

### III .1 Introduction

La phase stationnaire constitue un élément essentiel dans la séparation chromatographique, c'est un des agents de l'équilibre chromatographique qui en mettant en jeu des interactions avec le soluté, gouverne la rétention de ce dernier.

Les premières utilisations d'un cristal liquide, comme phase stationnaire en CPG remonte aux années soixante. Seuls les mésogènes thermotropes calamitiques étaient utilisés en CPG, mais durant ces dernières années, la possibilité d'utilisation des thermotropes a été largement décrite.

L'utilisation des CL pour l'analyse des hydrocarbures a débouté en 1963 avec les travaux de KELKER qui a utilisé la mésophase «p.p,azoxyphenetol» comme phase stationnaire en CPG

La majorité des CL utilisés en CPG sont des monomériques de type nématique, cholestériques ou smectique. Cependant, ces dernières années l'intérêt s'est porté sur la synthèse des CL polymériques , plus stables thermiquement , présentant une plage cristal liquide plus large que les phases monomériques .

Notons que les meilleures séparations chromatographiques ont été obtenues sur des phases nématiques néanmoins, les phases smectiques et cholestériques 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 estes et les dérivés de la pyridine.etc. <sup>[61]</sup>.

Le nombre d'article énumérant l'utilisation des mésogènes ou les cristaux liquides en chromatographie est très grand qu'on ne peut citer que quelques travaux ci après.

### III .2 Travaux antérieurs sur les mésogènes

- **Travaux de SAÏD SEBIH et SOULIMANE BOUDAH**

En 2002, SAÏD SEBIH, et SOULIMANE BOUDAH ont su montré Les performances analytiques de trois phases stationnaires « cristal liquide » à chaîne latérale :

- Le 2-(3-méthylbenzyloxy)-3-*n*-hexyloxy-4-(4-chlorobenzoyloxy)-4'-(4-méthylbenzoyloxy)-azobenzene ;

- Le 2-(4-méthylbenzyloxy)-3-*n*-hexyloxy-4-(4-chlorobenzoyloxy)-4'-(4-méthylbenzyloxy)-azobenzene.
- Le 2-(3-chlorobenzoyloxy)-3-*n*-hexyloxy-4-(4-chlorobenzoyloxy)-4'-(4-méthylbenzyloxy)-azobenzene.

Ils ont montré que L'originalité de ces trois composés réside essentiellement dans la présence du substituant benzyloxy, plus volumineux, à proximité de la chaîne flexible *n* – hexyloxy et que les propriétés de rétention de ces nouveaux composés cristaux liquides ont été mises en évidence grâce à l'utilisation de colonnes capillaires traitées et remplies selon la méthode dynamique. Le passage du radical méthyle porté par le substituant latéral benzyloxy de la position méta vers la position para ne modifie pas d'une manière importante le mécanisme de rétention. En revanche, une meilleure aptitude à séparer certains composés chimiques doués de volatilité et de polarité différente est obtenue avec la troisième phase lorsque le radical méthyle est remplacé par le chlore<sup>[62]</sup>.

- **Travaux de MOKHTAR BENALIA et MEBROUK DJEDID**

En 2007, M.BENALIA synthétisa trois matériaux mésogènes (figure 24) comportant un cycle oxadiazole ponté par un groupement azo (N=N), une étude comparative par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire a été effectuée, 79 solutés ont été injectés appartenant à différentes familles, les temps de rétentions observés pour les solutés injectés montraient une grande efficacité des mésogènes synthétisés, ainsi une bonne séparation d'une variété de composées en phase nématique tel que les alkylbenzènes, les naphthalènes, les phénols et les monoterpènes<sup>[63]</sup>.

**Figure 24 :** Structures des mésogènes synthétisés par M.BENALIA.

- **Travaux de FAIZA AMMAR-KHODJA**

En 2009, FAIZA AMMAR-KHODJA a réussi la synthèse et la caractérisation d'un mésogène monotrope (figure 25) par résonance magnétique nucléaire du proton, calorimétrie à balayage DSC et microscope de polarisation (MOP). La chromatographie en phase gazeuse a été investie pour étudier le comportement monotropique du mésogène<sup>[64]</sup>.



**Figure 25 :** Structure du mésogène synthétisé par F. AMMAR-KHODJA.

- **Travaux de KUVSHINOVA ET FOKIN**

En 2009, à l'académie des sciences en Russie, KUVSHINOVA et al étudiaient la rétention des composés isomères : xylène, crésol, methylanisole et la lutidine par chromatographie en phase gazeuse, en employant deux phases stationnaires cristal liquide (figure26). Plusieurs paramètres thermodynamiques ont été exploités afin d'étudier et d'évaluer la stabilité thermique de la phase nématique des deux mésogènes<sup>[65]</sup>.

