

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2015

Faculté des Sciences
Département de Chimie

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat

Option : Chimie Organique Appliquée

THEME

Synthèse et étude des propriétés de nouveaux
cristaux liquides monomériques thermotropes

Par :

Mr. DJEDID Mebrouk

Rapporteur: M. BENALIA Mokhtar MCA Université de Laghouat
Co-rapporteur: M. FERKOUS Fouad Professeur Université de Annaba

Devant le jury :

Président : M. DJEGHABA Zeineddine Professeur Université de Annaba

Examineurs :

M. CHABIRA Salem Fouad Professeur Université de Laghouat
M. FODILI Mokhtar Professeur Université de Djelfa
M. CHERGUI Abdelmalek Professeur ENP Alger

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2015

Faculté des Sciences
Département de Chimie

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat

Option : Chimie Organique Appliquée

THEME

Synthèse et étude des propriétés de nouveaux
cristaux liquides monomériques thermotropes

Par :

Mr. DJEDID Mebrouk

Soutenue le 12 octobre 2015 au DICAV devant le jury :

Président :	M. DJEGHABA	Zeineddine	Professeur	Université de Annaba
Examineurs :	M. CHABIRA	Salem Fouad	Professeur	Université de Laghouat
	M. FODILI	Mokhtar	Professeur	Université de Djelfa
	M. CHERGUI	Abdelmalek	Professeur	ENP Alger
Rapporteur:	M. BENALIA	Mokhtar	MCA	Université de Laghouat
Co-rapporteur:	M. FERKOUS	Fouad	Professeur	Université de Annaba

RESUME

Cette étude constitue une approche pour la synthèse de deux nouvelles molécules azoesters comportant une unité oxadiazole au lieu de cycles aromatiques, et qui présentent des caractères cristallins liquides du type thermotropes nématiques en vue d'applications en chromatographie CPG.

Deux nouveaux composés cristaux liquides ont été préparés et caractérisés. Les caractéristiques thermodynamiques de quelques solutés dans les deux colonnes remplies ont été étudiées par chromatographie CPGI. Les paramètres thermodynamiques telles que les enthalpies, les entropies molaires de solution et à dilution infinie, ont été déterminés pour le système cristal liquide-soluté.

Les grandeurs thermodynamiques montrent que ces valeurs dépendent du nombre d'atomes de carbone du substituant terminal de ces deux phases CL. Les températures de transitions obtenues par chromatographie en phase gazeuse sont en bon accord avec ceux trouvés par DSC et MOP. L'étude analytique a montré que ces deux phases ont un bon pouvoir de séparation des isomères.

Mots-clés :

Composés mésogènes, groupes azoïques; paramètres thermodynamiques; cristaux liquides; chromatographie en phase gazeuse.

ABSTRACT

This study is an approach for the synthesis of two new molecules azoesters having an oxadiazole unit instead of aromatic rings and which have liquid crystalline character of nematic thermotrop type for applications in chromatography GC.

Two new liquid crystals compounds were prepared and characterized. The thermodynamic characteristics of some solutes in the two packed columns were studied by chromatography IGC. The thermodynamic parameters such as enthalpy, molar

entropies of solution and at infinite dilution were determined for the liquid crystal-solute system.

The thermodynamic values show that these values depend on the number of carbon atoms of the substituent terminal CL of these two phases. The transition temperatures obtained by gas chromatography are in good agreement with those found by DSC and MOP. The analytical study showed that these two phases have a good power of isomer separation.

Keywords:

Mesogenic compounds, azo groups; thermodynamic parameters; liquid crystal; gas chromatography.

ملخص

تعتبر هذه الدراسة مجالاً لتصنيع اثنين من جزيئات جديدة azoesters بوجود وحدة oxadiazole بدلا من الحلقات العطرية والتي لها طابع البلورات السائلة ذات طور خيطي ترموطروبي والتي يمكن استخدامها لاحقا كطور ثابت في الكروماتوغرافيا CPG.

جزيئين جديدتان من البلورة السائلة تم تصنيعها ودراسة خصائصها. الخصائص الحرارية لبعض المركبات في عمودين معبأة تم دراستها بواسطة الكروماتوغرافيا CPGI. العوامل الترموديناميكية مثل الأنتالبية والأنتروبية المولية للمحلول و عند التمديد اللانهائي، تم تحديدها لنظام البلورة السائل-المذاب.

تظهر القيم الترموديناميكية أن هذه القيم تعتمد على عدد ذرات الكربون في المستبدل النهائي لهاتين الطورين CL. وجدت درجات الحرارة الانتقالية المحصل عليها بواسطة الكروماتوغرافيا ذات الطور الغازي في اتفاق جيد مع تلك التي وجدت من قبل DSC و MOP. أظهرت الدراسة التحليلية أن هاتين الطورين لديهما قوة جيدة في فصل المتشابهات.

الكلمات المفتاحية:

مركبات ميزوجينية، المجاميع أزو، العوامل الترموديناميكية، البلورات السائلة، الكروماتوغرافيا ذات الطور الغازي.

Je dédie ce travail à :

- *La mémoire de mon très cher père Mohamed,*
- *Ma très chère mère Mébarka,*
- *Mon épouse Nacira,*
- *Mes frères et mes sœurs,*
- *Mes petites filles : Lina et Loubna,*
- *Tous les membres de la famille DJEDID,*
- *Tous les membres de la famille NAAMA,*
- *Tous mes professeurs,*
- *Tous mes collègues.*

DJEDID Mebrouk.

AVANT-PROPOS

Au terme de ce travail, qui a été réalisé au sein du laboratoire du département Chimie Industrielle à l'université de Laghouat, m'a permis d'approfondir mes connaissances scientifiques et techniques.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur Dr M. BENALIA maître de conférence à l'université de Laghouat, en tant que rapporteur de cette thèse, pour ses judicieux conseils, son soutien, ses encouragements, sa sympathie tout au long de ce travail et sa disponibilité pour la rédaction de cette thèse.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur Pr. F. FERKOUS professeur à l'université d'Annaba, en tant que rapporteur, pour ses orientations constructives, son aide précieuse et sa participation à la finalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Pr. Z. DJEGHABA d'avoir honoré ce travail en acceptant de présider ce jury

Que Monsieur Pr. M. FODILI professeur à l'université de Djelfa et Monsieur Pr. S.F. CHABIRA professeur à l'université de Laghouat et Monsieur Dr. A. CHERGUI professeur à l'école nationale polytechnique d'El-Harrach Alger, trouvent le témoignage de ma profonde reconnaissance d'avoir jugé ce travail en acceptant d'en faire un rapport scientifique et de participer au jury en tant qu'examineurs.

J'exprime ma sympathie au personnel du laboratoire et à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail particulièrement : Asma Boudaoud, Nacira Bouzar.

Le soutien moral et scientifique ainsi que les encouragements de M. BENALIA, ont largement participé à la progression des travaux présents dans ce manuscrit. Je le remercie infiniment.

Enfin qu'il me soit aussi permis d'exprimer mon amicale reconnaissance à tous mes collègues pour leur aide et soutien.

Sommaire

Résumé

Dédicaces, Remerciements

Liste des abréviations	I
Liste des figures	III
Liste des schémas	IV
Liste des tableaux	V

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I: Généralités sur les cristaux liquides

I.1. Introduction.....	3
I.2. Constitution des molécules de cristaux liquides.....	3
I.3. Propriétés des CL.....	4
I.4. L'ordre moléculaire de l'état du CL.....	6
I.5. Classification des cristaux-liquides.....	8
I.5.1. Cristaux liquides thermotropes.....	10
I.5.2. Cristaux liquides lyotropes.....	12
I.5.3. Les cristaux liquides amphotropes.....	13
I.6. Les phases d'un CL thermotrope.....	14
I.6.1. Etat smectique.....	14
I.6.2. Etat nématique.....	16
I.6.3. Etat cholestérique.....	18
I.6.4. Etat colonnaire.....	19
I.7. Domaines d'application des cristaux liquides.....	20
Bibliographie du chapitre I.....	22

Chapitre II : Etude bibliographique

II.1. Historique.....	25
II.2. Travaux antérieurs sur les mésogènes.....	27
II.3. Position du problème.....	43
Bibliographie du chapitre II.....	44

Chapitre III : Aperçu sur les techniques d'analyse

III.1. Introduction.....	51
III.2. Les techniques d'observation.....	51
III.3. Les techniques d'analyse chimique.....	51
III.3.1. Spectroscopie Infra-Rouge.....	51
III.3.2. La résonance magnétique nucléaire.....	52
III.4. Les techniques thermiques.....	52
III.4.1. Mesure du point de fusion.....	52
III.4.2. La calorimétrie différentielle à balayage.....	52
III.5. Les techniques de séparation.....	53
III.5.1. Chromatographie sur couche mince.....	53

III.5.2. La chromatographie en phase gazeuse.....	53
III.5.3. La chromatographie en phase gazeuse inverse.....	55
III.5.4. Grandeurs de rétention.....	56
III.5.5. Grandeurs thermodynamiques.....	57
Bibliographie du chapitre III	60

Chapitre IV: Résultats et discussion

IV.1. Protocol de synthèse des deux mésogènes étudiés.....	62
IV.2. Synthèse et caractérisation du produit intermédiaire (I).....	64
IV.2.1. Synthèse du 4-amino benzoate d'éthyle.....	64
IV.2.2. Mécanisme de la réaction d'estérification.....	65
IV.2.3. Caractérisation physico-chimique du composé (I).....	65
IV.2.4. Caractérisation par IR du composé (I).....	66
IV.2.5. Caractérisation par RMN du composé (I).....	67
IV.3. Synthèse et caractérisation du produit intermédiaire (II).....	69
IV.3.1. Synthèse du 4-aminobenzohydrasid.....	69
IV.3.2. Mécanisme de la réaction de substitution.....	69
IV.3.3. Caractérisation physico-chimique du composé (II).....	70
IV.3.4. Caractérisation par IR du composé (II).....	70
IV.3.5. Caractérisation par RMN du composé (II).....	71
IV.4. Synthèse et caractérisation du produit intermédiaire (III).....	72
IV.4.1. Synthèse du 5-(4-aminophényl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol.....	72
IV.4.2. Mécanisme de la réaction de cyclisation.....	72
IV.4.3. Caractérisation physico-chimique du composé (III).....	73
IV.4.4. Caractérisation par IR du composé (III).....	73
IV.4.5. Caractérisation par RMN du composé (III).....	74
IV.5. Synthèse et caractérisation du produit intermédiaire (IV).....	75
IV.5.1. Synthèse du 5-(4-(aminophényl)-2-butylthio-1,3,4-oxadiazol.....	75
IV.5.2. Mécanisme de la réaction d'alkylation.....	75
IV.5.3. Caractérisation physico-chimique du composé (IV).....	76
IV.5.4. Caractérisation par IR du composé (IV).....	76
IV.5.5. Caractérisation par RMN du composé (IV).....	77
IV.6. Synthèse et caractérisation du produit intermédiaire (V).....	78
IV.6.1. Synthèse du 5-[(4-p-hydroxyphényl)azophényl]-2-butylthio-1,3,4-oxadiazol.....	78
IV.6.2. Mécanisme de la réaction de condensation.....	78
IV.6.3. Caractérisation physico-chimique du composé (V).....	79
IV.6.4. Caractérisation par IR du composé (V).....	80
IV.6.5. Caractérisation par RMN du composé (V).....	80
IV.7. Synthèse et caractérisation des deux produits finaux.....	82
IV.7.1. Synthèse des phases (A) et (B).....	82
IV.7.2. Mécanisme de la réaction d'obtention de (A) et (B).....	83
IV.7.3. Caractérisation physico-chimique des produits CL.....	83
IV.7.4. Caractérisation par IR des produits CL	84
IV.7.5. Caractérisation par RMN des produits CL	86
IV.8. Etude par DSC.....	88
IV.9. Etude par MOP.....	90
IV.10. Etude par CPG.....	91
IV.10.1. Etude thermique.....	91
IV.10.2. Etude thermodynamique.....	99

IV.10.3. Etude analytique.....	116
IV.11. Etude comparative.....	121
Bibliographie du chapitre IV	123

Chapitre V : Expérimentation

V.1. Réactifs de synthèse.....	125
V.2. Synthèse des deux cristaux liquides.....	126
V.2.1. Première étape.....	127
V.2.2. Deuxième étape.....	128
V.2.3. Troisième étape.....	128
V.2.4. Quatrième étape.....	129
V.2.5. Cinquième étape.....	130
V.2.6. Sixième étape.....	131
V.3. Caractérisation.....	132
V.3.1. Chromatographie sur couche mince.....	132
V.3.2. Mesure du point de fusion.....	132
V.3.3. Spectroscopie IR.....	133
V.3.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.....	133
V.3.5. Microscopie optique à lumière polarisée.....	134
V.3.6. La technique DSC.....	134
V.3.7. La technique CPG.....	135
Bibliographie du chapitre V	141

Conclusion générale.....	142
Annexe.....	145

Liste des Abréviations

Liste des Figures

Liste des Schémas

Liste des Tableaux

Liste des Abréviations

Notation	Désignation
A ₁ et A ₂	Groupe aromatique
(A) et (B)	Phases cristallines liquides synthétisées
ACS	American Chemical Society
b	La pente
BHD	Firme de Vente de réactifs - UK
Boba	Acide 4-(3-butényloxy)-phénylbenzoïque
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
CCM	Chromatographie sur couche mince
CL	Cristal liquide
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
CPGI	Chromatographie en phase gazeuse inverse
d _i	Diamètre intérieur de la colonne
DMSO-d ₆	Diméthyl sulfoxyde deutéré
D _s	Débit du gaz vecteur
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
FID	Détecteur à ionisation de flamme
FTIR	Infrarouge à transformé de Fourier
HEPT	Le nombre de plateaux théoriques
I	Isotrope
IGC	Inverse gas chromatography
IPS	Ecran In Plane Switching
IR	Spectrophotométrie Infrarouge
J	Facteur de James et Martin
K'	Facteur de capacité
L	Longueur de la colonne
LCD	Liquide crystal display
M41	4'-(3-butényloxy) phényl-4(méthoxy) benzoate
MBBA	CL de <i>Kelker</i> et <i>Scheurle</i>
MEB	Microscopie électronique à balayage
MOP	Microscopie optique à la lumière polarisée
MPAB	4-Methoxyphenyl 4-allyloxy benzoate
m _s	Masse imprégnée de la phase stationnaire
M _s	Masse moléculaire de la phase stationnaire
n	Nombre de carbone de l'alcane
N	Nématique
P°	Pression de vapeur saturante
PAA	Para-azoxyanisole
PEG	Polyéthylène glycol
Pe	Pression d'entrée
Ps	Pression de sortie
R ₁ et R ₂	Groupe terminal
RCA	Radio Corporation of America
RCB	Hexylcyanobiphenyl
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RMN- ¹ H	Résonance Magnétique Nucléaire-Hydrogène 1
RMN- ¹³ C	Résonance Magnétique Nucléaire-Carbone 13

Liste des Abréviations

RX	Rayons X
S	Solide
Sm	Smectique
SM	Spectrométrie de masse
T	Température
TADS	Thermal analysis data station
T _c	Température de la colonne
T _f	Point de fusion
TMB	Triméthyl benzène
t _r	Temps de rétention
t _r '	Temps de rétention réduit
t _m	Temps mort
T _{tr}	Température de transition
UV-Visible	Spectroscopie Ultra-Violet et Visible
VIP	Ecran Viewing Independent Panel
V _g	Volume de rétention spécifique
ΔH^∞	La variation d'enthalpie à dilution infinie
ΔS^∞	La variation d'entropie à dilution infinie
ΔG^∞	La variation d'enthalpie libre à dilution infinie
ΔH^{sol}	La variation d'enthalpie de solution
ΔS^{sol}	La variation d'entropie de solution
ΔG^{sol}	L'énergie libre de Gibbs de solution
γ^∞	Le coefficient d'activité à dilution infinie
$\bar{\nu}$	Fréquence de vibration ou nombre d'onde
7-OCB	Heptyloxycyanobiphényle

Désignation	Page
Fig. I.1 : Schéma d'une molécule mésogène monomère.	4
Fig. I.2 : Le degré d'ordre dans les différents états.	6
Fig. I.3 : Phases mésomorphes des cristaux liquides.	7
Fig. I.4 : Les thermotropes calamitiques.	11
Fig. I.5 : Les thermotropes discotiques.	11
Fig. I.6 : Structure d'un cristal liquide lyotrope de type eau/huile/surfactant	12
Fig. I.7 : Texture d'une phase smectique C.	15
Fig. I.8 : Positionnement et orientation des molécules dans une phase smectique.	16
Fig. I.9 : Positionnement et orientation des molécules dans une phase nématique.	17
Fig. I.10 : Texture d'une phase nématique.	17
Fig. I.11 : Positionnement et orientation des molécules dans une phase cholestérique.	18
Fig. I.12 : Texture Cholestérique.	19
Fig. I.13 : Orientation des molécules dans une phase colonnaire.	19
Fig. II.1 : Structure chimique du PAA.	28
Fig. II.2 : Structure chimique des cristaux liquides de Hausschid.	30
Fig. II.3 : Structure chimique des cristaux liquides de Karamysheva.	32
Fig. II.4 : Structure chimique du 4-[(4-(allyloxy)benzoyl)oxy]-4'-methoxybiphenyl.	32
Fig. II.5 : Structure chimique du MPAB.	33
Fig. II.6 : Structure chimique du Cholestérol 10-undecenoate.	33
Fig. II.7 : Structure chimique du M41.	37
Fig. II.8 : Structure chimique du Boba.	37
Fig. IV.1 : Structure et désignation des deux phases CL (A) et (B).	64
Fig. IV.2 : Le spectre FTIR du produit (I).	66
Fig. IV.3 : Spectre RMN- ¹ H du composé (I).	67
Fig. IV.4 : Spectre RMN-C ¹³ du composé (I).	68
Fig. IV.5 : Evolution de Ln K' des alcanes en fonction de 1000/T pour (A).	92
Fig. IV.6 : Evolution de Ln K' des autres sondes en fonction de 1000/T pour (A).	92
Fig. IV.7 : Evolution de Ln K' des alcanes en fonction de 1000/T pour (B).	93
Fig. IV.8 : Evolution de Ln K' des autres sondes en fonction de 1000/T pour (B).	93
Fig. IV.9 : Evolution de Ln Vg des alcanes en fonction de 1000/T pour (A).	95
Fig. IV.10 : Evolution de LnVg des autres sondes en fonction de 1000/T pour la phase (A).	95
Fig. IV.11 : Evolution de Ln Vg des alcanes en fonction de 1000/T pour (B).	96
Fig. IV.12 : Evolution de Ln Vg des autres sondes en fonction de 1000/T pour la phase (B).	96
Fig. IV.13 : Evolution de «b» en fonction de l'inverse de la température absolue de la phase (A).	97
Fig. IV.14 : Evolution de «b» en fonction de l'inverse de la température absolue de la phase (B).	98
Fig. IV.15 : Evolution de Ln γ^∞ des alcanes en fonction de (1/T) de la phase (A).	100
Fig. IV.16 : Evolution de Ln γ^∞ des autres sondes en fonction de (1/T) de (A).	101
Fig. IV.17 : Evolution de Ln γ^∞ des alcanes en fonction de (1/T) de la phase (B).	101
Fig. IV.18 : Evolution de Ln γ^∞ des autres sondes en fonction de (1/T) de (B).	102
Fig. IV.19 : Chromatogramme des isomères de xylène.	118
Fig. IV.20 : Chromatogramme des isomères de triméthylbenzène.	120

Désignation	Page
Schéma IV.1 : Protocol de synthèse des deux mésogènes étudiés.	63
Schéma IV.2 : Préparation du produit (I).	65
Schéma IV.3 : Mécanisme réactionnel de l'obtention du composé (I).	65
Schéma IV.4 : Réaction de préparation le produit (II).	69
Schéma IV.5 : Mécanisme réactionnel de l'obtention du composé (II).	70
Schéma IV.6 : Réaction de préparation du produit (III).	72
Schéma IV.7 : Mécanisme réactionnel de l'obtention du composé (III).	73
Schéma IV.8 : Réaction de préparation du produit (IV).	75
Schéma IV.9 : Mécanisme réactionnel de l'obtention du composé (IV).	76
Schéma IV.10 : Réaction de préparation du produit (V).	78
Schéma IV.11 : Mécanisme réactionnel de l'obtention du sel de diazonium.	79
Schéma IV.12 : Mécanisme réactionnel de l'obtention du composé (V).	79
Schéma IV.13 : Préparation des produits (A) et (B).	82
Schéma IV.14 : Mécanisme réactionnel de l'obtention des deux phases.	83
Schéma V.1 : Structure du produit (I).	127
Schéma V.2 : Structure du produit (II).	128
Schéma V.3 : Structure du produit (III).	128
Schéma V.4 : Structure du produit (IV).	129
Schéma V.5 : Structure du produit (V).	130
Schéma V.6 : Structure et désignation du produit (A) pour $n = 1$.	131
Schéma V.7 : Structure et désignation du produit (B) pour $n = 2$.	131

Liste des Tableaux

Désignation	Page
Tab. I.1 : L'ordre moléculaire des différents états de la matière.	6
Tab. I.2 : Morphologie des cristaux liquides.	9
Tab. IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques des deux produits CL.	83
Tab. IV.2 : Résultats de l'analyse élémentaire des deux produits (A) et (B).	84
Tab. IV.3 : Résultats obtenus par DSC.	89
Tab. IV.4 : Résultats obtenus par MOP.	90
Tab. IV.5 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) à dilution infinie pour les alcanes en phase (A).	104
Tab. IV.6 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) à dilution infinie pour les autres sondes en (A).	104
Tab. IV.7 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) à dilution infinie pour les alcanes en phase (B).	105
Tab. IV.8 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) à dilution infinie pour les autres sondes en (B).	105
Tab. IV.9 : Les valeurs de la différence d'énergie libre à dilution infinie ΔG^∞ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les alcanes dans la phase (A).	107
Tab. IV.10 : Les valeurs de la différence d'énergie libre à dilution infinie ΔG^∞ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les autres sondes dans la phase (A).	108
Tab. IV.11 : Les valeurs de la différence d'énergie libre à dilution infinie ΔG^∞ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les alcanes dans la phase (B).	108
Tab. IV.12 : Les valeurs de la différence d'énergie libre à dilution infinie ΔG^∞ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les autres sondes dans la phase (B).	109
Tab. IV.13 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) de solution pour les alcanes en phase (A).	110
Tab. IV.14 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) de solution pour les autres sondes en phase (A).	111
Tab. IV.15 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) de solution pour les alcanes en phase (B).	111
Tab. IV.16 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) de solution pour les autres sondes en phase (B).	112
Tab. IV.17 : Les valeurs de la différence d'énergie libre de solution ΔG^{sol} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les alcanes dans la phase (A).	114
Tab. IV.18 : Les valeurs de la différence d'énergie libre de solution ΔG^{sol} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les autres sondes dans la phase (A).	114
Tab. IV.19 : Les valeurs de la différence d'énergie libre de solution ΔG^{sol} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les alcanes dans la phase (B).	115
Tab. IV.20 : Les valeurs de la différence d'énergie libre de solution ΔG^{sol} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les autres sondes dans la phase (B).	115
Tab. IV.21 : Temps de rétention et programmation de T des solutés injectés de dérivés de benzène.	117
Tab. IV.22 : Temps de rétention et programmation de T des solutés injectés de composés phénoliques.	118
Tab. IV.23 : Temps de rétention et programmation de T des solutés injectés de composés volatiles aromatiques.	119
Tab. IV.24 : Comparaison des températures de transition ($^\circ\text{C}$) de la phase (A) et la phase (B) trouvés par DSC, MOP et CPG.	122
Tab. V.1 : Caractéristiques des phases stationnaires utilisées.	138
Tab. V.2 : Liste des solutés injectés.	139

Introduction générale

La matière est constituée de trois états les plus courants qui sont le solide (ou cristal), le liquide et le gaz. Mais il y a de nombreuses substances organiques qui ne présentent pas un changement d'état ou transition de base unique entre le cristal et le liquide, mais une série de transitions faisant apparaître des états, dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre le cristal et le liquide. Ces états baptisés cristaux liquides par Lehmann sont dits aussi mésomorphes ou mésophases [1].

La découverte des cristaux liquides remonte à 1888, quand le botaniste Friedrich Reinitzer observa une double fusion pour le benzoate de cholestérol. A la première fusion, il observa la formation d'un liquide visqueux et opaque par contre à la deuxième la formation d'un liquide fluide [2,3]. Les cristaux liquides sont donc des substances anisotropes partiellement ordonnées, situées, du point de vue thermodynamique, entre l'état solide ordonné et l'état liquide isotrope [2].

Pendant presque un siècle, des chercheurs travaillèrent avec les cristaux liquides sans leurs trouver d'application. Il a fallu attendre 1968 pour que Heilmeyer, un chercheur de la RCA (Radio Corporation of America), mette au point le premier dispositif d'affichage à cristaux liquides, et encore cinq ans pour que la mise au point d'une technologie stable, utilisant le cyanobiphenyle comme dérivé mésomorphe, permettant la mise en vente du premier dispositif grand public une montre Seiko [4]. Le développement de la technologie de la science des cristaux liquides a conduit à la préparation et à l'étude de nombreux mésogènes en particulier, des cristaux liquides thermotropes [5,6].

La chromatographie en phase gazeuse CPG est l'une des méthodes d'analyse les plus courantes, qui a connu de succès avec le développement des colonnes capillaires et la variété des phases stationnaires. La synthèse de ces nouvelles phases stationnaires, est suivie par une application en chromatographie afin de mieux concerner le domaine d'existence des mésophases étudiées pour les caractériser.

Dans cette étude, nous nous proposons de synthétiser deux nouvelles phases cristallines liquides et d'étudier leurs performances pour la séparation par chromatographie CPG, ainsi que l'étude thermique et thermodynamique où nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse inverse CPGI qui permet de déterminer le changement de phases Solide-Nématique-Liquide et d'étudier l'influence de leurs groupes terminaux sur l'évolution des paramètres thermodynamiques.

Pour cela, ce manuscrit s'organise en cinq chapitres :

- Le premier chapitre abordera une présentation sur les matériaux mésogènes.
- Le deuxième chapitre de ce manuscrit est consacré aux travaux antérieurs réalisés sur les mésogènes.
- Le troisième chapitre introduit tout en incluant les méthodes d'identification de ces mésophases, les notions fondamentales sur la chromatographie en phase gazeuse
- Le quatrième chapitre présente la discussion des résultats obtenus incluant l'étape de synthèse et la caractérisation de ces deux phases.
- Le cinquième chapitre est réservé à l'expérimentation traitant le protocole de synthèse et la méthodologie d'analyse adoptée.
- Une conclusion générale présente les principaux résultats obtenus suivie par des recommandations.

Bibliographie :

- [1] - *Atkins Jones*, **2007**, "Principes de chimie ", Ed. Boeck.
- [2] - *F. Reinitzer*, **1889**, Monatsh. Chem., 9, 421.
- [3] - *Jean-Marie Lehm*, **2002**, chimie et physico-chimie des polymères, Ed. Dunod, Paris, 127-128.
- [4] - *D. Kardas*, **2001**, « Synthèse de nouvelles phases des CL », GMO, Strasbourg.
- [5] - *B.Y. Zhang, F. Meng, M. Tian, and W. Xiao*, **2005**, React. Funct. Polym., Vol. 66, pp. 551-558.
- [6] - *R. Zentel and M. Benalia*, **1987**, Liquid Crystals, Vol. 2, 5, pp. 651-664.

Chapitre I

Généralités sur les cristaux liquides

I.1. Introduction

La matière se présente sous trois états, solide, liquide et gaz mais il y a des substances organiques qui ne présentent pas un changement d'état ou une transition de base unique entre le cristal et le liquide, mais une série de transitions faisant apparaître des états dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre le liquide et le cristal. Ces états sont désignés par cristaux liquides ou mésomorphe aussi mésophases [1].

Les cristaux liquides sont des liquides à l'état mésomorphe c'est-à-dire un état intermédiaire entre l'état amorphe et l'état cristallin ou bien un état de la matière qui combine des propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé [2,3].

Un cristal se caractérise par un empilement régulier d'unités de base (Atomes, ions ou molécules) sur un réseau périodique dans les trois dimensions de l'espace. La définition du motif de base (Maille) suffit à déterminer la position de tous les atomes, ions ou molécules portées [1].

Un cristal liquide peut couler comme un liquide, mais les molécules ont un certain niveau d'ordre et sont orientées comme dans un cristal [4].

I.2. Constitution des molécules de cristaux liquides

On s'est rendu compte, après la découverte des cristaux liquides (CL), que la forme de la molécule est très importante pour la propriété liquide cristalline, si bien qu'il est possible de dresser un « portrait » des molécules, ainsi il leur faut une partie peu déformable, rigide (riche en liaisons doubles conjuguées), qui les entraîne vers l'état cristallin, portant des chaînes flexibles, qui les empêchent de devenir des cristaux dans un certain domaine de température.

Les mésogènes sont composés de deux parties, l'une ayant tendance à s'organiser grâce à des interactions intermoléculaires et l'autre a tendance à bouger de

part sa flexibilité. La réponse du système à ce stress sera d'engendrer une phase cristalline liquide pour laquelle on aura à la fois un ordre de type cristal dans certaines directions de l'espace issu des interactions intermoléculaires, et un désordre de type liquide dans les autres directions engendré par les parties flexibles [5,6].

Les molécules d'un cristal liquide se présentent le plus souvent comme des bâtonnets de quelques nanomètres de longueur et quelques dixièmes de nanomètre de section. Plus rarement, certaines sont des disques ou des pyramides [7,8].

La structure générale des mésogènes (Fig. I.1) se compose de deux groupes A_1 et A_2 aromatiques centraux (en général des noyaux benzéniques) reliés par une structure de pont X chacun des deux groupes aromatiques eux même A_1 et A_2 est relié à son extrémité respectivement à un groupe R_1 et R_2 ; où R_1 et R_2 peuvent être des groupes alkyles, alcoyle, cycloxy, nitro, amino, bromo, chloro, etc. X peut être formée de nombreux groupes, il donne en général le nom à la famille de mésogène correspondante [9-11].

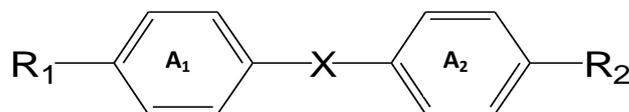


Fig. I.1 : Schéma d'une molécule mésogène monomère.

I.3. Propriétés des CL

Ils ont commencé à rechercher de propriétés physiques spéciales et très curieuses, qui différencient les phases intermédiaires de la phase cristalline et de la phase amorphe.

En 1921, Friedel y conclut à la modification structurelle et aux symétries différentes du matériau entre les différentes phases. Pour lui, la notion fondamentale est celle du caractère discontinu des transformations, dans lesquelles une substance passe d'une structure moléculaire à une autre. Ces formes sont dites mésomorphes [12].

Les différentes phases des cristaux liquides peuvent être distinguées par leurs propriétés optiques différentes (Comme la biréfringence) [13].

Vu dans un microscope sous lumière polarisée, un matériau à cristaux liquides semblera être composé de zones de texture distincte. Chaque « zone » correspond à un domaine où les molécules sont orientées dans une direction différente [4].

Les cristaux liquides sont des systèmes possédant un nombre de symétries intermédiaire entre ceux des phases solides et liquides.

Leur molécule a généralement une forme allongée ou de disque, forme encourageant un comportement directionnel collectif. Ce comportement est aussi influencé par un certain nombre de paramètres extérieurs comme les forces mécaniques, électriques ou magnétiques.

Ils sont également sensibles à la température, solides à basse température, et liquides à haute température. Ce phénomène peut, être observé sur des écrans portables quand il fait très chaud ou très froid.

Les substituants terminaux tels que OCH_3 , CH_3 , groupement électro-négatif terminal (groupes d'halogène) sont des groupes polaires possèdent des moments dipolaires fortes qui favorisent des propriétés mésomorphes [14], l'augmentation du moment dipolaire peut améliorer la stabilité de la température de transition [6], ce qui les rend intéressant pour son applications en CPG [15-17]. En outre, dans la conception de nouveaux cristaux liquides, il est d'une importance primordiale pour fixer les unités mésogènes qui sont thermiquement stables même à des températures élevées [18-20].

A titre d'exemple, considérons la molécule 7-OCB (Heptyloxycyanobiphényle) composée d'une partie heptane (à gauche) et d'une partie byphényle + groupe cyano (à droite), les deux parties sont reliées par un oxygène. Cette molécule est un assemblage au moyen d'une liaison chimique de deux molécules très différentes. L'heptane est un alcane, il se présente sous forme liquide entre $-91\text{ }^\circ\text{C}$ et $98,4\text{ }^\circ\text{C}$. La seconde partie est reliée à la première par un atome d'oxygène, il s'agit d'une molécule de cyanobiphényle. Le cyanobiphényle se liquéfie à $88\text{ }^\circ\text{C}$, cette molécule comporte un moment dipolaire

permanent et est polarisable. Ces propriétés permettent d'expliquer l'attraction beaucoup plus importante entre les molécules de cyanobiphényl et ainsi la température de liquéfaction plus élevée que dans le cas de l'heptane. Les propriétés très différentes de ces deux molécules liées font naître une situation de frustration lorsqu'elles sont réunies par une liaison chimique covalente. La formation d'une structure intermédiaire entre le liquide et le solide, la mésophase, est la réponse à cette frustration. Lorsque la température s'élève, le 7-OCB est dans la phase cristalline en deçà de 54 °C, puis apparaît la phase nématique, il devient liquide isotrope à 74 °C [6].

I.4. L'ordre moléculaire de l'état du CL

L'évolution de l'ordre moléculaire entre les différents états de la matière, représentée dans le tableau I.1, montre bien que l'existence de l'état cristal liquide est une question d'ordre [21,22].

Tab. I.1 : L'ordre moléculaire des différents états de la matière.

Ordre	Solide	Cristal liquide	liquide
Position	+	-	-
Orienta-tion	+	+	-

Les molécules mésogènes peuvent se déplacer librement dans deux directions mais conservent au moins un degré d'ordre comme c'est montré dans la figure I.2 [21].

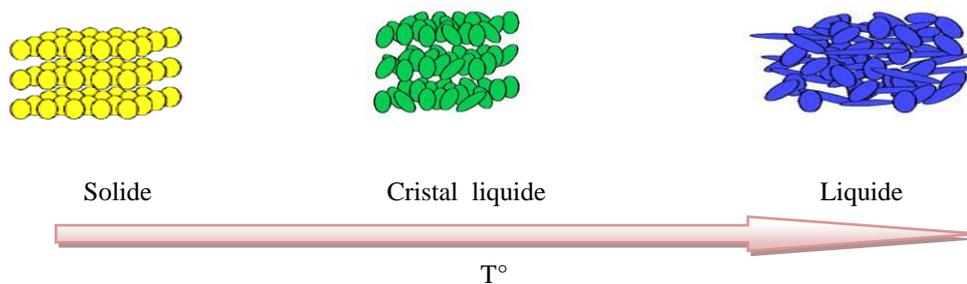


Fig. I.2: Le degré d'ordre dans les différents états.

L'ordre moléculaire diffère d'une phase à une autre pour un même corps.

Dans les nématiques, ils apparaissent comme des fils qui nagent dans le cristal liquide. Les molécules sont orientées en moyenne parallèlement à une direction (figure I.3), sans qu'il y ait répartition en couches [23].

Dans les smectiques, ils prennent une étonnante géométrie de domaines focaux. Les molécules sont réparties en couches parallèles (figure I.3); leur axe optique est normal au plan, et elles sont tournées d'un angle quelconque autour de cet axe [23].

Si les cholestériques montrent des propriétés proches de celles des smectiques (Coniques focales, couleurs chatoyantes), il les rapproche des nématiques tout en les distinguant [24].

Dans les nématiques et les cholestériques, l'absence de diffraction aux rayons X montre que la distribution spatiale des molécules est quelconque. Mais ses expériences lui permettent d'interpréter les propriétés optiques des cholestériques comme étant dues à la dissymétrie des molécules sur leur axe (Chiralité), ceci générant des défauts de torsion dans la substance. Toutes ces interprétations remarquables sont nées de l'observation au microscope polarisant [3,25].

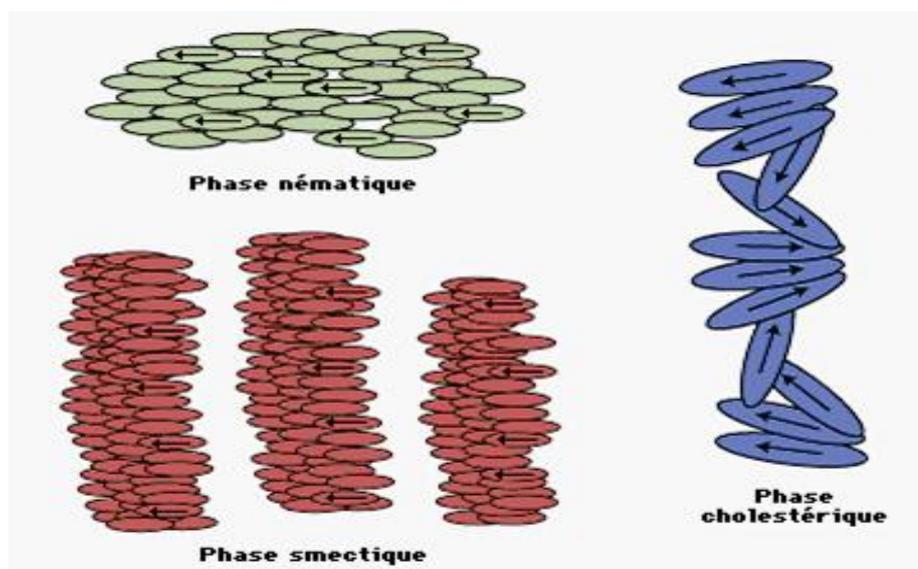


Fig. I.3 : Phases mésomorphes des cristaux liquides.

I.5. Classification des cristaux-liquides

Les phases mésomorphes, appelées communément cristaux liquides, sont donc des phases intermédiaires entre la phase liquide et la phase solide. Suivant la géométrie moléculaire, le système, initialement à l'état de cristal, peut passer par une ou plusieurs phases mésomorphes avant de se transformer en liquide isotrope. Les transitions peuvent s'effectuer, soit en faisant varier la température, soit sous l'influence d'un solvant [26].

Les molécules des cristaux liquides peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres comme les molécules d'un liquide. Cependant, les molécules d'un cristal liquide ont tendance à s'orienter de la même façon, comme dans un cristal solide. Le double comportement (Liquide- solide) des cristaux liquides ne s'observe que dans un certain domaine de température et de pression.

Les travaux de Friedel et de ses collaborateurs ont permis de classier le domaine des phases mésomorphes, et de les caractériser par leur structure [3,6].

La classification des différentes structures des cristaux liquides a été établie par *G.W. Gray, P.G. Degennes* et *A.M. Levelut*, suite à l'étude effectuée sur la diffraction des rayons X des ces cristaux, et reste admis, jusqu'à aujourd'hui, dans le milieu scientifique [3,21].

Les résultats obtenus par l'étude aux RX peuvent être soutenus par l'apport d'autres méthodes telles que la RMN et IR.

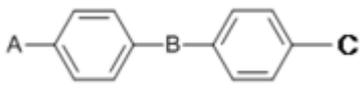
A partir de leurs propriétés chimiques, les cristaux liquides sont classés en trois catégories : les lyotropes, les thermotropes et les amphotropes.

Le tableau I.2 montre la morphologie des cristaux liquides lyotropes et thermotropes. Les thermotropes changent de phase en fonction de la température tandis que les lyotropes sont des substances dans lesquelles les mésophases sont induites par la

présence d'un solvant et dépendent de la concentration comme de la température. Les amphotropes cumulent les propriétés des thermotropes et des lyotropes [6,12,27].

A des températures suffisamment élevées ou à de faibles pressions, l'orientation des molécules disparaît, provoquant la transformation du cristal liquide en liquide. A des températures suffisamment basses ou à des pressions suffisamment élevées, les molécules d'un cristal liquide se déplacent difficilement les unes par rapport aux autres : le cristal liquide se solidifie.

Tab. I.2 : Morphologie des cristaux liquides.

	Thermotropes	Lyotropes
Structure		
Légende	<p>A : groupe orienteur (cyano, nitro, méthyle, halogène...)</p> <p>B : groupe pontant (souvent linéaire) (alcène, ester...)</p> <p>C : alcane polyéthers C_nH_{2n+1} ou perfluorés C_nF_{2n+1}</p>	<p>Une tête polaire plus une ou plusieurs chaînes grasses.</p>
Remarques	Parfois A = C = chaîne alkyle	<p>Monocaténaire : 1 chaîne</p> <p>Bicaténaire : 2 chaînes</p> <p>Tricaténaire : 3 chaînes</p>
Bola forme	2 parties rigides reliées par une chaîne flexible	2 ions reliés par une ou 2 chaînes flexibles
Gemini forme	chaîne - rigide - chaîne - rigide - chaîne	chaîne - ion - chaîne - ion - chaîne

I.5.1. Cristaux liquides thermotropes

Les différentes phases des cristaux liquides peuvent être distinguées par leurs propriétés physiques différentes. Ils sont caractérisés par un paramètre d'état est qui est la température.

Les différents types de mésophases se caractérisent par l'ordre qu'on y trouve, ordre de position, ordre d'orientation, corrélation à courte et à longue distance; Par exemple, un cristal liquide peut couler comme un liquide, mais à la différence du liquide, les molécules ont un certain niveau d'ordre et sont orientées comme dans un cristal comme la biréfringence [28,29].

La plupart des cristaux liquides thermotropes sont des molécules en forme de tige ayant un noyau rigide composé de deux ou plusieurs cycles aromatiques et une ou plusieurs chaînes terminales (Tableau I.2).

Le groupe azo est un groupe de liaison utilisé pour relier deux groupes principaux [30]. Bien que cela fournit une structure à noyaux intensifiés, elle maintient la linéarité moléculaire et par conséquent fournir une plus grande stabilité et permettant la formation de mésophase [31-33].

Les différents substituants résidant à l'autre extrémité le long de l'axe moléculaire (Tableau I.2) des composés mésomorphes ont été connus soit pour confirmer ou supprimer les propriétés mésomorphes [34,35].

Les composés thermotropes sont classés en fonction de la géométrie des molécules mésogènes de la manière suivante [26,36] :

- Calamitique, de structure moléculaire en forme de bâtonnet.
- Discotique, de structure moléculaire en forme de disque.

A-Les molécules calamitiques:

Les molécules calamitiques ont été historiquement les premières observées. Elles peuvent être monomériques ou polymériques. Ces molécules ont une structure rigide allongée (Figure I.4), prolongée par des chaînes hydrocarbonées souples et ont une forme bâtonnets [26,37].

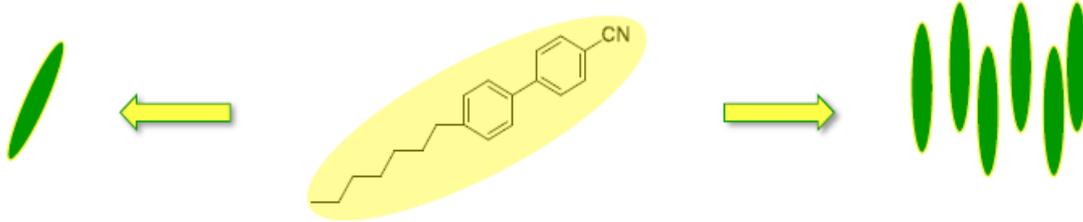


Fig. I.4 : Les thermotropes calamitiques.

B-Les molécules discotiques :

Les molécules discotiques ont été découvertes en 1977 par *Hanrsekhar*. Le noyau central de ces molécules discotiques est entouré de chaînes latérales flexibles, de longueurs variables, leur cœur rigide n'est pas forcément de grande symétrie et les chaînes peuvent être de longueurs différentes, comme c'est indiqué dans ces références [28,29]. Ces matériaux sont constitués de molécules en forme d'axe (axiale) ou de disque (discotique) ou de forme colonnaires (Figure I.5) [37,38].

