



**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**

**HOUARI BOUMEDIENNE**

**« U.S.T.H.B » - ALGER**

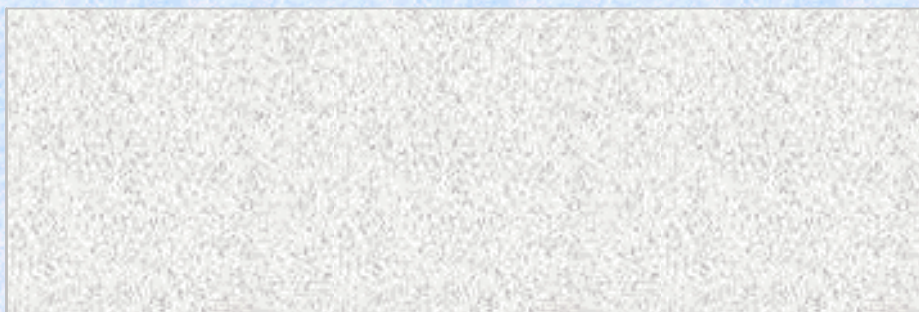
**THESE**

Présentée par M<sup>lle</sup> : **DAHRIA BELAÏDI**

En vue d'obtention du grade de : **MAGISTER**

En : **CHIMIE**

Option : **CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE**



Soutenue le : /02/02

Devant le jury :

<b>M<sup>r</sup>.Z.KESSAÏSSIA</b>	Professeur	USTHB	Président
<b>M<sup>r</sup>.A.Y.BADJAH HADJ AHMED</b>	Professeur	USTHB	Examinateur
<b>M<sup>me</sup>.S.GUERMOUCHE</b>	Professeur	USTHB	Examinatrice
<b>M<sup>r</sup>.S.SEBIH</b>	Maître de conférences	USTHB	Examinateur
<b>M<sup>r</sup>.S.BOUDAH</b>	Maître de conférences	USTHB	Directeur de thèse

**PROMOTION : 2002**

# DEDICACES

*Je dédie ce travail à :*

*Mes parents*

*Mes sœurs et frères*

*Toute ma famille*

*Mes ami(es), en particulier Karima et Ali*

*A tous ceux qui me sont chers*

*B. Leila*



## REMERCIEMENTS

En premier lieu, je remercie le bon Dieu, le Tout Puissant de m' avoir permis de mener à bien ce modeste travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chromatographie de la Faculté des Sciences de l'USTHB, dirigé par le Professeur **M.H.Guermouche**. Qu'il trouve ici, l'expression de mon profond respect et ma grande gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour son aide constante et ses précieux conseils.

Ma profonde reconnaissance et ma gratitude va aussi à monsieur **S.Boudah**, Maître de conférences de la Faculté des Sciences de l'USTHB et Directeur de thèse , pour ses conseils judicieux, sa disponibilité quotidienne et son aide inestimable qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de cette thèse.

J'exprime mes remerciements à monsieur **Z.Kessaïssia**, Professeur à l'USTHB, pour avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier chaleureusement madame **S.Guermouche**, Professeur à l'USTHB pour ses conseils éclairés tout le long de ce travail, et pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de participer au jury.

Monsieur **A.Y.Badjah**, Professeur à l'USTHB me fait l'honneur de participer au jury qu'il en soit sincèrement remercié.

Que monsieur **S.Sebih**, Maître de conférences à l'USTHB qui s'est intéressé à mon travail et à bien voulu s'associer aux membres de la commission d'examen soit remercié.

Monsieur **B.Meklati**, Directeur du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), malgré ses multiples occupations a manifesté un intérêt particulier à mon travail, je suis très heureuse de lui témoigner toute ma reconnaissance pour son aide et ses encouragements.

Que tous mes collègues du Laboratoire de Chromatographie et du CRAPC, trouvent ici mes sincères remerciements pour leurs encouragements , leur aide et l'atmosphère agréable qu'ils ont su faire régner dans mon entourage.

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GENERALE

### CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES (CPG ET CLHP)

	Page
<b>I.Introduction</b> .....	4
• La chromatographie en phase gazeuse.....	4
• la chromatographie en phase liquide à haute performance.....	4
<b>II. Grandeurs élémentaire de la chromatographie</b> .....	4
II.1. Le temps de rétention.....	4
II.2. Le volume de rétention.....	5
II.3. Le temps de rétention réduit.....	5
II.4. Le volume de rétention réduit.....	5
II.5. Le volume de rétention absolu.....	5
II.6. Le volume de rétention spécifique.....	6
II.7. Le facteur de symétrie.....	6
II.8. Le facteur de sélectivité.....	7
<b>III. La chromatographie en phase gazeuse</b> .....	8
III.1. Principe.....	8
III.2. Appareillage.....	8
III.2.1. Les colonnes chromatographiques en CPG.....	8
III.2.1.1. Les colonnes classiques.....	8
III.2.1.2. Les colonnes capillaires.....	8
III.2.2. Les détecteurs en CPG.....	9
III.2.2.1. Le détecteur à conductibilité thermique.....	9
III.2.2.2. Le détecteur à ionisation de flamme.....	9
III.3. Les caractéristiques principales d'une colonne capillaire.....	10
III.3.1. Efficacité.....	10
III.3.2. La hauteur équivalente à un plateau théorique (H.E.P.T).....	10

III.3.3. Résolution.....	10
III.4. Les modes de séparation en CPG.....	11
III.4.1. La chromatographie d'adsorption.....	11
III.4.2. La chromatographie de partage.....	11
III.4.3. La chromatographie gazeuse inverse.....	11
<b>IV. La chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP).....</b>	<b>12</b>
IV.1. Principe.....	12
IV.2. Appareillage.....	12
IV.3. Les modes de séparation en CLHP.....	12
IV.3.1. La chromatographie d'adsorption .....	12
IV.3.2. La chromatographie de partage.....	13
IV.3.2.1. La chromatographie sur des phases greffées.....	13
IV.3.3. La chromatographie par échange d'ions.....	13
IV.3.4. La chromatographie d'exclusion – diffusion.....	14

## **CHAPITRE II : LES CRISTAUX LIQUIDES**

I. Introduction.....	16
II. La classification des cristaux liquides.....	16
II.1. Les thermotropes.....	17
II.1.1. Les phases calamitiques.....	17
II.1.1.1. Les nématiques.....	17
II.1.1.2. Les choléstériques.....	19
II.1.1.3. Les smectiques.....	19
II.1.2. Les phases discotiques.....	20
II.1.2. Les lyotropes .....	21
II.1.3. Les amphotropes.....	21
III. Utilisation des cristaux liquides en chromatographie.....	21
III.1. En CPG.....	21
III.2. En CLHP.....	22

## **CHAPITRE III : ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES ET ANALYTIQUES DES PHASES STATIONNAIRES « CRISTAL LIQUIDE »**

<b>I. Introduction.....</b>	<b>24</b>
<b>II. Etude des propriétés thermiques et analytiques des cristaux liquides 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub> et 3-Cl.....</b>	<b>26</b>
II.1. Présentation des cristaux liquides étudiés.....	26
II.2. Etude structurale et pureté des cristaux.....	27
II.3. Schémas de synthèse.....	27
II.3.1. Le cristal liquide 3-CH <sub>3</sub> .....	28
II.3.2. Le cristal liquide 4-CH <sub>3</sub> .....	28
II.3.3. Le cristal liquide 3-Cl.....	29
II.4. Etude des propriétés thermiques.....	30
II.4.1. Microscopie.....	30
II.4.2. Analyse calorimétrique différentielle.....	30
II.5. Etude des propriétés analytiques.....	31
II.5.1. Partie expérimentale.....	31
II.5.1.1. Réactifs.....	31
II.5.1.2. Appareillage et conditions opératoires.....	31
II.5.1.3. Traitement des colonnes capillaires.....	32
a) Lavage de la paroi interne du verre.....	32
b) Dépolissage.....	32
c) Désactivation.....	32
d) Imprégnation.....	33
• La méthode statique.....	33
• La méthode dynamique.....	33
II.5.2. Etude des performances analytiques.....	34
II.5.2.1. La phase stationnaire 3-CH <sub>3</sub> .....	35
• Composés apolaires.....	35
a) Les hydrocarbures aromatiques.....	35
b) Les hydrocarbures polyaromatiques.....	36
c) Les produits volatils.....	37
• Composés polaires.....	38

a) Les alcools.....	38
b) Les dérivés benzéniques.....	38
c) Les phénols.....	39
II.5.2.2. La phase stationnaire 4-CH <sub>3</sub> .....	40
• Composés apolaires.....	40
a) Les hydrocarbures aromatiques.....	40
b) Les hydrocarbures polyaromatiques.....	41
c) Les produits volatils.....	42
• Composés polaires.....	43
a) Les alcools.....	43
b) Les dérivés benzéniques.....	43
c) Les phénols.....	44
II.5.2.3. La phase stationnaire 3-Cl.....	45
• Composés apolaires.....	45
a) Les hydrocarbures aromatiques.....	45
b) Les hydrocarbures polyaromatiques.....	46
c) Les produits volatils.....	47
• Composés polaires.....	49
a) Les alcools.....	49
b) Les dérivés benzéniques.....	49
c) Les phénols.....	50
II.6. Etude de l'influence de la position du groupements méthyle (para ou méta) sur les propriétés de rétention.....	51
• Composés apolaires.....	52
a) Les hydrocarbures aromatiques.....	52
b) Les hydrocarbures polyaromatiques.....	55
c) Les produits volatils.....	56
• Composés polaires.....	57
a) Les alcools.....	57
b) Les dérivés benzéniques.....	58
c) Les phénols.....	58

II.7. Etude de l'influence de la nature du substituant (méthyle ou chlore) porté par le groupement benzyloxy sur le phénomène de rétention.....	60
• Composés apolaires.....	61
a) Les hydrocarbures aromatiques.....	61
b) Les hydrocarbures polyaromatiques.....	62
c) Les produits volatils.....	63
• Composés polaires.....	64
a) Les alcools.....	64
b) Les dérivées benzéniques.....	65
c) phénols.....	65
II.8. Conclusion.....	67

<b>III. Etude des propriétés thermiques et analytiques des cristaux liquides « CAB » et « COP » greffes sur un gel de silice par CLHP.....</b>	<b>68</b>
III.1. Introduction.....	68
III.2. Présentation des cristaux liquides.....	68
III.3. Synthèse et greffage des cristaux liquides.....	69
III.3.1. La synthèse du cristal liquide « CAB ».....	69
III.3.2. Le greffage du cristal liquide « CAB » sur une silice amino propyl.....	70
III.3.3. La synthèse du cristal liquide « COP ».....	70
III.3.4. Le greffage du cristal liquide « COP » sur une silice amino propyl.....	71
III.4. Partie expérimentale.....	72
III.4.1. Caractérisation.....	72
• Analyse élémentaire.....	72
III.4.2. Appareillage et conditions opératoires.....	72
III.4.3. Réactifs.....	72
III.5. Etude des propriétés thermiques.....	73
III.5.1. Mode normale.....	73
III.5.2. Mode inverse.....	80
III.5.2.1. Effet de la température.....	81
III.5.2.2. Effet de la composition de la phase mobile.....	83
III.6. Etude des propriétés analytiques.....	86
III.6.1. Les performances analytiques des cristaux liquides CAB et COP.....	86
III.6.2. Efficacité.....	93

III.6.3. Sélectivité.....	96
III.6.4. Résolution.....	96

<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>100</b>
---------------------------------	------------

<b>ANNEXE</b> : températures d'ébullitions et formules semi-développées de certains composés utilisés lors de l'étude analytiques des phases stationnaires 3-CH <sub>3</sub> ; 4-CH <sub>3</sub> ; 3-Cl ; CAB et COP.....	102
---	-----

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>107</b>
---	------------

## INTRODUCTION GENERALE :

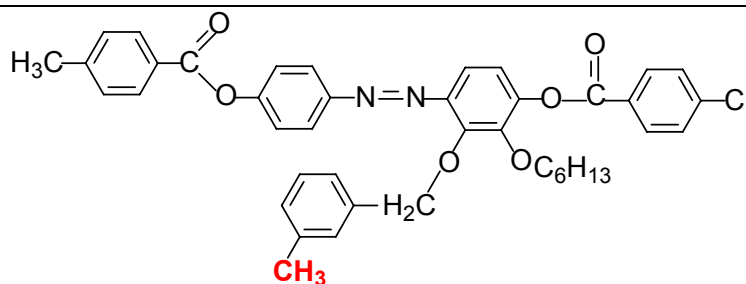
Tous les ouvrages de chimie nous apprennent que la matière existe sous trois états : solide, liquide et gaz. Les deux premiers étant considérés comme des états condensés et le gaz comme état expansé.

Il est nécessaire d'approfondir et de préciser que pour certaines molécules organiques, il existe un état moins conventionnel, intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide appelé « cristal liquide ».

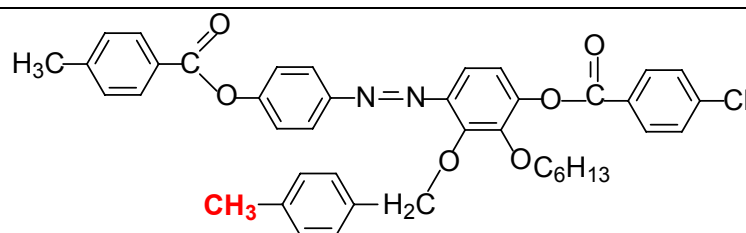
La structure des cristaux liquides est spécifique, elle fait toujours apparaître une partie rigide possédant des noyaux aromatiques, liés par différentes jonctions augmentant la rigidité et une partie flexible formée de chaînes hydrocarbonées de type alkyle ou cycloalkyle.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de l'introduction d'un substituant rigide ou flexible, polaire ou apolaire sur les propriétés thermiques et analytiques, de nouveaux cristaux liquides utilisés comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse (CPG), et en chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP).

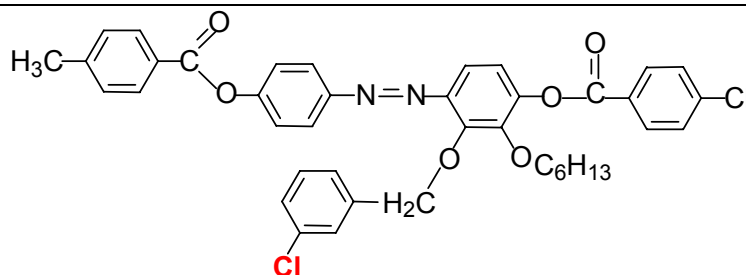
Les composés mésogènes étudiés ont été synthétisés au laboratoire de Chimie Organique Structurale –Paris-Orsay (France) . Il s'agit de :



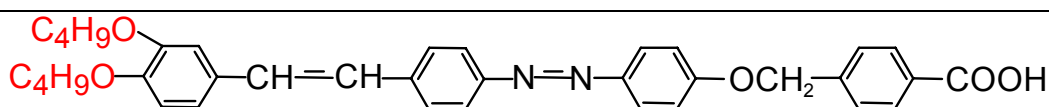
**3-CH<sub>3</sub>** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoxo-4-(**3-méthyl**benzoyloxy)-4'-(4-méthyl benzoyloxy)-azobenzene.



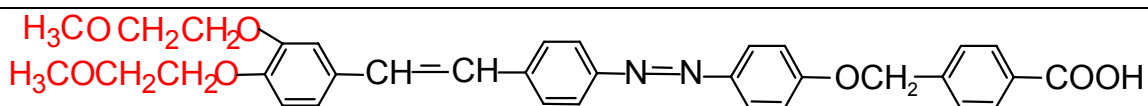
**4-CH<sub>3</sub>** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoxo-4-(**4-méthyl**benzoyloxy)-4'-(4-méthyl benzoyloxy)-azobenzene.



**3-Cl** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoxy-4-(**3-Chloro** benzoyloxy)-3-hexanoxy-4-(**4-méthyl**benzoyloxy)-4'-(4-méthyl benzoyloxy)-azobenzene.



**CAB** : 4-(3,4-dibutoxy styryl)-4'-(4-carboxy benzyloxy)-azobenzène



**COP** : 4-(3,4-di(2-méthoxy ethoxy) styryl)-4'-(4-carboxy benzyloxy)-azobenzène

Le manuscrit que nous présentons est structuré en trois chapitres et une annexe.

Le premier chapitre traite des généralités sur les techniques chromatographiques utilisées au cours de notre travail, en précisant les différentes parties de l'appareillage utilisé, ainsi que les modes de séparation les plus employés.

Le deuxième chapitre est réservé aux généralités sur les cristaux liquides. Nous présentons les différentes classes de ces composés mésogènes, en se basant sur l'arrangement des molécules au sein du milieu qui les contient. Un intérêt particulier sera apporté à nos phases stationnaires « cristal liquide » 3-CH<sub>3</sub> ; 4-CH<sub>3</sub> , 3-Cl, CAB et COP.

Dans le troisième chapitre, les propriétés thermiques et analytiques de nouvelles phases stationnaires « cristal liquide » ont été étudiées.

Dans la première partie nous sommes intéressés à déterminer les propriétés thermiques, par analyse calorimétrique différentielle, puis les propriétés analytiques par chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour les phases stationnaires 3-CH<sub>3</sub> ; 4-CH<sub>3</sub> et 3-Cl, grâce à l'utilisation de colonnes capillaires, en utilisant des solutés de volatilité et de polarité différentes.

Nous nous proposons dans cette partie, d'étudier l'influence de la position du groupement méthyle, porté par le substituant latéral benzyloxy sur les deux cristaux liquides

3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub>, ainsi que l'influence de la nature du groupement polaire (Cl) ou apolaire (CH<sub>3</sub>) porté par ce substituant sur les propriétés de rétention.

Dans la seconde partie, les propriétés thermiques et analytiques de deux nouvelles phases stationnaires « cristal liquide », greffées sur une silice amino propyl, notées CAB et COP, sont déterminées par chromatographie liquide à haute performance (CLHP).

La courbe exprimant le logarithme népérien du facteur de capacité des hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques en fonction de l'inverse de la température absolue,  $\ln K=f(1/T)$ , permet de suivre les modifications de structures des greffons.

Les performances analytiques sont déterminées par chromatographie liquide à polarité de phase normale et à polarité de phase inversée.

L'utilisation des hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques permet de suivre l'effet de la nature du groupement, butyloxy ou 2-methoxyethoxy, porté sur le phényle terminal sur le phénomène de rétention.

## **I. INTRODUCTION :**

La plupart des problèmes de séparation analytiques qui se posent quotidiennement aux chimistes , ne peuvent se résoudre sans faire appel initialement aux techniques chromatographiques.

Nous distinguons plusieurs techniques, dont les plus couramment utilisées sont :

### **• La chromatographie en phase gazeuse (CPG) :**

C'est une méthode de séparation adaptée aux composés susceptibles d'être vaporisés sans décomposition .

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

### **• La chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)**

C'est une méthode de séparation aux composés de hauts poids moléculaires, des molécules thermolabiles et des substances ionisées.

Elle fût développée au milieu des années 70 [3], grâce aux travaux de recherches, effectuée par A.P.J.Martin [4-6], depuis la CLHP s'est rapidement améliorée, avec la mise au point de nouveaux matériaux de remplissage des colonnes et la commodité des détecteurs.

## **II. GRANDEURS ELEMENTAIRES DE LA CHROMATOGRAPHIE :**

La chromatographie est caractérisée par certain nombre de grandeurs élémentaires de rétention qui sont :

### **II.1. Le temps de rétention ( $t_r$ )**

C'est une grandeur expérimentale qui dépend essentiellement du débit du gaz vecteur, et de la quantité de la phase stationnaire. Elle représente le temps mis par le soluté injecté pour parcourir la colonne.

Le temps de rétention est donné par la relation suivante :

$$t_r = \frac{d_r}{V_p}$$

Avec :

$d_r$  : Distance de rétention

$V_p$  : Vitesse du papier

### **II.2. Le volume de rétention ( $V_r$ ) :**

Il est défini comme étant le volume nécessaire du gaz porteur qui doit traverser la colonne au moment de l'injection du soluté jusqu'à l'apparition du pic. Il est donné par la relation :

$$V_r = t_r \cdot D_s$$

$D_s$  : Débit du gaz vecteur pris à la sortie de la colonne à la température ambiante.

### **II.3. Le temps de rétention réduit ( $t'_r$ ):**

Il est exprimé par la différence entre le temps de rétention ( $t_r$ ) et le temps mort ( $t_m$ ).

$$t'_r = t_r - t_m$$

$t_m$  : temps mis par le gaz vecteur pour traverser la colonne chromatographique .

### **II.4. Le volume de rétention réduit ( $V'_r$ ) :**

De même , le volume de rétention réduit ( $V'_r$  ) est représenté par la différence entre le volume de rétention et le volume mort ( $V_m$ ) .Il a pour formule suivante :

$$V'_r = V_r - V_m$$

Avec :

$$V_m = t_m \cdot D_s$$

### **II. 5. Le volume de rétention absolu ( $V_N$ ) :**

Au cours du processus chromatographique , la décroissance des pressions, le long de la colonne, entraîne un accroissement du débit du gaz vecteur.

Le volume de rétention absolu ou volume net ( $V_N$ ) dépend du volume de rétention réduit.

$$V_N = J \cdot V' \cdot r$$

J : Coefficient de James et Martin , dépend des pressions à l'entrée de la colonne ( $P_e$ ) et à la sortie de la colonne ( $P_s$ ) . Il est donné par l'expression :

$$J = \frac{3(P_e/P_s)^2 - 1}{2(P_e/P_s)^3 - 1}$$

### **II.6. Le volume de rétention spécifique ( $V_g$ ) :**

Le volume de rétention spécifique ( $V_g$ ) est défini comme étant le volume de rétention absolu rapporté à l'unité de masse de phase stationnaire  $m_f$ .

$$V_g = \frac{V_N}{m_f}$$

Par convention , le calcul du volume de rétention spécifique se fait en remplaçant le débit  $D_s$  calculé à la température ambiante ( $T_a$ ) , par celui de la même masse de gaz à 0° C. .Il devient :

$$V_g = \frac{t' \cdot r \cdot J \cdot D_s \cdot 273}{m_f \cdot T_a}$$

ou bien :

$$V_g = \frac{V_N \cdot 273}{m_f \cdot T_a}$$

### **II.7. Le facteur de symétrie :**

Ce facteur traduit la symétrie du pic chromatographique. Il est donné par la relation :

$$F_s = \frac{W_b}{W_a}$$

$W_a$  : demi largeur du pic à 1/10 de sa hauteur (correspond à la montée) .

$W_b$  : demi largeur du pic à 1/10 de sa hauteur (correspond à la descente).

Pour  $F_s = 1 \Rightarrow$  La symétrie est parfaite.

### II.8. Le facteur de sélectivité ( $\alpha$ ) :

La sélectivité est une grandeur thermodynamique, qui décrit la position de deux pics adjacents, l'un par rapport à l'autre. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\alpha = (t'_{R2} / t'_{R1}) = (K'_2 / K'_1)$$

La figure ( 1) présente les grandeurs élémentaires d'un chromatogramme donné.

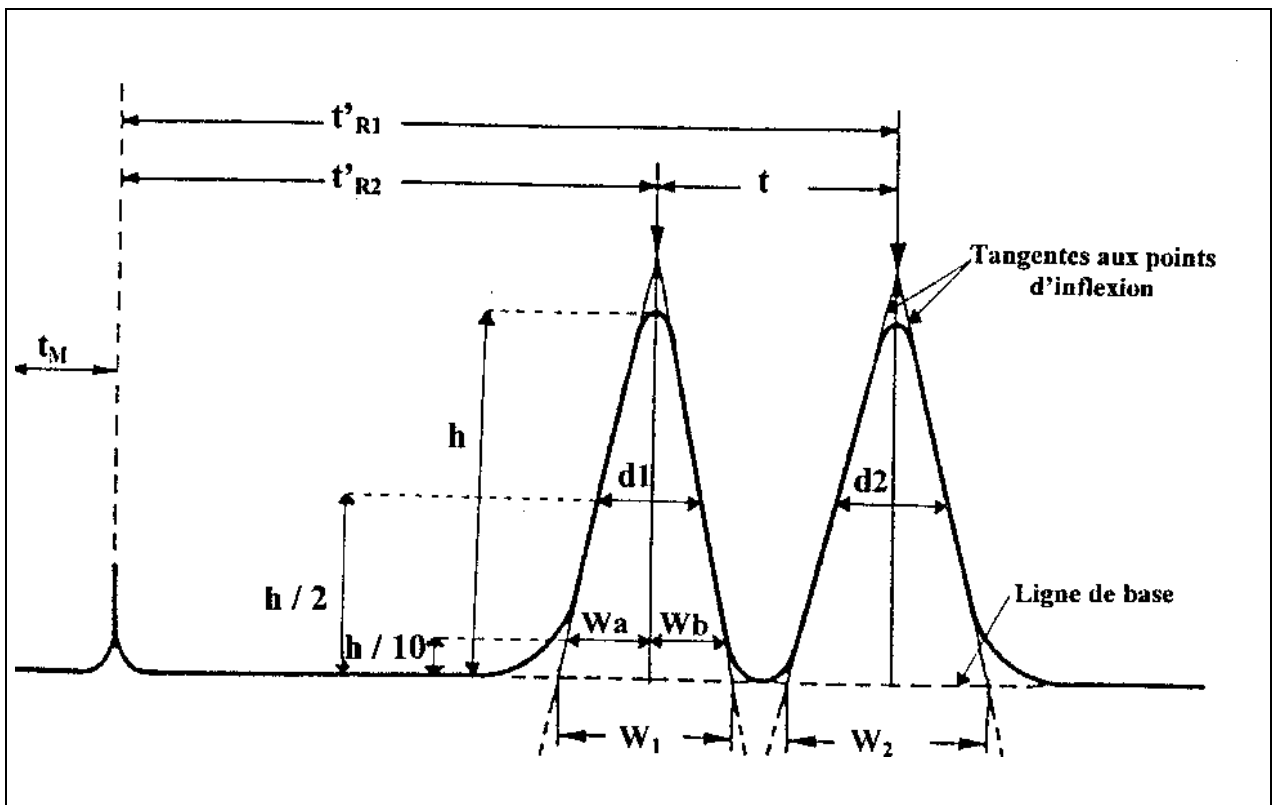


Figure 1 : Grandeurs caractéristiques d'un chromatogramme donné.

### III. LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

#### III.1. Principe :

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

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

Cet équilibre est caractérisé par un coefficient de partage K donné par la relation :

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

#### III.2. Appareillage :

L'appareillage utilisé en chromatographie en phase gazeuse est classique repris par de nombreux traités généraux [7,8].

Les parties essentielles d'un chromatographe sont : la colonne de séparation chromatographique, le détecteur et l'injecteur.

##### III.2.1. Les colonnes chromatographiques en CPG :

La colonne chromatographique représente le cerveau du chromatographe en effet, le succès des séparations dépend principalement du type et de la qualité de la colonne.

Il existe deux catégories de colonnes chromatographiques :

**III.2.1.1. Les colonnes classiques :** Elles sont en acier inoxydable ou en verre , caractérisées par une longueur allant de 1 à 10 m et d'un diamètre interne variant entre 2 à 6 mm, elles sont imprégnées avec 5% à 10% de phase stationnaire sur un support poreux granulé , inactif et de grande surface spécifique.

**III.2.1.2. Les colonnes capillaires :** Les colonnes capillaires ou les colonnes de Golay, ont été introduites en 1957 par Golay [9]. Elles sont généralement en verre, plus récemment en quartz, de longueur allant de 10 à 100m et d'un diamètre interne variant de 0.25 à 0.5mm.

Ces colonnes sont caractérisées par un pouvoir de séparation beaucoup plus grand que celui des colonnes classiques [10,11].

Dans le cadre de notre travail nous avons utilisé ce type de colonnes , le traitement et le mode de remplissage de celles-ci seront développées dans le chapitre consacré à la partie expérimentale.

### **III.2.2. Les détecteurs en CPG :**

Le détecteur est l'un des accessoires d'un chromatographe. Il permet d'enregistrer en continu la variation de la concentration du soluté en fonction du temps.

Un détecteur est défini par plusieurs caractéristiques dont les plus importantes sont :

- La sensibilité.
- La limite de détection.
- Le domaine de linéarité.

Les détecteurs les plus usuellement utilisés en chromatographie en phase gazeuse sont :

#### **III.2.2.1. Le détecteur à conductibilité thermique (Catharomètre):**

Le catharomètre possède une cellule de conductibilité thermique qui est électriquement chauffée (pont de wheatstone). Le pont de wheatstone est déséquilibré quand le soluté passe dans la cellule. ceci se manifeste sur l'enregistreur par l'apparition d'un pic .

Ce détecteur a l'avantage d'être robuste, peu coûteux, et surtout universel.

#### **III.2.2.2. Le détecteur à ionisation de flamme :**

Ce détecteur est beaucoup plus sensible que le catharomètre, il emploie une flamme , produite par combustion de l'hydrogène dans l'air pour brûler les constituants de l'échantillon . Il ya formation d'ions . Il se crée un courant électrique qui est amplifié et enregistré sous forme de pic .

C'est le type de détecteur que nous avons utilisé dans le cadre de notre travail.

### **III.3. Les caractéristiques principales d'une colonne capillaire :**

La colonne capillaire est caractérisée par :

#### **III.3.1. Efficacité**

La colonne chromatographique est d'autant meilleure et efficace, que le nombre de plateaux théoriques (N) est élevé. Celui-ci traduit le pouvoir de séparation.

Elle est donnée par la relation suivante :

$$N = 16 \left( \frac{dr}{w} \right)^2 = 5,54 \left( \frac{dr}{w_{1/2}} \right)^2$$

dr : Distance de rétention du soluté

w : Largueur du pic à la base

w<sub>1/2</sub> : Largueur du pic à mi-hauteur

#### **III.3.2. La hauteur équivalente à un plateau théorique (H.E.P.T) :**

C'est une caractéristique liée directement à l'efficacité de la colonne. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$\text{H.E.P.T} = L / N$$

Avec

L : étant la longueur de la colonne

#### **III.3.3. Résolution :**

Elle est définie comme étant l'aptitude de la colonne à séparer deux solutés A et B donnant des pics voisins

$$R_{12} = \frac{2(dR_2 - dR_1)}{W_1 + W_2}$$

Pour :  $R < 1 \rightarrow$  La résolution est mauvaise

$R > 1 \rightarrow$  La résolution est bonne

$R = 1 \rightarrow$  La résolution est moyenne

### **III.4. Les modes de séparation en CPG :**

Il existe particulièrement trois modes de chromatographie en CPG qui sont :

#### **III.4.1. La chromatographie d'adsorption (gaz - solide) :**

C'est une méthode de séparation basée sur les différences d'adsorption entre les solutés injectés. Ces solutés sont en équilibre entre un fluide gazeux et un solide poreux à grande surface spécifique.

#### **III.4.2. La chromatographie de partage (gaz – liquide) :**

C'est une méthode basée sur les différences de solubilité entre les solutés injectés . Ces solutés sont partagés entre la phase stationnaire constituée par un liquide imprégné sur un solide inerte chimiquement , jouant le rôle de support , et la phase mobile constituée par un fluide gazeux qui se déplace à travers la phase fixe.

#### **III.4.3. La chromatographie gazeuse inverse (CPGI) :**

La chromatographie en phase gazeuse inverse (CPGI) est une méthode particulièrement adaptée à l'étude des propriétés physiques de la phase stationnaire .Elle permet de déterminer les températures de transition , par exemple dans le cas des cristaux liquides , les transitions du type « solide anisotrope – cristal liquide » et « cristal liquide – liquide isotrope » peuvent-être observées grâce à l'utilisation d'une série de molécules sondes , appartenant à différentes familles chimiques [12-14].

Les transformations physiques de la phase stationnaire présentant l'état « cristal liquide » se traduisent par des cassures des droites observées sur le diagramme de rétention portant le logarithme népérien du volume de rétention spécifique en fonction de l'inverse de la température absolue T,  $\ln V_g = f(1/T)$  [15-17].

Selon la nature du mélange à étudier, la CPG peut-être utilisée : En isotherme , lorsque les constituants du mélange à analyser ont des températures d'ébullition très voisines ; en programmation de température , lorsque les composés à éluer sont doués de volatilités différentes.

## IV- LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE (CLHP)

### IV.1. Principe :

Le processus de séparation de la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) repose sur la différence de distribution des espèces entre deux phases non miscibles . L'une stationnaire (silice vierge ou greffée, polymère ou échangeur d'ions), l'autre mobile (solvant ou un mélange de solvants) [18].

Chaque espèce est définie par un coefficient de distribution K donné par la relation :

$$K = \frac{C_s}{C_M}$$

$C_s$  : La concentration de l'espèce dans la phase stationnaire.

$C_M$  : La concentration de l'espèce dans la phase mobile.

### IV.2. Appareillage :

Le chromatographe en phase liquide est constitué des parties essentielles suivantes :

- Un réservoir de la phase mobile.
- Une pompe pour l'écoulement de la phase mobile dans le système chromatographique.
- Une colonne chromatographique, siège des séparations.
- Un détecteur permettant l'identification des composés préalablement séparés dans la colonne.
- Un injecteur pour introduire les échantillons dans la colonne.

### IV.3. Les modes de séparation en CLHP :

Nous distinguons quatre modes de séparations en chromatographie en phase liquide à haute performance. Ils diffèrent par la nature de la phase stationnaire contenue dans la colonne, et le processus de séparation.

#### IV.3.1. La chromatographie d'adsorption :

La séparation est fondée sur les étapes d'adsorption et de désorption successives, en utilisant une phase stationnaire solide , douée de propriétés adsorbantes.

### **IV.3.2. La chromatographie de partage :**

La séparation est fondée sur le phénomène de partage des composants de l'échantillon entre deux phases liquides, l'une stationnaire et l'autre mobile. Ces liquides doivent être saturés l'un par rapport à l'autre, parfaitement non miscibles, de plus, le soluté doit être faiblement soluble dans la phase stationnaire pour qu'il puisse être élué hors de la colonne.

Vue la difficulté rencontrée par l'analyste pour réunir simultanément ces conditions, la chromatographie de partage a été abandonnée au profit de celle des phases greffées. D'où la nomination de la chromatographie sur des phases greffées.

#### **IV.3.2.1. La chromatographie sur des phases greffées**

La première utilisation des phases greffées remonte à 1966[19]. Elles sont définies comme étant des phases particulières dans lesquelles les composés organiques constituant les phases stationnaires sont fixés chimiquement sur les particules support (gel de silice), elles présentent l'avantage de ne nécessiter aucune présaturation de la phase mobile.

les phases greffées comportant les groupements polaires (-OH, -CN, -NH<sub>2</sub>), peuvent être utilisées avec des phases mobiles peu polaires ou apolaires définissant ainsi « **la chromatographie de partage à polarité de phase normale** ».

