

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI – LAGHOUAT

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE **Génie de procédés**



Mémoire de Magister

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister en Génie de procédés

Option: *Chimie organique appliquée*

Par :

Boudaoud Asma

Thème

**Étude par CPG des paramètres thermodynamiques
d'une série homologue, utilisant un mésogène
synthétisé comme phase stationnaire.**

Devant le jury composé de :

Mr. A. GHRIB MCA
Mr. M. BENALIA MCA
Mr. M. DJEDID MAA
Mr. F.S. CHABIRA Pr
Mr. O.MECHRAOUI MAA

Président	U. Laghouat
Directeur de mémoire	U. Laghouat
Co-directeur de mémoire	U. Laghouat
Examineur	U. Laghouat
Examineur	U. Laghouat

2013-2014

Remerciements

En tout premier lieu, Je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie industrielle de l'Université de Laghouat et au laboratoire de science fondamentale et au laboratoire de recherche de génie des procédés dirigé par Dr. Mokhtar Benalia.

Plusieurs personnes ont participé à ce thème de recherche et méritent d'être remerciés. En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude envers Dr. Mokhtar Benalia qui m'a fait l'honneur de m'accueillir dans son laboratoire et qui m'a permis d'effectuer ce travail.

Mes sincères remerciements à vous Dr. Mokhtar Benalia, qui en agissant à titre de directeur de mémoire d'avoir fortement enrichi ma formation; vos conseils, vos suggestions et commentaires qui m'ont été très utiles.

Je tiens à souligner l'implication de mon co-directeur de mémoire, Mr. Djedid Mabrouk, une personne si précieuse pour sa qualité d'encadrement, je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance et gratitude. Je vous remercie, Monsieur, pour m'avoir donné la chance de travailler avec vous sur un sujet aussi passionnant, rigoureux et enthousiaste. De travailler sous votre direction a été une très belle expérience.

Je remercie également l'ensemble des membres du jury : Dr. A.GHRIB, Pr F.S. CHABIRA, Dr O.MECHRAOUI pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et le de l'avoir examiné.

Merci à tous les ingénieurs et les techniciens de Laboratoire de Génie de procédés de l'Université de Laghouat (Nacira, Majida, reyade et samira ...) qui m'ont accueilli très chaleureusement au laboratoire et leur pour leur aide, sans oublier les secrétaires Soumia, Mokhtar et khadija.

Merci à tout les enseignant de département de Chimie industrielle que j'ai côtoyé chaque jour durant mes années d'études.

Je remercie Mr. Le chef de département de chimie industrielle Dr. M. Taouti.

Je tiens à remercier tous les copains thésards pour tous les bons moments passés ensemble: Nacira, Massouda, Achoura, Samira, Aicha

Enfin, je tiens à remercier tous mes proches pour leur soutien permanent et leur tendresse :

Ma mère, mon père, mes très chères sœurs, ma petite Hiba, pour tout l'amour et le soutien que vous m'avez apportés à tous les moments de ma vie.

Les amies que j'aime

Merci infiniment

ASMA.

Sommaire

Liste des figures

Liste des schémas

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre I

Généralités sur les cristaux liquides

I.1. L'état liquide-cristallin.....3

I.2. Historique..... 3

I.3. Caractéristiques chimiques des cristaux liquides..... 5

I.3.1. La structure chimique d'un cristal liquide..... 6

I.3.2. Les bases de schiff..... 8

I.4 Classification des cristaux liquides..... 9

I.4.1. Les cristaux liquides énantiotropes.....10

I.4.2. Les cristaux liquides lyotropes.....10

I.4.3. Les cristaux liquides thermotropes.....10

I.4.4. Les cristaux liquides amphotropes.....11

I.4.5. Les cristaux liquides métallotropes.....11

I.4.6. Les cristaux liquides polymères.....11

I.4.7. Les cristaux liquides dendrimères.....12

I.5 Les différentes phases des cristaux liquides.....13

I.5.1. Les phases observées pour les molécules calamitiques.....13

I.5.2. Les phases observées pour les molécules discotiques et sphériques.....17

I.6. Les cristaux liquides amphiphiles.....19

I.7. Application des cristaux liquides.....19

I.8. Étude bibliographique sur la synthèse des mésogènes.....20

Bibliographie.....28

Chapitre II

La chromatographie et l'étude thermodynamique

II.1. Généralités sur la chromatographie.....	33
II.2. Les types de chromatographie	34
II.3. La chromatographie en phase gazeuse.....	35
II.3.1. Définition et principe.....	35
II.3.2. Appareillage.....	36
II.3.3. La phase stationnaire.....	38
II.3.4. La chromatographie en phase gazeuse inverse.....	40
II.4. L'étude thermodynamique par CGI.....	42
II.4.1. Les grandeurs chromatographiques.....	42
II.4.2. L'efficacité de la colonne.....	46
II.4.3. Les paramètres de séparation.....	47
II.4.4. L'équation de Van Deemter.....	47
II.4.5. Les paramètres thermodynamiques.....	48
II.4.6. Analyse qualitative et quantitative.....	51
Bibliographie.....	52

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Synthèse du cristal liquide.....	56
III.1.1. Discussion des résultats relatifs au point de fusion et au rendement.....	57
III.1.2. Synthèse et caractérisation d'éthyl-4-amino benzoate (produit I).....	57
III.1.3. Synthèse et caractérisation de 4-aminobenzohydrazide (produit II).....	59
III.1.4. Synthèse et caractérisation de 5-(4-aminophenyl)- 1, 3, 4-oxadiazole-2-thiol (produit III).....	61
III.1.5. Synthèse et caractérisation de 4-[5-(butylsulfanyl)-1, 3,4-oxadiazol-2-yl] aniline (produit IV).....	63

III.1.6. Synthèse et caractérisation de 1-[4-methoxy benzyldene amino]-4-[2-butylthio-1,3,4-oxadiazol-5-yl] benzène (produit V).....	65
III.2 Etude du cristal liquide par chromatographie en phase gazeuse.....	70
III.2.1. L'efficacité de la colonne.....	71
III.2.2. Etude thermique.....	73
III.2.3. Etude thermodynamique.....	77
Bibliographie.....	82

Chapitre IV

Instrumentation et protocoles expérimentaux

IV.1. Introduction.....	83
IV.2. Réactifs utilisés.....	84
IV.3. Méthodes analytiques et équipements.....	84
IV.3.1. Le spectromètre FTIR.....	85
IV.3.2. Spectromètre RMN.....	85
IV.3.3. Point de fusion.....	85
IV.3.4. Chromatographie sur couche mince.....	85
IV.3.5. Calorimétrie à balayage différentiel.....	85
IV.3.6. Microscopie à lumière polarisée.....	86
IV.4. Synthèse et caractérisation du cristal liquide.....	86
IV.4.1. Première étape (réaction d'estérification).....	86
IV.4.2. Deuxième étape (réaction de substitution).....	87
IV.4.3. Troisième étape (réaction de cyclisation).....	88
IV.4.4. Quatrième étape (réaction d'alkylation).....	89
IV.4.5. Cinquième étape (réaction de condensation).....	90
IV.5. Etude du cristal liquide par chromatographie en phase gazeuse.....	92
IV.5.1. Introduction.....	92

IV.5.2. Appareillage.....	92
IV.5.3. Remplissage de la colonne.....	92
IV.5.4. Les conditions expérimentales.....	95
IV.5.5. Choix des molécules sondes.....	97
Bibliographie.....	98
Conclusion.....	99
Annexe.....	101
Résumé.....	109

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Représentation schématique des différents états de la matière et à la localisation de l'état mésomorphe.....	3
Figure I.2: Représentation schématique d'un mésogène.....	6
Figure I.3: Principaux types de polymères cristaux liquides synthétiques.....	12
Figure I.4: Représentation schématique d'un dendrimère.....	12
Figure I.5: Représentation schématique de l'organisation de molécules calamitiques au sein d'une phase nématique; texture typique d'une phase nématique observée au MOP (texture schlieren).....	13
Figure I.6: Représentation schématique de l'organisation de molécules calamitiques au sein d'une phase cholestérique.....	14
Figure I.7: Représentation schématique de l'organisation supramoléculaire au sein d'une phase smectique A et smectique C.....	15
Figure I.8: Observation au microscope à lumière polarisée (MOP) d'une phase SmA caractérisée par des coniques focales et d'une phase SmC caractérisée par des coniques focales et des zones de texture schlieren.....	15
Figure I.9: Représentation de la phase SmC* observée par POM d'une texture de type « Plane layers dip » pour la phase SmC*.....	16
Figure I.10: Représentation de la phase SmB.....	17
Figure I.11: Représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire nématique colonnaire, d'une phase colonnaire hexagonale, colonnaire rectangulaire.....	18
Figure I.12: Représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire au sein d'une phase cubique compacte et cubique à corps centré.....	18

Chapitre II

Figure II.1: Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse.....	36
Figure II.2: Colonnes capillaire et classique.....	37
Figure II.3: Les grandeurs de rétention.....	43
Figure II.4: Courbe de van deemter en CPG.....	48

Chapitre III

Figure III.1: Spectre FTIR du produit I.....	59
Figure III.2: Spectre FTIR du produit II.....	61
Figure III.3: Spectre FTIR du produit III.....	63
Figure III.4: Spectre FTIR du produit IV.....	64
Figure III.5: Spectre FTIR du produit V.....	66
Figure III.6: Le thermogramme relatif de DSC du cristal liquide (produit V).....	69
Figure III.7: Texture de la phase nématique du composé V.....	70
Figure III.8: Chromatogramme des alcanes élués sur le CL à la phase cristalline (T=112°C).....	72
Figure III.9: Chromatogramme des alcanes élués sur le CL à la phase nématique (T=125°C).....	72
Figure III.10: Chromatogramme des alcanes élués sur le CL à la phase isotrope (T=155°C).....	73
Figure III.11: Evolution de $\ln k'$ des alcanes en fonction de $1000/T$	74
Figure III.12: Evolution de $\ln V_g$ des alcanes en fonction de $1000/T$	75
Figure III.13: Evolution de la pente b en fonction de $1000/T(K)$	76
Figure III.14: Evolution de $\ln \gamma^\infty$ des alcanes en fonction de $1000/T$	79

Chapitre IV

Figure IV.1: La courbe de Van Deemter.....	96
---	----

Liste des schémas

Chapitre I

Schéma I.1: Structure moléculaire du benzoate de cholestéryle.....	4
Schéma I.2: Structure moléculaire du p-azoxyanisole.....	4
Schéma I.3: Structure moléculaire du cristal liquide.....	6
Schéma I.4: Les plus courants cycles utilisés dans la structure moléculaire des cristaux liquides.....	7
Schéma I.5: Exemple de CL utilisé dans les afficheurs LCD.....	20
Schéma I.6: Structure du cristal liquide avec phényle pyrimidine.....	20
Schéma I.7: Structure des cristaux liquides de Hausschid.....	21
Schéma I.8: Structure des cristaux liquides de Boller.....	21
Schéma I.9: Structure des cristaux liquides de Mark Allen Vidensek.....	21
Schéma I.10: Structure du cristal liquide MPAB.....	22
Schéma I.11: Structure du cristal liquide poly-(β -phénéthyl-L-aspartate).....	22
Schéma I.12: Structure du cristal liquide N, N'-bis-[4- (4'- octyloxy-benzoic)-ester benzylden- n-propyl] -piperazine.....	23
Schéma I.13: Structure du cristal liquide étudié.....	23
Schéma I.14: Structure d'imidasolium sel.....	23
Schéma I.15: Structure du Cristal liquide hétérocyclique.....	24
Schéma I.16: Structure du M41.....	24
Schéma I.17: Structure du Boba.....	24
Schéma I.18 : Les séries cristaux liquides.....	25
Schéma I.19: Structure du mésogène nClAB.....	25
Schéma I.20: Structure du Cis n-Propyl-p-(p/-n-alkoxy Cinnamoyloxy) Cinnamates.....	26

Chapitre III

Schéma III.1: Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du cristal liquide.....	56
Schéma III.2: Réaction d'estérification.....	57

Schéma III.3: Mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification.....	58
Schéma III.4: Réaction de substitution.....	59
Schéma III.5: Mécanisme réactionnel de la réaction de substitution.....	59
Schéma III.6: Réaction de cyclisation.....	61
Schéma III.7: Mécanisme réactionnel de la réaction de cyclisation.....	62
Schéma III.8: Réaction d'alkylation.....	63
Schéma III.9: Mécanisme réactionnel de la réaction d'alkylation.....	64
Schéma III.10: Synthèse de produit V.....	65
Schéma III.11: Mécanisme réactionnel de la réaction de condensation.....	65

Chapitre IV

Schéma IV.1: La structure du L'éthyl-4-amino benzoate.....	86
Schéma IV.2: La structure du 4-aminobenzohydrazide.....	87
Schéma IV.3: La structure du 5-[4-amino phenyl]-1, 3,4-oxadiazole-2-thiol.....	88
Schéma IV.4: La structure du 4-[5-(butylsulfanyl)-1, 3,4-oxadiazol-2-yl] aniline.....	98
Schéma IV.5: La structure du 1- [4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-butylthio- 1.3.4-oxadiazol-5-yl] benzène.....	90

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Groupes de liaison entre les cycles d'une molécule de cristal liquide.....	7
Tableau I.2: Les substituants terminaux d'une molécule de cristal liquide.....	8

Chapitre III

Tableau III.1: Propriétés physiques des produits préparés.....	57
Tableau III.2: Températures de transition (°C) de cristal liquide obtenues par DSC.....	69
Tableau III.3: Les nombres de plateaux théoriques des alcanes pour chaque phase.....	71
Tableau III.4: L'enthalpie et l'entropie de solution : alcanes- phase stationnaire à chaque température.....	77
Tableau III.5: L'enthalpie liber (kJ/mol) de solution : alcanes - phase stationnaire à chaque température.....	78
Tableau III.6: L'enthalpie molaire et l'entropie molaire à dilution infinie de la série homologue d'alcanes par la phase stationnaire.....	80
Tableau III.7: L'enthalpie liber molaire à dilution infinie de la série homologue d'alcanes par la phase stationnaire à chaque température.....	81

Chapitre IV

Tableau IV.1: Les réactifs et les solvants utilisés.....	84
Tableau IV.2: Dimension de la colonne, masse imprégnée et formule de la phase stationnaire utilisée.....	93
Tableau IV.3: Les conditions expérimentales.....	97

Liste des abréviations

Cs : Concentration du soluté dans la phase stationnaire.

Cm : Concentration du soluté dans la phase mobile.

CL : Cristal liquide.

CPG : La chromatographie en phase gazeuse.

CGI : La chromatographie gazeuse en phase inverse.

CCM : Chromatographie sur couche mince.

D_T : Mesure du débit à la température ambiante.

Ds : Débit du gaz vecteur à la sortie de la colonne.

DSC: Differential Scanning Calorimetry.

GV : Gaz vecteur.

IR : Infrarouge.

J : Facteur de James et Martin.

K : Coefficient de partage.

Lc : Longueur de la colonne.

MOP : Microscopie optique en lumière polarisée.

m_s : Masse de la phase stationnaire.

N : Phase nématique.

N* : Cholestérique ou nématique chirale.

N : Nombre de plateaux théoriques.

Pe : Pression d'entrée.

Ps : Pression de sortie.

PCL : Polymère cristaux liquide.

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

RMN ^{13}C : Résonance magnétique nucléaire du carbone.

RMN ^1H : Résonance magnétique nucléaire du proton.

Sm : Phase sméctique.

t_R : Temps de rétention.

t_R' : Temps de rétention réduit.

t_m : Temps mort.

Tf : Température de fusion.

U : Vitesse linéaire.

V_R : Volume de rétention.

V_R' : Volume de rétention réduit.

V_m : Volume mort.

V_S : Volume de phase stationnaire.

V_N : Volume de rétention absolu.

V_R' : Volume de rétention corrigé.

W : Largeur du pic à la base.

δ : Déplacement chimique.

ν : Nombre d'onde.

Γ^∞ : Le coefficient d'activité à dilution infinie.

ΔH : La variation de l'enthalpie.

ΔS : La variation de l'entropie.

ΔG : La variation de l'enthalpie libre.

Un matériau "cristal liquide" dans un état mésomorphe, possède des propriétés intermédiaires entre celles d'un liquide et celles d'un cristal solide. C'est en 1888 que le botaniste **F. Reinitzer** ^[1] a mis en évidence l'état cristal liquide.

Le physicien **O. Lehman** ^[2] remarqua par la suite que la phase était optiquement anisotrope, cette anisotropie résulte de la forme allongée des molécules qui s'orientent parallèlement. Par la suite il fut établi que les cristaux liquides possédaient aussi d'autres anisotropies, électriques, magnétiques,... En 1922, **G. Friedel** ^[3] donna une classification des phases ainsi découvertes basée sur les différences de structure ou de texture.

L'utilisation des cristaux liquides pour la séparation des isomères a commencé en 1963 par **Kelker** ^[4] qui a utilisé le cristal liquide comme phase stationnaire en chromatographie gaz-liquide. Depuis, la richesse et la diversité des phases stationnaires cristallines liquides avec l'avènement des colonnes capillaires à permis d'effectuer un nombre important de recherche en vue d'obtenir les performances requises en chromatographie en phase gazeuse ^[5].

Dans ce présent travail, nous nous proposons d'étudier les performances des paramètres thermodynamiques du système phase stationnaire (cristal liquide)- sondes (série d'alcane) et leur influence sur la séparation.

Pour atteindre l'objectif de ce travail, nous avons synthétisé un nouveau cristal liquide qui est:

« **1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-butylthio-1, 3, 4-oxadiazole-5-yl] benzene** ».

Puis nous avons caractérisés ce cristal liquide par différentes méthodes d'analyse telle que l'infrarouge, la résonance magnétique nucléaire, la DSC, MOP et la mesure de point de fusion.

Pour cela, ce travail a été divisé en quatre chapitres:

Chapitre I : Généralités sur les cristaux liquides.

Chapitre II : La chromatographie et l'étude thermodynamique.

Chapitre III : Résultats et discussion.

Chapitre IV : Instrumentation et protocoles expérimentaux.

Et en terminant par une Conclusion générale.

Bibliographie

- [1] Reinitzer, F. Monatsh. **1889**, Chem., 9, 421.
- [2] O. Lehmann, **1889**, Z. Phys. Chem., 4, 462.
- [3] G. Friedel, **1922**, Ann. Physique, 18, 273.
- [4] H. Kelker. **1963**, «Analyse chimique», 198-255.
- [5] J.F. Bocquet, C. Pommier, **1983**, J., chromat., A, 261, 11-32.

I.1. L'état liquide-cristallin

L'état liquide-cristallin, (*mésomorphe* ou *mésophase*), se situe entre l'état solide et l'état liquide (Figure I.1). Il possède des propriétés typiques des deux états. Les cristaux liquides sont définis comme étant l'état de la matière où les molécules possèdent un ou plusieurs degrés d'orientation, mais restent continuellement en mouvement.

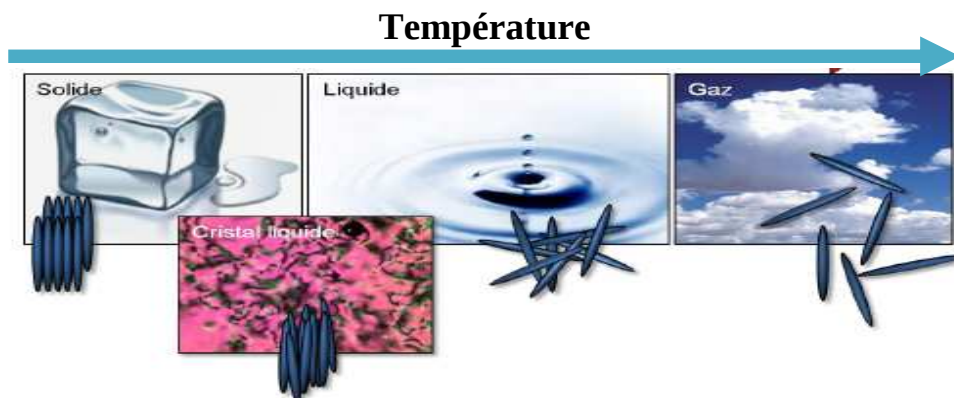


Figure I.1 : Représentation schématique des différents états de la matière et à la localisation de l'état mésomorphe.

I.2. Historique

La découverte des cristaux liquides, en 1877, par le physicien allemand Lehmann ^[1] a été faite en observant une transition de phase par microscopie à lumière polarisée (MOP) ^[2]. Une décennie plus tard, en 1888, les botanistes autrichiens Reinitzer ^[3] et Virchow ^[4] présentent pour la première fois leurs étranges observations faites sur le benzoate de cholestéryle (Schéma I.1). Une analyse approfondie de ce composé au microscope à lumière polarisée, précédemment utilisé par Lehmann, révéla une texture uniforme ainsi qu'un comportement biréfringent, typique des solides et la fluidité des liquides. De ces observations, les deux botanistes proposèrent le terme de « cristal liquide».

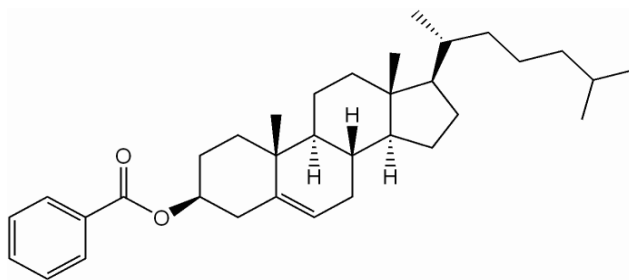


Schéma I.1 : Structure moléculaire du benzoate de cholestéryle.

Le premier cristal liquide synthétique, le p-azoxyanisole (Schéma I.2), fut créé à la fin du XIX^{ème} siècle par Gatterman et Ritschke ^[5].

Une modification de la terminologie de cette nouvelle classe de composés fut faite en 1922 par Friedel ^[6] préférant parler d'état mésomorphe (du grec mesos : intermédiaire et morphe : forme) ou de mésophase.

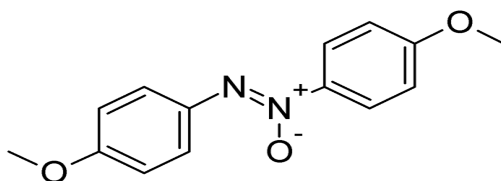


Schéma I.2 : Structure moléculaire du p-azoxyanisole.

Le travail de Lehmann a été continué et développé de façon significative par le chimiste allemand Daniel Vorländer, qui à partir du début du 20^{ème} siècle jusqu'à sa retraite en 1935, avait synthétisé la plupart des cristaux liquides connus. Cependant, les cristaux liquides n'étaient pas populaires parmi les scientifiques et la matière est restée une curiosité scientifique pure depuis environ 80 ans.

Durant la première moitié du XX^{ème} siècle, les chercheurs travaillant sur les cristaux liquides fondèrent les bases théoriques, élaborèrent des éléments pratiques mais ne leur trouvèrent aucune application, C'est seulement en 1969, presque un siècle après leur découverte, que Heilmeyer mis au point le premier dispositif d'affichage basé sur les cristaux liquide ^[7]. Cinq années supplémentaires furent nécessaires afin d'obtenir un système stable, connu sous le nom de « Twisted Nematic ».

En 1971, Schadt et Hellfrich découvrirent l'effet nématique en hélice utilisé actuellement dans les écrans à matrice active de grande taille. Cet effet permet de faire varier le plan de rotation de la lumière polarisée passant à travers une couche de cristal liquide d'une façon continue de 0 à 90°. Il devient alors possible de décomposer la lumière blanche pour obtenir du jaune, rouge, vert ^[8].

En 1995, Merk et Hitachi coopèrent dans le développement des écrans IPS (Inplane Switching), une nouvelle technologie de moniteur LCD, et en 1997, Merk et Fujitsu développent un moniteur vidéo LCD basé sur la technologie d'alignement vertical (VA) ^[9].

En 2003, le prix allemand du futur a été décerné par le président de la république fédérale allemande à Merk pour leur technologie de cristaux liquides qui ont rendu possible la fabrication d'écrans de télévision plat ^[9].

Par la suite, les recherches s'intensifient avec la rationalisation du comportement des cristaux liquides et de leur développement ^[10].

I.3. Caractéristiques chimiques des cristaux liquides

De manière générale, un cristal liquide maintient une certaine liberté de mouvement des molécules (fluidité), tout en ayant un certain degré d'orientation et d'ordre au niveau supramoléculaire. Observé au microscope à lumière polarisée, un matériau mésomorphe semble constitué de zones de textures bien distinctes. Chacune de ces zones correspond à un domaine dont l'orientation moléculaire est différente. La majorité des composés liquides-cristallins sont des molécules organiques comportant des segments dont la structure et les propriétés diffèrent ^[10].

Les composés CL sont constitués de deux parties bien distinctes : une partie rigide, et une partie souple, formée de chaînes flexibles (Figure I.2). Ces composés forment une ou plusieurs mésophase(s) dans un intervalle de température donné. Le processus de fusion du cristal liquide consiste en une brisure par étapes des rotations, de la position ainsi que de l'orientation des molécules. Les étapes de ce processus se

déroulent à mesure que la température augmente, produisant ainsi des états intermédiaires thermodynamiquement stables, entre l'état solide et liquide.



Figure I.2 : Représentation schématique d'un mésogène.

I.3.1. La structure chimique d'un cristal liquide

La structure moléculaire de **CL** comporte un groupe central formé de plusieurs cycles et de groupes terminaux. Les cycles peuvent disposer de substituants latéraux et sont liés par des liaisons qui préservent une forme plus ou moins rigide du groupe central, les cycles sont désignés par la lettre **C**, les substituants latéraux par **Z**, les groupes de liaison par **L** et les substituants terminaux par **R** (Schéma I.3) ^[11].

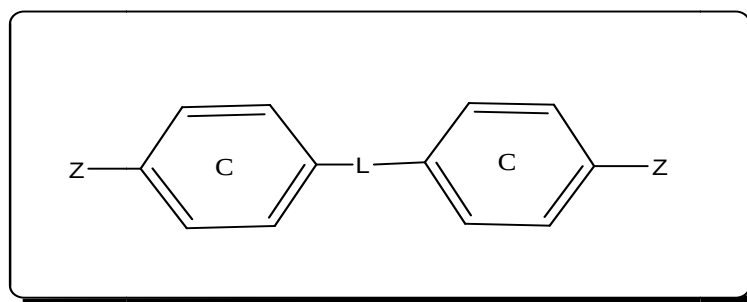


Schéma I.3 : Structure moléculaire du cristal liquide.

Les cycles peuvent contenir seulement des atomes de carbone, ou contenir aussi des hétéroatomes (azote, oxygène ou soufre) donc des hétérocycles. Les cycles les plus courants sont illustrés par la Schéma I.4. En général, plus le nombre de cycles est grand, plus les molécules sont longues ;

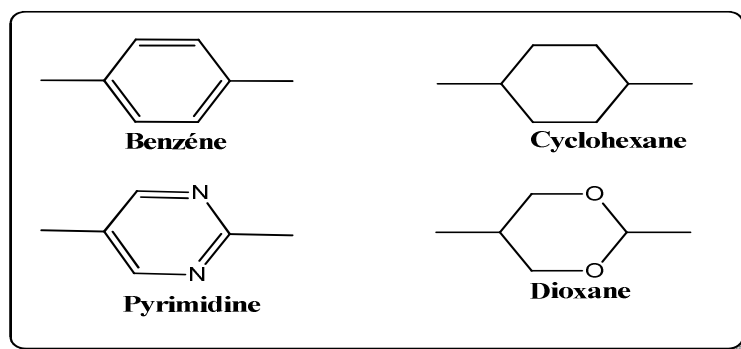


Schéma I.4 : Les plus courants cycles utilisés dans la structure moléculaire des cristaux liquides.

Les groupes de liaison typiques (le tableau I.1) doivent préserver la linéarité de la molécule. Leurs choix influencent les propriétés générales du cristal liquide telles que la plage de température de la mésophase, la polarisabilité de la molécule, l'anisotropie diélectrique ou la biréfringence du cristal liquide ^[12].

Tableau I.1 : Groupes de liaison entre les cycles d'une molécule de cristal liquide.

Groupe de liaison L	Nom générique du cristal liquide
Liaison directe —	Biphényl
Double $\begin{array}{c} \text{—CH} \\ \text{=CH—} \end{array}$	Stilbéne
Triple $\text{—C}\equiv\text{C—}$	Tolane
Ester $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{—C=O} \\ \text{O—} \end{array}$	Phénylbenzoiate
Azométhine $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{—C=} \\ \text{N—} \end{array}$	Base de schiff
Azo $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{—N=N—} \\ \text{N} \end{array}$	Azobenzéne
Azoxy $\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \text{—N}^+=\text{N—} \\ \text{N} \end{array}$	Azoxybenzéne

Les substituants terminaux typiques (Tableau I.2) influencent la plage de température de la mésophase et surtout l'anisotropie diélectrique du composant. On peut les classer en substituant apolaires à titre d'exemple les chaînes alkyles et polaires tels que le groupe nitrile (préfixe cyano) et les atomes de fluor.

Tableau I.2 : Les substituants terminaux d'une molécule de cristal liquide.

Chaîne alkyle (substituant apolaire)	$\text{---C}_n\text{H}_{2n+1}$
Chaîne alkoxy	$\text{---O---C}_n\text{H}_{2n+1}$
Groupe cyano (dipôle moléculaire de 4 Debye)	$\text{---C}\equiv\text{N}$
Groupe thiocycano	$\text{---N}=\text{C}=\text{S}$
Atome de fluor	---F
Groupe trifluorométhoxy	$\text{---O---C}(\text{F})_3$

I.3.2. Les bases de schiff

Ces composés ont été synthétisés pour la première fois en 1864 par Hugo Schiff ^[13], les bases de schiff est un composé comportant une double liaison C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle, et pas un hydrogène : ce sont donc les imines secondaires.

Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NR}_3$, où R est une chaîne organique. dans cette définition, base de Schiff est synonyme d'**azométhine** ^[14]. Certains restreignent la définition aux aldimines secondaires (azométhines ou le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène), et ont donc pour formule générale $\text{RCH}=\text{NR}'$.

La chaîne carbonée sur l'atome d'azote fait des bases de Schiff une imine stable. Les bases de Schiff dérivées de l'aniline, où R₃ est donc un phényle ou un phényle substitué sont appelés aniles.

Les bases de Schiff peuvent être synthétisées à partir d'amines aromatiques et d'un composé carbonyle par addition nucléophile formant un hémiaminal, suivi par une déshydratation pour former une imine ^[15].

I.4. Classifications des cristaux liquides

La grande variété de cristaux liquides découverts jusqu'à présent peut nous amener à les classer de différentes manières. La plus importante de ces classifications tient compte de la façon dont les mésophases sont obtenues. On distingue alors trois groupes:

Les cristaux liquides **énantiotropes** ^[16] où lorsque les mésophases est thermodynamiquement stable sur une température définie ou d'une plage de pression.

Les cristaux liquides **thermotropes** ^[17] où l'apparition des mésophases est provoquée par un changement de la température.

Les cristaux liquides **lyotropes** ^[17] lorsque les mésophases se forment en présence d'un solvant (polaire ou apolaire) et s'organisent en fonction de la concentration et de la température.

Les cristaux liquides **amphotropes** ^[18] où les deux processus sont cumulés.

Une autre méthode de classification est basée sur la masse molaire des composés. On distingue ainsi les cristaux liquides de bas poids moléculaire, les **polymères** ^[17] de grande masse molaire et les macromolécules fractales (ou de forme arborée) nommées **dendrimères** ^[19].

Il existe cependant quelques règles structurales concernant la conception de systèmes mésomorphes car évidemment toutes les molécules ne peuvent induire ce type de comportement. Les cristaux liquides peuvent être obtenus ^[20] :

- soit à partir de molécules **anisométriques** de forme **calamitique**, **discotique** ou des polymères rigides.

- soit à partir de molécules **amphiphiles**, qui sont représentées par des molécules constituées de deux parties antagonistes, que l'on retrouve dans des détergents, des lipides et des polymères en bloc.

I.4.1. Les cristaux liquides énantiotropes

Une mésophase qui est thermodynamiquement stable sur une température définie ou d'une plage de pression.

La plage de stabilité thermique d'une mésophase énantiotrope est limitée par le point de fusion et le point de compensation d'un composé CL ou par deux transitions successives de mésophase ^[16].

I.4.2. Les cristaux liquides *thermotropes*

Dans le cas d'un cristal liquide thermotrope, la présence de la phase mésogène n'est qu'uniquement fonction de la température. Certains de ces composés ne présentent qu'un état cristal liquide lors de la descente en température depuis l'état liquide et sont nommés monotropes. A l'inverse, ceux dont les phases sont présentes à la fois en montée et en descente en température, sont dits énantiotropes. Dans tous les cas, la température de transition qui caractérise la perte de l'état cristallin (pour obtenir soit un cristal liquide ou un liquide isotrope) est appelée point de fusion (**T_f**), alors que la température de transition cristal liquide-liquide est appelée point de clarification (**T_c**). Selon la structure moléculaire du mésogène on va pouvoir obtenir différentes phases engendrées par la présence d'un cœur aromatique rigide et de chaînes latérales flexibles ^[17,21].

I.4.3. Les cristaux liquides *lyotropes*

Dans le cas d'un cristal liquide lyotrope, des agrégats de molécules peuvent s'autoassembler en fonction de la concentration du mésogène dans un solvant, et de la température. Ainsi, selon le facteur de forme et la concentration en cristal liquide, on peut observer différentes phases telles que des micelles sphériques et cylindriques, des bicouches planes et flexibles ou encore des vésicules. On retrouve notamment ces

systèmes auto organisés dans les mésogènes liés au vivant (bicouche lipidique par exemple).

Les mésogènes à la base de ces phases sont généralement composés d'une tête polaire (hydrophile) et d'une longue chaîne apolaire (hydrophobe ou lipophile), qui sont à l'origine de la formation de la mésophase ^[17,22].

I.4.4. Les cristaux liquides *amphotropes*

Les cristaux liquides amphotropes sont ceux qui cumulent les propriétés des thermotropes et des lyotropes ^[18,21].

I.4.5. Les cristaux liquides *métallotropes*

Les cristaux liquides métallotropes sont les cristaux liquides possédant un ou plusieurs atomes métalliques dans leur structure moléculaire. La molécule s'appelle alors « métallogène » ^[16].

I.4.6. Les cristaux liquides *polymériques*

Les CL polymériques sont formés par un assemblage de monomères rigides, les molécules constituant ce type de cristaux liquides sont parfois assez flexibles et susceptibles de former des mésophases en fonction des propriétés des liens entre les monomères. Ils se caractérisent généralement par une viscosité très élevée. Notons que certains cristaux liquides polymériques présentent également des propriétés thermotropiques, c'est-à-dire qu'ils forment différentes mésophases en fonction de la température.

Les polymères CL peuvent être synthétisés suivant trois types (Figure I.3) :

Polymères CL, avec mésogènes dans la chaîne principale.

Polymères CL, avec mésogènes latéraux.

Polymères CL, avec mésogènes combinés (groupe mésogène à la fois latéraux dans la chaîne principale ^[17].

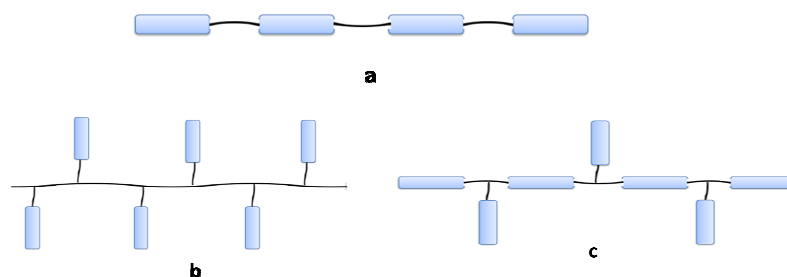


Figure I.3 : Principaux types de polymères cristaux liquides synthétiques.

a- avec mésogènes dans la chaîne principale, b- avec mésogènes latéraux, c- avec mésogènes combinés.

I.4.7. Les cristaux liquides *dendrimères*

Les dendrimères sont de récents et intéressants objets de synthèse de la chimie macromoléculaire. Ces polymères « sophistiqués » possèdent une structure ramifiée reprenant la forme d'un arbre. D'ailleurs, l'étymologie du mot dendrimère vient du grec « dendros » signifiant « arbre » et « meros » signifiant « partie ».

La structure d'un dendrimère est constituée de trois parties bien distinctes : le cœur, les couches de ramifications, généralement appelées générations, et la périphérie (Figure I.4). La périphérie est caractérisée par un grand nombre de groupements fonctionnels. C'est d'ailleurs ces groupements qui donneront les propriétés chimiques telles que la solubilité ou la polarité. De part leur forme, les couches de ramifications pourront former des cavités à l'intérieur de l'architecture dendritique. Le cœur possède des groupements fonctionnels spécifiques, mais moins accessibles que ceux de la périphérie ^[19].

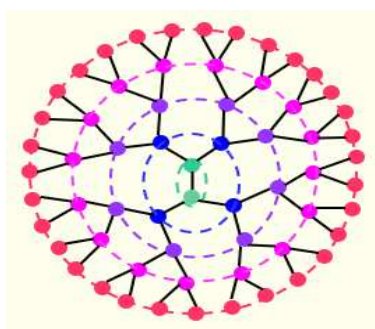


Figure I.4: Représentation schématique d'un dendrimère.

I.5. Les différentes phases pour les cristaux liquides

I.5.1. Les phases observées pour les molécules calamitiques

Les phases formées par cette classe de molécules sont subdivisées en deux catégories : les phases nématiques et les phases lamellaires.

A. La phase nématique

La phase nématique (N) est la moins organisée des phases liquides-cristallines. L'organisation supramoléculaire au sein de cette phase se limite uniquement à un ordre orientationnel unidimensionnel à longue distance des molécules (vecteur directeur n). Néanmoins, l'ordre translationnel est anisotrope à courte distance dans toutes les directions. En effet, les centres des molécules sont placés aléatoirement dans l'espace. Le terme nématique vient du grec « nematos » signifiant « fil ». Au microscope à lumière polarisée (POM) ^[9], ce type de phase présente souvent une texture colorée constellée de fils noirs serpentant sur toute la surface. Ce genre de texture est communément nommée « texture schlieren » ^[23,24] (Figure I.5).

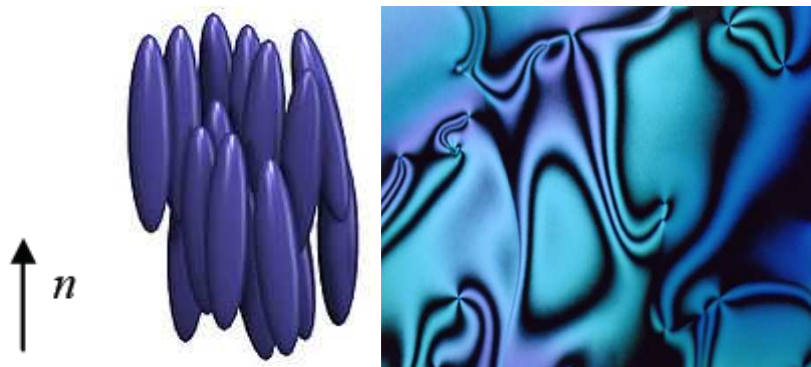


Figure I.5 : Représentation schématique de l'organisation de molécules calamitiques au sein d'une phase nématique; texture typique d'une phase nématique observée au MOP (texture schlieren).

La phase nématique chirale

La phase **nématique chirale**, notée N^* est appelée aussi **cholestérique**, c'est une phase nématique dont l'orientation moléculaire moyenne varie en fonction de la position, ce type de phase est obtenu pour des molécules optiquement actives.

Dans cette organisation, les molécules suivent un vecteur directeur moyen qui tourne régulièrement les molécules formant des couches de nématique qui sont décalées d'un angle les unes par rapport aux autres et forment ainsi une hélice (Figure I.6) ^[10].



Figure I.6 : Représentation schématique de l'organisation de molécules calamitiques au sein d'une phase cholestérique.

B. Les phases lamellaires ou smectiques

Les phases smectiques (**Sm**), plus ordonnées que les phases nématiques, sont caractérisées par une organisation en couches (Figure I.7), c'est pourquoi on parle aussi de phases "lamellaires". En plus de l'ordre orientationnel, elles possèdent également un ordre positionnel dans l'une des trois directions spatiales ^[17].

Le terme "smectique" vient du Grec *smektikos* (savon) car les propriétés des premières phases observées rappelaient l'organisation lamellaire d'un savon, où des régions riches en groupements hydrophiles alternent avec des régions riches en groupements hydrophobes.

Il existe une grande variété de phases smectiques, caractérisées par différents types et degrés d'ordres positionnel et orientationnel. Les deux types les plus simples et les plus fréquents sont :

-La phase **smectique A** (SmA) (Figure I.7), dans laquelle les molécules sont orientées perpendiculairement aux couches. Il n'existe pas d'ordre de position à l'intérieur des couches.

-La phase **smectique C** (SmC) (Figure I.7), les molécules sont inclinées par rapport à la normale au plan moyen des couches.

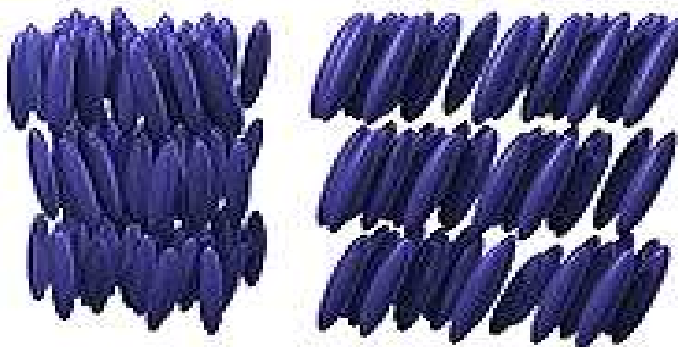


Figure I.7: Représentation schématisée de l'organisation supramoléculaire au sein d'une phase smectique A (à gauche) et smectique C (à droite).

Une différence nette des textures obtenues est observée au MOP. Dans le cas de la phase SmA, des coniques focales ainsi que des zones homéotropes sont observées, alors que pour la phase SmC, les coniques focales sont toujours présentes, mais de morphologie altérée et les zones homéotropes sont remplacées par des zones de texture schlieren (Figure I.8).

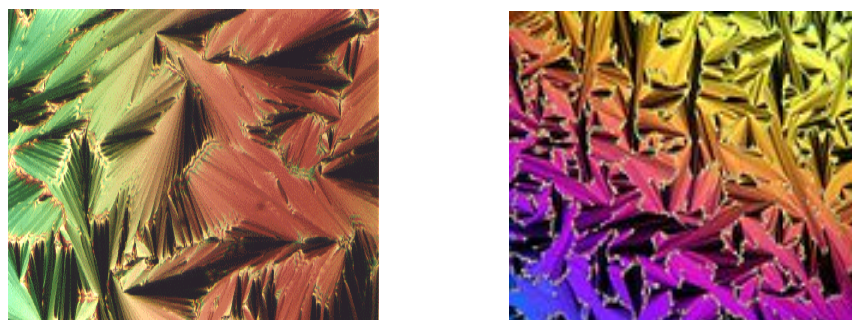


Figure I.8 : Observation au microscope à lumière polarisée (MOP) d'une phase SmA (à gauche) et d'une phase SmC (à droite).

La phase Smectique C* chiral

Lorsque la chiralité est ajoutée au sein d'un matériau présentant une mésophase du type SmC, on parle alors d'une mésophase de type smectique C chiral (**SmC***) ^[25]

L'organisation des molécules ressemble fortement à celle retrouvée dans la mésophase SmC, à la seule différence que les molécules forment une hélic représentée dans la figure I.9.

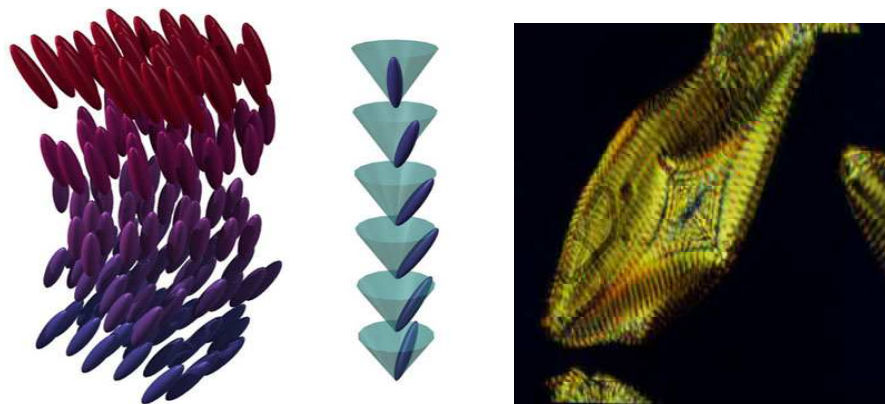


Figure I.9 : Représentation de la phase SmC* observée par POM d'une texture de type « *Plane layers dip* » pour la phase SmC*. ^[26]

La chiralité au sein d'une mésophase **SmC***, pour un mésogène énanti enrichi, inhibe l'opération de symétrie retrouvée dans le groupe C_{2h} de la phase SmC.

Le groupe de symétrie relié à cette mésophase particulière devient C_2 ^[27].

L'exclusion du plan de symétrie permet à une propriété vectorielle, portée par le centre chiral, tel le moment dipolaire, de s'accumuler à l'échelle macroscopique et de créer une polarisation spontanée. Cette phase possède donc des propriétés ferroélectriques ^[28,29].

Autres phases smectiques

Il existe plusieurs types de phases smectiques. les phases SmA et SmC, décrites plus haut, sont dites smectiques désordonnées. Toutes les autres phases smectiques sont dites organisées, car elles présentent différents niveaux d'ordre dans les plans alors que les SmA et SmC sont isotropes à l'intérieur de ces mêmes plans. Dans le cadre de cet ouvrage, ce sont les SmA et SmC qui ont été traités mais il est toujours intéressant d'appréhender quelques-unes des phases smectiques organisées.

Dans la phase smectique B (SmB), les molécules se placent dans des couches comme dans la phase SmA, mais à l'intérieur des plans, elles possèdent une structure

hexagonale comme le montre la figure I.10. Les couches demeurent mobiles les unes par rapport aux autres.

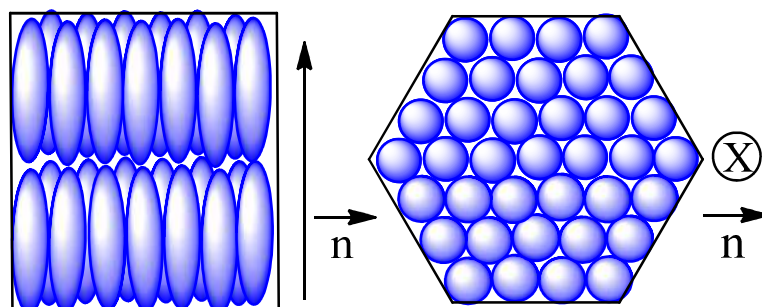


Figure I.10 : Représentation de la phase SmB.

vue de l'organisation dans les couches (à gauche) ; vue latérale (à droite).

De façon analogue aux SmC, les phases smectique F (SmF) et smectique I (SmI) correspondent à la phase SmB avec le directeur n incliné par rapport à la normale des couches. Ce qui distingue la phase SmF à SmI est la direction de l'inclinaison. Pour la SmF, l'inclinaison est vers le côté de l'hexagone tandis que pour la SmI, l'inclinaison pointe vers le sommet de l'hexagone. La phase smectique G (SmG) a également une structure hexagonale inclinée au sein d'une couche, mais en plus, il y a une corrélation de ces structures entre les couches ^[29].

I.5.2. Les phases observées pour les molécules discotiques ou sphériques

Les mésophases formées par des composés discotiques ou sphériques sont également divisées en deux classes : les phases colonnaires et les phases cubiques.

A. Les phases colonnaire

Les phases colonnaires sont formées par l'organisation de colonnes constituées de molécules discotiques ou groupe de molécules formant un disque. Les colonnes ne peuvent avoir qu'un seul degré d'organisation ^[30,31] : l'orientation des disques parallèles à un vecteur directeur (nématique colonnaire) (Figure I.11), ou l'arrangement en un

réseau bidimensionnel. Elles seront alors nommées en fonction de la symétrie de la maille du réseau qu'elles constituent : colonnaire hexagonale et colonnaire rectangulaire (Figure I.11).

Les textures observées au microscope à lumière polarisée (MOP) pour les phases colonnaires sont caractéristiques. En effet, elles sont constituées de pseudo-coniques focales ainsi que des zones homéotropes.

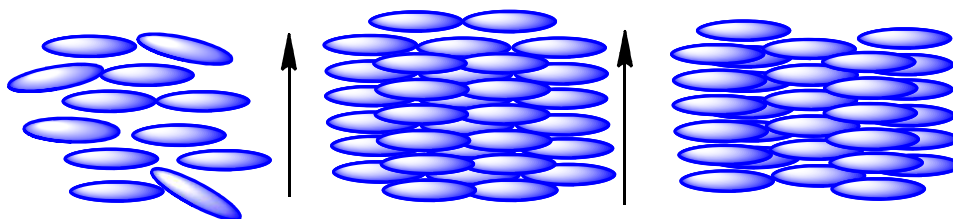


Figure I.11 : Représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire nématique colonnaire (à gauche), d'une phase colonnaire hexagonale (au centre), colonnaire rectangulaire (à droite) ^[32].

B. Les phases cubiques

Les phases cubiques sont les plus ordonnées qu'il soit. en effet, une organisation supramoléculaire tridimensionnelle des molécules en une maille liquide-cristalline définie est observée. Les différentes phases cubiques seront définies en fonction de la symétrie de la maille cubique. par exemple symétrie compacte et symétrie à corps centré (Figure I.12) ^[33].

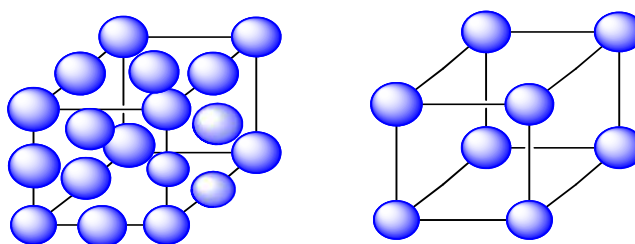


Figure I.12 : Représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire au sein d'une phase cubique compacte (à gauche) et cubique à corps centré (à droite).

I.6. Les cristaux liquides amphiphiles

Il existe un autre type d'un CL appelé cristal liquide amphiphile. Cette classe de liquide cristallin est constituée de molécules ayant une partie lipophile et une partie hydrophile. Les composés de cette famille peuvent développer des phases nématiques, smectiques, colonnaires ou encore cubiques ^[33].

I.7. Application des cristaux liquides

Les cristaux liquides ont un attrait scientifique croissant dans de nombreux domaines comme la chimie, la physique ou encore la biologie. Ils touchent ainsi des milieux comme la cosmétologie, les détergents, l'optoélectronique ou les biomatériaux (reconnaissance intercellulaire, traitement bactériologique).

La première application des cristaux liquides a été la fabrication de dispositifs d'affichage. C'est dans ce domaine, que ces composés se sont les plus illustrés ces dernières dizaines d'années, des montres aux écrans de télévision (Schéma I.5), ils ont envahis l'électronique à grand public ^[34,35].

C'est encore eux que l'on retrouve dans certains thermomètres changeant de couleur en fonction de la température ou encore dans des testeurs de piles.

Les cristaux liquides sont capables de changer de couleur en fonction de l'angle d'observation, il est aussi possible de les rencontrer sur des billets de banque ^[36].

Certains cristaux liquides présentent d'intéressantes propriétés semi-conductrices, laissant présager des applications dans le domaine de l'électronique moléculaire avec la préparation de transistors, de cellules solaires ou encore de diodes ^[37].

Les cristaux liquides pourraient également trouver des applications dans le domaine de stockage de données selon les nouvelles techniques holographiques ^[38].

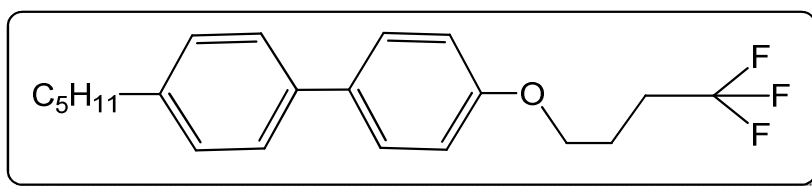


Schéma I.5 : Exemple de CL utilisé dans les afficheurs LCD.

Les cristaux liquides ont été utilisés, comme phase stationnaire en chromatographie gazeuse, chromatographie liquide à haute performance, chromatographie fluide supercritique et comme solvant d'extraction^[39].

Dans ce travail nous nous proposons la synthèse d'un nouveau mésogène monomérique qui sera utilisé comme phase stationnaire en chromatographie gazeuse capillaire.

I.8. Etude bibliographique sur la synthèse des mésogènes

La découverte des cristaux liquides remonte au XIX^{ème} siècle. Un siècle après leur découverte, les cristaux liquides constituent un matériau courant de la vie quotidienne, et qui ont fait l'objet de plusieurs études et recherches, pour les appliquer dans divers domaines.

➤ En 1973, **Zaschke et al.**, ont préparé une série qui contient le phényle pyrimidine (schéma I.6), ces cristaux liquides ont des températures de transition en décroissance en phase nématique avec la croissance de la longueur des bouts de chaîne^[40].

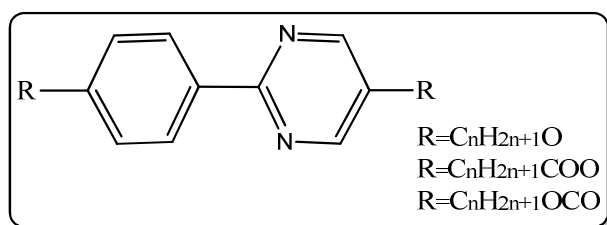


Schéma I.6 : Structure du cristal liquide avec phényle pyrimidine.

➤ **Hausschid *et al.*, (1975)** ont étudié les composés 2-(4-alkoxyphenyl)-5-phenyl-1,3,4- thiadiazole (schéma I.7), ils ont observé que ces cristaux liquides donnent des phases nématiques à des basses températures de transition et que ces composés peuvent être utiliser dans les afficheurs d'écrans *Derks Displays* ^[41].

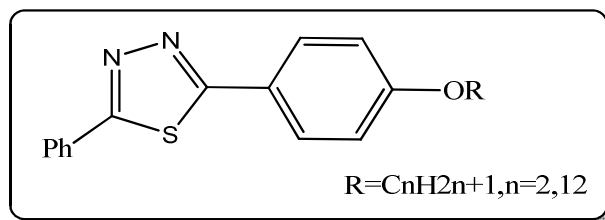


Schéma I.7 : Structure des cristaux liquides de Hausschid.

➤ **Boller *et al.*, (1978)** ont préparé des composés (schéma I.8) contenant des cycles hétérogènes donnant des phases nématiques avec une grande stabilité thermique ^[42].

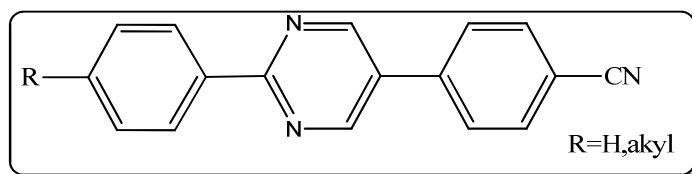


Schéma I.8 : Structure des cristaux liquides de Boller.

➤ En 1990, **Mark Allen Vidensek** de l'université de San Jose State, a synthétisé deux cristaux liquides nématiques [4-(allyloxy) benzoyl] biphenyle **(a)** et 4 - [(4-(allyloxy) benzoyl) oxy]-4'- methoxy biphenyle **(b)** pour les utiliser comme phase stationnaire en chromatographie liquide à haute performance (CLHP) ^[43].

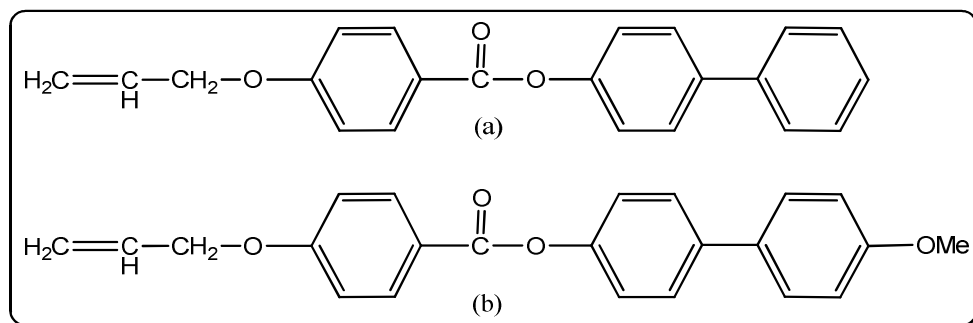


Schéma I.9 : Structure des cristaux liquides de Mark Allen Vidensek.

➤ Au cours de l'année **1995**, **Zhuxu Wang**, a synthétisé deux cristaux liquides 4-Methoxyphenyl4-allyloxybenzoate [MPAB] **(a)** et Cholesteryl 10-undecenoate **(b)** pour les utiliser comme phase stationnaire en chromatographie liquide à haute performance (CLHP) ^[44].

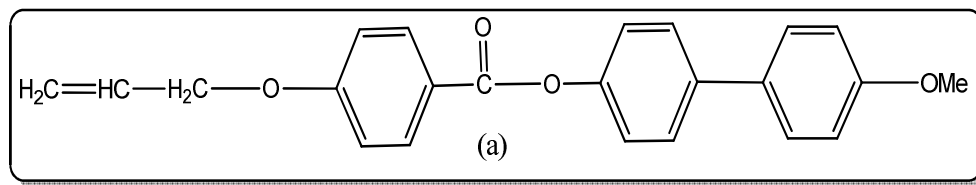


Schéma I.10 : Structure du cristal liquide MPAB.

➤ En **2001**, **Jérôme Kieffer** de l'université Paris-sud (Orsay), au laboratoire de chimie Structurale Organique, a synthétisé un cristal liquide (schéma I.11) dans le cadre du rapport du stage de DEA portant sur " la Synthèse et étude de mésophases lyotropes du poly-(β-phénéthyl-L-aspartate) comme milieu RMN pour la discrimination énantiomérique " ^[45].

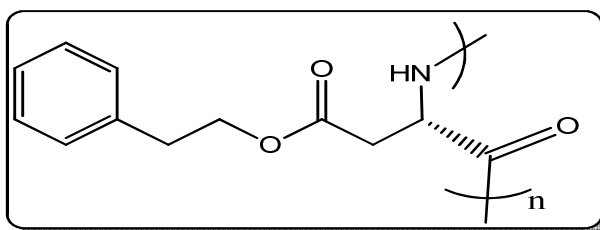


Schéma I.11 : Structure du cristal liquide poly-(β-phénéthyl-L-aspartate).

➤ En **2002**, **Blaise Dardel**, a synthétisé des dendrimères mésomorphes contenant du fullerène C60, dans le cadre d'un travail portant sur l'étude de la relation entre leurs propriétés liquides-cristallines et leur structure ^[46].