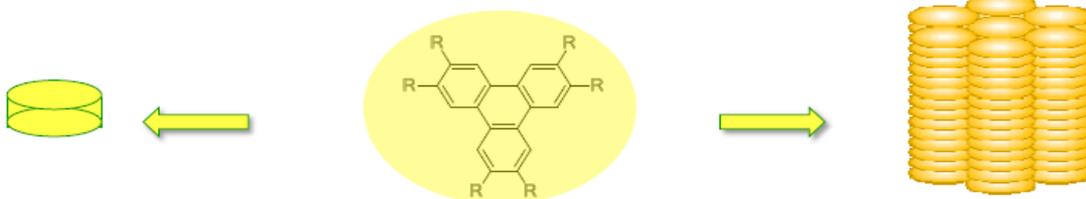


Fig. I.5 : Les thermotropes discotiques.

I.5.2. Cristaux liquides lyotropes

Les paramètres d'état sont la concentration et la température. Un cristal liquide lyotrope est une solution composée de plusieurs composants comportant des propriétés de cristal-liquide dans une certaine gamme de concentration et de température. Par rapport aux cristaux liquides thermotropes, les lyotropes ont un degré de liberté supplémentaire : la concentration, ce qui leur permet d'induire une riche variété de phases. Dans ces phases lyotropiques les molécules de solvant remplissent l'espace entre les autres composants et apportent de la fluidité au système [28].

La figure I.6 présente la structure d'un cristal lyotrope dont (1) est la phase lamellaire (ici appelée bicouche lipidique) et (2) est la micelle, la tête polaire est en rouge au contact de l'eau, les queues baignent dans l'huile. Des phospholipides forment le surfactant [39].

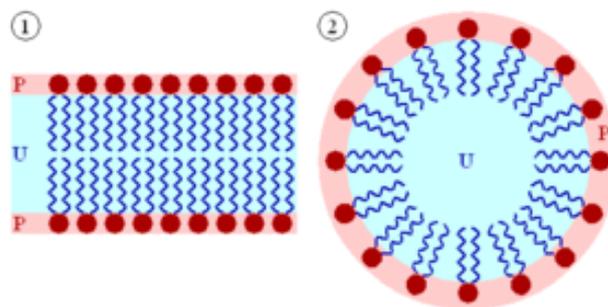


Fig. I.6 : Structure d'un cristal liquide lyotrope de type eau/huile/surfactant

(1)-Phase lamellaire (2)-Micelle.

Une molécule composée d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe est appelée amphiphile ou molécule de surfactant car ces molécules aiment se situer aux interfaces et réduisent l'énergie nécessaire à la création de surfaces. De nombreuses molécules amphiphiles en solution montrent des phases lyotropes. Le savon est

l'exemple typique d'un cristal liquide lyotrope. La nature moléculaire du solvant est également déterminante pour la structure du fluide [28].

Les composés lyotropes sont considérés comme un bon modèle de membrane cellulaire (phospholipide) [39].

Dans un solvant polaire comme l'eau, à très faible concentration en surfactant, les molécules sont dispersées, il n'y a pas d'ordre apparent. En augmentant un peu cette concentration les molécules amphiphiles s'assemblent spontanément pour former des structures : micelles ou vésicules. Les queues hydrophobes de ces molécules amphiphiles se cachent à l'intérieur des micelles exposant leur tête polaire au solvant. Ces objets sphériques sont eux-mêmes dispersés dans la solution et s'organisent lorsque la concentration augmente. A plus forte concentration, un ordre à plus grande échelle apparaît. Une phase typique est la phase colonnaire hexagonale, dans laquelle les molécules amphiphiles s'assemblent pour former de longs cylindres, qui s'arrangent sur un réseau hexagonal. En augmentant encore la concentration, des phases lamellaires peuvent apparaître, les couches sont formées de molécules amphiphiles, le solvant se situant entre les couches. Enfin, à plus forte concentration encore, des phases inverses peuvent apparaître, le solvant étant encapsulé à l'intérieur des structures formées par les molécules amphiphiles [28].

I.5.3. Les cristaux liquides amphotropes

Les cristaux liquides amphotropes sont ceux qui cumulent les propriétés des thermotropes et des lyotropes [29]. L'exemple le plus connu est celui des sels alcalins des acides à longues chaînes aliphatiques [3].

I.6. Les phases d'un CL thermotrope

Friedel, en se basant sur la distribution de Pohl et Steinstrasser qu'il estime à 5% de tous les composés purement organiques qui donnent par chauffage, une mésophase thermotrope. Les molécules sont alignées parallèlement, suivant une direction privilégiée et s'associent de façon régulière dans le réseau [40].

La phase nématique est la plus simple des phases ou toutes les molécules étant alignées dans la même direction.

Il a divisé ces mésophases en trois classes : nématique, cholestérique et smectique [28,29].

I.6.1. Etat smectique

Les phases smectiques sont organisées dans une structure en couches [28,41]. Il existe plusieurs phases smectiques du type A, B, C etc....

Les cristaux liquides étant structurellement semblables aux formes que prend le savon en solution, cette phase est nommée « smectique » (du grec $\sigma\mu\epsilon\gamma\mu\alpha$ « savon » aussi smectique veut dire les forme, corps, phase, etc. du premier type, parce que les savons dans les conditions ordinaires de température, sont de ce groupe, et que les oléates de potassium, en particulier, ont été les premiers corps de ce genre signalés [4,6].

La phase smectique A* où les molécules sont chirales disposées en couches et perpendiculaires au plan des couches devient nématique chirale au dessus d'une température critique [27].

La phase smectique (Figure I.7) correspond à des molécules organisées en couches. Dans ces couches, les molécules peuvent se déplacer comme dans un liquide, mais le saut d'une molécule d'une couche à une autre demande une énergie beaucoup plus élevée. Au sein de la couche, les molécules tendent à garder une orientation

commune. L'ordre d'orientation entre deux couches successives n'est pas systématique, différents types de phases smectiques existent. Les molécules peuvent ainsi être perpendiculaires aux couches ou inclinées dans le plan des couches, posséder ou non des ordres de liaison ou de position à l'intérieur des couches [42].

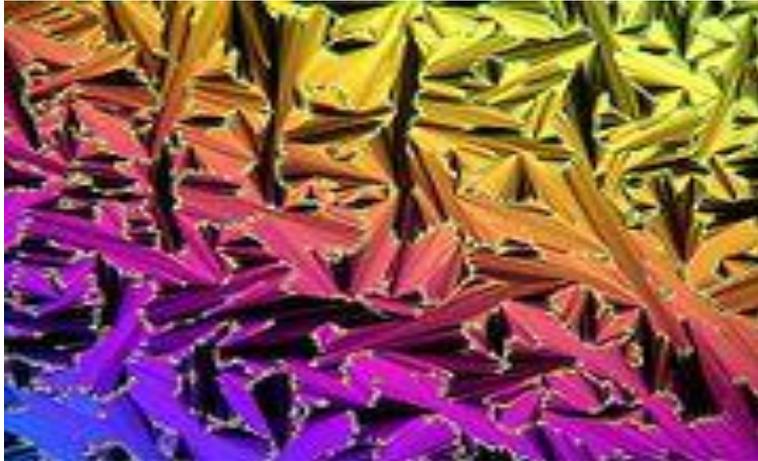


Fig. I.7: Texture d'une phase smectique C.

Elles possèdent donc, en plus d'un ordre d'orientation, un ordre de position, de ce fait la phase smectique est plus organisée que la phase nématique et donc d'avantage proche de l'état solide cristallin. Dans ces couches, les molécules peuvent se déplacer comme dans un liquide, mais le saut d'une molécule d'une couche à une autre demande une énergie beaucoup plus élevée. Au sein de la couche, les molécules tendent à garder une orientation commune. L'ordre d'orientation entre deux couches successives n'est pas systématique, différents types de phases smectiques existent [43].

Les molécules peuvent ainsi être perpendiculaires aux couches (smectique A) ou inclinées par rapport au plan des couches (smectique C), posséder ou non des ordres de liaison ou de position à l'intérieur des couches (figure I.8). Toutes ces possibilités donnent lieu à un très grand nombre de mésophases smectiques de A à K.

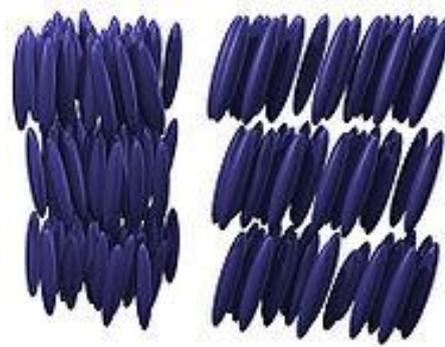


Fig. I.8 : Positionnement et orientation des molécules dans une phase smectique,
(à gauche) : smectique A ; (à droite) : smectique C.

I.6.2. Etat nématique

En référence aux défauts observés dans les fluides cristallins, il nomme cette phase « Nématique » (du grec νημα « fil ») la forme phase, etc. du second type à cause de discontinuités linéaires contournées comme des fils, qui sont leurs caractères saillants [6,42].

La phase nématique est la mésophase la plus proche du liquide isotrope. Les molécules, qu'elles soient en forme de bâton ou de disque possèdent uniquement un ordre d'orientation [2,44].

La transition de phase liquide isotrope-nématique est caractérisée par ce paramètre d'ordre : l'orientation moyenne des molécules [6,37].

Il ne faut pas imaginer les molécules figées comme dans un cristal, elles diffusent comme dans un liquide mais conservent globalement une direction unique comme c'est montré dans la figure I.9 [41,45]. La figure I.10 montre la texture d'une phase nématique.

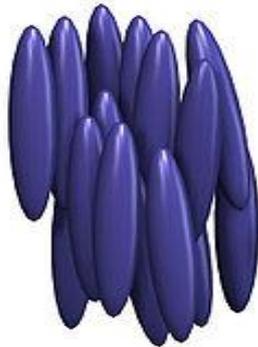


Fig. I.9 : Positionnement et orientation des molécules dans une phase nématique.

Si les molécules sont chirales (Cas des esters de cholestérol de Reinitzer), elles peuvent s'arranger de manière périodique [2,44].

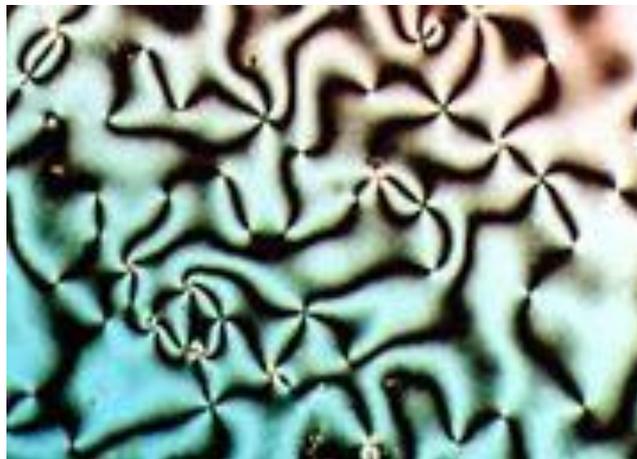


Fig. I.10 : Texture d'une phase nématique.

Les molécules allongées (Calamitiques) en forme de bâtonnets produisent généralement des phases nématiques [6].

I.6.3. Etat cholestérique

Elle correspond à des molécules chirales présentant une activité optique située dans les plans parallèles entre eux. Dans chaque plan les molécules sont rangées à plat et parallèlement les une aux autres [41,42].

La morphologie des molécules donnant lieu à une phase nématique est constituée d'une partie rigide, des cycles aromatiques par exemple, et d'une extrémité flexible comme une chaîne grasse.

Si les nématiques sont chiraux (cas des esters de cholestérol de Reinitzer), ils peuvent s'arranger de manière périodique, en hélice (Figure I.11). Cette phase est appelée phase nématique hélicoïdale (ou phase cholestérique), elle est caractérisée par le pas « cholestérique » c'est-à-dire la distance entre deux couches parallèles, une fois que les molécules ont fait un tour complet sur elles-mêmes. Il est important de noter que les couches sont « virtuelles » car la rotation est continue le long du directeur. Typiquement, le pas varie du dixième de micron au micron, il est donc de l'ordre de grandeur des longueurs d'ondes du domaine du visible. La figure I.12 montre la texture de la phase cholestérique [44].

Cette caractéristique donne à cette phase des propriétés optiques utilisées dans diverses applications.



Fig. I.11 : Positionnement et orientation des molécules dans une phase cholestérique.

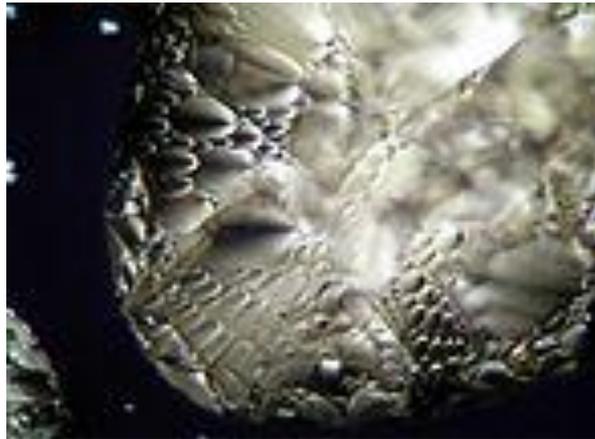


Fig. I.12 : Texture Cholestérique.

I.6.4. Etat colonnaire

Les molécules discoïdes peuvent former des phases nématiques ou smectiques mais elles peuvent aussi s'empiler pour former des phases colonnaires (Figure I.13), de géométrie variable en verticale oblique [21].

Elles sont généralement identifiées en microscopie optique par des textures en éventail caractéristiques de l'empilement courbé de cylindres parallèles de densité constante (Domaines développables). Elles sont des réseaux bidimensionnels de tubes liquides [21].



Fig. I.13 : Orientation des molécules dans une phase colonnaire.

I.7. Domaines d'application des cristaux liquides

Il a fallu attendre 1968 pour que Heilmeyer, un chercheur de la RCA (Radio Corporation of America), mette au point le premier dispositif à affichage à cristaux liquides, et encore 5 ans pour que la mise au point d'une technologie stable (Twisted Nematic), utilisant le cyanobiphenyle comme dérivé mésomorphe, permettant la mise en vente du premier dispositif grand public une montre Seiko [46].

Les cristaux liquides sont utilisés depuis 1970 comme photoconducteur [46], dans les afficheurs des écrans des montres digitales, des calculatrices, des petits téléviseurs, des ordinateurs portables, etc... Les écrans à cristaux liquides utilisent souvent moins d'énergie que les écrans classiques comme ceux qui utilisent des diodes [47].

Certains cristaux liquides présentent d'intéressantes propriétés semi-conductrices, laissant présager des applications dans le domaine de l'électronique moléculaire avec la préparation de transistors, de cellules solaires ou encore de diodes [48].

L'application la plus connue des cristaux liquides est l'afficheur à cristaux liquides (ACL) aussi connu dans le commerce sous le sigle anglais « LCD » (*Liquid Crystal Display*). L'écran à cristaux liquides, LCD, est le principal composant des moniteurs plats pour l'informatique et la télévision [47].

Dans les afficheurs à cristaux liquides, on mélange généralement plusieurs produits dans les proportions eutectiques de manière à obtenir la phase voulue dans la gamme de température d'utilisation [6].

Certains cristaux liquides réfléchissent différentes longueurs d'onde de la lumière en fonction de l'orientation de leurs molécules qui dépend de la température.

Les cristaux liquides cholestériques dont les propriétés optiques dépendent fortement de la température peuvent être utilisés comme thermomètre. D'autres

changeront de couleur lors d'une contrainte et fourniront des indicateurs de tension ou de pression [49].

Beaucoup de fluides communs sont des cristaux liquides lyotropes. Les savons, par exemple, sont des cristaux liquides, qui offrent une grande variété de phases en fonction de la concentration en eau. Les mésophases lyotropes sont utilisées dans l'industrie pharmaceutique ainsi que dans des procédés de nettoyage.

Les cristaux liquides sont présents en biologie, citons par exemple les membranes cellulaires et l'artériosclérose, maladie liée aux transitions de phases des cristaux liquides.

La propriété du changement de couleur par rapport à l'angle d'observation a aussi été utilisée dans les billets de banque sur certains logos, ou dans certaines peintures décoratives [48]. Le "50" en bas à droite change de couleur (de mauve à vert olive ou marron) selon l'angle d'observation du billet [50].

Les cristaux liquides pourraient également trouver des applications dans le domaine de stockage de données selon les nouvelles techniques holographiques [51].

Bibliographie :

- [1] - *Atkins Jones*, **2007**, « Principes de chimie », Ed. de boeck.
- [2] - *S. Chndraseklar*, **1977**, « Liquids Crystals », Cambridge University press.
- [3] - *P.G. de Gennes, J. Prost*, **1974**, « The physics of liquid crystals », oxford Clarendon press, Oxford.
- [4] - *M. Mitove*, **2000**, « Les cristaux liquides que saie-Je? », N° 1296, PUF.
- [5] - *G. Khaznadar*, **1997**, « Réalisation d'un afficheur géant », France.
- [6] - *F. Yuksel, D. Atilla, V. Ahsen*, **2007**, Polyhedron, vol. 26, pp. 4551-4556.
- [7] - *P. Arnaud*, **1990**, « Cours de chimie physique », Ed. Dunod, Paris.
- [8] - *P. Barois*. **1996**, « Cristaux liquides », Techniques de l'ingénieur, N° A1325.
- [9] - *P. Arnaud*, **1999**, « Cours de chimie physique », Ed. Dunod, Paris.
- [10] - *A. Kirmane, J. Cntacazene et P. Duhamel*, **1984**, « Chimie organique », office des publications universitaires, Alger.
- [11] - *G. Vertogen and W.H. de Jeu*, **1988**, « Thermotropic liquid crystals », Ch. 5-8, fundamentals Springer-Verlag, Berlin.
- [12] - *Patrick Oswald et Pawel Pieranski*, **2000**, « Les cristaux liquides, concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences », Gordon and Breach.
- [13] - *Arnaud Dessombz*, **2008**, « Elaboration et caractérisation de phases cristal liquides de suspensions de rutile (TiO₂) Propriétés physiques anisotropes », thèse de doctorat, Univ. Paris XI.
- [14] - *G.Y. Yeap, W. Koh, Y. Nakamura, Z. Cheng*, **2002**, Molecular Crystals Liquid Crystals, Vol. 381, pp. 169-178.
- [15] - *S. Boudah, S. Sebih, M.H. Guermouche, M. Rogalski and J.P. Bayle*, **2003**, Chromatographia, vol. 57, pp. 307.
- [16] - *D. Belaidi, S. Sebih, S. Bouda, M.H. Guermouche and J.P. Bayle*, **2005**, J. Chromatogr. A, vol. 52, pp. 1087.
- [17] - *M. Benalia, A. Y. Badjah-hadj-ahmed, M. Djedid, B.Y. Meklati and A.H. Al-Dujaili*, **2007**, Chromatographia, Vol. 66, Numbers 7-8, pp. 565-570.
- [18] - *D. Apreutesei, G. Lisa, N. Hurduc and D. Scutaru*, **2004**, CEJC, vol. 2 (4), pp. 553.

- [19] - *D. Apreutesei, G. Lisa, N. Hurduc and D. Scutaru*, **2006**, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 8 (3), pp. 335.
- [20] - *D. Apreutesei, G. Lisa, D. Scutaru and N. Hurduc*, **2006**, *J. Optoelectronics Adv. Mater.*, vol. 8, pp. 737.
- [21] - *A.M. Levelut*, **1983**, *J. Chim. Phys.*, Vol. 80, p.149.
- [22] - *X. Commeinhes, P. Davidson, C. Bourgaux, J. Livage*, **1997**, *Advanced materials*, Vol. 9, pp. 900.
- [23] - *J.P. Cotton*, **1989**, « Conformation des polymères CL en peigne », *Phases Magazine* n°1.
- [24] - *R. Perrin, J.P. Scharff*, **1999**, « Chimie industrielle », Ed. Dunod, Paris.
- [25] - *J. Tranchant*, **1995**, « Manuel Pratique de CPG », Ed. Masson, Paris.
- [26] - *Julie Brettar*, **2004**, « La chiralité planaire du ferrocène : un nouveau concept pour l'élaboration de matériaux mésomorphes optiquement actifs », thèse de doctorat, Univ. Neuchâtel.
- [27] - *P.J. Collings*, **2001**, « Liquid crystals: Nature's Delicate phase of Matter », Princeton Univ. Press.
- [28] - *M. Warenghem, J.F. Henninot and G. Abbate*, **1998**, « Non linearly induced self wave guiding structure in dye doped liquid crystals confined in capillaries », *Opt. Express*, Vol. 2(12), pp. 483–90.
- [29] - *A.J. Slaney, K. Takatoh, J.W. Goodby*, **1998**, « The Optics of Thermotropic Liquid Crystals », *Liquid Crystals*, Vol. 13, pp. 307.
- [30] - *H.M. Shukla, A I. Shah, P.J. Shah and D.S. Raj*, **2010**, *J. Chem. Pharm. Res.*, Vol. 2(5), pp. 169-176.
- [31] - *T.H. Sie, G. Yeap and P.L. Boey*, **2009**, *Aust. J. Basic Applied Sci.*, vol. 3(4), pp. 3417-3422.
- [32] - *T.A. Sie, L. Ong, Y. Sivasothy, G. Yeap, H. Lin, S.L. Lee, P.L. Boey and N.L. Bonde*, **2010**, *Int. Journal of the Physical Science*, Vol. 5(5), pp. 564-575.
- [33] - *T.A. Sie, M. Ng, R.T. Subramaniam, M. Ito, A. Saito, S.L. Watanabe and N.L. Bonde*, **2010**, *Int. Journal of the Physical Science*, Vol. 5(8), pp. 1256-1262.
- [34] - *G.Y. Yeap, S. Ha, P.L. Lim, P.L. Boey and M. Itos*, **2006**, *Liquid crystals*, Vol. 33(2), pp. 205-211.

- [35] - *S.T. Ha, L. Ong, J.P. Ong, G. Yeap, H. Lin, S. Ong and T. Koh*, **2009**, Phase transition, Vol. 82(S), pp. 387-397.
- [36] - *Jean-Marie Lehm*, **2002**, « Chimie et physico-chimie des polymères », Ed. Dunod, Paris.
- [37] - *David Scanu*, **2006**, « Conception de dyades liquides-cristallines ferrocènefullerènes », thèse de doctorat, Univ. Neuchâtel.
- [38] - *Etienne Levert*, **2012**, « Influence de la structure moléculaire sur les propriétés mésogénique et les transitions de phase de mélanges de CL sméctogènes », thèse de doctorat, Univ. Sherbrook.
- [39] - *S. Friberg*, **1976**, « Lyotropic LC and the structure of biomembranes », *Advan. Chem. Amer. Soc.*, 152.
- [40] - *Georges Friedel*, **1922**, « Les états mésomorphes de la matière », *Annales de physique*, 18, S. 273–474.
- [41] - *R.P. Lemieux*, **2001**, *Acc. Chem. Res.*, Vol. 34, pp. 845.
- [42] - *R. Celho*, **1990**, « Analyse chimique », T. I, Vol. D2, Ed. Istra, Paris.
- [43] - *G.W Gray and J.W. Goodby*, **1984**, « Smectic Liquid Crystals », Leonard Hill, London.
- [44] - *F. Reinitzer*, **1888**, *Monatsch Chem.*, Vol. 9, pp. 421.
- [45] - *Pascal Joffre, Nicolas Fraval*, **2006**, « Etude des cristaux liquides et des dispositifs de visualisation », Master MATEC.
- [46] - *D. Kardas*, **2001**, « Synthèse de nouvelles phases des CL », GMO, Strasbourg.
- [47] - *Wikipédia*, **2013**, « Les cristaux liquides », chimie encyclopédie libre.
- [48] - *A.S. Matharu, S. Jeeva, P.S. Ramanujam*, **2007**, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 36, pp. 1868.
- [49] - *Pierre et Lepetit*, **1990**, « Analyse chimique », T. I, Vol. 2, Ed. Istra, Paris.
- [50] - *S. Sergeyev, W. Pisula, Y.H. Geerts*, **2007**, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 36, pp. 1902.
- [51] - *A. Solgadi, L. Jean, M.C. Lasne, J. Rouden, J. Courtieu, A. Meddour*, **2007**, *Tetrahedron Assymetry*, Vol. 18, pp. 1511.

Chapitre II

Etude bibliographique sur les cristaux liquides

II.1. Historique

Les premières observations furent réalisées par des biologistes et des botanistes à l'aide de microscopes polarisants, les substances biologiques extraites des tissus (Animaux ou végétaux) présentant une biréfringence dans certaines conditions.

La découverte des mésogènes par le physicien Allemand Lehmann remonte à 1877. C'est le physicien Otto Lehmann qui est le premier qui parla de cristal liquide après avoir observé ce composé à l'aide d'un microscope à lumière polarisée. En observant le liquide visqueux, il constata qu'il avait à la fois la biréfringence des solides et la fluidité des liquides [1-3].

En 1888, ses échanges avec le botaniste Reinitzer le conduisent à étudier les cristaux liquides, il travaille sur le benzoate de cholestérol (Extrait de carottes). Il veut en déterminer la formule et le poids moléculaire. En utilisant le point de fusion comme un indicateur important de la pureté de la substance, il observe l'existence de deux points de fusion et l'évolution de la substance en un liquide trouble puis coloré et enfin transparent. Il pense d'abord à la présence d'impuretés, mais la purification de la substance ne change rien au phénomène observé. Il découvre ainsi un comportement étrange (Existence de deux points de fusion réflexion de la lumière polarisée circulairement et capacité à faire tourner le plan de polarisation de la lumière). Ils ont observé que la substance vers 145,5°C elle fond et forme un liquide trouble mais complètement fluide, lequel vers 178,5°C devient soudainement complètement transparent. En le refroidissant, on voit apparaître les couleurs bleue et violette qui s'estompent rapidement en laissant la substance opaque (Comme le lait) mais toujours fluide. En poursuivant le refroidissement, on voit réapparaître les colorations bleue et violette et, immédiatement après, la substance se solidifie en formant une masse cristalline blanche. Le trouble qui apparaît en chauffant est dû non aux cristaux mais au liquide qui forme les stries huileuses [4-8].

En 1888, les botanistes autrichiens Reinitzer [4] et Virchow [9] rapportent pour la première fois le comportement étrange du benzoate de cholestéryle. Une analyse de ce produit à l'aide du microscope de Lehmann révéla une texture uniforme et ils observèrent que le composé possédait à la fois la fluidité des liquides et la biréfringence des solides. Ils proposèrent alors de le nommer « cristal liquide ».

L'étude du cholestérol par Reinitzer en 1888 marque le début de l'étude des mésophases [1,10].

Lehmann réalise qu'il s'agit là d'un nouveau phénomène. Sa position et ses connaissances lui permettent alors de se lancer dans l'étude de ce problème. Il entame une étude systématique du benzoate de cholestérol et de composés apparentés possédant le phénomène de double point de fusion. Avec son microscope, il est non seulement en mesure d'effectuer des observations en lumière polarisée, mais aussi d'effectuer des observations à haute température. C'est un avantage déterminant [6,10].

Le physicien allemand O. Lehmann, concepteur du premier microscope polarisant à platine chauffante, proposa le nom de cristal liquide en 1890 et c'est en 1922 que le Français G. Friedel établit la classification et la nomenclature des phases les plus usuelles : états nématique, smectique et cholestérique [11].

A la fin du 19^{ème} siècle, le premier cristal liquide synthétique voit le jour par Gatterman et Ritschke, le p-azoxyanisole [12]. Depuis, un large panel de cristaux liquides a été synthétisé.

Du début du XX^e siècle jusqu'à sa retraite en 1935, Les travaux de *Lehmann* ont été poursuivis et amplifiés par le chimiste allemand *Daniel Vorländer* qui a synthétisé la plupart des cristaux liquides connus. Mais entre 1910 et 1930, les expériences concluantes, ont montré la découverte de nouveaux types de cristaux liquides et les premières théories soutiennent le concept de cristaux liquides [13].

En 1922, Friedel [11] parlait plutôt d'état mésomorphe (du grec mesos : intermédiaire et morphe : forme) ou de mésophase.

Les cristaux liquides ont été utilisés, comme phase stationnaire en chromatographie gazeuse, chromatographie liquide à haute performance, chromatographie fluide supercritique et comme solvant d'extraction [14].

Les premières utilisations d'un CL, comme phase stationnaire en CPG, remonte aux années soixante. Au départ, seuls les CL thermotropes calamitiques étaient utilisés en CPG, mais durant ces dernières années, la possibilité d'utilisation des thermotropes a été largement décrite. La majorité des CL utilisés en CPG sont des monomériques de type nématique, cholestérique ou smectique. Notons que les meilleures séparations chromatographiques ont été obtenues sur des phases nématiques. Néanmoins, les phases smectiques et cholestérique ont donné des résultats satisfaisants. Les différentes phases testées appartiennent à plusieurs groupes de composés chimiques tels : les composés azo et azoxy, les bases de Schiff, les esters et les dérivés de la pyridine, etc. Une phase stationnaire en CPG doit obéir à certaines conditions, à savoir, une masse moléculaire élevée, une faible volatilité ainsi qu'une grande stabilité thermique et chimique [15].

Les cristaux liquides sont également des outils de recherche comme en attestent les travaux réalisés par l'équipe des professeurs *Courtieu* et *Merlet* à l'Université d'Orsay. Ces chercheurs ont en effet montrés qu'il est possible de différencier deux énantiomères d'un composé par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) en plaçant simplement celui-ci en solution dans un cristal liquide. Rappelons que la visualisation directe des énantiomères par RMN n'est pas possible, les deux ayant strictement le même spectre. Il faut en effet rajouter des agents de dérivation chiraux pour pouvoir les séparer (on forme alors des diastéréoisomères qui ont des spectres différents) [16-19].

II.2. Travaux antérieurs sur les mésogènes

❖ En 1877 :

La découverte des cristaux liquides par le physicien Allemand Lehmann [1,3] remonte à 1877. Il utilisa un microscope à lumière polarisée avec un système à température échelonnée.

❖ En 1888 :

L'étude du cholestérol par Friedrich *Reinitzer* marque le début de l'étude des mésophases par l'observation de l'opacité optique et de couleurs iridescentes lorsque la température des esters de cholestérol varie, de la phase cristalline jusqu'à la phase liquide isotrope [4].

❖ En 1889 :

Les nouveaux résultats confirment ce qu'ils avaient déjà vu, que le "Grises" est un cristal très mou, qui doit être considéré comme une modification physique de la substance [20].

❖ En 1890 :

La synthèse du premier cristal liquide de type nématique para-azoxyanisole (PAA) a été effectuée par Gattermann (Fig. II.1) [12].

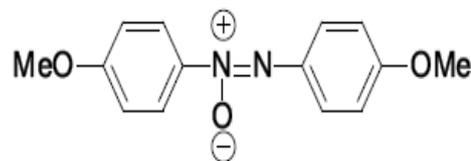


Fig. II.1 : Structure chimique du PAA.

❖ En 1921 :

Le français Georges Friedel a été le premier à comprendre l'existence de ces nouveaux états de la matière, séparant l'état liquide et l'état solide cristallin par des transitions de phases et il définit les grandes catégories de cristaux liquides [11].

❖ En 1922 :

Friedel décrit sa découverte dans un article intitulé «États mésomorphes de la matière» [11].

❖ En 1963 :

Williams découvrit que la lumière ne passe pas de la même manière à travers un cristal liquide lorsqu'il était stimulé par une charge électronique [21].

Kelker a essayé d'utiliser la mésophase « p-azoxyphenetol » comme phase stationnaire en CPG pour l'analyse des hydrocarbures [22,23].

❖ En 1966 :

Les cristaux liquides cholestériques sont employés comme indicateurs de température dans la thermographie et la médecine et ensuite dans les produits de mode et cosmétiques [23].

❖ En 1968 :

Georges Heilmeyer, du groupe américain RCA, invente le premier afficheur à cristaux liquides [24].

La société allemande *Merk* commence des recherches sur les cristaux liquides nématiques.

❖ En 1969 :

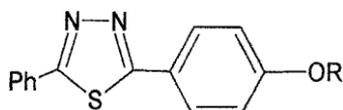
Kelker et Scheurle, ont réussi à synthétiser le cristal liquide MBBA, qui possède une phase nématique à température ambiante, ce composé a fait l'objet de plusieurs recherches de la part d'un grand nombre de chercheurs [21].

❖ En 1970 :

Les cristaux liquides permettent de réaliser des afficheurs de bonne qualité utilisables dans l'horlogerie, les calculateurs et les appareils de mesure [25,26].

❖ En 1973 :

- ✓ *H. Zschke* et son groupe ont préparé une série qui contient le phényle pyrimidine, ces cristaux liquides ont des températures de transition en phase nématique qui décroissent avec la croissance de la longueur des bouts de chaîne (Fig. II.2) [27].
- ✓ Apparition de la première montre à quartz, dotée d'un afficheur à cristal liquide. Son prix était comparable à celui d'une montre de luxe.
- ✓ Sharp introduit sur le marché, la première calculatrice EL-8025 à technologie LCD (Liquide crystal display) [21].



$$R = C_nH_{2n+1}, n=2-12$$

Fig. II.2 : Structure chimique des cristaux liquides de Hausschid.

❖ En 1980 :

Trois cristaux liquides ont été synthétisés par *G. M. Janlani, R. I. Sato, et G. M. Muschik*. Le développement de la haute température des cristaux liquides afin de les utiliser comme phases stationnaires en chromatographie gaz-liquide gagne rapidement la satisfaction. Le sujet a été passé en revue par Kelker et Janini. Plusieurs applications des phases de cristaux liquides ont été signalées. L'utilisation réussie de N,N'-bis (p-methoxybenzylidene)-Coupe bi-p-toluidine, déclarée par *Keller* d'être le premier synthétisé par *Janecke* et *Vorlander* pour la séparation de trois à cinq anneaux hydrocarbures aromatiques polycycliques a conduit à son application ces trois cristaux liquides ont été reportés dans les catalogues des principaux fournisseurs de chromatographie [28].

Merk ensuite a développé le "Viewing Independent Panel" (écran VIP), la base de toutes les matrices actives LCD [25].

❖ En 1987 :

Benalia, Mokhtar, Zentel, Rudolf and al. ont décrit les résultats des mesures de rayons X sur les cristaux liquides polymères à chaîne principale et sur les polymères combinés (polymères avec des groupes mésogènes dans la chaîne principale, ainsi que dans les groupes latéraux) avant et après réticulation ce qui a permis l'identification des différentes phases liquide-cristallines smectique B et probablement smectique C, cette phase se trouve à des températures plus élevées [29-31].

❖ En 1990 :

Mark Allen Vidensek a synthétisé deux cristaux liquides nématique [4-(allyloxy) benzoyl] biphenyle (Fig. II.3) et 4-[(4-(allyloxy) benzoyl) oxy]-4'- methoxy biphenyle

(Fig. II.4) pour les utiliser comme phase stationnaire en chromatographie liquide à haute pression [32].

Le premier démonstrateur d'un journal électronique basé sur un afficheur à cristaux liquides à faible puissance électrique est présenté durant cette année.

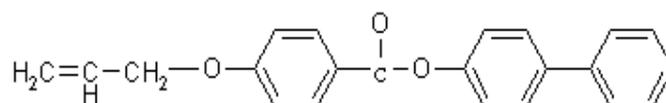


Fig. II.3 : Structure chimique des cristaux liquides de Karamysheva.

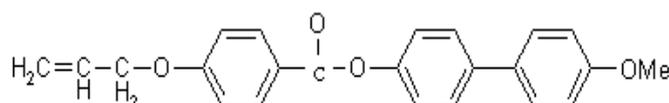


Fig. II.4 : Structure chimique du 4-[(4-(allyloxy) benzoyl) oxy]-4'-methoxybiphenyl.

❖ En 1991 :

Le Prix Nobel de Physique est décerné à P.G. Degennes, pour ces travaux sur les cristaux liquides et les polymères.

❖ En 1995 :

- ✓ *Merk* et *Hitachi* coopèrent dans le développement des écrans IPS (In Plane Switching), une nouvelle technologie de moniteurs LCD [25].
- ✓ Zhuxu Wang, a synthétisé deux cristaux liquides 4-Methoxyphenyl 4-allyloxy benzoate [MPAB] (Fig. II.5) et Cholesteryl 10-undecenoate (Fig. II.6) pour les utiliser comme phases stationnaires en chromatographie liquide à haute performance [33].

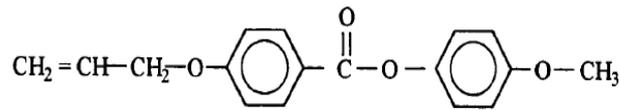


Fig. II.5 : Structure chimique du MPAB.

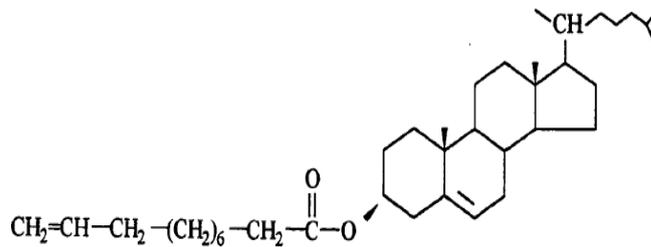


Fig. II.6 : Structure chimique du Cholestérol 10-undecenoate.

❖ **En 2001 :**

Le travail de *François Vandenbrouck*, est consacré à l'étude de la stabilité de films minces de CL sur des plaquettes de silicium. Ce travail n'est plus particulièrement porté sur la phase nématique [34].

❖ **En 2002 :**

- ✓ L'objectif principal du travail qui est présenté par *Caroline Pujolle Robic*, est de caractériser tous les polymères cristaux liquides en peigne. Une transition isotropénématique est induite par cisaillement, cette transition de phase est caractérisée hors équilibre et elle a essayé de déterminer son origine physique [35].
- ✓ Durant cette année, *Blaise Dardel*, a synthétisé des dendrimères mésomorphes contenant du fullerène C60, dont le but de ce travail est aussi d'étudier la relation entre leurs propriétés liquides-cristallines et leur structure [36].

❖ En 2003 :

Le prix allemand du futur a été décerné à *Merk* pour leur technologie à cristaux liquides qui ont rendu possible la fabrication d'écrans de télévision plats [25].

❖ En 2004 :

Julie Brettar a utilisé la chiralité planaire d'un ferrocène substitué dans les positions 1 et 3 avec deux substituants non identiques pour synthétiser de nouveaux matériaux. L'objectif de ce travail est de synthétiser un polymère présentant une phase smectique C chirale pour déterminer la ferroélectricité, puis un polymère présentant une phase nématique chirale et enfin un dendrimère présentant une phase nématique chirale [2].

❖ En 2006 :

- ✓ *Marc-André Beaudoin*, avait étudié les facteurs qui influencent sur la stabilité thermique de la phase smectique C. Le modèle étudié porte sur deux séries de CL n'ayant qu'une légère différence structurale au niveau de l'orientation de l'ester dans le corps rigide [37].
- ✓ Le travail de *Natacha Maringa*, s'intéresse à la synthèse de nouveaux matériaux dendritiques mésomorphes contenant du fullerène, et l'étude de leurs propriétés liquides cristallines, ainsi que leur organisation supramoléculaire [38].

❖ En 2007:

- ✓ *Mokhtar Benalia, Mebrouk Djedid et al.* ont étudié les propriétés analytiques et thermodynamiques de deux nouveaux CL nématiques, par le biais de la chromatographie en phase gazeuse. A cet effet, de nombreux solutés appartenant

à des familles différentes et ayant des polarités et volatilités différentes ont été injectés. La comparaison de la rétention de la matrice de l'étude composante a montré que les deux cristaux liquides ont donné une bonne séparation des isomères étudiés, tandis que la phase II a permis une meilleure séparation [39-41].

- ✓ Le travail de Paulo Fernandes, a porté sur des études structurales de cristaux liquides smectiques en géométrie de film mince. L'intérêt des films minces est de profiter de la tension superficielle pour préparer des échantillons parfaitement alignés optiquement. Cet alignement est essentiel pour les études structurales. Deux techniques particulières ont été mises en œuvre la réflectivité de rayons X et la diffraction résonante [42].

❖ En 2008 :

- ✓ Ce travail présenté par Philippe Bourgun, avait synthétisé et caractérisé le fulléropyrrolidines liquides cristallines optiquement actives, qui utilise la fulléropyrrolidine comme source de chiralité et un dendrimère comme source de mésomorphisme. Ce travail montre l'aptitude de la fulléropyrrolidine en association avec des dendrons achiraux a généré des mésophases chirales du type nématique, smectiques A et C [43].
- ✓ L'étude d'*Emilie Charlet*, est consacrée à l'étude de films minces ouverts de cristaux liquides colonnaires sur un substrat solide. Ces matériaux, capables de s'autoorganiser en de larges domaines orientés, sont généralement obtenus à partir de molécules discotiques dérivées de colorants aromatiques [44].

❖ En 2009 :

Le travail de *Nabila Bitri Hamdi*, a été consacrée à l'étude expérimentale physique de deux types de composés CL smectiques chiraux [45].

❖ En 2010 :

- ✓ *M. Benalia et al.* ont synthétisé un nouveau cristal liquide nématique. Ils ont également étudié ses caractéristiques et son pouvoir de séparation dans la chromatographie gazeuse CPG, en injectant plus de vingt sondes sur la phase stationnaire. Ils ont montré, avec des études thermiques et thermodynamiques, l'efficacité de ce type de cristaux liquides nématique dans la séparation des isomères [46].
- ✓ *I.A. Ganem*, dans le cadre d'une mémoire de Magister soutenue à l'université de Damas en Syrie, a pu synthétiser et caractériser un CL à base d'imine [47].
- ✓ L'étude présentée par *Kévin Zimny*, consiste à préparer des matériaux mésoporeux silicatés à partir de cristaux liquides et de faire une étude comparative avec l'utilisation du mécanisme d'auto-assemblage coopératif. Ces deux voies, basées sur le procédé sol-gel, impliquent la présence de précurseurs qui en s'hydrolysant libèrent de l'alcool [48].
- ✓ *Dahmane Mohamed*, proposa d'étudier l'effet de la structure du cristal liquide sur les propriétés thermiques et analytiques. Les propriétés thermiques et analytiques de mélanges binaires constitués de cristaux liquides thermotropes de type nématiques. Les propriétés thermiques des cristaux liquides seront déterminées par analyse calorimétrique différentielle et par microscopie optique [49].
- ✓ Le travail de *Yahia Boussoualem*, concerne l'étude des effets de la lumière sur les propriétés optiques, électro-optiques et diélectriques d'un cristal liquide pur, ferroélectrique et photosensible, en phase smectique C chiral [50].
- ✓ Le travail *Gilberto Hernandez Ramirez*, avait un double objectif. Il visait tout d'abord à vérifier s'il était possible d'obtenir des phases cristallines liquides smectiques présentant une nano structuration des parties A et D en sous-couches alternées. Il visait ensuite à vérifier si de tels réseaux pouvaient présenter des propriétés favorables (optiques, photo physiques, de transport de charge, photovoltaïques) pour l'élaboration de cellules solaires organiques de nouvelle génération [51].

- ✓ Le travail de *Cyril Kopp*, traite de la conception de nouveaux matériaux mésomorphes. Deux dendrimères chiraux ont été synthétisés dans le but de transmettre leurs propriétés liquides-cristallines à un dérivé du ferrocène [52].
- ✓ *Lacramioara Zadoina* de l'université de Toulouse, laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique, a synthétisé deux types de groupes mésogènes thermotropes [53] « Le premier cristal liquide : 4'-(3-butényloxy) phényl-4(méthoxy) benzoate, symbolisé par M41 (Fig. II.7) et le deuxième cristal liquide c'est l'acide 4-(3-butényloxy)-phénylbenzoïque, symbolisé par Boba (Fig. II.8) » dont l'objectif de travail est la réalisation d'un matériau magnéto-stimulable en associant des nano-objets magnétiques à une matrice polymère cristal liquide. Les matériaux ainsi synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse mesures calorimétriques, microscopie optique, microscopie électronique, mesures magnétiques. Ces caractérisations ont prouvé que la matrice polymère a été rendue magnétique par les deux voies de synthèse, tout en conservant les propriétés cristallines liquides.

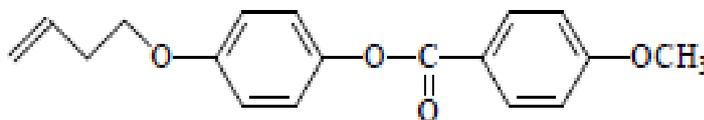


Fig. II.7 : Structure chimique du M41.

