%), CL(X₁) (10%)

CL(X₁)						
Hydrocarbures polyaromatiques						
Taux de d'imprégnation	10%		7%		5%	3%
température	160°	180°	160°	180°	160°	160°
solutés						
Naphtalène	0.234	0.336	0.269	0.386	0.271	0.306
2-méthylnaphtalène	0.379	0.458	0.430	0.520	0.518	0.568
1-méthylnaphtalène	0.385	0.463	0.432	0.520	0.521	0.570
Chloronaphtalène	0.648	0.622	0.733	0.704	0.756	0.789
1,6-diméthylnaphtalène	0.700	0.697	0.770	0.767	0.795	0.812
Acénaphtylène	1	1	1	1	1	1
	22.754mn	11.933mn	13.436mn	6.688mn	3.791mn	3.127mn
Acénaphène	1.006	1.016	1.020	1.030	1.006	1.005
Bromonaphtalène	1.144	1.150	1.061	1.067	1.089	1.100
Fluorène	1.886	1.617	2.037	1.747	1.155	1.306
Phénanthrène	2.980	2.371	2.899	2.321	2.437	2.756
Anthracène	4.085	3.065	3.761	3.180	3.136	3.521
Fluoranthène	5.112	3.862	5.423	3.984	4.977	5.010

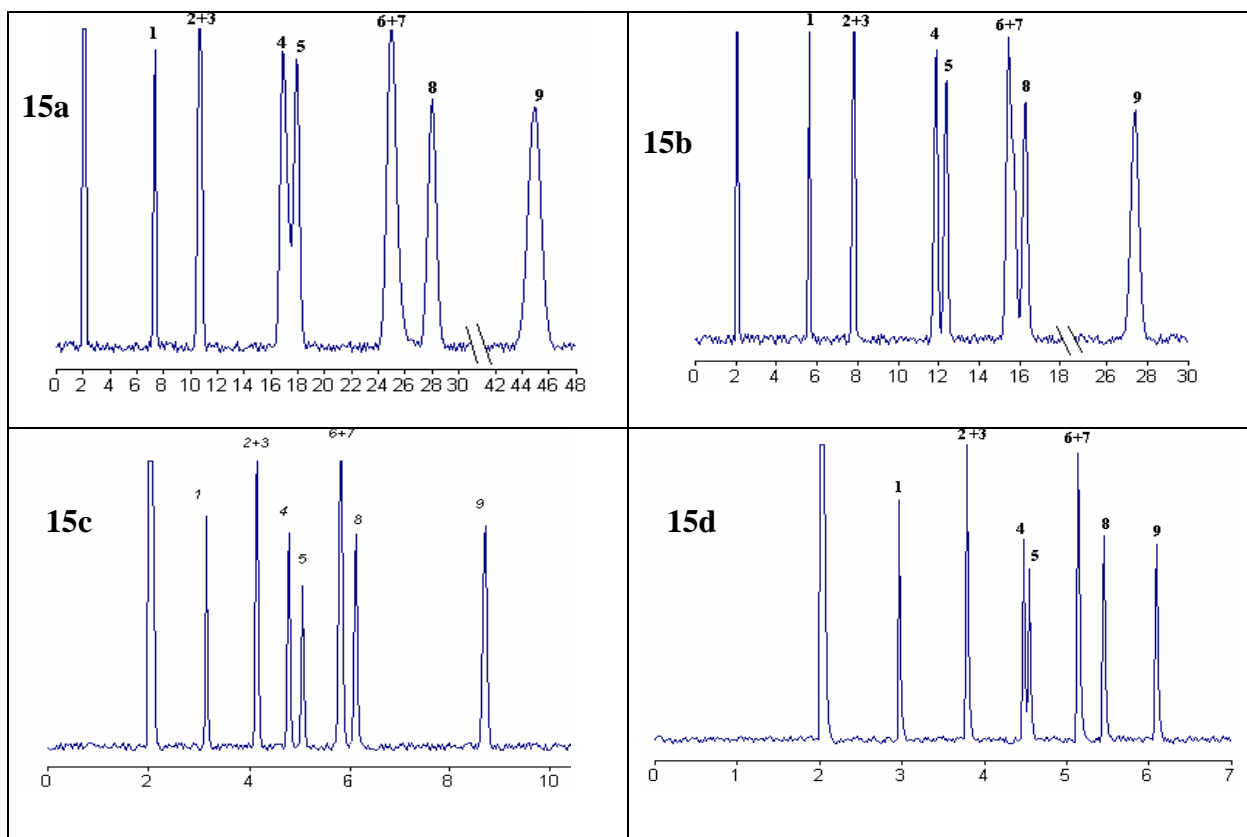


Figure (15) : Séparation des hydrocarbure polyaromatiques élués sur le cristal liquide CL(X₁) aux différents taux d'imprégnation: 10% (15a), 7% (15b), 5% (15c) et 3% (15d). Température de la colonne 160°C.

1) naphtalène; 2) 2-méthylnaphtalène; 3) 1-méthylnaphtalène; 4) chloronaphtalène ; 5) 1,6-diméthylnaphtalène; 6) acénaphtylène; 7) acénaphène; 8) bromonaphtalène ; 9) fluorène.

Nous remarquons que :

-Sur l'ensemble des colonnes capillaires étudiées, les hydrocarbures polyaromatiques (HPA) ont été élués dans la phase nématique.

-la meilleure résolution des HPA est obtenue en isotherme (à 160°C).

-La phase stationnaire « cristal liquide » à différents pourcentages ne distingue pas le 1-méthyl naphtalène et le 2-méthyl naphtalène.

-L'acénaphène et l'acénaphtylène, des composés ayant des points d'ébullition voisins, ne sont pas séparés sur la phase stationnaire CL(X₁) et ce quelque soit le taux d'imprégnation en phase stationnaire.

-Pas de différence dans l'ordre d'éluion sur toutes les colonnes étudiées.

c) Les composés volatils :

L'élution des composés volatils sur l'ensemble des colonnes chromatographiques préparées à différents taux d'imprégnation en phase cristal liquide CL(X₁) a conduit aux résultats qui sont rassemblés dans le tableau 6 et les figures 16a, 16b, 16c, et 16d.

Tableau 6

Temps de rétention relatifs des composés volatils testés sur les colonnes capillaires CL(X₁) (3%), CL(X₁) (5%), CL(X₁) (7%), CL(X₁) (10%)

CL(X₁)						
Les composés volatils						
Taux de d'imprégnation	10%		7%		5%	3%
Température	80° 4°/mn	80° 4°/mn	80° 4°/mn	120° 2°/mn	80° 4°/mn	180°
solutés						
Cis hex-3-èn-1-ol	0.110	0.253	0.208	0.363	0.291	0.289
α-pinène	0.151	0.307	0.215	0.373	0.291	0.305
β-pinène	0.196	0.312	0.217	0.371	0.294	0.313
Cis hex-2-èn-1-ol	0.230	0.560	0.221	0.374	0.306	0.317
Linalool	0.453	0.672	0.432	0.506	0.402	0.381
Fenchone	0.454	0.731	0.434	0.540	0.416	0.396
Camphre	0.627	0.784	0.567	0.660	0.566	0.506
Acétate de linalyl	0.676	0.819	0.638	0.663	0.622	0.584
Bornéol	0.721	0.832	0.654	0.731	0.652	0.585
Menthol	0.814	0.893	0.801	0.845	0.706	0.693
Tetraline	-	0.923	0.841	0.852	0.743	-
Citronellol	0.875	0.928	0.832	0.854	0.828	0.815
1-Br-3-Cl propan-2-ol	0.887	0.931	0.856	0.870	0.831	0.960
Nérol	0.894	0.934	0.865	0.876	0.832	0.819
1,3-Br ₂ propan-2-ol	0.910	0.953	0.923	0.978	0.849	0.825
Terpeneol	0.925	0.954	0.947	0.979	0.853	0.832
Cis-Citral	0.970	0.982	0.966	0.984	0.931	0.927
Géraniol	1	1	1	1	1	1
	10.807mn	2.789mn	7.820mn	3.731mn	3.436mn	2.629mn
Acétate de citronellyl	1.013	1.001	1.019	1.002	1.029	1.032
Acétate de neryl	1.021	1.050	1.045	1.036	1.116	1.140
Trans-Citral	1.094	1.132	1.127	1.216	1.159	1.167
Terpényl	1.104	1.177	1.134	1.222	1.163	1.193
Carvone	1.241	1.284	1.305	1.488	1.293	1.357
Acétate de géranyl	1.355	1.439	1.487	1.511	1.384	1.416
Bisabolène	1.467	1.573	1.573	1.833	1.798	1.904
Thymol	1.626	1.921	1.695	2.020	2.111	2.180
Carvacrol	1.633	1.809	1.774	2.157	2.182	2.283
Eugénol	1.646	1.818	1.810	2.284	2.236	2.390
Anethol	1.698	1.858	1.884	2.406	2.253	2.409
Cis-jasmone	1.727	2.067	1.892	2.437	2.274	2.439
Cis-isoéugénol	1.900	2.274	2.139	2.950	2.618	2.857
Trans-isoéugénol	2.208	2.643	2.377	4.035	3.418	3.587

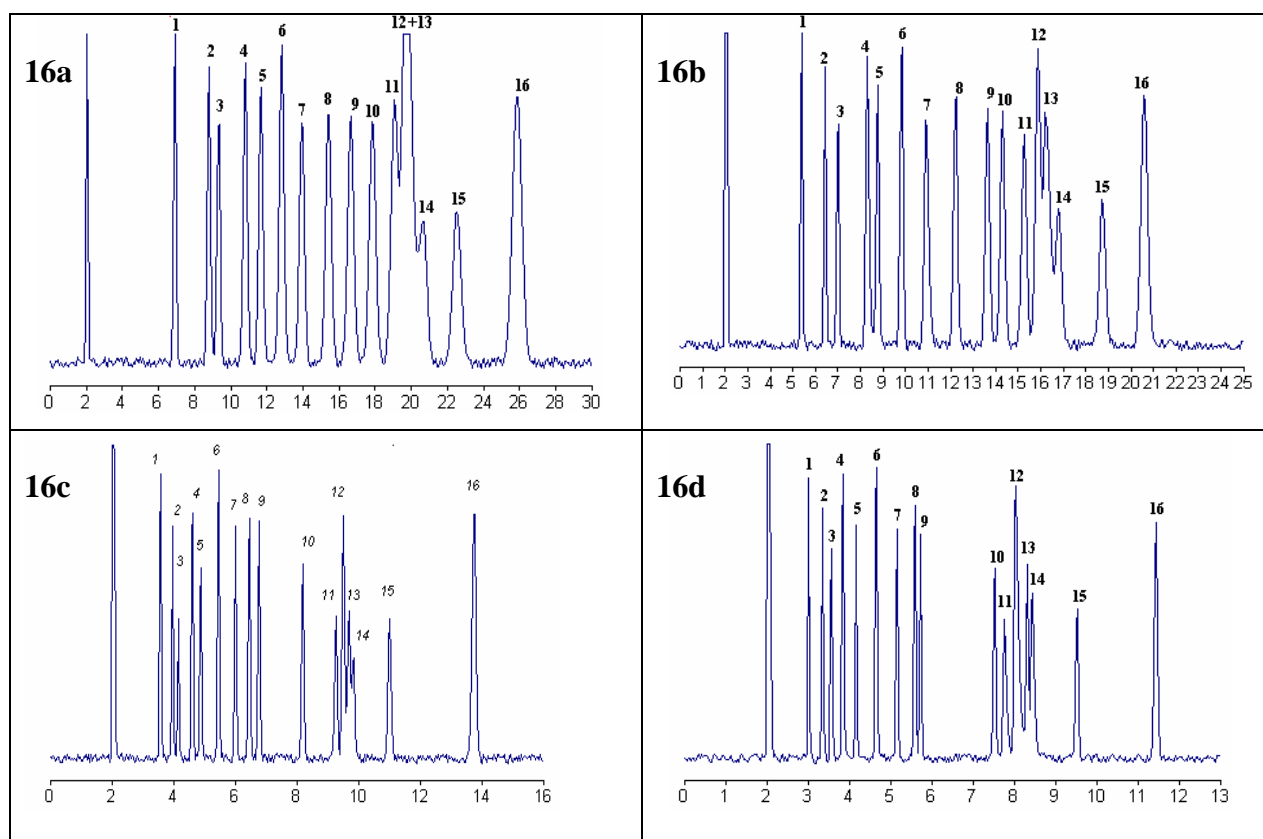


Figure (16) : Séparation des composés volatiles élués sur le cristal liquide CL(X₁) aux différents taux d'imprégnation : 10% (16a), 7% (16b), 5% (16c) et 3% (16d). Température de la colonne 80°C puis 4°C/min.