➤ En **2005**, **Liliana Cseh et al.**, de l'université de Timisoara, Romania, ont synthétisé une base Schiff N, N'-bis-[4-(4'-octyloxy-benzoic)-esterbenzyliden- n-propyl]-piperazine (Schéma I.12) dans le cadre d'un travail portant sur l'étude des propriétés de ce cristal liquide par point de fusion, spectroscopie IR, spectroscopie RMN et microscopie de polarisation ^[47].

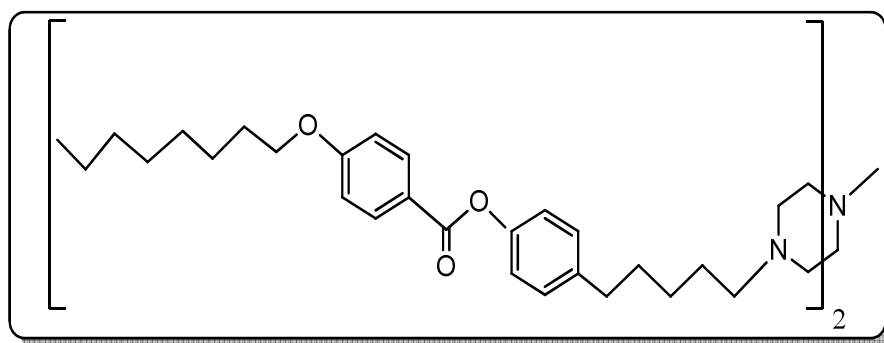


Schéma I.12 : Structure du cristal liquide N, N'-bis-[4-(4'-octyloxy-benzoic)-esterbenzyliden- n-propyl]-piperazine.

➤ En 2008, à l'université de Lahore (Pakistan), **Zohra N. Kayani *et al.***, ont synthétisé un mésogène nématique et le schéma I.13 représente le cristal liquide étudié [48]. L'objectif de cette étude est de déterminer les propriétés électro-optiques, par différentes techniques d'analyse.

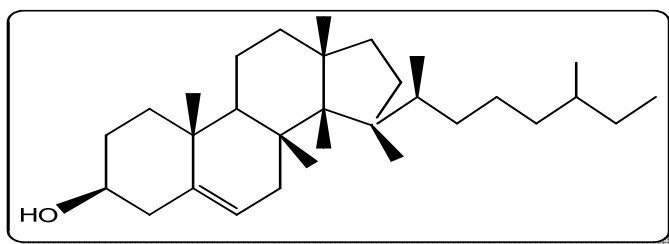


Schéma I.13 : Structure du cristal liquide étudié.

➤ À l'université Changchun (Chine) ; il a été synthétisé une nouvelle base d'un cristal liquide ionique phase smectique (imidazolium sel) puis déterminé les caractérisations par spectroscopie IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , spectroscopie UV, Rayon X et la calorimétrie DSC et le schéma I.14 représente les deux séries de base cristal liquide ionique [49].

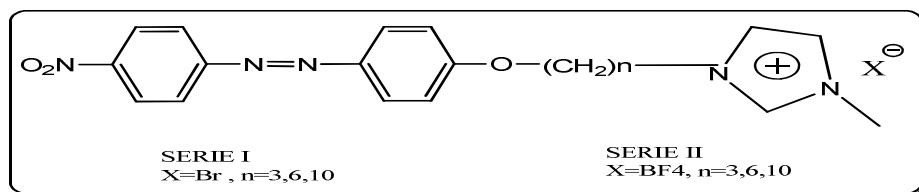


Schéma I.14 : Structure d'imidasolium sel.

➤ En **2009** à l'université de Kuala Lumpur (Malaisie), il a été synthétisé un cristal liquide calamitique (schéma I.15) de forme de bâtonnet et du type nématique et smectique, puis caractérisé par les méthodes spectroscopiques et les propriétés mésomorphiques par le microscope polarisant et rayons X ^[50].

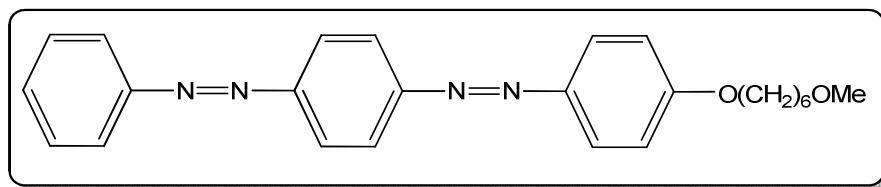


Schéma I.15 : Structure du Cristal liquide hétérocyclique.

➤ En **2010** à l'université de Toulouse, au laboratoire des Interactions moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP), **Lacramioara Zadoina** a synthétisé deux types de groupes mésogènes thermotropes ^[51].

Cristal liquide I : 4-(3-butényloxy) phényl-4(méthoxy) benzoate, symbolisé par M41 (schéma I.16).

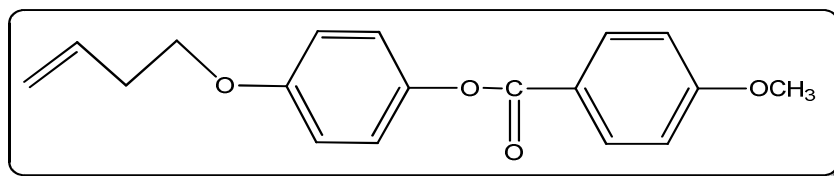


Schéma I.16 : Structure du M41.

Cristal liquide II : l'acide 4-(3-butényloxy)-phénylbenzoïque, symbolisé par Boba (schéma I.17).

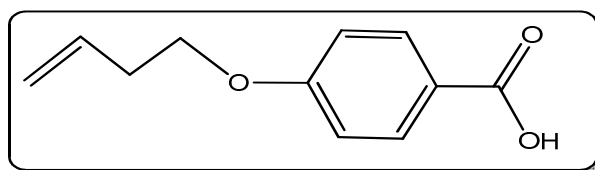


Schéma I.17 : Structure du Boba.

Au cours de la même période, En commun entre l'université de Tunku Abdul Rahman et l'université de Kuala Lumpur, Malaisie. **Sie-Tiong Ha et al.**, ont synthétisé deux séries cristaux liquides (schéma I.18) ^[52] :

- ✓ 4-(diméthylamino) benzylidène-4'-alkanoyloxyanilines (nDMABA).
- ✓ 4-(diéthylamino) benzylidène-4'-alkanoyloxyanilines (nDEABA).

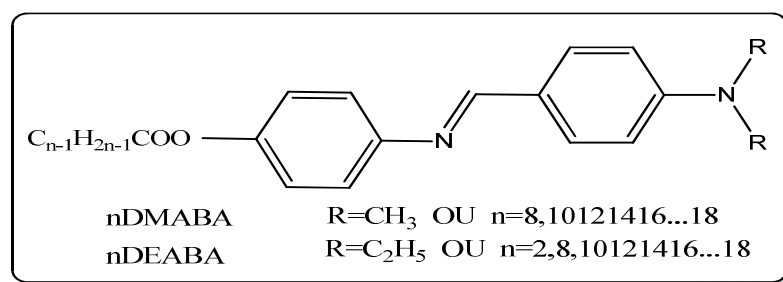


Schéma I.18 : Les séries cristaux liquides.

Au cours de la même période, **Sie-Tiong Ha** de l'université de Malaya, Kuala Lumpur, Malaisie. un nouveau mésogène a été synthétisé ^[53], le schéma I.19 représente la structure du mésogène **nCIAB**. L'objectif de cette étude est de réaliser des bases schiff ester (ou alkanoyloxy) avec substituant halogène position terminal ; puis confirmer la structure moléculaire par les techniques spectroscopiques.

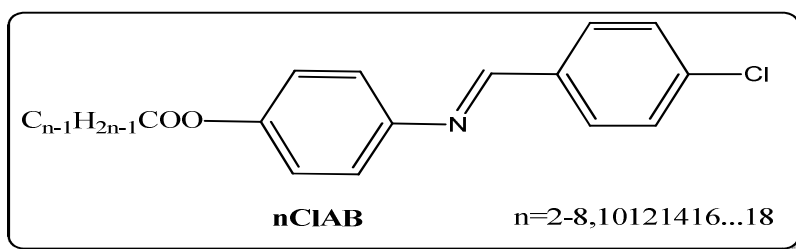


Schéma I.19 : Structure du mésogène nCIAB.

➤ En **2011**, le collège de science Ahmedabad- Gujarat, Inde ; au laboratoire de chimie il a été synthétisé un nouveau cristal liquide Cis n-Propyl-p-(p'-n-alkoxy Cinnamoyloxy) Cinnamates ; afin de l'utiliser dans le domaine médical ^[54] et le schéma I.20 représente sa structure.

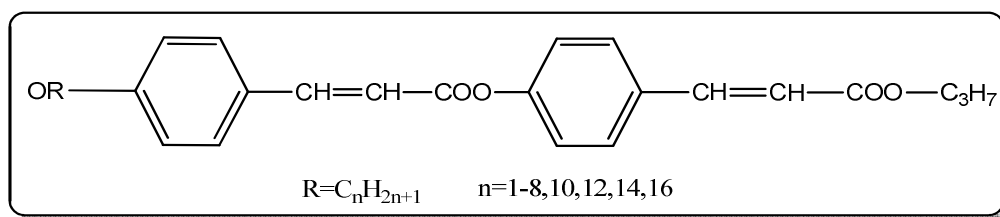


Schéma I.20 : Structure du Cis n-Propyl-p-(p/-n-alkoxy Cinnamoyloxy) Cinnamates.

Au cours de la même période, L'étude de **Lisa Lamouline**, porte sur la synthèse organique et la caractérisation physico-chimique de nouveaux cristaux liquides ferroélectriques conçus pour l'optique non linéaire ^[55].

➤ En 2012, Le travail de **Guerra Sebastiano**, traite de la mise en place ainsi que de l'application d'une nouvelle méthodologie de synthèse basée sur la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen connue sous le nom de chimie click. Tout au long de ce travail, différents dendrimères, dendromésogènes et mésogènes ont été synthétisés dans le but d'évaluer la viabilité de cette nouvelle réaction ainsi que son influence sur les propriétés mésomorphes ^[56].

Au cours de la même année, Le travail d'**Eric Grelet**, est consacré sur les cristaux liquides moléculaires et colloïdaux des mésophases pour le photovoltaïque à l'auto-organisation de virus ^[57].

Au cours de la même période, **Onur Hamza Karabey**, travaille sur une antenne alternative à cristaux liquides de faible coût et plus rapide. Le prototype actuel de **Karabey** intègre quatre cellules à cristaux liquides. En faisant varier la tension appliquée à chacune de ces cellules, il a été en mesure d'amplifier sélectivement des signaux radio provenant de directions spécifiques. Vu que l'antenne n'a pas de parties mobiles, il peut s'aligner avec un satellite en quelques millisecondes. **Karabey** espère que la version commerciale pourrait être fabriquée en utilisant un processus semblable à celui utilisé pour les écrans LCD existants, ce qui devrait contribuer à réduire les coûts ^[58].

➤ En 2013, Le travail de **Chauhan** et **Patel**, s'intéresse à la synthèse de nouvelle série homologue de α -4-[4'-n-Alkoxy benzoyloxy] benzoyle ethylenes β -phényl en vue de comprendre l'effet de la structure moléculaire des cristaux liquides sur la stabilité de la phase nématique ^[59].

Au cours de la même période, **Govindaiah** et **Sreepad** et **Nagappa**, avait étudié les propriétés optiques et thermiques du mélange de cholestérol nanonate, le bromure de cétyl-diméthyl-éthylammonium et de l'éthylène glycol, qui présente mésophases très intéressantes cristallines liquides cholestériques et smectiques ^[60].

II.1. Généralités sur la chromatographie

II.1.1. Introduction

La chromatographie est une des principales méthodes d'analyse chimique. Elle sert à séparer, donc à isoler puis, dans certains cas, à purifier et préparer les composants chimiques d'un mélange. Il est possible, d'une part de les identifier (analyse qualitative) et d'autre part de les recueillir séparément, les dénombrer et les doser (analyse quantitative). C'est dire l'importance de cette méthode pour la recherche, le développement et le contrôle dans d'innombrables domaines. Citons la chimie, la biochimie, l'agronomie, la pharmacie, la médecine, la toxicologie, l'environnement, la police scientifique et la répression des fraudes, l'archéologie ou la restauration et la conservation des œuvres d'art.

La première chromatographie a été réalisée en 1906 par le botaniste russe **Mikhaïl Tswett** ^[1] et consistait à séparer les pigments (en grec : "chromato") d'une feuille d'épinard. Tswett avait observé la séparation des colorants végétaux, dont les chlorophylles, lorsqu'il filtrait leur solution dans l'éther de pétrole, sur une colonne de carbonate de calcium. Dans ces conditions, en effet, des zones colorées vertes et jaunes se forment. Tswett constatait : "Tout comme les rayons lumineux d'un spectre, les différentes composantes d'un mélange de colorants se déploient sur la colonne de carbonate de calcium selon une loi et peuvent être analysées qualitativement et quantitativement".

En 1930-1932 - **Khun** et **Lederer** ^[2] séparent à une échelle préparative des carotènes et des xanthophylles. Le long sommeil de la méthode de Tswett est rompu ; elle se développe rapidement, grâce aussi aux travaux de **Brockmann**, **Karrer**, **Winterstein** et **Zechmeister**.

En 1938 - **Reichstein** ^[3] introduit le chromatogramme liquide permettant des séparations de substances incolores. Cette forme de chromatographie est depuis, très largement utilisée.

En 1940-1943 -**Tiselius** met au point ses méthodes d'analyse frontale et de développement par déplacement ^[4].

En 1941 - **Martin** et **Synge** ^[5] introduisent la chromatographie de partage sur gel de silice. Dorénavant, au lieu de quelques grammes de protéines, quelques milligrammes sont suffisants pour l'analyse des acides aminés neutres.

En 1944 - **Consden**, **Gordon** et **Martin** ^[6] inventent la chromatographie de partage sur papier, méthode très ingénieuse, permettant d'analyser non plus quelques milligrammes, mais quelques grammes d'acides aminés, de sucres, etc.

En 1952, les biochimistes **A. J. P Martin** et **R. L. M. Synge** reçoivent le prix Nobel de chimie pour leur contribution au développement de la chromatographie en Phase Gazeuse (**CPG**) ^[7].

La chromatographie qui est une méthode séparative rapide et performante a connu un essor important durant ces 50 dernières années grâce au fait qu'elle est couplée à des détecteurs sensibles et variés.

II.2. Les types de la chromatographie

Les techniques de chromatographie peuvent être subdivisées en plusieurs classes selon un certain nombre de critères. Les plus communs sont ^[8]:

La chromatographie d'adsorption basée sur les processus répétés d'adsorption / désorption par la phase stationnaire (solide) ^[9].

La chromatographie de partage basée sur les différences de solubilité des molécules entre la phase stationnaire (liquide) et la phase mobile ^[10,11].

La chromatographie d'échange d'ions, Il s'agit d'un échange entre une phase stationnaire ionisée et un soluté ionisé ou ionisable ^[12].

La chromatographie d'exclusion basée sur la séparation des molécules en fonction de leur taille ^[13].

La chromatographie d'affinité, il s'agit là d'une association entre une molécule polyfonctionnelle et une phase stationnaire comportant des sites stériquement définis et de capacité d'échange multiple ^[14].

II.3. La chromatographie en phase gazeux (CPG)

L'invention de la CPG est généralement attribuée en 1941, où Martin et Synge émirent l'idée que le liquide mobile pouvait être remplacé par un gaz mais les premiers résultats sont présentés qui en 1952 ^[15,16].

II.3.1. Définition et principe

La CPG ou CPV (chromatographie en phase vapeur) est une méthode d'analyse immédiate. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange selon leur partage (par solution ou adsorption) entre deux phases dont l'une est fixe ou stationnaire (solide ou liquide) et l'autre mobile et gazeuse ou gaz vecteur.

La phase stationnaire, déposée sur un support inerte, est placée dans une colonne, parcourue par la phase mobile. Les deux phases sont en contact intime. Dans ces conditions, l'équilibre d'un mélange qui se partage entre les deux phases en un endroit donné, est constamment déplacé par l'apport de gaz. Or, pour chacun des constituants, le partage est différent, l'un sera plus soluble et s'enrichira dans la phase stationnaire, l'autre plus volatil s'enrichira dans la phase gazeuse. Il s'en suit une séparation plus ou moins complète des constituants, qui si la colonne est assez longue, en sortiront séparément ^[15,16].

Si la phase stationnaire est un liquide non ou peu volatil, possédant des propriétés de solvant vis-à-vis des composés à séparer, on parle de chromatographie gaz-liquide ou **chromatographie de partage**.

Si la phase stationnaire est un solide absorbant (silice, alumine, zéolites ou autres polymères adsorbants), c'est le cas de la chromatographie gaz-solide ou **chromatographie d'adsorption** ^[17].

II.3.2. Appareillage

L'appareillage de CPG comprend 3 modules spécifiques : un injecteur, une colonne contenue dans une enceinte thermostatée (four) et un détecteur relié à un intégrateur relié à un ordinateur sur lequel apparaît le chromatogramme (Figure II.1).

Le mélange à analyser est injecté sous forme d'un fluide et est vaporisé dans l'injecteur. Le gaz vecteur l'entraîne dans la colonne de séparation thermostatée.

Les composés se répartissent différemment dans les 2 phases, se déplacent donc à des vitesses différentes puis sortent à des temps différents. A leur sortie, ils sont détectés et un pic apparaît sur l'enregistreur ^[15-17].

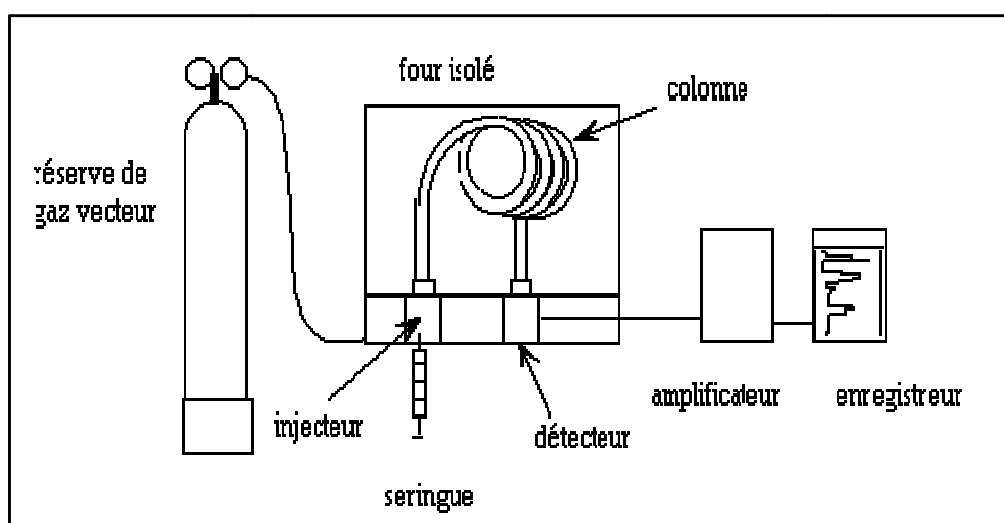


Figure II.1 : Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse.

A. Injecteur

Le système d'injection permet de volatiliser les échantillons et de les introduire dans le gaz transporteur à la tête de la colonne. Parmi les injecteurs classiques, l'injecteur diviseur est le plus utilisé dans le cas d'échantillon en solution. Celui-ci est introduit avec une micro-seringue. Un système de vannes élimine une partie de l'échantillon et permet ainsi une analyse plus précise d'une certaine quantité de produit sans surcharge de la colonne.

Un très grand choix d'injecteurs est disponible sur le marché en fonction de la nature du mélange à séparer (solide, liquide polaire, etc...).

B. Four

Les colonnes sont placées dans des enceintes chauffées appelées four dont la température peut-être régulée au $1/10^{\text{ème}}$ de °C près.

La température du four peut-être stable et identique du début à la fin de la manipulation (conditions isothermes) ou programmée par palier successif en gradient.

C. Colonnes

La colonne est un tube calibrée en acier (éventuellement doublé d'un matériau inerte en verre) et de 3 à 5 mm, la phase stationnaire est maintenue entre les volumes morts sont rendus, aussi que petit possible les colonnes sont placées dans un four réglé au préalable à la température d'analyse (on distingue deux modes de réglage : le mode isotherme et le mode à programmation de température) ^[18,19].

Il y a deux types de colonnes :

C.1. La colonne capillaire

C'est un tube vide et peut être beaucoup plus long que les colonnes remplies (100 m max), les tubes spiralés sur des grandes sections sont de métal de verre ou quartz et le plus souvent de silice, le diamètre intérieur est de l'ordre 0,25 à 0,5 mm (figure II.2).

C.2. La colonne classique (remplie)

C'est en général un tube en verre, en cuivre, ou en acier inoxydable. Son diamètre varie de 2 à 6 mm, sa longueur usuelle est de 1 à 5 m enroulée sous une forme hélicoïdale reliée à l'injecteur et au détecteur (figure II.2).

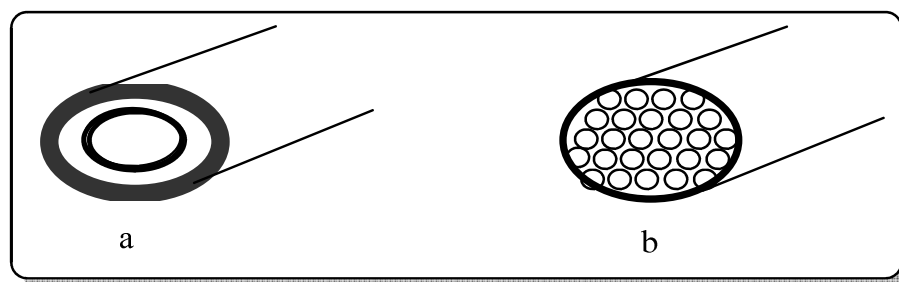


Figure II.2 : a-Colonnes capillaire ; b- Colonnes remplie classique.

D. Détecteurs

Le détecteur est un appareil de mesure physico-chimique qui doit donner un signal au passage de chaque constituant, sans interaction avec le gaz vecteur.

On distingue des détecteurs universels, répondant à tous les types de composés (catharomètre, balance de densité de gaz ou pour les composés organiques le détecteur à ionisation de flamme). Les détecteurs spécifiques présentent une très grande sensibilité pour certaines familles de composés (détecteur à capture d'électrons, thermo-ionique, photomètre de flamme...). D'autres détecteurs fournissent des données structurales permettant l'identification, comme la spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge.

Le plus usuel des détecteurs en analyse organique est le détecteur à ionisation de flamme. L'éluant pénètre dans une flamme obtenue par combustion d'hydrogène et d'air. Les composés organiques forment alors des ions collectés par deux électrodes entre lesquelles on applique une différence de potentiel. Il en résulte un courant électrique recueilli par un électromètre qui le transforme en courant que l'on peut enregistrer ^[15-17].

II.3.3. La phase stationnaire

Une bonne séparation de divers constituants d'un échantillon à analyser est liée par le choix de la phase stationnaire.

A. Le choix de la phase stationnaire

Le choix de la meilleure phase stationnaire est la décision la plus importante lors de la sélection d'une colonne capillaire. Malheureusement, c'est également la plus difficile et la plus ambiguë. La méthode la plus fiable est de consulter les nombreux exemples d'application dans la littérature et ceux fournis par les fabricants et fournisseurs de colonnes. Tandis qu'un exemple d'application exact peut ne pas être disponible, suffisamment d'informations peuvent généralement être obtenues afin de simplifier la décision ou de réduire le nombre potentiel de colonnes.

Les concepts de sélectivité et de polarité de la phase stationnaire sont très utiles pour la sélection des phases stationnaires. Pour une meilleure performance, commencer

avec les colonnes Agilent J&W Ultra Inerte 1ms et 5ms à usage général pour obtenir le ressuage et l'activité de colonne les plus faibles pour un grand nombre de composés, y compris des composés actifs ou des analyses de traces.

La sélectivité est déterminée par les interactions physicochimiques des molécules de soluté avec la phase stationnaire.

La polarité est déterminée par la structure de la phase stationnaire. La polarité n'a pas d'effet sur la séparation ; cependant, il ne s'agit que de l'une des nombreuses propriétés des phases stationnaires qui influencent la séparation des pics.

B. Les différents types d'interaction

Il existe trois principales interactions entre la phase stationnaire et la phase mobile en CPG ^[17] :

B.1. Interactions dispersives

Tous les types de phase stationnaire donnent des interactions dispersives par exemple les méthyl et phenyl polysiloxanes donnent les interactions les plus fortes et les composés les plus volatils sont les premiers élués.

B.2. Interactions dispersives et polarité

La polarité de phase stationnaire dépend de l'importance du taux de groupements phényl dans cette phase

- Plus le taux est important plus la phase est polaire (présence d'électrons π)
- Plus la teneur est importante plus la rétention des composés aromatiques est importante par rapport aux alcanes.

B.3 Interactions dipolaires et liaisons hydrogène

Si la phase stationnaire donne des interactions dipolaires, elle permet de séparer les composés dont les moments dipolaires sont différents : Cyanopropyl, trifluoropropyl et polyéthylène glycol (PEG).

Si la différence de moment dipolaire des analytes est faible, une grande quantité de groupement approprié dans la phase stationnaire est nécessaire. Les phases PEG donnent les interactions liaisons hydrogènes les plus fortes.

C. Les propriétés de la phase mésogène

Dans les techniques chromatographiques, aucune phase stationnaire n'est susceptible de séparer tous les composés de mélanges d'isomères complexes, chaque phase stationnaire a un ensemble particulier d'interactions avec le soluté. Néanmoins, les cristaux liquides présentent des propriétés intéressantes de solvation en raison de leur forme et l'arrangement ordonné de leurs molécules. L'avantage de la chromatographie gazeuse capillaire réside dans l'efficacité élevée de la colonne et son inertie envers les composés à analyser. Les colonnes capillaires remplies de phases stationnaires « cristal liquide » allient cette efficacité à la bonne sélectivité des phases stationnaires cristallines liquides ^[20-22].

II.3.4. La chromatographie en phase gazeuse inverse

La chromatographie gazeuse est une technique permettant de séparer des mélanges gazeux complexes par une suite continue d'états d'équilibre s'établissant entre une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire.

Cette technique s'adresse à tout composé susceptible d'être volatilisé. Lorsque des informations sont recherchées sur le support lui-même, on parle de chromatographie en phase gazeuse inverse (**CGI** ou **CPGI**).

Après l'introduction du terme **CPGI** en 1967 ^[23] puis le développèrent de la théorie et de la méthodologie, dans les années 1970 ^[24] la **CPGI** est devenue une technique courante dans le domaine de la caractérisation des matériaux ^[25-27].

En effet, cette technique permet l'étude des propriétés de surface de la phase stationnaire pour cela des molécules sondes sont injectées à travers d'une colonne constituée de cette phase, les sondes, une fois injectées, sont entraînées par gaz vecteur et développent des interactions avec la phase stationnaire conduisant à l'adsorption des molécules. Les interactions étudiées dépendent notamment de la quantité de molécules sondes injectées.

Le temps de rétention est une fonction complexe qui prend en compte le nombre de sites d'adsorption de phase stationnaire étudié, leur énergie d'interaction et leur rayon de capture. dans le cas de phase stationnaire solides énergétiquement hétérogènes,

les sites les plus énergétiques vont contribuer majoritairement au phénomène de rétention et donc au temps de rétention. Ce dernier reflète ainsi majoritairement les interactions entre ces sites et la molécule sonde.

Ainsi, on distingue deux techniques chromatographiques inverses : la chromatographie gazeuse en phase inverse à concentration finie (**CGI-CF**) et la chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie (**CGI-DI**).

A. CGI à concentration finie

La Chromatographie Gazeuse Inverse à Concentration Finie **CGI-CF** consiste à recouvrir la surface du solide d'une monocouche de molécules sondes, ainsi tous les sites énergétiques présents à la surface du solide contribuent à l'adsorption des molécules sondes et l'énergie mesurée reflète l'énergie moyenne de surface du solide. Deux méthodes peuvent être mises en œuvre en **CGI-CF** : la méthode par élution et la méthode par analyse frontale. Elles permettent toutes les deux le tracé d'isothermes desorption et par exploitation de ces isothermes, on déduit les calculs de surface spécifique et d'énergie de surface ^[28,29].

B. CGI à dilution infinie

La chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie **CGI-DI** consiste à injecter de très faibles quantités de sondes l'une après l'autre ou en série. L'adsorption des molécules gazeuses se fait d'une manière réversible à la surface du support, et le mélange gazeux peut être considéré comme un gaz parfait, donc toutes les interactions entre les molécules sondes sont nulles qu'elles soient adsorbées ou désorbées. Les sondes sont, dans la grande majorité des cas, des molécules organiques. Dès leur injection à l'entrée de l'appareil, les sondes se diluent dans le gaz vecteur qui les entraîne à travers la colonne. Les interactions moléculaires entre les sondes et la phase stationnaire freinent ces molécules, qui se déplacent ainsi moins vite que le gaz vecteur. En outre, celles-ci se déplacent à des vitesses différentes, selon l'intensité des interactions. Il en résulte qu'elles émergent de la colonne à tour de rôle sous la forme de pics, d'autant plus élargis que leur temps de transit est plus long, selon le même principe qu'en CPG classique ^[28,29].

II.4. L'étude thermodynamique par CGI

Les paramètres thermodynamiques de plusieurs composés sont étudiés par CGI en utilisant les cristaux liquides comme phase stationnaire ^[30,31].

À partir des mesures obtenues par chromatographie en phase gazeuse, il est possible de calculer les paramètres de solubilité des substances chromatographiques et de donner une description thermodynamique des interactions de ces composés avec la phase stationnaire cristal liquide ^[31-34].

Ces paramètres peuvent être utilisés pour déterminer les températures de transition. Plusieurs auteurs ont étudiés des propriétés thermodynamiques à dilution infinie avec les interactions entre la phase stationnaire cristalline liquide et les solutés.