Les phases greffées comportant les groupements apolaires (chaînes hydrocarbonées) peuvent être utilisées avec des phases mobiles polaires, définissant ainsi « **la chromatographie de partage à polarité de phase inversée** ». Ce mode de chromatographie est d'utilisation très courant, car outre sa reproductibilité, il nous permet de choisir la phase mobile adéquate qui contient presque toujours de l'eau.

Il est intéressant de noter que 60% des colonnes commerciales destinées à la CLHP sont utilisées en mode inverse [20].

### **IV.3.3. La chromatographie par échange d'ions :**

La phase stationnaire est formée de macromolécules (résines) portant des groupements fonctionnels acides ou basiques qui permettent l'échange de certains de leurs ions de même signe du mélange à analyser.

**IV.3.4. La chromatographie d'exclusion - diffusion :**

La phase stationnaire est constituée par un gel qui se comporte comme un véritable tamis vis-à-vis des molécules ayant des tailles et des structures différentes, plus la taille des molécules est grandes, plus leur diffusion dans le gel est faible et leur exclusion est ainsi favorisée.

Nous présentons ci dessous un tableau comparatif des caractéristiques entre la CPG et la CLHP.

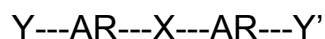
Caractéristiques	Technique chromatographique	
	CPG	CLHP
Phénomènes mis en jeu	Volatilité essentiellement	Solubilité essentiellement
Phase mobile	Gaz Influence peu la séparation Compressible	Solvant Essentiel dans la séparation Incompressible
Viscosité de la phase mobile	Petite	Grande
Diffusion dans la phase mobile	Elevée	Faible
Effet de température	Essentiel	Importance secondaire
Résistance au transfert de masse	Faible	Elevée
Soluté	Volatil	Soluble dans la phase mobile
Masse molaire des solutés	< 500	Pas de limites
Interactions	Soluté $\leftrightarrow$ Phase stationnaire	Soluté $\leftrightarrow$ Phase stationnaire Soluté $\leftrightarrow$ Phase mobile Phase stationnaire $\leftrightarrow$ Phase mobile

**Tableau 1:** Comparaison entre les deux techniques chromatographiques, la CPG et la CLHP.

### **I. Introduction :**

Les cristaux liquides sont des composés organiques qui dans certaines limites de température ou de concentration présentent une ou plusieurs phases intermédiaires dites mésophases entre la phase cristalline et la phase liquide isotrope [21].

Ces composés ayant le désordre du liquide et l'anisotropie du solide, ont généralement une structure allongée du type :



Y,Y' : substituants para-terminaux (peuvent être une chaîne aliphatique ou autre)

AR : système aromatique comportant un ou plusieurs cycles aromatiques .

X : groupe central de conjugaison électronique avec le système conjugué.

Chaque cristal liquide est caractérisé au moins par deux températures de transition : la température de fusion et la température de clarification. La température de fusion correspondant à la transition « solide anisotrope - cristal liquide », exige une grande valeur de chaleur latente , alors que la température de clarification correspondant à la transition « cristal liquide - liquide isotrope » nécessite seulement une petite énergie [22].

Ces composés mésogènes ont été étudiés en deux périodes :

La première période (entre 1880-1930) a connue la synthèse du premier cristal liquide , une molécule chirale dérivée du cholestérol par Reinitzer en 1888 [23] et a permis aux différents chercheurs de clarifier le concept de l'état mésomorphe ou cristal liquide ; par contre la deuxième période (les années soixantes) a été consacrée à la mise en œuvre de tous les travaux entrepris , afin d'en préciser les applications , et depuis les cristaux liquides connaissent un regain d'intérêt que ce soit dans la résolution de nombreux problèmes de séparation de mélanges d'isomères ou dans la recherche orientée vers l'industrie.

### **II. La classification des cristaux liquides :**

Objet de plusieurs controverses , elle a été établie grâce à l'avènement de la technique des rayons X (1922), et des travaux de G.W.Gray [24,25], P.G.Degennes [26]et A.M.Levelut [27]. Ils sont classés à partir de leurs propriétés chimiques en trois catégories :

- les thermotropes (très utilisés en CPG).
- les lyotropes.
- et les amphotropes.

### **II.1. Les thermotropes :**

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

Des études récentes effectuées par Steinstrasser et Pohl [28] ont montré qu'environ 5% de molécules purement organiques, donnent par chauffage une mésophase thermotropique en forme de bâtonnets rigides ou petites pièces. Les transitions de ces mésophases sont déterminées par le processus thermique pur.

En se basant sur la structure géométrique des molécules mésogènes, les thermotropes sont divisés en deux classes : Les calamitiques et les discotiques .

#### **II.1.1. Les phases calamitiques :**

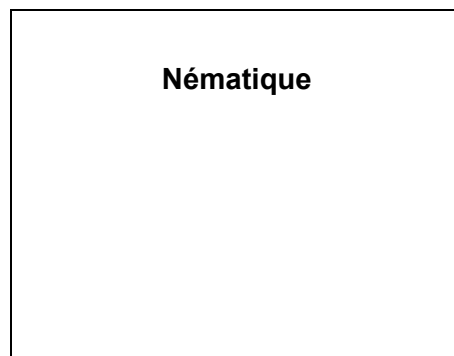
les molécules constituant ce type de cristaux liquides sont placées parallèlement les unes par rapport aux autres suivant leurs axes privilégiés.

On distingue :

- les nématiques (ordre 1) , objet de notre travail.
- les choléstériques (ordre1) .
- et les smectiques.

##### **II.1.1.1. Les nématiques :**

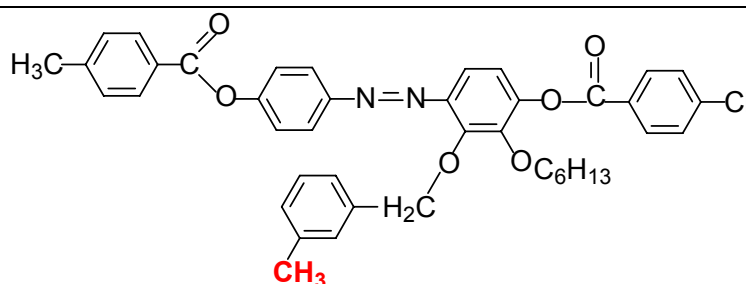
C'est l'état le plus désordonné des composés mésogènes, la phase nématique présente une structure très simple ou les molécules ont tendance à s'orienter parallèlement les unes par rapport aux autres selon une seule direction appelée « directeur » (figure 2).



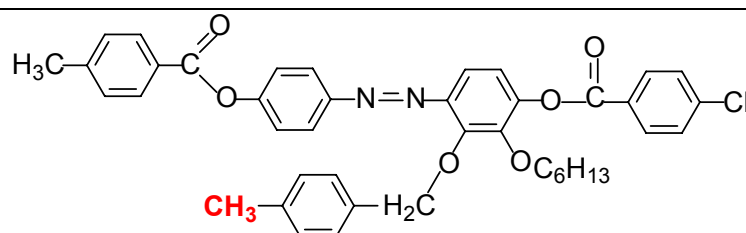
**Figure -2-**

Il est important de rappeler que les phases nématiques et cholestériques possèdent un pouvoir de séparation élevé dans le cas de mélanges complexes tels que : les isomères de position, les isomères géométrique de type cis / trans [29-33] et les isomères optiques.

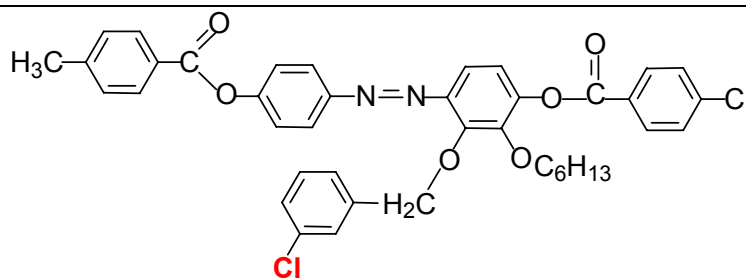
Au cours de notre travail, nous avons étudié le comportement chromatographique de trois composés mésogènes nématiques qui ont des structures presque identiques. Ils ne diffèrent que par la position et la nature du groupement porté par le substituant latéral benzyloxy. Leurs formules chimiques sont :



**3-CH<sub>3</sub>** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoxy-4-(**3-méthyl**benzoyloxy)-4'-(4-méthyl benzoyloxy)-azobenzene.



**4-CH<sub>3</sub>** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoxy-4-(**4-méthyl**benzoyloxy)-4'-(4-méthyl benzoyloxy)-azobenzene.



**3-Cl** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoxy-4-(**3-Chloro** benzoyloxy)-4'-(4-méthyl benzoyloxy)-azobenzene.

### II.1.1.2. Les cholestériques :

L'état cholestérique est un cas particulier de la phase nématique. Il est obtenu par association de molécules chirales formant des plans parallèles, chaque plan ayant une direction privilégiée qui lui est propre [37-43]. Il en résulte une structure hélicoïdale supramoléculaire (figure 3).

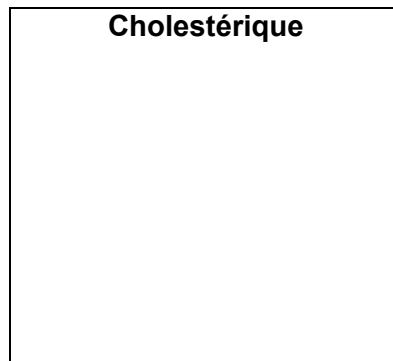


Figure -3

### II.1.1.3. Les smectiques :

Elles sont caractérisées par une structure stratifiée. Les molécules constituant ces cristaux liquides sont arrangées en couches équidistantes, qui peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres, et l'axe de plus grande longueur des molécules fait un angle  $\theta$  avec la normale aux plans qui les contiennent (figure 4a, 4b, 4c).

les phases smectiques sont classées de A jusqu'à I d'après Demus [34, 35].

- Les smectiques A





□□□□□□□□□□**22**□□□□**ÿÿ**□□□□□□□□□□**ÿÿ**□□□□□□□□□□**ÿÿ**□□□□□□□□□□  
□□□**22**□□□□





□bjbjýíí□□□□□□□□□□□□□□□□□□





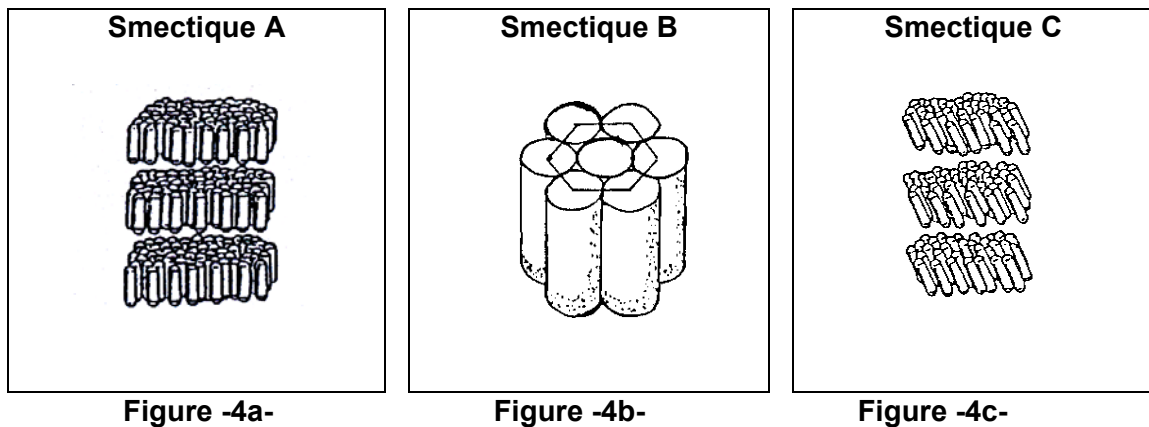
□□□□□□□¼□□□□□□□□X□□□□□□□□X□□□□□□□□X□□□□8□□□□□□□□<□s

(D,E,F,G) de structures beaucoup plus complexes, et le seul critère de différenciation est la miscibilité. Il est nécessaire de signaler qu'un composé dans les phases calamitiques peut présenter des mésophases par

élévation de la température, suivant l'ordre du plus ordonné au moins ordonné.

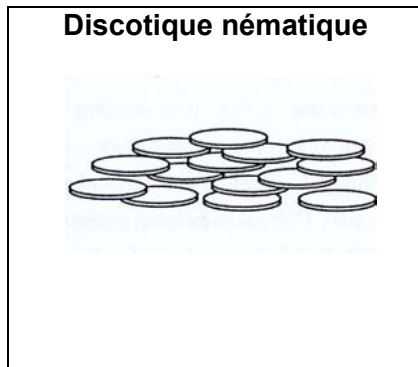
Cristal (K) → Smectique (S) → Nématique (N) → Liquide (I)

Cristal (K) → Smectique (S) → Cholestérique → Liquide (I)



### II.1.2. Les phases discotiques :

Ces phases ont été découvertes par Chandrasekhar [36], elles sont constituées de molécules en formes de disques, elles possèdent un noyau central rigide entouré de chaînes latérales flexibles de longueurs variables. Il existe deux sortes de phases discotiques : les discotiques nématiques, pour lesquelles les molécules formant ce type de mésophase ont tendance à rester parallèle les unes par rapport aux autres, donnant à l'ensemble une certaine anisotropie (figure 5a) et les discotiques colonnaires pour lesquelles les molécules ont tendance à s'empiler les unes sur les autres pour former des colonnes (figure 5b).



**Figure -5a-**



**Figure-5b-**

## ***II.2. Les lyotropes :***

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

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

Ce type de mésophase n'est pas encore utilisé comme phases stationnaires en CPG.

## ***II.3. Les amphotropes :***

Ce sont des composés pouvant donner aussi bien les lyotropes que les thermotropes.

L'exemple le plus connu est celui des sels alcalins des acides à longues chaînes aliphatiques.

## ***III. Utilisation des cristaux liquides en chromatographie***

### ***III.1. En CPG:***

La première utilisation des cristaux liquides comme phase stationnaire en CPG a été effectuée en 1963 par Kelker [37,38] et plus tard par Dewar et Schröder [39,40]. Depuis, de nombreux travaux rendent compte de leurs performances analytiques (plusieurs centaines de publications ont été décrites dans la littérature).

La majorité des phases stationnaires « cristal liquide » utilisées en CPG sont des composés monomériques [37-43] de type nématique [44-46] , cholestérique [47] ou smectique [48-50]. Cependant , ces dernières années, l'intérêt s'est porté sur la synthèse de cristaux liquides polymériques [51]. Nous citons à titre d'exemples les polysiloxanes [52-54], les polyacrylates [55] et les isothiocyanates [56,57].

Parfois, l'utilisation de mélanges de cristaux liquides présente des propriétés plus performantes que celles de leurs composants individuels. Certains auteurs ont signalé la possibilité d'utiliser comme phases stationnaires des mélanges constitués de cristal liquide et d'une phase conventionnelle (SE 30, OV17....) [58-62].

Les progrès dans le développement des propriétés physico-chimiques des cristaux liquides ont eu pour conséquence un grand apport dans la résolution de nombreux problèmes de séparation. Les travaux de J.Betts relatif à la séparation des composés volatils présents dans les huiles essentielles sur des phases stationnaires cristaux liquides [63-65], ont été complétés par ses collaborateurs , et s'est ainsi qu'ils ont pu étudier la polarité de certains cristaux liquides utilisés en CPG. [66, 67].

La structure des cristaux liquides joue un rôle important dans la séparation. Une substitution latérale minimise les interactions soluté-composés mésogènes [64,66]. La géométrie du soluté est prépondérante dans le mécanisme de rétention . Citons l'exemple du benzène disubstitué , le composé para du benzène disubstitué est plus retenu que le composé méta [67]. La même remarque peut-être faite dans le cas des isomères éthyléniques et cyclaniques où le composé trans est élué après le composé cis [68]. Nous remarquons aussi que les meilleures séparations chromatographiques ont été obtenues sur des phases nématiques , néanmoins, les phases smectiques et cholestériques ont donné des résultats satisfaisants.

Les applications des cristaux liquides sont toujours en plein essor et semblent ouvrir des perspectives assez prometteuses avec le développement de l'utilisation des lyotropes comme phases stationnaires.

### **III.2. En CLHP :**

En chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP), les travaux sont relativement rares à cause de la difficulté d'obtention de silices greffées ayant des propriétés mécaniques intéressantes .

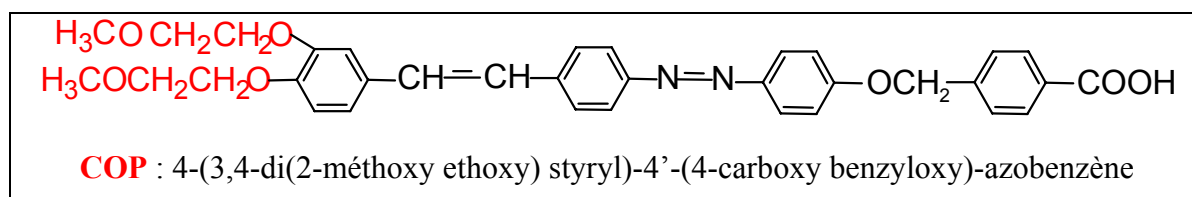
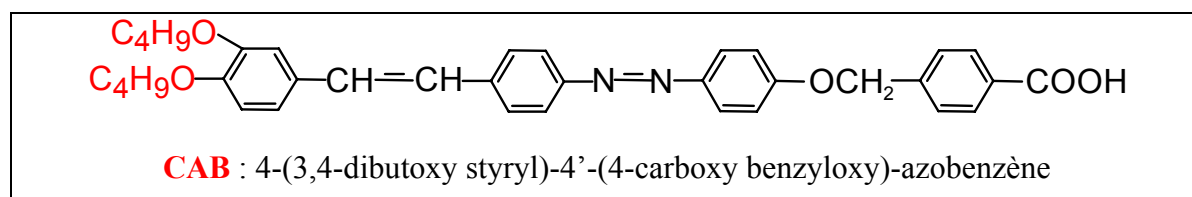
Tout commence par la synthèse du cristal liquide thermotrope fonctionnalisé, susceptible de réagir sur la silice micro poreuse. Le greffage réalisé par des méthodes élaborées, la caractérisation par RMN du solide et par analyse élémentaire C,H,N,O sont nécessaires.

La recherche de transitions thermiques possibles est effectuée par CLHP en portant le logarithme du facteur de capacité en fonction de l'inverse de la température absolue. La silice greffée par le cristal liquide peut-être utilisée en chromatographie liquide à polarité de phase normale ou inversée.

Il est possible de séparer une série d'hydrocarbures polyaromatiques dont de nombreux isomères en polarité de phase normale. Lorsque la polarité est inversée, plusieurs monoaromatiques ont été séparés [69,70].

Récemment des cristaux liquides polymériques greffés ont été utilisés comme phases stationnaires en CLHP [71-72].

Nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'étude comparative de deux cristaux liquides greffés sur un gel de silice par CLHP. Les structures de ces composés mésogènes sont identiques, ils ne diffèrent que par le type de groupement substitué en position méta et para du phényle terminal. les formules génériques correspondants à ces composés mésogènes sont :





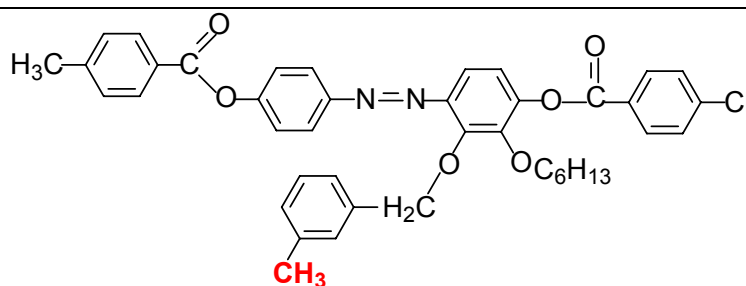
## I. INTRODUCTION :

Dans ce travail , nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermiques et analytiques de trois nouvelles phases stationnaires présentant l'état cristal liquide.

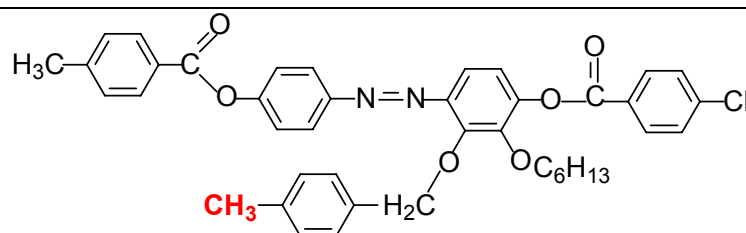
Notre but était d'étudier l'influence de l'introduction d'un substituant latéral rigide ou flexible , polaire ou apolaire sur les propriétés de rétention de ces phases.

Cette étude comportera deux grandes parties :

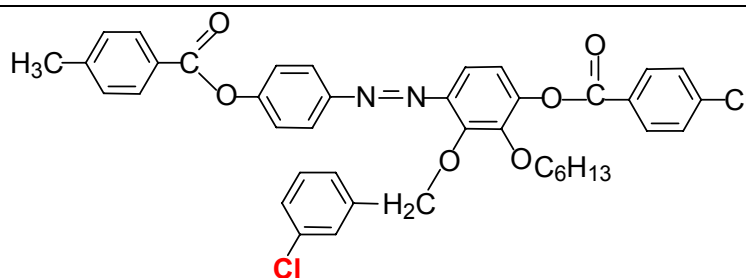
La première partie traite de l'étude des propriétés thermiques et analytiques de trois cristaux liquides notés 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub> et 3-Cl de formules génériques :



**3-CH<sub>3</sub>** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoxy-4-(**3-méthyl**benzoyloxy)-4'-(4-méthyl benzoyloxy)-azobenzene.



**4-CH<sub>3</sub>** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoxy-4-(**4-méthyl**benzoyloxy)-4'-(4-méthyl benzoyloxy)-azobenzene.

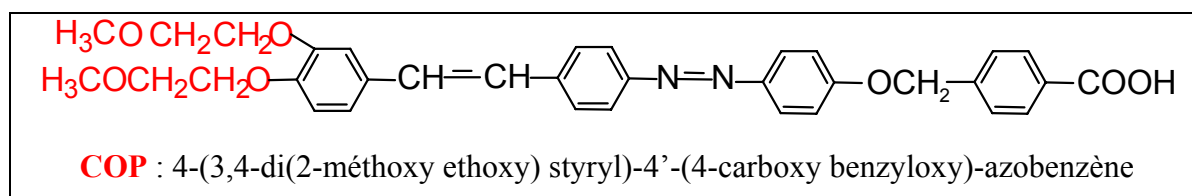
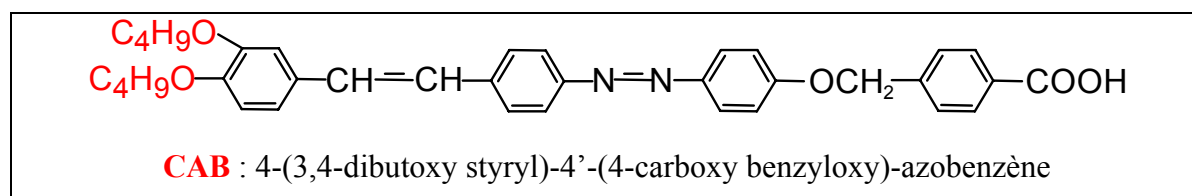


**3-Cl** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoxy-4-(**3-Chloro** benzoyloxy)-4'-(4-méthyl benzoyloxy)-azobenzene.

Ces trois composés mésogènes récemment synthétisés au laboratoire de chimie organique structurale de Paris - Orsay (France) , ont été utilisés comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse (CPG).

L'utilisation des colonnes capillaires remplies de phase cristal liquide, permet de combiner deux propriétés importantes : la grande sélectivité géométrique induite par les molécules mésogènes, et l'efficacité due à l'utilisation de ce type de colonne.

La deuxième partie traite de l'étude comparative des performances analytiques de deux phases stationnaires cristal liquides greffées sur un gel de silice par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) en utilisant des colonnes classiques. Ces composés mésogènes ont pour formules génériques :



Dans cette partie nous décrivons les structures des cristaux liquides étudiées, ainsi que leurs schémas de synthèse.

L'étude des propriétés thermiques de l'ensemble des composés mésogènes synthétisés sera suivie par analyse calorimétrique différentielle et par microscopie optique pour les phases 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub> et 3-Cl ; et par chromatographie liquide pour les phases greffées CAB et COP.

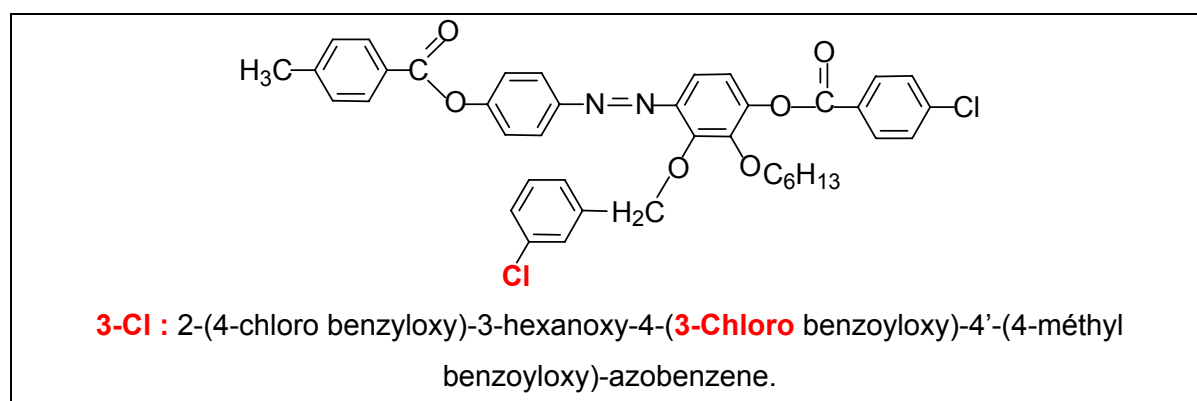
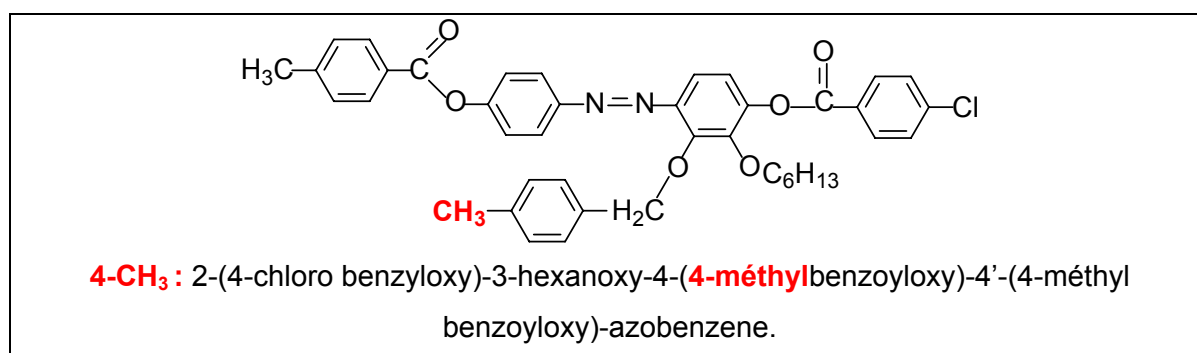
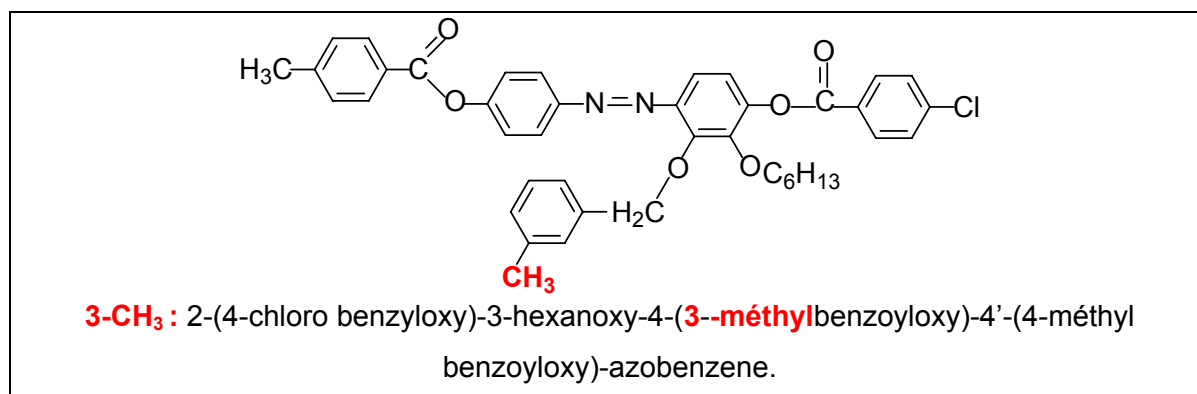
L'efficacité de l'ensemble des colonnes chromatographiques , exprimée en nombre de plateaux théoriques N, dans les trois états (solide, nématique et liquide) sera déterminée.

## II. ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES ET ANALYTIQUES DES CRISTAUX LIQUIDES 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub> ET 3-Cl

### II.1. Présentation des cristaux liquides étudiés :

Les trois cristaux liquides étudiés 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub> et 3-Cl sont de type thermotrope présentant un état nématique.

Les structures ainsi que les noms systématiques de ces trois mésophases sont rassemblés dans tableau (2).



**Tableau 2** : Les structures chimiques des cristaux liquides étudiés en CPG.

Les trois cristaux liquides possèdent le même corps mésogène . Ils ne diffèrent dans leur structure que par la position méta ou para du groupement apolaire méthyle porté par le substituant latéral benzoyloxy , ou par la nature (polaire ou apolaire de l'élément (CH<sub>3</sub> ou Cl) porté par le substituant latéral benzoyloxy.

Le premier cristal liquide noté 3-CH<sub>3</sub> renferme dans sa structure un groupement apolaire le méthyle. Ce radical méthyle occupe la position méta sur le substituant latéral benzoyloxy.

Le deuxième composé mésogène noté 4-CH<sub>3</sub> ne diffère du premier que par la position du radical méthyle.

Le troisième cristal liquide noté 3-Cl à la même structure que le premier, le groupement CH<sub>3</sub> ayant été substitué par un élément polaire , le chlore.

L'originalité de ces trois cristaux liquides réside essentiellement dans la présence d'un substituant méthyl benzoyloxy ou chlorobenzoyloxy à proximité de la chaîne flexible hexyl oxy [73].

## **II.2. Etude structurale et pureté des cristaux liquides :**

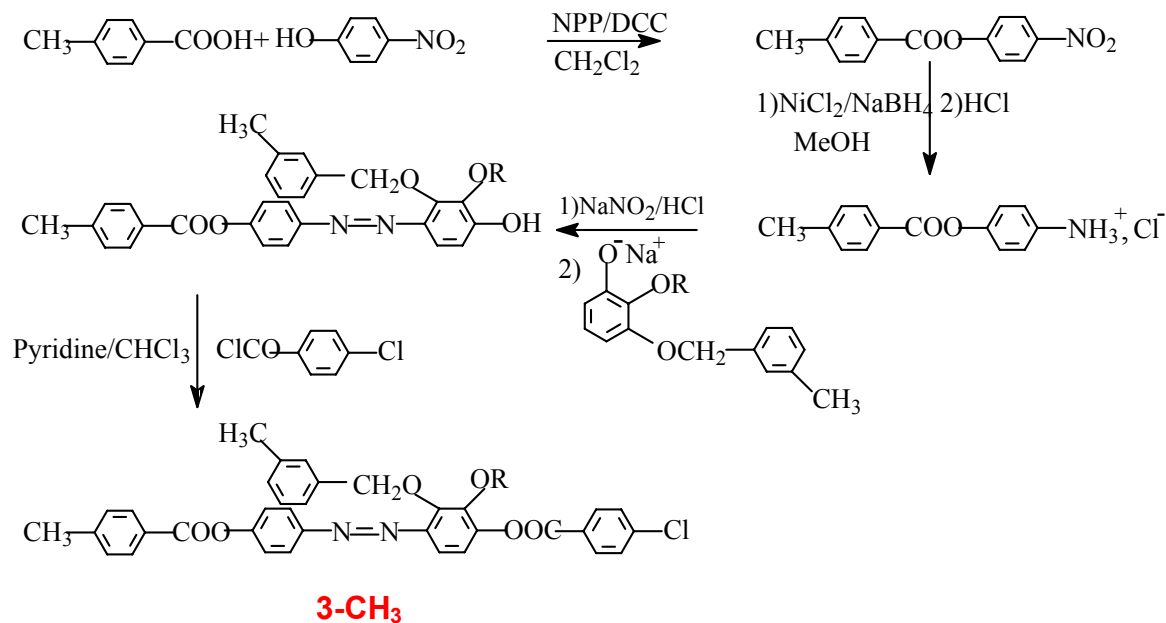
Les études structurales et le suivi de la pureté des composés mésogènes 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub> et 3-Cl ont été menés par RMN du proton sur un spectromètre Brüker AM 250, par spectrométrie de masse en désorption ionisation chimique positive (DCI) sur un spectromètre Nermag R10-10C ainsi que par chromatographie sur colonne ouverte.

Toutes ces techniques ont confirmé la pureté et la structure des produits synthétisés.