4-butyloxy-4'-formylazobenzene ( I )

4- ( 3-hydroxypropyloxy)-4'-formylazobenzene ( II )

**Figure 26:** Structures des cristaux liquides synthétisés par KUVSHINOVA.

Une année plus tard en 2010, une deuxième étude thermodynamique a été effectuée par KUVSHINOVA et ces collaborateurs sur trois autres phases stationnaires mésogènes (figure 27), les recherches menées visaient à exploiter les paramètres thermodynamiques : volume de rétention spécifique  $v_g$ , l'enthalpie, l'entropie et le coefficient d'activité à dilution infinie  $\gamma^\infty$ . Les molécules sondes injectés étaient des isomères (para et meta xylène, para et meta méthylanisoles et le 3,4 et 3,5- lutidines )<sup>[66]</sup>.

**Figure 27 :** Structures des mésogènes synthétisés par KUVSHINOVA.

- **Travaux de MOHAMED DAHMANE ET SOULIMANE BOUDAH**

**En 2010**, au laboratoire de chromatographie (Université des sciences et de technologie Houari Boumediène ) en collaboration avec le laboratoire de chimie structurale organique (Université Paris Sud en France ), la synthèse de trois cristaux liquides ( figure 28) substitués par des chaînes latérales a été réalisé par MOHAMED DAHMAN et ces collaborateurs , afin d'étudier l'effet de la longueur de la chaîne latérale sur les propriétés thermiques et analytiques des mésogènes synthétisés , les phases stationnaires nématogènes présentaient une excellente sélectivité envers les différents classes de composés injectés<sup>[67]</sup> .

**Figure 28:** Structure des cristaux liquides synthétisés par MOHAMED DAHMANE et al.

- **Travaux de BLOKHINA ET OL'KHOVICH**

**En 2010**, La chromatographie en phase gazeuse a été employée par BLOKHINA pour déterminer les coefficients d'activité à dilution infinie  $\gamma^\infty$  des isomères butanol, la phase stationnaire choisie est un mésogène présentant plusieurs mésophases (smectique, cholesterique et isotrope)<sup>[68]</sup>.

**En 2011**, BLOKHINA effectua une étude thermodynamique par chromatographie en phase gazeuse de deux autres mésogènes (figure 29) ainsi que leur mélange binaire ; les paramètres thermodynamiques investies dans cette étude étaient l'enthalpie et l'entropie. Les résultats obtenus montraient une plus grande sélectivité du mélange binaire composé par les deux mésogènes vis-à-vis des composés isomères (méta et para xylènes, benzène disubstitué) injectés<sup>[69]</sup>.

**Figure 29 :** Structures des mésogènes synthétisés par BLOKHINA.

### Travaux de ZHENG WEI et LICHENG WANG

En 2011, les études menées par ZHENG WEI et ces collaborateurs portaient sur la préparation d'un polymère cristal liquide (figure 30) comportant un groupement cyanobiphenyl. Le mésogène a été caractérisé par l'analyse calorimétrique à balayage DSC, la microscope de polarisation et par rayons x, d'autre part le mésogène étudié a été utilisé comme phase stationnaire en chromatographie en phase liquide, d'où plusieurs paramètres chromatographiques ont été exploités tel que le facteur de capacité K et la sélectivité  $\alpha$ . De bonnes performances de séparation ont été observées vis-à-vis des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  carotène ainsi que les composés isomères polyaromatiques<sup>[70]</sup>.

Figure 30: Mésogène synthétisé par ZHENG WEI et al .

- **Travaux de KENICHI MIZUTA et MAKOTO KATASHIMA**

En 2012, KENICHI MIZUTA et ses collaborateurs ont développé la synthèse d'un polymère cristal liquide (figure 31) de type nématique, la caractérisation du mésogène a été effectuée par infrarouge, DSC et chromatographie<sup>[71]</sup>.

Figure 31 : Mésogène synthétisé par KENICHI MIZUTA et ses collaborateurs.

- **Travaux de WEI ZH et HUANG YP**

**En 2012**, une récente étude sur un polymère cristal liquide a été réalisée par WEI ZH et ses collaborateurs à l'université de Tianjin (Chine), l'étude portait sur l'utilisation du polymère cristal liquide synthétisé comme phase stationnaire en électrochromatographie capillaire, qui est une technique séparative conjuguant les propriétés de la chromatographie en phase liquide et de l'électrophorèse capillaire, la phase stationnaire synthétisée donnait non seulement une haute performance en qualité de séparation de composés énantiomères, mais elle constitue aussi une nouvelle approche pour produire des phases stationnaires chirales à base de cristaux liquide comparable à d'autres phases stationnaires chirales<sup>[72]</sup>.