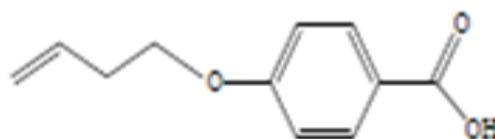


Fig. II.8 : Structure chimique du Boba.

❖ En 2011 :

- ✓ *Julien Kelber*, montre dans son travail que des couples donneur-accepteur colonnaires à température ambiante peuvent être obtenus, avec des propriétés suffisamment complémentaires pour prévoir des dissociations d'excitons en charges séparées à leur jonction utilisée dans les cellules solaires organiques efficace à base de CL [54].

- ✓ Le travail de *Fatiha Athman*, présente le comportement analytique de la phase stationnaire binaire d'un CL conventionnel en CPG [55].
- ✓ L'étude de *Lisa Lamouline*, porte sur la synthèse organique et la caractérisation physico-chimique de nouveaux cristaux liquides ferroélectriques conçus pour l'optique non linéaire [56].
- ✓ Le travail d'*Olivier Thiebaut*, est aussi consacré à l'étude d'un film mince de cristaux liquides colonnaires constitués de molécules discotiques. Une attention particulière est portée sur les applications photovoltaïques, avec notamment la réalisation de bicouches orientées pouvant jouer le rôle d'hétérojonctions donneur – accepteur dans une cellule solaire [57].

❖ En 2012 :

➤ **En janvier 2012**, les travaux d'*Etienne Levert*, ont pour but de comprendre l'influence de différents paramètres de la structure moléculaire de mésogènes au niveau de la détermination du polymorphisme liquide cristallin, plus particulièrement ceux qui favorisent l'émergence de la phase SmC [58].

➤ **En Février 2012**, le travail d'*Al Abbas*, est partagé en deux parties, la première consiste à corréler les concepts de la chimie supramoléculaire (cristaux liquides) avec le domaine des liquides ioniques. Il a varié la structure environnante de deux unités imidazolium reliées par un espaceur flexible. A partir de l'étude de ces nouveaux composés dimères bis-imidazolium, il a ajusté les propriétés mésomorphes par la variation de la nature du couple anion/cation. La deuxième partie du travail consiste à développer un détecteur solide supportant la mise sous vide tout en permettant la discrimination des rayonnements ionisants. Pour obtenir ce type de matériaux on combine les propriétés de luminescence de l'unité oxazole à celle des liquides ioniques. Cette méthode consiste à identifier la nature des particules interagissant dans le matériau en comparant leurs déclin de fluorescence [59].

➤ **En mars 2012**, l'étude de *Rajaa Bitar*, a pour objectif de rechercher l'auto-organisation de nanoparticules d'or dans un cristal liquide cholestérique. Le sujet

est interdisciplinaire par nature. Il concerne les CL, les fluides colloïdaux, les CL nanocomposites au titre des états de la matière et des matériaux. Les concepts et domaines de recherche reliés sont, entre autres : les CL en géométrie confinée, l'auto-organisation dans la "matière molle", l'optique de ces derniers, le lien entre les propriétés physiques macroscopiques et la structure à échelle nanométrique, la microscopie électronique en contexte de contraste faible, la biologie avec les matériaux biomimétiques, les nanotechnologies douces au titre d'une nouvelle méthode pour élaborer des réseaux périodiques de nanocomposites d'or sur des supports très différents [60].

Le travail de *Guerra Sebastiano*, traite de la mise en place ainsi que de l'application d'une nouvelle méthodologie de synthèse basée sur la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen connue sous le nom de chimie click. Tout au long de ce travail, différents dendrimères, dendromésogènes et mésogènes ont été synthétisés dans le but d'évaluer la viabilité de cette nouvelle réaction ainsi que son influence sur les propriétés mésomorphes. Une fois les conditions déterminées, cette méthodologie a été appliquée au greffage de différents cœurs par des composés mésomorphes dans l'intention d'obtenir de nouveaux matériaux combinant les propriétés d'organisation des cristaux liquides aux propriétés physico-chimiques des cœurs choisis [61].

➤ **En avril 2012**, l'objectif du travail de *Michel Mitov*, est de rechercher l'assemblage anisotrope original de nanoparticules (nps) d'or par l'anisotropie d'un cristal liquide cholestérique (CLC). On étudiera la structure du nanomatériau par différentes microscopies complémentaires et ses propriétés optiques. Un CLC offre un très grand choix de textures chirales et la possibilité d'étudier comment sont révisées ses propriétés optiques fondamentales (réflexion sélective de la lumière, règle de sélectivité en polarisation, pouvoir rotatoire) [62].

➤ **En mai 2012**, le travail d'*Eric Grelet*, est consacré sur les cristaux liquides moléculaires et colloïdaux des mésophases pour le photovoltaïque à l'auto-organisation de virus [63].

Le haut parleur sans fil doté d'un écran lumineux à cristaux liquides, compatible avec iPhone et iPad. Ce système avec une compatibilité Air-Play et un écran couleur LCD, des musiques ou la radio sur Internet, peut être directement lu à partir de votre ordinateur via Wi-Fi [64].

Les antennes à cristaux liquides pour une localisation plus rapide et moins coûteuses. *Onur Hamza Karabey*, travaille sur une antenne alternative à cristaux liquides de faible coût et plus rapide. Le prototype actuel de *Karabey* intègre quatre cellules à cristaux liquides. En faisant varier la tension appliquée à chacune de ces cellules, il a été en mesure d'amplifier sélectivement des signaux radio provenant de directions spécifiques. Vu que l'antenne n'a pas de parties mobiles, il peut s'aligner avec un satellite en quelques millisecondes. *Karabey* espère que la version commerciale pourrait être fabriquée en utilisant un processus semblable à celui utilisé pour les écrans LCD existants, ce qui devrait contribuer à réduire les coûts [65].

❖ En 2013 :

- ✓ Mebrouk Djedid, Mokhtar Benalia, Fouad Ferkous *et al.* ont étudié les propriétés thermiques et thermodynamiques de deux nouveaux CL nématiques, par le biais de la chromatographie en phase gazeuse [66]. Ce travail de recherche fait l'objet d'une partie de cette thèse.
- ✓ Emad Ghanem *et al.*, ont synthétisé et caractérisé un CL nématique par les techniques spectrales et par diffraction à RX [67].
- ✓ Emad Ghanem, Sahar Al-Hariri et Mokhtar Benalia ont fait des essais sur des CL du type nématique afin de montrer leurs performances analytiques [68].
- ✓ Selon l'invention de Tomoki Tasaka *et al.* et Fujifilm Corporation, le mélange de cristaux liquides cholestériques, qui contient un composé représenté par l'expression (Ia), un composé représenté par l'expression (Ib), un agent d'orientation horizontale fluoré, et un amorceur de polymérisation, peut former

des films dans lesquels la précipitation du composé de cristal liquide est supprimée, la turbidité est améliorée et ayant une large plage de réflexion [69].

- ✓ Mohamed Amine Gharbi et al., montrent qu'un revêtement nématique pourrait être utilisé pour créer une valence de particules colloïdales sphériques par la fonctionnalisation de nématiques défauts topologiques. Ils ont montré comment le couplage entre la capillarité et nématique et élasticité offre de nouvelles façons de contrôler la valence et la directionnalité des coquilles [70].

❖ En 2014 :

- ✓ Emad Ghanem and Sahar Al-Hariri ont utilisés des CL comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse, ils ont fait des essais sur la possibilité de séparation des isomères au sein de la mésophase nématique de ces CL [71].
- ✓ Addoun A. et al., ont effectué une étude comparative en employant trois CL du type azobenzène, qui ont été utilisés en chromatographie en phase gazeuse [72].
- ✓ Garcia-Marquez et al. ont étudié le comportement mésomorphe, changement de forme, et les types de deux séries homologues de la chaîne principale cristallins liquides co-élastomères avec des températures de transition de composition accordable et mésophases structures à mémoire de forme sont signalés [73].
- ✓ Nisreen H Karam et al. ont synthétisé quelques CL ayant pour groupe terminal une fonction amide et ont étudié leurs propriétés par des analyses élémentaires, la spectroscopie de masse, la susceptibilité magnétique, la conductivité molaire et des études spectrales telles que UV-VIS, IR et RMN 1H [74].
- ✓ Gonzague Agez et al. ont fait des calculs sur modèle et des différences finies dans le domaine temporel simulations montrent que le réseau agit comme un ressort avec un gradient de rigidité. Les résultats indiquent une révision à la compréhension commune des propriétés physiques des gels cholesteriques de

cristaux liquides est nécessaire quand un gradient de concentration dans un réseau de polymère est présent [75].

❖ En 2015 :

- ✓ Mebrouk Djedid, Mokhtar Benalia, Fouad Ferkous *et al.*, ont étudié les propriétés thermiques et thermodynamiques de deux nouveaux CL nématiques, par le biais de la chromatographie en phase gazeuse [76]. Cette étude fait aussi l'objet d'une partie de cette thèse.
- ✓ Makiko T. et al. ont démontré une technique entièrement optique dans le plan de molécules de cristaux liquides nématiques en quelques microns d'épaisseur des films pour l'application photonique en utilisant la puissance de la lumière faible [77].
- ✓ Emad Ghanem et al., ont synthétisés un nouveau CL à base d'aniline et l'ont caractérisés par les techniques spectrales et par diffraction à RX [78].
- ✓ Francesca Serra et al. ont utilisé la structure à base des CL smectiques, constitués de plusieurs centaines de micro-lentilles sur une interface incurvée, capables de concentrer et de construire des images en trois dimensions, ce sont des matériaux optiques avancés [79].

II.3. Position du problème

La plupart des cristaux liquides thermotropes sont des molécules en forme de tige ayant un noyau rigide composé de deux ou plusieurs cycles aromatiques et une ou plusieurs chaînes terminales. Le groupe azo est un groupe de liaison utilisé pour relier deux groupes principaux. Bien que cela fournit une structure à noyaux intensifiés, elle maintient la linéarité moléculaire et par conséquent fournit une plus grande stabilité et permettant la formation de mésophase [80-82], c'est pour cette raison qu'on a choisi de synthétiser les produits (A) et (B) comportant ce groupe.

Plusieurs études ont été menées sur les azoesters en raison de leurs propriétés intéressantes et la gamme de température considérable [83], c'est un autre avantage encourageant qui nous amène à choisir cette nature pour nos phases objet de cette étude.

Les différents substituants résidant à l'autre extrémité le long de l'axe moléculaire des composés mésomorphes ont été connus soit pour confirmer ou supprimer les propriétés mésomorphes [84,85]. On a choisi comme substituant pour nos phases (A) et (B) synthétisés respectivement le méthyle et l'éthyle afin d'étudier l'effet de ce paramètre qui réside dans la différence de la longueur de la chaîne d'une seule extrémité terminal. En plus de ça le substituant comporte une fonction ester COO liée au radical R et R' ; c'est un groupe polaire possédant un moment dipolaire forte.

Ce travail constitue une approche pour la synthèse d'une nouvelle molécule contenant un cycle non homogène et qui présente des caractères cristallins liquides. Elle comporte une unité de 1,3,4-oxadiazole au lieu de cycles aromatiques.

La CPG est l'une des méthodes d'analyse les plus courantes. La CPG a connu de succès avec le développement des colonnes capillaires et la variété des phases stationnaires. L'utilisation de la CPGI permet d'effectuer l'analyse et la caractérisation de ces nouvelles phases stationnaires.

Bibliographie :

- [1] - *O. Lehmann*, **1889**, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 4, pp. 462-472.
- [2] - *Julie Brettar*, **2004**, « La chiralité planaire du ferrocène : un nouveau concept pour l'élaboration de matériaux mésomorphes optiquement actifs », thèse de doctorat, Univ. Neuchâtel.
- [3] - *T.J. Sluckin*, **2005**, Bunsen Magazin, Vol. 7, pp. 122.
- [4] - *Reinitzer F.*, **1888**, Monatsh Chem., Vol. 9, pp. 421.
- [5] - *G.W. Gray, K.J. Harrison, J.A. Nash, E.P. Raynes*, **1973**, Elec. Lett., Vol. 9 (26).
- [6] - *P.G de Gennes, J. Prost*, **1974**, « The physics of liquid crystals », oxford Clarendon press, Oxford.
- [7] - *G.R. Moorefield, C.N. Vögtle F.*, **2001**, « Dendrimers and dendrons », Ed. Wiley-VCH, NewYork.
- [8] - *Jean-Marie Lehm*, **2002**, « Chimie et physico-chimie des polymères », Ed. Dunod, Paris.
- [9] - *R. Virchow*, **1854**, Virchows Archiv, Vol. 6, pp. 571.
- [10] - *S. Chndraseklar*, **1977**, « Liquids Cristals », Cambridge Univ. press.
- [11] - *Georges Friedel*, **1922**, « Les états mésomorphes de la matière », Annales de physique 18, S. 273–474.
- [12] - *L. Gattermann, A. Ritschke*, **1890**, Ber. Deut. Chem. Ges., Vol. 22, pp. 1738.
- [13] – *D. Vorländer*, **1970**, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1907, p. 40.
- [14] - *P.R. Richardson, S.P. Bates, J. Crain, A.C. Jones*, **2000**, Liq. Cryst., Vol. 27 (6), pp. 845.
- [15] - *S. Héron, A. Tchapa*, **1993**, « Propriétés et caractérisation des phases stationnaires », Elsevier, Tutoriel, Analisis, n° 21, pp. 327-347.
- [16] – *I. Canet, J. Courtieu, A. Loewenstein, A. Meddour, J.M. Pechiné*, **1995**, J. Am. Chem. Soc., 117.
- [17] – *M. Sarfati, P. Lesot, D. Merlet, J. Courtieu*; **2000**, Chem. Commun., 2069.
- [18] – *A. Solgadi, L. Jean, M.C. Lasne, J. Rouden, J. Courtieu, A. Meddour*; **2007**, Tetrahedron Assymetry, Vol. 18, pp. 1511.

- [19] - *A. Soldera et E.Z. Colman*, **2010**, « Synthèse et caractérisation de CL ferroélectriques conçus pour l'optique non-linéaire », Séminaire pédagogique, Lisa Lamouline.
- [20] - *Patrick Oswald et Pawel Pieranski*, **2000**, « Les cristaux liquides, concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences », Gordon and Breach.
- [21] - *M. Mitove*, **2000**, « Les cristaux liquides - que saie-Je? », N° 1296, PUF.
- [22] - *H. Kelker*, **1963**, « Analyse chimique », p. 198-255.
- [23] - *A.E. Habboush, S.M. Farroha, A-L.Y. Kreishan*, **1991**, « A comparative study of the GC behavior of LC », *Journal of high resolution chromatography*, pp. 262.
- [24] - *D. Kardas*, **2001**, « Synthèse de nouvelles phases des CL », GMO, Strasbourg.
- [25] - *Wikipédia*, **2013**, « Les cristaux liquides », chimie encyclopédie libre.
- [26] - *A.S. Matharu, S. Jeeva, P.S. Ramanujam*, **2007**, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 36, pp. 1868.
- [27] - *H. Zschke, H. Schubert, F. Kusc and D. Dinger*, **1973**, *J. Prakt. Chem.*, 315-313.
- [28] - *G.M. Janlni, R.I. Sato and G.M. Muschik*, **1980**, *Anal. Chem. Carcinogenesis Program*, Frederick Cancer Research Center, Maryland, Vol. 52, pp. 2417-2420.
- [29] - *Rudolf Zentel; Günther F. Schmidt; Johannes Meyer and Moktar Benalia*, **1987**, « X-ray investigations of linear and cross-linked LC mainchain and combined polymers », Institut für Organische Chemie, J. Becher Weg. 18-20, Mainz, F.R. Germany, Institut für Physikalische Chemie, Jakob-Welder Weg 13-15, Mainz, F.R. Germany.
- [30] - *R. Zentel, G.F. Schmidt, J. Meyer and M. Benalia*, **1987**, *Liquid Crystals*, Vol. 25, pp. 651.
- [31] - *R. Zentel and M. Benalia*, **1987**, *Makromol. Chem.*, Vol. 188, pp. 665-674.
- [32] - *Mark Allen Vidensek*, **1990**, « The synthesis and characterization of bonded liquid crystal stationary phases for in high performance liquid chromatography », Mémoire Master, Univ. San Jose State.
- [33] - *Zhuxu Wang*, **1995**, « Synthesis and characterization of LC-like stationary phases for HPLC », Mémoire Master, Univ. San Jose State.
- [34] - *F. Vandenbrouck*, **2001**, « Film mince de CL », thèse de doctorat, Univ. Paris VI.

- [35] - *Caroline Pujolle U-Robic*, **2002**, « Identification et étude de la transition isotrope – nématique induite sous cisaillement dans les polymères CL en peigne », thèse de doctorat, Univ. Paris XI.
- [36] - *Blaise Dardel*, **2002**, « Dendrimères liquides cristallins du fullerène », thèse de doctorat, Univ. Neuchâtel.
- [37] - *Marc-Andre Beaudoin*, **2006**, « Structure moléculaire et polymorphisme liquide cristallin : synthèse, caractérisation et simulation atomistique de CL », thèse de doctorat, Univ. Sherbrooke.
- [38] - *Natacha Maringa*, **2006**, « Dendrimères liquides-cristallins du fullerène : contrôle de l'organisation supramoléculaire dans les phases colonnaires et chirales », thèse de doctorat, Univ. Neuchâtel.
- [39] - *M. Benalia; A.Y Badjah-Hadj-Ahmed, M. Djedid, B. Youcef Meklati, A. H. Al-Dujaili, Fouad Ferkous*, **2007**, *Chromatographia*, Vol. 66, pp. 565.
- [40] - *M. Benalia, A.Y. Badjah-Hadj-Ahmed, M. Djedid, B.Y. Meklati and A.H. Al-Dujaili*, **2007**, *Asian J. of Chemistry*, Vol. 19, n° 3, pp. 1761-1771.
- [41] - *M. Benalia, A.Y. Badjah-Hadj-Ahmed, M. Djedid, B.Y. Meklati and A.H. Al-Dujaili*, **2007**, *Asian J. of Chemistry*, Vol. 19, n° 3, pp. 2200-2206.
- [42] - *Paulo Fernandes*, **2007**, « Nouvelles études structurales des CL par réflectivité et diffraction résonante des rayons X », thèse de doctorat, Univ. Bordeaux.
- [43] - *Philippe Bourgun*, **2008**, « Fulléropyrrolidines chirales : nouvelles plateformes pour la conception de CL optiquement actifs », thèse de doctorat, Univ. Neuchâtel.
- [44] - *Emilie charlet*, **2008**, « Mouillage et orientation d'un film mince de cristal liquide colonnaire aux applications photovoltaïques », thèse de doctorat, Univ. Bordeaux.
- [45] - *Nabila Bitri Hamdi*, **2009**, « Influence de la chiralité dans les CL smectiques chiraux : ferroélectricité induite sous champ électrique et propriétés optiques », thèse de doctorat, Univ. Tunis El Manar et Bordeaux.
- [46] - *M. Benalia, I.A. Ganem and S. Al-Hariri*, **2010**, *Journal of Univ. of Damas for the Basic Sciences*, Vol. 26, n°2.
- [47]- *I.A. Ganem*, **2010**, « Synthèse et étude de nouveaux CL », Mémoire de Magister, Univ. Damas, Syrie.

- [48] - *Kévin Zimny*, **2010**, « Cristaux liquides, empreinte pour la préparation de matériaux mésoporeux organisés : application à la synthèse d'oxyde de titane nanocristallin », thèse de doctorat, Univ. Henri Poincaré.
- [49] - *Dahmane Mohamed*, **2010**, « Etude des Propriétés Thermiques et Analytiques de CL nématiques substitués latéralement », thèse de doctorat, USTHB Alger.
- [50] - *Yahia Boussoualem*, **2010**, « Propriétés électro-optiques et diélectriques de cristaux liquides photo-ferroélectriques », thèse de doctorat, Univ. Lille.
- [51] - *Gilberto Hernandez Ramirez*, **2010**, « CL de type donneur-accepteur-donneur pour la conversion photovoltaïque », thèse de doctorat, Univ. Strasbourg.
- [52] - *Cyril Kopp*, **2010**, « Conception de matériaux dendritique chiraux mésomorphes pour l'élaboration de commutateurs électroactifs basés sur le couple ferrocène/ferrocenium », thèse de doctorat, Univ. Neuchâtel.
- [53] - *Lacramioara Zadoina*, **2010**, « Composites polymère nanoparticules magnétiques: vers un matériau magnéto-stimulable », Thèse doctorat, Univ. Toulouse.
- [54] - *Julien Kelber*, **2011**, « Cristaux liquides colonnaires donneurs et accepteurs pour cellules solaires organiques », thèse de doctorat, Univ. Bordeaux.
- [55] - *Fatiha Athman*, **2011**, « Comportement analytique de la phase stationnaire binaire d'un CL conventionnelle en CPG », thèse de doctorat, USTHB.
- [56] - *Lisa Lamouline*, **2011**, « Synthèse organique et caractérisation physico-chimique de CL ferroélectriques conçus pour l'optique non linéaire », thèse de doctorat, Univ. Sherbrooke.
- [57] - *Olivier Thiebaut*, **2011**, « Bicouches orientées de CL colonnaires pour application photovoltaïques », thèse de doctorat, Univ. Bordeaux.
- [58] - *Etienne Levert*, **2012**, « Influence de la structure moléculaire sur les propriétés mésogéniques et les transitions de phase de mélanges de CL sméctogènes », thèse doctorat, Univ. Sherbrooke.
- [59] - *Al. Abbas*, **2012**, « Des matériaux ioniques supramoléculaires: vers des applications en détection », Thèses doctorat, Univ. Strasbourg.
- [60] - *Rajaa Bitar*, **2012**, « Auto-organisation de nanoparticules d'or dans un cristal liquide cholestérique », thèse de doctorat, Univ. Toulouse.

- [61] - *Guerra Sebastiano*, **2012**, « La chimie click au service des cristaux liquides : du concept à l'application », thèse de doctorat, Univ. Neuchâtel.
- [62] - *Michel Mitov*, **2012**, « Auto-organisation de nanoparticules dans un CL cholestérique », thèse de doctorat, Univ. Toulouse.
- [63] - *Eric Grelet*, **2012**, « Les CL moléculaires et colloïdaux des mésophases pour le photovoltaïque à l'auto-organisation de virus », thèse de doctorat, Univ. Bordeaux.
- [64] - file:///D:/Haut parleur sans fil JBL2013.htm, **2013**.
- [65] - file:///D:/Antennes à cristaux liquides, Tech-Connect-2013.htm, **2013**.
- [66] - *Mebrouk Djedid, Mokhtar Benalia, Fouad Ferkous, A. Boudaoud and A. H. Al Dujaili*, **2013**, International Journal of Chemistry, ISSN: 2051-2732, Vol. 34, Issue 2, pp. 1370-1382.
- [67] - *Emad Ghanem and Sahar Al-Hariri*, **2013**, « Synthesis and powder X-ray diffraction of new Schiff-base liquid crystal », Liquid Crystals Today, DOI: 10.1080/1358314X.2013.870368, Vol. 22, No. 4, pp. 76–81.
- [68] - *Emad Ghanem, Sahar Al-Hariri and Mokhtar Benalia*, **2013**, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, Vol. 7(6), pp. 135-141.
- [69] - *Tomoki Tasaka et al., and Fujifilm Corporation*, 21 mars **2013**, « Mélange de cristaux liquides cholestériques, film, plaque réfléchissante sélective, stratifié, et verre feuilleté », Brevet : WO 2013038969 A1.
- [70] - *Mohamed Amine Gharbi, David Sec, Teresa Lopez-Leon, Maurizio Nobili, Miha Ravnik, Slobodan Zumer and Christophe Blanc*, **2013**, « Microparticles confined to a nematic liquid crystal shell », Soft Matter, Vol. 9, pp. 6911-6920.
- [71] - *Emad Ghanem and Sahar Al-Hariri*, **2014**, « Separation of Isomers on Nematic Liquid Crystal Stationary Phases in Gas Chromatography », Chromatographia, Vol. 77, Issue 9-10, pp 653-662.
- [72] – *A. Addoun, O. Ferroukhi, M. Dahmane, S. Guermouche, Bayle Jean-Pierre and M.H. Guermouche*, **2014**, « Three Nematogen Azobenzene-Based Stationary Phases for Capillary GC: Synthesis and Comparative Study », Chromatographia, Vol. 77, pp. 1367-1377.
- [73] - *Garcia-Marquez, A. R., Heinrich, B., Beyer, N., Guillon, D., & Donnio, B.*, **2014**, « Mesomorphism and Shape-Memory Behavior of Main-Chain Liquid-Crystalline Co-

Elastomers: Modulation by the Chemical Composition », *Macromolecules*, doi.org/10.1021/ma501164u, Vol. 47(15), pp. 5198–5210.

[74] - *Nisreen H Karam, Jumbad H Tomma, Ammar H Al-Dujaili, Nasreen R Jber*, **2014**, « Synthesis and Liquid Crystalline Behavior of New Amides and Esters Containing 7,1-Thiazole Ring », *Journal of Science of Al-Nahrain University*, Vol.71 (4), 4174, pp.41-24.

[75] - *Gonzague Agez, Sabrina Relaix and Michel Mitov*, **2014**, « Cholesteric liquid crystal gels with a graded mechanical stress », *Phys. Rev.*, E 89, 022513.

[76] - *Mebrouk Djedid, Mokhtar Benalia, Fouad Ferkous, A. Boudaoud and A.H. Al Dujaili*, **2015**, *Oriental Journal of Chemistry*, ISSN: 0970-020X, Vol. 31, Issue 2, pp. 719-731.

[77] - *Makiko T. Quint, Silverio Delgado, John. H. Paredes, Zachary S. Nuno, Linda S. Hirst, and Sayantani Ghosh*, **2015**, « All-optical switching of nematic liquid crystal films driven by localized surface plasmons », *Optics Express*, Vol. 23, Issue 5, DOI: 10.1364/OE.23.006888, pp. 6888-6895.

[78] - *Emad Ghanem, Sahar Al-Hariri, Abeer Ghanem, Lama Aouda*, **2015**, « Synthesis, spectroscopic characterization and powder XRD study of 4-(5-(ethylthio)-1,3,4-oxadiazole-2-yl) aniline », *American Journal of Applied Chemistry*, Special Issue: Development of Liquid Crystalline Stationary Phases for Liquid and Gas Chromatographic Separations. DOI: 10.11648/j.ajac.s.2015030501.11, Vol. 3, No. 5-1, pp. 1-6.

[79].- *Francesca Serra, Mohamed A. Gharbi, Yimin Luo, Iris B. Liu, Nathan D. Bade, Randall D. Kamien, Shu Yang, Kathleen J. Stebe*, Submitted on 6 May **2015**, « Curvature-driven, One-step Assembly of Reconfigurable Smectic Liquid Crystal "Compound Eye" Lenses », Submitted to *Advanced Optical Materials*, DOI: 10.1002/adom.201500153.

[80] - *T.H. Sie, G. Yeap, and P.L. Boey*, **2009**, *Aust. J. Basic Applied Sci.*, Vol. 3(4), pp. 3417-3422.

[81] - *T.A. Sie, L. Ong, Y. Sivasothy, G. Yeap, H. Lin, S.L. Lee, P.L. Boey and N.L. Bonde*, **2010**, *International Journal of the Physical Sciences*, Vol. 5(5), pp. 564-575.

[82] - *T.A. Sie, M. Ng, R.T. Subramaniam, M. Ito, A. Saito, S.L. Watanabe, and N.L. Bonde*, **2010**, International Journal of the Physical Sciences, Vol. 5(8), pp. 1256-1262.

[83] - *Prajapati, and H.J. Pandya*, **2005**, Chem. Sci., vol. 117(3), pp. 255-261.

[84] - *G.Y. Yeap, S. Ha, P.L. Lim, P.L. Boey, and M. Itos*, **2006**, Liquid crystals, Vol. 33(2), pp. 205-211.

[85] – *S.T. Ha, L. Ong, J.P. Ong, G. Yeap, H. Lin, S. Ong and T. Koh*, **2009**, phase transition, Vol. 82(S), pp. 387-397.

Chapitre III

Aperçu sur les techniques d'analyse

III.1. Introduction

Les techniques utilisées dans les laboratoires sont très nombreuses, on peut pourtant distinguer les techniques d'analyse chimique qualitative et quantitative, les techniques d'observation, les techniques de séparation, etc... Toutes ces techniques contribuent dans la recherche et la confirmation de la structure et ainsi que les caractéristiques du produit étudié.

III.2. Les techniques d'observation

Les observations se font principalement grâce à la microscopie optique à la lumière polarisée (MOP), à la microscopie électronique à transmission et à la microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie optique à lumière polarisée (MOP) est une technique permettant de caractériser une mésophase due au déphasage entre les différentes polarisations [1].

III.3. Les techniques d'analyse chimique

Il s'agit ici de différentes techniques dont les plus utilisées sont la spectrométrie de fluorescence X, la spectrophotométrie Infrarouge (IR) et UV-visible, la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectrométrie de masse (SM) et leur couplage.

III.3.1. Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie Infra-Rouge (IR) est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule.

Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [2,3].

III.3.2. La résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) concerne essentiellement les noyaux avec un nombre de spin $I=1/2$ tel que ^1H , ^{31}P , ^{19}F , etc... La spectroscopie la plus courante est celle du proton et du carbone 13.

Le développement de la spectroscopie RMN, à partir de 1955, a fortement contribué aux progrès rapide de la synthèse organique, c'est en effet un moyen d'identification sûre et rapide de la structure d'une molécule [2-5].

III.4. Les techniques thermiques

L'analyse thermique a pour objet la caractérisation des produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et de temps.

III.4.1. Mesure du point de fusion

C'est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique. Cette valeur, notée T_f est caractéristique d'un composé et permet d'en vérifier sa pureté, la présence d'impuretés dans le composé entraînant une diminution de la température de fusion [6].

III.4.2. La calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) « Differential Scanning Calorimetry » permet de caractériser les changements de phase et les réactions chimiques en détectant la chaleur libérée par un échantillon au cours d'une

transformation exothermique, ou la chaleur adsorbée au cours d'une transformation endothermique [6,7].

III.5. Les techniques de séparation

Parmi les méthodes de séparation, on peut citer la distillation, basée sur les écarts entre les températures d'ébullition des différents constituants d'un mélange liquide, l'extraction aux solvants. Mais la technique la plus utilisée pour séparer les constituants reste la chromatographie [8,9].

III.5.1. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince (CCM) ou sur plaque, est effectuée surtout en vue d'une analyse d'un mélange. La phase stationnaire solide est fixée sur une plaque et la phase mobile liquide, nommée éluant, est un solvant ou un mélange de solvants. C'est le phénomène d'élution, qui permet la séparation des constituants du mélange à analyser [10].

III.5.2. La chromatographie en phase gazeuse

A-Principe :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode physique fondée sur la séparation de mélange en leurs constituants; elle est basée sur les différences d'affinité des substances à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile. C'est une méthode d'analyse qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition [11,12].

L'utilisation des mésogènes comme phases stationnaires dans les techniques chromatographiques telle que la CPG et l'étude de leurs propriétés thermiques et thermodynamiques, restent un champ d'investigation relativement ouvert.

B-La colonne :

Ils existent 2 catégories de colonnes en CPG, les colonnes remplies et les colonnes capillaires [12].

➤ **Colonnes remplies :**

Les colonnes remplies les plus répandues sont en acier inox ou en verre, leur longueur standard est de 3 m, leur diamètre intérieur étant compris entre 10 et 4 mm. Ces colonnes sont remplies d'un support inerte imprégné d'une phase stationnaire, le diamètre des particules est entre 100 et 200 µm. Le taux d'imprégnation des phases stationnaires varie entre 1 et 10% en masse.

➤ **Colonnes capillaires :**

Elles ont été introduites en 1957 par Golay. Les colonnes standards sont en quartz fondu (silice très pure) et entourées d'une gaine de polymère souple, ce qui leur confère une grande résistance à la torsion. Elles ont une longueur entre 10 et 100 m et leur diamètre intérieur est entre 0,10 et 0,70 mm. La phase stationnaire est greffée sur les parois de la colonne, l'épaisseur de la phase stationnaire varie entre 0,10 µm et 5 µm.

C-La phase stationnaire :

C'est un liquide, un polymère ou un cristal liquide réparti en film mince sur un support dans la colonne remplie, ou sur la paroi interne d'une colonne capillaire, elle doit présenter une affinité, envers les composants de l'échantillon, afin que leur temps de rétention ne soient pas les mêmes et arrivent séparément au détecteur, cette affinité dépend des forces d'interactions (soluté – solvant) [13].

D-Traitement de la paroi interne :

Ce traitement permet de modifier la paroi interne de la colonne qui est parfaitement lisse, cette modification peut se faire soit par attaque chimique soit par dépôt de fine particule adhérent [14].

E-Le remplissage de la colonne :

On distingue deux méthodes de remplissage [14] :

➤ **La méthode statique :** La colonne est complètement remplie d'une solution très diluée de phase stationnaire dans un solvant et il faut ensuite sceller une extrémité de la colonne mais elle est difficile à mettre en œuvre.

➤ **La méthode dynamique :** consiste à remplir une dizaine de spires par une solution de 10% de phase stationnaire dans un solvant approprié. La solution est poussée par un faible courant d'azote jusqu'à ce qu'elle traverse tout un film de phase stationnaire et se dépose sur la paroi interne de la colonne.

III.5.3. La chromatographie en phase gazeuse inverse

Un autre aspect de la chromatographie en phase gazeuse appelé la chromatographie en phase gazeuse inverse (CPGI) qui est proposé par Song et Parcher en 1990, sur le plan technique, c'est une chromatographie qui consiste à l'étude de la phase stationnaire au moyen d'un soluté test, au lieu de l'analyse de mélange des solutés au moyen d'une phase stationnaire [12].

La CPGI est présentée comme une méthode utile pour l'examen des propriétés physico-chimiques de divers matériaux. L'idée de cette méthode a été présentée dans de nombreux livres et des documents [15-19]. Le terme "inverse" indique que le matériau d'intérêt est placé dans une colonne chromatographique et le comportement de celui-ci est étudié en sélectionnant soigneusement des solutés d'essai.

La simplicité, la rapidité, l'exactitude, le pouvoir d'opérer à des températures aisément contrôlables, la compatibilité du cristal liquide comme phase stationnaire et l'aptitude de travailler à dilution infinie sont des facteurs qui ont fait de la CPGI une méthode particulièrement adaptée à l'étude des propriétés physico-chimiques de la phase stationnaire et du soluté. Elle permet de déterminer des températures des modifications de la structure de cette phase.

Les températures de transitions des cristaux liquides sont obtenues en injectant une série de solutés (dites : soluté sonde), de polarités et de tailles différentes.

L'utilisation des matériaux mésogènes, comme phase stationnaire en chromatographie en phase gazeuse, s'est avéré d'un grand apport pour la résolution de nombreux mélanges complexes, d'isomères difficiles à séparer sur des phases stationnaires classiques.

III.5.4. Grandeurs de rétention

Temps de rétention (t_r) : C'est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du pic du soluté considéré.

La pente "b" : Le paramètre "b" est la pente de la droite de $\ln(t_r')$ en fonction du nombre de carbone (n) d'alcane (Equation III.1) [20] : $\ln(t_r') = (b \cdot n) + a$ (III.1)

Coefficient de correction : appelé aussi facteur de « James et Martin » noté « J » pour corriger la perte de pression ou de volume (Equation III.2) [21].

$$J = 3/2 [((P_e/P_s)^2 - 1) / ((P_e/P_s)^3 - 1)] \quad \text{(III.2)}$$

avec P_e : pression d'entrée, P_s : pression de sortie.

Volume de rétention spécifique V_g : le volume de rétention spécifique dépend du couple soluté-phase stationnaire et de la température de la colonne. V_g étant calculé en utilisant l'équation III.3 de Littlewood et al. [22,23].

$$V_g = 273,15J*(t_r-t_m)*D_s/(m_s*T_c) \quad (III.3)$$

avec T_c : température de la colonne, m_s : masse de la phase stationnaire,

V_N : volume de rétention absolu ou net, t_m : temps de rétention du méthane,

D_s : Débit de sortie du gaz vecteur, J : facteur de James et Martin.

Facteur de capacité K' : il est défini comme étant le rapport de t_r' sur t_m

(Equation III.4) :
$$K' = t_r' / t_m \quad (III.4)$$

Ce coefficient de capacité va déterminer le temps relatif de la molécule, c'est-à-dire si : $K' = 0$ la molécule n'est pas retenue ; $K' > 1$ la molécule est trop retenue ; $K' < 1$ la molécule est peu retenue ; $K' = 1$ la molécule est retenue.

III.5.5. Grandeurs thermodynamiques

Il est d'abord nécessaire de rappeler le vocabulaire propre au thermodynamicien. Un système étant défini, on pourra, en principe décrire son « état », en déterminant ses « propriétés, ou grandeurs d'état » qui sont : température, pression, volume, quantité de matière et composition [24].

L'enthalpie:

L'enthalpie du système (désignée par H) qui est la somme ($U+P*V$). C'est une propriété extensive au même titre que l'énergie interne et le volume. Elle est plus couramment utilisée dans les calculs pratiques en raison de la relation qui précède qui lie ses variations aux échanges thermiques isobares, d'une part, et pour son intervention dans l'expression du premier principe appliqué au système ouvert.

La variation d'enthalpie ΔH (Equation III.5) du système est donc la chaleur de réaction à pression constante Q_p et elle ne dépend que des états initial et final :

$$\Delta H = H_2-H_1 = Q_p = \Delta(U+P*V)_p \quad (III.5)$$

L'entropie:

La base du second principe de la thermodynamique repose sur : Un système isolé qui a subi une évolution ne peut plus revenir à son état initial.

L'entropie (S) est l'intégrale de la quantité (dQ_{rev}/T) qui s'annule, en effet, suivant un cycle, et qui décrit le désordre qui règne dans un système. L'entropie ainsi définie est une fonction d'état. Si un système passe d'un état initial 1 à un état final 2, sa variation d'entropie (ΔS) (Equation III.6) est indépendante du chemin suivi :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int dS = \int dQ_{rev}/T \quad (\text{III.6})$$

L'enthalpie libre :

Les réactions chimiques se produisent à la suite de chocs entre les molécules des réactifs. Des atomes étant libérés, leur union dans un sens ou dans l'autre dépend de :

- l'énergie de la liaison formée : elle a tendance à être la plus élevée possible ;
- désordre, c'est-à-dire du nombre d'états microscopiques, qui tend à être le plus élevé possible.

On relie ces deux aspects qui conditionnent les transformations des systèmes tout en introduisant une nouvelle fonction : *l'enthalpie libre G*.

L'enthalpie libre *G* est une combinaison de fonctions d'état donc elle-même une fonction d'état, qui est la différence entre l'enthalpie et le produit de l'entropie par la température ($G = H - T \cdot S$). La variation d'enthalpie libre (ΔG) est : $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

Le coefficient d'activité à dilution infinie γ^∞ :

En chromatographie, le coefficient d'activité molaire de la sonde à dilution infinie γ^∞ peut être calculé directement à partir de la mesure du volume de rétention spécifique (Equation III.7) : $\gamma^\infty = 273,15 \cdot R / V_g \cdot M_s \cdot p^\circ$ (III.7)

avec, M_s : la masse moléculaire de la phase stationnaire,

V_g : volume de rétention spécifique; il a été montré il y a quelques années par Everett [25], il pourrait être liée à la thermodynamique de l'interaction sonde - phase stationnaire [26,27].

P° : la pression de vapeur du soluté gazeux pur à la température de la colonne, calculée à partir de l'équation d'Antoine [28].

L'enthalpie et l'entropie à dilution infinie :

La discussion sur les propriétés de la phase CL sera donnée en termes de coefficient d'activité c'est-à-dire ΔG^∞ et son enthalpie et les contributions entropiques.

Les énergies ΔH^∞ et ΔS^∞ représentent le transfert hypothétique à dilution infinie de molécules sondes d'une solution idéale pour la vraie solution.

L'énergie partielle molaire libre en excès de Gibbs (ΔG^∞) (Equation III.8) est en relation avec le coefficient d'activité et également à l'enthalpie et l'entropie (ΔH^∞ et ΔS^∞) [29] :
$$\Delta G^\infty = RT \cdot \ln \gamma^\infty = \Delta H^\infty - T \cdot \Delta S^\infty \quad (\text{III.8})$$

Ainsi, ces quantités peuvent être utilisées pour comparer le comportement d'une sonde individuelle entre les différentes mésophases.

L'enthalpie et l'entropie de solution :

L'énergie libre de Gibbs de solution (ΔG^{sol}) (Equation III.9) est liée à V_g [30] et également à l'enthalpie et l'entropie (ΔH^{sol} et ΔS^{sol}) de la sonde dans la phase stationnaire [31] :
$$\Delta G^{\text{sol}} = RT \cdot \ln V_g = \Delta H^{\text{sol}} - T \cdot \Delta S^{\text{sol}} \quad (\text{III.9})$$

Le terme enthalpie ΔH^{sol} , est largement lié à la différence du potentiel d'énergie, indiquant que le terme énergétique a une contribution dominante.

Bibliographie :

- [1] - *Gérard Watiaux*, **1994**, « Le microscope optique moderne », Ed. Lavoisier, France.
- [2] – *A. Douglas, F. Skoog, J. Holler, A. Timothy Nieman*, **2003**, « Principes d'Analyse Instrumentale », , Ed. De Boeck, Paris.
- [3] - *D.I. Bowers and W.F. Maddams*, **1989**, « The Vibrational Spectroscopy of Polymers », Cambridge University Press.
- [4] - *J.B. Lambert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner and R.G. Cooks*, **1998**, « Organic Structural Spectroscopy », Prentice Hall, London.
- [5] - *P. Lesot*, **2002**, « RMN du déterium en abondance naturelle dans les CL », Nouvelles scientifiques, n°78, pp. 13.
- [6] - *M. Benalia*, **1986**, « Etude et caractérisation des élastomères cristalline liquides réticules », Mémoire d'ingénieur, Univ. de Johannes, Gutenberg Mayance, Germany.
- [7] - *J.L. Naughton, C.T. Mortimer*, **1975**, « La calorimétrie différentielle à balayage », IRS physical chemistry, Série 2, Vol. 10.
- [8] - *V. Dalmeyda*, **2003**, « Chromatographie-Généralités ».
- [9] - *A.J.P. Martin R.L.M.*, **1945**, « New forme of chromatography », Biochemistry Journal, Vol. 35, pp. 1358-1368.
- [10] – *F. Souil and L. Leboutet*, **1996**, «Expérience de chimie organique et générale», Ed. Bréal.
- [11] – *F. Rouessac et A. Rouessac*, **2000**, « Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes », Ed. Dunod.
- [12] - *J. Tranchant*, **1995**, « Manuel pratique de CPG », Ed. Masson, Paris.
- [13] - *J.F. Miller, J.N. Miller*, **1993**, « Chromatographie en phase gazeuse ».
- [14] - *R. Judeinstein*, **1998**, « cristaux liquides ».
- [15] - *D.R. Lloyd, T.C. Ward and H.P. Schreiber*, **1989**, « Inverse Gas Chromatography-Characterization of Polymers and Other Materials », ACS Symposium Series No. 391, American Chemical Society (Eds.), Washington, DC, pp. 230.
- [16] - *E. Papirer, H. Balard*, **1999**, « Interfacial Phenomena in Chromatography », Marcel Dekker, in: E. Pefferkorn Ed., New York, pp. 145.

