

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

« HOUARI BOUMEDIENE »

FACULTE DE CHIMIE



THESE

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

En : Chimie

Spécialité : Chimie Physique

Par : Mr SAIDAT Boubakeur

Sujet

**LES CRISTAUX LIQUIDES : ETUDE THERMIQUE ET
ANALYTIQUE DE QUELQUES ESPECES INSTABLES**

Soutenue le 15 décembre 2007, devant le jury composé de :

Mr	A.AÏT KACI	Professeur	USTHB	Président
Mr	M.H. GUERMOUCHE	Professeur	USTHB	Directeur de Thèse
Mme	B.KOLLI	Professeur	USTHB	Examineur
Mr	A.TOUABET	Professeur	USTHB	Examineur
Mr	J.P.BAYLE	Maître de conférence	Université Paris XI	Examineur
Mme	F.BOUDAH	Maître de conférence	USTHB	Examineur

A rectangular box containing a microscopic image of liquid crystals, showing a pattern of bright, circular spots on a dark background. The text is overlaid on this image.

**LES CRISTAUX LIQUIDES :
ETUDE THERMIQUE ET ANALYTIQUE DE
QUELQUES ESPECES INSTABLES**

Dédicaces

Je dédie de travail :

A la mémoire de mon père

A la mémoire de mon ami Hamza

A ma mère

A mon épouse

A mes deux enfants

A toute ma famille

A tous mes amis

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chromatographie, de la faculté de Chimie à l'USTHB, sous la direction de Monsieur le professeur **M.H. Guermouche** et en collaboration avec Monsieur le Maître de Conférence **J.P. Bayle** du Laboratoire de Chimie Organique Structurale à l'Université de Paris Orsay. Qu'ils veuillent bien trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Monsieur **M.H. Guermouche** m'a proposé ce sujet intéressant. Ses conseils, ses avis judicieux, son suivi et ses grandes qualités humaines indéniables m'ont facilités la réalisation de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également, à Monsieur **J.P. Bayle** pour m'avoir orienté avec beaucoup de sérieux et de compétence dans la partie relative à la synthèse et aux études structurales des cristaux liquides. Sa participation au jury de cette thèse témoigne de l'intérêt qu'il accorde à ce travail.

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

Mes remerciements vont également à Madame **B.KOLLI**, Professeur à l'USTHB, qui a accepté de participer au jury.

Madame. **F. BOUDAH**, me fait l'honneur de participer au jury qu'elle trouve ici ma très grande reconnaissance et tous mes respects.

Que Monsieur **A. TOUABET** Professeur à l'USTHB, qui s'est intéressé à mon travail et à bien voulu s'associer aux membres du jury soit remercié.

Mes très grandes reconnaissances et mes remerciements vont à Monsieur le Professeur **S. Boudah** pour ses encouragements et ses conseils.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du Laboratoire de Chimie Organique Structurale de Paris XI pour leur agréable accueil et leur sympathie durant mes séjours.

Mes remerciements chaleureux vont également à tous les membres du laboratoire de Chromatographie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour m'avoir toujours soutenu.

Tables de matières

	Page
Introduction générale	1-3
I-Généralités sur les cristaux liquides	4- 11
I-Introduction	4
I-1-Cristaux liquides lyotropes	4
I-2-Cristaux liquides thermotropes	4
I-2-1-Phases Calamitiques	4
<i>I-2-1-a-La phase smectique</i>	4
<i>I-2-1-b-La phase nématique</i>	5
<i>I-2-1-c-La phase cholestérique</i>	5
I-2-2-Phases discotiques	5
I-3-Les cristaux liquides organométalliques	7
II-Applications des cristaux liquides	7
III-Les cristaux liquides en chromatographie	8
III-1-Introduction	8
III-2-Application analytique	8
III-3-Application non analytique	9
III-4-Mécanisme de séparation dans les phases stationnaires ‘Cristal Liquide’	10
III-5-Travaux antérieurs effectués au laboratoire sur l’utilisation des phases stationnaires cristaux liquides en chromatographie	11
II-Partie Expérimentale	12-29
A-Synthèse des cristaux liquides	12
A-I-Introduction	12
A-2- Synthèse de la première famille nommée CND _n (n = 4,6 et 8)	12
Protocol expérimental	14
A-3- Synthèse de la deuxième famille :	15
<i>A-3-1- Famille IIa nommée COD_n</i>	15
Protocol expérimental	17
<i>A-3-2- famille IIb nommée CO6OH</i>	17
Protocol expérimental	18

A-4- Synthèse de la troisième famille nommée COC _n (n= 4 et 6)	19
Protocol expérimental	20
B- Caractérisation des cristaux liquides obtenus	21
B-1- Résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13	21
B-2- Spectrométrie de masse	21
B-3- Analyse enthalpique différentielle DSC	21
C- Cinétique de la décomposition (réaction de cyclisation intramoléculaire)	22
C-1- Introduction	22
C-2- Préparation et chauffage des échantillons	24
C-3- Etude cinétique par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)	25
C-3-1- Appareillage	25
C-3-2- Réactifs	25
C-3- 3-Colonnes utilisées	25
1- Famille I	25
2- Famille II	25
3- Famille III	25
C-3-4- Conditions expérimentales	26
C-3-5- Etude cinétique	27
1- Famille I	27
2- Famille II	27
3- Famille III	27
C-4-Propriétés séparatives des cristaux liquides durant la décomposition	28
C-4-1-Introduction	28
C-4-2- Matériels et méthodes	28
C-4-2-1- Appareillage	28
C-4-2-2- Remplissage des colonnes capillaires	28
<i>a- Les colonnes en verre</i>	28
<i>b- Les colonnes en silice fondue</i>	29
C-4-2-3- Molécules sondes	29
C-4-3- Conditions expérimentales	29

D- Propriétés séparatives des produits finaux utilisés comme phases stationnaires en CPG	31
D-1-Introduction	31
D-2- Matériels et méthodes	31
D-2-1- Appareillage	31
D-2-2- Préparation et remplissage des colonnes	31
D-2-3- Conditions expérimentales	32
III- Résultats et discussion	33-118
A-Caractérisation	33
A-1-Résonnance magnétique nucléaire (RMN)	33
1- Famille I	33
2- Famille II	38
2-a-Famille IIa (CODn)	38
2-b-Famille IIb CO ₆ OH	39
3- Famille III	42
A-2-Spectrométrie de masse	44
A-3-Etude enthalpique différentielle DSC	46
1- Famille I	46
2- Famille II	48
2-a- Famille IIa	48
2-b- Famille IIb	48
3- Famille III	51
A-3-Conclusion	53
B-Cinétique de la décomposition	54
B-1-Ordres et constantes de réaction	62
B-2-L'énergie d'activation	64
B-3- Conclusion	71
C- Propriétés séparatives durant la décomposition	72
1- Famille I :	72
2- Famille II :	74
3- Famille III :	78
4- Conclusion	80

D- Propriétés séparatives des produits finaux par CPG	80
1- Famille I	80
<i>1-a- Résultats</i>	80
<i>1-b- Discussion</i>	80
2- Famille II	85
<i>2-a- Résultats</i>	85
<i>2-b- Discussion</i>	85
2-b-1- f-CO6OH	85
2-b-2- C-Indazol-OC10 :	87
3- Famille III	100
<i>3-a- Résultats</i>	100
<i>3-b- Discussion:</i>	100
3-c- Comparaison entre les deux phases stationnaire	102
4- Conclusion :	115
IV-Conclusion générale	116
V-Bibliographie	

Liste des figures

Figure n°01 : Différentes mésophases thermotropes	6
Figure n°02 : Schéma de synthèse de la série I (CNDn avec n = 4,6 et 8)	13
Figure n°03 : Schéma de synthèse de la famille II (CODn avec n = 4,6 ,8, 10 et 12)	16
Figure n°04 : Schéma de synthèse de la série Iib (CO6OH)	18
Figure n°05 : Schéma de synthèse de la famille III (COCn avec n = 4,6)	19
Figure n°06 : Structure chimique des étalons internes de la famille III	27
Figure n°07 : Schéma de la cyclisation intramoléculaire des composés de la Famille I	33
Figure n°8 : Spectre de la RMN du carbone 13 (¹³ C) de CDN4, solide et en solution, en fonction de la température	35
Figure n°9 : Spectre de la RMN du carbone 13 (¹³ C) de CDN6, solide et en solution, en fonction de la température	36
Figure n°10 : RMN du proton du CND4 et le produit final après cyclisation C-Indazol-Cl	37
Figure n°11 : Schéma de la cyclisation de la famille IIa (COD10)	38
Figure n°12 : Schéma de la cyclisation de la série Iib (CO6OH)	39
Figure n°13 : Schéma de la cyclisation de la série III (COCn)	42
Figure n°14a : Spectromètre de masse Du composé COC6OH famille Iib	44
Figure n°14b : Spectre de masse du f- CO6OH	45
Figure n°15 : Spectre de masse du COC4 (Famille III)	45
Figure n°16 : Thermogrammes des composés de la première famille	47
Figure n°17 : Thermogramme du composé final (C-Indazol-Cl) issu de la cyclisation de CND4, CND6 et CND8	47
Figure n°18 : Thermogrammes des composés : a - initial COD10 et b - final issu de la cyclisation intramoléculaire (C-Indazol-OC10+ Diacide 4-décyloxybenzoïque)	49
Figure n°19 : Thermogramme des composés initial CO6OH et final issu de la cyclisation intramoléculaire f- CO6OH	50
Figure n°20 : Thermogrammes des Composés de la série III correspondant au premier cycle de chauffage	51
Figure n°21 : Thermogrammes des deux composés finaux f-COC4 et f-COC6 après la réaction de cyclisation	52
Figure n°22 : Courbes d'étalonnage des cristaux liquides de la famille I et II	56
Figure n° 23 : Courbes d'étalonnage de la famille III	
Figure n°24 : Chromatogrammes obtenus par HPLC des trois cristaux liquides initiaux de la série I ainsi que leur spectre UV déterminé par le détecteur à barrette diode	57
Figure n°25 : Chromatogrammes obtenus par HPLC montrant l'évolution du cristal liquide CO6OH en fonction du temps de la réaction de cyclisation à 130°C	58
Figure n°26 : Chromatogrammes obtenus par HPLC montrant l'évolution du cristal liquide COD10 en fonction du temps de la réaction de cyclisation à 120°C	59
Figure n°27 : Chromatogrammes obtenus en fonction du temps par HPLC du cristal liquide COC6 (famille III) après cyclisation à 165°C	60
Figure n°28 : Transformée linéaire de la cinétique d'ordre un pour les trois familles	61
Figure n°29 : Courbes d'Arrhenius de la famille II	71

Figure n° 30 : L'évolution du facteur de capacités des molécules sonde en fonction du rapport des concentrations initiale sur les concentrations finales des cristaux liquides de la famille I	73
Figure n° 31a : L'évolution du facteur de capacités des molécules sondes en fonction du rapport des concentrations initiale sur les concentrations finales des cristaux liquides de la famille IIb (CO6OH) à 120°C	75
Figure n° 31b : L'évolution du facteur de capacités des molécules sondes en fonction du rapport des concentrations initiale sur les concentrations finales des cristaux liquides de la famille IIb (CO6OH) à 130°C	76
Figure n° 31c : L'évolution du facteur de capacités des molécules sondes en fonction du rapport des concentrations initiale sur les concentrations finales des cristaux liquides de la famille IIa (COD10)	77
Figure n° 32 : L'évolution du facteur de capacités des molécules sondes en fonction du rapport des concentrations initiale sur les concentrations finales des cristaux liquides de la famille III (COC4 et COC6)	79
Figure n°33 : Chromatogrammes des composés obtenus par la phase stationnaire de la famille I A -à 240°C et B -à 235 °C en phase nématique et C -à 150°C en phase solide	83
Figure n°34 : Chromatogrammes des composés polyaromatiques obtenus par la phase stationnaire cristal liquide (C-Indazol-Cl) de la famille I	84
Figure n°35 : Chromatogramme des dérivés du phénol alkylés famille II (f-CO6OH) à 135°C	85
Figure n° 36 : Chromatogramme des dérivés du phénol halogénés et nitré famille II (f-CO6OH) à 140°C pendant 5 min puis 10°/min jusqu'à 190°C	91
Figure n°37 : Chromatogramme des composés volatils des huiles essentielles famille II (f-CO6OH)	92
Figure n°38 : Chromatogramme des composés polyaromatiques série II (f-CO6OH) à 180°C pendant 4 min puis 2°C/min jusqu'à 240°C	92
figure n°40 : Chromatogramme des cétones aromatiques CO6OH famille II	94
Figure n°39 : Chromatogramme des composés dérivés polaires du benzène série II (f-CO6OH) à 135°C pendant 3 min puis 10°C/min jusqu'à 198°C	95
Figure n°41 : Chromatogramme des isomères cis/trans décaline et stilbène	96
Figure n°42 : Chromatogramme isomères ortho méta para phényl et éthyle phénol famille IIb (C-Indazol-OC10) nématique	97
Figure n°43 : Chromatogramme des dérivés s du phénol nitré et chlorés famille IIa (f-COD10)	98
Figure n°44 : Chromatogramme des composés polyaromatiques famille IIa (COD10)	99
Figure n°45a : Chromatogramme des dérivés du benzène obtenus par les phases stationnaires de la famille III	107
Figure n°45b : Chromatogramme des dérivés du benzène obtenus par les phases stationnaires de la Famille III	108
Figure n°46 : Chromatogrammes des dérivés du phénol méthylés obtenus par les phases stationnaires de la famille III	109
Figure n°47a : Chromatogramme des dérivés du naphthalène obtenus par la phase COC4	110
Figure n°47b : Chromatogramme des dérivés du naphthalène obtenus par la phase COC6	111
Figure n°48a : Chromatogramme des isomères du A : Ethylphénol B : Phénylphénol obtenu par la phase COC4	112
Figure n°48b : Chromatogramme des isomères du A : Ethylphénol B : Phénylphénol obtenu par la phase COC6	113
Figure n°49 : Chromatogrammes des composés volatils des huiles essentielles obtenus par les phases stationnaires de la série III	114

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Différents composés initiaux et finaux des réactions de cyclisation intramoléculaires	22
Tableau II-2 : Conditions expérimentales de chaque Famille	26
Tableau II-3 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'évolution des paramètres chromatographiques de tous les composés par CPG	30
Tableau II-4 : Conditions expérimentales pour l'étude analytique des phases stationnaires cristal liquide par CPG	32
Tableau III-1 : Déplacement chimique du Cristal Liquide CO6OH (famille IIb) : ¹ H RMN) et ¹³ C	41
Tableau III-2 : Déplacement chimique (RMN du proton) du composé a -COC4 ; b - f-COC4	43
Tableau III-3 : Températures des transitions des trois familles de cristaux liquides en degré Celsius	53
Tableau III-4 : Paramètres chromatographiques et constantes des courbes d'étalonnage des cristaux liquides des trois familles	55
Tableau III-5 : Droites de variation de ln[C] en fonction du temps	62
Tableau III-6 : Droites de variation de ln[C] en fonction du temps différentes températures	64
Tableau III-7 : Energies d'activation dans les trois familles	67
Tableau III-8 : Temps de rétention relatifs (r) obtenus sur la colonne C-Indazol-Cl de la famille I	82
Tableau III-9 : Temps de rétention relatifs de toutes les familles obtenus par la phase stationnaire f-CO6OH (famille II)	88
Tableau III-10 : Temps de rétention relatifs de toutes les familles obtenus par la phase stationnaire C-Indazol-OC10+ diacide (famille II)	90
Tableau III-11 : Temps de rétention relatifs de toutes les familles obtenus par les phases stationnaires f-COC4 et f-COC6 (famille III)	104

Introduction générale

Introduction générale

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. Leur véritable découverte est toutefois attribuée au botaniste autrichien **F. Reinitzer** qui fut le premier, en 1888, à reconnaître dans l'état fluide opalescent d'un dérivé du cholestérol un nouvel état de la matière.

Le physicien allemand **O. Lehmann**, concepteur du premier microscope polarisant à platine chauffante, proposa le nom de cristal liquide en 1890 et c'est en 1922 que le Français **G. Friedel** établit la classification et la nomenclature des phases les plus usuelles : états nématique, smectique et cholestérique.

Très active jusqu'en 1930, la recherche sur les cristaux liquides connut un relatif sommeil jusqu'en 1958. 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 [1].

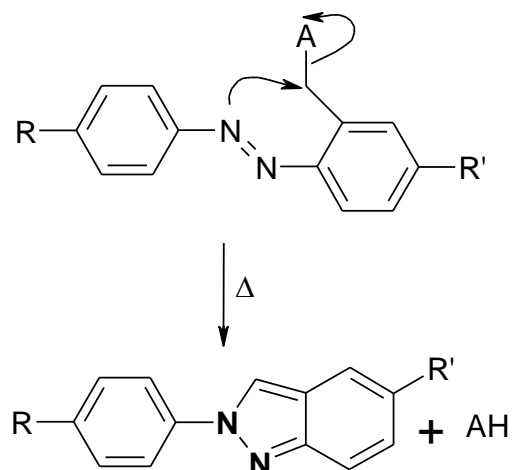
Plusieurs travaux ont été réalisés sur la synthèse des cristaux liquides et les différents paramètres qui influent sur les propriétés mésogènes; notamment l'effet des chaînes terminales ou latérales sur les températures de transition et leur stabilité thermodynamique [2], [3].

Il a été montré que le remplacement du carbone ou de l'oxygène par un atome d'azote dans ces chaînes terminales, réduit les propriétés mésogènes des molécules calamitiques, ce phénomène est généralement attribué à la liaison hydrogène [4], à la délocalisation électronique [5] et/ou à l'interaction intermoléculaires de paires d'électrons [6]. Tous ces facteurs sont déterminants quant aux propriétés du cristal liquide et à la stabilité de la phase solide.

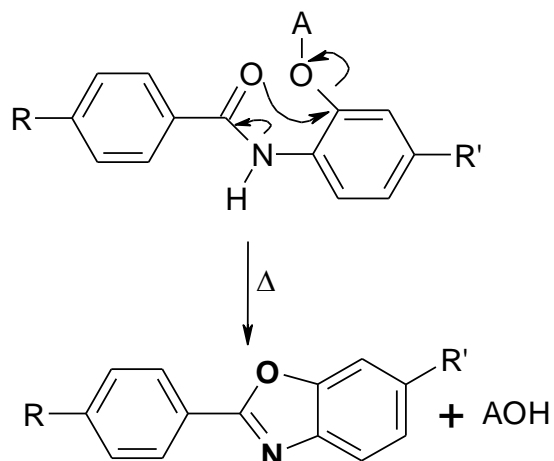
L'introduction des chaînes latérales dans la partie centrale du corps rigide du cristal liquide nématique, peut donner une diminution des températures de fusion, surtout dans le cas des chaînes alkyles ou alkoxy et par conséquent on obtient de larges plages nématiques avec une grande stabilité thermodynamique [7, 8].

Certaines chaînes latérales, contenant des hétéroatomes, ont montré aussi qu'ils favorisent une réaction de cyclisation intramoléculaire (voir ci-dessous). Cette

cyclisation a donné, dans la majorité des cas, de nouveaux composés mésogènes stables [9, 10].



Dérivé 2H-Indazole



Dérivé 1,3-benzoxazole

L'objectif du présent travail est de répondre aux deux questions suivantes:

- i- Quelle est la cinétique de la réaction de cyclisation intramoléculaire de ces cristaux liquides synthétisés et quelle est l'influence de cette réaction sur les paramètres chromatographiques ?
- ii- Les nouveaux cristaux liquides obtenus par cette réaction peuvent ils avoir des qualités chromatographiques comme phases stationnaires ?

Nous nous proposons de répondre à ces deux questions par le présent travail. Les cristaux liquides sont synthétisés au laboratoire de Chimie Structurale à Orsay. Ils sont répartis en trois familles notées : famille I, famille II et famille III.

Le manuscrit que nous présentons est structuré en trois parties :

- I- Une première partie consacrée aux généralités sur les cristaux liquides
- II- Une partie expérimentale, dans laquelle nous aborderons, toutes les conditions expérimentales retenues dans :
 - 1- la synthèse et caractérisation de tous les cristaux liquides étudiés
 - 2- l'étude cinétique des réactions de cyclisation intramoléculaire de ces composés effectuée par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).
 - 3- l'étude de l'influence de la réaction de cyclisation sur les propriétés analytiques des cristaux liquides de départ par chromatographie en phase gazeuse (CPG), propriétés séparatrices durant cette réaction de décomposition.
 - 4- l'étude analytique des composés finaux utilisés comme phases stationnaires par CPG ou propriétés séparatrices des composés finaux.
- III- Une partie consacrée aux résultats obtenus et aux discussions faites pour chaque étude.

Et en fin une conclusion générale sera présentée.

I-Généralités sur les cristaux liquides

I- Introduction :

Lors d'une montée en température, le passage entre un solide cristallin ordonné vers l'état liquide isotrope désordonné est parfois accompagné de phases intermédiaires dites 'cristal liquide' ou mésophases, définie l'état cristal liquide [11,12]. Dans ces phases, l'ordre de l'état cristallin est seulement en partie perdu et les molécules, individuellement, ont une certaine mobilité. Ces mésophases peuvent se produire dans des composés purs en fonction de la température [13] (mésophases thermotropes) aussi bien que dans des systèmes à plusieurs constituants en fonction de leur composition et de la température (phases lyotropes).

I-1- Cristal liquide lyotrope :

Il est généralement formé de molécules amphiphiliques présentent dans des solvants protiques, généralement l'eau. Ces mésophases sont classées selon leur forme en lamellaire, cubique, hexagonal ou tétragonal. Elles sont considérées comme un bon modèle de membrane cellulaire [14].

I-2- Cristal liquide thermotrope:

Les mésophases thermotropes (Figure n°1-a) peuvent être énantiotropes, celles se forment lors du chauffage et du refroidissement, ou monotropes, elles ne se forment que lors du refroidissement. Elles sont classées en deux types : les calamitiques et les discotiques :

I-2-1- Phases calamitiques :

Les molécules donnant des phases calamitiques ont été, historiquement, les premières observées [15]. Elles sont constituées d'une partie rigide, appelé cœur, de forme allongée, prolongées par des chaînes hydrocarbonées souples. Elles peuvent être monomériques ou polymériques. En fonction du degré d'ordre ou d'anisotropie, présent dans ces phases on distingue :

I-2-1-a- La phase smectique :

Elle a une structure lamellaire dont les molécules, parallèles les unes aux autres, sont arrangées en plans ou couches équidistantes. Les glissements des plans les uns par rapport aux autres assurent la mobilité du milieu.

Les smectiques sont classées en plusieurs phases, nommées par des lettres de **A** jusqu'à **I**, selon la variation de l'ordre de position et d'orientation des molécules au sein des plans qui contiennent [16, 17] (Figure n°1-b).

I-2-1-b- La phase nématique :

C'est la plus désordonnée et donc la plus fluide de toutes les mésophases. Les molécules s'orientent parallèlement les unes aux autres en plaçant spontanément leur axe le plus long, suivant une même direction privilégiée. Ces molécules peuvent se déplacer dans les trois directions de l'espace tout en conservant cet ordre unidimensionnel [18, 19] (Figure n°1-b).

I-2-1-c- La phase cholestérique :

Quand les molécules d'une phase nématique présentent des centres chiraux (optiquement actifs) on peut obtenir une phase cholestérique. Dans cette mésophase, les molécules sont alignées parallèlement les unes aux autres mais la direction de leur alignement tourne progressivement. Il en résulte une structure hélicoïdale (Figure n°1-d).

I-2-2- Les phases discotiques :

Connues depuis 1977 [20], les molécules donnant des phases discotiques sont constituées d'un noyau central rigide entouré de chaînes latérales flexibles de longueur variables. Il n'est pas nécessaire que le cœur soit de grande symétrie ni que les chaînes soient de même longueur. Ces mésophases présentent un ordre de position dans deux dimensions (Figure n°1-c).

Plusieurs phases discotiques ont été élaborées parmi eux : les dérivés des phthalocyanines, des porphyrines [21], du triphénylène [22], du dibenzopyrène [23], du pérylène [24] et de l'hexabenzocoronène (HBCs) [25, 26].

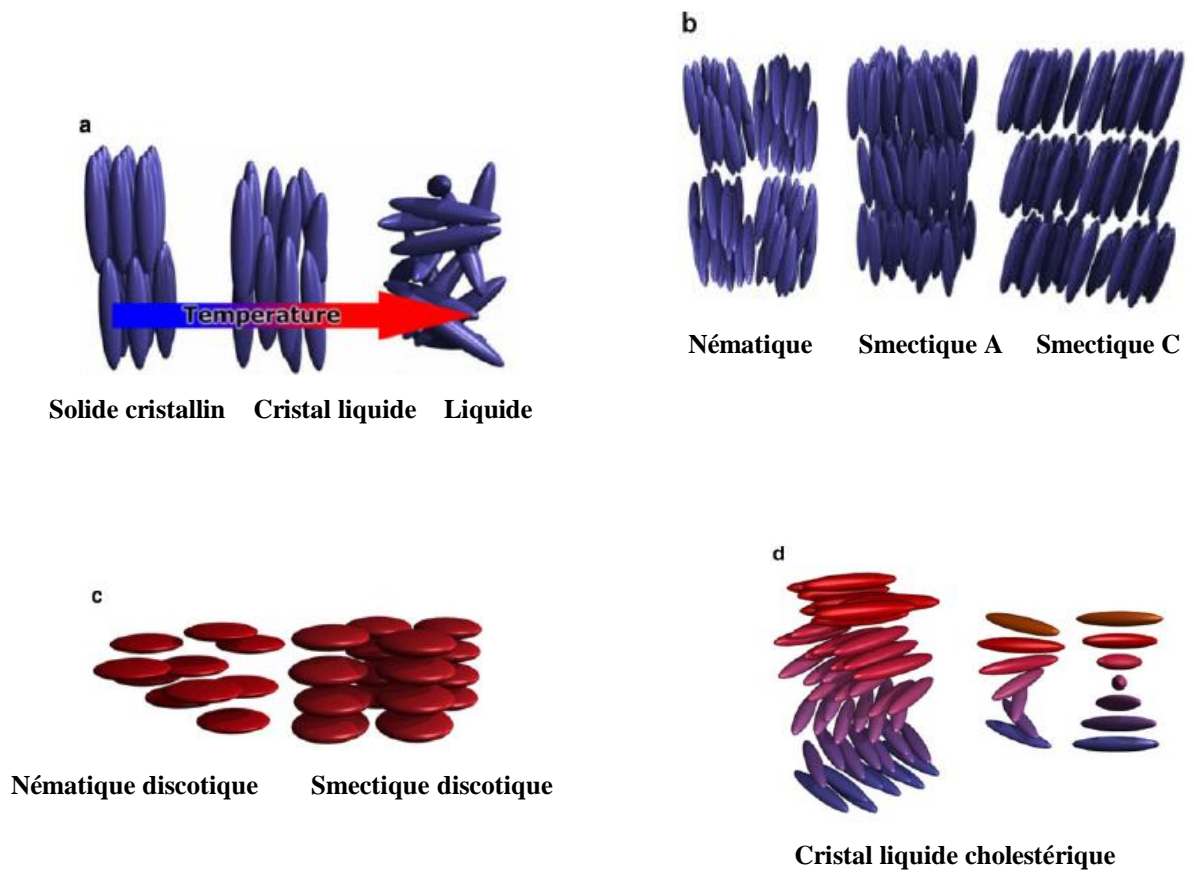


Figure n°01 : Différentes mésophases thermotropes [27]

I-3- Les cristaux liquides organométalliques :

Un certain nombre de travaux ont été consacrés à l'élaboration de molécules 'cristal liquide' susceptible de complexer un métal et permettant d'obtenir des complexes organométalliques avec des propriétés mésomorphes [28, 29].

II- Application des cristaux liquides :

De loin l'application la plus importante des cristaux liquides est dans les dispositifs d'affichage. En effet, dès 1930, des physiciens avaient suggéré que les cristaux liquides nématiques pouvaient être utilisés pour améliorer des dispositifs d'affichage beaucoup plus économes en énergie que les tubes cathodiques. Mais les premières tentatives pour produire de tels systèmes échouèrent, parce que les composés disponibles à l'époque n'étaient pas suffisamment stables. Il fallut attendre les années soixante pour qu'une famille de composés nématiques stables, les alkylcyanobiphényles, soient synthétisées [30, 31].

La synthèse de nouveaux composés mésomorphes possédant de faible point de fusion, de bonnes stabilités thermiques et photochimiques a été réalisée permettant ainsi de nouvelles applications. Parmi ces familles citons : les cristaux liquides organométalliques, les cristaux liquides photochromes, les cristaux liquides thermochromes, les cristaux liquides ferroélectriques et les cristaux liquides anti-ferroélectriques [32- 35].

A cause des propriétés physico-chimiques remarquables que possèdent les cristaux liquides, d'autres applications ont aussi vue le jour dans les domaines scientifiques, techniques et industriels les plus variés. Notamment, leurs introduction dans l'industrie pharmaceutique dans l'élaboration des médicaments (surtout les cristaux liquides lyotropes) [27] et dans certaines techniques d'analyse telles que la spectroscopie RMN et la chromatographie.

En effet, il a été démontré récemment la possibilité de déterminer l'excès diastérisomérique et énantiomérique par la RMN du proton en utilisant un cristal liquide chiral composé de poly- γ -benzyl-L-glutamate (PBLG) dissout dans un solvant organique. Cette méthode offre l'avantage principal d'étudier les composés dissous sans aucune modification chimique ou marquage isotopique au préalable [36, 37].

III- Les cristaux liquides en Chromatographie :

III-1- Introduction :

La recherche permanente de nouvelles phases stationnaires sélectives et efficaces pour la chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou pour la chromatographie en phase liquide (HPLC), capable de répondre aux besoins analytiques de plus en plus performants, est actuellement l'un des plus importants développements des techniques chromatographiques. En effet plusieurs phases stationnaires dites non conventionnelles ont été commercialisées ces dernières années [38, 39].

Les premières utilisations des cristaux liquides, comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse décrites dans la littérature, remontent aux années soixante particulièrement celles des travaux de Kelker [40, 41] et Dewar [42]. Entre autre citons les travaux dans les références suivantes [43-46].

Récemment, quelques travaux sont réalisés dans l'utilisation des phases stationnaires 'cristal liquide' en chromatographie en phase liquide à haute performance CLHP [47, 48]. Cependant la structure de l'état mésophase dans la colonne chromatographique, pour la CLHP, n'est pas aussi conservée que dans les colonnes pour CPG. L'effet de la pression de la phase mobile peut influencer cet état. Mais dans les deux cas, la séparation des mélanges de composés est basée sur les différences d'interaction de chaque constituant vis-à-vis la phase stationnaire mésomorphe en fonction de leur géométrie.

Le paramètre géométrique des molécules mésomorphes joue le rôle prépondérant dans la séparation en association avec les autres paramètres classiques tels que la volatilité et la polarité. Cette interaction est plus importante dans le cas de la séparation des isomères géométriques et les isomères optiques.

III-2- Application analytique :

Les phases stationnaires 'cristal liquide' sont utilisées à petite échelle dans les études analytiques par chromatographie, leurs propriétés physico-chimiques sont encore et jusqu'à présent étudiées tout en prenant en considération leurs caractéristiques et les paramètres qui peuvent augmenter leurs stabilité thermique et leurs plages mésophasiques.

L'objectif de ces études est d'obtenir de bonnes séparations pour des mélanges complexes non séparés ou difficilement séparés dans des phases stationnaires conventionnelles.

L'utilisation de colonnes capillaires a permis de combiner deux facteurs importants la sélectivité de la forme du cristal liquide utilisé comme phase stationnaire et l'efficacité de la colonne capillaire [46].

Les phases stationnaires 'cristal liquide', sont divisées en deux types : les cristaux liquides monomériques et les cristaux liquides polymériques :

A cause de leur grande stabilité thermique, les cristaux liquides polymères ont été introduits comme phases stationnaires notamment ceux synthétisés par greffage sur un polysiloxane des groupements alkoxy ou des groupements formant des complexes avec certains métaux de transition [49, 50].

Notons aussi l'utilisation des phases stationnaires 'cristal liquide' avec un squelette de polyglutamine sur lequel des groupements décyle ou *n*-hexadécyle et leurs dérivés sont greffés [51].

Un grand nombre de cristaux liquides monomériques ont été synthétisés et leurs applications en chromatographie en phase gazeuse sont décrites. Notamment les composés azo et azoxy et leurs dérivés [52, 53], les cristaux liquides organométalliques et quelques dérivés de bases de **Schiff** [54, 55, 56].

Certain cristaux liquides sont de plus en plus commercialisés comme phases stationnaires tel que bis (méthoxy-benzylidianeil-chloroaniline) (MBCA)₂ et les polymères mésogènes méthylsiloxane (MPMS) [57, 58, 59].

Plusieurs composés ont été séparés sur ces différentes phases stationnaires cristal liquide tel que les composés aromatiques volatils [60], les isomères géométriques [61, 62] et les hydrocarbures polyaromatiques [63, 64].

III-3- Application non analytique :

La structure ordonnée de la phase 'cristal liquide' est la propriété la plus importante qui contribue dans la séparation de mélanges en fonction de la forme géométrique des molécules. Cependant l'étude de l'effet d'autres propriétés physico-chimiques des cristaux liquides relatives aux qualités analytiques est nécessaire.

Pour ce faire, la chromatographie en phase gazeuse inverse (CPGI) est une méthode de choix à cause de sa simplicité et sa fiabilité, en association évidemment avec les techniques de caractérisation : l'analyse thermique différentielle (ATD), la résonance magnétique nucléaire (RMN) et spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF).

La CPGI a permis d'étudier la relation entre la sélectivité entre les composés et leurs structures géométriques et sa dépendance de la température [65, 66].

Elle a permis aussi de déterminer les températures de transition de certains cristaux liquides et de les comparer à celles obtenues par l'ATD [56]. Les paramètres thermodynamiques de solubilités et les paramètres de diffusion ont été aussi élaborés [64, 67, 68].

Les grandeurs thermodynamiques telles que l'enthalpie, l'enthalpie libre et l'entropie de solution et ces mêmes grandeurs et le coefficient d'activité dans le cas des solutions infiniment diluées où les phases stationnaires sont considérées comme solvant ont été déterminées dans les différentes plages du cristal liquide (solide, mésophase et liquide isotrope) et pour un très grand nombre de solutés appartenant à différentes familles chimiques [69- 72].

L'examen des phases stationnaires 'cristal liquide' polymères par CPGI a rendu possible l'étude et la comparaison des propriétés des mésophases dans l'état stable et dans l'état métastable, dans le cas de la surfusion pendant le refroidissement [67, 73, 74].

III-4- Mécanisme de séparation dans les phases stationnaires 'cristal liquide' :

La séparation par chromatographie des mélanges de composés par des phases stationnaires conventionnelles est régie par les interactions intermoléculaires entre ces phases et les solutés du mélange. Ces interactions mettant en jeu généralement, la polarité des phases stationnaires, d'un côté et la polarité et la polarisabilité des solutés du mélange de l'autre côté.

Le mécanisme de la séparation sur des phases stationnaires 'cristal liquide' est plus souvent lié à la capacité de différenciation de ces phases vis-à-vis de la géométrie des solutés injectés. Cette différenciation résulte de la forme ordonnée de l'état mésomorphe et de l'effet thermodynamique de dissolution ou de diffusion des solutés dans cette phase [75].

Néanmoins, le paramètre polarité des solutés contribue aussi à la séparation [76]. En effet, les travaux de Krupčik ont montré que l'utilisation des composés cycliques saturés est mieux adaptée que celle des isomères du xylène pour évaluer la sélectivité des phases stationnaires cristal liquide [65]. Ceci a été justifié par le fait que la polarité de ces composés est plus petite que celle des xylènes et donc son influence peut être minimisée.

La meilleure séparation, dans le cas des phases nématiques, est obtenue pour des températures légèrement supérieures à leur température de transition solide - nématique et parfois inférieure à cette température dans le domaine de la surfusion qui apparaît pendant le refroidissement.

Afin d'augmenter d'avantage l'efficacité des phases stationnaires 'cristal liquide', certains auteurs ont suggéré la réalisation de mélanges de différentes proportions avec des phases stationnaires conventionnelles [77]. En effet, il s'est avéré que ces mélanges donnent une meilleure homogénéité du film de la phase stationnaire déposée sur les parois des colonnes capillaires.

Le mélange de deux cristaux liquides a donné aussi de bons résultats quant à la séparation des certains composés organiques [78, 79].

III-5-Travaux antérieurs effectués au laboratoire sur l'utilisation des phases stationnaires cristaux liquides en chromatographie :

L'association fructueuse de notre laboratoire de chromatographie et le laboratoire de Chimie Structurale Organique de Paris-Sud a donné des résultats intéressants dans l'utilisation des cristaux liquides en chromatographie en phase gazeuse et en chromatographie en phase liquide.

En effet plusieurs familles de cristaux liquides, ont été synthétisés et utilisées comme phases stationnaires et leurs propriétés séparatives ont été déterminées [56, 75], [78-94].

II- Partie expérimentale

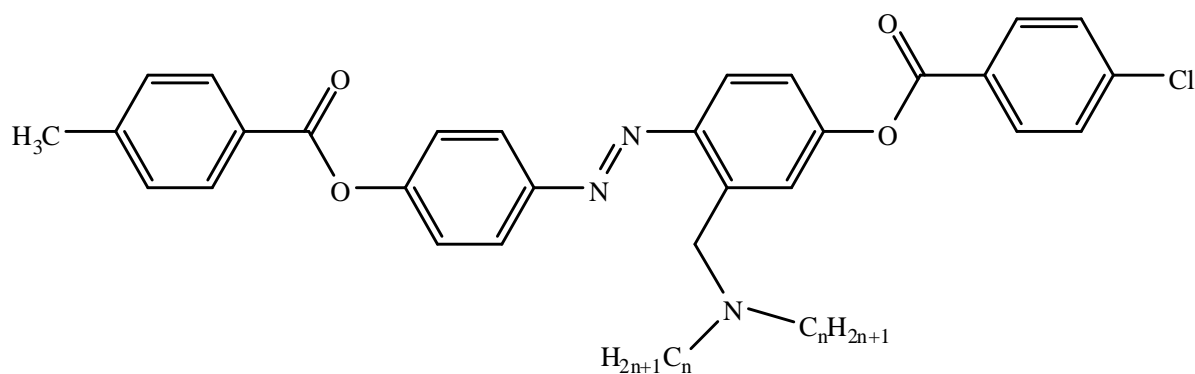
A- Synthèse des cristaux liquides :

A-1- Introduction :

Tous les cristaux liquides étudiés dans ce présent travail ont été élaborés et synthétisés au laboratoire de Chimie Structurale à Orsay (Paris11) selon les références [9,10]. Nous présentons le protocole de synthèse et les différentes caractérisations de ces cristaux liquides.

