

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des sciences

Année 2007

Département de Chimie

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

**Prédictions, Simulations et Applications à
l'Analyse des Composés Organiques par la Chromatographie
en Phase Gazeuse**

Option : Chimie

Par

Soraya NIGRI

DIRECTEUR DE THESE : Rabah OUMEDDOUR

Professeur U. de Guelma

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : Abdelhafid DJEROUROU

Professeur

U. B.M. Annaba

EXAMINATEURS : Mohamed ABDAOUI

Professeur

U. de Guelma

Djamel Eddine KHATMI

Professeur

U. de Guelma

Messaoud LIACHA

Professeur

U. B.M. Annaba

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Rabah Oumeddour, professeur à l'Université de Guelma, mon directeur de thèse pour la confiance qu'il m'a apportée tout au long de ce travail, pour son soutien et son aide à la recherche des solutions adéquates aux difficultés rencontrées au cours de cette thèse, mais aussi et surtout pour ses qualités humaines.

Je voudrais également remercier Madame Louise Lizzani-cuvelier et Monsieur Xavier Fernandez pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Chimie des Molécules Bioactives et des Arômes, université de Nice France.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Abdelhafid Djerourou, professeur à l'université d'Annaba qui a accepté de présider le jury lors de la soutenance. Je lui exprime toute ma reconnaissance et gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur Mohamed Abdaoui, Professeur à l'Université de Guelma, Monsieur Khatmi Djamel eddine, professeur à l'Université de Guelma et Monsieur Messaoud Liacha, Professeur à l'université d'Annaba, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail. Je m'exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à la lecture et la critique de ma thèse.

Je remercie vivement monsieur Hocine Bella Baci, pour m'avoir fournie des échantillons d'huile d'olive de la région de Oued Souf.

Je remercie l'ensemble des enseignants de l'université de Guelma et plus particulièrement les enseignants de Chimie pour leur soutien moral et pour certains la qualité de la formation qu'ils m'ont dispensé.

Je tiens à exprimer mes remerciements à l'ensemble des responsables, personnels et techniciens du département de chimie industrielle de l'université de Guelma.

Je ne saurais oublier les chercheurs et les responsables du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux à qui je souhaite une Bonne chance ! Bon Courage !

Je voudrais également remercier tous ceux celles qui ont contribué à enrichir ce travail de près ou de loin, tout particulièrement : Dhaoui Nabila, Seridi Achour, Bendjaballah Malek, Kechida Sihem, Ksouri Rabah, Boualleg A/Halim....

Dédicaces

Ce modeste travail est dédié à mes parents, ce que je les dois va bien au-delà de toutes les dédicaces du monde, mon vocabulaire est trop limité pour exprimer leurs grands sacrifices.

Que mes frères et mes sœurs trouvent ici l'expression de ma fierté pour leur présence dans les moments difficiles.

A mes neveux: Khalil, Rami, Bassem et Mohamed

A ma nièce Roua

A mes grand-mères

A mes tantes et oncles

A mes cousins et cousines

A tous mes enseignants depuis l'école primaire jusqu'à l'université

A tous ceux qui me sont chers

Résumé

L'étude des relations quantitatives structure- rétention est un thème très important dans la thermodynamique chromatographique ; un champ d'application nouveau s'est ouvert pour mieux comprendre les phénomènes et lois régissant les interactions en chromatographie.

Ce travail comporte deux grandes parties :

La première partie est l'application non analytique de la chromatographie, où nous avons appliqué la méthodologie QSRR à trois familles à savoir : des alcanes substitués par un chlore, un brome et un iode, des chlorobenzènes et des alcènes. Les modèles proposés sont simples, linéaires et présentent une erreur relative inférieure à 1%.

En outre, l'utilisation des données chromatographiques pour prédire la pression de vapeur pour cinq familles de composés du type : $H-(CH_2)_n-Y$, où Y désigne un Cl, Br, CHO, $COOCH_3$, $OCOCH_3$ et n varie de 5 à 14. Nous avons proposé un protocole de calcul simple basé sur l'utilisation d'un modèle simple, linéaire du type : $Ln P^\circ = A + B Ln t'_R$ où l'erreur relative ne dépasse pas 1.8% comparativement avec ceux publiés où l'erreur relative varie de 9.2% à 24.7%.

La deuxième partie est consacrée à l'application analytique de la chromatographie, où nous avons étudié l'huile d'olive algérienne en utilisant HS-SPME pour extraire la fraction volatile puis l'analyser par GC-MS-FID.

Cette étude a montré que l'huile d'olive algérienne est riche en aldéhyde C_6 , et l'analyse en composante principale a montré que la composition chimique de cette huile dépend de deux facteurs essentiels qui sont le facteur génétique et le facteur géographique.

Mots clés : Chromatographie, QSRR, Descripteur moléculaire, pression de vapeur, huile d'olive, HS-SPME.

Abstract

The study of the quantitative relations structure retention is an important topic in chromatographic thermodynamics; a new field of application opened for better understanding the phenomena and laws governing the interaction in chromatography.

This work comprises two great parts:

The first part is the nonanalytical application of the chromatography, where we applied methodology QSRR with three families to knowing: alkanes substituted by a chlorine, a bromine and an iodine, chlorobenzenes and olefinic hydrocarbons. The models suggested are simple, linear and present a relative error lower than 1%.

Moreover, the use of the chromatographic data to predict the vapor pressure for five families of compounds of the type: $H-(CH_2)_n-Y$, where Y indicates a Cl, Br, CHO, COOCH₃, OCOCH₃ and n varies from 5 to 14.

We proposed a simple protocol of calculation based on the use of a simple, linear model of the type: $Ln P^\circ = A + B Ln t'_R$, where the relative error does not exceed 1.8% comparatively with those published where the relative error varies from 9.2% to 24.7%.

The second part is devoted to the analytical application of chromatography, where we studied the Algerian olive oil by using HS-SPME to extract the volatile fraction then to analyze it with GC-MS-FID.

This study went up that the Algerian olive oil is rich in aldehyde C₆, and analyzes it in principal component showed that the chemical composition of this oil depends of two essential factors, which are the genetic factor, and the geographical factor.

Key words: Chromatography, QSRR, molecular descriptor, vapor pressure, olive oil, HS-SPME.

ملخص

إن دراسة العلاقات بنية-حجز عنوان مهم في علم الديناميك الحراري؛ حقل تطبيق جديد فتح لفهم الظواهر و القوانين التي قوى التجاذب في الكروماتوغرافيا.

هذا العمل يضم قسمين كبيرين:

القسم الأول منه سخر للتطبيق غير التحليلي للكروماتوغرافيا, أين قمنا بتطبيق منهجية بنية-حجز على ثلاث عائلات من المذابات هي: ألكانات مستبدلة ب: كلور, بروم, و يود و كلور البنزينات و ألكينات. النماذج المقترحة بسيطة, خطية و الارتياح النسبي فيها لا يتعدى واحد بالمائة.

كما استعملنا المعطيات الكروماتوغرافية لحساب ضغط البخار لخمسة سلاسل من المركبات ذات

الشكل:



فكان الارتياح النسبي لا يتعدى 1.8 بالمائة مقارنة بالنماذج المعمول بها أين كان الارتياح النسبي يتراوح بين 9.2 و 24.7 بالمائة.

أما القسم الثاني من الدراسة, فقد سخر للتطبيق التحليلي للكروماتوغرافيا حيث قمنا بدراسة عينات من زيت الزيتون الجزائري باستعمال طريقة استخلاص فراغ الرأس بواسطة إبرة خاصة ثم تحليل المستخلص بواسطة الكروماتوغرافيا - طيف الكتلة.

هذه الدراسة أثبتت أن زيت الزيتون الجزائري غني بالألدهيد السداسي, كما أن التحليل باستعمال المركبات الأساسية أثبت أن التركيب الكيميائي يتعلق بعاملين أساسيين هما: العامل الوراثي و العامل الجغرافي.

كلمات مفتاحية: كروماتوغرافيا, بنية-حجز, واصف جزئي, ضغط البخار, زيت زيتون, استخلاص فراغ الرأس.

Liste des abréviations

| Symbole | Signification |
|----------|--|
| CPG | Chromatographie en phase gazeuse |
| K | Coefficient de partage |
| V_R | Volume de rétention |
| t_R | Temps de rétention |
| F_0 | Débit du gaz vecteur |
| V_m | Volume mort |
| t_m | Temps mort |
| V'_R | Volume de rétention |
| t'_R | Temps de rétention corrigé |
| V_N | Volume de rétention net (absolu) |
| j_3^2 | Coefficient de perte de charge |
| P_e | Pression d'entrée du gaz vecteur dans la colonne |
| P_s | Pression de sortie du gaz vecteur |
| V_g | Volume de rétention spécifique |
| T_c | Température de la colonne |
| m_f | Masse de remplissage |
| Z | Nombre d'atomes de carbone |
| I | Indice de rétention |
| T_R | Température de rétention |
| F_i | Force agissant sur le soluté i. |
| ϕ | Constante de probabilité |
| P | Probabilité |
| C_p | Concentration de la partie polaire |
| C_d | Concentration de la partie de dispersion |
| d | Densité du solvant dans la phase mobile |
| A_s | Volume de la phase stationnaire |
| δ | Paramètre de solubilité |
| | Energie de vaporisation |

| | |
|-----------------|--|
| E_i | Constante des gaz parfaits |
| R | Volume molaire |
| V | Constante dielectrique |
| ϵ | Indice de réfraction |
| n | Paramètre de solubilité lié à la force d'acidité |
| δ_a | Paramètre de solubilité lié à la force de basicité |
| δ_b | Indice de rétention relatif |
| α | Matrice d'adjacence des sommets |
| A_{ij} | Matrice d'adjacence des tranchants |
| E_{ij} | Matrice distance |
| D_{ij} | Indice de wiener |
| $W(G)$ | Indice de randic |
| $\chi(G)$ | Indice de Hosoya |
| $Z(G)$ | Indice de connectivité d'ordre zéro |
| ${}^0\chi$ | Indice de connectivité du premier ordre |
| ${}^1\chi$ | Indice de connectivité du troisième ordre |
| ${}^3\chi$ | Indice de connectivité d'ordre h |
| ${}^h\chi$ | Delta de valence |
| δ^v | Nombre d'électron de valence. |
| Z^v | Nombre d'atomes d'hydrogène |
| h | Indice de connectivité d'ordre 3 type cluster. |
| ${}^3\chi_C$ | Indice d'ordre 4 type path/cluster |
| ${}^4\chi_{pc}$ | Indice d'ordre 6 type chaîne |
| ${}^6\chi_{CH}$ | Indice d'ordre 7 type chaîne |
| ${}^7\chi_{CH}$ | Indice de Balaban |
| $J(G)$ | Indice de Schultz |
| MTI | Indice de Harary |
| HI | Indice topologique total |
| t_{ij} | Indice électrotopologique |
| S_i | Nouvel indice |

| | |
|----------------|--|
| ε | Indice de Lu |
| Lu | Indice de DAI |
| DAI | Déviatiion standard |
| D.S. | Erreur relative moyenne |
| E% | |
| R | Coefficient de corrélation |
| P° | Pression de vapeur |
| ΔH | Enthalpie de vaporisation |
| N ₁ | Nombre de moles de la phase stationnaire. |
| γ | Coefficient d'activité |
| LDL | Cholestérol de basse densité |
| LLE | Extraction liquide liquide |
| SPE | Extraction sur une phase solide |
| SFE | Extraction sur un fluide supercritique |
| SHS | Espace de tête statique |
| DHS | Espace de tête dynamique |
| SPME | Micro-extraction en phase solide |
| HSSE | Adsorption sur un barreau magnétique imprégné d'une phase stationnaire en PDMS |
| DTD | Désorption thermique |
| FID | Détecteur à ionisation de flamme |
| CG/SM | Couplage chromatographie- spectrométrie de masse |

Liste des tableaux

| Tableau | Page |
|---|------|
| Tableau III-1 : les valeurs de delta modifié δ^V | 31 |
| Tableau III-2 : Indices de connectivité et les propriétés physicochimiques | 33 |
| Tableau III-3 : Electronégativité (p) et électronégativité relative (q) de quelques atomes | 38 |
| Tableau III-4 : Longueur et longueur relative de quelque type de liaisons chimiques | 38 |
| Tableau V-1 : Indices topologiques et indices de rétention expérimentaux des alcanes Substitués | 57 |
| Tableau V-2 : Comparaison entre les résultats trouvés à partir de nos modèles et ceux publiés par C.T. Peng | 60 |
| Tableau V-3 : Paramètres structuraux et indices de rétention expérimentaux des chlorobenzènes | 63 |
| Tableau V-4 : Comparaison entre les résultats trouvés et ceux publiés par Sabljic | 65 |
| Tableau V-5 : Les données expérimentales de rétention et les paramètres structuraux des alcènes | 68 |
| Tableau VI-1 : Pression de vapeur en Pa des séries homologues $H-(CH_2)_n-Y$ | 78 |
| Tableau VI-2 : les données de rétention en de $H-(CH_2)_n-Y$ utilisées dans ce Travail | 80 |
| Tableau VI-3 : les constantes A, B et les paramètres statistiques de l'équation (VI-10) pour les cinq séries | 81 |
| Tableau VI-4 : Erreur relative moyenne pour chaque série δ_ϕ | 83 |
| Tableau I-1 : Production et consommation en huile d'olive (%) | 86 |
| Tableau I-2 Composition des olives : statistiques sur les valeurs moyennes de 60 variétés Françaises | 87 |
| Tableau III-1 : Composition en acides gras des huiles d'olive (%) | 100 |
| Tableau IV 1 : Identification des composés volatils des huiles d'olive algérienne | 120 |

Liste des figures

| Figure | Page |
|---|------|
| Figure I-1 : Grandeurs de rétention brutes et réduites | 04 |
| Figure I-2 : Variation du volume de rétention avec le nombre de carbone | 06 |
| Figure I-3 : Calcul graphique des indices de rétention | 06 |
| Figure II-1 : Paramètre de solubilité polaire en fonction du volume molaire | 17 |
| Figure III-1 : Types de graphes moléculaires | 24 |
| Figure III-2 : Concepts de la théorie des graphes | 24 |
| Figure IV-1 : Variation de l'indice de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone. | 43 |
| Figure V-1 : Corrélation entre les indices de rétention expérimentaux et ceux calculés par les modèles proposés | 59 |
| Figure V-2 : Corrélation entre les indices de rétention expérimentaux et calculés des chlorobenzènes | 65 |
| Figure V-3 : Corrélation entre les indices de rétention expérimentaux et calculés des alcènes | 70 |
| Figure VI-1 : Logarithme du temps de retentions réduits de $H-(CH_2)_8-Y$ en fonction de l'inverse la température de la colonne | 79 |
| Figure VI-2 : Corrélation entre $\ln P^\circ$ et $\ln t'_R$. | 81 |
| Figure VI-3 : L'erreur relative moyenne pour chaque composé selon l'équation (VI-10). | 82 |
| Figure III-1 : Voie Lipoxigénase impliquée dans la formation des composés volatils contenus dans l'arôme de l'huile d'olive vierge | 106 |
| Figure IV-1 : Schéma de principe de la Micro-extraction sur une phase solide | 115 |
| Figure IV-2 : Représentation des échantillons dans le premier plan factoriel. | 127 |
| Figure IV-3 : Représentation des échantillons dans le deuxième plan factoriel | 127 |

Sommaire

| | Page |
|----------------------------|------|
| Introduction générale..... | 01 |

Première partie : CHROMATOGRAPHIE NON ANALYTIQUE

I Partie théorique

Chapitre 1 : Chromatographie en phase gazeuse

| | |
|--|----|
| I Chromatographie en phase gazeuse..... | 03 |
| I 1 Grandeurs de rétention | 03 |
| I 2 Analyse qualitative : Identification | 05 |
| I 2 1 Utilisation des grandeurs de rétention..... | 05 |
| I 2 1 1 En chromatographie isotherme..... | 05 |
| I 2 1 2 En chromatographie à température programmée..... | 07 |
| I 3 Couplages..... | 08 |

Chapitre 2 : Procédés de distribution en chromatographie

| | |
|--|----|
| II Procédés de distribution en chromatographie..... | 11 |
| II 1 Approche de Scott | 12 |
| II 1 1 Hypothèses simplificatrices..... | 14 |
| II 2 Approche de Karger, Snyder et Eon..... | 15 |
| II 3 Approche de Tijssen, Billiet, et Schoenmaker..... | 19 |

Chapitre 3 : Théorie des graphes

| | |
|---|----|
| III Théorie des graphes | 23 |
| III 1 Définitions..... | 23 |
| III 2 Association des graphes avec les matrices..... | 25 |
| III 3 Définitions de quelques indices topologiques..... | 26 |
| III 3 1 Indice de Wiener | 27 |
| III 3 2 Indice de Randic | 28 |
| III 3 3 Indice de Hosoya..... | 29 |
| III 3 4 indices de connectivité moléculaire..... | 29 |
| III 3 5 Indice de Balaban | 33 |
| III 3 6 Indice de Shultz | 34 |
| III 3 7 Indice de Harary HI..... | 35 |
| III 3 8 Indice topologique total | 35 |
| III 3 9 Indice électrotopologique d'état | 36 |
| III 3 10 Le nouvel indice ϵ | 36 |

| | |
|-----------------------------|----|
| III 3 11 Indice de Lu..... | 37 |
| III 3 12 Indice de DAI..... | 39 |

Chapitre 4 : Relation entre les indices de rétention et les propriétés du soluté

| | |
|---|----|
| IV Relation entre les indices de rétention et les propriétés du soluté..... | 42 |
| IV 1 Les paramètres structuraux additifs dans les relations QSRR..... | 43 |
| IV 1 1 nombre de carbone..... | 43 |
| IV 1 2 Masse moléculaire..... | 44 |
| IV 1 3 Volume molaire..... | 45 |
| IV 1 4 Réfractivité molaire et polarisabilité..... | 46 |
| IV 2 Les paramètres liés aux propriétés physicochimiques spécifiques..... | 47 |
| IV 2 1 Moment dipolaire..... | 47 |
| IV 2 2 Constante électronique de substituant..... | 48 |
| IV 2 3 Indices quantiques chimiques | 48 |
| IV 3 Les indices topologiques comme descripteurs de rétention..... | 49 |

II Partie pratique

Chapitre 5 : Application QSRR

| | |
|---|----|
| V Application | 55 |
| V 1 Prédiction des indices de rétention des alcanes substitués à partir | 55 |
| des descripteurs moléculaires | |
| V 2 Estimation des indices de rétention des chlorobenzènes à partir..... | 62 |
| des descripteurs moléculaires | |
| V 3 Estimation des indices de rétentions des alcènes | 67 |

Chapitre 6 : Application Pression de vapeur

| | |
|--|----|
| VI Détermination de la pression de vapeur en utilisant..... | 73 |
| les données chromatographiques | |
| VI 1 Introduction..... | 73 |
| VI 2 Théorie | 76 |
| VI 2 1 Variation du temps de rétention avec la température..... | 76 |
| VI 2 2 Utilisation du temps de rétention extrapolé pour déterminer | 77 |
| la pression de vapeur | |
| VI 2 3 Validation de la méthode..... | 77 |
| VI 3 Partie expérimentale | 78 |
| VI 4 Résultats et discussion | 79 |
| VI 5 Conclusion | 83 |

Deuxième partie : CHROMATOGRAPHIE ANALYTIQUE

I Partie théorique

Chapitre 1 : Généralités sur Huile d'olive

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 85 |
| I Généralité sur l'huile d'olive..... | 86 |
| I 1 Origine de l'huile d'olive..... | 86 |
| I 2 Composition des olives mûres | 87 |
| I 3 Les différents types d'huiles d'olive..... | 88 |
| I 3 1 Huile d'olive vierge..... | 88 |
| I 3 2 Huile extra vierge..... | 88 |
| I 3 3 Huile d'olive vierge..... | 89 |
| I 3 4 Huile d'olive vierge courante..... | 89 |
| I 3 5 Huile d'olive lampante | 89 |
| I 3 6 Huile d'olive raffinée..... | 89 |
| I 3 7 Huile d'olive | 89 |
| I 3 8 Huile de grignons d'olive brute..... | 90 |
| I 3 9 Huile de grignons d'olive raffinée..... | 90 |
| I 3 10 Huile de grignons d'olive..... | 90 |
| I 4 Facteurs influant la qualité de l'huile d'olive..... | 90 |
| I 4 1 Facteurs climatiques | 90 |
| I 4 2 Facteurs géographiques..... | 91 |
| I 4 3 Facteurs pédologiques..... | 91 |
| I 4 4 Mode d'extraction..... | 91 |
| I 4 5 Les pratiques culturales..... | 92 |

Chapitre 2 : Huile d'olive et prévention

| | |
|--|----|
| II Huile d'olive et prévention..... | 94 |
| II 1 Huile d'olive et prévention des maladies cardiovasculaires ischémiques..... | 94 |
| II 2 Effet sur le métabolisme des lipoprotéines..... | 95 |
| II 3 Effet sur l'oxydation des lipoprotéines..... | 95 |
| II 4 Huile d'olive et pression artérielle..... | 96 |
| II 5 Huile d'olive et équilibre glycémique..... | 96 |
| II 6 Huile d'olive et fonctions digestives..... | 97 |
| II 7 Huile d'olive, croissance et minéralisation osseuse..... | 97 |

Chapitre 3 : Composition d'huile d'olive

| | |
|---|-----|
| III Composition de l'huile d'olive..... | 99 |
| III 1 Substances saponifiables..... | 99 |
| III 1 1 Acides gras..... | 99 |
| III 1 2 Triglycérides | 100 |
| III 1 3 Cires..... | 101 |

| | |
|---|-----|
| III 2 Substances insaponifiables..... | 101 |
| III 2 1 Stérols | 101 |
| III 2 2 Hydrocarbures..... | 101 |
| III 2 3 Alcools..... | 102 |
| III 2 4 Tocophérols..... | 102 |
| III 2 5 Composés phénoliques..... | 102 |
| III 2 6 Composés volatils | 103 |
| Les aldéhydes..... | 103 |
| Les alcools..... | 103 |
| Autres composés..... | 103 |
| III 3 Formation des composés volatils..... | 104 |
| III 4 Intérêt de l'analyse des composés volatils..... | 107 |
| III 4 1 Intérêt du contrôle des labels..... | 107 |
| III 4 2 Détection des fraudes et détermination de la qualité des huiles d'olive | 107 |
| III 4 3 Marqueurs de qualité (fraîcheur)..... | 108 |
| III 4 4 Oxydation des composés volatils..... | 108 |

II Partie pratique

Chapitre 4 : Partie expérimentale

| | |
|--|-----|
| IV Partie expérimentale..... | 111 |
| IV 1 Préliminaire..... | 111 |
| IV 2 Analyse des composés volatils..... | 112 |
| IV 2 1 Extraction des produits volatils présents dans l'huile d'olive..... | 112 |
| IV 2 2 Principe de la SPME..... | 114 |
| 1 Appareillage..... | 114 |
| 2 Paramètres d'optimisation de la SPME..... | 115 |
| a) Choix de la fibre..... | 115 |
| b) Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre..... | 116 |
| c) Température d'extraction | 116 |
| d) Temps d'extraction | 116 |
| e) Température de désorption..... | 117 |
| f) Durée de la désorption..... | 117 |
| IV 2 3 Huiles d'olive utilisées..... | 117 |
| 1 Echantillonnage pour l'analyse de l'espace de tête..... | 117 |
| 2 Analyse par CG-FID..... | 118 |
| IV 2 4 Analyse par CG-MS..... | 118 |
| IV 3 Approche analytique..... | 119 |
| IV 4 Résultats et Discussion..... | 125 |
| Conclusion | 130 |

Introduction

Les séparations chromatographiques intéressent une large gamme de composés à des températures différentes et sur des phases stationnaires de polarité différentes.

L'apparition de méthodologie QSRR (quantitative structure-retention relationship) directement appliquée à l'analyse des données chromatographiques d'une série de solutés a fait augmenter d'une manière sans cesse croissante le nombre de corrélations structure-rétention. Un champ d'application nouveau s'est ouvert pour mieux comprendre les phénomènes et les lois régissant les interactions en chromatographie.

Il y a eu un grand intérêt dans la corrélation des données chromatographiques et les propriétés du soluté pour plusieurs raisons. Si une relation de prédiction peut être développée alors une méthode peut exister pour tester la consistance des données de rétention, pour prédire les indices de rétention d'un composé non disponible pour l'analyse, ou pour prédire certaines propriétés physiques ou thermodynamiques des composés qui peuvent être corrélées avec les données chromatographiques telle que la pression de vapeur et l'enthalpie de vaporisation.

La méthodologie QSRR est basée sur la construction des modèles linéaires liant la structure des composés à leurs indices de rétention.

Une approche plus générale pour l'estimation des indices de rétention est l'utilisation des descripteurs moléculaires qui sont substantiellement fiable après utilisation des méthodes de régressions. Les descripteurs moléculaires sont généralement des paramètres d'interaction du soluté avec la phase stationnaire, des indices topologiques ou une combinaison des deux.

La structure d'un composé peut être regardée comme un graphe moléculaire dont le quel les sommets sont les atomes et les ponts (tranchants) sont les liaisons ; plus de 250 indices topologiques différents ont été décrit dans la littérature avec les indices de connectivité moléculaires les plus populaires ; ces indices reflètent en générale la taille et la forme.

Ce travail comporte deux grandes parties :

Chromatographie application non analytique : qui regroupe la prédiction des indices de rétention en utilisant les paramètres structuraux et l'utilisation des données chromatographiques pour l'estimation de la pression de vapeur.

Pour la réalisation de cette étude nous avons pris des alcanes substitués, des chlorobenzènes et des alcènes pour la prédiction des indices de rétention.

Pour la pression de vapeur, nous avons travaillé sur cinq séries différentes du type : $H-(CH_2)_n-Y$, où Y désigne un Cl, Br, CHO, COOCH₃, OCOCH₃ et n varie de 5 à 14. Des modèles numériques basés sur les données chromatographiques seront construits.

La deuxième partie intéresse la chromatographie analytique dont le but d'étudier les huiles d'olive algériennes de différentes régions et différentes variétés par l'analyse de leurs arômes. Il y a un réel intérêt à contrôler les labels de qualité et la détection des fraudes car ce type de procédé peut se révéler dangereux pour la santé des consommateurs. Nous pouvons citer le cas du « syndrome de l'huile d'olive » qui s'est produit en Espagne en 1981. Cette affaire est intervenue suite à l'importation d'huile d'olive française qui a entraîné l'intoxication de 20000 personnes. En effet, ces huiles destinées à des fins industrielles ont été raffinées et coupées avec d'autres huiles, notamment de l'huile de colza contenant 2% d'aniline, puis vendues sur des marchés locaux sous l'appellation « pure huile d'olive ». C'est afin d'éviter ce type de contaminations qu'il est important de détecter toute fraude. Ceci, en analysant les huiles d'olive et notamment en se basant sur la teneur de certains composés

Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé HS-SPME (headspace solid phase micro-extraction) pour extraire les composés volatils de l'huile d'olive puis les analyser par CG-MS-FID. Cette étude a montré que l'huile d'olive algérienne est riche en composés C₆ et plus particulièrement en aldéhydes C₆.

Première partie

CHROMATOGRAPHIE NON ANALYTIQUE

I Partie théorique

Chapitre 1

Chromatographie en phase gazeuse

I Chromatographique en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode de séparation dont les principes généraux sont les mêmes que ceux énoncés pour la chromatographie en générale, c'est-à-dire fondés sur la migration différentielle des constituants du mélange à analyser au travers d'un substrat choisi. La particularité du procédé est d'opérer en totalité sur des produits volatilisés, ce qui implique de maintenir une température minimale convenable, mais sans qu'il y ait volatilisation du substrat, et de travailler en circuits étanche aux gaz. Prévue en 1941 par Martin et Synge [1], la CPG s'est surtout développée à partir de 1952, sous l'impulsion de James et Martin [2]. Elle a pris un essor considérable, notamment entre 1960 et 1970, pour devenir l'une des méthodes de séparation les plus utilisées. En particuliers, le développement considérable des colonnes capillaires ces dernières années en fait le procédé de choix pour la recherche des ultratrace, thème de base des études de pollution [3-5].

I 1 Grandeurs de rétention

Les solutés introduits dans le flux du gaz vecteur, sont retenus par le matériau contenu dans la colonne. Il s'établit un équilibre, ou pseudo-équilibre, entre la concentration des molécules du soluté dans la phase stationnaire et la concentration des molécules du même soluté dans la phase gazeuse, ou phase mobile, le rapport des deux s'appelant coefficient de partage K .

Si les conditions d'équilibre thermodynamique sont remplies de façon idéale, les molécules du soluté se dispersent de façon gaussienne et leur distribution à la sortie de la colonne peut être figurée par la courbe de Gauss, qui est un pic.

Sur la figure I-1, on note que l'abscisse du chromatogramme peut être exprimée en temps, et on appelle temps de rétention t_R celui qui s'est écoulé entre le moment d'injection du soluté et le moment où le maximum de concentration du soluté est sorti de la colonne (sommet du pic). C'est le temps de sortie du soluté, par convention, ou encore le temps de séjour du produit concerné dans l'appareil. Si le flux de gaz vecteur dans la colonne est constant (ce qui le cas en chromatographie isotherme et isobare) et mesuré par son débit F_0 en sortie de la colonne, au temps t_R est associé un volume du gaz porteur, le volume de rétention V_R tel que :

$$V_R = t_R \cdot F_0 \quad (\text{I-1})$$

C'est le volume de gaz vecteur nécessaire pour que le soluté traverse tout l'appareil (injecteur + colonne + détecteur + raccords), compte tenu du freinage provoqué par les interactions entre le composé et le contenu de la colonne.

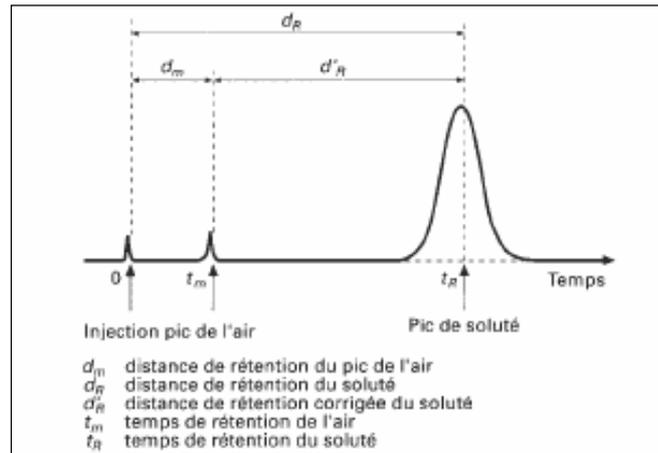


Figure I-1 : Grandeurs de rétention brutes et réduites

Notons que, si de telles interactions sont nulles, il faut quand même un certain temps t_m pour que le soluté parcoure tous les éléments ci-dessus, pendant lequel s'est écoulé un volume de gaz porteur, V_m

$$V_m = t_m \cdot F_0 \quad (\text{I-2})$$

qui est la mesure du volume mort de l'appareil. On l'appelle souvent pic de l'air.

Si l'on soustrait V_m de V_R , on introduit une correction qui permet de calculer le volume du gaz vecteur lié à la rétention du soluté par le remplissage même de la colonne. C'est le volume de rétention corrigé (ou réduit) :

$$V'_R = V_R - V_m \quad (\text{I-3})$$

Auquel on associe le temps de rétention corrigé :

$$t'_R = t_R - t_m \quad (\text{I-4})$$

La colonne introduisant une perte de charge dans le circuit, l'écoulement gazeux n'est pas constant tout le long de la colonne et pour tenir compte, on doit faire une correction supplémentaire, qui procure le volume de rétention net (ou absolu) :

$$V_N = j_3^2 \cdot V'_R \quad (\text{I-5})$$

Où j_3^2 est le coefficient de perte de charge (appelé encore facteur de James-Martin) [6] calculé par :

$$j_3^2 = \frac{3 P^2 - 1}{2 P^3 - 1} \quad ((I-6))$$

Avec :

$$P = \frac{Pe}{Ps} \quad (I-7)$$

Pe : pression d'entrée du gaz vecteur dans la colonne.

Ps : pression de sortie (très souvent, pression atmosphérique) ;

On peut ramener le volume de rétention net à l'unité de masse du remplissage actif dans la colonne et à 0°C, et l'on obtient le volume de rétention spécifique :

$$V_g = V_N \cdot \frac{273}{m_f \cdot T_c} \quad (I-8)$$

Avec m_f : masse de remplissage actif,

T_c : température de la colonne, en kelvin.

Ou encore :

$$V_g = F_0 \cdot j_3^2 \cdot \frac{273}{m_f \cdot T_c} t'_R \quad (I-9)$$

I 2 Analyse qualitative : Identification

I 2 1 Utilisation des grandeurs de rétention

I 2 1 1 En chromatographie isotherme

Pour une phase stationnaire donnée, le volume de rétention spécifique est caractéristique du soluté concerné. Mais sa mesure précise est difficile. C'est pourquoi on préfère avoir recours aux valeurs de rétention relatives, c'est-à-dire en rapportant la grandeur correspondant à un soluté inconnu à celle d'un produit connu, injecté sur la même colonne, dans les mêmes conditions.

Des tables ont été constituées, avec comme entrées la nature de la phase stationnaire et la température (Gas Chromatographic Compilation Data). Néanmoins, un certain nombre de contraintes existent au niveau du choix des étalons et l'on préfère souvent se référer à une échelle universelle, par exemple celle des indices de rétention, proposée par

Kováts (1958) [7]. Ces derniers sont fondés sur la relation linéaire constatée entre le logarithme du volume de rétention spécifique V_g et le nombre d'atomes Z de carbone du soluté dans une famille de produits homologues, comme le montre la figure I-2 pour des n-alcanes et des n-alcools [11].

$$\log V_g = a Z + b \quad (I-10)$$

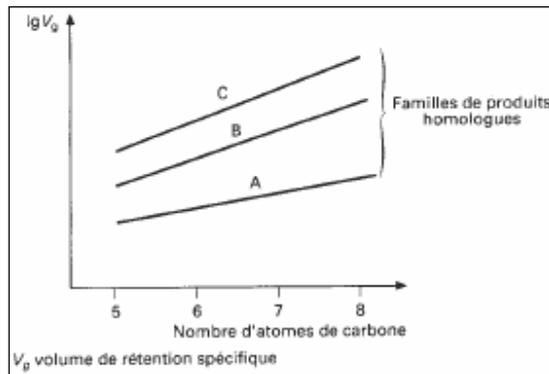


Figure I-2 : Variation du volume de rétention avec le nombre de carbone

Pour les hydrocarbures saturés aliphatiques, cette relation n'est pas valable pour les premiers termes de la série, elle n'est vérifiée qu'à partir de C_5 . Elle n'est vraie qu'en chromatographie isotherme et isobare.