- [17] - *M.N. Belgacem, A. Gandini, 1999*, « Interfacial Phenomena in Chromatography », Marcel Dekker, in: E. Pefferkorn Ed., New York, p. 41.
- [18] - *Voelkel, 1991*, Crit. Rev. Anal. Chem., vol. 22, pp. 411.
- [19] - *F. Thielmann, 2004*, J. Chromatogr. A, Vol. 115, pp. 1037.
- [20] - *M. Maeck, A. Touabet, A.Y.B. Hadj-Ahmed and B.Y. Meklati, 1986* Chromatographia, Vol. 22, pp. 245.
- [21] - *T. James and A.J.P. Martin, 1952*, Biochemistry Journal, Vol. 50, pp. 679.
- [22] - *B. Littlewood, C.G. Phillips and D.T. Price, 1955*, J. Chem. Soc., pp. 1480.
- [23] - *G.A. Oweimreen, G.C. Lin and D.E. Martire, 1979*, « Thermodynamics of Solutions with LC Solvents, 9. Gas-Liquid Chromatographic Study of Nonmesomorphous Solute in Nematic and Isotropic N-(p-Methoxybenzylidene)-p-n-butylaniline and p-n-pentyl- p-cyanobiphenyl », J. Phys. Chem., Vol. 83, pp. 2111-2119.
- [24] - *Jean VIDAL*, « Thermodynamique : application au génie chimique et à l'industrie pétrolière », Ed. Technip.
- [25] - *D.H. Everett, 1965*, Trans. Farad. Soc., vol. 61, pp. 1637.
- [26] - *Prajapati, and H.J. Pandya, 2005*, Chem. Sci., vol. 117(3), pp. 255-261.
- [27] - *G.Y. Yeap, S. Ha, P.L. Lim, P.L. Boey, and M. Itos, 2006*, Liquid crystals, vol. 33(2), pp. 205-211.
- [28] - *B. Littlewood, 1970*, « Gas Chromatography », 2^o Ed. Academic Press, New York.
- [29] - *S.H. Langer and J.H. Purnell, 1963*, J. Phys. Chem., vol. 67, pp. 263.
- [30] - *J.R. Conder and C.L. Young, 1978*, « Physicochemical measurements by gas chromatography », Wiley, New York.
- [31] - *E. Khalfi, H. Papirer, H. Balard, Barthel and M.G. Heinemann, 1996*, « Characterization of Silylated silicas by inverse gas chromatography: Modelization of the Poly (dimethylsiloxane) monomer unit/surface interactions using Poly (dimethylsiloxane) oligomers as probes », J. Colloid and Interface Science, Vol. 184, pp. 586-593.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Protocol de synthèse des deux mésogènes étudiés

La synthèse des deux phases cristallines liquides (A) et (B) a été conduite avec succès en six étapes [1,2] détaillée suivant le schéma IV.1.

Le protocole de synthèse (Schéma IV.1) est réalisé selon les étapes suivantes :

1. Synthèse du 4-amino benzoate d'éthyle (produit I) selon une réaction d'estérification.
2. Synthèse de 4-aminobenzohydrazide (produit II) suivant une réaction de substitution.
3. Synthèse de 5-(4-aminophényl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol (produit III) effectuée par le biais d'une réaction de cyclisation.
4. Synthèse de 5-(4-(aminophényl)-2-butylthio-1,3,4-oxadiazol (produit IV) obtenue par une réaction d'alkylation.
5. Synthèse de 5-[(4-P-hydroxy phényle) azophényl]-2-butylethio-1,3,4-oxadiazole (produit V) réalisée par une réaction de condensation.
6. Synthèse des deux phases cristallines liquides (A) et (B) obtenue par une réaction d'acylation.

Le déroulement de la synthèse des produits intermédiaires a été suivi par la chromatographie sur couche mince (CCM) et l'identification de ces produits a été effectuée par la mesure du point de fusion suivie d'une caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR) et par résonance magnétique nucléaire (RMN).

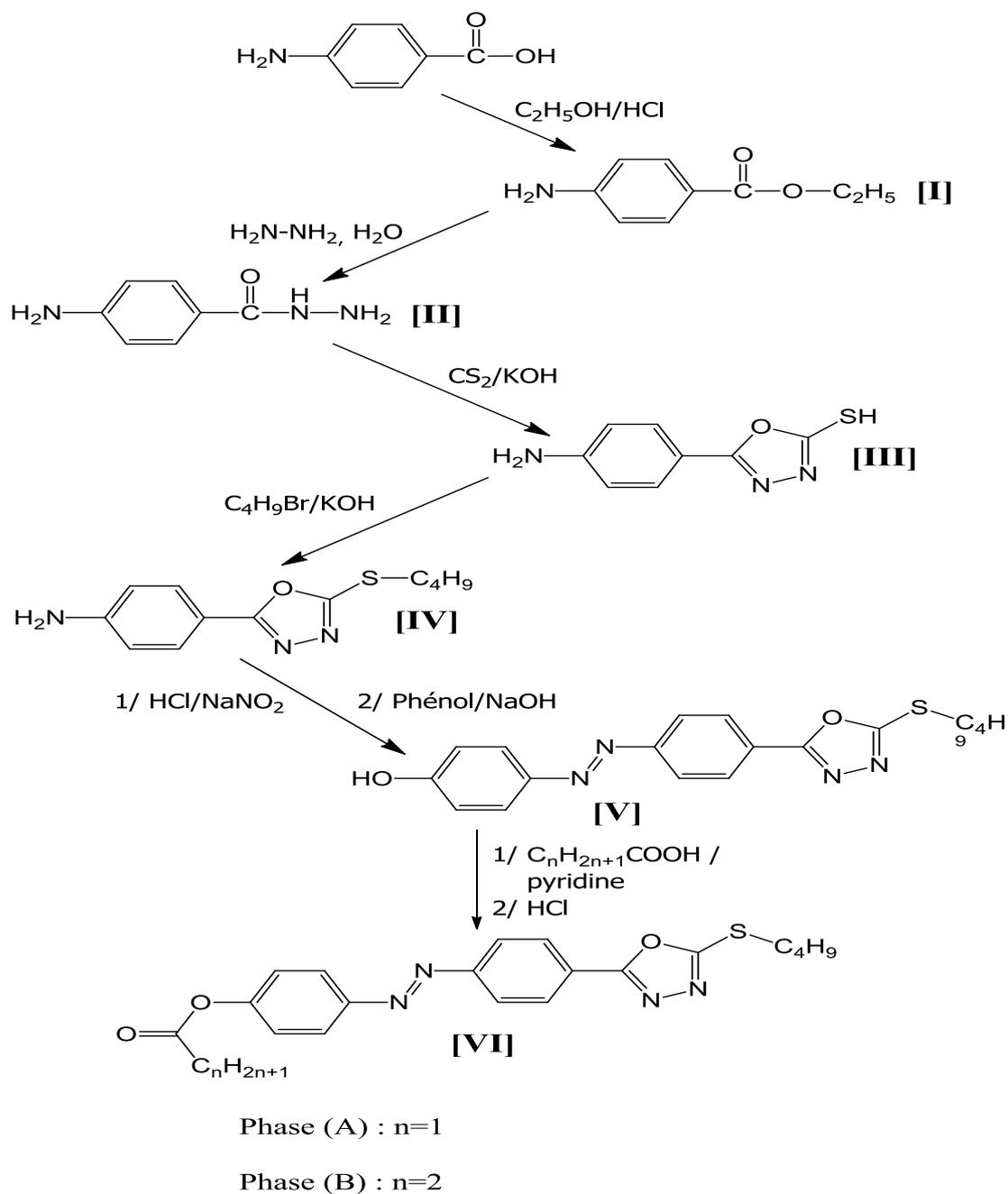
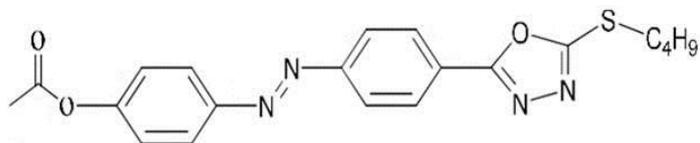


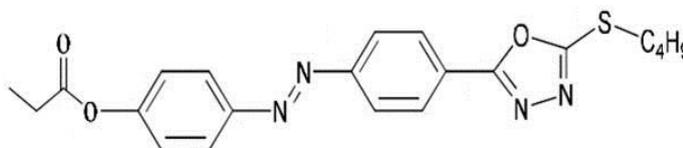
Schéma IV.1 : Protocol de synthèse des deux mésogènes étudiés.

La structure et la désignation des deux mésogènes synthétisés (A) et (B) est donné par la figure IV.1. La caractérisation de ces deux nouveaux mésogènes a été effectuée par différentes techniques expérimentales telles que la spectrométrie

infrarouge (IR), la résonance magnétique nucléaire (RMN), la microscopie à lumière polarisée (MOP) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).



Phase (A): 5-[4-(p-carboxyméthylephényle) azophényle]-2-butyle thio-1,3,4-oxadiazole



Phase (B): 5-[4-(p-carboxyéthylephényle) azophényle]-2-butyle thio-1,3,4-oxadiazole

Fig. IV.1 : Structure et désignation des deux phases cristallines liquides (A) et (B).

Notre étude s'est portée aussi sur l'utilisation de ces mésogènes synthétisés comme phase stationnaire en chromatographie à phase gazeuse, afin de réaliser une étude thermique, thermodynamique et analytique.

IV.2. Synthèse et caractérisation du produit intermédiaire (I)

Le produit intermédiaire (I) est désigné par le 4-amino benzoate d'éthyle.

IV.2.1. Synthèse du 4-amino benzoate d'éthyle

La première étape de cette synthèse est de préparer le produit (I) par le biais de la réaction d'estérification de l'acide 4-aminobenzoïque selon le schéma IV.2.

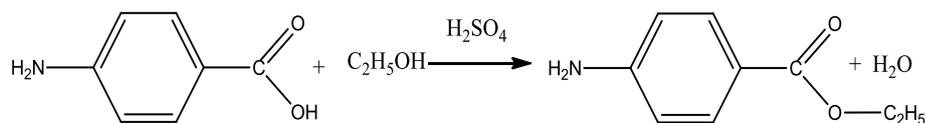


Schéma IV.2 : Préparation du produit (I).

IV.2.2. Mécanisme de la réaction d'estérification

Le mécanisme réactionnel d'obtention du produit (I) est bien expliqué par le schéma IV.3 qui conduit à la formation de l'ester [3,4].

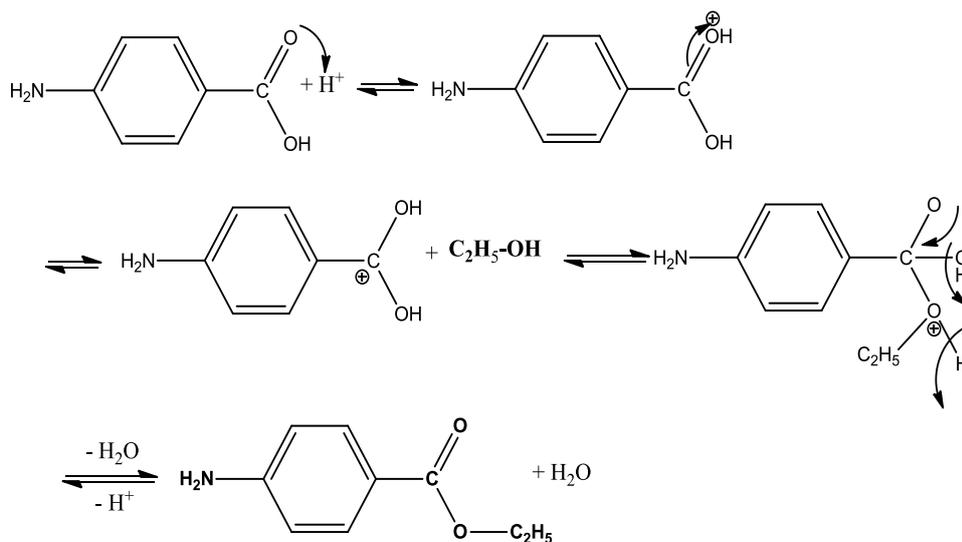


Schéma IV.3 : Mécanisme réactionnel de l'obtention du composé (I).

IV.2.3. Caractérisation physico-chimique du composé (I)

➤ La plage du point de fusion trouvée est 89 - 91°C. Elle est en accord avec celui fourni par la littérature (91°C).

➤ Le rendement trouvé est de 95 %, il est du même ordre que celui assigné par la littérature 98 % [4].

IV.2.4. Caractérisation par IR du composé (I)

La figure IV.2 (Annexe 1) représente le spectre FTIR du composé (I).

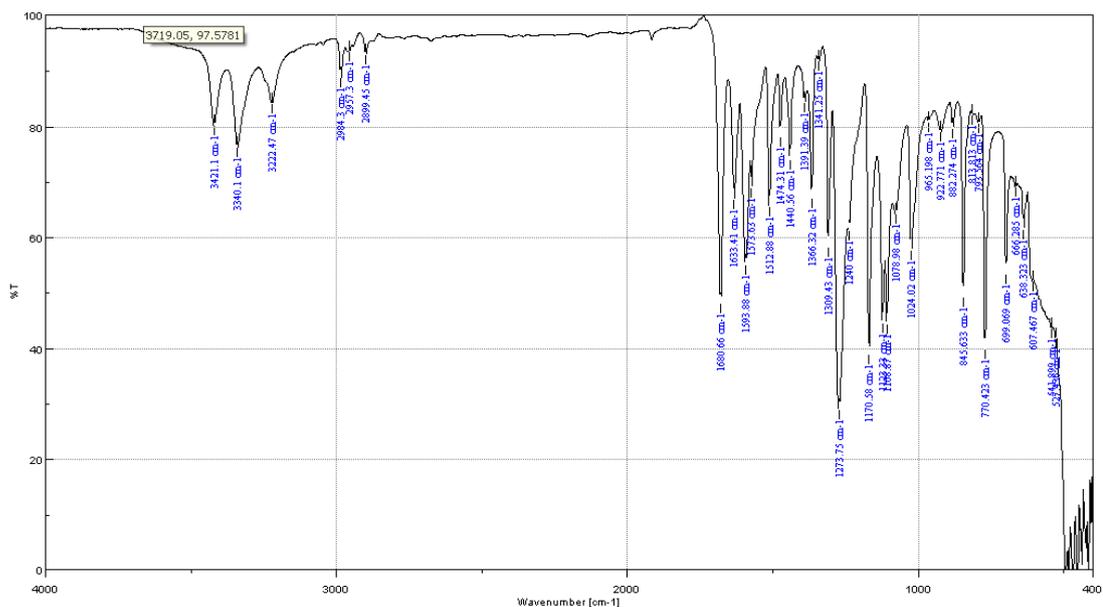


Fig. IV.2 : Le spectre FTIR du produit (I).

L'analyse du spectre FTIR du composé (I) (Fig. IV.2) indique :

- La présence d'un système aromatique donnant deux bandes d'absorption à (1510 cm^{-1}) et (1460 cm^{-1}) correspondant à la liaison ($\text{C}=\text{C}$) aromatique, ainsi qu'une autre bande à (3010 cm^{-1}) il s'agit du (C-H) aromatique.

- L'apparition de deux bandes à (3340 cm^{-1}) et (3420 cm^{-1}) qui correspondent à la vibration de deux liaisons (N-H) d'une amine primaire.

- Deux autres bandes l'une à (1260 cm^{-1}) et l'autre à (1370 cm^{-1}) qui correspondent à la liaison (C-N) de l'amine primaire.

- L'apparition d'une bande intense à (1690 cm^{-1}) que caractérise la vibration de la liaison (C=O) d'un ester, ce déplacement vers une longueur d'onde forte est dû à la présence de conjugaison avec le noyau aromatique.

- Une autre bande à (850 cm^{-1}) qui correspond à la position para de deux substitutions aromatiques.

- Une bande à 1170 cm^{-1} de la liaison (C-O-C) de l'éther.

- La bande de la liaison (C-H) aliphatique du groupement éthyle apparaît à (2970 cm^{-1}).

IV.2.5. Caractérisation par RMN du composé (I)

La figure IV.3 (Annexe 2) représente le spectre RMN- ^1H du composé (I).

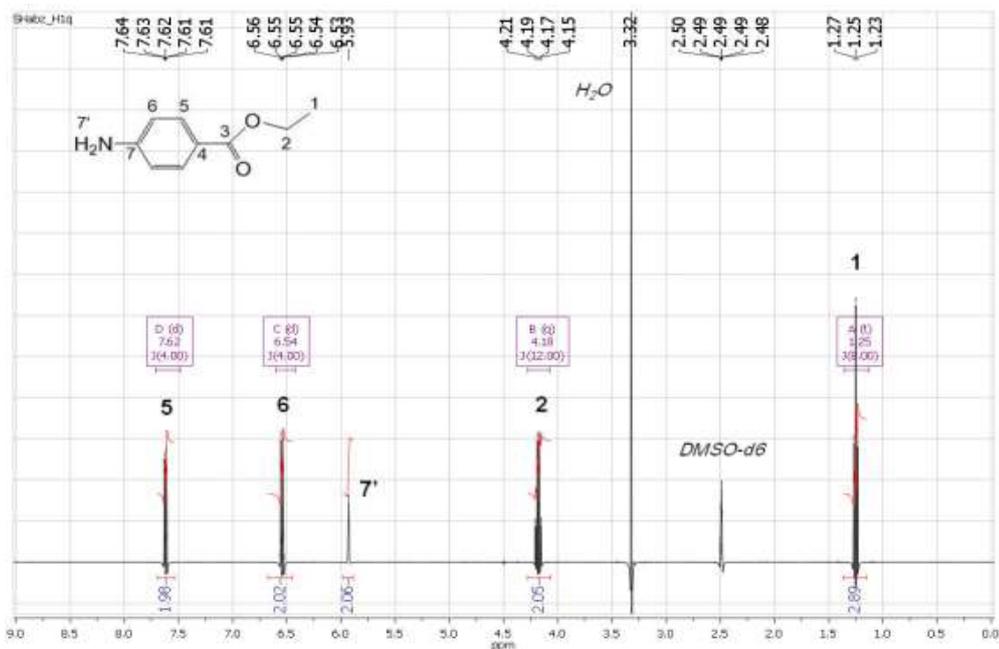


Fig. IV.3 : Spectre RMN- ^1H du composé (I).

L'analyse du spectre RMN-¹H du composé (I) (figure IV.3) donne les valeurs de déplacement chimique suivantes :

RMN-¹H, (300 MHz, DMSO) δ (ppm): 1.23-1.27 (t, 3H; J = 8.0 Hz; H-1), 4.15-4.21 (q, 2H; J = 12.0 Hz; H-2), 5.93 (s, 2H; NH₂), 6.53-7.64 (dd, 4H; J = 4.0 Hz; J = 4.0 Hz; H-5,H-6).

L'étude de ce spectre (Figure IV.3) montre la disparition du pic correspondant au proton du groupement hydroxyde OH à $\delta=5,35$ ppm et l'apparition des pics correspondants aux protons du groupement éthyle à $\delta(H-2)= 4,15-4,21$ ppm et $\delta(H-1) = 1,23-1,27$ ppm.

La figure IV.4 (Annexe 3) représente le spectre RMN-¹³C du composé (I).

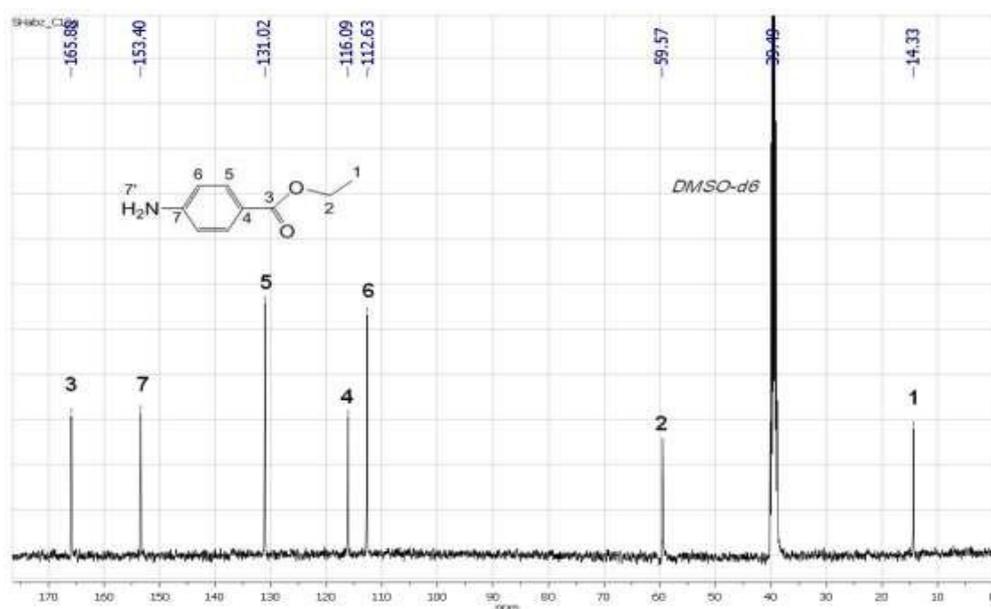


Fig. IV.4: Spectre RMN-C¹³ du composé (I).

L'analyse du spectre RMN-¹³C du composé (I) (Figure IV.4) montre les valeurs de déplacement chimique suivantes :

RMN-¹³C (100 MHz, DMSO), δ (ppm): 14.33 (1C; C-1), 59.57 (1C; C-2), 112.63 (2C; C-6), 116.09 (1C; C-4), 131.02 (2C; C-5), 153.4 (1C; C-7), 165.88 (1C; C-3).

L'étude de ce spectre (Figure IV.4) montre l'apparition des pics correspondants aux carbones du CH₂ et CH₃ du groupement éthyle à $\delta=14,33$ et $59,57$ ppm respectivement.

IV.3. Synthèse et caractérisation du produit intermédiaire (II)

Le produit intermédiaire (II) est le 4-aminobenzohydrazide.

IV.3.1. Synthèse du 4-aminobenzohydrazide

La deuxième étape de cette synthèse est de préparer le produit (II) (Schéma IV.4) selon la réaction de substitution d'Éthyl-4-amino benzoate.

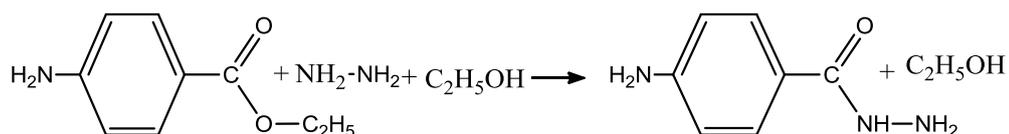


Schéma IV.4 : Réaction de préparation le produit (II).

IV.3.2. Mécanisme de la réaction de substitution

Le mécanisme réactionnel d'obtenir de produit (II) est expliqué par le schéma IV.5 [3,5].

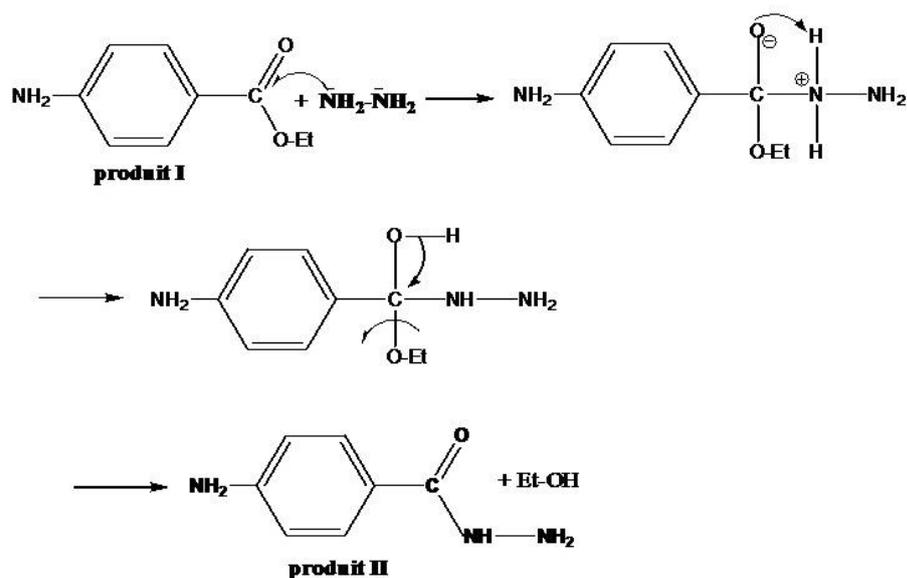


Schéma IV.5 : Mécanisme réactionnel de l'obtention du composé (II).

IV.3.3. Caractérisation physico-chimique du composé (II)

- Le point de fusion trouvé du produit (II) est 223°C qui appartient à l'intervalle de celui de la littérature (221-228°C).
- Le rendement trouvé est de 70 % est celui de la littérature 76% [5].

IV.3.4. Caractérisation par IR du composé (II)

L'analyse du spectre FTIR du composé (II) (Annexe 4) indique l'apparition de :

- Deux bandes d'absorption à (3430 cm⁻¹ et 3345 cm⁻¹) qui correspondent à la liaison N-H d'amine primaire.
- Deux autres bandes l'une à (1280 cm⁻¹) et l'autre à (1320 cm⁻¹) qui correspondent à la liaison (C-N) de l'amine primaire.

- Une bande à (1680 cm^{-1}) caractérise la liaison (C=O) d'un amide, ainsi qu'une bande à (3300 cm^{-1}) qui correspond à la liaison (N-H) d'amide secondaire.

On observe la disparition de

- Deux bandes d'absorption une qui caractérise la vibration (C-H) aliphatique et l'autre de la vibration (C-O-C) correspondant à l'éther.

On peut déduire que la présence de la bande caractérisant la fonction acide dans le produit initial a été remplacée par l'apparition de la bande de la fonction ester pour le produit (I) qui par la suite disparaît et sera remplacé par l'apparition d'une nouvelle bande confirmant l'existence de la fonction amide pour le produit (II).

IV.3.5. Caractérisation par RMN du composé (II)

L'analyse du spectre RMN- ^1H du composé (II) (Annexe 5) donne les valeurs de déplacement chimique suivantes :

RMN ^1H , (300 MHz, DMSO) δ (ppm): 4.27 (s, 2H; NH₂-NH), 5.55 (s, 2H; C-NH₂), 6.49-7.53 (dd, 4H; J = 8 Hz; H-5, H-6), 9.24 (s, 1H; NH-NH₂).

L'étude de ce spectre montre la disparition du pic correspondant aux protons du groupement éthyle à $\delta(\text{H-2}) = 4,15-4,21$ ppm et $\delta(\text{H-1}) = 1,23-1,27$ ppm et l'apparition des pics correspondant aux deux protons de la fonction amine primaire du groupement hydrazide à $\delta=4,27$ ppm, ainsi l'apparition du proton correspondant de la fonction amine secondaire à $\delta=9,24$ ppm.

L'analyse du spectre RMN- ^{13}C du composé (II) (Annexe 6) présente les valeurs de déplacement chimique suivantes :

RMN-¹³C (100 MHz, DMSO), δ (ppm): 112.6 (2C; C-6), 128.4 (2C; C-5), 119.95 (1C; C-4), 151.5 (1C; C-7), 166.48 (1C; C-3).

L'étude de ce spectre montre la disparition des pics correspondants aux carbones du CH₂ et CH₃ du groupement éthyle à $\delta=14,33$ et $59,57$ ppm respectivement avec l'observation d'un simple déplacement concernant la valeur de déplacement chimique 165,88 ppm qui induit au carbone de la fonction ester du composé (I) pour devenir un déplacement qui conduit à la formation de la liaison amide O=C-NH.

IV.4. Synthèse et caractérisation du produit intermédiaire (III)

Le produit intermédiaire (III) est désigné par le 5-(4-aminophényl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol.

IV.4.1. Synthèse du 5-(4-aminophényl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol

La troisième étape de cette synthèse est de préparer le produit (III) (Schéma IV.6) selon la réaction de cyclisation de 4-aminobenzohydrazide.

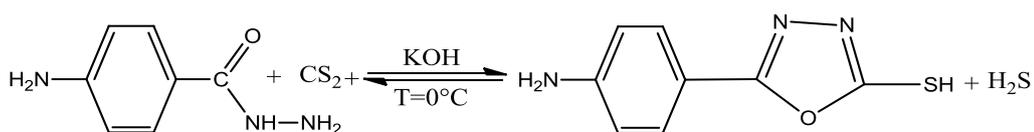


Schéma IV.6 : Réaction de préparation du produit (III).

IV.4.2. Mécanisme de la réaction de cyclisation

Le mécanisme réactionnel d'obtention du produit (III) est détaillé par le schéma IV.7 [3,6].

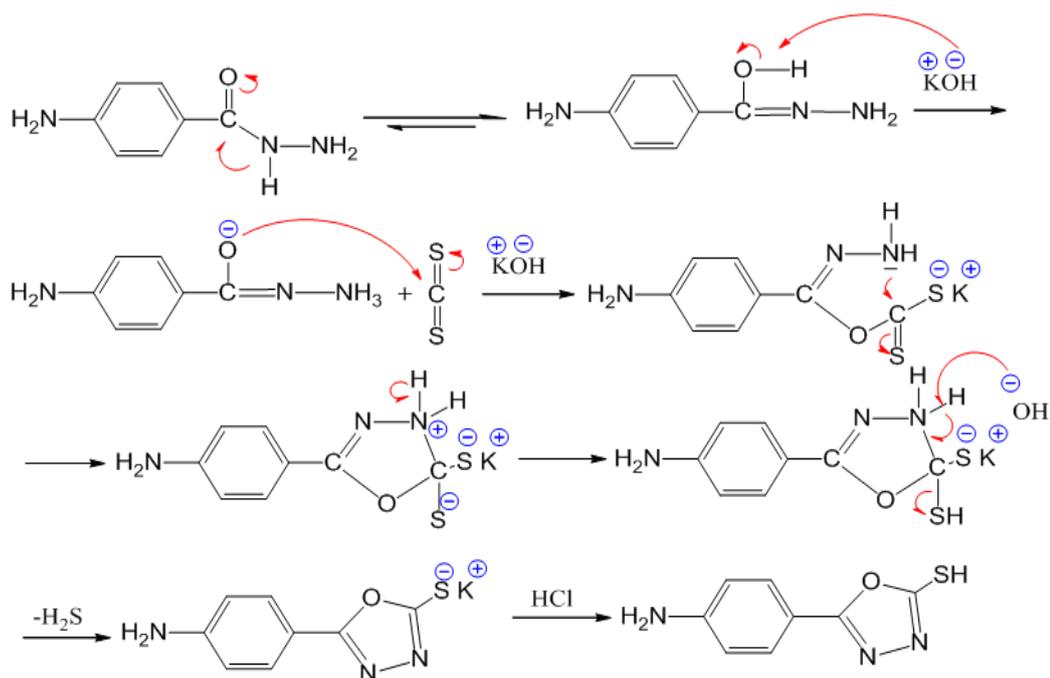


Schéma IV.7 : Mécanisme réactionnel de l'obtention du composé (III).

IV.4.3. Caractérisation physico-chimique du composé (III)

- Le point de fusion trouvé du produit (III) est 240 °C à 241 °C, il est en accord avec celui de la littérature (240 à 241 °C).
- Le rendement de ce produit est de 98 % et celui de la littérature 96% [6].

IV.4.4. Caractérisation par IR du composé (III)

L'analyse du spectre FTIR du composé (III) (Annexe 7) indique :

- La présence de deux bandes caractérisant l'amine primaire R-NH₂.
- L'apparition d'une bande d'absorption à (2770 cm⁻¹) qui correspond à la vibration de la liaison (S-H) de thiol.

- L'apparition Une autre bande à (1685 cm^{-1}) correspond à la vibration ($\text{C}=\text{N}$) dans le cycle oxadiazole.

- Ainsi l'apparition d'une bande à (1290 cm^{-1}) qui correspond à l'éther aromatique conjugué.

- La disparition des bandes qui caractérise les groupements ($\text{C}=\text{O}$) et (N-H) de l'amide secondaire.

IV.4.5. Caractérisation par RMN du composé (III)

L'analyse du spectre RMN- ^1H du composé (III) (Annexe 8) donne les valeurs de déplacement chimique suivantes :

RMN- ^1H , (300 MHz, DMSO), δ (ppm): 6.00 (S, 2H; NH_2), 6.63-7.52 (dd, 4H; $J=8\text{ Hz}$; $J=8\text{ Hz}$; CH Ar).

L'étude de ce spectre montre un pic singlet large à $\delta=6,0\text{ ppm}$ correspondant aux deux protons de la fonction amine, ainsi un multiplet à $\delta=6,36-7,52\text{ ppm}$ qui conduit aux quatre protons du cycle benzénique, et par comparaison avec le spectre RMN- ^1H du composé (II) (figure IV.6) on observe la disparition de deux pics correspondants aux protons du groupement hydrazide à $\delta=4,27\text{ ppm}$ et à $\delta=9,24\text{ ppm}$.

L'analyse du spectre RMN- ^{13}C du composé (III) (Annexe 9) montre les valeurs de déplacement chimique suivantes :

RMN- ^{13}C (100 MHz, DMSO), δ (ppm): 108.4 (1C; C-6), 113.5 (2C; C-8), 127.6 (2C; C-7), 152.6 (1C; C-9), 161.57 (1C; C-5), 176.54 (1C; C-2).

L'étude de ce spectre montre l'apparition des pics correspondants aux carbones du C-SH et C=N qui apparaissent à 176,54 et 161,57 ppm respectivement, ce qui confirme la structure du composé (III).

IV.5. Synthèse et caractérisation du produit intermédiaire (IV)

Le produit intermédiaire (IV) est désigné par le 5-(4-(aminophényl)-2-butylthio-1,3,4-oxadiazol.

IV.5.1. Synthèse du 5-(4-(aminophényl)-2-butylthio-1,3,4-oxadiazol

La quatrième étape de cette synthèse est de préparer le produit (IV) (Schéma IV.8) selon la réaction d'alkylation de 5-(4-aminophényl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol.

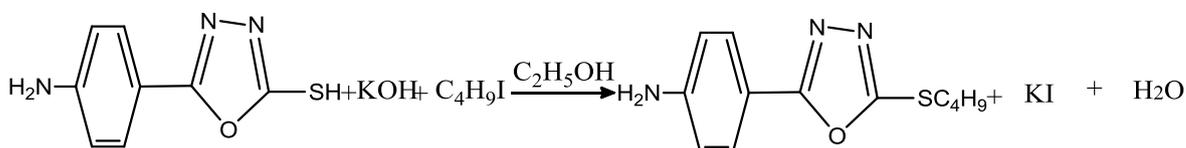


Schéma IV.8 : Réaction de préparation du produit (IV).

IV.5.2. Mécanisme de la réaction d'alkylation

Le mécanisme réactionnel donnant le produit (IV) est expliqué par le schéma IV.9 [3,7].

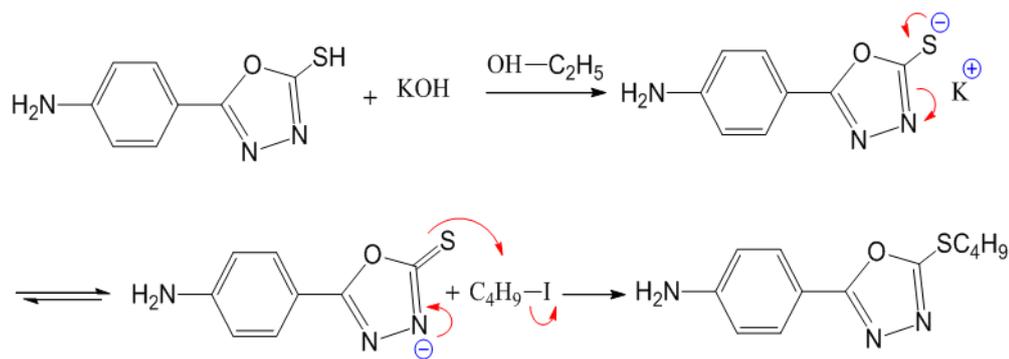


Schéma IV.9 : Mécanisme réactionnel de l'obtention du composé (IV).

IV.5.3. Caractérisation physico-chimique du composé (IV)

- Le point de fusion trouvé du produit (IV) est 140-141°C.
- Le rendement obtenu de ce produit est de 86 %.

IV.5.4. Caractérisation par IR du composé (IV)

L'analyse du spectre FTIR du composé (IV) (Annexe 10) indique :

- La présence de deux bandes caractérisant l'amine primaire R-NH₂.
- La présence d'une bande qui correspond à la vibration (C=N) et une autre bande correspond à la vibration (C-O) du cycle oxadiazole.
- La disparition totale de la bande d'absorption à (2550-2600 cm⁻¹) qui correspond à la vibration de la liaison S-H de thiol.
- L'apparition de deux bandes d'absorption forte à (2965 cm⁻¹) et (2865 cm⁻¹) qui sont dû à la vibration du C-H aliphatique.

IV.5.5. Caractérisation par RMN du composé (IV)

L'analyse du spectre RMN-¹H du composé (IV) (Annexe 11) présente les valeurs de déplacement chimique suivantes :

RMN-¹H, (300 MHz, DMSO) δ (ppm): 0.87-0.91 (t, 3H; J = 7.2 Hz; H-12), 1.38-1.43 (m, 2H; J = 7.2 Hz; H-11), 1.66-1.74 (m, 2H; J = 7.2 Hz; H-10), 3.27-3.72 (t, 2H; J = 7.2 Hz; H-9), 5.93 (s, 3H; H-1'), 6.63-6.66 (dd, 2H; J = 4.4 Hz; J = 4.8 Hz; H-2, H-6), 7.49-7.59 (dd, 2H; J = 8.4 Hz; J = 8.8 Hz; H-3, H-5).

Ce spectre (Annexe 11) diffère du spectre RMN-¹H du composé (III) (Annexe 8) par l'apparition des pics correspondant aux protons du groupement butyle qui apparaissent comme suit :

δ (ppm): 0.87-0.91 (t, 3H; H-12), 1.38-1.43 (m, 2H; H-11), 1.66-1.74 (m, 2H; H-10), 3.27-3.72 (t, 2H; H-9).

L'analyse du spectre RMN-¹³C du composé (IV) (Annexe 12) montre les valeurs de déplacement chimique suivantes :

RMN-¹³C (100 MHz, DMSO), δ (ppm): 13.32 (1C; C-12), 20.98 (1C; C-11), 31.07 (1C; C-10), 31.75 (1C; C-9), 109.31 (1C; C-4), 113.52 (2C; C-2, C-6), 127.8 (2C; C-3, C-5), 152.34 (1C; C-1), 161.51 (1C; C-7), 165.84 (1C; C-8).

L'étude de ce spectre confirme la différence existante entre les deux spectres RMN-¹³C du composé (III) (Annexe 9) et du composé (IV) (Annexe 12) par l'apparition des pics correspondants aux carbones du groupement butyle avec les valeurs de déplacement chimique suivantes : 13.32 (1C; C-12), 20.98 (1C; C-11), 31.07 (1C; C-10), 31.75 (1C; C-9).

IV.6. Synthèse et caractérisation du produit intermédiaire (V)

Le produit intermédiaire (V) est le 5-[4-(p-hydroxy phényle) azophényl]-2-butylethio-1,3,4-oxadiazole.

IV.6.1. Synthèse du 5-[(4-p-hydroxyphényle) azophényl]-2-butylethio-1,3,4-oxadiazol

La cinquième étape de cette synthèse (Schéma IV.10) est de préparer le produit (V) selon la réaction de condensation de 5-(4-(aminophényl)-2-butylthio-1,3,4-oxadiazol.

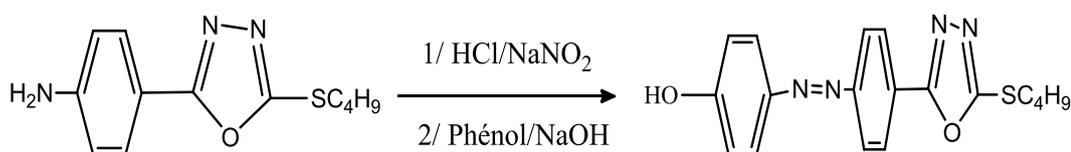


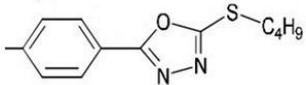
Schéma IV.10 : Réaction de préparation du produit (V).

IV.6.2. Mécanisme de la réaction de condensation

La synthèse du composé (V) nécessite la présence du sel de diazonium qui réagit avec le produit intermédiaire (IV) [3].

Pour cela il est nécessaire de préparer le sel de diazonium qui suit le mécanisme réactionnel présenté dans le schéma IV.11.

Le schéma IV.12 montre les différentes étapes d'intervention de sel dans le mécanisme réactionnel d'obtention de produit (V).

Dans le schéma IV.12, Ar désigne le suffixe () qui est une partie de la formule développée du produit (V).

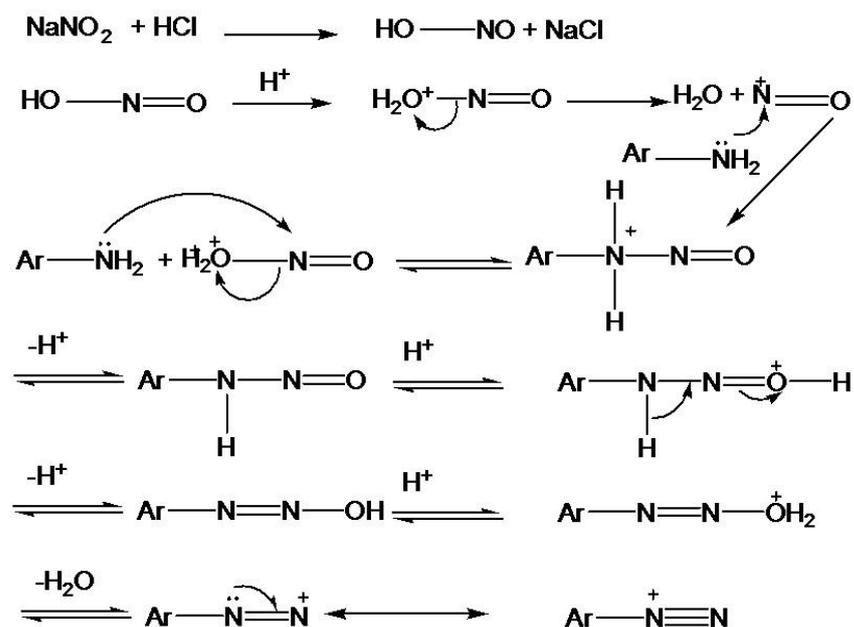


Schéma IV.11 : Mécanisme réactionnel de l'obtention du sel de diazonium.

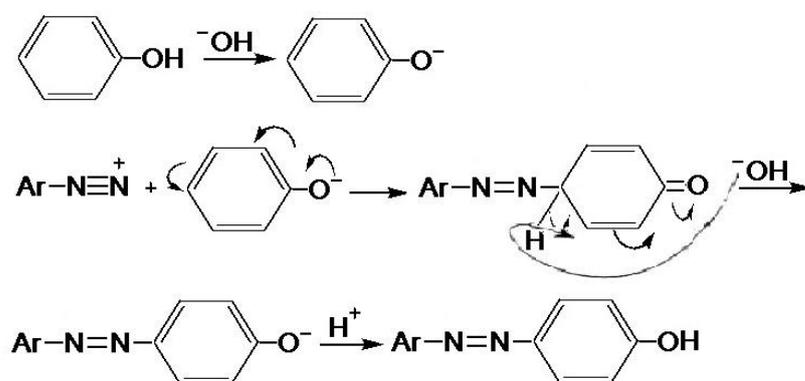


Schéma IV.12 : Mécanisme réactionnel de l'obtention du composé (V).

IV.6.3. Caractérisation physico-chimique du composé (V)

- Le point de fusion trouvé du produit (V) est 169-172 °C.
- Le rendement de ce produit est de 75 %.

IV.6.4. Caractérisation par IR du composé (V)

L'analyse du spectre FTIR du composé (V) (Annexe 13) indique :

- La présence d'une bande qui correspond à la vibration (C=N) et une autre bande correspond à la vibration (C-O) du cycle oxadiazole.

- La disparition de la bande d'absorption correspondante à la fonction amine primaire de ce composé,

- L'apparition de deux bandes correspondantes au groupement azo (N=N) et au groupement OH à 1250- 1300 cm^{-1} et à 3150 cm^{-1} respectivement.

- Une deuxième grande bande d'absorption IR due à une déformation hors plan des atomes d'hydrogène du cycle benzénique substitué en position para dans le cinquième produit.

IV.6.5. Caractérisation par RMN du composé (V)

L'analyse du spectre RMN- ^1H du composé (V) (Annexe 14) montre les valeurs de déplacement chimique suivantes :

RMN- ^1H , (300 MHz, DMSO) δ (ppm): 0,90 (t, 3H; J = 7.2 Hz; H-18), 1,44 (m, 2H; J = 7.2 Hz; H-17), 1.66 (m, 2H; J = 7.2 Hz; H-16), 3.10 (t, 2H; J = 7.2 Hz; H-15), 5.35 (s, 1H; H-1'), 7.02-7.83 (dd, 2H; J = 4.4 Hz; J = 4.8 Hz; H-3, H-5, H-2, H-6), 8.06-8.17 (dd, 2H; J = 8.4 Hz; J = 8.8 Hz; H-9, H-11, H-8, H-12).