1) linalool ; 2) camphre ; 3) acétate de linalyle ; 4) menthol ; 5) nérol ; 6)géraniol ; 7) terpényl ; 8) carvone ; 9) acétate de géranyle ; 10) bisabolène ; 11) thymol ; 12) carvacrol ; 13) eugénol ; 14) cis-jasmone ; 15) cis-isoeugénol ; 16) trans-isoeugénol

Nous constatons que :

-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 colonnes capillaires étudiées.

-Le linalol et l'acétate de linalyl présents dans l'huile essentielle de la lavande ainsi que le citronellol et l'acétate de citronellyl sont totalement séparés sur le cristal liquide CL(X₁) à différents taux d'imprégnation.

-L'ensemble des colonnes chromatographiques séparent complètement les isomères géométriques cis/trans de l'iseugénol et du citral. La forme cis est toujours éluee avant la forme trans pour toutes les colonnes avec une bonne résolution.

-Même ordre d'élution pour les différentes colonnes capillaires étudiées.

d) Les dérivés du phénol :

L'éluion des dérivés du phénol sur l'ensemble des colonnes chromatographiques préparées à différents taux d'imprégnation en phase cristal liquide CL(X₁) a conduit aux résultats qui sont rassemblés dans le tableau 7 et les figures 17a, 17b, 17c, et 17d.

Tableau 7

Temps de rétention relatifs des phénols testés sur les colonnes capillaires CL(X₁) (3%), CL(X₁) (5%), CL(X₁) (7%), CL(X₁) (10%)

CL(X₁)						
Les composés volatils						
Taux de d'imprégnation	10%		7%		5%	3%
Température solutés	80° 4°/mn	180°	80° 4°/mn	120° 4°/mn	80° 4°/mn	80° 4°/mn
2-Chlorophénol	0.462	0.595	0.438	0.453	0.391	0.367
Phénol	0.579	0.632	0.559	0.523	0.485	0.453
2-Bromorophénol	0.665	0.685	0.645	0.652	0.550	0.498
2,6-diméthylphénol	0.685	0.719	0.693	0.670	0.604	0.559
m-crésol	0.789	0.787	0.782	0.742	0.707	0.653
p-crésol	0.799	0.792	0.820	0.766	0.748	0.681
o-éthylphénol	0.836	0.819	0.828	0.791	0.807	0.769
2,4-diméthylphénol	0.940	0.900	0.890	0.856	0.846	0.801
2-nitrophénol	0.953	-	0.942	0.895	0.902	-
2,5-diméthylphénol	0.969	0.924	0.945	0.901	0.903	0.822
2,3-diméthylphénol	0.997	0.955	0.987	0.922	0.980	0.964
3,5-diméthylphénol	0.999	0.963	0.996	0.975	0.989	0.975
m-éthylphénol	1 14.039mn	1 3.720mn	1 10.966mn	1 5.762mn	1 5.107mn	1 2.634mn
t-butylphénol	1.060	1.085	1.066	1.083	1.128	1.399
3,4-diméthylphénol	1.113	1.138	1.167	1.230	1.190	1.454
2,4,5-triméthylphénol	1.220	1.345	1.309	1.487	1.445	1.991
2,3,5-triméthylphénol	1.239	1.367	1.313	1.516	1.492	2.012
2,4-dichlorophénol	1.262	-	1.328	1.578	1.550	-
3-Chlorophénol	1.357	1.758	1.381	1.632	1.586	2.136
4-Chlorophénol	1.371	1.830	1.450	1.794	1.655	2.198
2,6-dibromorophénol	1.653	2.737	1.704	2.379	1.989	2.251
3-Bromorophénol	1.695	2.862	1.737	2.439	2.233	2.368
4-Bromorophénol	1.741	3.079	1.817	2.641	2.277	2.407
3,5-dichlorophénol	1.989	-	2.167	3.650	2.511	-
3,4-dichlorophénol	2.120	-	2.335	4.164	2.773	-

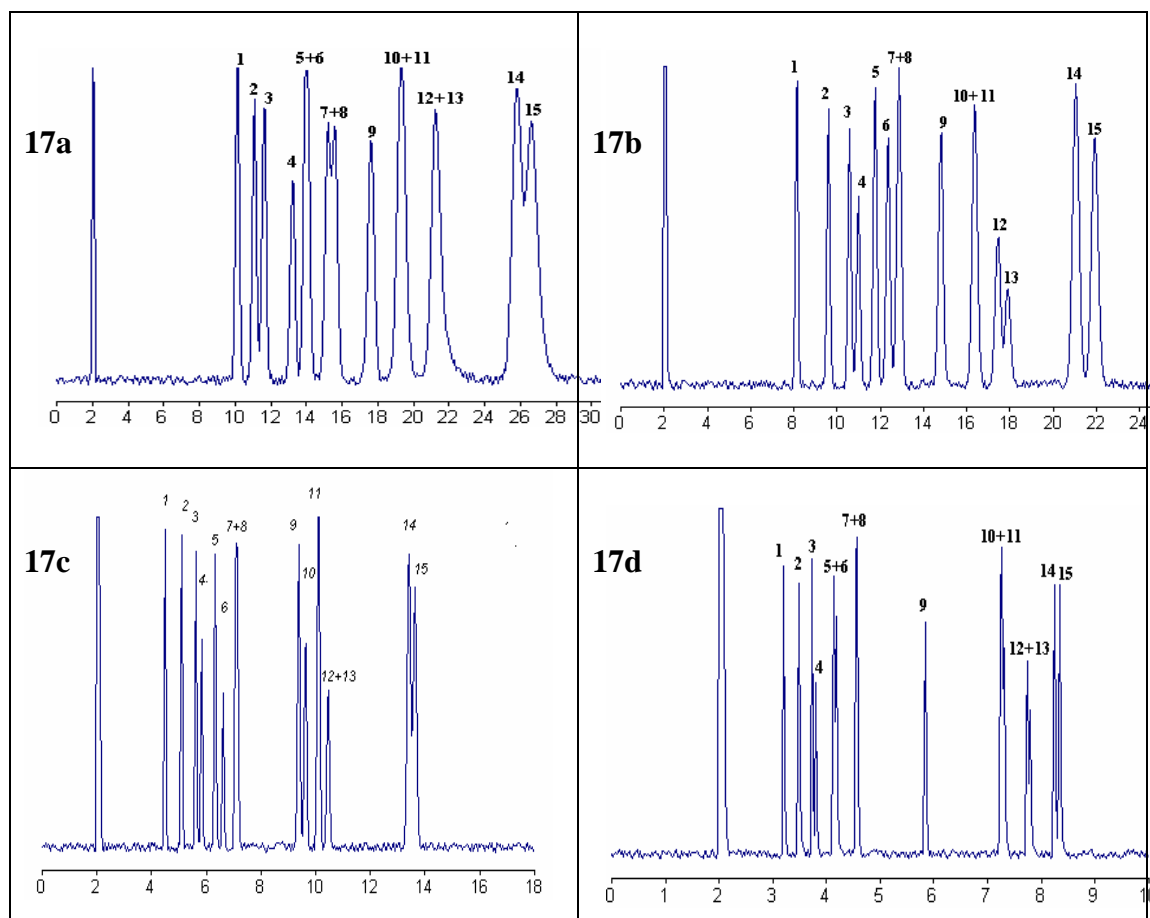


Figure (17) : Séparation des composés phénoliques élués sur le cristal liquide CL(X₁) aux différents taux d'imprégnation : 10% (17a), 7% (17b), 5% (17c) et 3% (17d). Température de la colonne 80°C puis 4°C/min.

1) phénol ; 2) 2,6-diméthylphénol ; 3) m-crésol ; 4) p-crésol ; 5) 2,4-diméthylphénol ; 6) 2,5-diméthylphénol ; 7) 2,3-diméthylphénol ; 8) 3,5-diméthylphénol ; 9) 3,4-diméthylphénol ; 10) 2,4,5-triméthylphénol ; 11) 2,3,5-triméthylphénol ; 12) 3-chlorophénol ; 13) 4-chlorophénol ; 14) 3-bromophénol ; 15) 3-bromophénol.

Nous avons remarqué que :

- Le méta et le para crésol sont bien résolus sur l'ensemble des colonnes chromatographiques.

- Certains dérivés diméthylés du phénol ne sont pas séparés par l'ensemble des colonnes chromatographiques (comme le couple d'isomère de position le 2,3-diméthyl phénol et le 3,5-diméthyl phénol).

- Le couple 2,3,5-triméthyl phénol et 2,4,5-triméthyl phénol est séparé uniquement sur la phase cristal liquide imprégnée à 5%.

-Les isomères de position de type dichloro phénol (par exemple le 2,4, le 3,5 et le 3,4-dichlorophénol), sont totalement séparés sur les colonnes chromatographiques imprégnées à 5, 7 et 10% en phase cristal liquide.

D'une manière générale, les résultats obtenus sur l'ensemble des colonnes chromatographiques ont montré :

-De bonnes performances analytiques vis-à-vis des diverses familles chimiques éluées.

-Une bonne élution pour certains composés volatiles présents dans les huiles essentielles.

-Une bonne résolution pour certains dérivés phénoliques.

-La colonne chromatographique imprégnée à 5% en phase cristal liquide, CL(X₁) (5%), semble présenter les meilleures résolutions en donnant des pics chromatographiques fins et des temps de rétention acceptables lors de l'élution des dérivés phénoliques et des composés volatiles présents dans les huiles essentielles comme le montrent les figures (14b), (15b), (16b) et (17b).

-Des pics chromatographiques larges et des temps de rétention longs ont été obtenus lors de l'élution de certains solutés sur les colonnes chromatographiques imprégnées à 7% et 10% comme le montrent les figures (14a), (14b), (15a), (15b), (16a), (16b), (17a) et (17b).

II.4.3.3. Détermination de la phase stationnaire CL(X₁), la plus sélective :

Afin de trouver un compromis entre la résolution, la sensibilité et la rapidité d'analyse entre les quatre colonnes étudiées, nous avons tracé les courbes donnant le facteur de sélectivité α et les résolutions ($R_{1,2}$) en fonction du taux d'imprégnation de la phase stationnaire CL(X₁) pour les couples isomères suivants :

-Méta/orto-xylène

-Nérol/géraniol

-Cis/trans décaline

-Cis/trans isoeugénol

-2,4/2,5-diméthyl phénol

-2-méthyl/1-méthyl naphthalène

-2, 4,5/2, 3,5-triméthyl phénol

Les tracés des courbes donnant la sélectivité (figure 18 et la résolution (figure 19 en fonction du taux d'imprégnation montrent que la phase stationnaire imprégnée à 5% en cristal liquide CL (X₁) (5%) présente la meilleure sélectivité et la meilleure résolution vis-à-vis des couples d'isomères élués.