Dans un diagramme semi-logarithmique, on peut reporter le logarithme de la valeur de rétention du soluté inconnu et le comparer aux données des deux hydrocarbures qui l'engendrent dans le chromatogramme, dans les mêmes conditions (figure I-3).

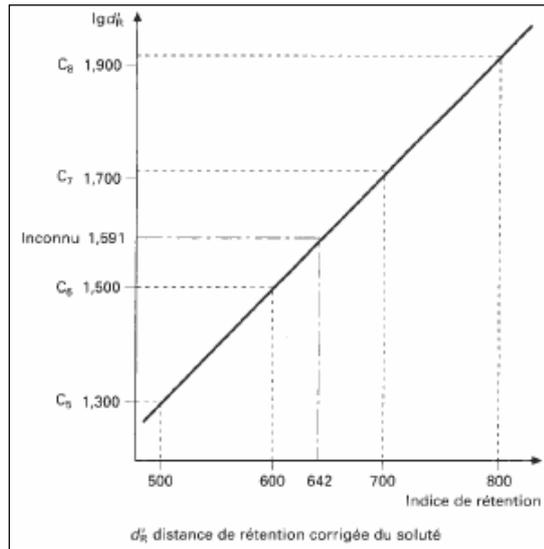


Figure I-3 : Calcul graphique des indices de rétention

Si, par convention, on attribue à l'hydrocarbure de référence un indice égal au nombre d'atomes de carbone de leur chaîne, multiplié par 100, on peut calculer l'indice de rétention I_x du soluté inconnu, sur cette colonne et à cette température. Le calcul peut se faire graphiquement ou, avec une meilleure précision, par la formule :

$$I_X = 100 \frac{\log \left[\frac{(V_g)_X}{(V_g)_Z} \right]}{\log \left[\frac{(V_g)_{Z+1}}{(V_g)_Z} \right]} + 100 Z \quad (\text{I-11})$$

Avec : X soluté inconnu,
 Z paraffine à Z atomes de carbone,
 Z+1 paraffine à Z +1 atomes de carbone,
 V_g volume de rétention spécifique.

Ces deux dernières paraffines engendrant le soluté X.

On voit aussi que la formule peut s'écrire en définitive :

$$I_X = 100 \frac{\log (t'_R)_X - \log (t'_R)_Z}{\log (t'_R)_{Z+1} - \log (t'_R)_Z} + 100 Z \quad (\text{I-12})$$

Où t'_R est le temps de rétention réduit.

Les indices de rétention ont été tabulés pour un grand nombre de produits avec comme références la phase stationnaire et la température choisies.

Les indices de rétention présentent l'avantage que l'on peut relier leur valeur à la structure chimique d'où l'apparition de la méthodologie QSRR [9-12].

I 2 1 2 En chromatographie à température programmée

La formule de calcul des indices de rétention en chromatographie à température programmée est donnée par la formule :

$$I_X = 100 \frac{(T_R)_X - (T_R)_Z}{(T_R)_{Z+1} - (T_R)_Z} + 100 Z \quad (\text{I-13})$$

La température de rétention varie linéairement, pour les paraffines normales avec le nombre d'atomes de carbone Z du soluté. Cette variation linéaire est toutefois moins rigoureuse et n'est bien vérifiée que dans un domaine assez étroit. De plus les températures de rétention sont moins accessibles que les temps de rétention, car elles dépendent de nombreux facteurs dont le débit du gaz vecteur et la quantité de la phase stationnaire.

Toutefois, il est possible d'utiliser l'indice de rétention proposé par Van Den Dool et Kratz [13] en remplaçant la température de rétention par le temps de rétention :

$$I_X = 100 \frac{(t'_R)_X - (t'_R)_Z}{(t'_R)_{Z+1} - (t'_R)_Z} + 100 Z \quad (\text{I-14})$$

Où I_X est l'indice de rétention en programmation de la température du soluté X élu entre deux paraffines normales Z et $Z+1$ atomes de carbone.

L'expérience montre que cet indice est reproductible (même dans la partie non linéaire de la variation de la température de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone) si les températures de rétention de chaque composé sont respectées.

L'expérience montre également que ces conditions sont remplies si les temps de rétention des paraffines normales sont également respectés.

I 3 Couplages

Le principe même de la chromatographie étant la séparation des constituants du mélange à analyser, les pics du chromatogramme matérialisent cette séparation. Les grandeurs de rétention permettent de les identifier, au moins en théorie, et moyennant une certaine lourdeur d'analyse.

Il est certain que l'idéal est de pouvoir saisir le constituant présenté par chacun des pics et d'étudier ses propriétés grâce à une quelconque autre méthode physico-chimique d'analyse. Si cette saisie peut être réalisée directement à la sortie de la colonne, les effluents pénétrant à tour de rôle dans l'appareil choisi, sans discontinuité, on a réalisé un couplage.

Les techniques susceptibles de couplage avec la chromatographie en phase gazeuse sont d'ailleurs limitées par les impératifs suivants :

- ✚ le temps de dépouillement par la technique complémentaire doit être au plus égal au temps de sortie du pic chromatographique (moins de quelques secondes pour les colonnes capillaires) ;
- ✚ la technique complémentaire doit pouvoir faire abstraction de l'importante quantité de gaz vecteur qui dilue le soluté ;
- ✚ la technique complémentaire doit pouvoir faire office de détecteur chromatographique, ou bien fournir un moyen de repérage certain du produit analysé par rapport au pic ou sur le chromatogramme.

Il paraît évident que seules des techniques spectrométriques peuvent répondre à tout ou partie de ces impératifs. Et, de fait, pendant plusieurs années, seules la spectrométrie de masse se révéla susceptible de réaliser des couplages.

Grâce à la technique de la transformée de Fourier, les couplages chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie infrarouge sont devenus aisés à réaliser.

Références bibliographiques

- [1] A. J. P. Martin, L. Synge; *Biochem. J.* 1941, 35, 1359.
- [2] A. T. James, A. J. P. Martin; *Biochem. J.* 1952, 50, 672.
- [3] C. Yin, S. Liu, X. Wang, D. Chen, L. Wang; *J. Chin. Chem. Soc.* 2003, 50, 875-979.
- [4] C. Weistrand, E. Jakobsson, K. Noren, J. *Chromatogr. B* 1995, 669, 207.
- [5] S. Nigri, R ; Oumeddour, B. Daoud; *Chromatographia*, 2005, 61, 167-171.
- [6] A. T. James, A.J. P. Martin; *Biochem. J.* 1952, 50, 679.
- [7] E. Kovats; *Helv. Chim. Acta*, 1958,41,1915.
- [8] G. Castello, G. D'Amato; *J. Chromatogr.*, 1992, 623, 289-295.
- [9] R. Kaliszan “ Quantitative structure retention relationships” Wiley & Sons Inc , New York, 1987.
- [10] J. Kang, C. Cao, Z. Li; *J. Chromatogr.* 1998, 799, 361.
- [11] T. Woloszyn, P. Jurs; *Anal. Chem.* 1992, 64, 3059.
- [12] J. Olivero, K. Kannan; *J. Chromatogr.*,1999, 11, 463.
- [13] H. Van den Doole, P.D. Kratz, *J. Chromatogr.*,1963, 849,621.

Chapitre 2

Procédés de distribution en chromatographie

II Procédés de distribution en chromatographie

L'étude des relations quantitatives structure-rétention est un thème très important dans la thermodynamique chromatographique.

La rétention en chromatographie est basée sur l'interaction entre le soluté et les deux phases : stationnaire et mobile.

Si la nature des interactions entre le soluté et les deux phases : stationnaire et mobile peut être déterminée, donc le comportement chromatographique d'un soluté pourrait être prédit. La situation paraît un peu plus facile dans le cas de la chromatographie gazeuse, car les interactions dans la phase gazeuse sont relativement moins importantes que celles dans la phase stationnaire, mais cela ne veut pas dire que le gaz vecteur est absolument inerte.

Quelle est donc la nature des interactions qui régissent la séparation chromatographique ?

Certainement ce ne sont pas des interactions qui mènent à des modifications chimiques des molécules comme la protonation, l'oxydation, et la réduction...etc. Spécifiquement, les interactions en chromatographie par échange d'ions sont ioniques, ce type d'interactions n'existe pas dans les autres techniques chromatographiques. Les interactions qui doivent être prises en considération sont: l'induction, la dispersion, le pont hydrogène, l'interaction entre dipôles, les interactions entre paire d'électrons donneurs et paire d'électrons accepteurs... etc.

Le nombre de publications qui traitent la théorie de distribution d'un soluté entre deux phases chromatographiques est limité.

L'approche la plus commune est celle de la thermodynamique qui décrit le coefficient de distribution comme fonction de l'énergie libre partielle molaire associée au déplacement du soluté d'une phase à une autre.

Cependant, comme précisé par Scott [1], l'approche thermodynamique a des limitations du point de vue pratique; les propriétés thermodynamiques sont une mesure des effets interactifs nets. Puisqu'il y'a habituellement plus d'un effet en même temps, les différentes interactions ne peuvent pas être facilement identifiées, en outre, il est difficile d'obtenir des données thermodynamiques fiables.

Une des premières interprétations de la distribution chromatographique en terme d'interactions intermoléculaires a été favorisée par Snyder [2] qui a étendu « le paramètre de solubilité » de la théorie de Hildbrand et de Scott aux paramètres partiels liés aux différentes interactions intermoléculaires comme la dispersion, l'induction et l'orientation dipolaire.

En même temps, Kovats a analysé la séparation comme un processus impliquant les interactions intermoléculaires de dispersion, d'induction, d'orientation dipolaire, transfert de charge et pont hydrogène.

II 1 Approche de Scott

La théorie de base de distribution d'un soluté entre deux phases a été élaborée par Scott en 1976 [1].

Scott a défini le coefficient de distribution K d'un soluté entre deux phases chromatographiques par :

$$K = \frac{\sum (F_i)_{stat}}{\sum (F_i)_{mob}} \quad (\text{II-1})$$

$(F_i)_{stat}$: forces agissant sur le soluté i dans la phase stationnaire ;

$(F_i)_{mob}$: forces agissant sur le soluté i dans la phase mobile.

Les forces dans l'équation précédente sont divisées en deux groupes distincts : polaire et de dispersion, les forces polaires sont celles qui résultent des champs électriques permanents ou induits associés aux molécules du soluté et du solvant.

En chromatographie par échange d'ions, les forces qui agissent sur le soluté sont essentiellement ioniques et parfois de dispersion. Les forces de dispersion (London) peuvent agir entre les molécules polaires et non polaires.

Les forces qui agissent sur les molécules de soluté dans une phase indiquée dépendent de :

- ✚ la nature des forces qui agissent sur les molécules du soluté et nature chimique de la phase prise en considération,
- ✚ la probabilité d'interaction,
- ✚ la probabilité de contact,
- ✚ l'énergie thermique.

Ainsi, pour une série de trois types d'interactions à savoir : ioniques, polaires et de dispersion, le coefficient de distribution K d'un soluté entre deux phases chromatographiques est représenté sous la forme :

$$K = \frac{\left[\phi_i \cdot F_i \cdot P_i \cdot f_i(T) + \Phi_p \cdot F_p \cdot P_p \cdot f_p(T) + \Phi_d \cdot F_d \cdot P_d \cdot f_d(T) \right]_{stat}}{\left[\phi_i \cdot F_i \cdot P_i \cdot f_i(T) + \Phi_p \cdot F_p \cdot P_p \cdot f_p(T) + \Phi_d \cdot F_d \cdot P_d \cdot f_d(T) \right]_{mob}} \quad (II-2)$$

Où :

- ✚ ϕ : est une constante qui caractérise la probabilité de contact d'une molécule de soluté avec une autre molécule. Cette constante dépend de la taille et la géométrie de la molécule concernée.
- ✚ F : caractérise la force exercée entre une molécule de soluté et une molécule de la phase chromatographique.
- ✚ P : est la probabilité d'interaction moléculaire.
- ✚ f (T) : est l'énergie thermique de la molécule au temps de contact, cette fonction contient un autre facteur de probabilité qui sera constant à température constante.
- ✚ Les indices inférieurs i, p et d caractérisent les interactions ioniques, polaires, et de dispersion, respectivement; tandis que s et m caractérisent les phases stationnaire et mobile respectivement.

II 1 1 Hypothèses simplificatrices

- ✚ Si les séparations sont effectuées à température constante, donc la fonction f (T) devient constante et peut être incluse dans ϕ' .
- ✚ Il n'y a aucune force ionique efficace dans la majorité des séparations chromatographiques et la limite ionique peut être négligée.

✚ En chromatographie liquide, la probabilité d'interactions d'un soluté avec l'une des phases sera proportionnelle à la concentration des parties agissantes l'une sur l'autre dans chacune des phases, donc on peut écrire l'équation (II-2) sous la forme :

$$K = \frac{[\phi'_p \cdot F_p \cdot C_p + \phi'_d \cdot F_d \cdot C_d]_{stat}}{[\phi'_p \cdot F_p \cdot C_p + \phi'_d \cdot F_d \cdot C_d]_{mob}} \quad (II-3)$$

Où C_p et C_d sont les concentrations des parties polaires et de dispersion dans la phase stationnaire et mobile.

Scott a lié la concentration des parties de dispersion, C_d à la densité du milieu de dispersion.

$$C_d = A \cdot d \quad (II-4)$$

Où A est une constante et d est la densité du solvant dans la phase mobile.

L'équation (II-3) peut s'écrire sous la forme :

$$K = \frac{[\phi'_p \cdot F_p \cdot C_p + \phi'_d \cdot F_d \cdot C_d]_{stat}}{[\phi'_p \cdot F_p \cdot C_p + \phi'_d \cdot F_d \cdot A \cdot d]_{mob}} \quad (II-5)$$

Le volume de rétention corrigé V' est lié A_s , le volume de la phase stationnaire (ou le nombre total des parties actives sur la surface d'un solide).

$$V' = K \cdot A_s \quad (II-6)$$

Le volume de rétention corrigé d'un soluté peut s'écrire sous la forme :

$$V' = \frac{[\phi'_p \cdot F_p \cdot C_p + \phi'_d \cdot F_d \cdot C_d]_s \cdot A_s}{[\phi'_p \cdot F_p \cdot C_p + \phi'_d \cdot F_d \cdot d]_m} \quad (II-7)$$

Où, sous la forme inverse :

$$\frac{1}{V'} = \frac{[\phi'_p \cdot F_p \cdot C_p + \phi'_d \cdot F_d \cdot d]_m}{[\phi'_p \cdot F_p \cdot C_p + \phi'_d \cdot F_d \cdot C_d]_s \cdot A_s} \quad (\text{II-8})$$

L'équation dynamique du coefficient de distribution (l'équation II-8) a été vérifiée expérimentalement dans le cas de chromatographie gazeuse et la chromatographie liquide.

II 2 Approche de Karger, Snyder et Eon

Dans leur traitement Karger, Snyder et Eon [4] ont détaillé comment les capacités d'une substance participent aux interactions intermoléculaires, et peuvent être calculées à partir des diverses données non chromatographiques. De tels paramètres spécifiques de solubilité calculés fournissent un arrangement de classification des solvants qui peut être employé pour estimer la sélectivité en chromatographie.

D'après ces auteurs, le paramètre de solubilité δ peut être déterminé à partir de l'énergie de vaporisation par mole (E_i) pour un composé donné i et son volume V_i :

$$\delta = \left(\frac{E_{ii}^v}{V_i} \right)^{1/2} \quad (\text{II-9})$$

Ils ont supposé aussi que l'énergie exigée pour surmonter les interactions entre les molécules adjacentes i dans l'état liquide pur pendant le processus de vaporisation peuvent être subdivisées en énergies d'interactions de types :

Dispersion, orientation dipolaire, induction, et pont hydrogène.

L'équation (II-9) peut s'écrire sous la forme :

$$V_i \cdot \delta^2 = E_i^v = (E_{ii})_d^v + (E_{ii})_{in}^v + (E_{ii})_o^v + (E_{ii})_{p.h}^v \quad (\text{II-10})$$

L'indice ii représente les interactions des molécules adjacentes de i

Chacune des limites d'énergie peut être exprimée comme produit des paramètres spécifiques de solubilité.

$$(E_{ii})_d^v = \delta_d^2 \cdot V \quad (\text{II-11})$$

$$(E_{ii})_{in}^v = 2 \cdot \delta_{in} \cdot \delta_d \cdot V \quad (\text{II-12})$$

$$(E_{ii})_o^v = \delta_o^2 \cdot V \quad (\text{II-13})$$

$$(E_{ii})_{ph}^2 = 2 \cdot \delta_a \cdot \delta_b \cdot V \quad (\text{II-14})$$

Où :

δ_d indique la capacité d'une substance de participer aux interactions de dispersions.

δ_o indique la capacité d'une substance de participer aux interactions d'orientations dipolaire.

δ_{in} est la capacité d'une espèce d'induire un moment dipolaire aux molécules voisines.

δ_a et δ_b caractérisent la capacité d'une espèce à jouer le rôle d'un proton donneur ou accepteur, respectivement.

Considérant que les interactions : orientation, induction, et pont hydrogène comme des interactions polaires; le paramètre de solubilité peut être décrit comme la somme des contributions du paramètre de solubilité de dispersion et le paramètre de solubilité polaire :

$$\delta^2 = \delta_p^2 + \delta_d^2 \quad (\text{II-15})$$

D'autre part Karger a supposé que δ_p ne varie pas d'une manière significative d'un composé à un autre dans une série homologue ; comme le montre la figure II-1

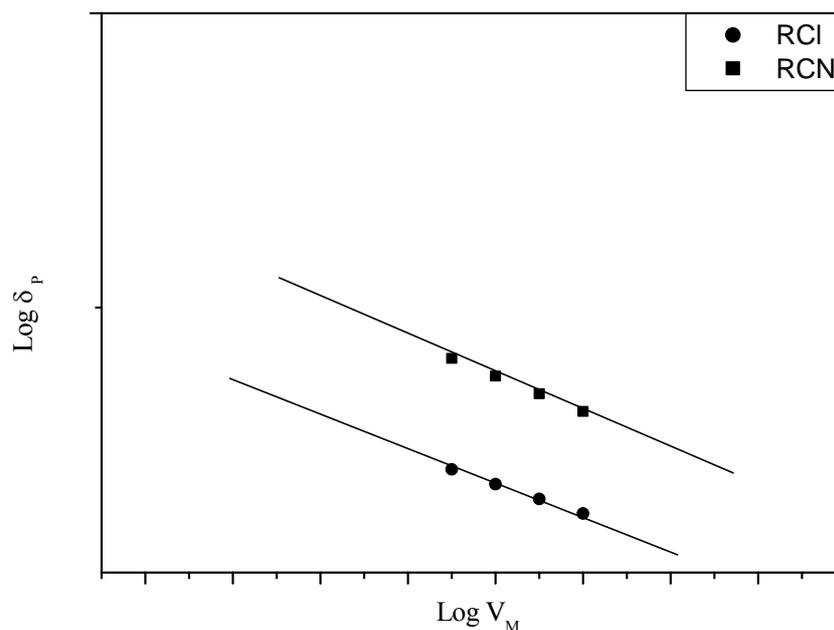


Figure II-1 : Paramètre de solubilité polaire en fonction du volume molaire avec permission [4].

Le paramètre de solubilité polaire δ_p peut s'écrire sous la forme :

$$\delta_p^2 = C \cdot \mu^2 \cdot f(V_i) \quad (\text{II-16})$$

Où C est une constante; le moment dipolaire permanent μ peut être approximativement constant pour une série homologue avec un groupe fonctionnel donné.

Une analyse plus détaillée a permis à Karger de dériver des relations décrivant la capacité des composés chimiques de participer aux différentes interactions intermoléculaires.

Pour l'induction dipolaire, l'énergie d'interaction est égale au produit des paramètres de solubilité d'induction et de dispersion.

$$(E_{ii})_{in}^v = 2 \cdot \delta_{in} \cdot \delta_d \cdot V_i \quad (\text{II-17})$$

Où δ_d est donné par la formule classique de Lorentz-Lorentz, et δ_{in} est donné par la formule suivante :

$$\delta_{in} = \frac{C_{in} \cdot \mu^2}{V_i} \quad (\text{II-18})$$

Où, C_{in} est une constante.

Pour l'orientation dipolaire $(E_{ii})^v$ le paramètre de solubilité δ_o est donné par la formule :

$$\delta_o^2 = \frac{C_o^2 \cdot \mu^2}{V_i^2} \quad (II-19)$$

Où C_o est une constante.

Les paramètres de solubilité proton donneur δ_a et proton accepteur δ_b ont été déterminés à partir de l'enthalpie du pont hydrogène. De telles valeurs doivent être considérées approximatives.

L'étude de la dépendance de l'énergie d'interaction d'orientation $(E_{ii})^v$ pour un groupe fonctionnel donné en CG a permis à Karger d'expliquer la linéarité de la relation:

$$\Delta(RI) = f(\mu_i) \quad (II-20)$$

II 3 Approche de Tijssen, Billiet, et Schoenmaker

Tijssen, Billiet, et Schoenmaker [5] ont conclu que tout paramètre de solubilité δ devrait être évalué à partir des pressions internes plutôt que des données habituelles de vaporisation. La pression interne P_i est définie par l'équation thermodynamique d'état :

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (II-21)$$

La distribution chromatographique est régie par plusieurs interactions intermoléculaires et Tijssen et al considère trois types d'interactions : dispersion, orientation et les interactions acide-base. La capacité d'un composé de participer à l'interaction est reflétée par son paramètre de solubilité.

En conclusion, Tijssen et al a défini un modèle à quatre paramètres de solubilité :

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_o^2 + 2 \delta_a \delta_b \quad (II-22)$$

Pour calculer le paramètre de solubilité de dispersion δ_d^2 , Tijssen a proposé la formule :

$$\delta_d^2 = 228 + \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} + 5.2 \quad (II-23)$$

Où, n est l'indice de réfraction.

Le paramètre de solubilité de dispersion δ_o^2 , est calculé par la formule suivante :

$$\delta_o^2 = \frac{1,2099 \cdot 10^4 (\varepsilon - 1)(n^2 + 2)}{V^2(2\varepsilon + 2n^2)} \mu^2 \cong \frac{RT (\varepsilon - 1)(\varepsilon - n^2)}{V (n^2 + 2)\varepsilon} \quad (\text{II-24})$$

Où :

- R est la constante des gaz; T la température; V le volume molaire (en Cm³/mole); ε la constante diélectrique; n l'indice de réfraction; et μ le moment dipolaire.
- Les paramètres δ_a et δ_b sont liés aux forces acide et base respectivement, ils peuvent être liés aux propriétés des protons donneur et accepteur.

Le produit : $2 \delta_a \delta_b = \delta_h^2$ a une signification physique et caractérise généralement les interactions acide-base pour les composés polaires.

Ayant les paramètres spécifiques de solubilité déterminés pour un soluté i, une phase stationnaire s et une phase mobile phase mobile m, le coefficient de partage K peut être calculé selon l'équation de Tijssen :

$$\ln K_i = \frac{V_i}{RT} \left[(\delta_{T,m}^2 - \delta_{T,s}^2) + 2\delta_{d,i}(\delta_{d,s} - \delta_{d,m}) + 2\delta_{o,i}(\delta_{o,s} - \delta_{o,m}) + 2\delta_{a,i}(\delta_{b,i} - \delta_{b,m}) + 2\delta_{b,i}(\delta_{a,s} - \delta_{a,m}) \right] + V_i \left(\frac{1}{V_s} - \frac{1}{V_m} \right) \quad (\text{II-25})$$

Où, V est le volume molaire.

En chromatographie gazeuse, l'indice de rétention relatif $\alpha_{2,1}$ d'un soluté 2 par rapport à un soluté standard 1 peut être calculé par la formule suivante :

$$\ln \alpha_{2,1} = \ln \frac{V_1}{V_2} + (V_1 - V_2) \left[\frac{\delta_s^2}{RT} - \frac{1}{V_s} \right] - 2 \frac{\delta_s}{RT} (V_1 \delta_1 - V_2 \delta_2) \quad (\text{II-26})$$

$\delta_{1,2}$ sont les paramètres totaux de solubilité des solutés 1,2; δ_s est le paramètre de solubilité de la phase stationnaire.

Cette théorie trouve des limites dans le cas de la chromatographie liquide surtout pour les hautes pressions.

En fait, les vérifications expérimentales des théories citées sont pratiquement possibles seulement si toutes les approximations et les simplifications ont été réellement prises en compte.

La conclusion générale qui peut être tirée à partir de toutes les approches discutées, à savoir la différence de rétention du soluté qui est déterminée en se basant sur les différences des propriétés polaires et non spécifiques (masse, volume) des solutés, cette conclusion ressemble à la suggestion de Kovats et Weiss proposée depuis longtemps et qui dénote l'importance du moment dipolaire et la masse moléculaire en CG.

En effet, le terme polaire est encore identifié par intuition plutôt qu'avec précision. Les interactions polaires sont très complexes, ce qui rend très difficile leurs caractérisations par un simple paramètre pour une variété de solutés. Les propriétés non spécifiques reflètent les capacités des composés de participer aux interactions de dispersions.

Références bibliographiques

[1] R. P. W. Scott; J. Chromatogr. 1976, 122, 35.

[2] L. R. Snyder; J. Chromatogr. 1968, 36, 455.

[3] L. R. Snyder, J.J. Kirkland, "Introduction to modern liquid chromatography" Wiley, New York, 1974, P 216.

[4] B. L. Karger, L. R. Snyder; J. Chromatogr. 1976, 125, 71.

[5] R. Tijssen, M.A.H. Billiot, P.J. Schoenmakers ; J. Chromatogr. 1976, 122, 185.

[6] E. Kovats, P.B. Weiss; Phys. Chem. 1965, 66, 812.

Chapitre 3

Théorie des graphes

III Théorie des graphes

La théorie des graphes est une branche de mathématique [1], cette théorie a été lancée par le mathématicien célèbre Euler aux dix-huitième siècle.

Un graphe est un concept topologique plutôt qu'un concept géométrique et d'ici longueurs métriques, angles et configuration spatiale à trois dimensions non aucune signification.

Le graphe comme à utiliser ici ne devrait pas être confondu avec le graphe cartésien employé généralement pour représenter le rapport entre deux variables X et Y.

III 1 Définitions

- ✚ Dans un graphe, deux points jointent par une ligne sont des points adjacents, cependant deux lignes qui ont un point commun sont des lignes adjacentes.
- ✚ Le degré d'un point est le nombre des lignes liées à lui.
- ✚ Une marche est une séquence alternante de points et de ligne, qui commence par un point et se termine par un autre.
- ✚ Une trajectoire est une marche dont aucun point ne se répète plus qu'une fois.
- ✚ Un graphe cyclique doit inclure au moins une marche de trois points ou plus qui commence et se termine avec le même point et ne contient aucun point plus qu'une fois (à l'exception du premier et dernier). Par contre un arbre est un suivi d'un graphe cyclique.
- ✚ La distance entre deux points est le nombre de lignes dans la trajectoire la plus courte qui joint les deux points.

La figure III-1 représente les types de graphes moléculaires et la figure III-2 illustre les différents concepts de la théorie des graphes.

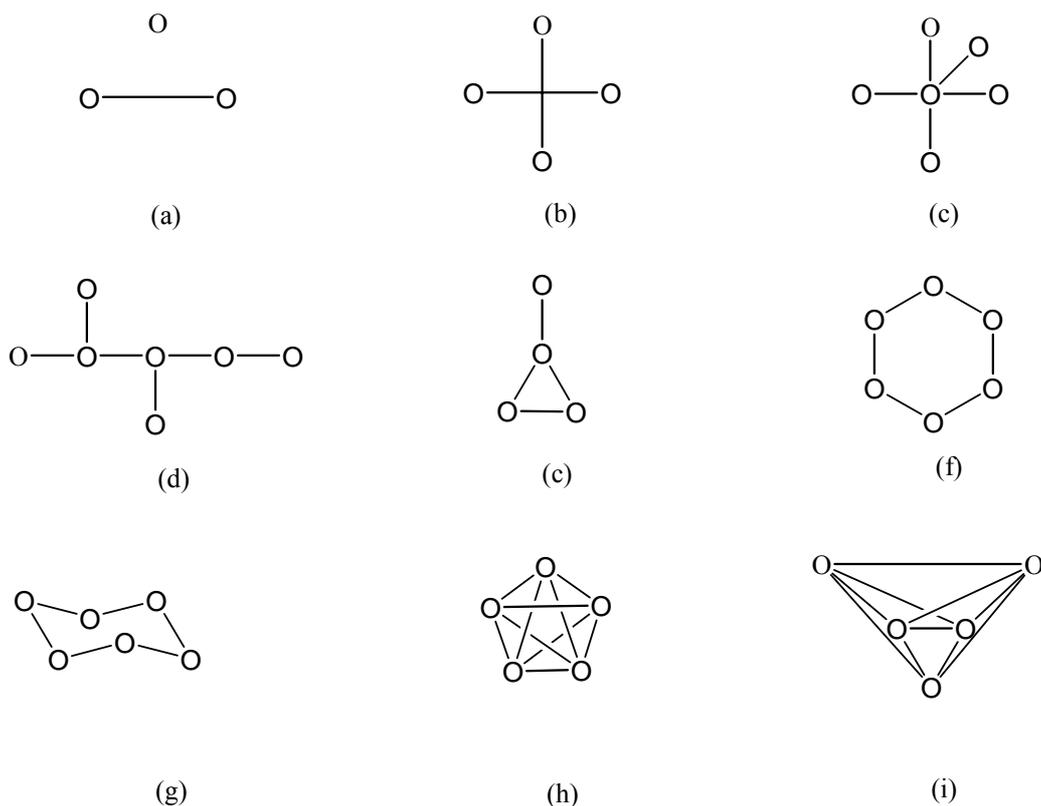


Figure III-1 : Types de graphes moléculaires :

les graphes (c) et (d) sont des arbres. Les graphes (e) – (i) sont cycliques. Les graphes (f) et (g) sont isomorphes, de même pour les graphes (h) et (i). Les graphes réguliers (tous les points ont le même degré) sont (b) et (f)–(i). Les graphes h et i sont les graphes complets (c-à-d, chaque paire de points sont adjacents).

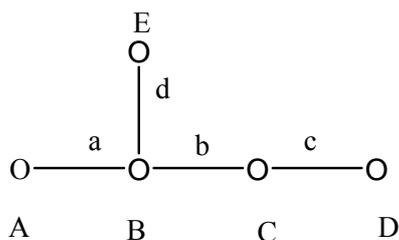


Figure III-2 : Concepts de la théorie des graphes

les paires de points adjacents sont AB, BC, BE et CD. Les lignes adjacentes sont ab, ad et bd. Les points A, D et E sont du degré 1, le point C du degré 2 et B du degré 3. un exemple d'une marche est CbBdEdBaA. Un chemin de longueur 2 est EdBbC. Les points D et E sont séparés par une distance 3.

Les graphes utilisés dans la chimie appartiennent généralement à deux catégories : graphe structural ou moléculaires et graphe de réaction.

Un graphe structural correspond à une structure chimique spécifique où les atomes sont représentés par des points et les liaisons chimiques par des lignes. Les graphes structuraux peuvent être utilisés comme des descripteurs moléculaires dans les relations structure-propriétés [2-7].

Un graphe de réaction correspond à un ensemble de réactions, ces derniers trouvent leurs applications dans la cinétique et la synthèse organique.

Dans la cinétique, un graphe caractérise un mécanisme réactionnel où chaque point correspond à un réactif ou un intermédiaire, et chaque ligne correspond à une réaction élémentaire.

Dans la synthèse, les points représentent les réactifs, les fragments moléculaires, les intermédiaires et les molécules cibles; Les lignes représentent des étapes dans une synthèse organique.

III 2 Association des graphes avec les matrices

Un graphe structural numéroté peut être associé à plusieurs matrices. Deux matrices théoriques très importantes sont : la matrice d'adjacence et la matrice de distance.

Récemment, la matrice d'adjacence a devenu la plus fréquemment utilisée. Ce type de matrices peuvent être classées en deux catégories : la matrice d'adjacence des tranchants et la matrice d'adjacence des sommets, cette dernière peut prévoir un chemin particulièrement facile pour visualiser la topologie et la structure d'une molécule, elle est basée sur le degré des nœuds.

La matrice de distance est basée sur la distance entre les nœuds dans la trajectoire la plus courte.

Les matrices citées sont d'un grand intérêt dans le calcul des indices topologiques. La plupart des descripteurs moléculaires connus s'appuient dans leurs calculs sur l'une des deux notions suivantes : le degré des nœuds et la distance topologique entre ces nœuds, ces notions sont employées d'une manière directe ou indirecte pour obtenir les valeurs numériques des divers descripteurs.

La matrice d'adjacence des sommets, $A = A(G)$ d'un graphe moléculaire numéroté G avec N sommets est une matrice réelle, carrée, symétrique et elle est définie comme suit:

$$A_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i \text{ et } j \text{ sont adjacents} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

La matrice d'adjacence des tranchants $E=E(G)$ d'un graphe étiqueté G avec N tranchants est une matrice carrée symétrique d'ordre N , elle est définie par:

$$E_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i \text{ et } j \text{ sont adjacents} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (\text{III-2})$$

La matrice de distance $D = D(G)$ d'un graphe G numéroté, avec N sommets est une matrice carrée symétrique d'ordre N , elle est définie comme suit:

$$D_{ij} = \begin{cases} d_{ij} & \text{si } i \neq j \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (\text{III-3})$$

Où d_{ij} est la longueur du chemin le plus court c'est à dire la distance entre les sommets i et j .

III 3 Définitions de quelques indices topologiques

Le terme indice topologique indique une caractérisation d'une molécule (ou du graphe moléculaire correspondant) par un nombre simple.

Il existe plus de 250 indices topologiques disponibles dans la littérature, le choix des descripteurs moléculaires ou indices topologiques est laissé à l'utilisateur.

Les conditions du choix des descripteurs moléculaires sont: la simplicité structurelle, l'unicité et la différenciation entre les isomères.

Les propriétés désirées pour les indices topologiques sont :

1. Interprétation structurelle directe ;
2. bonne corrélation avec toutes les propriétés moléculaires ;
3. bonne différenciation entre les isomères ;
4. généralisable ;
5. linéairement indépendant ;
6. simplicité ;
7. non basé sur des propriétés physiques ou chimiques ;
8. basé sur des concepts structurels familiers ;
9. dépendance de la taille correcte ;
10. changement graduel avec le changement graduel dans les structures.