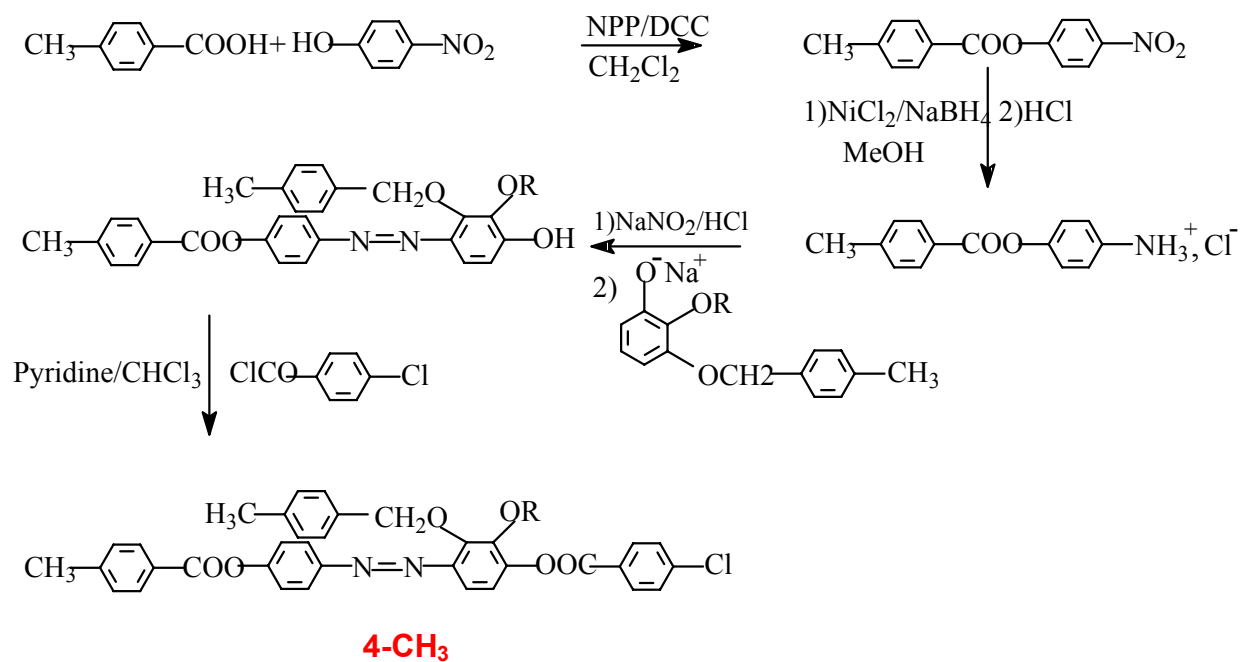
## **II.3. Schémas de synthèse :**

La synthèse des trois cristaux liquides 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub> ; 3-Cl a été réalisée au laboratoire de chimie organique structurale de Paris , centre d'Orsay ( France ) selon les schémas réactionnels suivant :

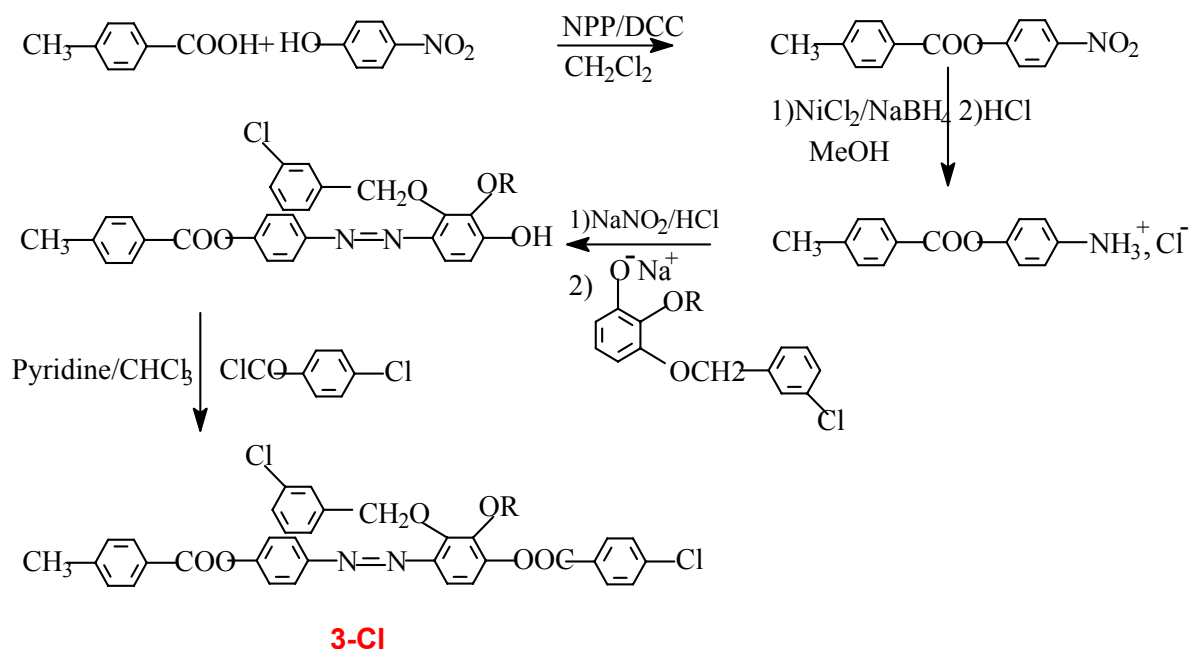
### II.3.1. Le cristal liquide 3-CH<sub>3</sub> :



### II.3.2. Le cristal liquide 4-CH<sub>3</sub> :



### II.3.3. Le cristal liquide 3-Cl :



Quatre réactions chimiques ont été nécessaires à l'élaboration de ces matériaux.

La première étape consiste à réaliser une réaction d'estérification dans le dichlorométhane en présence de N-N dicyclohexyl carbodiimide (DCC) et la 4-pyrilidinopyridine (NPP), la DCC étant un agent deshydratant et NPP jouant le rôle de catalyseur.

On procède ensuite à la réduction de l'ester formé précédemment par  $\text{NaBH}_4 / \text{NiCl}_2$  en milieu méthanolique. Une réaction de diazotation est établie en présence de  $\text{NaNO}_2$  et  $\text{HCl}$  afin de former le sel de diazonium.

Enfin, une réaction d'acylation (substitution électrophile) est effectuée en présence de pyridine et de chloroforme.

#### **II.4. Etude des propriétés thermiques :**

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

##### **II.4.1. Microscopie :**

Les changements de phase ont été observés tout d'abord optiquement à l'aide d'un microscope optique polarisant (Leica DMRXP) équipé d'une platine chauffante CHAIXMECA.

La nature des mésophases étudiées sont de type **nématique**.

##### **II.4.2. Analyse Calorimétrique Différentielle :**

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

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

Le mode opératoire adopté lors de l'étude des transitions par DSC est comme suit :

Environ 5 mg de chaque produit est mis dans un creuset en aluminium scellé. Ce dernier est déposé dans un four qui est programmé selon le gradient de température allant de 30°C à 200°C avec une vitesse en montée de température de +10°C/min.

Le tableau (3), rassemble les valeurs des températures de transition des phases 3-CH<sub>3</sub>; 4-CH<sub>3</sub> et 3-Cl obtenues par microscopie et par analyse calorimétrique différentielle.

Cristal liquide	Transitions				Plage nématique
	Solide→Nématique→Liquide		Solide →Nématique→Liquide		
	DSC		Microscopie		
3-CH <sub>3</sub>	89°C	141,5°C	89,2°C	141,8°C	52,5°C
4-CH <sub>3</sub>	107,8°C	159,8°C	108°C	160°C	52°C
3-Cl	112,2°C	141,5°C	112,5°C	141,9°C	29,3°C

**Tableau 3:** Les températures de transition des phases 3-CH<sub>3</sub>; 4-CH<sub>3</sub>; 3-Cl exprimées en °C obtenues par DSC et par microscopie.

L'étude des propriétés thermiques des trois phases stationnaires étudiées révèle quelques remarques intéressantes :

- Les valeurs des températures de transition obtenues par DSC sont voisines de celles obtenues par microscopie.
- Les trois composés mésogènes ne présentent pas de transition solide-solide.
- Une mésophase nématique est présente pour les trois composés.
- Le déplacement du radical méthyle(CH<sub>3</sub>), porté par le substituant latéral benzyloxy , de la position méta (3-CH<sub>3</sub>) vers la position para (4-CH<sub>3</sub>) nécessite des températures de transition solide-nématique (T<sub>KN</sub>) et nématique-liquide (T<sub>NI</sub>) plus élevées, ce qui suppose que le cristal liquide 4-CH<sub>3</sub> (forme para) est plus ordonné.
- Le remplacement du radical méthyle de la chaîne latéral benzyloxy , par le chlore augmente la température de transition solide-nématique (T<sub>KN</sub>) .Par contre il fait baisser la plage nématique. Le radical méthyle , groupement flexible , porté par le substituant latéral benzyloxy permet de conserver des « plages nématiques » plus élevées, comparativement au chlore, élément plus encombrant.

## ***II.5. Etude des propriétés analytiques :***

### ***II. 5.1. Partie expérimentale :***

#### ***II.5.1.1. Réactifs :***

Nous avons utilisé plusieurs solutés doués de volatilités et de polarités différentes .

Les composés volatiles des huiles essentielles (HE) sont de chez MERO-BOIVEAU (France).

Les composé aromatiques et polyaromatiques ainsi que d'autres solutés sont de chez FLUKA (Switzerland).

#### ***II.5.1.2. Appareillage et conditions opératoires :***

L'étude chromatographique en phase gazeuse a été menée en utilisant un chromatographe de type HEWLETT-PACKARD 5730 A équipé :

- d'un injecteur split/splitless , utilisé en mode split.
- d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).
- et d'un enregistreur HP 7130A.

Les solutés injectés ont été chromatographiés selon les conditions opératoires suivantes :

- Température de l'injecteur : 250°C
- Température du détecteur : 250°C
- Débit du gaz porteur (N<sub>2</sub> pur) : 1ml/min.
- Débit de l'air : 240ml/min.
- Pression de sortie (Ps) : 1atm.
- Pression d'entrée (Pe) : 1,7Kg Force/Cm<sup>2</sup>

Les colonnes utilisées sont de type capillaire , en verre borosilicaté, de longueur 25mètres et d'un diamètre interne de 0.25mm. Elles sont traitées et remplies au sein de notre laboratoire de recherche selon un protocole bien précis que nous décrivons ci dessous.

### **II.5.1.3. Traitement des colonnes capillaires :**

Les colonnes capillaires utilisées au cours de ce travail subissent un traitement constitué de quatre étapes principales :

#### **a) Lavage de la paroi interne du verre :**

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

#### **b) Dépolissage :**

C'est l'étape la plus importante dans le traitement. Elle sert à dépolir la paroi interne du verre qui est parfaitement lisse, afin d'augmenter le facteur de rugosité [74] et ceci, se fait par le dépôt de fines particules adhérentes de NaCl.

Le principe consiste à préparer un mélange constitué de 8ml de 1,2-dichloro méthane et 6ml d'une solution méthanolique saturée en NaCl à 10%.

Après une agitation vigoureuse , la suspension laiteuse obtenue est introduite dans la colonne à l'aide d'un tube capillaire.

Une fois que la colonne est imprégnée et séchée sous-courant d'azote à un faible débit, on procédera à la recristallisation de NaCl en conditionnant la colonne à 350°C pendant deux heures.

Le verre devient opaque confirmant ainsi le dépôt de congglomérats de NaCl. Cette opération est suivie d'une désactivation .

#### **c) Désactivation :**

Cette opération a pour but de réduire et même faire disparaître les sites actifs du verre de type Si-OH et Si-O-Si responsables de phénomènes d'activité de surface indésirable. Le procédé est comme suit :

Une solution de polyéthylène glycol de masse molaire 20000 (PEG 20M) à 1% dans le 1,2-dichlorométhane est introduite dans la colonne sous pression d'azote et à une vitesse réduite. Après séchage sous-courant d'azote, la colonne est placée dans un four chauffé à 270°C pendant 4 heures.

Signalons que les groupements polaires, des molécules polyéthylène glycol réagissent autour de 270°C, sur les fonctions polaires de la silice [75-77].

#### ***d) Imprégnation :***

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

##### **• La méthode statique:**

La méthode statique a été proposée par BOUCHE et VERZELE [78]. Elle consiste à remplir complètement la colonne par une solution très diluée de phase stationnaire (0,1 à 0,5%) dans un solvant adéquat, puis sceller une extrémité de la colonne et faire le vide de l'autre extrémité ; il suffit ensuite d'évaporer le solvant et conditionner la colonne.

##### **• La méthode dynamique:**

Elle a été décrite pour la première fois en 1958 par DIJKSTRA et GOGÉ. Son principe consiste à remplir quelques spires de la colonne par une solution de 5% à 10% de phase stationnaire diluée dans un solvant adéquat, ensuite la solution est poussée le long de la colonne par un faible courant d'azote.

Après séchage, la colonne est conditionnée pendant 24 heures, sous courant d'azote, afin d'éliminer toutes les impuretés volatils et homogénéiser la surface de la colonne.

C'est cette dernière méthode que nous avons adoptée pour le remplissage de nos colonnes en utilisant des solutions à 10% de phase stationnaire dans le dichlorométhane.

### **II.5.2. Etude des performances analytiques :**

La détermination des performances analytiques des trois phases stationnaires 3-CH<sub>3</sub> ; 4-CH<sub>3</sub> et 3-Cl a été établie , en injectant une série de composés doués de volatilités et de polarités différentes, appartenant à diverses familles chimiques.

Notre choix de soluté a porté essentiellement sur les isomères de position et de chaîne ainsi que les isomères géométriques .

La séparation d'un grand nombre de solutés sur les trois composés mésogènes a été effectuée sur des colonnes capillaires en isotherme et en programmation de température.

L'efficacité de l'ensemble des colonnes chromatographiques exprimée en nombre de plateaux théoriques N a été déterminée dans les trois états : solide anisotrope , nématique et liquide isotrope. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (4).

<b>Cristal liquide</b>	<b>Etats</b>	<b>Soluté</b>	<b>Température</b>	<b>Nombre de plateaux théoriques « N » / mètres</b>
3-CH <sub>3</sub>	Solide anisotrope	Benzène	50°C	2680
	Nématique	Eucalyptol	110°C	<b>3180</b>
	Liquide isotrope	Naphtalène	170°C	2750
4-CH <sub>3</sub>	Solide anisotrope	Benzène	50°C	2396
	Nématique	Eucalyptol	140°C	<b>3550</b>
	Liquide isotrope	Naphtalène	200°C	2193
3-Cl	Solide anisotrope	Benzène	100°C	2850
	Nématique	Naphtalène	130°C	<b>3650</b>
	Liquide isotrope	1-bromo naphtalène	150°C	2530

**Tableau 4:** Efficacité des cristaux liquides 3-CH<sub>3</sub>; 4-CH<sub>3</sub>; 3-Cl dans les états Solide, nématique et liquide.

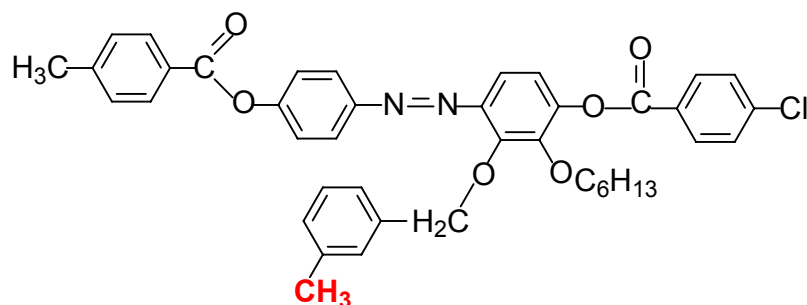
D'après le tableau (4) , nous pouvons noter deux points importants :

- Indépendamment de la longueur de la colonne et des conditions de remplissage , la phase nématique présente une meilleure efficacité comparativement aux phases solide anisotrope et liquide isotrope pour les trois cristaux liquides.

- Le cristal liquide 3-Cl représente la phase stationnaire la plus efficace , avec un nombre de plateau théorique égal à 3650 plateaux/mètre.

### II.5.2.1. La phase stationnaire 3-CH<sub>3</sub> :

Le cristal liquide noté 3-CH<sub>3</sub>, possède un groupement méthyle substitué en position méta sur le substituant latéral benzyloxy. Sa formule est :



**3-CH<sub>3</sub>** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoyloxy-4-(**3--méthyl**benzoyloxy)-4'-(4-méthyl benzyloxy)-azobenzene..

L'examen des résultats obtenus lors de l'étude des propriétés analytiques sur cette phase stationnaire, nous permet de faire les remarques suivantes :

#### • Composés apolaires :

##### a) Les hydrocarbures aromatiques :

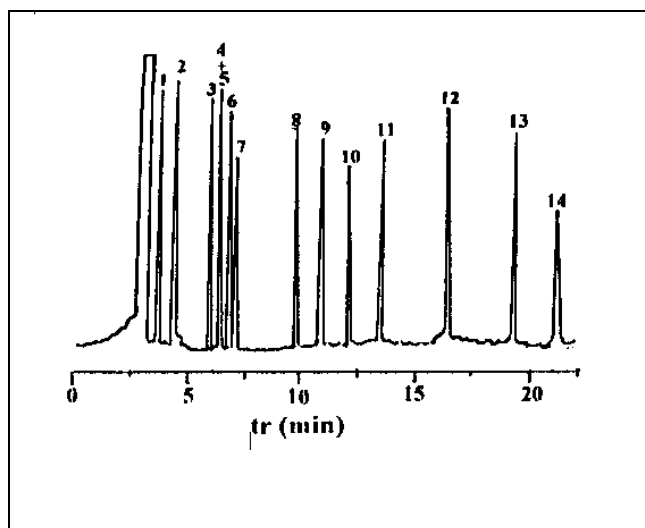
Les temps relatifs des hydrocarbures aromatiques testés sont portés dans le tableau (5).

La figure (6) représente le chromatogramme des hydrocarbures aromatiques (HA) élués sur la phase stationnaire 3-CH<sub>3</sub> à 50°C.

3-CH <sub>3</sub>		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Hydrocarbures aromatiques</b>		
benzène	50°C	0.17
toluène	50°C	0.35
éthyl benzène	50°C	0.75
m-xylène	50°C	0.82
p-xylène	50°C	0.84
o-xylène	50°C	0.95
isopropyl-benzène	50°C	1
propyl-benzène	50°C	1.75
4-éthyl toluène	50°C	1.99
1,2,4-triméthyl benzène	50°C	2.42
1,3-diéthylbenzène	50°C	2.73
1,2-diéthyl-benzène	50°C	3.49
1,4-diéthyl benzène	50°C	4.30
tertiobutyl benzène	50°C	4.84

(t<sub>r</sub> ( isopropylbenzène) : 3.47mn )

**Tableau 5** : Les temps relatifs des hydrocarbures aromatiques testés sur 3-CH<sub>3</sub>.



**Figure 6 :** Le chromatogramme de séparation de quelques hydrocarbures aromatiques élués sur le cristal liquide 3-CH<sub>3</sub>

1) benzène, 2) toluène, 3) éthyl benzène, 4) m-xylène, 5) p-xylène, 6) o-xylène, 7) isopropyl benzène, 8) propyl benzène, 9) 4-éthyltoluène, 10) 1,2,4-triméthyl benzène, 11) 1,3-diéthyl benzène, 12) 1,2-diéthyl benzène, 13) 1,4-diéthyl benzène, 14) tertio-butyl benzène.

Nous constatons que la meilleure séparation des hydrocarbures aromatiques est obtenue dans la phase solide à 50°C.

Le couple méta et para xylène est mal résolu.

**b) Les hydrocarbures polyaromatiques :**

Les temps relatifs de quelques hydrocarbures polyaromatiques sont portés dans le tableau (6).

3-CH <sub>3</sub>		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Hydrocarbures polyaromatiques</b>		
Naphtalène	160°C	0.30
1-méthyl naphtalène	160°C	0.52
2-méthyl naphtalène	160°C	0.52
1,6-diméthyl naphtalène	160°C	1
Acénaphthylène	160°C	1.20
Acénaphène	160°C	1.22
Anthracène	160°C	3.75

(t<sub>r</sub> (1,6-diméthyl benzène) : 9.31mn )

**Tableau 6:** les temps relatifs de quelques hydrocarbures polyaromatiques testés sur la phase 3-CH<sub>3</sub>

Dans la phase liquide isotrope les hydrocarbures polyaromatiques sont mal résolus.

**c) Les composés volatils :**

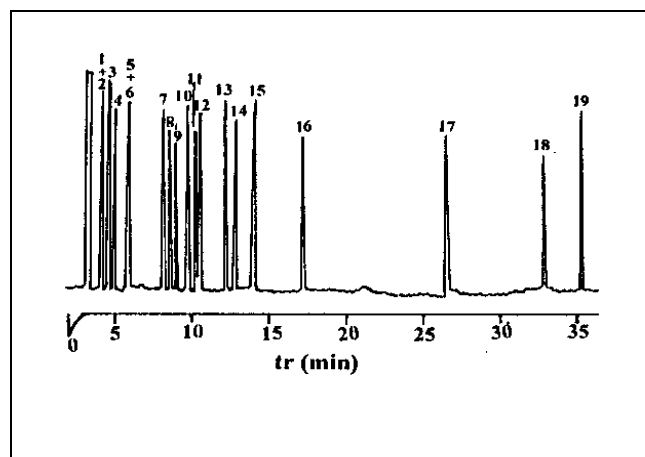
Les temps relatifs des composés volatils testés sont donnés dans le tableau (7).

Le chromatogramme de séparation est présenté sur la figure (7).

3-CH <sub>3</sub>					
Composés	Température	Temps relatifs	Composés	Température	Temps relatifs
<b>Composés volatils</b>					
$\alpha$ -pinène	110°C	0.19	(-) $\beta$ -citronéllol	110°C	1.47
Camphre	110°C	0.20	Nérol	110°C	1.52
Eucalyptol	110°C	0.30	Géraniol	110°C	1.88
$\alpha$ -terpinène	110°C	0.36	Carvéol	110°C	2.02
Estragole	110°C	0.56	Carvone	110°C	2.26
(-) Fenchone	110°C	0.57	Acétate de géraniol	110°C	2.92
Linalyl acétate	110°C	1	Anéthol	110°C	3.89
Bornéol	110°C	1.05	Carvacrol	110°C	5.18
Menthol	110°C	1.16	Eugénol	110°C	5.70
$\alpha$ -terpinéol	110°C	1.41			

(t<sub>r</sub> (Linalyl acétate : 4.44mn )

**Tableau 7:** les temps relatifs de quelques composés volatils testés sur la phase 3-CH<sub>3</sub>.



**Figure 7:** Le chromatogramme de séparation de quelques composés volatils élués sur le cristal liquide 3-CH<sub>3</sub>

- 1)  $\alpha$ -pinène, 2) camphre, 3) eucalyptol, 4)  $\alpha$ -terpinène, 5) estragole, 6) fenchone, 7) linalyl acétate, 8) bornéol, 9) menthol, 10)  $\alpha$ -terpinéol, 11)  $\beta$ -citronéllol, 12) nérol, 13) géraniol, 14) carvéol, 15) carvone, 16) acétate de géraniol, 17) anéthol, 18) carvacrol, 19) eugénol.

Dans la phase nématique , les composés volatils présents dans les huiles essentielles sont séparés partiellement ; en effet nous remarquons que les couples «  $\alpha$ -terpinène ;  $\alpha$ -terpinéol » et «  $\alpha$ -pinène ; camphre » sont mal résolus.

• **Composés polaires**

**a) Les alcools :**

Les temps relatifs des alcools testés sont regroupés dans le tableau (8) .

3-CH <sub>3</sub>		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Alcools</b>		
1-propanol	80°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	0.24
1-butanol	80°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	0.32
3-pentanol	80°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	0.37
1-pentanol	80°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	0.37
2-pentanol	80°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	0.37
2-hexanol	80°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	0.48
1-hexanol	80°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	1
1-heptanol	80°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	1.60
2-octanol	80°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	2.98
1-octanol	80°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	2.94
1-décanol	80°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	5.49

(t<sub>r</sub> (1-héxanol) : 2.10 mn )

**Tableau 8:** Les temps relatifs des alcools élués sur la phase 3-CH<sub>3</sub>

D'après le tableau (8), nous pouvons dire que les isomères des alcools étudiés sont séparés partiellement sur la phase cristal liquide 3-CH<sub>3</sub> en programmation de température.

**b) Les dérivés benzéniques :**

Une série de composés a été injectée. Les temps relatifs correspondants sont regroupés dans le tableau (9).

3-CH <sub>3</sub>		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Dérivés benzéniques</b>		
1-chloro benzène	70°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	0.58
1-bromo benzène	70°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	1
Nitro- benzène	70°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	3.67
1,4-dibromo benzène	70°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	4.17
1,2,4-trichloro benzène	70°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	4.22

(t<sub>r</sub> (1-bromo benzène) : 2.54 mn pour 3-CH<sub>3</sub> )

**Tableau 9:** les temps relatifs des dérivés benzéniques testés sur la phase 3-CH<sub>3</sub>

Une mauvaise résolution est observée pour le couple 1,4-dichlorobenzène et 1,2,4-trichlorobenzène.

**c) Les phénols :**

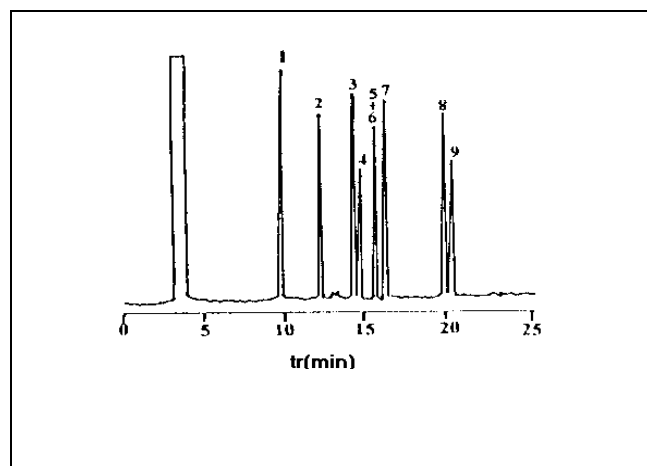
Les temps relatifs des phénols testés sont donnés dans le tableau (10).

Le chromatogramme relatif à l'éluion des composés phénoliques (figure 8) montre que les phénols diméthylés sont en partie séparés.

3-CH <sub>3</sub>		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Phénols</b>		
Phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.59
2,6-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.78
O-nitro phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.86
2,5-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1
2,4-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.02
2,3-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.10
3,5-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.13
3,4-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.24
2,3,5-triméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.43
2,4,5-triméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.48
P-Chloro phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.49
4-chloro,3-méthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.76
O-phényl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	2.60

(t<sub>r</sub> (2,5-diméthyl benzène) :11.24 mn pour 3-CH<sub>3</sub> )

**Tableau 8:** Les temps relatifs des phénols testés sur la phase 3-CH<sub>3</sub>

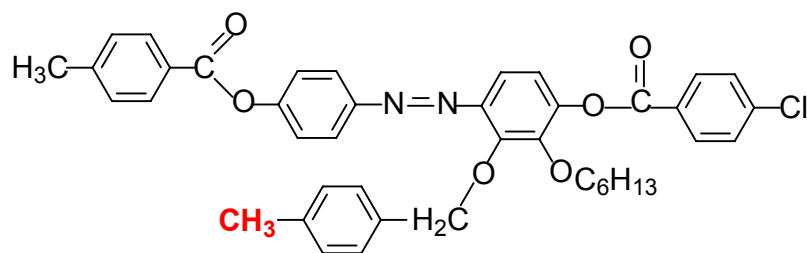


**Figure 8:** Le chromatogramme de séparation de quelques isomères de position des composés phénoliques élués sur le cristal liquide 3-CH<sub>3</sub>

- 1) phénol, 2) 2,6-diméthylphénol, 3) 2,5-diméthylphénol, 4) 2,4-diméthylphénol,
- 5) 2,3-diméthylphénol, 6) 3,5-diméthylphénol, 7) 3,4-diméthylphénol, 8) 2,4,5-triméthylphénol,
- 9) 2,3,5-triméthylphénol.

### II.5.2.2. La phase stationnaire 4-CH<sub>3</sub>

Le cristal liquide noté 4-CH<sub>3</sub>, possède un groupement apolaire, méthyle, substitué en position para sur le substituant latéral benzyloxy. Sa formule est :



**4-CH<sub>3</sub>** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoyloxy-4-(4-méthylbenzoyloxy)-4'-(4-méthylbenzoyloxy)-azobenzène.

L'examen des résultats obtenus lors de l'étude des propriétés analytiques sur cette phase stationnaire, nous permet de faire les observations suivantes :

#### • Composés apolaires

##### a) Les hydrocarbures aromatiques :

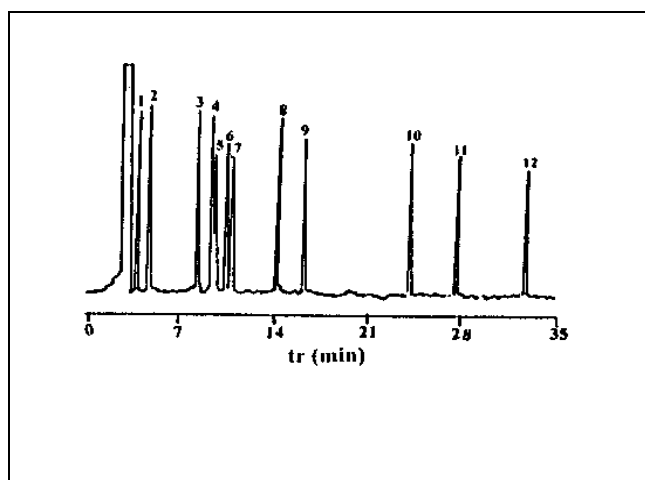
Les temps relatifs des hydrocarbures aromatiques testés sont portés dans le tableau (11).

Le chromatogramme de séparation est présenté sur la figure (9).

4-CH <sub>3</sub>		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Hydrocarbures aromatiques</b>		
benzène	50°C	0.11
toluène	50°C	0.30
éthyl benzène	50°C	0.68
m-xylène	50°C	0.86
p-xylène	50°C	0.87
o-xylène	50°C	0.94
isopropyl-benzène	50°C	1
propyl-benzène	50°C	1.46
4-éthyl toluène	50°C	1.78
1,2,4-triméthyl benzène	50°C	2.77
1,3-diéthylbenzène	50°C	3.20
1,2-diéthylbenzène	50°C	3.87

(t<sub>r</sub> (isopropyl benzène) : 15.48 mn pour 4-CH<sub>3</sub>)

**Tableau 11:** Les temps relatifs des hydrocarbures aromatiques testés sur la phase 4-CH<sub>3</sub>



**Figure 9:** Le chromatogramme de séparation des hydrocarbures aromatiques élués sur le cristal liquide 4-CH<sub>3</sub>

1) benzène, 2) toluène, 3) éthyl benzène, 4) m-xylène, 5) p-xylène, 6) o-xylène, 7) isopropyl benzène, 8) propylbenzène, 9) 4-éthyltoluène, 10) 1,2,4-triméthyl benzène, 11) 1,3-diéthyl benzène, 12) 1,2-diéthyl benzène.

D'après le tableau (11), nous remarquons que les hydrocarbures aromatiques sont bien élués sur la phase 4-CH<sub>3</sub> à l'état solide, à l'exception du couple « m-xylène, p-xylène » où la résolution est mauvaise.

### ***b) Les hydrocarbures polyaromatiques :***

Les temps relatifs des hydrocarbures polyaromatiques sont donnés dans le tableau (12).

4-CH <sub>3</sub>		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Hydrocarbures polyaromatiques</b>		
Naphtalène	200°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	0.46
1-méthyl naphtalène	200°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	0.70
2-méthyl naphtalène	200°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	0.70
1,6-diméthyl naphtalène	200°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	1
Acénaphylène	200°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	1.24
Acénaphène	200°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	1.34

(t<sub>r</sub> (1,6-diméthyl benzène) : 5.53 mn)

**Tableau 12:** Les temps relatifs de quelques hydrocarbures polyaromatiques testés sur la phase 4-CH<sub>3</sub>

Une mauvaise séparation est observée dans le cas des isomères 1-méthyl naphtalène et 2-méthyl naphtalène.

**c) Les composés volatils :**

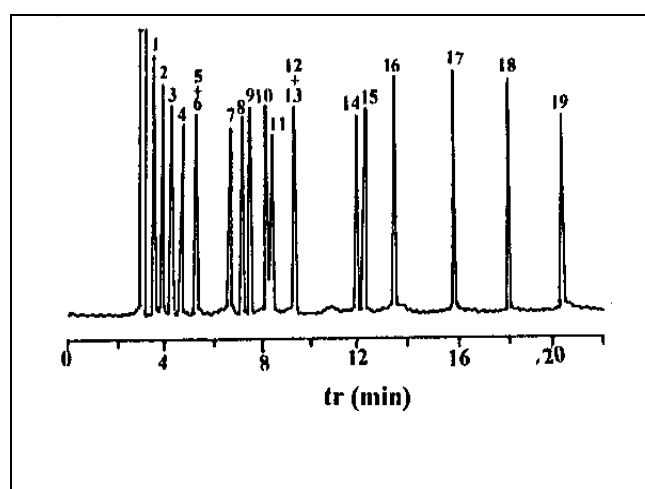
Les temps relatifs des composés volatils élués à travers la phase cristal liquide 4-CH<sub>3</sub> sont rassemblés dans le tableau (13).

La figure (10), représente le chromatogramme de quelques produits volatils présents dans les huiles essentielles.

4-CH <sub>3</sub>					
Composés	Température	Temps relatifs	Composés	Température	Temps relatifs
<b>Composés volatils</b>					
α-pinène	140°C	0.16	α-terpinéol	140°C	1.42
Camphre	140°C	0.24	Géraniol	140°C	1.71
Eucalyptol	140°C	0.36	Nérol	140°C	1.72
α-terpinène	140°C	0.43	Carvéol	140°C	2.43
(-) Fenchone	140°C	0.65	Géraniol acétate	140°C	2.48
Estragole	140°C	0.66	Carvone	140°C	2.50
Linalyl acétate	140°C	1	Anéthol	140°C	3.34
Bornéol	140°C	1.10	Carvacrol	140°C	4.04
Menthol	140°C	1.24	Eugénol	140°C	4.73
(-)β-citronéllol	140°C	1.37			

(t<sub>r</sub> (Linalyl acétate) : 3.42 mn )

**Tableau 13:** Les temps relatifs de quelques composés volatils testés sur 4-CH<sub>3</sub>.



**Figure 10:** Le chromatogramme de séparation de quelques composés volatils élués sur le cristal liquide 4-CH<sub>3</sub>.

- 1) α-pinène, 2) camphre, 3) eucalyptol, 4) α-terpinène, 5) fenchone, 6) estragole, 7) linalyl acétate, 8) bornéol, 9) menthol, 10) β-citronéllol, 11) α-terpinéol, 12) géraniol, 13) nérol, 14) carvéol, 15) carvonne, 16) acétate de géraniol, 17) anéthol, 18) carvacrol, 19) eugénol.

Nous constatons que la phase stationnaire 4-CH<sub>3</sub> montre de bonnes propriétés de séparation vis à vis des composés volatils présents dans les huiles essentielles

• **Composés polaires**

**a) Les alcools :**

Les temps relatifs des alcools sont consignés dans le tableau (14).

4-CH <sub>3</sub>		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Alcools</b>		
1-propanol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.24
1-butanol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.33
3-pentanol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.34
1-pentanol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.34
2-pentanol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.34
2-hexanol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.53
1-hexanol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1
1-heptanol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.58
2-octanol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	2.55
1-octanol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	2.72
1-décanol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	5.47

(t<sub>r</sub> (1-héxanol) : 3.33 mn pour 4-CH<sub>3</sub> )

**Tableau 14:** Les temps relatifs des alcools testés sur la phase 4-CH<sub>3</sub>.

Les alcools ont le même comportement chromatographique avec les phases solvantes 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub> ; et une bonne résolution est obtenue avec les isomères d'alcools lourds (à partir de C<sub>6</sub>).

**b) Les dérivés benzéniques :**

Les temps relatifs des dérivés benzéniques sont regroupés dans le tableau (15).