A-2- Synthèse de la première famille nommée CNDn (n = 4,6 et 8) :

C'est une famille homologue de cristaux liquides azobenzène à quatre cycles de structure :



Ils ont été synthétisés selon le schéma suivant :

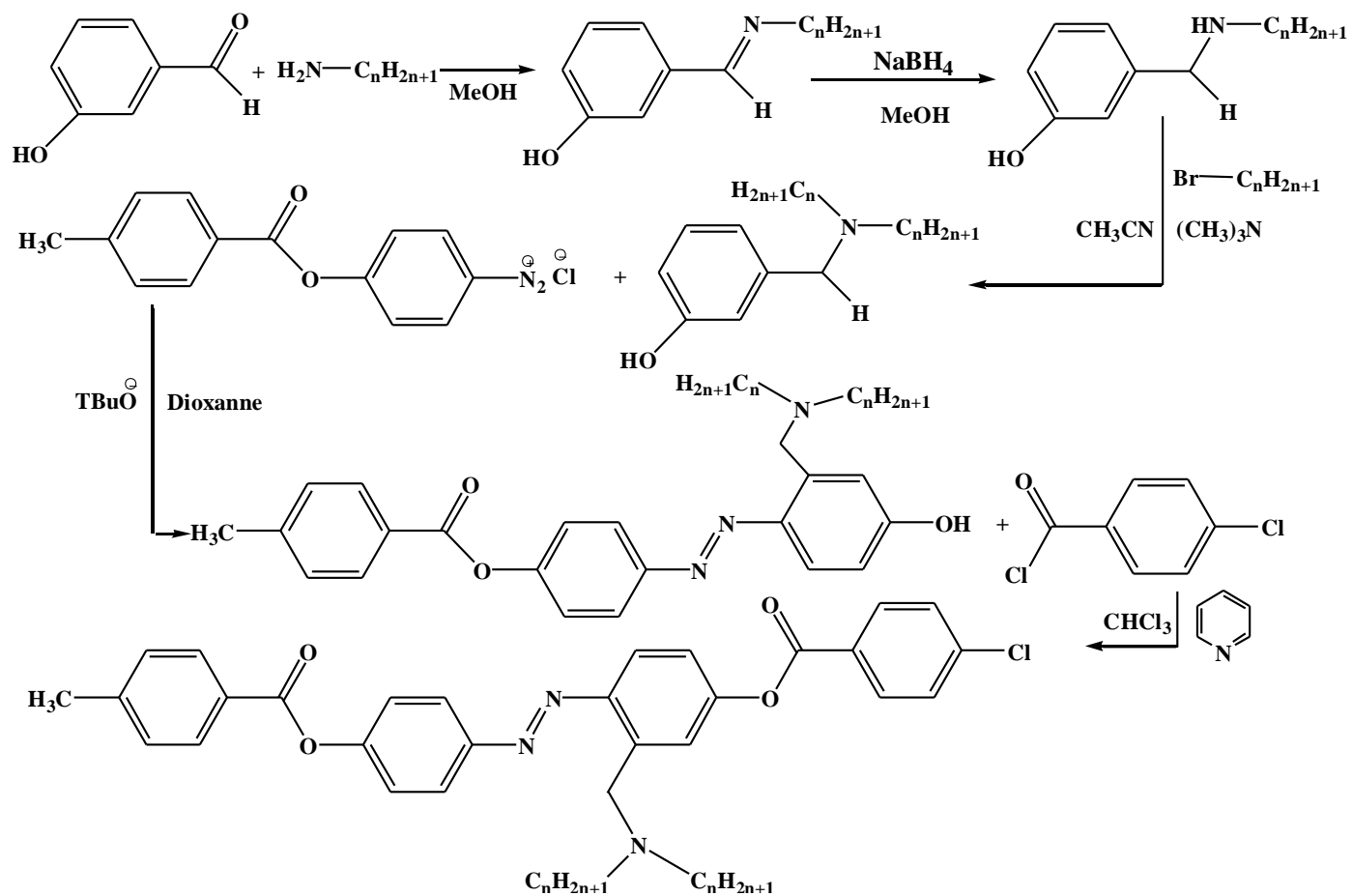


Figure n°02 : Schéma de synthèse de la série I (CNDn avec n = 4,6 et 8)

Protocole expérimental :

En première étape une base de Schiff est préparée en utilisant la procédure classique. La réaction de condensation du *mé*ta-hydroxy benzaldéhyde et l'amine aliphatique se fait dans le méthanol. L'imine obtenue est réduite sans être isolée avec du NaBH₄ à 0°C. Le méthanol est ensuite évaporé sous pression réduite et le complexe de bore est hydrolysé avec une solution de chlorure d'ammonium.

L'amine mono alkylée est extraite deux fois à l'éther, la phase étherée est lavée deux fois à l'eau. Après séchage avec du sulfate de sodium anhydre, l'éther est évaporé. Le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

La deuxième alkylation est réalisée dans l'acétonitrile en utilisant la méthode de Ferry [95], un équivalent de bromure d'alkyle sont utilisés pour alkyler complètement l'amine secondaire en présence d'une base la triéthylamine. Le composé obtenu est chromatographié sur gel de silice (60-200 mesh) avec l'acétate d'éthyle comme éluant.

Le chlorohydrate de benzylamine substitué, utilisé dans l'étape de la diazotation, est obtenu selon les méthodes conventionnelles [96]. Ensuite, la diazotation est réalisée en utilisant le dioxanne comme solvant et le phénol se trouve dans des conditions basiques [97]. Le couplage se fait en position *para* par rapport au groupement hydroxy.

Après évaporation du dioxanne le résidu est mélangé et agité avec trois portions d'éther. La phase étherée est ensuite lavée trois fois avec l'eau. Après séchage et évaporation de l'éther, le produit brut obtenu est chromatographié sur le gel de silice (60 - 200 mesh) avec un mélange de dichlorométhane / acétate d'éthyle (80/20 v/v) et par la suite avec dichlorométhane / méthanol comme éluants. Le dérivé du phénol est collecté dans la dernière fraction.

Finalement, ce phénol est estérifié avec du chlorure de 4- chlorobenzoyl dans un mélange de solvants chloroforme / pyridine.

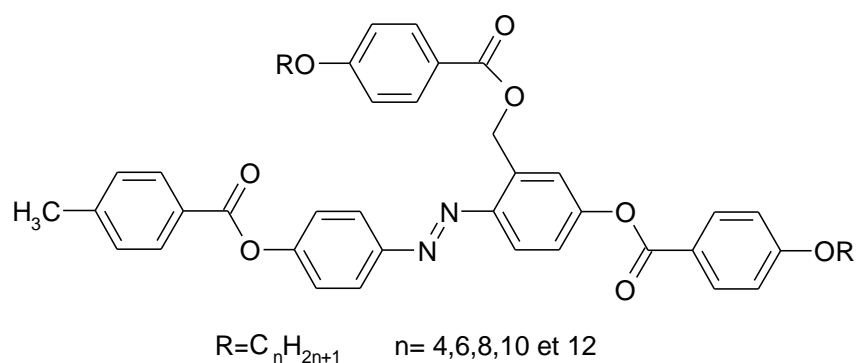
Après acidification, l'éther est ajouté et La phase étherée est lavée deux fois avec l'eau acidifiée, deux fois avec l'ammoniaque diluée et finalement deux fois avec l'eau.

Le solvant est évaporé et le produit final est chromatographié sur colonne de gel de silice en utilisant le dichlorométhane comme éluant (première fraction) puis recristallisé à partir d'un mélange toluène/éthanol/4-méthylpentan-2-one (10/80/10) jusqu'à l'obtention des points de transition constant. Ces transitions ont été mesurées par analyse thermique différentielle (ATD).

A-3- Synthèse de la deuxième famille :

A-3-1- Famille IIa nommée CODn :

Le cristal liquide est dérivé des azobenzènes contenant quatre cycles benzéniques avec un groupement latéral *para*-alkoxy benzyl fixé sur un noyau benzénique interne.



Le schéma réactionnel des ces cristaux liquides est le suivant :

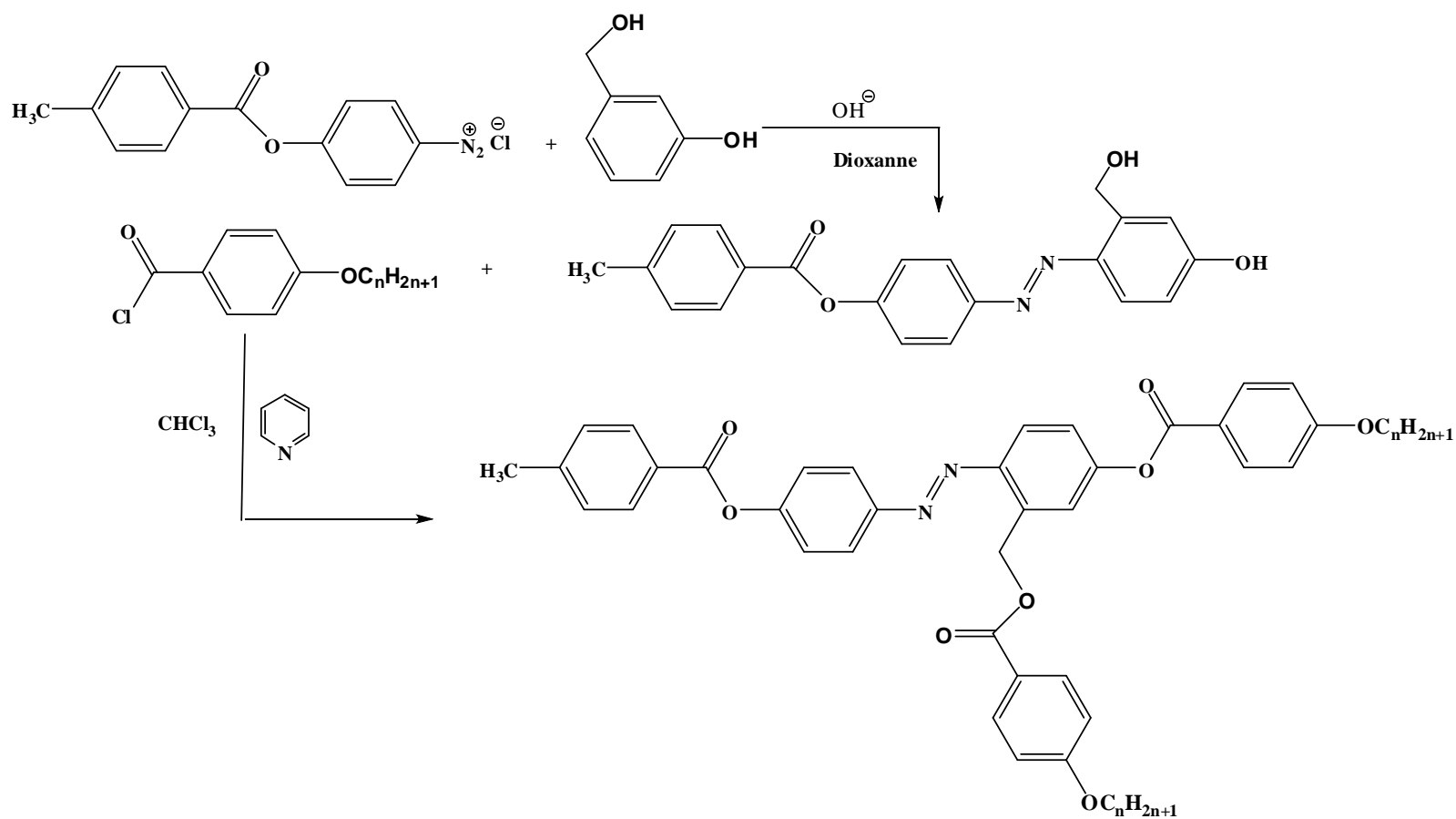


Figure n°03 : Schéma de synthèse de la famille II (CODn avec $n = 4, 6, 8, 10$ et 12)

Protocole expérimental :

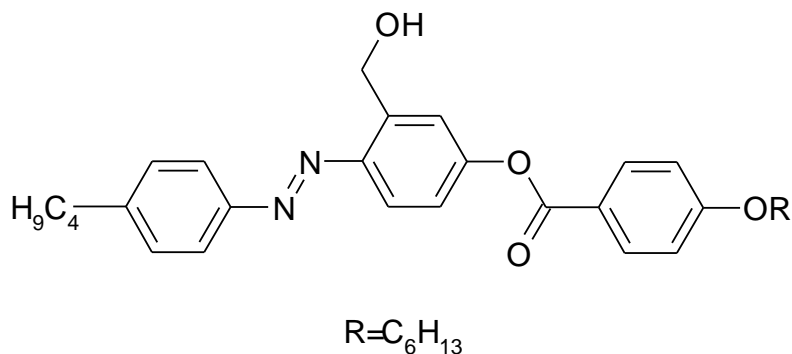
Le sel de diazonium est obtenu par les méthodes conventionnelles [96]. Il est ensuite couplé avec l'alcool 3-hydroxybenzylique dans le dioxane sous des conditions basiques. La diazotation se fait en *para* par rapport au groupement hydroxy. Après évaporation du dioxane, le mélange réactionnel est extrait avec trois portions d'éther puis lavé trois fois à l'eau.

Le produit brut, obtenu après évaporation du solvant et séchage, est chromatographié sur gel de silice (60-200 mesh) avec dichlorométhane/acétate d'éthyle (80/20), puis élué avec dichlorométhane /méthanol; le phénol est collecté dans la dernière fraction. Ce phénol est estérifié avec deux équivalents de chlorure de 4-n-alkoxybenzoyle dans un mélange de solvant chloroforme pyridine. Après acidification, le mélange est extrait avec l'éther et lavé deux fois avec une eau acidifiée, deux fois avec l'ammoniaque diluée et finalement deux fois avec de l'eau.

Une chromatographie sur colonne de gel de silice (60-200 mesh) est appliquée sur le produit brut en utilisant le dichlorométhane comme éluant. Le composé final est élué dans la première fraction puis recristallisé à partir d'un mélange toluène / éthanol /4- méthylpentan-2-one (10/80/10 v/v) jusqu'à l'obtention de points de transition constantes. Ces transitions ont été mesurées par analyse thermique différentielle (ATD).

A-3-2- famille Iib nommée CO6OH :

Le cristal liquide est dérivé de l'azobenzène contenant trois cycles benzéniques avec un groupement latéral hydroxy méthyl fixé sur un noyau benzénique interne.



Le protocole expérimental est similaire à la famille IIa CODn suit le schéma réactionnel suivant :

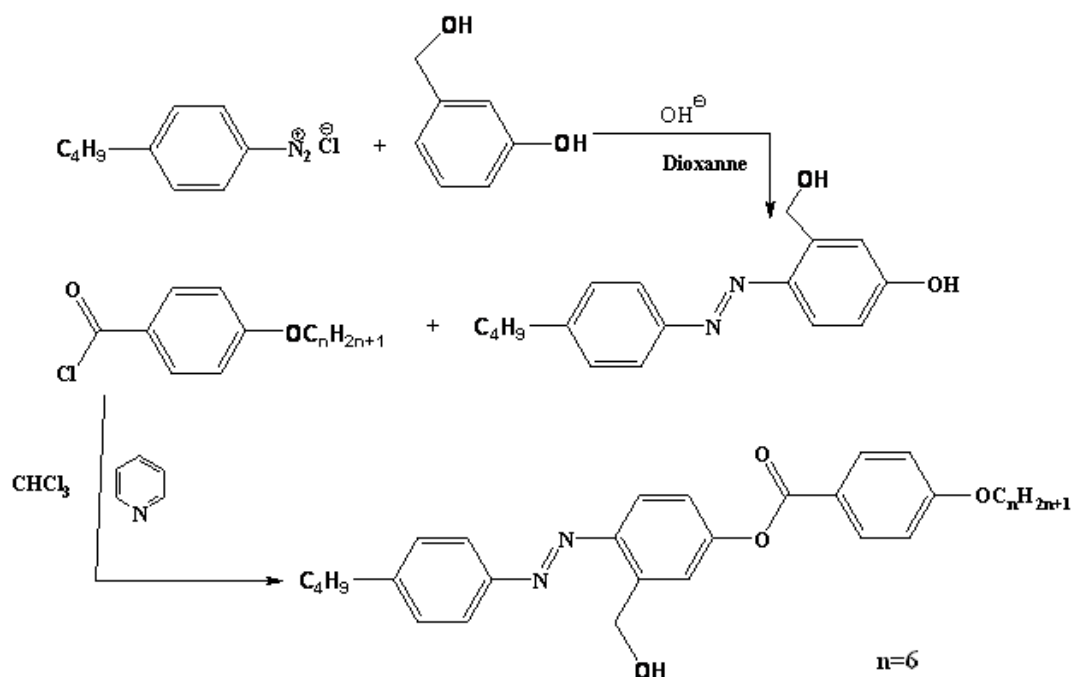


Figure n°04 : Schéma de synthèse de la série IIb (CO6OH)

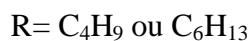
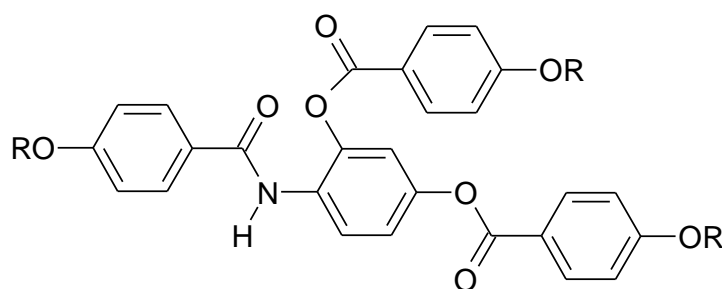
Protocole expérimental :

Les mêmes étapes de synthèse ont été utilisées que dans la série CODn mais en utilisant le sel diazonium contenant un seul cycle benzénique. La première réaction est une diazotation de l'alcool 3-hydroxybenzylique sous des conditions basiques. Le produit brut est chromatographié sur une colonne de gel de silice en utilisant le mélange dichlorométhane/ acétate d'éthyle (70/30 v/v) comme phase mobile. Le diazophénol est en suite estérifié avec un équivalent du chlorure d'acide dans un solvant dichlorométhane / pyridine. Le composé final est obtenu après la chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange dichlorométhane / acétate d'éthyle (90/10) comme éluant.

Le composé final est élué dans la première fraction puis recristallisé à partir d'un mélange éthanol /chloroforme (20/80) jusqu'à l'obtention des points de transition constantes. Ces transitions ont été mesurées par analyse thermique différentielle.

A-4- Synthèse de la troisième famille nommée COCn (n= 4 et 6) :

Cette famille contient trois noyaux benzéniques et un groupement *para*-benzoyloxy sur le noyau benzénique du centre.



La synthèse de cette famille des deux composés est réalisée selon le schéma réactionnel suivant :

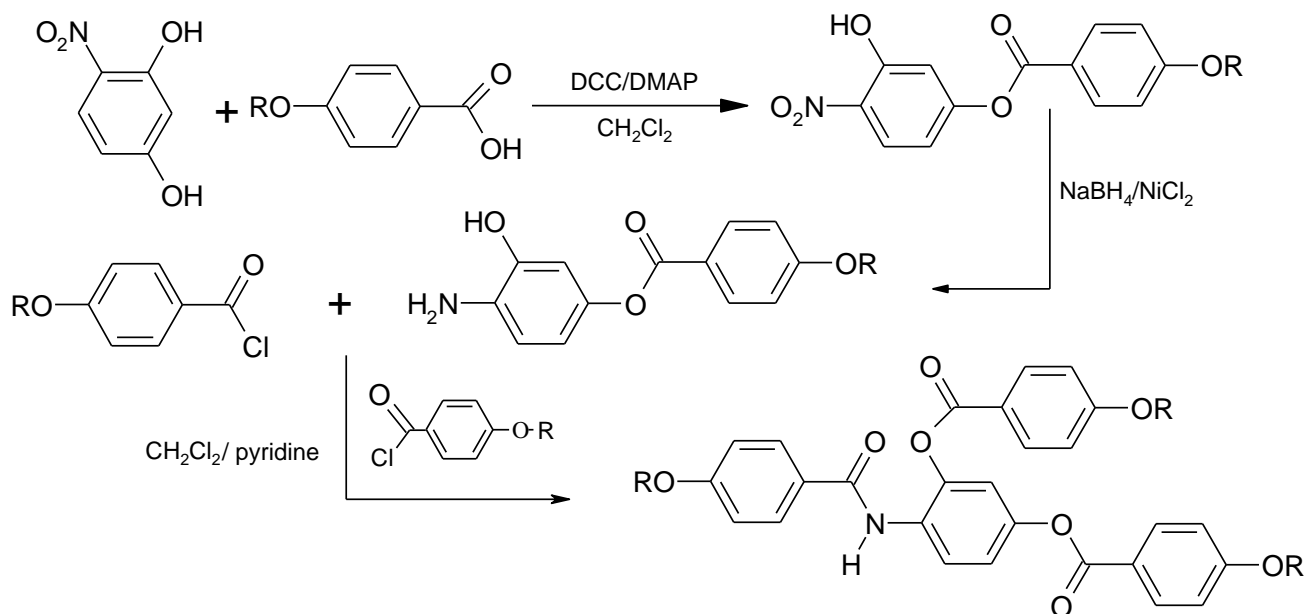


Figure n°05: Schéma de synthèse de la famille III (COCn avec n = 4,6)

Protocole expérimental :

La première réaction est une estérification réalisée dans le dichlorométhane anhydre. Un équivalent molaire de l'acide *p*-alkoxybenzoïque, un équivalent du 2,4-dihydroxynitrobenzène et 1,5 équivalent de N, N'-dicyclohexyl carbodiimide (DCC) sont mélangés dans le chloroforme. Après dissolution des réactifs, le 4-diméthylaminopyridine (DMAP) utilisé comme catalyseur, est ajouté. La réaction se fait à la température ambiante sous agitation pendant une nuit.

Le DCC, hydraté est filtré. La phase organique est lavée deux fois par une solution d'acide chlorhydrique 1M, pour éliminer le catalyseur, et une fois à l'eau puis séchée par le sulfate de magnésium anhydre. Le volume du solvant est réduit au rotavapeur. Le produit est chromatographié sur colonne avec du dichlorométhane comme éluant. Les premières fractions qui contiennent le composé (vérifié par chromatographie sur couches minces (CCM)) sont mélangées et le solvant est évaporé sous pression réduite.

Le composé obtenu subit une réaction de réduction du groupement nitro en amine avec du NaBH₄ en présence du NiCl₂ dans le méthanol.

Un mélange d'un équivalent d'ester et deux équivalents de chlorure de Nickel est mis en solution dans 250ml de méthanol. La solution est agitée jusqu'à complète dissolution. Quatre équivalents de NaBH₄ sont ensuite additionnés au mélange par petites portions. Le mélange est laissé sous agitation à la température ambiante pendant une heure. Une coloration noire apparaît (NiB₂). Le méthanol est ensuite évaporé sous pression réduite, puis le complexe de nickel est détruit en milieu acide (HCl 3M). Le mélange est neutralisé avec de la soude (3M) puis l'amine est extraite avec l'éther.

La phase étherée est lavée une fois avec une solution basique et séchée avec du sulfate de sodium anhydre. Le solvant est évaporé sous pression réduite. L'aminophénol est estérifié avec deux équivalents de chlorure de 4-*n*-alkoxybenzoyle dans un mélange de solvant chloroforme pyridine. Après acidification, le mélange est extrait avec l'éther et lavé deux fois avec une eau acidifiée, deux fois avec l'ammoniaque diluée et finalement deux fois avec de l'eau.

Une chromatographie sur colonne de gel de silice (60-200 mesh) est appliquée sur le produit brut en utilisant le dichlorométhane comme éluant. Le composé final est élué dans la première fraction puis recristallisé jusqu'à l'obtention des points de transitions constantes.

B- Caractérisation des cristaux liquides obtenus :

B-1- Résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 :

La caractérisation des cristaux liquides en phase mésogène et en solution, est faite sur un spectromètre RMN Varian Unity 400 ($B_0 = 8.86$ T) pour la première famille **I** et sur un VXD-500NMR Varian Spectromètre ($B_0 = 11.07$ T) pour les deux familles **II** et **III**. Dans les deux cas les spectromètres sont équipés d'une sonde de détection indirecte manufacturée par Narolac Cryogenic Corporation. L'échantillon est mis dans un tube standard de 5 mm et tournant le long du champ magnétique de telle sorte que son axe directeur soit parallèle au champ. La RMN du carbone (^{13}C) est réalisée dans l'état solide sur un spectromètre Bruker MSL 200 avec une détection quadratique en utilisant un double accord pour les canaux carbone et proton.

B-2- Spectrométrie de masse :

Les masses de tous les différents composés ont été déterminées par spectrométrie de masse en désorption ionisation chimique positive (DCI) sur un spectromètre Nermag R10-10C. L'ionisation chimique est obtenue en utilisant l'ammoniac dans la chambre d'ionisation.

B-3- Analyse enthalpique différentielle DSC :

Les températures de transitions ont été obtenues par Analyse enthalpique différentielle DSC (Mettler FP 52) pour la famille **I** et **II** et avec 2920 DSC TA instruments pour la troisième famille **III**. Les vitesses de chauffe utilisées sont 10 °C/min pour les familles **I** et **III** et 15 °C/min pour la deuxième famille **II**.

C- Cinétique de la décomposition (réaction de cyclisation intramoléculaire) :

C-1- Introduction :

Nous nous proposons dans cette partie d'étudier la cinétique des réactions de cyclisation intramoléculaires, des cristaux liquides synthétisés, par la chromatographie liquide à haute performance. Le tableau III-1 regroupe ces composés.

Tableau II-1 : Différents composés initiaux et finaux des réactions de cyclisation intramoléculaires

famille I	
Composé initial	<p style="text-align: right;">CND_n</p> <p style="text-align: center;">4-méthylbenzoate de (E)-4-((4-(4-chlorobenzoyloxy)-2-((dialkylamino)méthyl)phényl)diazényl)phényl</p>
Composé final	<p style="text-align: right;">C-Indazol-Cl</p> <p style="text-align: center;">4-méthylbenzoate de 4-(5-(4-chlorobenzoyloxy)-2H-indazol-2-yl)phényl</p>
Produit secondaire	C_nH_{2n+1}-NH-C_nH_{2n+1} avec n=4,6 et 8

Tableau II-1 : (suite)

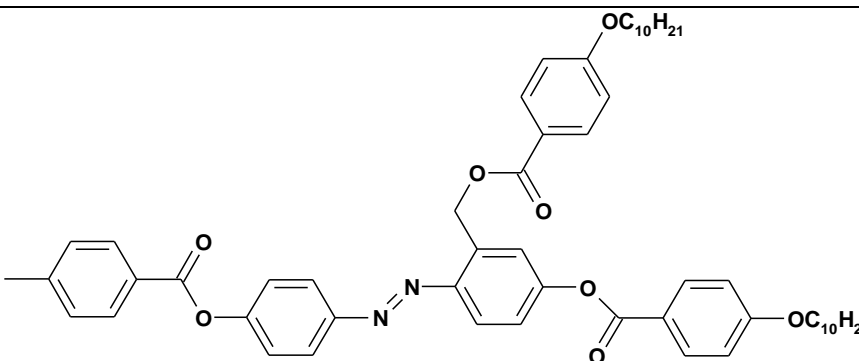
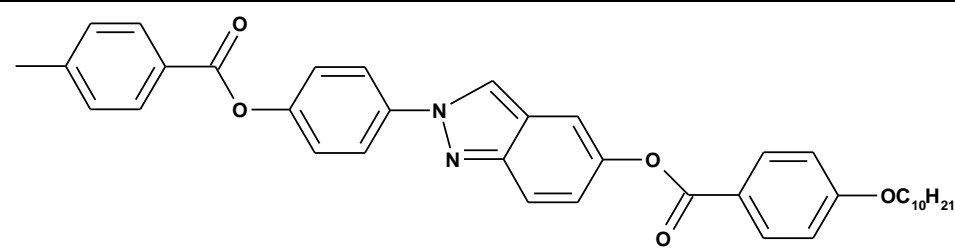
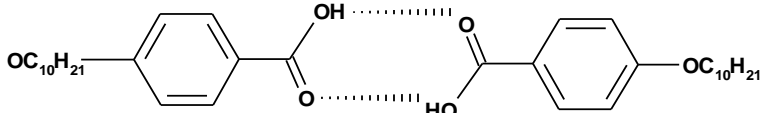
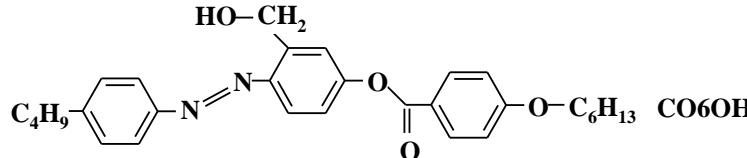
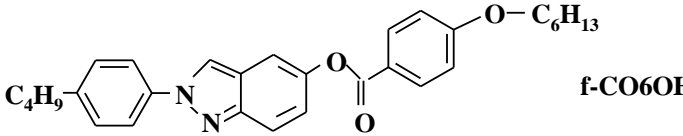
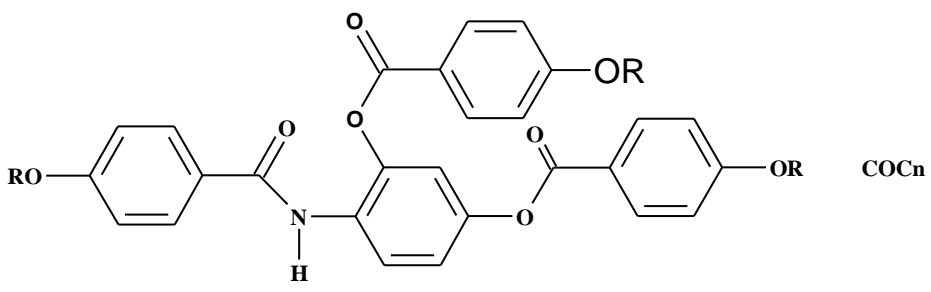
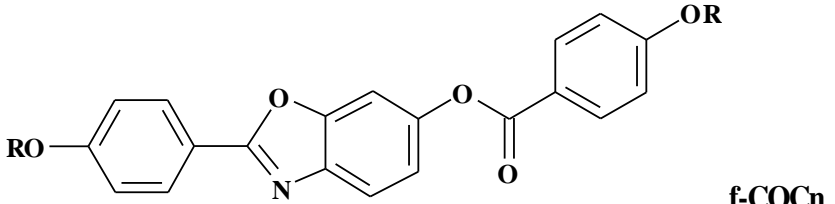
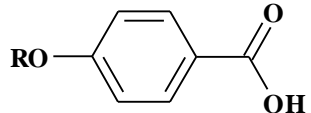
Famille IIa	
Composé initial COD10	 <p>4-(décylxy)benzoate de (E)-5-(4-(décylxy)benzoyloxy)-2-((4-(4-méthylbenzoyloxy)phényl)diazenyl)benzyl</p>
Composé final C-Indazol-OC10	 <p>4-méthylbenzoate de 4-(5-(4-(décylxy)benzoyloxy)-2H-indazol-2-yl)phényl</p>
Produit secondaire	
famille IIb	
Composé initial	<p style="text-align: center;">HO-CH₂</p>  <p>4-(hexyloxy)benzoate de (E)-4-((4-butylphényl)diazenyl)-3-(hydroxyméthyl)phényl</p>
Composé final	 <p>4-(hexyloxy)benzoate de 2-(4-butylphényl)-2H-indazol-5-yl</p>
Produit secondaire	H₂O

Tableau II-1 : (suite)

Famille III $R = C_nH_{2n+1}$ $n = 4$ ou 6	
Composé initial	<p>4-(alkyloxy) benzoate de 3-(4-alkoxy benzoyloxy)-4-(4-(alkyloxy) benzamido) phényl</p>  <p style="text-align: right;">COCn</p>
Composé final	 <p style="text-align: right;">f-COCn</p> <p>4-(alkyloxy) benzoate de 2-(4-(alkyloxy)phényl) benzo[d]oxazol-6-yl</p>
Produit secondaire	

C-2-Préparation et chauffage des échantillons :

La cinétique est réalisée en préparant des solutions chloroformiques de 1mg/ml des cristaux liquides de départ de toutes les familles, 250 μ l de cette solution est transféré dans plusieurs tubes de 1 ml, le chloroforme est totalement évaporé sous courant d'azote.

Les résidus sont alors chauffés à une température appropriée en fonction du temps dans un four thermostaté. Ces températures sont choisies de telle sorte à balayer les différentes phases des cristaux liquides. Les tubes sont refroidies aux temps choisis jusqu'à la température ambiante. 1 ml de tétrahydrofuranne (THF) est ajouté et 20 μ l sont injectés et analysés par HPLC.

C-3-Etude cinétique par chromatographie en phase liquide à haute

performance (HPLC) :

C-3-1- Appareillage :

L'étude cinétique pour toutes les familles est réalisée sur un chromatographe Waters menu d'une pompe 600, un injecteur Rheodyne 7625 avec une boucle de 20 μ l et un détecteur à barrette diode waters 900. Les données sont collectées et analysées par un logiciel Millenium 32 (Waters).

C-3-2- Réactifs :

Tous les solvants utilisés sont de grade HPLC provenant de chez Fluka (Suisse).

C-3- 3-Colonnes utilisées :

Les colonnes sont choisies pour chaque famille :

- 1- Famille I :** une chromatographie liquide de pairs d'ion est appliquée avec l'heptane sulfonate de sodium utilisé comme contre ion dans la phase mobile. La phase stationnaire est une Octadécyl novapak-C18 (Waters). Ce choix est justifié par le fait que dans cette famille présente un groupement N-dialkyle, une base ionisable, capable de s'associer avec l'hptane sulfonate et par conséquent favorise plus la rétention de ces composés.
- 2- Famille II :** Une chromatographie liquide d'adsorption à phases normales est utilisée avec une colonne de gel de silice μ Porasil (Waters). En effet ces deux familles présentent des substituants alkyles non polaires.
- 3- Famille III :** Le même type de chromatographie que la deuxième famille est appliqué.

Les phases mobiles sont des mélanges de solvants organiques

C-3-4- Conditions expérimentales :

Le tableau suivant présente les conditions expérimentales de cette étude pour chaque série.

Tableau II-2- : Conditions expérimentales de chaque Famille

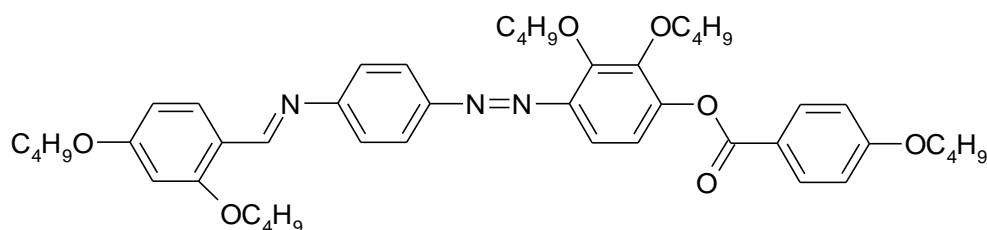
Famille	Type de chromatographie	Phase Stationnaire	Phase mobile	Longueur d'onde de détection
I	Paire d'ions	Novapak C18 Waters 30 x 0,4 cm DI	Solution aqueuse d'heptane sulfonate de sodium (5 mM) / THF/ Acétonitrile 20/40/40 débit : 1ml/min	247 nm
II	Adsorption	μ Porasil (Waters) 30 x 0,4 cm DI	IIa: n-Hexane /THF/ Acétonitrile ; 80/18/2 débit : 1ml/min	254 nm
			IIb :n-Heptane /THF/ Acétonitrile 190/20/5 débit : 1ml/min	250 nm
III	Adsorption	μ Porasil (Waters) 30 x 0,4 cm DI	Hexane / Chloroforme / THF : 53/38/9 (v/v) débit : 1ml/min	269 nm

C-3-5- Etude cinétique :

Deux méthodes d'étalonnage sont utilisées pour déterminer les concentrations des produits de départ, au cours de la réaction de cyclisation :

- 1- **Famille I (CNDn):** Une méthode de l'étalonnage externe est appliquée. Une courbe d'étalonnage est établie au préalable en injectant des solutions étalons des composés CNDn (n = 4, 6 et 8), à différentes concentrations allant de 0.1 à 1mg/ml.
- 2- **Famille II :** la méthode de l'étalonnage externe est aussi appliquée pour cette famille (COD10 et CO6OH)
- 3- **Famille III :** La méthode d'étalonnage interne est employée en choisissant deux composés de structures voisines aux cristaux liquides de départ COC4 et COC6, eux même des cristaux liquides. Une courbe d'étalonnage est établie en préparant des solutions pour chaque cristal liquide de différentes concentrations (allant de 0.025 à 0.25 mg/ml) et avec une concentration fixée de l'étalon correspondant (0.25 mg/ml). Le rapport des airs de pic entre COCn et l'étalon interne correspondant est tracé en fonction de la concentration.

ISC4 : étalon interne pour COC4



ISC6: étalon interne pour COC6

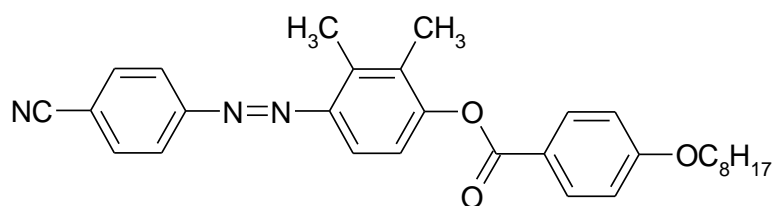


Figure n°06 : Structure chimique des étalons internes de la famille III

C-4-Propriétés séparatives des cristaux liquides durant la décomposition :

C-4-1-Introduction :

L'étude de l'influence de la réaction de cyclisation sur les propriétés analytiques des cristaux liquides de départ est réalisée en utilisant ces composés comme phases stationnaires remplies dans des colonnes capillaires en verre ou en silice fondue. Des molécules de différentes familles sont injectées à une température constante et leurs paramètres chromatographiques sont alors déterminés.

C-4-2- Matériels et méthodes :

C-4-2-1- Appareillage :

Le chromatographe utilisé est un **Perkin Elmer**-Auto Système XL Gaz menu d'un injecteur Split/Splitless travaillant en mode split, d'un détecteur à ionisation de flamme F.I.D, et d'un intégrateur PE Nelson model 1022.