Les indices cités dans ce travail sont les plus utilisés dans les relations structure- rétention QSRR.

III 3 1 Indice de Wiener

Le nombre de Wiener ou nombre de chemin $W(G)$ proposé par Wiener en 1947 [8], c'est le premier indice topologique utilisé dans la chimie pour l'estimation de la température d'ébullition des hydrocarbures acycliques saturés.

$W(G)$ est défini comme le nombre total de liaisons entre tous les atomes dans le graphe G . Il est donné par expression suivante :

$$W(G) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N d_{ij} \quad (\text{III-4})$$

Où, d_{ij} sont les éléments de la matrice de distance (d_{ij} est le nombre de liaisons dans le chemin le plus court entre les sommets i et j).

- La valeur de $W(G)$ augmente avec le nombre de carbones.
- Pour les isomères de même nombre de carbones, $W(G)$ diminue avec l'augmentation des ramifications.
- Pour les n-alcanes, l'indice de wiener peut être exprimé par la formule suivante :

$$W(G) = \frac{n^3 - n}{6} \quad (\text{III-5})$$

n est le nombre d'atomes de carbone.

III 3 2 Indice de Randic

En 1975, Randic [9] a proposé un indice de nature topologique, cet indice est devenu le plus largement utilisé dans les études QSAR [10-13] et QSPR [14-16].

Pour le calcul de cet indice une valeur de $(V_i)^{-0,5}$ est attribué à chaque atome, où V_i représente la valence du sommet i et le produit des valeurs de valence des paires de sommets adjacents est donné par:

$$\chi = \sum_{\text{tranchants}} \frac{1}{\sqrt{V_i \cdot V_j}} \quad (\text{III-6})$$

Pour les isomères, la valeur de χ diminue avec l'accroissement des ramifications et par conséquent les n-alcane ont les valeurs de χ les plus élevées. En outre, pour les n-alcane, χ présente une augmentation de 0,5 par atome de carbone.

L'indice de Randic χ dépend de la topologie moléculaire, et par conséquent, il est attendu que plusieurs propriétés des composés organiques montreront une corrélation raisonnable avec l'indice χ .

Apparemment, cet indice seul ne donnera pas de parfaites corrélations même s'il montre une tendance systématique avec plusieurs propriétés physiques, thermodynamiques [10] et toxique des composés organiques [14].

L'indice de Randic ne tient pas compte de trois aspects de formulations d'un indice [17] :

- ✚ Aucune prévision pour les composés insaturés.
- ✚ Aucun traitement pour les composés cycliques.
- ✚ Aucune considération pour les hétéroatomes dans une molécule.

Des tentatives ont été lancées par Kier et Hall [17] pour étendre les études de Randic et prédire plusieurs comportements des composés organiques y compris les composés insaturés, cycliques et la présence des hétéroatomes dans les structures moléculaires.

Kier et Hall ont introduit pour la première fois le terme « connectivité moléculaire » pour décrire une structure moléculaire.

III 3 3 Indice de Hosoya

L'indice de Hosoya, $Z(G)$ a été introduit par Hozoya en 1971 [18], cet indice donne une relation formelle ou polynôme caractéristique de la matrice d'adjacence. Cet indice représente la somme des tranchants non adjacents $P(G,i)$; il est défini par:

$$Z(G) = \sum_{i=0}^{N/2} P(G,i) \quad (\text{III-7})$$

Où $P(G,i)$ est le nombre de chemins dans lesquels les i liaisons ne sont pas connectées entre elles.

Par définition, $P(G,0) = 1$ et $P(G,1)$ est le nombre de tranchants.

III 3 4 Indices de connectivité moléculaire

Le concept des indices de connectivité moléculaire a été introduit par Randic, les notions utilisées pour le calcul sont : le nombre, le type des liaisons et des atomes ainsi que le nombre des électrons et les électrons de valences.

Tous les indices de connectivité moléculaires sont calculés seulement pour les parties non-hydrogène de la molécule, chaque atome est décrit par sa valeur atomique δ qui égale au nombre d'atomes non-hydrogène adjacents.

L'indice de connectivité moléculaire d'ordre zéro ${}^0\chi$ est donné par la formule suivante :

$${}^0\chi = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sqrt{\delta_i}} \quad (\text{III-8})$$

Où, n est le nombre de sommets.

Cet indice a permis de prédire avec succès le coefficient de partage octanol-eau [12].

L'indice de connectivité moléculaire du premier ordre, ${}^1\chi$, est calculé à partir de l'expression suivante :

$${}^1\chi = \sum_{\text{tranchants}} \frac{1}{\sqrt{\delta_i \cdot \delta_j}} \quad (\text{III-9})$$

Cet indice présente une forte corrélation avec le coefficient de sol sorption pour des polluants organiques [19,20].

De même, l'indice de connectivité moléculaire d'ordre deux, ${}^2\chi$, est défini par :

$${}^2\chi = \sum_{\text{chemins}} \frac{1}{\sqrt{\delta_i \cdot \delta_j \cdot \delta_k}} \quad (\text{III-10})$$

Où, i, j et k correspondent à trois atomes non- hydrogènes consécutifs, et l'indice supérieur 2 caractérise la longueur du chemin i-j-k.

L'indice de connectivité d'ordre h est donné par la formule suivante :

$${}^h\chi = \sum_{\text{chemins}} \frac{1}{\sqrt{\delta_i \cdot \delta_j \cdot \delta_k \dots \delta_{h+1}}} \quad (\text{III-11})$$

Où, h est la longueur du chemin et i, j, k, ..., h+1 sont des sommets consécutifs.

Pour tenir compte du type de liaisons, des hétéroatomes et la présence des cycles, on utilise le delta modifié ou delta de valence δ^v et l'indice de connectivité basé pour son calcul sur δ^v est désigné par χ^v ; le δ^v est donné par l'expression suivante:

$$\delta^v = \frac{Z^v - h}{Z - Z^v - 1} \quad (\text{III-12})$$

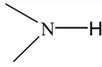
Où, Z^v : est le nombre des électrons de valence;

h : nombre d'atomes d'hydrogènes ;

Z : nombre total des électrons.

Les valeurs de delta de valence δ^v sont portées dans le tableau ci dessous.

Tableau III-1 : les valeurs de delta modifié δ^v

| <u>Atome</u> | δ^v | Atome | δ^v | <u>Atome</u> | δ^v |
|---|------------|---|------------|------------------|------------|
| —CH ₃ | 1 | -NH ₂ | 3 | -F | 7 |
| —CH ₂ — | 2 |  | 4 | -Cl | 0,78 |
| =CH ₂ | 2 | =NH | 4 | -Br | 0,26 |
|  | 3 | N | 5 | -I | 0,16 |
| =CH- | 3 | =N- | 5 | -S-H | 0,56 |
| ≡CH | 3 | ≡N | 5 | -S- | 0,67 |
|  | 4 | -OH | 5 | -S-S- | 0,89 |
|  | 4 | -O- | 6 | -SO- | 1,33 |
| =C= | 4 | =O | 6 | -SO ₂ | 2,67 |
| ≡C- | 4 | | | -P- | 0,56 |
| | | | | -p→ | 2,22 |

Pour les indices de connectivité d'ordre supérieur à deux, il est nécessaire de spécifier la classe de l'indice utilisé.

Il existe quatre classes des indices de connectivité moléculaires d'ordre supérieur : chemin (path), cluster, path / cluster, et chaîne (chain).

Les indices d'ordre supérieurs du type chemin χ_s^V (valence subgraph index) caractérisent les propriétés structurales locales. Cet indice décrit avec succès le comportement chromatographique des dichloroalcane [14], l'idée c'était de trouver une relation quantitative topologique entre deux chlores substitués sur un alcane. L'indice χ_s^V est calculé par l'expression suivante :

$$\chi_s^V = (\delta_1^V \cdot \delta_2^V \cdot \delta_3^V \dots)^{-0.5} \quad (\text{III-13})$$

Où, n est le nombre des atomes non-hydrogènes dans sous graphe.

La caractéristique principale des indices du type cluster est que toutes les liaisons sont connectées à un atome central commun.

Le premier indice dans cette classe est l'indice d'ordre trois ${}^3\chi_c$, où, trois liaisons sont connectés à un atome central commun (c'est structure d'un tertio-butane), cet indice est calculé à partir de l'expression suivante :

$${}^3\chi_c = \sum (\delta_i \cdot \delta_j \cdot \delta_k \cdot \delta_l)^{-0.5} \quad (\text{III-14})$$

L'indice de connectivité moléculaire d'ordre quatre du type path / cluster (${}^4\chi_{pc}$) est le premier indice dans cette classe, il s'applique à un sous graphe constitué de quatre liaisons adjacentes dont trois entre elles sont connectées à un atome commun (c'est la structure d'un isopentane), cet indice est donné par la formule suivante :

$${}^4\chi_{pc} = \sum (\delta_i \cdot \delta_j \cdot \delta_k \cdot \delta_l \cdot \delta_m)^{-0.5} \quad (\text{III-15})$$

Où, k, l et m correspondent aux atomes individuels qui forment le sous graphe considéré.

Les indices du type cluster et chemin / cluster décrivent les propriétés structurales locales, notamment le degré de branchement dans une molécule, d'où leurs utilisations comme des descripteurs stériques. L'indice ${}^4\chi_{pc}$ peut être utilisé comme un motif de substitution sur un

benzène, la valeur de ${}^4\chi_{pc}$ augmente avec le degré de substitution, par contre pour les isomères, La valeur de ${}^4\chi_{pc}$ augmente avec l'approximité des substituants.

Les indices de connectivité d'ordre supérieur à six n'ont pas une signification du point de vue physique et structure chimique.

Les indices de connectivité moléculaires du type chaîne sont utilisés pour décrire le type d'anneaux dans la molécule. Ce type d'indices donne les propriétés locales, le premier indice dans cette classe est celui d'ordre trois. Les indices les plus intéressants sont ${}^6\chi_{CH}$ et ${}^7\chi_{CH}$ [14] qui sont liés à la structure d'un anneau benzénique où, le ${}^7\chi_{CH}$ correspond à un benzène mono- substitué.

Il faut signaler que, les indices de connectivité moléculaires sont très utilisés dans les relations structure-rétention [1-4].

Le tableau ci-dessous résume quelques applications des indices de connectivité moléculaire pour l'estimation de plusieurs propriétés physicochimiques.

Tableau III-2 : Indices de connectivité et les propriétés physicochimiques :

| Propriétés | Classe de composés | Indices | N | R | D.S. |
|--------------------------------|---|---|-----|--------|--------|
| Réfraction molaire [21] | Alcools, ethers, amines, halides | ${}^1\chi ; {}^1\chi^v$ | 64 | 0.9897 | 1.0100 |
| | Alkyl-benzene | ${}^1\chi ; {}^1\chi^v ; {}^2\chi ; {}^2\chi^v$ | 70 | 0.9985 | 0.1630 |
| Chaleur de Vaporisation [22] | Alcools | ${}^1\chi ; {}^1\chi^v$ | 27 | 0.9927 | 0.3710 |
| Point d'ébullition [23] | Alcanes | ${}^0\chi ; {}^1\chi ; {}^1\chi^v$ | 51 | 0.964 | 8.680 |
| Densité liquide [24] | Alcanes | $1/{}^1\chi ; {}^3\chi_{pc}$ | 82 | 0.9889 | 0.0046 |
| Solubilité dans l'eau [23] | Alcools | ${}^1\chi$ | 51 | 0.978 | 0.455 |
| | Ethers | ${}^1\chi$ | 22 | 0.9895 | 0.2420 |
| | Esters | ${}^1\chi ; {}^1\chi^v$ | 38 | 0.9853 | 0.3370 |
| Coefficient de partage [25-26] | Alcools, ethers, cétone, acides, esters, amines | ${}^1\chi^v$ | 138 | 0.986 | 0.1520 |
| | Hydrocarbures | | 45 | 0.975 | 0.1600 |

| | | | | | |
|--|--|--------------|--|--|--|
| | | ${}^1\chi^v$ | | | |
|--|--|--------------|--|--|--|

III 3 5 Indice de Balaban

L'indice de Balaban $J(G)$, a été introduit par Balaban en 1982 [27] comme connectivité somme des distances moyennes pesantes dans le graphe moléculaire. Il est basé dans son calcul sur la matrice de distance. Cet indice s'est avéré être le seul indice topologique ayant une capacité de discrimination élevée. Les deux sommets i et j qui forment le tranchant $\{i, j\}$ sont représentés par les sommes de distances d_i et d_j .

La somme des distances pour tout sommet i est la somme de tous les éléments de la matrice de distance dans la $i^{\text{ème}}$ ligne ou colonne.

L'indice $J(G)$ diffère de l'indice de Randic par la présence d'un facteur normalisant A , cet indice est défini comme:

$$J(G) = A \sum_{\text{tranchants}} ((D_i)(D_j))^{-0.5} \quad (\text{III-16})$$

Avec

$$A = \frac{M}{\mu + 1} \quad (\text{III-17})$$

Où, M est le nombre de tranchants dans G et μ est le nombre de cyclomatique, soit le nombre total de cycles dans G .

$$\begin{cases} \mu = 0 & \text{pour les arbres} \\ \mu = 1 & \text{pour les monocycles} \end{cases} \quad (\text{III-18})$$

Où D_i est donné par l'expression :

$$D_i = \sum_{j=1}^N d_{ij} \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{III-19})$$

Où d_{ij} est la distance entre les nœuds i et j .

III 3 6 Indice de Shultz

L'indice de shultz MTI (molecular topological index) a été introduit par Shultz en 1989 [28], il est donné par :

$$MTI = \sum_{i=1}^N e_i \quad (III-20)$$

Où e_i représente les éléments de la matrice ligne d'ordre N suivante :

$$V \cdot [A + D] = [e_1 \quad e_2 \quad e_3 \quad \dots \quad e_N] \quad (III-21)$$

Où V est la matrice ligne de valence; A est la matrice d'adjacence; et D est la matrice de distance.

III 3 7 Indice de Harary HI

L'indice de Harary, HI (G) a été introduit par D. Plavsic et al en 1991 [29], cet indice est défini par :

$$HI(G) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (D_{ij})^{-2} \quad (III-22)$$

Où D^{-2} est la matrice dont les éléments sont les carrés des distances réciproques dans G.

La matrice D^{-2} peut être considérée comme la matrice de distance d'une classe de graphes pesants spécifiques dans lesquels les poids entre sommets dans G imitent la loi de coulomb entre les sites dans la structure correspondante.

III 3 8 Indice Topologique Total

Hall et Kier ont présenté un nouvel indice fortement distinctif appelé l'indice topologique total [30]. Cet indice est obtenu en ajoutant les entrées qui apparaissent dans la matrice topologique d'état d'une molécule.

Chaque entrée dans la matrice peut être calculée en utilisant la formule suivante :

$$t_{ij} = \frac{GM_{ij}}{d_{ij}} \quad (III-23)$$

Où GM_{ij} est la moyenne géométrique des valeurs de delta des atomes dans le chemin le plus court de longueur d_{ij} entre les atomes i et j.

Le t_{ij} fournit l'information topologique pour l'ordre de sommet commençant par l'atome i et finissant avec le sommet j . Cet indice porte le symbole TTV s'il est calculé à partir du delta de valence ou TTS si seulement des valeurs simples de delta étaient employées.

L'indice topologique d'état T_i pour l'atome i est obtenu en ajoutant les entrées dans la colonne i et la ligne i de la matrice topologique d'état. Les atomes ayant le même indice topologique d'état sont topologiquement équivalents.

Cet indice présente une bonne corrélation avec le temps de rétention [31].

III 3 9 Indice Electrotopologique d'état

Hall a présenté un nouvel indice d'atome appelé l'indice électrotopologique d'état [32-33]. Dans cette méthode chaque atome dans le graphe hydrogène-supprimé est assigné les valeurs d'un état de qualité intrinsèque, I_i , est obtenu à partir la formule suivante :

$$I_i = \left[\left(\frac{2}{N} \right)^2 \cdot \delta^V + 1 \right] / \delta \quad (\text{III-24})$$

Où N est le nombre quantique principal de l'atome i .

L'indice électrotopologique d'état pour un atome i , S_i est défini comme :

$$S_i = I_i + \Delta I_i \quad (\text{III-25})$$

Où le ΔI_i est une limite de perturbation résultant de l'interaction électronique entre chaque atome dans la molécule. Les perturbations sont additionnées sur la molécule entière :

$$\Delta I_i = \frac{\sum (I_i - I_j)}{r_{ij}^2} \quad (\text{III-26})$$

Où r_{ij} est la séparation entre les atomes i et j , comptés comme nombre d'atomes, incluant i et j .

III 3 10 Le Nouvel indice ϵ

L'adjacence n'est pas une propriété exclusive des sommets V_i , parce que deux tranchants e_i et e_j peuvent être adjacents s'il y a un sommet V_k commun entre ces deux tranchants.

Par conséquent, on peut établir une matrice d'adjacence des tranchants :

$$E = [g_{ij}]_{n \times n} \quad (\text{III-27})$$

Où m est le nombre de tranchants dans le graphe et les éléments g_{ij} sont définis comme suit :

Le degré d'un tranchant $\delta(e_k)$, peut être défini, de la même manière que le degré de sommet, mais en utilisant les éléments g_{ij} de la matrice E :

$$\delta(e_k) = \sum_i g_{ik} = \sum_j g_{kj} \quad (\text{III-28})$$

Si e_k est le tranchant commun entre les sommets V_i et V_j , alors le degré du tranchant e_k peut être exprimé en fonction du degré des sommets V_i et V_j .

$$\delta(e_k) = \delta(V_i) + \delta(V_j) - 2 \quad (\text{III-29})$$

Ces notions ont été utilisé par Ernesto Estrada en 1994 pour générer un nouvel indice topologique ε [34] qui s'avère être un paramètre utile dans les relations QSPR.

Cet indice est défini comme suit :

$$\varepsilon = \sum_i [\delta(e_i) \cdot \delta(e_j)]^{-0.5} \quad (\text{III-30})$$

Où ε est la somme sur tous les tranchants adjacents de I dans le graphe G .

Cet indice a une bonne discrimination des isomères, qui est une caractéristique exigée pour les indices topologiques en outre, ε présente une bonne corrélation avec le volume Molaire [34].

III 3 11 Indice de Lu

Dans l'étude de Wiener, W , considère seulement le nombre d'atomes mais ne tient pas compte des propriétés et l'interaction des sommets dans une molécule. L'électronégativité, qui représente la capacité d'un atome de gagner ou de perdre des électrons, est une des propriétés principales des atomes. Plus l'électronégativité est grande, plus la capacité d'attirer des électrons est forte.

D'autre part, la longueur relative d'une liaison entre deux sommets adjacents permet de distinguer entre les différents types de liaisons (simple, double triple.....). Ainsi l'électronégativité et la longueur relative et la longueur relative d'une liaison entre deux sommets adjacents sont employées pour représenter les propriétés et l'interaction entre les sommets dans une molécule.

Ces dernières notions sont utilisées par Chunhui Lu et al en 2006 [35] pour définir un nouvel indice, Lu, de nature topologique :

$$Lu = n^{1/2} \prod_{k=1}^n q_k^u \text{Log} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n S_{ij} \right) \quad (\text{III-31})$$

Où n est le nombre de sommets dans le graphe moléculaire.

q_k^u est la valeur relative de l'électronégativité (l'électronégativité du carbone 2.55 est prise en tant que 1, voire le tableau III-3) du sommet k.

Ici S_{ij} est différent de d_{ij} (dans le calcul de l'indice de Wiener.), il représente la somme des longueurs relatives de liaisons (on prend la longueur de la liaison C-C 0.154 nm comme 1, voire tableau III-4) entre deux sommets adjacents dans le chemin le plus court.

Tableau III-3 : Electronégativité (p) et électronégativité relative (q) de quelques atomes

| Atome | C | N | O | S | F | Cl | Br | I |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| p | 2.55 | 3.04 | 3.4400 | 2.58 | 3.98 | 3.16 | 2.96 | 2.66 |
| q | 1.0000 | 1.1922 | 1.3490 | 1.0118 | 1.5608 | 1.2392 | 1.1608 | 1.0431 |

Les longueurs et les longueurs relatives des liaisons sont données par le tableau suivant :

Tableau III-4 : Longueur et longueur relative de quelques types de liaisons chimiques

| Type de liaison | L | R | Type de liaison | L | R |
|-----------------|-------|-------|-----------------|-------|-------|
| | 0.154 | 1.000 | | 0.131 | 0.848 |
| | 0.150 | 0.972 | | 0.128 | 0.832 |
| | 0.146 | 0.945 | | 0.121 | 0.780 |
| | 0.148 | 0.960 | C—F | 0.138 | 0.896 |
| | 0.143 | 0.924 | C—Cl | 0.177 | 1.147 |
| | | | C—Br | 0.193 | 1.252 |
| | 0.138 | 0.892 | C—I | 0.214 | 1.386 |
| | 0.134 | 0.867 | | | |

L'indice de Lu a permis de prédire avec succès le point d'ébullition des aldéhydes et des cétones [35] ainsi les indice de rétention des esters en chromatographie en phase gazeuse séparés sur différentes phases stationnaires [36].

III 3 12 Indice de DAI

Pour n'importe quel atome i appartenant à un type d'atome j dans un graphe moléculaire, on associe un nouvel indice topologique appelé indice de type d'atome basé sur la distance (distance- based atom-type topological index) $DAI_i(j)$ définie comme suit [37] :

$$DAI_i(j) = 1 + \Phi_i(j) \quad (\text{III-32})$$

$$\text{Avec } \Phi_i(j) = n \frac{\sum_j^n D_{ij}}{\sum_i^n \sum_j^n D_{ij}} \quad (\text{III-33})$$

Où le paramètre Φ est considéré comme une limite de perturbation de l'atome i reflétant les effets de son environnement structural;

n est le nombre total de sommets dans le graphe topologique moléculaire;

D_{ij} est la distance la plus courte entre les sommets i et j , elle est calculée en additionnant les longueurs relatives de liaisons entre les deux sommets adjacents dans le chemin le plus court. Selon cette définition, pour un type d'atome j dans un graphe moléculaire, l'indice DAI (j) correspondant est la somme de toutes les valeurs $DAI_i(j)$ d'un même type d'atomes :

$$DAI(j) = \sum_{i=1}^m DAI_i(j) = m + \sum_{i=1}^m \Phi_i(j) \quad (\text{III-34})$$

Où m est le nombre d'atome du même type. Par conséquent, la valeur de DAI (j) est égale au nombre d'atome du type j plus les limites totales de perturbation.

Références bibliographiques

- [1] P. J. Hanzen, P. C. Jurs; *J. Chem. Educ.* 1988, 64, 574-580.
- [2] T. Baczek, R. Kaliszan ; *J. Chromatogr.* 2003, 987, 29-37.
- [3] A. Thakur, M. Thakur, P.V. Khadikar, C. T. Supuran, P. Sudele; *Bioorg. Med. Chem.* 2004, 12, 789-793.
- [4] F.A.L. Ribeiro, M.M.C. Ferreira; *J. Mol. Struct.* 2003, 663, 109-126.
- [5] P. Ghosh, B. Chawla, P. V. Joshi, S. B. Jaffe; *Energy & fuels* 2006, 20, 609-619.
- [6] C. Sarbu, D. Casoni, M. Darabantu, C. Maiereanu, ; *J. Pharm. Biomed Anal.* 2004, 35, 213-219.
- [7] J. Dai, L. Jin, S. Yao, L. Wang; *Chemosphere* 2001, 42, 899-907.
- [8] H. Wiener; *J. Am. Soc.* 1947, 69, 17-20
- [9] M. Randic; *J. Am. Soc.* 1975, 97, 6609-6615.
- [10] A. Sabljic, H. Güsten, J. Schönherr, M. Riederer; *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 1321-1326.
- [11] A. Sabljic, H. Güsten, J. Schönherr, A. Opperhuizen; *Environ. Sci. Technol.* 1990, 27, 1394-1402.
- [12] H. Güsten, A. Sabljic; *Polycyclic Aromat. Compd.* 1993, 3(suppl), 267-276.
- [13] A. Sabljic, H. Güsten, H. Verhaar, J. Hermens; *Chemosphere* 1995, 31, 4489-4514.
- [14] A. Sabljic; *J. Chromatogr.* 1984, 314, 1-12.
- [15] A. Voelkel; *J. Chromatogr.* 1991, 547, 247-257.
- [16] S. Sekušak, A. Sabljic; *J. Chromatogr.* 1993, 628, 69-79.
- [17] L. B. Kier, L. H. Hall; *J. Pharm. Sci.* 1975, 65, 1806-1809.
- [18] H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971, 44, 2332-1339.
- [19] A. Sabljic; *Environ. Sci. Technol.* 1987, 21, 358-366.
- [20] A. Sabljic; *Environ. Health Perspect.* 1989, 83, 179-190.
- [21] L. B. Kier, L. H. Hall, W. J. Murray, M. Randic; *J. Pharm. Sci.* 1975, 64, 1971.
- [22] L. B. Kier, L. H. Hall "Molecular connectivity in chemistry and Drug research"
Academic Press, New York 1976.
- [23] L. H. Hall, L. B. Kier, W. J. Murray; *J. Pharm. Sci.* 1975, 64, 1974.
- [24] L. B. Kier, W. J. Murray, M. Randic; *J. Pharm. Sci.* 1976, 65, 1226-1230.
- [25] W. J. Murray, L. B. Kier, L. H. Hall; *J. Pharm. Sci.* 1975, 64, 1978.
- [26] G. R. Parker ; *J. Pharm. Sci.* 1978, 67, 513.
- [27] A. T. Balaban; *Chem. Phys. Lett.* 1982, 89, 399-404.

- [28] H. P. Schultz; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1989, 29, 227
- [29] D. Plavsic, S. Nikolic, N. Trinajstic, Z. Mihalic; *J. Math. Chem.* 1993, 12, 235.
- [30] L. H. Hall, L. B. Kier; *Quant. Struct. Act. Relat.* 1990, 9, 115.
- [31] E.J. Kupchik; *J. Chromatogr.* 1993, 630, 223-230.
- [32] L. H. Hall, B. Mohny, L. B. Kier; *Quant. Struct. Act. Relat.* 1991, 31, 76.
- [33] L. H. Hall, B. Mohny, L. B. Kier; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1991, 31, 76.
- [34] E. Estrada; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1995, 35, 1-33.
- [35] C. Lu, W. Guo, X. Hu, Y. Wang, C. Yin; *Chem. Phys. Lett.* 2006, 417, 11-15.
- [36] C. Lu, W. Guo, C. Yin; *Analytica Chimica Acta.* 2006, 561, 96-102.
- [37] C. Lu, W. Guo, X. Hu, Y. Wang, C. Yin; *J. Mol. Model.* 2006, 12, 749-756.

Chapitre 4

Relation entre les indices de rétention et les propriétés
du soluté

IV Relation entre les indices de rétention et les propriétés du soluté

Il y a eu un grand intérêt dans la relation entre les indices de rétention et les propriétés du soluté pour plusieurs raisons. Si une relation de prédiction peut être développée alors une méthode peut être existée pour tester la consistance des données de rétention, pour prédire les indices de rétention d'un composé non disponible pour l'analyse, ou pour prédire certaines propriétés physiques de composés qui peuvent être corrélées avec leurs indices de rétention. Ceci permet de constituer une librairie de systèmes d'indices de rétention plus facile à utiliser que les méthodes qualitatives d'identification.

L'une des méthodes prédictive est celle de l'indice de rétention lui même, qui consiste à utiliser un incrément de 100 unité de temps par groupe de méthylène dans des séries homologues. L'interpolation et l'extrapolation de données chromatographiques, entre substances connues et inconnues, établissent la probabilité d'une substance dans un échantillon de séries homologues d'apparaître sur le chromatogramme. Pour des composés de faible polarité sur des phases non polaires, l'incrément de rétention dû à la présence d'un groupe fonctionnel sur un hydrocarbure peut être utilisé pour la prédiction de composés analogues avec une efficacité raisonnable. Si sur une phase stationnaire non polaire, l'indice de rétention d'un composé possédant un groupe fonctionnel, la contribution de ce groupe est déterminée après soustraction de la valeur de l'indice de rétention de l'hydrocarbure correspondant possédant le même nombre de carbone.

La prédiction de l'indice de rétention pour un composé sur une même phase stationnaire peut se faire en ajoutant la contribution du groupe fonctionnel à la valeur de base prédite à partir du nombre de carbone. Pour des composés multifonctionnels, des interactions de second ordre peuvent avoir lieu, réduisant ainsi l'efficacité de cette méthode ; généralement l'utilité pratique de cette méthode concerne les composés non polaires séparés sur des phases apolaires.

Une approche plus générale pour l'estimation de l'indice de rétention est l'utilisation des descripteurs moléculaires qui sont substantiellement fiable après utilisation des méthodes de régression. Les descripteurs moléculaires sont généralement des paramètres d'interactions du soluté avec la phase stationnaire, des indices topologiques ou une combinaison des deux.

IV 1 Les paramètres structuraux additifs dans les relations QSRR

IV 1 1 nombre de carbone

Une relation linéaire a été observée entre le nombre de carbone et les données de rétention de différentes séries homologues séparées par différents modes chromatographiques ; beaucoup de travaux ont été publiés.

Ladon et Sandler, [1] ont représenté une corrélation linéaire reliant le nombre de carbone au temps de rétention des cycloalcanes, alcènes et cycloalcènes. Castello et D'Amato [2] ont trouvé une relation de la même forme pour des séries d'alcools primaires et secondaires.

Cette relation linéaire a été étendue pour relier les indices de rétention cette fois ci au nombre de carbone toujours pour des séries homologues [3], comme le montre la figure IV-1. A partir de cette figure, il est évident qu'en commençant d'une chaîne de 4 à 5 carbones, l'incrément de rétention pour un groupe méthylène, à une température et une phase stationnaire données, est constant.

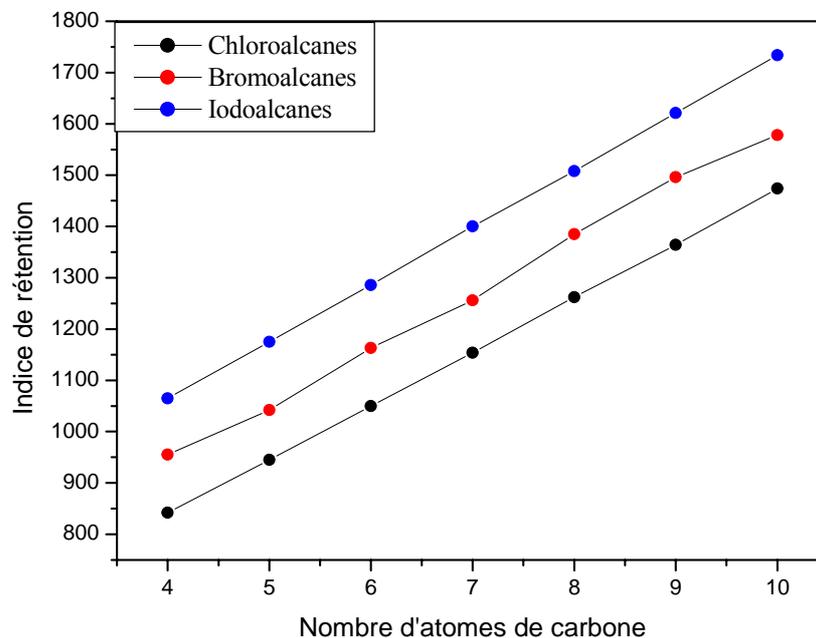


Figure IV-1 : Variation de l'indice de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone.

Garcia-Raso et al. [4] a trouvé une relation à deux paramètres liant les indices de rétention au nombre de carbone et la température de la colonne pour une série de bicyclo[n.4.0]alcen-2-ones :

$$I = 627.83 + 103.93 \cdot N + 0.868 \cdot t + P \quad (IV-1)$$
$$n = 24, \quad R = 1, \quad D.S. = 8.60, \quad F = 25.423$$

Où I est l'indice de rétention,

N est le nombre d'atomes de carbone dans le cycle,

t est température de la colonne en °C,

P est un paramètre structural.

n est le nombre de composés, D.S. est la déviation standard ; F est la variable de Fischer et R est le coefficient de corrélation.

Par analogie au nombre de carbone, des relations linéaires ont été proposé, par exemple, une corrélation rétention-nombre de chlore [5-6], des linéarités ont été trouvé entre les paramètres de rétention en CG et le nombre des atomes d'oxygènes, d'azote et le nombre de groupements phényles...etc [6].

IV 1 2 Masse moléculaire

Lorsque des interactions spécifiques pour un groupe particulier de composés contribuent à la rétention, une corrélation linéaire entre les paramètres de rétention et la masse moléculaire est observée pour des séries non homologues.

Bortnikov et al. [7] a montré que le volume de rétention des organoéléments $(C_2H_5)_3MH$ et $(C_2H_5)_4M$ avec $M=Si, Ge$ augmente lorsque la masse atomique de l'élément M augmente.

Une autre relation toujours linéaire entre le logarithme du volume de rétention en CG et la masse moléculaire a été proposé par Preisler [5] pour une série de polydimethylcyclopolysiloxane.

IV 1 3 Volume molaire

Le volume molaire est un paramètre moléculaire structural facilement calculé, il souvent utilisé dans le études QSAR et QSRR. Il peut être relié à la capacité d'un soluté de prendre part dans les interactions intermoléculaires non spécifiques de London (dispersion).

Une corrélation linéaire entre le volume molaire et le logarithme du volume de rétention en CG a été démontrée par Wurst et Churacek [8] pour des composés organosilanes. Plusieurs auteurs de leur part ont trouvé de fortes corrélations entre les indices de rétention et le volume molaire pour différentes séries de solutés.

Muchtarova et Dimov [9] ont décrit la rétention relative des hydrocarbures aromatiques, des alcools aliphatiques et des acétates en fonction du point d'ébullition et l'inverse du volume molaire.

Pour des séries homologues de solutés séparés sur des phases stationnaires de polarité différentes, une relation linéaire entre le volume de van Der Waals et l'indice de Kovats a été présenté par Saura Calixto et Garcia-Raso [10-12].

Dans le cas, des solutés non polaires, alkylbenzenes, des corrélations linéaires entre les indices de rétention et le volume molaire (calculé à partir de la masse moléculaire et la densité), le volume de Van Der Waals, la réfractivité molaire et l'indice de réfraction sont satisfaisants [13].