L'étude de ce spectre (Annexe 14) indique l'apparition du pic correspondant au proton du groupement hydroxyde OH à $\delta = 5,35$ ppm et la présence des pics correspondants aux protons du cycle aromatique en position para sous forme d'un doublet dédoublé à $\delta = 7,02$ ppm et $\delta = 7,83$ ppm.

L'analyse du spectre RMN-¹³C du composé (V) (Annexe 15) donne les valeurs de déplacement chimique suivantes :

RMN-¹³C (100 MHz, DMSO), δ (ppm): 14.33 (1C; C-18), 21.60 (1C; C-17), 32.40 (1C; C-16), 32.70 (1C; C-15), 116.20 (2C; C-2; C-6), 124.40 (2C; C-3; C-5), 124.50 (2C; C-8, C-12), 128.30 (1C; C-10), 130.30 (2C; C-9 ; C-11), 145.30 (1C; C-4), 152.70 (1C; C-7) , 160,7 (1C; C-1), 163.62 (1C; C-13), 164.50 (1C; C-14).

L'étude du spectre RMN-¹³C du composé (V) (Annexe 15) montre l'apparition des pics correspondants aux carbones du cycle aromatique à $\delta= 116, 2$ ppm et $\delta= 124,4$ ppm.

IV.7. Synthèse et caractérisation des deux produits finaux

Le produit (A) correspond à la valeur de $n=1$ et désigné par « 5-[4-(p-carboxyméthyle-phényle) azophényle]-2-butyle-thio-1,3,4-oxadiazole ».

Par contre le produit (B) est obtenu pour $n=2$ et désigné par « 5-[4-(p-carboxyéthyle-phényle) azophényle]-2-butyle-thio-1,3,4-oxadiazole ».

IV.7.1. Synthèse des phases (A) et (B)

Cette étape consiste à réagir le produit (V) avec le chlorure d'éthanone en présence de la pyridine comme solvant, pour concevoir finalement le cristal liquide (A) et avec le chlorure de propanone pour la phase (B) qui sont obtenus sous forme d'un précipité orange selon la réaction d'acylation (Schéma IV.13) [1,2].

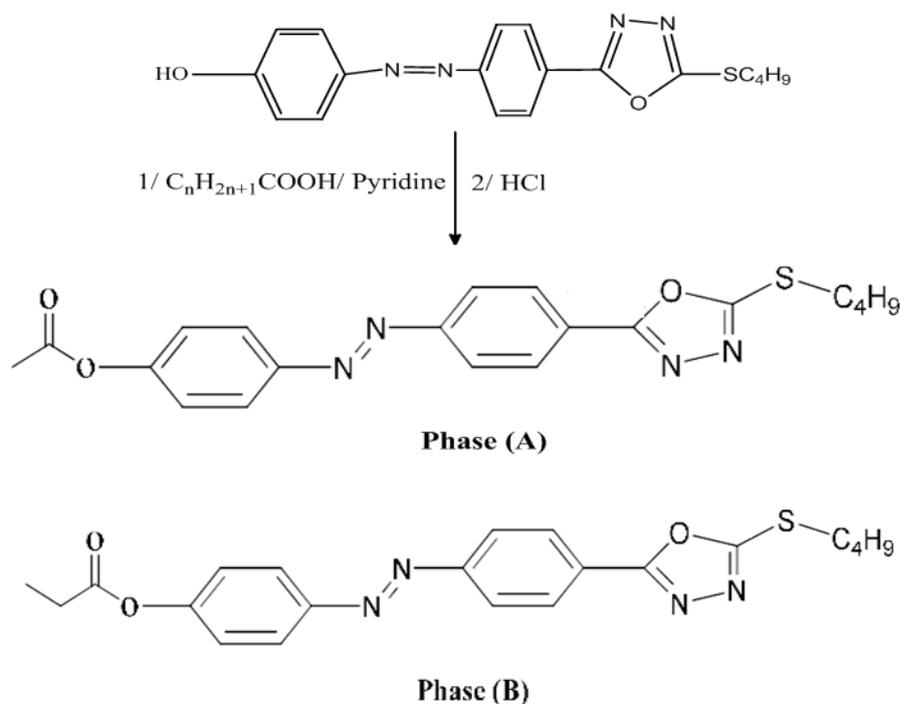


Schéma IV.13 : Préparation des produits (A) et (B).

IV.7.2. Mécanisme de la réaction d'obtention de (A) et (B)

Dans le schéma IV.14, on représente le mécanisme réactionnel d'obtention du produit (A) et (B).

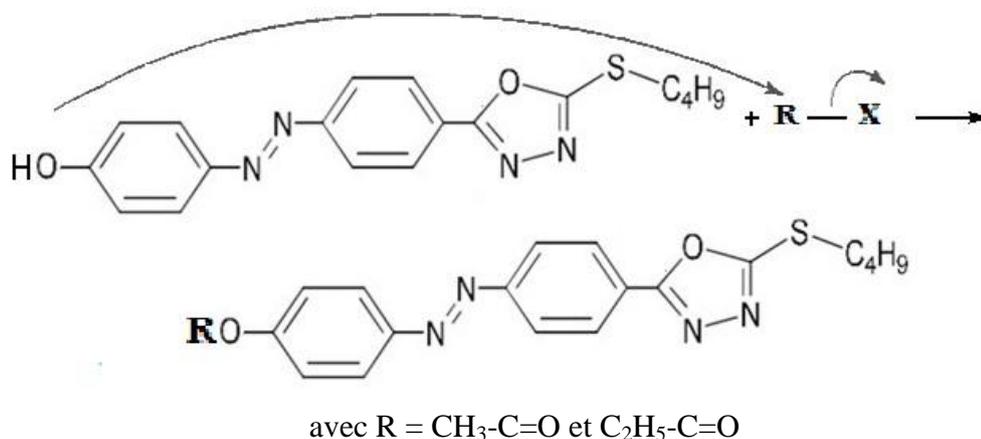


Schéma IV.14 : Mécanisme réactionnel de l'obtention des deux phases.

Les six réactions chimiques ont été réalisées avec succès et avec un bon rendement comparé à ceux dans la littérature.

IV.7.3. Caractérisation physico-chimique des produits CL

Le tableau IV.1 regroupe les caractéristiques physico-chimiques des deux produits CL. Les résultats de l'analyse élémentaire obtenus expérimentalement et ceux calculés des deux produits (A) et (B) est présenté dans le tableau IV.2.

Tab. IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques des deux produits CL.

Produit	Couleur	Rendement (%)
(A)	Orange	60
(B)	Orange	90

D'après les résultats du tableau IV.1, le produit (B) est obtenu avec un meilleur rendement de l'ordre de 90%.

Tab. IV.2 : Résultats de l'analyse élémentaire des deux produits (A) et (B).

Produit		Formule	C (%)	H (%)	N (%)
(A)	Théorique	$C_{20}H_{20}N_4O_3S$	61.51	5.00	13.77
	Expérimentale		60.60	5.05	14.14
(B)	Théorique	$C_{21}H_{22}N_4O_3S$	60.65	5.71	14.02
	Expérimentale		61.46	5.36	13.65

Les résultats de l'analyse élémentaire (Tableau IV.2) obtenus sont comparés à ceux calculés pour les deux produits (A) et (B), ils sont du même ordre de grandeur.

IV.7.4. Caractérisation par IR des produits CL

❖ Phase (A):

L'analyse du spectre FTIR (Annexe 16) du composé (A) présente les bandes d'absorption suivantes :

IR (KBr); ν (cm^{-1}): 3053 (CH aromatique), 2950–2990 (C-H aliphatique), 1770 (C=O carbonyle de l'ester), 1620 (C=N, oxadiazole), 1600–1450 (C=C aromatique), 1230 (N=N), 1175 (C-O oxadiazole), 820 et 650 (sub. para aro.), 660 (C-S).

L'observation du spectre FTIR (Annexe 16) du produit (A) montre :

- La disparition de la bande correspondante à l'élongation OH du produit (V) dans la plage 3300-3500 cm^{-1} .
- La persistance de la grande bande d'absorption due à une déformation hors plan des atomes d'hydrogène du cycle benzénique substitué en position para.
- L'apparition de deux bandes caractérisant l'amine primaire R-NH₂ dans les quatre produits, par contre l'absence de ces deux bandes dans le produit final CL qui a été remplacée par l'apparition d'une bande à 1770 cm^{-1} due au groupement carbonyle de l'ester.
- L'existence de deux bandes correspondantes au groupement azo (N=N).

- L'existence d'une bande correspond à la vibration (C=N) et d'une autre bande correspond à la vibration (C-O) dans le cycle oxadiazole.

❖ **Phase (B):**

L'analyse du spectre FTIR (Annexe 19) du composé (B) présente les bandes d'absorption suivantes :

IR (KBr); ν (cm^{-1}): 3050 (CH aromatique), 2990-2950 (CH aliphatique), 1800 (C=O carbonyle de l'ester), 1620 (C=N, oxadiazole), 1600-1450 (C=C aromatique), 1300 (N=N), 1175.4 (C-O oxadiazole), 820 et 650 (sub. para aro.), 660 (C-S).

L'observation du spectre IR du produit (B) (Annexe 19) montre :

- La disparition de la bande correspondante à l'élongation OH du produit (V) dans la plage 3300-3500 cm^{-1}

- L'apparition d'une bande à 1770 cm^{-1} due au groupe carbonyle de l'ester

- Une bande caractérisant la vibration (C=N) pour les produits (III), (IV), (V) et nos cristaux liquides synthétisés.

- La persistance de la grande bande d'absorption due à une déformation hors plan des atomes d'hydrogène du cycle benzénique substitué en position para.

- L'absence de deux bandes caractérisant l'amine primaire R-NH₂ présentes dans les quatre produits intermédiaires, a été remplacée par l'apparition d'une bande correspondante au groupement carbonyle de l'ester dans ce produit final CL.

- L'existence de deux bandes correspondantes au groupement azo (N=N).

- L'existence d'une bande correspond à la vibration (C=N) et une autre bande correspondant à la vibration (C-O) dans le cycle oxadiazole.

IV.7.5. Caractérisation par RMN des produits CL

Phase (A):

L'analyse du spectre RMN-¹H (Annexe 17) et RMN-¹³C (Annexe 18) du composé (A) donne les valeurs de déplacement chimique suivantes :

RMN-¹H (DMSO.400 MHz); δ (ppm): 0.90 (t, 3H, J= 8.0 Hz; H-20), 1.44 (m, 2H; J = 7.1 Hz, J = 8,0 Hz; H-19), 1.66 (m, 2H; J = 7.1 Hz, J = 7,1 Hz; H-18), 2.28 (s, 3H, H-1), 3.10 (t, 2H; J = 7.1 Hz; H-17), 7.49 (dd, 2H; J= 1.5Hz; J = 7.5 Hz, H-4, H-8), 7.97 (dd, 2H; J = 1.5 Hz; J = 7.5Hz, H-5, H-7), 8.06 (dd, 2H; J= 1.5 Hz; J = 7.5 Hz, H-10, H-14), 8.17 (dd, 2H; J = 1.5 Hz; J = 7.5 Hz; H-11, H-13).

RMN-¹³C (DMSO, 100 MHz); δ (ppm): 13.40 (1C; C-20), 20.30 (1C; C-1), 21.60 (1C; C-19), 32.40 (1C; C-18), 36.10 (1C; C-17), 121.90 (2C; C-4; C-8), 123.40 (2C; C-5, C-7), 124.50 (2C; C-10, C-14), 128.30 (1C; C-12) 130.30 (2C; C-11, C-13), 149.50 (1C; C-6), 152.7 (1C; C-9), 153.5 (1C; C-3), 163.62 (1; C-15), 164.5 (1C; C-16), 169.0 (1C; C-2).

L'étude de ce spectre RMN-¹H du composé (A) montre :

- La disparition du pic correspondant au proton du groupement hydroxyde,
- L'apparition des pics correspondants aux protons du groupement méthyle à δ (H-1)= 2.28 ppm.
- La persistance du signal des H de nature doublet dédoublet caractérisant la présence des H aromatiques dans un cycle aromatique en position para.
- La disparition du pic correspondant aux protons du groupement hydroxyde.
- L'apparition d'un signal singulier correspondant aux protons du groupement méthyle pour le produit (A)

L'étude du spectre RMN-¹³C du composé (A) montre :

- L'apparition des pics correspondants aux carbones du groupement méthyle à $\delta(C-1)=20,30$ ppm.
- La persistance des pics correspondants aux carbones du C-SH et C=N.
- La persistance des pics correspondants aux carbones du groupement butyle.

Phase (B):

L'analyse du spectre RMN-¹H (Annexe 20) et RMN-¹³C (Annexe 21) du produit (B) donne les valeurs de déplacement chimique suivantes :

RMN-¹H (DMSO, 400 MHz); δ (ppm): 0.90 (t, 3H; J = 8.0 Hz; H-21), 1.09 (t, 3H; J = 8.0 Hz; H-1), 1.44 (m, 2H; 7.1 Hz, J = 8.0 Hz; H-20), 1.66 (m, 2H; J = 7.1 Hz; J = 7.1 Hz; H-19), 2.27 (q, 2H; J = 8.0 Hz; H-2), 3.10 (t, 2H; J = 7.1 Hz; H-18), 7.49 (dd, 2H; J = 1.5 Hz; J = 7.1 Hz; H-5, H-9), 7.97 (dd, 2H; J = 1.5 Hz; J = 7.1 Hz; H-6, H-8), 8.06 (dd, 2H; J = 1.5 Hz; J = 7.5 Hz; H-11, H-15), 8.17 (dd, 2H; J = 1.5 Hz; J = 7.1 Hz; H-12, H-14).

RMN-¹³C (DMSO, 100 MHz); δ (ppm): 9.40 (1C; C-1), 13.40 (1C; C-21), 21.60 (1C; C-20), 27.20 (1C; C-2), 32.40 (1C; C-19), 36.1 (1C; C-18), 121.9 (2C; C-5, C-9), 123.4 (2C; C-6, C-8), 124.5 (2C; C-11; C-15), 128.3 (1C; C-13), 130.3 (2C; C-12; C-14), 149.5 (1C; C-7), 152.7 (1C; C-10), 153.5 (1C; C-4), 164.5 (1C; C-16), 166.1 (1C; C-17), 172,3 (1C; C-3).

L'étude de ce spectre RMN-¹H du produit (B) montre :

- La disparition du pic correspondant au proton du groupement hydroxyle,

- L'apparition des pics correspondants aux protons du groupement éthyle à $\delta(\text{H-1})= 1.09$ ppm et à $\delta(\text{H-2})= 2.27$ ppm.
- La persistance du signal des H de nature doublet dédoublet caractérisant la présence des H aromatiques dans un cycle aromatique en position para.
- La disparition du pic correspondant aux protons du groupement hydroxyde.
- L'apparition d'un signal sous forme de quadruplet et un autre de nature triplet, caractérisant la nature aliphatique du groupement éthyle pour ce produit.

L'étude du spectre RMN- ^{13}C du produit (B) montre :

- L'apparition des pics correspondants aux carbones du groupement éthyle à $\delta(\text{C-1})=9,40$ ppm et à $\delta(\text{C-2})=27,20$ ppm.
- La persistance des pics correspondants aux carbones du C-SH et C=N.
- La persistance des pics correspondants aux carbones du groupement butyle.

Enfin la synthèse de ces deux cristaux liquides souhaités, a été menée avec succès et avec un bon rendement. Cela était démontré et confirmé par les différentes méthodes d'analyse spectrales, ainsi que la similitude de sa structure chimique avec la structure générale des cristaux liquides nématiques.

IV.8. Etude par DSC

La détermination des températures de transition des deux phases stationnaires est effectuée en un premier lieu par la technique DSC. Les résultats obtenus par la technique DSC sont représentés dans le tableau IV.3 et les annexes 22 et 23.

Tab. IV.3 : Résultats obtenus par DSC.

Phase stationnaire	Type de transition	Température de transition (°C)
(A)	Solide — nématique	119
	nématique — Isotrope	157
(B)	Solide — nématique	116
	nématique — Isotrope	168

❖ **Phase (A):**

La courbe de DSC du composé (A), illustrée par la figure de l'Annexe 22, donne trois maxima endothermiques, le premier pic à 87 °C qui représente une transition cristal-cristal, le deuxième pic à 119 °C représente la transition de la phase cristalline à la phase cristalline liquide nématique et le troisième pic à 157 °C correspond au passage de la phase nématique à la phase isotrope (Tableau IV.3).

❖ **Phase (B):**

La courbe de DSC de la phase stationnaire (B) obtenue, figure dans l'Annexe 23. La technique DSC, nous a permis de dire que notre mésogène synthétisé (B) subit par chauffage deux transitions de phases, l'une à une température $T = 116$ °C où le mésogène se transforme de l'état solide à l'état nématique et l'autre à $T = 168$ °C celle du passage de l'état nématique à l'état liquide isotrope (Tableau IV.3).

L'étude expérimentale des thermogrammes de ces molécules synthétisées a montré que ces produits possèdent des propriétés mésogènes et présentent une plage nématique.

IV.9. Etude par MOP

La DSC nous a permis de déterminer les températures de transition de ces deux produits et la microscopie MOP était de confirmer la présence de la mésophase nématique. Les résultats obtenus par la technique MOP sont représentés dans le tableau IV.4 et les annexes 24 et 25.

Tab. IV.4 : Résultats obtenus par MOP.

Phase stationnaire	Type de transition	Température de transition (°C)
(A)	Solide — nématique	120
	nématique — Isotrope	158
(B)	Solide — nématique	117
	nématique — Isotrope	169

❖ Phase (A):

Les résultats obtenus (Annexe 24 et Tableau IV.4) par les observations faites par la microscopie de polarisation (MOP) pour la phase (A) lors du passage du solide au nématique à 120 °C et la transition du nématique à l'isotrope à 158 °C.

❖ Phase (B):

Les résultats obtenus (Annexe 25 et Tableau IV.4) par les observations faites par la microscopie de polarisation (MOP), pour la phase (B), lors de la transition du solide au nématique est à 117 °C et la transition du nématique à l'isotrope est à 169 °C.

On peut déduire que les résultats obtenus par DSC sont confirmés par les observations faites par la microscopie à polarisation (MOP).

IV.10. Etude par CPG

Pour confirmer les résultats issus des techniques précédentes, nous nous sommes intéressés à l'étude chromatographique de ces deux mésogènes synthétisées.

Dans l'étude par CPG, on a utilisé ces deux phases cristallines liquides (A) et (B) comme phases stationnaires afin de les caractériser d'une part et de déterminer leurs propriétés séparatrices. Pour cela les solutés sont injectés dans un intervalle de températures entre 100 °C et 170 °C. La technique CPGI a été appliquée avec succès.

Les résultats sont obtenus par chromatographie en phase gazeuse inverse (CPGI). Dans cette étude, on présente les résultats et la discussion des paramètres thermiques tels que K' , V_g et la pente b , et les paramètres thermodynamiques tels que γ^∞ puis ΔH , ΔS et ΔG d'adsorption et de dissolution. Une étude analytique a eu lieu pour évaluer le pouvoir séparatif des deux phases.

IV.10.1. Etude thermique

Dans l'étude thermique, nous avons évalué le facteur de capacité, le volume de rétention spécifique et le calcul de la pente « b ». Les deux composés existent dans un état nématique.

Le facteur de capacité étant désigné par K' . Le volume de rétention spécifique est désigné par V_g .

Les températures correspondantes, à la fois aux transitions solide à nématique et nématique à l'isotrope, ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse qui ont servi à déduire le paramètre « b » qui représente la pente de la droite de $\ln(t_r')$ en fonction du nombre de carbone.

L'étude thermique consiste à suivre l'évolution, en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$), des paramètres : $\ln K'$, $\ln V_g$ et la pente " b ".

A-Etude en fonction du facteur de capacité

Phase (A):

Les figures IV.5 et IV.6 représentent respectivement la variation du facteur de capacité $\ln(K')$ en fonction de l'inverse de température $1000/T$ des alcanes et des autres sondes pour la phase (A).

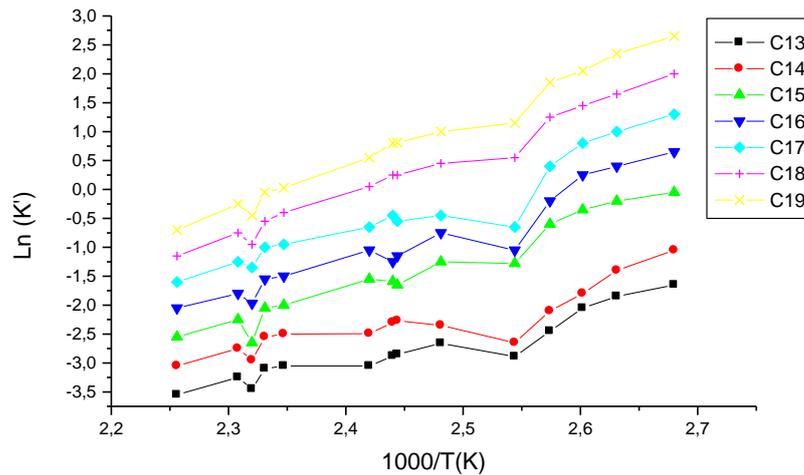


Fig. IV.5 : Evolution de $\ln(K')$ des alcanes en fonction de $1000/T$ pour (A).

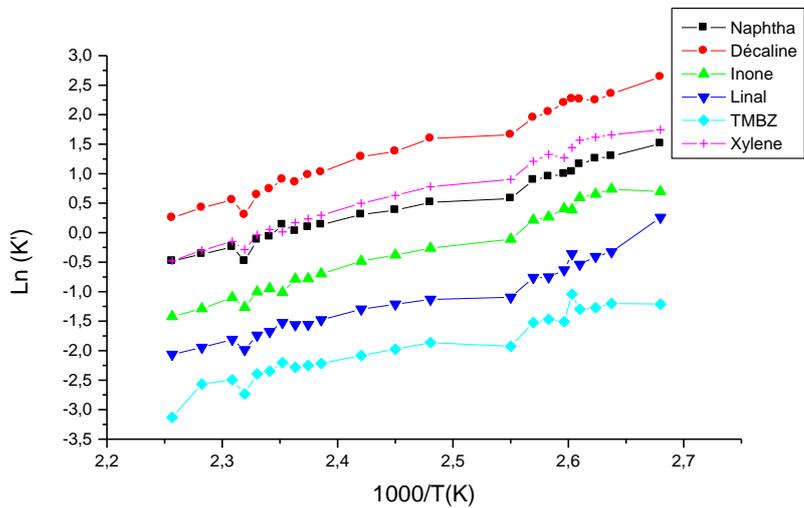


Fig. IV.6 : Evolution de $\ln(K')$ des autres sondes en fonction de $1000/T$ pour (A).

A partir de ces figures IV.5 et IV.6, on peut tirer deux constatations pour les différents solutés :

- L'allure de ces courbes est décroissante ;
- Deux cassures très nette l'une à 119 °C et l'autre à 158 °C.

Phase (B):

A partir des résultats obtenus, nous avons calculé le facteur de capacité $\ln(K')$ en fonction de la température. Les figures IV.7 et IV.8, représentent respectivement la variation du facteur de capacité $\ln(K')$ en fonction de l'inverse de la température $1000/T$ pour ces sondes (alcanes et autres) en phase (B).

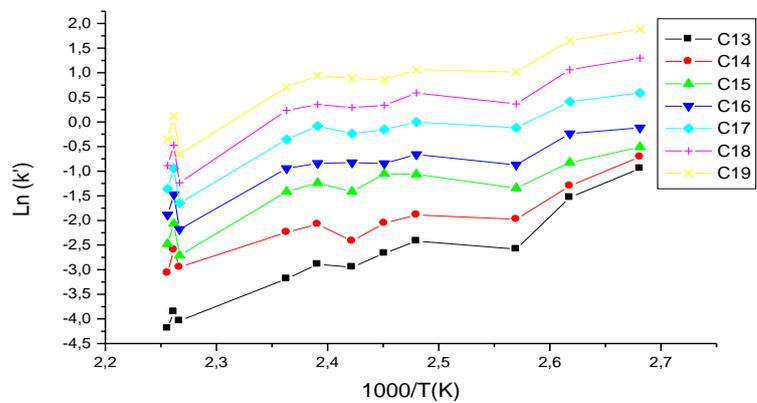


Fig. IV.7 : Evolution de $\ln(K')$ des alcanes en fonction de $1000/T$ pour (B).

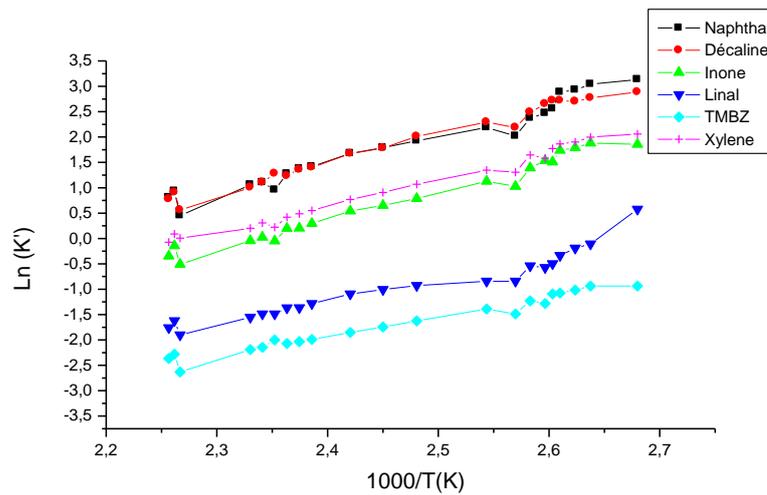


Fig. IV.8 : Evolution de $\ln(K')$ des autres sondes en fonction de $1000/T$ pour (B).

A partir des figures IV.7 et IV.8, on peut tirer deux constatations pour les différents solutés :

- L'allure de ces courbes est décroissante pour les sondes injectées.
- Deux cassures très nette l'une à 116 °C et l'autre à 168 °C.

A partir des observations faites sur les courbes des figures IV.5 et IV.6, pour toutes les sondes en phase (A), on remarque l'existence de deux cassures très nettes, l'une apparaît à 119 °C correspondant de la transition du cristal à la nématique et l'autre à 158 °C de la nématique à l'isotrope. Les mêmes observations faites sur les courbes des figures IV.7 et IV.8 pour la phase (B), une transition nématique à 116 °C et à 168 °C à la transition isotrope pour toutes les sondes.

La discontinuité observée sur chaque courbe à la transition indique que les molécules de ces phases subissent un changement marqué dans l'environnement lors de leur entrée dans une nouvelle mésophase.

B- Etude en fonction du volume de rétention spécifique

En principe le graphe de $\ln(V_g) = f(1/T)$ devrait être une droite dont la pente est directement proportionnelle à la chaleur de dissolution en chromatographie gaz-liquide or dans le cas où la phase stationnaire est un cristal liquide, la courbe présente une ou plusieurs cassures aux niveaux des températures de transition des phases (smectique, nématique), donc les températures de transition sont localisées au niveau des cassures [8].

Phase (A):

Les figures IV.9 et IV.10 montrent respectivement le tracé du Ln (Vg) en fonction de 1000/T des alcanes et des autres sondes pour la phase (A).

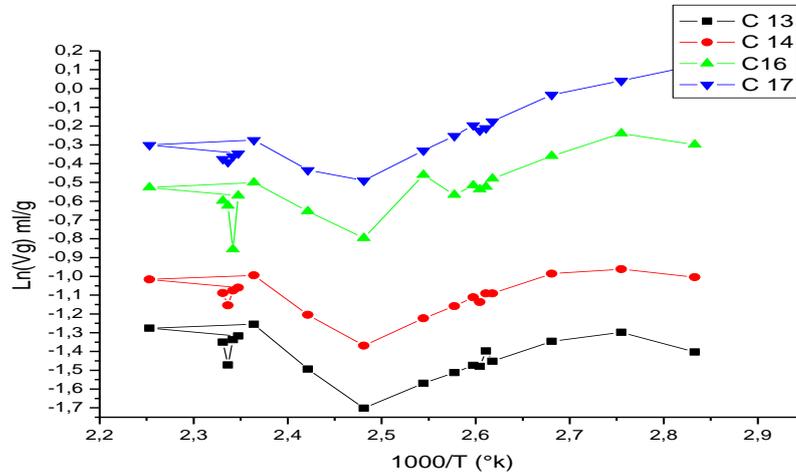


Fig. IV.9 : Evolution de Ln Vg des alcanes en fonction de 1000/T pour (A).

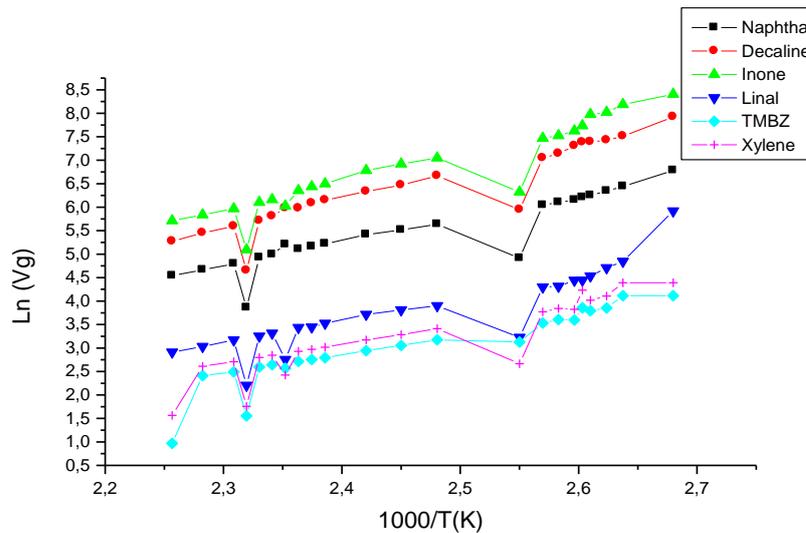


Fig. IV.10 : Evolution de Ln Vg des autres sondes en fonction de 1000/T pour (A).

Le tracé des figures IV.9 et IV.10 présentent une cassure bien marquée à 119 °C et une autre cassure à 158 °C pour toutes les sondes.

Phase (B):

Les figures IV.11 et IV.12 représentent les variations de $\ln(Vg)$ en fonction de l'inverse de la température des alcanes et des autres sondes pour la phase (B).

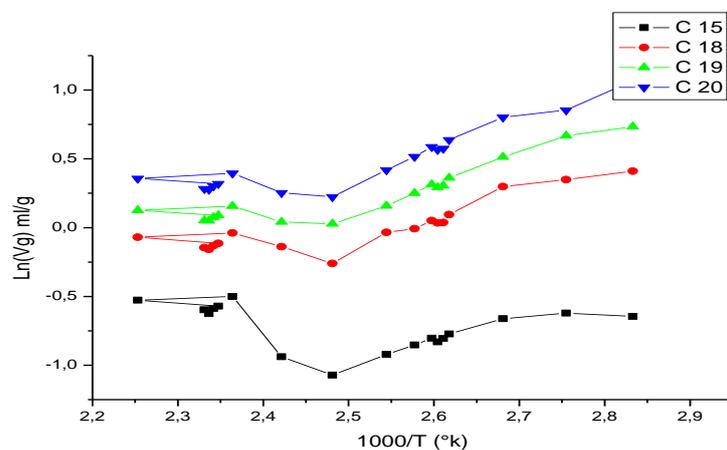


Fig. IV.11 : Evolution de $\ln Vg$ des alcanes en fonction de $1000/T$ pour (B).

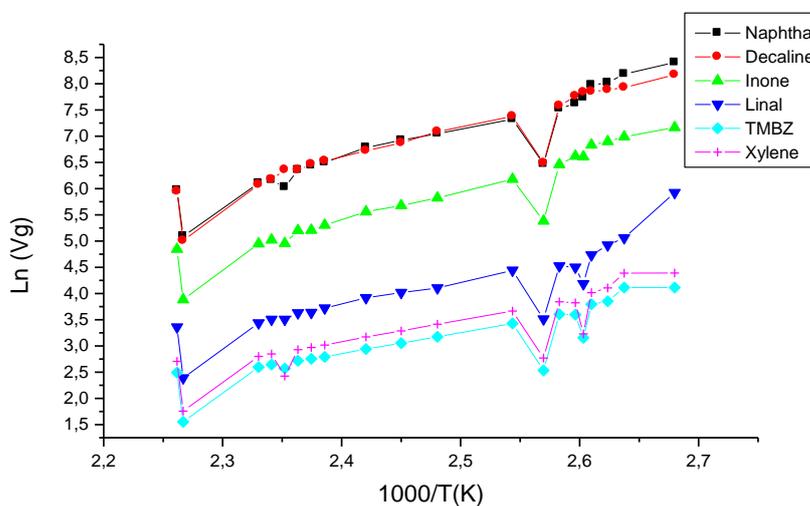


Fig. IV.12 : Evolution de $\ln Vg$ des autres sondes en fonction de $1000/T$ pour (B).

Les figures IV.11 et IV.12 présentant le tracé du volume de rétention spécifique en fonction de l'inverse de la température, montrent une cassure bien marquée à 116 °C et une autre cassure à 168 °C pour toutes les sondes.

Dans notre cas, il a été remarqué une évolution anormale des temps des rétentions de ces solutés aux alentours des températures de transition de ces deux phases CL utilisées comme phases stationnaires. La discontinuité caractéristique dans le graphe du $\ln V_g$ en fonction de l'inverse de la température correspond à des changements d'état physique ou de structure de la phase stationnaire [8].

C- Etude en fonction de la pente b :

Phase (A):

La figure IV.13 représente l'évolution de la pente "b" paramètre de la série des n-alcanes en fonction de l'inverse de la température absolue ($1/T$) pour la phase (A).

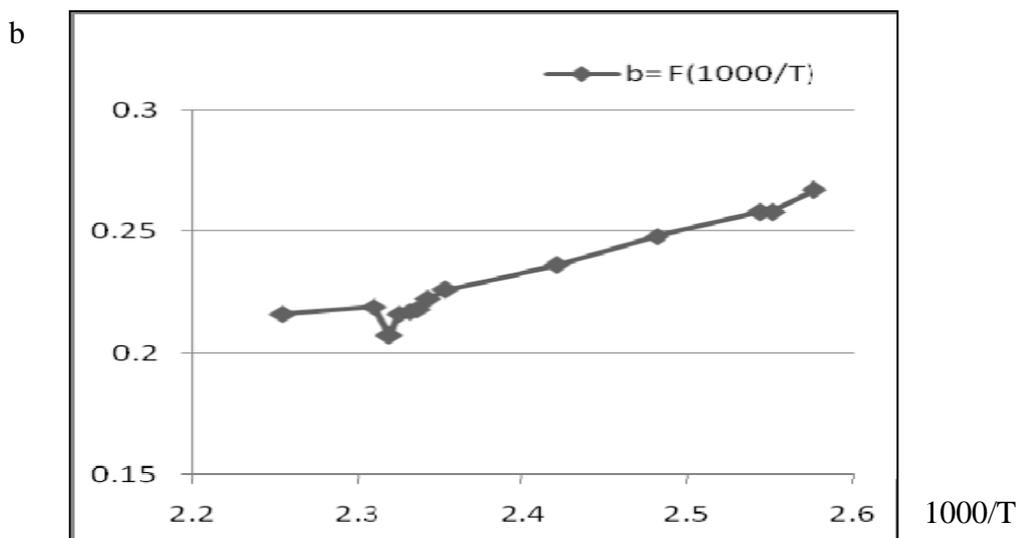


Fig. IV.13 : Evolution de «b» en fonction de l'inverse de la température absolue de (A).

Des cassures nettes sont observées, sur la courbe de la figure IV.13, aux points 119 °C et 158 °C correspondants lors du changement de cette phase du solide au nématique et du nématique à la plage isotrope.

Phase (B):

La figure IV.14 représente l'évolution de la pente "b" en fonction de l'inverse de la température absolue ($1/T$) pour la phase (B).

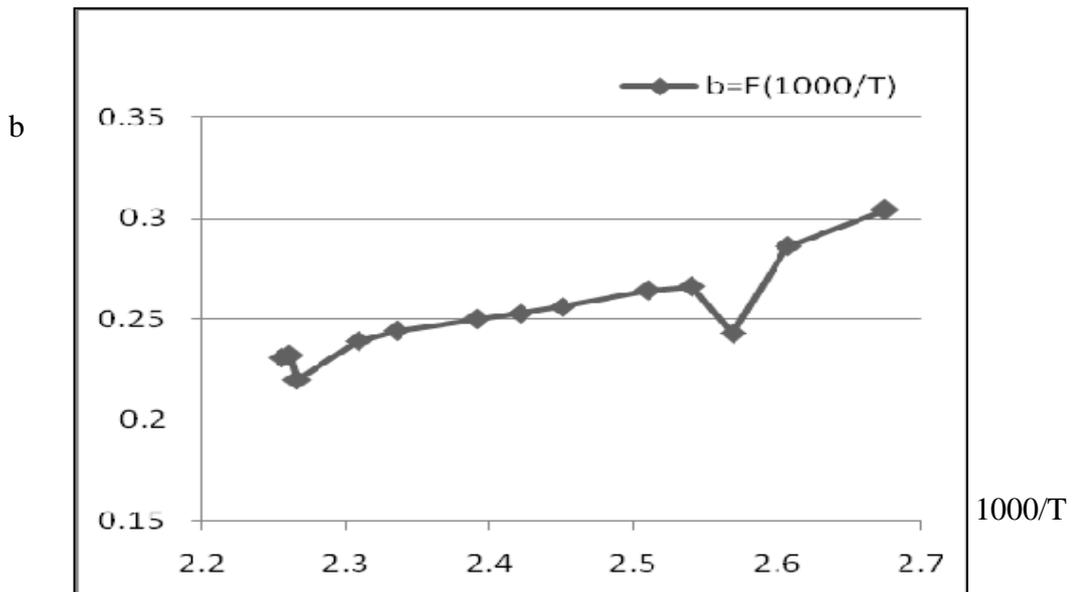


Fig. IV.14 : Evolution de «b» en fonction de l'inverse de la température absolue de (B).

La courbe d'évolution du paramètre "b" (figure IV.14) à des températures dans la gamme solide, dans la plage nématique et la gamme isotrope des cristaux liquides, montrent une discontinuité claire aux températures de transition des mésophases autrement dit, on constate des cassures nettes à 116 °C et à 168 °C, avec une meilleure transition pour ces sondes injectées.

Nous avons remarqué en général que les molécules ont donné des cassures plus ou moins proches à celles des températures de transition trouvées par la DSC. Cette différence est due probablement aux interactions sonde - cristal liquide. Autrement dit la discontinuité caractéristique dans les graphes LnK' , LnVg et la pente « b » correspond à des changements d'état physique dans la structure de la phase stationnaire.

IV.10.2. Etude thermodynamique

La signification de l'enthalpie et l'entropie dépend de la plage étudiée. Dans la phase solide, l'enthalpie et l'entropie sont des grandeurs d'adsorption des solutés injectés sur la phase stationnaire. Dans la plage nématique et liquide, elles représentent des grandeurs de solution.

Pour l'étude thermodynamique, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques à dilution infinie ($\text{Ln}\gamma^\infty$, ΔH^∞ , ΔS^∞ et ΔG^∞) ainsi que les grandeurs de solution (ΔH^{sol} , ΔS^{sol} et ΔG^{sol}).

L'étude thermodynamique quand à elle, consiste à étudier l'évolution en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$), des grandeurs thermodynamiques d'adsorption et de solution : $\text{Ln}\gamma^\infty$, ΔH^∞ , ΔS^∞ , ΔG^∞ , ΔH^{sol} , ΔS^{sol} et ΔG^{sol} .

Avant d'examiner les résultats des phases stationnaires individuellement, quelques observations générales sur les tendances dans les résultats qui sont appropriées.

Les variations d'enthalpie accompagnant les transitions entre phases et mésophases sont avérés petites de sorte que le comportement différent dans chaque mésophase est régi par les différences des interactions sonde - CL et non pas par le changement des interactions CL - CL. En outre, il est à craindre que l'adsorption de la sonde va modifier le comportement du CL de la phase stationnaire. L'utilisation de l'état

à dilution infinie réduit les atténuations contre cela, et l'excellent accord des températures de transition de mésophase mesurées pour une gamme de CL par la CPGI et d'autres techniques [9] montrent que toute modification dans le comportement n'est pas significative.

A-Etude en fonction du coefficient d'activité :

Le coefficient d'activité est désigné en thermodynamique par γ^∞ . La variation du logarithme des coefficients d'activité à dilution infinie $\text{Ln } \gamma^\infty$ pour ces différentes sondes dans les phases stationnaires (A) et (B) en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) sont présentés sur les figures de IV.15 à IV.18.

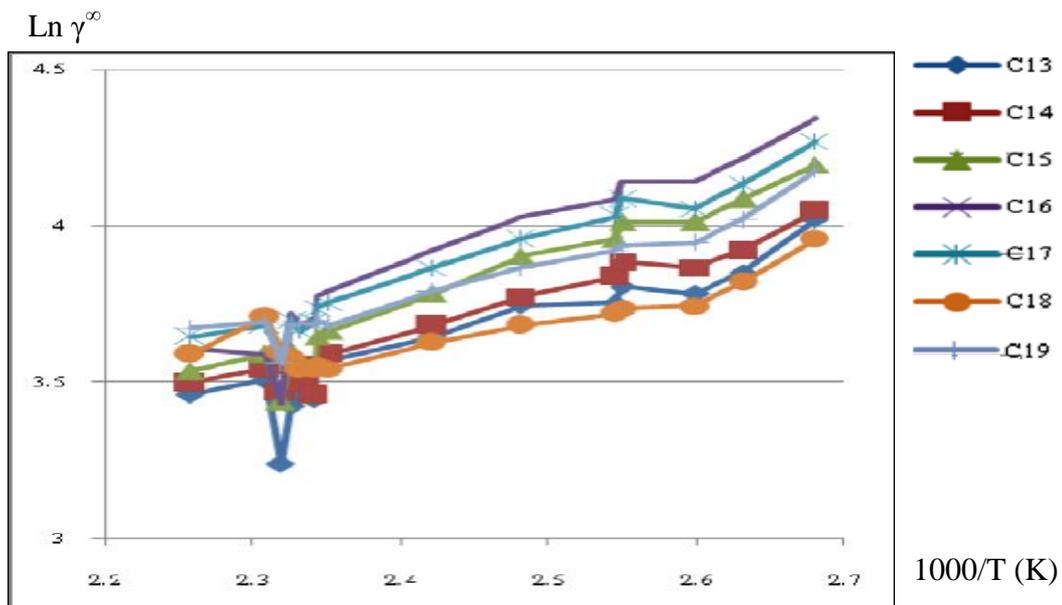


Fig. IV.15 : Evolution de $\text{Ln } \gamma^\infty$ des alcanes en fonction de $(1/T)$ de la phase (A).

De même le graphe de $\text{Ln } \gamma^\infty = f(1/T)$, en principe est une droite dont la pente est directement proportionnelle à la chaleur de dissolution en chromatographie gaz-liquide mais dans le cas où la phase stationnaire est un cristal liquide, la courbe présente une cassure aux niveaux des températures de transition [8].