II.4.1. Les grandeurs chromatographiques

Les grandeurs utilisées en CGI sont les mêmes que celles utilisées en CPG classique comme le temps de rétention (t_R).

La figure II-3 représente un chromatogramme classique présentant le pic du méthane et celui de la sonde injectée ainsi que les différents temps de rétentions.

A. Les grandeurs de rétention

- Le temps de rétention (t_R)

C'est le temps qui sépare l'instant de l'injection et celui de l'apparition du sommet du pic dans le cas de pics symétriques. Chaque sonde a son propre temps de rétention qui dépend de ses interactions avec la phase stationnaire autrement dit le temps écoulé entre l'instant de l'injection et celui déterminé au maximum du pic.

- Le temps mort t_m (ou t_0)

Temps de rétention d'un composé non retenu par la colonne. Cependant, un gaz non retenu, comme le méthane, suit le gaz vecteur à travers la colonne et émerge après un certain temps appelé temps mort t_m .

$$t_m = \frac{L}{U} = \frac{L}{D/\varepsilon \cdot S}$$

Où U . vitesse linéaire ; L . longueur, D . débit, ε . porosité, S . section.

- **Le temps de rétention réduit ($t_{R'}$)**

Pour chaque sonde, est défini le temps de rétention réduit $t_{R'}$ qui traduit uniquement son temps de séjour sur la surface du support chromatographique. C'est la différence entre temps de rétention et temps mort.

$$t_{R'} = t_R - t_m$$

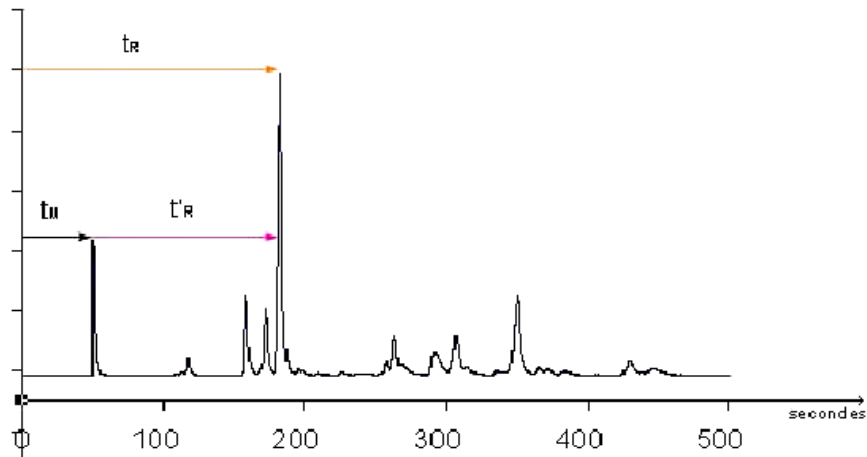


Figure II.3 : Les grandeurs de rétention.

- **Le volume de rétention (V_R)**

C'est le volume de phase mobile nécessaire à l'élution du composé.

$$V_R = t_R \times D$$

- **Le volume mort (V_m)**

C'est le volume de la phase mobile nécessaire à l'élution d'un composé non retenu par la colonne qui est le volume de la phase mobile dans la colonne autrement dit le volume interstitiel accessible.

$$V_m = V_0 = t_m \times D = t_0 \times D$$

- **Le volume de rétention réduit (V_R')**

C'est la différence entre le volume de rétention et le volume mort.

$$V_R' = V_R - V_m$$
$$\text{avec : } V_R = V_m + K V_S$$

Où V_S : Volume de phase stationnaire, K : Coefficient de partage.

A. Coefficient de partage

En chromatographie, la séparation est basée sur la différence de distribution des espèces entre deux phases non miscibles l'une stationnaire, l'autre mobile.

Pour un système chromatographique donné, le coefficient de partage K (ou coefficient de distribution) est défini par :

$$K = C_s / C_m$$

avec C_s : Concentration du soluté dans la phase stationnaire, C_m : Concentration du soluté dans la phase mobile.

B. Facteur de rétention ou facteur de capacité (k')

Le facteur de rétention caractérise la rétention d'un composé. C'est un paramètre important indépendant du débit :

$$k' = (t_R - t_m) / t_m = (V_R - V_m) / V_m$$

C. Facteur ou Coefficient de James et Martin (J)

Le coefficient de James Martin qui tient compte de la compressibilité du gaz vecteur à l'intérieur de la colonne. Ce facteur ^[35] inférieur ou égal à 1 est calculé en tenant compte de la perte de charge dans la colonne et de la pression de sortie admise comme égale à la pression atmosphérique. Le calcul de J est effectué selon l'équation :

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

P_e : pression à l'entrée de la colonne, P_s : pression à la sortie de la colonne

Il y a une perte de charge du gaz vecteur à travers la colonne du fait que ce fluide porteur est compressible.

La décroissance des pressions le long de la colonne va entraîner un accroissement du débit volumique du gaz porteur au contact avec le soluté.

D. Volume de rétention absolu ou net (V_N)

Ou volume de rétention totalement corrigé

Il résulte du volume de rétention brut sur lequel on a effectué les deux corrections de volume mort et de compressibilité du gaz vecteur :

$$V_N = J V'_R$$

V'_R : Volume de rétention corrigé, J : facteur de James Martin, compressibilité du GV.

E. Volume de rétention spécifique (V_{gT})

C'est le volume de rétention net ramené aux conditions normales de température et de pression (0°C, 76 cm de mercure) et rapporté à la masse unité de phase stationnaire :

$$V_{gT} = V_N/m$$

V_N . Volume de rétention absolu, m . masse de la phase stationnaire dans la colonne.

F. Volume de rétention spécifique corrigé (V_g)

Ce volume est défini comme étant le volume de rétention normalisé à 1 gramme de solide et à une température de 0 °C; le V_g est calculé à partir de volume de rétention absolu par la formule suivante ^[36].

$$V_g = (V_N/m_s) \times 273/D_T$$

V_N : Volume de rétention absolu, m_s : masse de la phase stationnaire dans la colonne.

D_T : mesure du débit à la température ambiante.

II.4.2. L'efficacité de la colonne

L'efficacité d'une colonne dépend de l'étalement des pics, et est mesurée pour chaque composé par le nombre de plateaux théoriques N , contenu dans la colonne, qui est donné par la formule suivante :

$$N = 16\left(\frac{dr}{W}\right)^2$$

Où dr : Distance de rétention du pic de l'air.

W : Largeur du pic à la base.

N : Nombre de plateaux théoriques.

Soit δ : La largeur du pic à mi-hauteur, N sera donné par l'expression suivante :

$$N = 5,54\left(\frac{dr}{\delta}\right)^2$$

On définit aussi la hauteur équivalente à un plateau théorique comme suit :

$$HEPT = L_c/N$$

Où L_c : est la longueur de la colonne.

Les colonnes qui donnent de bonnes efficacités sont caractérisées par une grande valeur de N et une **HEPT** faible ^[37].

II.4.3. Les paramètres de séparation

A. La sélectivité

L'affinité d'une substance vis-à-vis d'une phase ou système de phase est caractérisée par le facteur de sélectivité α , qui permet d'estimer la séparation de deux pics, suivant leurs positions relatives sur le chromatogramme ^[38].

$$\alpha = k'_2 / k'_1$$

α	< 1	> 2
Séparation	Mauvaise	Très nette

B. La résolution (R):

Elle permet de mesurer la qualité d'une séparation chromatographique, elle est en fonction, de la finesse de ces derniers.

$$R = 2 \frac{dr_A - dr_B}{W_A - W_B}$$

II.4.4. L'équation de Van Deemter

La vitesse de la phase mobile est très importante, cette Vitesse doit avoir une incidence sur la progression des molécules, donc sur leur dispersion dans la colonne, en bref sur la qualité d'analyse en cours. Cet aspect cinétique est résumé dans une équation proposée par van deemter, s'appliquant à la CPG, à l'origine, puis étendue à la chromatographie liquide, elle relie H ou HPET (la hauteur équivalente à un plateau théorique) à la vitesse linéaire moyenne d'écoulement de la phase mobile μ dans la colonne (Figure II.4) ^[37].

La forme simplifiée s'écrit:

$$H = A + \left(\frac{B}{\mu}\right) + C\mu$$

Les trois coefficients numériques expérimentaux A, B et C sont reliés aux paramètres de la colonne ainsi qu'aux conditions opératoires

Si on choisit d'exprimer H en cm, A sera en cm, B en cm²/s et C en s (la vitesse étant en cm/s).

La courbe représentative de cette fonction est une branche hyperbolique qui passe par un minimum (H min) pour:

$$\mu = \left(\frac{B}{C}\right)^{1/2}$$

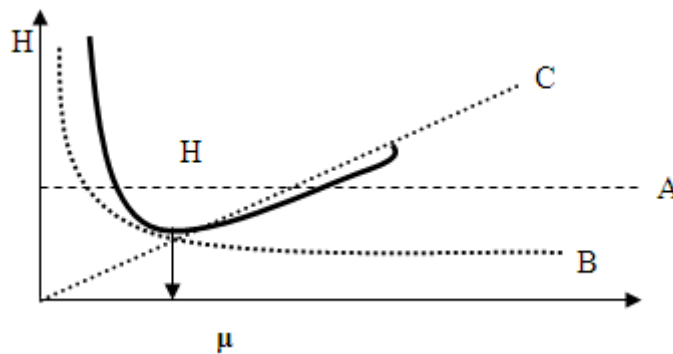


Figure II.4: Courbe de van Deemter en CPG.

Les trois coefficients numériques expérimentaux A, B et C caractérisent divers paramètres physico-chimiques du système:

- ⇒ **A** : terme de remplissage ou terme de diffusion tourbillonnaire ;
- ⇒ **B** : terme de diffusion longitudinale ;
- ⇒ **C** : terme de transfert de masse ou coefficient de résistance.

II.4.5. Les paramètres thermodynamiques

Dans les conditions de la CGI-DI, les interactions sonde-sonde sont supposées négligeables selon les molécules sondes apolaires ou polaires, différents paramètres thermodynamiques peuvent être déterminés régissant les interactions sonde -cristal liquide tels que l'enthalpie de solution, l'enthalpie en excès à dilution infinie, etc...

A. L'enthalpie et l'entropie de solution

Le ΔH^{sol} et ΔS^{sol} sont définis en termes d'état d'une vapeur infiniment dilué à une barre de référence et ainsi avoir un état de référence commun pour toutes les sondes.

À partir du volume spécifique de rétention, on peut connaître les valeurs des enthalpies et des entropies de solution ^[39] par l'équation suivante:

$$\ln V_g = -\frac{\Delta H^{sol}}{RT} + \frac{\Delta S^{sol}}{R}$$

L'équation étant obtenue à partir de coefficient de partage K_p et le volume de rétention net V_N :

$$K_p = \exp\left(\frac{\Delta G^{sol}}{RT}\right)$$

$$\text{Et aussi } K_p = \frac{V_N}{V_s} \quad \text{Sachant que } V_g = \frac{V_N}{V_s}$$

avec : V_s volume de la phase stationnaire

$$\text{D'où } \ln K_p = \frac{\Delta G^{sol}}{RT} \quad \text{Et } \ln K_p = \ln V_g$$

$$\text{On peut déduire que : } \ln K_p = \ln V_g = \frac{\Delta G^{sol}}{RT}$$

B. L'enthalpie libre de solution

En déduite l'enthalpie libre d'adsorption ^[40-42], par l'équation suivante :

$$\Delta G^{sol} = \Delta H^{sol} - T\Delta S^{sol}$$

C. Le coefficient d'activité à dilution infinie

Le coefficient d'activité à dilution infinie caractérise les interactions entre les différentes molécules sondes en solution et la phase stationnaire.

Alessi et al. (1991) définit la région de dilution infinie comme une situation où chaque molécule de soluté est entourée par des molécules de solvant unique.

L'étude de la variation du coefficient d'activité à dilution infinie permet de choisir, pour un soluté donné, le meilleur solvant.

Le rôle du coefficient d'activité est de mesurer la déviation du mélange réel par rapport à l'idéalité :

- Si $\gamma^\infty < 1$, la déviation par rapport à la loi de Raoult est négative, le solvant aura alors tendance à absorber le soluté et à le retenir. Plus γ^∞ est petit devant l'unité (Weisweiler et Winterbauer (1995)), meilleure sera la capacité d'absorption du solvant,
- Si $\gamma^\infty > 1$, le soluté aura tendance à désorber plus facilement du solvant. Toutefois dans notre cas, un système de régénération du solvant par désorption du soluté étant prévu, il est préférable que le γ^∞ ne soit pas trop petit devant l'unité.

Les coefficients d'activité à dilution infinie γ^∞ , ont été calculés à partir de l'équation de (Toppoff et al (1999)) suivant ^[43-46]:

$$\gamma^\infty = \frac{237,15 R}{V_g M_s P^\circ}$$

Où P : la pression de vapeur saturante, M_s : la masse molaire de solvant.

D. L'enthalpie molaire et l'entropie molaire à dilution infinie

Les contributions enthalpiques et entropiques ΔH^∞ et ΔS^∞ représentent le transfert hypothétique à dilution infinie de molécules sondes d'une solution idéale pour la vraie solution. Ainsi, alors que ces quantités peuvent être utilisés pour comparer le comportement d'une sonde individuelle entre les différentes mésophases, ils ne permettent pas une comparaison directe entre les différentes sondes depuis l'état de référence contient que du solvant de la sonde pur.

Le calcul de la variation d'enthalpie molaire à dilution infinie ΔH^∞ et l'entropie molaire à dilution infinie ΔS^∞ à partir des coefficients d'activation à dilution infinie γ^∞ selon L'équation suivante:

$$\ln \gamma^{\infty} = \frac{\Delta H^{\infty}}{RT} - \frac{\Delta S^{\infty}}{R}$$

E. L'enthalpie libre molaire à dilution infinie

La variation d'enthalpie libre molaire à dilution infinie est calculée par la première équation en se basant sur les valeurs de ΔH^{∞} et ΔS^{∞} ou par la deuxième équation basée sur les valeurs de γ^{∞} [47-49]:

$$\Delta G^{\infty} = \Delta H^{\infty} - T\Delta S^{\infty}$$

$$\Delta G^{\infty} = RT \ln \gamma^{\infty}$$

II.4.6. Analyse qualitative et quantitative

A. Analyse qualitative

Un enregistreur souvent associé à un ordinateur trace une courbe en fonction des données du détecteur chaque constituant donne un pic sur le chromatogramme. Il est bon d'injecter dans les mêmes conditions un échantillon connu, permettant d'identifier ce composant par son temps de rétention peut être mesuré facilement en injectant une bulle d'air en même temps que l'échantillon d'air, très peu retenu par la phase stationnaire, sort le premier et son pic sert alors de référence (sa date de sortie est prise comme date de zéro) [37].

A. Analyse quantitative

On montre que l'aire d'un pic proportionnelle à la concentration du constituant, d'où une méthode d'analyse quantitative : il suffit de mesurer l'aire, après étalonnage ces mesures l'aire. Ces mesures sont manuelles.

En analyse de routine, l'ordinateur peut faire ces calculs, en même temps que l'identification, une fois les paramètres convenables introduits [37].

III.1. Synthèse du cristal liquide

Pour aboutir à notre but qui est la synthèse de cristal liquide (produit V), on a réalisé les cinq réactions chimiques (schéma III.1) suivantes:

- 1- Synthèse d'éthyl-4-amino benzoate (produit I) Réaction d'estérification.
- 2- Synthèse de 4-aminobenzohydrazide (produit II) Réaction de substitution.
- 3- Synthèse de 5-(4-aminophényl)-1, 3,4-oxadiazole-2-thiol (produit III) Réaction de cyclisation.
- 4- Synthèse de 4-[5-(butylsulfanyl)-1, 3,4-oxadiazol-2-yl] aniline (produit IV) Réaction d'alkylation.
- 5- Synthèse de (1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole-5-yl] benzene) (produit V) Réaction de condensation.

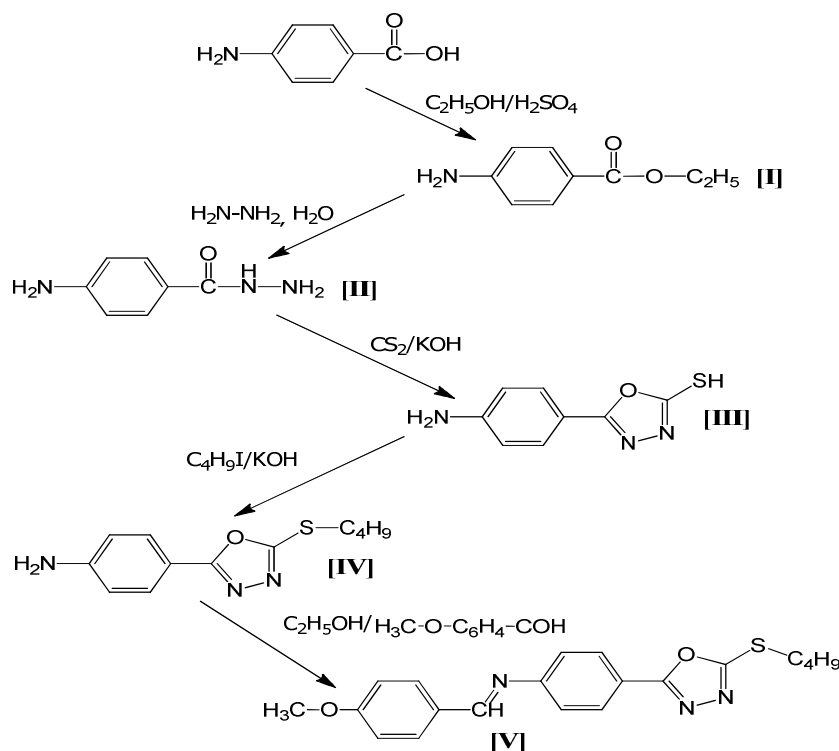


Schéma III.1 : Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du cristal liquide.

III.1.1. Discussion des résultats relatifs au point de fusion et au rendement

Le tableau III.1 rassemble les caractéristiques physiques des produits préparés : le point de fusion (**Tf**) et le rendement (**R**) de chaque produit.

Tableau III.1 : Propriétés physiques des produits préparés.

	Tf référence (°c)	Tf obtenue (°c)	R références (%)	R obtenue (%)
Produit (I)	87 - 91	89	89	88
Produit (II)	221 - 228	223	76	76
Produit (III)	239 - 242	241	96	85
Produit (IV)	114 - 118	115	90	80
Produit (V)	-	119	-	87

III.1.2. Synthèse et caractérisation d'éthyl-4-amino benzoate (produit I)

A. Synthèse d'éthyl-4-amino benzoate (produit I)

La préparation du produit (I) a été faite selon la réaction d'estérification de l'acide 4-amino benzoïque avec l'éthanol absolu distillé en présence de l'acide sulfurique concentré (Schéma III.2).

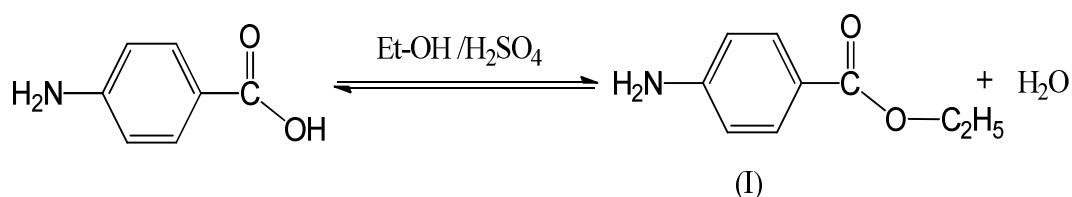


Schéma III.2 : Réaction d'estérification.

➤ Le point de fusion trouvé est 89°C, il est proche à celui dans la littérature (87 - 91°C) avec une différence dû aux impuretés qui existent en ester.

- Le rendement est de 88%, il est presque le même que celui de la littérature 89%.

La synthèse du produit (I) a été effectuée selon le mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification (**Schéma III.3**).

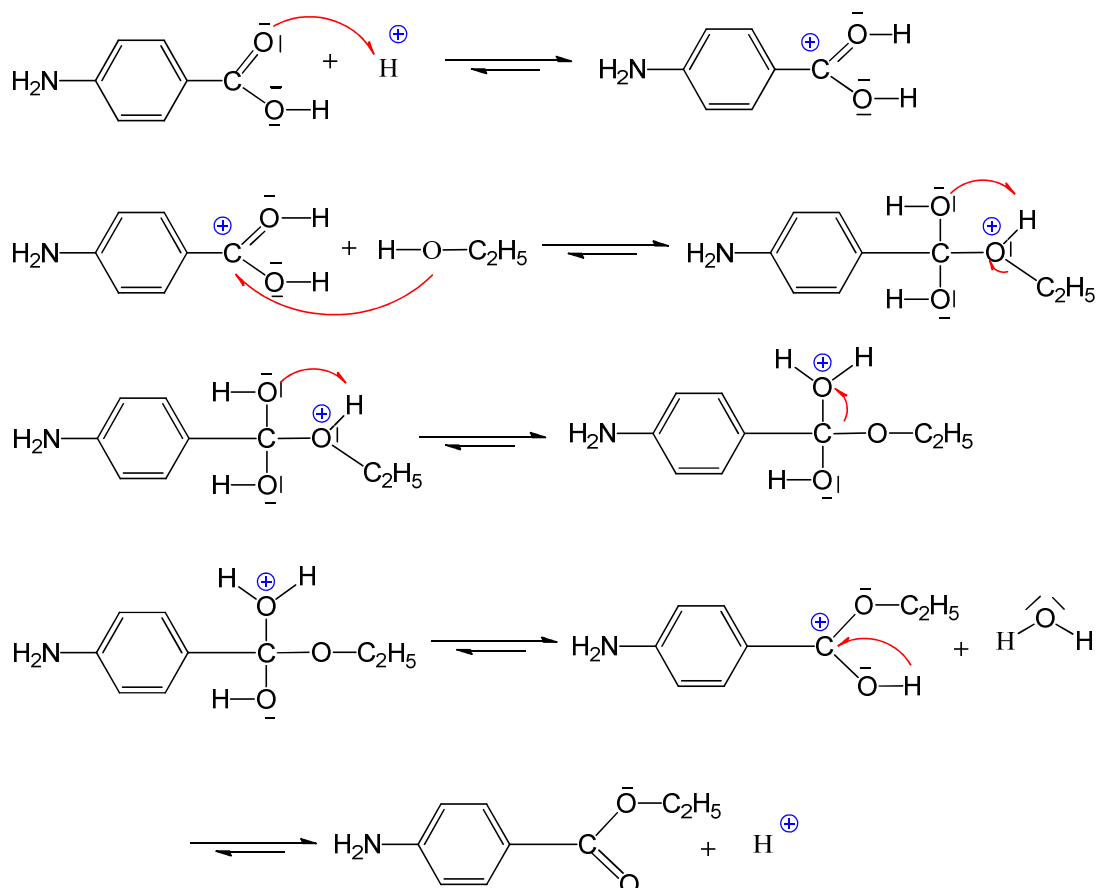


Schéma III.3 : Mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification.

B. Caractérisation d'éthyl-4-amino benzoate (produit I)

Pour caractériser notre produit, on a utilisé la spectroscopie infrarouge.

L'analyse du spectre FTIR du produit I (**figure III.1**) indique la présence d'un système aromatique donnant deux bandes d'absorption à (1573 cm^{-1}) et (1474 cm^{-1}) correspondant à la liaison ($C=C$) aromatique, ainsi que une autre bande à (2984 cm^{-1}) il s'agit du ($C-H$) aromatique. L'apparition de deux bandes à (3340 cm^{-1}) et (3421 cm^{-1}) qui correspondent à la vibration de deux liaisons ($N-H$) d'une amine primaire, et deux autres bandes l'une à (1273 cm^{-1}) et l'autre à (1366 cm^{-1}) qui correspondent à la liaison ($C-N$) de l'amine

primaire, et l'apparition d'une bande intense à (1680 cm^{-1}) caractérisent la vibration de la liaison ($\text{C}=\text{O}$) d'un ester, ce déplacement vers une nombre d'onde forte est dû à la présence de conjugaison avec le noyau aromatique. Une autre bande à (1170 cm^{-1}) de la liaison ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) de l'éther, la bande de la liaison ($\text{C}-\text{H}$) aliphatique du groupement éthyle apparaît à (3000 cm^{-1}).

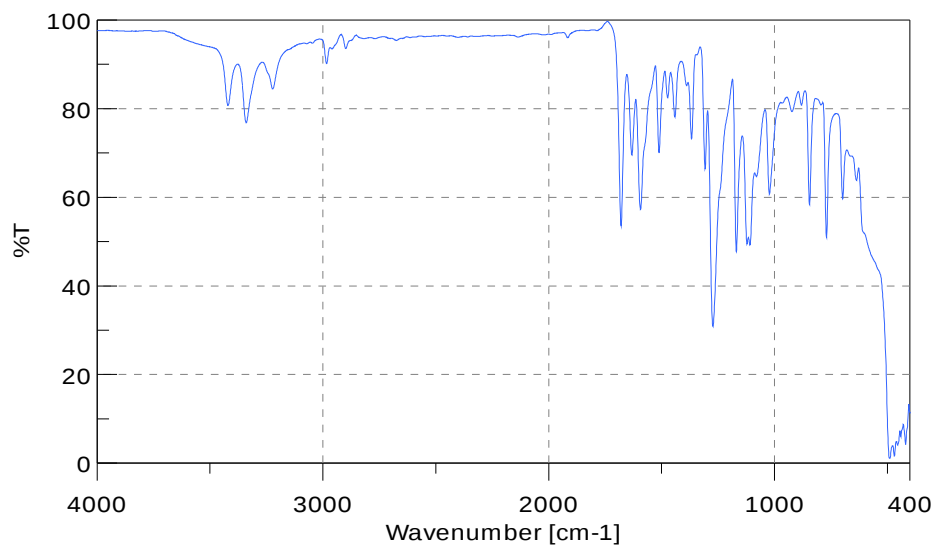


Figure III.1 : Spectre FTIR du produit I.

III.1.3. Synthèse et caractérisation de 4-aminobenzohydrazide (produit II)

A. Synthèse de 4-aminobenzohydrazide (produit II)

Dans cette étape on a préparé le produit (II), il y a eu substitution du groupe ester de produit (I) par un groupe hydrazide, selon une réaction de substitution en présence de l'hydrazine hydratée et l'éthanol comme solvant (**schéma III.4**).

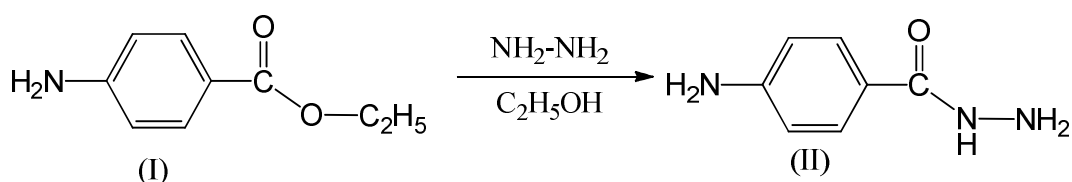


Schéma III.4 : Réaction de substitution.

- Le point de fusion trouvé du produit (II) est 223°C qui appartient à l'intervalle de celui de la littérature (221-228°C).
- Le rendement de ce produit est le même que celui de la littérature 76%.

La synthèse du produit (II) a été effectuée selon le mécanisme réactionnel de la réaction de substitution (**Schéma III.5**).

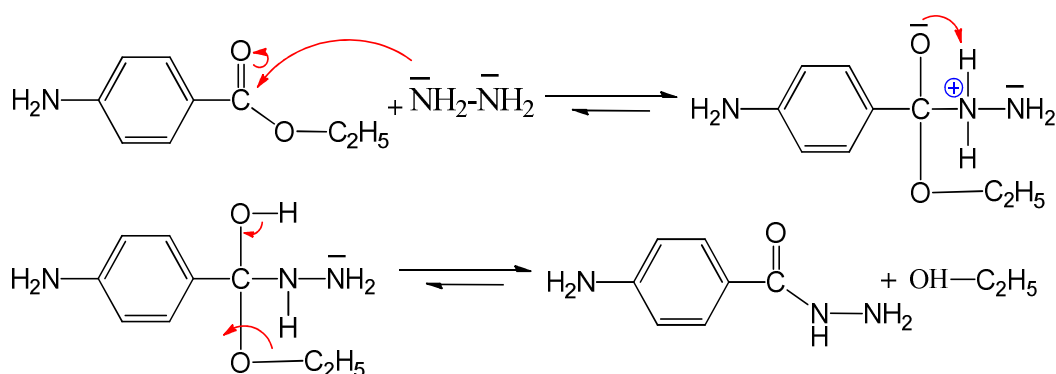


Schéma III.5 : Mécanisme réactionnel de la réaction de substitution.

B. Caractérisation de 4-amino benzo hydrazide (produit II)

L'analyse du spectre FTIR du produit II (**figure III.2**) indique l'apparition de deux bandes d'absorption à (3423 cm^{-1}) et (3343 cm^{-1}) qui correspondent à la liaison (N-H) d'amine primaire, et deux autres bandes l'une à (1290 cm^{-1}) et l'autre à (1318 cm^{-1}) qui correspondent à la liaison (C-N) de l'amine primaire, et une bande à (1626 cm^{-1}) caractérise la liaison (C=O) d'un amide, ainsi qu'une bande à (3305 cm^{-1}) qui caractérisant a la liaison (N-H) de cette amide secondaire. Et on observe la disparition de deux bandes d'absorptions une qui caractérise la vibration (C-H) aliphatique et l'autre la vibration (C-O-C) de l'éther.