De faibles corrélations sont généralement obtenues pour des phases stationnaires polaires comparées avec celles pour des phases apolaires ; cela est dû aux fortes contributions des interactions « polaires ». Les interactions polaires ne sont pas prise en compte par les paramètres structuraux de taille [13].

Bermejo et Guillen [14] ont observé pour cinq phases stationnaires de polarité différentes ; une forte corrélation entre les indices de rétention et le point d'ébullition avec un coefficient de corrélation qui varie entre $R=0.9987$ pour SE-30 et 0.9724 pour Carbowax 1000. Pour augmenter le pouvoir prédictif de cette corrélation, ils ont introduit des paramètres additionnels tel que l'inverse du volume de Van Der Waals et l'indice de réfraction.

IV 1 4 Réfractivité molaire et polarisabilité

La réfractivité molaire et polarisabilité sont des paramètres structurales de taille qui peuvent être liés à la capacité d'un soluté de subir des interactions dispersives avec les

molécules des phases chromatographiques mobile et stationnaire. Pour une structure moléculaire donnée, la réfractivité peut être facilement calculée par la somme des incréments des différentes liaisons entre atomes ou groupes.

Putnam et Pu [15] ont trouvé une corrélation linéaire entre la réfractivité molaire et les indices de Kovats des tétraalkyltine, en utilisant une phase stationnaire Apiezon. Des résultats analogues pour différentes classes de composés séparés sur des phases stationnaires apolaires ont été publiés par Vorob'ev [16], Iwata et al. [17] et Araki [18].

Radecki [19] et Grzybowski [20] ont lié les indices de Kovats, pour une série de phénols, déterminés sur des phases stationnaires de polarité différentes, à la réfractivité molaire. L'expression générale suivante exprime la contribution de cette propriété pour des phénols :

$$I_P = k_1 I_{NP} - k_2 (MR) + k_3 \quad (IV-2)$$

Où I_P est l'indice de Kovats du soluté déterminé pour la phase stationnaire polaire (polyneopentyl glycol adipate, NGA) ; I_{NP} est l'indice de rétention correspondant à la phase apolaire (diméthylpolysiloxane, SE-30) ; MR est la réfractivité molaire calculée par la sommation des incréments donnés par Hansch [21] et k_1 , k_2 et k_3 sont des constantes.

La polarisabilité est un descripteur lié à l'interaction chromatographique non spécifique, donc il est prévisible pour qu'elle soit utilisée dans les relations QSRR.

Dans son étude de 10 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) séparés sur cinq phases stationnaires, Lamparczyk [22] a trouvé une relation linéaire entre les indices de rétention en CG et la polarisabilité moléculaire.

IV 2 Les paramètres liés aux propriétés physicochimiques spécifiques

Dans cette partie, nous allons discuter l'utilisation des descripteurs structuraux moléculaires qui ne sont pas additifs dans les relations QSRR. Ces descripteurs peuvent être liés aux propriétés électroniques du soluté entier ou de quelques fragments structuraux qui jouent un rôle décisif dans l'interaction chromatographique.

IV 2 1 Moment dipolaire

En général, Pour prouver quantitativement la contribution du moment dipolaire à la rétention, les solutés choisis possèdent des propriétés dispersives presque constantes, et des moments dipolaires différents. Une telle approche a été appliquée avec succès par Scott [23] et Karger [24]. Ces auteurs ont conclu que ce sont les moments dipolaires locaux qui contribuent à la rétention.

Abegaz [25] a fourni une illustration de l'importance des propriétés polaires des soluté dans la rétention en CG. Une relation linéaire a été donnée entre le logarithme du temps de rétention et la position du groupement cétone dans une série des isomères de position (methylcetonanoates). Certainement, pour les isomères considérés, les propriétés dispersives sont les mêmes et propriétés polaires sont différentes (le moment dipolaire augmente avec l'augmentation de la distance entre le groupement cétone et la partie méthoxy).

La proportionnalité entre les données de rétention en CG et le carré du moment dipolaire des solutés a été rapportée pour un groupe de dérivés mononitro aromatiques; cette proportionnalité disparaît pour des dérivés dinitro aromatique [26].

Comme pour le moment dipolaire, la constante diélectrique a été employée comme descripteur de la capacité des molécules de participer aux interactions d'orientation dipolaire en CG [27].

Kaliszan et HÖltje [28] ont utilisé le moment dipolaire en combinaison avec la réfractivité molaire pour prédire la rétention des phénols.

Parmi les nombreuses équations multi- paramètres, QSRR, énumérées par Bermejo [29] pour prédire les indices de rétention, deux relations contiennent l'inverse de la constante diélectrique, ou le carré du moment dipolaire apparaît comme variables indépendantes.

IV 2 2 Constante électronique de substituant

Les relations entre les constantes électroniques de substituant et la rétention en CG ont été rapportés depuis les années 60. La rétention a été liée aux effets de substitution pour plusieurs paires ou groupes isométriques.

Les tentatives d'évaluer les contributions spécifiques à la rétention en CG ont été nombreuses au moyen des constantes électroniques de substituant [30].

Au moyen d'analyse de régression, Nieudorp et al. [31] a dérivé une équation reliant les différences des logarithmes du volume de rétention, déterminées sur deux phases stationnaires Apiezon L et Carbowax 2M en CG des composés aromatiques, à la constante de Hammett σ en trois positions de substitution. Plusieurs chercheurs ont employé de diverses constantes électroniques de substituant pour dériver des relations structure- rétention en CG. Par exemple, l'utilisation de la constante de Hammett ordinaire, σ , la constante électronique de Taft, σ_0 , et constante de résonance R dans une seule équation [32] et d'autres exemples également peuvent être trouvés dans la littérature [33-34].

IV 2 3 Indices quantiques chimiques

Recherchant une mesure fiable de polarité des solutés, plusieurs auteurs ont focalisé leur attention à la chimie quantique. Au début, la méthode de Huckel ou méthode empirique de chimie quantique de Del Re's a été utilisée pour le calcul des indices quantiques chimiques.

Quelques applications dans les relations QSRR ont employé les données de la chimie quantique telle que la densité des électrons π et la somme des charges 'effective' sur les principaux atomes dans la molécule du soluté [35-36]. Plus tard, des programmes machine des calculs de chimie quantique sont devenus plus disponibles et pourraient être facilement employés.

En 1983, Massart et al [37-38] a publié les résultats de prédiction des indices de rétention en CG pour une série d'éthers aliphatiques, esters, alcools, cétones et aldéhydes en utilisant le moment dipolaire, la somme des valeurs absolues des charges dans une molécule donnée, la somme des valeurs de charges absolues des atomes qui constituent le groupe fonctionnel et l'atome en position α par rapport à ce groupe.

Garcia-Raso et al [39] a observé une très forte corrélation entre les indices de rétention des Cis et Trans alcènes en CG et l'énergie totale, l'énergie de liaison et l'énergie E_{HOMO} .

T. Körtvélyesi et al. [40] a étudié la prédiction des indices de Kovats des cétones et des aldéhydes séparés sur quatre phases stationnaires (OV-1, HP-50, DB-210 et HP-Innowax) en utilisant des paramètres structuraux moléculaires calculés par des méthodes semi

empiriques quantiques PM3 (l'énergie HOMO, l'énergie LUMO, la polarisabilité et le moment dipolaire) et les résultats trouvés sont très satisfaisants.

D'autre part, Y. Gao et al [41] a proposé des modèles QSRR pour la prédiction des indices de rétention en CG des disulfures séparés sur quatre phases stationnaires de polarité différente (Apiezon M, OV-17, Triton X-305 et PEG-1000), les descripteurs structuraux utilisés sont la chaleur de formation, le moment dipolaire, la charge nette maximale sur l'atome de carbone, l'énergie LUMO, l'énergie HOMO, l'énergie de liaison et l'interaction noyau – noyau.

IV 3 Les indices topologiques comme descripteurs de rétention

L'étude des relations quantitatives structure rétention basée sur l'utilisation des indices topologiques est un thème très important dans la thermodynamique chromatographique. Ces dernières années, un très grand nombre d'auteurs ont traité ce thème, dans ce qui suit nous allons donner quelques exemples.

A Sabljic [42] a testé la capacité de plusieurs indices de connectivité moléculaire pour la prédiction des indices de rétention en CG des chloroalcanes séparés sur deux phases stationnaires : apolaire, Apiezon L, et polaire, PEG 20M.

$$I(APL) = 204.4 \cdot {}^1\chi^V - 9.4 \cdot {}^4\chi - 69.7 \cdot {}^6\chi_{PC}^V + 134.8 \quad (IV\ 3)$$
$$N = 19; \quad R^2 = 0.999$$

$$I(PEG) = 233.5 \cdot {}^1\chi^V - 83.6 \cdot {}^5\chi - 71.1 \cdot {}^6\chi - 138.7 \cdot {}^5\chi_{PC}^V + 260.2 \quad (IV\ 4)$$
$$N = 19; \quad R^2 = 1$$

Sabljic [42] a montré que la taille de la chaîne alkyle est le facteur principal qui régit le comportement chromatographique des chloroalcanes, ce facteur est quantifié par l'indice de connectivité moléculaire d'ordre 1, ${}^1\chi^V$, puisque sa valeur numérique est directement proportionnelle aux nombres de liaisons dans la molécule. La position du chlore et la flexibilité de la chaîne influent aussi sur la rétention. La flexibilité de la chaîne alkyle est bien décrite par les indices de connectivité moléculaire d'ordre supérieur et notamment l'indice d'ordre 3, ce dernier est relié au nombre de réarrangements gauche –trans et la densité des alcanes. La position du chlore sur la chaîne est quantifiée par les indices du type path/cluster.

A. Sabljic [43] a testé aussi la capacité de plusieurs indices topologiques ($^1\chi$, $^3\chi$, $^4\chi_{pc}$, $^7\chi_{CH}$, l'indice de Wiener et l'indice de Balaban) pour l'estimation des indices de rétention de treize chlorobenzènes en CG séparés sur deux phases stationnaires, l'une apolaire (SE-30) et l'autre polaire (CW20M).

$$I(SE-30) = 337.0 \cdot ^1\chi + 47.9 \cdot ^4\chi_{PC} - 329.9$$

$$N = 13; \quad R = 0.998$$
(IV 5)

D'après Sabljic, $^1\chi$ quantifie la taille des chlorobenzènes et $^4\chi_{pc}$ donne la contribution de substitution d'un chlore sur le cycle benzénique.

Pour la phase stationnaire polaire, l'intervention des indices de connectivité moléculaire d'ordre supérieur est nécessaire pour mieux décrire la rétention des chlorobenzènes. Comme le montre le modèle ci-dessous :

$$I(CW20M) = 226.3 \cdot ^3\chi + 1588.0 \cdot ^7\chi_{PC} + 649.1$$

$$N = 13; \quad R = 0.998$$
(IV 6)

A. Voekel [44] a étudié la rétention en CG des dérivés d'oxyéthylènes : alcools, thioalcools et alkylamines séparées sur quatre phases stationnaires de polarité différente (Apiezon K, SE-30, OV-17 et QF-1) en fonction des indices de connectivité moléculaire ($^1\chi$, $^2\chi$, $^3\chi$, $^1\chi^V$, $^2\chi^V$, $^3\chi^V$, l'indice de Wiener et l'indice de Balaban) ; plusieurs modèles ont été proposés.

Des modèles QSRR basés sur les indices de connectivité moléculaire ont été proposés par V.E.F. Heinzen et al. [45] pour prédire les indices de rétention des pesticides chlorés séparés sur deux phases stationnaires, l'une polaire OV-17 et l'autre apolaire Apiezon L.

$$I(APL) = 244.2 \cdot ^1\chi + 177.3 \cdot ^3\chi_C + 120.8$$

$$N = 30; \quad R = 0.89$$
(IV 7)

$$I(OV-17) = 133.8 \cdot ^1\chi^V + 229.2 \cdot ^3\chi_P + 182.8$$

$$N = 30; \quad R = 0.87$$
(IV 8)

S. Sekusak [46] a développé un modèle QSRR pour étudier la rétention des chloro-dibenzodioxins séparés sur une phases stationnaire apolaire, DB-5, en utilisant l'indice de connectivité moléculaire du premier ordre et le nombre de chlores dans les différentes positions.

Une étude a été entreprise par A.C. Arruda [47] pour tester la capacité de plusieurs indices de connectivité moléculaire (${}^1\chi$, ${}^2\chi$, ${}^3\chi_P$, ${}^4\chi_P$, ${}^3\chi_{PC}$, ${}^4\chi_{PC}$, ${}^1\chi^V$, ${}^2\chi^V$, ${}^3\chi^V_C$, ${}^4\chi^V_{PC}$) à prédire les indices de rétention d'une série de tetralones et coumarins séparés sur deux phases stationnaires OV-17 et Apiezon L.

$$I(OV-17) = 425.6 \cdot {}^2\chi - 431.2 \cdot {}^4\chi_{PC} - 87.2$$

$$N = 30 ; R = 0.96 \quad (IV\ 9)$$

$$I(APL) = 372.1 \cdot {}^1\chi - 170.4 \cdot {}^3\chi^V_P - 203.4$$

$$N = 30 ; R = 0.95 \quad (IV\ 10)$$

Des modèles structure-temps de rétention en CG ont été développés par E. J. Kupchik [48] pour estimer le temps de rétention des tetra-n-alkylsilanes et n-alkylgermanes basés sur les indices de connectivité moléculaire, l'indice électrotopologique et l'indice topologique total avec un coefficient de corrélation $R > 0.999$.

Un modèle QSRR a été proposé par M. Jalali-Heravi [49] pour des dérivés benzéniques séparés sur une phase stationnaire apolaire Apiezon MH en utilisant l'indice de Randic, le moment dipolaire et le volume de Van Der Waals avec un coefficient de corrélation $R=0.998$.

Un autre modèle QSRR a été proposé pour prédire les indices de rétention des alkyl benzènes séparés sur deux phases stationnaires SE-54 et DB-1 par V.E.F. Heinzen [50] basé sur les indices de connectivité moléculaire d'ordre 1, 3 et 5 avec un coefficient de corrélation $R > 0.99$ pour les deux phases.

A. Krawczuk et al. [51] a utilisé l'indice de Balaban et l'indice électrotopologique pour prédire les indices de rétention de 24 polychlorobiphényles. Les modèles proposés sont très satisfaisants.

P. Tulasamma [52] a étudié la rétention de 18 alkyl pyridines en CG séparés sur deux phases stationnaires à 403.15 K en utilisant les indices de connectivité moléculaires (${}^1\chi^V_P$, ${}^3\chi^V_P$, ${}^6\chi^V_{CH}$) avec un coefficient de corrélation $R=0.955$ pour la phase apolaire (C78) et $R=0.931$ pour la phases polaire (POH). L'addition d'un facteur stérique aux modèles précédents a permis d'améliorer la corrélation et R devient 0.999 pour les deux phases.

La rétention de 90 esters saturés, en CG à 150°C séparés sur sept phases stationnaires de polarité différentes (SE-30, OV-7, DC-710, OV-25, XE-60, OV-255 et Silar-5CP), a été étudiée par C. Lu et al. [53] en se basant sur l'utilisation de nouveaux indices topologiques : indice de Lu, et l'indice de DAI avec un coefficient de corrélation $R > 0.994$.

Deux modèles QSRR ont été développés par C. Lu [54] et sont basés sur l'indice qui porte son nom, l'indice de Lu, pour une série de 17 hydrocarbures saturés et insaturés avec un coefficient de corrélation $R = 0.9987$ et pour une série de 23 hydrocarbures halogénés (chloro, bromo et iodoalcanes) avec un coefficient de corrélation $R = 0.9959$.

Références bibliographiques

- [1] A. Ladon, S. Sandler ; *Anal. Chem.* 1973, 45, 921.
- [2] G. Castello, G. D'Amato; *J. Chromatogr.*1977, 131, 41.
- [3] J. K. Haken, I. O.O. Korhonen; *J. Chromatogr.*1985, 319, 131.
- [4] F. Saura Calixto, A. Garcia-Raso; *J. Chromatogr.*1981, 216, 326.
- [5] J. Preisler; *Z. Anal. Chem.* 1968, 240, 389.
- [6] A. N. Korol; *Uspekly Khim.* 1982, 60, 1225.
- [7] G. N. Bortnikov, N. S. Vyazankin, N. P. Nikulina, Ya. I. Yaschin; *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, 1973, 21
- [8] M. Wurst, J. Churacek; *J. Chromatogr.*1972, 70, 1.
- [9] M. Muchtarova, N. Dimov; *J. Chromatogr.*1978, 148, 269.
- [10] F. Saura Calixto, A. Garcia-Raso; *J. Chromatogr.*1982, 14, 596.
- [11] F. Saura Calixto, A. Garcia-Raso; *J. Chromatogr.*1982, 15, 521.
- [12] F. Saura Calixto, A. Garcia-Raso; *J. Chromatogr.*1982, 15, 771.
- [13] J. Bermejo, J.S. Canga, O.M. Gayol, M.D. Guillén; *J. Chromatogr. Sci.* 1984, 22, 252.
- [14] J. Bermejo, M.D. Guillén; *J. Chromatogr.* 1985, 318, 187.
- [15] R.C. Putnam, H. Pu; *J. Gas Chromatogr.* 1965, 3, 160.
- [16] L. N. Vonob'ev; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1962, 27, 1045.
- [17] R. Iwata, Y. Makide, T. Tominaga; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1974, 47, 3071.
- [18] T. Arah; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1963, 36, 879.
- [19] A. Radecki, J. Grzybowski, H. Lamparczyk, A. Nasal; *J. High Resolut. Chromatogr. Commun.* 1979, 2, 581.
- [20] J. Grzybowski, H. Lamparczyk, A. Nasal, A. Radecki; *J. Chromatogr.* 1980,196, 217.
- [21] C. Hansch, A; Leo, S. H. Unger, K. H. Kim, D. Nikatani, E. J. Lien; *J. Med. Chem.* 1973, 16, 1207.
- [22] H. Lamparczyk, D. Wilczynska, D. and A. Radecki; *Chromatographia.* 1983, 17, 301.
- [23] R. P. W. Scott; *J. Chromatogr.* 1976, 122, 35.
- [24] B. L. Karger, L. R. Snyder; *J. Chromatogr.* 1976, 125, 71.
- [25] B. Abegaz, S. Gerba; *J. Chromatogr.* 1985, 324, 440.
- [26] R. I. Siborov, L.C. Romanenko, S. A. Reznikov; *Zh. Phiz. Khim.*, 1977, 51, 1977.
- [27] B. I. Anvaer, A. A. Zhukhovitskii, I. I. Litovtsera, V. M. Sakharov, N. M. Turkel'taub. *Anal. Khim.*, 1964, 19, 178.
- [28] R. Kaliszan, H. D. Höltje; *J. Chromatogr.* 1982, 234, 303.

- [29] J. Bermejo, M.D. Guillén; *J. Chromatogr.* 1985, 318, 187.
- [30] B. L. Karger, I. Elmehrik, R. L. Stern; *Anal.* 1968, 40, 1227.
- [31] G. H. E. Nieuwdorp, C. L. De Ligny, N. G. Van Der, Veen; *J. Chromatogr.* 1978, 154, 133.
- [32] A. Ono; *J. Chromatogr.* 1975, 110, 233.
- [33] B. Weinstein; *Anal. Chem.*, 1966, 38, 1238
- [34] R. Fellous, L Lizzani-Cuvelier, R. Luft, J. P. Rabine; *J. Chromatogr.* 1975, 110, 13.
- [35] C. A. Streuli, W. H. Müller, M. Orloff; *J. Chromatogr.* 1974, 101, 17.
- [36] G. Firpo, M. Gassiot, M. Martin, R. Carbo, X, Guardino, J. Albaiges; *J. Chromatogr.* 1976, 117, 105.
- [37] L. Buydens, D. L. Massart, P. Geerlings; *Anal. Chem.*; 1983, 55, 738.
- [38] L. Buyders, D. Coomans, M. Vanbella, D. L. Massart, R. Vanden Driessche ; *J. Pharm. Sci.* 1983, 72, 1327.
- [39] A. Garcia-Raso, F. Saura-Calixto, M. A. Raso ; *J. Chromatogr.* 1984, 107, 302.
- [40] T. Körtvélyesi, M. Gorgényi, K. Héberger; *Analytica Chimica Acta* 2001, 428, 73-82.
- [41] Y. Gao, Y. Wang, X. Yao, X. Zhang, M. Lio, Z. Hu, B. Fan; *Talanta* 2003, 59, 229-237.
- [42] A. Sabljic; *J. Chromatogr.* 1984, 314, 1-12.
- [43] A. Sabljic; *J. Chromatogr.* 1985, 319, 1-8.
- [44] A. Voelkel; *J. Chromatogr.* 1991, 547, 247-257.
- [45] V. E. F. Heinzen, R.A. Yunes; *J. Chromatogr.* 1992, 598, 243-250.
- [46] S. Sekušak, A. Sabljic; *J. Chromatogr.* 1993, 628, 69-79.
- [47] A. C. Arruda, V. E. F. Heinzen, R.A. Yunes ; *J. Chromatogr.* 1993, 630, 251-256.
- [48] E.J. Kupchik; *J. Chromatogr.* 1993, 630, 223-230.
- [49] M. Jalali- Heravi and Z. Garkani-Nejad; *J. Chromatogr.* 1993, 648, 389-393.
- [50] V.E.F. Heizen and Rosendo A. Yunes; *J. Chromatogr.* 1993, 654, 183-189.
- [51] A. Krawczuk, A. Voekel, J. Lulek, R. Urbaniak, K. Szyrwinska; *J. Chromatogr.* 2003, 1018, 63-71.
- [52] P. Tulasamma, K. S. Reddy; *J. Mol. Graph. Mol.* 2006, 25, 507-513.
- [53] C. Lu, W. Guo, C. Yin; *Analytica Chimica Acta.* 2006, 561, 96-102.
- [54] C. Lu, W. Guo, X. Hu, Y. Wang, C. Yin; *Chem. Phys. Lett.* 2006, 417, 11-15

II Partie pratique

Chapitre 5

Application QSRR

V Application à la prédiction des indices de rétention

V 1 Prédiction des indices de rétention des alcanes substitués à partir des descripteurs moléculaires

Cette étude a été entreprise pour tester la capacité de quelques indices topologiques pour prédire la rétention de trois séries d'alcanes linéaires substitués du type : $H-(CH_2)_n-Y$ où $Y = Cl, Br, I$. La séparation a été réalisée sur une phase stationnaire polaire carbowax 20M avec programmation de la température [1].

Partie expérimentale

A /Calcul des indices topologiques

Après une étude détaillée sur les indices topologiques le choix s'est porté sur l'indice de connectivité moléculaire ou encore l'indice de Randic généralisé [2] et l'indice électrotopologique [3] pour prédire les indices de rétention des alcanes substitués.

B /Calcul des indices de rétention

Les composés étudiés sont des alcanes linéaires du type : $H-(CH_2)_n-Y$ où $Y = Cl, Br, I$, leur séparation a été réalisée sur une phase stationnaire polaire carbowax 20 M (CW-20M) avec programmation de la température, commençant de 40°C pendant 4mn jusqu'à 200°C avec une vitesse d'élévation de 8°C/mn, la durée de l'analyse est de 60 mn. La température d'injection est de 250°C et la température du détecteur est de 300°C [1].

Les indices de rétention des composés étudiés ont été calculés selon l'équation de Van den Dool et Kratz [4].

C / Méthode de calcul

La méthodologie est basée sur trois étapes fondamentales :

-  Sélection des données expérimentales de rétention.
-  Ciblage et choix des indices topologiques
-  Analyse de régressions.

Les régressions ont été calculées en utilisant le logiciel de statistique « Microsoft Excel ». La qualité des modèles est testée à partir de l'ordre expérimental d'élution, du coefficient de corrélation R, de la déviation standard D.S. et de la variable de Fisher F.

Les données chromatographiques expérimentales et les indices topologiques retenus sont portés dans le tableau V-1.

D/ Validation de la méthode

La procédure décrite dans la section précédente peut être validée par comparaison des indices de rétention calculés à partir de notre méthode et ceux calculés indépendamment dans la littérature [5].

Résultats et discussion

Les indices topologiques constituent les variables indépendantes tandis que les indices de rétention représentent la variable dépendante; le fichier ainsi établi devient le champ d'application des différentes régressions simples et multiples.

D'après les données du tableau V-1, on peut faire les constatations suivantes :
Pour une série d'isomères de position tels que : 1-bromopentane, 2-bromopentane et 3-bromopentane, l'augmentation des indices S et $^1\chi^v$ entraîne une augmentation de l'indice de rétention.

Pour une série homologue, aussi bien l'indice de rétention et l'indice $^1\chi^v$ varient linéairement avec le nombre de groupements méthylènes.

Pour les composés qui ont le même nombre de carbone : 1-chloropentane, 1-bromopentane et 1-iodopentane, la taille de l'hétéroatome influe directement sur l'indice de rétention : $I(\text{H}-(\text{CH}_2)_5-\text{Cl}) < I(\text{H}-(\text{CH}_2)_5-\text{Br}) < I(\text{H}-(\text{CH}_2)_5-\text{I})$. L'électronégativité décroissante des halogènes en fonction de l'augmentation de la taille se traduit par une augmentation de l'indice électrotopologique S :



Tableau V-1 : Indices topologiques et indices de rétention expérimentaux des alcanes substitués

| Composés | S | ¹X^v | I exp |
|---------------------|----------|----------------------------------|--------------|
| 1-Chloropropane | 1.2503 | 2.0520 | 739 |
| 1-Chlorobutane | 1.2557 | 2.5520 | 842 |
| 1-Chloropentane | 1.2576 | 3.0520 | 945 |
| 1-Chlorohexane | 1.2581 | 3.5520 | 1050 |
| 1-Chloroheptane | 1.2581 | 4.0520 | 1154 |
| 1-Chlorooctane | 1.2578 | 4.5520 | 1262 |
| 1-Chlorononane | 1.2575 | 5.0520 | 1364 |
| 1-Chlorodecane | 1.2612 | 5.5520 | 1474 |
| 1-Chlorotetradecane | 1.2556 | 7.5520 | 1889 |
| 1-Chlorohexadecane | 1.3333 | 8.5520 | 2094 |
| 1-Chlorooctadecane | 1.2543 | 9.5520 | 2294 |
| 1-Bromobutane | 0.8434 | 3.0938 | 955 |
| 1-Bromopentane | 0.8374 | 3.5938 | 1042 |
| 1-Bromohexane | 0.8322 | 4.0938 | 1163 |
| 1-Bromoheptane | 0.8278 | 4.5938 | 1256 |
| 1-Bromooctane | 0.8241 | 5.0938 | 1385 |
| 1-Bromononane | 0.8208 | 5.5938 | 1496 |
| 1-Bromodecane | 0.8182 | 6.0938 | 1578 |
| 1-Bromoundecane | 0.8158 | 6.5938 | 1717 |
| 1-Bromododecane | 0.8138 | 7.0938 | 1818 |
| 1-Bromotetradecane | 0.8103 | 8.0938 | 2037 |
| 1-Bromohexadecane | 0.8077 | 9.0938 | 2237 |
| 1-Bromooctadecane | 0.8055 | 10.0938 | 2447 |
| 2-Bromobutane | 0.7873 | 2.8250 | 905 |
| 2-Bromopentane | 0.7811 | 3.3250 | 984 |
| 3-Bromopentane | 0.7845 | 3.3630 | 994 |
| 2-Bromoheptane | 0.7699 | 4.3250 | 1173 |
| 2-Bromodecane | 0.7586 | 5.8250 | 1493 |
| 2-Bromododecane | 0.7535 | 6.8250 | 1702 |
| 1-Iodoethane | 0.7987 | 2.4749 | 876 |
| 1-Iodopropane | 0.7934 | 2.9749 | 965 |
| 1-Iodobutane | 0.7857 | 3.4749 | 1065 |
| 1-Iodopentane | 0.7786 | 3.9749 | 1175 |
| 1-Iodohexane | 0.7726 | 4.4749 | 1286 |
| 1-Iodoheptane | 0.7676 | 4.9749 | 1400 |
| 1-Iodooctane | 0.7634 | 5.4749 | 1508 |
| 1-Iodononane | 0.7598 | 5.9749 | 1621 |
| 1-Iododecane | 0.7568 | 6.4749 | 1734 |
| 1-Iodoundecane | 0.7541 | 6.9749 | 1842 |
| 1-Iodododecane | 0.7518 | 7.4749 | 1953 |

Les meilleures corrélations à une seule variable pour les trois séries étudiées ont été obtenues avec l'indice de Randic généralisé, ${}^1\chi^v$, avec un coefficient de corrélation $R > 0.999$.

Alcanes chlorés :

Le meilleur modèle est toujours celui obtenu avec l'indice de Randic généralisé :

$$I(\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{Cl}) = 311.97 + 208.22 {}^1\chi^v \quad (\text{V-1})$$

$R = 0.9999$; $F = 194340.10$; $N = 11$; $D.S. = 3.71$; $E\% = 0.17\%$

Alcanes bromés et iodés :

$$I(\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{Br}) = -136.70 + 215.90 {}^1\chi^v + 506.22 S \quad (\text{V-2})$$

$R = 0.9994$; $F = 7326.78$; $N = 18$; $D.S. = 15.61$; $E\% = 0.94$

$$I(\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{I}) = -519.54 + 227.67 {}^1\chi^v + 1022.99 S \quad (\text{V-3})$$

$R = 0.9999$; $F = 21332.96$; $N = 12$; $D.S. = 7.22$; $E\% = 0.41$

Les analyses statistiques montrent que les corrélations entre les indices de rétention et les indices topologiques choisis sont excellentes.

Les analyses de régressions prouvent que la taille de la chaîne est le facteur principal qui régit le comportement chromatographique des trois séries étudiées, ce facteur est mieux décrit et mesuré par l'indice de Randic généralisé puisque ce dernier est directement proportionnel au nombre de liaisons dans une molécule. Le deuxième facteur significatif est l'indice électrotopologique qui donne la perturbation qui résulte de l'interaction électronique entre l'hétéroatome et tous les autres atomes de la molécule.

La figure V-1 donne l'ajustement graphique entre les indices de rétention expérimentaux et ceux calculés à partir des modèles proposés.

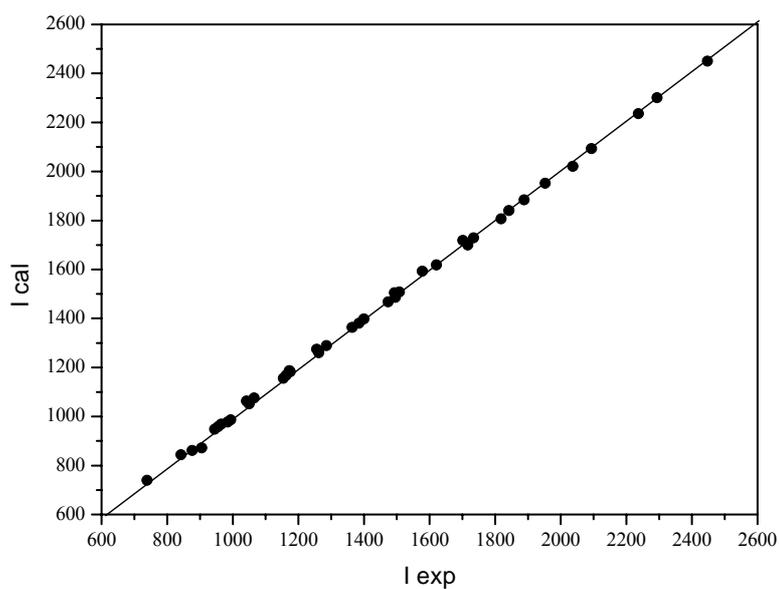


Figure V-1 : Corrélation entre les indices de rétention expérimentaux et ceux calculés par les modèles proposés

Pour la validation de la méthode, les résultats obtenus sont comparés avec ceux publiés par C. T. Peng et al basés sur la méthode de contribution de groupes [1] comme l'illustre le tableau V- 2.

Tableau V-2 : Comparaison entre les résultats trouvés à partir de nos modèles et ceux publiés par C.T. Peng [1]

| Composés | I cal^a | E% | I pub^b | E% |
|---------------------|--------------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| 1-Chloropropane | 739.24 | 0.03 | 764 | 3.27 |
| 1-Chlorobutane | 843.35 | 0.16 | 864 | 2.55 |
| 1Chloropentane | 947.46 | 0.26 | 964 | 1.97 |
| 1- Chlorohexane | 1051.57 | 0.15 | 1064 | 1.32 |
| 1-Chloroheptane | 1155.68 | 0.14 | 1164 | 0.86 |
| 1-Chlorooctane | 1259.79 | 0.17 | 1264 | 0.16 |
| 1-Chlorononane | 1363.90 | 0.01 | 1364 | 0 |
| 1-Chlorodecane | 1468.01 | 0.41 | 1464 | 0.68 |
| 1-Chlorotetradecane | 1884.45 | 0.24 | 1864 | 1.32 |
| 1-Chlorohexadecane | 2092.67 | 0.06 | 2064 | 1.43 |
| 1-Chlorooctadecane | 2300.89 | 0.30 | 2264 | 1.31 |
| 1-Bromobutane | 958.19 | 0.33 | 992 | 3.87 |
| 1-Bromopentane | 1063.11 | 2.02 | 1092 | 4.58 |
| 1-Bromoheptane | 1168.42 | 0.47 | 1192 | 2.43 |
| 1-Bromoheptane | 1274.15 | 1.44 | 1292 | 2.79 |
| 1-Bromooctane | 1380.22 | 0.34 | 1392 | 0.5 |
| 1-Bromononane | 1486.50 | 0.63 | 1492 | 0.27 |
| 1-Bromodecane | 1593.14 | 0.96 | 1592 | 0.88 |
| 1-Bromoundecane | 1699.87 | 0.10 | 1692 | 1.46 |
| 1-Bromododecane | 1806.81 | 0.61 | 1792 | 1.43 |
| 1-Bromotetradecane | 2020.94 | 0.79 | 1992 | 2.10 |
| 1-Bromoheptadecane | 2235.52 | 0.07 | 2192 | 2.01 |
| 1-Bromooctadecane | 2450.31 | 0.13 | 2392 | 2.17 |
| 2-Bromobutane | 871.76 | 3.67 | 892 | 1.44 |
| 2-Bromopentane | 976.57 | 0.75 | 992 | 0.81 |
| 3-Bromopentane | 986.50 | 0.75 | 992 | 0.20 |
| 2-Bromoheptane | 1186.80 | 1.18 | 1192 | 1.59 |
| 2-Bromodecane | 1504.93 | 0.80 | 1492 | 0.07 |
| 2-Bromododecane | 1718.25 | 0.95 | 1692 | 0.59 |
| 1-Iodoethane | 860.99 | 1.71 | 910 | 3.74 |
| 1-Iodopropane | 969.41 | 0.46 | 1010 | 4.46 |
| 1-Iodobutane | 1075.36 | 0.97 | 1110 | 4.05 |
| 1-Iodopentane | 1181.94 | 0.59 | 1210 | 2.89 |
| 1-Iodoheptane | 1289.64 | 0.28 | 1310 | 1.83 |
| 1-Iodoheptane | 1398.36 | 0.12 | 1410 | 0.71 |
| 1-Iodooctane | 1507.90 | 0.01 | 1510 | 0.13 |
| 1-Iodononane | 1618.05 | 0.18 | 1610 | 0.68 |
| 1-Iododecane | 1728.82 | 0.30 | 1710 | 1.38 |
| 1-Iodoundecane | 1839.90 | 0.11 | 1810 | 1.74 |
| 1-Iodododecane | 1951.38 | 0.08 | 1910 | 2.20 |
| E% moyenne | | 0.57 | | 1.7 |

^a indice de rétention calculé à partir de nos modèles.