4-CH <sub>3</sub>		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Dérivés benzéniques</b>		
1-chloro benzène	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.64
1-bromo benzène	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1
Nitro- benzène	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	3.40
1,2,4-trichloro benzène	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	3.61
1,4-dibromo benzène	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	3.90

(t<sub>r</sub> (1-bromo benzène) : 4.09 mn pour 4-CH<sub>3</sub> )

**Tableau 15:** Les temps relatifs des dérivés benzéniques testés sur la phase 4-CH<sub>3</sub>

Les dérivés benzéniques sont bien séparés sur la phase stationnaire 4-CH<sub>3</sub>.

**c) Les phénols :**

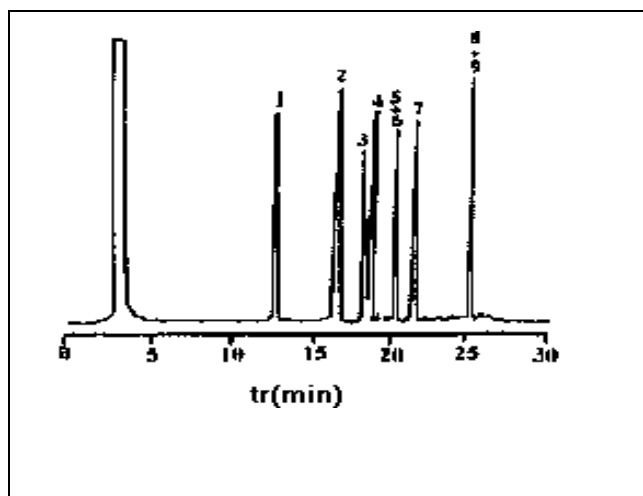
Les temps relatifs obtenus, en injectant une série de composés phénoliques sont consignés dans le tableau (16).

Le chromatogramme de séparation est présenté sur la figure (11).

4-CH <sub>3</sub>		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Phénols</b>		
Phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.64
2,6-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.82
O-nitro phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.99
2,5-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1
2,4-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.04
2,3-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.11
3,5-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.14
3,4-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.25
2,4,5-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.42
2,3,5-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.44
P-Chloro phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.46
4-chloro,3-méthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.75
O-phényl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	2.40

(t<sub>r</sub> (2,5-diméthyl benzène) : 15.43 mn pour 4-CH<sub>3</sub> )

**Tableau 16:** les temps relatifs des phénols testés sur la phase 4-CH<sub>3</sub>.



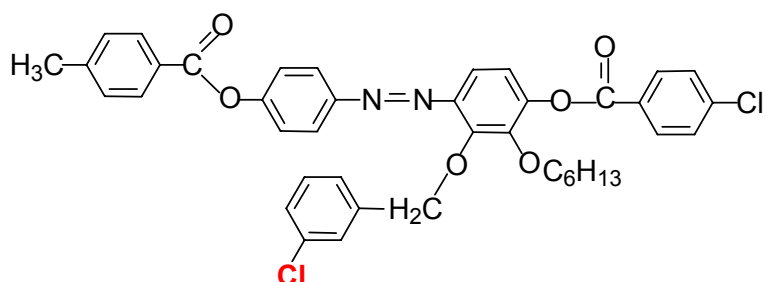
**Figure 11:** Le chromatogramme de séparation de quelques isomères de position des composés phénoliques élués à travers le cristal liquide 4-CH<sub>3</sub>

- 1) phénol, 2) 2,6-diméthylphénol, 3) 2,5-diméthylphénol, 4) 2,4-diméthylphénol, 5) 2,3-diméthylphénol, 6) 3,5-diméthylphénol, 7) 3,4-diméthylphénol, 8) 2,4,5-triméthylphénol, 9) 2,3,5-triméthylphénol.

Nous remarquons que quelques isomères du phénol diméthylés et triméthylés sont mal résolus.

### II.5.2.3. La phase stationnaire 3-Cl

Le cristal liquide noté 3-Cl porte l'élément polaire, le chlore en position méta sur le substituant latéral, benzyloxy, sa formule est :



**3-Cl** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoxy-4-(**3-Chloro** benzyloxy)-4'-(4-méthyl benzyloxy)-azobenzene.

A la lecture des résultats obtenus, Les remarques suivantes peuvent être avancées:

- **Les composés apolaires**

- a) **Les hydrocarbures aromatiques :**

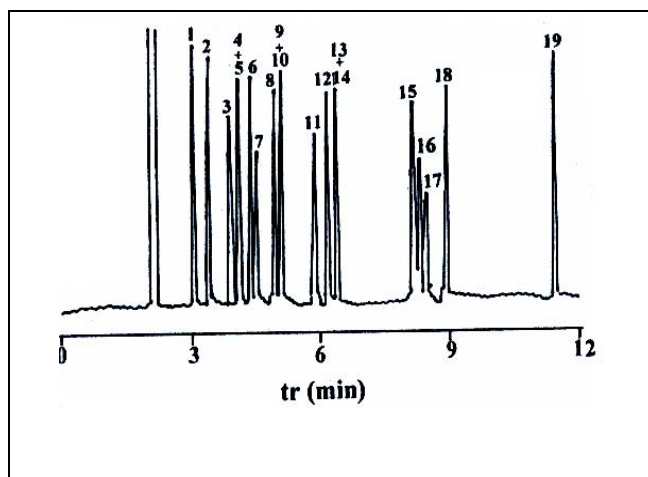
Les résultats concernant les hydrocarbures aromatiques sont portés dans le tableau (17).

Le chromatogramme représentant l'éluion des hydrocarbures aromatiques est présenté sur la figure (12).

3-Cl		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Hydrocarbures aromatiques</b>		
benzène	100°C	0.28
toluène	100°C	0.46
éthyl benzène	100°C	0.74
m-xylène	100°C	0.80
p-xylène	100°C	0.81
o-xylène	100°C	0.87
isopropyl-benzène	100°C	1
4-éthyl toluène	100°C	1.34
1,2,3-triméthyl benzène	100°C	1.47
1,3,5-triméthyl benzène	100°C	1.50
1,2,4-triméthyl benzène	100°C	1.91
1,3-diéthyl benzène	100°C	2.22
1,4-diéthylbenzène	100°C	2.42
1,2-diéthylbenzène	100°C	2.47
tertibutyl benzène	100°C	3.39
isobutyl benzène	100°C	3.48
1,2,4,5-tétraméthyl benzène	100°C	3.53
allyl benzène	100°C	3.75
1,3,5-triéthyl benzène	100°C	5.36

(t<sub>r</sub> (isopropyl benzène) : 1.42 mn pour 3-Cl )

**Tableau 17:** Les temps relatifs des hydrocarbures aromatiques testés sur la phase 3-Cl.



**Figure 12:** Le chromatogramme de séparation de quelques hydrocarbures aromatiques élués sur le cristal liquide 3-Cl.

1) benzène, 2) toluène, 3) éthyl benzène, 4) m-xylène, 5) p-xylène, 6) o-xylène, 7) isopropyl benzène, 8) 4-éthyltoluène, 9) 1,2,3-triméthyl benzène, 10) 1,3,5-triméthyl benzène, 11) 1,2,4-triméthyl benzène 12) 1,3-diéthyl benzène 13) 1,2-diéthyl benzène, 14) 1,4-diéthyl benzène, 15) tertio-butyl benzène, 16) isobutylbenzène, 17) 1,2,4,5-tétraméthylbenzène, 18) allyl benzène, 19) 1,3,5-triéthylbenzène.

- Une séparation optimale des hydrocarbures aromatiques a nécessité une isotherme de 100°C pendant 12 minutes .

- Le couple , méta/para xylène est mal résolu.

**b) Les hydrocarbures polyaromatiques :**

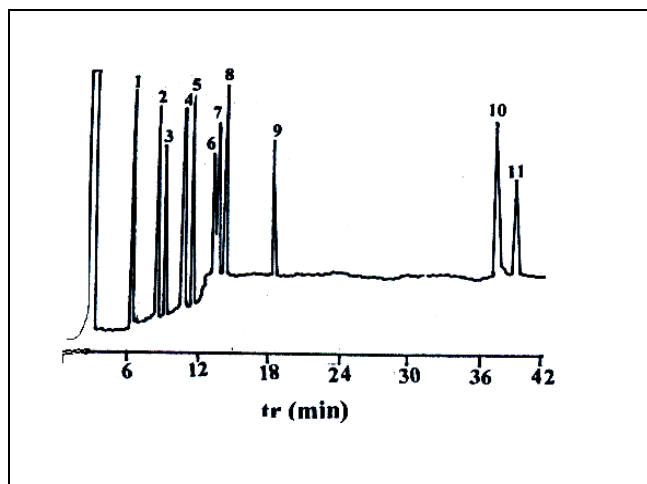
Les temps relatifs des hydrocarbures polyaromatiques injectés sont donnés dans le tableau (18)

Le chromatogramme obtenu suite à l'élution de ces composés est présenté sur la figure (13).

3-Cl		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Hydrocarbures polyaromatiques</b>		
Naphtalène	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.43
1-méthyl naphtalène	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.70
2-méthyl naphtalène	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.75
1-chloro naphtalène	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.94
1,6-diméthyl naphtalène	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1
Acénaphtylène	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.22
Acénaphène	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.23
1-bromo naphtalène	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.29
Fluorene	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.76
Phénanthrène	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	3.98
Anthracène	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	4.24

(t'r (1,6-diméthyl naphtalène) : 9.02mn pour 3-Cl )

**Tableau 18:** Les temps relatifs de quelques hydrocarbures polyaromatiques testés sur la phase 3-Cl.



**Figure 13:** Le chromatogramme de séparation de quelques hydrocarbures polycycliques aromatiques élués sur le cristal liquide 3-Cl.

- 1) naphthalène, 2) 1-méthyl naphthalène, 3) 2-méthyl naphthalène, 4) 1-chloro naphthalène,
- 5) 1,6-diméthyl naphthalène, 6) acénaphthène, 7) acénaphthylène, 8) 1-bromo naphthalène,
- 9) fluorène, 10) phénanthrène, 11) anthracène.

- Nous constatons que l'acénaphthène et l'acénaphthylène, qui ont des points d'ébullition voisins, sont mal séparés sur la phase 3-Cl. Par contre des composés à haut point d'ébullition tels que le phénanthrène et l'anthracène sont élués à des températures basses avec une bonne résolution comme le montre la figure (10).

### **c) Les composés volatils :**

D'après le tableau (19), qui regroupe les temps relatifs des composés volatils, élués sur la phase 3-Cl, plusieurs remarques peuvent-être faites :

- Les couples d'isomères de position présents dans les produits naturels comme l'eucalyptol et le limonène, le thymol et le carvacrol, l'anéthol et l'estragole, sont totalement résolus sur le cristal liquide 3-Cl.

- Les composés terpéniques comme «  $\alpha$ -pinène ;  $\beta$ -pinène » et «  $\alpha$ -cedrène ;  $\beta$ -cedrène » sont séparés avec une bonne résolution. Par contre les couples de composés « citronellol,  $\alpha$ -terpinéol » et « carvonne, acétate de géranol » sont mal élués.

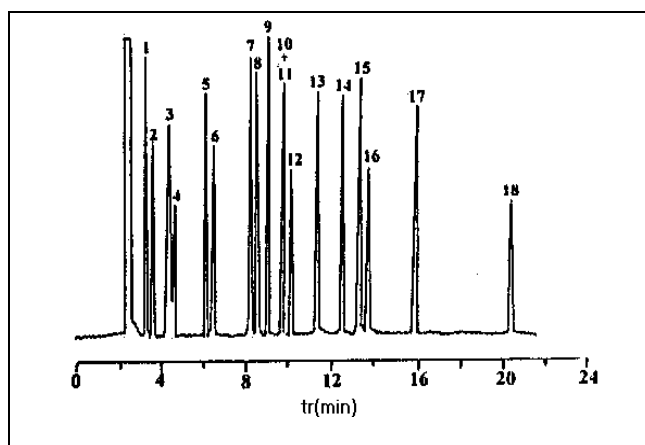
A travers ces remarques nous pouvons avancer que le cristal liquide 3-Cl est tout indiqué pour être utilisée comme phase stationnaire dans la séparation des produits volatils présents dans les huiles essentielles.

3-CI					
Composés	Température	Temps relatifs	Composés	Température	Temps relatifs
<b>Produits volatils</b>					
$\alpha$ -pinène	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.17	Menthol	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.14
Camphre	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.20	(-) $\beta$ -citronéllol	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.25
$\beta$ -pinène	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.25	$\alpha$ -terpinéol	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.28
Estragole	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.31	Nérol	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.33
Eucalyptol	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.34	Citronellyl acétate	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.39
limonène	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.35	Géraniol	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.56
Cis-décaline	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.38	Carvacrol	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.78
Trans-décaline	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.49	$\alpha$ -cedrène	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.79
Anéthol	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.60	Géraniol acétate	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.92
Linalool	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.66	$\beta$ -cedrène	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.95
(-) Fenchone	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.67	Carvone	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.97
Linalyl acétate	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1	thymol	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	2.30
Bornéol	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.06	Eugénol	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	3.09

(t<sub>r</sub> (Linalyl acétate) : 5.46 mn pour 3-CI )

**Tableau 19:** Les temps relatifs de quelques composés volatils testés sur la phase 3-CI.

Le chromatogramme obtenu suite à l'élution de ces composés est présenté sur la figure (14).



**Figure 14:** Le chromatogramme de séparation de quelques composés volatils élués sur le cristal liquide 3-CI

- 1)  $\alpha$ -pinène, 2) camphre, 3) estragole, 4) eucalyptol, 5) anéthol, 6) fenchone, 7) linalyl acétate, 8) bornéol, 9) menthol, 10) (-) $\beta$ -citronéllol, 11)  $\alpha$ -terpinéol, 12) nérol, 13) géraniol, 14) carvacrol, 15) acétate de géranio, 16) carvonne, 17) thymol, 18) eugénol.

• **Composés polaires**

**a) Les alcools :**

Les temps relatifs des alcools testés sont rassemblés dans le tableau (20).

3-Cl		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Alcools</b>		
1-propanol	70°C	0.07
2-propanol	70°C	0.05
Isobutanol	70°C	0.11
2-butanol	70°C	0.14
1-butanol	70°C	0.17
2-pentanol	70°C	0.52
3-pentanol	70°C	0.53
1-hexanol	70°C	1
1-heptanol	70°C	1.27
1-octanol	70°C	2.61

(t<sub>r</sub> (1-héxanol) : 1.30 mn pour 3-Cl )

**Tableau 20:** Les temps relatifs des alcools élués sur la phase 3-Cl.

La phase 3-Cl ne convient pas pour la séparation des isomères d'alcools légers (C4 , C5).

**b) Les dérivés benzéniques :**

Les temps relatifs des dérivés benzéniques sont regroupés dans le tableau (21).

3-Cl		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Dérivés benzéniques</b>		
1-fluoro benzène	120°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.33
1-chloro benzène	120°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.63
1-bromo benzène	120°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1
ethoxy benzène	120°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.15
1,2-dichloro benzène	120°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.75
Nitro- benzène	120°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	3.30
1,2,4-trichloro benzène	120°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	3.45
1,4-dibromo benzène	120°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	3.83

(t<sub>r</sub> (1-bromo benzène) :1.45mn pour 3-Cl )

**Tableau 21:** Les temps relatifs des dérivés benzéniques testés sur la phase 3-Cl.

D'après les résultats obtenus lors de l'élution de ces composés , nous remarquons que le temps de rétention des dérivés mono et dihalogénés du benzène augmente lorsque l'électronégativité du substituant porté par le noyau benzénique diminue.

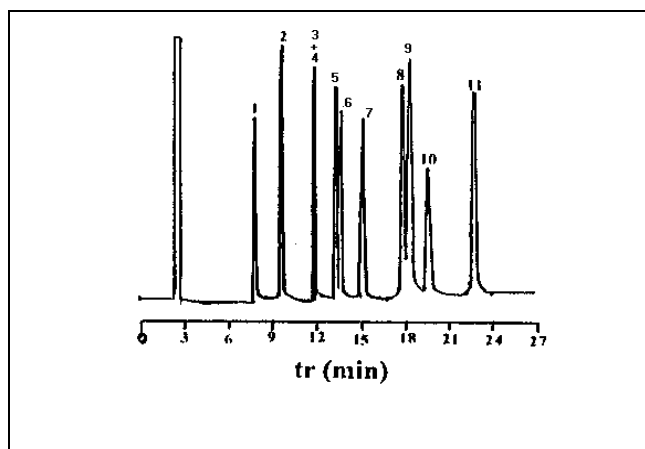
**c) Les phénols :**

Le tableau (22), regroupe les temps relatifs des phénols testés.

3-Cl		
Composés	Température	Temps relatifs
<b>Phénols</b>		
Phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.57
o-crésol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.70
2,6-diméthyl phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.77
p-crésol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.83
o-nitro phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.90
2,5-diméthyl phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1
2,4-diméthyl phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.01
2,4,6-triméthyl phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.11
2,3-diméthyl phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.18
3,5-diméthyl phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.21
3,4-diméthyl phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.37
4-ethyl phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.59
2,4,5-diméthyl phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.63
2,3,5-diméthyl phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.67
P-Chloro phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.74
2,3,5,6-tétraméthyl phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	2.14
4-chloro,3-méthyl phénol	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	2.49

(t<sub>r</sub> (2,5-diméthyl phénol) : 8.46 mn pour 3-Cl )

**Tableau 22:** Les temps relatifs des phénols testés sur la phase 3-Cl.



**Figure 15:** Le chromatogramme de séparation de quelques isomères de position des composés phénoliques élués sur le cristal liquide 3-Cl.

1) phénol, 2) 2,6-diméthylphénol, 3) 2,5-diméthylphénol, 4) 2,4-diméthylphénol, 5) 2,3-diméthyl phénol, 6) 3,5-diméthylphénol, 7) 3,4-diméthylphénol, 8) 4-ethylphénol, 9) 2,4,5-triméthylphénol, 10) 2,3,5-triméthylphénol, 11) 2,3,5,6-tétraméthylphénol.

- En programmation de température, les phénols sont partiellement séparés sur la phase 3-Cl.

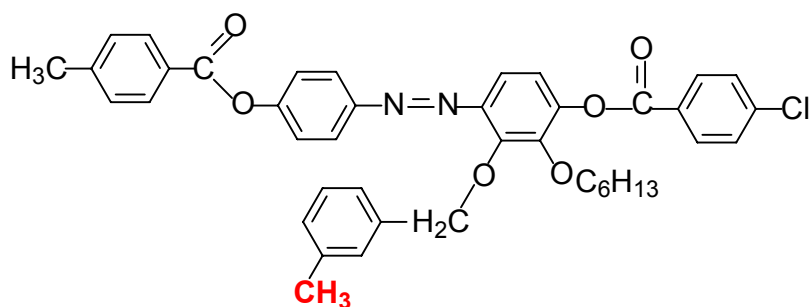
- Certains dérivés diméthylés (2,4-diméthyl phénol et 2,5-diméthyl phénol) et triméthylé (2,3,5-triméthyl phénol et 2,4,5-triméthyl phénol) sont mal résolus.

- Le composé (2,4,6-triméthyl phénol) qui possède un moment dipolaire plus faible est séparés avant quelques isomères des phénols diméthylés.

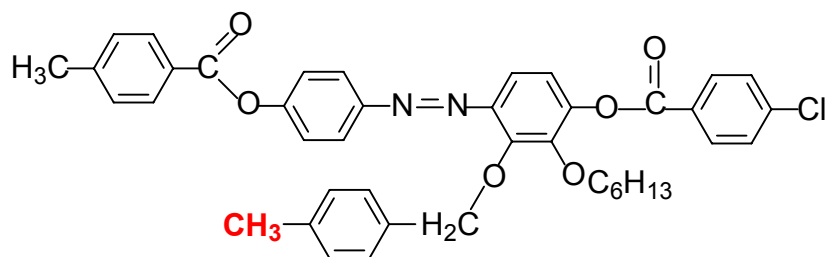
## II.6. Etude de l'influence de la position du groupement méthyle (méta ou para) sur les propriétés de rétention :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la position du groupement méthyle porté par le substituant latéral benzyloxy sur les propriétés de rétention de deux cristaux liquides nématiques : 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub>.

Ces composés mésogènes ont pratiquement les mêmes structures, ils ne diffèrent que par la position du radical méthyle porté par le substituant latéral, les noms ainsi que les formules génériques de ces cristaux liquides sont :



**3-CH<sub>3</sub>** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoxy-4-(3-méthylbenzyloxy)-4'-(4-méthylbenzyloxy)-azobenzene.



**4-CH<sub>3</sub>** : 2-(4-chloro benzyloxy)-3-hexanoxy-4-(4-méthylbenzyloxy)-4'-(4-méthylbenzyloxy)-azobenzene.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé différentes sortes de solutés doués de volatilité et de polarité différentes. Les performances analytiques ont été alors mises en évidence.

L'examen des résultats obtenus de cette étude, nous permet de faire les commentaires suivants :

• **Composés apolaires**

**a) Les hydrocarbures aromatiques :**

Les hydrocarbures aromatiques sont élués à travers l'état solide sur les deux phases 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub>.

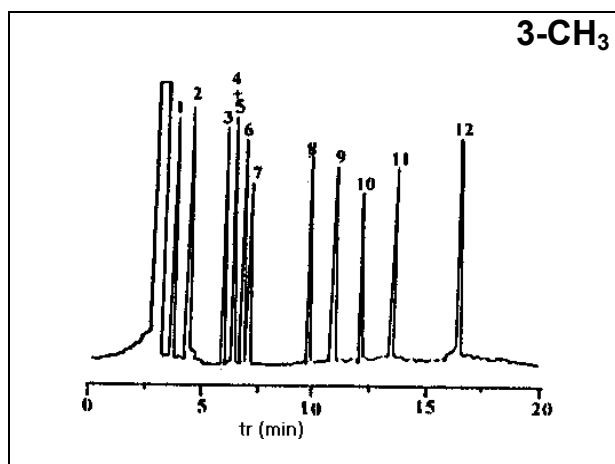
Les temps relatifs des hydrocarbures aromatiques testés sont donnés dans le tableau (23).

Les figures (16a) et (16b), représentent les chromatogrammes des hydrocarbures aromatiques élués à l'état solide respectivement sur les phases 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub>.

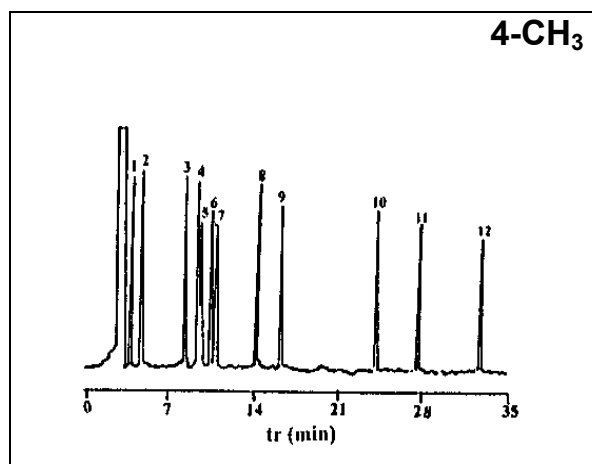
Solutés	Température		Temps relatif	
	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>
<b>Hydrocarbures aromatiques</b>				
benzène	50°C	50°C	0.17	0.11
toluène	50°C	50°C	0.35	0.30
éthyl benzène	50°C	50°C	0.75	0.68
m-xylène	50°C	50°C	0.82	0.86
p-xylène	50°C	50°C	0.84	0.87
o-xylène	50°C	50°C	0.95	0.94
Isopropyl benzène	50°C	50°C	1	1
Propyl benzène	50°C	50°C	1.75	1.46
4-éthyl toluène	50°C	50°C	1.99	1.78
1,2,4-triméthyl benzène	50°C	50°C	2.42	2.77
1,3-diéthyl benzène	50°C	50°C	2.73	3.20
1,2-diéthyl benzène	50°C	50°C	3.49	3.87

(t<sub>r</sub> (Isopropyl benzène) : 3.47mn pour 3-CH<sub>3</sub> et 15.48 mn pour 4-CH<sub>3</sub>)

**Tableau 23 :** Les temps relatifs des hydrocarbures aromatiques élués à travers les phases 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub>.



**Figure (16a)**



**Figure (16b)**

1) benzène, 2) toluène, 3)-éthyl benzène, 4) m-xylène, 5) p-xylène, 6) o-xylène, 7) isopropyl benzène, 8) propyl benzène, 9) 4-éthyltoluène, 10) 1,2,4-triméthyl benzène, 11) 1,3-diéthyl benzène, 12) 1,2-diéthyl benzène.

Nous constatons que :

- Les hydrocarbures aromatiques sont élués à l'état solide sur les deux phases stationnaires cristal liquide.

- A l'état solide et dans les mêmes conditions opératoires le temps relatif diminue pour un même soluté, lorsque le radical méthyle passe de la position méta à la position para sur le substituant latéral benzyloxy. Ceci est dû probablement à la nouvelle géométrie prise par le cristal liquide 4-CH<sub>3</sub>.

- Le couple méta xylène et para xylène est mal séparé.

- L'ordre d'élution pour certains solutés sur les deux phases est différent.

- En programmation de température (50°C puis 4°C.min<sup>-1</sup>) , le temps relatif des hydrocarbures aromatiques décroît dans la phase solide , il devient presque constant près de la température de transition « solide-nématique » , et il augmente lentement dans la phase nématique et liquide isotrope quand le radical méthyle passe de la position méta à la position para sur le substituant latéral benzyloxy (tableau 24). Ce comportement est dû probablement aux interactions des solutés qui sont plus franches avec la phase cristal liquide 4-CH<sub>3</sub> dans les phases nématique et liquide isotrope.

- La meilleure résolution des hydrocarbures aromatiques est obtenue à l'état solide et en isotherme pour les deux composés mésogènes.

Solutés	3-CH <sub>3</sub>						4-CH <sub>3</sub>					
	Hydrocarbures aromatiques											
	Températures			Temps relatifs			Températures			Temps relatifs		
benzène	50°C	110°C	150°C	0.17	0.60	0.74	50°C	140°C	170°C	0.11	0.49	0.68
toluène	50°C	110°C	150°C	0.35	0.74	0.77	50°C	140°C	170°C	0.30	0.64	0.78
éthyl benzène	50°C	110°C	150°C	0.75	0.90	0.80	50°C	140°C	170°C	0.68	0.80	0.88
m-xylène	50°C	110°C	150°C	0.82	0.98	0.91	50°C	140°C	170°C	0.86	0.94	0.95
p-xylène	50°C	110°C	150°C	0.84	0.97	0.91	50°C	140°C	170°C	0.87	0.88	0.95
o-xylène	50°C	110°C	150°C	0.95	1.09	0.98	50°C	140°C	170°C	0.96	1.07	1.05
Isopropyl benzène	50°C	110°C	150°C	1	1	1	50°C	140°C	170°C	1	1	1
4-éthyl toluène	50°C	110°C	150°C	1.99	1.65	1.03	50°C	140°C	170°C	1.78	1.30	1.16
1,2,4-triméthyl benzène	50°C	110°C	150°C	2.42	1.71	1.15	50°C	140°C	170°C	2.77	1.60	1.36
1,3-diéthyl benzène	50°C	110°C	150°C	2.73	1.78	1.19	50°C	140°C	170°C	3.2	1.65	1.24
1,2-diéthyl benzène	50°C	110°C	150°C	3.49	2.03	1.28	50°C	140°C	170°C	3.87	1.88	1.50

**Tableau 24** : Les temps relatifs de quelques hydrocarbures aromatiques élués sur les phases 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub> à différent états .

**b) Les composés polyaromatiques :**

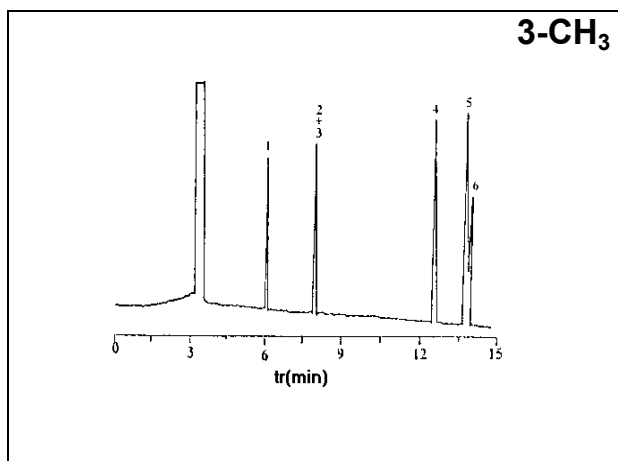
Les temps relatifs des hydrocarbures polyaromatiques sont regroupés dans le tableau (25).

Les chromatogrammes de séparation sont représentés sur les figures : (17a) pour la phase 3-CH<sub>3</sub> et (17b) pour la phase 4-CH<sub>3</sub>.

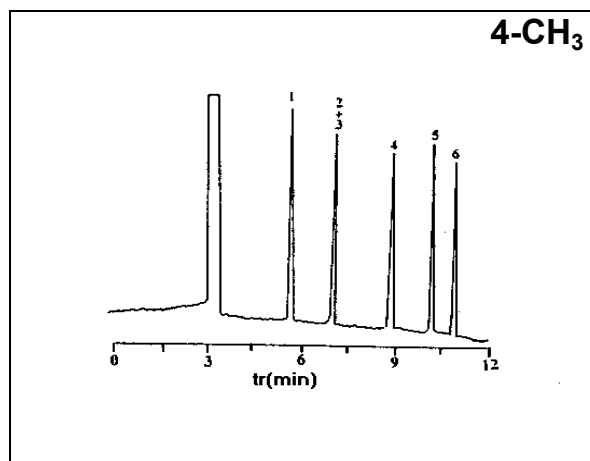
Solutés	Température		Temps relatif	
	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>
Naphtalène	160°C	200°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	0.3	0.46
1-méthyl naphtalène	160°C	200°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	0.52	0.7
2-méthyl naphtalène	160°C	200°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	0.52	0.7
1,6-diméthyl naphtalène	160°C	200°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	1	1
Acénaphène	160°C	200°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	1.20	1.24
Acénaphthylène	160°C	200°C puis 4°C.min <sup>-1</sup>	1.22	1.34

(t<sub>r</sub> (1,6-diméthyl naphtalène) : 9.31 mn pour 3-CH<sub>3</sub> et 5.53 mn pour 4-CH<sub>3</sub>)

**Tableau 25 :** Les temps relatifs des hydrocarbures polyaromatiques élués à travers les phases 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub>



**Figure (17a)**



**Figure (17b)**

1) naphtalène, 2) 1-méthyl naphtalène, 3) 2-méthyl naphtalène, 4) 1,6-diméthyl naphtalène, 5) acénaphthylène, 6) acénaphène

- Sur les deux phases cristal liquide, les hydrocarbures polyaromatiques ont été élués dans la phase liquide.

- Dans le cas des hydrocarbures polyaromatiques, les deux phases ne séparent pas le 1-méthyl-naphtalène et 2-méthyl-naphtalène, cependant une différence est observée entre 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub> lors de l'éluion des isomères acénaphène et acénaphthylène.

- L'ordre d'éluion sur les deux phases stationnaires est le même.

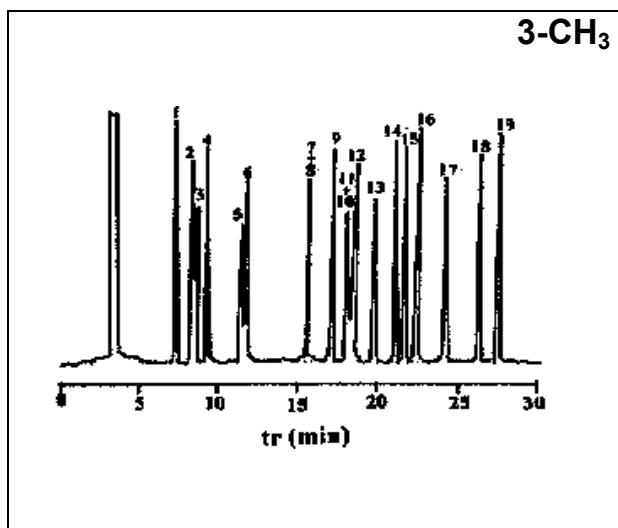
**c) Les composés volatils :**

Le tableau (26) représente les valeurs des temps relatifs des composés volatils élués sur les phases 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub> en programmation de température.

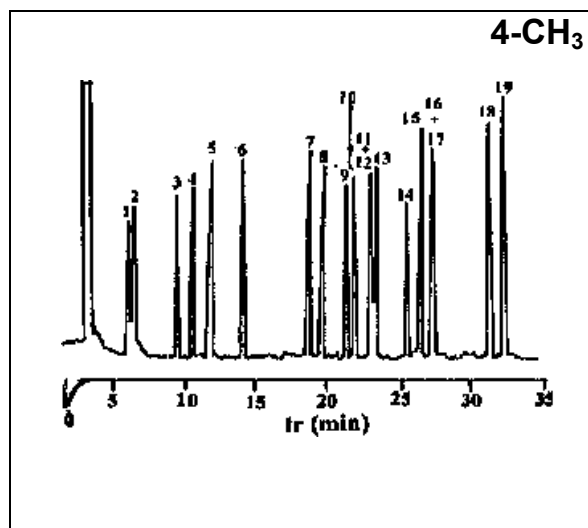
Solutés	Température		Temps relatifs	
	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>
<b>Produits volatils</b>				
α-pinène	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.33	0.20
camphre	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.42	0.22
eucalyptol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.43	0.4
α-terpinène	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.45	0.49
estragol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.63	0.51
(-) fenchone	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.64	0.7
linalyl acétate	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1	1
bornéol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.04	1.06
menthol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.09	1.15
α-terpinéol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.16	1.24
(-) β-citronéllol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.17	1.22
nérol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.20	1.24
géraniol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.31	1.3
carvéol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.40	1.43
carvonne	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.45	1.49
acétate de géraniol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.53	1.56
anéthol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.67	1.57
carvacrol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.81	1.79
eugenol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.88	1.87

(t<sub>r</sub> (Linalyl acétate) : 12.43mn pour 3-CH<sub>3</sub> et 15.48 mn pour 4-CH<sub>3</sub>)

**Tableau 26:** Les temps relatifs des produits volatils élués à travers les phases 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub>



**Figure (18a)**



**Figure (18b)**

1) α-pinène, 2) camphre, 3) eucalyptol, 4) α-terpinène, 5) estragole, 6) fenchone, 7) linalyl acétate, 8) bornéol, 9) menthol, 10) α-terpinéol, 11) β-citronéllol, 12) nérol, 13) géraniol, 14) carvéol, 15) carvonne, 16) acétate de géraniol, 17) anéthol, 18) carvacrol, 19) eugénol.