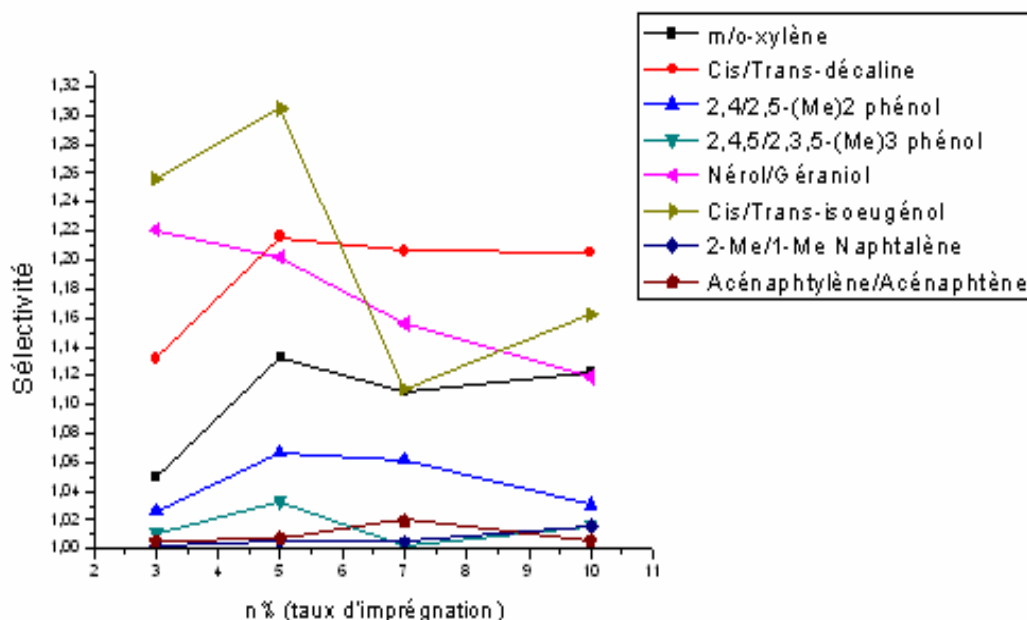


Figure 18. La sélectivité en fonction de taux d'imprégnation en cristal liquide.

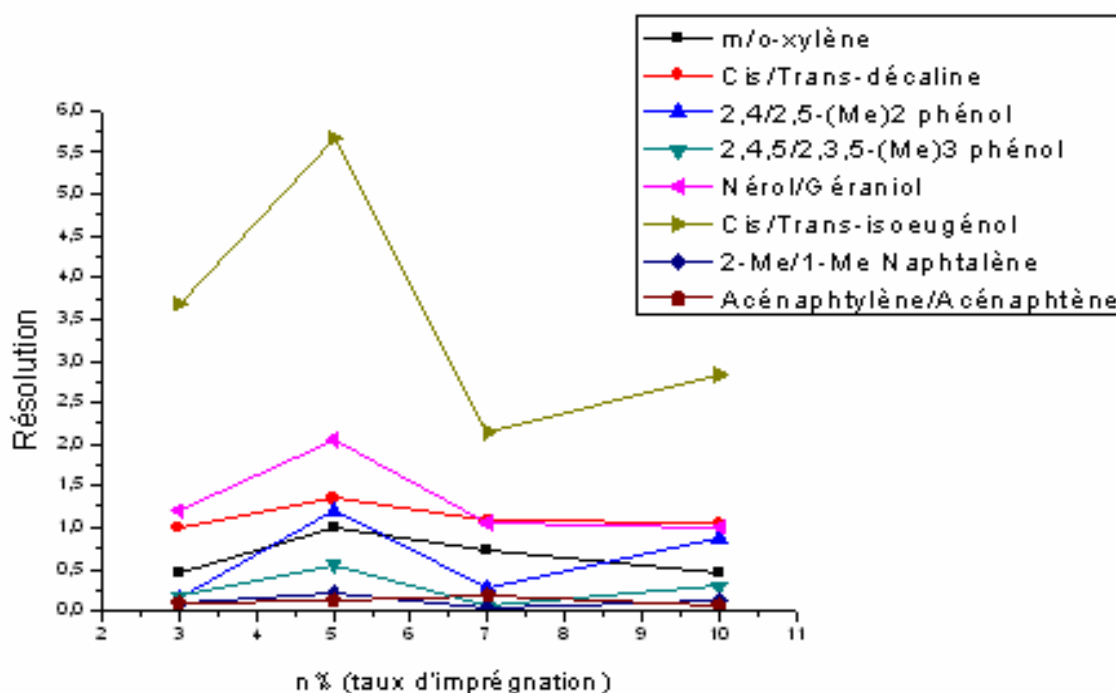


Figure 19. La résolution en fonction de taux d'imprégnation en cristal liquide.

II.4.4. Etude comparative des propriétés de séparation entre CL(X₁) à 5% et CL(S₄) à 5% :

Après avoir étudié l'effet de l'augmentation du taux d'imprégnation du cristal liquide CL(X₁) sur les propriétés de rétention, nous avons procédé à une étude comparative des performances analytiques entre le cristal liquide le plus sélectif (CL(X₁) à 5% en phase stationnaire) et le cristal liquide CL(S₄) à 5%. Ces deux composés mésogènes présentent des structures différentes.

Les composés mésogènes sélectionnés pour l'étude comparative contiennent chacun trois cycles aromatiques dans le cœur mésogène avec deux jonctions azo et ester.

Ils ne diffèrent que par le type de substitution rigide ou flexible, polaire ou apolaire.

-Le premier noté CL(X₁) 5%, possède deux groupements méthyles latéraux et un hétérocycle alicyclique, 4-méthyl pyridinyl, dans le cœur mésogène afin de posséder une large plage nématique (110°C).

-Le second noté CL(S₄) à 5%, possède un pont hétérocyclique latéral.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé différentes sortes de solutés doués de volatilité et de polarité différentes. Les performances analytiques ont été donc mises en évidence grâce à l'utilisation de colonnes capillaires en silice fondue.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 8, et les différents chromatogrammes sont présentés sur les figures 20, 21, 22 et 23.

Tableau 8.

Temps de rétention relatifs (r) des hydrocarbures aromatiques, hydrocarbures polyaromatiques, composés volatiles des huiles essentielles et les composés phénoliques testés sur les colonnes capillaires CL(X₁) (5%), CL(S₄) à 5%.

hydrocarbures aromatiques	CL(X₁) (5%)		CL(S₄)	
température de la colonne	60°C		80°C	
	Etat	r	Etat	r
solutés				
Benzène	S	0.452	S	0.521
Toluène	S	0.510	S	0.588
Ethyl benzene	S	0.623	S	0.692
m-xylène	S	0.674	S	0.682
p-xylène	S	0.717	S	0.683
o-xylène	S	0.763	S	0.783
Tertio-butylbenzène	S	0.981	S	0.995
Iso-butylbenzène	S	1	S	1
		1.704mn		1.919mn
1,3,5-triméthylbenzène	S	1.021	S	1.136
Cis décaline	S	1.109	S	1.096
1, 2,4-triméthylbenzène	S	1.268	S	1.098
1,3-diéthylbenzène	S	1.309	S	1.410
1,2-diéthylbenzène	S	1.313	S	2.019
trans décaline	S	1.348	S	1.335
1,4-diéthylbenzène	S	1.475	S	2.009
1, 2,3-triméthylbenzène	S	1.602	S	1.544
1,2,4,5- tétraméthylbenzène	S	2.667	S	2.560
Hydrocarbures polyaromatiques	CL(X₁) (5%)		CL(S₄)	
température de la colonne	160°C		170°C puis (4°C/min)	
	Etat	r	Etat	r
solutés				
Naphtalène	N	0.271	N	0.483
2-méthylnaphtalène	N	0.518	N	0.996
1-méthylnaphtalène	N	0.521	N	0.995
Chloronaphtalène	N	0.756	N	0.780
1,6-diméthylnaphtalène	N	0.795	N	0.818
Acénaphtylène	N	1	N	1
		3.791 mn		4.708 mn
Acénaphène	N	1.006	N	0.987
Bromonaphtalène	N	1.089	N	1.081
Fluorène	N	1.155	N	1.370
Phénanthrène	N	2.437	L	2.494
Anthracène	N	3.136	L	2.556
Fluoranthène	N	4.977		-
Produits volatils	CL(X₁) (5%)		CL(S₄)	
température de la colonne	80°C puis (4°C/min)		160°C puis (2°C/min)	
	Etat	r	Etat	r
solutés				
α-pinène	S	0.291	N	0.845
Cis hex-3-èn-1-ol	S	0.291	N	0.637
β-pinène	S	0.294	N	0.649
Cis hex-2-èn-1-ol	S	0.306	N	0.640
Linalool	S	0.402	N	0.738

Fenchone	S	0.416	N	0.751
Camphre	S	0.566	N	0.849
Acétate de linalyl	S	0.622	N	0.834
Bornéol	S	0.652	N	0.872
Menthol	S	0.706	N	0.868
Tetraline	S	0.743	N	0.879
Citronellol	S	0.828	N	0.907
1-Br-3-Cl propan-2-ol	S	0.831	N	0.819
Nérol	S	0.832	N	0.936
1,3-Br ₂ propan-2-ol	S	0.849	N	0.968
Terpeneol	S	0.853	N	0.920
Cis-Citral	S	0.931	N	1.014
Géraniol	S	1 3.436 mn	N	1 2.344 mn
Acétate de citronellyl	S	1.029	N	0.998
Acétate de neryl	S	1.116	N	1.087
Trans-Citral	S	1.159	N	1.090
Terpényl	S	1.163	N	1.118
Carvone	S	1.293	N	1.141
Acétate de géranyl	S	1.384	N	1.146
Bisabolène	S	1.798	N	1.457
Thymol	S	2.111	N	1.520
Carvacrol	S	2.182	N	1.595
Eugénol	S	2.236	N	2.059
Anethol	S	2.253	N	1.295
Cis-jasmone	S	2.274	N	1.726
Cis-isoeugénol	S	2.618	N	2.085
Trans-isoeugénol	S	3.418	N	2.614
Les phénols	CL(X₁) (5%)		CL(S₄)	
température de la colonne	80°C puis (4°C/min)		160°C puis (4°C/min)	
solutés	Etat	r	Etat	r
2-Chlorophénol	S	0.391	N	0.373
Phénol	S	0.485	N	0.375
2-Bromorophénol	S	0.550	N	0.771
2,6-diméthylphénol	S	0.604	N	0.779
m-crésol	S	0.707	N	0.817
p-crésol	S	0.748	N	0.810
o-éthylphénol	S	0.807	N	0.859
2,4-diméthylphénol	S	0.846	N	0.895
2-nitrophénol	S	0.902	N	0.810
2,5-diméthylphénol	S	0.903	N	0.925
2,3-diméthylphénol	S	0.980	N	0.988
3,5-diméthylphénol	S	0.989	N	1.022
m-éthylphénol	S	1 5.107 mn	N	1 2.839mn
t-butylphénol	S	1.128	N	1.138
3,4-diméthylphénol	S	1.190	N	1.086
2,4,5-triméthylphénol	S	1.445	N	1.196
2,3,5-triméthylphénol	S	1.492	N	1.259
2,4-dichlorophénol	S	1.550	N	1.004
3-Chlorophénol	S	1.586	N	1.290
4-Chlorophénol	S	1.655	N	1.317
2,6-dibromorophénol	S	1.989	N	1.778
3-Bromorophénol	S	2.233	N	1.769

4-Bromorophénol	S	2.277	N	1.806
3,5-dichlorophénol	S	2.511	N	2.507
3,4-dichlorophénol	S	2.773	N	2.827
o-phénylphénol		-	N	3.285
p-phénylphénol		-	L	5.451

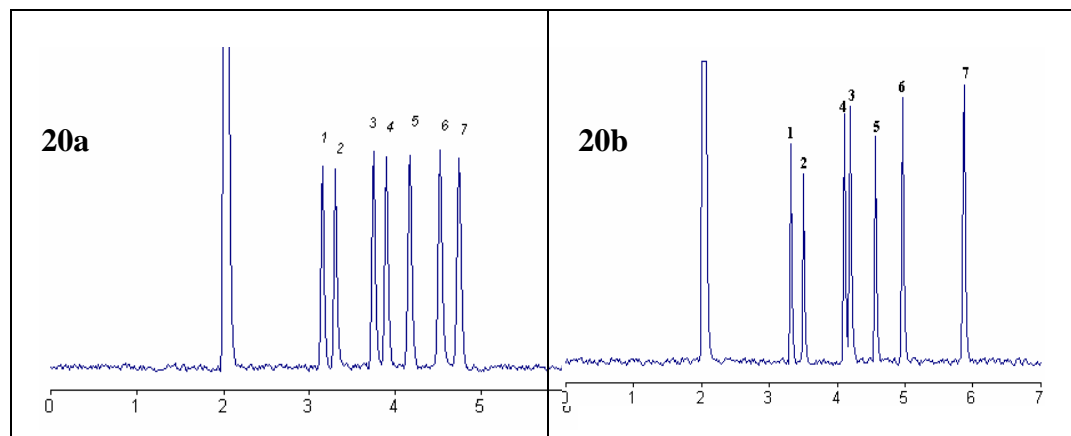


Figure (20) : Séparation des hydrocarbures aromatiques élués sur le cristal liquide CL(X₁) à 60°C (20a) et CL(S₄) à 80°C (20b).