Le gaz vecteur utilisé est l'azote à un débit compris entre 1 et 1,8 ml/min selon les cas.

C-4-2-2- Remplissage des colonnes capillaires:

a- Les colonnes en verre :

Les colonnes en verre borosilicaté, étirées au laboratoire, sont traitées avant leurs remplissages avec les phases stationnaires étudiées selon la méthode de J.A. Rijks [98]. Ce traitement a pour rôle de rendre la surface du verre rugueuse par un dépôt de chlorure de sodium NaCl. Les sites résiduels de Si-OH sont désactivés par la suite avec du Polyéthylène glycol 20000 (PEG 20M) 1%. Les phases stationnaires sont remplies en mode dynamique avec des solutions de 10% dans un solvant adéquat.

b- Les colonnes en silice fondue :

Les colonnes en silice fondue sont obtenues de chez **Supelco** de polarités intermédiaires et prêtes à l'emploi. Le remplissage de ces colonnes avec les phases stationnaires est aussi en mode dynamique.

C-4-2-3- Molécules sondes :

Nous avons utilisé différentes familles de composés comme molécules sondes de volatilité et de polarité variées. Ces familles contiennent entre autres des isomères géométriques, des composés volatils naturels et des composés polyaromatiques.

C-4-3- Conditions expérimentales :

A fin de suivre l'évolution des paramètres chromatographiques au cours de la décomposition des cristaux liquides initiaux dans chaque famille, les colonnes une fois remplies sont utilisés sans conditionnement préalable dans le four du chromatographe.

Le tableau II-3 suivant regroupe les conditions expérimentales retenues (température du four, débit du gaz vecteur, dimension des colonnes...etc.). Les molécules sondes sont injectées sur ces colonnes en mode de température isothermes en fonction du temps.

Tableau II-3 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'évolution des paramètres chromatographiques de tous les composés par CPG

	Famille I			Famille II		Famille III	
	CND4	CND6	CND8	COD10	CO6OH	COC4	COC6
Type de colonnes	en verre borsilicaté			en verre borsilicaté		Silice fondue	
Longueur de la colonne (m)	20			30	1 ^{ère} : 30 2 ^{ème} : 30	30	30
Diamètre de la colonne (mm)	0.35			0,35	0,35	0,32	0,32
Mode de remplissage	Dynamique						
solvants	Chloroforme			Chloroforme		Chloroforme	
Température du four (°C)	80	90	90	140	1 ^{ère} :120 2 ^{ème} :130	170	170
Température de l'injecteur (°C)	250			250	350	300	300
Température de du détecteur (°C)	250			250	350	350	350
Débit du gaz vecteur (mL/min) ou pression (PSI)	-	-	-	1.25	1,58	1,25	1,12
	5 PSI			6,5	6	5,5	5

D- Propriétés séparatives des produits finaux utilisés comme phases stationnaires en CPG :

D-1-Introduction :

L'étude des propriétés analytiques des cristaux liquides finaux, dans leurs différents états solide, nématique et liquide, est réalisée en les utilisant comme phases stationnaires dans des colonnes capillaires en verre ou en silice fondue. Des molécules de différentes familles sont injectées en mode isotherme ou en mode programmation de température et leurs paramètres chromatographiques sont déterminés.

D-2- Matériels et méthodes :

D-2-1- Appareillage :

Le chromatographe utilisé est un **Perkin Elmer**-Auto Système XL Gaz menu d'un injecteur Split/Splitless travaillant en mode split, d'un détecteur à ionisation de flamme F.I.D, et d'un intégrateur PE Nelson model 1022.

D-2-2- Préparation et remplissage des colonnes :

Les colonnes des cristaux liquides finaux de chaque famille sont obtenues en procédant par un remplissage en mode dynamique des cristaux liquides de départ, avant la réaction de cyclisation. Leurs conditionnements au four du chromatographe à la température de la réaction de cyclisation, retenue dans l'étude cinétique pendant une durée suffisante, nous a permis d'obtenir le composé final. Durant le conditionnement, les colonnes ne sont pas connectées au détecteur.

D-2-3- Conditions expérimentales :

Les conditions expérimentales retenues (température du four, débit du gaz vecteur, dimension des colonnes... etc.) sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau II-4 : Conditions expérimentales pour l'étude analytique des phases stationnaires cristal liquide par CPG

	Famille I	Famille II		Famille III	
	C-Indazol-Cl	C-Indazol-OC10	f-CO6OH	f-COC4	f-COC6
Type de colonnes	Silice fondue	Silice fondue	en verre borsilicaté	Silice fondue	
Longueur de la colonne (m)	30	30	30	30	30
Diamètre de la colonne (mm)	0.32	0,32	0,35	0,32	0,32
Température du four (°C)	Mode isotherme et mode programmation de température				
Température de l'injecteur (°C)	350-400	350	350	300	300
Température de du détecteur (°C)	350-400	350	350	350	350
Débit du gaz vecteur (mL/min) ou pression (PSI)	2.10	1.25	1,58	1,25	1,12
	6 PSI	6,5	6	5,5	5

III-Résultats et discussions

A-Characterisation :

A-1-Résonance magnétique nucléaire (RMN) :

1-Famille I :

Les figures n°8 et 9 représentent respectivement les spectres de la RMN du carbone 13 (^{13}C) de CDN4 et CDN6 en fonction de la température et dans chaque transition.

Ces spectres révèlent que les cristaux liquides de départ ne sont pas stables thermiquement et que les déplacements chimiques varient en intensité et en position avec la température. Un nouveau composé blanc dérivé 2*H*-indazol, est formé par une réaction intramoléculaire de cyclisation. Sa structure ne dépend pas de la longueur des chaînes latérales des produits de départ tous les composés cette famille (CND4, CND6 et CND8) donnent le même produit :

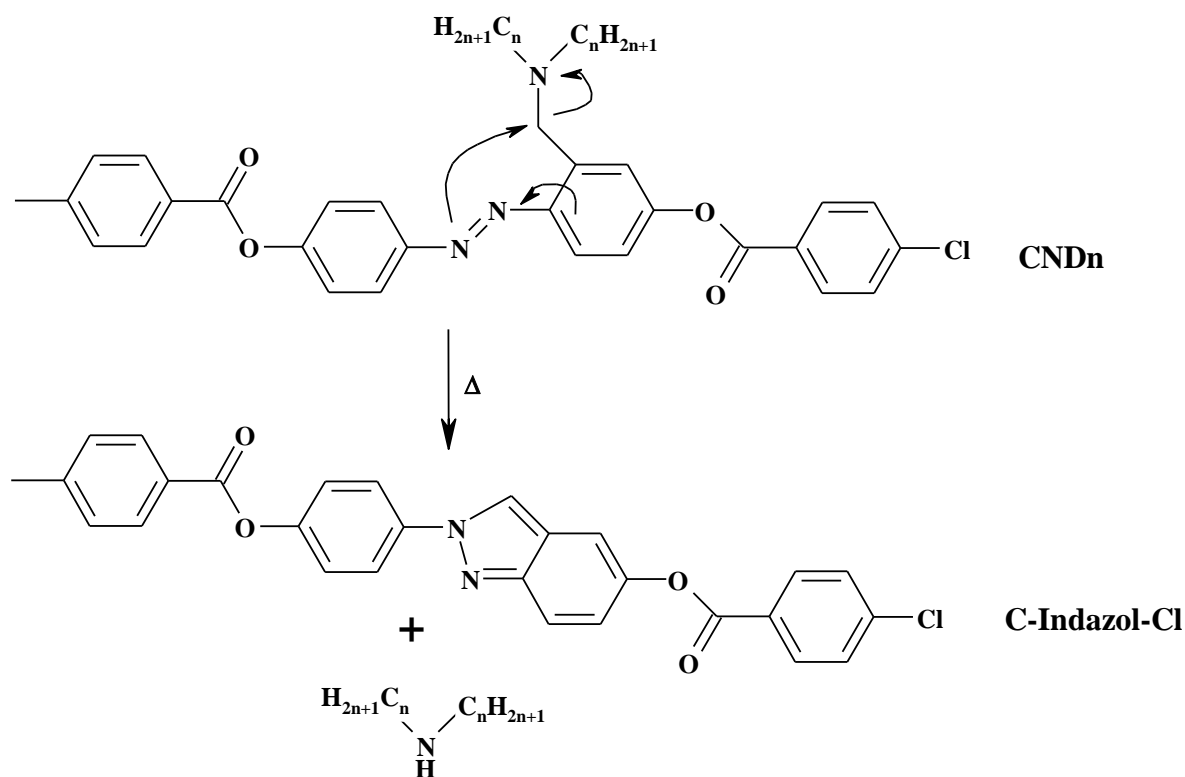


Figure n°7: Schéma de la cyclisation intramoléculaire des composés de la Famille I

Ce produit est obtenu après chauffage de 100mg du composé CND4 à 140°C pendant deux heures puis le solide est lavé dans du dichlorométhane. Le 2*H*-indazol (C-Indazol-Cl) substitué est insoluble dans la majorité des solvants.

Après filtration, une petite quantité est solubilisée dans l'acétone deutérée et une RMN du proton est effectuée. La figure n°10 indique seulement les pics supérieurs à 3.5 ppm sont présentés.

Le signal du proton du groupement méthylène - CH₂N diminue en même temps avec l'apparition du signal du proton à 9 ppm attribué à l'Hydrogène de la nouvelle double liaison formée. Les déplacements chimiques des protons des cycles aromatiques ne changent pas. Le corps central hétérocyclique (2*H*-indazol) forme un système aromatique parfaitement délocalisé [9].

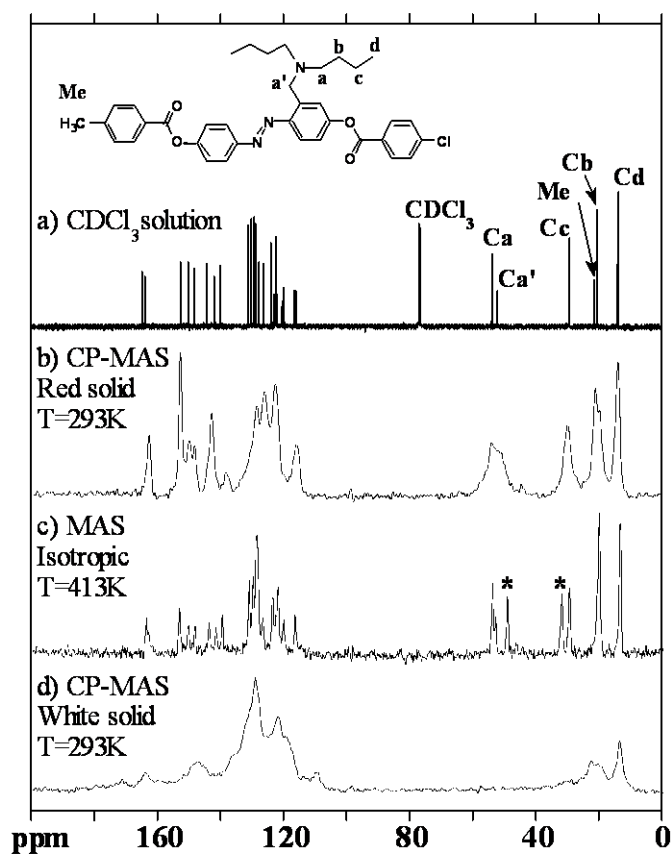


Figure n°8 : Spectre de la RMN du carbone 13 (^{13}C) de CDN4, solide et en solution, en fonction de la température : **a-** en solution dans CDCl_3 , **b-** CP-MAS solide rouge à 293K, **c-** MAS Isotropique à 413K, **d-** CP-MAS solide blanc à 293 K

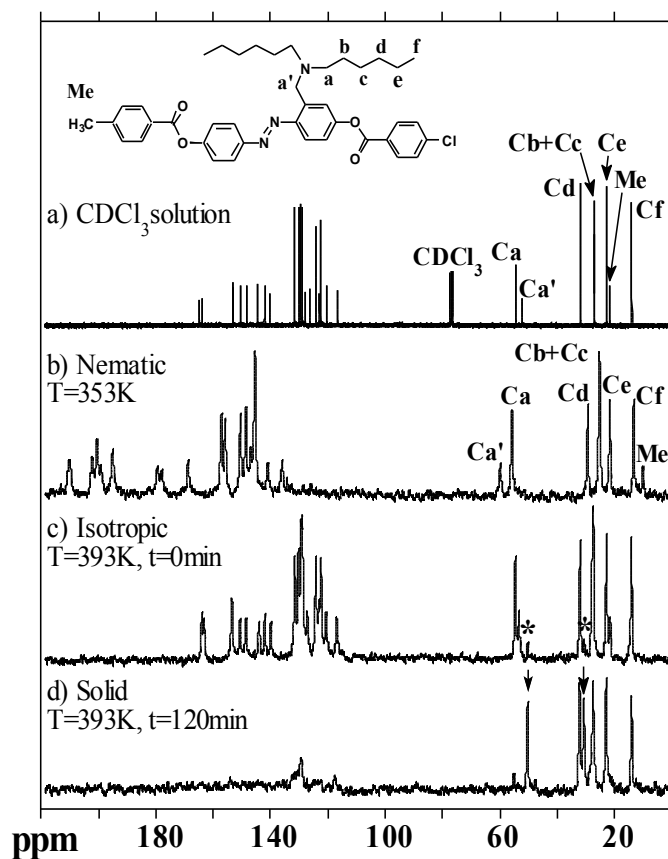


Figure n°9 : Spectre de la RMN du carbone 13 (^{13}C) de CDN6, solide et en solution, en fonction de la température : **a-** en solution dans CDCl_3 , **b-** CP-MAS solide rouge à 293K, **c-** MAS Isotropique à 413K
d- CP-MAS solide blanc à 293 K

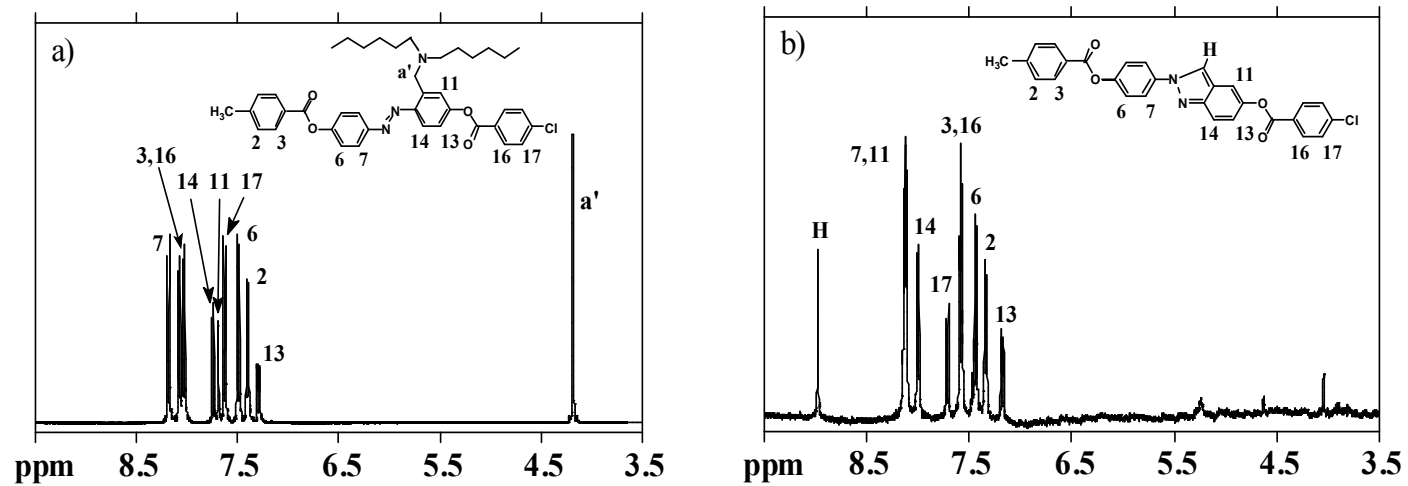


Figure n°10: RMN du proton du CND6 et le produit final après cyclisation C-Indazol-Cl

2-Famille II :

Le tableau III-1 présente les déplacements chimiques des carbones du cristal liquide CO6OH obtenu par RMN ^{13}C et RMN du proton.

2-a- Famille IIa (CODn) [10] :

La RMN du Carbone 13 a montré qu'il y a un mélange de deux cristaux liquides : 2*H*-Indazol disubstitué (C-Indazol-OCn) et un diacide (di-Benz-OCn) issu d'une réaction de cyclisation intramoléculaire similaire à celle de première famille :

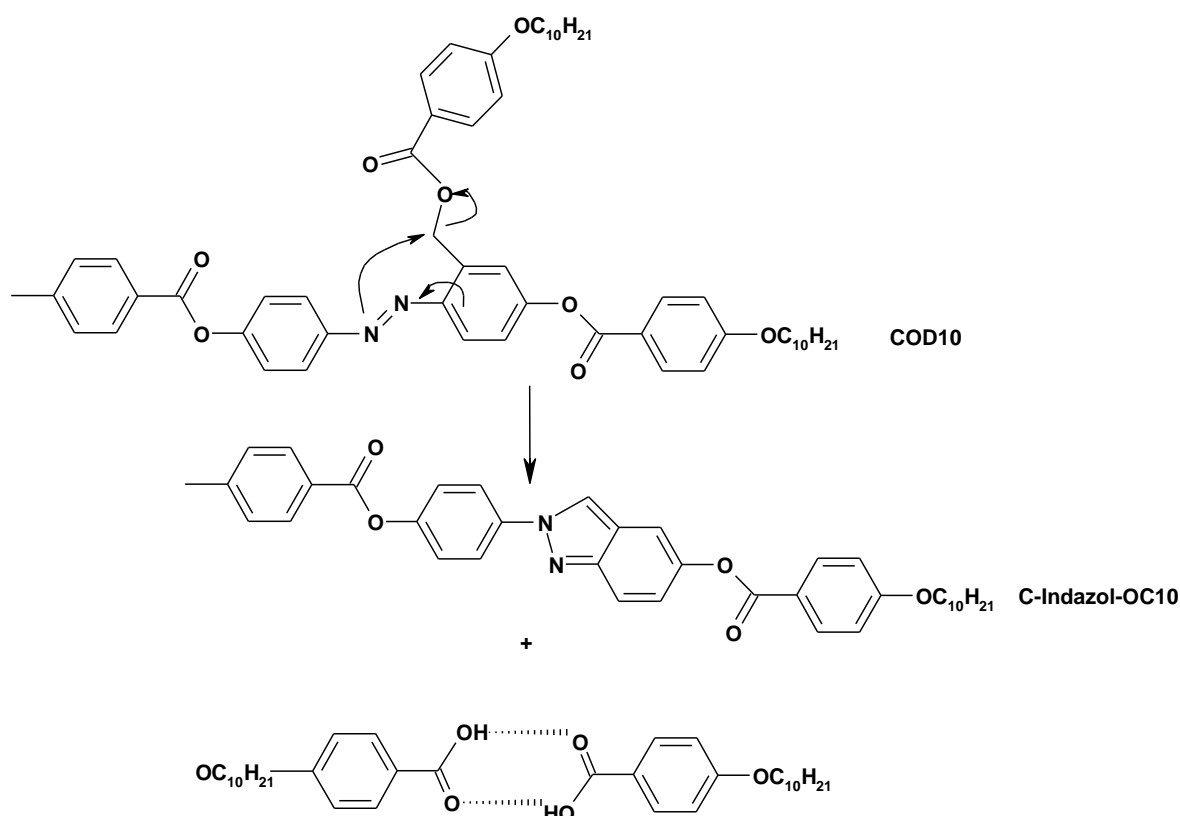


Figure n°11 : Schéma de la cyclisation de la famille IIa (COD10)

2-b- Famille IIb (CO6OH) :

Le cas particulier de cette deuxième famille le CO6OH (IIb) qui possède 3 cycles aromatiques et un groupement Hydroxy méthylène en position *ortho* (décrit précédemment) a montré aussi une réaction de cyclisation intramoléculaire et formation d'un composé dérivé du 2*H*-Indazol (f-CO6OH) avec le départ d'une molécule d'eau selon le schéma suivant :

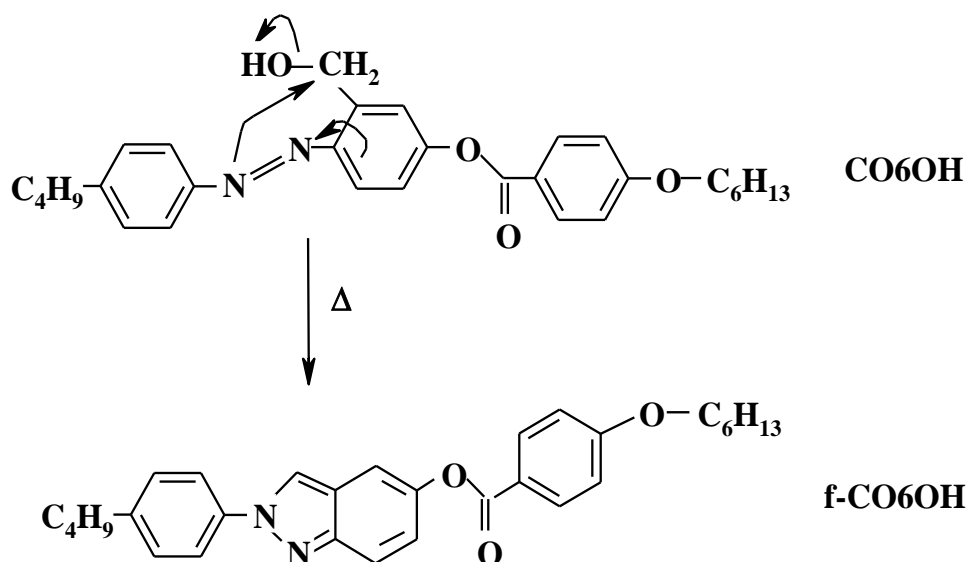
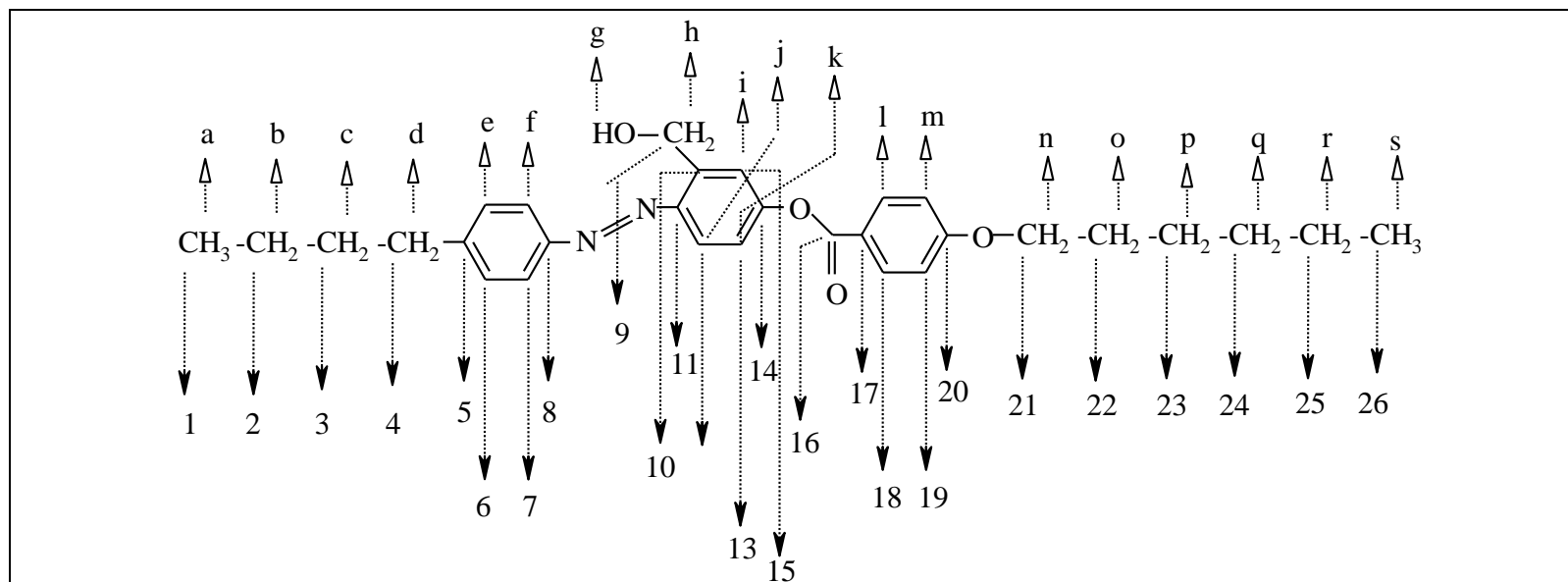


Figure n°12 : Schéma de la cyclisation de la série IIb (CO6OH)

Le composé de cyclisation est obtenu avec un bon rendement et une pureté remarquable.

La RMN du proton montre la disparition du signal du proton de l'hydroxy (proton **g** dans le tableau III-1) et l'apparition de celui des protons relative à l'hétérocycle indazol. Le proton du carbone h après cyclisation se déplace vers la valeurs de 8.22 ppm il est déblindé.

Tableau III-1 : Déplacement chimique du Cristal Liquide CO6OH (famille IIb) : ^1H RMN (\dashrightarrow) et ^{13}C (\dashrightarrow)



^1H RMN	a	b	c	d	e	f	g	H	i	j	k	l	M	
δ (ppm)	0,9 - 1,6			2,68	7,26	7,8	3,3	5,05	7,3	7,82	7,23	8,12	6,98	
^1H RMN	n	o	p	q	r	s								
δ (ppm)	4,03	0,9 1,6												
^{13}C RMN	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
δ (ppm)	13,6	22,55	31,5	35,6	147,1	132,3	122,9	150,7	62,7	132	140,2	121,8	121,6	
^{13}C RMN	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
δ (ppm)	153	119,2	163,6	121,7	129,2	114,3	164,6	68,3	21	25,6	33,4	22,3	13,9	

3-Famille III :

Le tableau III-2 illustre les déplacements chimiques obtenus en RMN du proton pour le composé COC4 (celui du Composé COC6 est similaire au premier).

La RMN du proton effectuée sur les produits indique respectivement la disparition du signal relative au proton (présenté par la lettre g) lié à l'azote dans le spectre du composé initial et le déplacement du signal caractéristique du proton de la position h (7.45 vers 8 ppm). Ceci montre la formation de nouveaux composés dérivés du 1,3-benzoxazol formés par la réaction de cyclisation intramoléculaire par le départ d'une molécule d'acide :

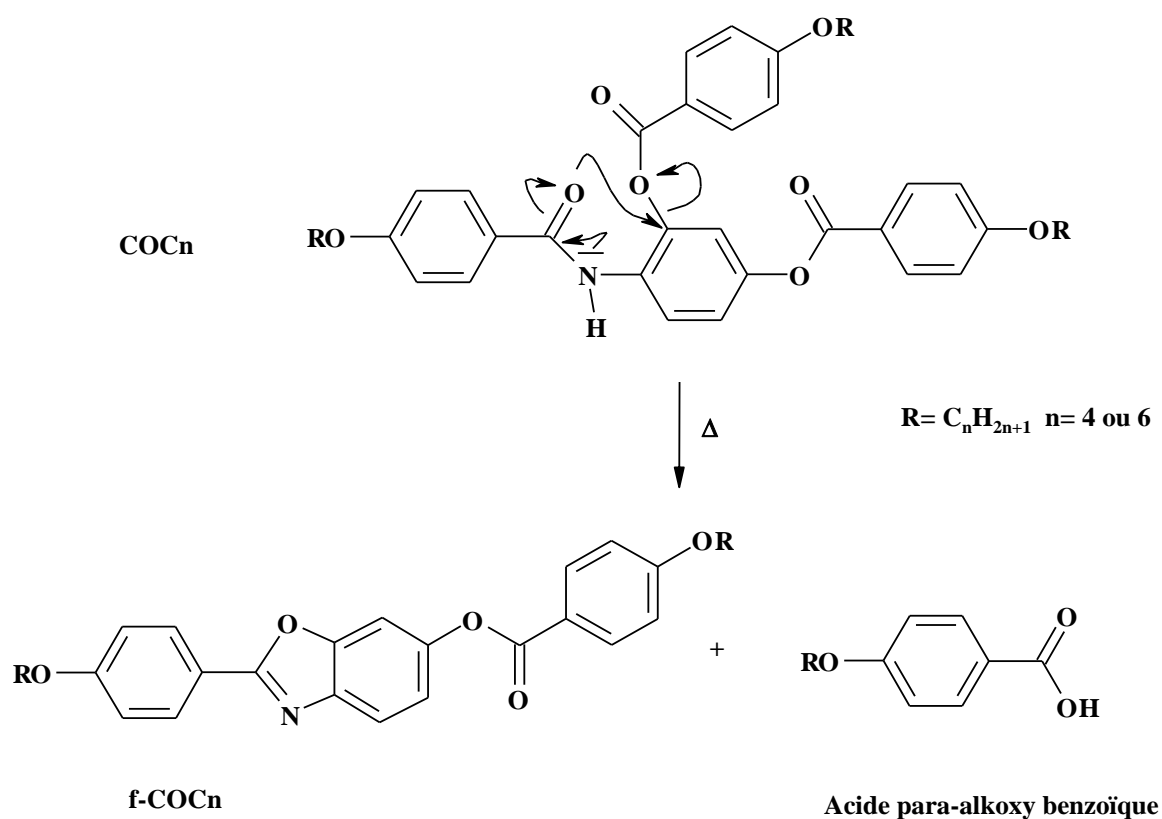


Figure n°13 : Schéma de la cyclisation de la famille III (COCn)

Tableau III-2 : Déplacement chimique (RMN du proton) du composé **a** -COC4 ; **b**- f-COC4

a

¹ H RMN	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
δ (ppm)	0,9	1,3-1,6	1,8	3,9-4,1	6,95	8,2	7,75	8	6,8	6,8	8,2
¹ H RMN	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u	v
δ (ppm)	7	3,9-4,1	1,8	1,3-1,6	0,9	7,7	6,84	3,9-4,1	1,8	1,3-1,6	0,9

b

¹ H NMR	a	b	c	d	e	f	h	i
δ (ppm)	0.9	1.3	1.65	4.1	7.15	8.2	7.45	6.8
¹ H NMR	j	k	l	m	n	o	p	
δ (ppm)	7.7	8.2	7	4.1	1.8	1.3	0.7	

A-2-Spectrométrie de masse :

La spectrométrie de masse nous a permis de déterminer les masses des composés initiaux et finaux après décomposition pour les familles IIb et III.

La figure n°14 présente les spectres de masse obtenus des composés CO6OH et f-CO6OH (Famille IIb) et la figure n°15 présente le spectre de masse du composé COC4 (famille III) .

En comparant les spectres du composé de la famille II (CO6OH), nous remarquons que la réaction de cyclisation intramoléculaire libère une molécule d'eau. Elle se traduit par une perte d'une masse correspondante au départ de cette molécule.

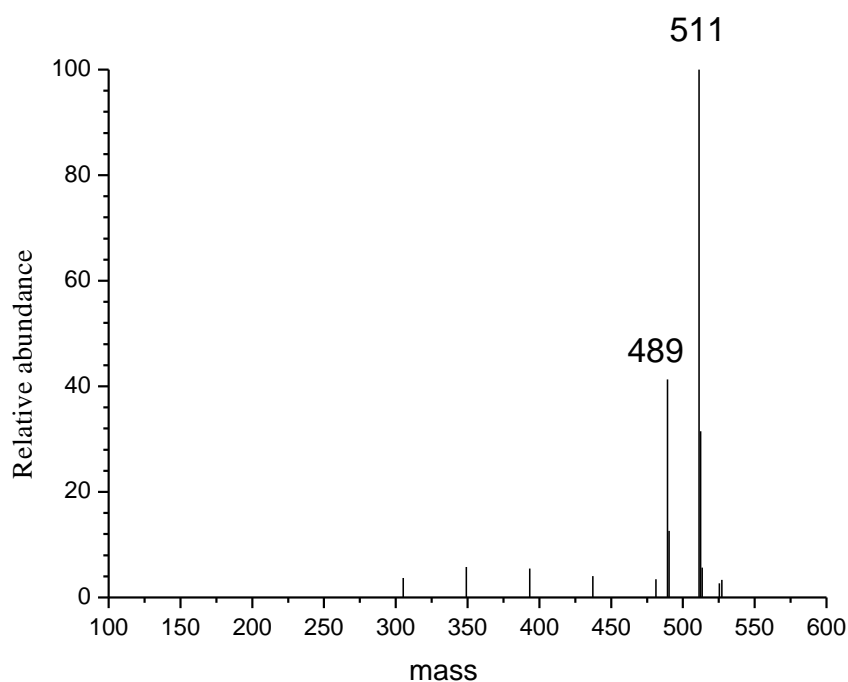


Figure n°14a: Spectromètre de masse Du composé COC6OH famille IIb

(M = 488), 489 correspond à $M + 1$ et 511 correspond à $M + Na^+$.

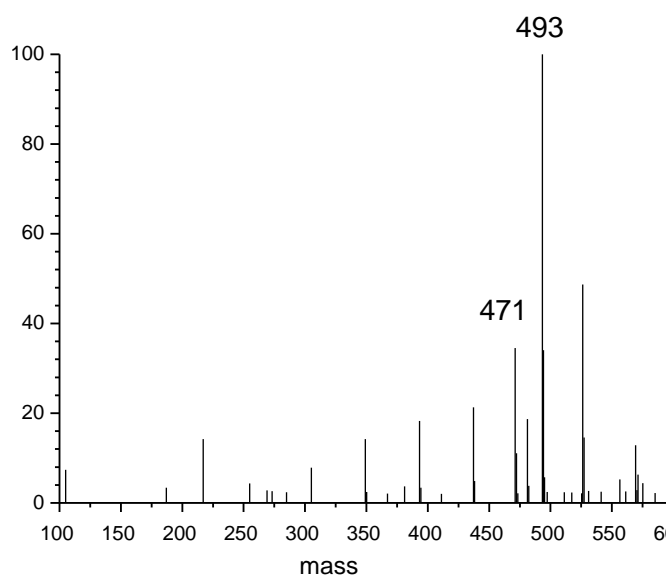


Figure n°14b : Spectre de masse du f- CO₆OH :

(M = 470), 471 correspond à M + 1 et 493 correspond à M + Na⁺.

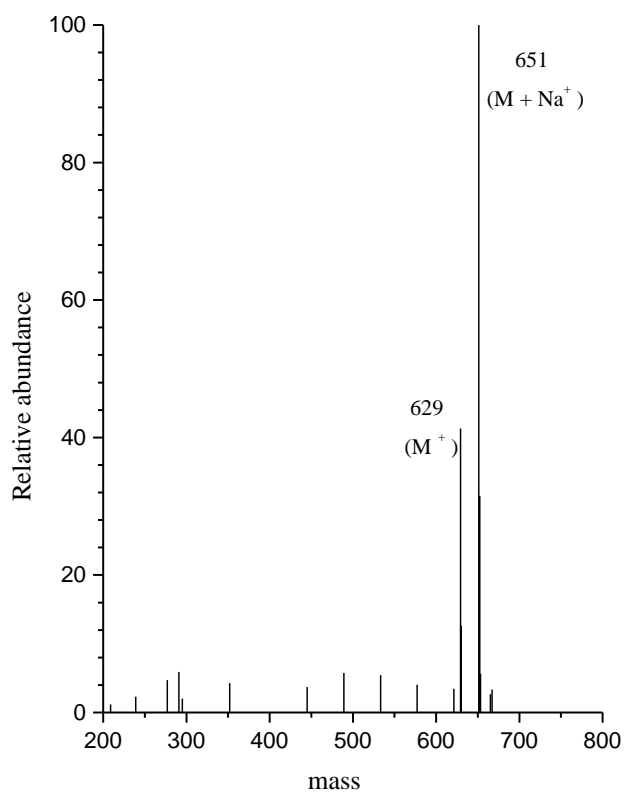


Figure n°15 : Spectre de masse du COC₄ (Famille III)

A-3- Etude enthalpique différentielle DSC :

Le tableau III-3 regroupe les températures de transition obtenues pour tous les composés des trois familles étudiées.

1-Famille I :

L'étude de la DSC des deux cristaux liquides CND4 et CND6 a montré des séquences de transition Cr1-N-Cr2-N- I et Cr1-N-I- Cr2-N-I respectivement. Une phase nématique énantiotrope est obtenue par les trois composés CND4, CND6 et CND8.

Les courbes de DSC de CND4 et CND6, illustrées dans la figure n°16, présentent un pic exothermique relatif à la réaction qui se déroule au sein de la phase nématique à 121 °C.

Après la fin de cette réaction, l'observation par microscopie montre la disparition de la coloration rouge due au pont diazo et le film devient incolore ce qui indique la disparition de la double liaison diazo.

La réaction thermique met en jeu le groupement méthylène de la chaîne latérale contenant la dialkylamine. A 160°C un pic endotherme apparaît dans le thermogramme du CND4 et à 195°C dans le thermogramme du CND6.

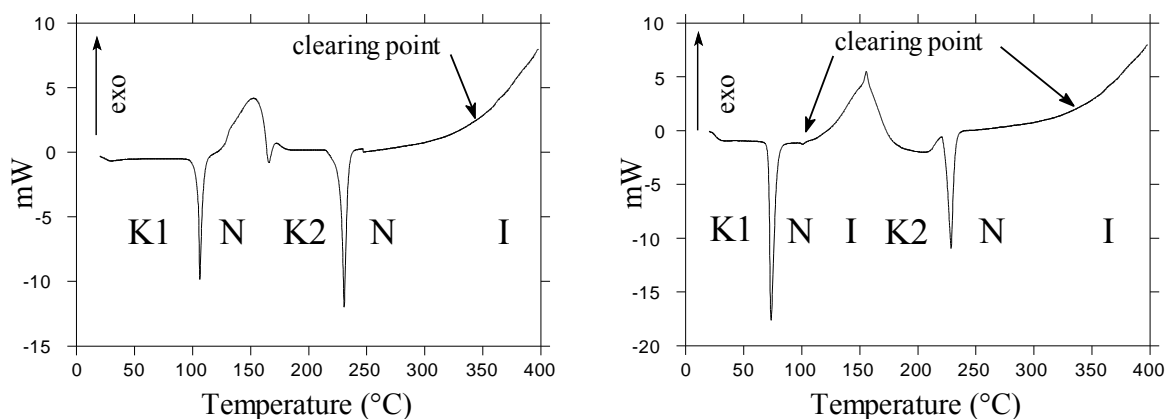


Figure n°16 : Thermogrammes des composés de la première famille

Une analyse par DSC est effectuée (comme l'indique la figure n°17) sur le composé *2H*-indazol disubstitué (C-Indazol-Cl) après sa purification par plusieurs recristallisations à partir du DMSO et les températures de transition T_{Cr-N} et T_{N-I} sont déterminées et ont pour valeur respectivement 235°C et 413°C (température de décomposition). Le composé possède donc des propriétés mésogènes et présente une phase nématique.