^b indice de rétention calculé par le modèle de C. T. Peng [1].

Conclusion

Les modèles proposés peuvent prédire avec succès les indices de rétention des alcanes substitués du type $H-(CH_2)_n-Y$ où $Y = Cl, Br, I$ séparés sur une phase stationnaire polaire et respectent l'ordre expérimental d'élution.

Les indices de rétention des composés étudiés présentent une forte corrélation avec les indices topologiques choisis ($R > 0.9994$). Les analyses statistiques montrent que la taille des molécules est le facteur principal qui régit leur comportement chromatographique ; ce facteur est mieux décrit et mesuré par l'indice de Randic généralisé. L'indice électrotopologique permet de décrire l'influence de la présence d'un hétéroatome dans les molécules étudiées.

Une équation à deux variables permet de bien décrire le comportement chromatographique tout en respectant l'ordre expérimental d'élution de ces composés.

Les modèles proposés sont simples et présentent une erreur relative moyenne qui ne dépasse pas 0.54%.

V 2 Estimation des indices de rétention des chlorobenzènes à partir des descripteurs moléculaires

Les chlorobenzènes sont des composés chimiques largement utilisés dans l'industrie des pesticides et des peintures, ou comme isolant électrique. Le comportement des chlorobenzènes dans l'environnement varie en fonction de leur degré de chloration. Ils se retrouvent principalement dans l'atmosphère, ils sont peu solubles dans l'eau et tendent dans les milieux aquatiques à se lier aux particules. Certains peuvent se concentrer dans les poissons, les mollusques et les crustacés dont la consommation peut ainsi nuire à la santé humaine ou à la faune. La toxicité de ces composés varie en fonction de leurs degrés de chloration. Certains chlorobenzènes sont dotés d'une activité cancérigène.

Pour cette série, il a été observé que l'indice de rétention augmente avec le degré de chloration et varie aussi avec la position des chlores c'est pour cela que nous avons inclus des descripteurs moléculaires qui tiennent compte ; du nombre total de chlores n_{Cl} , le nombre de chlores en position ortho n_{Cl1-2} et le nombre de chlores en position méta et en position para $n_{Cl1-3, 1-4}$.

Partie expérimentale

A /Calcul des paramètres structuraux

Les paramètres structuraux utilisés sont calculés comme suit :

n_{Cl} : est nombre total des chlores dans le soluté.

n_{Cl1-2} : sont les paires de chlores dans les positions : 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-6 et 6-1.

n_{Cl1-3} : sont les paires de chlores dans les positions : 1-3, 2-4, 3-5, 4-6, 5-1 et 6-2.

n_{Cl1-4} : sont les paires de chlores dans les positions : 1-4, 2-5, 3-6.

B /Calcul des indices de rétention

La séparation des chlorobenzènes a été réalisée sur une phase stationnaire apolaire SE30 à 120°C et sur une phase stationnaire polaire carbowax 20 M à 140°C [6].

Les régressions ont été calculées en utilisant le logiciel de statistique « Microsoft Excel ». La qualité des modèles est testée à partir de l'ordre expérimental d'élution, du coefficient de corrélation R de la déviation standard D.S. et la variable de Fisher.

Les données expérimentales sont portées dans le tableau V-3.

Tableau V-3 : paramètres structuraux et indices de rétention expérimentaux des chlorobenzènes

| Composés | n _{Cl} | n _{Cl1-2} | n _{Cl1-3,1-4} | I(SE30) | I (CW) |
|-----------------------------|-----------------|--------------------|------------------------|---------|--------|
| Benzène | 0 | 0 | 0 | 667 | 988 |
| Chlorobenzène | 1 | 0 | 0 | 832 | 1257 |
| 1,2 Dichlorobenzène | 2 | 1 | 0 | 1005 | 1447 |
| 1,3 Dichlorobenzène | 2 | 0 | 1 | 964 | 1415 |
| 1,4 Dichlorobenzène | 2 | 0 | 1 | 970 | 1428 |
| 1,2,3 Trichlorobenzène | 3 | 2 | 1 | 1211 | 1705 |
| 1,2,4 Trichlorobenzène | 3 | 1 | 2 | 1177 | 1630 |
| 1,3,5 Trichlorobenzène | 3 | 0 | 3 | 1131 | 1515 |
| 1,2,3,4 Tétra chlorobenzène | 4 | 3 | 3 | 1366 | 1871 |
| 1,2,3,5 Tétra chlorobenzène | 4 | 2 | 4 | 1326 | 1754 |
| 1,2,4,5 Tétra chlorobenzène | 4 | 2 | 4 | 1326 | 1764 |
| Pentachlorobenzène | 5 | 4 | 6 | 1496 | 1956 |
| Hexachlorobenzène | 6 | 6 | 9 | 1656 | 2124 |

Résultats et discussion

Les paramètres structuraux constituent les variables indépendantes tandis que les indices de rétention représentent la variable dépendante; le fichier ainsi établi devient le champ d'application des différentes régressions simples et multiples.

En tenant compte uniquement du nombre de chlores, nous obtenons une équation à une seule variable avec un coefficient de corrélation élevé $R=0,996$ et $R=0,985$ respectivement pour la phase stationnaire SE 30 et CW 20 M.

Bien que ces coefficients de corrélation soient élevés, le nombre de chlores seul ne pouvait pas différencier entre les isomères. Pour trouver des modèles fiables pouvant reproduire le même ordre expérimental et distinguer entre les isomères, des équations à plusieurs variables ont été développées.

Pour la phase stationnaire polaire CW20M

La meilleure corrélation est celle obtenue avec une équation à trois variables :

$$I = 1005.8 + 224.66 n_{Cl} + 33.89 n_{Cl-2} - 49.56 n_{Cl-3,1-4} \quad (V-4)$$

Avec :

$$R = 0.997 \quad F = 613.37 \quad D. S. = 24.613 \quad n = 13$$

Bien que les résultats obtenus pour la phase stationnaire polaire soient satisfaisants on ne constate pas une amélioration sensible de ces résultats par rapport à ceux obtenus par Sabljic [7].

Pour la phase stationnaire apolaire SE30

Pour la phase stationnaire apolaire SE30, la meilleure corrélation est celle obtenue avec une équation à trois variables, elle est définie par les paramètres statistiques suivants :

$$I = 655.27 + 173.66 n_{Cl} + 20.7 n_{Cl-2} - 17.61 n_{Cl-3,1-4} \quad (V-5)$$

Avec

$$R = 0.999 \quad F = 1576.97 \quad D.S. = 13.85 \quad n = 13$$

La valeur 655.27 représente l'indice de rétention du benzène calculé par le modèle (V-5). Le coefficient du paramètre n_{Cl-2} donne l'effet de la substitution en position ortho. La présence de deux chlores en position ortho présente une contribution positive de l'ordre de +173.66 unités, ceci est confirmé par l'observation, car le 1-2 dichlorobenzène possède l'indice de rétention le plus élevé parmi ses trois isomères ($I = 1005$ unités). Les effets de substitution en position méta et para sont négatifs, ils sont de l'ordre de -17.61 unités.

Le modèle trouvé se distingue par sa simplicité, respecte l'ordre expérimental d'élution et présente une erreur relative moyenne de l'ordre de 0,965%. Nous présentons l'ajustement graphique des indices de rétention expérimentaux et ceux calculés à partir de ce modèle (V-5) sur la figure V-2.

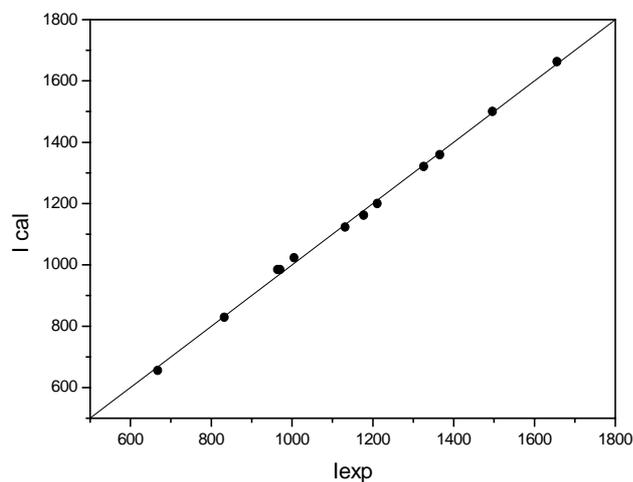


Figure V-2 : Corrélation entre les indices de rétention expérimentaux et calculés des chlorobenzènes

Les résultats obtenus sont comparés avec ceux publiés par A. Sabljic [7] comme l'illustre le tableau V-4.

Tableau V-4 : Comparaison entre les résultats trouvés et ceux publiés par Sabljic

| Propriétés statistiques | Modèle proposé | Modèle de Sabljic |
|-------------------------|----------------|-------------------|
| R | 0,999 | 0,997 |
| D.S. | 13,85 | 20,75 |
| E% | 0,965 | 1,233 |

Le tableau V-4 indique que le modèle proposé présente une nette amélioration surtout dans le cas de la phase stationnaire apolaire.

Conclusion

Les modèles proposés peuvent prédire avec succès les indices de rétention des chlorobenzènes particulièrement pour des phases stationnaires apolaires.

Les analyses statistiques montrent que la taille des solutés est le facteur principal qui régit leur comportement ; ce facteur est représenté par la variable n_{Cl} les variables de position permettent d'améliorer les résultats.

Une équation à trois variables permet de bien décrire le comportement chromatographique tout en respectant l'ordre expérimental d'élution de cette série de chlorobenzènes

Alors que le résultat obtenu pour la phase stationnaire polaire est satisfaisant, celui obtenu pour la phase stationnaire apolaire montre une sensible amélioration évaluée à 21,73 %.

V 3 Estimation des indices de rétentions des alcènes

Cette étude a pour but l'estimation des indices de rétention de différents alcènes par méthodologie QSRR, en utilisant le coefficient de corrélation et la déviation standard comme critères.

A /Calcul des indices de rétention

Les composés étudiés sont 63 alcènes linéaires de C₄ à C₁₄, cette série comporte des isomères de position et des isomères géométriques cis et trans séparés sur une colonne capillaire avec une phase stationnaire apolaire de squalane à 100 °C [8].

B /Calcul des paramètres structuraux

Les paramètres ciblés sont :

- Le nombre de carbone Z.
- Variable de position, P, définie comme la distance la plus courte entre le bout de la chaîne et double liaison comptée comme nombre de liaisons.
- Variable géométrique défini comme suit

$$Trans / cis = \begin{cases} 1 & \text{si trans} \\ 0 & \text{si cis} \end{cases}$$

La qualité des modèle est testée à partir de l'ordre expérimentale d'élution, le coefficient de corrélation R et la déviation standard D.S..

Les données expérimentales de rétention et les paramètres structuraux sont portés dans le tableau V-5.

Tableau V-5 : Les données expérimentales de rétention et les paramètres structuraux
des alcènes

| Composé | Z | Trans/Cis | P | I exp. |
|---------------------|----|-----------|---|--------|
| 2-Cis- butène | 4 | 0 | 1 | 417.8 |
| 2-Cis-pentène | 5 | 0 | 1 | 505.4 |
| 2-Cis-hexène | 6 | 0 | 1 | 604.9 |
| 2-Cis-heptène | 7 | 0 | 1 | 704.7 |
| 2-Cis-octène | 8 | 0 | 1 | 803.2 |
| 2-Cis-nonène | 9 | 0 | 1 | 901.9 |
| 2-Cis-décène | 10 | 0 | 1 | 1001.7 |
| 2-Cis-undécène | 11 | 0 | 1 | 1101.5 |
| 2-Cis-dodécène | 12 | 0 | 1 | 1201.7 |
| 2-Cis-tridécène | 13 | 0 | 1 | 1301.6 |
| 2-Trans- butène | 4 | 1 | 1 | 405.9 |
| 2- Trans-pentène | 5 | 1 | 1 | 499.5 |
| 2- Trans-hexène | 6 | 1 | 1 | 596.5 |
| 2- Trans-heptène | 7 | 1 | 1 | 698.7 |
| 2- Trans-octène | 8 | 1 | 1 | 797.5 |
| 2- Trans-nonène | 9 | 1 | 1 | 896.4 |
| 2- Trans-décène | 10 | 1 | 1 | 996.7 |
| 2- Trans-undécène | 11 | 1 | 1 | 1096.6 |
| 2- Trans-dodécène | 12 | 1 | 1 | 1196.9 |
| 2- Trans-tridécène | 13 | 1 | 1 | 1297 |
| 2-Trans-tétradécène | 14 | 1 | 1 | 1396.9 |
| 3-Cis-hexène | 6 | 0 | 2 | 593.3 |
| 3-Cis-heptène | 7 | 0 | 2 | 692 |
| 3-Cis-octène | 8 | 0 | 2 | 789.8 |
| 3-Cis-nonène | 9 | 0 | 2 | 887.5 |
| 3-Cis-décène | 10 | 0 | 2 | 985.8 |
| 3-Cis-undécène | 11 | 0 | 2 | 1085 |
| 3-Cis-dodécène | 12 | 0 | 2 | 1185.1 |
| 3-Cis-tridécène | 13 | 0 | 2 | 1284.4 |
| 3-Cis-tétradécène | 14 | 0 | 2 | 1384.1 |
| 3- Trans-hexène | 6 | 1 | 2 | 591.1 |
| 3- Trans-heptène | 7 | 1 | 2 | 687.4 |
| 3- Trans-octène | 8 | 1 | 2 | 788.2 |
| 3- Trans-nonène | 9 | 1 | 2 | 886.4 |
| 3- Trans-décène | 10 | 1 | 2 | 985.8 |
| 3- Trans-undécène | 11 | 1 | 2 | 1085.4 |
| 3- Trans-dodécène | 12 | 1 | 2 | 1185.1 |
| 3- Trans-tridécène | 13 | 1 | 2 | 1284.9 |
| 3-Trans-tétradécène | 14 | 1 | 2 | 1384.6 |
| 4-Cis-octène | 8 | 0 | 3 | 788.2 |
| 4-Cis-nonène | 9 | 0 | 3 | 885.4 |
| 4-Cis-décène | 10 | 0 | 3 | 982.8 |
| 4-Cis-undécène | 11 | 0 | 3 | 1080.5 |
| 4-Cis-dodécène | 12 | 0 | 3 | 1179.6 |
| 4- Trans-octène | 8 | 1 | 3 | 784.1 |
| 4- Trans-nonène | 9 | 1 | 3 | 884.2 |

| | | | | |
|---------------------|----|---|---|--------|
| 4- Trans-décène | 10 | 1 | 3 | 982.5 |
| 4- Trans-undécène | 11 | 1 | 3 | 1081.1 |
| 4- Trans-dodécène | 12 | 1 | 3 | 1180.6 |
| 5-Cis-décène | 10 | 0 | 4 | 981.6 |
| 5-Cis-undécène | 11 | 0 | 4 | 1078.2 |
| 5-Cis-dodécène | 12 | 0 | 4 | 1175.6 |
| 5-Cis-tridécène | 13 | 0 | 4 | 1273.8 |
| 5- Trans-décène | 10 | 1 | 4 | 984.1 |
| 5- Trans-undécène | 11 | 1 | 4 | 1081.8 |
| 5- Trans-dodécène | 12 | 1 | 4 | 1180.6 |
| 5- Trans-tridécène | 13 | 1 | 4 | 1279.5 |
| 6-Cis-dodécène | 12 | 0 | 5 | 1175 |
| 6-Cis-tridécène | 13 | 0 | 5 | 1271.2 |
| 6-Cis-tétradécène | 14 | 0 | 5 | 1368.6 |
| 6- Trans-dodécène | 12 | 1 | 5 | 1179.6 |
| 6- Trans-tridécène | 13 | 1 | 5 | 1277.4 |
| 6-Trans-tétradécène | 14 | 1 | 5 | 1375.7 |

Résultats et discussion

La meilleure corrélation à une seule variable a été obtenue avec le nombre de carbone Z avec un coefficient de corrélation $R=0.999$. De point de vue statistique, cette corrélation est très significative, mais le nombre de carbone seul, ne pouvait pas distinguer entre les différents types d'isomères (d'après cette corrélation tous les isomères ont le même indice de rétention).

Pour surmonter cet obstacle, nous avons proposé une nouvelle variable appelée variable de position, elle tient compte de la position de la double liaison sur la chaîne carbonée.

Une équation à deux variables Z et P n'a pas pu résoudre encore le problème, car cette dernière ne pouvait distinguer entre les isomères géométrique cis et trans. Il faut donc disposer d'une troisième variable capable de différencier entre ce type des isomères.

Le modèle prend sa forme finale avec trois variables : Z, P, Trans/cis :

$$I = 11.54 + 98.96 \cdot Z - 1.11 \cdot \text{Trans} / \text{cis} - 4.72 \cdot P \quad (\text{V-6})$$

Avec : $n = 63$, $R = 0.99986$, $D.S. = 4.94$, $F = 58893$

Statistiquement, cette équation est très significative et les analyses de régressions prouvent que la taille est le facteur principal qui régit le comportement chromatographique

des alcènes, ce facteur est mieux décrit et mesuré par le nombre de carbones. La contribution d'un groupe méthylène dans la valeur de l'indice de rétention est de l'ordre de 98.96.

Le deuxième facteur qui influe sur la rétention des alcènes est la position de double liaison sur la chaîne carbonée, ce facteur est quantifié par la variable de position P, car elle caractérise d'une façon directe la position de la double liaison. Son coefficient négatif signifie que plus la double liaison est proche du centre de chaîne, plus l'indice de rétention diminue et cela est confirmé par l'expérience ($I_{2\text{ène}} > I_{3\text{ène}} > I_{4\text{ène}} > I_{5\text{ène}}$) : l'indice de rétention 2-cis tridecène (1301.6) est supérieur à celui du 3-cis tridecène (1284.4) supérieur à celui du 5-cis tridecène (1271.2).

La variable Trans/cis caractérise les isomères géométriques trans et cis, son coefficient négatif signifie que l'indice de rétention de l'isomère trans est inférieur à celui de l'isomère cis et cela est également confirmé expérimentalement.

La figure V-3 donne l'ajustement graphique entre les indices de rétention expérimentaux et les indices de rétention calculés par le modèle proposé.

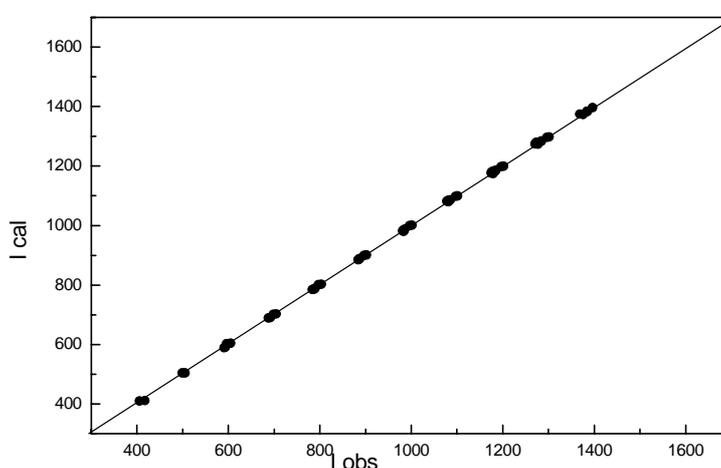


Figure V-3 : Corrélation entre les indices de rétention expérimentaux et calculés des alcènes

On remarque que tous les points appartiennent à la droite $Y=X$ c'est-à-dire que les indices de rétention expérimentaux sont presque égaux aux indices de rétention calculés par le modèle proposé ce qui donne une très bonne corrélation entre eux.

La rétention de cette même série a été étudiée par Garcia-Raso [8] en utilisant les indices quantiques :

$$I = 1378.317 - 10.772 E_T + 169.035(-\Delta E) + 1184.236 E_{\text{HOMO}} \quad (\text{V-7})$$

Conclusion

Le modèle proposé simple peut prédire avec succès les indices de rétention des alcènes, il respecte l'ordre expérimental d'élution, peut faire la différence entre les différents types d'isomères.

Les analyses statistiques montre que les facteurs principaux qui régissent le comportement chromatographiques des alcènes sont la taille, la position de la double liaison et la disposition dans l'espace.

Références bibliographiques

- [1] C.T. Peng, Hua and Z.C. Yang ; J. Chromatogr., 1991, 586 , 85.
- [2] L.B. Kier, L.H. Hall “ Molecular connectivity in chemistry and drug research” Academic Press, New York, 1976.
- [3] L. H. Hall, B. Mohny, L. B. Kier; J. Chem. Inf. Comput. Sci., 1991, 31, 76.
- [4] H. Van den Dool and P.D. Kratz; J. Chromatogr. 1963, 11, 463.
- [5] J.W. Westcott, T.F. Bidleman; J. Chromatogr., 1981, 210, 331.
- [6] J. K. Haken and I. O. O. Korhonen; J. Chromatogr. 1983, 265, 323.
- [7] A. Sabljic; J. Chromatogr. 1985, 319, 1.
- [8] A. Garcia-Raso; J. Chromatogr. 1984, 107, 302

Chapitre 6

Application Pression de vapeur

VI Détermination de la pression de vapeur en utilisant les données chromatographiques

VI 1 Introduction

La prédiction des propriétés des polluants organiques est un domaine très important dans la science environnementale [1,2]. L'évaporation à partir des sols, l'équilibre de vapeur des particules dans l'atmosphère dépendent de la pression de vapeur [3-6].

Les mesures des pressions de vapeur peuvent se faire par des techniques expérimentales directes ou indirectes [7]. Les techniques directes comportent les méthodes physicochimiques utilisées pour la mesure directe de la pression de vapeur ou des paramètres liés à la pression de vapeur. Ces techniques directes sont [8-9] :

1. la méthode de saturation basée sur l'utilisation d'un gaz porteur.
2. les techniques basées sur l'effusion moléculaire.

Les techniques directes exigent de grandes précautions pour obtenir des résultats reproductibles.

En raison des difficultés expérimentales (légère contamination des échantillons par des composés de point d'ébullition inférieur ou la décarbonation inachevée peuvent causer des erreurs significatives) et le nombre limité des données de pression de vapeur, un domaine très vaste s'est ouvert pour déterminer la pression de vapeur par des techniques indirectes. Parmi ces techniques on peut citer la chromatographie gaz-liquide, cette dernière présente plusieurs avantages par rapport aux autres [9-12] :

1. Elle n'est pas sensible aux impuretés volatiles.
2. Elle peut être effectuée avec de petites quantités.
3. Rapide et reproductible.

La chromatographie G-L peut séparer des composés avec différentes volatilités dans la phase stationnaire liquide. La volatilité ou la rétention d'un soluté dépend de son coefficient d'activité dans la phase stationnaire et sa pression de vapeur à l'état pur [14].

Il est évident qu'une relation simple peut exister entre les propriétés chromatographiques (le volume ou la temps de rétention...) et les propriétés physiques comme la pression de vapeur, le point d'ébullition, l'enthalpie de vaporisation et le coefficient d'activité [13].

La mesure d'un seul paramètre de rétention en CGL donne un seul point ce qui est donc insuffisant pour déterminer la pression de vapeur, en outre, il faut connaître la valeur du coefficient d'activité (mesuré ou estimé).

Plusieurs tentatives ont été lancées pour résoudre ce problème fondamental [11, 15-17].

Dans tous les exemples cités dans la littérature, des phases stationnaires apolaires et un ou plusieurs références ont été employées.

L'expression principale utilisée pour la détermination de la pression de vapeur est l'équation de Hamilton [17] :

$$\ln P_1^0 = \left(\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \right) \ln P_2^0 + C \quad (\text{VI-1})$$

Où 1 désigne le composé à analyser et 2 le composé de référence
 P^0 et ΔH sont la pression de vapeur et l'enthalpie de vaporisation respectivement.
 C est une constante.

Le rapport des pressions de vapeur $\frac{P_1^0}{P_2^0}$ est égal au rapport des volumes de rétention $\frac{V_{R1}}{V_{R2}}$. Après substitution dans l'équation d'Hamilton, on obtient l'expression finale suivante :

$$\ln \left(\frac{V_{R1}}{V_{R2}} \right) = \left(1 - \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \right) \ln P_2^0 - C \quad (\text{VI-2})$$

Dans cette équation, on représente le logarithme du volume (ou temps) de rétention relatif du composé test par rapport au composé de référence $\ln \left(\frac{V_{R1}}{V_{R2}} \right)$ en fonction de $\ln P_2^0$ à quatre ou sept températures.

La pente de la droite $\left(1 - \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \right)$ et l'ordonnée à l'origine ($-C$) sont obtenues par la méthode de régression linéaire. En connaissant ces paramètres, on peut déterminer la pression de vapeur en utilisant l'équation (VI-1) [1].

Une corrélation linéaire entre les valeurs de rétention relatives en CG à 100°C des hydrocarbures halogénés et leurs pressions de vapeur à 100°C a été trouvée par T.C. Gerbino [18].

Des régressions linéaires entre $\text{Log } P_L$ et volume molaire V_M ont été calculées pour non-ortho, mono-ortho, et di-ortho polybromodiphényles PBDEs [19].

En outre, une corrélation directe du type :

$$-\text{Log}P^\circ = B_0 + B_1 I \quad (\text{VI-3})$$

a été utilisée pour exprimer une relation entre la pression de vapeur à 25°C et les indices de rétention des polychlorobiphényles PCDEs en CGL à 200°C, avec B_0 et B_1 sont des constantes [2].

La pression de vapeur de 58 polychloronaphtalènes (PCN) a été calculée par Y.D. Lei [21] en utilisant une relation non linéaire avec un coefficient de corrélation $R > 0.996$:

$$\text{Log} (P_L) = -10.11 + \frac{45.99}{3.709 + t_R} \quad (\text{VI-4})$$

Où t_R est le temps de rétention relatif par rapport au pentachlorobenzène.

Donovan [22] a utilisé l'équation d'Hamilton pour développer une corrélation entre la pression de vapeur et le temps de rétention mesuré avec programmation de la température.

$$\text{Log}P_1^0 = \frac{(\text{Log}P_2^0 - \text{Log}P_3^0) t_{R1} + t_{R2} \text{Log}P_3^0 - t_{R3} \text{Log}P_2^0}{t_{R2} - t_{R3}} \quad (\text{VI-5})$$

Où 1 désigne le composé à analyser et 2 et 3 les composés de référence.

Les méthodes décrites dans la littérature pour la prédiction de la pression de vapeur utilisent les pressions de vapeur des composés référence et le temps ou l'indice de rétention.

De notre part, nous allons examiner la capacité du temps de rétention réduit extrapolé à 25 °C pour prédire la pression de vapeur à 25°C pour cinq séries homologues du type : $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}$, où Y désigne un Cl, Br, CHO, COOCH_3 , OCOCH_3 et n varie de 5 à 14.

Nous proposons une relation linéaire du type $\text{Ln } P^\circ = A + B \text{ Ln } t'_R$. Une étude comparative a été réalisée pour avoir une idée sur la capacité du modèle proposé.

VI 2 Théorie

L'équation de base qui lie le volume de rétention réduit à la température T, au coefficient d'activité à la dilution infini, γ , d'un soluté dans un solvant est donnée par :

$$V'_R = \frac{N_1 RT}{\gamma P^\circ} \quad (\text{VI-6})$$

N_1 est le nombre de mole de la phase stationnaire dans la colonne,

R la constante des gaz parfaits, P° la pression de vapeur, T la température en K et γ coefficient d'activité.

Le volume de rétention réduit V'_R est obtenu par la relation suivante [13] :

$$V'_R = J_3^2 F_0 t'_R \quad (\text{VI-7})$$

Où F_0 est le débit du gaz vecteur, t'_R est le temps de rétention et J_3^2 est le coefficient de perte de charge le long de la colonne ou encore facteur de James-Martin, il peut être calculé par :

$$J_3^2 = \frac{3\left(\frac{P_i}{P_0}\right)^2 - 1}{2\left(\frac{P_i}{P_0}\right)^3 - 1} \quad (\text{VI-8})$$

Où P_i et P_0 sont les pressions d'entrée et de sortie du gaz vecteur respectivement.

De l'équation (VI-6) et (VI-7), on peut obtenir la relation suivante :

$$\ln P^\circ = \ln \frac{N_1 RT}{\gamma J_3^2 F_0} - \ln t'_R \quad (\text{VI-9})$$

Nous proposons une relation similaire du type :

$$\ln P^\circ = A + B \ln t'_R \quad (\text{VI-10})$$

VI 2 1 Variation du temps de rétention avec la température

Le temps de rétention varie avec la température selon la relation suivante [23] :

$$t_R = t_M + a \exp\left(\frac{b}{T}\right) \quad (\text{VI-11})$$

Où a et b sont des constantes.

t_M représente le temps mort de la colonne qui peut être considéré comme constant [24].

L'équation peut s'écrire comme suit :

$$\ln t'_R = c + \frac{b}{T} \quad (\text{VI-12})$$

Où $c = \ln a$ et $t'_R = (t_R - t_M)$ est le temps de rétention réduit.

La représentation graphique du logarithme du temps de rétention en fonction de l'inverse de la température $1/T$ est une droite de pente $b = \Delta H/R$, où R dans ce cas est la constante des gaz parfaits et ΔH est l'enthalpie de transfert de la solution à l'état vapeur [25]. L'équation (VI-12) peut être utilisée pour extrapoler le temps de rétention réduit à n'importe quelle température.

VI 2 2 Utilisation du temps de rétention extrapolé pour déterminer la pression de vapeur

En se basant sur l'équation (VI-10), une procédure générale peut être décrite pour la détermination de la pression de vapeur à 25°C pour une série de composés.

1. Génération d'une base de données pour la pression de vapeur.
2. Mesure des temps de rétentions réduits de tous les composés sur une colonne apolaire à cinq températures (régime isotherme).
3. Extrapolation des temps de rétentions réduits à 25°C en utilisant l'équation (VI-12).
4. Calcul de la pression de vapeur à partir de l'équation (VI-10).
5. Comparaison des pressions de vapeur calculées par l'équation (VI-10) avec celles de la littérature.
6. Calcul des erreurs relatives pour les composés étudiés.

VI 2 3 Validation de la méthode

La procédure décrite dans la section précédente peut être validée par comparaison des pressions de vapeur calculées par cette méthode avec les données obtenues indépendamment avec d'autres méthodes [12].

VI 3 Partie expérimentale

Les données expérimentales des temps de rétention réduits sont tirées de la littérature [10].

Les soluté étudiés sont des composés du type : $H-(CH_2)_n-Y$, où Y désigne un Cl, Br, CHO, $COOCH_3$, $OCOCH_3$ et n varie de 5 à 14, séparés sur une colonne capillaire avec une phase stationnaire non polaire polydiméthylsiloxane (HP- 1, 6 m×310 μ m I.D., 0.52 μ m) en régime isotherme à 90, 95, 100, 105 et 110 °C.

Les fonctions utilisées dans cette étude ont été calculées en utilisant les logiciels Excel 4, TCWIN et ORIGIN.

Les données de pression de vapeur des composés étudiés sont résumées dans le tableau VI-1.

Tableau VI-1. Pression de vapeur en Pa des séries homologues $H-(CH_2)_n-Y$ [10]

| n | P_{ref}° | | | | |
|----|-------------------|--------|--------|----------------------|----------------------|
| | Y=Cl | Y=Br | Y=CHO | Y=COOCH ₃ | Y=OCOCH ₃ |
| 5 | - | - | - | 407.8 | - |
| 6 | 1269 | 533.6 | - | 134.3 | 188.3 |
| 7 | 403.4 | 164.2 | - | 44.25 | 62.36 |
| 8 | 128.2 | 50.56 | 55.72 | 14.57 | 20.65 |
| 9 | 40.76 | 15.56 | 18.33 | 4.801 | 6.835 |
| 10 | 12.95 | 4.791 | 6.031 | 1.581 | 2.263 |
| 11 | 4.118 | 1.475 | 1.984 | 0.5208 | 0.7492 |
| 12 | 1.309 | 0.4540 | 0.6528 | 0.1716 | 0.2480 |
| 13 | 0.4161 | 0.1398 | 0.2148 | - | 0.0821 |
| 14 | 0.1323 | - | - | - | 0.0272 |

VI 4 Résultats et discussion

Pour estimer la pression de vapeur, nous avons suivi le protocole cité la section (VI-2 2).

Le tableau VI-1 résume les pressions de vapeur à 298.15 K pour les composés étudiés.

Selon l'équation (VI-12), le logarithme du temps de rétention réduit varie linéairement avec l'inverse de la température, cette linéarité est prouvée expérimentalement par la figure VI-1 qui donne la représentation graphique du $\ln t'_R$ en fonction de l'inverse de la température de la colonne pour ces composés.