1) m-Xylène ; 2) o-Xylène ; 3) 1,3,5-triméthylbenzène ; 4) cis-décaldine ; 5) trans-décaldine ; 6) 1,4-diéthylbenzène ; 7) 1,2,3-triméthylbenzène .

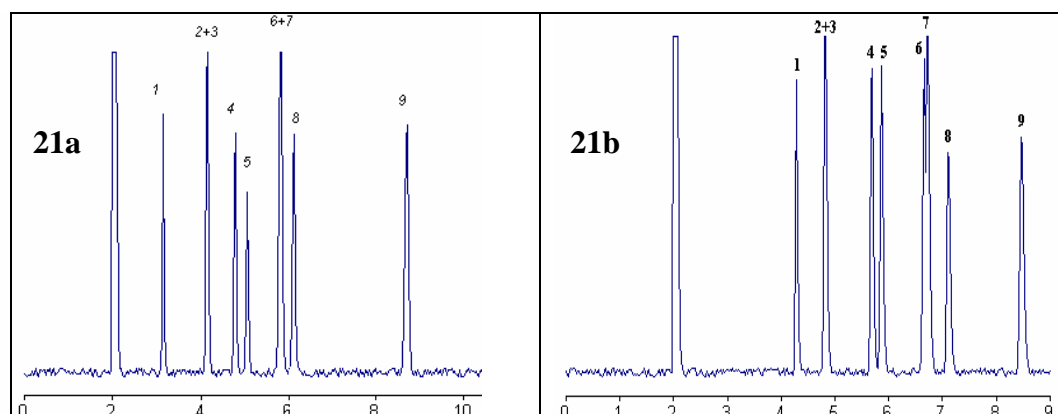


Figure (21) : Séparation des hydrocarbures polyaromatiques élués sur le cristal liquide CL(X₁) à 160°C (21a) et CL(S₄) à 180°C (21b).

1) naphtalène ; 2) 2-méthylnaphtalène ; 3) 1-méthylnaphtalène ; 4) chloronaphtalène ; 5) 1,6-diméthylnaphtalène ; 6) acénaphtylène ; 7) acénaphtène ; 8) bromonaphtalène ; 9) fluorène.

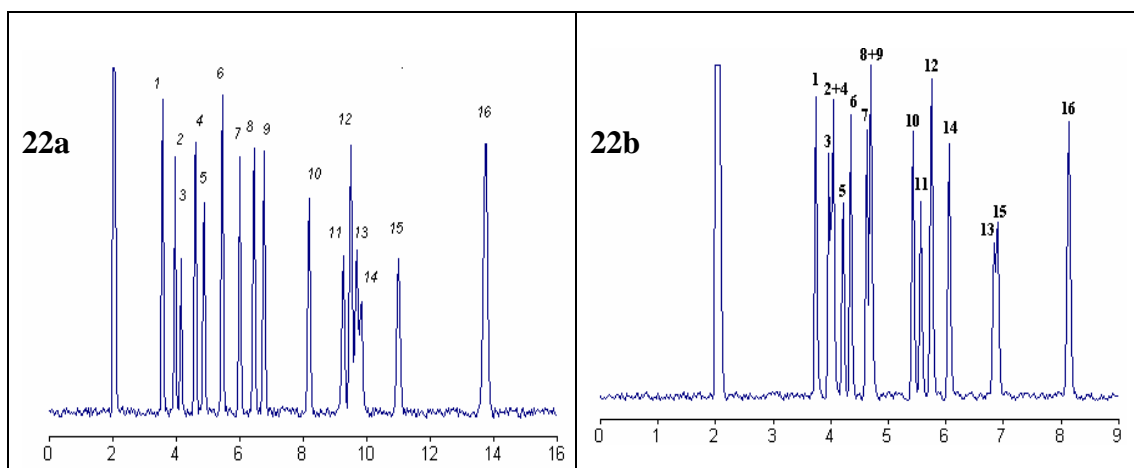


Figure (22) : Séparation des composés volatiles élués sur le cristal liquide CL(X₁) à 80°C puis 4°C/min (22a) et CL(S₄) à 160°C puis 2°C/min (22b)..

1) linalool ; 2) camphre ; 3) acétate de linalyle ; 4) menthol ; 5) nérol ; 6)géraniol ; 7) terpényl ; 8) carvone ; 9) acétate de géranyle ; 10) bisabolène ; 11) thymol ; 12) carvacrol ; 13) eugénol ; 14) cis-jasmone ; 15) cis-isoeugénol ; 16) trans-isoeugénol

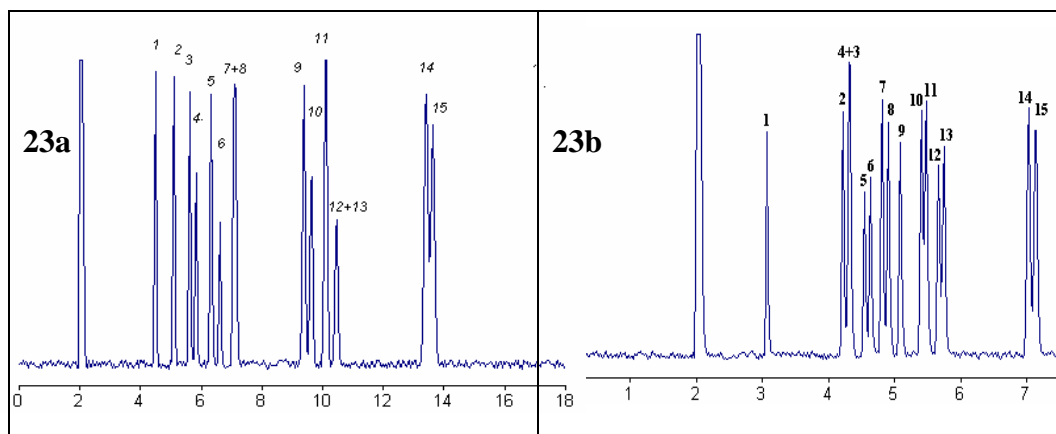


Figure (23) : Séparation des composés phénoliques élués sur le cristal liquide CL(X₁) à 80°C puis 4°C/min (23a) et CL(S₄) à 160°C puis 4°C/min (23b)..

1) phénol ; 2) 2,6-diméthylphénol ; 3) m-crésol ; 4) p-crésol ; 5) 2,4-diméthylphénol ; 6)2,5-diméthylphénol ; 7) 2,3-diméthylphénol ; 8) 3,5-diméthylphénol ; 9) 3,4-diméthylphénol ; 10) 2,4,5-triméthylphénol ; 11) 2,3,5-triméthylphénol ; 12) 3-chlorophénol ; 13) 4-chlorophénol ; 14) 3-bromophénol ; 15) 3-bromophénol.

A partir des résultats consignés dans le tableau 8 et sur les figures 20, 21, 22 et 23, nous remarquons que :

-La meilleure efficacité est toujours observée dans la phase nématique (Tableau8).

-Le cristal liquide CL (S₄) manifeste des propriétés de rétention dans les trois états (solide anisotrope, nématique et liquide isotrope), contrairement au cristal liquide CL (X₁) qui se dégrade à l'approche de l'état liquide isotrope (Tableau 8).

-Les isomères géométriques, cis - trans décaline, cis - trans citral et cis – trans iso eugénol, sont bien séparés sur les deux phases cristal liquide. La forme géométrique cis est élue avant la représentation trans.

-Les hydrocarbures aromatiques ont été tous élus dans la phase solide à 60° C sur les deux phases stationnaires. Les isomères de position triméthylés du benzène (1,3,5-triméthyl benzène, 1,2,4- triméthyl benzène et 1,2,3- triméthyl benzène) sont bien résolus sur les deux colonnes chromatographiques, par contre pour les diéthylés du benzène (1,2- diéthyl benzène, 1,3- diéthyl benzène et 1,4- diéthyl benzène) ils sont totalement séparés sur CL(X₁) et partiellement sur CL(S₄). Les isomères du xylène (o, m et p) sont partiellement résolus sur les deux phases stationnaires mésogènes.

-Les hydrocarbures polyaromatiques ont le même comportement chromatographique vis-à-vis des deux phases stationnaires. Les couples anthracène - phénanthrène et acénaphthylène – acénaphène élus dans la phase nématique sont séparés totalement. Le 1- méthyle naphtalène et le 2- méthyle naphtalène qui ont des températures d'ébullition voisines, ne sont pas séparés sur les deux colonnes chromatographiques.

-De bonnes séparations ont été obtenues par les deux phases stationnaires dans le cas de l'analyse des produits volatils présents dans les huiles essentielles. Les couples linalol – acétate de linalyle, thymol – carvacrol et cis iso eugénol – trans iso eugénol élus dans la phase solide sur CL(X₁) et la phase nématique sur CL(S₄) sont totalement séparés.

-Les dérivés phénoliques ont été élus dans la phase solide sur le cristal liquide CL(X₁) et dans la phase nématique sur le cristal liquide CL(S₄). Les isomères de position mono chlorés , mono bromés et triméthylés du phénol (2- chloro phénol, 3- chloro phénol, 4- chloro phénol, 2- bromo phénol , 3- bromo phénol, 4- bromo phénol, 2,4,5- triméthyl phénol et 2,3,5- triméthyl phénol) sont bien résolus sur ces deux phases stationnaires . Les isomères diméthylés du phénol (2,6- diméthyl phénol, 2,4- diméthyl phénol, 2,5- diméthyl phénol, 2,3- diméthyl phénol, 3,5- diméthyl phénol et 3,4- diméthyl phénol) sont partiellement séparés sur

les composés mésogènes CL(X₁) et CL(S₄). Le couple méta – para crésol est séparé totalement sur la phase cristal liquide CL(X₁) uniquement.

- Quelques inversions dans l'ordre d'élution de certains solutés ont été observées. Par exemple le 1,3,5- triméthyl benzène et la cis- décaline , le camphre et l'acétate de linalyle, le cis jasmone et l'eugénol.

CONCLUSION :

L'étude menée par chromatographie gazeuse capillaire sur la phase stationnaire CL(X₁) à différents taux d'imprégnation (10, 7, 5 et 3%), nous a permis de suivre l'influence du taux d'imprégnation du cristal liquide CL(X₁) sur les propriétés analytiques. Une étude comparative entre CL(X₁) (5%), phase stationnaire la plus sélective, et le cristal liquide CL(S₄), deux cristaux liquides ayant des structures différentes, a été réalisée.

Sur le plan analytique, l'augmentation du taux d'imprégnation influe d'une manière significative sur les propriétés de rétention (temps de rétention, temps relatif et le facteur de capacité) de composés doués de volatilité et polarité différentes tels que les hydrocarbures aromatiques substitués, les composés polyaromatiques condensés, les dérivés du phénol et les composés volatiles présents dans les huiles essentielles.

D'intéressantes séparations ont été obtenues avec les colonnes imprégnées à 7% et 10%, mais les temps d'analyse sont relativement longs et les pics chromatographiques sont larges. Avec la colonne imprégnée à 3%, les pics chromatographiques obtenus sont fins mais les résolutions sont mauvaises.

La colonne chromatographique imprégnée à 5% en phase cristal liquide (CL(X₁) (5%)) présente la meilleure sélectivité et la meilleure résolution.

L'étude comparative des performances analytiques entre (CL(X₁) (5%)) et CL(S₄) a montré que les deux composés mésogènes ont un comportement chromatographique presque identique vis-à-vis des solutés injectés dans les différents états physiques du cristal liquide.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermiques et analytiques de deux cristaux liquides par chromatographie gazeuse capillaire.

Les études structurales et le suivi de la pureté des deux composés mésogènes ont été menés par RMN du proton et par spectrométrie de masse.

Les propriétés thermiques ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC), et par microscopie. Les températures de transition des cristaux liquides montrent une bonne corrélation entre les différentes méthodes expérimentales, et la nature de la mésophase est de type nématique.

Les efficacités des phases stationnaires étudiées dans les états solide, nématique et liquide, exprimées en nombre de plateaux théoriques par mètre, ont été calculées. La meilleure efficacité est obtenue dans la phase nématique pour l'ensemble des colonnes chromatographiques étudiées.