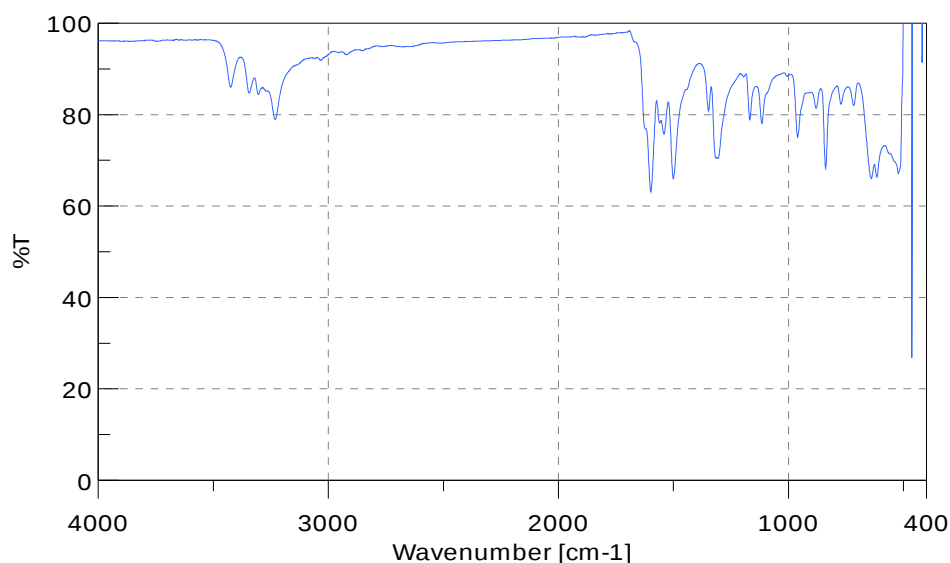


Figure III.2 : Spectre FTIR du produit II.

III.1.4. Synthèse et caractérisation de 5-(4-aminophenyl)- 1, 3, 4-oxadiazole-2-thiol (produit III)

A. Synthèse de 5-(4-aminophenyl)-1, 3,4-oxadiazole-2-thiol (produit III)

La préparation du produit III a été faite selon une réaction de cyclisation en ajoutant le CS₂ et l'éthanol dans un milieu basique (**schéma III.6**).

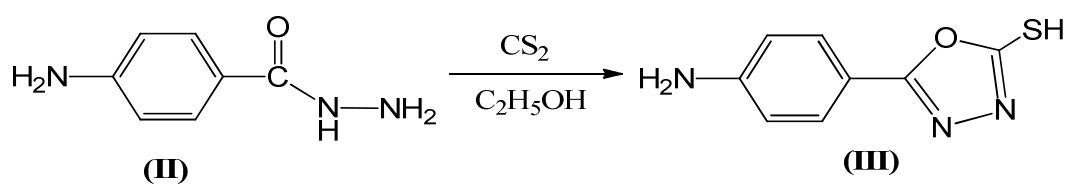


Schéma III.6 : Réaction de cyclisation.

- Le point de fusion trouvé du produit III est 241°C, il appartient à l'intervalle de la littérature (240 à 243 °C).
- Le rendement de ce produit est 85% et celui de la littérature est 96%.

La synthèse du produit (III) a été effectuée selon le mécanisme réactionnel de la réaction de cyclisation (**Schéma III.7**).

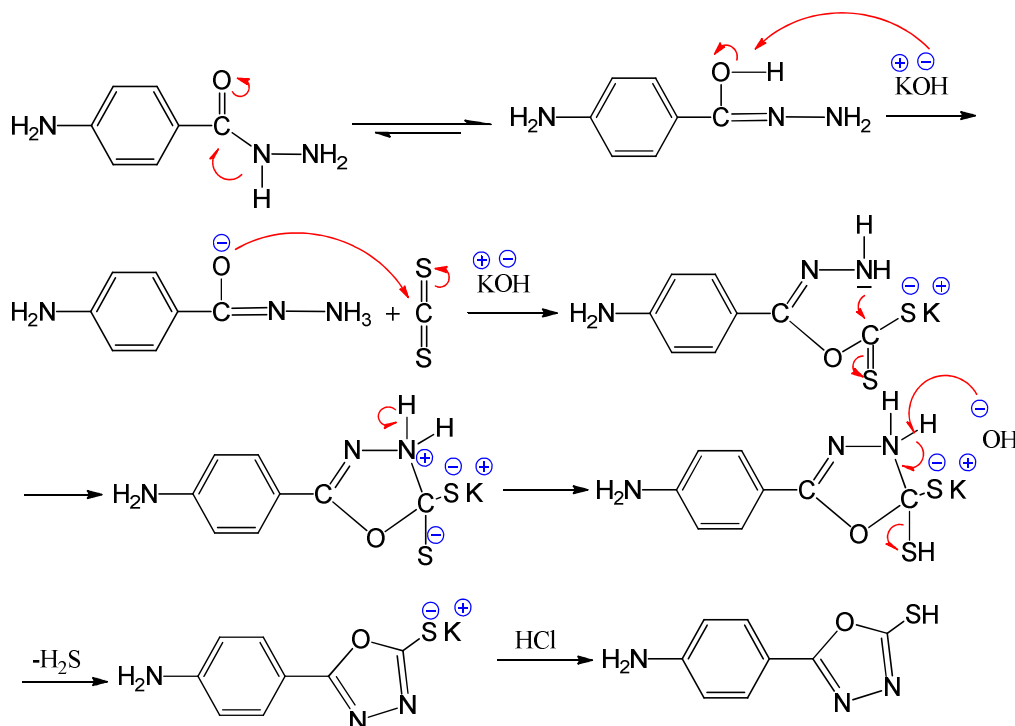


Schéma III.7 : Mécanisme réactionnel de la réaction de cyclisation.

B. Caractérisation de 5-(4-aminophenyl)-1, 3, 4-oxadiazole-2-thiol (produit III)

L'analyse du spectre FTIR du produit III (**figure III-3**) indique l'apparition d'une bande d'absorption à (2600 cm^{-1}) qui correspond à la vibration de la liaison (S-H) de thiol, et d'une autre bande à (1630 cm^{-1}) correspond à la vibration (C=N) dans le cycle oxadiazole, ainsi l'apparition d'une bande à (1275 cm^{-1}) correspondante à l'éther aromatique conjugué. Et la disparition des bandes qui caractérise les groupements (C=O) et (N-H) d'un amide secondaire.

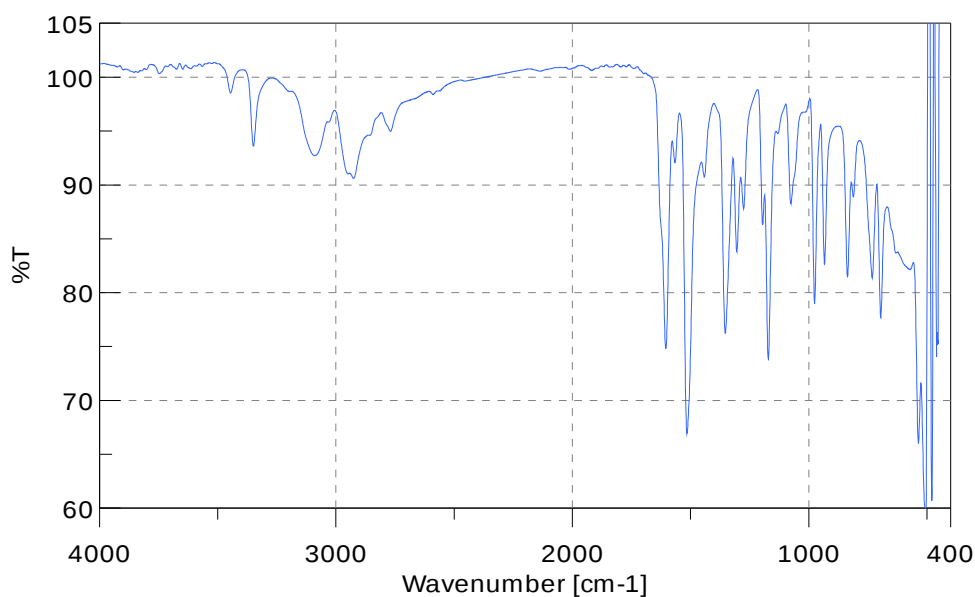


Figure III.3 : Spectre FTIR du produit III.

III.1.5. Synthèse et caractérisation de 4-[5-(butylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl] aniline (produit IV)

A. Synthèse de 4-[5-(butylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl] aniline (produit IV)

Le produit IV a été obtenu par une réaction d'alkylation en ajoutant l'hydroxyde de potassium, l'iodobutane et l'éthanol comme solvant (**schéma III.8**).

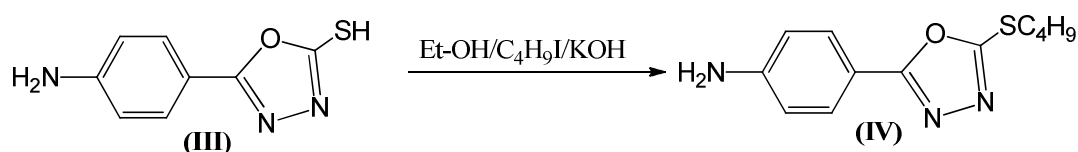


Schéma III.8 : Réaction d'alkylation.

- Le point de fusion trouvé du produit IV est 115°C, il appartient à l'intervalle de la littérature (114 à 118 °C) ^[1].
- Le rendement de ce produit est 80% et celui de la littérature 90% ^[1].

La synthèse du produit (IV) a été effectuée selon le mécanisme réactionnel de la réaction d'alkylation (**Schéma III.9**).

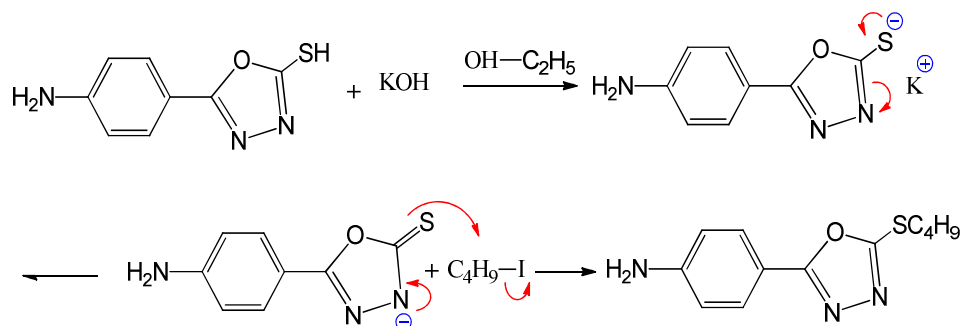


Schéma III.9 : Mécanisme réactionnel de la réaction d'alkylation.

B. Caractérisation de 4-[5-(butylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl] aniline (produit IV)

L'analyse du spectre FTIR du produit IV (**figure III.4**) indique la disparition totale de la bande d'absorption à ($2550-2600\text{cm}^{-1}$) qui correspond à la vibration de la liaison S-H de thiol, et l'apparition de deux bandes d'absorptions fortes à (2854 cm^{-1}) et à (2924 cm^{-1}) qui sont dus à la vibration du C-H aliphatique.

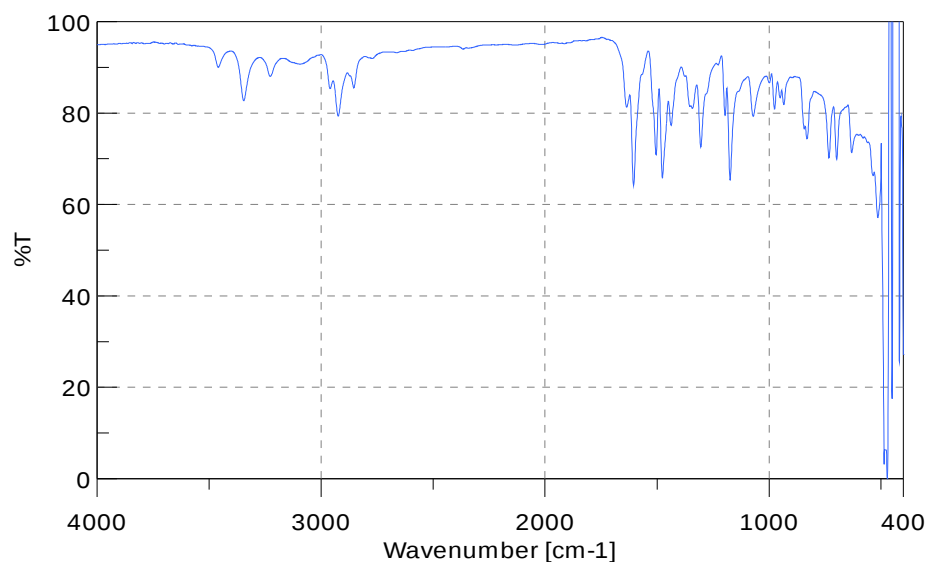


Figure III.4 : Spectre FTIR du produit IV.

III.1.6. Synthèse et caractérisation de 1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-butylthio- 1.3.4- oxadiazol-5-yl] benzène (produit V)

A. Synthèse de 1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-butylthio- 1.3.4- oxadiazol-5-yl] benzène (produit V)

Le produit (V) a été obtenu par la réaction de condensation suivante (**schéma III.10**) :

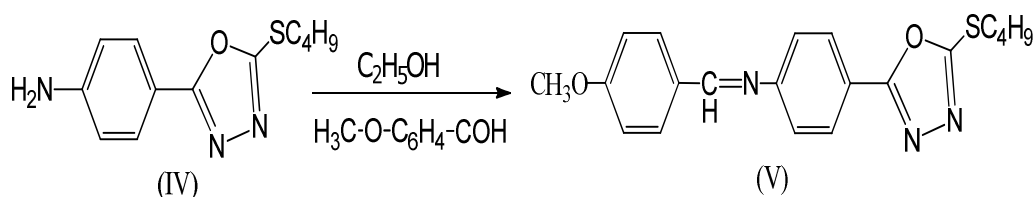


Schéma III.10 : Synthèse de produit V.

➤ Le point de fusion trouvé du produit V est 119°C.

➤ Le rendement de ce produit est 87%.

La synthèse du produit (V) a été effectuée selon le mécanisme réactionnel de la réaction de condensation du composé IV dissous dans l'éthanol avec p-méthoxy benzaldéhyde (**schéma III.11**).

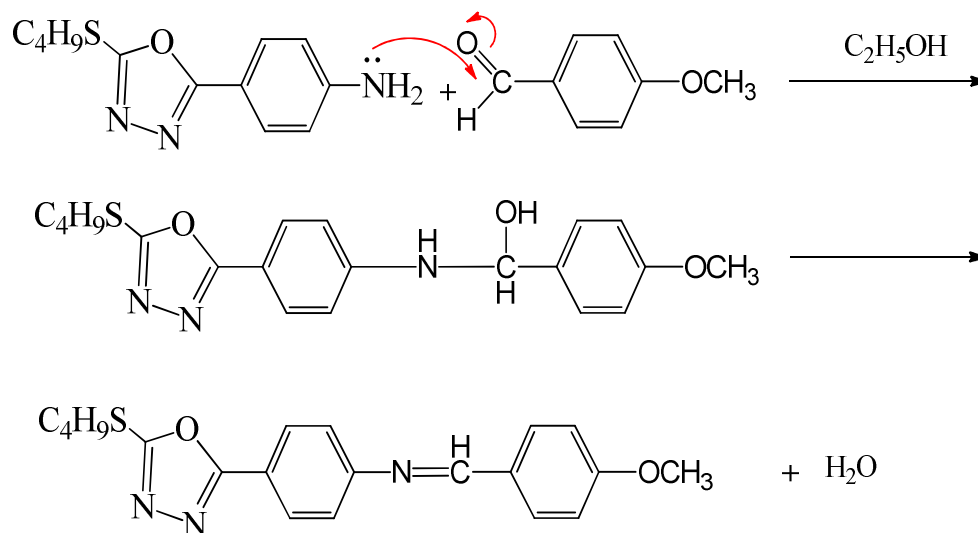


Schéma III.11 : Mécanisme réactionnel de la réaction de condensation.

B. Caractérisation de 1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-butylthio-1.3.4- oxadiazol-5-yl] benzène (produit V)

Pour caractériser le 1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-butylthio-1.3.4- oxadiazol-5-yl] benzène (produit V) ; on a utilisé la spectroscopie FTIR et la spectroscopie de résonance magnétique RMN- ^1H , RMN- ^{13}C , la microscopie à lumière polarisée et la DSC.

B.1. Caractérisation de produit V par FTIR

L'analyse du spectre FTIR du produit V (**figure III.5**) indique la disparition totale de bandes d'absorption à ($3458\text{--}3227\text{ cm}^{-1}$) qui correspond à la vibration de la liaison N-H de l'amine primaire, et l'apparition d'une bande d'absorption à (1595 cm^{-1}) correspond à la variation de la liaison (C=N) de l'imine.

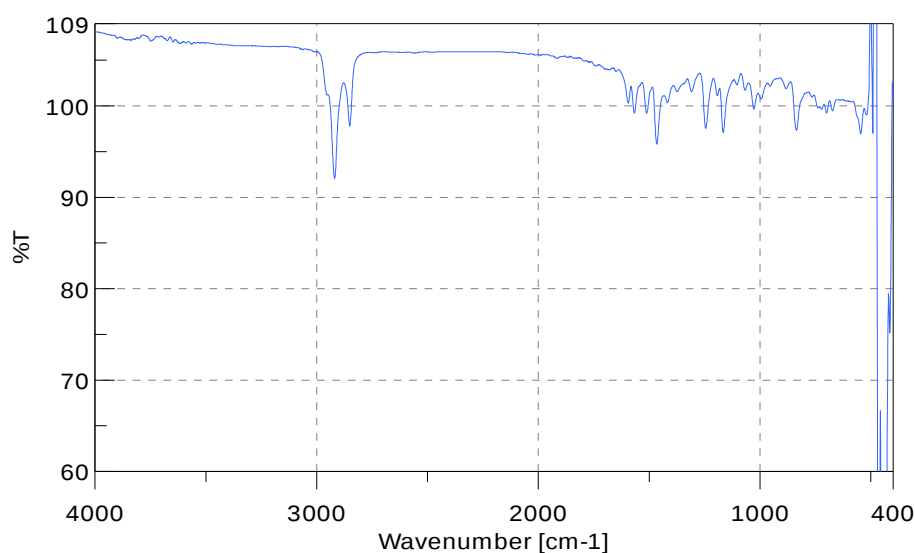


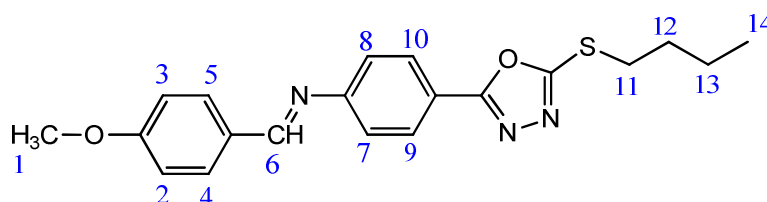
Figure III.5 : Spectre FTIR du produit V.

B.2. Caractérisation de produit V par spectroscopie RMN - ^1H

L'analyse du spectre RMN- ^1H du 1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-butylthio-1.3.4-oxadiazol-5-yl] benzène présente les signaux suivants: (Annexe 2)

- ✓ Un singlet à 8,40 ppm caractérisant le proton H_6 de l'imine $\text{CH}=\text{N}$;

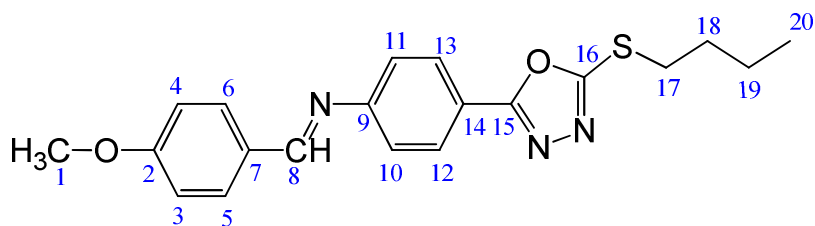
- ✓ Deux doublets dédoublet entre 6,90 et 8,10 ppm caractérisent l'existence d'un système aromatique, premier cycle aromatique en position para comprenant les protons (H_2 , H_3) et (H_4 , H_5) et du deuxième cycle aromatique en position para comprenant les protons (H_7 , H_8) et (H_9 , H_{10}) ;
- ✓ Un singulet à 3.88 ppm caractérisant les protons (H_1) du groupe CH_3 ;
- ✓ Un triplet entre 3.28 et 3.33 ppm caractérisant les deux H (H_{11}) du groupe CH_2 ;
- ✓ Un quintuplet à 1.83 ppm correspondent les deux H (H_{12}) du groupe CH_2 ;
- ✓ Un multiplet à 1.26 ppm correspondent les deux protons H_{13} du groupe CH_2 ;
- ✓ Un triplet entre 0.90 et 1.00 ppm correspondent les protons (H_{14}) du groupe CH_3 .



B.3. Caractérisation de produit V par spectroscopie RMN ^{13}C

L'analyse du spectre RMN- ^{13}C du 1-[4-methoxy benzyldene amino]-4-[2-butylthio-1,3,4-oxadiazol-5-yl] permet de confirmer la structure déduite de l'analyse de spectre RMN- ^{13}C . Nous distinguons six zones de signaux qui correspondent à : (Annexe 1)

- ✓ Entre 163 et 165 ppm, la présence des carbones de l'oxadiazole (C_{15} , C_{16}) ;
- ✓ à 160,72 ppm, la présence de carbone de l'imine $CH=N$ (C_8);
- ✓ Entre 114 et 163 ppm, l'existence des différents carbones aromatiques (C_2 - C_7 , C_9 - C_{14});
- ✓ à 55.46 ppm, la présence de carbone de groupement $O-CH_3$ (C_1);
- ✓ Entre 13 et 32 ppm, la présence des carbones des groupements CH_2 (C_{17} , C_{18} , C_{19});
- ✓ à 13,51 ppm, la présence de carbone du type CH_3 (C_{20}).



B.4. Étude des propriétés thermiques

Les températures de transition de cristal liquide ont été déterminées par analyse enthalpique différentielle (DSC) et par microscopie à lumière polarisée (MOP).

B.4.1. Caractérisation de produit V par calorimétrie à balayage différentiel

Les températures de transition sont répertoriées dans le tableau III.2. Le thermogramme relatif à l'analyse enthalpique différentielle (DSC) est représenté sur la figure III.6.

Tableau III.2 : Températures de transition (°C) du cristal liquide obtenues par DSC.

CL	T (°C)
Cristalline-Nématique	119
Nématique-Isotrope	129

Donc les résultats obtenus par la mesure de la DSC sont comme suit :

- Température de transition de l'état solide à l'état nématique : 119°C.
- Température de transition de l'état nématique à l'état isotrope : 129°C.

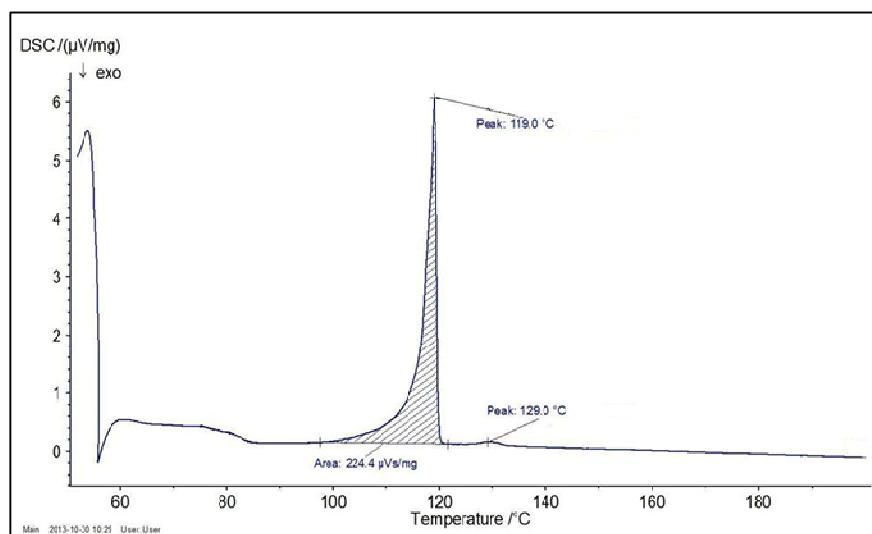


Figure III.6 : Le thermogramme relatif de DSC du cristal liquide (produit V).

B.4.2. Caractérisation de produit V par microscopie à lumière polarisée

La nature nématique du cristal liquide a été identifiée par microscopie optique de polarisation car cette technique permet à l'utilisateur d'observer directement les changements morphologiques dans un échantillon.

Le produit V est chauffé progressivement par la platine chauffante du microscope optique avec le polariseur et l'analyseur croisés. La mésophase nématique est observée à partir de 119°C jusqu'à 129°C (**Figure III.7**).

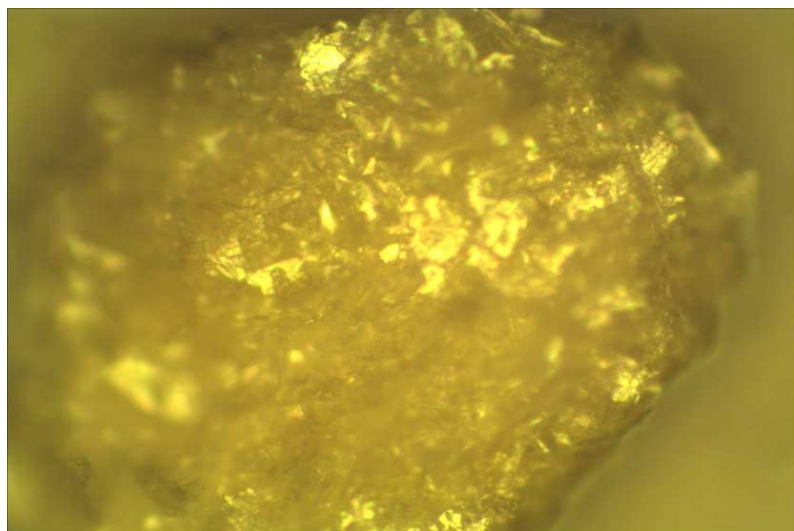


Figure III.7 : Texture de la phase nématique du composé V.

III.2 Étude du cristal liquide par chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse inverse CPGI nous permet de déterminer les paramètres thermodynamique du système molécule sondes - phase stationnaire cristalline liquide et les propriétés thermiques de la phase stationnaire ; Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus par l'analyse calorimétrique différentielle DSC.

Pour les différents solutés injectés aux températures choisies pour la phase stationnaire, les résultats obtenus par CPGI nous ont permis de calculer les paramètres thermiques et thermodynamiques suivantes :

- $\ln K'$ (K' : facteur de capacité),
- $\ln V_g$ (V_g : volume de rétention spécifique),
- $\ln \gamma^\infty$ (γ^∞ : Le coefficient d'activité)
- ΔH^{sol} : La variation de l'enthalpie de solution,
- ΔS^{sol} : La variation de l'entropie de solution,
- ΔG^{sol} : La variation de l'enthalpie libre de solution,
- ΔH^∞ : La variation de l'enthalpie à dilution infinie,
- ΔS^∞ : La variation de l'entropie à dilution infinie

- ΔG^∞ : La variation de l'enthalpie libre à dilution infinie.

Les résultats des tracés de chacun de ces paramètres en fonction de « $1000/T$ » sont illustrés dans les courbes de la **figure III.11** jusqu'au **figure III.14**.

III.2.1 L'efficacité de colonne

L'efficacité d'une colonne dépend de l'étalement des pics, et est mesurée pour chaque composé par le nombre de plateaux théoriques N :

Les nombre de plateaux théoriques N de les sonde alcanes est représenté dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Nombre de plateaux théoriques des alcanes pour chaque phase.

Phase	Température (°C)	N (plateaux /m)
Cristalline (Cr)	112	1567
Nématique (N)	125	1986
Isotrope (I)	155	1834

Les nombres de plateaux théoriques calculés pour la colonne capillaire remplie de cristal liquide synthétisé est comparable ; valeurs les plus grandes se trouvent dans la phase nématique.

Les temps de rétention

La grandeur mesurée est le temps de rétention t_R qui reflète le temps que la sonde met pour traverser la colonne.

Les temps de rétention sont représentés dans les chromatogrammes des figures III.8, III.9 et III.10.

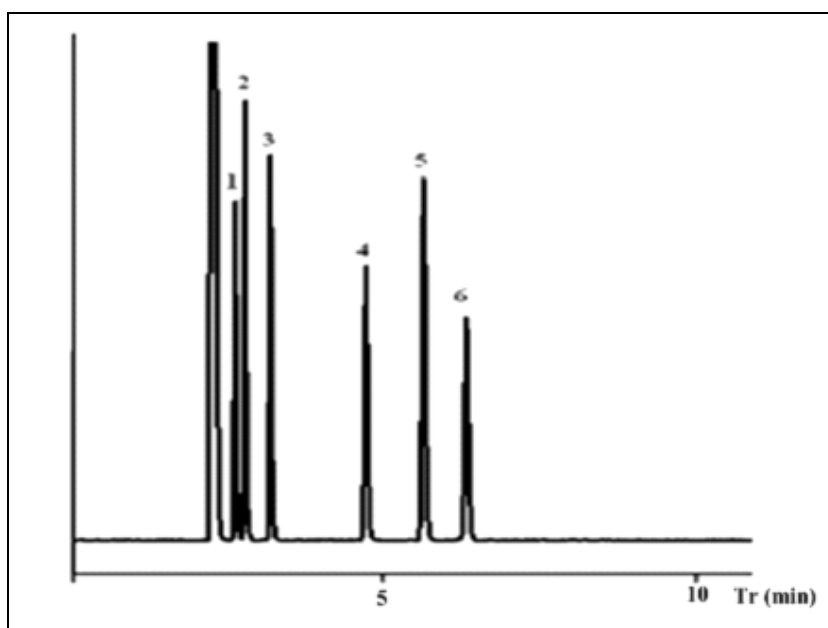


Figure III.8: Chromatogramme des alcanes élués sur le CL à la phase cristalline (T=112°C).