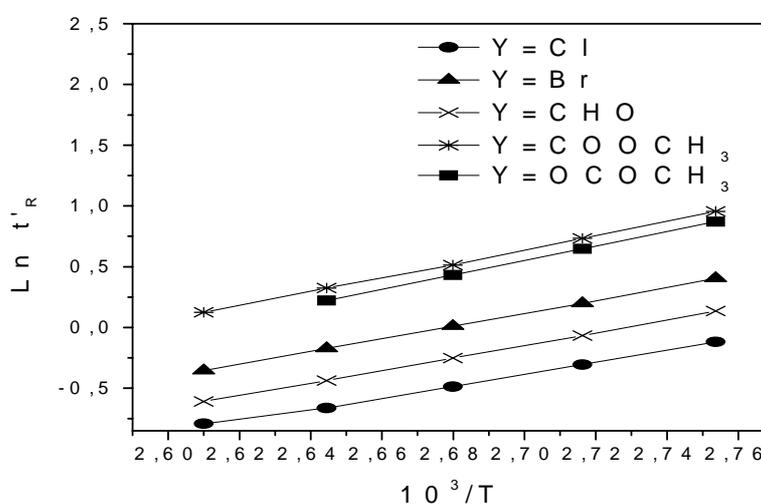


Figure VI-1 : Logarithme du temps de retentions réduits de $H-(CH_2)_8-Y$ en fonction de l'inverse la température de la colonne.

Les temps de rétention réduits sont extrapolés à 298.15 K en utilisant l'équation (VI-12) avec un coefficient de corrélation très élevé $R^2 > 0.9998$, et les valeurs trouvées sont regroupées dans le tableau VI-2.

Tableau VI-2 : les données de rétention en de H—(CH₂)_n—Y utilisées dans ce travail.

| n | Ln t'_R ^a | | | | |
|----|------------------------|--------|--------|----------------------|----------------------|
| | Y=Cl | Y=Br | Y=CHO | Y=COOCH ₃ | Y=OCOCH ₃ |
| 5 | - | - | - | 1.6418 | - |
| 6 | 0.9756 | 1.6113 | - | 2.5506 | 2.3955 |
| 7 | 1.9278 | 2.6136 | - | 3.5038 | 3.3759 |
| 8 | 2.7730 | 3.5728 | 3.2624 | 4.4343 | 4.3297 |
| 9 | 3.8351 | 4.5594 | 4.1922 | 5.3959 | 5.2519 |
| 10 | 4.8073 | 5.5195 | 5.1031 | 6.3414 | 6.2121 |
| 11 | 5.7618 | 6.4881 | 6.0778 | 7.3073 | 7.1850 |
| 12 | 6.7258 | 7.4564 | 7.0493 | 8.2630 | 8.1410 |
| 13 | 7.6788 | 8.4024 | 8.0073 | - | 9.0731 |
| 14 | 8.6391 | - | - | - | 10.0258 |

^a, Ln temps de rétention réduit extrapolé à 298.15 K en utilisant l'équation (VI-12)

Ces valeurs seront utilisées pour la détermination de la pression de vapeur à 298.15 K selon l'équation VI-10.

$$\text{Ln } P^\circ = A + B \text{ Ln } t'_R \quad (\text{VI-10})$$

$$\text{Avec } A = \text{Ln } \frac{N_1 RT}{\gamma J_3^2 F_0}$$

Les valeurs de constantes A et B sont déterminées en utilisant la méthode des régressions avec un coefficient de corrélation R = 0.9998 (tableau VI-3).

Tableau VI-3 : les constantes A, B et les paramètres statistiques de l'équation (VI-10) pour les cinq séries

| Séries | Paramètres statistiques | | | | |
|---|-------------------------|---------|----------------|--------|-----------|
| | A | B | R ² | D.S. | F |
| H-(CH ₂) _n -Cl 6 ≤ n ≤ 14 | 8.2670 | -1.1907 | 0.9998 | 0.0470 | 35607.94 |
| H-(CH ₂) _n -Br 6 ≤ n ≤ 13 | 8.2643 | -1.2149 | 1.0000 | 0.0181 | 178293.90 |
| H-(CH ₂) _n -CHO 8 ≤ n ≤ 13 | 7.8045 | -1.1689 | 0.9999 | 0.0280 | 27521.90 |
| H-(CH ₂) _n -COOCH ₃ 5 ≤ n ≤ 12 | 7.9003 | -1.1717 | 0.9999 | 0.0210 | 116870.80 |
| H-(CH ₂) _n -OCOCH ₃ 6 ≤ n ≤ 14 | 8.0339 | -1.1601 | 1.0000 | 0.0161 | 282764.80 |

R, coefficient de corrélation, F, facteur statistique de Fisher, et D.S., déviation standard.

Une excellente linéarité est observée entre la pression de vapeur à 298.15 K et le temps de rétention réduit extrapolé à 298.15 K avec un coefficient de corrélation $R > 0.9991$.

Cette corrélation est donnée par la figure VI-2.

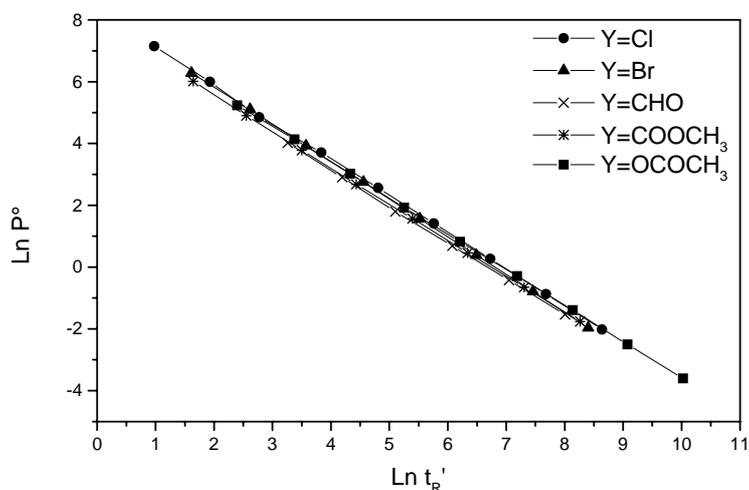


Figure VI-2 : Corrélation entre $\text{Ln } P^\circ$ et $\text{Ln } t'_R$.

Pour une série homologue, la pression de vapeur dépend seulement du temps de rétention et tous les droites sont parallèles presque superposées, cela indique que la différence entre les valeurs du coefficient d'activité $\gamma = \frac{N_1 RT}{F_0 J_3^2 \exp(A)}$ pour les différentes séries homologues est très petites mais n'est pas négligeable.

Pour tester la capacité de prédiction du modèle proposé, nous avons calculé l'erreur relative pour chaque composé, elle varie entre - 4.34 et 12% et les résultats trouvés sont représentés sur la figure VI-3.

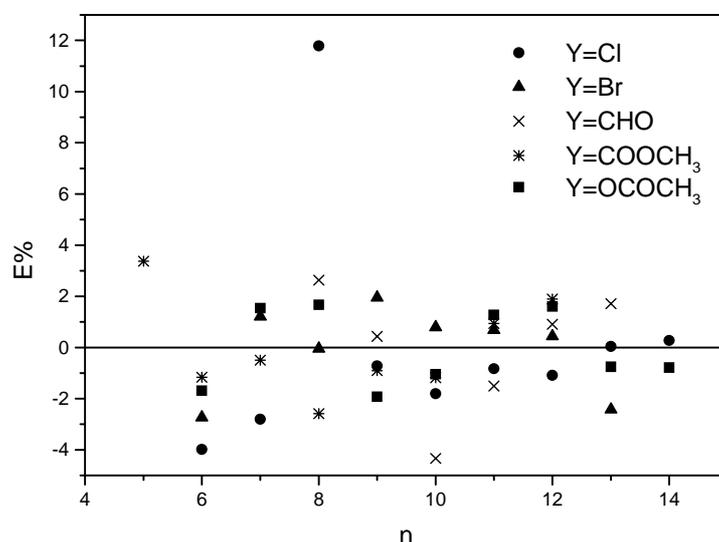


Figure VI-3. L'erreur relative moyenne pour chaque composé selon l'équation (VI-10).

Pour la validation du modèle proposé, nous avons comparé les résultats du modèle proposé avec ceux publiés pour ces mêmes composés et les résultats de la comparaison sont portés dans le tableau VI-4.

Le tableau VI-4 regroupe les valeurs de l'erreur relative moyenne pour chaque série.

Tableau VI-4 : Erreur relative moyenne pour chaque série δ_ϕ

| Y | Nombre de composés | δ_ϕ^b (%) | | | | | |
|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | Modèle A ^c | Modèle B ^c | Modèle C ^c | Modèle D ^c | Modèle E ^c | Modèle F ^d |
| Cl | 9 | 6.5 | 10.9 | 14.0 | 5.2 | 19.6 | 2.6 |
| Br | 8 | 12.0 | 8.5 | 7.2 | 12.5 | 15.3 | 1.3 |
| CHO | 6 | 5.1 | 19.0 | 13.9 | 12.0 | 56.2 | 1.9 |
| COOCH ₃ | 8 | 8.1 | 11.2 | 19.0 | 9.9 | 20.6 | 1.6 |
| OCOCH ₃ | 9 | 12.9 | 11.9 | 31.2 | 13.1 | 20.8 | 1.4 |
| Total | 40 | 9.2 | 11.9 | 17.5 | 10.4 | 24.7 | 1.8 |

^b, δ_ϕ (%) = $(1/N) \sum E\%$, E% est l'erreur relative ^c[10] et ^d, dans ce travail

la détermination de la pression de vapeur des composés étudiés à partir de la méthode développée montre une erreur relative moyenne qui ne dépasse pas 1.8%. Tandis que les modèles A-E parlent d'une erreur relative moyenne de 9.2% (modèle A) à 24.7% (modèle E) tandis que le modèle proposé dans ce travail ne dépasse 1.8%.

VI 5 Conclusion

Les méthodes décrites dans la littérature utilisent les données chromatographiques et la pression de vapeur des composés de référence. En appliquant ces technique sur cinq séries homologues du type : H-(CH₂)_n-Y, où Y = Cl, Br, CHO, COOCH₃, OCOCH₃ et n varie de 5 à 14, Koutek et al. a trouvé une erreur relative moyenne varie entre 9.2% et 24.7%.

Dans cette étude, nous avons proposé un modèle simple du type : $Ln P^\circ = A + B Ln t'_R$ pour la détermination de la pression de vapeur des composés précédents, ce modèle présente une erreur relative moyenne qui ne dépasse 1.8%.

Références bibliographiques

- [1] T.F. Bidleman; *Anal. Chem.* 1984, 56, 2490.
- [2] W.T. Foreman, T.F. Bidleman; *J. Chromatogr.* 1985, 330, 203.
- [3] W.F. Spencer, W.J. Farmer, M.M. Cliath; *Residue Rev.* 1973, 49, 1.
- [4] H. Yamazaki, K. Kuwata, H. Miyamoto ; *Environ Sci Technol*, 1982, 16, 189
- [5] C.D. Keller, T.F. Bidleman ; *Atmos. Environ. Chem.*, 1984, 18, 837
- [6] T.F. Bidleman, L. Renberg; *Chemosphere* 1985, 14, 1475.
- [7] A.D. Site; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1997, 26, 157.
- [8] L. Fawler, W. N. Trump, C.E. Volgler; *J. Chem. Eng. Data* 1968, 13, 209.
- [9] B. T. Grayson, Fosbraey; *Pest. Sci.* 1982, 13, 269.
- [10] B. Koutek, J. Cvačka, L. Streinz, P. Vrkočová, J. Doubský, H. šimonova, L. Feltl, V. Svoboda; *J. Chromatogr.* 2001, 923, 137.
- [11] D. A. Hinckley, T. F. Bidleman, W.T. Foreman; *J. Chem. Eng. Data* 1990, 35, 232.
- [12] W. Spiexsma, R. Luijk, H. A. J. Govers; *J. Chromatogr.* 1994, 672, 141.
- [13] T. M. Letcher, P. K. Naicker; *J. Chromatogr.* 2004, 1037, 141.
- [14] J. Novak In: *Chromatographic theory and basic principles*, Jonsson JA (eds) Marcel Dekker, New York, 1987, pp. 103-156.
- [15] J.W. Westcott, T.F. Bidleman; *J. Chromatogr.* 1981, 210, 331.
- [16] B. D. Eitzerand, R. A. Hites; *Environ. Sci. Technol.* 1988, 22, 1362.
- [17] D. J. Hamilton; *J. Chromatogr.* 1980, 195, 75.
- [18] T. C. Gerbino, G. Castello; *J. Chromatogr.* 1991, 537, 305.
- [19] A. Wong, Y. D. Lei, M. Alae, F. Wania; *J. Chem. Eng. Data*, 2001, 46, 239.
- [20] A. Sjödin, E. Jakobsson, A. Kierkegaard, G. Marsh, U. Sellstron; *J. Chromatogr.* 1998, 822, 83.
- [21] Y.D. Lei, F. Wania, W.Y. Shiu; *J. Chem. Eng. Data* 2001, 46, 239.
- [22] S. F. Donovan; *J. Chromatogr.* 1996, 749, 123.
- [23] T. C. Gerbino, G. Castello; *J. Chromatogr.* 1995, 699, 161.
- [24] A. S. Said; In: *Proceedings of 8th International Symposium on capillary chromatography*, Sandra P (eds) Riva del Garda, Huething, Heidelberg, 1987, pp. 85.
- [25] G. Nichols, J. Orf, S.M. Reiter, J. Chickos, G.W. Gokel; *Termochimica Acta* 20003, 46, 15.

Deuxième partie

CHROMATOGRAPHIE ANALYTIQUE

I Partie théorique

Chapitre 1

Généralités sur l'huile d'olive

Introduction

L'huile d'olive fait partie des aliments essentiels de la culture méditerranéenne. Hautement appréciée pour sa saveur et ses arômes, sa consommation, elle est en perpétuelle expansion.

La consommation mondiale atteint 2665500 tonnes entre les années 2005 et 2006. Elle est de plus en plus utilisée dans la préparation des plats cuisinés.

Sa popularité est telle que les industries de l'agroalimentaire s'intéressent de plus en plus à cette huile végétale.

L'huile d'olive est caractérisée d'une part par sa composition en acides gras, d'autre part par sa richesse en composants mineurs, notamment en antioxydants. Le principal constituant lipidique de l'huile d'olive est l'acide gras monoinsaturé, l'acide oléique. Celui-ci représente 65 à 80% des acides gras d'huile d'olive. La consommation de l'acide oléique a un intérêt indiscutable dans la médecine préventive.

La deuxième caractéristique de l'huile d'olive est sa richesse en composants mineurs, et particulièrement en antioxydants. Ceci est la conséquence de son mode de préparation. L'huile d'olive est obtenue par pression (huile vierge), sans qu'interviennent les étapes chimiques de raffinage. Cette méthode d'extraction permet de conserver dans l'huile de nombreux composants présents dans le fruit. Cependant, bien qu'elles soient présentes en très petites quantités, ces substances mineures sont suffisantes pour conférer l'huile d'olive des propriétés importantes dans son usage thérapeutique.

Le but de ce travail est de mettre en évidence la typicité de l'huile d'olive algérienne par l'analyse de leurs arômes. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé HS-SPME pour extraire les composés volatils de l'huile d'olive puis les analyser par CG-SM-FID.

La première partie de cette étude regroupe les rappels bibliographiques concernant les caractéristiques d'huile d'olive, les facteurs influant sa qualité, son usage thérapeutique, sa composition chimique, le mode de formation des composés volatils ainsi les moyens de détection des fraudes. La deuxième partie, elle sera développée la partie expérimentale ainsi que les résultats obtenus.

I Généralité sur l'huile d'olive

I 1 Origine de l'huile d'olive

L'huile d'olive est obtenue à partir des fruits de l'olivier.

La culture de ces derniers est très ancienne puisqu'elle est apparue il y a 6000 ans en Syrie et en Palestine [1]. L'olivier fait partie de la famille *Olea europaea* qui compte environ trente espèces. Cependant, seuls les fruits de l'espèce *Olea europaea* sont comestible, cette espèce est caractérisée par un grand nombre de fruits charnus. Les principaux producteurs et consommateurs d'huile d'olive se trouvent essentiellement dans le bassin Méditerranéen.

Tableau I-1 : Production et consommation en huile d'olive (%) [2]

| Pays | Production (%) | Consommation (%) |
|----------|----------------|------------------|
| Espagne | 33 | 72 (Europe) |
| Italie | 24 | |
| Grèce | 17 | |
| Portugal | 2 | |
| Tunisie | 8 | 3 |
| Syrie | 4 | 4 |
| Turquie | 4 | 3 |
| Maroc | 3 | 2 |
| Algérie | 2 | 2 |
| Autres | 3 | 14 |

Actuellement, les consommateurs se tournent de plus en plus vers des huiles mono variétale de petits producteurs qui sont produites en plus faibles quantités et de meilleures qualités, et achetées hors de la grande distribution.

L'**olive** est le fruit de l'olivier, arbre fruitier caractéristique des régions méditerranéennes. Au plan botanique, c'est une drupe, à peau lisse, à enveloppe charnue riche en matière grasse, renfermant un noyau très dur, osseux, qui contient une graine, rarement deux. Sa forme ovoïde est typique. Sa couleur, d'abord verte, vire au noir à maturité complète, vers octobre-novembre dans l'hémisphère nord.

L'olive est comestible, après préparation destinée à lui ôter son amertume. Elle est employée comme condiment, c'est l'olive de table ; elle entre dans certaines préparations culinaires comme la tapenade et dans certaines recettes, comme le canard aux olives.

Son utilisation principale est cependant l'extraction de l'huile d'olive, considérée par beaucoup comme la meilleure huile alimentaire connue.

La récolte se situe entre novembre et février, pour les olives dont on veut extraire l'huile. Le pressage et l'extraction ont lieu de préférence le jour de la cueillette, afin d'éviter la fermentation. L'huile est stockée généralement dans des cuves en acier inoxydable, afin d'éviter son oxydation.

I 2 Composition des olives mûres

| Composition des olives : statistiques sur les valeurs moyennes de 60 variétés françaises [5] | | | |
|---|-----------------|---------|---------|
| (pulpe et noyau) | Moyenne centrée | Minimum | Maximum |
| Poids moyen des fruits | 2,54 g | 1,11 g | 5,50 g |
| Teneur en huile | 18,5 % | 12,4 % | 27,5 % |
| Teneur en eau | 55,2 % | 39,0 % | 67,2 % |
| Teneur en matière sèche non grasse | 26,3 % | 18,1 % | 38,4 % |
| Rendement biologique ¹ | 0,72 | 0,43 | 1,05 |
| Poids moyen de matière sèche par fruit | 1,14 g | 0,56 g | 2,11 g |
| Rendement moulin calculé ² | 17,1 % | 10,8 % | 27,0 % |

Notes

1. Rapport de la teneur en huile sur la teneur en matière sèche non grasse, ou aptitude des fruits à constituer un bon support pour la production de matière grasse.
2. Le « rendement » est un terme utilisé en permanence dans les moulins à huile, pour définir la quantité d'huile produite à partir d'un poids donné d'olives. Il est exprimé en litres pour 100 kilogrammes d'olives, contrairement à la teneur en huile, qui est exprimée en kilogrammes d'huile pour 100 kilogrammes d'olives. Il est toujours inférieur à la teneur en huile, car il est impossible, avec des moyens mécaniques, d'extraire toute l'huile présente dans les olives.

La fabrication de l'huile consiste tout d'abord à broyer les olives. Cette étape est très importante car la qualité de l'huile en dépend. En effet, si le procédé n'est pas réalisé dans de bonnes conditions, il risque d'y avoir une détérioration de l'huile et une perte de certains composés [4]. Il est important de noter que dans le procédé de fabrication de l'huile d'olive ne figure que les traitements physiques (broyage, malaxage, centrifugation, etc...), contrairement aux autres huiles végétales qui sont extraites par l'action de solvants organiques et doivent subir une étape de raffinage. Par conséquent, l'huile d'olive est la seule huile végétale consommée sous sa forme crue [5]. C'est une des raisons pour laquelle cette huile possède autant d'arômes alors que les huiles végétales raffinées sont souvent inodores, insipides, et parfois même incolores [6].

Une fois la fabrication terminée, cette huile possède des caractéristiques qui accroissent l'intérêt des consommateurs. Durant ces dernières années, sa consommation et sa popularité ont fortement augmenté notamment grâce à la publicité faite sur le régime crétois.

I 3 Les différents types d'huiles d'olive [2]

I 3 1 Huile d'olive vierge

Huiles obtenues à partir du fruit de l'olivier uniquement par des procédés mécaniques ou d'autres procédés physiques, dans les conditions, thermiques notamment, qui n'entraînent pas d'altération de l'huile, et qui n'a subi aucun traitement autre que le lavage, la décantation, la centrifugation et la filtration, à l'exclusion des huiles obtenues par solvant ou par des procédés de réestérification, et de tout mélange avec des huiles d'autre nature.

I 3 2 Huile extra vierge

Huile d'olive vierge dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique, est au maximum de 1 g pour 100 g et dont la note de dégustation est supérieure ou égale à 6.5. Les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

I 3 3 Huile d'olive vierge

(L'expression " fine " pouvant être employée au stade de la production et du commerce de gros) :

Huile d'olive vierge dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique, est au maximum de 2 g pour 100 g et dont la note de dégustation est supérieure ou égale à 5.5. Les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

I 3 4 Huile d'olive vierge courante

Huile d'olive vierge dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique, est au maximum de 3.3 g pour 100 g et dont la note de dégustation est supérieure ou égale à 3.5. Les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

I 3 5 Huile d'olive lampante

Huile d'olive vierge dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique, est supérieure à 3.3 g pour 100 g ou la note de dégustation est inférieure à 3.5. Les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

I 3 6 Huile d'olive raffinée

Huile obtenue par le raffinage d'huiles d'olive vierges, dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique, ne peut être supérieure à 0.5 g pour 100 g et dont les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

I 3 7 Huile d'olive

Huile constituée par un coupage d'huile d'olive raffinée et d'huiles d'olive vierges autres que lampante, dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique, ne peut être supérieure à 1.5 g pour 100 g et dont les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

I 3 8 Huile de grignons d'olive brute

Huile obtenue par traitement au solvant des grignons d'olive, à l'exclusion des huiles obtenues par des procédés de réestricification et de tout mélange avec des huiles d'autre nature, et dont les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

I 3 9 Huile de grignons d'olive raffinée

Huile obtenue par le raffinage d'huile de grignons d'olive brute, dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique, ne peut être supérieure à 0.5 g pour 100 g et dont les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

I 3 10 Huile de grignons d'olive

Huile constituée par un coupage d'huile de grignons d'olive raffinée et d'huiles d'olive vierges autres que lampante, dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique, ne peut être supérieure à 1.5 g pour 100 g et dont les autres caractéristiques sont conformes à celles prévues pour cette catégorie.

I 4 Facteurs influant la qualité de l'huile d'olive

La qualité de l'huile d'olive est influencée par plusieurs facteurs climatiques, géographiques, pédologiques et génétiques ; ainsi que par le mode d'extraction, les pratiques culturales et les conditions de stockage.

Cette qualité dépend en premier lieu des olives dont elle provient et par la suite des différentes étapes qui s'étendent de la production à la cueillette des olives et de la fabrication à la conservation de l'huile [7].

I 4 1 Facteurs climatiques

Le climat a une influence importante sur la maturité, donc sur la composition chimique de l'huile d'olive. Des travaux de recherche réalisés par Aparicio ont prouvé que les structures cycliques de l'huile d'olive sont affectées par le climat [8].

La lumière et la température affectent la concentration en acide gras de l'huile d'olive. La composition en acides gras insaturés et principalement en acide linoléique augmente avec la diminution de la température [9].

I 4 2 Facteurs géographiques

Les olives cultivées dans différentes zones géographiques présentent des caractéristiques différentes.

La qualité de l'huile d'olive est affectée par l'altitude. Cette dernière affecte la composition de l'huile d'olive en acides gras, principalement l'acide oléique. Les olives cultivées à haute altitude donnent des huiles riches en acide gras monoinsaturés, bien que les olives cultivées à faible altitude donnent des huiles riches en acides gras saturés donc plus stable. De même elle présente un effet sur l'acidité, l'indice de peroxyde, l'indice d'iode et la teneur en polyphénols [9-10].

I 4 3 Facteurs pédologiques

L'influence du sol sur la qualité de l'huile d'olive est un phénomène assez complexe. Plusieurs facteurs tels que la nature du sol, le pH et la composition chimique se mettent en jeu et peuvent influencer la qualité d'une huile.

En général, les terres grasses produisent comparativement des huiles moins aromatiques que les terres maigres avec des arbres moins productifs [7]. De plus, les huiles provenant des sols calcaires ont une acidité plus basse que celles des sols argileux.

I 4 4 Mode d'extraction

Les procédés d'extraction connus peuvent altérer la qualité de l'huile d'olive en affectant sa stabilité durant la conservation. Deux systèmes d'extraction sont utilisés : le système traditionnel ou procédé discontinu et les systèmes modernes ou procédés continus.

Les huiles produites par le système continu contiennent des taux élevés en polyphénols, ce qui leur confère une résistance contre l'oxydation pour un stockage à long terme. Les huiles d'olives extraites par le système continu ont une acidité inférieure à 1%. Tandis qu'en mode discontinu, elle devient légèrement supérieure à 1% [9].

I 4 5 Pratiques culturales

L'huile tirée des olives dépend du stade de maturation auquel les fruits ont été récoltés. La composition en acides gras saturés comme l'acide palmitique décroît durant la période de maturation, tandis que celle de l'acide oléique et linoléique augmente [11].

La date et le type de récolte, le système d'irrigation, la lutte contre les ravageurs et le type de cultivar doivent aussi être pris en considération dans l'étude de l'effet des pratiques culturales sur la qualité de l'huile.

Références bibliographiques

- [1] F. Luchetti ; Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2002, 104, 559-563.
- [2] <http://www.internationaloliveoil.org>
- [3] A. Ranalli, S. Contento, C. Schiavone, N. Simone ; Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2001, 103, 228-238.
- [4] A. Ranalli, P. Cabras, E. Iannucci, S. Contento, Food Chem. 2001, 73, 445-451.
- [5] F. Gutiérrez, J. L. Fernandez; J. Agric. Food Chem. 2002, 50, 571-577.
- [6] http://fr.wikipedia.org/wiki/Huile_d'olive
- [7] A. Çavusoglu, A. Oktar ; Science et technique 1994, 52,18-24.
- [8] R. Aparicio, L. Ferreiro, V. Alonso; Analytica Chimica Acta 1994, 292, 235-241.
- [9] M. Mouawad, Effet de l'altitude, sol et pressoir sur la qualité d'huile d'olive, mémoire de master en biochimie, Usek, pp.1, 7-14, 23-28, Liban, 2005.
- [10] A. Ranalli, G. De Mattia , M. Patumi, P. Proietti; Grasa y aceites, 1999, 50, 249-259.
- [11]A. Cimato ; Olivae 1990, 31, 20-31.

Chapitre 2

Huile d'olive et prévention

II Huile d'olive et prévention

L'huile d'olive est caractérisée d'une part par sa composition en acides gras, d'autre part par sa richesse en composants mineurs, notamment en anti-oxydants. Le principal constituant lipidique de l'huile d'olive est un acide gras monoinsaturé, l'acide oléique. Celui-ci représente 65 à 80 % des acides gras de l'huile d'olive. La consommation de l'acide oléique a un intérêt indiscutable dans la médecine préventive : ainsi, les maladies cardiovasculaires par athérosclérose, plusieurs pathologies digestives et hépatobiliaires, l'ostéoporose, peuvent être prévenues ou diminuées par la consommation de quantités suffisantes de graisses monoinsaturées. Depuis une trentaine d'années, de nombreux travaux ont été consacrés au rôle de l'huile d'olive dans la prévention de ces pathologies.

La deuxième caractéristique de l'huile d'olive est sa richesse en composants mineurs, et notamment en antioxydants. Ceci est la conséquence de son mode de préparation. L'huile d'olive est obtenue par pression (huile vierge), sans qu'interviennent les étapes chimiques du raffinage (habituellement utilisé pour la plupart des huiles alimentaires). Ce mode d'extraction n'a pratiquement pas varié au cours des siècles. La méthode d'extraction par pression permet de conserver dans l'huile de nombreux composants présents dans le fruit. Cependant, bien qu'elles soient présentes en très petites quantités, ces substances mineures sont suffisantes pour conférer à l'huile d'olive des propriétés particulièrement importantes, notamment dans son usage thérapeutique. Il s'agit principalement de pigments (chlorophylle), de vitamines diverses (α -tocophérol notamment), de substances aromatiques. L'huile contient aussi plusieurs agents anti-oxydants naturels (en plus de la vitamine E), dans des proportions qui sont favorables pour prévenir le vieillissement et les maladies cardiovasculaires. Si l'huile d'olive est si différente des autres huiles alimentaires obtenues par raffinage, c'est probablement en partie grâce à ces composants dont la nature n'est pas encore complètement élucidée [1].

II 1 Huile d'olive et prévention des maladies cardiovasculaires ischémiques

Le rôle des acides gras monoinsaturés dans le métabolisme du cholestérol a été particulièrement étudié depuis les études épidémiologiques de Keys [2]. Pendant longtemps, l'acide oléique alimentaire était considéré comme neutre vis-à-vis du cholestérol sanguin.

Cette opinion a été réévaluée à la lumière des travaux expérimentaux récents [3]. Pour résumer ces études, on peut dire que par comparaison avec un régime riche en graisses saturées, le régime monoinsaturé réduit le cholestérol total et le cholestérol des LDL, et n'affecte pas le cholestérol des HDL. Par comparaison avec un régime riche en acides gras polyinsaturés, le régime riche en monoinsaturés a le même effet sur le cholestérol total et le cholestérol des LDL mais augmente le cholestérol des HDL. Par ailleurs, comparé à un régime pauvre en graisses et riche en hydrates de carbone, le régime monoinsaturé réduit le cholestérol total et les triglycérides, et augmente le cholestérol des HDL. Depuis quelques années, plusieurs travaux ont été consacrés aux effets des acides gras monoinsaturés de l'alimentation sur le métabolisme des lipoprotéines.

II 2 Effet sur le métabolisme des lipoprotéines

Quelques auteurs ont suggéré qu'une augmentation de l'activité des récepteurs spécifiques des LDL pourrait être à l'origine de cette réduction de cholestérol LDL observée sous l'effet des acides gras monoinsaturés. Il a été montré une corrélation positive entre le pourcentage d'acides gras monoinsaturés dans le régime et le catabolisme des LDL [4]. Les acides gras monoinsaturés influencent également le métabolisme des HDL. Il est maintenant bien établi que la fraction HDL a un effet protecteur vis-à-vis de l'athérosclérose. En fait, ces lipoprotéines sont impliquées dans la captation du cholestérol cellulaire, première étape du transport de retour du cholestérol. La capacité des HDL à retirer le cholestérol cellulaire (efflux de cholestérol) a été mesurée sur des fibroblastes en culture en présence d'HDL obtenues après des régimes comportant différentes graisses. L'efflux de cholestérol était plus élevé en présence d'HDL obtenues après un régime d'huile d'olive qu'après un régime riche en acides polyinsaturés ou un régime de graisses laitières, saturées. L'augmentation de l'efflux du cholestérol cellulaire paraît être la conséquence d'une plus grande fluidité des HDL obtenues après un régime à l'huile d'olive [5].

II 3 Effet sur l'oxydation des lipoprotéines

Les propriétés antioxydantes de l'huile d'olive paraissent jouer un grand rôle dans la prévention des maladies cardiovasculaires. Les modifications oxydatives des LDL, liées à l'oxydation des acides gras polyinsaturés constituent une étape-clé de la pathogénie de l'athérosclérose. Plusieurs études ont comparé les effets de régimes riches en monoinsaturés

avec des régimes riches en polyinsaturés sur la capacité des LDL à développer des modifications oxydatives. Il a été démontré que les LDL d'individus consommant des graisses monoinsaturées sont moins sensibles aux modifications oxydatives que les LDL des individus recevant des régimes polyinsaturé [6].

II 4 Huile d'olive et pression artérielle

Un certain nombre d'études ont montré que l'huile d'olive était favorable pour réguler la pression artérielle. Les pays qui consomment des quantités élevées de graisses monoinsaturées ont des niveaux moyens de pression systolique et diastolique plus bas que les régions consommatrices de graisses saturées. Dans une étude multicentrique conduite dans huit villes d'Italie, ont été étudiées les relations entre consommation d'huile d'olive et tension artérielle sur plus de 4 000 hommes et femmes âgés de 20 à 59 ans [7]. Cette étude a montré que les gros consommateurs d'huile d'olive avaient une tension artérielle et un cholestérol sanguin plus bas que les faibles consommateurs.

Cette constatation épidémiologique a d'ailleurs été confirmée par des études expérimentales chez l'animal et même dans des études cliniques humaines. Il a été suggéré qu'un pourcentage accru d'acide oléique membranaire pouvait influencer favorablement sur les transports ioniques au niveau des cellules des endothéliums vasculaires.

II 5 Huile d'olive et équilibre glycémique

La plupart des recommandations diététiques pour les patients ayant un diabète non insulino-dépendant incluent un apport accru d'hydrates de carbone complexes, une augmentation des fibres et une diminution des graisses, en particulier des acides gras saturés. Un régime de restriction en graisse est souvent nécessaire puisque l'obésité est un problème rencontré chez la plupart des sujets atteints d'un diabète non insulino-dépendant. Toutefois, des données provenant d'études récentes ont démontré qu'un régime à prédominance d'acides gras monoinsaturés et relativement riche en graisses (40 % de l'apport calorique total), peut être efficace et plus facile à accepter qu'un régime riche en hydrates de carbone et pauvre en graisses. De plus, il y a un certain nombre de preuves faisant apparaître une amélioration de l'équilibre glycémique évalué par la glycémie, la glycosurie et l'hémoglobine glyquée, avec une diminution des besoins en insuline chez les patients consommant un régime à prédominance d'acides gras monoinsaturés [8].

II 6 Huile d'olive et fonctions digestives

Connues depuis l'Antiquité, les propriétés digestives de l'huile d'olive ont conduit à des utilisations nombreuses, notamment dans le traitement des troubles gastriques et biliaires, et de la constipation. La motricité gastrique est stimulée par les acides gras monoinsaturés, et le temps de vidange gastrique est réduit, comparativement aux graisses saturées.

En fait, les principaux effets digestifs de l'huile d'olive portent sur le fonctionnement biliaire.

Elle est en effet à la fois cholérétique (stimule la sécrétion hépatique de la bile), et cholécystokinétique (favorise l'évacuation du contenu de la vésicule biliaire) [9].

II 7 Huile d'olive, croissance et minéralisation osseuse

Des travaux expérimentaux, chez le rat, ont montré qu'un régime riche en acide oléique permettait une meilleure croissance osseuse que des régimes riches en saturés et même en polyinsaturés. D'autre part, dans une étude épidémiologique transversale évaluant la densité osseuse de femmes adultes vivant dans le midi de la France, il a été montré que seulement deux paramètres étaient associés à une bonne minéralisation osseuse : l'activité physique et la consommation régulière d'huile d'olive [10].