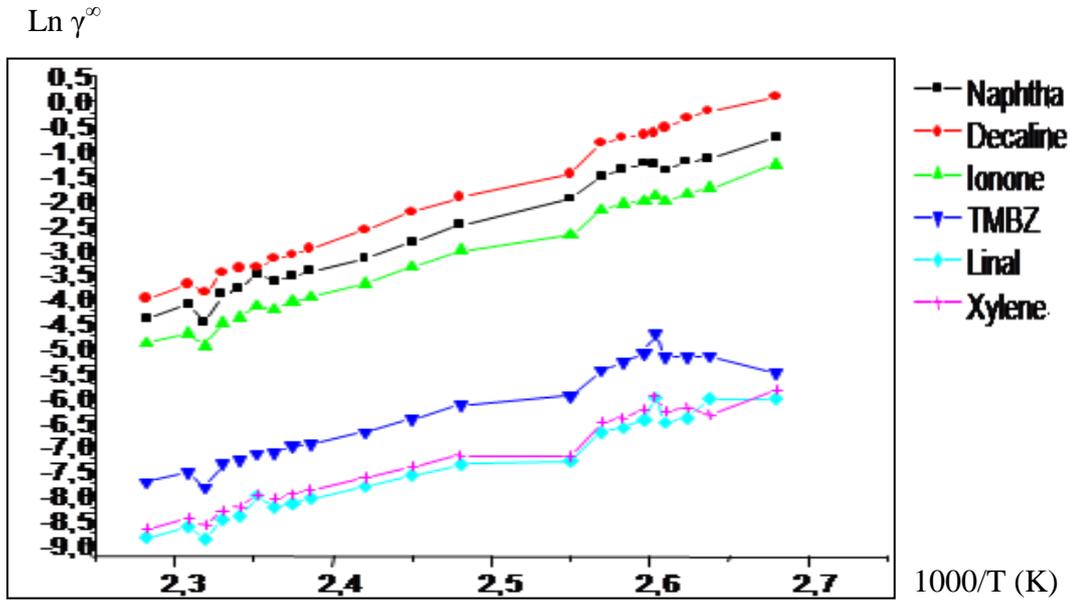


Fig. IV.16 : Evolution de $\text{Ln } \gamma^\infty$ des autres sondes en fonction de $(1/T)$ de la phase (A).

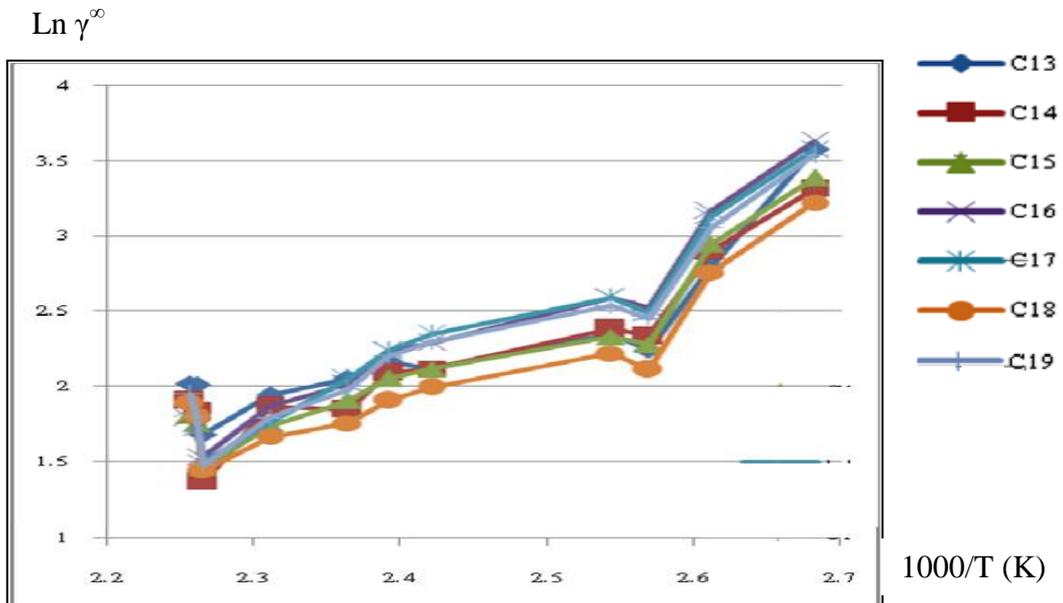


Fig. IV.17 : Evolution de $\text{Ln } \gamma^\infty$ des alcanes en fonction de $(1/T)$ de la phase (B).

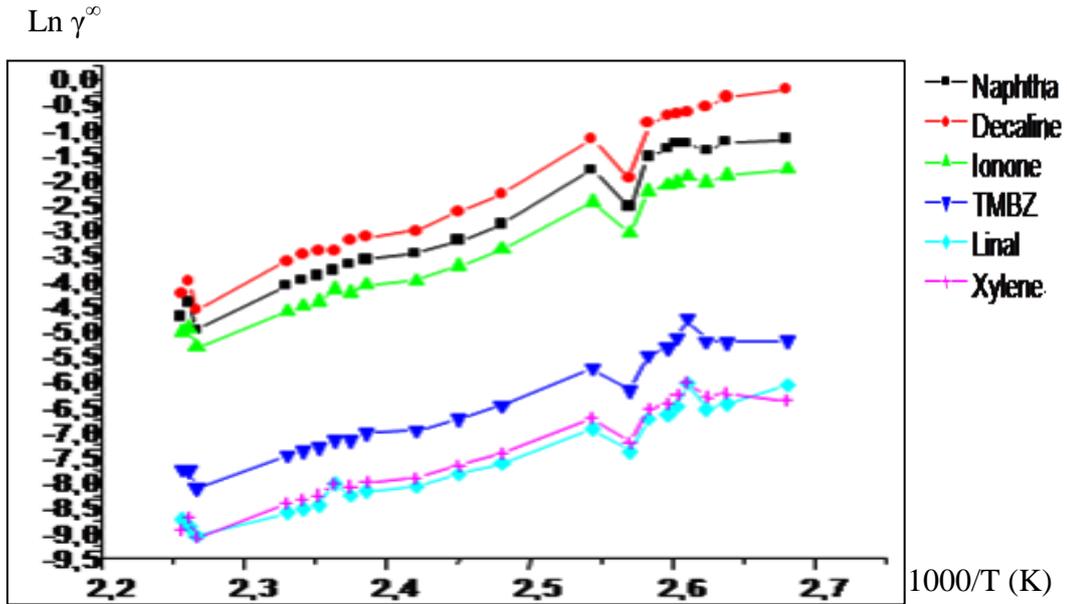


Fig. IV.18 : Evolution de $\text{Ln } \gamma^\infty$ des autres sondes en fonction de $(1/T)$ de la phase (B).

Dans notre cas, il a été remarqué dans les figures du n° IV.15 au n° IV.18, que le coefficient d'activité augmente également avec la longueur de la chaîne. Lorsque la température augmente, le coefficient d'activité pour chaque sonde dans chaque phase diminue, ce qui indique que le mélange est endothermique. Autrement dit, une évolution anormale des temps des rétentions de ces solutés aux alentours des températures de transition de ces deux phases CL utilisées comme phases stationnaires. La discontinuité caractéristique dans le graphe du logarithme des volumes de rétention spécifique en fonction de l'inverse de la température correspond à des changements d'état physique dans la structure de la phase stationnaire [8].

En général, les valeurs de $\text{Ln } \gamma^\infty$ sont positifs puisque les coefficients d'activité mesurés et calculés sont supérieures à l'unité (c'est-à-dire $\gamma^\infty > 1$) indiquant que les déviations écarts positifs de la loi de Raoult et l'absence de fortes interactions attractives entre les composants à l'exception de la phase isotrope à des températures élevées.

Ainsi, nos résultats pour ces deux CL suggèrent que le modèle qui prédit que γ^∞ devrait être plus élevé dans la phase nématique est applicable, comme il a été trouvé dans la plupart des autres systèmes qui ont été étudiés [10,11].

Le changement des propriétés de la transition à chaque mésophase est clair; ceci est observé grâce à la capacité de distinction de la technique CPGI dont lequel les changements dans les structures des phases stationnaires sont très petits. Pour la phase stationnaire (A), les coefficients d'activité des différentes sondes reflètent le changement de l'ordre de la phase ainsi que l'effet de la température puisque γ^∞ (Solide) et γ^∞ (Nématique) > γ^∞ (Isotrope).

Cependant, les coefficients d'activité à toutes les températures sont plus faibles que celles présentées par la phase (A) de sorte que la phase (B) présente une plus grande affinité pour les sondes en raison du plus grand fragment alkyle dans le CL. Ce comportement est comparable à celui observé dans d'autres systèmes de CL [12,13].

B- Etude en fonction du ΔH^∞ et ΔS^∞ et ΔG^∞ :

Les résultats des enthalpies partielles molaires en excès et les entropies en excès pour les différentes sondes en phase (A) sont énumérés dans les tableaux IV.5 et IV.6. La différence principale entre les phases stationnaires (A) et (B) est que le groupe méthylène étend la chaîne alkyle. Les variations d'enthalpies (ΔH^∞) et d'entropies (ΔS^∞) à dilution infinie pour les différentes sondes en phase (B) figurent dans les tableaux IV.7 et IV.8.

Tab. IV.5 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) à dilution infinie pour les alcanes en phase (A).

Phases	Isotrope		Nématique		Solide	
	ΔH^∞	ΔS^∞	ΔH^∞	ΔS^∞	ΔH^∞	ΔS^∞
n-alcanes						
C13	7,505	-28,291	11,201	-29,124	2,638	-22,134
C14	7,505	-29,006	11,777	-29,208	3,653	-25,629
C15	8,974	-29,032	15,362	-29,956	9,336	-26,461
C16	2,937	-29,124	15,298	-31,204	8,118	-26,960
C17	6,037	-30,039	12,994	-29,372	5,683	-26,710
C18	19,416	-30,056	8,833	-29,373	7,509	-24,797
C19	2,937	-31,204	11,777	-29,872	7,509	-25,795

Tab. IV.6 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) à dilution infinie pour les autres sondes en phase (A).

Phases	Isotrope		Nématique		Solide	
	ΔH^∞	ΔS^∞	ΔH^∞	ΔS^∞	ΔH^∞	ΔS^∞
Composé						
Naphtalène	40,14	-95,77	56,45	-34,04	36, 34	-85,08
Décaline	53,79	-40,04	95,02	-26,70	11,74	-65,12
Ionone	20,69	-55,01	21,66	-57,66	18,87	-51,06
Linal	17,82	-53,31	20,76	-73,69	16,78	-50,41
TMB	21,61	-66,62	18,35	-58,00	14,77	-49,24
Xylène	14,53	-50,72	16,08	-54,41	11,26	-43,19

L'examen des valeurs d'enthalpie partielle molaire en excès (Tableaux IV.5 et IV.6) montre qu'il y a peu de variations entre les sondes dans la phase (A), l'ensemble des valeurs pour les alcanes, sont comprises entre 2,7 à 19,5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tableau IV.5) et pour les autres sondes atteignent 95 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tableau IV.6), les résultats étaient plus élevés, ce qui indique que les interactions étaient plus faibles. Les entropies en excès pour toutes les molécules sondes étaient petites et négatives, probablement en raison des interactions faibles.

Dans la phase nématique, les valeurs de ΔH^∞ (Tableaux IV.5 et IV.6) pour une sonde individuelle étaient plus positives et plus élevées comparé à la phase isotrope et à la phase solide indiquant que les interactions sont plus faibles. Ceci peut être un résultat de l'ordre nématique limitant la conformation de la sonde et prévenir l'adoption de son interaction optimale. Cependant, les interactions relativement faibles en raison des valeurs de ΔH^∞ imposent moins de restriction de mouvement de la sonde de sorte que son entropie de translation sera plus faible; ainsi ΔS^∞ est négative dans la phase nématique.

Tab. IV.7 : Les enthalpies partielles molaires (kJ.mol^{-1}) et les entropies ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à dilution infinie pour les alcanes en phase (B).

Phases	Isotrope		Nématique		Solide	
	ΔH^∞	ΔS^∞	ΔH^∞	ΔS^∞	ΔH^∞	ΔS^∞
n-Alcanes						
C13	5,655	-19,970	9,863	-10,651	6,883	-3,744
C14	1,409	-14,479	12,814	-6,490	7,919	-6,657
C15	0,705	-14,146	11,830	-9,652	9,466	-4,660
C16	0,705	-13,397	12,814	-6,490	8,893	-5,991
C17	0,362	-13,314	14,781	-7,988	8,321	-6,074
C18	0,038	-12,898	8,401	-7,905	8,321	-2,996
C19	1,066	-13,314	13,319	-5,825	8,027	-2,074

Tab. IV.8 : Les enthalpies partielles molaires (kJ.mol^{-1}) et les entropies ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à dilution infinie pour les autres sondes en phase (B).

Phases	Isotrope		Nématique		Solide	
	ΔH^∞	ΔS^∞	ΔH^∞	ΔS^∞	ΔH^∞	ΔS^∞
Composé						
Naphtalène	19,31	-48,00	20,22	-50,16	19,07	-47,50
Décaline	31,90	-83,05	64,42	-48,93	62,77	-91,30
Ionone	11,00	-25,46	18,84	-40,95	17,70	-38,59
Linal	14,94	-69,83	22,76	-58,81	18,69	-48,92
TMB	13,07	-51,68	15,92	-51,30	14,67	-48,41
Xylène	14,07	-51,68	15,92	-51,30	13,67	-48,41

Les valeurs de ΔH^∞ étaient toutes plus positives dans une mésophase des deux phases stationnaires, mais sont très élevés dans la phase nématique, ce qui indique que les fortes interactions sonde-CL se produisent dans cette phase mésomorphe. Au contraire, les valeurs de ΔS^∞ étaient toutes négatives, ce qui indique que la sonde subit un mouvement de conformation restreint.

La différence de taille entre les composants conduirait à un petit effet du volume de mélange (sauf dans les phases polymères où il peut être plus important) menant à un ΔS^∞ négatif, mais ce sera généralement inférieur à celui des autres facteurs. Toutefois, les contributions enthalpiques et entropiques ne peuvent être considérées séparément. Une interaction forte induira à la sonde un mouvement restreint, ce qui réduit l'entropie ainsi que les facteurs énergétiques et structurels qui sont liés.

Les valeurs des entropies en excès pour les sondes étudiés (Tableaux IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8) étaient toutes négatives dans toutes les mésophases des deux phases. Ainsi, ΔS^∞ est négative et petite dans la phase nématique en raison des interactions plus faibles.

Les mêmes tendances ont été également exposées dans la phase nématique et isotrope, par des systèmes similaires de solutés dans les phases telles que RCB [14], ROCB [15] et la série des p-cyanophényl p-n-alkylbenzoates [12].

Ces résultats corroborent les découvertes antérieures [9,13] que les solutés sont incompatibles à la fois avec les phases nématique et isotrope des cristaux liquides. A l'exclusion des systèmes des solutés étudiés sauf C₁₈ en phase (A), toutes les sondes

dans le système cristallin restent soluté liquide qui suivent les tendances générales, où les indices I et N se réfèrent respectivement à la phase isotrope et nématique:

$$(\Delta H^\infty)_I < (\Delta H^\infty)_N \quad ; \quad (\Delta S^\infty)_I < (\Delta S^\infty)_N$$

Les résultats des variations d'énergie libre à dilution infinie (ΔG^∞) pour les différentes sondes en phase (A) sont dans les tableaux IV.9 et IV.10 et pour les différentes sondes en phase (B) figurent dans les tableaux IV.11 et IV.12.

Suivant le modèle de Chow et Martire [16] de la thermodynamique, la sonde sera régie par un certain nombre d'effets qui contribuent à décrire l'écart et la déviation dans le comportement de la solution vis-à-vis de l'état idéal, comme γ^∞ et ΔG^∞ .

Tab. IV.9 : Les valeurs de la différence d'énergie libre à dilution infinie ΔG^∞ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les alcanes dans la phase (A).

		Température								
n-Alcanes	100°C	110°C	119°C	120°C	130°C	140°C	152°C	158°C	160°C	170°C
C13	12,46	12,16	12,04	12,25	12,54	12,50	12,61	11,59	12,62	12,74
C14	12,55	12,38	12,05	12,53	12,63	12,64	12,68	12,42	12,75	12,87
C15	13,00	12,90	12,77	12,92	13,06	12,98	12,94	12,31	12,92	13,01
C16	13,46	13,30	13,19	13,34	13,49	13,45	13,39	12,29	12,92	13,28
C17	13,23	13,05	12,82	13,16	13,25	13,26	13,26	12,81	13,25	13,41
C18	12,26	12,06	12,03	12,14	12,32	12,44	12,92	12,89	13,34	13,21
C19	12,95	12,70	12,53	12,80	12,94	13,01	13,00	12,75	13,28	13,52

Tab. IV.10 : Les valeurs de la différence d'énergie libre à dilution infinie ΔG^∞ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les autres sondes dans la phase (A).

T°C	Composé					
	Naphtalène	Décaline	Ionone	Linal	TMB	Xylène
100	-7,48	5,61	-4,19	3,14	-2,35	1,76
106	-12,66	8,94	-6,69	5,01	-3,75	2,81
110	-15,59	19,07	-23,77	29,63	-36,93	4,60
114	-15,83	22,00	-30,56	42,45	-58,98	8,19
116	-17,87	24,40	-33,90	47,10	-65,43	9,09
119	-23,77	47,51	-94,93	18,96	-37,90	7,57
130	-32,82	60,03	-11,99	23,96	-47,89	9,56
140	-44,80	12,41	-35,69	11,42	-36,56	8,47
148	-52,96	18,08	-62,61	22,41	-80,17	12,30
150	-55,07	20,219	-74,23	22,98	-82,26	30,20
156	-61,47	23,22	-88,90	35,03	-13,80	37,76
158	-71,04	31,94	-14,36	39,97	-15,75	70,82
160	-66,26	29,42	-13,22	54,79	-22,69	65,24
165	-73,01	32,30	-14,297	58,541	-24,24	100,42
170	-79,96	37,61	-17,69	67,246	-27,53	114,04

Tab. IV.11 : Les valeurs de la différence d'énergie libre ΔG^∞ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à dilution infinie pour les sondes d'alcane dans la phase (B).

n-Alcane	Température										
	100°C	110°C	116°C	120°C	140°C	145°C	150°C	160°C	168°C	169°C	170°C
C13	11,07	8,90	7,25	7,68	7,26	7,52	7,22	6,98	6,17	7,39	7,44
C14	10,27	9,23	7,55	7,80	7,26	7,26	6,50	6,72	5,01	6,74	7,02
C15	10,50	9,37	7,37	7,62	7,26	7,13	6,70	6,25	5,35	6,44	6,66
C16	11,25	10,08	8,15	8,47	7,85	7,78	7,09	6,72	5,62	6,35	6,59
C17	11,07	9,96	8,03	8,47	7,78	7,78	7,22	6,32	5,49	6,44	6,82
C18	9,98	8,78	6,83	7,26	6,85	6,62	6,18	5,98	5,28	6,60	6,98
C19	10,96	9,72	7,91	8,29	7,89	7,65	6,96	6,45	5,42	6,62	7,19

Tab. IV.12 : Les valeurs de la différence d'énergie libre ΔG^∞ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à dilution infinie pour les autres sondes dans la phase (B).

T(°C)	Composé					
	Naphtalène	Décaline	Ionone	Linal	TMB	Xylène
100	-1,19	1,42	-1,705	2,03	-2,43	2,91
106	-1,32	1,48	-1,779	2,12	-2,53	3,03
108	-1,53	2,17	-3,07	4,35	-6,17	8,75
110	-1,41	1,96	-2,78	3,94	-5,59	7,93
116	-2,92	4,46	-6,83	10,53	-16,23	25,02
120	-2,17	3,92	-7,09	12,82	-23,19	41,93
130	-3,73	6,23	-11,27	20,38	-36,86	66,65
140	-4,84	14,95	-47,87	16,57	-57,37	15,69
148	-5,43	19,18	-68,64	25,20	-92,52	19,07
150	-5,69	21,60	-82,00	26,05	-95,65	36,30
154	-6,15	24,59	-98,26	33,66	-13,12	52,46
156	-6,39	25,20	-10,07	41,26	-16,90	53,78
168	-8,35	41,52	-20,64	50,08	-20,51	101,99
169	-7,47	36,96	-18,37	81,31	-35,98	90,77
170	-7,99	37,61	-17,69	86,43	-38,24	169,24

Bien que les coefficients γ^∞ suivent une tendance nette à l'ordre moléculaire de la phase stationnaire, il n'en est pas de même pour les enthalpies et les entropies. Les valeurs étaient plus faibles (à savoir plus négatives ou moins positives) que dans l'une des phases de la phase stationnaire (A), ce qui indique que les fortes interactions sondes - CL se produisent dans cette phase mésomorphe. En conséquence, ΔS^∞ est aussi le moins négative dans cette phase suggérant une limitation de la mobilité et de conformations de la sonde. Ainsi, un ΔS^∞ négative et un ΔH^∞ positive seraient attendus dans les phases CL, celles-ci donneraient également une augmentation de la valeur de γ^∞ .

Un bon nombre d'effets observés ici correspondent à ceux observés pour la phase stationnaire (A) et la discussion ci-dessus s'appliquera de même par analogie. Les phases nématique, isotrope et solide présentent des tendances identiques à celles observées dans la phase stationnaire (A).

Encore une fois, les contributions enthalpiques sont prépondérantes dans la détermination du comportement. Pour une raison quelconque, dans les phases (A) et (B), des valeurs positives d'enthalpies molaires en excès de soluté et des valeurs négatives d'entropies partielles molaires en excès de soluté ont été obtenues.

Les valeurs thermodynamiques molaires à dilution infinie ont montré un effet endothermique. D'autre part, les valeurs calculées pour la phase (A) avec un substituant méthyle sont supérieures à celles obtenues pour la phase (B) par un groupe éthyle.

C- Etude en fonction du ΔH^{sol} et ΔS^{sol} et ΔG^{sol} :

Afin de comparer les tendances entre les sondes, les valeurs de ΔH^{sol} , ΔS^{sol} et ΔG^{sol} seront considérés pour les raisons évoquées ci-dessus. Les enthalpies partielles molaires (ΔH^{sol}) et entropies (ΔS^{sol}) de solution pour les différentes sondes en phase (A) sont répertoriées dans les tableaux IV.13 et IV.14, et pour les différentes sondes en phase (B) sont dans les tableaux IV.15 et IV.16.

Tab. IV.13 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) de solution pour les alcanes en phase (A).

Phases	Isotrope		Nématique		Solide	
	ΔH^{sol}	ΔS^{sol}	ΔH^{sol}	ΔS^{sol}	ΔH^{sol}	ΔS^{sol}
C13	-22,150	-17,308	-17,188	-17,474	-12,482	-15,394
C14	-19,689	-15,360	-20,052	-15,594	-18,722	-13,896
C15	-24,611	-13,779	-17,188	-13,930	-18,722	-12,315
C16	-24,613	-12,232	-22,917	-12,482	-24,063	-10,734
C17	-24,614	-10,484	-25,781	-11,067	-24,163	-9,236
C18	-24,711	-8,737	-28,606	-9,403	-24,296	-7,073
C19	-24,911	-7,339	-28,646	-7,822	-24,963	-6,158
C20	-27,073	-5,658	-31,511	-5,825	-31,204	-3,744

En effet, Chow et Martire [16] ont démontré que dans des familles de sondes telles que la série homologue de n-alcanes, il existe une relation linéaire entre ΔH^{sol} et ΔS^{sol} . Ainsi, l'ensemble des valeurs des paramètres thermodynamiques suit une fonction complexe de ces facteurs, les valeurs contiennent également une contribution des interactions CL - CL, mais ce seront partout les mêmes.

Tab. IV.14 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) à dilution infinie pour les autres sondes en phase (A).

Phases Composé	Isotrope		Nématique		Solide	
	ΔH^{sol}	ΔS^{sol}	ΔH^{sol}	ΔS^{sol}	ΔH^{sol}	ΔS^{sol}
Naphtalène	-40,38	-13,10	-43,72	-14,77	-42,84	-16,32
Décaline	-50,85	-16,14	-70,03	-21,82	-71,30	-24,70
Ionone	-40,96	-14,21	-62,62	-20,35	-105,09	-33,79
Linal	-41,31	-11,95	-36,46	-11,63	-48,60	-16,35
TMB	-24,21	-57,52	-29,87	-9,45	-54,13	-17,30
Xylène	-18,33	-43,79	-32,35	-10,23	-51,26	-16,86

Tab. IV.15 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) de solution pour les alcanes en phase (B).

Phases n-Alcanes	Isotrope		Nématique		Solide	
	ΔH^{sol}	ΔS^{sol}	ΔH^{sol}	ΔS^{sol}	ΔH^{sol}	ΔS^{sol}
C13	-1,5255	-14,1457	-1,1265	-12,3983	-0,4882	-8,4874
C14	-1,0170	-9,9852	-0,8449	-7,4889	-0,4882	-6,1575
C15	-1,4238	-8,3210	-1,4082	-4,7430	-0,3254	-3,7445
C16	-1,1204	-5,8247	-1,4082	-3,1620	-0,6509	-2,4963
C17	-1,2204	-3,9941	-1,2674	-1,5810	-0,6509	-0,4993
C18	-1,2304	-2,2467	-1,5490	1,9970	-0,7322	0,9153
C19	-1,2504	-0,4161	-1,6898	3,1620	-0,8950	2,1635
C20	-1,2604	1,2482	-1,4082	4,3269	-0,9430	3,1620

Tab. IV.16 : Les enthalpies partielles molaires ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les entropies ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) à dilution infinie pour les autres sondes en phase (B).

Phases Composé	Isotrope		Nématique		Solide	
	ΔH^{sol}	ΔS^{sol}	ΔH^{sol}	ΔS^{sol}	ΔH^{sol}	ΔS^{sol}
Naphtalène	-21,26	-53,40	-62,56	-20,33	-100,98	-32,72
Décaldine	-22,71	-56,67	-65,73	-21,11	-53,37	-20,41
Ionone	-33,77	-80,95	-52,34	-16,90	-81,13	-26,62
Linal	-22,98	-55,14	-40,48	-12,75	-81,95	-24,82
TMB	-13,01	-31,72	-27,38	-8,86	-77,85	-22,89
Xylène	-15,45	-37,46	-31,92	-10,13	-83,46	-24,42

Les résultats (Tableaux IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16) ont montré que les valeurs d'enthalpies et d'entropies partielles molaires de solution sont toutes négatives, à l'exception des résultats de ΔS^{sol} des alcanes en C₁₈, C₁₉ et C₂₀ dans les mésophases nématiques et solides (Tableau IV.15).

Les sondes n-alcanes, leur capacité à subir des interactions de dispersion augmente avec la longueur de la chaîne de sorte que ΔH^{sol} tend à augmenter (c'est à dire à devenir plus négative) le long de la série. Cependant, une molécule plus allongée souffre d'une plus grande restriction en termes de translation et conformation et donc ΔS^{sol} serait également appelée à être plus négative. Cela se produit à la fois dans la phase isotrope et la phase nématique et la phase solide de la phase CL (A) (Tableaux IV.13 et IV.15).

Ainsi, des valeurs négatives relativement élevées de ΔH^{sol} et surtout de ΔS^{sol} (Tableaux IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16) résultent des interactions fortes au sein de la solution, indique une grande limitation du mouvement de la conformation et de la translation dans la solution, qui peut être le résultat du comportement imposé par le CL ou de fortes interactions entre la sonde et CL.

Pour une sonde, ΔS^{sol} diminue avec l'introduction de plus de ramification dans la phase nématique, comme il y a beaucoup moins de variation dans la phase isotrope, ce qui reflète l'ordre supérieur au premier. Une variation similaire dans ΔH^{sol} a été notée,

indiquant que le comportement de la solution est encore largement régi par les interactions énergétiques entre la sonde et CL.

Examen des valeurs de ΔH^{sol} , reflétant en grande partie les différences dans l'énergie potentielle, serait de prévoir que les valeurs pour une sonde donnée passerait de la phase isotrope à nématique à l'état solide à mésophase en surfusion alors que si la restriction sur le mouvement de la sonde était le facteur dominant, la tendance inverse serait prédite. Les valeurs observées indiquent que le terme énergétique est la contribution dominante.

L'examen de ΔH^{sol} et ΔS^{sol} (tableaux IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16) montrent que les résultats obtenus pour les différentes sondes sont semblables à ceux de la phase stationnaire (A), mais la chaîne la plus longue offre de plus grandes interactions potentielles d'énergie et de plus grandes restrictions sur la molécule sonde dans la phase stationnaire (B).

Les valeurs les plus élevées de ΔH^{sol} et ΔS^{sol} sont rencontrées dans la phase solide, tandis que ceux des phases nématiques et isotropes sont très similaires. Cela reflète le degré d'ordre dans la phase solide. La sonde doit entrer dans la structure en couches et aura également une mobilité réduite, d'où il perd plus d'entropie par rapport à une phase d'ordre inférieur. De ce fait, il est capable d'interagir plus efficacement avec la phase stationnaire.

Les différences dans les énergies d'interaction entre la sonde et LC mèneront à une contribution de l'énergie potentielle. Les interactions faibles sonde - LC par rapport à celles des composants purs donneront un ΔH^{∞} positif et une augmentation de γ^{∞} . De même, on peut s'attendre pour ΔH^{sol} dans ces cas à être moins négative par rapport au cas où les composants interagissent fortement.

La dissolution de la sonde conduirait à une ΔS^{sol} négative, mais l'ordre supplémentaire imposé par une structure de mésophase limiterait les degrés de liberté de vibration, de rotation et de conformation de la sonde.

Les résultats des valeurs des différences de l'énergie libre (ΔG^{sol}) de solution pour les sondes en phase (A) sont répertoriés dans les tableaux IV.17 et IV.18, et dans les tableaux IV.19 et IV.20 pour les sondes en phase (B).

Tab. IV.17 : Les valeurs de la différence d'énergie libre de solution ΔG^{sol} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les sondes d'alcane dans la phase (A).

n-Alcane	Température									
	100°C	110°C	119°C	120°C	130°C	140°C	150°C	158°C	160°C	170°C
C13	-10,94	-10,79	-15,23	-15,09	-14,92	-14,74	-14,57	-14,48	-19,38	-19,21
C14	-17,33	-17,19	-18,33	-18,20	-18,05	-17,90	-17,74	-17,67	-17,20	-17,04
C15	-17,49	-17,37	-15,65	-15,54	-15,40	-15,27	-15,13	-15,06	-22,37	-22,23
C16	-23,89	-23,78	-21,52	-21,42	-21,29	-21,17	-21,04	-20,98	-22,65	-22,53
C17	-24,04	-23,95	-24,54	-24,45	-24,34	-24,23	-24,12	-24,07	-22,93	-22,83
C18	-24,26	-24,18	-27,59	-27,52	-27,42	-27,33	-27,24	-27,19	-23,21	-23,13
C19	-24,35	-24,29	-27,77	-27,71	-27,63	-27,55	-27,47	-27,43	-23,44	-23,36
C20	-30,83	-30,79	-30,86	-30,81	-30,75	-30,70	-30,64	-30,61	-26,17	-26,11

Tab. IV.18 : Les valeurs de la différence d'énergie libre de solution ΔG^{sol} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les autres sondes dans la phase (A).

T°C	Composé					
	Naphtalène	Décaline	Ionone	Linal	TMB	Xylène
100	-21,06	-24,60	-26,10	-18,37	-12,78	-13,63
110	-19,92	-23,56	-25,43	-14,45	-12,10	-12,81
116	-19,57	-22,82	-24,18	-13,91	-11,44	-12,21
119	-16,04	-19,40	-20,64	-10,52	-10,21	-8,70
130	-18,91	-22,37	-23,65	-13,08	-10,65	-11,45
140	-18,61	-21,78	-23,32	-12,77	-10,12	-10,91
150	-17,98	-21,04	-22,38	-12,09	-9,57	-10,32
158	-13,85	-16,69	-18,27	-7,90	-5,57	-6,31
160	-17,27	-20,15	-21,51	-11,42	-8,98	-9,76
170	-16,74	-19,44	-21,06	-10,73	-3,58	-5,77

Tab IV.19 : Les valeurs de la différence d'énergie libre de solution ΔG^{sol} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les sondes d'alcanes dans la phase (B).

		Température									
n-Alcanes	100°C	110°C	116°C	120°C	135°C	140°C	150°C	168°C	169°C	170°C	
C13	-2,048	-2,103	-1,603	-2,448	-3,139	-3,327	-4,028	-4,453	-5,165	-5,352	
C14	-1,092	-1,262	-0,767	-1,584	-2,092	-2,268	-2,788	-2,797	-3,473	-3,568	
C15	-0,137	-0,280	-0,100	-0,504	-0,897	-0,907	-1,704	-2,023	-2,564	-2,757	
C16	0,683	0,561	0,609	0,275	-0,149	-0,151	-0,929	-1,307	-1,814	-1,865	
C17	1,502	1,402	1,519	1,080	0,598	0,605	-0,077	-0,444	-0,923	-0,973	
C18	2,457	2,244	2,406	1,944	1,345	1,437	0,620	0,554	-0,320	-0,324	
C19	3,277	3,085	3,138	2,664	2,092	2,268	1,394	1,285	0,600	0,568	
C20	4,096	3,897	4,103	3,456	2,840	2,873	2,169	2,092	1,328	1,297	

Tab. IV.20 : Les valeurs de la différence d'énergie libre de solution ΔG^{sol} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les autres sondes dans la phase (B).

		Composé				
T(°C)	Naphtalène	Décaline	Ionone	Linal	TMB	Xylène
100	-25,43	-25,02	-21,78	-15,09	-12,10	-12,81
114	-24,24	-24,41	-20,80	-14,58	-11,61	-12,38
116	-20,94	-21,00	-17,42	-11,38	-8,21	-8,97
120	-23,96	-24,14	-20,22	-14,53	-11,22	-11,99
130	-23,65	-23,77	-19,53	-13,77	-10,65	-11,45
140	-23,32	-23,11	-19,11	-13,47	-10,12	-10,91
150	-22,38	-22,37	-18,31	-12,78	-9,57	-10,32
168	-18,69	-18,38	-14,26	-8,77	-5,70	-6,45
169	-21,96	-21,87	-17,82	-12,36	-9,17	-9,96
170	-21,53	-21,41	-17,10	-11,87	-8,90	-9,63

Les valeurs des différences d'énergie libre ΔG^{sol} (Tableaux IV.17, IV.18, IV.19 et IV.20), étaient plus grandes dans la phase isotrope que dans les phases nématiques et solides. Par conséquent, il est probable que les tendances des paramètres

thermodynamiques pour ces CL sont régies par les forces d'interaction entre la solution, les sondes et le mésogène.

Les valeurs ΔG^{sol} étaient d'une ampleur similaire à la phase (B) et généralement beaucoup plus élevés que ceux rapportés pour la phase (A), ce qui indique à nouveau que le mésogène gouvernait le comportement de la solution.

Les résultats de la phase (A) et la phase (B) ont montré de nombreuses similitudes entre les deux CL, cependant la principale différence entre ces phases stationnaires, c'est que le groupe méthylène s'étend la chaîne alkyle et cela a abouti à plus favorables à la formation d'une solution.

Nous pouvons conclure que les résultats obtenus de différentes grandeurs énergétiques d'adsorption et de dissolution y compris le coefficient d'activité à dilution infinie ont montrés deux discontinuités aux alentours des transitions de phase du solide au nématique puis du nématique à la plage isotrope pour les deux phases synthétisées ; Autrement dit, les résultats obtenus par l'étude thermodynamique sont aussi très proches à ceux identifiés par la DSC. Ce qui nous permet de confirmer que les températures de transition peuvent être déterminées par la technique CPG.

IV.10.3. Etude analytique

Les deux phases cristallines liquides étudiées ont été aussi caractérisé par la technique de chromatographie en phase gazeuse où elles ont été employées comme phase stationnaire. Une étude analytique a été développée dans ce contexte afin d'évaluer leur pouvoir séparateur vis-à-vis des isomères.

Les temps de rétention de ces deux phases stationnaires cristallines liquides sont reportés dans le Tableau IV.21 pour les dérivées de benzène, dans le Tableau IV.22 pour les composés phénoliques et dans le Tableau IV.23 pour les composés volatiles aromatiques.

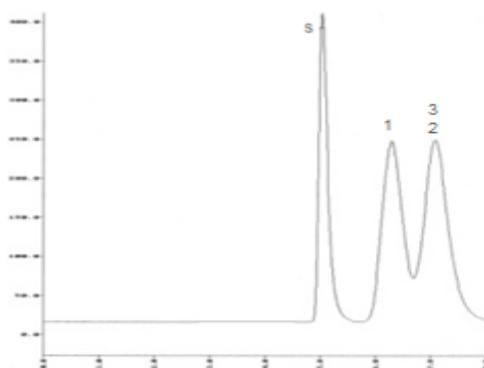
La Figure IV.19 représente le chromatogramme de séparation des isomères de xylène, la figure IV.20 celui des isomères de triméthylbenzène et les annexes de 26 à 31 le chromatogramme des autres solutés.

Tab. IV.21 : Temps de rétention et programmation de T des solutés injectés de dérivés de benzène.

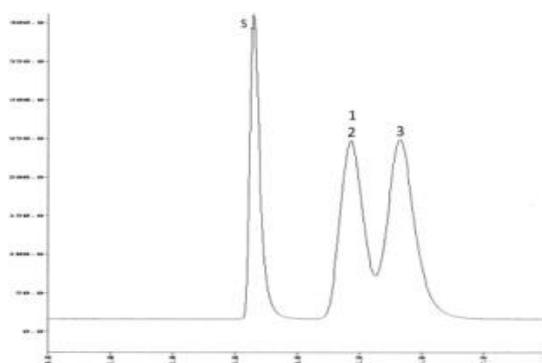
Composé	Phase A		Phase B		Etat
	t _r (min)	T(°C)	t _r (min)	T(°C)	
o-xylène	3.61		3.85		Solide
m-xylène	3.18	60 °C	3.42	60°C	Solide
p-xylène	3.61		3.42		Solide
1,2,4-triméthylbenzène	2.65		3.78		Solide
1,2,3-triméthylbenzène	1.52	60 °C	3.92	60°C	Solide
1,3,5-triméthylbenzène	1.38		4.07		Solide
1,3-diéthylbenzène	12.01	60 °C	6.30	60°C	Solide
1,4-diéthylbenzène	9.87	puis	12.15	puis	Nématique
1,2-diéthylbenzène	4.52	5°C/min	14.02	5 °C/min	Nématique

Tab. IV.22 : Temps de rétention et programmation de T des solutés injectés de composés phénoliques.

Composé	Phase A		Phase B		Etat
	t_r (min)	T (°C)	t_r (min)	T (°C)	
2-nitrophénol	5.07	90 °C puis	3.97	119 °C puis	Nématique
4-nitrophénol	3.46	1 °C/min	4.13	2 °C/min	Nématique
2,6-diméthylphénol	22.03	90 °C	21.08	100°C	Nématique
2,3-diméthylphénol	23.96	puis	25.17	puis	Nématique
3,5-diméthylphénol	27.89	1 °C/min	26.98	1 °C/min	Nématique
o-phenyphénol	13.05	90 °C	16.94	90 °C	Nématique
m-phenyphénol	11.02	puis	13.98	puis	Nématique
p-phenyphénol	13.85	1 °C/min	16.03	2 °C/min	Nématique



Phase (A) : 1: m-xylène; 2: p-xylène; 3: o-xylène ; S :solvant.



Phase (B) : 1: p-xylene; 2: m-xylene; 3: o-xylene; S :solvant.

Fig. IV.19 : Chromatogramme des isomères de xylène.

D'après la Figure IV.19 et Tableau IV.21, on remarque que ces phases CL ont pu séparer les isomères *mé*ta-xylène et *para*-xylène, par contre l'*ortho*-xylène n'a pas pu être séparé du *para*-xylène. Mais les isomères m-, o- et p- de phénylphénol ont été bien séparés avec une bonne sélectivité (Annexe 26 et Tableau IV.22), on observe dans ces 2 cas que le mé

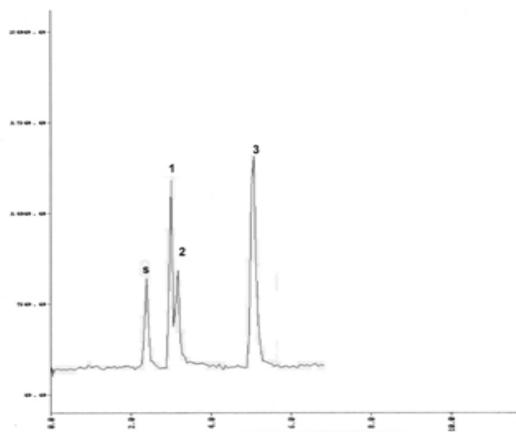
ta est élué en premier. En effet, à un temps inférieur à cinq minutes, le couple « 2- ; 4- » nitrophénol est bien séparé avec une bonne sélectivité mais dans un ordre d'élution inverse dans les deux phases comme c'est montré dans le chromatogramme de l'annexe 27 et les résultats du Tableau IV.22

Dans le cas des isomères diéthyle du benzène (Annexe 28) ont été bien séparés avec une bonne sélectivité et nous avons constaté que l'ordre d'élution est inversé pour les deux phases suivant leurs temps de rétention (Tableau IV.21).

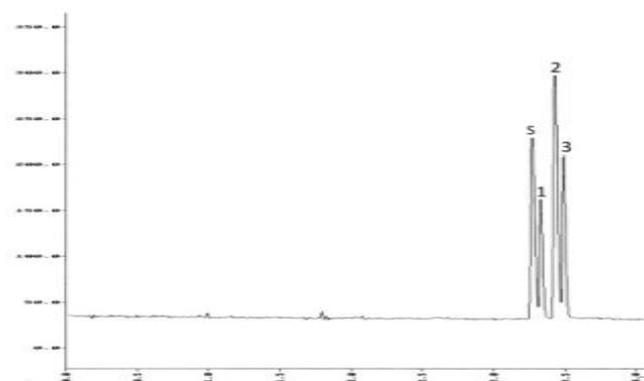
Le chromatogramme de l'annexe 29, on observe pour les deux phases, les isomères de diméthylphénol ont été bien séparés avec une bonne sélectivité dans le même ordre d'élution : 2,6- suivi par 2,3- puis 3,5- diméthylphénol comme c'est indiqué par les résultats du Tableau IV.22.

Tab. IV.23 : Temps de rétention et programmation de T des solutés injectés de composés volatiles aromatiques.

Composé	Phase A		Phase B		Etat
	t _r (min)	T (°C)	t _r (min)	T (°C)	
cis-citral	19.98	120°C	29.41	120 °C puis	Isotrope
trans-citral	17.09		30.93	1 °Cmin ⁻¹	Isotrope
α-ionone	18.47	90°C puis	18.86	100°C puis	Nématique
β-ionone	26.25	1°C/min	21.93	1 °Cmin ⁻¹	Nématique



Phase (A) : 1: 1,3,5-triméthylbenzène; 2: 1,2,3-triméthylbenzène;
3: 1,2,4-triméthylbenzène ; S :solvant.



Phase (B) : 1: 1,2,4-triméthyl benzene; 2: 1,2,3-triméthyl benzene;
3: 1,3,5-triméthyl benzene ; S :solvant.

Fig. IV.20 : Chromatogramme des isomères de triméthylbenzène.

A un temps inférieur à six minutes, les isomères 1,3,5- et 1,2,3- et 1,2,4-triméthylbenzène ont été bien séparés avec une bonne sélectivité, mais le 1,3,5-triméthylbenzène qui a été élué en premier par la phase (A) par contre dans la phase (B) le 1,2,4-triméthylbenzène qui a été élué en premier comme le montre la Figure IV.20 et le Tableau IV.21.

De même les isomères cis-citral et trans-citral ont été séparés avec une bonne sélectivité par ces deux phases CL et en un temps plus court. Néanmoins, nous avons constaté que l'ordre d'élution est inversé pour les deux phases (Annexe 30 et tableau IV.23).

La séparation est meilleure dans la phase (A) que celle obtenue par la phase (B), pour le couple d'isomère « α - ; β - » ionone, avec le même ordre d'élution pour les deux phases (Annexe 31 et tableau IV.23).

L'étude des propriétés séparatrices par CPG des composés finaux des cristaux liquides nous a permis de découvrir leurs qualités analytiques pour séparer un nombre de composés chimiques appartenant à des familles chimiques différentes. A travers cette étude analytique, on peut dire que les deux phases CL (A) et (B) ont pu séparer avec une bonne sélectivité les différentes sondes employées. En particulier les solutés isomères de trois groupes testés tels que les dérivées de benzènes, les composés phénoliques et les composés volatiles aromatiques. La séparation des isomères de composés phénoliques est réalisée dans les phases nématiques des deux cristaux liquides où la phase CL (B) possède une grande plage nématique. Il ressort que ces deux phases possèdent un pouvoir séparateur remarquable vis-à-vis de ces sondes employées et surtout des isomères étudiés.

IV.11. Etude comparative

Les deux phases cristallines liquides (A) et (B) ont été étudiés par les techniques de DSC, MOP et CPG. Le tableau IV.24 englobe les paramètres caractéristiques des transitions de deux phases des trois techniques.

Tab. IV.24 : Comparaison des températures de transition (°C) de la phase (A) et la phase (B) trouvés par DSC, MOP et CPG.