1-C13, 2- C14, 3- C15, 4- C16, 5- C17, 6- C18.

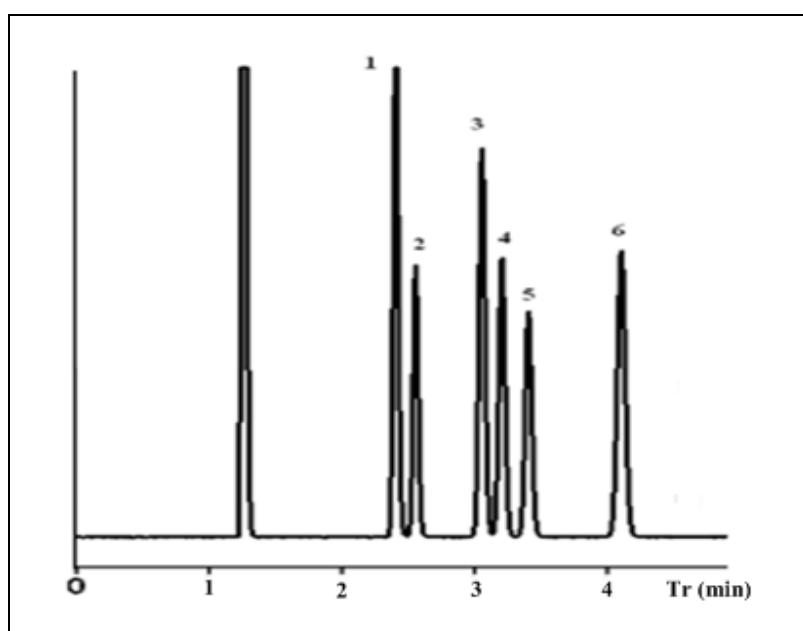


Figure III.9: Chromatogramme des alcanes élués sur le CL à la phase nématique (T=125°C).

1-C13, 2- C14, 3- C15, 4- C16, 5- C17, 6- C18.

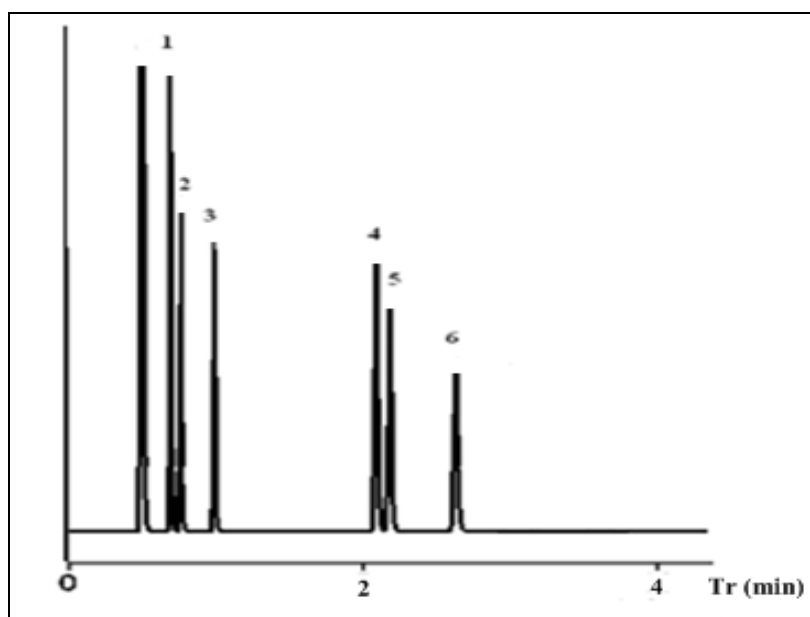


Figure III.10: Chromatogramme des alcanes élués sur le CL à la phase isotrope (T=155°C).

1-C13, 2- C14, 3- C15, 4- C16, 5- C17, 6- C18.

À partir des valeurs des temps de rétentions présentés dans les figures **III.8**, **III.9**, **III.10**, on montre que ce temps de rétention est proportionnelle au nombre de carbone d'alcanes ; et aussi l'élévation de température diminue le temps de rétention, ces résultats corrigés par Van Deemter : (Pour $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$, $t_R \downarrow 50\%$), sauf aux températures des transitions. On remarque aussi que notre phase cristalline liquide a mieux séparé cette série d'alcanes où la phase nématique a montré une meilleure séparation.

III.2.2 Étude thermique

Elle consiste en l'étude de la variation de $\ln K'$ et de $\ln Vg$ et b en fonction de l'inverse de la température.

$$\ln K' = f(1000/T)$$

$$\ln Vg = f(1000/T)$$

$$b = f(1000/T)$$

A. Étude en fonction du facteur de capacité

Le tracé des courbes de $\ln K'$ en fonction de $1000/T$ (**figure III.11**), nous permet de tirer les constatations suivantes :

- Pour les six solutés, deux cassures nettes sont apparues à 2.48 et à 2.55 correspondant aux températures 129°C et 119°C.
- Les résultats trouvés par DSC sont confirmés par CPG dans tous les alcanes

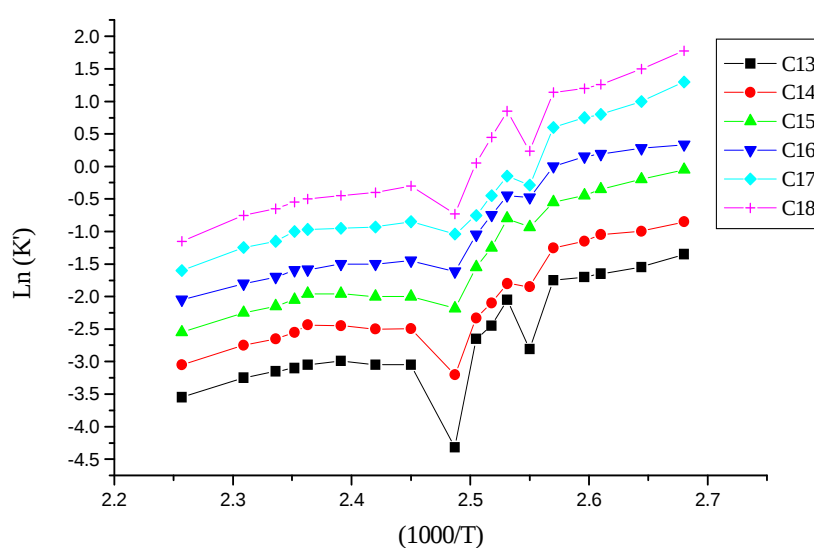


Figure III.11 : Évolution de $\ln k'$ des alcanes en fonction de $1000/T(K)$.

À partir de la figure (**III.11**) on constate deux cassures très nettes aux températures de transition ; et on montre que la facture de rétention de tous les alcanes diminue avec l'augmentation de la température.

B. Étude en fonction du volume de rétention spécifique

La figure III.12 représente l'évolution de $\ln V_g$ des alcanes en fonction de l'inverse de températures.

Les données de la **figure III.12** permettent de noter les remarques suivantes :

- Pour les six solutés, l'allure de ces courbes est linéaire sauf aux points de transition où deux cassures très nettes sont apparues à 2.48 et à 2.55 correspondant aux températures 129°C et 119°C.
- Les résultats trouvés par DSC sont confirmés par CPGI pour tous les alcanes.

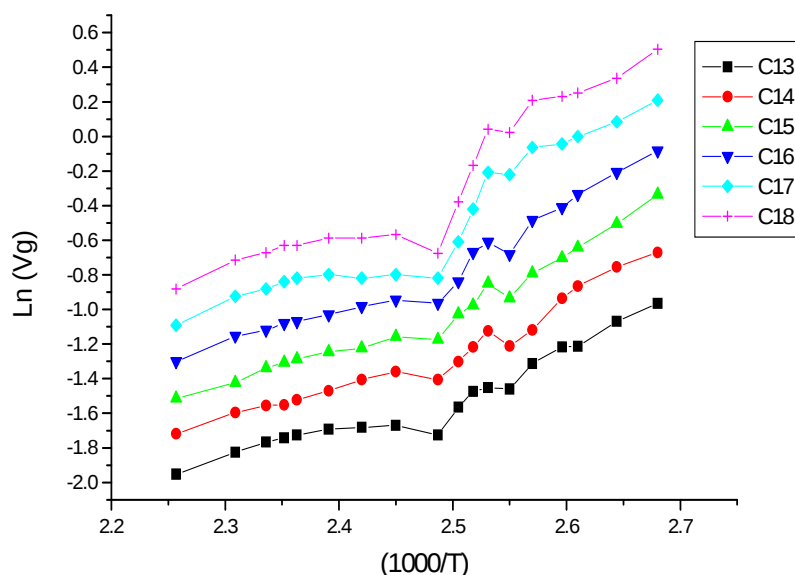


Figure III.12 : Évolution de $\ln V_g$ des alcanes en fonction de $1000/T(K)$.

- L'allure de ces courbes est décroissante pour tous les alcanes injectés avec l'augmentation de la température absolue de la colonne.
- Le diagramme $\ln V_g = f(1000/T)$ aidera à choisir la meilleure température pour la séparation de cet ensemble de solutés^[2].

C. Étude en fonction de la pente b

Le paramètre b, est la pente du tracé du logarithme des temps de rétention corrigé (T_R') d'une série homologue en fonction du nombre d'atome de carbone

$$\text{Log}(T_R') = b \cdot (n_C) + a$$

Où n_C : nombre du carbone ; a, b : constantes.

La figure III.13 représente l'évolution de la pente b en fonction de l'inverse de températures.

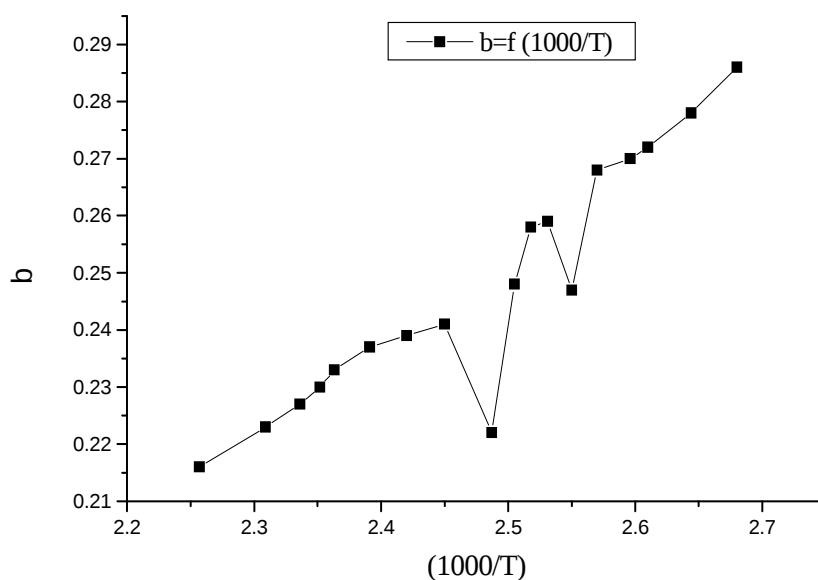


Figure III.13 : Évolution de la pente b en fonction de $1000/T$ (K).

Nous remarquons sur la figure (III.13) une augmentation régulière de la pente b en fonction de l'inverse de la température avec un changement de pente marqué.

Nous constatons que les cassures sont nettes avec une meilleure transition pour tous les alcanes injectés (C13...C18). Et on observe que les valeurs de b sont positives.

III.2.3 Étude thermodynamique

Elle consiste à l'étude de la variation des paramètres thermodynamique (l'enthalpie et l'entropie et l'enthalpie libre) avec la température.

A. Étude en fonction de la variation de l'enthalpie et l'entropie de solution

À partir du volume spécifique de rétention mesuré à différentes températures, les enthalpies et les entropies et les enthalpies libres d'interaction ^[3] (tableau III.4) sont déterminés par l'équation suivante :

$$\ln Vg = \frac{\Delta G^{sol}}{RT} = -\frac{\Delta H^{sol}}{RT} + \frac{\Delta S^{sol}}{R}$$

Tableau III.4 : Variation de l'enthalpie et l'entropie de solution du système : alcanes-phase stationnaire à chaque température.

Phase	Isotrope		Nématique		Cristalline	
Alcane	ΔH^{sol} (kJ/mol)	ΔS^{sol} (J/mol.K)	ΔH^{sol} (kJ/mol)	ΔS^{sol} (J/mol.K)	ΔH^{sol} (kJ/mol)	ΔS^{sol} (J/mol.K)
C13	-20.095	-32.762	-36.16	-78.023	-26.331	-58.621
C14	-20.134	-34.449	-56.974	-82.624	-33.769	-80.936
C15	-18.403	-32.421	-57.156	-85.367	-34.357	-84.34
C16	-23.486	-46.241	-73.188	-91.298	-30.384	-76.509
C17	-26.695	-55.806	-77.797	-96.72	-34.267	-85.542
C18	-26.883	-57.99	-94.416	-98.641	-35.844	-93.059

Pour les sondes n-alcanes, l'aptitude à subir des interactions de dispersion augmente avec la longueur de la chaîne afin que ΔH^{sol} qui s'attend à augmenter (c'est-à-dire devenue plus négative) le long de la série. Et ces valeurs sont plus grandes dans la phase nématique par rapport aux autres phases.

À partir de ces résultats (Tableau III.4), les valeurs de ΔH^{sol} et ΔS^{sol} seront considérées pour les raisons évoquées ci-dessus.

B. Étude en fonction de la variation de l'enthalpie libre de solution

Connaissant les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie d'interaction d'une sonde et en appliquant l'équation suivante pour déduire l'enthalpie libre de solution [4,5].

$$\Delta G^{\text{sol}} = \Delta H^{\text{sol}} - T \Delta S^{\text{sol}}$$

Les résultats de l'enthalpie libre de solution à des températures données sont recueillis dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Variation de l'enthalpie libre (kJ/mol) de solution du système alcanes - phase stationnaire à chaque température.

T (C°)	ΔG^{sol} (kJ/mol)					
	C13	C14	C15	C16	C17	C18
170	-7.198	-6.344	-5.583	-4.801	-4.022	-3.252
160	-6.583	-5.747	-5.129	-4.164	-3.33	-2.573
150	-6.077	-5.363	-4.533	-3.768	-2.883	-2.218
140	-5.89	-5.114	-4.331	-3.584	-2.778	-2.046
129	-5.782	-4.835	-4.208	-3.381	-2.815	-2.021
126	-5.593	-4.547	-3.876	-3.168	-2.672	-1.897
124	-5.733	-4.671	-3.901	-3.205	-2.719	-2.243
119	-5.173	-4.303	-3.395	-2.774	-2.012	-1.249
110	-4.767	-3.95	-3.048	-2.229	-0.72	0.077
100	-3.871	-2.758	-2.042	-1.07	0.06	0.803

À partir des résultats de tableau III-5 ; on montre que les valeurs de ΔG^{sol} sont négatives indiquant que les interactions entre les sondes et la phase stationnaire sont spontanées ; et ces valeurs sont proportionnelle aux températures, sauf aux températures de transition où la phase stationnaire est instable.

C. Étude en fonction de la variation des coefficients d'activité à dilution infinie

Les coefficients d'activité à dilution infinie γ^∞ , ont été calculées à partir des valeurs correspondantes à l'aide V_g où m_s est la masse molaire de solvant et P° , la pression de vapeur saturante par l'équation de (Toppoff et al (1999)) [6,7]:

$$\gamma^\infty = \frac{237,15 R}{V_g m_s P^\circ}$$

Et on trace les courbes de variation de $\ln \gamma^\infty$ en fonction l'inverse de température $1000/T$ (Figure III.14):

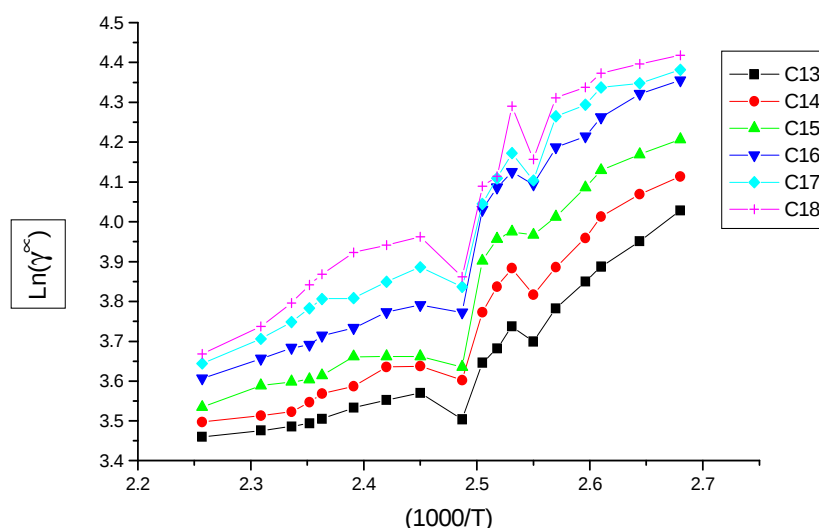


Figure III.14 : Évolution de $\ln \gamma^\infty$ des alcanes en fonction de $1000/T(K)$.

À partir le figure III.14, on montre que les coefficients d'activité à dilution infinie sont proportionnelles à l'inverse de températures sauf aux températures des transitions, où elles correspondant à des cassures.

D. Étude en fonction de la variation de l'enthalpie et l'entropie à dilution infinie

On déduit la variation d'enthalpie molaire ΔH^∞ et l'entropie molaire à dilution infinie ΔS^∞ à partir des coefficients d'activation à dilution infinie (γ^∞) basé sur l'équation suivante:

$$\ln \gamma^\infty = \frac{\Delta H^\infty}{RT} - \frac{\Delta S^\infty}{R}$$

Les résultats sont présentés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Variation d'enthalpie molaire et d'entropie molaire à dilution infinie de la série homologue d'alcanes pour la phase stationnaire étudiée.

Phase	Isotrope		Nématique		Cristalline	
Alcane	ΔH^∞ (kJ/mol)	ΔS^∞ (J/mol)	ΔH^∞ (kJ/mol)	ΔS^∞ (J/mol)	ΔH^∞ (kJ/mol)	ΔS^∞ (J/mol)
C13	2.485	3.226	29.12	12.986	18.574	6.133
C14	2.663	3.253	35.327	17.558	17.265	5.665
C15	6.783	4.031	23.529	26.78	14.729	4.083
C16	7.745	2.495	30.201	22.508	12.667	3.405
C15	9.869	8.266	40.811	29.104	19.887	5.814
C16	11.031	6.013	64.179	28.735	24.55	4.513

À partir des résultats du tableau III-6, on remarque que les valeurs d'enthalpie molaire à dilution infinie sont positives et plus grandes dans la phase nématique par rapport d'autres phases ; et l'entropie molaire du système sondes- phase stationnaire sont de même positives.

E. Étude en fonction de la variation de l'enthalpie libre à dilution infinie

On calcule la variation de l'enthalpie libre molaire à dilution infinie par les équations suivantes :

$$\Delta G^\infty = \Delta H^\infty - T\Delta S^\infty$$

$$\Delta G^\infty = RT \ln \gamma^\infty$$

Chapitre III : Résultats et discussion

Les résultats figurent dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : L'enthalpie libre molaire à dilution infinie de la série homologue d'alcane par la phase stationnaire à chaque température.

T (C°)	ΔG^∞ (kJ/mol)					
	C13	C14	C15	C16	C17	C18
170	12.759	12.894	13.03	13.301	13.437	13.527
160	12.527	12.663	12.935	13.176	13.356	13.47
150	12.34	12.565	12.725	13.075	13.401	13.619
140	12.211	12.495	12.59	12.97	13.232	13.553
129	11.948	12.172	12.255	12.686	13.003	13.258
126	11.638	11.964	12.073	12.529	12.744	12.826
124	12.049	12.468	12.894	13.319	13.366	13.513
119	12.339	12.689	13.094	13.506	13.762	13.902
110	12.393	12.795	13.165	13.588	13.828	13.942
100	12.505	12.773	13.062	13.522	13.605	13.719

À partir des résultats de tableau III.7, les valeurs d'enthalpie molaire libre à dilution infinie sont positives et plus grandes dans la phase nématique par rapport aux autres phases et on remarque ces valeurs sont proportionnelles aux nombre de carbone des sondes.

IV.1. Introduction

La synthèse de ce cristal liquide et la caractérisation par FTIR et la mesure de point de fusion ont été effectuée au laboratoire de recherche des sciences fondamentales et au laboratoire de recherche de génie des procédés et au laboratoire du département de chimie industrielle de l'université de Laghouat. La caractérisation par les autres méthodes à savoir MOP, RMN, DSC, ont été faites à l'université de Laghouat et à l'université d'Oran.

Dans cette partie nous présentons les différentes étapes et procédures pour la préparation des différents produits intermédiaires pour la synthèse du cristal liquide, puis les différentes méthodes de caractérisation IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , DSC, MOP et l'étude des propriétés thermiques et les paramètres thermodynamiques de ce cristal liquide par CPG.

IV.2. Réactifs utilisés

L'origine des réactifs et solvants utilisés au cours de ce travail est présentée dans le tableau suivante :

Tableau IV.1 : Les réactifs et les solvants utilisés.

Réactifs et solvants	Pureté	Origine
Hydroxyde de sodium	98 %	Biochem Chemo pharma
P-aminoacide-benzoïque	98%	Fluka
Acide sulfurique concentré	97%	Fluka
Hydrazide hydraté	25% d'eau	Fluka
Ethanol absolu	99,8%	Ridel-de Haen
Disulfure de carbone	99,94%	Prolabo VWR international
Acide chlorhydrique concentré	37%	Prolabo VWR international
Iodo-butane	99%	Fluka
P-methoxybenzaldéhyde	99%	Fluka
Hydroxyde de potassium	98 %	Fluka
Acétone	99.78 %	Biochem Chemopharma
Phénol	98 %	Fluka
Acide acétique glacial	99 %	Fluka

IV.3. Méthodes analytiques et équipements

Chaque produit synthétisé doit être caractérisé par plusieurs méthodes d'analyses physico-chimiques. Les appareils que nous avons utilisés pour ces analyses sont les suivantes :

IV.3.1. Le spectromètre FTIR

Les spectres FTIR sont enregistrés sur un spectromètre JASCO FTIR-4200. Les échantillons sont déposés sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR) model ATR PRO450-S. Le nombre d'onde des bandes est exprimé en cm^{-1} .

IV.3.2. Spectromètre RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker Avance DPX (300 MHz) en utilisant le chloroforme deutéré CDCl_3 pour RMN^1H et le diméthyl sulfoxyde deutéré DMSO-d_6 pour RMN^{13}C comme solvant à température ambiante. Les valeurs des déplacements chimiques (δ) sont exprimées en ppm et les constantes de couplage (J) en Hz. La multiplicité des signaux est indiquée à l'aide des abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplets), q (quadruplet), m (multiplet), dd (doublet de doublets).

IV.3.3. Point de fusion

Les points de fusion (T_f) sont mesurés dans un capillaire à point de fusion avec un appareil BUCHI Melting Point B-545.

IV.3.4. Chromatographie sur couche mince

Les contrôles chromatographiques sur couche mince sont réalisés sur des plaques de silice (Kieselger 60 F254 de 0,2 mm d'épaisseur, Merck).

IV.3.5. Calorimétrie à balayage différentiel

Les mesures de DSC ont été faites sous atmosphère d'Hélium à l'aide d'un appareil NETZSCH modèle DSC 204F1 équipé d'un calculateur électronique TADS (thermal analysis data station) qui permet de tracer la ligne de base et calculer les enthalpies équivalentes aux transitions avec une vitesse de chauffage de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, l'appareil a été étalonné par l'élément Indium (pureté : 99.9 %, point de fusion : 156.06°C , enthalpie de fusion : 28.45 J/g).

IV.3.6. Microscopie à lumière polarisée

L'observation par microscopie à lumière polarisée est réalisée avec un microscope AXIOSKOP ZEISS équipé d'une platine chauffante LINKAM THMS 600 raccordée au processeur LINKAM TMS 93. La photographie est prise à l'aide d'une camera FUJIX Digital Camera HC-300Z.

IV.4. Les étapes de la synthèse de cristal liquide

La synthèse du cristal liquide est effectuée en cinq étapes.

IV. 4.1. Première étape (réaction d'estérification)

Elle consiste à la préparation de l'éthyl-4-amino benzoate (produit I) (Schéma IV.1).

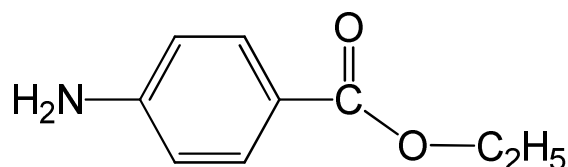


Schéma IV.1 : La structure de L'éthyl-4-amino benzoate.

A. Protocole expérimental

Dans un ballon de 500 ml équipé d'un réfrigérant à reflux et d'un système d'agitation, on introduit: (6.8g, 0.05 mol) d'acide 4-amino-benzoïque; 60 ml d'éthanol absolu distillé ;

On coule lentement, tout en agitant, 8ml d'acide sulfurique concentré puis on chauffe à reflux pendant 3 heures.

Après, on refroidi à température ambiante et on le fait couler sur 100ml d'une solution de soude à 10 % et 100g de glace pilée, on agite vigoureusement.

On filtre sur büchner et on rince avec l'eau glacée, ensuite on laisse sécher le produit à l'air.

Une fois le produit est séché, on le recrystallise dans l'éthanol ; l'ester obtenu est sous forme d'un solide blanc ^[1] de température de fusion $T_f = 89\text{ °C}$ (littérature: $T_f = 87$ à 91 °C) et un rendement $R = 88\%$ (littérature: $R = 89\%$) ^[2].

B. Propriétés spectroscopiques

FTIR (ATR, $\nu\text{ cm}^{-1}$): 1573 et 1474 (C=C Ar), 3010 (C-H Ar), 3340 et 3421 (N-H amine primaire), 1273, 1366 (C-N amine primaire), 1680 (C=O), 1170 (C-O-C), 2984, (C-H aliphatique, éthyle) (Annexe 3).

IV. 4.2. Deuxième étape (réaction de substitution)

Elle consiste à la préparation de 4-amino-benzohydrazide (produit II) (Schéma IV.2).

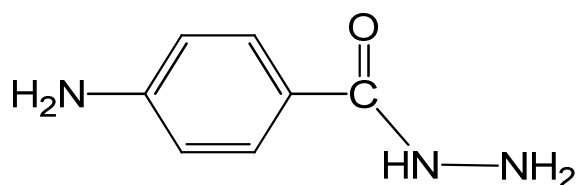


Schéma IV.2 : La structure du 4-aminobenzohydrazide.

A. Protocole expérimental

Dans un ballon, on met (5g, 0,03 mol) de produit I qui est solubilisé dans 12.5 ml d'éthanol ensuite on ajoute au mélange 7.5 ml d'hydrazine hydratée, on chauffe le mélange à reflux pendant 4 heures.

Après refroidissement du mélange à température ambiante 25 °C , on filtre et on laisse notre produit sécher à l'air libre.

Après recrystallisation dans l'éthanol, on obtient un précipité blanc ^[1], sa température de fusion est $T_f = 223\text{ °C}$ (littérature $T_f = 221$ à 228 °C) et son rendement $R = 76\%$ (littérature $R = 76\%$) ^[2].

B. Propriétés spectroscopiques

FTIR (ATR, ν cm^{-1}): 3305, 3343, 3423 (NH_2 , NH Hydrazide), 1626 (CO-NH Amide).
(Annexe 4).

IV. 4.3. Troisième étape (réaction de cyclisation)

Cette étape consiste à la préparation de 5-[4-amino phenyl]-1, 3,4-oxadiazole-2-thiol (produit III) (Schéma IV.3).

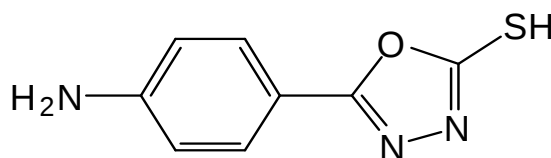


Schéma IV.3 : La structure du 5-[4-amino phenyl]-1, 3,4-oxadiazole-2-thiol.

A. Protocol expérimental

Dans un ballon à fond rond et à $T = 0^\circ\text{C}$, (3g, 0.02 mol) de produit (II) est dissoute dans 30 ml d'éthanol. Ensuite on ajoute 1.2g de KOH et on agite toujours à $T = 0^\circ\text{C}$ pendant 20 mn. Puis on ajoute goutte à goutte 1.5 ml de disulfure de carbone. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 24 heures.

Après évaporation du solvant à l'aide d'un rota-vapeur on verse 25 ml d'eau distillée froide dans le soluté.

On ajoute au mélange l'HCl (10%) goutte à goutte, jusqu'à l'obtention d'un précipité qui est ensuite filtré et séché à l'aire libre.

Une fois le produit est séché, on le recristallise dans l'éthanol, le produit obtenu est sous forme d'un solide jaune ^[1], sa température de fusion est $T_f = 241^\circ\text{C}$. (Littérature $T_f = 240$ à 243°C) et son rendement $R = 85\%$ (littérature $R = 96\%$) ^[2].

B. Propriétés spectroscopiques

FTIR (ATR, ν cm^{-1}): 3350 et 3446 ($-\text{NH}_2$), 2600 (S-H), 700 (C-S). (Annexe 5).

IV. 4.4. Quatrième étape (réaction d'alkylation)

Elle consiste à la préparation de 4-[5-(butylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl] aniline (produit IV) (Schéma IV.4).