Les colonnes chromatographiques préparées à différents taux d'imprégnation CL (X_1) (10%), CL (X_1) (7%), CL (X_1) (5%) et CL (X_1) (3%) présentent des propriétés de rétention différentes vis-à-vis de certains solutés injectés (temps de rétention relatifs, résolutions, formes des pics chromatographiques). Une meilleure sélectivité est observée avec la phase stationnaire CL (X_1) imprégnée à 5% en cristal liquide.

L'étude comparative entre la phase cristal liquide CL (X_1) (5%), la plus sélective, et le composé mésogène CL (S_4) a montrée que, d'une manière générale, les propriétés de rétention vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques, des hydrocarbures polyaromatiques, des composés volatils des huiles essentielles et des dérivés phénoliques ne varient pas de manière importante.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. A.J.P.martin, R.L.Synge, « J.Biochem », 35, 1358 (1941).
- [2]. A.T.James, A.J.P.Martin, « J.Biochem », 50, 679 (1952).
- [3]. Masson, « manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse », 3^e édition, (1982).
- [4]. B.Chabert, A.saint-yriex, J.serpinet, n.valentin.J.Vial, « Physico-chimie des polymères et surfaces en CPG » ; technique et documentation, Avril (1981).
- [5]. M.J.E.Golay, « Gas chromatography », D.H.Desty, Butterworths, London, (1958), P36.
- [6]. W.Pfannhause, A.Thaller, J.Fresenius, « Anal.Chem », 322, 220 (1958).
- [7]. B.Dowty, J.L.Laseter, « Anal.Lett », 8, 25 (1975).
- [8]. ASTM E260-73, *Practice for General Gas Chromatography Practices*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.01, ASTM, Philadelphia, PA (1985).
- [9]. ASTM E594-77, *Practice for Testing Flame Ionisation De.te.ctors Used in Gas Chromatography*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.01, ASTM, Philadelphia, PA (1985).
- [10]. G.Blu, L.Jacob, G.Guiochon, « J.Chromatogr », 50, 1 (1970).
- [11]. G.Blu, L.Jacob, G.Guiochon, « J.Chromatogr », 61, 207 (1971).
- [12]. J.R.Conder, G.L.Young, «Physico-chemical measurement by gas chromatography», John and sons, (1979).
- [13]. DE GENNES, P.-G., PROST, J., *The physics of liquid crystals* (2e édition), Oxford University press (1993).
- [14]. CHANDRASEKHAR, S., *Liquids crystals* (2^e édition), Cambridge University Press (1992).
- [15]. J.Huck, « Introduction à la physique des cristaux liquides », 1991.
- [16]. S.Singh, «Physics Reports », 324(2000)107-269.
- [17]. F.Reinitzer, «Monatsh.chem », 9(1888) 421.
- [18]. Lehmann, O. Z., *Phys. Chem.* 1889, 4, 462.
- [19]. Lehmann, O., *Verhandl.d.Deutschen.Phys.Ges.* 1900, 16, 1.
- [20]. Friedel G., *Ann. de Physique* 1922, 18, 273.
- [21]. G.W.Gray, «Molecular structure and the properties of liquid crystals », Acad. Press N.Y. (1962).
- [22]. G.W.Gray, J.W.G.Goodby, « Smectic liquid crystals », Leonard Hill (1984).
- [23]. P.G.Degennes, «he physics of liquid crystals », Clarendon Press Oxford (1974).
- [24]. A.M.Levelut, «.Chim.Phys, Chim.Biol », 80(1),149, (1983).
- [25]. A. J. Slaney, K. Takatoh, J. W. Goodby, *The Optics of Thermotropic Liquid Crystals*, (Eds. : S. Elston, R. Sambles) Taylor & Francis, London 1998.

- [26]. R. Steinsträsser and L. Pohl, *Angew. «Chem. Int. Edit».*, 12 (1973), 617.
- [27]. P. Berdague, F.Perez, J.Courtieu, J.P. Rayle, O. Abdelhadi, S.Guermouche, M.H.Guermouche, «*J.High. Resol. Chromatogr.»*., 18 (1995), 304.
- [28]. P. Berdague, F. Perez, J. Courtieu, J.P. Rayle, O. Abdelhadi, S.Guermouche, M.H. Guermouche ; *Chromatographia.*, 40 (N°9/10), (1995).
- [29]. F. Perez, P.Berdague, J.Courtieu, J.P.Rayle, S.Boudah, M.H.Guermouche ; «*Bull.Soc.Chim.Fr.»*.133 (1996),427.
- [30]. F. Perez, P. Berdague, J. Courtieu, J.P. Rayle, S. Boudah, M.H. Guermouche ; «*J.Chromatogra A»*.746 (1996), 247.
- [31]. F. Perez, P.Berdague, J. Courtieu, J.P. Rayle, S.Boudah, M.H. Guermouche ; «*J.High Resol, Chromatogr »*., 20 (1997), 379.
- [32]. F. Ammar-Khodja, S. Guermouche, M.H.Guermouche, P. Buerdague, J.P. Bayle, «*Chromatographia»*. 50 (N°5/6) septembre 1999.
- [33]. B. Saïdat, M.H.Guermouche, C. Canlet, P. Berdague, J.P. Rayle, «*Chromatographia»*, (2002), 55(N°1/2).
- [33]. D. Demus, H. Demud, H. Zashcke, "Flusige Kristalle in Tabellen", vebdeutcher verlag fur grund stoffindustrie, Leipzig, 1 (1974).
- [35]. D. demus, H. Demud, H. Zashcke, "Flusige Kristalle in Tabellen", vebdeutcher verlag fur grund stoffindustrie, Leipzig, 2 (1984).
- [36]. H.Kelker, *Ber.Bunsenger*, "Phys.Chem", 67(1963),698.
- [37]. H.Kelker, "J Anal.Chem", 198 (1963), 254.
- [38]. M.J.S.Dewar, J.P.Shröder, « *J.Amer.Chem.Soc* », 86 (1964), 5235.
- [39]. M.J.S.Dewar, J.P.Shröder, « *J.Org.Chem* », 30 (1964), 5235.
- [40]. Z.Witkiewicz, «*Liquid Crystrals in chromatography* », N° 26, P 309.
- [41]. Z.Witkiewicz, «*J.Chromatography* » 466 (1989), 37-87.
- [42]. T.J.Betts, «*J.Chromatogr* », 588 (1991), 231.
- [43]. S. Chandrasekhar, B.K.Sadashiva, K.A. Suresh. Pranama ., 9 (1977), 471.
- [44]. S. Friberg, "Lyotropic liquid crystals and the structure of Biomembranes", *Advan. Chemist; Amer.Chem.. Soc.*, 152 (1976).
- [45]. H. Keller, «*J.Anal. Chem»*., 198 (1963), 254.
- [46] H. Keller, *Ber.Bunsenges*; « *Phys.Chem* »., 67 (1963), 698.
- [47] M.J.S. Dewar, J.P. Shröder, « *J.Amer.Chem .Soc* »., 86 (1964), 5235.
- [48] M.J.S. Dewar, J.P. Shröder, « *J.Org.Chem* ». 30 (1965), 3485.

- [49] A.Meddour , J. Courtieu, O. Abdelhadi, S.Guermouche, M.H. Guermouche ; *Chromatographia.*, 43 (1996) 387.
- [50] F. Perez, P.Berdague, J.P.Rayle, J.Courtieu, S.Boudah, M.H.Guermouche, S.Sebih «*Bull.Soc.Chim.Fr.*».133 (1996),133.
- [51] D.Belaidi, S.Sebih, M.H. Guermouche, J.P.Rayle, S.Boudah, *C.R.Chimie* 5(2002) 591.
- [52] D.Belaidi, S.Sebih, M.H. Guermouche, J.P.Rayle, S.Boudah, *Chromatographia* 57(N° 3/4) (2003) 207.
- [53] J.Mazur, Z. Witkiewicz, *LC-GC Int.* 3 (1990) 38.
- [54] Z. Witkiewicz, *J. Chromatogr.*466 (1989) 37.
- [55] Z. Witkiewicz, in: B. Bahadur (Ed.), *Liquid crystals-applications and uses*, Vol. 2, World Scientific, Singapour, 1991, p. 309.
- [56] Z. Witkiewicz, *J. Chromatogr.* Vol 1062 issue 2 P 155-174 (2005).
- [57] W.Zhou, R.Fu, R.Dai, Z.Huang, and Y.Chen, *J. High Resol. Chromatogr.* 17 (1994) 719.
- [58] B.B. Ghatge and N.V. Bhalerao, *J. Chromatogr.* 549 (1991) 423.
- [59] M. Nishioka, B.A. Jones, B.J. Tarbet, J.S. Bradshaw, and M.L. Lee, *J. Chromatogr.* 357 (1986) 76.
- [60] G.M. Janini, K. Johnston, and W.L. Zielinski Jr., *Anal. Chem.* 47 (1975) 670.
- [61] P. Fernandez and J.M. Bayona, *J. High Resol. Chrom.* 12 (1989) 802.
- [62] Y. Jin, R. Fu, Z. Guan, J. Gong, and B. Li, *J. Chromatogr.* 483 (1989) 394.
- [63] G. Kraus, J.M. Thiefelder, and L.Sojak, *J. Chromatogr.* 677 (1994) 197.
- [64] T.J. Betts, *J. Chromatogr.* 513 (1990) 311.
- [65] T.J. Betts. C.M. Moir, and A.I. Tassone, *J. Chromatogr.* 547 (1991) 335.
- [66] T.J. Betts, *J. Chromatogr.* 587 (1991) 343.
- [67] T.J. Betts, *J. Chromatogr.* 588 (1991) 231.
- [68] T.J. Betts, *J. Chromatogr.* 626 (1992) 294.
- [69] T.J. Betts, *J. Chromatogr.* 641 (1993) 189.
- [70] M.J.S. Dewar, J.P. Shröder, « *J.Amer.Chem .Soc* », 86 (1964), 5235.
- [71] M.J.S. Dewar, J.P. Shröder, « *J.Org.Chem* ». 30 (1965), 3485.
- [72] Z. Witkiewicz ; « *liquid crystals in chromatography* », N°26, p309.
- [73] Z.Witkiewicz ; « *J.chromatogra* », 466 (1989), 37-87.
- [74] T.J. Betts ; « *J.chromatogtr* », 588 (1991), 231.
- [75] Félix Perez, Philippe Berdagué, J.P. Bayle, J. Courtieu, S. Boudah, S. Sebih, M.H. Guermouche «*Bull.Soc.Chim.Fr.*», (1996),133, 427-433.

- [76] P. judeinstein, P. Berdagué, J.P. Bayle, Ewa Rogalska, D.Petit-Jean, M.H. Guermouche, "Journal of chromatography A", 859 (1999) 59-67.
- [77] W. Zhou, R. FU, R. DAI, Z.Huang, Y.Chen, « J.High Resolut.chromatogr», 67 (1994), 719.
- [78] E. Jerome, Haky et Gary, M. Muschik ; « J.chromatogr », 214 (1981), 161.
- [79] S. Sakagami ; « J.Chromatogr ».246 (1982),121.
- [80] M. Nishioka, B.A. Jones, B.J. Tarbet, J.S. Bradshaw, M.L. Lee ; « J.Chromatogr ».357 (1986), 79.
- [81] K.P. Naikawadi, A.M.Mc. Govern, F.W. Karasek, « Can J.Chem », 65 (1987), 970.
- [82] 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.
- [83] J.K.Haken ; « J.Chromatogr », 300 (1984), 1.
- [84] J.A.Yancey ; « J.Chromatogr Sci.», 23 (1985), 161.
- [85] K.P. Naikawadi, A.L. Jadhav, S. Rokushika, H. Hatano, M. Ohshima, « Makromol.Chem. », 187 (1986), 1407.
- [86] R. Dabrowski ; « Przem.Chem », 68 (1989).
- [87] R. Dabrowski, J. Dziaduszek, T. Szczucinski, Z. Stolarzowa, K. Czuprynski ; « liq.Cryst. », 4 (1989), 2.
- [88] R.V.Vigalok, R.K.Gbitova, N.P.Anoshina, N.A.Palikhov, G.G.Maidatschenko, M.S.Vigdergauz ; « Zh.Anal.Khim ».31 (1976),644.
- [89] M.A. Anderws, D.C. Schröder, J.P. Schröder; « J.Chromatogr », 71 (1972), 233.
- [90] R.V. Vigolok, M.S. Vigdergauz ; Izv.Akad.Nauk.SSSR, « Ser.Cim », 715 (1972).
- [91] J.E. Haky, G.M. Muschik ; « J.Chromatogr ».238 (1982), 367.
- [92] J. Szulk, Z. Witkiewicz, A. Ziölek ; « J.Chromatogr », 262 (1983), 161.
- [93] R.J. Laub, W.L. Roberts, C.A. Smith ; « J.High Resolut.Chromatogr », 3 (1980), 355.
- [94] T. Kreczmer, A.Gutorska ; « Chem.Anal », 3 (1985), 41.
- [95] R.C. Kong, M.L. Lee, Y. Tominaga, R. Pratap, M. Iwao, R.N. Castle, S.A. Wise ; « J.chromatogr.Sci », 20 (1982), 502.
- [96] R.C. Kong, M.L. Lee, Y. Tominaga, R. Pratap, M. Iwao, R.N.Castle, S.A.Wise ; « Anal.Chem», 54 (1982), 1802.
- [97] G.M.Janini, N.T.Filfil ; « J.Chromatogr », 469 (1989), 43.
- [98] T.J. Betts ; « J.Chromatogr », 605 (1992), 276.
- [99] S. Boudah, S. Sebih, M.H. Guermouche, J.P.Bayle, M. Rogalsky. Chromatographia. Vol 57 (2003), 307.