Les régimes à base d'huile d'olive sont associés à :

- ✚ une concentration basse de LDL athérogènes,
- ✚ une concentration élevée d'HDL protectrices,
- ✚ une diminution de l'oxydabilité des LDL,
- ✚ une incidence faible de maladies cardiovasculaires
- ✚ ischémiques.

Cette huile a aussi des effets favorables sur :

- ✚ la pression artérielle,
- ✚ l'équilibre glycémique chez le diabétique,
- ✚ la sécrétion biliaire,
- ✚ la sécrétion gastrique.

Conclusion

Il apparaît maintenant clairement qu'en plus de ses qualités organoleptiques, l'huile d'olive a un intérêt indiscutable dans de nombreux domaines de la médecine, et en particulier dans la prévention des maladies cardiovasculaires.

Références bibliographiques

- [1] B. Jacotot; Nutr. Clin. Métabol. 1996, 10, 7-9
- [2] A. Keys, Coronary heart disease in seven countries; Circulation 1970, 41, 163-183
- [3] B. Jacotot; Cath. Nutr. Diet. 1988, 23, 211-214.
- [4] M. F. Baudet, C. Datchet, M. Lassere; J. Lip. Res 1984, 25, 456-468.
- [5] R. Sola, M. F. Baudet, C. Motta ; Biochim. Biophys. Acta 1990, 1043, 43-51.
- [6] E. M. Berry, S. Eisenberg, D. Haratz; Amer. J. Clin Nutr. 1991, 53, 899-907
- [7] M. Trevisan, V. Krogh, J. Freudenheim; JAMA, 1990, 263, 688-692.
- [8] A. Garg, A. Bonanome, S. M. Grundy; N. Engl. J. Med. 1988, 319-329.
- [9] A. Charbonnier, Hepatologia 1961, 7, 391-401.
- [10] A.M. Laval-Jeantet, P. Gen, C. Bergot; correlation between bone density measurement and nutritional status. In Osteoporosis, Ed Christiansen, Copenhaguen 1984, 305-309.

Chapitre 3

Composition d'huile d'olive

III Composition de l'huile d'olive

Une étude menée par Ramon Aparicio et al [1] a décrit différents constituants de l'huile d'olive. Pour cela, il les a classés en deux groupes :

- ✚ Les substances saponifiables qui représentent environ 98% de la composition chimique telles que des triglycérides des glycérides, des esters d'acides gras ou des acides gras.
- ✚ Les substances insaponifiables avec différentes familles de composés qui représentent seulement 2% de la composition. On peut citer par exemple : des stérols, des hydrocarbures, des pigments, des phénols, des flavonoides ou des composés volatils.

III 1 Substances saponifiables

III 1 1 Acides gras

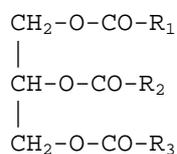
Concernant les substances saponifiables, les acides gras libres jouent un rôle important. Parmi ceux-ci, on compte environ 14% d'acides gras saturés, 72% de mono-insaturés et 14% de poly-insaturé. Parmi les plus importants, nous trouvons : l'acide oléique, l'acide linoléique ou encore l'acide linolénique. Le tableau III-1 résume la composition de l'huile d'olive en acide gras.

Tableau III-1 : Composition en acides gras des huiles d'olive (%) [2]

| Acide gras | Dénomination | Moyenne centrée | Premier quartile | Troisième quartile |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|--------------------|
| C16:0 | Acide palmitique | 11,8 | 10,9 | 12,7 |
| C16:1 ω 9 | Acide hypogéique | 0,12 | 0,11 | 0,14 |
| C16:1 ω 7 | Acide palmitoléique | 0,81 | 0,62 | 1,08 |
| C17:0 | Acide margarique ⁴ | 0,08 | 0,05 | 0,12 |
| C17:1 ω 8 | Acide margaroléique | 0,15 | 0,10 | 0,25 |
| C18:0 | Acide stéarique | 2,2 | 1,9 | 2,7 |
| C18:1 ω 9 | Acide oléique | 72,6 | 68,9 | 75,1 |
| C18:1 ω 7 | Acide <i>cis</i> -vaccénique | 2,3 | 2,0 | 2,7 |
| C18:2 ω 6 | Acide linoléique | 7,9 | 6,5 | 10,1 |
| C18:3 ω 3 | Acide linoléique | 0,65 | 0,60 | 0,70 |
| C20:0 | Acide arachidique | 0,37 | 0,34 | 0,42 |
| C20:1 ω 9 | Acide gondoïque | 0,28 | 0,25 | 0,31 |
| C22:0 | Acide béhénique | 0,11 | 0,10 | 0,12 |
| C24:0 | Acide lignocérique | 0,05 | 0,04 | 0,05 |
| Acides gras saturés | | 14,8 | 14,0 | 15,6 |
| Acides gras monoinsaturés | | 76,6 | 73,4 | 79,1 |
| Acides gras polyinsaturés | | 8,6 | 7,2 | 10,8 |

III 1 2 Triglycérides

Un autre type de composé saponifiable sont les triglycérides. Ce sont des esters dérivés du glycérol. Cet alcool possède trois fonctions hydroxyles. Si une seule de ces fonctions hydroxyles est libre, il s'agit de diglycérides et si deux des fonctions hydroxyles sont libres, on parle de monoglycérides.



Où R₁, R₂ et R₃ sont des acides gras. Les trois acides gras ne sont pas nécessairement les mêmes.

III 1 3 Cires

La teneur en cires varie d'une huile à une autre [3]. Le profil de ces esters des acides gras et des alcools gras constitue un indicateur intéressant pour la qualité et la pureté des huiles d'olive vierges. Les cires peuvent distinguer entre les huiles d'olive raffinées et les huiles d'olive pulpes. La première catégorie contient un pourcentage élevé de C_{36} et C_{38} par rapport à la teneur en C_{42} , C_{44} et C_{46} inversement à la deuxième catégorie. La teneur des cires pour l'huile extra vierge et vierge et ordinaire est inférieure à 250 ppm et inférieure à 350 ppm pour les autres huiles.

III 2 Substances insaponifiables

Dans ce deuxième groupe, on retrouve différents types de composés à savoir les stérols, les hydrocarbures, les alcools, les tocophérols et enfin les composés volatils. Dans cette partie, nous allons tenir compte que des substances insaponifiables dont la masse moléculaire est supérieure à 350-400 g/mol.

III 2 1 Stérols

Les stérols sont les composés prépondérants parmi les substances insaponifiables. Ils sont présents dans la plupart des matières grasses et des huiles végétales. Ils sont également caractéristiques de l'authenticité des huiles végétales. L'huile de colza par exemple contient une quantité importante de brassicastérol (100-1100 mg/Kg pour canola), tandis que l'huile d'olive contient de grandes quantités de β -sitostérol (683-2610 mg/kg) et Δ^5 -avanastérol (34-266 mg/kg), le Δ^7 -stigmastérol qui est présent en grande quantité dans les huiles de carthame (300-550 mg/kg) et les huiles de tournesol (150-500 mg/kg). Ces différences apparentes peuvent être utilisées pour déterminer l'origine botanique et, par conséquent, à détecter l'adultération ou la contamination parmi les huiles végétales [1].

III 2 2 Hydrocarbures

Une deuxième classe de composés insaponifiables est les hydrocarbures. Parmi ceux-ci, on compte des hydrocarbures saturés, des composés aromatiques. Cependant, il est possible de retrouver aussi des hydrocarbures insaturés car lors de l'étape de raffinage (décoloration...), les stérols subissent une réaction de déshydratation pouvant conduire à la

formation d'hydrocarbures insaturés. Par exemple β -sitostérol produit le 3,5-stigmastadiène, le campestérol donne le 3,5-campestadiène et stigmastérol produit le 3,5,22-stigmastadiène. Lanzon et al. [24] a proposé d'utiliser le 3, 5-stigmastadiène comme indicateur dans le cas où l'huile d'olive est mélangée avec d'autres huiles végétales.

III 2 3 Alcools

Une autre classe de composés insaponifiables regroupe les alcools. Tout comme les hydrocarbures, il existe différentes classes d'alcools : des alcools aliphatiques, des tri terpéniques, des diols tri terpéniques.

La teneur des dialcools de tri terpène en huile d'olive vierge supplémentaire ne doit pas dépasser 4,5% de stérols totaux, car les valeurs élevées indiquent la présence d'un mélange de l'huile d'olive pulpe [3].

III 2 4 Tocophérols

Les tocophérols (vitamine E) constituent une classe très importante de composés insaponifiables. En effet, ces composés sont des antioxydants naturels et leur présence confère une certaine stabilité à l'huile d'olive. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer comme exemple l' α -tocophérol, le β -tocophérol, le δ -tocophérol et le γ -tocophérols. La teneur en tocophérol dans l'huile d'olive varie entre 50 et 150 mg/kg [5].

III 2 5 Composés phénoliques

Parmi les composés phénoliques, on trouve des acides tels que l'acide *p*-coumarine l'acide caféique, l'acide vanilique, l'acide gallique et des alcools tels que le tyrosol, hydroxytyrosol. Il semble que ces composés aient un rôle très important dans la stabilité de l'huile d'olive.

En effet, l'étude menée par Pellegrini et al [6] a montré que les polyphénols sont des stabilisants de l' α -tocophérol durant la cuisson de l'huile d'olive. De plus, il semble que certains composés jouent un rôle dans la qualité de l'huile d'olive. En effet, l'étude menée par Angerosa et al [7] a montré que le tyrosol et l'hydroxytyrosol étaient responsables du goût amer et irritant de l'huile d'olive.

III 2 6 Composés volatils

Cette famille de composés est la plus importante pour notre étude, c'est pour cela qu'ils sont présentés à part. de nombreux composés volatils ont déjà été mis en évidence par A.K. Kiritsakis et al. [8]. Il a par ailleurs étudié l'impact olfactif de ces composés sur l'huile d'olive. Les principaux composés volatils caractéristiques d'une huile d'olive sont : des aldéhydes, des alcools, des esters, des cétones et des hydrocarbures.

Les aldéhydes

Cette classe de composés est constituée par une série d'aldéhydes saturés ou insaturés qui va de C_7 à C_{12} avec une prédominance des aldéhydes en C_{10} . Montédoro et al [9] a découvert en 1978 que parmi les principaux composés volatils présents dans l'huile d'olive, on retrouvait l'hexanal et le (E) -hex-2-èneal. Les aldéhydes vont participer, par leurs propriétés olfactives, à l'odeur caractéristique de certaines huiles d'olive et en particulier dans leurs notes vertes. Cependant, la présence de certains aldéhydes n'est pas souhaitée puisqu'ils génèrent une odeur désagréable (odeur rance) comme le pent-2-èneal et le hept-2-èneal.

Les alcools

Tout comme les aldéhydes, certains alcools vont être prépondérants par rapport à d'autres à savoir l'hexanol et le 3-méthylbutan-1-ol. Parmi ces derniers, certains vont avoir un rôle important puisqu'en plus de leur participation à l'arôme de l'huile d'olive, ils vont permettre sa caractérisation. De plus, lors du procédé d'oxydation de l'huile d'olive, d'autres composés apparaissent (qui constituent une fraction importante). Les plus importants étant le pent-1-ène-3-ol, le pentanol, l'hexanol, l'octa-1-ène-3-ol et l'octanol [10].

Autres composés

Les esters présents dans l'huile d'olive sont par exemple le 2-méthylbutanoate d'éthyle, le 2-méthylpropanoate d'éthyle et le cyclohexanoate d'éthyle. Les cétones ne constituent pas une fraction importante puisqu'elles représentent entre 4 et 5% de la fraction volatile [9]. A titre d'exemple, nous pouvons citer : le butan-2-one, la nonan-2-one et la penta-3-one. Ces cétones vont-elles aussi participer à l'arôme de l'huile d'olive

puisque la nona-2-one confère une note fruitée alors que la pentan-2-one possède une odeur douce. Parmi les hydrocarbures volatils nous pouvons citer comme exemple l'octane, le 3-éthyl-octa-1,5-diène, et le déca-3,7-diène.

III 3 Formation des composés volatils

Afin de mieux appréhender l'importance des composés volatils sur l'arôme de l'huile d'olive, il apparaît important de mieux comprendre les modes de formation de ces composés dans cette matrice. La voie la plus décrite, et qui nous intéresse directement est la voie enzymatique de dégradation des lipides appelée « voie de la lipoxygénase ». en effet cette dernière décrit la formation des composés en C₆ responsables de l'arôme caractéristique d'un grand nombre d'huiles d'olive.

Ces composés, qui apparaissent lors du procédé de fabrication de l'huile d'olive, sont issus d'une transformation biologique, faisant intervenir un système enzymatique présent dans l'olive et qui comprend :

- ✚ une Acylhydrolase (notée AH)
- ✚ une lipoxygénase (notée LOX)
- ✚ une hydroperoxyliase qui scinde les peroxydes des acides gras (notée FAHL)
- ✚ une alcool dihydrogénase (notée ADH)
- ✚ une alcool acyltransférase (notée AAT).

Ces enzymes présentes dans les olives, deviennent rapidement actives au moment de la rupture des parois cellulaires, et sont impliquée dans la formation des notes vertes qui couvrent la gamme de doux-fruitée-verte à amer-puissant-vert. Ces notes observées dans l'huile d'olive sont attribué aux composés en C₆ : alcools, aldéhydes, cétones, et esters. Une étude réalisée par F. Angerosa et al [11] présente la formation de ces composés en C₆ (figure III-1).

Les triglycérides, contenus dans l'huile d'olive, sont attaqués par l'acylhydrolase pour former les acides α -linoléique et linoléique. Une fois formés, ces acides sont oxydés grâce à la lipoxygénase. L'absence de composés en C₉ dans l'espace de tête de l'huile d'olive vierge, montre que seule cette lipoxygénase est présente.

Une fois les peroxydes formés, ils sont scindés en hex-3-èneal, hexanal et en oxo acides en C₁₂ grâce à une hydroperoxyliase. Les réactions enzymatiques de ces aldéhydes, contrôlées par des isomérase, des alcools dihydroperoxylase et des estérase, conduisent aux alcools et esters en C₆ correspondant (acétate, proionate, butyrate).

Parmi les composés volatils caractéristiques de l'huile d'olive, on peut également noter les terpénoïdes en particulier en C₁₀ et C₁₅. Ces derniers sont formés dans le végétal en suivant le schéma biosynthétique classique des terpènes [\[12-13\]](#).

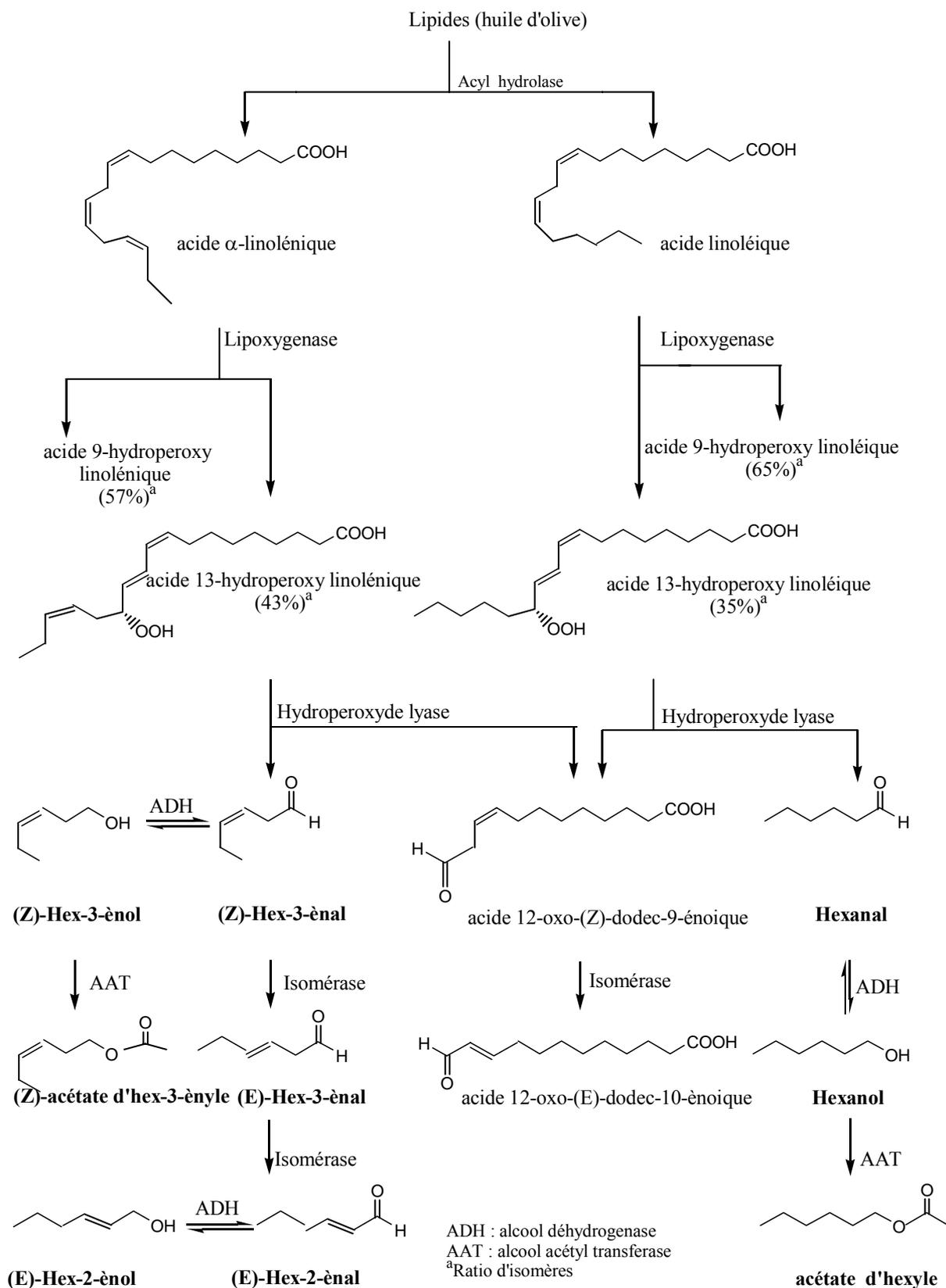


Figure III-1 : Voie Lipoxygénase impliquée dans la formation des composés volatils contenus dans l'arôme de l'huile d'olive vierge.

III 4 Intérêt de l'analyse des composés volatils

III 4 1 Intérêt du contrôle des labels

Il y a un réel intérêt à contrôler les labels de qualité (AOC, agriculture biologique, etc...). Certains producteurs ou commerçants, peu scrupuleux, augmentent leurs profits de façon illégale en coupant l'huile d'olive avec diverses huiles végétales présentant les caractéristiques suivantes :

- ✚ inodores : car elles ne doivent pas être détectées aux différents tests olfactifs ;
- ✚ mêmes propriétés sensorielles que l'huile d'olive [14] (par exemple ajout de l'huile de noix) ;
- ✚ composition à peu près identique à celle de l'huile d'olive [15] comme par exemple de l'huile de tournesol.

De plus, il est important de déceler ces fraudes car ce type de procédé peut se révéler dangereux pour la santé des consommateurs. Nous pouvons citer le cas du « syndrome de l'huile d'olive » qui s'est produit en Espagne en 1981 [16]. Cette affaire est intervenue suite à l'importation d'huile d'olive française qui a entraîné l'intoxication de 20000 personnes. En effet, ces huiles destinées à des fins industrielles ont été raffinées et coupées avec d'autres huiles, notamment de l'huile de colza contenant 2% d'aniline, puis vendues sur des marchés locaux sous l'appellation « pure huile d'olive ». C'est afin d'éviter ce type de contaminations qu'il est important de détecter toute fraude. Ceci, en analysant les huiles d'olive et notamment en se basant sur la teneur de certains composés.

III 4 2 Détection des fraudes et détermination de la qualité des huiles d'olive

Il y a deux types de contrôles réalisés sur l'huile d'olive à savoir : contrôle contre les fraudes et le contrôle de la qualité des huiles (rancissement par exemple).

Concernant les fraudes, nous avons vu qu'il y avait différentes façons de frelater des huiles d'olive. Tout d'abord, il est possible d'ajouter de l'huile de tournesol à l'huile d'olive. Ce type de fraude peut être décelé notamment grâce à un stérol :

Δ -7-stigmastérol car ce composé est présent en grande quantité dans l'huile de tournesol. Par conséquent, si ce composé est présent en grande quantité dans l'huile d'olive, ceci mettrait en évidence une coupure de l'huile d'olive avec de l'huile de tournesol.

Les diols triterpéniques sont des marqueurs de l'appellation huile d'olive extra vierge. Le taux de ces alcools ne doit pas dépasser 4.5%. Dans le cas contraire, cela indiquerait une adultération.

III 4 3 Marqueurs de qualité (fraîcheur)

J. F. Cavalli et al [17] ont observé une diminution plus moins importante de la teneur en (E)-2-hex-2-énal en quelque mois et une augmentation des teneurs des alcools en C₆ tels que le (E)-2-hex-2-énol et l'hexanol. Ils ont constaté également une augmentation des cétones en C₅ tels que la pentan-2-one et pentan-3-one qui sont formées par coupure homolytique de composé intervenant dans la voie lipoxygénase. Tous ces composés peuvent donc être utilisés comme marqueurs éventuels de la fraîcheur d'une huile d'olive.

III 4 4 Oxydation des composés volatils

L'oxydation des triglycérides et leurs dérivés dans l'huile d'olive entraîne des changements dans les propriétés chimiques sensorielles et nutritionnelles des huiles et cela affecte d'une façon directe la qualité de ces dernières [18].

L'oxydation est le résultat d'action de plusieurs facteurs à savoir la composition initiale de l'huile, les conditions de stockage, la lumière, la température et la concentration en oxygène.

A haute température, on observe une augmentation de la vitesse d'oxydation cependant il y a une réduction de la solubilité en oxygène, concentration des radicaux alkoxy augmente relativement aux radicaux peroxy formés initialement ; les radicaux polymériques sont formés à partir des radicaux alkoxy et alkyles [19].

A basse température ou à température modérée, l'oxydation est lente. Les hydroperoxydes sont les composés prépondérants et leurs concentrations augmentent depuis le premier stage d'oxydation ; lorsqu'ils se décomposent en composés mineurs particulièrement en des composés carbonyle, ils vont modifier l'arôme de l'huile d'olive [20].

L'effet de la lumière est exercé à travers les composés mineurs dans l'huile d'olive tels que les pigments, où ils sont électriquement excités par l'absorption de la lumière, ils vont

transférer leur énergie supplémentaire aux molécules d'oxygènes constituant ainsi un milieu favorable pour l'addition des acides gras [21].

Une concentration élevée d'oxygène, pendant le stockage conduit à une vitesse de formation des hydroperoxydes supérieure à celle de leurs décompositions. Cela conduit à la production des acides carboxyliques [21].

D'après ces considérations, on peut déduire que les cétones et les aldéhydes sont les composés prédominants parmi les composés volatils des huiles stockées à basse température par contre les acides carboxyliques sont les prédominants dans le cas des huiles stockées dans un environnement riche en oxygène et des composés volatils polymériques sont produits à température élevée. Les composés volatils formés pendant l'oxydation modifient la qualité sensorielle des huiles d'olive [22].

Il a été reporté que les facteurs responsables du mauvais goût de l'huile d'olive sont : basse abondance en aldéhydes C₆, alcools C₆, esters formés par la voie lipoxigénase et la présence de plusieurs aldéhydes C₇-C₁₂ et autres composés volatils avec un faible odeur. La détection du rancissement (oxydation) peut être réalisée grâce à différents composés à savoir le pentanal, l'hexanal, l'octanal et le nonanal (qui sont formés lors du procédé d'oxydation) pour les aldéhydes, ainsi que le pent-1-ène-3-ol, le pentanol, l'hexanol et l'oct-1-ène-3-ol et l'octanol [43]. Mais il existe d'autres marqueurs du rancissement comme le pent-2-énal et l'hept-2-énal. Les acides carboxyliques tels que l'acide hexanoïque et l'acide propanoïque sont souvent détectés pendant l'oxydation. Dans le cas de l'oxydation prolongée on peut détecter la présence de 2-pentylfuran et 2-ethylfuran ces derniers composés peuvent être très utile pour distinguer les différents stages d'oxydation.

Cette première partie avait pour but de présenter l'huile d'olive, et montre qu'on peut distinguer deux catégories d'huile d'olive à savoir les huiles de grande distribution et les huiles mono variétales de petits producteurs produites en faibles quantités mais qui reposent sur leurs qualités organoleptiques. C'est dans ce but de préserver cette qualité et de protéger les producteurs d'huiles d'olive contre toute fraude qu'il nécessaire de développer des moyens de contrôles efficaces des huiles d'olive [42].

Références bibliographiques

- [1] R. Aparicio, R. Aparacio-Ruiz; *J. Chromatogr.* 2000, 881, 93-104.
- [2] http://fr.wikipedia.org/wiki/Huile_d'olive
- [3] Official Journal of the Commission of the European Communities, Regulation N°2472/97, L341, 11 December 1997.
- [4] A. Lanzon, T. Albi, A. Cert, J. Gracian; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1994, 71, 285.
- [5] F. Dionisi, J. Prodollit, E. Tagliaferri; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1995, 72, 1505.
- [6] N. Pellegrini, F. Visioli, S. Buratti, F. Brighenti; *J. Agric. Food Chem.* 2001, 51, 6572.
- [7] F. Angerosa, R. Mostallino, C. Basti, R. Vito; *Food Chem.* 2000, 68, 283-287.
- [8] A.K. Kiritsakis; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1998, 6, 673-681.
- [9] G. Montedero, M. Bertuccioli, F. Anichini, in: G. Charalampous and G. Inglet (Eds), *Flavor of Foods and Beverages*, Academic Press, New York, 1978, PP. 247.
- [10] S. Mildner-Szkudlarz, H. Jelén, R. Zawirska-Wojtasiak, E. Wasowicz ; *Food Chem.* 2003, 83, 515-522.
- [11] F. Angerosa, C. Basti, R. Vito; *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 836-839.
- [12] P.J. Teisseirie; *Chimie des substances odorants*, Lavoisier, Paris, 1991, P. 184-189.
- [13] D.V. Banthorpe, B.V. Chariwood; *Chem. Rev.* 1971, 72, 115-149.
- [14] L. D. Consuelo, G. Bianchi, R. Goodacre; *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 6145-6150.
- [15] G. Downey, P. McIntyre, A. Davies; *J. Agric. Food Chem.* 2002, 50, 5520-5525.
- [16] M. Posada, de La Paz, R. M. Philem, I. Abaitua Borda, J. M. Silicia Socias, A. Gomez De La Camara, E. M. Kilbourne; *Food Chem. Toxic.* 1996, 34, 251-257.
- [17] J.F. Cavalli, X. Fernandez, L. Lizzani-Cuvelier, A.M. Loiseau; *J. Agric. Food Chem.* 2004, 88, 151-157.
- [18] M. Rahmani, A.S. Csallany; *J. AM. Oil Chem. Soc.* 1998, 75, 837-843.
- [19] F. Gutierrez, J.L. Fernandez; *J. Agric. Food Chem.* 2002, 50, 571-577.
- [20] J. Velasco, C. Dobarganes; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2002, 104, 661-676.
- [21] R. J. Hamilton, C. Kula, E. Prisk, F.B. Paddley, H. Pierce; *Chemistry of Free Radicals in Lipids*, 1997, 97, 193-199.
- [22] S. Vichi, L. Pizzale, L. S. Conte, S. Buxaderas, E. López-Tamames; *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 6572-6577.
- [23] F. Angerosa; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2002, 104, 630-660.

II Partie pratique

Chapitre 4

Partie expérimentale

IV Partie expérimentale

IV 1 Préliminaire

Le but de ce travail était d'étudier la typicité des huiles d'olive algériennes par l'analyse de leurs arômes et de mettre au point une technique d'analyse simple, rapide et efficace.

La matrice choisie pour cette étude est l'huile d'olive. Au départ, les gens recherchaient le goût particulier de cette huile mais maintenant ce sont ses bienfaits sur la santé qui sont l'objet de tant d'intérêt. Effectivement, il est maintenant reconnu que l'huile d'olive, de part sa composition, a un potentiel énorme de diminuer le risque de maladies cancérogènes chez l'être humain. L'huile d'olive permet de diminuer les risques de maladies cardiaques en empêchant la formation de caillot de sang causant les infarctus. Elle améliore la santé du cœur en permettant aussi de diminuer les niveaux sanguins du mauvais cholestérol et des triglycérides causant ces problèmes. Il semblerait aussi que la consommation d'huile d'olive permette de diminuer légèrement l'hypertension. Ce qui justifie le choix de cette matrice naturelle.

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi d'extraire les composés volatils des huiles d'olive par HS-SPME puis de les analyser par CG-FID. Les résultats chromatographiques bruts de tous les échantillons permettent de construire une matrice de données (composés ou indice de rétention * abondance).

Pour débiter, nous avons tout d'abord approfondi l'étude de la reproductibilité de la technique. Pour cela, nous avons analysé chaque échantillon trois fois. Les résultats obtenus montrent que la technique est suffisamment reproductible pour cette étude. Il est important de rappeler que pour que la reproductibilité soit maximale, les échantillons doivent être dans les mêmes conditions à savoir : même temps d'équilibre, même temps d'adsorption et de désorption, même chromatographe et mêmes conditions d'analyse.

Nous avons ainsi analysé 12×4 échantillons d'huile d'olive dans lesquels nous avons mis en évidence 100 composés volatils, ce qui donne une matrice de 12×100.

IV 2 Analyse des composés volatils

IV 2 1 Extraction des produits volatils présents dans l'huile d'olive

Avant l'analyse des produits volatils contenus dans l'huile d'olive par CPG/MS, il est nécessaire de passer par une étape d'extraction pouvant s'avérer longue et coûteuse. Pour séparer les produits volatils de leur matrice, il existe différentes méthodes : l'extraction liquide-liquide (LLE), l'extraction sur phase solide (SPE) ou encore l'extraction sur fluide super-critique (SFE). Ces méthodes présentent divers inconvénients comme des coûts élevés et des durées de préparation excessives.

Au préalable de cette étude, il apparaît nécessaire de présenter les différentes techniques d'extraction adaptées à la problématique. Cela nous a conduits à sélectionner les techniques d'extraction « headspace » (espace de tête). La technique sélectionnée doit être la plus simple possible, rapide, efficace, reproductible et répétable. Il existe plusieurs techniques à savoir :

- ✚ l'espace de tête statique (« Static Headspace ») : SHS
- ✚ l'espace de tête dynamique (« Dynamic Headspace ») : DHS
- ✚ la Micro-Extraction en phase solide (« Solid Phase Microextraction ») : SPME
- ✚ l'adsorption sur un barreau magnétique imprégné d'une phase stationnaire en PDMS (« Headspace Sorptive Extraction ») : HSSE
- ✚ la désorption thermique (« Direct Thermal Desorption ») DTD.

Le principe de l'espace de tête statique (SHS) consiste à introduire l'échantillon dans un récipient fermé puis extraire la phase gazeuse en équilibre avec l'échantillon. On prélève entre 1 et 5 ml de la phase gazeuse à l'aide d'une seringue à gaz, soit à l'aide d'une boucle d'injection, puis on injecte cet échantillon gazeux dans le chromatographe (CG). Bien que cette méthode soit rapide, simple, avec peu de préparation de l'échantillon [1], elle n'est pas trop utilisée pour analyser les composés volatils de l'huile d'olive car elle est peu sensible [2].

Le principe de tête dynamique (DHS) est de travailler non pas dans un récipient clos mais de faire passer un gaz vecteur tel que de l'azote soit en surface soit dans le liquide (barbotage). Les composés sont ensuite retenus dans un piège (Tenax par exemple) puis on procède à la désorption du piège en vue d'une injection en CG [3].

Le principe de la SPME en espace de tête (HS-SPME) est d'introduire l'échantillon (solide ou liquide) dans un flacon fermé par un septum. On laisse ensuite l'échantillon s'équilibrer c'est-à-dire que les composés volatils vont saturer la phase gazeuse. On prélève ensuite ces composés à l'aide d'une seringue qui contient à son extrémité une fibre de silice recouverte d'un polymère qui va adsorber les composés. Cette méthode se révèle être simple, avec comme système de désorption un injecteur split/splitless de CG traditionnel.

La technique HSSE, qui est une évolution de la SPME, consiste à adsorber les composés sur un barreau magnétique recouvert d'un film poreux apolaire (PDMS) puis on procède à la désorption thermique des composés volatils qui sont ensuite piégés par cryogénéisation à -50°C puis injectés dans un CG/MS et ou CG-FID. La limite de cette méthode est qu'elle ne permet pas l'utilisation que d'une phase stationnaire [4].

La dernière technique est la thermodésorption (DTD). Il est important de noter que ce n'est pas une technique d'extraction de l'espace de tête. En effet, le principe consiste à déposer une petite quantité ($5\mu\text{l}$) d'huile d'olive sur un tampon de laine de verre placé dans un tube de désorption thermique. Les composés organiques sont alors extraits sous l'action conjointe de la température et du gaz vecteur puis piégés dans l'injecteur à -50°C , enfin il sont injectés dans le chromatographe.

Une étude menée au laboratoire par J. F Cavalli et al. [1] a comparé les résultats obtenus avec ces techniques d'extraction appliquées à l'huile d'olive.

Les résultats de cette étude montre que la SHS est une méthode d'extraction simple et rapide (peu de préparation de l'échantillon), mais elle n'est pas très adaptée pour analyser les échantillons d'huiles d'olive car cette technique possède une faible sensibilité, et extrait peu de composés volatils.

Le DHS se révèle être très performant pour extraire les composés volatils puisqu'il en extrait bien plus que les autres techniques cependant, lors des différents tests, son manque de répétabilité limite l'utilisation de cette technique d'extraction pour notre étude. En effet, elle est trop peu répétable pour permettre des comparaisons.

La SPME est une méthode d'enrichissement sans solvant qui est couramment utilisée pour analyser les huiles d'olive. Les résultats obtenus sur l'huile d'olive montre que cette technique possède une meilleure sensibilité que le SHS mais aussi une bonne répétabilité.

Concernant la HSSE, les résultats sont comparables avec ceux de la SPME puisque les mêmes composés sont extraits. La limite de cette méthode est l'utilisation d'un désorbeur thermique et sa difficulté à mettre en œuvre. Ce qui ne permet pas de faire les analyses de routines.

La dernière technique à savoir la DTD, n'est pas sélectionnée car elle permet d'extraire des composés de poids moléculaire plus élevé. De plus, cette méthode nécessite un désorbeur thermique ainsi qu'un injecteur à programmation variable de température.