- En programmation de température (50°C puis 4°C min), le temps relatif des produits naturels décroît dans la phase solide, il devient presque constant près de la température de transition « solide-nématique », il augmente dans la phase nématique et enfin il redevient constant dans la phase liquide isotrope, quand le radical méthyle passe de la position méta à la position para sur le substituant latéral benzoyloxy.

La position para de la phase solvante qui semble beaucoup plus allongée et ordonnée dans la phase nématique favorise les interactions cristal liquide – produits volatils.

- En programmation de température, les composés volatils d'huiles essentielles sont bien élués sur les deux phases stationnaires, comme le montre les chromatogrammes (18a) et (18b).

## • Composés polaires

### a) Les alcools :

Les temps relatifs des alcools testés sont donnés dans le tableau (27).

Composé	Température		Temps relatifs	
		4-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>
<b>Alcools</b>				
1-propanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.24	0.24
1-butanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.32	0.33
1-pentanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.37	0.34
2-pentanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.37	0.34
3-pentanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.37	0.34
1-héxanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1	1
2-héxanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.48	0.53
1-héptanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.60	1.58
1-octanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	2.94	2.72
2-octanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	2.98	2.55
décanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	5.49	5.47

(t<sub>r</sub> (1-héxanol) : 2.10 mn pour 3-CH<sub>3</sub> et 3.33 mn pour 4-CH<sub>3</sub>)

**Tableau 27** : Les temps relatifs des alcools testés élués à travers les phases 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub>

Nous constatons que :

- Les deux composés mésogènes manifestent le même comportement chromatographique vis à vis des alcools.

- Le pouvoir résolutif augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone dans le cas des alcools, par exemple les isomères d'alcools ne sont séparés qu'à partir de l'hexanol

**b) Les dérivés benzéniques :**

Les temps relatifs des dérivés benzéniques injectées sont regroupés dans le tableau (28).

Composé	Température °C		Temps relatifs	
	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>
<b>Composés halogénées</b>				
1-chloro benzène	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.58	0.64
1-bromo benzène	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1	1
Nitro benzène	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	3.67	3.40
1.2.4-trichloro benzène	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	4.17	3.61
1.4-dibromo benzène	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	4.22	3.90

(t<sub>r</sub> (1-bromo benzène) : 2.54 mn pour 3-CH<sub>3</sub> et 4.09 mn pour 4-CH<sub>3</sub>)

**Tableau 28:** Les temps relatifs des dérivés benzéniques élués à travers les phases 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub>

- L'encombrement stérique des dérivés benzéniques élués sur les deux phases cristal liquide semble intervenir dans l'ordre l'éluion de ces composés aromatiques.

**c) Les phénols :**

Les temps relatifs correspondants à la familles des dérivés phénoliques élués sur les phases stationnaires 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub> sont consignés dans le tableau (29).

Les figures (19a) et (19b) représentent les chromatogrammes de quelque isomères de position des composés phénoliques élués en programmation de température respectivement sur les cristaux liquides 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub>.

Composé	Température		Temps relatifs	
	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>
<b>Phénols</b>				
phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.59	0.64
2,6-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.78	0.82
o-nitro phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.86	0.99
2,5-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1	1
2,4-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.02	1.04
2,3-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.10	1.11
3,5-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.13	1.14
3,4-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.24	1.25
2,3,5-triméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.43	1.44
2,4,5-triméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.48	1.42
p-chloro phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.49	1.46
4-chloro-3méthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.76	1.75

(t<sub>r</sub> (2,5-diméthyl benzène) : 11.24 mn pour 3-CH<sub>3</sub> et 15.43 mn pour 4-CH<sub>3</sub>)

**Tableau 29 :** Les temps relatifs des composés phénoliques élués à travers les phases 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub>

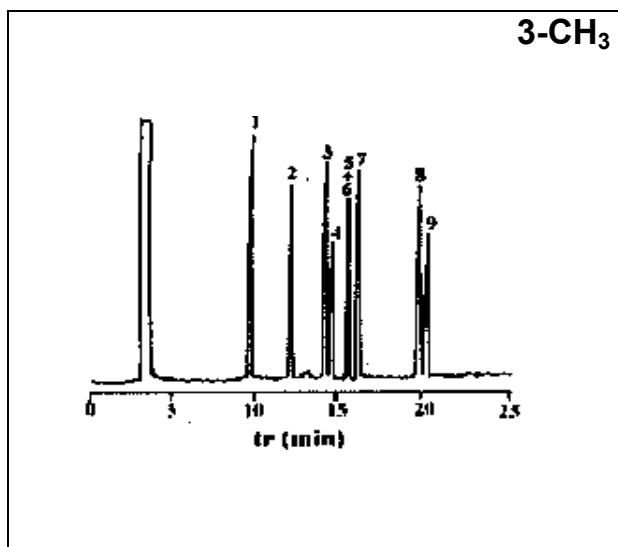


Figure (19a)

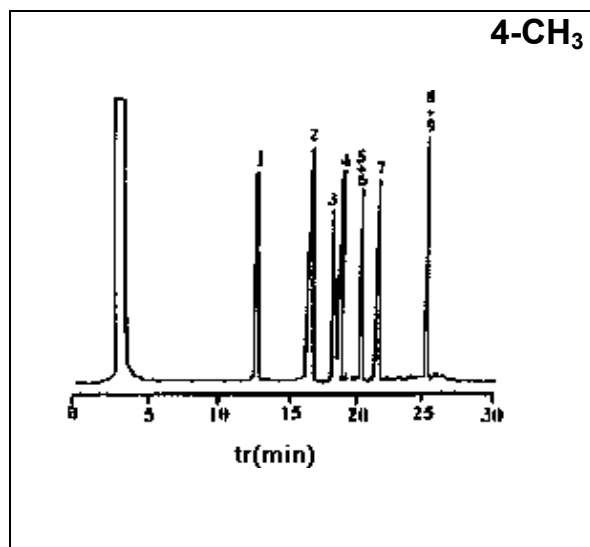


Figure (19b)

1) phénol, 2) 2,6-diméthylphénol, 3) 2,5-diméthylphénol, 4) 2,4-diméthylphénol,  
5) 2,3-diméthylphénol, 6) 3,5-diméthylphénol, 7) 3,4-diméthylphénol, 8) 2,4,5-triméthyl phénol, 9) 2,3,5-triméthylphénol.

Nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- En programmation de température, les isomères de position du diméthyl phénols sont séparés sur les deux phases stationnaires.

- A l'état nématique et dans les mêmes conditions opératoires le temps relatif des composés phénoliques augmente, pour un même soluté, puis il devient constant dans la phase liquide isotrope lorsque le radical méthyle passe de la position méta à la position para sur le substituant latéral benzyloxy. Ceci est dû probablement à la forme plus allongée de la phase 4-CH<sub>3</sub> qui favorise des interactions plus importantes avec des solutés polaires dans la phase nématique.

D'une manière générale les deux composés 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub> manifestent des performances analytiques presque identiques, en effet le passage du radical méthyle, porté par le substituant latéral benzyloxy, de la position méta vers la position para, ne modifie pas de manière appréciable les propriétés de rétention [79-80].

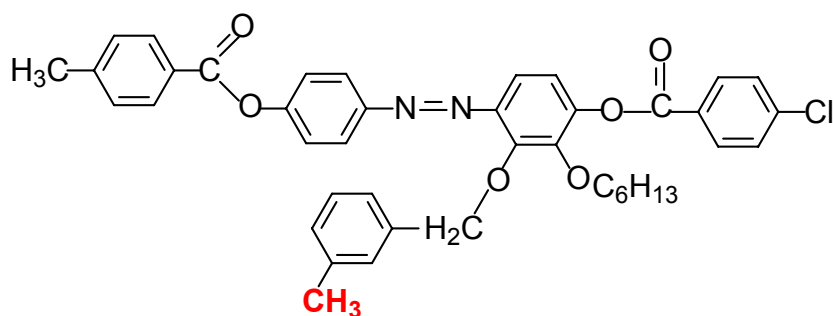
## II.7. Etude de l'influence de la nature du substituant (méthyle ou chlore) porté par le groupement benzoyloxy sur le phénomène de rétention :

Après avoir étudié l'influence de la position du groupement méthyle (méta ou para) sur les propriétés de rétention, nous nous proposons d'étudier dans cette partie, l'effet de la nature du substituant (méthyle ou chlore) porté par le substituant latéral benzoyloxy sur les phénomènes de rétention des phases stationnaires 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl.

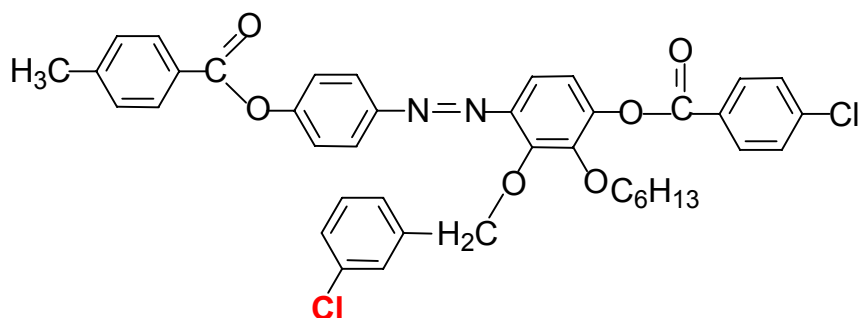
Les substituants portés par le groupement benzoyloxy sont :

- Le méthyle, radical apolaire occupant la position méta sur le substituant latéral benzoyloxy.
- Le chlore, élément polaire et volumineux occupant la position méta sur le substituant latéral benzoyloxy.

Les formules chimiques, ainsi que les noms systématiques de ces cristaux liquides sont :



**3-CH<sub>3</sub>** : 2-(4'-methylbenzoyloxy)-3-hexanoxy-4-(4'-chloro benzoyloxy)-4'-(**3'-méthyl** benzoyloxy)-azobenzene.



**3-Cl** : 2-(4'-methylbenzoyloxy)-3-hexanoxy-4-(4'-chloro benzoyloxy)-4'-(**3'-chloro** benzoyloxy)-azobenzene.

A la lecture des résultats obtenus, nous pouvons faire les constatations suivantes :

• **Composés apolaires**

a) **Les hydrocarbures aromatiques :**

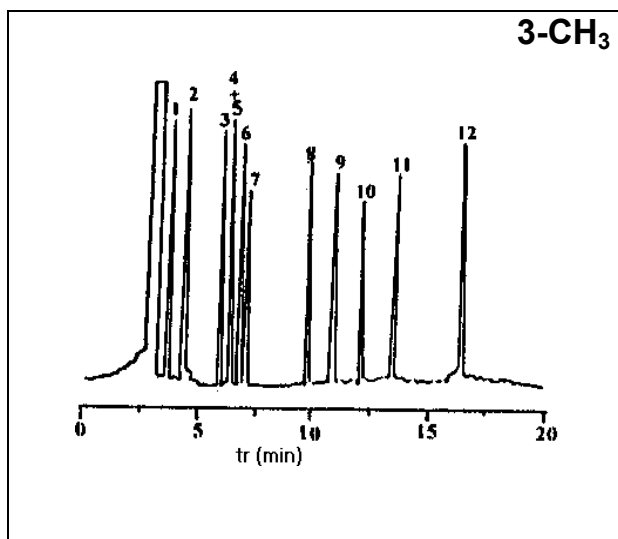
Les temps relatifs des hydrocarbures aromatiques élués à travers les phases stationnaires 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl sont consignés dans le tableau (30).

Composé	Température		Temps relatifs	
	3-CH <sub>3</sub>	3-Cl	3-CH <sub>3</sub>	3-Cl
<b>Hydrocarbures aromatiques</b>				
benzène	50°C	100°C	0.17	0.28
toluène	50°C	100°C	0.35	0.46
éthyl benzène	50°C	100°C	0.75	0.74
m-xylène	50°C	100°C	0.82	0.80
p-xylène	50°C	100°C	0.84	0.81
o-xylène	50°C	100°C	0.95	0.87
isopropyl benzène	50°C	100°C	1	1
4-éthyl toluène	50°C	100°C	1.99	1.34
1,2,4-triméthyl benzène	50°C	100°C	2.42	1.91
1,3-diéthyl benzène	50°C	100°C	3.73	2.22
1,2-diéthyl benzène	50°C	100°C	3.49	2.42
1,4-diéthyl benzène	50°C	100°C	4.30	2.47
tertiobutyl benzène	50°C	100°C	4.84	3.39

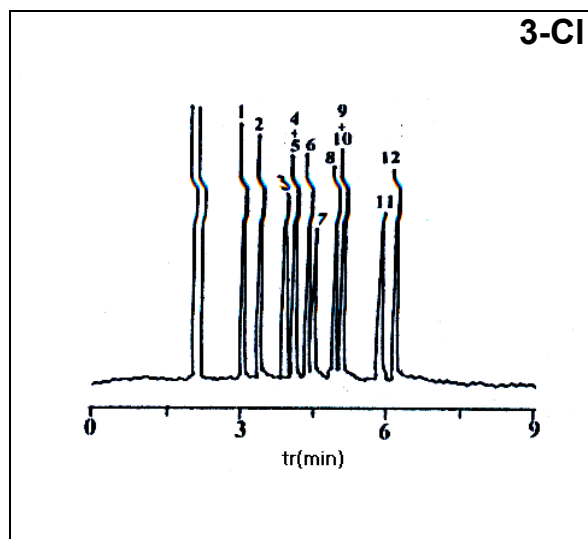
(t<sub>r</sub> (isopropyl benzène) :3.47 mn pour 3-CH<sub>3</sub> et 1.42 mn pour 4-Cl )

**Tableau 30:** Les temps relatifs des hydrocarbures aromatiques élués à travers les phases stationnaires 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl

Les figures (20a) et (20b), représentent les chromatogrammes des hydrocarbures aromatiques élués à l'état solide respectivement sur les phases 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl.



**Figure (20a)**



**Figure (20b)**

1) benzène, 2) toluène, 3) éthyl benzène, 4) m-xylène, 5) p-xylène, 6) o-xylène, 7) isopropyl benzène, 8) 4-éthyltoluène, 9) 1,2,4-triméthyl benzène, 10) 1,3-diéthyl benzène, 11) 1,2-diéthyl benzène, 12) tertibutylbenzène.

Les remarques suivantes peuvent-être faites :

- Les cristaux liquides 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl manifestent de meilleures propriétés de séparation vis à vis des hydrocarbures aromatiques à l'état solide et à température constante.
- m-xylène et p-xylène sont mal séparés sur les deux phases stationnaires.

Ces composés mésogènes permettent la séparation des isomères de chaînes par exemple, pour le cas des diéthyl benzène (1,2- diéthyl benzène ; 1,3- diéthyl benzène ; 1,4- diéthyl benzène), l'ordre d'élution n'est pas le même sur les deux phases.

### **b) Les hydrocarbures polyaromatiques**

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (31).

Composé	Température		Temps relatifs	
	3-CH <sub>3</sub>	3-Cl	3-CH <sub>3</sub>	3-Cl
<b>Polyaromatiques</b>				
naphtalène	160°C	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.30	0.43
1-méthyl naphtalène	160°C	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.52	0.70
2-méthyl naphtalène	160°C	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.52	0.75
1,6-diméthyl naphtalène	160°C	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1	1
Acénaphtylène	160°C	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.20	4.24
Acénaphène	160°C	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.22	1.23
Anthracène	160°C	150°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	3.75	4.24

(t<sub>r</sub> (1,6-diméthyl naphtalène) : 9.31 mn pour 3-CH<sub>3</sub> et 9.02 mn pour 3-Cl )

**Tableau 31:** Les temps relatifs des hydrocarbures polyaromatiques élués à travers les phases stationnaires 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl

Nous pouvons noter les points suivants :

- Les hydrocarbures polyaromatiques sont séparés dans la phase liquide sur les deux phases stationnaires étudiés.
- Le comportement chromatographique des cristaux 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl vis à vis des hydrocarbures polyaromatiques est pratiquement identique.
- L'acénaphène et l'acénaphène, composés ayant des points d'ébullition voisins, ne sont pas séparés sur les deux phases stationnaires cristal liquide .
- Le couple « Phénanthrène – Anthracène », est bien séparé sur la phase cristal liquide 3-Cl à une température relativement basse.

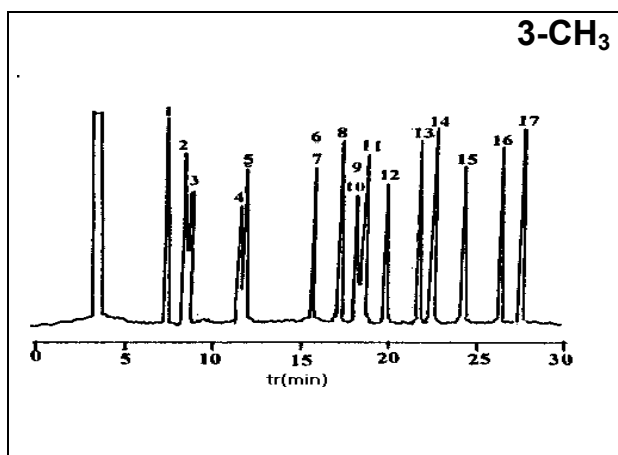
### c) Les composés volatils

Les résultats concernant l'éluion des composés volatils sont consignés dans le tableau (32).

Solutés	Température		Temps relatifs	
	3-CH <sub>3</sub>	3-Cl	3-CH <sub>3</sub>	3-Cl
<b>Produits volatils</b>				
$\alpha$ -pinène	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.33	0.17
camphre	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.42	0.20
eucalyptol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.43	0.34
éstragol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.63	0.31
(-)-fenchone	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.64	0.67
linalyl acétate	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1	1
bornéol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.04	1.06
menthol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.09	1.14
$\alpha$ -terpinéol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.16	1.28
(-) $\beta$ -citronéllol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.17	1.25
nérol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.20	1.33
géraniol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.31	1.56
carvonne	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.45	1.97
acétate de géraniol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.53	1.92
anéthol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.67	0.60
carvacrol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.81	1.78
eugenol	50°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	100°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.88	3.09

(t<sub>r</sub> (Linalyl acétate) : 12.43mn pour 3-CH<sub>3</sub> et 15.48 mn pour 3-Cl )

**Tableau 32:** Les temps relatifs des composés volatils élués à travers les phases stationnaires 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl



Figure(21a)

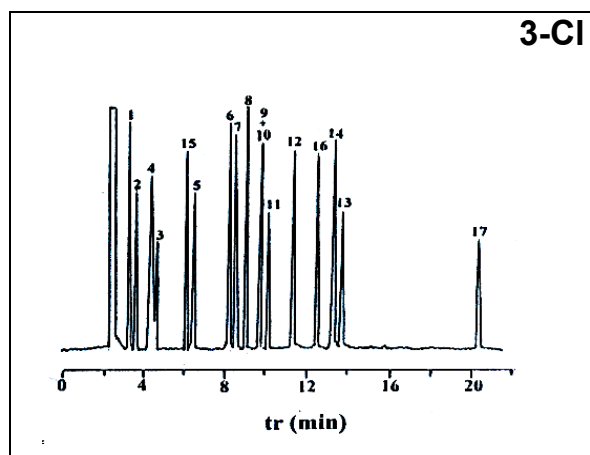


Figure (21b)

1)  $\alpha$ -pinène, 2) camphre, 3) eucalyptol, 4) estragole, 5) fenchone, 6) linalyl acétate, 7) bornéol, 8) menthol, 9)  $\alpha$ -terpinéol, 10)  $\beta$ -citronéllol, 11) nérol, 12) géraniol, 13) carvonne, 14) acétate de géraniol, 15) anéthol, 16) carvacrol, 17) eugénol.

L'analyse des valeurs obtenus nous a permis de préciser les points fondamentaux suivants :

- En programmation de température , la phase 3-Cl montre des propriétés de séparation intéressantes vis à vis des composés volatils présents dans les huiles essentielles.
- La séparation des isomères de position comme le thymol et le carvacrol présents dans l'essence de tym , l'anéthol et l'estragole , présents dans l'anis, ainsi que le linalool et l'acétate de linalyl présents dans la lavande en est une parfaite illustration ( figure 21a, 21b).
- De même , la phase 3-CH<sub>3</sub> donne des séparations remarquables vis à vis de ces composés naturels , en particulier pour les couples d'isomères « Estragole – Anéthol » ; « Nérol – Géraniol » et « Bornéol – Menthol » qui sont bien séparés dans la phase nématique et dans la phase liquide. ( figure 21a).
- Dans le cas des isomères géométriques de type cis / trans , de bonnes résolutions sont obtenues sur les deux composés mésogènes . Notons que la forme cis est toujours éluee avant la forme trans.

### • Composés polaires

#### a) Les alcools :

Les alcools sont élués sur la phase 3-Cl à l'état solide et en programmation de température sur la phase 3-CH<sub>3</sub> (tableau 33).

Composé	Température		Temps relatifs	
	3-CH <sub>3</sub>	3-Cl	3-CH <sub>3</sub>	3-Cl
<b>Alcools</b>				
1-propanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	60°C	0.24	0.07
1-butanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	60°C	0.32	0.17
2-pentanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	60°C	0.37	0.52
3-pentanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	60°C	0.37	0.53
1-héxanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	60°C	1	1
1-héptanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	60°C	1.60	1.27
1-octanol	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	60°C	2.94	2.61

(t<sub>r</sub> (1-héxanol) : 2.10 pour 3-CH<sub>3</sub> et 1.30 mn pour 3-Cl )

**Tableau 33:** Les temps relatifs des alcools élués à travers les phases 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl

- Les deux phases ont pratiquement le même comportement chromatographique vis à vis des alcools.
- les isomères de position, 2-pentanol et 3-pentanol sont mal résolus sur les deux cristaux liquides.

#### b) Les dérivés benzéniques :

Les dérivés halogénés aromatiques ont été élués en programmation de température .

Le tableau (34) représente les temps relatifs obtenus lors de l'élution de ces composés sur les phases cristal liquide 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl.

Composé	Température °C		Temps relatifs	
	3-CH <sub>3</sub>	3-Cl	3-CH <sub>3</sub>	3-Cl
<b>Composés halogénées</b>				
1-chloro benzène	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	120°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.58	0.63
1-bromo benzène	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	120°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1	1
Nitro benzène	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	120°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	3.67	3.30
1.2.4-trichloro benzène	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	120°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	4.17	3.45
1.4-dibromo benzène	70°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	120°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	4.22	3.83

(t<sub>r</sub> (1-bromo benzène) : 2.54 mn pour 3-CH<sub>3</sub> et 1.45 mn pour 3-Cl)

**Tableau 34:** Les temps relatifs des dérivés aromatiques élués à travers les phases 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl

Nous remarquons que les temps de rétention augmentent avec l'augmentation de la masse moléculaire du soluté.

### c) Phénols :

Le tableau (35) rassemble les temps relatifs des composés phénoliques élués sur les phases 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl.

Composé	Température		Temps de rétention relative	
	3-CH <sub>3</sub>	3-Cl	3-CH <sub>3</sub>	3-Cl
<b>Phénols</b>				
phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.59	0.57
2,6-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.78	0.77
O-nitro phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	0.86	0.90
2,5-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1	1
2,4-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.02	1.01
2,3-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.10	1.18
3,5-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.13	1.21
3,4-diméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.24	1.37
2,3,5-triméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.43	1.67
2,4,5-triméthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.48	1.63
P-Chloro phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.49	1.74
4chloro-3méthyl phénol	80°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	110°C puis 4°C.mn <sup>-1</sup>	1.76	2.49

(t<sub>r</sub> (2,5-diméthyl benzène): 11.24 mn pour 3-CH<sub>3</sub> et 8.46 mn pour 4-CH<sub>3</sub> )

**Tableau 35:** Les temps relatifs des composés phénoliques élués à travers les phases 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl

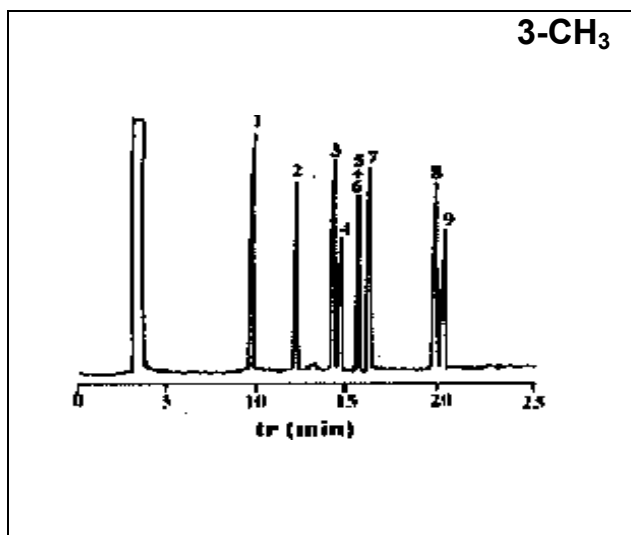


Figure (22a)

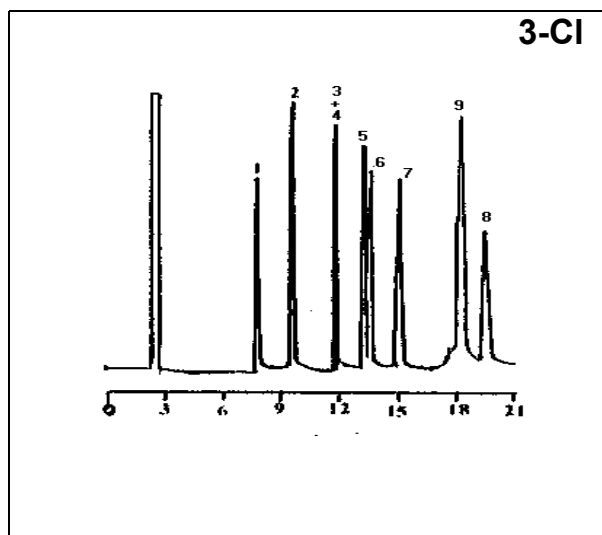


Figure (22b)

- 1) phénol, 2) 2,6-diméthylphénol, 3) 2,5-diméthylphénol, 4) 2,4-diméthylphénol, 5) 2,3-diméthyl phénol, 6) 3,5-diméthylphénol, 7) 3,4-diméthylphénol, 8) 2,4,5-triméthyl phénol, 9) 2,3,5-triméthylphénol.

Nous remarquons une bonne aptitude de ces deux phases stationnaires à séparer certains composés phénoliques en programmation de température. Par exemple il est possible de séparer convenablement les isomères diméthylés et triméthylés du phénol sur les phases 3-CH<sub>3</sub> (figures 22a) et 3-Cl (figure 22b).

D'une manière générale les composés mésogènes 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl permettent de chromatographier certains composés polaires et apolaires de manière assez satisfaisante.

La phase cristal liquide 3-Cl semble manifester un meilleur comportement chromatographique [81] vis à vis :

- \*des hydrocarbures aromatiques .
- \*des hydrocarbures polyaromatiques.
- \*des phénols.
- \*et des dérivées benzéniques.

Ce comportement est probablement dû à l'introduction du chlore, élément polaire et encombrant , sur le substituant latéral benzoyloxy.

## **II.8. CONCLUSION :**

L'étude menée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) capillaire sur les trois cristaux liquides 3-CH<sub>3</sub> ; 4-CH<sub>3</sub> et 3-Cl nous a permis de suivre l'influence de la position du groupement méthyle(méta ou para) dans les phases 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub> , ainsi que l'influence de la nature du groupement (méthyle ou chlore) porté par le substituant latéral benzyloxy dans les phases 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl sur les propriétés thermiques et analytiques de ces trois composés mésogènes.

Il ressort des résultats obtenus lors de cette étude que les phases stationnaires 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub> présentent des performances analytiques pratiquement identiques vis à vis de diverses familles de composés chimiques [79-80].

A l'inverse des composés mésogènes 3-CH<sub>3</sub> et 3-Cl où nous avons observé une meilleure aptitude de la phase 3-Cl à séparer plusieurs familles de solutés doués de volatilité et de polarité différentes [81,82,83].

### III. ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES ET ANALYTIQUES DES CRISTAUX LIQUIDES « CAB » ET « COP » GREFFES SUR UN GEL DE SILICE

#### III.1. Introduction :

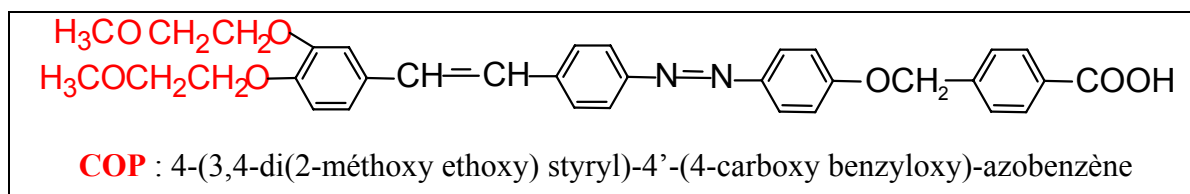
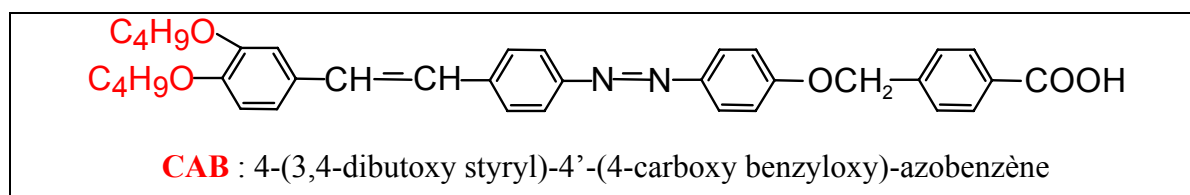
Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier les propriétés thermiques et analytiques de deux cristaux liquides greffés sur la silice, par chromatographie liquide à haute performance (CLHP).

Les structures chimiques, les méthodes de synthèse et de greffage des deux composés mésogènes, ainsi que leur caractérisation sont présentées.

La méthodologie permettant la détermination des températures de transition ainsi que l'accès aux paramètres analytiques sont développés.

#### III.2. Présentation des cristaux liquides :

Les structures chimiques des composés mésogènes étudiés notés CAB et COP sont présentées dans le tableau (36).



Les composés synthétisés pour l'étude comparative des propriétés thermiques et analytiques contiennent tous les deux quatre cycles aromatiques dans le cœur mésogène avec deux jonctions azo et éther et une fonction acide. Ils ne diffèrent que par le type de substituant, rigide ou flexible, polaire ou apolaire, porté par le groupement terminal phényle.

Le premier noté CAB, possède deux substituants identiques, le butyloxy, portés par le radical phényle. Ces deux substituants occupent les positions méta et para.

Le second noté COP, possède également deux groupements identiques, le (2-méthoxyethoxy), ils occupent les positions méta et para sur le radical phényle.

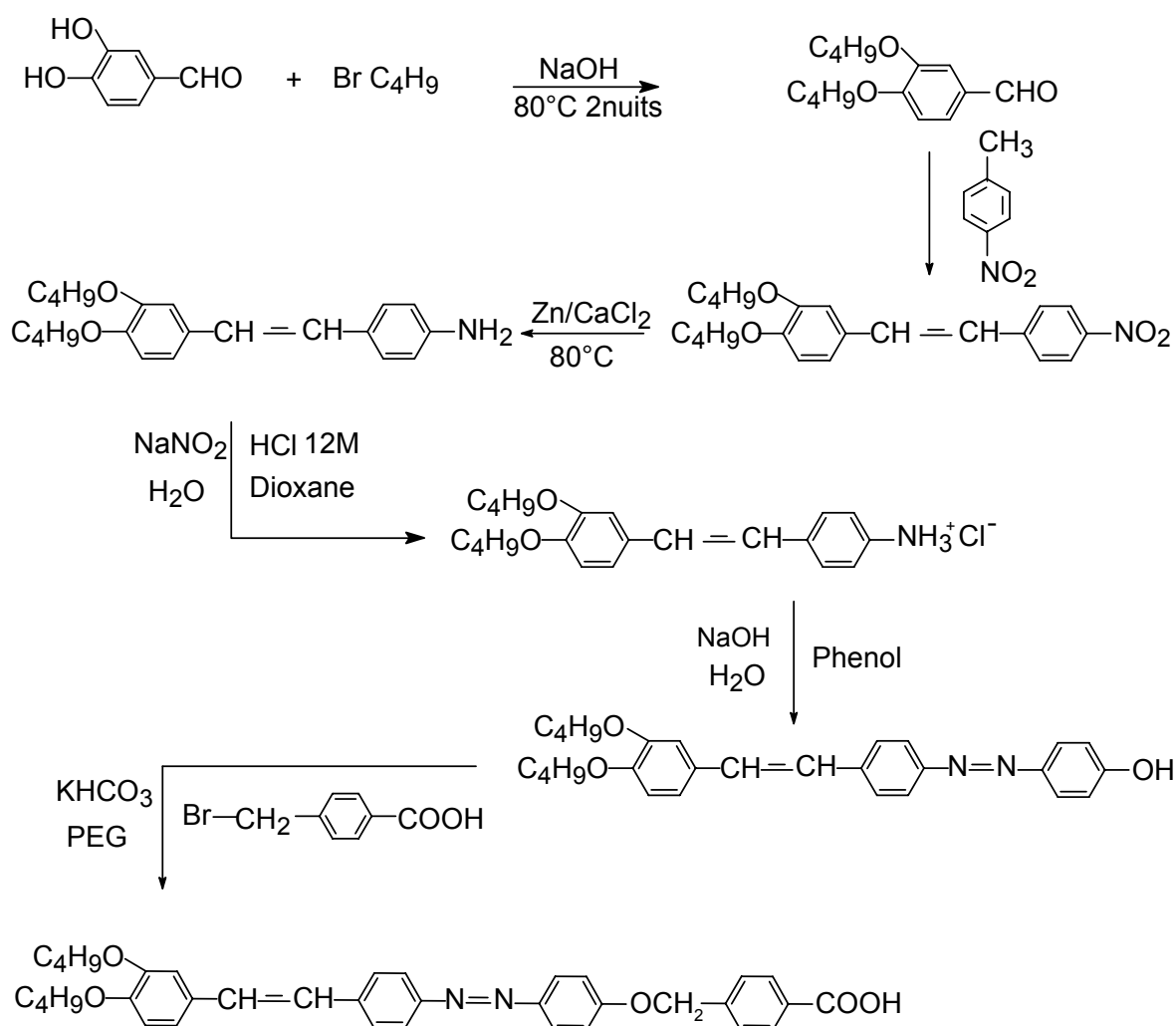
Le greffage des cristaux liquides CAB et COP a été réalisé sur une silice amino propyl.

### III.3. Synthèse et greffage des cristaux liquides :

La synthèse des deux cristaux liquides a été réalisée au laboratoire de Chimie Structurale Organique à l'université de Paris-Sud.