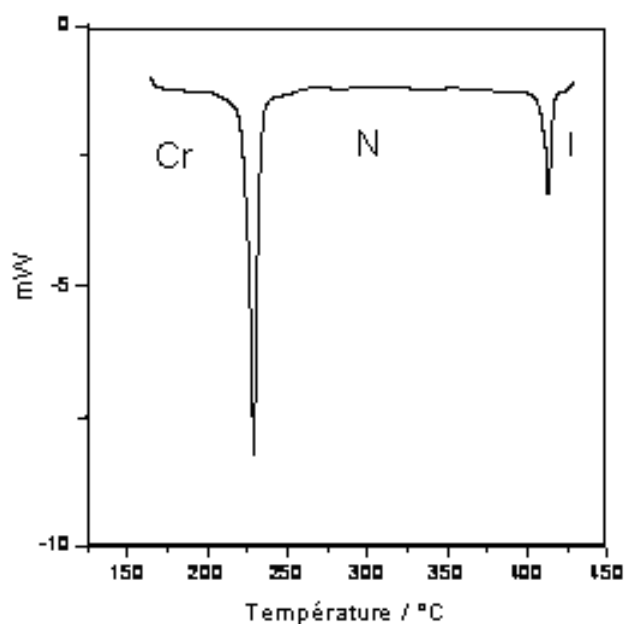


Figure n°17 : Thermogramme du composé final (C-Indazol-Cl) issu de la cyclisation de CND4, CND6 et CND8

2-Famille II :

2-a- Famille IIa :

Pour chaque composé, deux cycles de chauffage sont appliqués, en commençant à partir de l'état solide. Le premier cycle de chauffage donne une succession de transitions Cr_1 - Cr_2 -N-I₁-I₂. Au fur et à mesure que la température augmente, dans le cas du COD10 un large pic exothermique apparaît à 213,5°C, qui correspond à la réaction de cyclisation. Après avoir chauffé la phase jusqu'à 250°C en marquant un palier de 5 min, elle est refroidie jusqu'à température ambiante. Durant le deuxième chauffage, la phase nématique commence à 159,5°C et le pic exothermique est absent. Les transitions solide-solide et nématique-liquide isotrope apparaît respectivement à 93°C et 213°C. La courbe de DSC obtenue durant le premier et le second chauffage est représentée dans la figure n°18. Celle ci indique que le mélange obtenu forme une phase nématique stable avec des températures de transition reproductible (Tableau III-3) [10].

2-b- Famille IIb :

La figure n°19-A illustre le thermogramme du composé initial durant le premier cycle. Durant la réaction de cyclisation, une molécule d'eau est formée et s'élimine facilement du milieu à la température de la réaction donnant le composé final (f-CO6OH) dérivé du 2*H*-indazol.

Dans la figure n°19-B les courbes de DSC du composé final pur (après recristallisation) sont présentées. Le composé final présente des propriétés mésogéniques, il montre une plage nématique allant de 132°C jusqu'à 200°C.

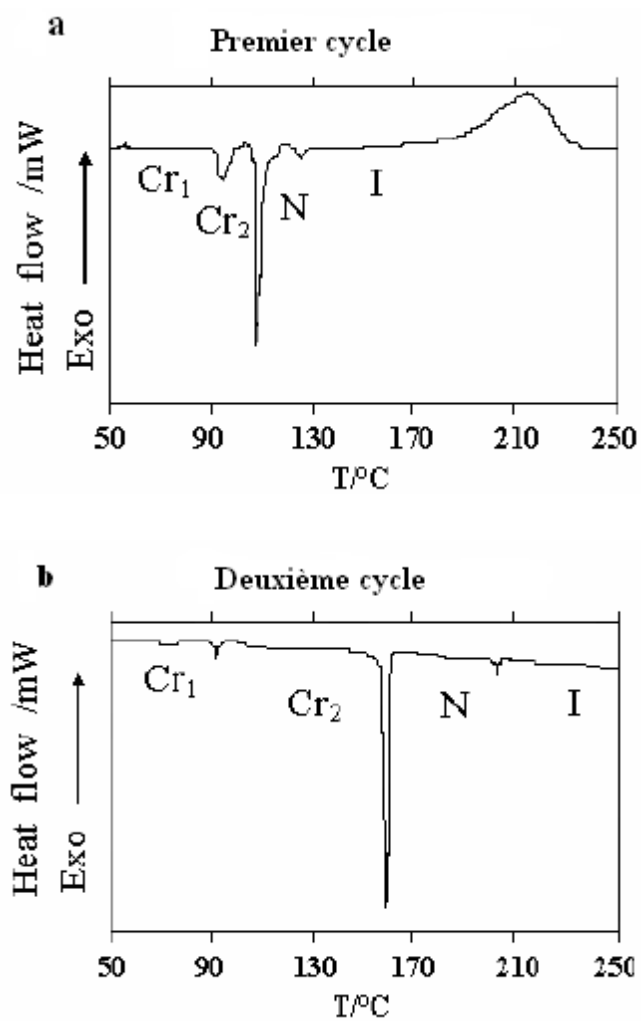


Figure n°18 : Thermogrammes des composés : **a-** initial COD10 et **b-** final issu de la cyclisation intramoléculaire (C-Indazol-OC10+ Diacide 4-décyloxybenzoïque)

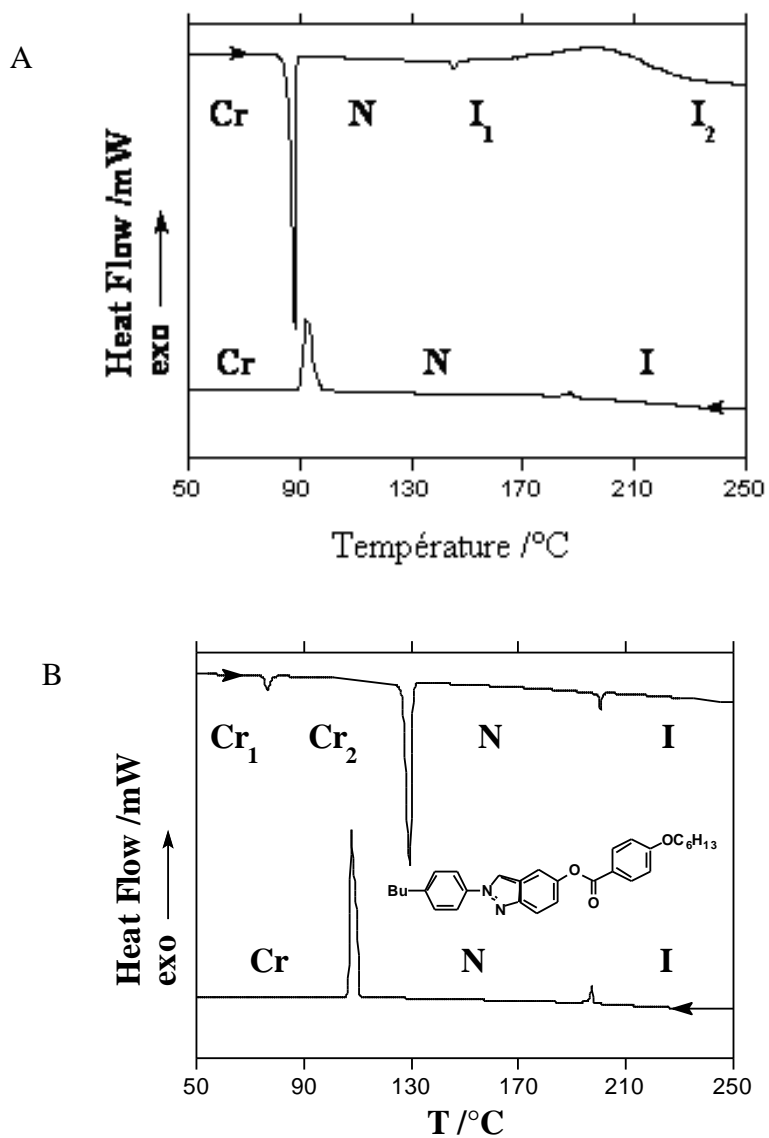


Figure n°19 : Thermogramme des composés initial CO6OH et final issu de la cyclisation intramoléculaire f- CO6OH

3-Famille III :

Les deux courbes de la DSC (figure n°20) montrent que, durant le premier chauffage, les deux composés ne présentent qu'un seul pic endothermique qui correspond à la transition solide liquide (température de fusion), donc ils n'ont pas de propriétés mésogènes. Cependant, l'augmentation de la température fait apparaître un large pic exothermique.

Une DSC est réalisée sur les deux composés, après chauffage à 250°C pendant quatre heures et plusieurs recristallisations, révèle l'existence de deux températures de transition et l'absence du pic exothermique (figure n°21) qui correspondent à la transition solide nématique et nématique solide (tableau III-3). Les deux composés sont stables thermiquement :

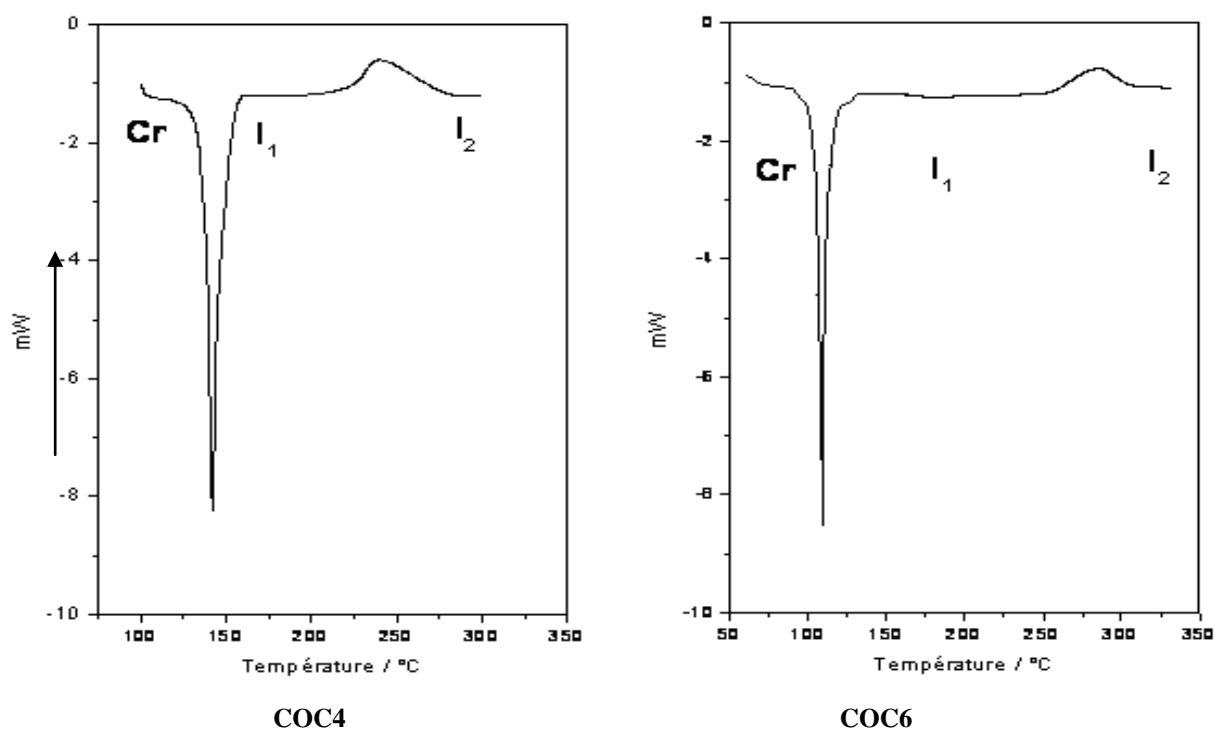


Figure n°20 : Thermogrammes des Composés de la famille III correspondant au premier cycle de chauffage

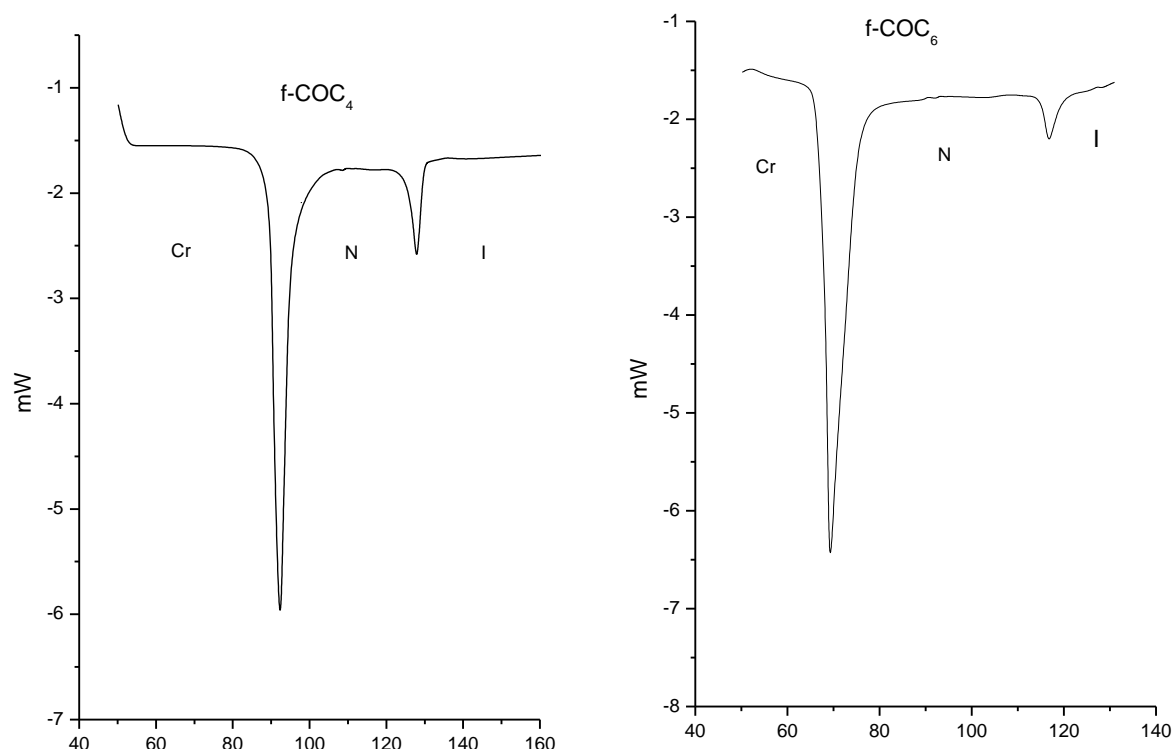
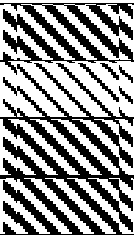


Figure n°21 : Thermogrammes des deux composés finaux f-COC4 et f-COC6 après la réaction de cyclisation

Tableau III-3 : Températures des transitions des trois familles de cristaux liquides en degré Celsius

Famille I [9]											
CNDn	Cr₁	→	N	→	I	→	Cr₂	→	N	→	I
CND4	*	106	*		*	152,5	*	231	*	352	*
										Dec	
CND6	*	73	*	101	*	155,5	*	229	*	354	*
										Dec	
CND8	*	71,5	*	74,5	*	157	*	229,5	*	348	*
										Dec	
Famille IIa [10]											
CODn	Cycle	Cr₁	→	Cr₂	→	N	→	I₁	→	I₂	
COD10	Premier	*	109,5	*	114,5	*	123*	*	213,5	*	
	deuxième	*	93,5	*	159,5	*		*	213	*	
Famille IIb											
CO6OH	Premier	*		*	88	*	147	*	228,5	*	
	Deuxième	*	76,64	*	132	*	200	*		*	
Famille III											
Premier Cycle						Deuxième Cycle					
COCn	Cr	→	I₁	→		I₂	Cr	→	N	→	I
COC4	*	142,3	*	-		*	*	92,5	*	128	*
COC6	*	108,8	*	-		*	*	69	*	116	*

A-4- Conclusion :

L'étude expérimentale des molécules mésogènes synthétisées a montré que celles-ci subissent une cyclisation intramoléculaire.

Tous les produits de réaction possèdent des propriétés mésogènes et présentent une plage nématique.

B-Cinétique de la décomposition :

La cinétique des réactions de cyclisation a été suivie par chromatographie en phase liquide à haute performance [100, 101, 102].

Les paramètres chromatographiques et ceux déduits des courbes d'étalonnages sont représentés dans le tableau III-4. Les courbes d'étalonnage sont représentées dans les figures 22 et 23. Quelques exemples de chromatogrammes, obtenus par HPLC durant cette étude, sont illustrés dans les figures 24, 25, 26 et 27 respectivement pour les familles I, II et III.

Tableau III-4 : Paramètres chromatographiques et constantes des courbes
d'étalonnage des cristaux liquides des trois familles

		Famille I		
Cristal liquide		CND4	CND6	CND8
Maximum d'absorption (nm)		247	247	247
Temps de rétention (min)		4,9	5,4	5,8
Equation de la droite [C] = A+B. (aire du pic)	A	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$-2,275 \cdot 10^{-2}$	$-1,1090 \cdot 10^{-2}$
	B	$6,5355 \cdot 10^{-8}$	$7,2188 \cdot 10^{-8}$	$6,1132 \cdot 10^{-8}$
Coefficient de corrélation		0,9966	0,9937	0,9883
		Famille II		
		Famille IIa	Famille IIb	
Cristal liquide		COD10	CO6OH	f-CO6OH
Maximum d'absorption (nm)		254	250	
Temps de rétention (min)		9.56	5,8	9,2
Equation de la droite aire du pic = A+B. [C]	A	-0,44315	-89013,4	$23,0939 \cdot 10^4$
	B	90,53719	$1,0134 \cdot 10^7$	$1,8659 \cdot 10^7$
Coefficient de corrélation		0,9976	0,9975	0,9953
		Famille III		
Cristal liquide		COC4	COC6	
Maximum d'absorption (nm)		269	269	
Temps de rétention (min)		7,65	9,30	
Equation de la droite [C] = A+B. (rapport des surfaces)	A	$4,0510 \cdot 10^{-4}$	0,00354	
	B	0,05935	0,09429	
Coefficient de corrélation		0,997	0,998	

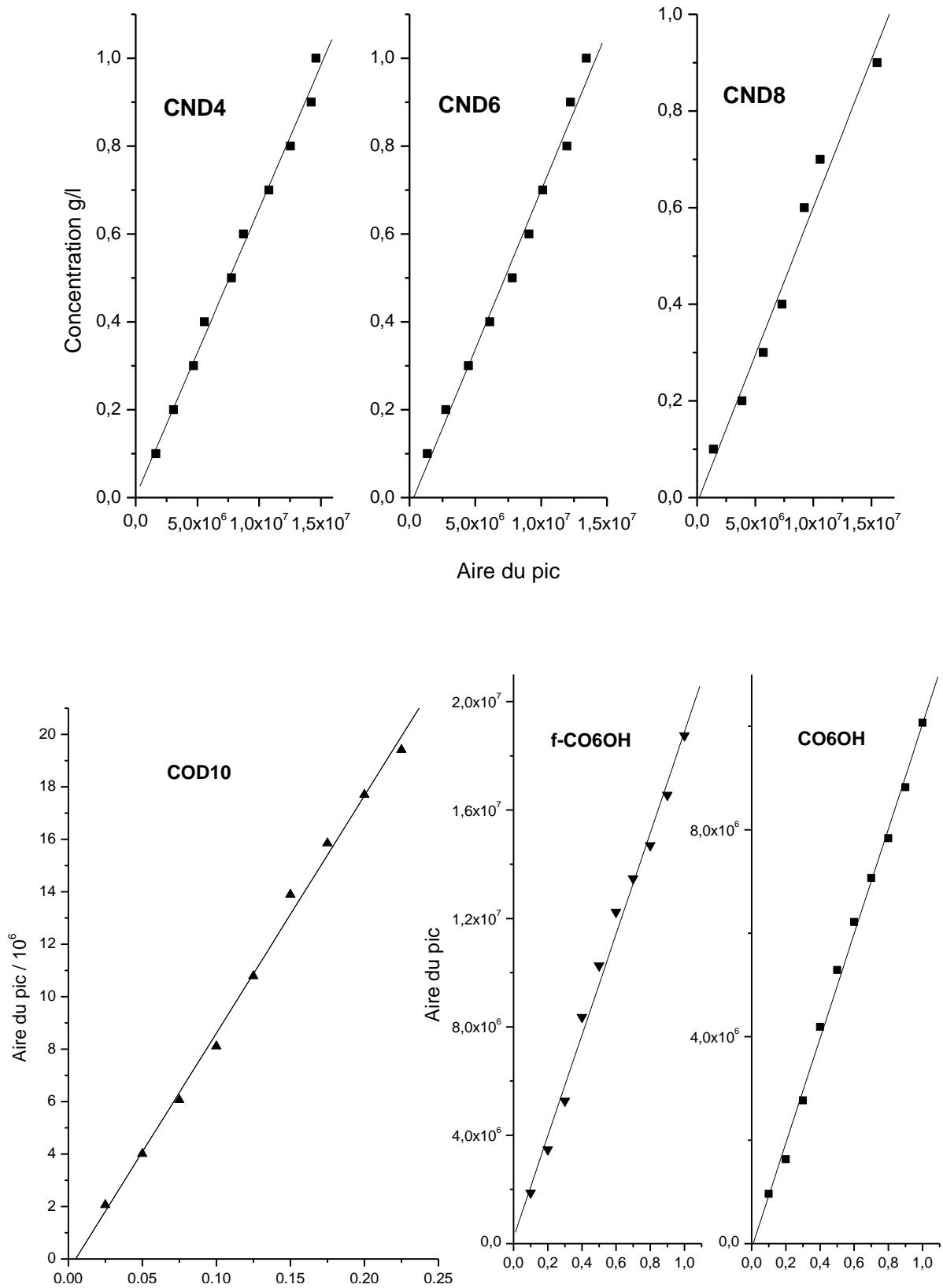


Figure n°22 : Courbes d'étalonnage des cristaux liquides de la famille I et II

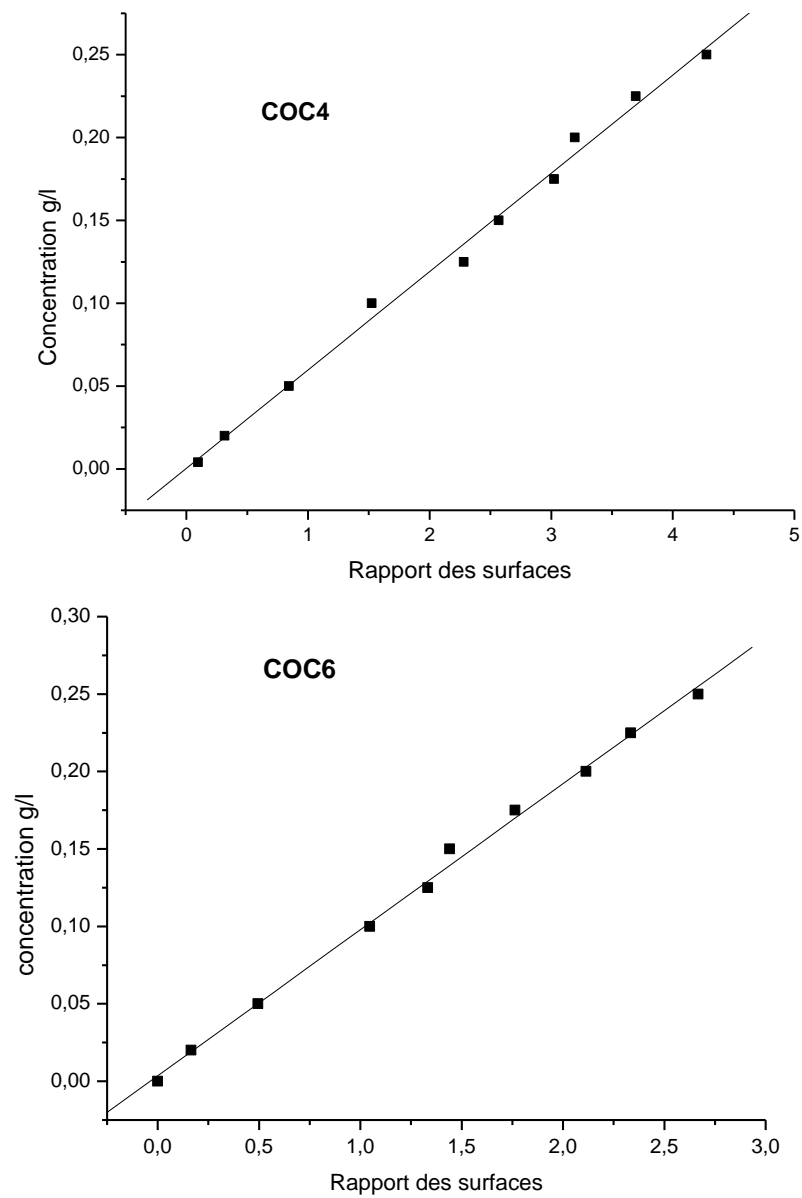


Figure n° 23 : Courbes d'étalonnage de la famille III

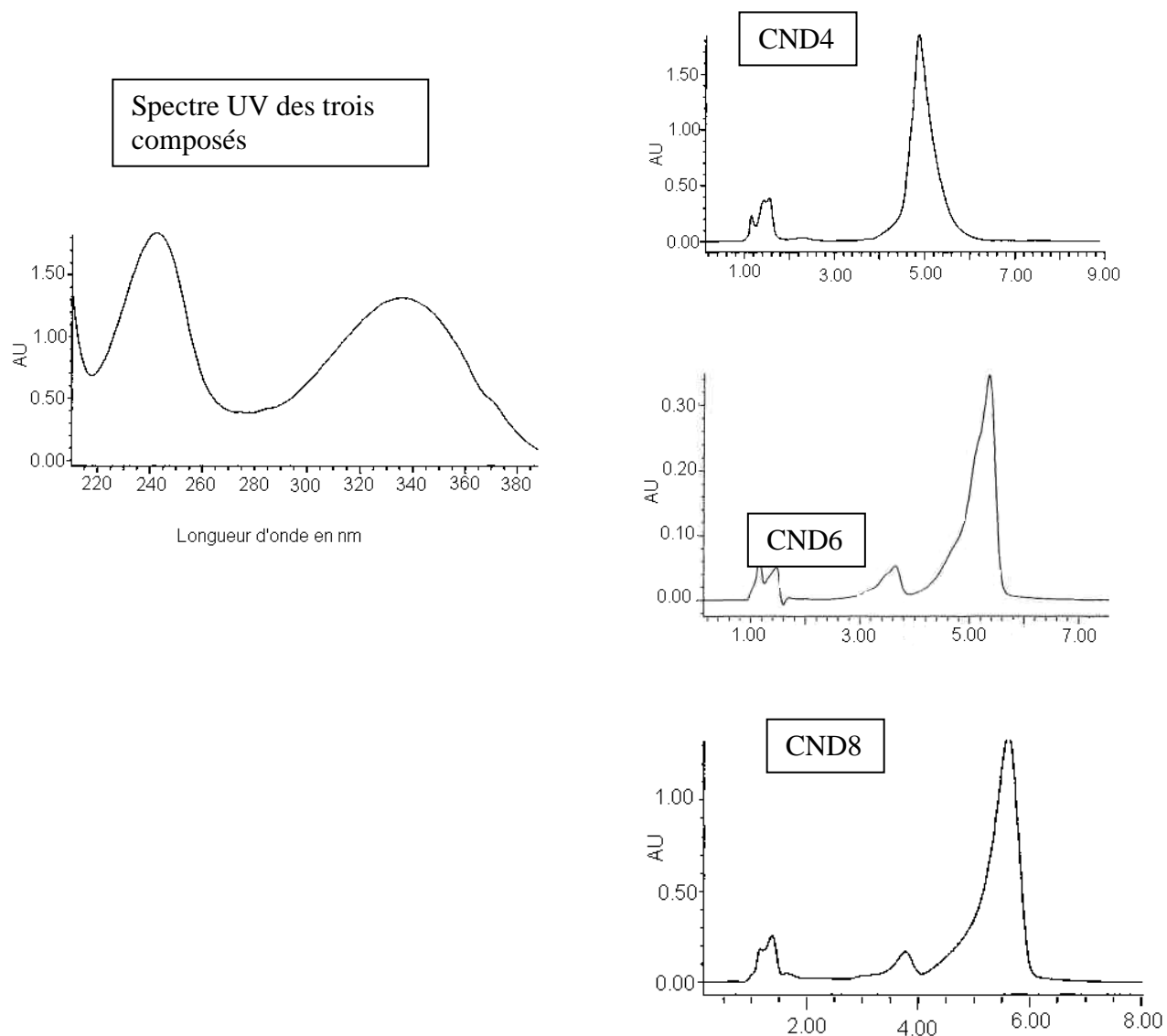


Figure n°24 : Chromatogrammes obtenus par HPLC des trois cristaux liquides initiaux de la série I ainsi que leur spectre UV déterminé par le détecteur à barrette diode, les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau III-4

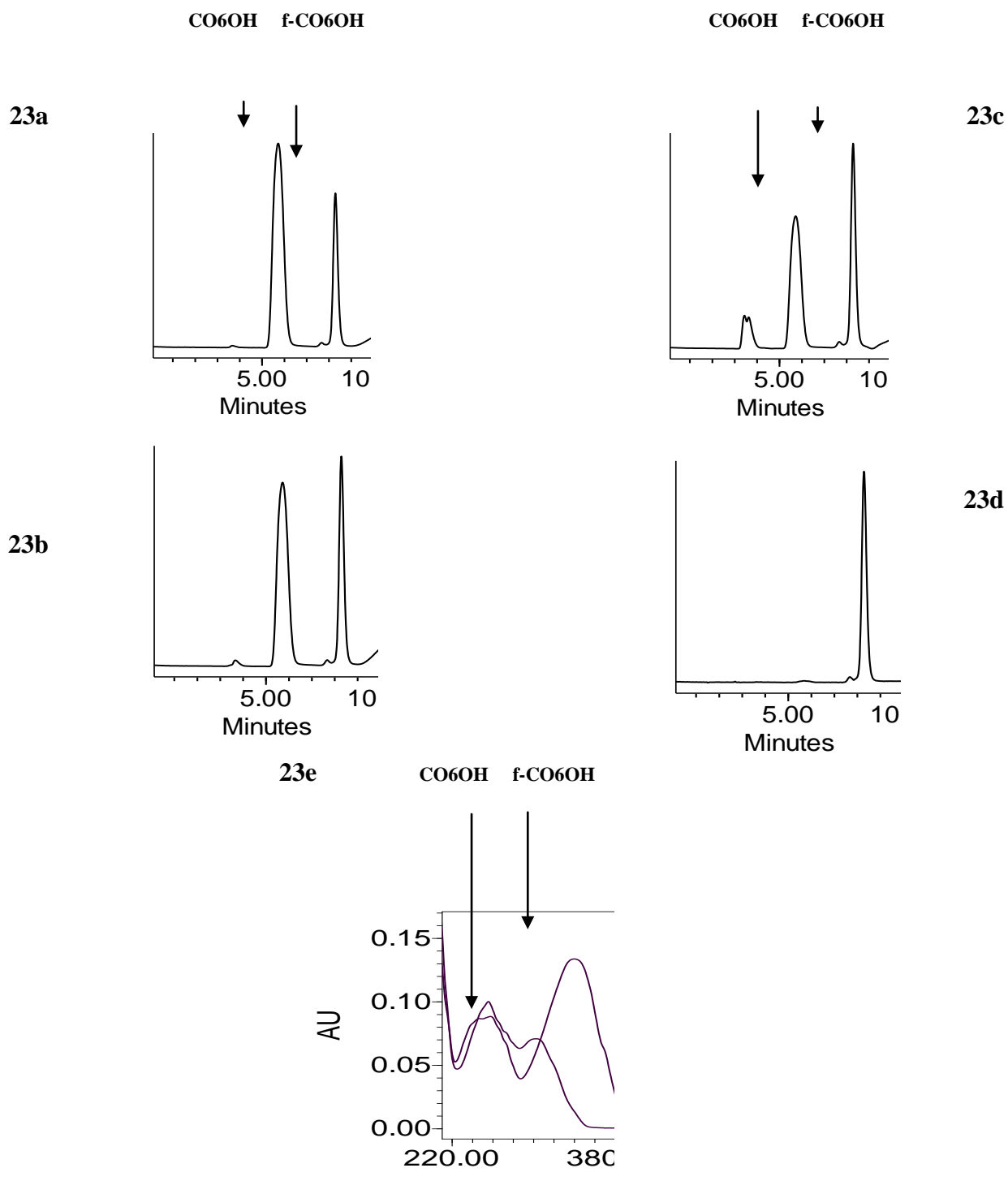


Figure n°25 [100]: Chromatogrammes obtenus par HPLC montrant l'évolution du cristal liquide CO6OH en fonction du temps de la réaction de cyclisation à 130°C :**(a)** 30 min, **(b)** 60 min, **(c)** 120 min, **(d)** 180 min, **(e)** spectre UV déterminé par le détecteur à barrette diode. Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau III-4

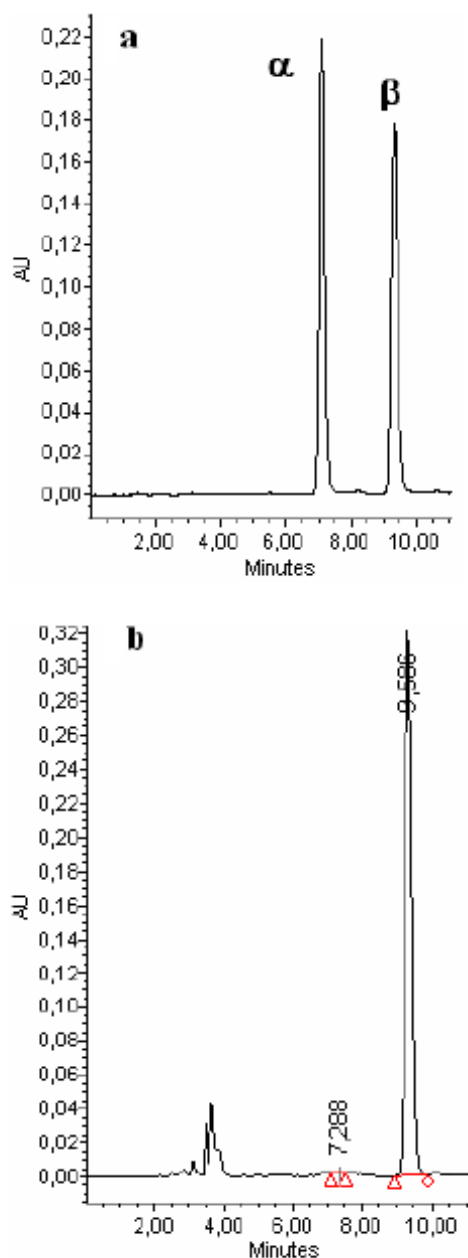


Figure n°26 : Chromatogrammes obtenus par HPLC montrant l'évolution du cristal liquide COD10 en fonction du temps de la réaction de cyclisation à 120°C (pic α correspond à C-indazol-OC10 final et le pic β correspond à COD10 initial): **(a)** 200 min, **(b)** 1000 min, (Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau III-4

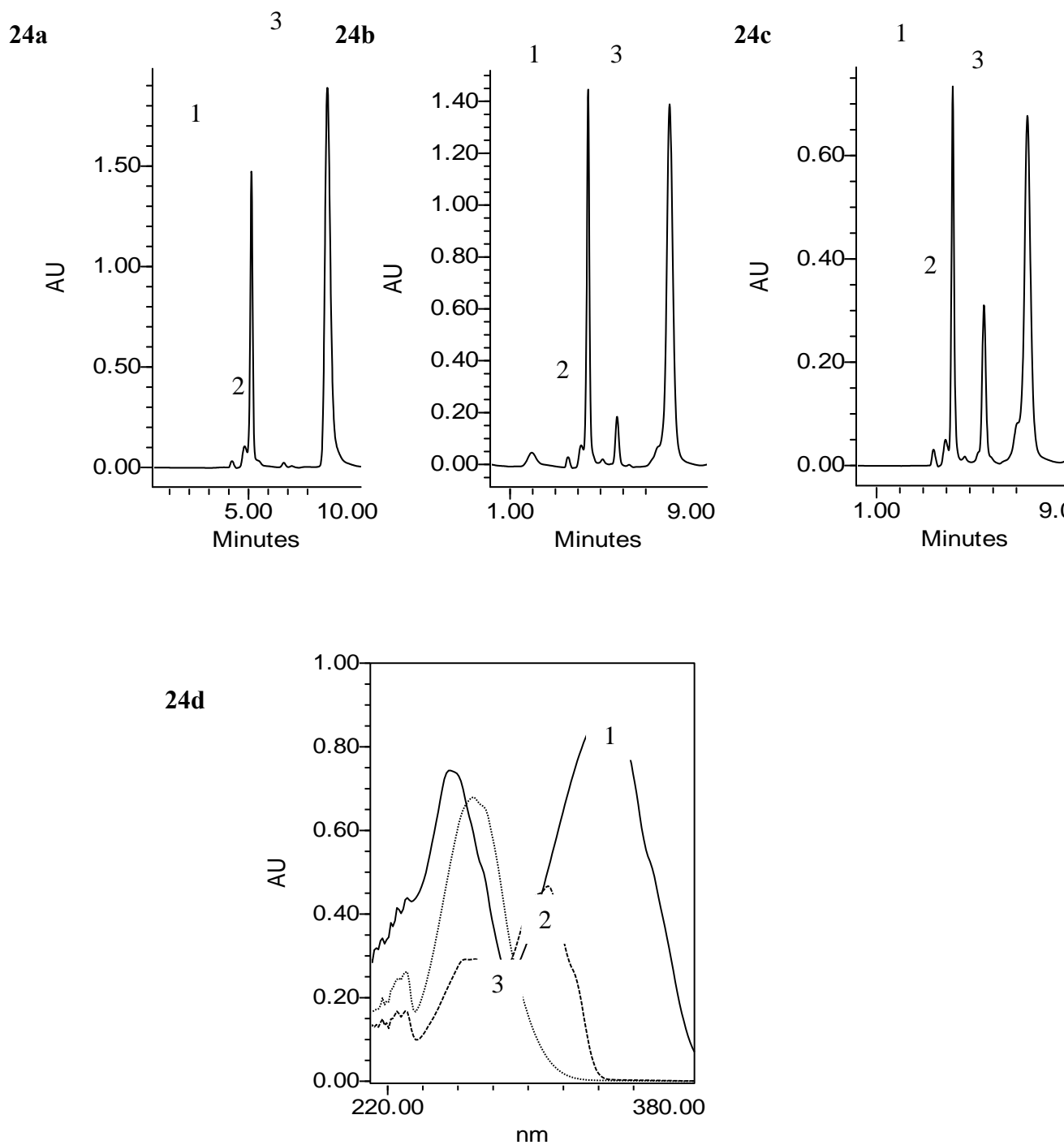


Figure n°27 [101]: Chromatogrammes obtenus en fonction du temps par HPLC du cristal liquide COC6 (famille III) après cyclisation à 165°C (a) 210min, (b) 30 h et (c) 49h ; **1**= étalon interne, **2**= f-COC6, **3**= COC6. (d) spectres UV des trois composés obtenus par le détecteur à barrette de diodes. Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau III-4

B-1-Ordres et constantes des réactions :

Pour tous les composés étudiés et pour une température donnée, le logarithme de la concentration du produit initial est suivi en fonction du temps, une variation linéaire est observée. La cinétique de la réaction de cyclisation est donc d'ordre 1. Le traitement des données obtenues permet d'avoir la constante de cyclisation (pente de la droite) et le temps de demi-réaction. A titre d'exemple, quelques résultats sont présentés dans le tableau III-5.