- [100] D. Belaïdi, S. Sebih, S. Boudah, M.H. Guermouche, J.P.Bayle; *J. Chromatogr.* 1087 (2005) 52-56.
- [101] M. Novotny, K. Tesarik; *Chromatographia.*, 1 (1968), 332.
- [102] K. Grob; *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* (1978), p 103.
- [103] J.C. Thompson, N.G. Schnautz; *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* (1980), p 91.
- [104] V. Pretorius, D.H. Desty; *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* (1981), 38.
- [105] C.A. Cramers, E.A. Vermeer, J.J. Franken; *Chromatographia.* 10/8 (1977), 412.
- [106] J.J. Franken, G.A.F.M. Rutten, J.A. Rijks; *J. Chromatogr.* 126 (1976), 117.
- [107] K.D. Bartle, M. Novotny, *J. Chromatogr.* 94 (1974), 35.
- [108] P.C.M. De Nijs, G.A.F.M. Rutten, J.J. Franken, R.P.M. Dooper, J.A. Rijks; *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 2 (1979), 447.
- [109] J.J. Franken, M.M.F. Trijbels; *J. Chromatogr.* 91 (1974), 91.
- [110] L. Blomberg, T. Wannman, *J. Chromatogr.* 148 (1978), 379.
- [111] R.C.M. De Nijs, J.J. Franken, R.P.M. Dooper, J.A. Rijks, H. J. J. M. De Ruwe, U. F. L. Schulting; *J. Chromatogr.* 167 (1978), 231.
- [112] G. Schomburg, H. Husmann, H. Borwitzky, *Chromatographia.* 13 (1980), 321.
- [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] D.A. Cronin, « *J.chromatogr* », 97 (1974), 263.
- [116] J. Bouche, M. Verzelz; *J. Chromatogr.* 6 (1968), 501.
- [117] R.C. Kong, M.L. Lee, *Chromatographia*, 17, 451 (1983).
- [118] G. Dijkstra, J. De Goey, "Gas Chromatography 1959", D. H. Desty ed., 56, Butterworth, London (1958).
- [119] W. Weissflog, D. Demus, « *Crystal Res. Tech.* » 18 (1983) K21.
- [120] M. Ballauf ; *Liq. Cryst.*, 2 (1987), 519.

ANNEXE

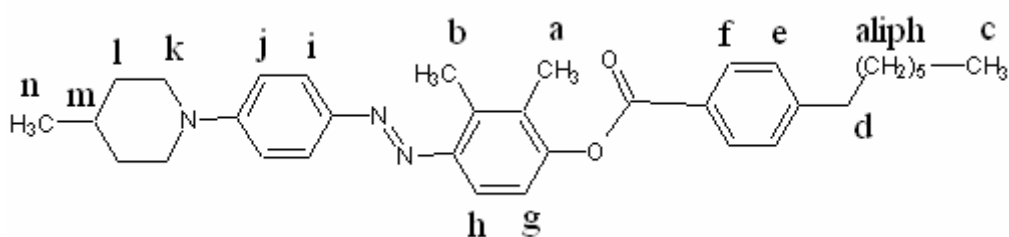
Caractérisation des cristaux liquides et formules semi-développées et températures d'ébullition des différents composés utilisés lors de l'étude analytique :

I- Caractérisation des cristaux liquides :

I-1- Etude par RMN du proton :

Les figures (23a) et (23b) représentent les spectres RMN ^1H des cristaux liquides CL (X_1) et CL (S_4).

Les tableaux (9a) et (9b) rassemblent les différents déplacements chimiques des deux cristaux liquides CL (X_1) et CL (S_4).



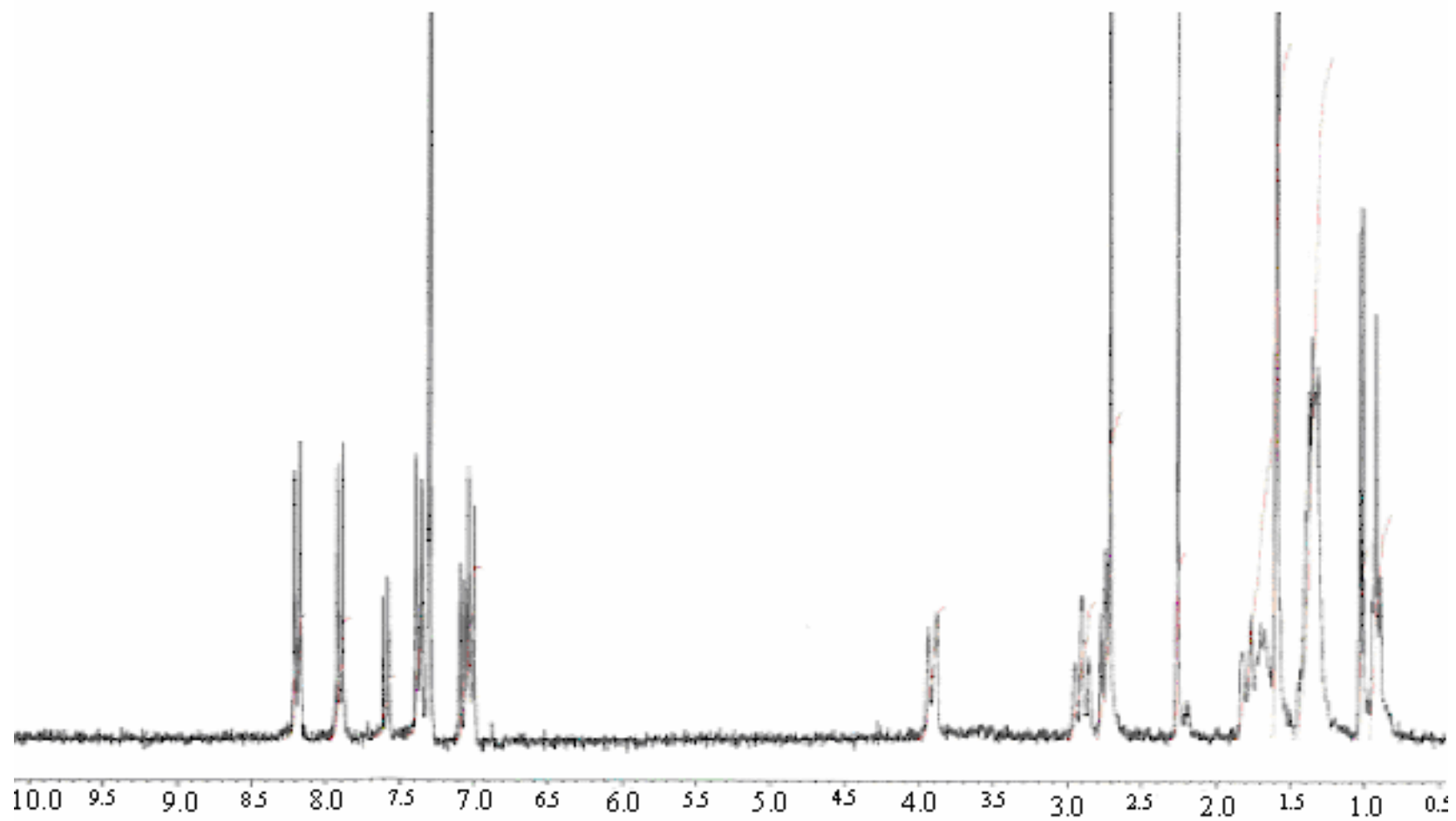
CL (X_1): Benzoïc acid-4-heptyl-2,3-dimethyl-4-[4-[(4-methyl pyridinyl) phenyl] azo] phenyl ester.

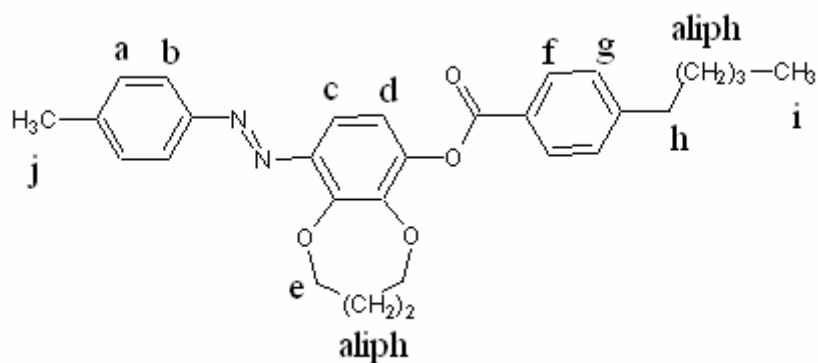
Tableau 9a

Attribution des déplacements chimiques de cristal liquide CL (X_1)

Attribution	δ (ppm)	Nombre de protons
a	2.74	3
b+d	2.89	5
c	1.01	3
e	7.05	2
f	7.91	2
g	6.87	1
h	7.35	1
i	8.2	2
j	7.61	2
k	4.28	4
l	2.26	4
m	1.82	1
n	1.35	3
aliph	1.51 à 1.76	10

Figure 23a : Spectre RMN ^1H de cristal liquide CL (X_1)