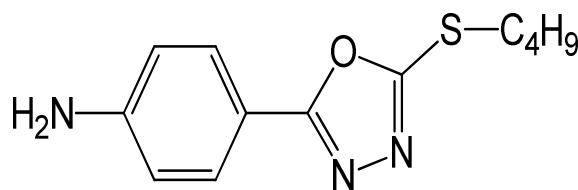


Schéma IV.4 : La structure du 4-[5-(butylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl] aniline.

A. Protocol expérimental

Dans un ballon à fond rond, on met (0.5 g, 0.002 mol) du produit III solubilisé dans 20 ml d'éthanol, ensuite on ajoute 0.12 g d'hydroxyde de potassium KOH solubilisé dans un minimum d'une quantité d'eau distillée (2 à 3 gouttes) puis on chauffe le mélange à reflux pendant 1/2 heure avec agitation.

Après on ajoute 0.8 ml d'iodo-butane $\text{C}_4\text{H}_9\text{-I}$ goutte à goutte pour l'obtention du produit IV et on le laisse chauffer à reflux pendant 3.5 heures.

Après évaporation du solvant à l'aide d'un rota-vapeur, on verse l'eau distillée froide peu à peu sur le soluté jusqu'à formation du précipité qui sera après filtré et séché à l'air libre.

Après le séchage du produit, on le recristallise dans l'éthanol, le produit obtenu est sous forme d'un solide orange ^[1] avec une température de fusion $T_f = 115^\circ\text{C}$, (Littérature $T_f = 114$ à 118°C) et un rendement $R = 80\%$ (littérature $R = 90\%$) ^[2].

B. Propriétés spectroscopiques

FTIR (ATR, ν cm⁻¹): 2854 - 2924 (CH, aliphatique), 1630 (C=N, oxadiazole), 1176 (C-O-C, oxadiazole). (Annexe 6).

IV. 4.5. Cinquième étape (réaction de condensation)

Elle consiste à la préparation de 1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-butylthio-1.3.4-oxadiazol-5-yl] benzène (produit V) (Schéma IV.5).

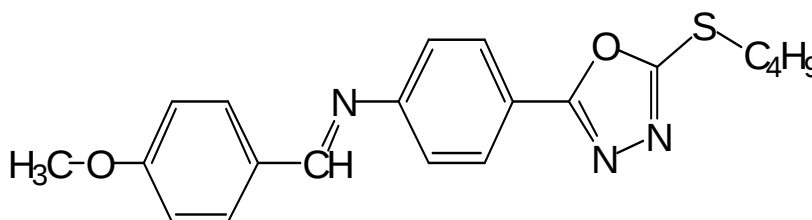


Schéma IV.5 : La structure du 1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-butylthio- 1.3.4-oxadiazol-5-yl] benzène.

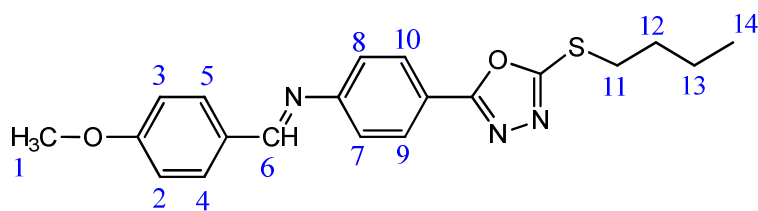
A. Protocol expérimental

On fait dissoudre une mole de produit IV et une mole de p-methoxy-benzaldéhyde dans 10 ml de l'éthanol absolu et on ajoute 1ml d'acide acétique glacial, le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3 heures.

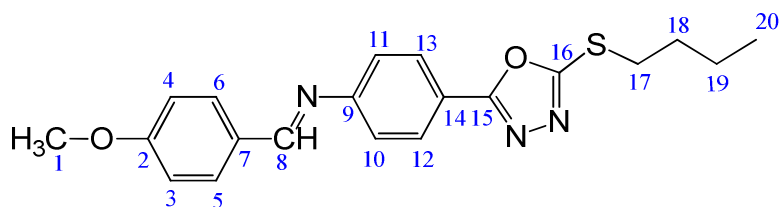
Après refroidissement du mélange, on obtient des cristaux jaunes on recristallise dans l'éther de pétrole avec un rendement de 87% et une température de fusion de 119 C°.

B. Propriétés spectroscopiques

FTIR (ATR, ν cm⁻¹): 2919-2851 (C-H, aliphatique), 1600 (C=N Imine) ; 1165 (C-O-C, oxadiazole). (Annexe 7), (Annexe 8).



RMN-¹H (CDCl₃, δ ppm): 0.95-1.00 (t, 3H; *J* = 7.2 Hz; H-14), 1.26 (m, 2H; *J* = 7.2 Hz; H-13), 1.83 (qui, 2H; *J* = 7.2 Hz; H-12), 3.28-3.33 (t, 2H; *J* = 7.6 Hz; H-11), 3.88 (s, 3H; H-1), 6.99-7.01 (d, 2H; *J* = 8.4 Hz; H-2, H-3), 7.26-7.29 (d, 2H; *J* = 8.4 Hz; H-4, H-5), 7.85-7.88 (d, 2H; *J* = 8.8 Hz; H-7, H-8), 8.00-8.03 (d, 2H; *J* = 8.4 Hz; H-9, H-10), 8.40 (s, 1H; H-6; imine).



RMN-¹³C (DMSO-d₆, δ ppm): 13.51(1C; C-20), 21.76 (1C; C-19), 31.29 (1C; C-18), 31.92 (1C; C-17), 55.46 (1C; C-1), 114.30 (2C; C-3, C-4), 120.65 (2C; C-10, C-11), 121.55 (1C; C-14), 127.73 (2C; C-5, C-6), 128.84(1C; C-7), 130.86 (2C; C-12, C-13), 155.22 (1C; C-9), 160.72 (1C; C-8), 162.69 (1C; C-2), 163.62 (1C; C-16), 164.97 (1C; C-15).

IV.5. Étude du cristal liquide par chromatographie en phase gazeuse

IV.5.1. Introduction

L'étude des paramètres thermiques et thermodynamiques du cristal liquide synthétisé, dans leurs différents états solide, nématique et liquide, est réalisée en les utilisant comme phase stationnaire dans une colonne capillaire en verre. Des molécules d'alcane sont injectées en mode programmation de température et leurs paramètres chromatographiques sont déterminés.

IV.5.2. Appareillage

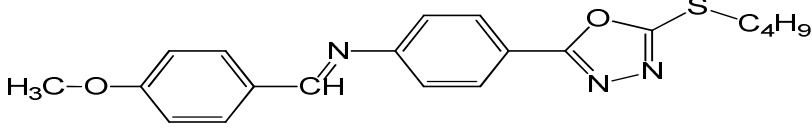
Le chromatographe utilisé est de type PERKIN ELMER auto système XL et est équipé de :

- ✓ Un détecteur FID.
- ✓ Un injecteur mode SPLIT-SPLITLESS.
- ✓ Un intégrateur mode PE NELSON model 1022.
- ✓ Une imprimante EPSON LQ 2090.
- ✓ Le gaz vecteur employé est l'hydrogène H₂.

IV.5.3 Remplissage de la colonne

La colonne utilisée est une colonne capillaire en verre borosilicaté ; leur dimension, la formule de phase stationnaire et la masse imprégnée sont regroupés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Dimension de la colonne, masse imprégnée et formule de la phase stationnaire utilisée.

Formule	
Nom	1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-butylthio- 1.3.4-oxadiazol-5-yl] benzene
Masse imprégnée (mg)	11.9
Masse molaire (g/mol)	367
Longueur de la colonne (m)	30
Diamètre de la colonne (mm)	0,25

La colonne capillaire est en verre borosilicaté. Ils sont recouvert par le procédé connu sous le nom " technique dynamique " utilisée pour l'imprégnation de la phase stationnaire sur la paroi de verre intérieure.

Après traitement de la surface interne du verre par dépôt de chlorure de sodium NaCl, cette paroi est ensuite désactivé par l'imprégnation du polyéthylène glycol (PEG), puis conditionnée par chauffage. La phase stationnaire est ensuite imprégnée sur la paroi interne de la colonne par une solution de rinçage du cristal liquide dans le dichlorométhane sous pression d'azote. Le solvant (dichlorométhane) est ensuite évaporé et enfin les colonnes sont conditionnées pendant 8 heures dans le four de chromatographe en phase gazeuse de 60 à 175 ° C avec une vitesse de chauffage de 2°C/min.

Protocol expérimental

A-Traitement de la colonne (dépolissage)

Ce traitement a pour but de modifier les parois internes de la colonne, qui permettent à la phase stationnaire de s'adhérer à la paroi traitée de la colonne, cette modification peut se faire par une attaque chimique ou dépôt de fines particules adhérentes de NaCl.

Dans notre travail nous avons choisi la deuxième méthode qui est traité par la manière suivante :

La préparation de la solution de 10% de NaCl saturé dans le méthanol, puis 3 à 8 ml de 1,2-dichloroéthane sont ajoutés au mélange pour réaliser une émulsion stable et laiteuse.

La solution va être poussée à travers la colonne à l'aide d'un gaz inerte N_2 à de très faible vitesse, ensuite le solvant est évaporé par passage d'un courant d'oxygène pendant 24 heures, le verre devient opaque ce qui confirme que les particules de NaCl ont été déposés.

La colonne est placée dans un four à température programmée 300 °C pendant deux heures afin de recristalliser les agglomérats de NaCl, cette opération est suivie d'une désactivation ^[3].

B- Désactivation

Cette opération a pour but de réduire le nombre de sites actifs du verre, responsable de phénomènes d'activité de surface indésirables Silanol Si-OH (acide) Siloxane Si-O-Si (basique), la désactivation est réalisé par la suite avec du polyéthylène glycol. La colonne est séchée puis placée dans un four chauffé à 270°C pendant 24 heures.

C- Le Remplissage

Pour le remplissage de la colonne, il existe deux méthodes : la méthode statique et la méthode dynamique.

Pour notre travail nous avons choisi la deuxième méthode.

La méthode statique

Elle a été proposée par **Bouche** et **Verzelle**, la colonne est complètement remplie par une solution diluée de phase stationnaire dans un solvant, il faut ensuite sceller une extrémité de la colonne et enfin faire le vide à partir de l'autre extrémité.

L'avantage de cette méthode est que l'on connaît exactement la quantité de la phase stationnaire mise dans la colonne, mais elle est difficile à mettre en œuvre ^[4].

La méthode dynamique

Elle consiste à remplir une dizaine de spires par une solution à 10% de phase stationnaire dans un solvant approprié, cette solution est ensuite poussée par un faible courant d'azote jusqu'à ce qu'elle traverse toute la colonne. On laisse circuler le gaz vecteur pendant une nuit pour effectuer l'évaporation totale du solvant ^[5].

D-Conditionnement

La colonne préparée doit être conditionnée avant d'être testée. Elle est branchée du côté de l'injecteur seulement, sans être connectées au détecteur ; ensuite elle est soumise à un conditionnement progressif sous courant du gaz vecteur à faible débit, est portée à une température inférieure à la température limite d'utilisation de la phase stationnaire pendant 8 heures.

Cette étape permet d'éliminer toutes les impuretés volatiles et d'homogénéiser la surface de la colonne.

IV.5.4. Les conditions expérimentales

Les conditions expérimentales sont :

- Le débit de sortie D_s et le débit de fuite D_f du gaz vecteur qui est l'hydrogène.
- La pression du gaz vecteur P_g .
- La pression d'entrée P_e et la pression de sortie P_s .
- Température de l'injection T_{inj} .
- Température de détecteur $T_{dét}$.
- Débits des gaz de la flamme, D_{air} et D_{H_2} .
- Température du four T_{four} .

A. Détermination de la pression optimale

Pour déterminer la pression optimale de gaz vecteur, on a injecté le mélange d'alcanes avec variation de la pression de 0 à 12 psi. Les temps de rétention obtenues nous ont permis de calculer le nombre de plateaux théoriques et de tracer la courbe de Van Deemter $HEPT = f(P)$ (figure IV.1).

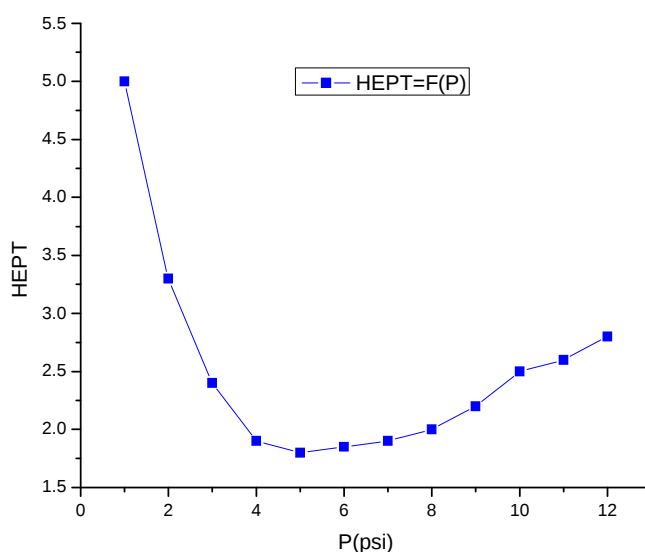


Figure IV.1 : La courbe de Van Deemter.

À partir de la courbe de Van deemter, on peut déduire la valeur de la pression optimale qui est de 5psi.

B. Mesure du débit du gaz vecteur

Pour mesurer le débit du gaz, il faut éteindre la flamme du détecteur puis fixer la pression à 5 psi qui est la pression optimale.

D'un autre coté on prend le débitmètre, et on introduit un peu de mousse en utilisant le snoop. Le débit obtenu est de 1.4 ml/min.

Les valeurs des pressions, les débits et les températures sont mentionnées dans le **tableau IV.3**.

Tableau IV.3 : Les conditions expérimentales.

Débit du gaz vecteur (ml/min)	1.4
Pression du gaz vecteur (Psi)	4.6
Pression d'entrée (Psi)	5
Pression de sortie (Psi)	14.69
Température de l'injection (°C)	250
Température de du détecteur (°C)	250
Débit de fuite (ml/min)	62.5
Débit de l'air (ml/min)	250
Débit d'hydrogène (ml/min)	30
Température du four (°C)	50 à 175

IV.5.5. Choix des molécules sondes

Pour cette étude nous avons injecté six alcanes (C13, C18) de volatilités différentes, une quantité de 0.1µl de chaque alcane a été injecté trois fois et à chaque température.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est de synthétiser, caractériser et étudier par différentes techniques d'analyse un nouveau cristal liquide monomérique nématique :

“ 1-[4-methoxy benzylidene amino]-4-[2-butylthio-1, 3, 4-oxadiazole-5-yl] benzene ”

Cette synthèse a été faite avec succès suivant cinq étapes chimiques.

La structure chimique de tous les composés intermédiaires a été confirmée par FTIR, la mesure de point de fusion et la CCM sauf celle du produit final qui a été analysé par les techniques RMN-¹H, RMN-¹³C, MOP, DSC et CPG.

Les points de fusion et les rendements obtenus pour les produits intermédiaires sont très proches de celles de la littérature et avec un bon rendement pour le produit final qui est de 87 %.

L'analyse calorimétrique différentielle DSC nous a permis de dire que notre phase possède deux températures de transition, de la phase cristalline au nématique à 119°C et du nématique au liquide à 129°C.

La technique de chromatographie en phase gazeuse, nous a aidé à déterminer ces températures tout en utilisant une série homologue d'alcanes (C13,..., C18) dans le cadre de l'étude thermique et l'étude thermodynamique de ce cristal liquide.

Les résultats obtenus par CPG nous mènent à conclure que tous les composés d'alcanes injectés confirment bien les résultats trouvés par DSC d'une part et la capacité de séparation de ces composés d'autre part.

En particulier, la phase cristalline liquide a mieux séparé la série d'alcanes où la phase nématique a montré une meilleure séparation.

Les valeurs thermodynamiques molaires de solution des sondes d'alcanes et la phase stationnaire ont montré un effet exothermique et des interactions très fortes entre les sondes d'alcanes et la phase stationnaire CL.

Conclusion générale

Mais les valeurs thermodynamiques molaires à dilution infinie ont montré un effet endothermique et pas des interactions très forts entre les sondes d'alcanes et le cristal liquide au cours de séparation donc toute modification du comportement n'est pas significative et ces valeurs plus élevées dans la phase nématique par rapport aux autres phases.

Les résultats présentés ici peuvent aider à l'interprétation de LC -interactions solvant et ont également des implications pour la performance analytique de phases stationnaires cristallines liquides.

Cette étude pourra être enrichie par une étude chromatographique en phase liquide (HPLC) en utilisant plusieurs sondes (alcools, produits naturels, etc....).

Chapitre. I

- [1] T. J. Sluckin, **2005**, Bunzen Magazin, 7, 122.
- [2] O. Lehmann, **1889**, Z. Phys. Chem., 4, 462.
- [3] F. Reinitzer, **1888**, Monatsch. Chem., 9, 421.
- [4] R. Virchow, **1854**, Virchows Archiv, 6, 571.
- [5] L. Gattermann, A. Ritschke, **1890**, Ber. Deut. Chem. Ges, 22, 1738.
- [6] G. Friedel, **1922**, Ann. Physique, 18, 273.
- [7] G. H. Heilmeyer, W. Helfrich, **1970**, Appl. Phys. Lett., 16, 155.
- [8] M. Schadt, W. Helfrich, **1971**, Appl. Phys. Lett., 18, 127
- [9] D. Pauluth, K. Tarumi, **2004**, J. Mater. Chem., 14, 12, 19.
- [10] P.G. De Gennes, J. Prost, **1993**, The physics of Liquid Crystals, Oxford University Press, London – Kirwisch P. Bremer; M. Angew., Chem., Int. Ed, 2000, 39, 4216.
- [11] G. Vertogen, W. H. de Jeu, **1988**, Thermotropic liquid crystals, fundamentals Springer-Verlag, Berlin, Ch. 5-8.
- [12] W. Maier et A. Saupe– Z. Naturforsch, **1958**, 13a, 564, 14a, 882, 959; **1960**, 15a, 287.
- [13] H. Schiff, **1864**, Justus Liebigs Ann Chem; 131(1), 118-9.
- [14] Chuan Ya-wui, I. A. Savich, A. V. Lapitskii, V. R. Samorukov, L. G. Titov, **1960**, Vestn.MGU, 40, 3.
- [15] I. Stronski, **1976**, Extraction of chelates of some metal ions with aromatic schiff bases, J. Radioanal. Chem., 33(2), 153-161.
- [16] M. Barón, **2001**, Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals, Pure Appl. Chem., 73(5), 845–895.
- [17] M. Warenghem, J.F. Henninot, G. Abbate, **1998**, Non linearly induced self waveguiding structure in dye doped liquid crystals confined in capillaries. Opt. Express, 2(12), 483–90.
- [18] S. Fuller, J. Hapwood, A. Rahaman, N. Shinde, G.J.T. Tiddy, G.S. Attard, O. Howell, S. Sproston, **1992**, Liq. Cryst., 6(12), 521, 695.
- [19] J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia, **2001**, Dendrimers and Other Dendritic Polymers, John Wiley & Sons, Ltd: New York, 441-461.

Bibliographies

- [20] C. Tschierske, **1998**, Non-conventional liquid crystals-the importance of micro-segregation for self-organisation, *J. Mater. Chem.*, 8, 1485-1508.
- [21] A.J.Slaney, K. Takato, J.W. Goodby, **1998**, Defect Textures in Liquid Crystals, in, *The Optics of Thermotropic Liquid Crystals*, eds., S. Elston, and R. Sambles (Taylor and Francis Ltd.) 13, 307
- [22] S. Friberg, **1976**, Lyotropic liquid crystals and the structure of biomembranes, *advan. chemist Amer. Chem Soc*, 152.
- [23] B. Senyuk., *Liquid Crystals: a Simple View on a Complex Matter* ,in D. Demus, **1978**, *Textures of Liquid Crystals*, New York,.
- [24] B. Millaud, A. Thierry et A. Skoulios, **1978**, Étude de la texture de la phase nématique lyotrope de polymères à chaînes « rigides », *J. Phys. France* 39(10), 1109-1115.
- [25] J. P. Marcerou, H. T. Nguyen, N. Bitri, A. Gharbi, S. Essid & T. Soltani, **2007**, Field-temperature phase diagrams in chiral tilted smectics, evidencing ferroelectric and ferrielectric phases, *J. Eur. Phys.*, 23(3), 319-328.
- [26] D. A. Ford, M. S. Morris, J. H. Coles, **2006**, Photonics and lasing in liquid crystals, *Materials today*, 9 (7-8) 36-42.
- [27] S. Abraham, S. Paul, G. Narayan , S.K Prasad, D.S. S. Rao, N. Jayaraman, S. Das, **2005**, Observation of a Chiral Smectic Phase in Azobenzene-Linked Bolaamphiphiles Containing Free Sugars, *Adv. Funct. Mater.*, 15(10), 1579-1584.
- [28] S. Chandrasekhar, **1992**, *Liquid Crystals* 2nd Ed,Cambridge University Press, Cambridge.
- [29] G. W. Gray, J. W. Goodby, **1984**, *Smectic liquid crystals: textures and structures*, Leonard Hill, Glasgow and London. 8.
- [30] J. Brettar, **2004**, La chiralité planaire du ferrocène : un nouveau concept pour l'élaboration de matériaux mésomorphes optiquement actifs, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel.
- [31] D.C. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, **2002**, Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics, *Adv. Mater.*, 14(2), 99–117.
- [32] P. Fernandes, **2007**, Nouvelles études structurales de cristaux liquides par réflectivité et diffraction résonante des rayons X, Université Bordeaux 1, Philippe Barois.

Bibliographies

- [33] D. Scanu, **2006**, Conception de dyades liquides-cristallines ferrocènefullerène, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 5.
- [34] S. Matsumoto, I. Kadota, **1991**, Liquid Crystals-Fundamentals and Applications Kogyochosa-kai, Tokyo, Japan.
- [35] S. Sergeyev, W. Pisula, Y.H. Geerts, **2007**, Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. Chem. Soc. Rev., 36(12), 1902-1929.
- [36] A.S. Matharu, S. Jeeva, P.S. Ramanujam, **2007**, Liquid crystals for holographic optical data storage, Chem. Soc. Rev, 36, 1868-1880.
- [37] A. Solgadi, L. Jean, M.C .Lasne, J. Rouden, J. Courtieu, A. Meddour, **2007**, NMR in chiral polypeptide liquid crystals: the problem of amines, Tetrahedron Assymetry, 18 (13), 1511-1516.
- [38] P.R. Richardson, S.P. Bates, J. Crain, A.C. Jones, **2000**, Structure and properties of isolated liquid crystal molecules: jet spectroscopy and ab initio calculations of 4-cyanobiphenyl, Liq. Cryst., 27 (6), 845.
- [39] H. Kelker, Z. Fresenius, **1963**, Kristallin-flüssige Schmelzen als stationäre Phasen in der Gas-Flüssigkeits-Verteilungs chromatographie, Anal. Chem. 198(3), 254-266.
- [40] H. Zashke, H. Schubert, F. Kusc, and D. Dinger., **1973**, Compounds for use in liquid-crystal mixtures, J. Prakt. Chem., 315, 315.
- [41] J. Hausschild, H. Kress, H. Schubert, D. Demus., **1975** , Ger (East), 117014.
- [42] A. Boller, M. Cereghetti, H. Scherrer, **1978**, J. Org. Chem., 33 (4), 433.
- [43] M. A. Vidensek, **1990**, The synthesis and characterization of bonded liquid crystal stationary phases for in high performance liquid chromatography, mémoire Master, université de San Jose State.
- [44] Z. Wang. **1995**, Synthesis and characterization of liquid crystal-like stationary phases for high performance liquid chromatography, mémoire Master, université de San Jose State.
- [45] J. Kieffer, **2000/2001**, Synthèse et étude de mésophases lyotropes du poly-(β -phénéthyl-L- aspartate) comme milieu RMN pour la discrimination énantiomérique, rapport du stage de DEA, Université de Paris-sud (Orsay).

Bibliographies

- [46] B. Dardel, **2002**, Dendrimères liquides cristallins du fullerène, thèse de doctorat, université de Neuchâtel.
- [47] L. Cseh, C. Csunderlik et Otilia Costisor, **2005**, New Compound with Potential Liquid Crystal Properties. III. Synthesis, Characterization and Mesomorphic ordering of N, n'-bis-[4-(4'-octyloxy-benzoic)-ester-benzyliden-n-propyl]-piperazine, Institute for Chemistry Timisoara of the Romanian Academy, 24 Bv. M. Viteazul.
- [48] Z. N. Kayani, S. Riaz, S. Naseem, **2008**, Synthesis and Degradation Studies of Nematic (N*) Liquid Crystals, Centre for Solid State Physics, University of the Punjab, Lahore, Pakistan.
- [49] Q. Zhang, L. Jiao, Changsheng Shan, Peng Hou, Bin Chen, Xiaoyu Xu et Li Niu. **2008**, Synthesis and characterisation of novel imidazolium-based ionic liquid crystals with a p-nitroazobenzene moiety, University Changchun, China.
- [50] S. Silong, A. A. Salisu, M.Z. Ab Rahman and A.Mansor ,**2009**, Nematic and Smectic Mesophase from Calamitic Bisazobenzene Liquid Crystal: Synthesis and Characterization of 1- Methoxyhexyloxy-4'-(4-Phenylazo) Azobenzene Hybrid Molecule, School of Science, University Malaysia Sabah, Locked Bag 2073, 88999 Kota Kinabalu Sabah, Malaysia.
- [51] L. Zadoina, **2010**, Composites polymère mésomorphe/nanoparticules magnétiques: vers un matériau magnéto-stimulable, thèse du doctorat, université de Toulouse.
- [52] S. Tiong Ha, Lay-Khoon Ong, Yasodha Sivasothy and Yip-Foo Win, **2010**, Synthesis of new schiff bases with Dialkylamino End Groups and effect of terminal braching on mesomorphic properties, l'université de Tunku Abdul Rahman et l'université de Malaya, Kuala lumpur, Malaysia.
- [53] S. Tiong Ha, L. -Khoon Ong, Yasodha Sivasothy, Guan-Yeow Yeap, Peng-Lim Boey and Hong-Cheu Lin ,**2010**, New Mesogenic Schiff Base Esters with Polar Chloro Substituent: Synthesis, Thermotropic Properties and X-Ray Diffraction Studies, University Tunku Abdul Rahman, Jln University, Bandar Barat, 31900 Kampar, Perak, Malaysia.
- [54] R.B. Patel, A.V. Doshi, **2011**, Synthesis and Study of a New Homologous Series of Cis n-Propyl-p-(p/n-alkoxy Cinnamoyloxy) Cinnamates, Chemistry Department ,K.K. Shah Jarodwala Maninagar Science College, Ahmedabad- Gujarat, India-380008.

Bibliographies

- [55] L. Lamouline, **2011**, Synthèse organique et caractérisation physico-chimique de CL ferroélectriques conçus pour l'optique non linéaire, thèse de doctorat, Université de Sherbrooke.
- [56] Guerra Sebastiano, **2012**, La chimie click au service des cristaux liquides : du concept à l'application thèse de doctorat, université de Neuchâtel.
- [57] D. Grelet, **2012**, Les Cristaux liquides moléculaires et colloïdaux des mésophases pour le photovoltaïque à l'auto-organisation de virus, thèse de doctorat, université de Bordeaux.
- [58] O.H Karabey, **2012**, Les antennes à cristaux liquides pour une localisation plus rapide et moins coûteuses,- <http://www.pocketgpsworld.com/New-Liquid-Crystal-Antenna-Design-Promises-Better-Reception-4225.php>.
- [59] H. N. Chauhan, V. R. Patel , A. V. Doshi , **2013**, Synthesis and Evaluation of Liquid Crystalline Properties of a Novel Homologous series : α -3-[4'-n-Alkoxy Benzoyloxy] Phenyl- β -4''-Nitro Benzoyl Ethylenes , Mol. cryst. Liq. Cryst., 548(1), 220-227.
- [60] T. N. Govindaiah, H.R. Sreepad, X. Nagappa, **2013**, Optical and Thermal Characterization of Binary Mixtures of liquid Crystals, Mol. cryst. Liq. Cryst., 574(1), 101 - 108.

Chapitre.II

- [1] M. Tswett, **1906**, Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen, Ber. Dtsch. Botan. Ges., 24, 316-323.
- M. Tswett, Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylle, Ber. Dtsch. Botan. Ges., 24, 384-393.
- [2] R. Kuhn, E. Lederer, **1931**, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 64, 1349 -. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 197, 141.
- [3] T. Reichstein, K. Glatz, **1938**, Helv. Chim. Acta., 21, 197.
- [4] Z. Moloster, **1957**, Contribution à l'identification des colorants par chromatographie sur papier. Différentes applications, Université de Paris.
- [5] A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, **1941**, A new form of chromatogram employing two liquid phases, J. Biochem. , 35, 1358.
- [6] R. Consden, A. H. Gordon, and A. J. P. Martin, **1944**, Qualitative analysis of proteins: a partition chromatographic method using paper, J. Biochem., 38, 224.
- [7] A. T. James and A. J. P. Martin, **1952**, Gas-liquid partition chromatography. A technique of the analysis of volatile minerals, J. Biochem., 50, 697.
- [8] V. Jacob, **2009**, Principes généraux de la chromatographie, 1-25.
- [9] A. Touabet, **1999**, Quelque aspect de la chromatographie en chimie organique et organométallique, Thèse de docteur-es-sciences en chimie U.S.T.H.B.
- [10] D.R.Browning, **1971**, Chromatographie, Ed Massoson et cis, paris, 10.
- [11] M .Caude, A. Jardy , **1994**, Chromatographie en phase liquide- Théorie et méthodes de séparation. In Techniques de l'Ingénieur, P1, 456.
- [12] E N S P M, **1988**, principes des techniques analytiques par chromatographie, formation industrie.
- [13] D. A .Sliepcevich, D. Gelosa , **2003** , Gas and Liquid chromatography , Ed S. Carrà in EOLSS, Eolss. Publishers, Oxford,UK.
- [14] F. Gremy, **1988**, Elément de biophysique, Ed. Flammasion formation industrie Paris, 389, 391.