Tableau III-5 : Droites de variation de $\ln[C]$ en fonction du temps

Etat	T(K)	Courbe cinétique	$t_{1/2}$ (min)	Coefficient de Corrélation
Nématique	383	$\ln [CND4] = -0,4874 - 0,03043.t$	22,77	0,992
Nématique	363	$\ln [CND6] = 0,1589 - 0,01034.t$	67,03	0,993
Liquide	398	$\ln [CND8] = -0,2778 - 0,18482.t$	3,75	0,997
Nématique	393	$\ln [CO6OH] = -573,4. 10^{-4} - 38,4. 10^{-4}.t$	180,50	0,999
Nématique	393	$\ln [COD10] = -59,25.10^{-3} - 19,1.10^{-4}.t$	362,90	0,996
Liquide	473	$\ln [COC4] = -1,36157-0,00415.t$	167,02	0,998
Liquide	483	$\ln [COC6] = -1,34907-0,00384.t$	180,50	0,994

La figure n°28 représente quelques exemples de courbes du logarithme des concentrations des composés initiaux pour les trois familles en fonction du temps.

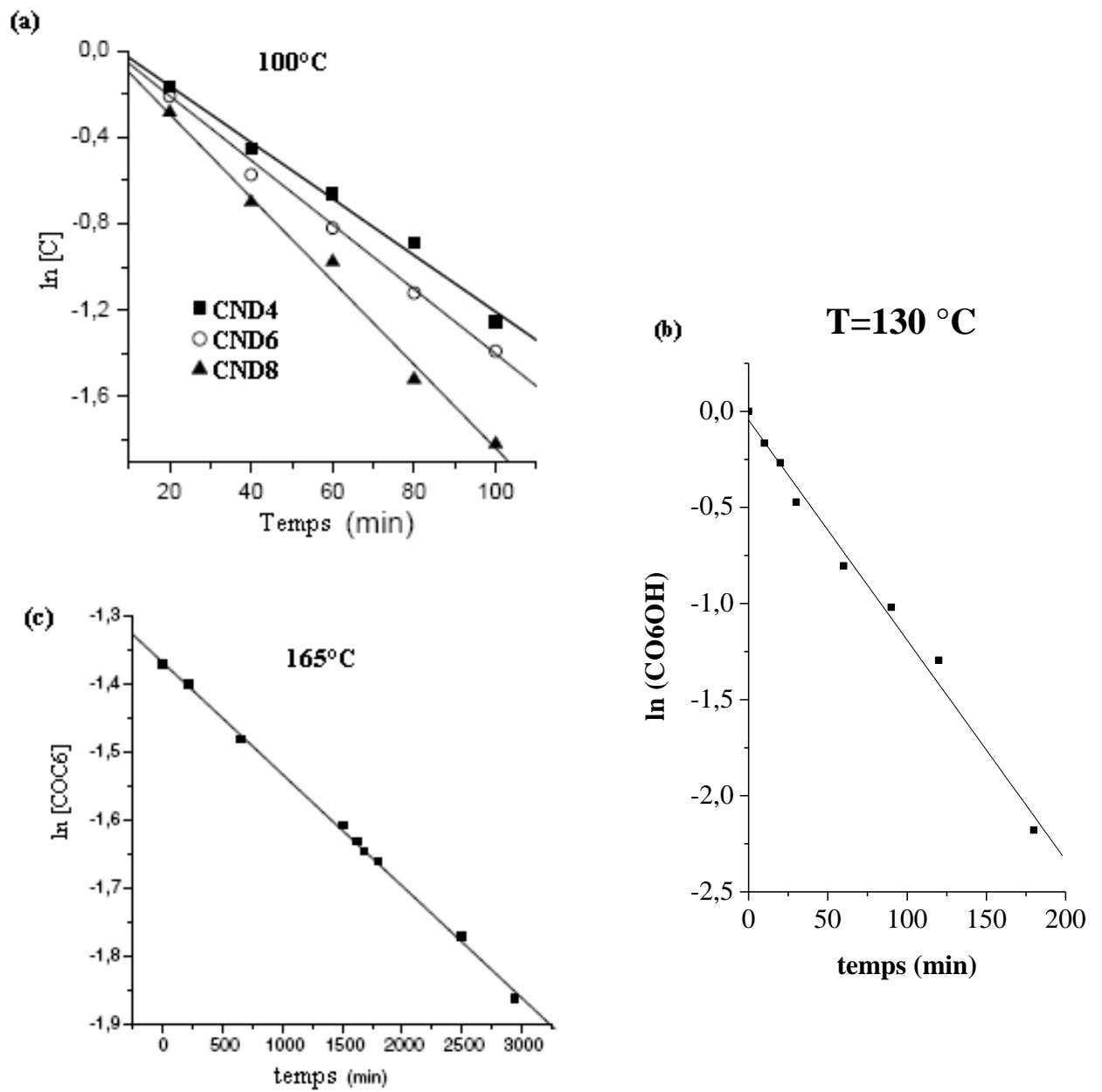


Figure n°28 : Transformée linéaire de la cinétique d'ordre un pour les trois familles

B-2-Energies d'activation :

La loi d'Arrhenius exige la connaissance de la constante de vitesse à différentes températures. Le tableau III-6 regroupe les résultats de cette étude :

Tableau III-6 : Droites de variation de $\ln[C]$ en fonction du temps différentes températures.

Etat	T(K)		$t_{1/2}$ (min)	Coefficient de Corrélation
Famille I				
$\ln [CND4]$				
Solide	353	-0,3195 - 0,0185.t	37,4	0,995
	363	0,0629 - 0,0102.t	68,0	0,980
	368	0,0876 - 0,01319.t	52,5	0,991
	371	0,2928 - 0,02824.t	24,54	0,990
	373	0,0383 - 0,01259.t	55,05	0,992
	378	0,1569 - 0,0391.t	17,72	0,991
Nématique	383	-0,4874 - 0,03043.t	22,77	0,992
	393	-0,1537 - 0,0696.t	9,95	0,989
	403	-0,172 - 0,1463.t	4,73	0,989
	413	-0,8355 - 0,3912.t	1,77	0,997
$\ln [CND6]$				
Nématique	363	0,1589 - 0,01034.t	67,03	0,993
	368	1,0841 - 0,12806.t	5,41	0,954
	370	-0,1305 - 0,08209.t	8,44	0,995
	373	0,0146 - 0,01489.t	46,55	0,990
Liquide	387	-0,2621 - 0,04604.t	15,05	0,975
	398	0,1008 - 0,1308.t	5,30	0,995
	413	0,5077 - 0,33202.t	2,08	0,994
$\ln [CND8]$				
Liquide	363	-0,2394 - 0,00523.t	132,53	0,987
	373	-0,0382 - 0,01971.t	35,16	0,972
	382	-0,1358 - 0,03598.t	19,26	0,974
	398	-0,2778 - 0,18482.t	3,75	0,997
	403	0,2255 - 0,2695.t	2,57	0,971
	408	-0,2785 - 0,1974.t	3,51	0,986

Tableau III-6 : Suite				
Famille II				
Etat	T(K)	ln [CO6OH]	t_{1/2}(min)	Coefficient de corrélation
Solide	345	$116,10^{-4} - 6,99.10^{-5}.t$	9916,26	0,971
	350	$-7283,10^{-4} - 9,94.10^{-5}.t$	6973,31	0,960
	355	$-621,7.10^{-4} - 1,046.10^{-4}.t$	6626,64	0,962
Nématique	363	$-708,3.10^{-4} - 2,83.10^{-4}.t$	2449,28	0,998
	366	$-1698,8.10^{-4} - 3,28.10^{-4}.t$	2113,25	0,983
	376	$-465,4.10^{-4} - 11,1.10^{-4}.t$	624,45	0,995
	386	$-931,1.10^{-4} - 33,6.10^{-4}.t$	206,29	0,996
	393	$-573,4.10^{-4} - 38,4.10^{-4}.t$	180,50	0,999
	403	$-460,8.10^{-4} - 114,4.10^{-4}.t$	60,59	0,995
	418	$-1428,3.10^{-4} - 270.10^{-4}.t$	25,67	0,993
Liquide	423	$-402,1.10^{-4} - 343,7.10^{-4}.t$	20,20	0,995
	429	$-376,8.10^{-4} - 445,7.10^{-4}.t$	15,55	0,994
	433	$-987,7.10^{-4} - 736,2.10^{-4}.t$	9,41	0,999
	438	$-1594,6.10^{-4} - 911,9.10^{-4}.t$	7,601	0,992
	443	$-464,3.10^{-4} - 1359,1.10^{-4}.t$	5,100	0,997
Etat	T(K)	ln [COD10]	t_{1/2}(min)	
Solide	363	$-1,726.10^{-4}.t - 22,1.10^{-4}$	4016,00	0,998
	373	$-1,921.10^{-4}.t - 23,7.10^{-4}$	3608,26	0,998
	383	$-9,620.10^{-4}.t + 43,56.10^{-3}$	720,52	0,997
	386	$12,9.10^{-4}.t + 0,307$	537,32	0,978
	388	$12.10^{-4}.t + 167,1.10^{-4}$	577,62	0,997
Nématique	390	$23,9.10^{-4}.t - 27,8.10^{-3}$	290,00	0,999
	393	$19,1.10^{-4}.t - 59,25.10^{-3}$	362,90	0,996
	395	$25,70.10^{-4}.t - 9,87.10^{-5}$	269,70	1
Liquide	398	$-29.10^{-4}.t + 0,02687$	239,00	0,997
	403	$-48,6.10^{-4}.t + 58,19.10^{-3}$	142,62	0,995
	413	$-103,3.10^{-4}.t + 56,44.10^{-3}$	67,10	0,998
	423	$-194,7.10^{-4}.t - 0,105$	35,60	0,995
	433	$-418,8.10^{-4}.t - 0,115$	16,55	0,996
	443	$-895,9.10^{-4}.t - 1,441$	7,73	0,998
	453	$-0,175 + 0,063$	3,96	0,989

Tableau III-6 : Suite				
Etat	T(K)	Famille III	t_{1/2}(min)	Coefficient de corrélation
		ln [COC4]		
Liquide	433	$-1,9223 \cdot 10^{-4} \cdot t - 1,38423$	3605,82	0,993
	443	$-5,23846 \cdot 10^{-4} \cdot t - 1,3795$	1323,2	0,991
	455	$-0,00192 \cdot t - 1,39725$	361	0,989
	468	$-0,00329 \cdot t - 1,38155$	210,7	0,994
	473	$-0,00415 \cdot t - 1,36157$	167,02	0,998
	483	$-0,01041 \cdot t - 1,37543$	66,58	0,997
	493	$-0,01857 \cdot t - 1,38836$	37,32	0,997
	503	$-0,02745 \cdot t - 1,50245$	25,25	0,993
		ln [COC6]		
Liquide	433	$-1,29737 \cdot 10^{-4} \cdot t - 1,37003$	5341,35	0,993
	438	$-1,64172 \cdot 10^{-4} \cdot t - 1,3669$	4222,08	0,999
	443	$2,88735 \cdot 10^{-4} \cdot t - 1,37120$	2400,63	0,997
	445	$-4,0604 \cdot 10^{-4} \cdot t - 1,37489$	1707,10	0,994
	455	$-7,87701 \cdot 10^{-4} \cdot t - 1,36241$	879,96	0,996
	473	$-0,00179 \cdot t - 1,34623$	387,23	0,987
	483	$-0,00384 \cdot t - 1,34907$	180,50	0,994
	491	$-0,006 \cdot t - 1,40559$	115,52	0,988
	503	$-0,01036 \cdot t - 1,38007$	67,00	0,996

Il est à remarquer que la vitesse de cyclisation est variable d'une famille à une autre. Ainsi, pour COD10, il est intéressant de noter que 90% du composé se cyclise après 13340 min (plus que 9 jours) à 90°C dans la phase solide. Le même pourcentage de cyclisation est atteint au bout de 1205 min (20 heures) dans phase nématique à 120°C et seulement 223 min à 170°C dans la phase liquide. D'un autre côté, pour cycliser 90% du CO6OH, il faut 10105 minutes (7jours) à 77°, 298 min (5 heures) à 110°C et seulement 13,6 minutes à 160°C.

Le traitement des données apparaissant dans le tableau III-6 permet de déterminer facilement les énergies d'activation des réactions de cyclisation en appliquant la loi d'Arrhenius et en portant \ln (constante) en fonction de l'inverse la température absolue.

Le Tableau III-7 regroupe dans la colonne « global » les résultats. Une exploitation plus détaillée permet d'avoir les énergies d'activation dans les phases solide, nématique ou liquide.

Les résultats correspondants sont portés dans le tableau III-7

Tableau III-7 : Energies d'activation dans les trois familles

Familles			Energie d'activation en kJ/mol (E_a)				
			Etat			global	
			<i>Solide</i>	<i>Nématique</i>	<i>liquide</i>		
Composés	I	CND4	Les points expérimentaux ne vérifient pas la loi d'Arrhenius	108,6±3,5	Limite expérimentale Température élevée	108,6±3,5	
		CND6			100,45±4,4		100,45±4,4
		CND8			106,9±9.7		106,9±9.7
	II	CO6OH	91	103	109	101,3±2,1	
		COD10	101,08	134,6	109,73	106±2,1	
	III	COC4	Limite expérimentale temps élevé			127,4±5,7	127,4±5,7
		COC6				113,0±3,5	113,0±3,5

Un exemple de courbes exprimant $\ln k$ en fonction de $1000/T$ est donné dans la figure n°29

B-2-1- Discussion :

A la lecture des valeurs consignées dans les tableaux III-6 et III-7 nous constatons que dans :

La famille I :

La réaction de cyclisation mono moléculaire observée pour chaque cristal liquide initial CND4, CND6 et CND8 produit une amine dialkyle correspondante. La vitesse de réaction dépend de la température de la réaction, de la volatilité de l'amine et de la nature de la phase solide nématique ou liquide.

- à des températures inférieures à 373 K, les valeurs expérimentales ne vérifient pas à la loi d'Arrhenius. Cela peut être expliqué par fait que ces températures sont insuffisantes pour évacuer les amines du milieu. Ces dernières peuvent réagir avec les Composés initiaux pour donner d'autres produits. A des températures plus élevées, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la volatilité des amines dégagées.
- L'énergie d'activation du composé CND8 est plus élevée que celle du CND6 dans la phase liquide. Ceci concorde bien avec le fait que l'amine dioctyle est moins volatile que l'amine dihexyle

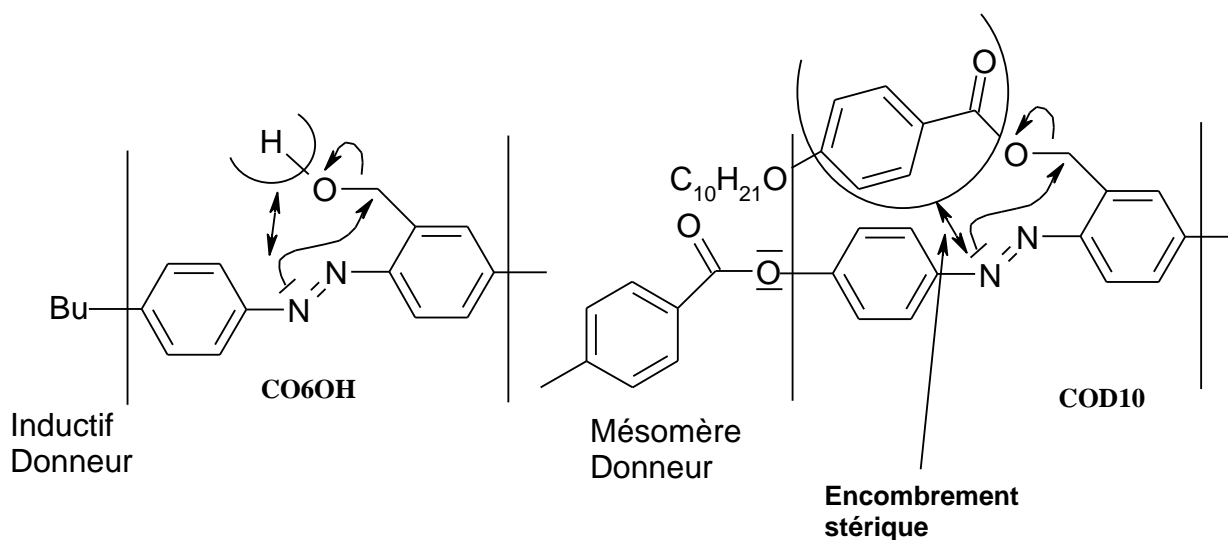
Famille II :

- 1- Pour le cristal liquide CO6OH, la réaction de cyclisation produit de l'eau et la cinétique de cette réaction obéit à la loi d'Arrhenius, quelque soit la nature de l'état : solide, nématique ou liquide. La cinétique est d'autant plus rapide que la température de la réaction est élevée. L'énergie d'activation dans tout le domaine est de 101,3 kJ/mol.
- 2- Pour le cristal liquide COD10, La réaction de cyclisation donne lieu à un mélange de deux cristaux liquides. La cinétique de la réaction obéit à la loi d'Arrhenius dans les trois phases et l'énergie d'activation dans tout le domaine de températures est égale à $106 \pm 2,1$ kJ/mol. Dans les travaux antérieurs sur cette série (COD10) [93], l'étude de la cinétique est réalisée par microscopie polarisante, elle consiste à déterminer le temps d'apparition, à température constante, de la première goutte de la phase

nématique du composé 2H-indazol dans la phase solide. La réaction suit la loi linéaire d'Arrhenius et l'énergie d'activation est égale $71,5 \pm 0,8$ kJ/mol pour COD10 et $81,8 \pm 1,2$ kJ/mol pour CO6OH.

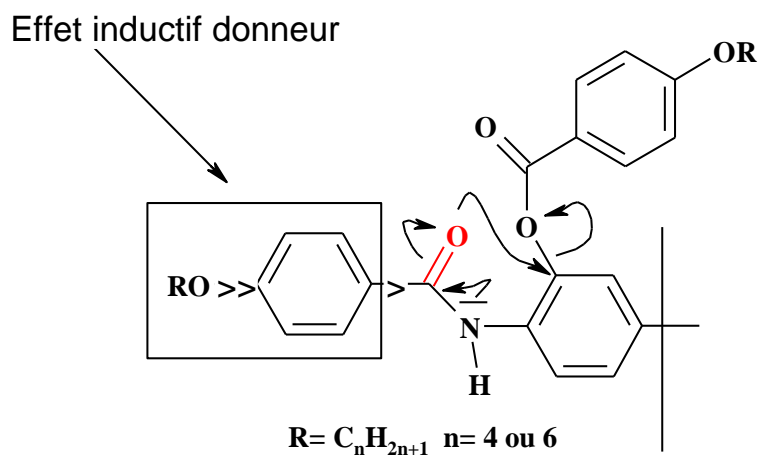
Si nous comparons les énergies d'activation, déterminées dans tout le domaine de température, entre ces deux composés, nous constatons que celle du CO6OH est légèrement inférieure à celle du COD10. Cette légère différence est due :

- Au caractère nucléophile de l'azote renforcé par l'oxygène du groupement en position *para* dans le composé COD10 qui augmente la densité électronique (effet mésomère donneur) dans le cycle benzénique et par conséquent sur l'azote. Cet effet est moins important avec le groupement butyle (effet inductif donneur) dans le composé CO6OH.
- A l'encombrement stérique, probablement présent, du groupement partant *p*-décyloxy benzoyle dans COD10, qui est plus grand que celui du groupement hydroxy, dans le CO6OH (schéma explicatif).



Famille III :

La réaction de cyclisation des deux composés COC4 et COC6 produit respectivement, L'acide *p*-butyloxybenzoïque et l'acide *p*-hexyloxybenzoïque. La cinétique est réalisée en phase liquide à partir de 433K car la réaction est trop lente à des basses températures. La loi d'Arrhenius est vérifiée. La vitesse de la réaction de COC4 est plus rapide que celle de COC6 à la même température. En effet, à 443K 90% de COC4 ou de COC6 est cyclisé après 2,7 et 4,9 jours respectivement. Néanmoins, l'énergie d'activation de COC4 est plus grande que celle du composé COC6. Ceci est dû probablement à l'effet inductif donneur plus fort du groupement latéral lié au carbonyle (en rouge), *para*-hexyloxyphényl (dans le COC6) que celui du *para*-butyloxyphényl (dans le COC4) qui intervient dans la cyclisation :



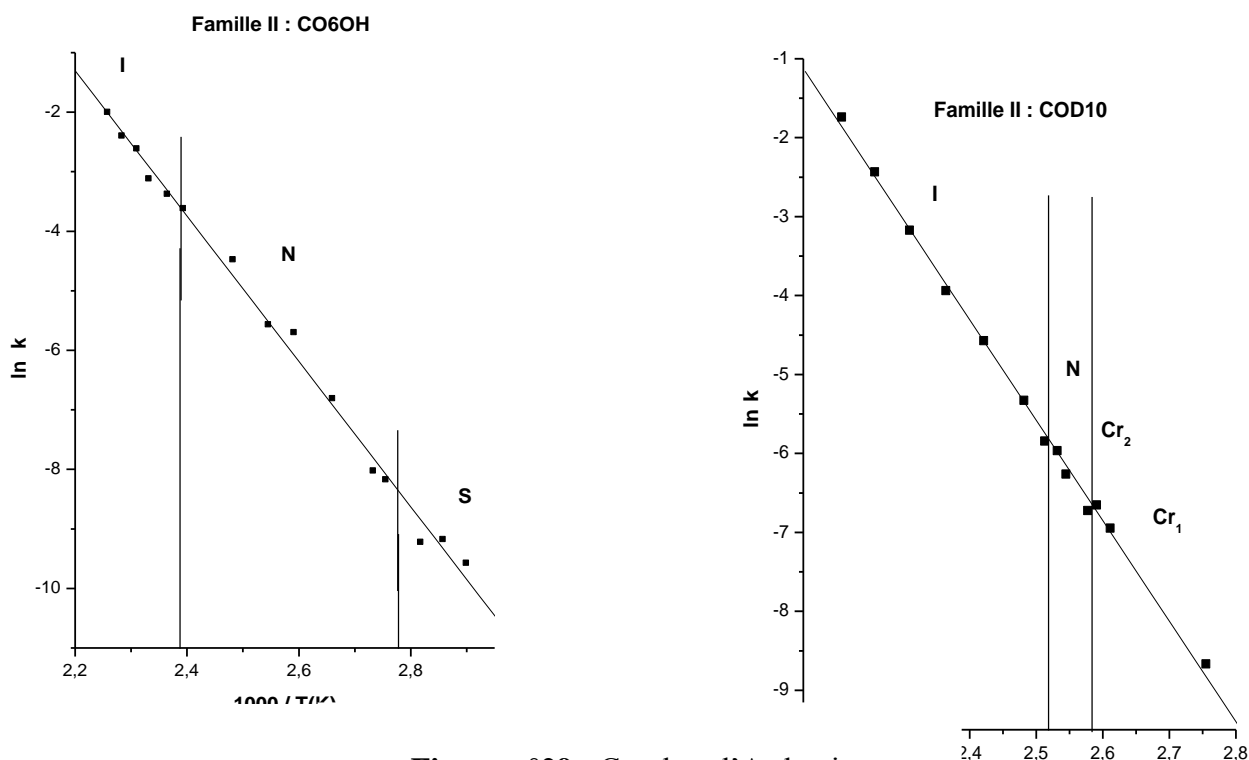


Figure n°29 : Courbes d'Arrhenius de la famille II

B-3- Conclusion :

Nous avons réalisé l'étude cinétique de la réaction de cyclisation intramoléculaire des trois familles par la chromatographie en phase liquide. A partir de cette analyse nous avons établi que l'ordre de ces réactions est égal à un.

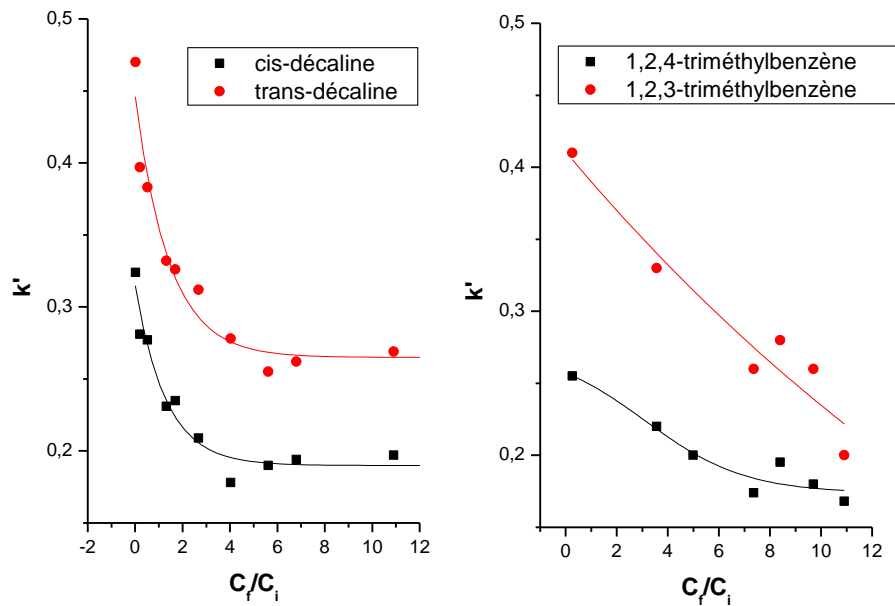
L'énergie d'activation, dans chaque famille et pour chaque composé, est déterminée à partir des courbes linéaires tracées du logarithme népérien de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température. Pour toutes les familles, les valeurs de l'énergie d'activation ont le même ordre de grandeur. Toutefois, celles de la troisième famille sont légèrement plus grandes si nous les comparons avec les deux autres. Ces valeurs d'énergie d'activation indiquent bien la différence de l'effet des groupements diazo (famille I et II) et amide (famille III) sur la vitesse de la réaction. La réaction de cyclisation intramoléculaire est plus lente pour les cristaux liquides de la famille III que ceux des familles I et II.

C-Propriétés séparatives durant la décomposition [100, 101] :

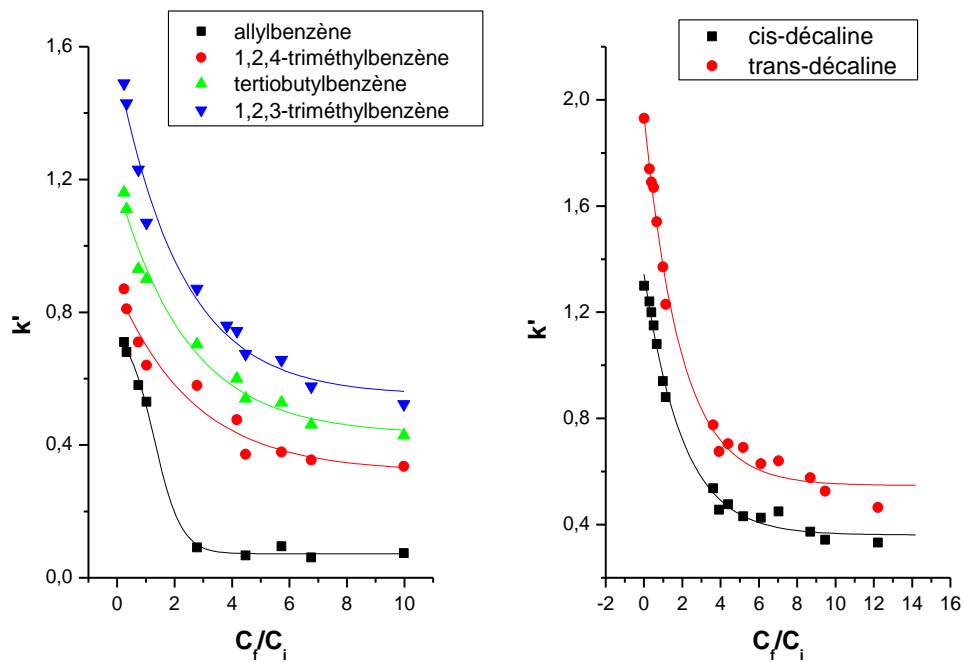
La chromatographie en phase gazeuse permet de suivre les propriétés de rétention de la phase initiale durant sa cyclisation. Pour cela, le temps de rétention de solutés sondes ont été déterminées à une même température et à des temps différents. Les courbes donnant l'évolution du facteur de capacité en fonction du rapport des concentrations finales sur les concentrations initiales, dans chaque famille, sont présentées respectivement dans les figures n°30-32.

1- Famille I :

A titre d'exemple, pour les deux composés CND6 et CND8, la variation du facteur de capacité de chaque soluté est tracée en fonction de C_f/C_i . Il apparaît que ce facteur de capacité diminue durant la cyclisation (figure n°30) puis il devient constant. Le composé final est celui qui intervient dans le mécanisme de la rétention.



CND6



CND8

Figure n° 30 : L'évolution du facteur de capacités des molécules sonde en fonction du rapport des concentrations initiale sur les concentrations finales des cristaux liquides de la famille I

2-Famille II :

A fin de voir l'effet de l'état physique du cristal liquide de départ sur l'évolution des propriétés analytiques durant la réaction de cyclisation, nous avons travaillé à deux températures différentes:

- 120°C dans la quelle le CO6OH et le composé final f-CO6OH sont présents respectivement dans l'état nématique et solide.
- 130°C où le CO6OH et le f-CO6OH se trouvent tous les deux à l'état nématique

Les courbes des facteurs de capacités en fonction des rapports des concentrations du composé final sur le composé initial (figures n°31a et n°31b) montrent que :

- Pour les quatre mélanges de molécules sondes injectés les temps de rétention deviennent constants quand le rapport C_f/C_i est égal à 5. Cette valeur correspond à 83% de décomposition.

Pour le deuxième composé COD10 (figure n°31c), à 130°C les facteurs de capacité des molécules sondes diminuent durant la décomposition jusqu'ils deviennent constants pour une valeur du rapport des concentrations égale à 6. Cette valeur correspond à 86% de décomposition.

A partir de ce pourcentage c'est les composés finaux qui jouent le rôle des phases stationnaires

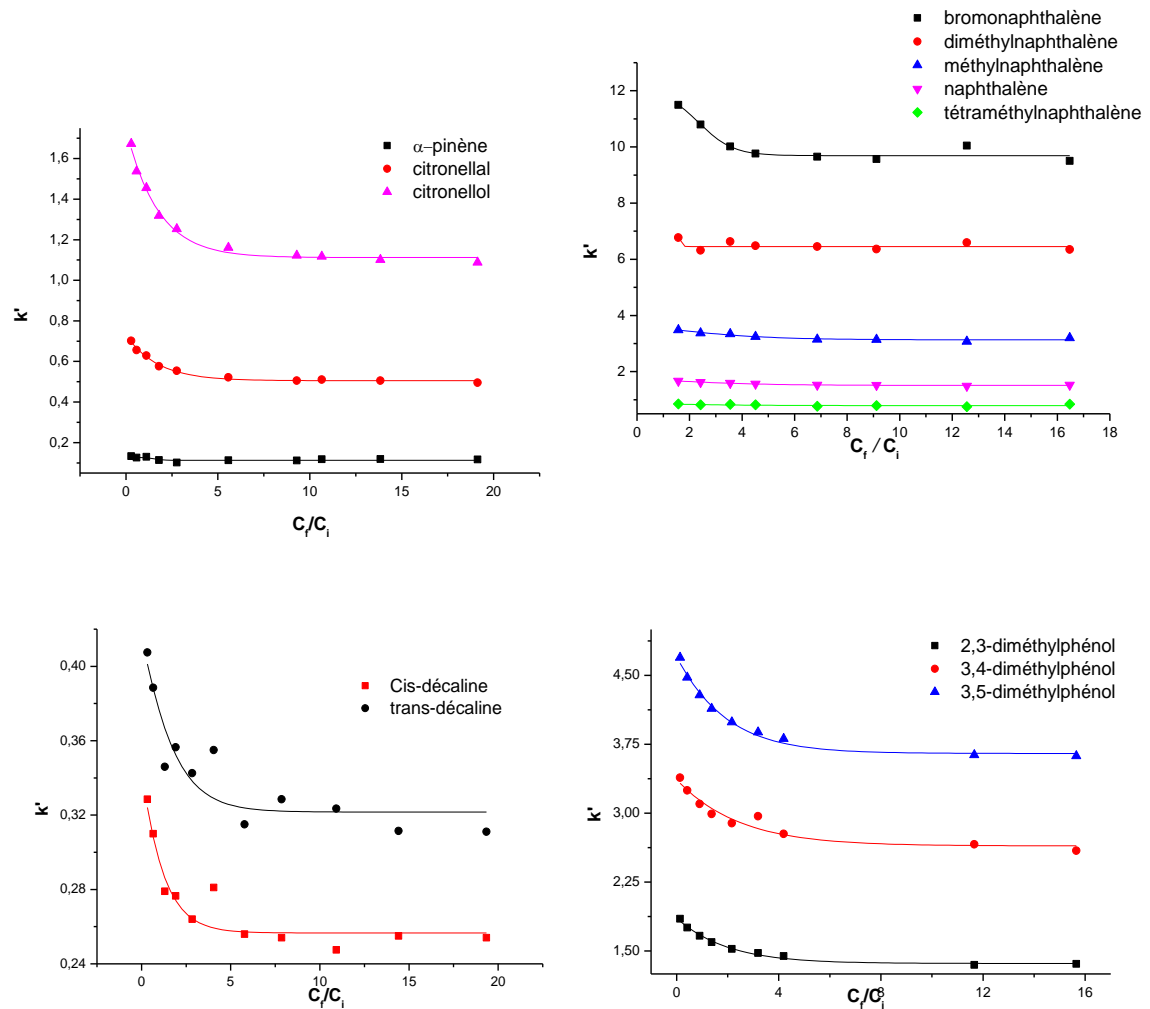


Figure n° 31a : L'évolution du facteur de capacités des molécules sondes en fonction du rapport des concentrations initiale sur les concentrations finales des cristaux liquides de la famille IIb (CO6OH) à 120°C

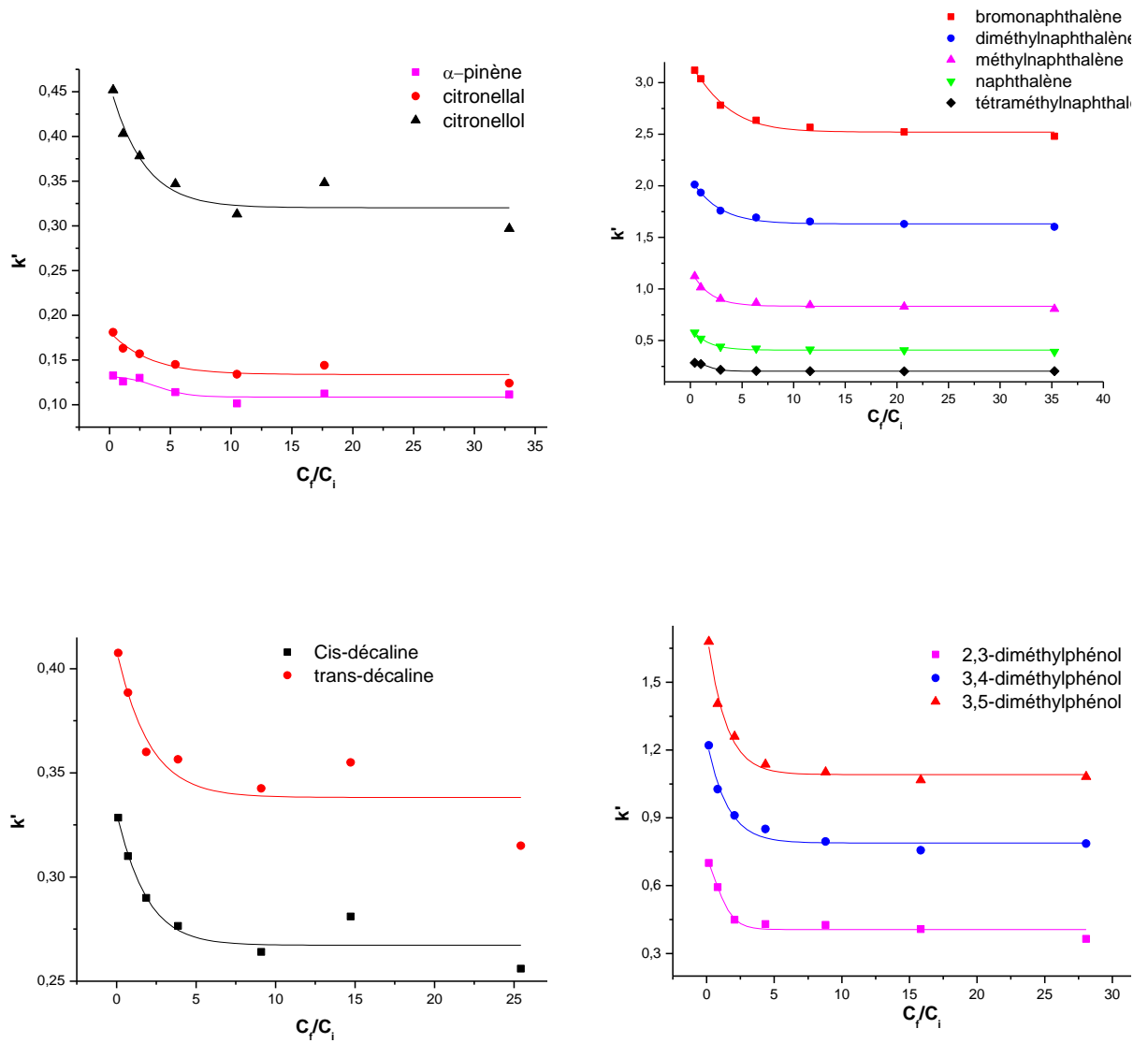


Figure n° 31b : L'évolution du facteur de capacités des molécules sondes en fonction du rapport des concentrations initiale sur les concentrations finales des cristaux liquides de la famille IIB (CO6OH) à 130°C