	Solide → Nématique			Nématique → Isotrope		
	DSC	MOP	CPG	DSC	MOP	CPG
Phase (A)	119	120	119	157	158	158
Phase (B)	116	117	116	168	169	168

L'analyse des données (Tableau IV.24) révèle qu'il n'y a pas de différences significatives entre les données de DSC, MOP et CPG. Autrement dit les températures de transition obtenues par DSC et MOP sont presque ensuite obtenues par CPG.

Nous pouvons conclure que les résultats obtenus par l'étude thermique et thermodynamique sont très proches à ceux identifiés par la DSC et MOP. Ce qui nous permet de dire en un premier lieu que les températures de transition peuvent être déterminées par la chromatographie en phase gazeuse.

On peut aussi remarquer qu'à partir de ces résultats, que la différence principale entre les phases stationnaires (A) et (B) est que le groupe méthylène étendant la chaîne alkyle, a permis d'avoir une mésophase nématique plus large.

Bibliographie :

- [1] - *Mebrouk Djedid, Mokhtar Benalia, Fouad Ferkous, A. Boudaoud and A. H. Al Dujaili*, **2013**, International Journal of Chemistry, ISSN: 2051-2732, Vol. 34, Issue 2, pp. 1370-1382.
- [2] - *Mebrouk Djedid, Mokhtar Benalia, Fouad Ferkous, A. Boudaoud and A. H. Al Dujaili*, **2015**, Oriental Journal of Chemistry, ISSN: 0970-020X, Vol. 31, Issue 2, pp. 719-731.
- [3] - *I. Vogel*, **1974**; « A Textbook of Practical Organic Chemistry », Longman Group Ltd., 3rd Edition, London.
- [4] - *J. Mesplède and C. Saluzzo*, **2004**, « 100 manipulations de chimie organique et inorganique », Nouvelle édition Breal, France.
- [5] – *Ş.G. Kömürcü, S. Rollas, M. Ülgen, JW. Gorrod, A. Çevikbaş*, **1995**, « Evaluation of some arylhydrazones of p-Aminobenzoic acid hydrazide as antimicrobial agents and their in-vitro hepatic microsomal metabolism », Boll. Chim. Farmaceutico, Vol. 134, pp. 375-379.
- [6] – *K. Zamani*, **2003**, « Synthesis of Some New Substituted 1,2,4-Triazole and 1,3,4-Thiadiazole and their Derivatives », Turk. J. Chem., Vol. 27, pp. 119-125.
- [7] – *A. Speziale*, **1963**, « Ethanedithiol », J. Org. Synth. Coll., Vol. 4, pp. 401.[8] - *M. Benalia*, **1986**, « Etude et caractérisation des élastomères cristalline liquides réticules », Mémoire d'ingénieur, Université de Johannes, Gutenberg Mayance, Germany.
- [9] – *G.J. Price and I.M. Shillcock*, **1995**, Canad. J. Chem., Vol. 73, pp. 1883.
- [10] - *S. Ghodbane, G.A. Oweimreen and D.E. Martire*, **1991**, J. Chromatogr., Vol. 556, pp. 317.
- [11] - *S.C. Jain, S.A. Agnihotry and V.G. Bhide*, **1982**, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 88, pp. 281.
- [12] – *G.A. Oweimreen and Ali M. Al-Tawfiq*, **1997**, « Thermodynamics of Solution of Nonmesomorphic Solutes at Infinite Dilution in the Isotropic and Nematic Phases of p-Cyanophenyl p-n-Alkylbenzoates », J. Chem. Eng. Data, Vol. 42, pp. 996-1003.

[13] - *J. Gareth Price, J. Simon Hickling and Ian M. Shillcock*, **2002**, « Applications of inverse gas chromatography in the study of liquid crystalline stationary phases », *Journal of Chromatography A*, Vol. 969, pp. 193–205.

[14] - *G.A. Oweimreen*, **1982**, « Thermodynamic Data for Nonmesomorphic Solutes at Infinite Dilution in the Nematic and Isotropic Phases of Hexylcyanobiphenyl », *J. Solution Chem.*, Vol. 11, pp. 105-118.

[15] - *G.A. Oweimreen and A.K. Shihab*, **1994**, « Thermodynamic Studies on Infinitely Dilute Solutions of Nonmesomorphic Solutes in Liquid Crystalline Solvents », *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 39, pp. 266-270.

[16] - *L.C. Chow and D.E. Martire*, **1971**, *J. Phys. Chem.*, Vol. 75, pp. 2005.

Chapitre V

Expérimentation

Dans cette présente partie; nous décrivons la synthèse des composés intermédiaires ainsi que les deux produits finaux et leurs caractérisation par plusieurs techniques expérimentales.

La synthèse de ces cristaux liquides et la caractérisation par FTIR et CCM et la mesure de point de fusion ont été effectuée à l'université de Laghouat.

La caractérisation par les autres techniques à savoir MOP, RMN, DSC ont été faites à l'université d'Oran et à l'université de Tlemcen.

L'étude analytique et l'étude des propriétés thermiques et l'évaluation des paramètres thermodynamiques de ces cristaux liquides par CPG ont été faites à l'université de Laghouat.

V.1. Réactifs de synthèse

Les produits de départ (réactifs et solvants) ont une grande pureté analytique. Ils sont utilisés tels qu'ils sont livrés par Fluka (Suisse), Aldrich (Germany) et Biochem Chemopharma (UK) dont Les produits aromatiques volatils qui sont livrés par Meyreau-Beiveau (France).

Les produits chimiques sont :

- Acide p-amino-benzoïque ($C_7H_7NO_2$), 99 %, $M = 137,14$ g/mol
- Ethanol absolu (C_2H_5OH), 99,5 %, $M = 46,07$ g/mol, $d = 0,7$
- Acide sulfurique concentré (H_2SO_4), 95-97 %, $M=98,08$ g/mol, $d = 1,83$.
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Ethanol (C_2H_5OH), 96,3%, $M=46,07$ g/mol, $d=0,81$, évaporation à 10 °C
- Hydrazine hydraté (H_4N_2, H_2O), 25%, $M=50,06$ g/mol, $d=1,01$

- Hydroxyde de potassium (KOH), M = 65,11g/mol
- Disulfure Carbone (CS₂), 99.94%, M=76,13g/mol, d=1,26
- Acide chlorhydrique concentré (HCl), 37%, M=36,46 g/mol, d=1,18
- Iodo-butane (C₄H₉I), 98 %, M = 184,02 g/mol, d = 1,6
- Acide acétique glacial (CH₃COOH), M=60,05 g/mol
- Nitrite de sodium
- Phénol, 98 %
- Pyridine
- Acide méthanoïque
- Acide éthanoïque
- Carbonate de sodium hydrate (Na₂CO₃, 10H₂O), 99 % min, M =286,18

g/mol, PE: 32,5-34,5 °C

- Hexane
- Acétate d'éthyle
- Acétone, 99,78 %
- Chlorure de sodium
- PEG
- Diméthyl sulfoxyde deutéré DMSO-d₆
- Chloroforme deutéré CDCl₃
- Dichlorométhane.

V.2. Synthèse des deux cristaux liquides

On a synthétisé deux cristaux liquides suivant un mécanisme réactionnel qui comprend six étapes essentielles [1,2], qui sont :

1. Synthèse du produit (I) « Éthyl-4-amino benzoate ».
2. Synthèse du produit (II) « 4-aminobenzohydrazide ».
3. Synthèse du produit (III) « 5-(4-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-thiol ».
4. Synthèse du produit (IV) « 5-(4-aminophenyl)-2-butylthio-1,3,4-oxadiazol ».

5. Synthèse du produit (V) « 5-[4-(p-hydroxy phényl) azophényl]-2-butyle thio-1,3,4-oxadiazol ».

6. Synthèse des deux produits finaux (A) et (B)

Le produit final (A) correspond à la valeur de $n=1$ et désigné par « 5-[4-(p-carboxyméthylephényle) azophényle]-2-butyle thio-1,3,4-oxadiazol ».

Par contre le produit (B) est obtenu pour $n=2$ et désigné par « 5-[4-(p-carboxyéthylephényle) azophényle]-2-butyle thio-1,3,4-oxadiazol ».

V.2.1. Première étape

La première étape consiste à la préparation du produit (I) « Éthyl-4-amino benzoate » dont la structure est montrée par le Schéma V.1, celle-ci a été réalisée par une réaction d'estérification [3-5].

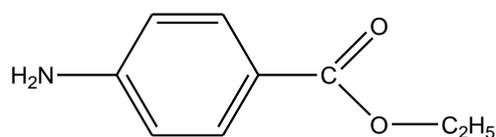


Schéma V.1 : Structure du produit (I).

Dans un ballon de 500 ml équipé d'un réfrigérant et d'un système d'agitation, on introduit 6.8 g d'acide p-amino-benzoïque et 60 ml d'éthanol absolu distillé.

On coule lentement tout en agitant, 8 ml d'acide sulfurique concentré, puis on chauffe à reflux pendant 2 heures. Après on refroidit à température ambiante et on fait couler sur 100 ml d'une solution de soude à 10 % et 100 g de glace pilée, en agitant vigoureusement.

On filtre sur büchner et on rince avec l'eau glacée ensuite on laisse sécher le produit à l'air. Une fois le produit est séché, on le recrystallise dans l'éthanol ; l'ester obtenu est sous forme d'un solide blanc.

V.2.2. Deuxième étape

La deuxième étape consiste à effectuer une réaction de substitution qui consiste à la préparation du produit (II) « 4-aminobenzohydrazide » (Schéma V.2) [4-6].

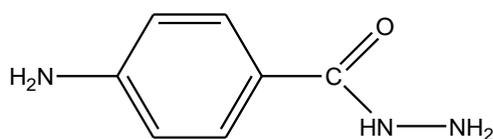


Schéma V.2 : Structure du produit (II).

Pour cela, on solubilise 5 g de produit (I) dans 12.5 ml d'éthanol et on le met dans un ballon puis on ajoute au mélange 7.5 ml d'hydrazine hydratée on chauffe le mélange à reflux pendant 10 heures. Après refroidissement du mélange à température ambiante 25 °C, on filtre et on laisse ce produit sécher à l'air libre. On obtient un précipité blanc.

V.2.3. Troisième étape

Cette étape consiste à la préparation du produit (III) « 5-(4-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol » (schéma V.3), celle-ci est effectuée par une réaction de cyclisation [4,5,7].

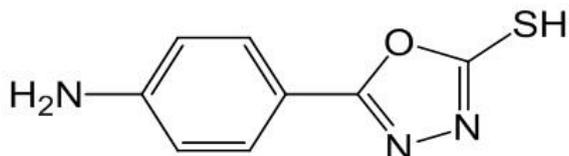


Schéma V.3 : Structure du produit (III).

Dans un ballon à fond rond et à $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 g de produit (II) est dissoute dans 30 ml d'éthanol. Ensuite on ajoute 1.2 g de KOH et on agite toujours à $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 15 mn. Puis on ajoute goutte à goutte 1.5 ml de disulfure de carbone. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 14 heures.

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

On ajoute au mélange HCl (10 %) goutte à goutte, jusqu'à l'obtention d'un précipité qui est ensuite filtré et séché à l'air libre. Le produit (III) obtenu est sous forme d'un solide jaune.

V.2.4. Quatrième étape

Dans cette étape, une réaction d'alkylation aura lieu pour préparer le produit (IV) « 4-[5-(butylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl] aniline » (Schéma V.4) [4,5].

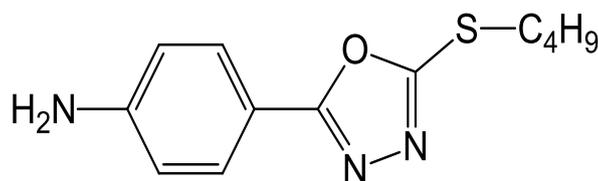


Schéma V.4 : Structure du produit (IV).

Dans un ballon à fond rond, on met 0.5 g du produit (III) solubilisé dans 25 ml d'éthanol, ensuite on ajoute 0.15 g d'hydroxyde de potassium solubilisé dans un minimum d'une quantité d'eau distillée (2 à 3 gouttes), puis on chauffe en agitant le mélange à reflux pendant 1/2 heure.

Après on ajoute 0.8 ml d'iodo-butane goutte à goutte pour l'obtention du produit (IV) et on le laisse chauffer à reflux pendant 4 heures.

Après évaporation du solvant à l'aide d'un rota-vapeur, on verse de l'eau distillée froide peu à peu sur le soluté jusqu'à formation du précipité. Ce précipité sera après filtré et séché à l'air libre. Le produit (IV) obtenu est sous forme d'un solide orange.

V.2.5. Cinquième étape

Dans cette étape, on prépare le produit (V) « 5-[4-(p-hydroxy phényl) azophényl]-2-butylthio-1,3,4-oxadiazol » (schéma V.5) par le biais d'une réaction de condensation [4,5].

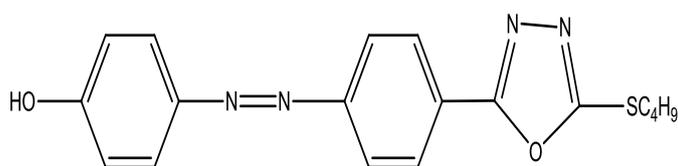


Schéma V.5 : Structure du produit (V).

Ce produit se prépare en deux sous-étapes :

La première consiste à la préparation du sel de diazonium pour cela, on fait dissoudre 0.3 g du produit (IV) dans 0.8 ml d'acide chlorhydrique et on ajoute 0.8 ml d'acide acétique glacial et on met le mélange dans un bain glacial ($T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$), puis on ajoute goutte-à-goutte et en agitant 0.5 ml de nitrite de sodium (20 %).

Dans la deuxième sous-étape, on fait dissoudre 1.22 g de phénol dans 1.5 ml de solution d'hydroxyde de sodium 10 % puis on ajoute le sel diazonium tout en agitant et on laisse le mélange pendant 2 heures. Après l'ajout de quelques gouttes d'acide

chlorhydrique, on obtient après une heure un précipité rouge. Ce précipité est filtré et séché à l'air libre puis recristallisé avec l'éthanol pour obtenir un solide rouge.

V.2.6. Sixième étape

Dans cette dernière étape qui consiste à préparer les deux produits cristaux liquides (A) et (B) (Schémas V.6 et V.7).

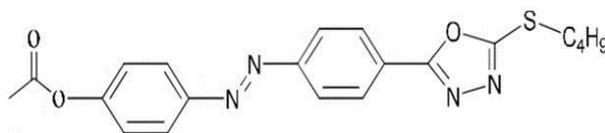


Schéma V.6 : Structure et désignation du produit (A) pour $n = 1$.

Phase (A): 5-[4-(p-carboxyméthylephényle) azophényle]-2-butyle thio-1,3,4-oxadiazole

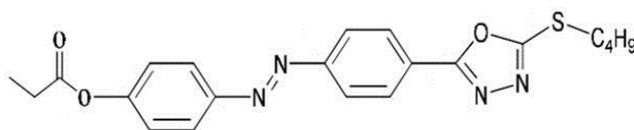


Schéma V.7 : Structure et désignation du produit (B) pour $n = 2$.

Phase (B): 5-[4-(p-carboxyéthylephényle) azophényle]-2-butyle thio-1,3,4-oxadiazole

Pour réaliser cette dernière étape, on fait dissoudre 0,56 g du produit (V) avec 17 ml de pyridine sous atmosphère d'azote, suivie par l'addition de 0,002 mol d'acide méthanoïque, on laisse le mélange sous agitation pendant 24 heures. Après l'ajout de 13 ml d'acide chlorhydrique (10 %), on obtient un précipité orange. Ce précipité est lavé par une solution de carbonate de sodium (10 %) puis avec de l'eau froide plusieurs fois et finalement recristallisé avec l'éthanol (95 %) pour obtenir le cristal liquide (A).

De la même façon, on obtient le cristal liquide (B) en substituant l'acide méthanoïque par l'acide éthanoïque.

V.3. Caractérisation

Les produits intermédiaires (I), (II), (III), (IV) et (V) ainsi que les deux produits finaux (A) et (B) sont caractérisés par les techniques d'analyse à savoir FTIR, RMN-¹H et RMN-¹³C.

Le contrôle et le suivi de la bonne démarche de cette synthèse a été effectué par la mesure du point de fusion et la CCM.

L'étude de la caractérisation des deux phases (A) et (B) a été aussi effectuée par les techniques de DSC, MOP et CPG.

V.3.1. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique qui permet d'effectuer le suivi des différentes réactions qui ont eu lieu durant toutes les étapes de la synthèse du cristal liquide.

La CCM est effectuée sur des plaques de gel de silice Kieselger 60 F254 de la société Merck (0,2 mm d'épaisseur). Après élution dans un mélange de solvant (hexane et acétate d'éthyle), les plaques sont révélées par une lampe UV à 254 nm.

V.3.2. Mesure du point de fusion

Les mesures des températures de fusion ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type Buchi B-545.

Le produit à tester est introduit dans un tube capillaire qui est ensuite placé dans l'appareil. On le chauffe progressivement jusqu'à son passage à la forme liquide.

L'appareil est allumé pour subir un réglage selon les indications du menu principal :

- Le setpoint à T1 ; Le gradient de température ; Le maxpoint à T2

Une fois l'appareil est réglé, on procède à la mesure du point de fusion.

Lorsque le produit passe à l'état liquide, la valeur de la température sera enregistrée et quand la température du maxpoint est atteinte, l'appareil affiche alors les valeurs déterminées pour le point de fusion.

V.3.3. Spectroscopie IR

L'analyse par IR est effectuée à l'aide d'un spectromètre FT-IR modèle 600. Les spectres infrarouges ont été obtenus en utilisant des disques de KBr.

L'appareil FTIR modèle 600 est caractérisé par:

- Domaine spectral: 7800 400 cm^{-1}
- Résolution meilleure : 0.85 cm^{-1}
- Précision de la longueur d'onde: $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$
- Séparateur de faisceau : KBr
- Système de données : Ordinateur compatible doté d'un logiciel de FT-IR

qui contient toutes les routines requises pour gérer toutes les opérations de cet appareil.

V.3.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- ^1H) et du carbone 13 (RMN- ^{13}C) sont des techniques qui permettent d'identifier les structures des

produis intermédiaires (I), (II), (III), (IV) et (V) ainsi que les cristaux liquides synthétisés.

Les spectres RMN sont enregistrés sur un spectromètre du type Bruker AMX 400 (400 MHz pour RMN- ^1H , 100 MHz pour RMN- ^{13}C), qui est équipé d'une sonde de détection. L'échantillon est mis dans un tube standard de 5 mm et tournant le long du champ magnétique de telle sorte que son axe directeur soit parallèle au champ. Le solvant est le diméthyl sulfoxyde deutéré DMSO- d_6 et le chloroforme deutéré CDCl_3 à température ambiante. Les déplacements chimiques (δ) des signaux sont exprimés en ppm et les constantes de couplage (J) en Hz.

La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), t (triplet), m (multiplet), q (quadruplet) et st (sextuplet).

V.3.5. Microscopie optique à lumière polarisée

Les observations par microscopie MOP ont été effectuées sur un microscope de type Zeiss Axioskop équipé d'une platine chauffante Linkam THMS 600 raccordée au processeur Linkam TMS 93, avec camera Fujix Digital. Le microscope polarisant est constitué de deux filtres polarisants, le polariseur et l'analyseur. Les cristaux liquides sont des matériaux anisotropes ils sont donc sujets au phénomène de biréfringence, suivant la direction de polarisation, la lumière n'aura pas la même vitesse

V.3.6. La technique DSC

La technique DSC consiste à mesurer en continu le flux de chaleur échangé entre l'échantillon et un thermostat, dans des conditions isothermes ou au cours d'un programme d'échauffement ou de refroidissement.

Les mesures de DSC sont effectuées dans une cellule de mesure METTLER Modèle DSC 822. Le système est étalonné avec un échantillon d'indium ($F = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 28,45 \text{ kJ/mol}$). Les échantillons (1 à 3 mg) sont placés dans un creuset en aluminium sous atmosphère d'hélium et sous un courant d'azote comme gaz de balayage.

Le gradient de chauffage et de refroidissement est de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Les températures de transition sont déterminées par la méthode de la tangente dans le deuxième chauffage et les enthalpies de transition sont données par l'intégration des pics.

Deux capsules en aluminium l'une contenant notre substance et l'autre une substance de référence. La substance est mise dans une capsule puis laissée pendant 15 min à la température limite d'utilisation. Après on enregistre en premier lieu la courbe de refroidissement avec une vitesse de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, ensuite avec la même vitesse la courbe de chauffage car il y a des composés qui ont une phase mésomorphe instable qu'on ne peut observer que par refroidissement du liquide.

Les températures de transition et de fusion tirée de la courbe de chauffage et celle de refroidissement sont données grâce à un programme de la firme sur un calculateur électrique TADS (Thermal analysis data station) [8].

V.3.7. La technique CPG

L'étude par chromatographie suggère l'utilisation des deux cristaux liquides synthétisés (A) et (B) comme phases stationnaires afin de les caractériser, pour cela on a effectué l'étude thermique, l'étude thermodynamique et l'étude analytique.

La CPGI a été utilisée pour étudier les transitions de phase dans les deux cristaux liquides. Cette méthode a montré que les températures de transition entre l'ensemble des différentes mésophases peuvent être détectés et leurs températures mesurées avec une précision et une précision comparable à celle des techniques classiques.

Pour la détermination des températures de transition et les paramètres thermiques et thermodynamiques, les n-alcanes ont été injectés sur la colonne (A) et la colonne (B). Les injections ont été réalisées de manière isotherme à des intervalles de température allant de 100 à 170 °C.

Les nombres de plateaux théoriques calculés pour les deux colonnes capillaires remplis de cristaux liquides synthétisés sont comparables. Les valeurs élevées se trouvent dans la phase nématique

A-. Appareillage:

L'étude par CPG est réalisée sur un chromatographe du type PERKIN ELMER auto système XL, équipé de:

- ✓ Un injecteur Split/Splitless
- ✓ Un détecteur FID
- ✓ Un intégrateur PE Nelson modèle 1022.

La technique d'injection (split/splitless) est utilisée avec les colonnes capillaires, pour éviter les décompositions catalytiques causées par les métaux qui composent le corps de l'injecteur, on y place un tube de verre dans lequel est introduit le mélange à analyser [9,10]. La seringue employée est du type Hamilton et le gaz vecteur utilisé est Ar.

B- Préparation de la colonne :

La préparation de la colonne est effectuée en quatre étapes :

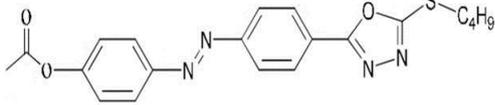
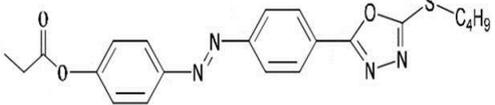
Traitement, Désactivation, Remplissage puis le conditionnement.

Les colonnes capillaires des cristaux liquides finaux sont obtenues en procédant par un remplissage en mode dynamique. Ce procédé est utilisé pour l'imprégnation de la phase stationnaire sur la paroi intérieure du verre. Après traitement de la surface interne du verre par dépôt de chlorure de sodium, cette paroi est ensuite désactivé par l'imprégnation du PEG, puis conditionnée par chauffage au four du chromatographe.

La phase stationnaire est solubilisée dans le solvant dichlorométhane. La colonne est remplie par une solution de 10 % de la phase stationnaire selon la méthode statique. La phase stationnaire est ensuite imprégnée sur la paroi interne de la colonne par une solution de rinçage du cristal liquide dans le dichlorométhane sous pression d'azote. Le solvant est ensuite évaporé et enfin les colonnes sont conditionnées pendant 8 h dans le four du CPG de 60 à 175 °C avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min.

Les deux cristaux liquides synthétisés sont utilisés comme phase stationnaire. La première colonne capillaire en verre a été préparée par imprégnation du cristal liquide (A) et la deuxième colonne capillaire en verre a également été préparée par imprégnation du cristal liquide (B). Les formules et les noms de deux phases stationnaires (A) et (B), leurs masses imprégnées et les dimensions des colonnes sont regroupés dans le tableau V.1.

Tab. V.1: Caractéristiques des phases stationnaires utilisées.

	Phase stationnaire (A)	Phase stationnaire (B)
Désignation	5-[4-(p-carboxyméthylephényle) azophényle]-2-butyle thio-1,3,4-oxadiazole	5-[4-(p-carboxyéthylephényle) azophényle]-2-butyle thio-1,3,4-oxadiazole
Formule		
m_s	0.0416 g	0.0523 g
M_s	396 g/mol	410 g/mol
Ttr (S-N)	119 °C	116 °C
Ttr (N-I)	157 °C	168 °C
L	30 m	30 m
d_i	0.25 mm	0.25 mm

C- Molécules sondes:

Le soluté injecté ou molécule sonde joue le rôle d'un indicateur des modifications structurales et des propriétés de la phase stationnaire. Cependant, la nature et la taille de ces molécules sont déterminantes dans la localisation de la température de transition des phases étudiées.

Pour cette étude, nous avons utilisé différentes familles de composés comme molécules sondes de volatilité et de polarité variées. Ces familles contiennent entre autres une série homologue d'alcane, des isomères de dérivées de benzènes, des isomères de composés volatils naturels, des isomères composés phénoliques et des isomères de composés polyaromatiques comme c'est indiqué dans le Tableau V.2. Une quantité de 0.1 μ l de chaque soluté a été injecté trois fois.

Tab. V.2 : Liste des solutés injectés.

Les dérivées de Benzènes		
p-xylène	1,2,4-triméthylbenzène	1,3-diéthylbenzène
m-xylène	1,2,3-triméthylbenzène	1,4-diéthylbenzène
o-xylène	1,3,5-triméthylbenzène	1,2-diéthylbenzène
Composés phénoliques		
2-nitrophénol	2,6-diméthylphénol	p-phenylphénol
4-nitrophénol	2,3-diméthylphénol	o-phenylphénol
	3,5-diméthylphénol	m-phenylphénol
Composés volatiles aromatiques		
cis-citral	α -ionone	
trans-citral	β -ionone	
Série d'alcane		
C13	C16	C19
C14	C17	C20
C15	C18	
Autres solutés		
Naphtalène	Ionone	TMB
Décaldine	Linal	Xylène

D- Mesure de la pression optimale et de débit du gaz vecteur :

Pour déterminer la pression optimale de gaz vecteur, on a injecté l'ortho crésol avec variation de la pression de 0 à 12 Psi. Les temps de rétention obtenus ont permis de calculer le nombre de plateaux théoriques et de tracer la courbe de Van Deemter $HEPT = f(P)$, pour les deux phases stationnaires utilisées, il ressort que la pression optimale obtenue est $P = 5$ psi.

Pour mesurer le débit du gaz, il faut éteindre la flamme du détecteur puis fixer la pression à 5 Psi qui est la pression optimale. D'un autre coté on prend le débitmètre, et

on introduit un peu de mousse en utilisant le snoope. Le débit optimal obtenu est de 1.2 ml/min.

E- Conditions expérimentales:

L'analyse par CPG a été effectuée dans les conditions expérimentales suivantes:

- Ⓢ Débit de l'air : 250 ml/min.
- Ⓢ Débit d'hydrogène : 30 ml/min.
- Ⓢ Débit du gaz vecteur : 1.2 ml/min
- Ⓢ Pression d'entrée : 5 Psi.
- Ⓢ Pression de sortie : 14.7 Psi.
- Ⓢ Température de l'injecteur : 250 °C.
- Ⓢ Température de détecteur : 250 °C.
- Ⓢ Facteur de James et Martin : $J = 1.341$.

Bibliographie :

[1] - *Mebrouk Djedid, Mokhtar Benalia, Fouad Ferkous, Asma Boudaoud and A.H. Al Dujaili*, **2013**, International Journal of Chemistry, ISSN: 2051-2732, Vol. 34, Issue 2, pp. 1370-1382.

[2] - *Mebrouk Djedid, Mokhtar Benalia, Fouad Ferkous, Asma Boudaoud and A.H. Al Dujaili*, **2015**, Oriental Journal of Chemistry, ISSN: 0970-020X, Vol. 31, Issue 2, pp. 719-731.

[3] - *J. Mesplède, C. Saluzzo*, **2004**, « 100 manipulations de chimie organique et inorganique », Nouvelle édition Breal, France.

[4] - *I. Vogel*, **1974**; « A Textbook of Practical Organic Chemistry », Longman Group Ltd. 3rd Edition, London.

[5] - *Alain Fuxa, Thibault Pelletier, Clotilde Policar*, **1996**, « Synthèse organique : une approche expérimentale », Ed. Masson, Paris.

[6] - *ŞG. Kömürçü, S. Rollas, M. Ülgen, JW. Gorrod, A. Çevikbaş*, **1995**, « Evaluation of some arylhydrazones of p-Aminobenzoic acid hydrazide as antimicrobial agents and their in-vitro hepatic microsomal metabolism », Boll. Chim. Farmaceutico, Vol. 134, pp. 375-379.

[7] - *Zamani K.*, **2003**, « Synthesis of Some New Substituted 1,2,4-Triazole and 1,3,4-Thiadiazole and their Derivatives », Turk. J. Chem., Vol. 27, pp. 119-125.

[8] - *Lacramioara Zadoina*, **2010**, « Composites polymère mésomorphe/nanoparticules magnétiques: vers un matériau magnéto-stimulable », thèse du doctorat, Univ. Toulouse.

[9] - *Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman*, **2003**, « Principes d'Analyse Instrumentale », De Boeck.

[10] - *J. Tranchant*, **1995**, « Manuel Pratique de CPG », Ed. Masson, Paris.

Conclusion générale

Dans le cadre de cette étude, l'objectif est de synthétiser et de caractériser par différentes techniques d'analyse deux nouveaux cristaux liquides thermotropes du type nématiques.

Ce document a illustré certaines des mesures fondamentales qui ont été faites sur une gamme de systèmes LC dans le but de caractériser leur comportement.

Dans un premier temps, ce travail s'est concentré sur la synthèse de deux nouvelles phases cristallines liquides, qui a été effectuée en six étapes avec succès. Le contrôle de la démarche de cette synthèse a été effectué par la mesure du point de fusion et la chromatographie CCM. L'identification des différents produits intermédiaires et les deux phases (A) et (B), a été réalisée par les techniques d'analyses à savoir FTIR, RMN-¹H et RMN-¹³C.

Dans un deuxième temps, on a effectué une étude de caractérisation des deux phases qui a nécessité en plus l'utilisation de la technique DSC, MOP et CPG. Dans le cadre de l'étude par chromatographie CPG, on a développé une étude thermique qui consiste à suivre l'évolution, en fonction de $1000/T$, des paramètres : $\ln K'$, $\ln Vg$ et la pente "b" ; et une étude thermodynamique quand à elle, consiste à l'étude en fonction de $1000/T$, des grandeurs thermodynamiques d'adsorption et de solution : $\ln \gamma^\infty$, ΔH^E et ΔH^{sol} , ΔG^E et ΔG^{sol} , ΔS^E et ΔS^{sol} ; et une étude analytique étant traitée sur une gamme de sondes pour évaluer leurs pouvoir de séparation vis-à-vis des isomères.

Les résultats obtenus de cette étude, nous mènent à conclure que :

- Les points de fusion et les rendements obtenus pour les produits intermédiaires sont très proches de ceux de la littérature.
- Les structures chimiques de tous les composés intermédiaires ont été confirmées par les techniques IR, RMN-¹H et RMN-¹³C.

Conclusion générale

- La persistance dans ces deux produits, deux bandes IR correspondantes au groupement azo.
- La persistance, aussi dans ces deux produits, de la bande IR qui correspond à la vibration (C=N) et de l'autre bande IR qui correspond à la vibration (C-O) du cycle oxadiazole.
- L'existence des pics en RMN-¹³C correspondants aux carbones du C-S et C=N et aux carbones du groupement butyle.
- L'existence d'un signal des H en RMN-¹H de nature doublet dédoublet caractérisant la présence des H aromatiques en position para.
- La disparition du pic en RMN-¹H correspondant aux protons du groupement hydroxyde et l'apparition des pics en RMN-¹H et en RMN-¹³C correspondant respectivement aux protons et aux carbones du groupement méthyle et éthyle pour les composés (A) et (B).
- L'étude par DSC révèle que la phase (A) possède deux températures de transition, de la phase solide au nématique à 119 °C et du nématique au liquide à 157 °C. De même pour la phase (B), deux températures de transition, l'une à 116 °C et l'autre à 168 °C.
- L'analyse par MOP confirme que la phase (A) possède deux températures de transition, de la phase solide au nématique à 120 °C et du nématique au liquide à 158 °C. De même pour la phase (B), deux températures de transition l'une à 117 °C et l'autre à 169 °C.

L'étude par CPG, nous a permis de conclure que :

- L'observation d'une évolution anormale des temps des rétentions de ces solutés est repérée aux alentours des températures de transition de ces deux phases CL utilisées comme phase stationnaire en CPG.
- Toutes les sondes dans le système cristallin restent soluté liquide qui suivent les tendances générales $(\Delta H^\infty)_I < (\Delta H^\infty)_N$; $(\Delta S^\infty)_I < (\Delta S^\infty)_N$. Les mêmes tendances ont été

également exposées dans la phase nématique et isotrope, par des systèmes similaires de solutés dans les phases telles que RCB, ROCB et la série des p-cyanophényl p-n-alkylbenzoates. Encore une fois, les contributions enthalpiques sont prépondérantes dans la détermination du comportement.

➤ L'examen de ΔH^{sol} et ΔS^{sol} montrent que les résultats obtenus sont semblables pour les deux phases stationnaires, mais la chaîne la plus longue offre de plus grandes interactions potentielles d'énergie et de plus grandes restrictions sur les molécules sondes.

➤ L'étude analytique a montrée que ces deux phases possèdent des performances analytiques meilleures vis-à-vis de ces sondes employées et surtout des isomères étudiés tels que les dérivées de benzènes, les composés volatiles aromatiques et les composés phénoliques.

Nous pouvons conclure que les résultats obtenus par CPG sont très proches à ceux identifiés par la DSC et MOP. Ce qui nous permet de confirmer que les températures de transition peuvent être déterminées par la technique CPG. La différence principale entre les phases stationnaires (A) et (B) est que le groupe méthylène étendant la chaîne alkyle, a permis d'avoir une mésophase nématique plus large.

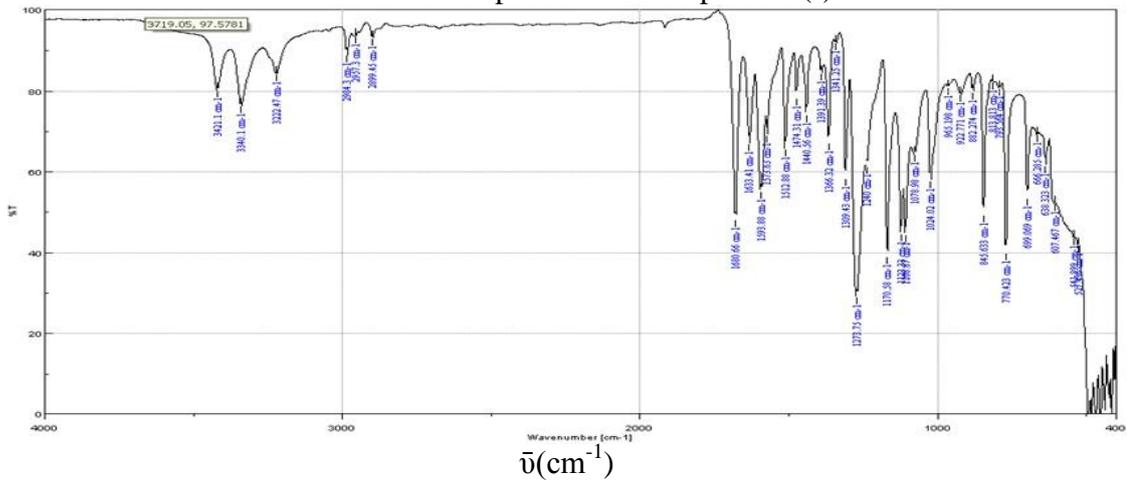
Ces travaux constituent une base de la conception et de la rationalisation de phases stationnaires CL à des fins d'analyse.

Pour enrichir cette étude, on propose de synthétiser d'autres composés mésogènes de même structure mais ayant des groupements latérales différents afin de cerner le domaine d'existence des mésophases les plus stables thermiquement et de caractériser ces cristaux liquides en utilisant d'autres techniques d'analyse.

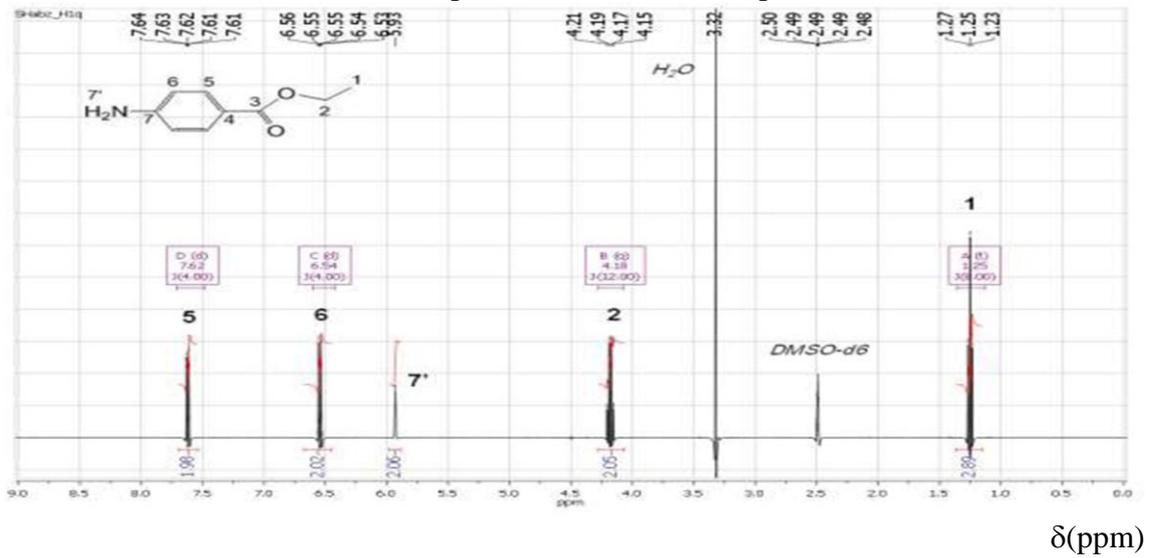
Annexe

Le produit intermédiaire (I) est désigné par le 4-amino benzoate d'éthyle.

Annexe 1 : Le spectre FTIR du produit (I).

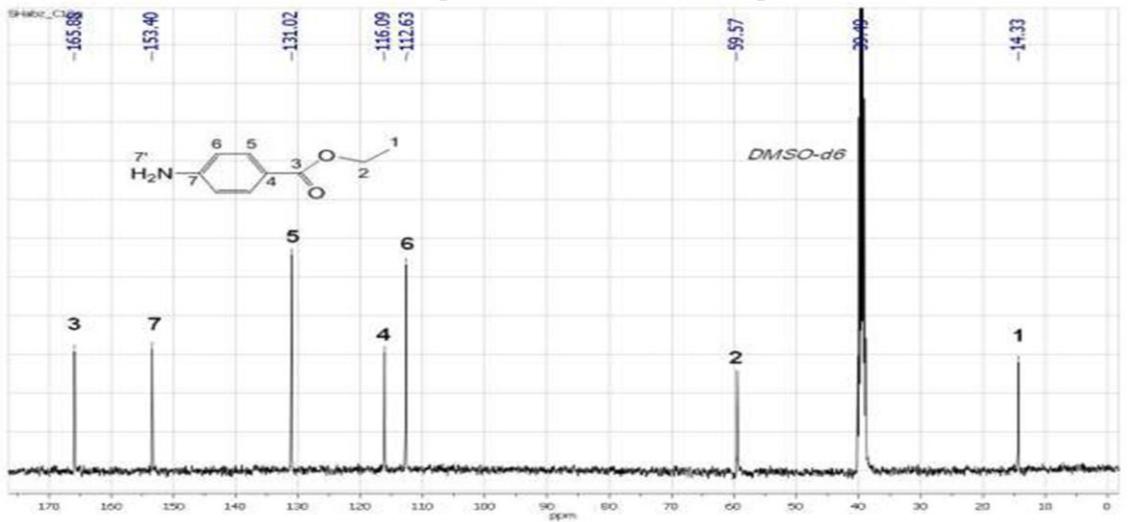


Annexe 2 : Spectre RMN-¹H du composé (I).



δ(ppm)

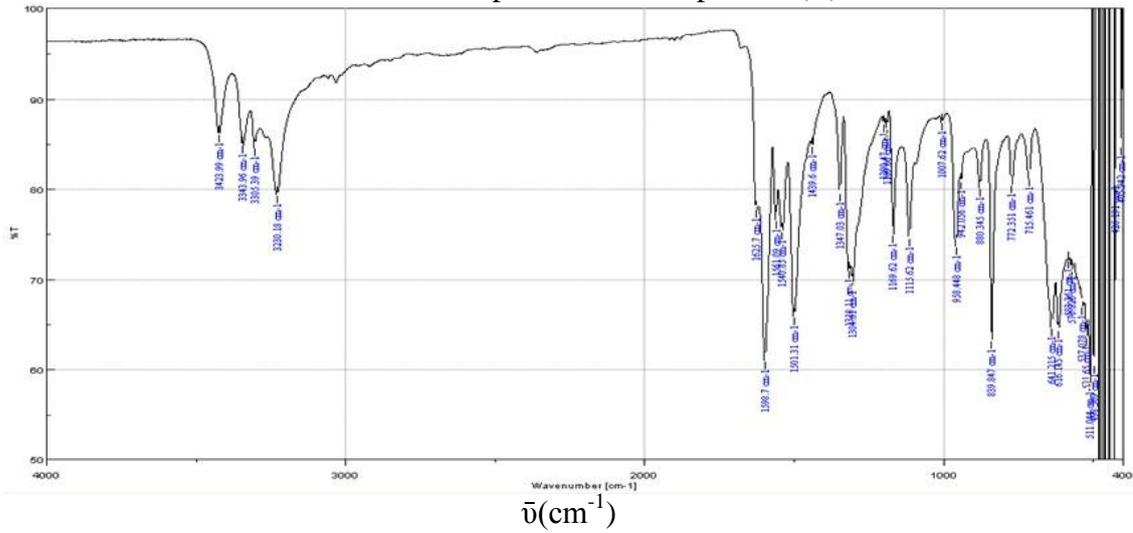
Annexe 3 : Spectre RMN-C¹³ du composé (I).



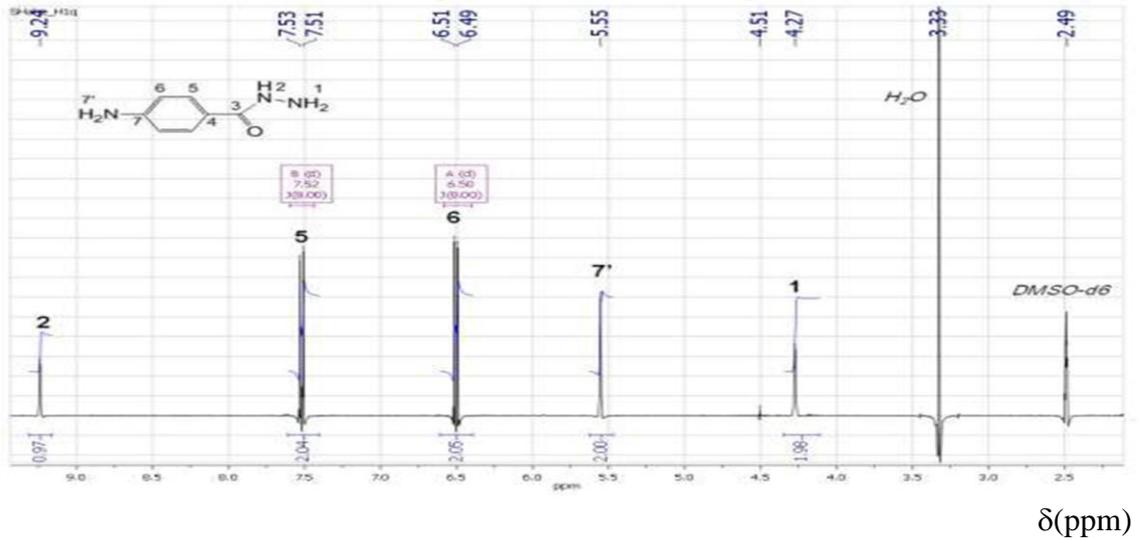
δ(ppm)

Le produit intermédiaire (II) est le 4-aminobenzohydraside.