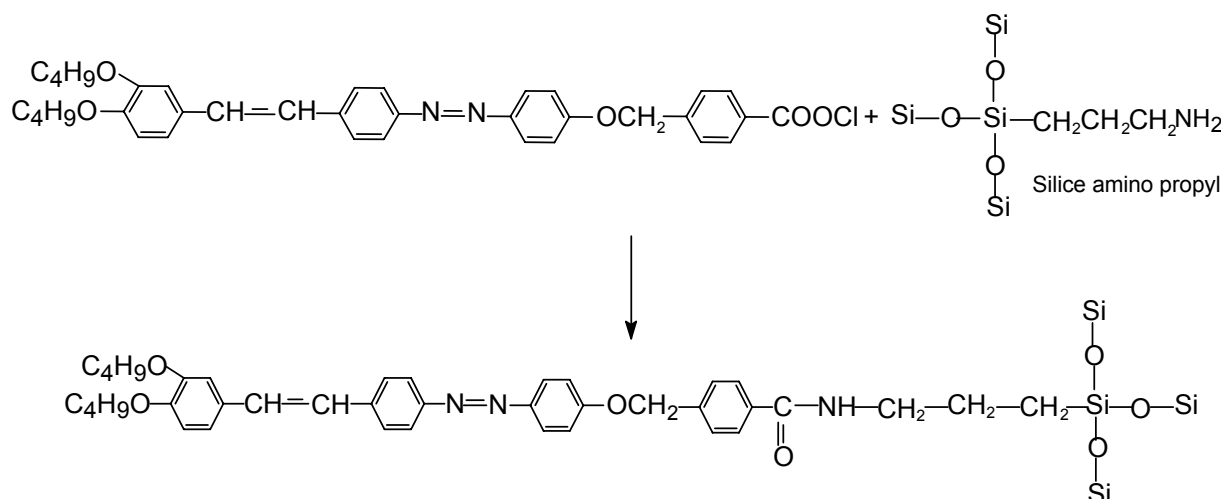
Nous donnons ci dessous le protocole de synthèse ainsi que la méthode de greffage de ces phases stationnaires.

#### III.3.1. La synthèse du cristal liquide « CAB »

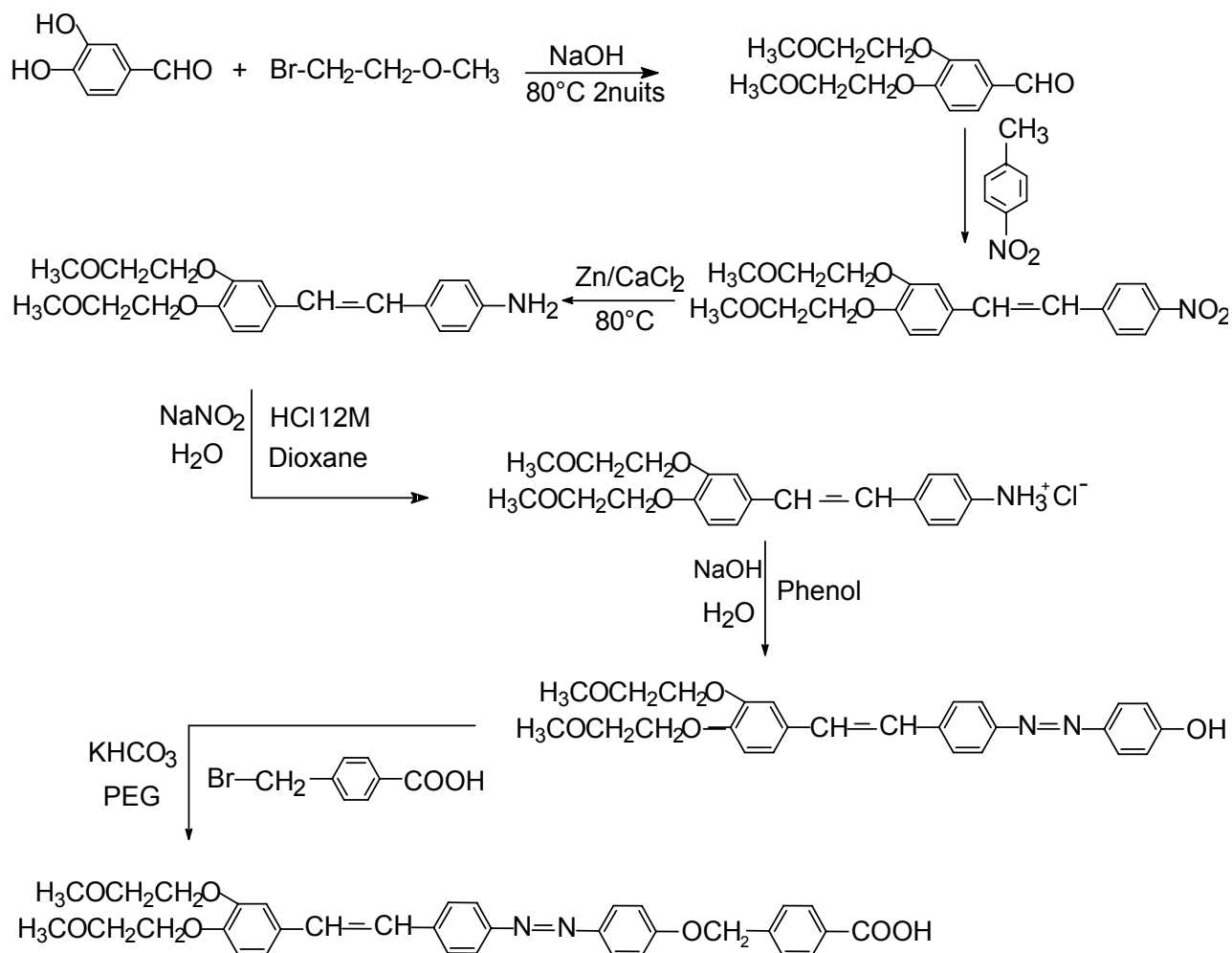


**CAB**

### III.3.2. Le greffage du cristal liquide « CAB » sur une silice amino propyl

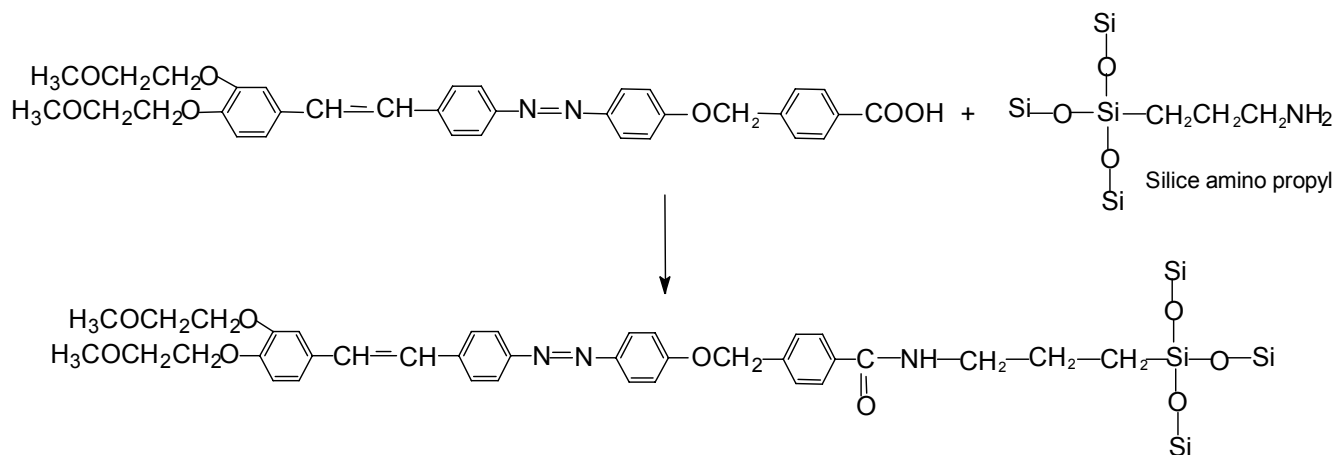


### III.3.3. La synthèse du cristal liquide « COP »



**COP**

### III.3.4. Le greffage du cristal liquide « COP » sur une silice amino propyl.



Six réactions chimiques ont été nécessaires pour synthétiser les phases stationnaires CAB et COP.

En premier lieu, nous avons réalisé à une réaction de substitution électrophile en milieu basique à une température constante ( $80^\circ\text{C}$ ), suivie par une réaction d'addition nucléophile avec élimination d'une molécule d'eau. Le produit formé subit une réaction de réduction en présence de  $\text{Zn}/\text{CaCl}_2$ , puis il se transforme en sel diazonium en présence de  $\text{NaNO}_2$  et  $\text{HCl}$ .

La cinquième étape est une réaction de diazotation réalisée entre un phénol donné et la sel de diazonium formé précédemment.

Enfin, une réaction de substitution permet d'obtenir le produit final.

### **III.4. Partie expérimentale**

#### **III.4.1. Caractérisation :**

##### **• Analyse élémentaire :**

Elle a été réalisée au « Service de microanalyse , CNRS » (GIF sur Yvette, France).

Les valeurs exprimées en pourcentage de carbone pour les deux cristaux liquides sont rassemblées dans le tableau ci dessous.

<b>Elément</b>	<b>Cristal liquide « CAB »</b>	<b>Cristal liquide « COP »</b>
% carbone	9.63	19.66

#### **III.4.2. Réactifs :**

Pour la réalisation de l'étude des propriétés thermiques et analytiques des composés mésogènes CAB et COP , nous avons sélectionné les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques pour leur bon comportement chromatographique. Ces deux familles de solutés ont été fournis par la firme Fluka.

Les solvants utilisés dans la préparation des phases mobiles sont :

- L'acétonitrile (HPLC grad) provenant de la firme MERCK.
- L'isooctane de qualité spectroscopique de chez PROLABO.

#### **III.4.3. Appareillage et conditions opératoires :**

Nous avons utilisé dans notre étude un chromatographe en phase liquide de marque ALC/GPC 244 Waters équipé :

- d'une pompe 6000 A, utilisé à un débit de 1ml/mn.
- d'un injecteur RHEODYNE 7125 avec une boucle de 20 $\mu$ l, précédé d'une précolonne de 4 cm de longueur , remplie de silice.
- d'un détecteur WATERS UV- 240, opérant à 254 nm.
- d'un enregistreur « SERVOTRACE » , réglé à une vitesse de 2.5mm.mn<sup>-1</sup>.
- d'un bain marie , fixé à différentes températures allant de 30°C à 70°C avec un pas de 5°C

Les colonnes employées sont classiques, en acier inoxydable de dimension (150× 4.6mm).

### **III.5. Etude des propriétés thermiques**

Nous avons étudié la rétention de plusieurs solutés provenant de familles chimiques différentes (Hydrocarbures aromatiques, Hydrocarbures polyaromatiques, Phénols, Cétones, Phtalates ) sur les phases stationnaires « cristal liquide », greffées sur la silice (CAB et COP), dans un domaine de température allant de 35°C à 70°C.

#### **III.5.1. Mode normal :**

En chromatographie liquide à polarité de phase normale, nous avons sélectionné les hydrocarbures polyaromatiques pour suivre les modifications de structure des phases stationnaires greffées CAB et COP ; l'utilisation de l'isooctane comme phase mobile a été retenue dans cette étude.

L'injection à différentes températures des hydrocarbures polyaromatiques permet de mesurer les facteurs de capacités K. La loi de Van't Hoff :

$$\text{Ln } K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \text{Ln } \phi$$

Où K : Le facteur de capacité d'un soluté donné.

$\Delta H$  : Enthalpie de transfert du soluté de la phase mobile à la phase stationnaire.

$\Delta S$  : Entropie.

R : La constante des gaz parfait.

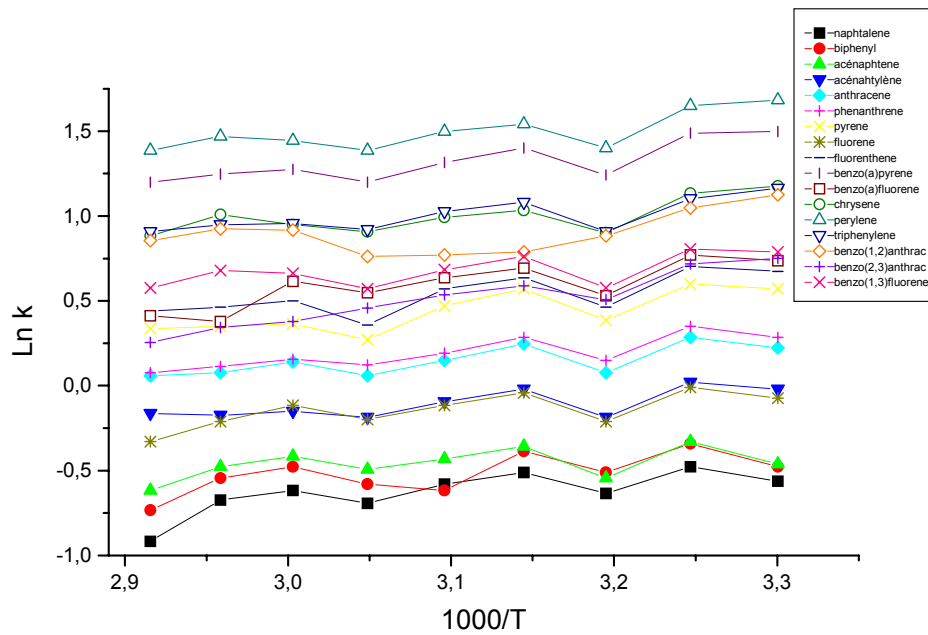
T : Température absolue.

$\phi$  : Taux de volume de phase dans la colonne.

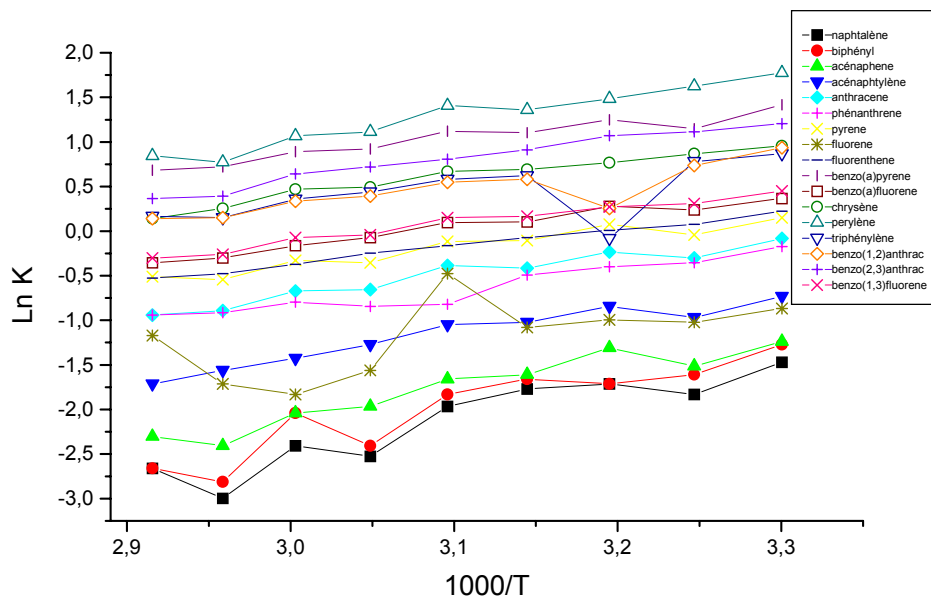
Permet de suivre les modifications de structures des phases stationnaires.

La courbe exprimant le logarithme népérien du facteur de capacité (Ln K) en fonction de l'inverse de la température absolue (1/T) présente des cassures correspondant aux différentes transitions attendues.

Les courbes relatives au diagramme de rétention des hydrocarbures polyaromatiques sur le cristal liquide greffée CAB (figure 23) et COP (figure 24) ne sont pas linéaires et présentent des cassures au voisinage des points de transition .



**Figure 23** : La variation du logarithme népérien du facteur de capacité des hydrocarbures polycycliques aromatiques élués sur la phase **CAB** en fonction de l'inverse de la température absolue. (Phase mobile : 100% iso-octane)



**Figure 24**: la variation du logarithme népérien du facteur de capacité des hydrocarbures polycycliques aromatiques élués sur la phase **COP** en fonction de l'inverse de la température absolue. (Phase mobile : 100% iso-octane)

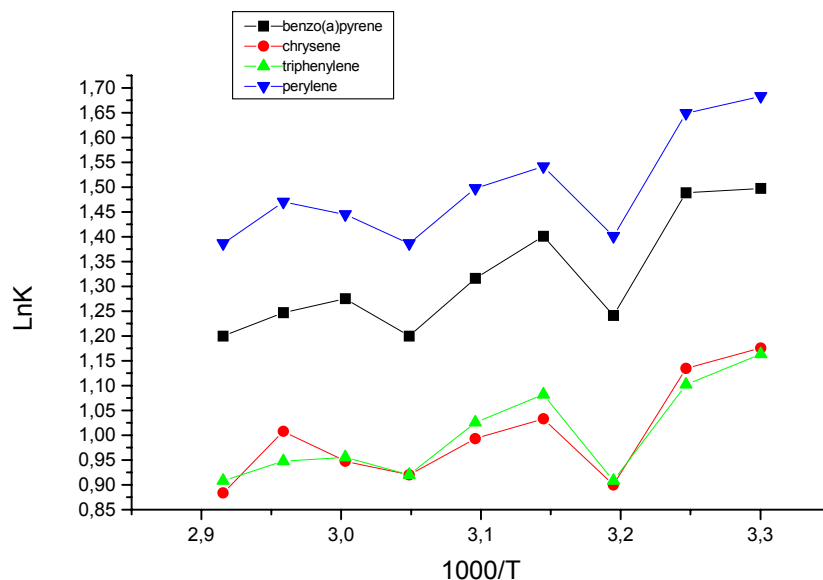
Le tableau (37), regroupe les températures de transition des phases CAB et COP.

Cristal liquide	Transitions	
	Solide - Nématique	Nématique - liquide
<b>CAB</b>	308K – 318K	323K – 333K
<b>COP</b>	308K – 318K	.....

**Tableau 37:** les températures de transition obtenues pour les composés mésogènes CAB et COP.

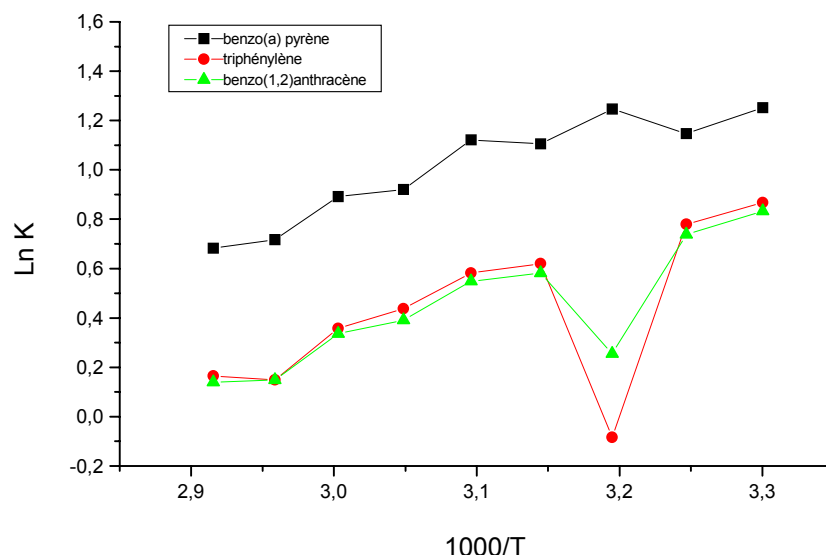
Après injection de plusieurs molécules sondes sur la phase CAB, seules le Benzo(a)pyrène, Chrysène, Triphénylène et Perylène font apparaître deux cassures aux alentours des domaines de températures suivants : (308K – 318K) et (323K – 333K) (figure-25-).

Ces cassures , qui traduisent un changement d'état physique, nous laissent penser que les transitions solide - nématique et nématique - liquide ont été atteintes.



**Figure 25:** la variation du logarithme népérien du facteur de capacité des meilleures molécules sondes élués sur la phase **CAB** en fonction de l'inverse de la température absolue. (Phase mobile : 100% isoctane)

Pour la phase COP seule la transition solide - nématique est observée lors de l'éluion de Triphénylène et le Benzo(1,2)anthracène comme le montre la figure ( 26 ).



**Figure 26:** la variation du logarithme népérien du facteur de capacité des meilleures molécules sondes élués sur la phase **COP** en fonction de l'inverse de la température absolue. (phase mobile : 45% acétonitrile)

Les courbes de Van't Hoff sont presque linéaires en dehors de la zone de transition .

Les temps de rétention , ainsi que les facteurs de capacité diminuent lorsque la température augmente , ceci est dû probablement aux chaînes greffées « cristal liquide » qui deviennent moins rigides, donc plus mobiles, et qui facilitent les interactions soluté - greffon.

L'équation de Van't Hoff , exprimant la variation du facteur de capacité en fonction de l'inverse de la température absolue, permet l'accès à l'enthalpies ( $\Delta H$ ) de transfert du soluté de la phase mobile à la phase stationnaire. Cette grandeur thermodynamique représente la pente de la droite au voisinage des domaines de transition.

Le calcul des valeurs des enthalpies exprimées en Kcal/mol dans les zones de transition ,avant et après la cassure , obtenues à partir des diagrammes de rétention des solutés, Benzo(a)pyrène, Chrysène, Perylène et Triphénylène sur la phase greffée CAB, et Benzo(a)pyrène, Benzo(1,2)anthracène et triphénylène sur la phase greffée COP sont consignées dans le tableau (38).

Mode normale						
Solutés	CAB			Solutés	COP	
	$\Delta H$ [K cal/mol]				$\Delta H$ [K cal/mol]	
	Solide	Nématique	Liquide		solide	Nématique
Benzo (a)pyrene	0.3354	3.4834	1.7202	Benzo(a)pyrene	3.9328	4.1718
Perylène	1.2702	1.7986	1.3188	Benzo(1,2)anthracene	3.5382	4.3206
Chrysène	1.5285	1.6408	1.4416	Triphénylène	3.2765	4.5582
Triphénylène	2.2848	2.2917	1.0758			

**Tableau 38:** les enthalpies des molécules sondes élués sur les cristaux liquides CAB et COP aux états Solide, nématique et liquide.

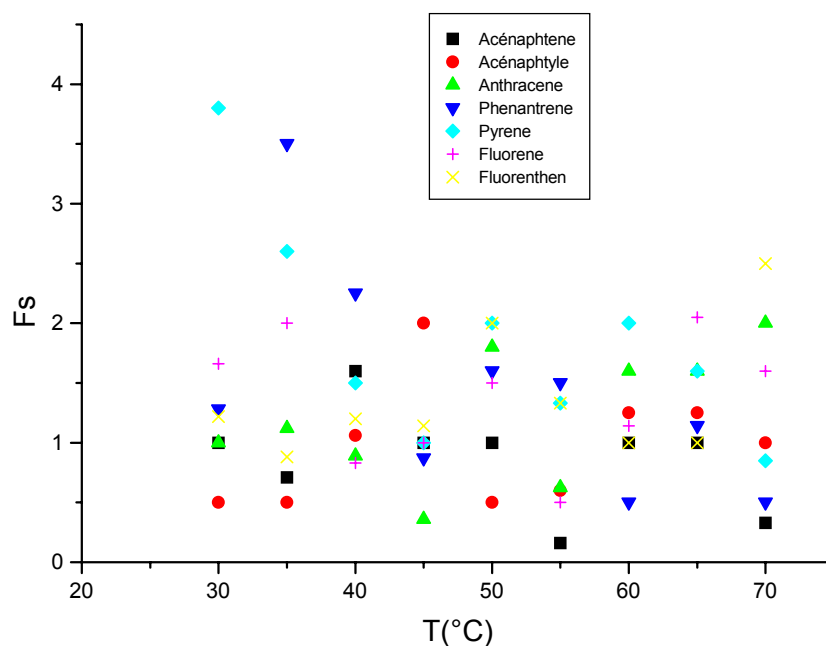
Les remarques suivantes peuvent être faites :

- Les valeurs des enthalpies ( $\Delta H$ ) obtenues dans la phase nématique sont supérieures à celles obtenues dans la phase solide.
- Les valeurs des enthalpies ( $\Delta H$ ) obtenues dans la phase liquide sont inférieures à celles obtenues dans la phase nématique.

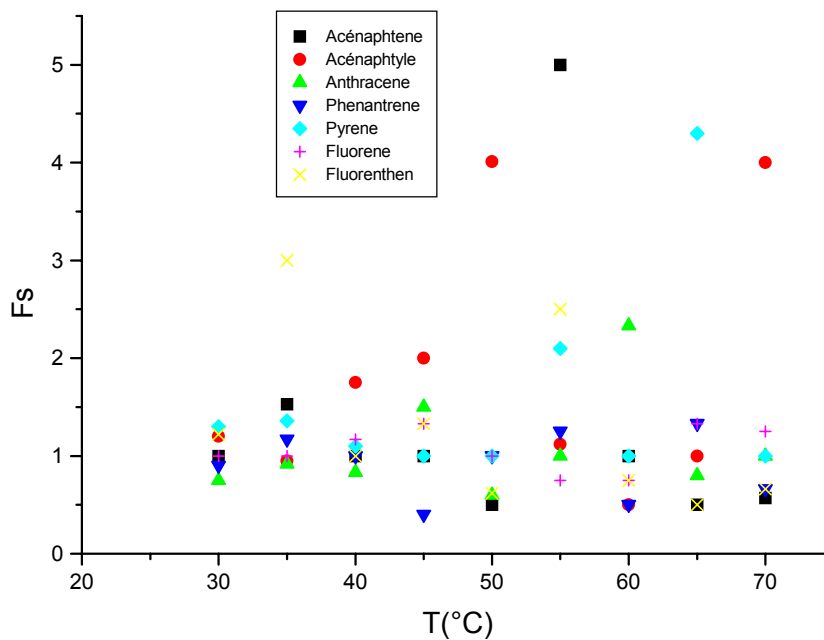
Ces deux constatations nous laissent supposer que les deux cassures observées, lors du tracé des courbes  $\ln K = f(1/T)$  traduisent bien des changements d'état physique du type solide - nématique et nématique - liquide isotrope pour le composé mésogène CAB et solide- nématique pour le cristal liquide COP.

Afin de confirmer la nature des transitions obtenues , nous avons déterminé les facteurs de symétrie (Fs) de quelques hydrocarbures polyaromatiques à différentes températures.

Nous remarquons à partir des courbes exprimant les facteurs de symétrie des hydrocarbures polyaromatiques en fonction de la température sur les phases greffées CAB (figure 27) et COP (figure 28) que la symétrie des pics est meilleure (valeur voisine de l'unité) dans la phase nématique.



**Figure 27:** Les facteurs de symétrie de quelques polyaromatiques à différentes températures élués sur le cristal liquide **CAB** (Phase mobile :100% isoctane)



**Figure 28:** Les facteurs de symétrie de quelques polyaromatiques à différentes températures sur le cristal liquide **COP** (Phase mobile : 100% isoctane)

### **III.5.2. Mode inverse :**

En chromatographie liquide à polarité de phase inversée, nous avons remarqué que dans la série des solutés que nous avons injectés (Hydrocarbures aromatiques, Hydrocarbures polyaromatiques, Phénols, Cétones, Phtalates ), les Hydrocarbures aromatiques apparaissent comme étant les molécules sondes les plus appropriées pour suivre les phénomènes de changement d'état physique pour la mésophase COP.

Une série de phases mobiles binaires a été utilisée pour mener cette étude , les deux constituants de ce mélange binaire sont l'acétonitrile et l'eau dont les proportions V/V sont : 50 :50 ; 45 : 55 ; 40 : 60 ; 35 : 65 .

Au cours de cette étude nous nous sommes intéressés à l'effet de la température et à l'influence de la composition de la phase mobile sur le comportement chromatographique des Hydrocarbures aromatiques. Pour cela nous avons élué une série d'hydrocarbures aromatiques à différentes températures allant de 35°C à 70°C avec des paliers de température de 5°C sur les quatre systèmes de phase mobile sélectionnées.

### III.5.2.1. Effet de la température

Les courbes exprimant la variation du logarithme népérien du facteur de capacité en fonction de l'inverse de la température absolue sont représentées sur les figures (29a), (29b) (29c), (29d) .

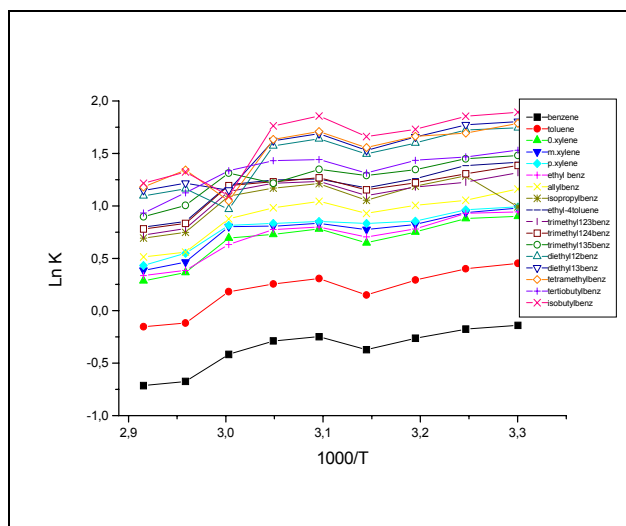


Figure (29a) : 35% en acétonitrile

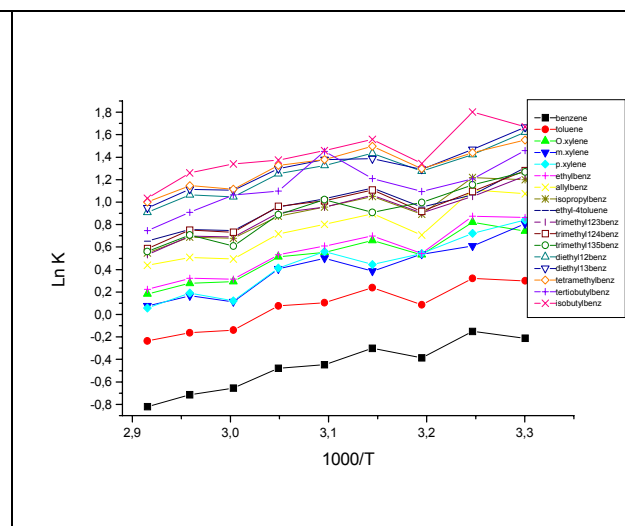


Figure (29b) : 40% en acétonitrile

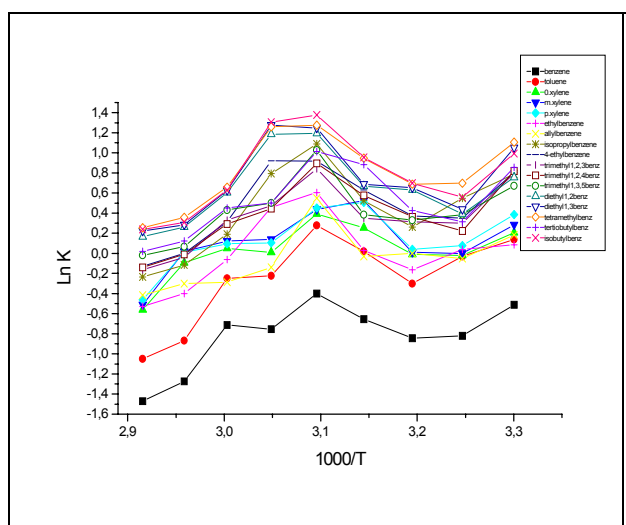


Figure (29c) : 45% en acétonitrile

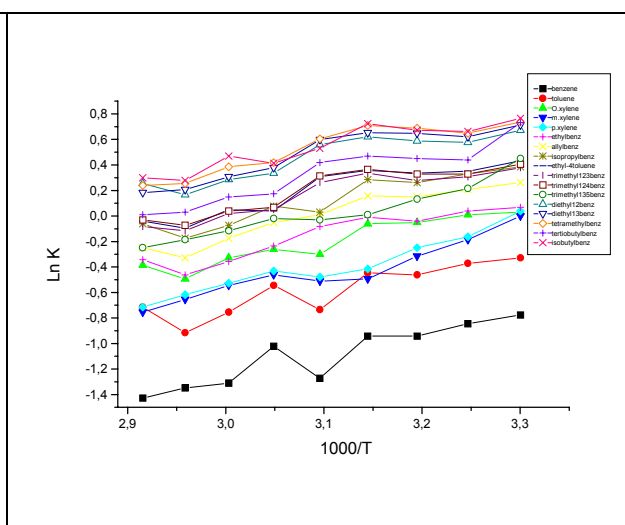
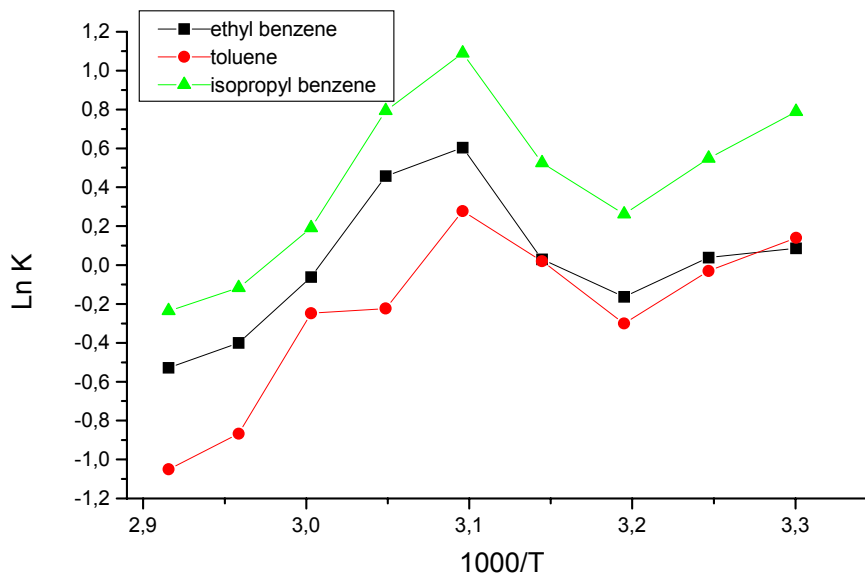


Figure (29d) : 50% en acétonitrile

Ces courbes montrent que seuls les solutés suivants : Toluène, Ethyl-benzene, et Isopropyl-benzene présentent une anomalie au voisinage de la zone de transition, située entre 308K (35°C) et 318K(40°C), lorsque la composition de la phase mobile est constituée de 45% en acétonitrile (figure 30).