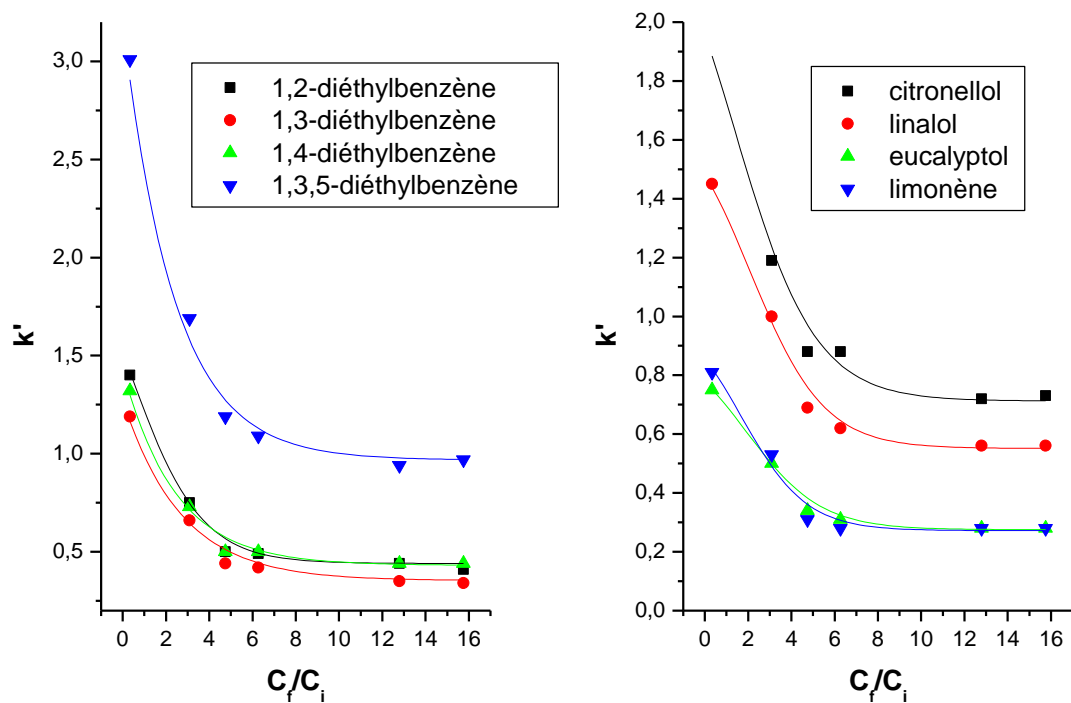
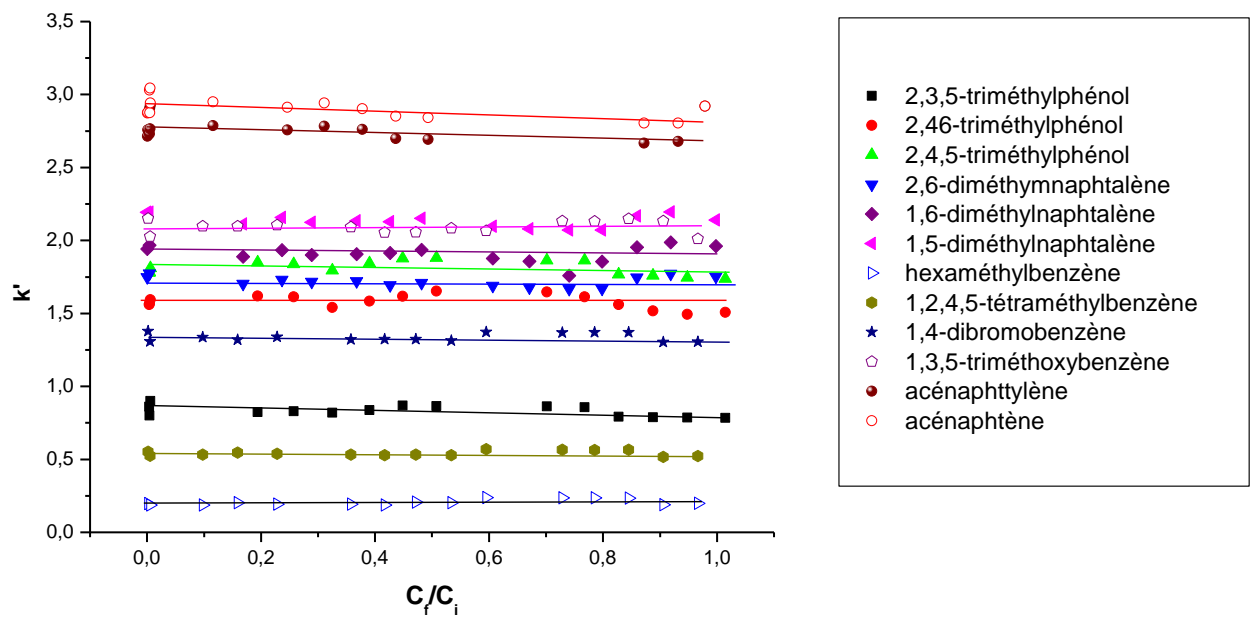


Figure n° 31c : L'évolution du facteur de capacités des molécules sondes en fonction du rapport des concentrations initiale sur les concentrations finales des cristaux liquides de la famille IIa (COD10)

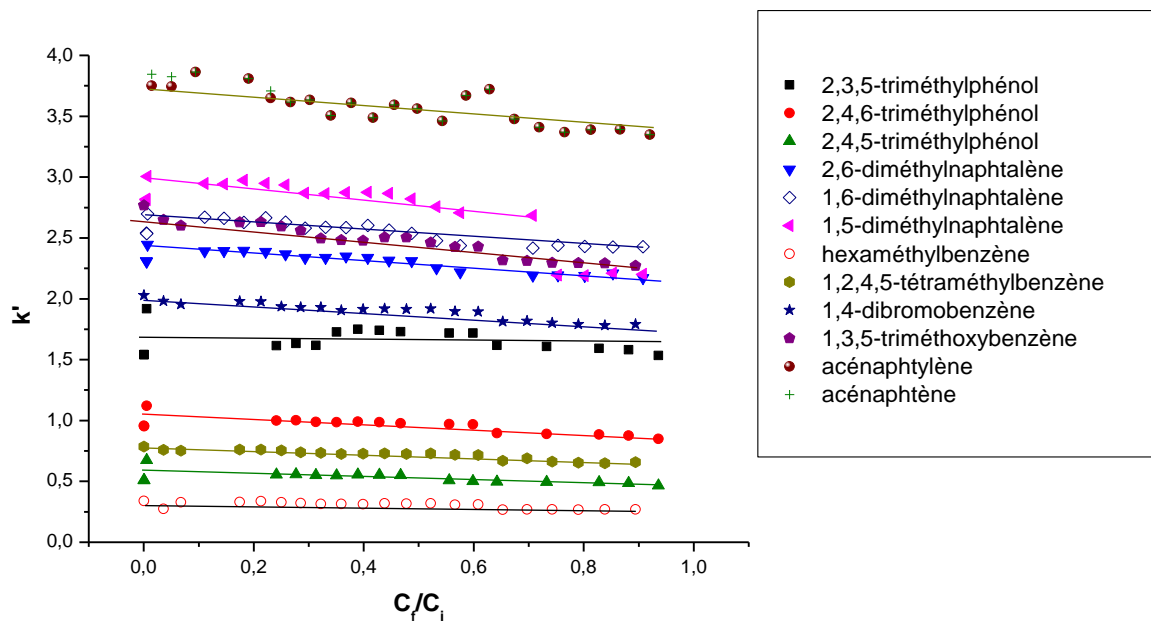
3-Famille III [101] :

Etant donné que la cinétique des deux composés est lente, nous avons suivi à 170°C l'évolution de la réaction jusqu'à 50% de décomposition. En effet, pour atteindre 95% de décomposition il faut sept jours pour COC4 et quatre jours pour COC6 et pour des considérations pratiques nous ne pouvions pas aboutir à ce pourcentage.

Contrairement aux familles I et II les facteurs de capacités des molécules sondes ne changent pas vraiment pour les deux composés COC4 et COC6 au cours de la cyclisation (figure n°32). Les composés finaux et initiaux ont un comportement chromatographique voisin.



(a) : COC4



(b) : COC6

Figure n° 32: L'évolution du facteur de capacités des molécules sondes en fonction du rapport des concentrations initiale sur les concentrations finales des cristaux liquides de la famille III (COC4 et COC6)

4- Conclusion :

Cette étude a révélé les points intéressants suivants :

- Les facteurs de capacités des molécules sondes injectées diminuent durant la réaction de cyclisation pour les cristaux liquides des familles I et II
- Dans la troisième famille (III), le temps de rétention semble constant lorsque la réaction de cyclisation évolue

D- Propriétés séparatives des produits finaux par CPG :

1-Famille I :

1-a- Résultats :

Les paramètres chromatographies sont déterminés pour chaque soluté dans chaque famille de composés injectée. Le tableau III-8 donne le temps de rétention relatif de ces familles. Les figures n°33 et 34 présentent quelques chromatogrammes obtenus.

1-b- Discussion :

Quelques composés dérivés du phénol et du benzène, cis et trans stilbène et quelques composés volatils des produits naturels sont injectés En phase solide.

Nous avons constaté que :

- La phase stationnaire n'est pas sélective pour les dérivés du phénol et du benzène à 150°C, tous les diméthylphénols sortent en même temps et trois composés dérivés polaires du benzène sont seulement séparés.
- Quatre composés dérivés de produit naturels sont séparés à la même température. Le citronellol est élué avant le citronellal (figure n°33C).

Nous pouvons dire que la phase ne présente pas un intérêt analytique majeur en phase solide.

La grande plage nématique du cristal liquide (C-Indazol-CI) qui commence à partir de 232°C et s'étend jusqu'à la température de 413°C nous a permis de tenter la séparation des composés lourds: les polyaromatiques, quelques cétones aromatiques et le couple cis trans stilbène. La phase stationnaire montre des performances analytiques meilleures :

- En effet, à un temps inférieur à trois minutes et à la température de 240°C le couple cis trans stilbène est bien séparé avec une bonne sélectivité. Le cis est élué avant le trans figure n°33A.
- Les dérivés des cétones aromatiques injectés sont séparés en isotherme à 235°C. Le 1'-acétonaphtone est élué avant le 2'-acétonaphtone. Ce dernier a une forme plus linéaire qui lui permet de se glisser entre les molécules du cristal liquide en phase nématique et donc il est plus retenu figure n°33B.
- Parmi neuf composés polyaromatiques, présentant deux à quatre cycles benzéniques injectés, huit pics sont bien séparés en mode de programmation de température. Le naphthalène sort en même temps que le biphényle (figure n° 34A).
- La figure n°34B montre la séparation de composés plus lourds à 320°C à 4 et 6 cycles.

Tableau III-8 : Temps de rétention relatifs (r) obtenus sur la colonne

C-Indazol-Cl de la famille I

	Température °C	Etat du cristal liquide	r
<i>Alkyl phénol</i>			
2,3-diméthyl phénol	150°C	Solide	1
2,4-diméthyl phénol			1
2,5-diméthyl phénol			1
2,4,6-triméthyl phénol			1
2,3,5-triméthyl phénol			1,12
<i>Dérivés du benzène</i>			
chlorobenzène	150°C	Solide	1
1,4-dibromobenzène			1,11
nitrobenzène			1,67
<i>Composés naturels volatils</i>			
menthol	150°C	Solide	1
(+)-bornéol			1,12
(-)-limonène			1,20
citronellol			1,7
citronellal			2,04
<i>Cétones aromatiques</i>			
2'-Chloro acétophénone	235°C	Nématique	1
2-Chloro acétophénone			1,02
1'-acétonaphtone			1,14
benzophénone			1,14
2'-acétonaphtone			1,25
<i>Isomère géométrique</i>			
cis stilbène	240°C	Nématique	1
trans stilbène			1,15
<i>Polyaromatiques</i>			
biphényle	236°C pendant 5 min puis 2° /min jusqu'à 300°C	Nématique	1
naphthalène			1
1,3-benzofluorène			1,02
fluorène			1,11
phénanthrène			1,42
anthracène			1,48
9-méthylanthracène			1,85
11H-benzo[a]fluorène			3,90
triphénylène			6,3
2,3-benzoanthracène (naphthacène)			320°C
1,2-benzoanthracène (benzo[a]anthracène)	1,29		
9,10-diphénylanthracène	1,41		

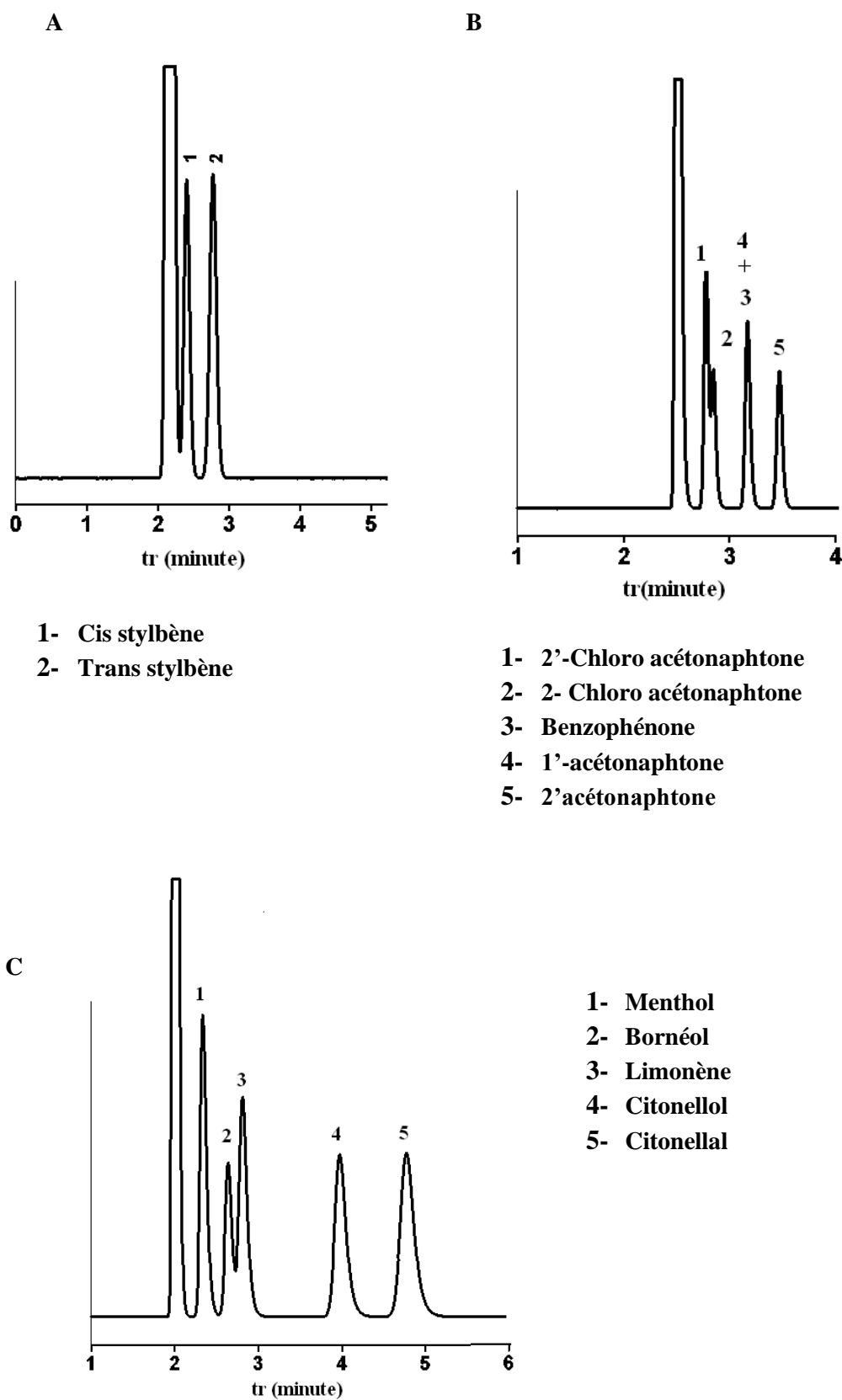


Figure n°33 : Chromatogrammes des composés obtenus par la phase stationnaire de la famille I **A**-à 240°C et **B**-à 235 °C en phase nématique et **C**-à 150°C en phase solide

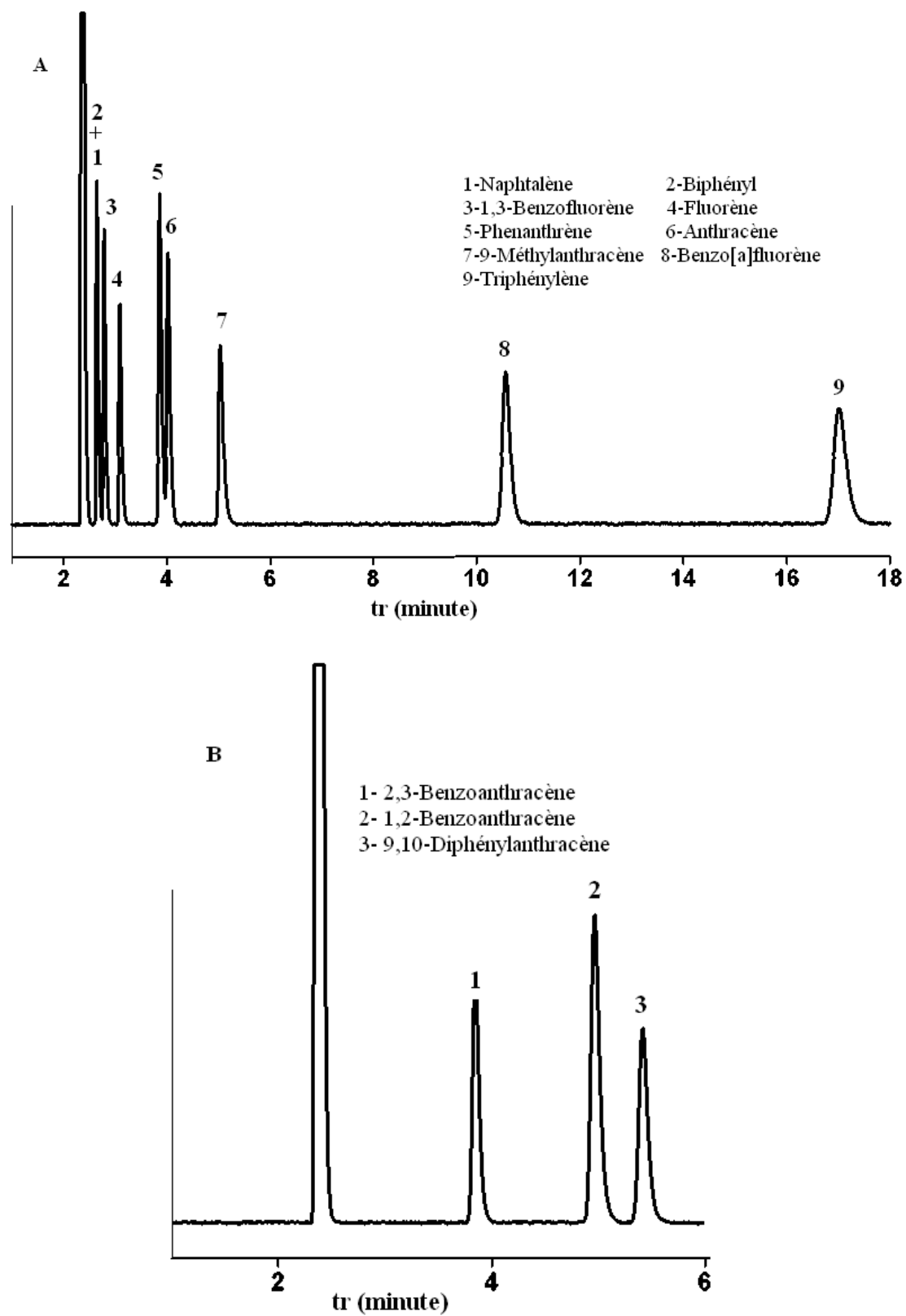


Figure n°34 : Chromatogrammes des composés polyaromatiques obtenus par la phase stationnaire cristal liquide (C-Indazol-Cl) de la famille I

2-Famille II :

2-a- Résultats :

Les tableaux III-9 et III-10 donnent respectivement les temps de rétention relatifs de toutes les familles de composés injectés (dérivés du phénol et du benzène, les composés polyaromatiques, les composés volatils des huiles essentielles) dans les deux phases stationnaires de cette série f-CO6OH et C-Indazol-OC10.

Les figures n°35-44 présentent quelques exemples de chromatogrammes obtenus par les deux colonnes.

2-b- Discussion:

2-b-1-f-CO6OH:

La phase stationnaire f-CO6OH présente de bonnes qualités analytiques notamment dans la plage nématique et liquide.

En phase solide (inférieur à la température de transition 132°C), les dérivés du benzène non polaires ne sont pas bien résolus. Les isomères géométriques cis trans décaline et les *ortho méta para* xylène ne sont pas séparés.

Nous avons obtenu en phase nématique et liquide de bonnes séparations pour les dérivés du phénol, les composés volatils des huiles essentielles, les composés polyaromatiques et les isomères géométriques.

- 1- les alkyles phénols[100] sont élués à 135°C (phase nématique) avec une bonne sélectivité. Tous les isomères diméthyles et triméthylphénols sont résolus. Il faut noter que les isomères 3,5-diméthyl phénol et le 2,3,5-triméthyl phénol sont plus retenus, ceci correspond bien au fait que la forme prolongée de ces molécules leurs permettent de s'aligner entre les molécules du cristal liquide dans la phase nématique (figure n°35).
- 2- Quelques dérivés halogénés et nitrés du phénol et du benzène sont séparés dans la phase nématique en programmation de température (figure n°36).
- 3- Un très grand nombre de composés naturels présents dans les huiles essentielles sont séparé avec une sélectivité acceptable. En effet, parmi

quatorze composés injectés seulement deux couples sont élués en même temps (camphre-citronellol) et (Carvone - carvacrol) (figure n°37).

- 4- Quelques composés polyaromatiques sont élués dans les phases nématiques et liquide en mode programmation de température. Le couple phénanthrène et anthracène est séparé avec une sélectivité faible (figure n°38).
- 5- Les mêmes cétones aromatiques, injectées dans la phase stationnaire de la famille I, ont été injectées sur cette colonne dans la phase nématique. Une bonne séparation est obtenue notamment la résolution du couple 1'-acénaphthone et benzophénone (rappelant que ce couple n'est pas séparé dans la colonne de la famille I) (figure n°40).
- 6- Les isomères géométriques du stilbène et de la décaline sont séparés en phase liquide avec une bonne sélectivité. Le cis est élué avant le trans.

Nous avons noté que dans le cas de la décaline la résolution augmente de la phase solide vers la phase liquide, la sélectivité entre le couple cis/trans est égale respectivement à 1 en phase solide à 120°C, 1,184 en phase nématique à 133°C et 1,47 en phase liquide à 205°C.

Cependant, nous avons pu séparer le couple cis /trans décaline à 120°C obtenue par refroidissement de la colonne à partir d'une température supérieur à 132°C (température de transition solide-nématique) (figure n°41). A cette température, le cristal liquide se trouve en état métastable de surfusion. La phase nématique se prolonge jusqu'à la température de 115°C pendant ce processus. Plusieurs travaux ont traité les propriétés analytiques des cristaux liquides dans l'état métastable de surfusion [99].

2-b-2-C-Indazol-OC10 :

La phase a montré une bonne efficacité vis-à-vis les composés phénoliques et les composés polyaromatiques en phase nématique (Tableau III-10):

- Nous avons obtenu une bonne séparation entre les *ortho*, *méta* et *para* phénylphénols en phase nématique (figure n°42). Le *para* et le *méta* éthylphénols sont élués en même temps.
- Les diméthylphénols ont été chromatographiés en phase nématique avec les mêmes conditions. Cependant, le couple 3,5-diméthyl phénol et le 2,3-diméthyl phénol n'est pas résolu (tableau III-10).
- Une série de sept composés phénoliques, principalement des dérivés halogénés, ont été séparés avec une bonne résolution dans le domaine nématique figure n°43.
- Les composés polyaromatiques injectés sont aussi séparés dans les mêmes conditions. Une bonne sélectivité est obtenue entre les couples méthylnaphtalène et diméthylnaphtalène. Cependant les couples acénaphène et acénaphylène n'est pas résolu. (figure n°44).

Tableau III-9 : Temps de rétention relatifs de toutes les familles obtenus par la phase stationnaire f-CO₆OH (famille II)

	Température °C	Etat du cristal liquide	<i>r</i>		
Dérivés du benzène					
Toluène	60°C	solide	1		
o-xylène			1.06		
m-xylène			1.06		
p-xylène			1.06		
Ethylbenzène			1.21		
Cumène			1.21		
Isobutylbenzène			1.27		
1,2-diéthylbenzène			1.36		
1,3-diéthylbenzène			1.37		
1,4-diéthylbenzène			1.37		
Hexaméthylbenzène			1.81		
Hexylbenzène			2.2		
Dérivés du phénol					
Phénol	135°C	Nématique	1		
2,3-diméthylphénol			2,54		
2,4-diméthylphénol			1,79		
2,5-diméthylphénol			1,94		
2,6-diméthylphénol			1,15		
3,5-diméthylphénol			2,88		
3,4-diméthylphénol			3,48		
4-éthylphénol			2,54		
2,4,6-triméthylphénol			1,74		
2,3,5-triméthylphénol			4,12		
2,4,5-triméthylphénol			3,93		
2,4-dinitrophénol			140°C pendant 5 min puis 10°C/min jusqu'à 190°C	Nématique	1
o-nitrophénol					1.30
4-chlorophénol	2.76				
2,4,6-trichlorophénol	2.88				
4-chloro,3-méthyl phénol	3.48				
4-bromophénol	4.02				
Pentachloro-phénol	10.58				

Tableau III-9 (suite)

<i>Composés volatils des huiles essentielles</i>	120°C pendant 3 min puis 2°C/min jusqu'à 80°C	Solide puis nématique	
α -pinène			1
Eucalyptol			1.04
Limonène			1.10
Fenchone			1.14
Camphre			1.18
Citronellol			1.18
Bornéol			1.23
Menthol			1.28
Isopinocampéol			1.31
Citronellal			1.38
Carvone			1.59
Carvacrol			1.59
Bromocamphore			2.53
Vanilline			5.66
<i>Polyaromatiques</i>	180°C pendant 4 min puis 2°/min jusqu'à 240°C	Nématique puis liquide	
Naphthalène			1
Perydroanthracène			1.10
1-Méthyl-naphthalène			1.23
Biphényle			1.34
1,6-diméthyl-naphthalène			1.43
acénaphthylène			1.61
Fluorène			2.17
Phenanthrène			4.39
Anthracène			4.63
9-Méthyl-anthracène			5.99
1,3-Benzo fluorène			6.99
<i>Cetones aromatique</i>	140°C pendant 5 min puis 4°/min jusqu'à 180°C	Nématique	
2'-chloroacétophenone			1
2-chloroacétophenone			1.34
1-acetonaphtone			3.27
2-acetonaphtone			3.82
Benzophenone			3.20
<i>isomères Cis et trans</i>			
Trans-décline	120°C	Solide	1
Cis-décaline			1.01
Trans-décaline	133°C	Nématique	1
Cis-décaline			0.75
Trans-stilbène			1
Cis-stilbène			0.45
Trans-stilbène	205°C	Liquide	1
Cis-stilbène			1.02

Tableau III-10 : Temps de rétention relatifs de toutes les familles obtenus par la phase stationnaire C-Indazol-OC10+ diacide (famille II)

	Température	Etat	r
<i>Dérivés du phénol</i>	140°C pendant 5 min puis 5°C/min jusqu'à 200°C	Nématique	1
2,6-diméthylphénol			1,06
2,5-diméthylphénol			1,17
3,5-diméthylphénol			1,17
2,3-diméthylphénol			1,27
3,4-diméthylphénol			1,06
<i>ortho</i> -éthylphénol			1,17
<i>méta</i> -éthylphénol			1,17
<i>para</i> -éthylphénol			2,64
<i>ortho</i> -phénylphénol			5,67
<i>méta</i> -phénylphénol			6,3
<i>para</i> -phénylphénol			1
2-chlorophénol			1,15
<i>ortho</i> -nitrophénol			1,31
2,4-dichlorophénol			1,71
4-chloro 3-méthylphénol			2,06
2,4,6-trichlorophénol			3,04
2,6-dichlorophénol			6,76
Pentachlorophénol			
<i>Polyaromatiques</i>			140°C pendant 5 min puis 5°C/min jusqu'à 200°C
Naphtalène	1,04		
1-méthylnaphtalène	1,13		
2-méthylnaphtalène	1,36		
2,6-diméthylnaphtalène	1,53		
1,6-diméthylnaphtalène	1,82		
Acénaphène	1,82		
Acénaphylène	2,15		
Fluorène	3,25		
Phénanthrène	5,81		
Anthracène	6,25		
9-méthylanthracène	7,90		
Fluoranthène			

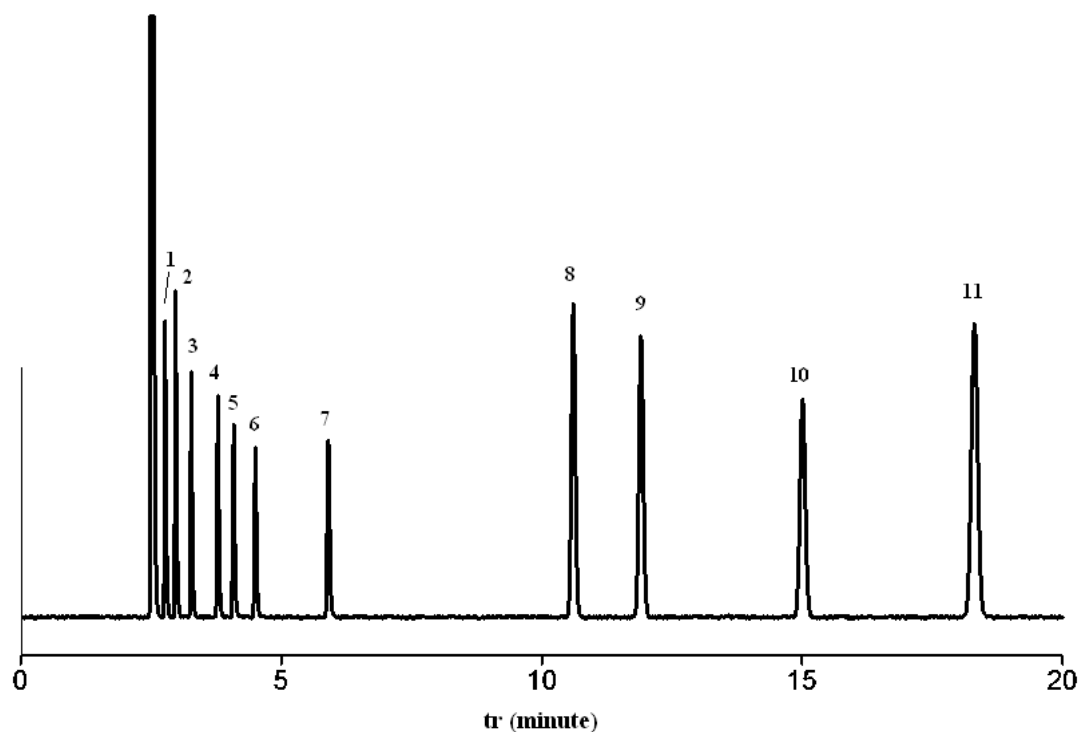


Figure n°35 : Chromatogramme des dérivés du phénol alkylés
famille II (f-CO6OH) à 135°C

1 -Phénol	2 -2,6-diméthylphénol	3 -2,4,6-triméthylphénol
4 -2,4-diméthylphénol	5 -2,5-diméthylphénol	6 -4-éthylphénol
7 -2,3-diméthylphénol	8 -3,5-diméthylphénol	9 -3,4-diméthylphénol
10 -2,4,5-triméthylphénol	11 -2,3,5-triméthylphénol	

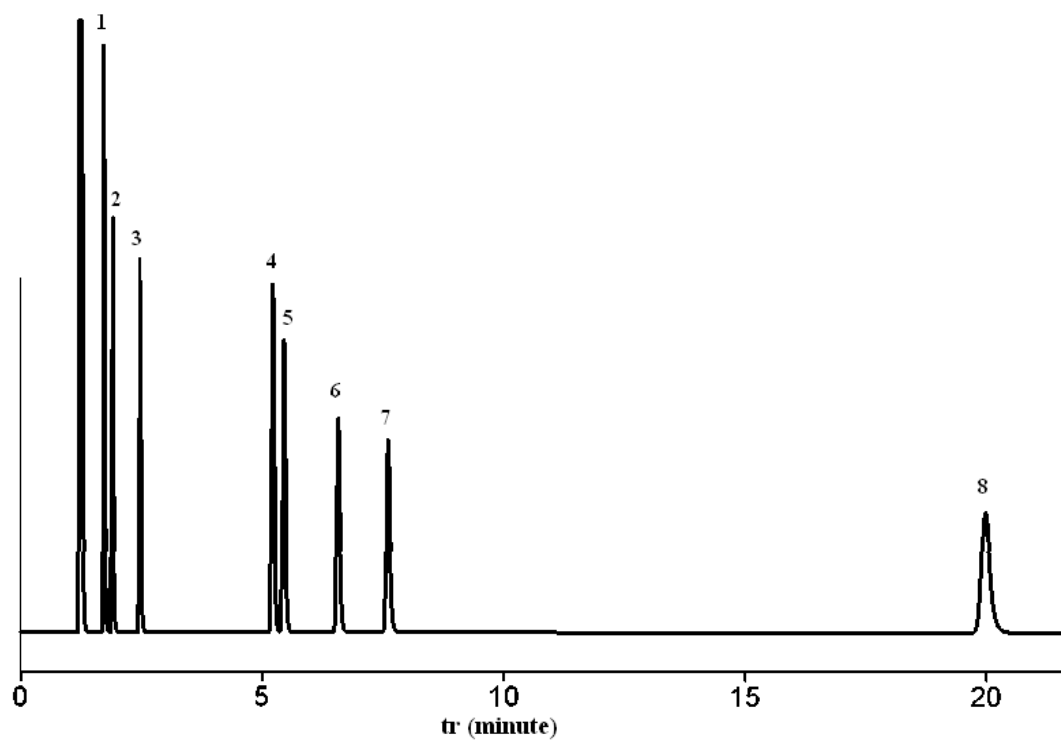


Figure n° 36: Chromatogramme des dérivés du phénol halogénés et nitré famille II (f-CO₆OH) à 140°C pendant 5 min puis 10°/min jusqu'à 190°C

- | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1 -2,4,6- trinitrophénol | 2 -2,4-dinitrophénol | 3 -2-nitrophénol |
| 4 -4-chlorophénol | 5 -2,4,6-trivhlorophénol | 6 -4-chloro3-méthylphénol |
| 7 -4-bromophénol | 8 -pentachlorophénol | |

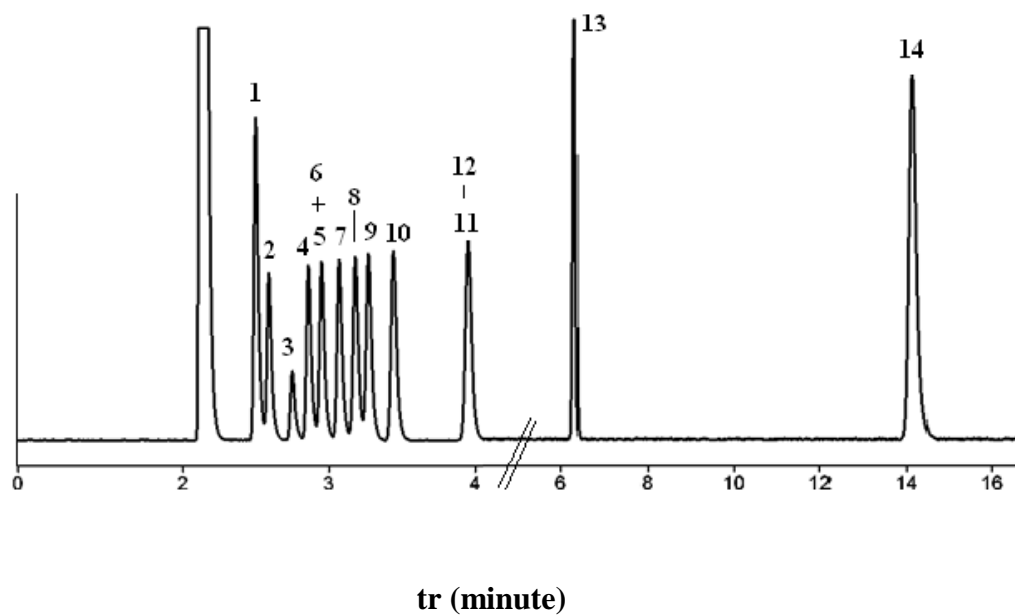


Figure n°37 : Chromatogramme des composés volatils des huiles essentielles
famille II (f-CO6OH)

1-α-Pinène	2- Eucalyptol	3- Limonène	4- Fenchone
5- Camphre	6- Citronellol	7- Bornéol	8- Menthol
9- Isopinocéphol	10- Citronellal	11- Carvone	12- Carvacrol
	13- Bromo camphre	14- Vanilline	