En conclusion, cette étude a permis de sélectionner la SPME comme une méthode de choix pour les analyses des produits volatils dans les huiles d'olive [1]. C'est une miniaturisation de l'extraction sur une phase solide qui a été développée par Arthur et Pawliszyn en 1990 [5]. Cette technique offre des avantages certains :

- ✚ Rapidité (temps de préparation réduits de 70%)
- ✚ Réduction de l'utilisation de solvants et donc des rejets
- ✚ Economique et réutilisable : une centaine d'extractions peuvent être réalisées en moyenne avec une même fibre
- ✚ Sélective, elle permet l'analyse sélective de composés présents dans une matrice
- ✚ Ne nécessite qu'une faible quantité d'échantillon

La SPME a montré une grande efficacité pour l'extraction des produits volatils de l'huile d'olive dans de nombreuses études [6-10].

IV 2 2 Principe de la SPME

1 Appareillage

Une unité de SPME est constituée d'une fibre de silice fondue, enrobée d'un matériau polymère mélangé parfois avec un adsorbant solide. La fibre est fixée sur un piston en acier protégé par une aiguille (Figure IV- 1).

La première étape de l'extraction consiste en un équilibre de partage entre la phase solide (la fibre) et la phase gazeuse. Les solutés présents vont être plus au moins adsorbés suivant leur affinité avec la fibre. Elle est constituée d'un polymère (longueur 1 cm, épaisseur de 7 à 100 μm) enrobant une fibre de silice. L'ensemble est protégé par une aiguille creuse amovible. Cette aiguille sert à percer le septum du flacon contenant l'échantillon à analyser.

La fibre est alors déployée hors de l'aiguille et plongée, soit directement dans l'échantillon, soit au-dessus (espace de tête), pendant un certain temps. L'échantillon est placé dans un bloc chauffant thermostaté dont la température est fixée car elle peut influencer l'extraction. Une fois les produits extraits, la fibre est immédiatement déployée dans l'injecteur du CPG.

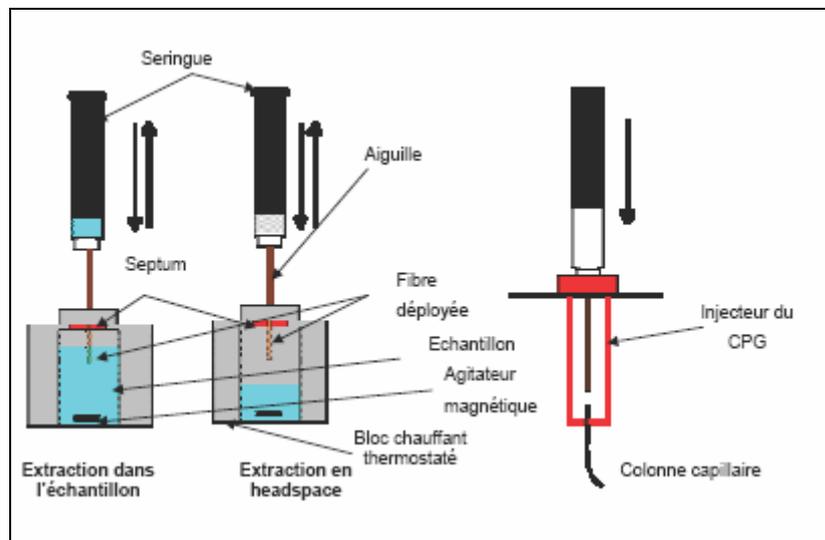


Figure IV-1 : Schéma de principe de la Micro-extraction sur une phase solide.

2 Paramètres d'optimisation de la SPME

Dans le but d'obtenir une extraction optimale des composés volatils dans l'espace de tête « headspace » présents dans huile d'olive, il est nécessaire de :

- ✚ Choisir la fibre extrayant un maximum de composés
- ✚ Déterminer le temps d'équilibre mis pour atteindre l'équilibre
- ✚ Trouver la température d'extraction optimale
- ✚ Optimiser la durée et la température de la désorption

a) Choix de la fibre

Afin d'effectuer une extraction optimale, il faut tenir compte des propriétés physico-chimiques des composés et des caractéristiques des différentes fibres (épaisseur, polarité et porosité de la phase).

Le choix de la fibre est difficile étant donné le grand nombre de composés volatils et les propriétés physico-chimiques différentes. Plusieurs études comparatives ont été réalisées pour tester la capacité de plusieurs fibres à extraire les produits volatils de la matrice de l'huile de l'olive à savoir : PDMS, CAR/PDMS, CW/DVB et DVB/CAR/PDMS [11]. La fibre la plus adéquate au vu du nombre de composés extraits et du rapport signal/bruit s'est révélée être DVB/CAR/PDMS.

b) Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre

Etant donné que la technique headspace est une technique dont le processus est un équilibre entre l'espace de tête et la phase liquide constituée par l'huile d'olive, il est important de déterminer si un équilibre est effectivement atteint, et si c'est le cas, quel est le temps mis pour atteindre cet équilibre. Plusieurs travaux parlent d'un temps de 60 mn à 25°C [12].

c) Température d'extraction

La température d'extraction contrôle la vitesse de diffusion du soluté dans la fibre. En augmentant la température, la mobilité des composés augmente du fait que l'agitation thermique réduit l'influence des interactions électrostatiques et favorise donc l'adsorption. Le plus souvent, si la température est trop élevée l'extraction est défavorisée.

JF cavalli [1] a utilisé une température de 25°C pour un temps d'extraction égal à 90 mn ; Pour sa part S. Vichi [11] a trouvé qu'une température de 40°C avec un temps d'extraction de 30 mn peut donner une analyse performante.

d) Temps d'extraction

Plusieurs études ont fait l'objet d'optimiser le temps d'adsorption pour une fibre de DVB/CAR/PDMS, pour cela, différents temps ont été testés à savoir : 10, 30, 60, 90, et 120 mn à 25°C. Le meilleur rapport absorbance/temps est obtenu avec un temps d'adsorption de 90min [1]. Vichi et al. a testé les temps suivants : 10, 20, 30 et 40 mn à 40°C [11], ils ont trouvé que 30 mn est suffisant pour une extraction optimale.

e) Température de désorption

La température de désorption d'un soluté de la fibre dépend de son point d'ébullition et donc de la température de l'injecteur. Si la température est trop élevée, une baisse de la réponse de certains composés a pu être observé [13].

Il a également été remarqué que les effets de la température de désorption varient selon les fibres [14].

La température de désorption qui correspond à la température de l'injecteur a été fixée à 250°C.

f) Durée de la désorption

Afin de vérifier que tous les composés ont été bien désorbés de la fibre, un blanc a été effectué. Aucun résidu n'a été observé. Dans notre cas la durée de désorption est fixée à 4 mn [11].

Avant chaque nouvelle extraction, la fibre est conditionnée 5 mn thermiquement (à 250°C) pour éviter tout effet mémoire de molécules mal désorbées.

IV 2 3 Huiles d'olive utilisées

12 échantillons d'huiles d'olives algériennes de différentes variétés et différentes régions de la production 2004 sont choisis pour analyse.

1 Echantillonnage pour l'analyse de l'espace de tête

5 g d'huile d'olive sont introduits dans un flacon de 10 ml. Une fois cette quantité introduite, le vial est rapidement fermé avec un septum en PTFE/ silicone ; on laisse ensuite équilibrer l'échantillon pendant une heure. Avant chaque extraction, la fibre est conditionnée pendant 5 min à 250°C. Les composés sont ensuite extraits de l'espace de tête à l'aide d'une fibre DVB/CAR/PDMS pendant 90 min puis la fibre est désorbée dans l'injecteur split/splitless du chromatographe, chauffé à 250°C. Avant chaque analyse la fibre est conditionnée à 250°C pendant 5 minutes.

2 Analyse par CG-FID

Les échantillons sont analysés sur un chromatographe HP 5890.

Caractéristiques du chromatographe utilisé :

- ✚ Colonne capillaire apolaire HP1 (50m ×0.2mm ×0.33µm).
- ✚ Températures : injecteur et détecteur à 250°C.
- ✚ Gaz vecteur : azote avec une pression de 30 psi
- ✚ Programmation de la température : 60 ° C pendant 5 min, 2°C/min jusqu'à 180°C puis 10°C/min jusqu'à 250°C pendant 20 min.
- ✚ Mode splitless.

IV 2 4 Analyse par CG-MS

Les différents échantillons d'huile d'olive sont aussi analysés en utilisant le CG/SM sur un chromatographe HP 5890 séries II couplé à un spectromètre de masse HP 5971A.

Caractéristiques du chromatographe utilisé :

- ✚ Colonne capillaire apolaire HP1 (50m ×0.2mm ×0.5µm).
- ✚ Températures : injecteur et détecteur à 250°C.
- ✚ Gaz vecteur : hélium avec une pression de 25 psi
- ✚ Ionisation par impact électronique : 70 eV
- ✚ Programmation de la température : 60 ° C pendant 5 min, 2°C/min jusqu'à 250°C.
- ✚ Mode splitless.

Les indices de rétention de chaque composé sont déterminés en injectant une série d'alcane linéaires du C₅ à C₂₈. l'identification des composés est obtenue par comparaison des spectres obtenus avec les spectres de masse de référence contenus soit dans les bibliothèques commerciales (Willey) soit dans des bibliothèque créés par le laboratoire à partir de produits purs. Une fois les composés identifiés, il est possible de les contrôler en comparant leurs indices de rétentions avec ceux de la littérature.

Cette étude a été réalisée au laboratoire de Chimie des Molécules Bioactives et des Arômes, université de Nice France sous la direction scientifique de Madame Louissette Lizzani-Cuvelier, assisté par Monsieur Xavier Fernandez.

IV 3 Approche analytique

Notre objectif est de mettre en évidence la « typicité des huiles d'olive algérienne », pour cela nous avons étudié des huiles d'olive de différentes variétés. Le traitement statistique de toutes ces analyses devrait nous permettre de distinguer les différentes classes, c'est-à-dire des huiles d'olive qui peuvent avoir des compositions différentes en produits volatils.

Ce travail permettra de sélectionner les huiles d'olive typiques de chaque groupe, que nous étudierons par couplage chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse (CG/MS) afin d'identifier les composés volatils responsables de ces différences. Nous allons alors tenter de corréler les analyses organoleptiques avec les résultats des analyses chromatographiques.

Pour faire cette étude, nous avons analysé 12 échantillons d'huile d'olive algérienne dans lesquels nous avons mis en évidence environ une centaine de composés volatils.

Les résultats de l'analyse chromatographique sont portés dans le tableau IV-2.

Tableau IV 2 : Identification des composés volatils des huiles d'olive algériennes

| Composé | IR lit | Variétés | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | GC-FID | GC-MS | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Ethanol | 440 | | - | 2,2±0,8 | - | 5,9±0,3 | - | 4,4±0,2 | 4,3±0,1 | 4,1±0,3 | - | 2,2±0,1 | 3,4±0,2 | 2,4±0,1 | 0,5±0,1 |
| Pentane | 500 | | - | - | - | - | - | 3,2±0,4 | - | 1,4±0,1 | 3,6±0,2 | - | - | - | - |
| Acide formique | 563 | | | 2,8±1,0 | 1,0±0,4 | - | - | - | 2,1±0,1 | - | - | - | 2,5±0,1 | - | 3,3±0,2 |
| Acide acétique | 561 | | - | 1,6±0,0 | 0,5±0,2 | 3,2±0,1 | 3,6±0,3 | 1,8±0,6 | 2,6±0,1 | 1,5±0,1 | 1,3±0,1 | 0,4±0,0 | 4,2±0,1 | 3,1±0,0 | 3,2±0,3 |
| Ethyl acetate | 599 | | - | - | - | 3,2±1,6 | - | - | - | 0,9±0,1 | 1,3±0,2 | 0,3±0,1 | 3,5±0,1 | 1,0±0,1 | - |
| 2-Méthylpropanol | 613 | 610-612 | 609-610 | - | - | - | - | - | - | 0,4±0,2 | 0,6±0,0 | - | tr | - | - |
| 2-butenal | 622 | 619 | 620 | - | - | -- | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,7±0,1 |
| Pentan-2-one | 668 | 663 | 658-659 | 2,4 | 2,0 | - | - | 3,1±0,1 | 3,6±0,1 | 0,4±0,0 | 0,9±0,2 | 1,0±0,0 | - | 1,4±0,0 | 2,0±0,2 |
| Pentanal | 672 | 669 | 667 | - | - | 0,9±0,3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pentan-3-one | 675 | 671 | 669-670 | 2,2±0,2 | 3,2 | - | 4,9±0,0 | - | 3,8±0,1 | 1,0±0,4 | 0,5±0,0 | 0,3±0,1 | 1,6±0,8 | 2,9±0,0 | 3,4±1,2 |
| Ethyl propanoate | 699 | 690 | 693 | - | - | 0,4±0,0 | - | - | - | 0,2±0,0 | - | - | - | - | - |
| Heptane | 700 | 703 | 701 | 0,3 | - | 0,3±0,1 | 0,4±0,1 | 0,2±0,1 | - | - | 0,2±0,0 | - | - | 0,5±0,0 | 0,5±0,1 |
| Méthyl butyrate | 711 | 706 | 705 | - | - | 1,0±0,7 | - | - | - | - | - | - | 0,5±0,1 | - | - |
| Inconnu | | 713 | 714 | - | - | 1,5±0,1 | - | - | - | 0,8±0,0 | - | - | - | - | - |
| 3-Méthyl butanol | 721 | 718 | 715 | 0,4 | 0,2 | - | 0,1±0,0 | 0,8±0,0 | 0,8 | - | 0,1±0,0 | - | 1,1±0,0 | 0,6±0,0 | 0,3±0,1 |
| 2-Méthyl butanol | 721 | 719 | 718 | 0,5 | - | 0,1±0,0 | - | - | - | 0,4±0,3 | 1,0±0,1 | - | 1,1±0,0 | - | - |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|
| Inconnu | | 836 | 835 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,4±0,2 | 2,2±0,1 | 2,7±0,0 | - |
| (E)-2-hexenol | 847 | 843 | 842 | 9,6±1,8 | 2,0±0,4 | 0,3±0,0 | 1,8±0,0 | 8,8±1,5 | 7,2±0,2 | - | - | 0,1±0,0 | - | 1,0±0,0 | 5,5±0,2 |
| 1-hexanol | 852 | 848 | 845 | 4,8±0,2 | 1,4±0,3 | 3,3±0,4 | 3,6±0,3 | 8,4±0,5 | 7,2±0,2 | 3,7±0,0 | 13,2±0,3 | 3,2±0,4 | 2,1±0,4 | 3,5±0,4 | - |
| Para xylene | 862 | 852 | 851 | - | - | 0,1±0,0 | - | - | 2,5±0,2 | - | - | - | - | - | - |
| Isoamyl acetate | 864 | 854 | 853 | - | - | 1,8±0,0 | - | - | - | - | - | 0,5±0,1 | 1,3±0,0 | - | - |
| Inconnu | | 857 | 855 | - | - | 0,3±0,0 | - | - | - | - | - | - | 0,4±0,1 | - | - |
| Heptan-2-one | 867 | 864 | 862 | 0,3 | - | 0,8±0,1 | 0,6±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1 | - | 1,0±0,0 | 1,1±0,0 | 0,5±0,0 | 0,6±0,1 | 0,2±0,0 |
| Styrene | 874 | 870 | 868 | 0,1±0,1 | - | 0,9±0,2 | 0,2±0,0 | 0,6±0,1 | 0,3 | 0,2±0,0 | 2,4±0,0 | 0,2±0,0 | 0,8±0,0 | 1,2±0,0 | - |
| Heptanal | 877 | 874-875 | 872-873 | 0,7 | 0,2 | 0,7±0,0 | 0,7±0,0 | - | 0,2 | 0,1±0,0 | 0,9±0,0 | 0,3±0,0 | 0,6±0,0 | 0,5±0,1 | 0,9±0,1 |
| Propyl butyrate | 883 | 877 | 875 | - | - | 0,3±0,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 5-methyl, 2-hexanol ou 2-heptanol | 882 | 879 | 878-879 | - | - | 0,2±0,0 | - | - | - | - | 0,2±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | tr |
| 3-Ethyl-1,5-octadiene | | 891 | 889 | - | 0,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3-Ethyl-1,5-octadiene | | 896 | 894-896 | - | 0,6 | tr | - | - | - | - | 0,1±0,0 | - | - | 0,1±0,0 | - |
| Methyl hexanoate | 907 | 903 | 902 | 0,1 | - | 0,2±0,1 | - | - | - | - | 0,1±0,0 | - | 0,1±0,0 | - | - |
| Ethyl tiglate | 918 | 916 | 915 | - | - | tr | - | - | - | - | 0,1±0,0 | - | 0,2±0,0 | 0,1±0,0 | - |
| (E,E)-2,4-hexadienal | 918 | 924 | 923 | 1,2±0,4 | 0,2±0,1 | - | - | - | 0,1 | - | 1,1±0,0 | 0,3±0,0 | 1,1±0,0 | 1,3±0,1 | 0,5±0,0 |
| (E)-2-heptenal | 929 | 926 | 924 | 1,2±0,5 | 0,5±0,1 | 0,5±0,0 | 2,8±0,1 | 0,2±0,0 | 0,8 | 0,7±0,2 | - | - | - | - | 1,4±0,2 |
| Inconnu | | 927 | 926 | 0,5±0,1 | - | 0,1±0,0 | - | 0,6±0,0 | - | - | 1,1±0,2 | 0,3±0,0 | - | 0,4±0,1 | - |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------|-------|-----------|---------|----------|---------|---------|---------|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| α -pinène | | 928 | 929 | 0,6 | 2,3±0,1 | - | 0,4±0,0 | - | - | - | - | - | - | 0,2±0,0 | 1,3±0,0 |
| Inconnu | | 937 | 936 | 0,7±0,1 | 3,6±0,3 | - | 0,4±0,2 | 0,2±0,0 | - | - | - | - | - | 0,1±0,0 | 0,8±0,0 |
| (E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene | 1108 | 1102 | 1101 | 0,5 | 1,2±0,4 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1 | 0,1±0,0 | 0,2±0,0 | - | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,5±0,0 |
| 1,2-dimethoxy benzene | 1109 | 1108 | 1105-1106 | - | - | 0,1±0,0 | - | - | - | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | tr | - |
| (E)-nonene-2-al | 1135 | 1129 | 1126-1127 | 0,1 | - | 0,1±0,0 | - | - | - | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,2±0,0 |
| Inconnu | | 1137 | 1133 | 0,1 | - | 0,3±0,0 | 0,7±0,0 | 0,5±0,1 | 0,4 | 0,3±0,0 | 0,5±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | tr | 0,1±0,0 |
| Nonanol | 1157 | 1153 | 1149-1150 | - | - | - | - | 0,1±0,0 | 0,1 | - | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | - | - | - |
| Methylsalicylate | 1166-1168 | 1160 | 1161-1162 | - | - | 0,1±0,0 | - | 0,1±0,0 | 0,1 | - | - | 0,1±0,0 | - | - | - |
| Inconnu | | 1169 | 1169 | 0,3 | 0,3 | 0,1±0,0 | - | 0,6±0,0 | 0,1 | 0,1±0,0 | - | 0,1±0,0 | 0,2±0,0 | - | 0,3±0,1 |
| Ethyl octanoate | 1181.7 | 1179 | 1178 | - | - | 0,1±0,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Decanal | 1184.6 | 1183 | 1182 | 0,1 | 0,1 | 0,1±0,0 | - | 0,1±0,0 | 0,1 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,2±0,1 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 |
| Dodecane | 1200 | 1197 | 1198 | 0,1 | - | 0,1±0,0 | - | 0,1±0,0 | 0,1 | 0,1±0,0 | 0,2±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | - |
| Inconnu | | 1203 | 1204 | 6,2±0,5 | 11,0±1,2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 8,3±0,7 |
| 2-phenyl ethyl acetate | 1225 | 1222 | 1224 | - | - | 0,1±0,0 | - | - | - | - | 0,1±0,0 | tr | 0,1±0,0 | - | - |
| (E)-2-decenal | 1238 | 1236 | 1238 | - | 0,1 | 0,3±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1 | 0,1±0,0 | 0,3±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 |
| (E, Z)-2,4-decadienal | 1269 | 1268- | 1268-1269 | 0,1 | - | 0,1±0,0 | - | tr | - | tr | 0,1±0,0 | - | tr | tr | tr |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|-----------|-----|-----|---------|---------|---------|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Undecanal | 1289 | 1288 | 1286 | 0.1 | tr | - | tr | tr | tr | - | - | tr | - | - | - |
| (E, E)-2,4-decadienal | 1288 | 1288 | 1287 | - | - | 0,1±0,0 | - | - | - | tr | tr | 0.1±0,0 | tr | tr | 0,1±0,0 |
| tridecane | 1300 | | 1299 | - | - | tr | - | tr | tr | - | tr | tr | tr | tr | - |
| Inconnu | | 1314 | 1308 | - | - | - | - | - | - | - | 0.2±0,0 | - | - | 0,1±0,0 | - |
| Inconnu | | 1325 | 1326 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,1±0,0 | tr | | - |
| (E)-undecenal | 1341 | 1343 | 1339 | 0.2 | 0,1 | 0.1±0,0 | 0.2±0,1 | 0,6±0,1 | 0,1 | - | 0.3±0,0 | 0.1±0,0 | tr | tr | 0.2±0,0 |
| Inconnu | | 1350 | 1347 | - | - | - | - | - | - | - | 0,9±0,2 | - | - | 0,2±0,1 | - |
| Alpha-ylangene | 1367 | 1370 | 1365 | - | - | 0.1±0,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Alpha-copaene | 1374 | 1377 | 1373 | - | - | 0,7±0,1 | 0,1±0,0 | 0,1±0,1 | 0.1 | - | - | 0,3±0,0 | - | - | - |
| Gamma gurjunene | 1471 | 1480 | 1480 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,2±0,0 |
| Valencene | 1485 | 1484 | 1482 | 0.1 | tr | 0,1±0,0 | 0,8±0,0 | 0,3±0,1 | - | 0,2±0,0 | 0,4±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | - |
| Alpha muurolene | 1492 | | 1493 | - | - | - | - | - | - | - | - | tr | - | - | - |
| Alpha farnesene | 1497 | 1497 | 1495-1496 | 0,5 | 0,2 | 0,2±0,0 | 0,5±0,0 | 0,4±0,0 | - | tr | 0,6±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 | 0,1±0,0 |
| Pentadecane | 1500 | | 1500 | 0.1 | 0,1 | - | 0.0 | tr | tr | - | tr | - | 0.1 | tr | tr |

V 4 Résultats et Discussion

Les résultats montrent clairement que la méthode utilisée permet la distinction entre les différents types d'huile d'olive.

En étudiant la composition chimique des huiles d'olive, nous espérons trouver un ou plusieurs marqueurs de typicité. Pour cela, nous avons utilisé le couplage CG/SM. Nous pouvons effectivement constater qu'il y a des différences entre les différents types donc il existe des marqueurs de typicité.

Après classement, nous avons trouvé cinq grandes familles à savoir : les terpènes, les aldéhydes, les cétones, les esters et les alcools.

Dans cette étude, les produits de la voie lipoxygénase sont généralement les composés prépondérants de la fraction volatile.

La plupart des échantillons étudiés sont riches en composés C₆ : alcools, aldéhydes, cétones, et esters qui sont produits par une cascade de réactions enzymatiques.

De petites quantités d'hydrocarbures aromatiques volatils tels que le toluène, des dérivés benzéniques, les isomères de xylène et le styrène ont été trouvés dans l'espace de tête de l'huile d'olive algérienne. L'origine de ces composés dans l'huile d'olive vierge est en grande partie inconnue ; certains d'entre eux sont des composés des émissions véhiculaires et industrielles, classés comme polluants environnementaux par l'agence de protection de l'environnement des états unis.

Des composés volatils ont été observés dans l'huile d'olive vierge, on peut citer les hydrocarbures : octane et octène et des aldéhydes tels que heptanal, octanal, nonanal, (E)-2-heptenal et 2,4-heptadienal (isomères) sont le résultat des réactions d'auto oxydation qui commencent inévitablement après extraction de l'huile d'olive.

Plusieurs produits dérivés de la fermentation du sucre et les transformations des acides aminés ont été trouvés aussi ; on peut citer : éthanol, acétate d'éthyle, acide acétique et des aldéhydes ramifiés des alcools et des acides respectivement. Ces derniers sont produits durant le stockage.

L'apparition des composés : pentanone 2, pentanone 3, (E)-3-hexyl acétate et limonène dans les échantillons 7 et 9 indiquent une dégradation anaérobie des olives qui commence probablement pendant le stockage.

L'hexyl et (Z)-3-hexyl acétate sont présents dans tous les échantillons sauf dans l'échantillon 1. Ces esters sont synthétisés par l'alcool acyltransférase. La faible teneur des esters indique un faible taux de cette enzyme dans l'huile d'olive.

En plus des composés C₆, l'arôme des huiles d'olive algériennes contiennent plusieurs classes de composés volatils C₅. Cela indique l'existence d'une branche autre que LOX qui permet la production des composés C₅ à partir des radicaux alkoxy. Cette branche est activée pendant la biogénération de l'arôme de l'huile d'olive.

Pour avoir plus de détails, nous avons utilisé l'analyse en composantes principales comme un outil d'analyse et de classification.

L'étude est basée sur le choix de 49 variables initiales (abondances des composés identifiés). Cette procédure met en œuvre une analyse en composantes principales, le but de cette analyse est d'obtenir un petit nombre de combinaisons linéaire 49 variables prenant en compte la plus grande variabilité de données. Dans ce cas, 10 composantes ont été extraites, car il y a 10 composantes qui ont des valeurs propres supérieures à 1. Ensemble elles expliquent 98.0625% de la variabilité des données d'origine.

La projection des échantillons dans un nouveau plan formé par la première et la deuxième composante principale est donnée par la figure IV-2.

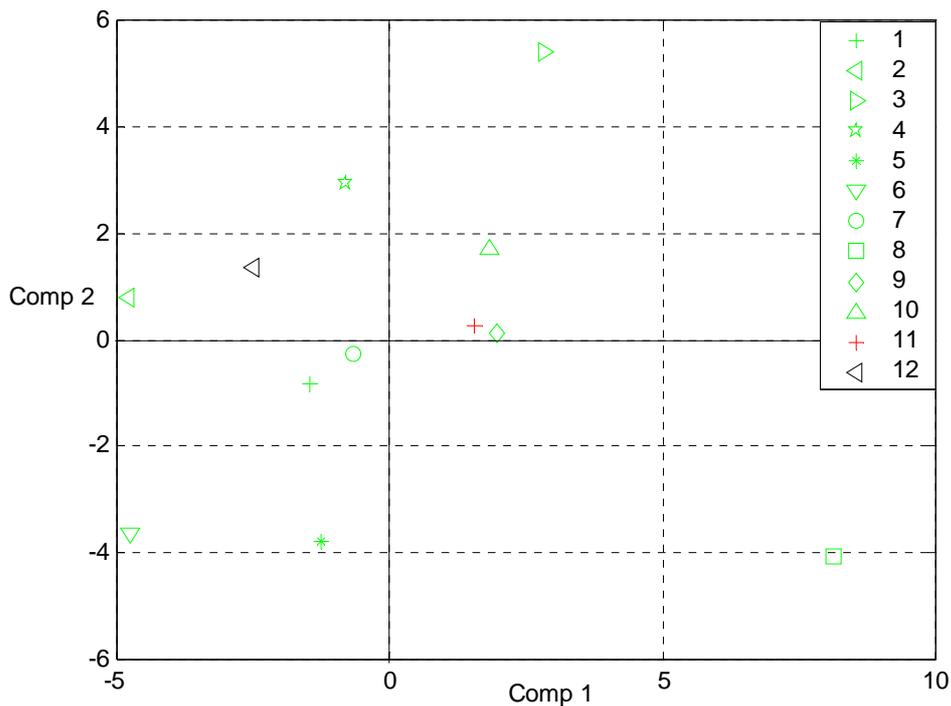


Figure IV-2 : Représentation des échantillons dans le premier plan factoriel.

La projection des échantillons dans un nouveau plan formé par la première et la troisième composante principale est donnée par la figure IV-3.

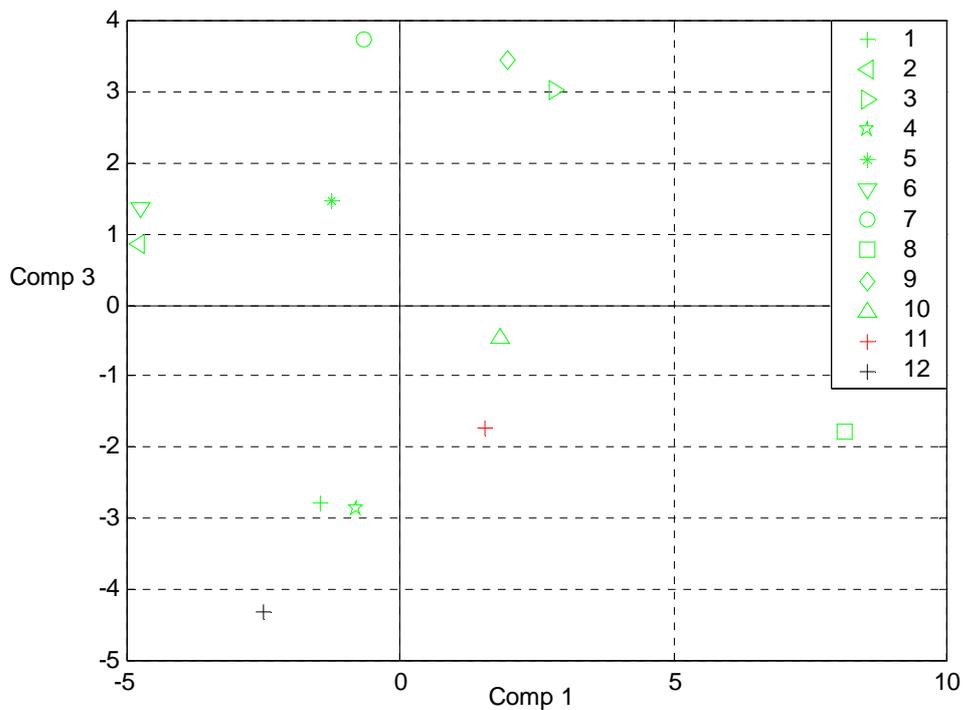


Figure IV-3 : Représentation des échantillons dans le deuxième plan factoriel

Les résultats de ACP montrent une nette séparation des échantillons selon le premier plan factoriel formé par la première et la deuxième composante principale.

Références bibliographiques

- [1] J.F. Cavalli, X. Fernandez, L. Lizzani-Cuvelier, A.M. Loiseau; *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 7709-7716.
- [2] C. Bicchi, C. Iori, P. Sandra ; *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 7709-7716.
- [3] F. Rouessac, A. Rouessac; *Analyse chimique*; 5ème edition, Dunod, Paris, 2000, 296
- [4] B. Tienpont, F. David, F. Bicchi, P. Sandra; *J. Microcolumn Separation*, 2000, 12, 577-584.
- [5] L. C. Arthur, J. Pawliszyn; *Anal. Chem.* 1990, 62, 2145-2148.
- [6] S. Ben Temime, E. Campeol, P.L. Cioni, D. Daoud, M. Zarrouk; *Food Chem.* 2006, 99, 315.
- [7] A. Cimato, D. Dello Monaco, C. Distante, M. Epifani, P. Siciliano, A.M. Taurino, M. Zuppa, G. Sani, *Sens. Actuators B* 2006, 114, 674.
- [8] S. Vichi, J.M. Guadayol, J. Caixach, E. López-Tamames, S. Buxaderas, J. *Chromtogr.* 2006, 1125, 117.
- [9] B. Baccouri, S. Ben Temime, E. Campeol, P.L. Cioni, D. Daoud, M. Zarrouk; *Food Chem.* 2007, 102, 850-856.
- [10] F.M. Haddada, H. Manai, D. Daoud, X. Fernandez, L. Lizzani-Cuvelier, M. Zarrouk ; *Food Chem.* 2007, 103, 467-476.
- [11] S. Vichi, A. I. Castellote, L. Pizzale, L. S. Conte, S. Buxaderas, E. Lopez-Tamames; *J. Chromatogr.* 2003, 983, 19-33.
- [12] J.F. Cavalli, X. Fernandez, L. Lizzani-Cuvelier, A.M. Loiseau ; *J. Agric. Food Chem.* 2004, 88, 151-157.
- [13] C. Aguilar, A. Penalver, E. Pocurul, J. Ferré, F. Borrull, R. M. Marcé; *J. Chromatogr.* 1998, 795, 105-115.
- [14] P. G. Su, S. D. Huang; *Talanta*, 1999, 49, 393-402.

Conclusion

Le but de ce travail était d'étudier les relations quantitatives structure- rétention et les appliquer à différentes classe de composés.

A travers cette étude, nous avons pu proposer quelques modèles linéaires, simples et basés dans leurs calculs sur des descripteurs moléculaires pour trois grandes familles à savoir des alcanes substitués, des chlorobenzènes et des alcènes. Les résultats trouvés sont très satisfaisants.

D'autre part, nous avons étudié la possibilité d'utiliser les données chromatographiques pour prédire la pression de vapeur. Nous avons proposé un protocole de calcul, en étudiant la prédiction de la pression de vapeur de cinq séries de composés du type : $H-(CH_2)_n-Y$, où Y désigne un Cl, Br, CHO, COOCH₃, OCOCH₃ et n varie de 5 à 14, en utilisant le temps de rétention réduit extrapolés à 25°C. Le modèle proposé est simple, linéaire et présente une erreur relative qui ne dépasse pas 1.8% comparativement avec ceux publiés où l'erreur relative varie de 9.2% à 24.7%.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les huiles d'olives algérienne par l'analyse de leurs arômes. Nous avons sélectionné la SPME comme une méthode d'extraction car elle présentait des meilleurs résultats en terme d'efficacité mais aussi du temps d'analyse et d'extraction. Suite à cela nous avons analysé 12 échantillons par SPME-CG-MS-FID. Cette technique a permis de distinguer les différents types d'huiles d'olive.

Nous pouvons conclure, que grâce à cette technique, nous avons mis en évidence environ une centaine de composés volatils, dont les aldéhydes C₆ sont les plus prépondérants. L'analyse en composantes principales a montré que la composition chimique d'une huile d'olive dépend en premier lieu du facteur génétique et facteur géographique.