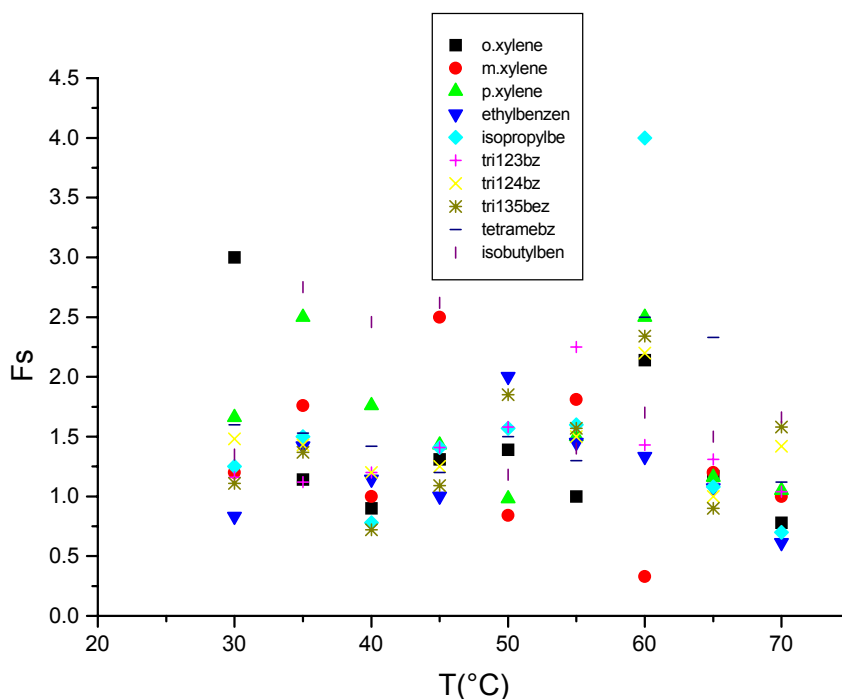


**Figure 30:** la variation du logarithme népérien du facteur de capacité des quelques hydrocarbures aromatiques élués sur la phase **COP** en fonction de l'inverse de la température absolue. (Phase mobile : 45% isoctane)

Cette anomalie semble traduire une transition solide -nématique compte tenu des valeurs des enthalpies obtenues (tableau 39) et des facteurs de symétrie qui sont voisins de l'unité dans la zone de transition (figure 31).

Mode inverse		
COP		
Solutés	$\Delta H$ [K cal/mol]	
	Solide	Nématique
Toluène	6.3538	10.9102
Isopropyl benzène	8.9712	9.9058
Ethyl benzène	1.7528	7.7666

**Tableau 39:** Les enthalpies des molécules sondes aromatiques éluées sur la phase stationnaire **COP** dans les états solide et nématique.



**Figure 31:** Facteurs de symétrie de quelques aromatiques à différentes températures élués sur le cristal liquide **COP**. (Phase mobile : 100% isooctane)

### III.5.2.2. Effet de la composition de la phase mobile

Nous avons étudié l'effet de la composition de la phase mobile sur le phénomène de rétention des hydrocarbures aromatiques à différentes températures.

Les courbes relatives au diagramme de rétention des hydrocarbures aromatiques sur la phase cristal liquide greffée à 30°C (figure-32a-), 35°C (figure-32b-), 40°C (figure-32c-), 45°C (figure-32d-), 50°C (figure-32e-), 55°C (figure-32f-), 60°C (figure-32g-), 65°C (figure-32h-) et 70°C (figure-32i-) pour les différentes compositions de la phase mobile, montrent que la meilleure résolution des hydrocarbures aromatiques est obtenue pour une composition de la phase mobile constituée de 40% en acétonitrile (figure-32d-).

En plus nous observons que toutes les courbes, facteur de capacité en fonction du pourcentage en acétonitrile,  $K = f(\% \text{CH}_3\text{CN})$  sont décroissantes.

Etude des propriétés thermiques et analytiques des phases stationnaires « cristal liquide »

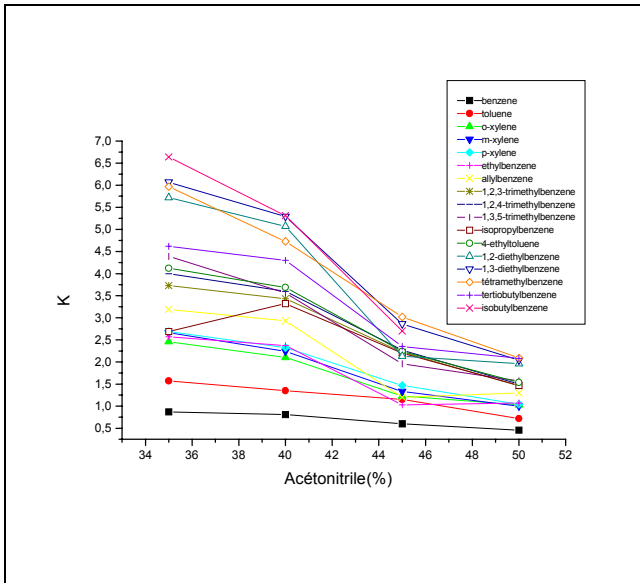


Figure (32a)

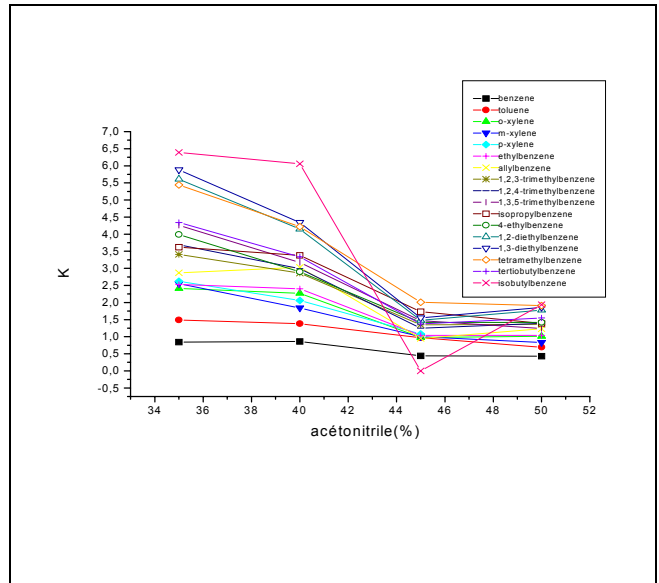


Figure (32b)

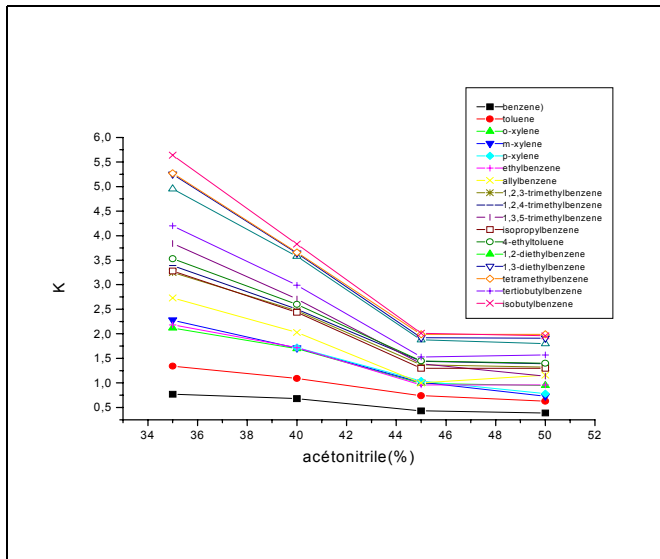


Figure (32c)

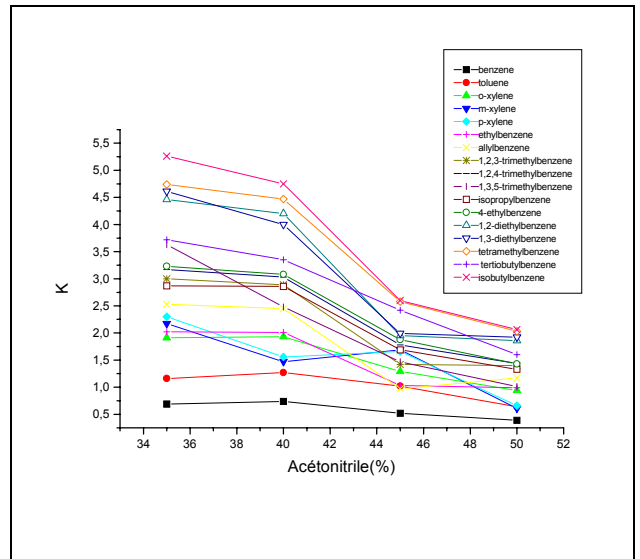


Figure (32d)

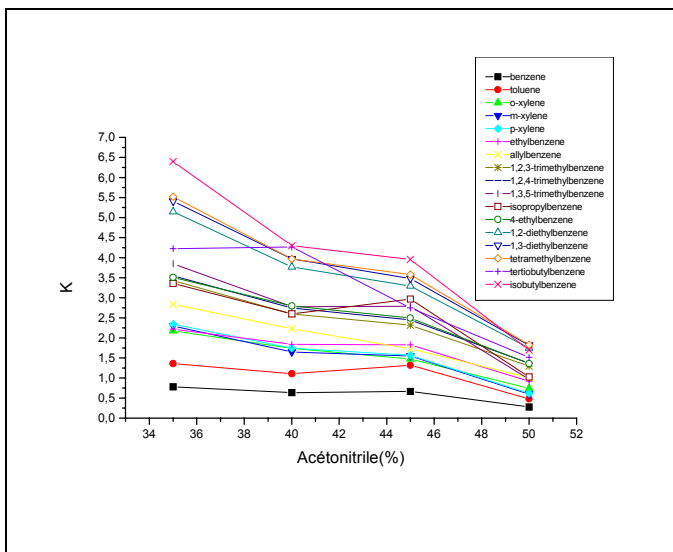


Figure (32e)

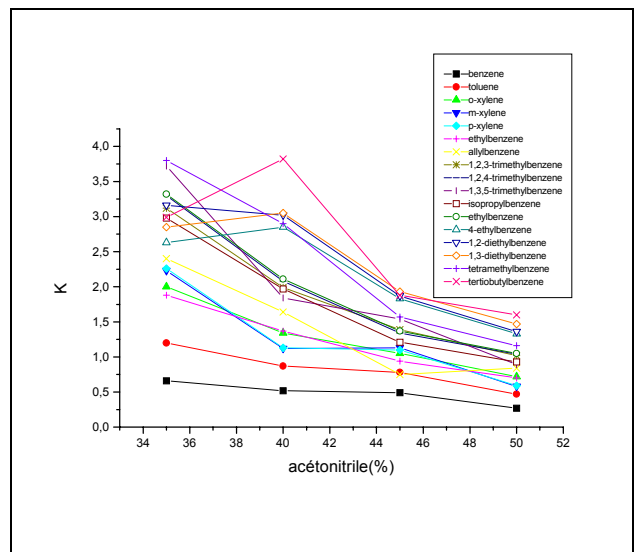


Figure (32f)

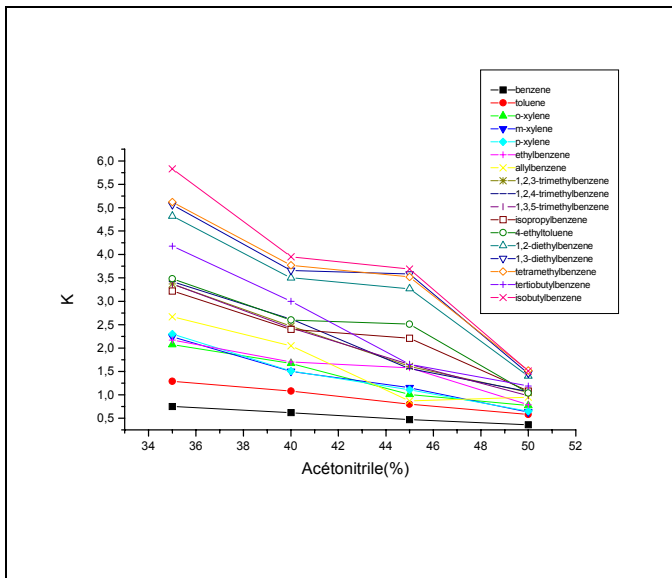


Figure (32g)

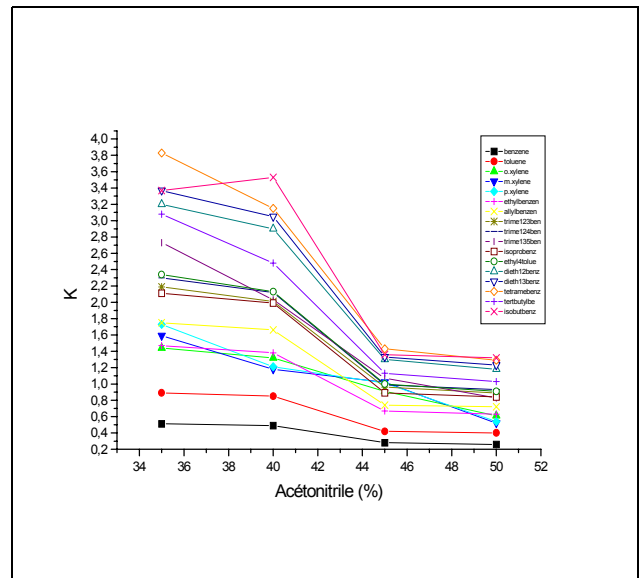


figure (32h)

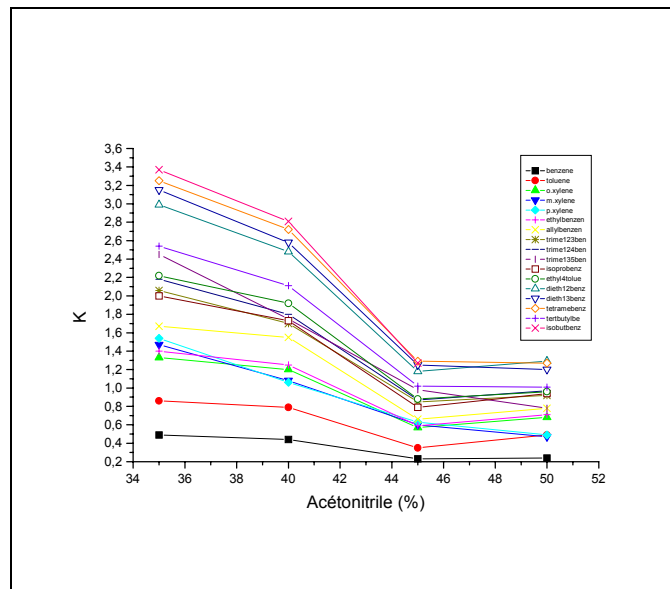


Figure (32i )

Dans cette étude nous avons présenté et discuté les résultats des propriétés thermiques obtenus par chromatographie en phase liquide .

En chromatographie à polarité de phase normale , les meilleures molécules sondes ainsi que la phase mobile , pour suivre les modifications de structure des cristaux liquides CAB et COP ont été choisies , il s'agit des hydrocarbures polyaromatiques pour les solutés et l'isooctane pour la phase mobile.

En chromatographie liquide à polarité de phase inversée, les hydrocarbures aromatiques comme molécules sondes et le mélange binaire acétonitrile / eau à 40% en acétonitrile , apparaissent comme étant les plus indiqués pour suivre les phénomènes de transition de la mésophase COP.

### **III.6. Etude des propriétés analytiques**

L'étude des propriétés analytiques des phases stationnaires CAB et COP a été réalisée sur des colonnes classiques en injectant une série de composés appartenant à deux familles chimiques : les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures polyaromatiques. Cette étude est axée principalement sur quatre paramètres classiques de rétention qui sont :

- le facteur de capacité (K)
- la résolution ( $R_{AB}$ )
- la sélectivité ( $\alpha_{AB}$ )
- et l'efficacité de la colonne chromatographique.

#### **III.6.1. Les performances analytiques des cristaux liquides CAB et COP**

Les performances analytiques ont été déterminées en mode normal et en mode inverse pour la phase greffée COP et en mode normale pour la phase stationnaire CAB.

En chromatographie à polarité de phase normale, nous avons utilisé l'isooctane comme phase mobile.

En chromatographie à polarité de phase inversée, nous avons utilisé le mélange binaire acétonitrile-eau dans les proportions 45/55 afin d'évaluer les performances analytiques des phases stationnaires greffées CAB et COP, nous avons déterminé certains paramètres analytiques importants et qui sont :

- le facteur de capacité
- l'efficacité de la colonne exprimée en nombre de plateaux théoriques .
- la résolution entre deux pics voisins.
- et la sélectivité de la phase cristal liquide vis à vis de deux solutés.

L'élution des hydrocarbures aromatiques et des hydrocarbures polyaromatiques à différentes températures permet de déterminer les facteurs de capacité (K).

Les valeurs des facteurs de capacité (K) obtenues sont consignées dans les tableaux (40a, 40b, 40c, 40d, 40e, 40f) .

Cristal liquide	COP								
	Températures								
Hydrocarbures polyaromatiques	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C	70°C
	Facteurs de capacité								
Naphtalène	0.23	0.16	0.18	0.17	0.14	0.08	0.09	0.05	0.07
Biphényl	0.28	0.20	0.18	0.19	0.16	0.09	0.13	0.06	0.07
Acénaphène	0.29	0.22	0.27	0.20	0.19	0.14	0.13	0.09	0.10
Acénaphylène	0.48	0.38	0.43	0.36	0.35	0.28	0.24	0.21	0.18
Anthracène	0.92	0.74	0.79	0.66	0.68	0.52	0.51	0.41	0.39
Phénanthrene	0.84	0.70	0.67	0.61	0.44	0.43	0.45	0.40	0.39
Fluorene	0.42	0.36	0.37	0.34	0.62	0.21	0.16	0.18	0.31
Benzo(a) pyrène	3.50	3.15	3.48	3.02	3.07	2.51	2.44	2.05	1.98
Benzo(a) fluorene	1.44	1.27	1.32	1.11	1.10	0.93	0.85	0.74	0.70
Fluorenthene	1.25	1.08	1.01	0.93	0.85	0.78	0.69	0.62	0.59
Pyrène	1.16	0.96	1.08	0.90	0.89	0.70	0.72	0.58	0.60
1.3-benzofluorene	1.57	1.36	1.31	1.18	1.16	0.96	0.93	0.77	0.74
1.2-benzo anthracène	2.30	2.09	1.29	1.79	1.73	1.48	1.40	1.16	1.15
2.3-benzo anthracène	3.34	3.05	2.92	2.49	2.24	2.05	1.90	1.48	1.44
Chrysène	2.60	2.38	2.15	2	1.95	1.64	1.60	1.29	1.15
Triphénylène	2.38	2.18	0.92	1.86	1.79	1.55	1.43	1.16	1.18
pérylene	5.90	5.08	4.41	3.89	4.09	3.05	2.91	2.17	2.33

**Tableau( 40a) :** Les facteurs de capacités des hydrocarbures polyaromatiques élués sur la phase stationnaire **CAB**.

Cristal liquide	CAB								
	Températures								
Hydrocarbures polyaromatiques	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C	70°C
	Facteurs de capacité								
Naphtalène	0.57	0.62	0.53	0.60	0.56	0.50	0.54	0.51	0.40
Biphényl	0.62	0.71	0.60	0.68	0.54	0.56	0.62	0.58	0.48
Acénaphène	0.63	0.72	0.58	0.70	0.65	0.61	0.66	0.62	0.54
Acénaphthylène	0.98	1.02	0.83	0.98	0.91	0.83	0.86	0.84	0.85
Anthracène	1.25	1.33	1.08	1.28	1.16	1.06	1.15	1.08	1.06
Phénanthrene	1.33	1.42	1.16	1.33	1.21	1.13	1.17	1.12	1.08
Fluorene	0.93	0.99	0.81	0.96	0.89	0.82	0.89	0.81	0.72
Benzo(a) pyrène	4.47	4.43	3.46	4.06	3.73	3.32	3.58	3.48	3.32
Benzo(a) fluorene	2.09	2.16	1.70	2.00	1.89	1.73	1.85	1.46	1.51
Fluorethene	1.96	2.02	1.59	1.89	1.77	1.43	1.65	1.59	1.55
Pyrène	1.77	1.82	1.47	1.77	1.60	1.31	1.44	1.42	1.40
1.3-benzofluorene	2.20	2.24	1.78	2.14	1.98	1.77	1.94	1.97	1.78
1.2-benzo anthracène	3.08	2.85	2.42	2.20	2.16	2.14	2.50	2.52	2.35
2.3-benzo anthracène	2.12	2.05	1.66	1.80	1.71	1.58	1.46	1.41	1.29
Chrysène	3.24	3.11	2.46	2.81	2.70	2.51	2.58	2.74	2.42
Triphénylène	3.20	3.01	2.48	2.95	2.79	2.51	2.60	2.58	2.48
pérylene	5.38	5.20	4.06	4.67	4.47	4.00	4.24	4.35	4.00

**Tableau (40 b) :** les facteurs de capacités des hydrocarbures polyaromatiques élués sur la phase stationnaire **COP**.

<b>Cristal liquide</b>	<b>COP</b>								
<b>Composition</b>	<b>35% acétonitrile – 65% eau</b>								
<b>Hydrocarbures aromatiques</b>	<b>Températures</b>								
	<b>30°C</b>	<b>35°C</b>	<b>40°C</b>	<b>45°C</b>	<b>50°C</b>	<b>55°C</b>	<b>60°C</b>	<b>65°C</b>	<b>70°C</b>
	<b>Facteurs de capacité</b>								
Benzène	0.87	0.84	0.77	0.69	0.78	0.75	0.66	0.51	0.49
Toluene	1.57	1.49	1.34	1.16	1.36	1.29	1.20	0.89	0.86
o.xylène	2.46	2.41	2.12	1.91	2.18	2.07	2.00	1.44	1.33
p.xylène	2.69	2.62	2.35	2.30	2.34	2.30	2.26	1.73	1.54
m.xylène	2.66	2.55	2.28	2.17	2.30	2.24	2.23	1.59	1.47
Ethyl benzène	2.57	2.53	2.18	2.02	2.22	2.17	1.88	1.47	1.40
Allyl benzène	3.19	2.87	2.73	2.53	2.84	2.67	2.40	1.75	1.67
1.2.3-triméthyl benzène	3.73	3.41	3.25	3.00	3.43	3.37	3.12	2.19	2.06
1.2.4-triméthyl benzène	4.00	3.69	3.39	3.17	3.55	3.42	3.30	2.30	2.18
1.3.5-triméthyl benzène	4.39	4.26	3.84	3.63	3.85	3.37	3.72	2.73	2.45
Isopropyl benzène	2.69	3.62	3.28	2.87	3.36	3.22	2.98	2.11	2.00
4-éthyl toluene	4.12	3.99	3.53	3.23	3.51	3.48	3.32	2.34	2.22
1.2-diéthyl benzène	5.72	5.61	4.95	4.46	5.15	4.82	2.63	3.20	2.99
1.3-diéthyl benzène	6.07	5.88	5.25	4.61	5.41	5.06	3.16	3.37	3.15
Tétraméthyl benzène	5.97	5.44	5.27	4.74	5.52	5.12	2.85	3.83	3.25
Tertiobutyl benzène	4.62	4.34	4.20	3.72	4.23	4.18	3.80	3.08	2.54
Isobutyl benzène	6.64	6.39	5.64	5.26	6.40	5.83	2.99	3.76	3.37

**Tableau (40 c) :** Les facteurs de capacités des hydrocarbures aromatiques élués à 35% en acétonitrile sur le cristal liquide **COP**.

<b>Cristal liquide</b>	<b>COP</b>								
<b>Composition</b>	<b>40% acétonitrile – 60% eau</b>								
<b>Hydrocarbures aromatiques</b>	<b>Températures</b>								
	<b>30°C</b>	<b>35°C</b>	<b>40°C</b>	<b>45°C</b>	<b>50°C</b>	<b>55°C</b>	<b>60°C</b>	<b>65°C</b>	<b>70°C</b>
	<b>Facteurs de capacité</b>								
Benzène	0.81	0.86	0.68	0.74	0.64	0.62	0.52	0.49	0.44
Toluene	1.35	1.38	1.09	1.27	1.11	1.08	0.87	0.85	0.79
o.xylène	2.10	2.27	1.70	1.93	1.74	1.67	1.34	1.32	1.20
p.xylène	2.32	2.06	1.72	1.56	1.75	1.51	1.13	1.21	1.06
m.xylène	2.24	1.84	1.71	1.47	1.65	1.50	1.12	1.18	1.08
Ethyl benzène	2.37	2.40	1.72	2.01	1.84	1.70	1.37	1.38	1.25
Allyl benzène	2.93	3.03	2.03	2.45	2.23	2.05	1.64	1.66	1.55
1.2.3-triméthyl benzène	3.43	2.86	2.47	2.89	2.60	2.47	1.99	2.01	1.70
1.2.4-triméthyl benzène	3.60	2.99	2.50	3.03	2.75	2.62	2.08	2.12	1.80
1.3.5-triméthyl benzène	3.56	3.17	2.71	2.48	2.78	2.43	1.84	2.03	1.75
Isopropyl benzène	3.32	3.38	2.44	2.86	2.60	2.40	1.97	1.99	1.73
4-éthyl toluene	3.69	2.90	2.60	3.08	2.80	2.60	2.11	2.13	1.92
1.2-diéthyl benzène	5.07	4.15	3.58	4.20	3.77	3.50	2.85	2.90	2.48
1.3-diéthyl benzène	5.29	4.34	3.64	4.00	3.97	3.66	3.02	3.05	2.58
Tétraméthyl benzène	4.73	4.22	3.66	4.47	3.97	3.77	3.05	3.15	2.72
Tertiobutyl benzène	4.30	3.34	2.99	3.35	4.27	3.00	2.90	2.48	2.11
Isobutyl benzène	5.31	6.06	3.83	4.75	4.30	3.95	3.82	3.53	2.81

**Tableau (40 d) :** Les facteurs de capacités des hydrocarbures aromatiques élués à 40% en acétonitrile sur le cristal liquide **COP**.

ristal liquide	COP								
	45% acétonitrile – 55% eau								
Composition	Températures								
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C	70°C
Hydrocarbures aromatiques	Facteurs de capacité								
	Benzène	0.60	0.44	0.43	0.52	0.67	0.47	0.49	0.28
Toluene	1.15	0.97	0.74	1.02	1.32	0.80	0.78	0.42	0.35
o.xylène	1.23	0.98	0.99	1.29	1.78	1.01	1.05	0.91	0.57
p.xylène	1.47	1.08	1.04	1.66	2.03	1.11	1.10	1.01	0.63
m.xylène	1.33	1.00	1.01	1.69	1.86	1.15	1.13	1.02	0.60
Ethyl benzène	1.09	1.04	0.85	1.03	1.83	1.58	0.94	0.67	0.59
Allyl benzène	1.20	0.95	1.00	0.97	1.73	0.87	0.75	0.74	0.66
1.2.3-triméthyl benzène	2.22	1.35	1.37	1.42	2.32	1.61	1.39	0.96	0.85
1.2.4-triméthyl benzène	2.27	1.25	1.44	1.78	2.45	1.56	1.34	0.99	0.87
1.3.5-triméthyl benzène	1.96	1.47	1.39	1.47	2.79	1.65	1.54	1.07	0.98
Isopropyl benzène	2.20	1.73	1.30	1.69	2.97	2.21	1.21	0.89	0.79
4-éthyl toluene	2.24	1.42	1.45	1.88	2.50	2.51	1.37	1.00	0.88
1.2-diéthyl benzène	2.35	1.48	1.88	1.95	3.30	3.27	1.83	1.30	1.18
1.3-diéthyl benzène	2.86	1.55	1.92	1.99	3.48	3.58	1.87	1.33	1.25
Tétraméthyl benzène	3.02	2.01	1.99	2.58	3.58	3.52	1.93	1.43	1.29
Tertiobutyl benzène	2.35	1.37	1.53	2.42	2.75	1.65	1.57	1.13	1.02
Isobutyl benzène	2.70	1.75	2.01	2.60	3.96	3.69	1.88	1.36	1.27

**Tableau (40 e) :** Les facteurs de capacités des hydrocarbures aromatiques élués à 45% en acétonitrile sur le cristal liquide **COP**.

<b>Cristal liquide</b>	<b>COP</b>								
<b>Composition</b>	<b>50% acétonitrile – 50% eau</b>								
<b>Hydrocarbures aromatiques</b>	<b>Températures</b>								
	<b>30°C</b>	<b>35°C</b>	<b>40°C</b>	<b>45°C</b>	<b>50°C</b>	<b>55°C</b>	<b>60°C</b>	<b>65°C</b>	<b>70°C</b>
	<b>Facteurs de capacité</b>								
Benzène	0.46	0.43	0.39	0.39	0.28	0.36	0.27	0.26	0.24
Toluene	0.72	0.69	0.63	0.64	0.48	0.58	0.47	0.40	0.49
o.xylène	1.03	1.01	0.95	0.94	0.74	0.77	0.72	0.61	0.68
p.xylène	1.03	1.01	0.95	0.94	0.74	0.77	0.72	0.61	0.68
m.xylène	1.04	0.85	0.78	0.66	0.62	0.65	0.59	0.54	0.49
Ethyl benzène	1.00	0.83	0.73	0.61	0.60	0.63	0.58	0.52	0.47
Allyl benzène	1.07	1.04	0.96	0.99	0.92	0.79	0.70	0.63	0.71
1.2.3-triméthyl benzène	1.30	1.23	1.16	1.17	1.01	0.95	0.84	0.72	0.78
1.2.4-triméthyl benzène	1.46	1.36	1.32	1.40	1.30	1.05	1.02	0.89	0.92
1.3.5-triméthyl benzène	1.50	1.39	1.39	1.44	1.37	1.07	1.04	0.93	0.97
Isopropyl benzène	1.57	1.24	1.14	1.01	0.97	0.98	0.89	0.83	0.78
4-éthyl toluene	1.47	1.39	1.30	1.33	1.3	1.08	0.93	0.84	0.94
1.2-diéthyl benzène	1.54	1.42	1.40	1.43	1.36	1.04	1.05	0.91	0.96
1.3-diéthyl benzène	1.96	1.78	1.80	1.86	1.75	1.40	1.33	1.1	1.29
Tétraméthyl benzène	2.04	1.86	1.91	1.91	1.82	1.46	1.36	1.23	1.20
Tertiobutyl benzène	2.09	1.91	1.99	2.03	1.83	1.52	1.47	1.29	1.27
Isobutyl benzène	2.08	1.55	1.57	1.60	1.52	1.19	1.16	1.03	1.01

**Tableau (40 f) :** Les facteurs de capacités des hydrocarbures aromatiques élués à 50% en acétonitrile sur le cristal liquide **COP**.

Les remarques suivantes peuvent être faites :

Les facteurs de capacité des hydrocarbures aromatiques et des hydrocarbures polyaromatiques élués sur les composés mésogènes étudiés varient en fonction de la température d'une manière irrégulière.

D'une manière générale et pour une température donnée, le facteur de capacité augmente avec l'augmentation du nombre de noyaux benzéniques lors de l'élution des hydrocarbures polyaromatiques. De même le facteur de capacité augmente avec l'augmentation de la chaîne latérale portée par le noyau benzénique, lors de l'élution de hydrocarbures aromatiques.

Quelques inversions dans l'ordre d'élution ont été observées lors de l'élution de hydrocarbures aromatiques sur la phase greffée COP ; par exemple les isomères ayant trois atomes de carbone sur le noyau benzénique sont élués dans l'ordre suivant avant la transition : 1,3,5-triméthylbenzène, isopropyl-benzène, 4-éthyl-toluène et 1,2,4-triméthylbenzène. Cet ordre est complètement perdu après la transition ; il devient comme suit : 1,2,4-triméthylbenzène, 4-éthyl-toluène, 1,3,5-triméthylbenzène et enfin isopropyl-benzène.

Notons enfin que le couple d'isomère (méta – para) xylène est bien résolu au dessus de la zone de transition.

### **III.6.2. Efficacité**

Cette grandeur de rétention, qui permet de mesurer la finesse d'un pic chromatographique, a été déterminée en éluant avant, pendant et après la transition, une série d'hydrocarbures aromatiques et d'hydrocarbures polyaromatiques sur la phase COP et certains hydrocarbures polyaromatiques sur le composé mésogène CAB.

Les résultats concernant l'efficacité de l'ensemble des colonnes exprimée en nombre de plateaux théoriques N sont consignés dans les tableaux (41a, 41b).

Nous constatons que pour chaque phase greffée, la meilleure efficacité est obtenue dans la phase mésomorphique.

Efficacité									
Cristal liquide	CAB						COP		
Solutés	Solide –nématique			Nématique - liquide			Solide – nématique		
	30°C	40°C	50°C	45°C	55°C	65°C	30°C	40°C	50°C
Acénaphène	4070	7878	8276	9158	7634	7586	5074	4746	5115
Acénaphylène	5460	7298	12324	13301	11385	11469	5688	5360	5872
Anthracène	5748	10306	11464	8790	7204	7298	7140	6670	11417
Phénanthrène	6292	9824	12064	12940	9972	5526	6649	6383	7304
Pyrène	5871	5060	10120	11800	5366	7431	8286	7529	8593
Fluorene	9012	8498	9976	9772	8790	6893	5626	5442	6445
Fluorethene	4723	5672	8900	9020	8864	5672	7978	7365	8920

**Tableau (41a) :** Efficacités de quelques couples d'isomères d'hydrocarbures aromatiques élués sur les cristaux liquides CAB et COP

Solutés	COP		
	Efficacités		
	Avant la transition (30°C)	Pendant la transition (40°C)	Après la transition (50°C)
o-xylène	8859	7918	9084
m-xylène	9330	7979	9821
p-xylène	9248	8102	10680
éthyl benzène	7253	5082	9655
isopropyl benzène	10680	9166	12426
1,2,3-triméthyl benzène	9616	9432	12788
1,3,5-triméthyl benzène	11764	10253	14056
1,2,4-triméthyl benzène	11048	9698	12992
tétraméthyl benzène	14322	11867	15959
Isobutyl benzène	14690	11969	14322

**Tableau (41b):** Efficacités de quelques couples d'isomères d'hydrocarbures aromatiques élués sur le composé mésogène COP.

### **III.6.3. La sélectivité**

Afin d'estimer l'affinité de chacune des phases stationnaires greffées vis à vis de deux solutés, nous avons sélectionné une série de couples d'isomères d'hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques, que nous avons élués sur les colonnes chromatographiques CAB et COP, avant, pendant et après les transitions observées précédemment.

Les valeurs des sélectivités obtenues sont rassemblées dans les tableaux (42a, 42b). Les résultats obtenus montrent que :

- La meilleure sélectivité pour la phase CAB est obtenue avec le couple phénanthrène/anthracène, alors que les couples pyrène/fluoranthène, o.xylène/ethyl benzène, 1,3,5-trimethyl benzène/isopropyl benzène, et tétramethyl benzène/isobutyl benzène, présentent une meilleure affinité vis à vis de la phase COP.
- D'une manière générale la sélectivité  $\alpha_{AB}$ , pour les deux composés mésogènes greffés sur gel de silice, varie de façon irrégulière pour un couple de soluté donné lorsque la température augmente.