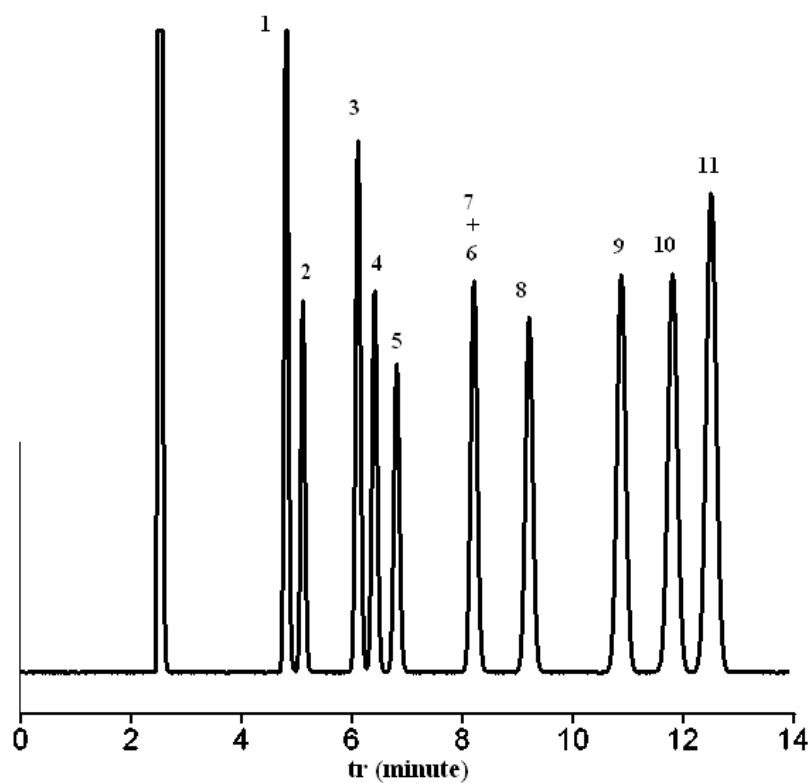


Figure n°38 : Chromatogramme des composés polycycliques aromatiques
série II (f-CO6OH) à 180°C pendant 4 min puis 2°C/min jusqu'à 240°C

1 -Naphthalène	2 -Perhydroanthracène	3 -1-méthyl-naphthalène	4 -Biphényle
5 -1,6-diméthyl-naphthalène	6 -Acénaphthylène	7 -Fluorène	8 -Phénanthrène
9 -Anthracène	10 -9-méthylanthracène	11 -1,3-benzofluorène	

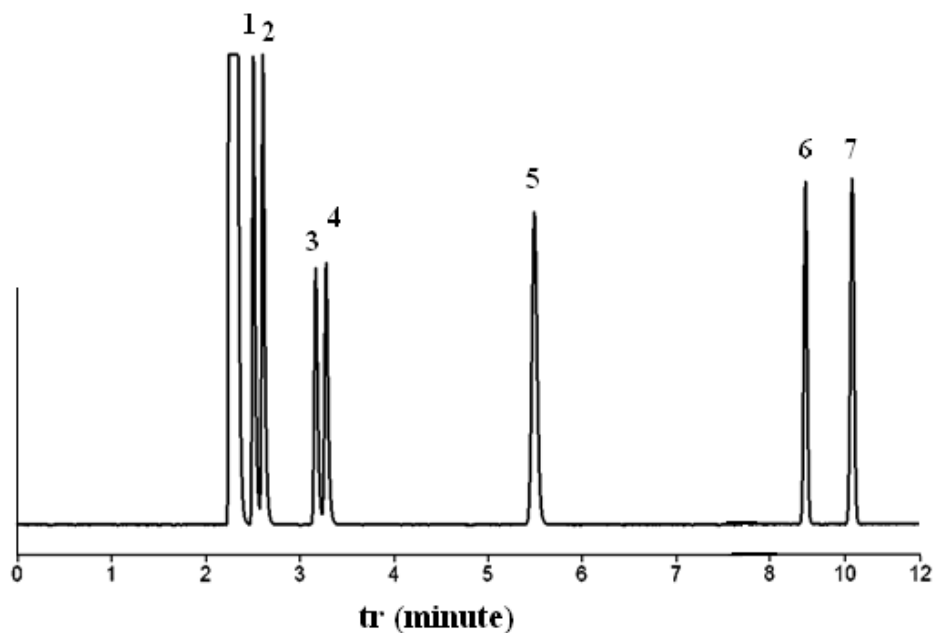


Figure n°39 : Chromatogramme des composés dérivés polaires du benzène série II (f-CO6OH) à 135°C pendant 3 min puis 10°C/min jusqu'à 198°C

1-Ethoxybenzène

2-Chlorobenzène

3-1,4-dibromobenzène

4-Nitrobenzène

5-1,3,5-triméthoxybenzène

6-Hexachlorobenzène

7-1-chloro 2,4-dinitrobenzène

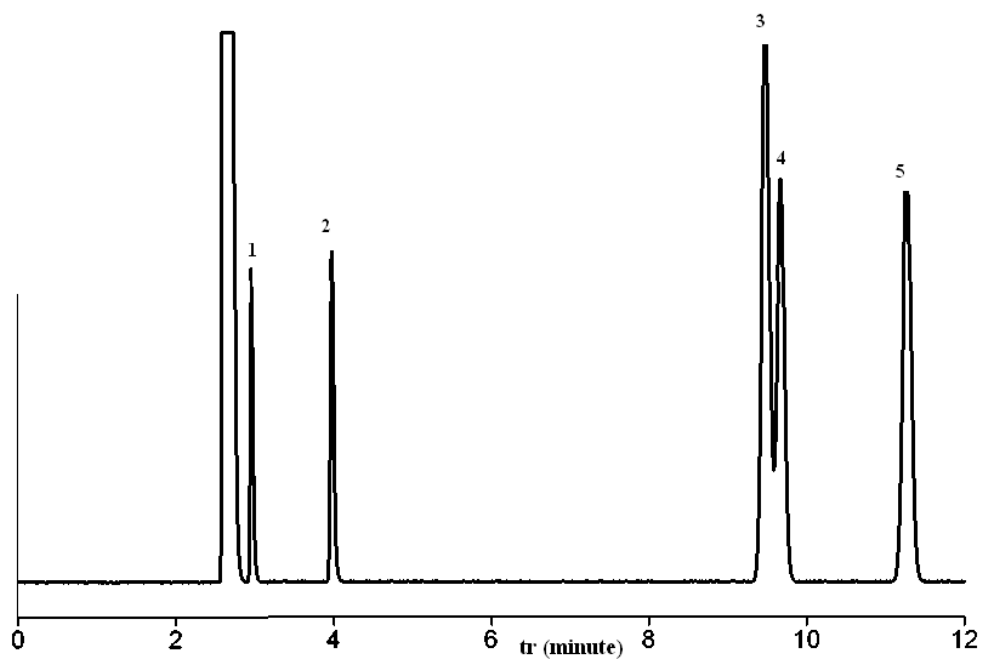


Figure n°40 : Chromatogramme des cétones aromatiques CO6OH famille II

1-2'chloroacétophénone

2-2-chloroactophénone

3-Benzophénone

4-1'-acétonaphtone

5-2'-acétonaphtone

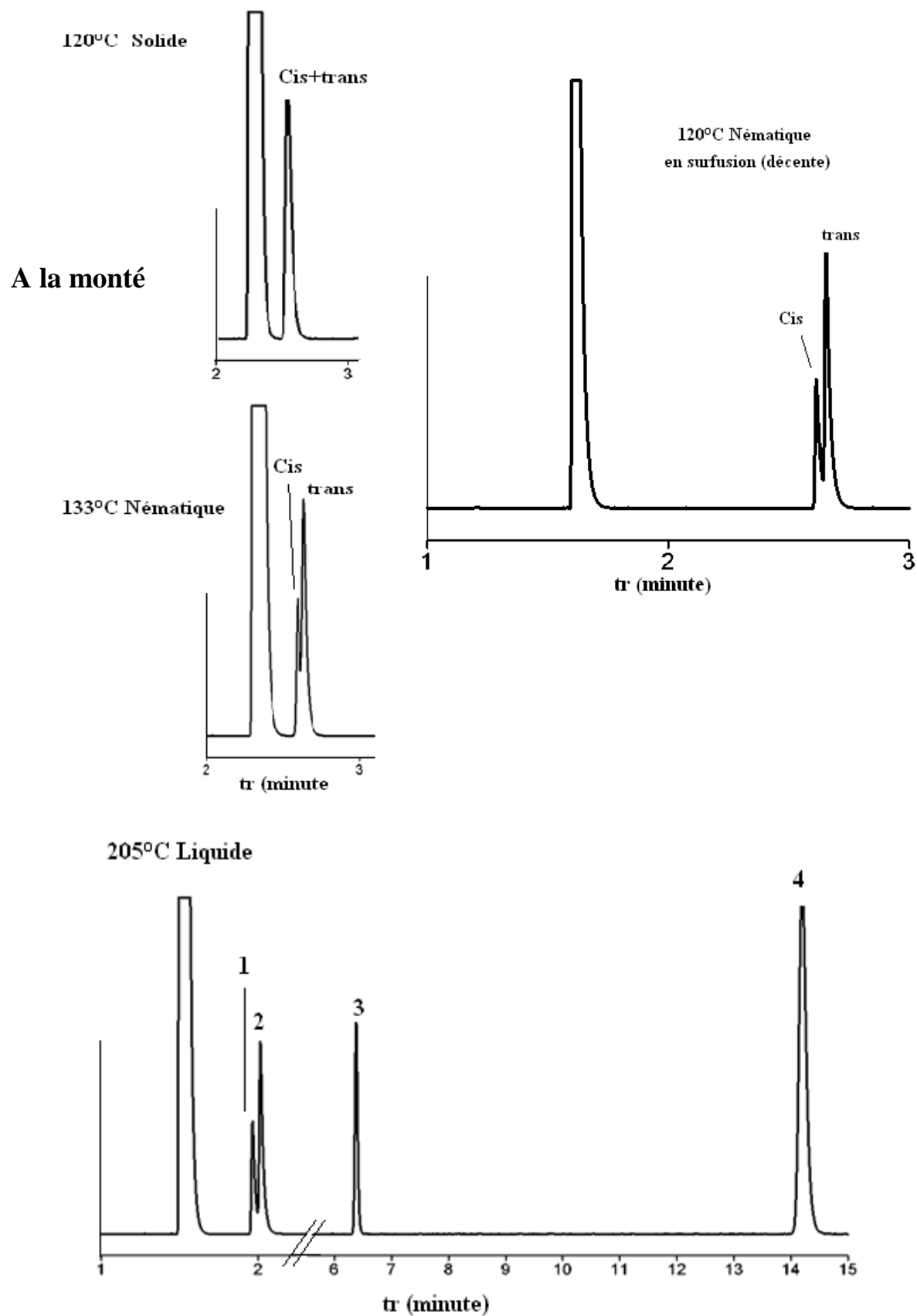


Figure n°41 : Chromatogramme des isomères cis / trans décaline et stilbène
1-cis-décaline, 2- trans décaline, 3- cis-stilbène, 4- trans-stilbène (CO6OH famille II)

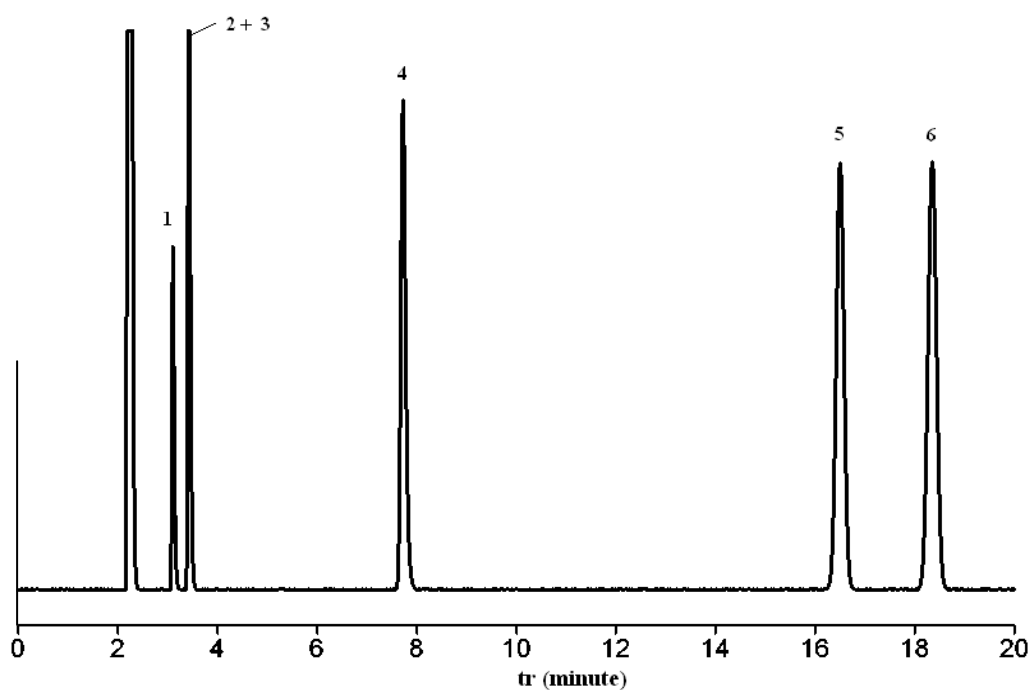


Figure n°42 : Chromatogramme isomères *ortho méta para* phényl et éthyl phénol
famille IIb (C-Indazol-OC10) nématique

1- *o*-éthylphénol

4- *o*-phénylphénol

2- *m*-éthylphénol

5- *m*-phénylphénol

3- *p*-éthylphénol

6- *p*-phénylphénol

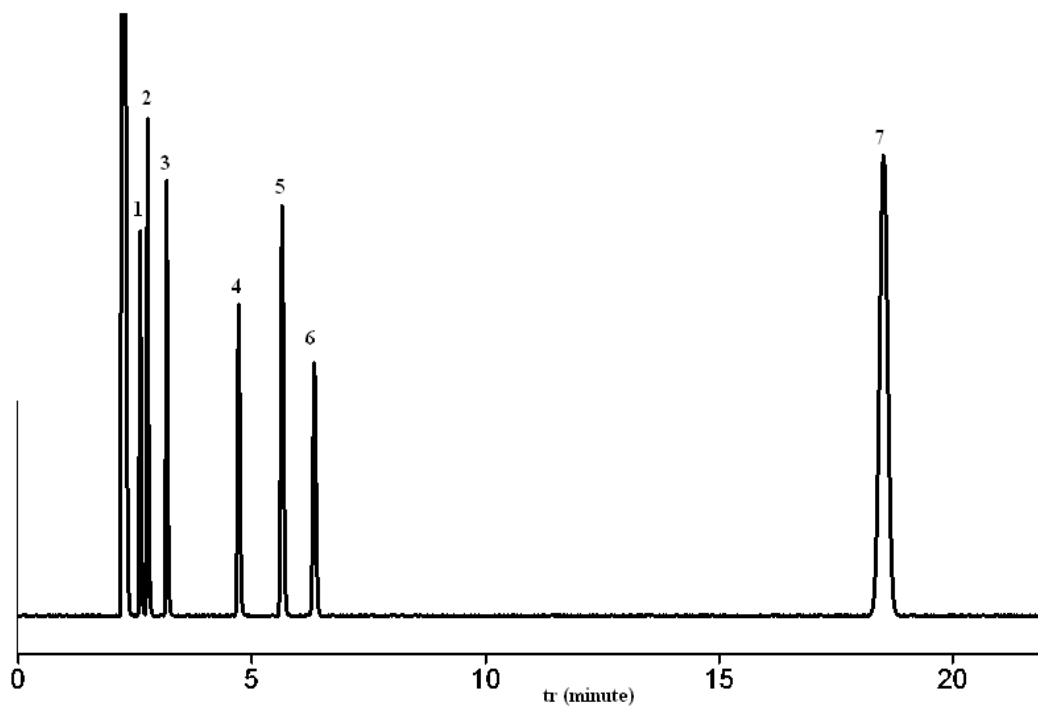


Figure n°43: Chromatogramme des dérivés s du phénol nitré et chlorés
famille IIa (f-COD10)

1-2-chlorophénol

2-2-nitrophénol

3-2,4-dichlorophénol

4-4-chloro 3-méthylphénol

5-2,4,6-trichlorophénol

6-2,6-dichlorophénol

7-Pentachlorophénol

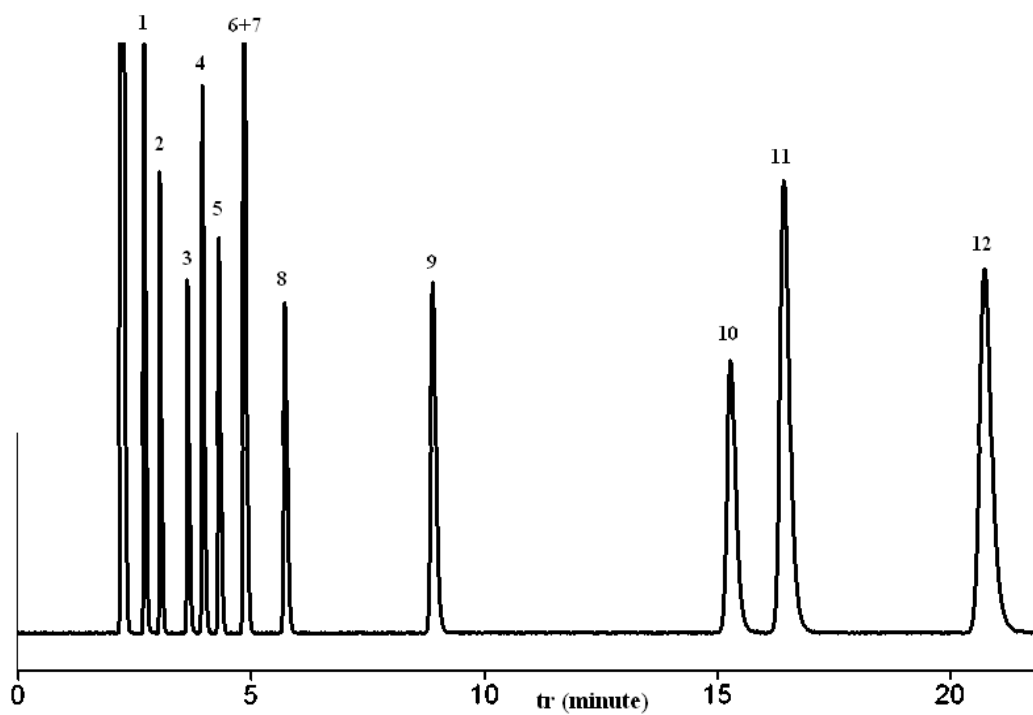


Figure n°44: Chromatogramme des composés polyaromatiques famille IIa (COD10)

1-Naphthalène

2-1-méthyl-naphthalène

3-2-méthyl-naphthalène

4-2,6-diméthyl-naphthalène

5-1,6-diméthyl-naphthalène

6-Acénaphthène

7-Acénaphthylène

8-Fluorène

9-Phénanthrène

10-Anthracène

11-9-méthylanthracène

12-Fluoranthène

3-Famille III :

3-a- Résultats :

Le tableau III-11 présente les temps de rétention relatifs de toutes les familles de composés injectés (dérivés du phénol et du benzène, les composés polyaromatiques, les composés volatils des huiles essentielles) dans les deux phases stationnaires de cette série f-COC4 et f-COC6 et les figures n°45-49 présentent respectivement quelques exemples de chromatogrammes obtenus par les deux colonnes.

3-b- Discussion:

Les deux phases stationnaires f-COC4 et f-COC6 ont montré qu'elles possèdent des qualités analytiques intéressantes pour les familles de composés injectées et ceci dans les domaines nématique et liquide.

Dérivés du benzène:

La séparation est faite dans le domaine nématique puis liquide, l'ordre d'élution des pics suit, généralement, l'ordre croissant de la température d'ébullition, sauf pour quelques cas le Chlorobenzène qui sort après l'éthoxybenzène malgré sa température d'ébullition élevée. Nous avons remarqué que la phase f-COC4 retient plus les dérivés du benzène polaires que la phase f-COC6 (Figure n°45).

Dérivés du phénol (Figure n°46):

Neuf composés alkyl phénol (di, tri et tétra méthyl) sont injectés dans la phase f-COC4 en mode isotherme et en phase nématique. Une bonne résolution est obtenue entre les isomères du diméthylphénol sauf pour le couple 2,4-diméthylphénol et le 2,5-diméthylphénol qui sortent en même temps que le 2,4,6-triméthylphénol.

Le 2,3,5-triméthylphénol est élué après le 2,4,5-triméthylphénol, malgré la température d'ébullition plus élevée de ce dernier. Le 3,5-diméthylphénol est le plus retenu entre les diméthylphénol ce qui est conforme avec les propriétés des cristaux liquides dans la phase nématique. Les composés qui ont une forme allongée sont les plus retenus.

Les mêmes dérivés de l'alkyl phénol ont été séparés dans la phase stationnaire COC6 en phase liquide en mode de programmation de température.

La séparation est meilleure que celle obtenue par la phase COC4 et en un temps plus court. Néanmoins, nous avons constaté que l'ordre d'élution est inversé, par rapport à la phase f-COC4, entre le couple 2,4,6-triméthylphénol et 2,6-diméthylphénol. Nous avons aussi noté que le 2,3,5,6-tétraméthylphénol est plus retenu dans la phase stationnaire f-COC6 alors que dans la phase f-COC4 il est élué avant le 2,4,5-triméthylphénol et le 2,3,5-triméthylphénol.

Dans la phase f-COC6 l'ordre d'élution suit généralement l'ordre croissant de la température d'ébullition des composés dans le domaine liquide.

Cette constatation met bien en évidence l'effet de l'état mésophasique des cristaux liquides sur la séparation. En effet, cet ordre n'est plus respecté pour la phase stationnaire f-COC4. La séparation est réalisée dans l'état nématique du cristal liquide.

Dans les deux phases stationnaires le *p*-chlorophénol et le 2,4-dinitrophénol ne sont pas séparés.

Dérivés du Naphtalène:

Les deux phases stationnaires ont pu séparer quelques dérivés du naphtalène dans la phase liquide l'ordre d'élution est proportionnel aux températures d'ébullition de ces dérivés (Figure n°47).

La phase stationnaire f-COC6 est plus efficace que la phase f-COC4 mais les temps de rétention sont plus longs.

Le couple 1,4-diméthylnaphtalène et 2,3-diméthylnaphtalène n'est pas résolu dans les deux phases. Par contre le couple chloronaphtalène et 1,6-diméthylnaphtalène est bien séparé dans la phase COC6 alors qu'il n'est pas dans la phase COC4.

Les isomères de position *ortho*, *para* et *méta* :

Nous avons injecté les isomères des composés xylènes, crésols, éthylphénols et phénylphénols dans les deux phases stationnaires en phase liquide.

Les constatations suivantes sont faites (Figure n°48) :

- Les deux phases stationnaires n'ont pas pu séparer les couples *méta* - *para* des composés xylène et crésol.
- Les isomères éthylphénol sont bien séparés et avec une bonne résolution dans la phase f-COC6 avec l'ordre d'élution : *ortho*, *para* puis *méta*. Le *para* et le *méta* de l'éthylphénol sortent en même temps dans la phase f-COC4.
- Les isomères du phénylphénol sont séparés dans les deux phases stationnaires. Cependant, la meilleure sélectivité est obtenue avec la phase f-COC4. L'ordre d'élution est le même pour les deux phases (*méta*, *para* puis *ortho*).

Cas des isomères géométriques :

Les deux phases stationnaires ont montré les mêmes caractéristiques séparatives des cristaux liquides vis-vis les isomères cis trans (de la décaïne, citral, nérol-géranol). L'isomère cis est toujours élué avant le trans.

Composés volatils des huiles essentielles :

Les composés volatils des huiles essentielles sont séparés en mode de programmation de température allant de l'état solide nématique jusqu'au liquide pour la phase f-COC4 et de l'état nématique jusqu'au liquide pour la phase f-COC6.

La phase f-COC4 donne une bonne séparation avec une sélectivité acceptable sauf pour le couple Nérol / Cis-Citral qui sortent en même temps.

Dans le cas de la phase f-COC6 tous les composés sont séparés sauf pour le couple Cis, trans citral qui sort en même temps avec β -ionone. L'ordre d'élution du limonène et l'eucalyptol est inversé dans la phase f-COC6 (Figure n°49).

Nous avons aussi constaté que :

- La phase f-COC4 présente une grande capacité séparative dans l'état nématique alors que l'état liquide de la phase f-COC6 a donné une faible séparation.
- les temps de rétention des produits a groupements polaires sont plus longs que celui des produits a groupements non polaires ceci nous donne une idée sur la polarité des deux phases stationnaires.

3-c-Comparaison entre les deux phases stationnaires :

Les deux colonnes ont des qualités de séparation chromatographiques remarquables.

La séparation des isomères géométriques est réalisée dans les phases nématiques des deux cristaux liquides, l'isomère cis et élué avant le trans ce qui en accord avec les propriétés des cristaux liquides (l'effet de la forme des molécules et l'arrangement ordonné de la phase nématique).

La colonne f-COC6 est plus appropriée pour la séparation des isomères de position des alkylphénol.

L'ordre d'éluion des pics est presque le même pour les deux sauf pour les dérivées d'alkyle phénol et les produits naturels.

Tableau III-11 : Temps de rétention relatifs de toutes les familles obtenus par les phases stationnaires f-COC4 et f-COC6
(famille III)

	f-COC4			f-COC6		
	T °C	Etat	r	T °C	Etat	r
<i>Dérivés du benzène</i>						
Cumène	100°C pendant 10 min puis 2°/min jusqu'à 170°C	N	1	100°C pendant 5 min puis 2°/min jusqu'à 170°C	N	1
Pseudocumène		N	1.26		N	2.11
1,2,3 –triméthylbenzène		N	2.85		I	2.58
1,2,4,5–tétraméthylbenzène		N	3.77		I	3.75
Hexylbenzène		N	6.45		I	5.48
Hexaméthylbenzène		N	10.17		I	7.03
Ethoxybenzène		N	1.07		N	0.40
Chlorobenzène		N	1.41		N	0.95
Phénylethanol		N	10.56		N	1.25
1,4 –dibromobenzène		I	12.18		N	2.17
Nitrobenzène		I	13.65		I	3.35
1,3,5-trimethoxybenzène		I	14.09		I	4.68
Hexachlorobenzène		I	19.33		I	7.31
<i>Dérivés du phénol</i>						
2,6–diméthylphénol	120°C	N	1	100°C pendant 10 min puis 2°/min jusqu'à 170°C	N	1
2,4,6 –triméthylphénol		N	1.66		N	0.73
2,5-diméthylphénol		N	1.66		N	1.12
2,4– diméthylphénol		N	1.66		N	0.99
2,3– diméthylphénol		N	2.09		N	1.05
3,5– diméthylphénol		N	2.34		N	1.12
2,3,5,6 – tétraméthylphénol		N	2.45		N	1.40
2,4,5– triméthylphénol		N	3.17		N	1.24
2,3,5 – triméthylphénol		N	3.30		N	1.34
O-Nitrophénol		I	1		I	1
P-Chlorophénol	150°C pendant 10 min puis 2°/min jusqu'à 180°C	I	3.03	150°C pendant 5 min puis 2°/min jusqu'à 190°C	I	2.40
2,4–dinitrophénol		I	3.03		I	2.40

Tableau III-11 :(suite)

	f-COC4			f-COC6		
	T °C	Etat	r	T °C	Etat	r
<i>Dérivés du Naphtalène</i>						
Cis-décaline	150°C pendant 15 min puis 1°/min jusqu'à 180°C	I	1	100°C pendant 10 min puis 2°/min jusqu'à 190°C	N	1
Trans-décaline		I	1.35		N	1.16
Tétrahydronaphtalène		I	3.48		N	3.37
Naphtalène		I	6.58		I	5.03
2-méthylnaphtalène		I	11.74		I	7.22
1-méthylnaphtalène		I	12.91		I	7.66
2,6-diméthylnaphtalène		I	19.79		I	8.96
1,6-diméthylnaphtalène		I	21.45		I	9.09
Chloronaphtalène		I	21.45		I	9.51
1,4-diméthylnaphtalène		I	23.48		I	9.81
2,3-diméthylnaphtalène		I	23.48		I	9.81
Bromonaphtalène		I	31.04		I	10.96
<i>Isoèmres Cis et trans</i>						
Trans-décaline	120°C	N	1	105°C	N	1
Cis-décaline		N	0.74		N	0.87
Trans citral	120°C	N	1	110°C	N	1
Cis-citral		N	0.92		N	0.82
Géranol	120°C	N	1	110°C	N	1
Nérol		N	0.41		N	0.88

Tableau III-11 :(suite)

	f-COC4			f-COC6						
	T °C	Etat	r	T °C	Etat	r				
Composés volatils des huiles essentielles	90°C pendant 10 min puis 2°/min jusqu'à 125°C, palier pendant 10 min à 125°C puis 5°/min jusqu'à 150°C			80°C pendant 10 min puis 2°/min jusqu'à 190°C						
Camphene							S	1	N	1
α -Terpinène							S	1.50	N	2.35
Eucalyptol							N	2.11	N	3.93
Limonène							N	2.26	N	2.60
Linalol							N	2.84	I	5.98
Fenchone							N	2.54	I	5.38
Nérol							N	6.26	I	7,35
Citronellal							N	6.46	I	6.45
Camphre							N	8.86	I	7.19
Décanol							N	10.18	I	7.57
Menthol							N	11.57	I	7.83
Undécanol							N	12.05	I	8.17
Géraniol							N	12.80	I	8.31
Cis-Citral							N	12.80	I	8.05
β-Ionone							N	14.10	I	8.05
Tran- Citral							I	16.20	I	8.05
(±) Carvone	I	18.80	I	9.85						
α -Ionone	I	21.10	I	10.85						

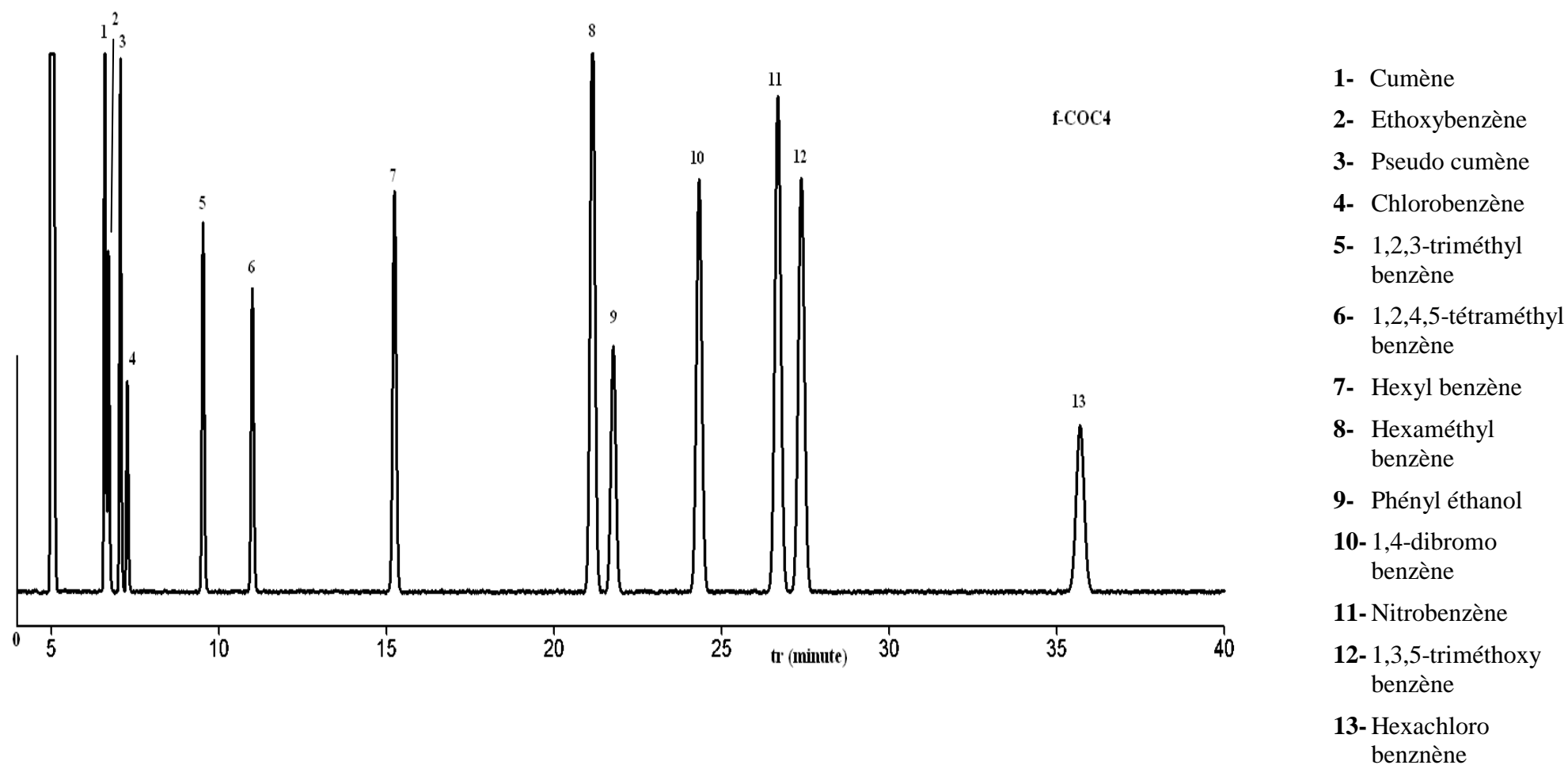


Figure n°45a : Chromatogramme des dérivés du benzène obtenus par les phases stationnaires de la famille III

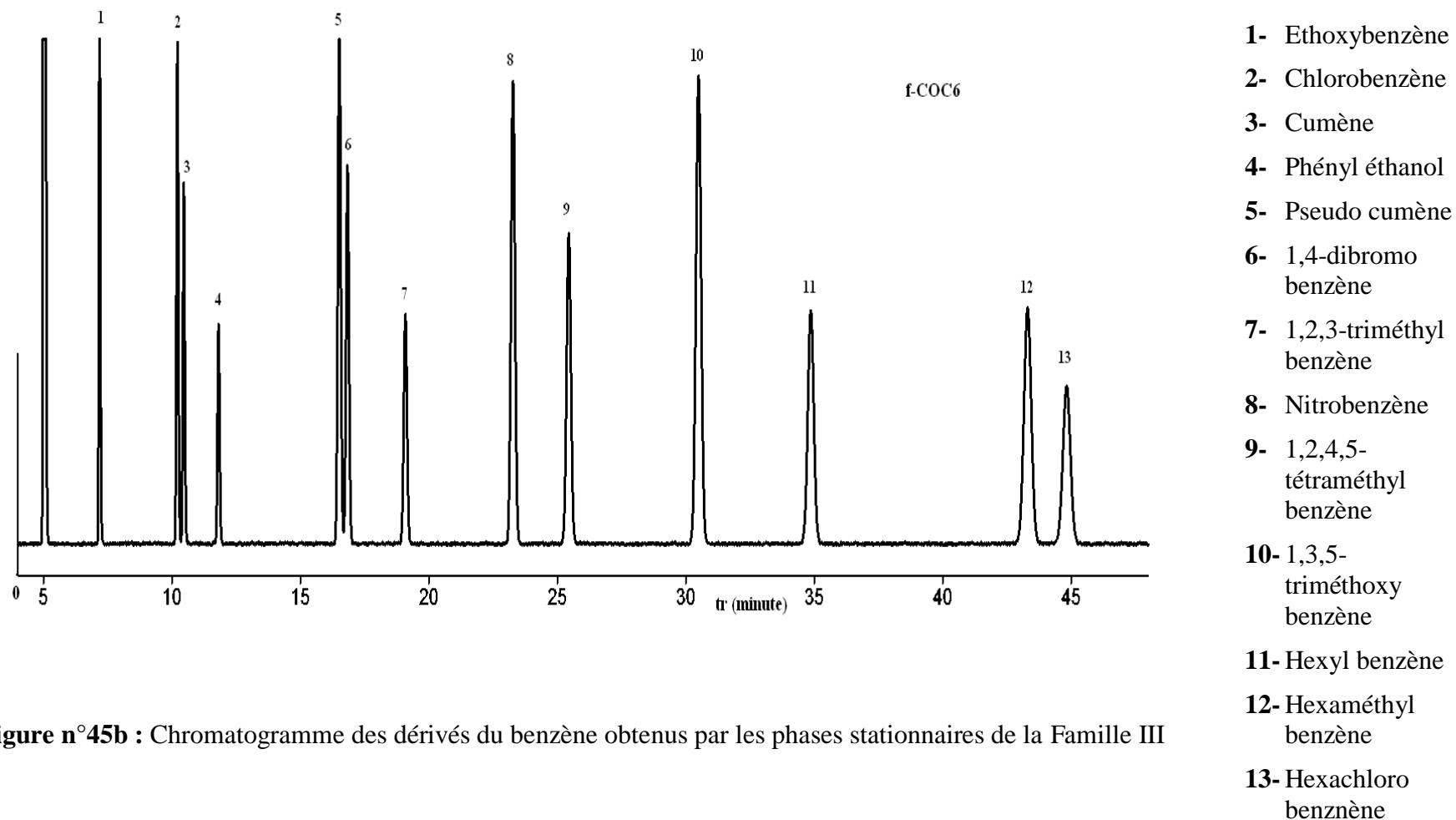


Figure n°45b : Chromatogramme des dérivés du benzène obtenus par les phases stationnaires de la Famille III