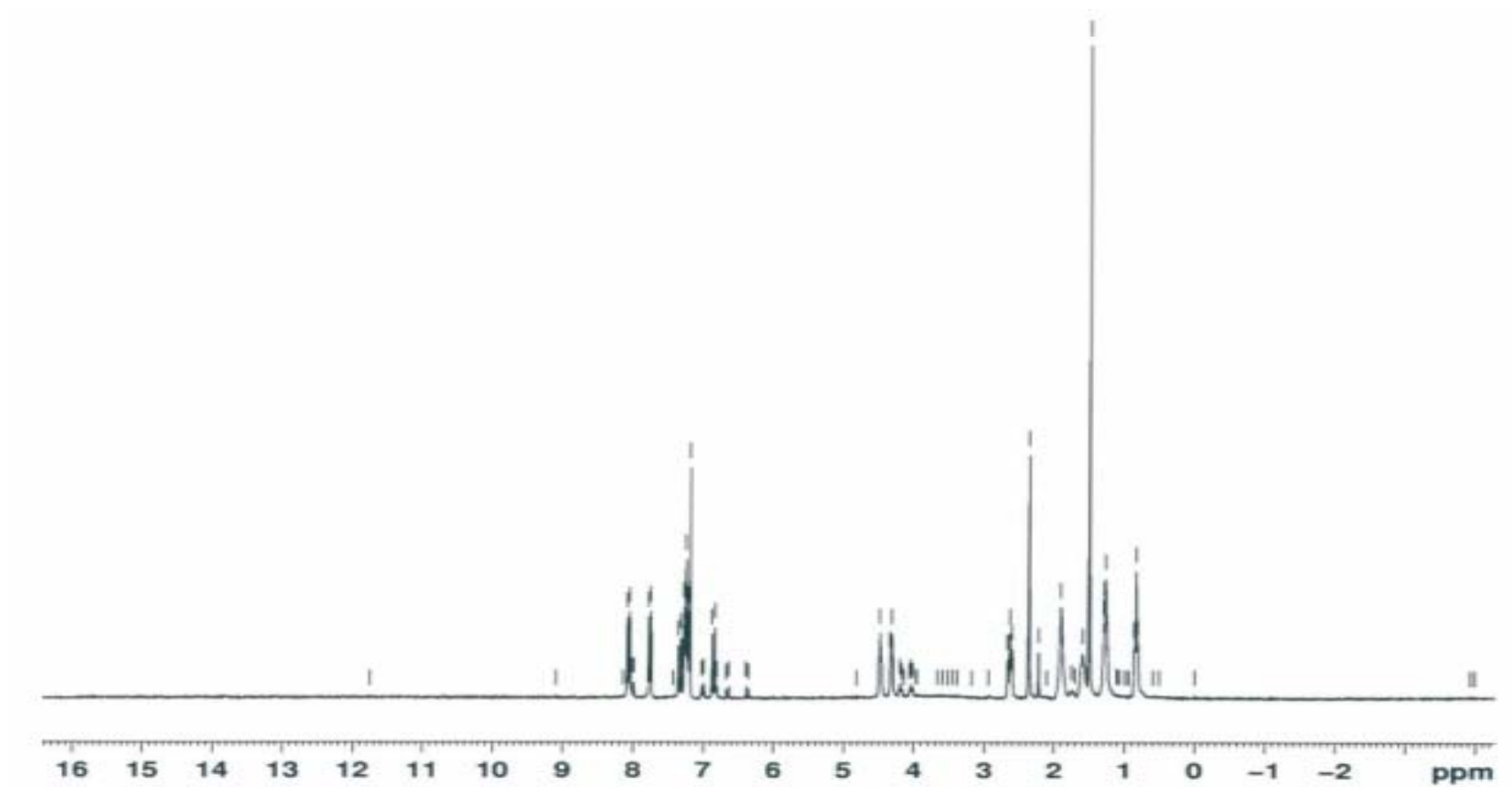
CL (S₄) : Benzoïc acid-4-pentyl-4-[(1E)-[10-[4-méthyl phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,6-benzodioxacyclododecin-7-yl]] azo] phenyl ester.

Tableau 9b

Attribution des déplacements chimiques de cristal liquide CL (S₄)

Attribution	δ (ppm)	Nombre de protons
a	6.87	2
b	8.14	2
c	7.43	1
d	7.22	1
e	4.48	4
f	7.78	2
g	7.32	2
h	2.37	2
j	2.67	3
i	1.08	3
aliph	1.51 à 1.91	10

Figure 23b : Spectre RMN ^1H de cristal liquide CL (S_4)

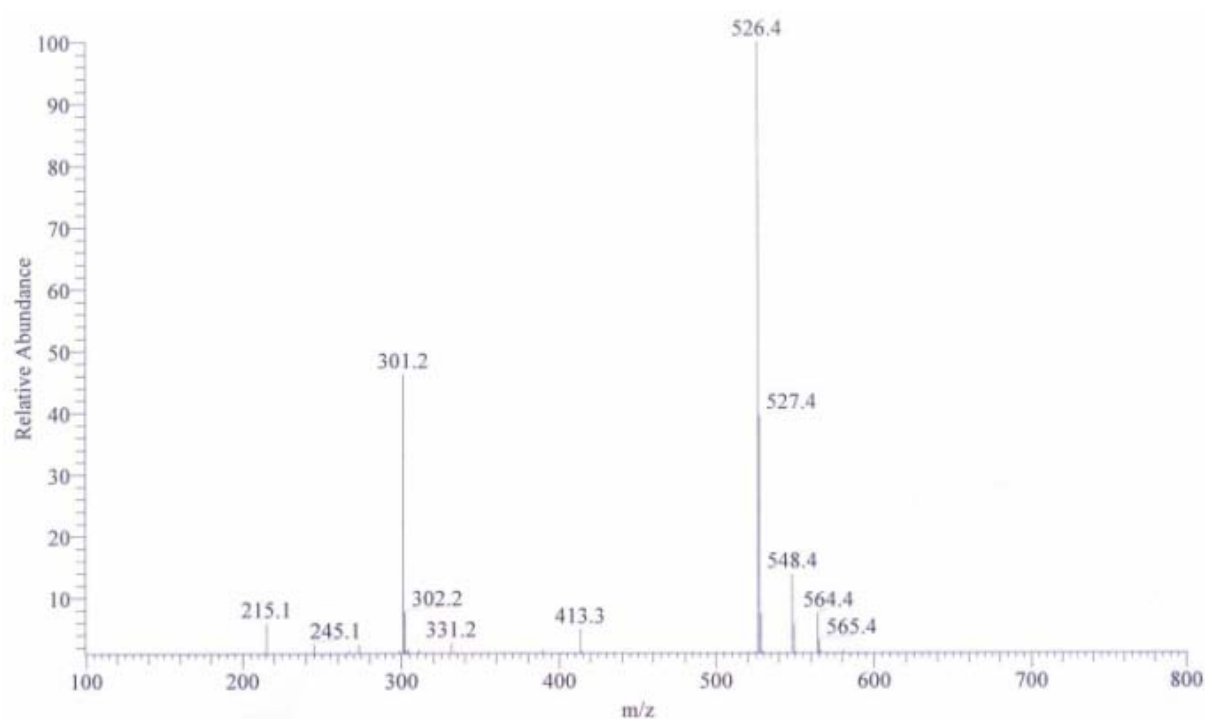


I-2- Etude par spectrométrie de masse :

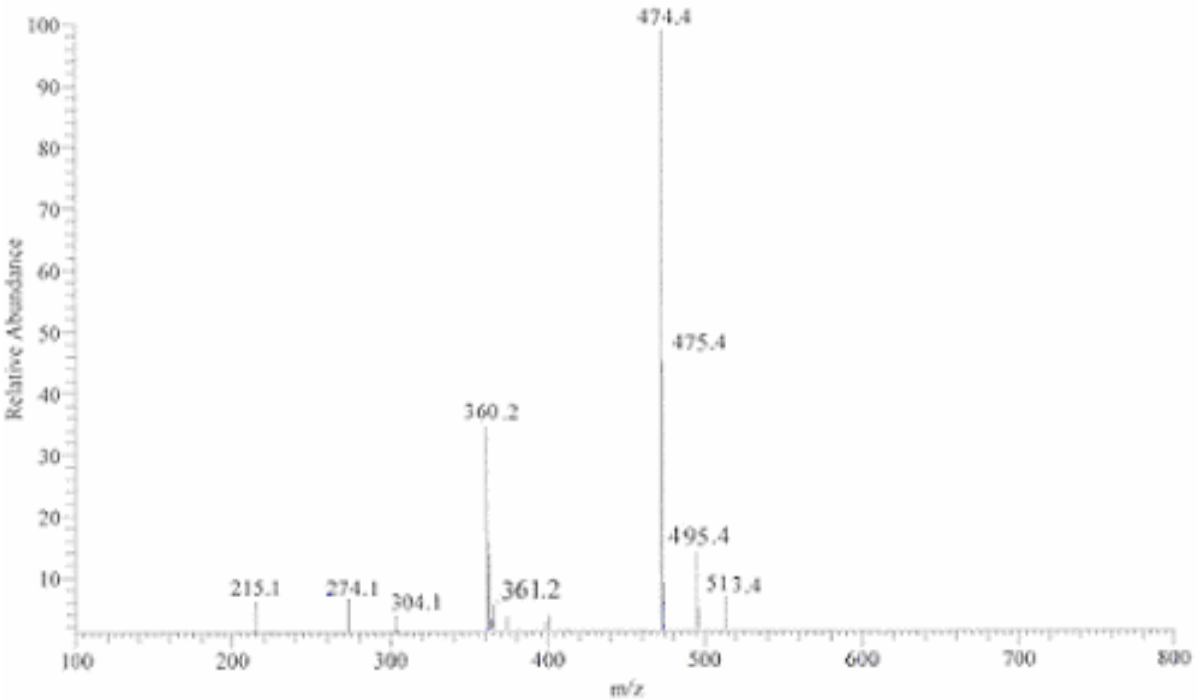
Les figures 24a et 24b représentent les spectres de masse des deux composés mésogènes

(CL (X₁) et CL (S₄)).

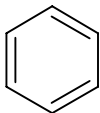
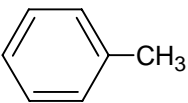
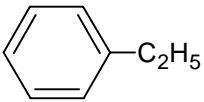
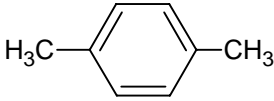
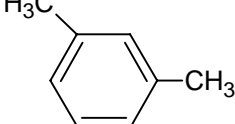
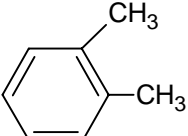
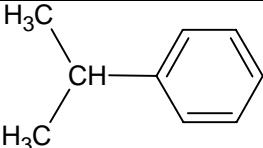
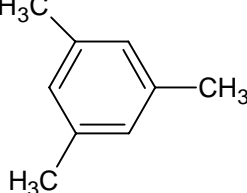
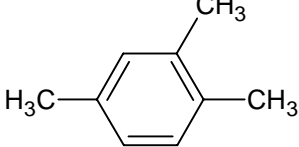
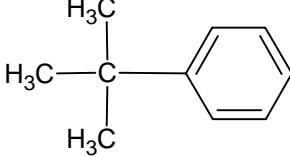
Spectre de masse de cristal liquide CL (X₁)

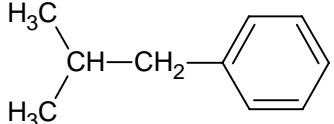
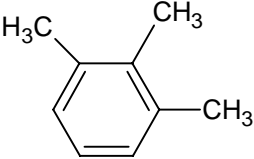
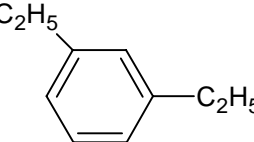
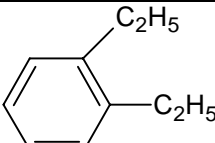
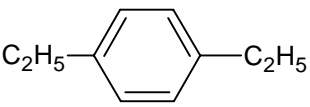
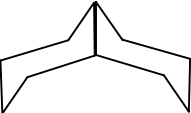

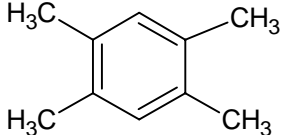
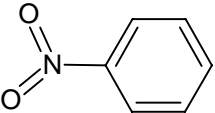
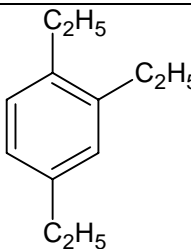


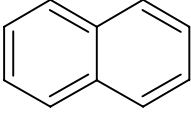
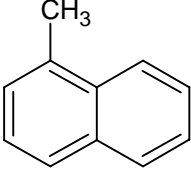
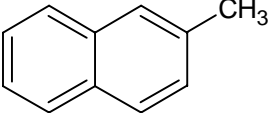
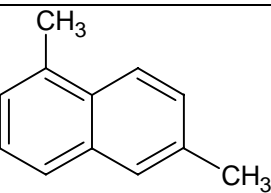
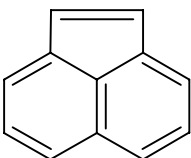
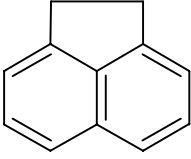
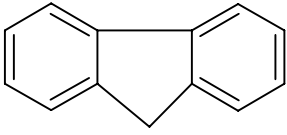
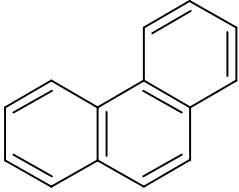
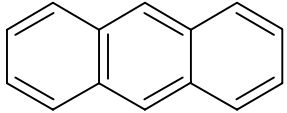
Spectre de masse de cristal liquide CL (X₁)