### **III.6.4. La résolution**

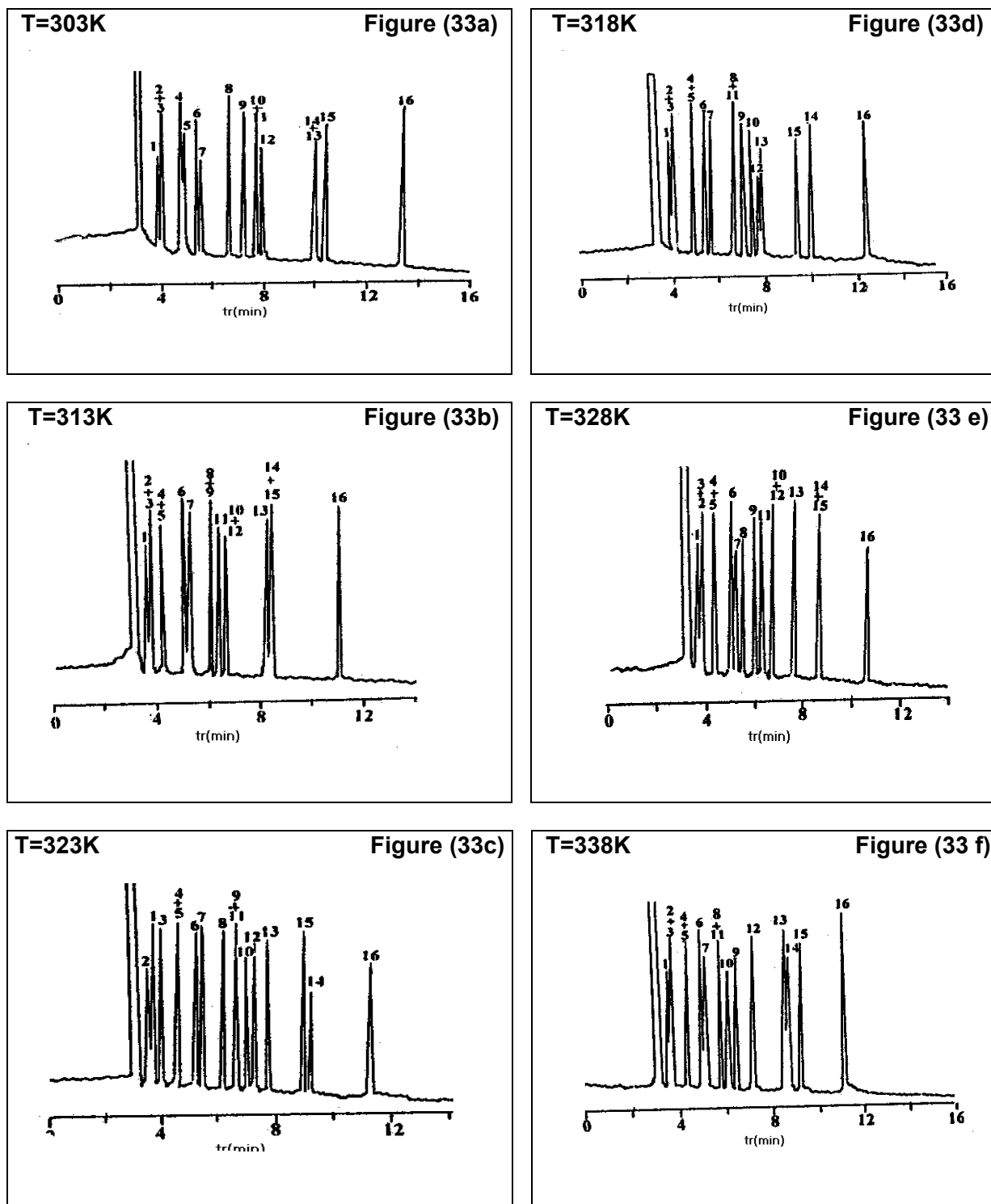
Afin d'apprécier la qualité d'une séparation chromatographique, nous avons élué une série de couples d'isomères d'hydrocarbures aromatiques et hydrocarbures polyaromatiques sur la phase COP et des couples d'isomères d'hydrocarbures polyaromatiques sur la phase CAB, avant, pendant et après la transition.

Les valeurs des résolutions obtenues à différentes températures sont consignées dans les tableaux (42a, 42b).

Nous remarquons que :

- D'une manière générale la meilleure résolution entre deux pics voisins est obtenue après la transition. Par exemple : les chromatogrammes (33c, 33d, 34c) montrent quelques séparations réalisées sur les deux phases greffées après la transition.
- Pour la phase COP et pour un couple de soluté donné, la résolution diminue pendant le changement d'état physique du greffon puis elle augmente après la transition. Notons que cette observation n'est pas valable pour le couple fluorène/fluoranthène.

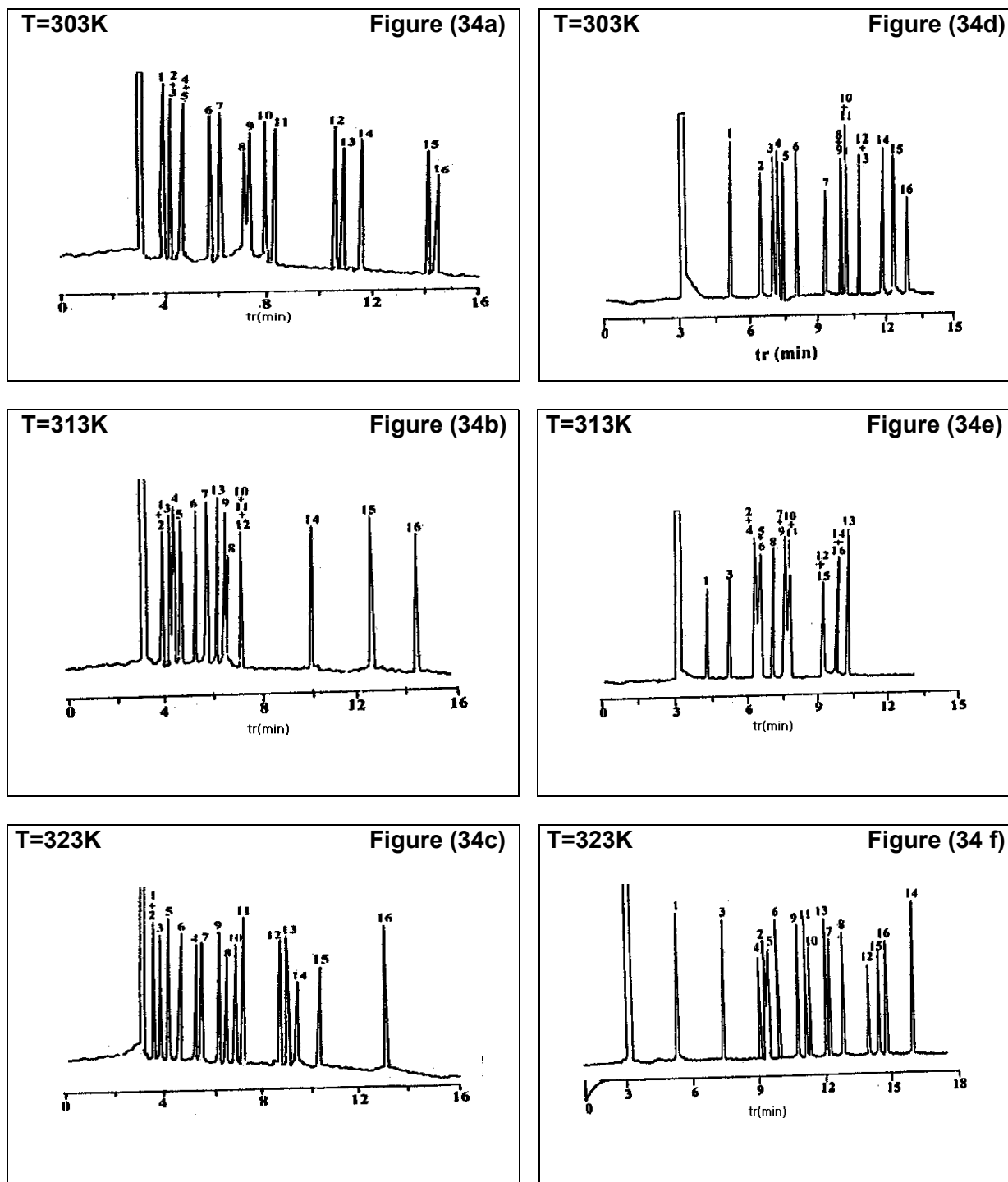
Pour la phase CAB, une variation irrégulière est observée.



**Figure 33 : Séparation des hydrocarbures polycycliques aromatiques sur la phase stationnaire CAB en mode normale.**

**(33a, 33d)** Avant les transitions (303K, 318 K) ; **(33b, 33e)** Pendant les transitions (313 K, 328) ; **(33c, 33f)** Après les transitions (323 K, 338).

- 1) naphthalène, 2) biphenyl, 3) acénaphthène, 4) fluorène, 5) acénaphthylène, 6) anthracène, 7) phénanthrène, 8) pyrène, 9) fluoranthène, 10) benzo(a) fluorène 11) 2,3-benzo anthracène, 12) 1,3-benzo fluorène, 13) 1,2-benzo anthracène, 14) triphénylène, 15) chrysène, 16) benzo(a) pyrène.



**Figure 34 : Séparation des hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques sur la phase stationnaire COP en mode normale et en mode inverse. (34a, 34b, 34c) en mode normale ; (34d, 34 e, 34f) en mode inverse.**

1)benzène, 2) toluène, 3) éthylbenzène, 4) o.xylène, 5) m.xylène, 6) p.xylène,7) 1,3,5-triméthyl benzène, 8) isopropylbenzène, 9) 1,2,3-triméthyl benzène,10) 4-éthyl toluène 11) 1,2,4-triméthyl benzène, 12) 1,2-diéthyl benzène, 13) tertibutyl benzène , 14) isobutyl benzène 15) 1,3-diéthyl benzène 16) tétraméthyl benzène.

1) naphtalène, 2) biphényl, 3) acénaphtène, 4) fluorène, 5) acénaphtylène, 6) phénanthrène, 7)anthracène, 8) pyrène, 9) fluoranthène,10) benzo(a) fluorène, 11) 1,3-benzo fluorène, 12) 1,2-benzo anthracène, 13) 2,3-benzo anthracène, 14) triphénylène, 15) chrysène ,16) benzo(a) pyrène.

Résolution - Sélectivité										
Cristal liquide	CAB						COP			
Solutés	Solide – cristal liquide			Cristal liquide - liquide			Solide – cristal liquide			
	30°C	40°C	50°C	45°C	55°C	65°C	30°C	40°C	50°C	
Acénaphène –Acénaphylène	R	2.125	3.083	6.333	1.75	1.375	1.475	2.055	1.666	2.50
	$\alpha$	0.648	0.701	0.718	0.712	0.733	0.736	0.654	0.693	0.634
Acénaphène –Fluorene	R	1.833	1.375	2.916	1.583	1.291	1.166	1.041	0.75	5.333
	$\alpha$	0.681	0.725	0.734	0.732	0.429	0.389	0.736	0.790	0.385
Phénanthrène - Anthracène	R	0.5	0.66	1	1.166	0.75	0.5	1.25	0.5	1.16
	$\alpha$	1.064	1.075	1.046	1.036	1.056	1.037	0.921	0.857	0.904
Pyrène - Fluorethene	R	1.166	0.750	0.875	1.5	0.981	1.44	0.930	0.625	1.333
	$\alpha$	0.903	0.923	0.918	0.935	0.915	0.889	0.937	1.071	1.044
Fluorene - Fluorethene	R	3.166	4.833	5.291	5.75	3.75	4.833	6.708	5.166	3.750
	$\alpha$	0.475	0.508	0.509	0.507	0.575	0.508	0.371	0.409	0.7

**Tableau (41a)** : La résolution et la sélectivité de quelques couples d'hydrocarbures polyaromatiques élués sur les phases stationnaires CAB et COP.

Solutés	COP		
	Résolution - Sélectivité		
	Avant la transition (30°C)	Pendant la transition (40°C)	Après la transition (50°C)
m-xylène m-xylène	R 1.166	0.25	2.75
	$\alpha$ 0.902	0.970	1.251
o-xylène éthyl benzène	R 0.98	1.031	3.65
	$\alpha$ 1.53	0.784	0.75
1,2,3-triméthyl benzène 1,2,4-triméthyl benzène	R 0.416	0.541	2.916
	$\alpha$ 0.977	0.972	0.797
1,3,5-triméthyl benzène isopropyl benzène	R 5.125	1.33	6.342
	$\alpha$ 0.890	1.125	1.652
tétraméthyl benzène isobutyl benzène	R 1.19	0.5	2.21
	$\alpha$ 1.086	0.987	0.992

**Tableau (42b):** La résolution et la sélectivité de quelques couples d'isomères d'hydrocarbures aromatiques élués sur le composé mésogène COP.

L'étude des propriétés thermiques et analytiques de deux nouvelles phases stationnaires « cristal liquide » greffé sur la silice a été menée par chromatographie liquide.

L'étude thermique a permis de déterminer les transitions des greffons cristaux liquides, grâce à l'utilisation des hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques.

Pour la phase greffée CAB deux transitions du type solide-nématique et nématique-liquide ont été obtenues . pour la transition solide-nématique la valeur de la température de transition est de 313 K(40°C). la température de transition nématique-liquide est de 328 K (55°C). Une seule transition à 313 K(40°C) a été observée pour la phase COP .

L'étude des propriétés analytiques a montré que les deux phases stationnaires présentent des comportements chromatographiques différents vis à vis des hydrocarbures polyaromatiques. En effet , les groupements butyloxy et 2-méthoxyéthoxy portés respectivement par les composés mésogènes CAB et COP interviennent sur les propriétés de rétention.

## CONCLUSION GENERALE :

Dans le cadre de ce mémoire les propriétés thermiques et analytiques de nouveaux cristaux liquides utilisées comme phases stationnaires , ont été étudiées par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et en chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP).

Notre but était d'étudier l'influence de l'introduction d'un substituant rigide ou flexible, polaire ou apolaire sur les propriétés de rétention.

La synthèse de ces composés mésogènes est pratique et facile à mettre en oeuvre. Les réactions d'estérification, d'alkylation, d'oxydation et de diazotation en constituent les principales étapes.

Les propriétés thermiques ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et par microscopie pour les phases 3-CH<sub>3</sub> ; 4-CH<sub>3</sub> et 3-Cl et par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) pour les phases greffées CAB et COP.

Une mésophase nématique est présente pour les composés 3-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub> et 3-Cl.

Pour la phase greffée CAB deux transitions ont été obtenues. Par contre la phase greffée COP a montré une seule transition lors de l'élution des hydrocarbures polyaromatiques au voisinage de 313 K(40°C).

L'étude du comportement chromatographique des cristaux liquides 3-CH<sub>3</sub> ; 4-CH<sub>3</sub> et 3-Cl a été menée par chromatographie en phase gazeuse sur des colonnes capillaires traitées et remplies au sein de notre laboratoire.

L'efficacité de l'ensemble des colonnes chromatographiques exprimée en nombre de plateaux théoriques N est plus grande dans la phase nématique.

Les deux composés mésogènes 3-CH<sub>3</sub> et 4-CH<sub>3</sub> manifestent des performances analytiques presque identiques , en effet le passage du radical méthyle , porté par le substituant latéral benzoyloxy, de la position méta vers la position para , ne modifie pas de manière appréciable les propriétés de rétention (79, 80).

Par contre la phase stationnaire cristal liquide 3-Cl (81,82,83) présente une meilleure aptitude à séparer plusieurs familles de solutés doués de volatilité et de polarité différentes.

L'étude du comportement chromatographique des cristaux liquides CAB et COP a été menée par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP).

Les performances analytiques ont été déterminées en mode normal et en mode inverse pour la phase greffée COP et en mode normale pour la phase stationnaire CAB.

En chromatographie à polarité de phase normale, l'isooctane a été retenu comme phase mobile dans l'analyse des hydrocarbures polyaromatiques.

En chromatographie à polarité de phase inverse, l'utilisation du mélange binaire, acétonitrile-eau, constitué de 45% en acétonitrile semble être la phase mobile la plus appropriée pour la séparation des hydrocarbures aromatiques.

Pour chaque phase greffée, la meilleure efficacité et résolution est obtenue dans la phase mésomorphique.

La sélectivité  $\alpha_{AB}$ , pour les deux composés mésogènes greffés sur gel de silice, varie de façon irrégulière pour un couple de soluté donné lorsque la température augmente.

Les phases greffées CAB et COP présentent des comportements chromatographiques différents vis à vis des hydrocarbures polyaromatiques. En effet, les groupements butyloxy et 2-méthoxyethoxy portés respectivement par les composés mésogènes CAB et COP interviennent sur les propriétés de rétention.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

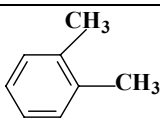
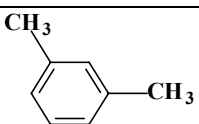
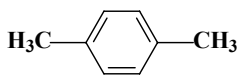
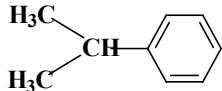
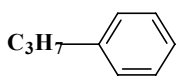
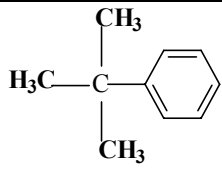
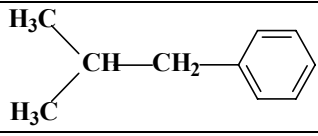
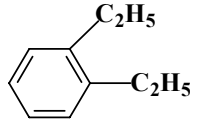
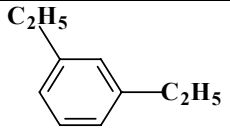
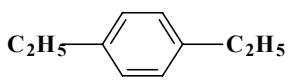
- 1- A.J.P.Martin, R.L.Synge, « J. Biochem »,35,1358 (1941).
- 2- A.T.James, A.J.P.Martin, « J. Biochem », 50,679 (1952).
- 3- R.Rosset, M.Caude, « la chromatographie en phase liquide moderne et ses applications », 2 (1978) 25.
- 4- A.J.P.Martin, R.L.M.Synge, « J.Biochem », 35 (1941)1358-1368.
- 5- A.J.P.Martin, R.Gonsden, A.H.Gordon, « J.Biochem », 38 (1944) 224-232.
- 6- A.J.P.Martin, G.A.Howard, « J.Biochem », 46 (1950) 532-538.
- 7- Masson, « Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse »,3<sup>e</sup>édition, (1982).
- 8- B.Chabert, A.Saint-yriex, J.Serpinet, N.Valentin, J.Vial, « Physico-chimie des polymères et surfaces en CPG » ; technique et documentation, Avril (1981).
- 9- M.J.E.Golay, « Gas chromatography », D.H.Desty, Butterworths, London, (1958), P36.
- 10- W.Pfannhause, A.Thaller, J.Fresenius, « Anal.Chem », 322, 220 (1958).
- 11- B.Dowty, J.L.Laseter, « Anal. Lett », 8,25 (1975).
- 12- G.Blu, L.Jacob,G.Guiochon, « J.Chromatogr», 50,1 (1970).
- 13- G.Blu, L.Jacob,G.Guiochon, «J.Chromatogr», 61,207 (1971).
- 14- J.R.Conder, G.L.Young, « Physico-chemical measurement by gas chromatography», John and sons, (1979).
- 15- H.Kelker, B.Schenole, H.Winterscheidt, « Anal.Chim.Act », 38 (1967) 17.
- 16- H.Kelker, A.Verhelst, « J.Chromatogr.Sc », 7 (1969) 79.
- 17- E.M.Berall, R.S.Porter, J.F.Jhonson, « J.Chromatogr », 21(1966) 392.
- 18- Yost.R.W.Ethe.L.S et Condlon R.D. « Pratique de la chromatographie liquide », techniques et documentations (1980),PP 2-48.
- 19- C.Horvath, W.Melander, « Journal of chromatography », 125 (1976)129.
- 20- M.A.Jamil Chowdhury, Hirotaka Ihara, Takashi Sagawa, Chuichi Hirayama, «Journal of chromatography » A, 877 (2000) 71-85.
- 21- J.Huck, « Intoduction a la physique des cristaux liquides », 1991.
- 22- S.Singh, « Physics Reports », 324 (2000)107-269.
- 23- F.Reinitzer, « Monatsh.chem », 9 (1888) 421.
- 24- G.W.Gray, « Molecular structure and the properties of liquid crystals »,Acad.Press N.Y. (1962).
- 25- G.W.Gray, J.W.G.Goodby, « Smectic liquid crystals », Leonard Hill (1984).
- 26- P.G.Degennes , « The physics of liquid crystals », Clarendon Press Oxford (1974).
- 27- A.M.Levelut, « J.Chim.Phys, Chim.Biol », 80(1), 149, (1983).
- 28- R.Steinsträsser and L.Pohl, Angew. « Chem.Int.Edit », 12,617(1973).

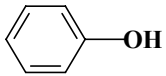
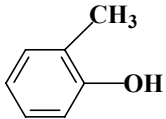
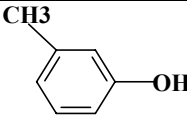
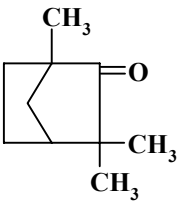
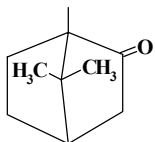
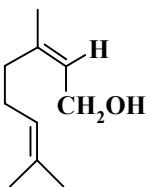
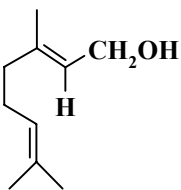
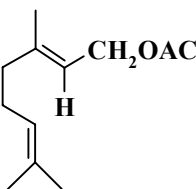
- 29-** P.Berdague, F.Perez, J.Courtieu, J.P.Bayle, O.Abdelhadi, S.Guermouche, M.H.Guermouche, «J.High.Resol.Chromatogr. », 18 (1995).
- 30-** P.Berdague, F.Perez, J.Courtieu, J.P.Bayle, O.Abdelhadi, S.Guermouche, M.H.Guermouche, Chromatographia. », 40 (N°9/10), (1995).
- 31-** F.Perez, P.Berdague, J.Courtieu, J.P.Bayle, S.Boudah, M.H.Guermouche ; « Bull.Soc.Chim.Fr. », 133(1996), 427.
- 32-** F.Perez, P.Berdague, J.Courtieu, J.P.Bayle, S.Boudah, M.H.Guermouche ; « J.Chromatogr A » (1996) 746, 247.
- 33-** F.Perez, P.Berdague, J.Courtieu, J.P.Bayle, S.Boudah, M.H.Guermouche ; «J.High Resol.Chromatogr », (1997) 20, 379.
- 34-** S.Chandrasekhar, B.K.Sadashiva, K.a.Suresh, « Pranama », 9, 471 (1977).
- 35-** D.Demus,H.Demus, H.Zaschke, « Flusige kristalle in tabellen »,vebdeutcher verlag fur grund stoffindustrie, Leipzig, 1(1974).
- 36-** D.Demus, H.Demus, H.Zaschke, « Flusige kristalle in tabellen »,vebdeutcher verlag fur grund stoffindustrie, Leipzig, 2(1984).
- 37-** H.Kelker, Ber.Bunsenger, «Phys.Chem », 67(1963), 698.
- 38-** H.Kelker, « J Anal.Chem» , 198 (1963), 254.
- 39-** M.J.S.Dewar, J.P.Shröder, « J.Amer.Chem.Soc», 86 (1964), 5235.
- 40-** M.J.S.Dewar, J.P.Shröder, « J.Org.Chem. », 30(1964), 5235.
- 41-** Z.Witkiewicz, « Liquid Crystals in chromatography» , N<sup>0</sup> 26, P 309.
- 42-** Z.Witkiewicz, « J.Chromatography», 466 (1989), 37-87.
- 43-** T.J.Betts, « J.Chromatogr », 588 (1991), 231.
- 44-** Félix Perez, Philippe Berdagué, J.P.Bayle, J.Courtieu, S.Boudah, S.Sebih, M.H.Guermouche, « Bull .Soc .Chim .Fr», (1996) 133, 427-433.
- 45-** F.Ammar-Khodja, S.Guermouche, M.H.Guermouche, P.Berdagué, J.P.Bayle, «Chromatographia », Vol.50, NO.5/6, September 1999.
- 46-** P.Judeinstein, P.Berdagué, J.P.Bayle, Ewa Rogalska, Marek Rogalski, D.Petit-Jean, M.H.Guermouche, «Journal of chromatography A», 859 (1999) 59-67.
- 47-** W.Zhou, R.FU,R.Dai, Z.Huang, Y.Chem, « J.High Resolut Chromatogr. »; 67(1994), 719.
- 48-** E.Jerome, Haky et Gary , M.Muschik, «J.Chromatogr», 214 (1981), 161
- 49-** S.Sakagami, «J.Chromatogr», 246 (1982), 121.
- 50-** M.Nishioka, B.A.Jones, B.J.Tarbet, J.S.Bradshaw, M.L.Lee, «J.Chromatogr», 357 (1986), 79.
- 51-** K.P.Naikawa, A.M.Mc Govern, F.W.Karasek, « Can. J.Chem », 65 (1987), 970.
- 52-** CH.A.Rouse, A.C.Finlinson, B.J.Tarbet, J.C.Pixton, N.M.Djordjevic, K.E.Markides, J.S.Bradshaw, M.L.Lee, « Anal.Chem », 60 (1988), 901.
- 53-** J.K.Hanken, « J.Chromatogr. »; 300 (1984), 1.
- 54-** J.A.Yancey, « J.Chromatogr.Sci. », 23 (1985), 161.

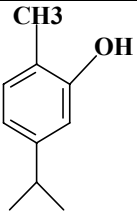
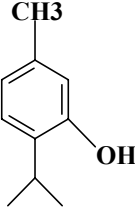
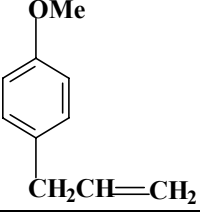
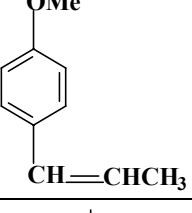
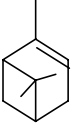
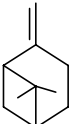
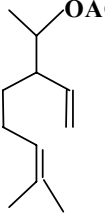
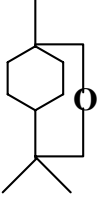
- 55-** K.P.Naikawadi , A.L.Jadhav, S.Rokushika, H.Hatano, M.Ohshima, « Makromol.Chem. », 187 (1986), 1407.
- 56-** R.Dabrowski, J.Dziaduszek, T.Szczucinski, Z. Stolarzowa, K.Czuprynski, « Liq.Cryst. », 4 (1989), 2.
- 57-** R.Dabrowski, « Przem.Chem », 68 (1989).
- 58-** R.J.Laub, W.L.Roberts, C.A.Smith ; « J.High Resolut.Chromatogr.commun », 3 (1980) , 355.
- 59-** T.Kreczmer, A.Gutorska, « Chem.Anal », 30 (1985), 419.
- 60-** R.C.Kong, M.L.Lee, Y.Tominaga, R.Pratap, M.Iwao, R.N.Castle, S.AWise, « J.Chromatogr.Sci. », 20 (1982), 502.
- 61-** R.C.Kong, M.L.Lee, Y.Tominaga, R.Pratap, M.Iwao, R.N.Castle, « Anal.Chem », 54 (1982), 1802.
- 62-** G.M.Janini, N.T.Filfil, « J.Chromatogr », 469(1989),43.
- 63-** A.Kraus, U.Schumann, G.Kraus, B.Khone, K.Praefcke, «J.Chromatogr », 609(1992),277.
- 64-** L.Sojak, G.Kraus, P.Farkas, I.Ostrovsky, « J.Chromatogr », 294(1984),155.
- 65-** T.J.Betts., « J.Chromatogr », 628 (1993),138.
- 66-** K.P.Naikwadi,D.G.Pause, B.V.Bapat, B.B.Ghatge, « J.Chromatogr », 206 (1981), 361.
- 67-** D.E.Martire, « J.Chromatogr », 178 (1979), 401.
- 68-** L.Sojak, « Popa Uhlie», 28 (1986), 405.
- 69-** O.Ferroukhi, N.Atik, S.Guermouche , M.H.Guermouche, P.Berdagué, P.Judenstein, J.P.Bayle, « Chromatographia », Vol . 48. No. 11/12 , December 1998.
- 70-** O.Ferroukhi, N.Atik, S.Guermouche , M.H.Guermouche, P.Berdagué, P.Judenstein, J.P.Bayle, « Chromatographia », Vol . 52. No. 9/10 , November 2000.
- 71-** F.Gritti, G.Félix, M.-F.Achard, F.Hardouin, « Journal of chromatography A», 913 (2001) 147-157.
- 72-** F.Gritti, I.Terrien, S.Menu, E.J.Dufourc, G.Félix, M.-F.Achard, F.Hardouin, « Journal of chromatography A», 922 (2001) 37-50.
- 73-** A.Daoudi, F.Roussel, J.P.Bayle, J.M.Buisine, « Cal.Anal.Therm. », 28 (1997) 13-19.
- 74-** A.Zlatkis, J.Q.Walker, « Anal.Chem », 10, 1359 (1963).
- 75-** D.A.Cronin, « J.Chromatogr », 97, 263 (1974).
- 76-** J.J.Franken, R.C.M.De Nijs., « J.Chromatogr », 144, 253 (1977).
- 77-** M.Novotny, K.Grohmann, « J.Chromatogr », 84, 167 (1973).
- 78-** J.Bouche, M.Verzele, « J.Chromatogr », 6, 501 (1968).
- 79-** S.Boudah, D.Belaïdi, A.Saï , M.R.Guerroudj, M.H.Guermouche, J.P.Bayle , J.Courtieu « 3<sup>rd</sup> mediterranean Bassin conference on analytical chemistry », June 4- 9 ( 2000), Antalya -TURKEY.

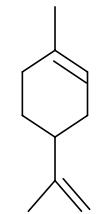
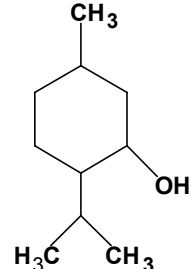
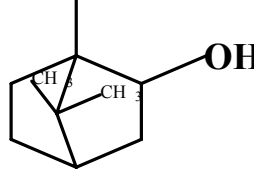
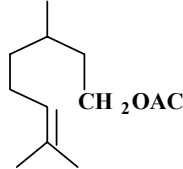
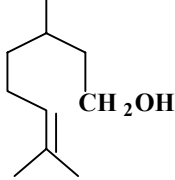
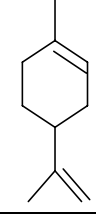
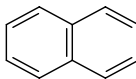
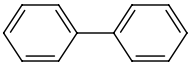
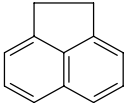
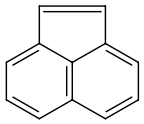
- 80-** S.Boudah, D.Belaïdi, S.Sebih , J.Courtieu , J.P.Bayle «Proceeding of the 11<sup>th</sup> international symposium advances and applications of chromatography in industry », I02 August 27- 31 (2001), Bratislava , SLOVAC REPUBLIC.
- 81-** S.Boudah, D.Belaïdi, S.Sebih , J.Courtieu , J.P.Bayle «Proceeding of the first international chemical engineering conference university of Jordan », 532- 543, 17- 19 September (2001), Amman- JORDAN.
- 82-** D.Belaïdi, S.Boudah , M.H.Guermouche, J.Courtieu , J.P.Bayle « III<sup>ième</sup> Symposium National de Chimie Organiques Industrielle et Pharmaceutique », 14- 15 Novembre (2000), Ouargla.
- 83-** D.Belaïdi, S.Boudah , « Journées Scientifiques et Pédagogiques de la Faculté des Sciences – Chimie », 29-30 Mai (2001), USTHB.

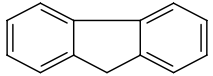
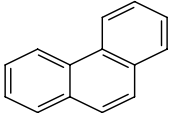
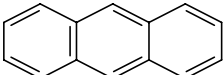
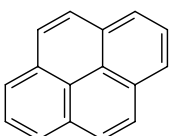
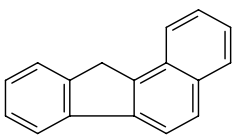
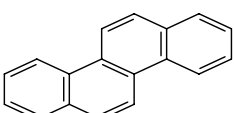
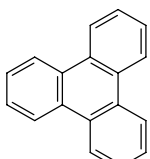
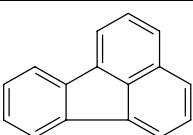
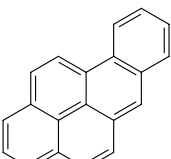
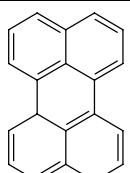
**ANNEXE** : formules semi-développées et températures d'ébullition de quelques produits naturels utilisés lors de l'étude analytique.

Composés	Formule	Teb°C
<b>Hydrocarbures aromatiques</b>		
O-xylène		144
m - xylène		139,1
P - xylène		138,3
Isopropyl benzène		152,4
Propyl benzène		159,2
Tertiobutyl benzène		169
Isobutyl benzène		172,8
1,2-diethyl benzène		183,4
1,3-diethyl benzène		181,1
1,4-diethyl benzène		183,7

<b>Phénols</b>		
<b>Phénol</b>		181,75
<b>O - crésol</b>		190,95
<b>m - crésol</b>		202,20
<b>Produits naturels</b>		
<b>Fenchone</b>		191-195
<b>d-camphre</b>		208
<b>nérol (isomère cis)</b>		227
<b>géraniol (isomère trans)</b>		230
<b>géranyl acétate</b>		245

<b>Carvacrol</b>		238
<b>Thymol</b>		233
<b>Estragole</b>		216
<b>Anéthole</b>		236
<b>α-pinène</b>		157
<b>β-pinène</b>		166
<b>Linalyl acétate</b>		220
<b>Eucalyptol</b>		175

<b>Limonène</b>		178
<b>Menthol</b>		216
<b>Bornéol</b>		214
<b>Citronellyl acétate</b>		229
<b>Citronellol</b>		225
<b>Limonène</b>		178
<b>Hydrocarbures polyaromatiques</b>		
<b>Naphtalène</b>		218
<b>Biphényle</b>		255.9
<b>Acénaphtène</b>		279
<b>Acénaphtylène</b>		265 - 75

<b>Fluorène</b>		293 - 5
<b>Phénanthrene</b>		340
<b>Anthracène</b>		354 - 5
<b>Pyrène</b>		393
<b>Benzo(a)fluorène</b>		413
<b>Chrysène</b>		448
<b>Triphénylène</b>		425
<b>Fluoranthène</b>		375
<b>Benzo(a)pyrène</b>		310
<b>Pérylène</b>		Sub 350