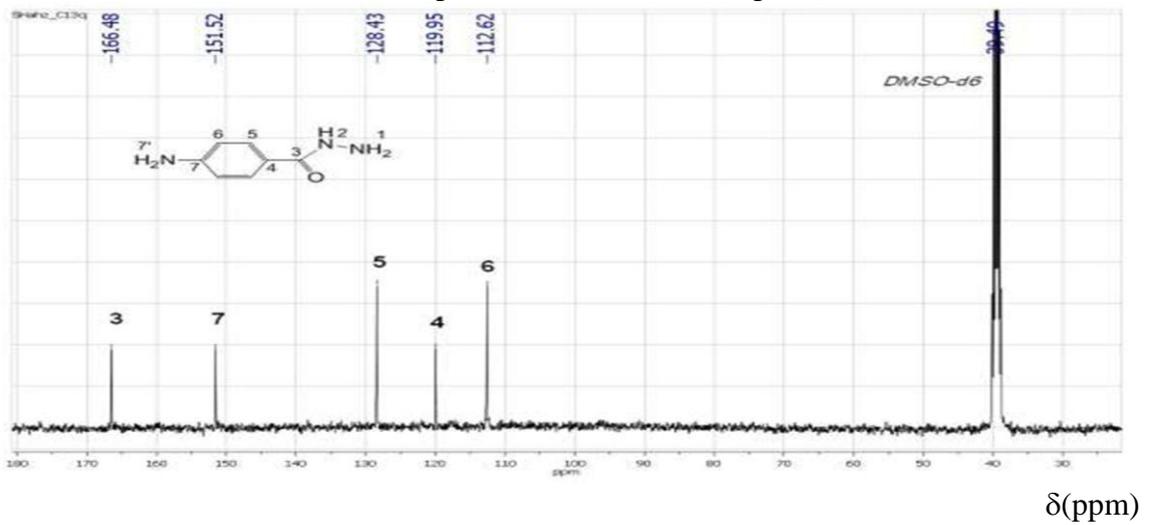
Annexe 4 : Le spectre FTIR du produit (II).



Annexe 5 : Spectre RMN-¹H du composé (II).

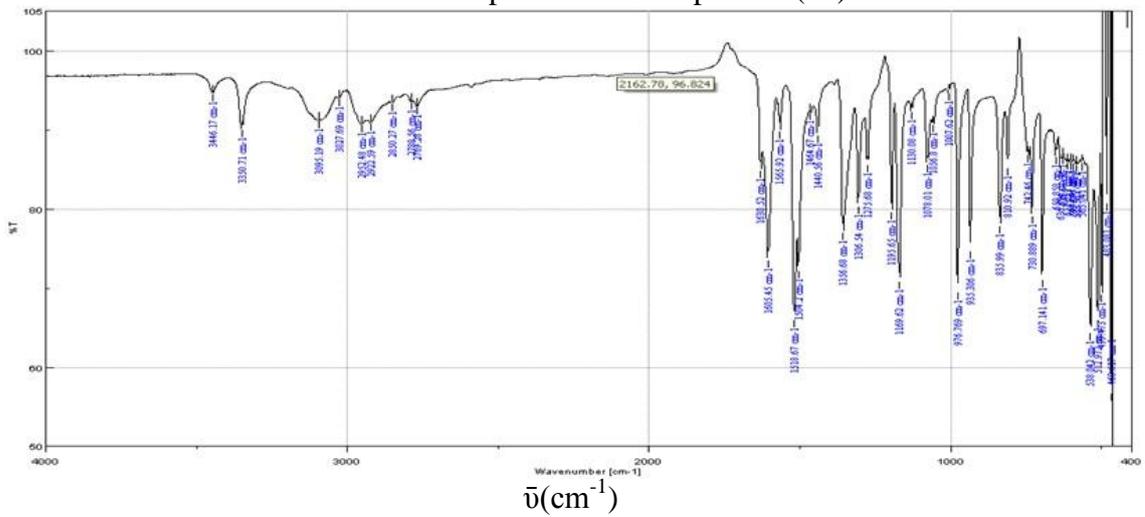


Annexe 6 : Spectre RMN-¹³C du composé (II).

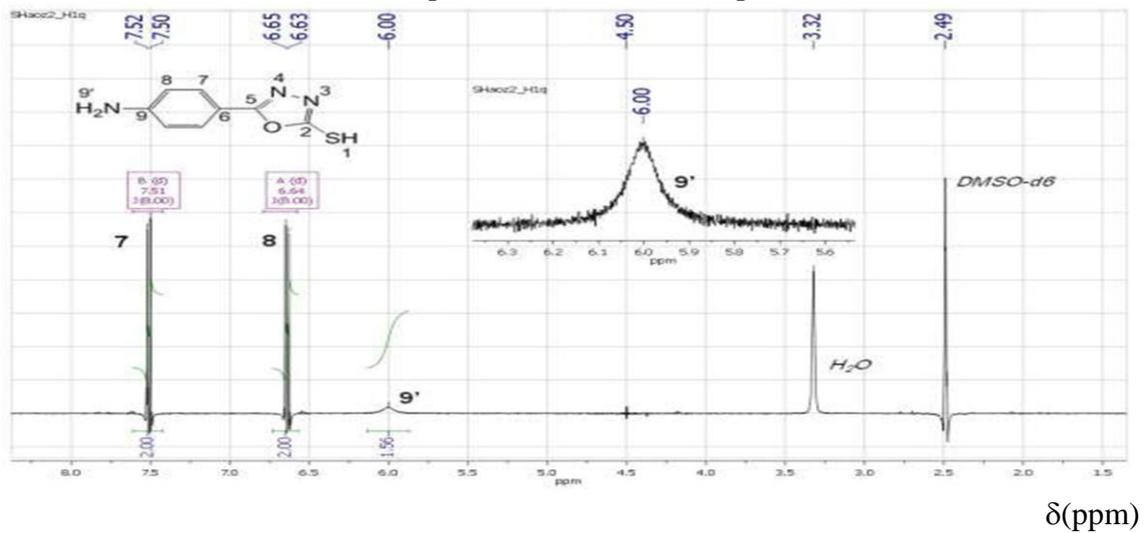


Le produit intermédiaire (III) est désigné par le 5-(4-aminophényl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol.

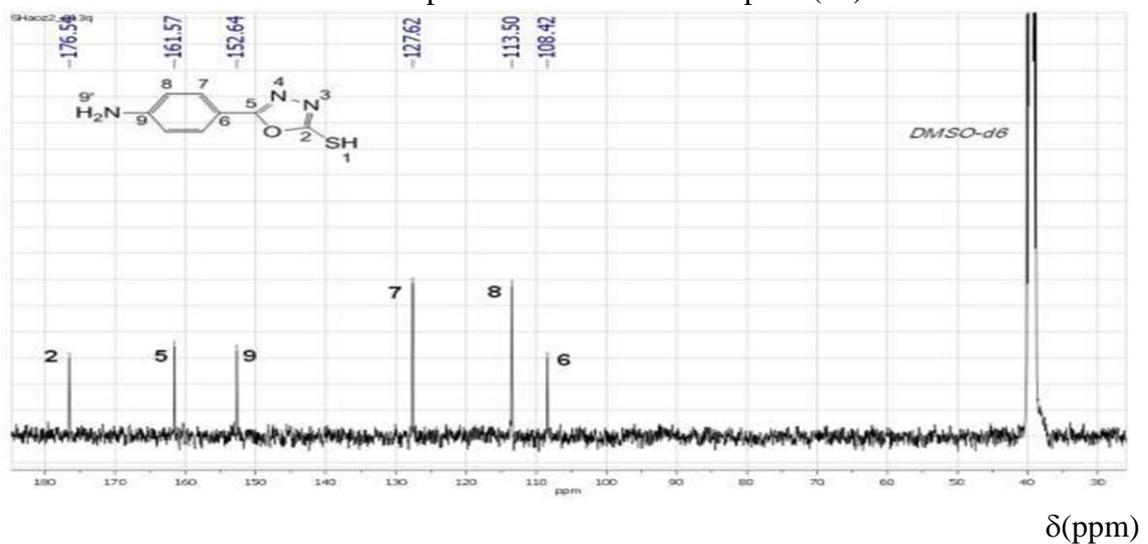
Annexe 7 : Le spectre FTIR du produit (III).



Annexe 8 : spectre RMN- ^1H du composé (III).

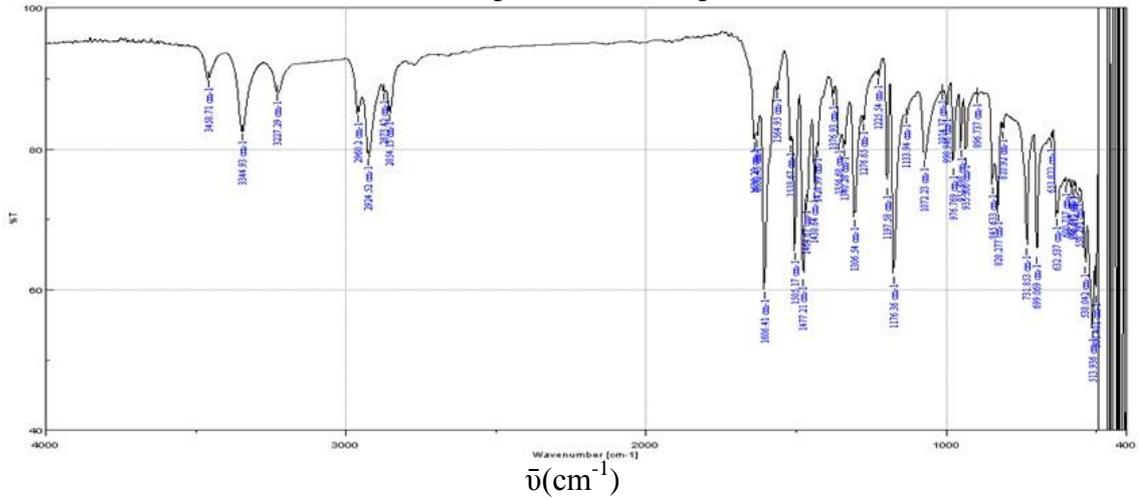


Annexe 9 : Spectre RMN- ^{13}C du composé (III).

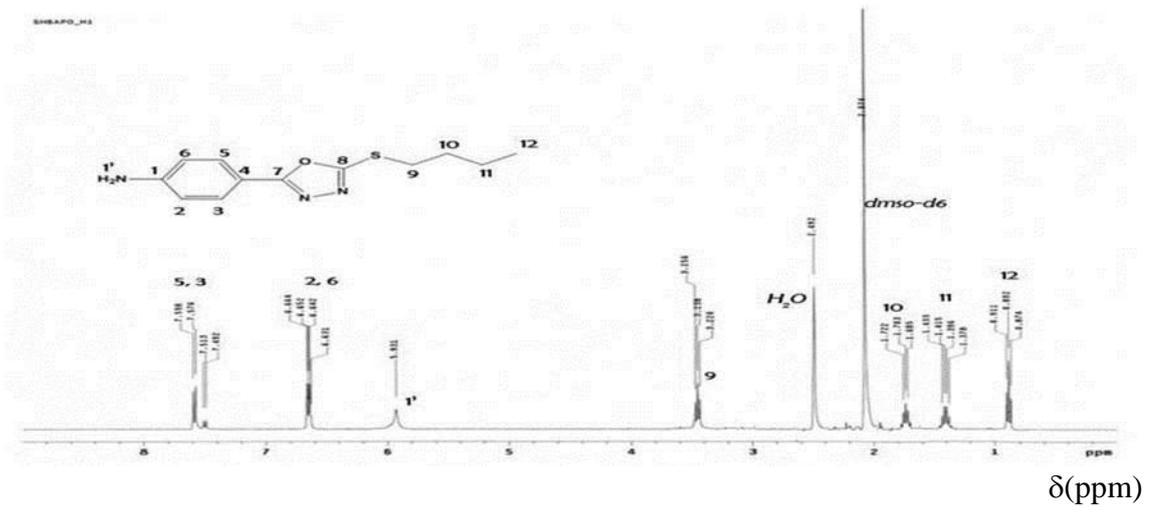


Le produit intermédiaire (IV) est désigné par le 5-(4-(aminophényl)-2-butylthio-1,3,4-oxadiazol.

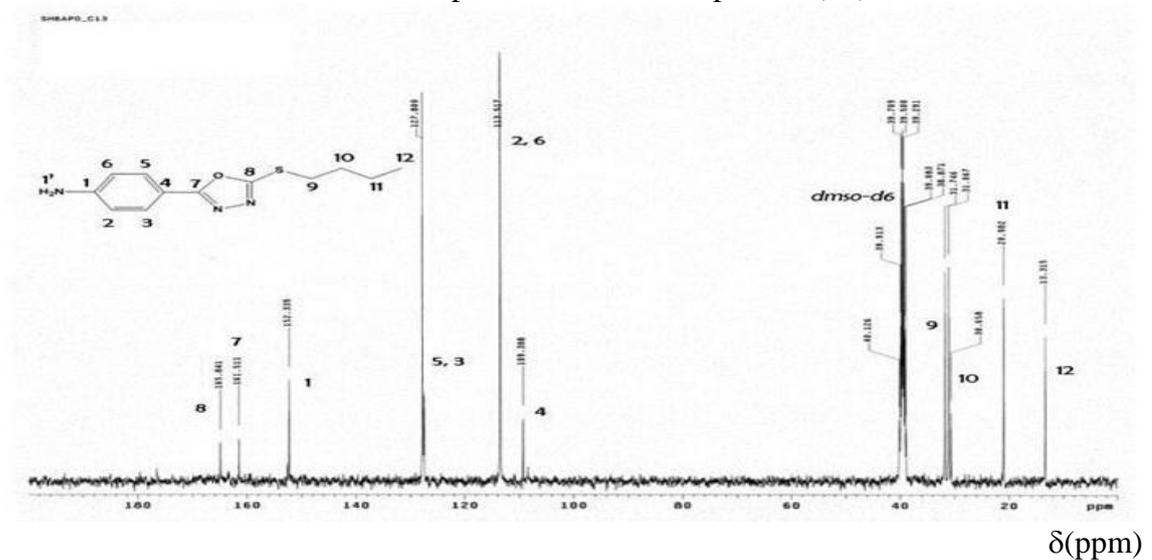
Annexe 10 : Le spectre FTIR du produit (IV).



Annexe 11 : Spectre RMN-¹H du produit (IV).

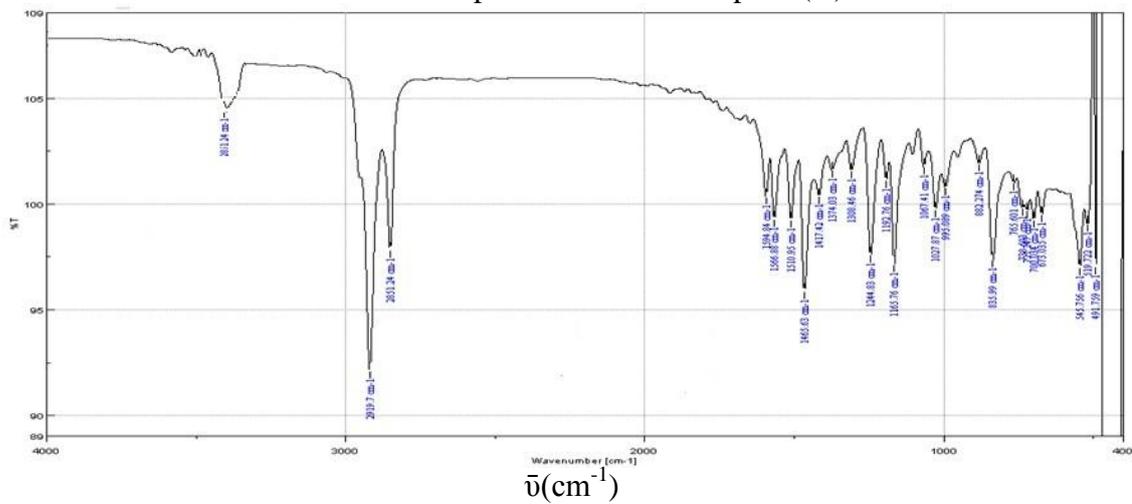


Annexe 12 : Spectre RMN-¹³C du produit (IV).

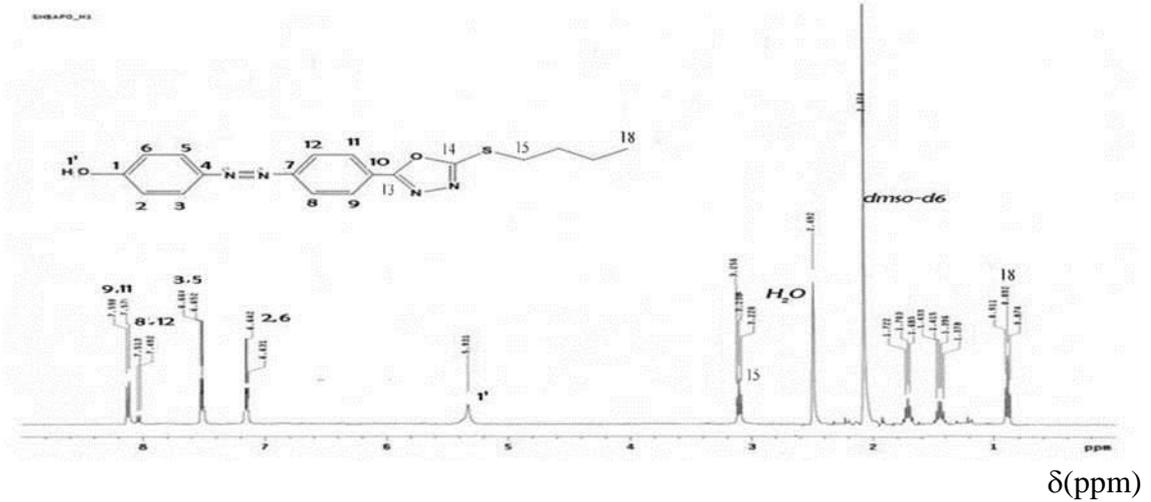


Le produit intermédiaire (V) est le 5-[(4-p-hydroxy phényle) azophényl]-2-butylethio-1,3,4-oxadiazole.

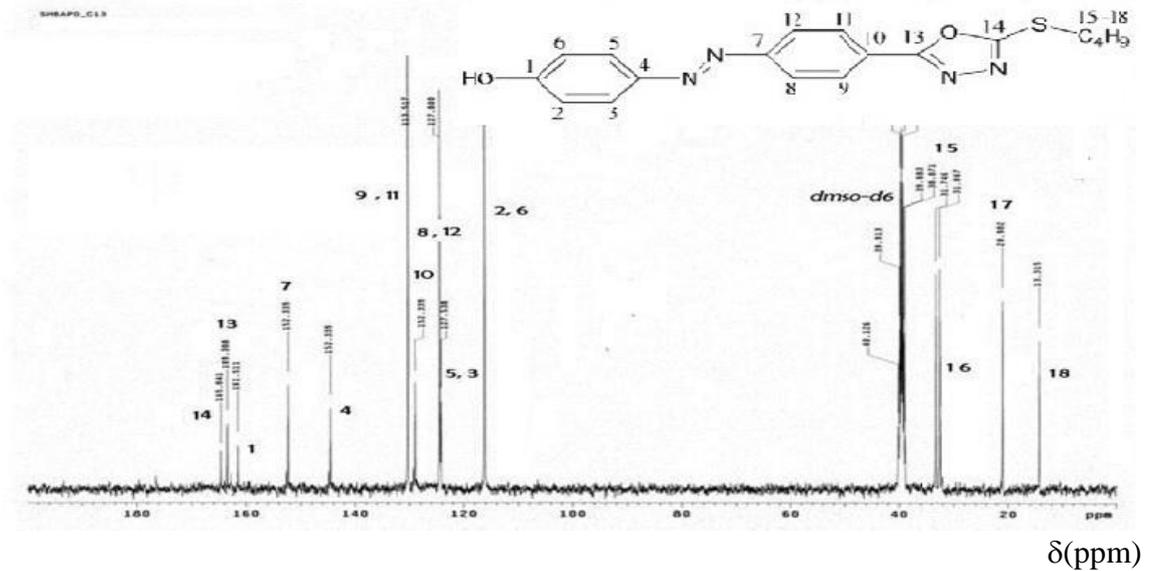
Annexe 13 : Spectre FTIR du composé (V).



Annexe 14 : Spectre RMN-¹H du produit (V).

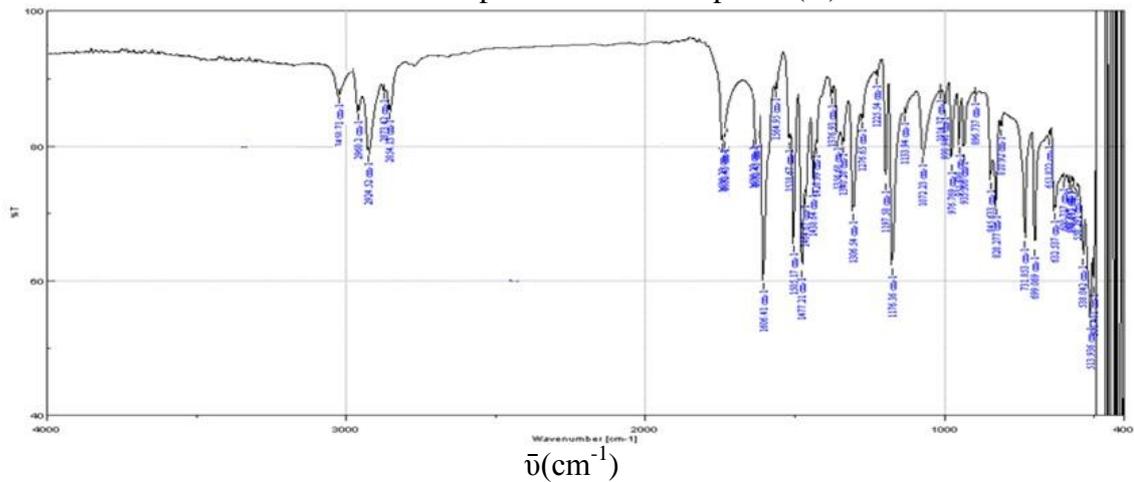


Annexe 15 : Spectre RMN-¹³C du produit (V).

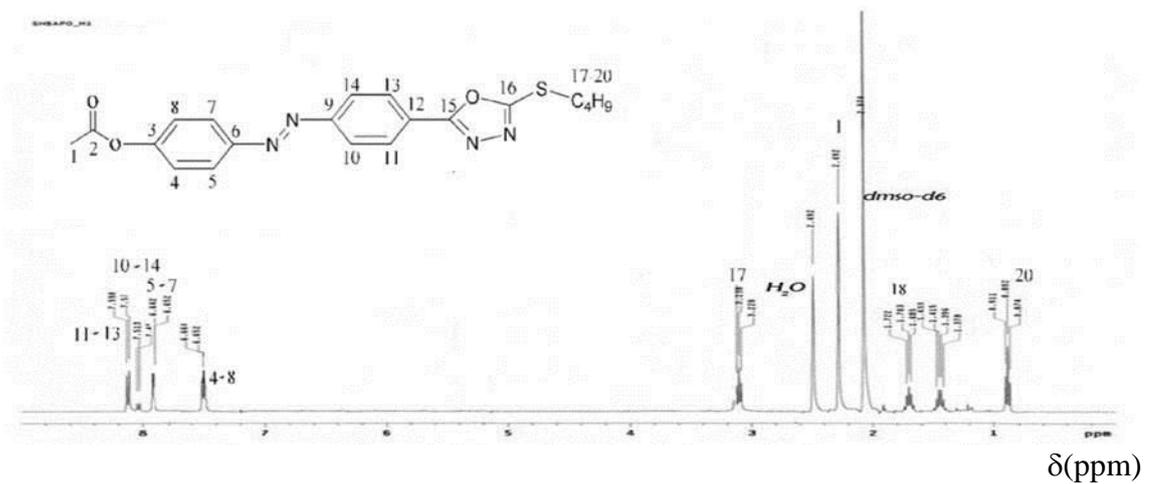


Le produit (A) est désigné par « 5-[4-(p-carboxyméthylephényle) azophényle]-2-butyle thio-1,3,4-oxadiazol ».

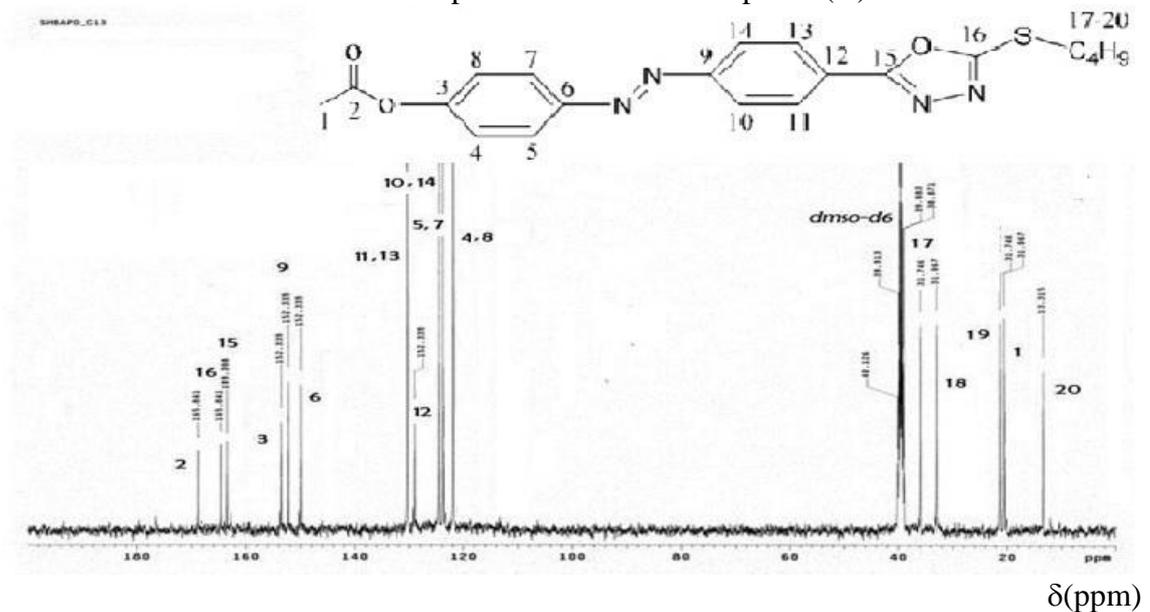
Annexe 16 : Spectre FTIR de la phase (A).



Annexe 17 : Spectre RMN-¹H de la phase (A).

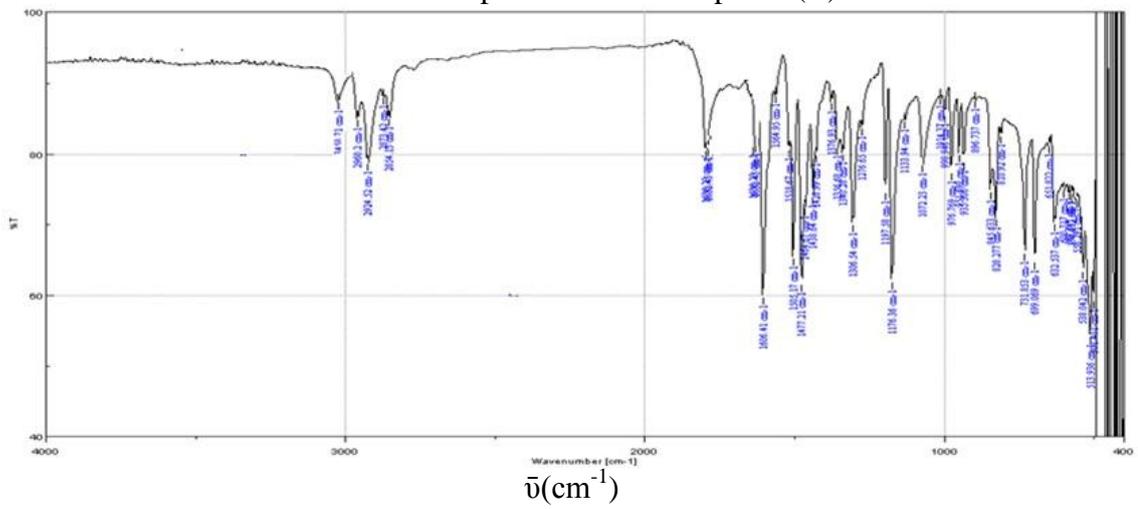


Annexe 18 : Spectre RMN-¹³C de la phase (A).



Le produit (B) est désigné par « 5-[4-(p-carboxyéthylphényle) azophényle]-2-butyle thio-1,3,4-oxadiazol ».

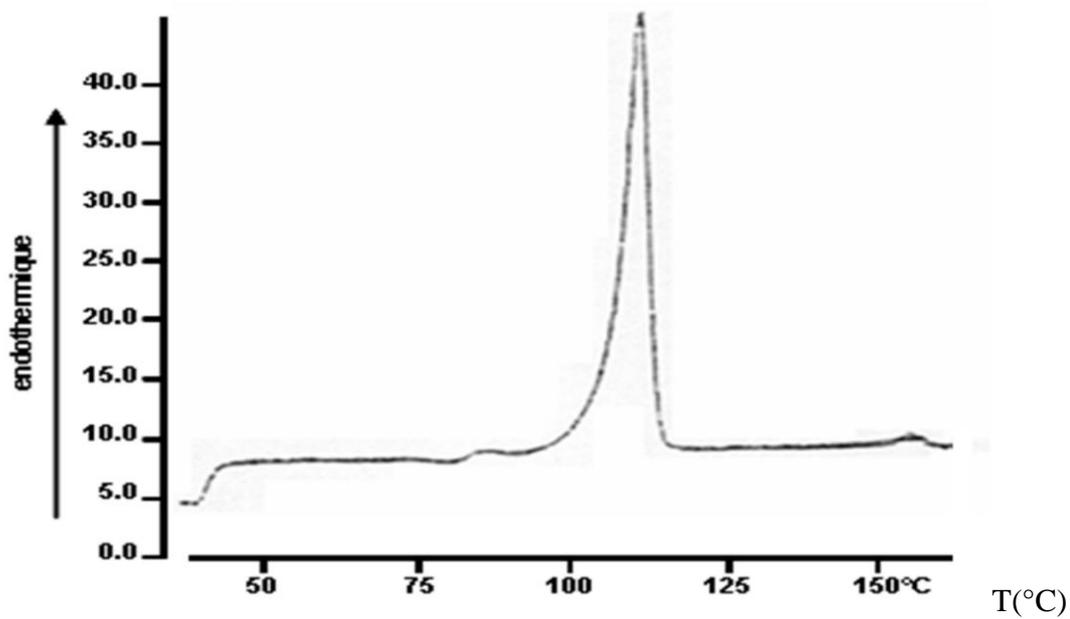
Annexe 19 : Spectre FTIR de la phase (B).



Etude par DSC

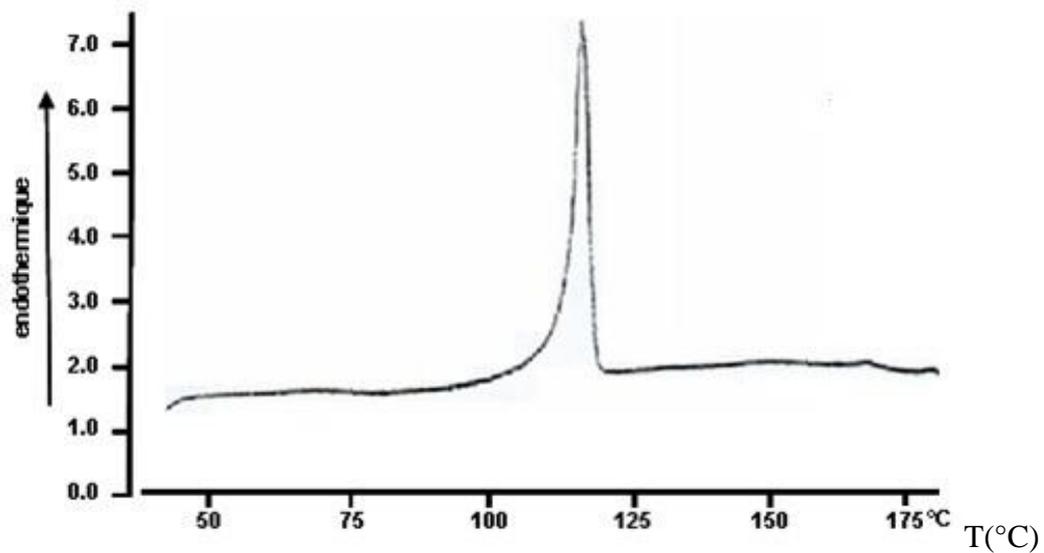
Annexe 22 : Thermogramme du produit (A).

Flux de chaleur (mW)



Annexe 23 : Thermogramme du produit (B).

Flux de chaleur (mW)

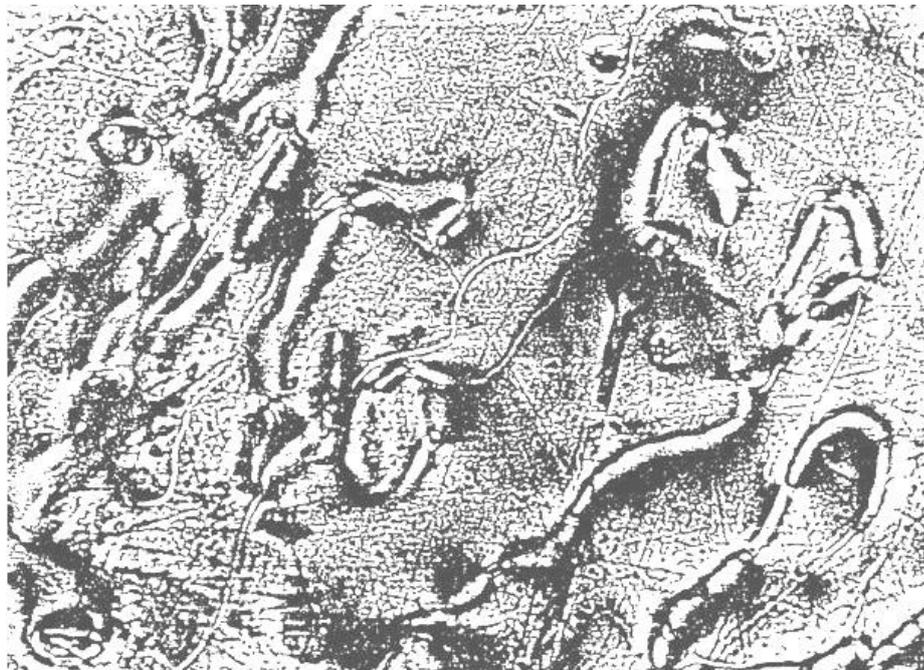


Etude par MOP

Annexe 24 : Vue de la texture par MOP du produit (A).



Annexe 25 : Vue de la texture par MOP du produit (B).

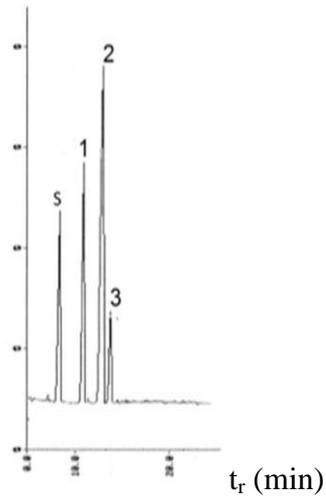


Etude par CPG

Annexe 26 : Chromatogramme obtenu par CPG des isomères des phenyphénols.

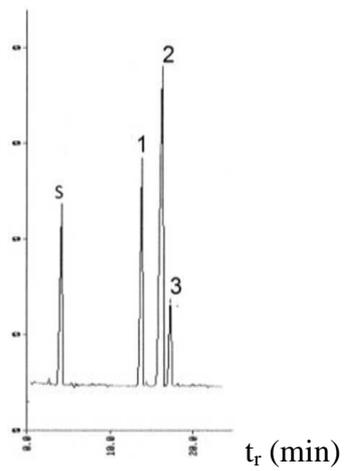
Phase (A) :

1: m-phenyphénol; 2: o-phenyphénol; 3: p-phenyphénol; S : solvant.



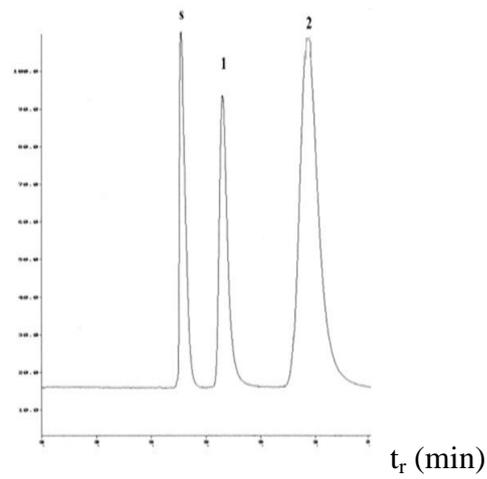
Phase (B):

1: m-phenyphenol; 2: p-phenyphenol 3: o-phenyphenol; S : solvant.

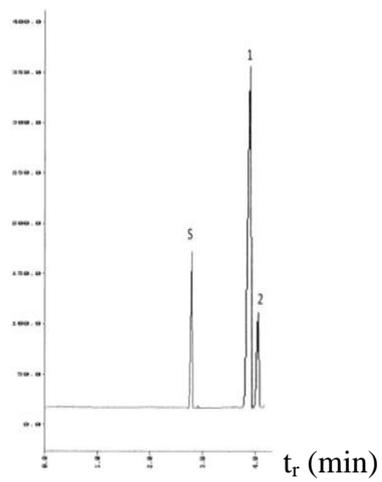


Annexe 27 : Chromatogramme obtenu par CPG des isomères des nitrophénols.

Phase (A) :
1: 2-nitrophénol ; 2 : 4-nitrophénol; S : solvant.



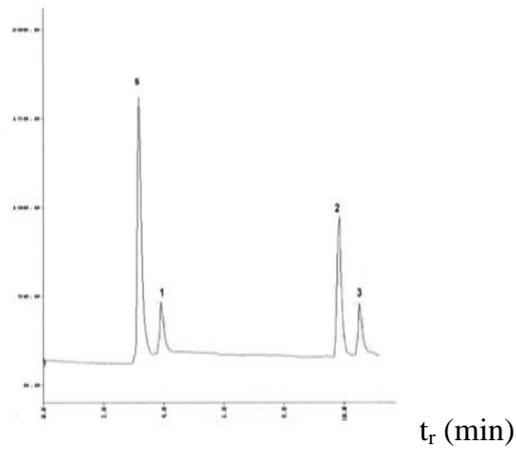
Phase (B) :
1: 2-nitrophénol; 2: 4-nitrophénol; S : solvant.



Annexe 28 : Chromatogramme obtenu par CPG des isomères des diéthylbenzènes.

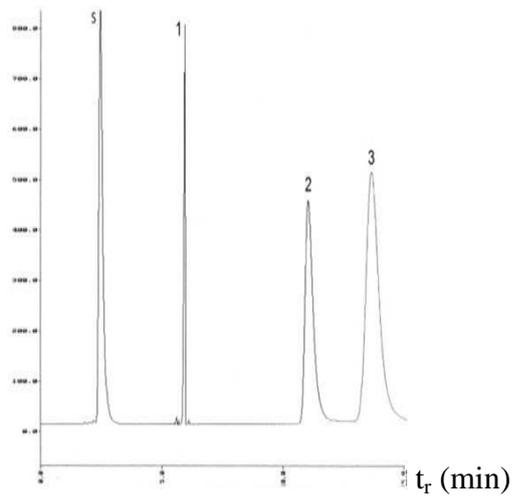
Phase (A) :

1: 1,2-diéthylbenzène; **2:** 1,4-diéthylbenzène; **3:** 1,3-diéthylbenzène; **S :** solvant.



Phase (B) :

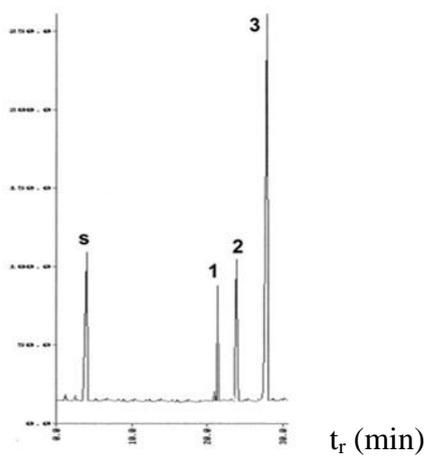
1: 1, 3-diethyl benzene; **2:** 1, 4-diethyl benzene; **3:** 1, 2-diethyl benzene; **S :** solvant.



Annexe 29 : Chromatogramme obtenu par CPG des isomères des diméthylphénols.

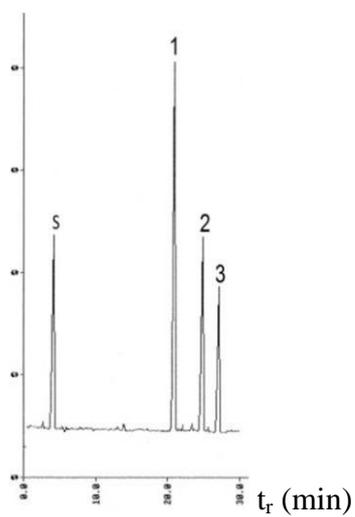
Phase (A) :

1: 2,6-diméthylphénol; 2: 2,3-diméthylphénol; 3: 3,5-diméthylphénol; **S** : solvant.



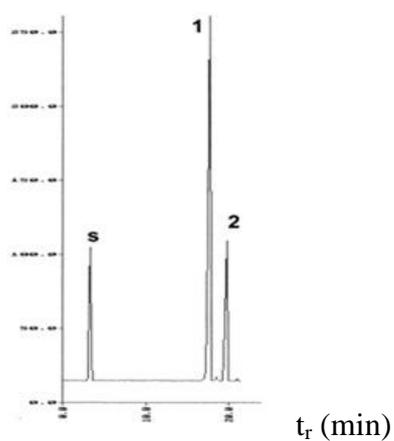
Phase (B) :

1: 2, 6 diméthyle phénol; 2: 2, 3 diméthyle phénol 3: 3, 5 diméthyle phénol; **S** : solvant.

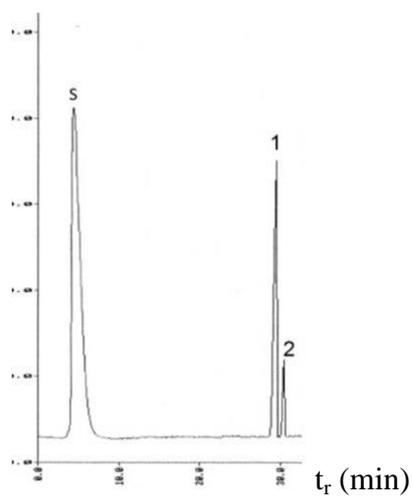


Annexe 30 : Chromatogramme obtenu par CPG des isomères des composés volatiles aromatiques.

Phase (A) :
1 : trans-citral ; **2** : cis-citral; **S** : solvant.



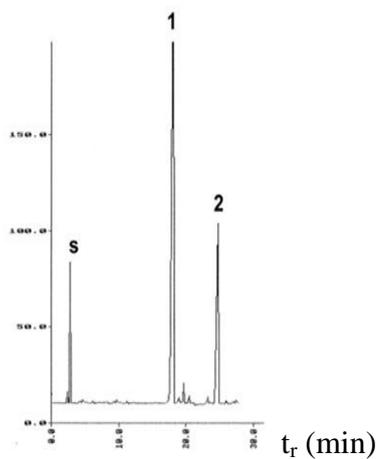
Phase (B) :
1: cis-citral; **2**: trans-citral; **S** : solvant.



Annexe 31 : Chromatogramme obtenu par CPG des isomères des composés volatiles aromatiques.

Phase (A) :

1 : α -ionone; **2** : β -ionone; **S** : solvant.



Phase (B) :

1: α ionone; **2**: β ionone; **S** : solvant.