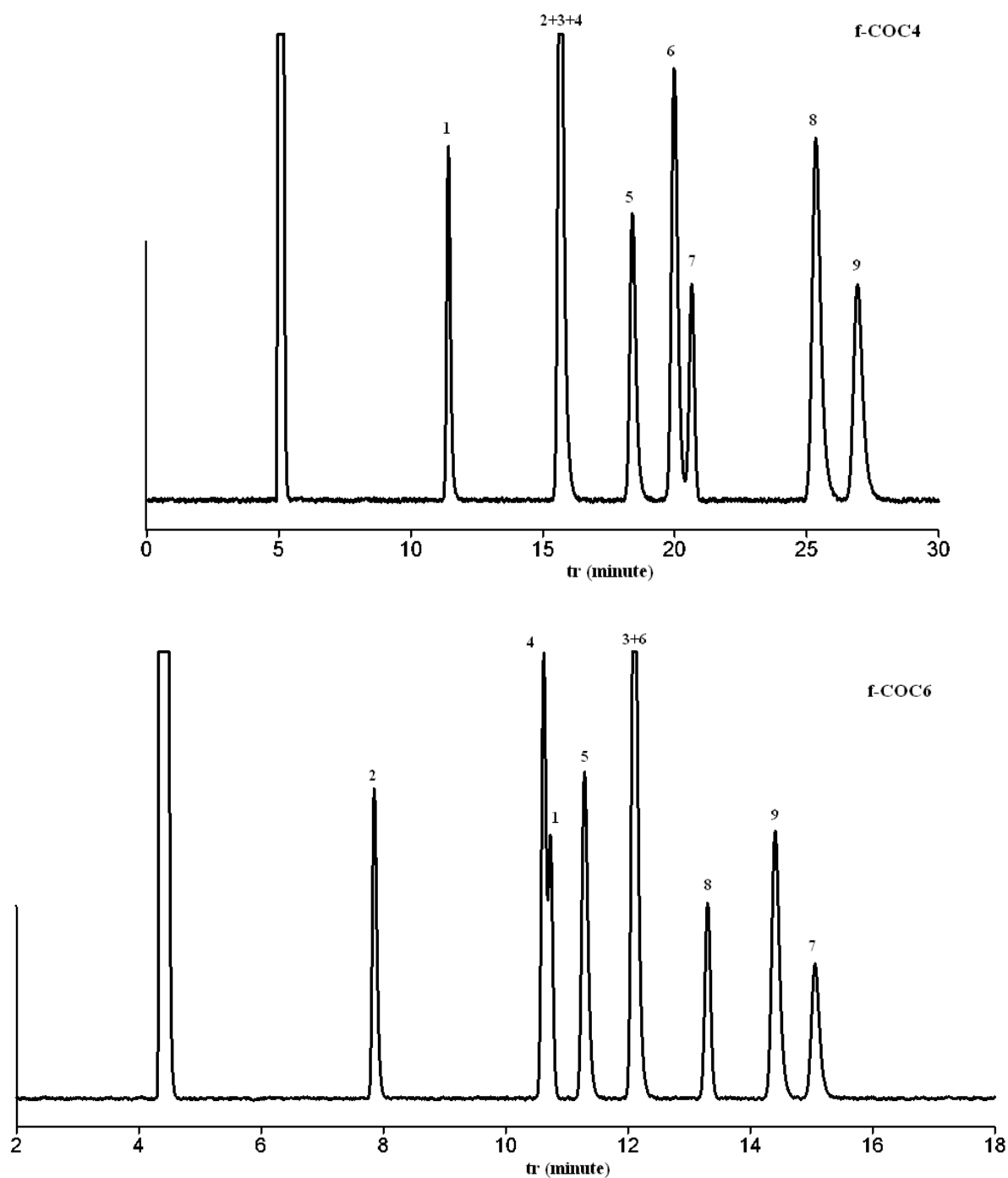
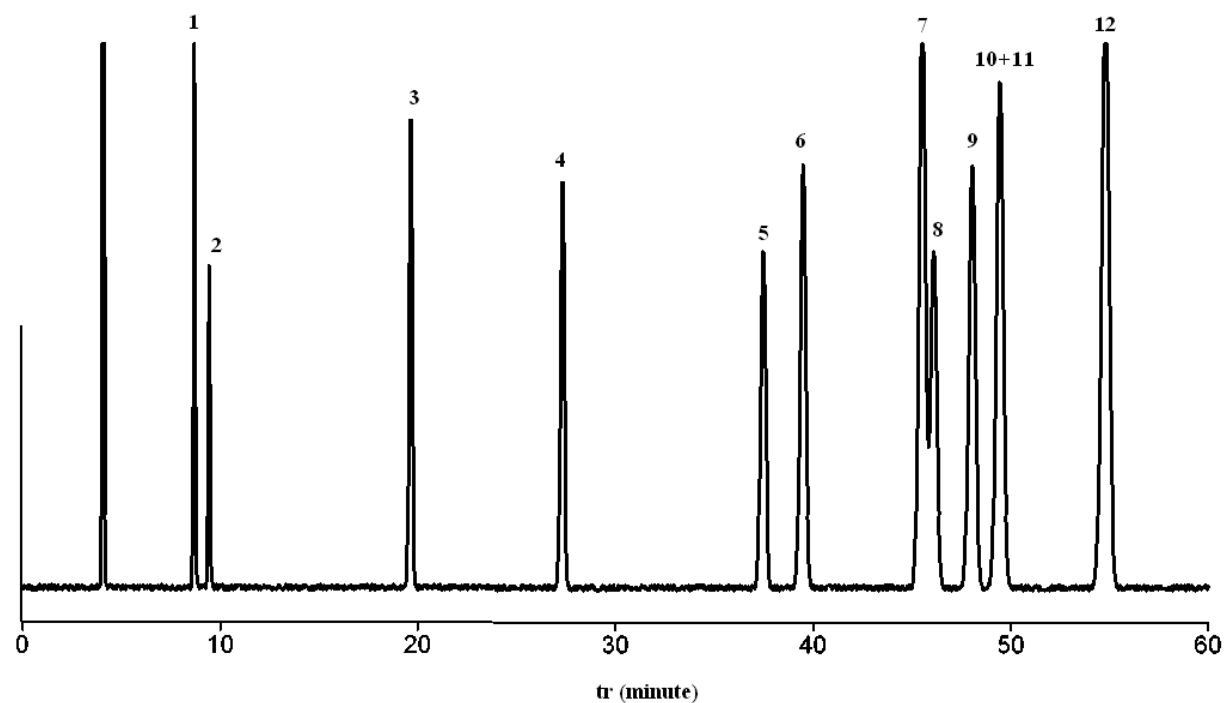


Figure n°46 : Chromatogrammes des dérivés du phénol méthylés obtenus par les phases stationnaires de la famille **III**

- 1**-2,6-diméthylphénol **2**- 2,4,6-triméthylphénol **3**-2,5-diméthylphénol **4**-2,4-diméthylphénol
5-2,3-diméthylphénol **6**-3,5-diméthylphénol **7**-2,3,5,6-tétraméthylphénol
8-2,4,5-triméthylphénol **9**-2,3,5-triméthylphénol



- 1-Cis-décaline
- 2-Trans-décaline
- 3-Tétrahydronaphtalène
- 4-Naphtalène
- 5-2-méthylnaphtalène
- 6-1-méthylnaphtalène
- 7-2,6-diméthylnaphtalène
- 8-1,6-diméthylnaphtalène
- 9-Chloronaphtalène
- 10-1,4-diméthylnaphtalène
- 11-2,3-diméthylnaphtalène
- 12-Bromonaphtalène

Figure n°47a : Chromatogramme des dérivés du naphtalène obtenus par la phase COC4

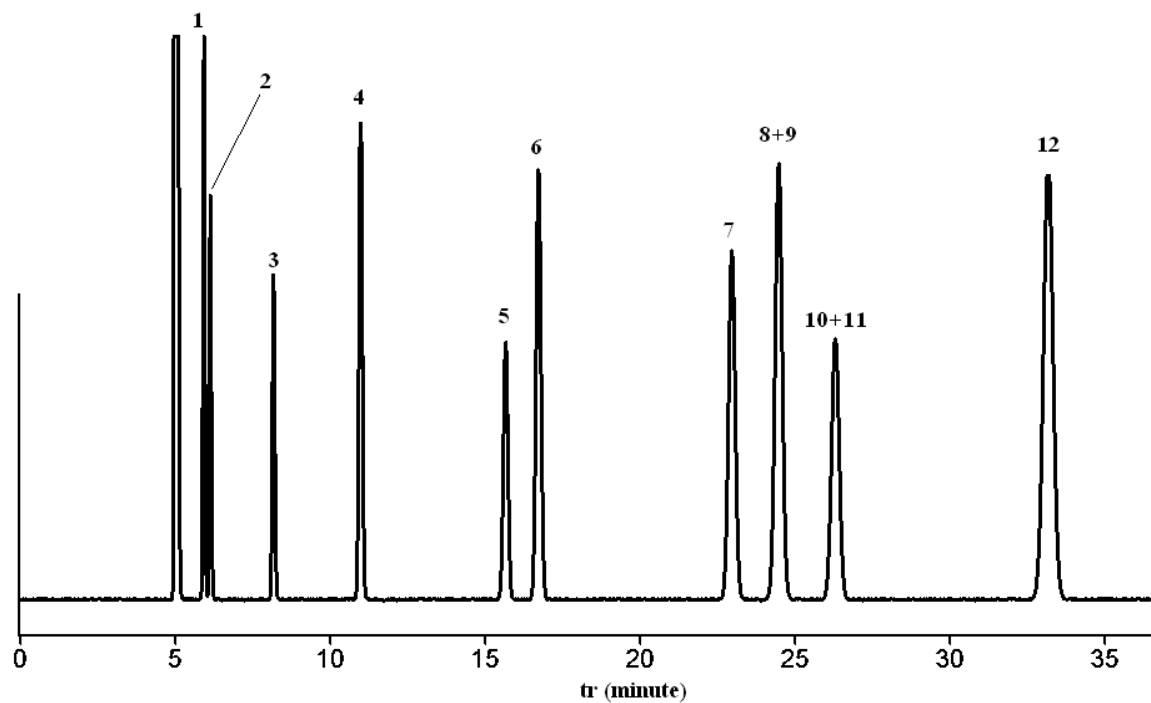


Figure n°47b : Chromatogramme des dérivés du naphthalène obtenus par la phase COC6

1-Cis-décaline

2-Trans-décaline

3-Tétrahydronaphtalène

4-Naphtalène

5-2-méthylnaphtalène

6-1-méthylnaphtalène

7-2,6-diméthylnaphtalène

8-1,6-diméthylnaphtalène

9-Chloronaphtalène

10-1,4-diméthylnaphtalène

11-2,3-diméthylnaphtalène

12-Bromonaphtalène

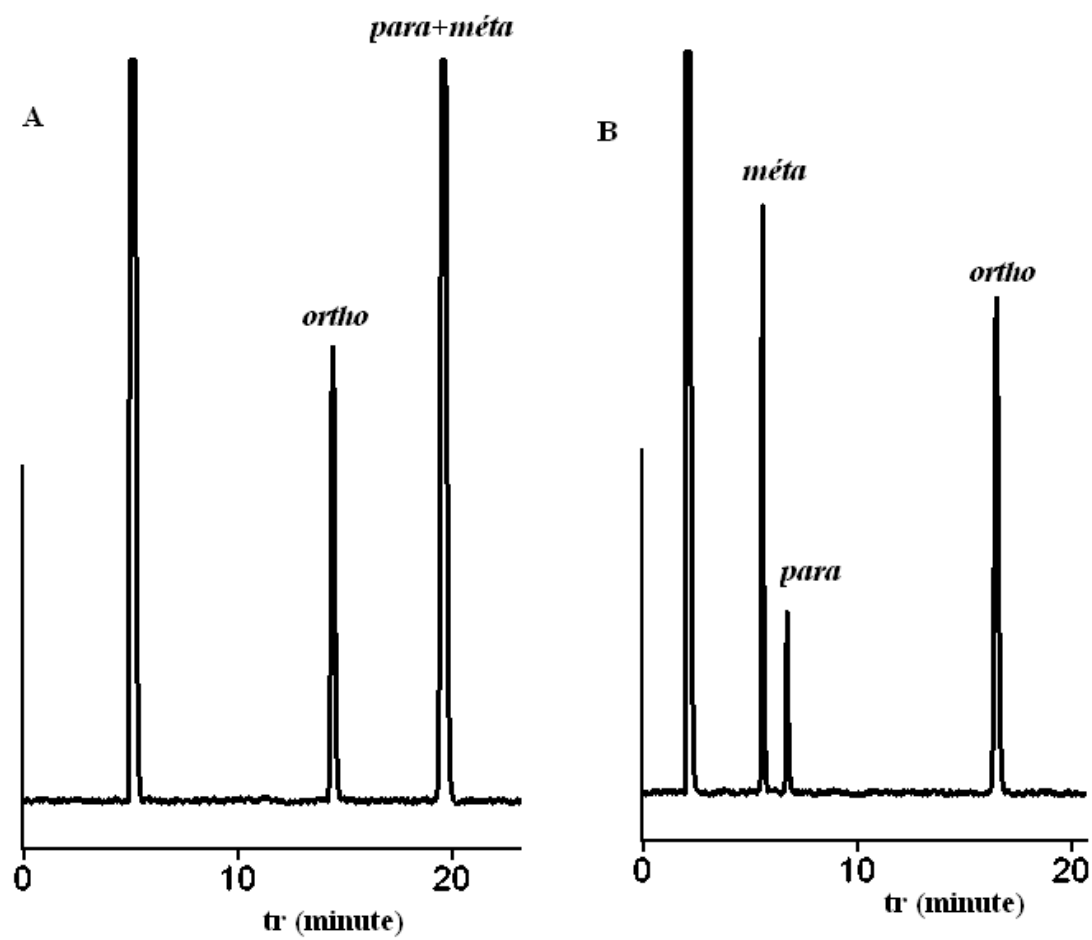


Figure n°48a : Chromatogramme des isomères du **A** : Ethylphénol **B** : Phénylphénol obtenu par la phase COC4

Isotherme à 150°C en phase liquide

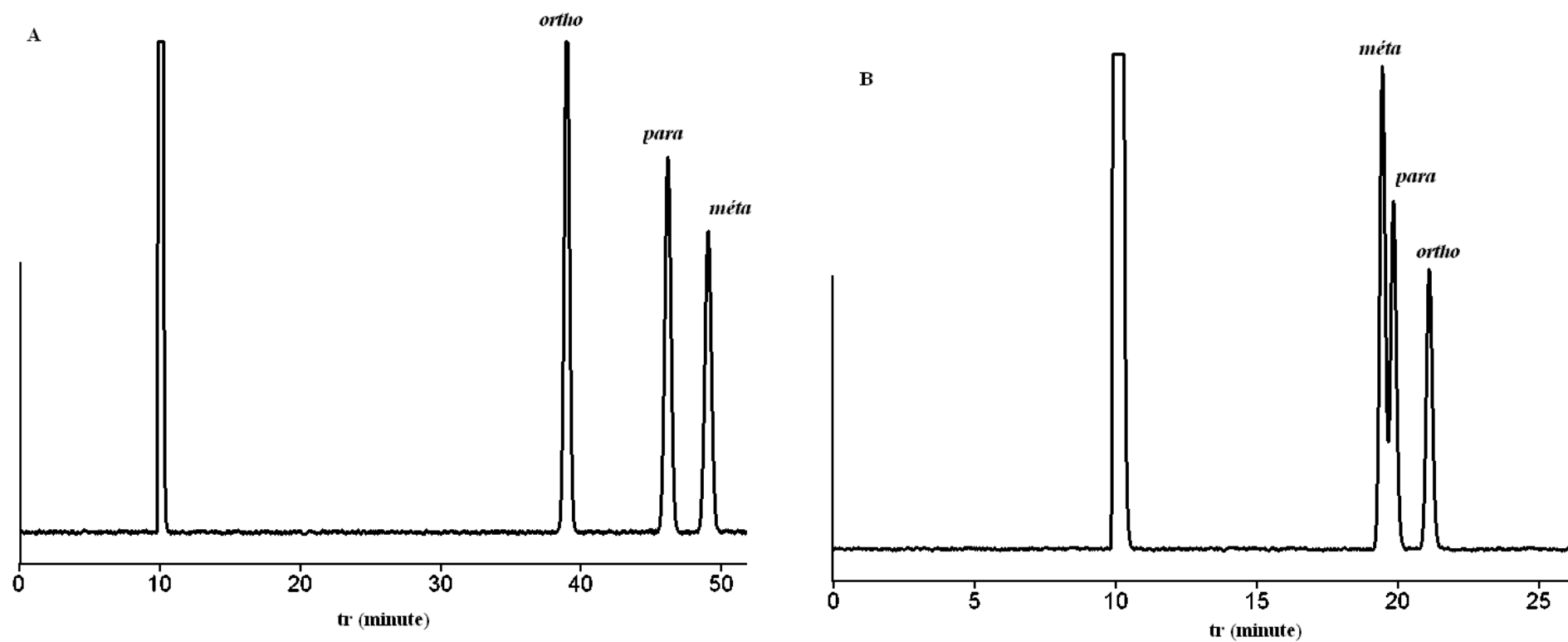


Figure n°48b : Chromatogramme des isomères du **A** : Ethylphénol **B** : Phénylphénol obtenu par la phase COC6

A : 80°C pendant 5 min puis 2°/min jusqu'à 170°C (phase nématique puis phase liquide)

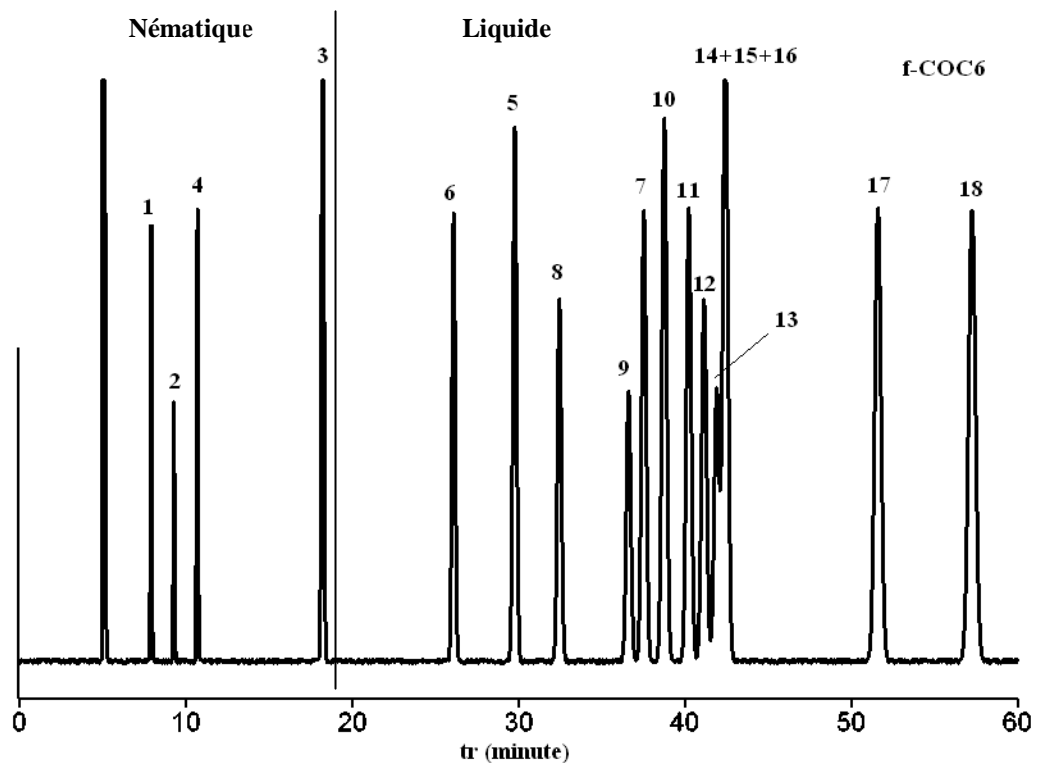
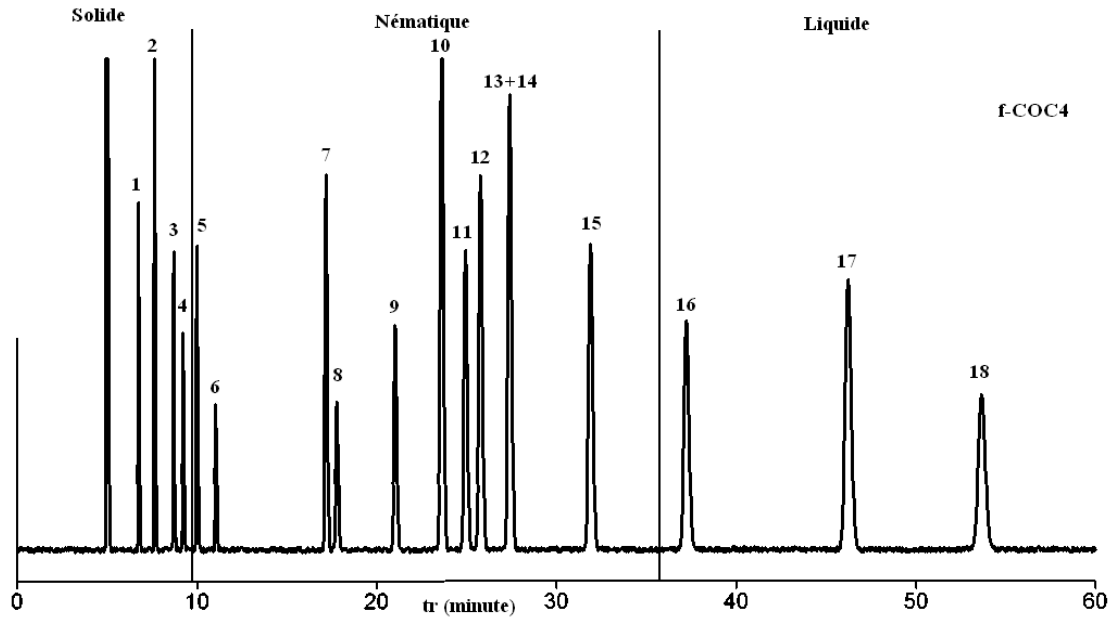


Figure n°49 : Chromatogrammes des composés volatils des huiles essentielles obtenus par les phases stationnaires de la série III :1- Camphène ; 2- Térpinène ; 3-Eucalyptol ; 4- Limonène 5- Linalool ; 6-Fenchone ; 7- Géraniol ; 8-Citronellal ; 9- Camphre ; 10-Décanol ; 11-Menthol ; 12-Undécanol ; 13- Nérol ; 14-Cis-Citral ; 15- β -Ionone ; 16-Trans-Citral ; 17-Carvone ; 18- α -Ionone.

4-Conclusion :

L'étude des propriétés séparatrices par CPG des composés finaux des cristaux liquides de chaque famille nous a permis de découvrir leurs qualités analytiques pour séparer un nombre important de composés chimiques appartenant à des familles chimiques différentes.

Le composé de la première famille (C-Indazol-Cl) possède une grande plage nématique et à une température élevée. Nous avons pu séparer dans cette phase quelques cétones aromatiques et une série de composés polyaromatiques à des températures inférieures aux températures d'ébullition de ces composés.

Pour la deuxième famille, la phase stationnaire f-CO6OH présente des qualités analytiques en phase nématique, notamment pour les dérivés des alkyles phénols, les produits volatils des huiles essentielles et quelques isomères géométriques.

La phase stationnaire C-Indazol-OC10 a donné aussi une bonne séparation pour les composés dérivés du phénol et les polyaromatique en phase nématique.

Les deux cristaux liquides finaux (f-COC4 et f-COC6) de la troisième famille ont donné des séparations remarquables vis-à-vis les isomères géométriques, les composés volatils des huiles essentielles et les dérivés des phénols alkylés.

Cependant, la phase stationnaire du f-COC6 est la plus efficace. L'ordre d'élution est presque le même pour les deux phases notamment pour les composés des huiles essentielles.

Si nous comparons les qualités analytiques entre ces trois familles, nous pouvons affirmer que les cristaux liquides de la deuxième famille (f-CO6OH) et de la troisième famille ont montré une grande capacité séparatrice pour un nombre important de composés.

VI-Conclusion générale

Conclusion générale

Dans la présente thèse, nous avons étudié trois familles de composés cristaux liquides. Ces familles ont la caractéristique de donner lieu à une réaction de cyclisation intramoléculaire par l'effet de la chaleur.

Leurs synthèses et leurs caractérisations par différentes méthodes (RMN, SM, DSC) sont présentées.

Par chromatographie en phase liquide, l'étude de la cinétique menée dans chaque famille et pour chaque composé, a révélé une réaction de cyclisation d'ordre 1. Les constantes de vitesse ont été déterminées à partir des transformées linéaire des concentrations en fonction du temps à différentes températures.

Les énergies d'activation de ces réactions ont été déterminées à partir des courbes de Vant'Hoff. Nous avons constaté qu'elles ont le même ordre de grandeur. Toutefois, celles de la troisième famille sont légèrement plus grandes si nous les comparons avec les deux autres.

Les propriétés séparatives des composés de départ durant la décomposition ont été étudiées par CPG et cette étude a montré que les facteurs de capacités des molécules sondes injectées diminuent durant la décomposition pour les cristaux liquides des familles I et II. Pour la troisième famille ces facteurs sont presque constants.

L'étude des propriétés séparatives par CPG des composés finaux de chaque famille, utilisés comme phases stationnaires, a montré que :

- Tous ces cristaux liquides possèdent des performances analytiques en chromatographie
- Les composés finaux des familles II (f-CO6OH) et III (f-COC4 et COC6) ont donné les meilleurs résultats notamment dans la séparation des dérivés du phénol, les composés polyaromatiques, les composés volatils des huiles essentielles et quelques isomères géométriques.

Bibliographie

Bibliographie

- [1]- J. Brettar thèse de doctorat : 'La chiralité planaire du ferrocène : un nouveau concept pour l'élaboration de matériaux mésomorphes optiquement actifs'
Institut de chimie Université de Neuchâtel Juin 2004
- [2]- F. Perez, J.-P. Bayle, *New J. Chem.*, **20** (1996) 537-544
- [3]- A. K. Prajapati, H.M. Pandya, *Liquid Crystals*, **31**, N° 6 (2004) 889-894
- [4]- P. Culling, G. W. Gray, D. Lewis, *J. Chem. Soc.* (1960) 2699
- [5]- D. C. Schroeder, J. P. Schroeder, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2566
- [6]- J. H. McMillan, M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **55** (1979) 61
- [7]- F. Perez, J.-P. Bayle, *New J. Chem.* **20** (1996) 537-544
- [8]- K. Leblanc, P. Berdagué, P. Judeinstein, J.-P. Bayle, M. H. Guermouche
Liquid Crystals **28** (2001) 265-269
- [9]- C. Canlet, P. Judeinstein, J.-P. Bayle, F. Roussel, B. M. Fung,
Liquid Crystals **26** (1999) 281-289
- [10]- C. Canlet, B. M. Fung, M. A. Khan, F. Roussel, P. Judeinstein, J.-P. Bayle,
New J. Chem. **23** (1999) 1223-1230
- [11]- H. Stegemeyer, 'Topics In Physical Chemistry', **vol.3** *Liquid Crystals*,
Steinkopf Darmstadt, Spinger New York (1994)
- [12]- G.W. Gray and J.W. Goodby, 'Smectic Liquid Crystals', Leonard Hill,
Glasgow Ed., London, (1984)
- [13]- S. Urban; A.Wüflinger, *Adv. Chem. Phys.*, Vol XCVIII, Ed. I. Prigogine and
S.A. Rice, John Wiley Ed., New York (1997), p143
- [14]- S.Friberg, 'Lyotropic Liquid Crystals and Structures of Biomembranes',
Advan. Chemist., Amer. Chem. Soc., **152** (1976)
- [15]- P.H.J. Kouwer, thèse de Doctorat 'Mesophase Formation In Discotic
Liquid Crystalline polymers', Technische Universiteit Delft -
-Netherlands- 2002
- [16]- G. W. Gray, P. A. Winsor, 'Liquid Crystals and Plastic Crystals' Vol. I, John
Wiley Ed., New York (1974), p18
- [17]- J. W. Goodby. *J. Mater. Chem.*, **1** (1991) 307
- [18]- A. J. Slaney, K. Takatoh, J. W. Goodby, 'The Optics of Thermotropic Liquid
Crystals', (Eds.: S. Elston, R. Sambles) Taylor & Francis, London (1998).
- [19]- C. Tschierske, *J. Mater. Chem.***11** (2001) 2647

- [20]- S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh ; Parnama. **9** (1977) 471
- [21]- A. N. Cammidge; Busby. In Handbook of Liquid Crystals; D. Demus, J. W. Goodby, G.W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill, Eds. ;
Wiley-VCH: Weinheim, (1998)
- [22]- T. Yatabe, M.Harbison, J. D Brand, M. Wagner, K Mullen, P. Samori, J. P. Rabe, J. Mater. Chem. **10** (2000) 1519-1525
- [23]- H. Bock, W. Helfrich; Liq. Cryst. **18** (1995) 387-399
- [24]- G. R. J. Miiller, C. Meiners, V. Enkelmann, Y. Geerts, K. Mullen,
J. Mater. Chem. **8** (1998) 61-64
- [25]- S. P. Brown, I. Schnell, J. D. Brand, K. Mullen, H. W. Spiess,
J. Am. Chem. Soc. **121** (1999) 6712-6718
- [26]- F. Dotz, J. D. Brand, S. Ito, L .Gherghel, K. Mullen,
J. Am. Chem. Soc. **122**, 1101-1111(2000)
- [27]- L. Cynthia Stevenson, D. B. Bennett, D. Lechuga-Ballesteros,
J. Pharm. Sci. **94** (2005) 1861-1880
- [28]- J. Barbera, A.M. Levelut, M. Marcos, P. Romero, J.L. Serrano,
Liq. Cryst.**10** (1991) 119
- [29]- J.L. Serrano, ‘Metallomesogens—Synthesis, Properties, and Applications’,
Ed. VCH, Weinheim, (1996)
- [30]- Livre à la biblio transition des phases thermo
- [31]- G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, Electron. Lett. **9** (1973) 130
- [32]- A. K. Srivastava, V. K. Agrawal, J. Appl. Phys. **98** (2005) 013543
- [33]- E. Bui, J. P. Bayle, F. Perez, J. Courtieu,
Bull. Soc. Chim. Fr. **127** (1991) 61-70
- [34]- T.Sagisaka, Y. Yokoyama, Bull. Soc. Jpn. **73** (2000) 191-196
- [35]- K. D’havé Thèse de Doctorat ‘Application of Antiferroelectric Liquid
Crystals with High Tilt’, Université de Gent Germany 2001-2002
- [36]- P. Lesot, M. Sarfati, J. Courtieu, Chem. Eur. J. **9** N°8 (2003) 1725-1745
- [37]- C. Aroulanda, V. Bouvard, F. Guibé, J. Courtieu, D. Merlet,
Chem. Eur. J. **9** (2003) 4536-4539
- [38]- J.L. Anderson, D. Jie Ding, R. McCulla, W. S. Jenks, D. W. Armstrong
J. Chromatogr. A **946** (2002) 197–208

- [39]- Z. Juvancz, V. Kiss, J. Schindler, J. Bálint,
Chromatographia Supplement **60** (2004) S161-S163
- [40]- H. Z. Kelker, Ber. Bunsenges Phys. Chem. **67** (1963) 698
- [41]- H. Z. Kelker, Anal. Chem. **198** (1963) 254
- [42]- M. J. S. Dewar, J. P. Shroeder, J. Amer. Chem. Soc. **86** (1964) 5235
- [43]- C. Robert Kong, L. Lee Milton, Anal. Chem. **54** (1982) 1802-1806
- [44]- Q. Xiaotian, Z. Zaide, X. Minggui, Z. Yongchang, T. Ying,
Talanta, **46** (1998) 45–51
- [45]- K.P. Naikwadi, P.P. Wadgaonkar, J. Chromatogr. A **811** (1998) 97 –103
- [46]- Z. Witkiewicz, J. Oszczudłowski, M. Repelewicz,
Review: J. Chromatogr. A **1062** (2005) 155–174
- [47]- F. Gritti, G. Félix, M.F. Achard, F. Hardouin,
J. Chromatogr. A **913** (2001) 147–157
- [48]- F. Gritti, G. Félix, M.F. Achard, F. Hardouin,
J. Chromatogr. A **922** (2001) 51–61
- [49]- C.Y. Liu, C.C. Hu, C.L. Yang, J. Chromatogr. A **773** (1997) 199
- [50]- S.A. Hudson, P.M. Maitlis, Chem. Rev. **93** (1993) 861
- [51]- A. Meddour, J. Courtieu, W. Abdelhadi, S. Guermouche, M.H. Guermouche,
Chromatographia **43** (1996) 387
- [52]- M. Baniceru, S. Radu, C. Sarpe-Tudoran, Chromatographia **48** (1998) 427
- [53]- I. Nesterova, B. Rekhter, G. Roshka, Z. Witkiewicz,
J. Chromatogr. **537** (1991) 482
- [54]- H. Zhang, X. Yuan, R. Fu, F. Li, J. Zhang, B. Guo, Z. Wang,
J. Chromatogr. A **809** (1998) 65 –73
- [55]- C.T. Chou, Y. F. Pai, C.C. Lin, T. K. Misra, C.Y. Liu,
J. Chromatogr. A **1043** (2004) 255–263
- [56]- S. Boudah, Thèse de Doctorat : ‘ Synthèse, Caractérisation et étude des
propriétés analytiques et thermodynamiques de cristaux liquides’, Université
de Bab-Ezouar (1996)
- [57]- T.J. Betts, J. Chromatogr. **513** (1990) 311
- [58]- T.J. Betts, J. Chromatogr. **558** (1991) 231
- [59]- T.J. Betts, J. Chromatogr. **605** (1992) 276
- [60]- T. J. Betts, Chromatographia **58** (2003) 459-463

- [61]- R. Fu, P. Jing, J. Gu, Z. Huang, Y. Chen, *Anal. Chem.* **65** (1993) 2141
- [62]- P. Jing, R.-N. Fu, R.-J. Dai, J.-L. Gu, Z. Huang, Y. Chen, *Chromatographia* **43** (1996) 546
- [63]- P. Schubert, M. M. Schantz, L. C. Sander, S. A. Wise, *Anal. Chem.* **75** (2003) 234-246
- [64]- F. Gritti, G. Felix, M.-F. Achard, F. Hardouin, *J. Chromatogr. A* **893** (2000) 359
- [65]- J. Krupcik, M. Valachovicova, G. Kraus, *J. Chromatogr. A* **665** (1994) 111
- [66]- G. Kraus, J.M. Thierfelder, L. Sojak, *J. Chromatogr. A* **677** (1994) 197
- [67]- G. J. Price, I. M. Shillcock, *J. Chromatogr. A* **964** (2002) 199–204
- [68]- I. Medina, *Chromatographia* **35** (1993) 539.
- [69]- D. E. Martire, L. C. Chow, *Anal. Chem.* **42** (1970) 176-180
- [70]- A. E. Habboush, S. M. Farroha, A. Y. Kreishan, *J. Chromatogr. A* **664** (1994) 71-76
- [71]- G. A. Oweimreen, A. M. Al-Tawfiq, *J. Chem. Eng. Data* **42** (1997) 996-1003
- [72]- M. Baniceru, S. Radu, *Fluid Phase Equilibria* **167** (2000) 243-251
- [73]- I. M. Shillcock, G. J. Price, *Polymer* **44** (2003) 1027–1034
- [74]- I. M. Shillcock, G. J. Price, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 16405-16414
- [75]- F. Ammar-Khodja, S. Guermouche, M.H. Guermouche, E. Rogalska, M. Rogalski, P. Judeinstein, J.P. Bayle, *Chromatographia* **57** (2003) 249
- [76]- T.J. Betts, C.M. Moir, A.I. Tassone, *J. Chromatogr.* **547** (1992) 335
- [77]- F. Hahne, G. Kraus, H. Zäschke, *J. Chromatogr.* **509** (1990) 85
- [78]- S. Boudah, S. Sebih, M.H. Guermouche, M. Rogalski, J.P. Bayle, *Chromatographia* **57** (2003) S307.
- [79]- D. Bélaïdi, S. Sebih, S. Boudaha, M.H. Guermouche, J.P. Bayle, *J. Chromatogr. A* **1087** (2005) 52–56
- [80]- P. Berdagué, F. Perez, J.P. Bayle, J. Courtieu, O. Abdelhadi, S. Guermouche, M.H. Guermouche, *Chromatographia*, **40** (1995) 581.
- [81]- P. Berdagué, F. Perez, J.P. Bayle, J. Courtieu, O. Abdelhadi, S. Guermouche, M.H. Guermouche, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **18** 5 (1995) 304.
- [82]- F. Perez, P. Berdagué, J. Courtieu, J.P. Bayle, S. Boudah, M.H. Guermouche, *J. Chromatogr. A* **746** (1996) 247-2.54

- [83]- F. Perez, F. Berdagué, J.P. Bayle, J. Courtieu, S. Boudah, S. Sebih, M.H. Guermouche, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **133** (1996) 427
- [74]- A. Meddour, J. Courtieu, O. Abdelhadi, S. Guermouche, M.H. Guermouche, *Chromatographia* **43** (1996) 387.
- [85]- F. Perez, F. Berdagué, J. Courtieu, J.-P. Bayle, S. Boudah, M.H. Guermouche, *J. High Resolut. Chromatogr.* **20** (1997) 379
- [86]- O. Ferroukhi, S. Guermouche, M.H. Guermouche, J.P. Bayle, E. Lafontaine, *Chromatographia* **48** (1998) 823-829
- [87]- F. Ammar Khodja, S. Guermouche, M.H. Guermouche, P. Berdagué, J. P. Bayle, *Chromatographia* **50** (5) (1999) 338
- [88]- P. Judeinstein, P. Berdagué, J.-P. Bayle, E. Rogalska, M. Rogalski, D. Petit-Jean, M.-H. Guermouche, *J. Chromatogr. A.* **859** (1999) 59
- [89]- O. Ferroukhi, S. Guermouche, M.H. Guermouche, P. Berdague, J. Courtieu, J.P. Bayle, *Chromatographia* **51** (2000) 701-705
- [90]- O. Ferroukhi, N. atik, S. Guermouche, M.H. Guermouche, P. Berdague, P. Judeinstein, J.P. Bayle, *Chromatographia* **52** (2000) 564-568
- [91]- E. Rogalska, M. Rogalski, P. Judeinstein, J.P. Bayle, M.H. Guermouche, *J. Mol. Liquids* **94** (2001) 221.
- [92]- O. Ferroukhi, S. Guermouche, S. Sebih, M.H. Guermouche, P. Berdague, J.P. Bayle, *J. Chromatogr. A* **971** (2002) 87.
- [93]- M. Badis, M. H. Guermouche, J. P. Bayle, M Rogalski, E. Rogalska, *Langmuir* **20** (2004) 7991-7997
- [94]- O. Ferroukhi, Thèse de Doctorat d'Etat, 'Etude Physico-chimique de nouvelles phases stationnaires « Cristal liquide » par chromatographie' Mai 2006, USTHB- Alger-.
- [95]- J. Buck, C W. Ferry, *Org. Synth.* **Vol. II** (1943) 290
- [96]- A. Nose, T. Kudo, *Chem. Phar., Bull.* **29** (1981) 1159
- [97]- F. Perez, P. Judeinstein, J.-P. Bayle, *New J. Chem.* **19** (1995) 1015
- [98]- J.J. Franken, G.A.F.M Rutten, J.A. Rijks, *J.Chromtogr.* **126**(1976) 117
- [99]- G.A. Oweimreen*, M.A. Morsy, *Thermochimica Acta.* **346** (2000) 37-47

- [100]- B.Saïdat ; M.H. Guermouche ; C. Canlet ; P.Berdagué ; J-P. Bayle
Chromtographia January (No. 1/2) 55(2002), 55-61.
- [101]- B.Saïdat ; M.H. Guermouche ; J-P. Bayle
Chromatographia, 60, October (No. 7/8) (2004) 461-467
- [102]- B.Saïdat ; M.H. Guermouche ; J-P. Bayle
***J. Phys. IV France* 122** (2004) 171-175