Bibliographies

- [15] F. Rouessac, A. Rouessac, **2000**, Analyse Chimique – Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. 5ème ed., Dunod, Paris.
- [16] D. A. .Skoog ,J. J. leary ,**1992** , Gas chromatography principales of instrumental Analysis ,Vol. IV (ed) ,Olardo saunder college Publishing , 873-962.
- [17] K. D. Bartle, P. Myers, **2002**, History of gas chromatography, trends in analy. chem., 21, 547.
- [18] E. Roth, **1991**, Traité analyse chimique et caractérisation, P₂, technique de l'ingénieur, Ed Istra, Paris ,1485-5.
- [19] M. Chavane, G.J.Boudoin, A. Jullien, E. Flamant, **1991**, Chimie organique expérimentale, Ed. Modula, Paris, 4.
- [20] F. Hardouin, S. Mery, M.F. Achard, L. Noirez, P. Keller, **1991**, J. Phys. II, France 1,511.
- [21] T. J. Betts, Charmaine, M. Moir and A. I. Tassone,**1991**, Use of a liquid crystal stationary phase at temperatures below its melting point for the gas chromatographic study of some volatile oil constituents ,J. Chromato., 547 ,335-344.
- [22] Z. Witkiewicz , J. Oszczudlowski ,M. Repelewicz , **2005**, Liquid-crystalline stationary phases for gas chromatography , J. Chromato. A, 1062, 155-174.
- [23] J. N. Rouzaud, A. Oberlin, **1989**, Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons, Elsevier, 27(4), 517-529.
- [24] B. Duval, J. M. Guet, J. R. Richard, J. N. Rouzaud, **1988**, Coke properties and their microtexture. Part III: First results about relationship between microtexture and reactivity of some cokes, Fuel Processing Tech. 20, 163-175.
- [25] G. Buckton , J. Dove, P. Davies, **1999**, Isothermal microcalorimetry and inverse phase gas chromatography to study small changes in powder surface properties, International J. of Pha., 193, 1, 13-19.
- [26] C. R. De Schaefer, M. E. F. De Holgado , E.L. Aranciaba , **2001**,Sucrose derivative surfactants studied by inverse gas chromatography, J. of Colloid and Interface Sci.,239(1), 222-225.
- [27] M.D. Ticehurst, P. York, R.C. Rowe, S.K. Dwivedi , **1996**, Characterization of the surface properties of α -lactose monohydrate with inverse gas chromatography used to detect batch variation, International J. of Pha. Sci., 141(1-6), 93-99.

Bibliographies

- [28] E. Brendlé, H. Balard, E. Papirer, **1998**, Étude par chromatographie gazeuse inverse, à concentration finie, des propriétés de surface d'échantillons obtenus par traitement thermique de la goethite ., J. Phys. Chem., 95 , 1685-1710.
- [29] E. Brendle, E. Papirer, **2007**, Powders and fibers: interfacial science and applications, CRC Press, New-York, Chapter 2, 47-122.
- [30] J. S. Aspler , **1985**, Theory and Applications of Inverse Gas Chromatography, in Chromatographic Science , ed by S.A. Liebman, and E.J. Levy, Marcel Dekker, New York, 29.
- [31] V. I. Nazarova, K. D. Shcherbakova, **1992**, Chromatographic Properties of Graphitized Thermal Carbon Black Modified with a Monolayer of Liquid Crystal. J. Chromatogr., 600, 59-65.
- [32] G. Y. Yeap, W. Koh, Y. Nakamura, Z. Cheng, **2002**, Molecular Crystals Liquid Crystals, 381,169-178.
- [33] D. Belaidi, S. Sebih, S. Bouda, M. H. Guermouche and J. P. Bayle, **2005**, J. Chromatogr. A., 1087, 52.
- [34] M. Benalia, A. Y. Badjah-hadj-ahmed, M. Djedid, B. Y. Meklati and A. H. AL-Dujaili , **2007**, J.Chromatogr., 66 (7-8), 565-570.
- [35] C. L. Young, **1979**, Physicochemical measurement by gas chromatography, Wiley-interscience, 632.
- [36] J. Derminot, **1900**, Physicochimie de polymères & surfaces par chromatographie gazeuse, collection de l'ANRT, Paris, 178.
- [37] Y. Pomeranz, et C.E. Meloan, 1978, Food Analysis: Theory and Practice, The AVI Publishing Company, Inc., Wesport, Conncticut., 709.
- [38] L. Didaoui, Effet des hautes températures et du mode de préparation des colonnes capillaires, **1996**, thèse de docteur-es- sciences universitaire , U.S.T.H.B ,Alger.
- [39] A. Khalfi and E. Papirer and H.Balard and H. Barthel and M.G. Heinemann, **1996**, Characterization of Silylated silicas by inverse gas chromatography: Modelization of the Poly (dimethylsiloxane) monomer unit/surface interactions using Poly (dimethylsiloxane) oligomers as probes, Journal of Colloid and Interface Science, 184, 586-593.
- [40] K. Tsutsumi and T. Ohsuga, **1990**, Surface characterization of modified glass fibers by inverse gas chromatography, Colloid. Polym. Sci., 268, 1, 38-44.

Bibliographies

- [41] G. J. Price and I. M. Shillcock, **1995**, *J. Chem. Canad.*, 73, 1883.
- [42] G. Garnier and W. G. Glasser, **1996**, Measuring the surface energies of spherical cellulose beads by IGC, *Polymer Eng. And. Sci.*, 36, 6, 885-894.
- [43] A. B. Littlewood, **1967**, *Gas Chromatography*, 2nd ed. Academic. Press.
- [44] J. R. Conder, in *Progress in Gas Chromatography*, **1968**, J. H. Purnell, Ed., Wiley-Interscience, 209, 270.
- [45] K. Ciazynska-Halarewicz and T. Kowalska, **2002**, Mathematical models of solute retention in gas chromatography as sources of thermodynamic data, *J. Chromatogr. Sci.* 40: 421–28.
- [46] M. Topphoff, J. Kiepe, and J. Gmehling, **2001**, Effects of Lithium Nitrate on the Vapor-Liquid Equilibria of Methyl Acetate + Methanol and Ethyl Acetate + Ethanol, *J. Chem. Eng. Data*, 46, 1333–1337.
- [47] S. H. Langer and J. H. Purnell, **1963**, *J. Phys. Chem.*, 67, 263.
- [48] T. Paryjczak, J. Rynkowski, and M. I. Szykowska, **2005**, *Gas chromatography / Physicochemical Measurements Technical*, University of Lodz, Poland, Elsevier Ltd. All Rights Reserved.
- [49] W. Peng, D. Kangqing, Q. Shuhua and N. Haiying, 2011, *J. Phys. Chem.*, 49, 5, 596–607.

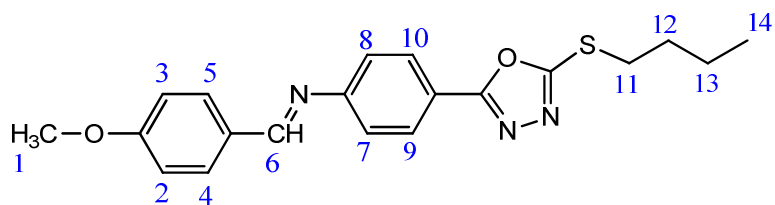
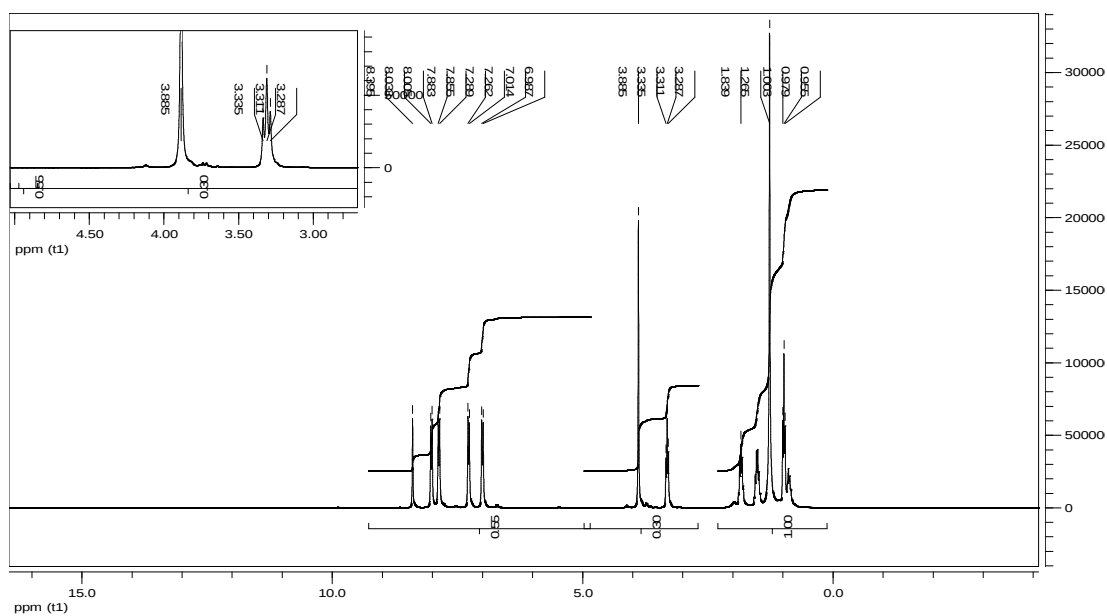
Chapitre.IV

- [1] A. I. Vogel, **1974**, A Textbook of practical organic chemistry longman group Limited, 3rd. Ed. London.
- [2] L. S. Ibrahim. **1989**, M.Sc. Thesis, Bagdad University, Iraq.
- [3] A. Zlatkis, J. Q. Walker, **1965**, Analyse chimique, Ed, Masson, 10, 1359.
- [4] G. Guiochon, C. L. Guillemin, **1988**, Quantitative Gas Chromatography for Laboratory Analyses and On-Line Process, Elsevier. Amsterdam, 311.

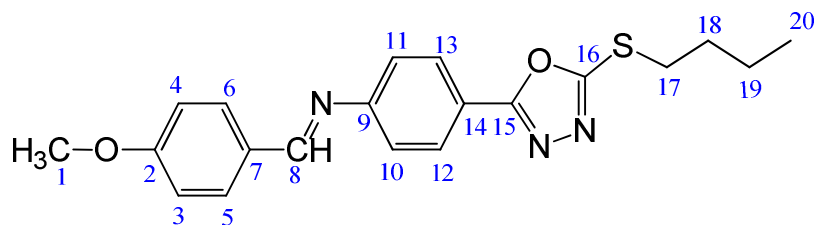
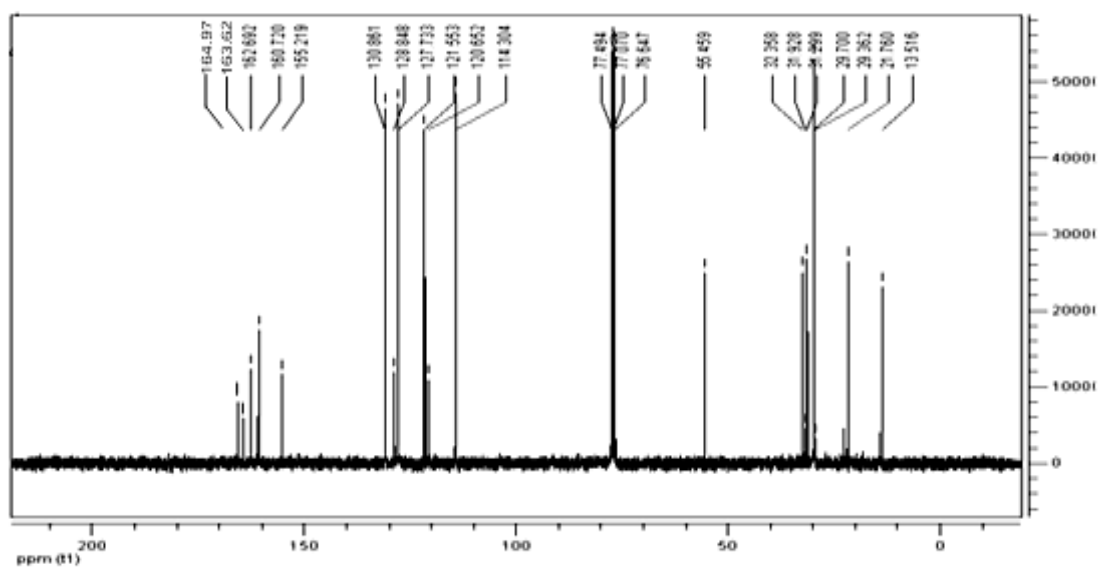
Chapitre.III

- [1] L. S. Ibrahim. **1989**, M. Sc. Thesis, Bagdad University, Iraq.
- [2] J. Derminot, **1900**, Physicochimie de polymères & surfaces par chromatographi gazeuse, collection de l'ANRT, Paris, 178.
- [3] A. Khalfi, E. Papirer, H. Balard, **1996**, Characterization of Silylated silicas by inverse gas chromatography , Journal of Colloid and Interface Science, 184, 586-593.
- [4] K. Tsutsumi, T. Ohsuga, **1990**, Surface characterization of modified glass fibers by inverse gas chromatography, Colloid. Polym. Sci., 268, 1, 38-44.
- [5] G. Garnier, W.G. Glasser, **1996**, Measuring the surface energies of spherical cellulose beads by IGC, Polymer. Eng. And. Sci., 36, 6, 885-894.
- [6] A. B. Littlewood, **1970**, Gas Chromatography, 2rid exl. Academic Press,
- [7] J. R. Conder, **1978**, in Progress in Gas Chromatography, J. H. Purnell, Ed., Wiley-Interscience, 209.

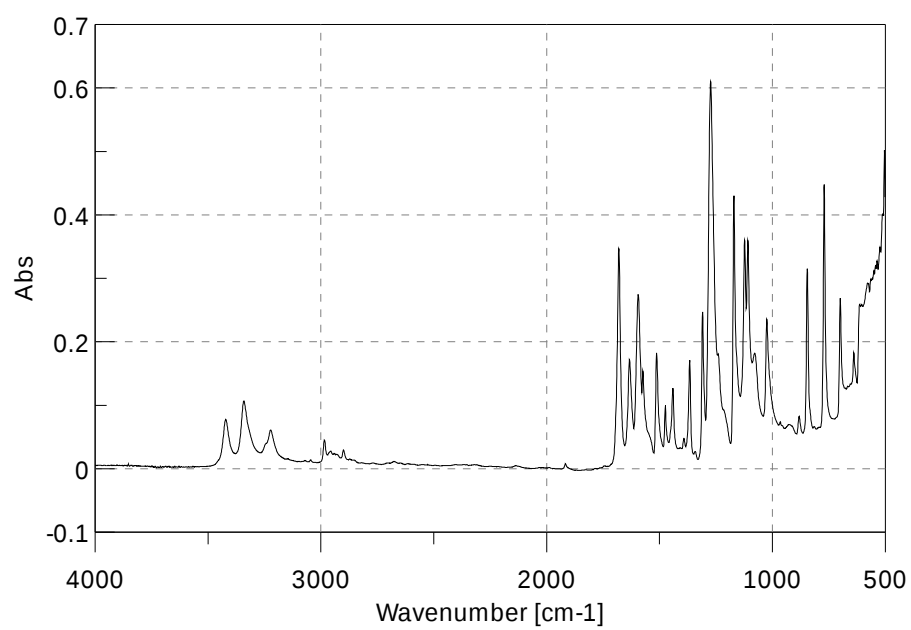
Annexe 1: Spectre RMN-¹H du produit V.



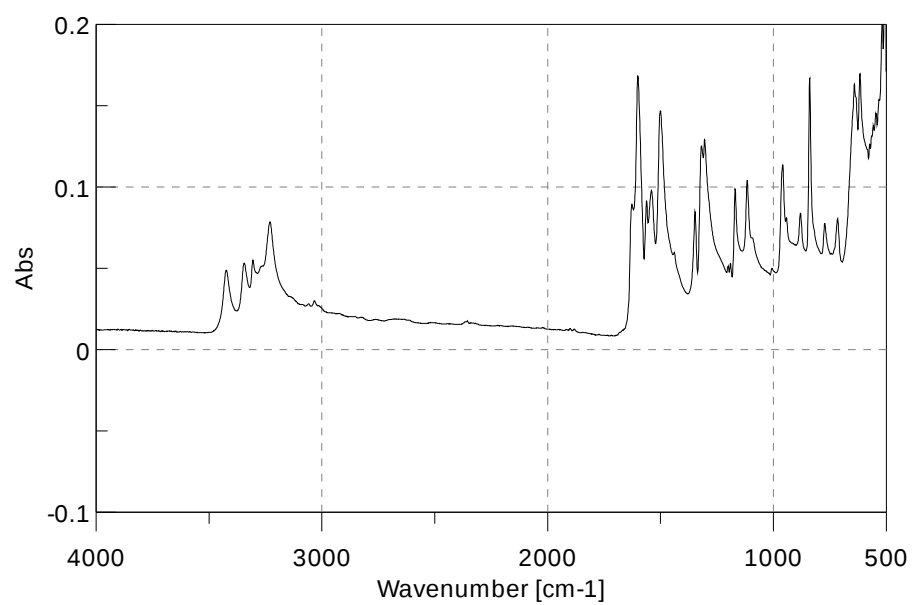
Annexe 2: Spectre RMN-¹³C du produit V.



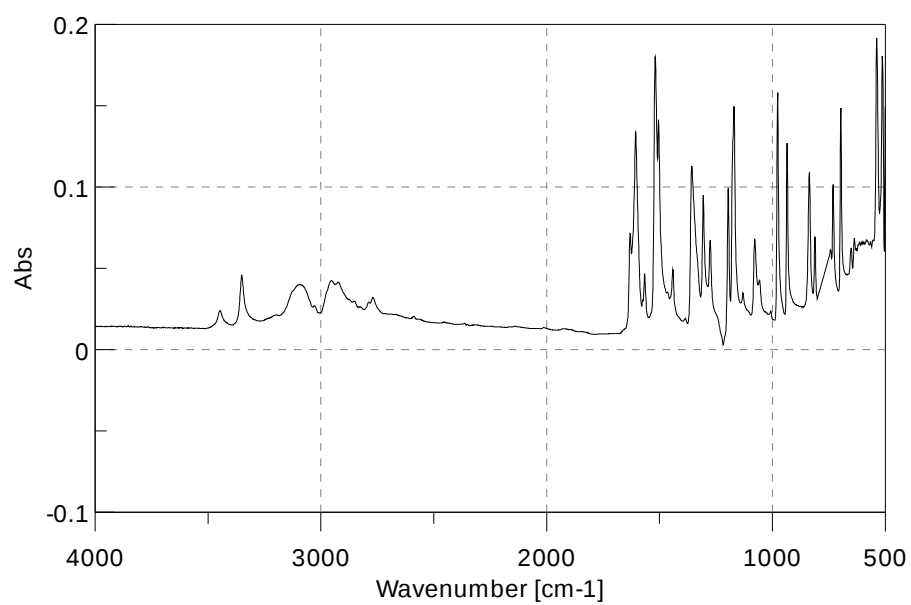
Annexe 3: Spectre FTIR – ATR du produit (1)



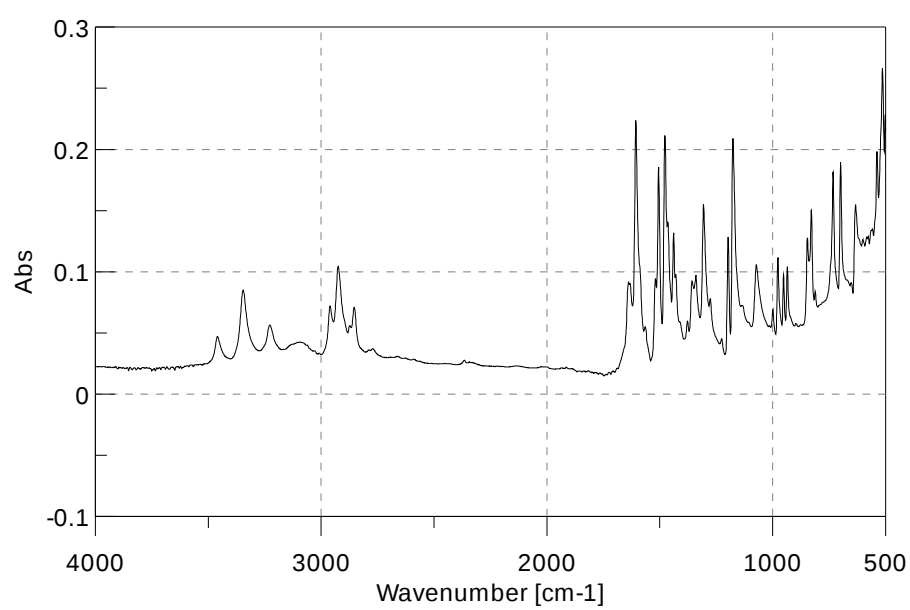
Annexe 4: Spectre FTIR – ATR du produit (2)



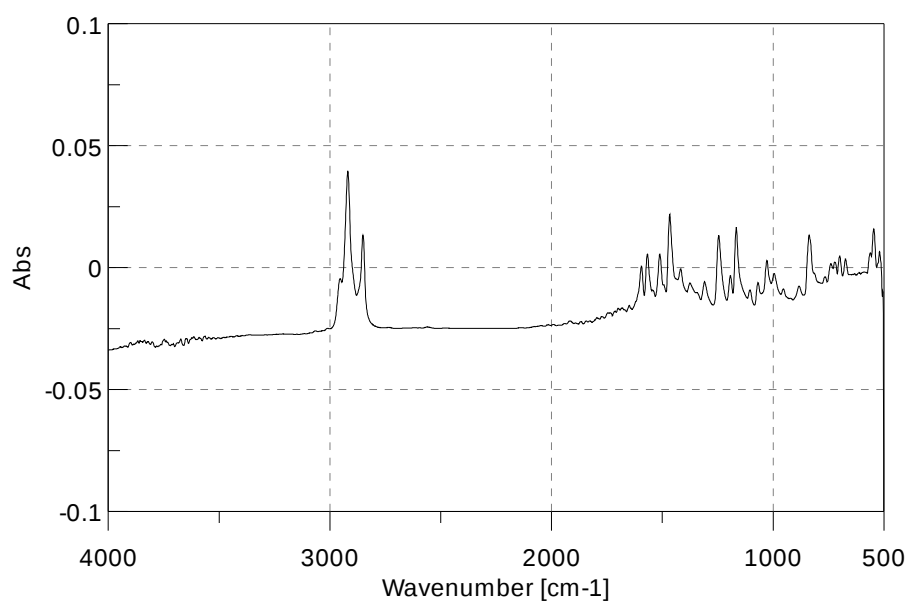
Annexe 5: Spectre FTIR – ATR du produit (3).



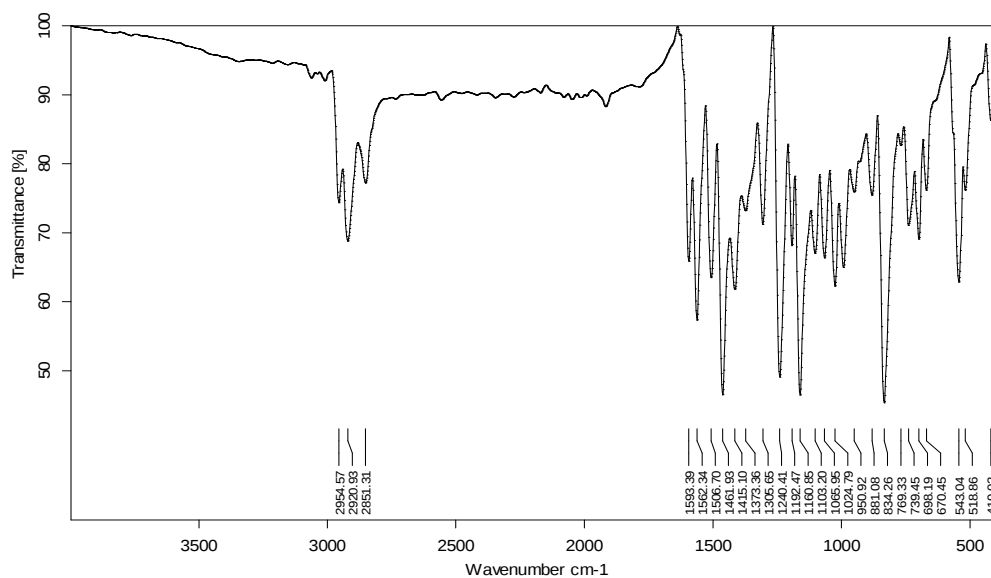
Annexe 6: Spectre FTIR – ATR du produit (4)



Annexe 7: Spectre FTIR – ATR du produit (5)



Annexe 8: Spectre FTIR – KBr du produit (5)



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\Produit N°05.0

Produit N°05

Instrument type and / or accessory

30/10/2013

Abstract

The Liquid Crystal with a unique state of matter, combining the properties of the two liquid and solid states. In the framework of the research, the studies have used the liquid crystal as the stationary phase in Gas Chromatography, for this, it has opted in this study to a synthesis of a new compound nematic liquid crystal which will then be used in GC as the stationary phase.

In the setting of this survey, one synthesized the 1 - [4- methoxy - benzylidene amino] -4 - [2 - butylthio -1, 3, 4 -oxadiazole -5- yl] benzene with success in five stages.

The intermediate products were characterized by infrared spectra, CCM, and the extent of melting point, while the final product was also characterized by nuclear magnetic resonance, POM and by DSC. This latter technique has shown the presence of the transient phases of the liquid crystal, the solid phase to nematic and isotropic phase, as the thermal study and thermodynamics has shown the way of the IGC that this liquid crystal used as the stationary phase, has been able to separate a homologous series of alkanes of clear and effective.

The interaction between the stationary phase and the alkanes of probes were studied by measuring the activity coefficients and molar enthalpies and molar entropies enthalpy and phloem at infinite dilution.

Key Words: Liquid Crystal, Nematic, Gas Chromatography, Nuclear Magnetic Resonance, Infrared Spectra, Melting Point, DSC, POM, Activity Coefficients.

Résumé

Les cristaux liquides présentent un état unique de la matière, ils combinent les propriétés des deux états liquide et solide. Dans le cadre de la recherche, des études ont employées les cristaux liquides comme phase stationnaire en chromatographie en phase gazeuse, pour cela, on a opté dans cette étude à une synthèse d'un nouveau composé mésogène qui sera ensuite utilisé en CPG comme phase stationnaire. Dans le cadre de cette étude, on a synthétisé le 1-[4-methoxy benzyldene amino]-4-[2-butylthio-1, 3, 4-oxadiazole-5-yl] benzène avec succès en cinq étapes.

Les produits intermédiaires ont été caractérisés par infrarouge, CCM et la mesure de point de fusion, tandis que le produit final a été aussi caractérisé par résonnance magnétique nucléaire, MOP et DSC. Cette dernière technique a illustré la présence des phases de transition de ce cristal liquide, de la phase cristalline, nématique et isotrope, comme l'étude thermique et thermodynamique a montré au moyen de la CPGI que ce cristal liquide utilisé comme phase stationnaire, a pu séparer une série homologue d'alcanes de façon claire et efficace.

L'interaction entre cette phase stationnaire et les sondes d'alcanes ont été étudié par la détermination du coefficient d'activité et les enthalpies molaires et les entropies molaires et l'enthalpie libre à dilution infinie.

Mots clés : Cristal Liquide, Mésogène, Phase Nématique, Chromatographie en Phase Gazeuse , RMN, Infrarouge, Point de fusion, MOP, DSC ,Coefficients d'activité.

ملخص

البلورات السائلة هي حالة فريدة من المادة, تتصف بأنها تتمتع بخصائص تجمع بين صفات الحالتين السائلة و الصلبة، ونظرا لتوجه الأبحاث في استخدام البلورات السائلة ذات الطور الخيطي كأطوار ثابتة في الكروماتوغرافيا الغازية، فقد تناولت هذه الدراسة تصنيع بلورة سائلة جديدة ذات طور خيطي، والتي يمكن استخدامها لاحقا كطور ثابت في CPG. قمنا بتصنيع البلورة السائلة

1-[4-methoxy benzyldene amino]-4-[2-butylthio-1, 3, 4-oxadiazole-5-yl] benzene

بنجاح خلال خمس مراحل.

تم تحليل جميع المركبات المصنعة وفق مطيافية ما تحت الأحمر، CCM و نقطة الانصهار أما المركب النهائي فإنه وصف أيضا وفق مطيافية الرنين النووي المغناطيسي، MOP إضافة إلى DSC. هذه الأخيرة دلت على وجود انتقالات طورية لهذه البلورة السائلة من الطور الصلب إلى الطور الخيطي ثم السائل الايزوتروبي، كما بينت الدراسة الحرارية و الترموديناميكية بواسطة CPGI أن استعمال هذه البلورة السائلة كطور ثابت قادرة على فصل سلسلة متجانسة من ألكانات بشكل واضح و فعال.

التداخل بين الألكانات والمرحلة الثابتة تتم دراسته بقياس معامل النشاط و الأنتالبية المولية و الأنتروبية المولية و الأنتالبية الحرة للتمديد اللانهائي.

الكلمات المفتاحية: البلورة السائلة، الطور الخيطي، الكروماتوغرافيا الغازية ،مطيافية الرنين النووي المغناطيسي، مطيافية ما تحت الأحمر، نقطة الانصهار، DSC، MOP، معامل النشاط.

Chapitre I

Généralités sur les cristaux liquides

Chapitre II

*La chromatographie et
l'étude thermodynamique*

Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre IV

*Instrumentation et
protocoles expérimentaux*

Annexe

Introduction

Conclusion

Bibliographie