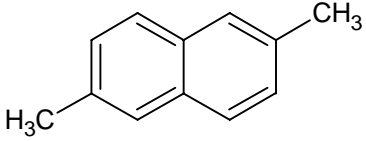
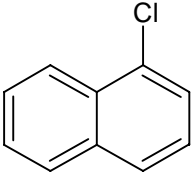
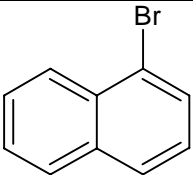
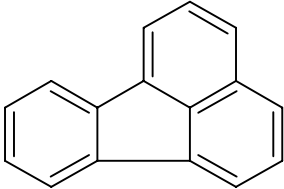
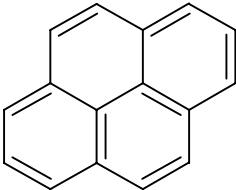
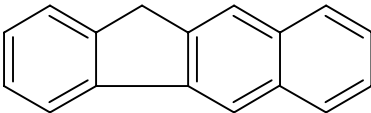
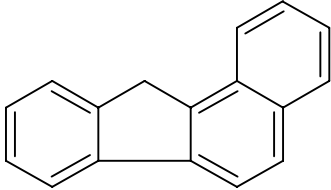


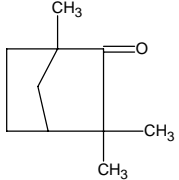
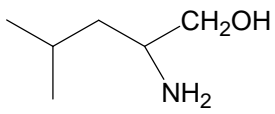
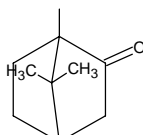
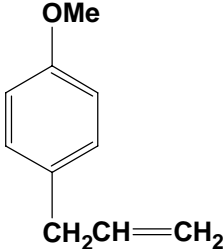
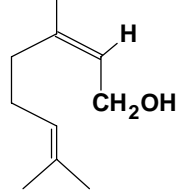
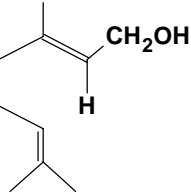
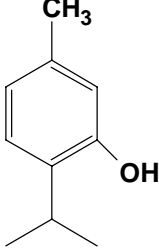
II. Formules semi-développées et températures d'ébullition des différents composés utilisés lors de l'étude analytique :

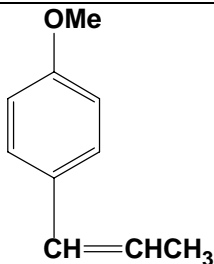
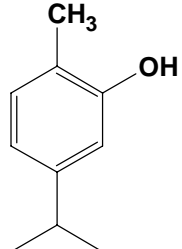
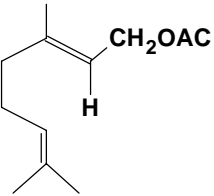
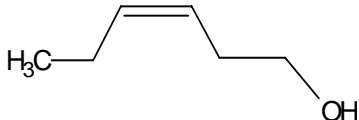
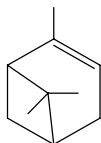
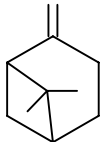
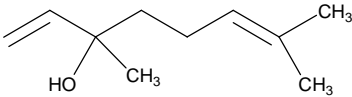
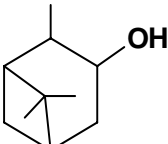
Hydrocarbures aromatiques		
Composés	Formule	T _{eb} (°C)
Benzène		80
Toluène		110.6
Ethylbenzène		136
p-xylène		138.3
m-xylène		139.1
o-xylène		144
Cumène (isopropylbenzène)		152.4
1,3,5-triméthylbenzène		165
1,2,4-triméthylbenzène		169
Tertiobutyl benzène		169

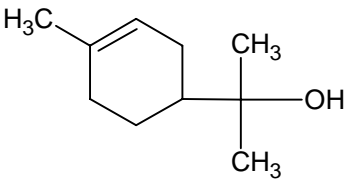
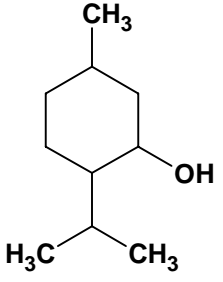
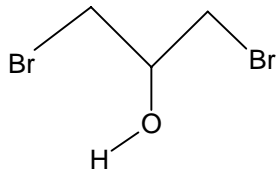
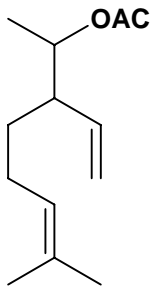
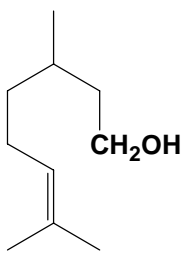
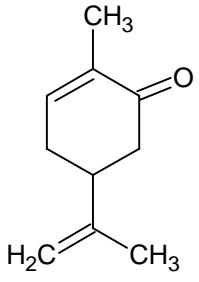
Isobutyl benzène		172.4
1,2,3-triméthylbenzène		176
1.3-diéthyl benzène		181.1
1.2-diéthyl benzène		183.4
1.4-diéthyl benzène		183.7
Cis-décaline		187.2
Trans-décaline		195.7
1,2,4,5-tétraméthyl benzène		196-197
Nitrobenzène		210-211
1,2,4-triéthylbenzène		237.8

Hydrocarbures polyaromatiques		
Composés	Formule	T_{eb} (°C)
Naphtalène		218
1-méthyl naphtalène		244
2-méthyl naphtalène		244.66
1,6-diméthyl naphtalène		263-264
Acénaphtylène		270
Acénaphtène		279
Fluorène		298
Phénanthrène		340
Anthracène		340

2,6-diméthyl naphthalène		256.78
Chloronaphthalène		259
Bromonaphthalène		279-281
Fluoranthène		384
Pyrène		393
Benzo(b)fluorène		398
Benzo(a)fluorène		413

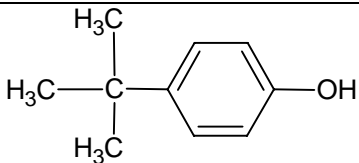
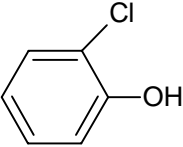
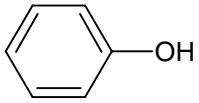
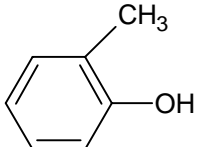
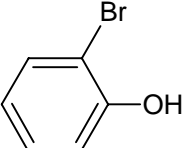
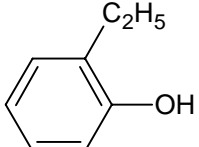
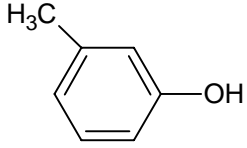
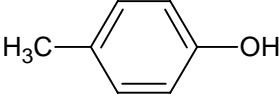
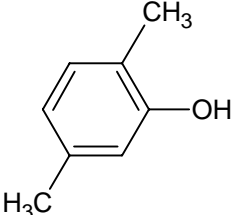
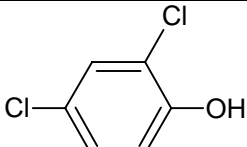
Produits naturels		
Composés	Formule	T _{eb} (°C)
Fenchone		191-195
Leucinol		198-200
d-camphre		208
Estragole		216
Nérol (isomère cis)		227
Géraniol (isomère trans)		230
Thymol		232

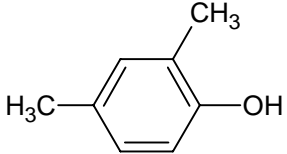
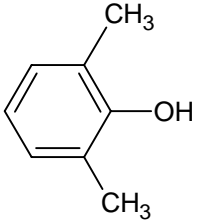
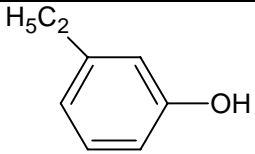
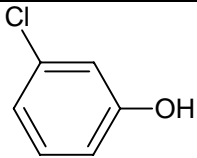
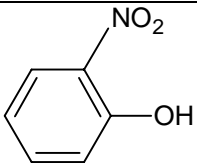
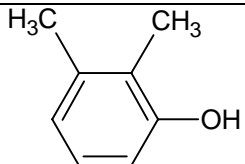
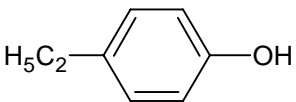
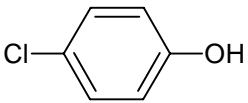
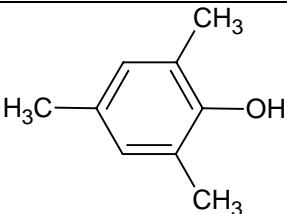
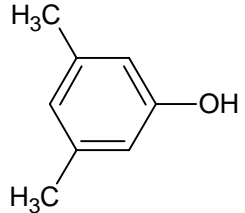
Anéthole		236
Carvacrol		238
Géranyl Acétate		245
Cis hex-2-en-1-ol		156-157
α -pinène		157
β -pinène		166
Linalool		198-200
Bornéol		214

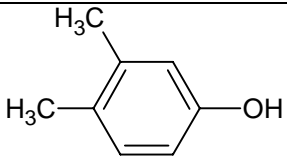
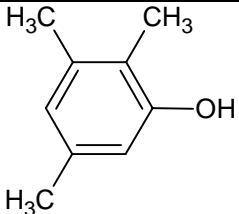
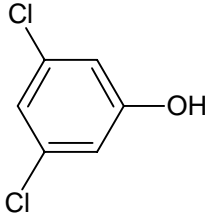
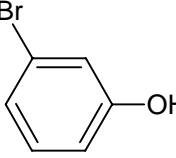
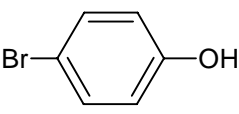
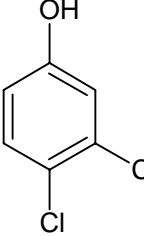
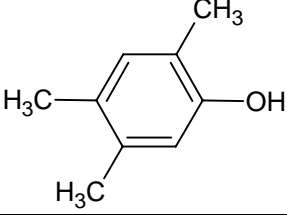
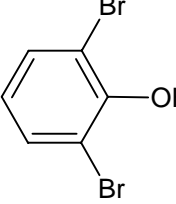
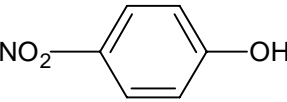
Terpinéol		215-217
Menthol		216
1,3-dibromo propan-2-ol		219
Linalyl acétate		220
Citronellol		225
Carvone		227-230

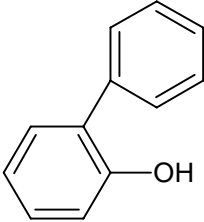
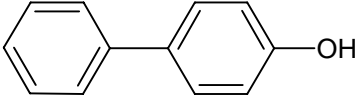
Citronellyl acétate	 <chem>CC(=O)OCCCC=C(C)CC(C)C</chem>	229
Citral	 <chem>CC(=O)C=CCCC=C(C)C</chem>	229
Acétate de neryl	 <chem>CC(=O)OCCCC=C(C)CC(C)C</chem>	245
Eugénol	 <chem>COc1ccc(O)cc1C=CC</chem>	254
Cis hex-3-en-1-ol	 <chem>CCCC=CCO</chem>	158-160
Bisabolène	 <chem>CC1=CC2=C(C)CC=CC2C1</chem>	262
Isoeugénol	 <chem>CC=CC1=CC(OC)=C(O)C=C1</chem>	Cis 262 Trans 266

Myrcène		165
1-bromo-3-chloro propan-2-ol		190.57
Cis-Jasmone		275.33

Les Phénols		
Composés	Formule	Teb °C
t-butyl phénol		169
2-Chlorophénol		176
Phénol		182
o-crésol		191
2-Bromophénol		195
o-éthylphénol		196
m-crésol		202
p-crésol		202
2,5-diméthylphénol		210
2,4-dichlorophénol		210

2,4-diméthylphénol		211
2,6-diméthylphénol		212
m-éthylphénol		214
3-Chlorophénol		214
2-nitrophénol		216
2,3-diméthylphénol		218
p-éthylphénol		219
4-Chlorophénol		220
2,4,6-triméthylphénol		220
3,5-diméthylphénol		220

3,4-diméthylphénol		225
2,3,5-triméthylphénol		230-231
3,5-dichlorophénol		233
3-Bromophénol		236
4-Bromophénol		236
3,4-dichloro phénol		145-146
2,4,5-triméthylphénol		249.78
2,6-dibromo phénol		255-256
4-nitrophénol		279

o-phénylphénol		282
p-phénylphénol		321