



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université ZIANE ACHOUR de DJELFA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département des Sciences de la Matière

Mémoire présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Magister

Spécialité : **Chimie des substances naturelles**

Par : **Hamdi Fatima Zohra Karima**

Thème

**Préparation et étude thermique et thermodynamique
d'un nouveau cristal liquide**

Soutenu publiquement : devant le jury d'examen composé de :

Dr M.B.Lahrech	Professeur	Université de Djelfa	<i>Président</i>
Dr M.Fodili	Professeur	Université de Djelfa	<i>Examineur</i>
Dr F.S. Chabira	Maître de conférences	Université de Laghouat	<i>Examineur</i>
Dr M. Benalia	Maître de conférences	Université de Laghouat	<i>Encadreur</i>
Mr M. Djedid	M.A.A.	Université de Laghouat	<i>Co-Encadreur</i>

DEDICACES

Je tiens à dédier ce travail à :

La mémoire de mon très cher père

Ma très chère mère

Mon époux Abdallah

Mon frère Yahya, et ma sœur Khédidja et beau-frère Saïd

Mes enfants Dalal, Sara, Mohamed et Assia

A mes neveux Nouar et Tayeb

Tous mes amis surtout Kheira, Amel

Remerciements

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

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au laboratoire de génie de procédés de l'Université de Laghouat, sous la direction du docteur **M. Benalia**, maître de conférences. Ma plus grande gratitude va à mon encadrant, pour sa disponibilité et la confiance qu'il m'a accordée. Je vais profiter pendant longtemps du savoir et savoir-faire dont j'ai pu bénéficier au cours de nombreuses discussions. J'aimerais aussi le remercier pour l'autonomie qu'il m'a accordée, et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*Je tiens à remercier mon co-directeur de mémoire Dr. **M.Djedid** pour ses conseils et encouragements durant toute la durée de ce mémoire.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à monsieur **M.B. Lahrech**, professeur à l'université de Djelfa, pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*Que Monsieur **M.Fodhili**, professeur à l'université de Djelfa, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail.*

*Que Monsieur le docteur **F. S.Chabira**, maître de conférences à l'université de Laghouat, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent encore au Dr. **M. Azouz** pour les mesures de spectres RMN, DSC et les observations de MOP.*

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

Merci à tous les ingénieurs et les techniciens de Laboratoire de département de chimie industrielle de l'Université de Laghouat.

Enfin, je remercie ceux qui ont contribues près ou de loin à la réalisation de ce travail.

LISTE DES ABREVIATIONS

1D	Unidimensionnel
2D	Bidimensionnel
CCM	Chromatographie sur couche mince
CS ₂	Disulfure de carbone
Col	Phase colonnaire
CPG	La chromatographie en phase gazeuse
CLHP	La chromatographie liquide à haute pression
CL	Cristal liquide
C ₂ H ₅ -I	Iodo – éthane
C ₄ H ₉ -I	Iodo – butane
DMSO-d ₆	Dimethyl Sulfoxide deutéré
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Analyse enthalpique différentielle
IR	Infrarouge
KOH	Hydroxyde de potassium
MOP	Microscopie optique de polarisation
N	Phase nématique
PCL	Polymère cristaux liquide
ppm	partie par millions
R	Rendement
RMN ¹³ C	Résonance magnétique du carbone
RMN ¹ H	Résonance magnétique du proton
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RF	Radiation de radiofréquence
Sm	Phase sméctique
SmA	Phase sméctique A
SmC	Phase sméctique C
T _f	Température de fusion
UV	Ultraviolet visible
δ	Déplacement chimique
λ	Longueur d'onde
ΔH [∞]	La variation de l'enthalpie
ΔG [∞]	La variation de l'enthalpie libre

Liste des figures

Figure 1: Colonne de volta	6
Figure 2: Phase nématique	7
Figure 3: Phases smectiques	8
Figure 4: Transitions de phases dans le cas d'un CL colonnaire	9
Figure 5: Organisations de molécules amphiphiles	10
Figure 6: Différentes familles de cristaux liquides polymères a-Polymères à mésogènes intracaténaire. b-Polymères à mésogènes extracaténaire. c- Polymères mixtes à mésogènes extra-et intracaténaire	13
Figure 7: Billets de 50 EURO	14
Figure 8: Constitution du chromatographe en phase gazeuse	32
Figure 9 : La courbe de Van Deemter	52
Figure 10 : Spectre FTIR du produit I	60
Figure 11: Spectre FTIR du produit II	63
Figure 12: Spectre FTIR du produit III	65
Figure 13: Spectre FTIR du produit IV	68
Figure 14: Spectre FTIR du produit V	71
Figure 15: Spectre RMN - ¹ H du produit VI	74
Figure 16: Spectre RMN- ¹³ C du produit VI	75
Figure 17: Courbe de DSC de cristal liquide (produit VI)	76
Figure 18 : Texture du cristal liquide (produit VI)	77
Figure 19: Variation de lnK' en fonction de 1000/T pour les crésols	80
Figure 20: Variation de lnK' en fonction de 1000/T pour le nérol et géraniol	81
Figure 21: Variation de lnK' en fonction de 1000/T pour les citrals	82
Figure 22: Variation de lnVg en fonction de 1000/T pour les crésols	83
Figure 23: Variation de lnVg en fonction de 1000/T pour le nérol et géraniol	84
Figure 24: Variation de lnVg en fonction de 1000/T pour les citrals	85
Figure 25: Variation de ΔH^∞ en fonction de 1000/T pour les crésols	87
Figure 26: Variation de ΔH^∞ en fonction de 1000/T pour le nérol et le géraniol	88
Figure 27: Variation de ΔH^∞ en fonction de 1000/T pour les citrals	89
Figure 28: Variation de ΔG^∞ en fonction de 1000/T pour les crésols	90
Figure 29 : Variation de ΔG^∞ en fonction de 1000/T pour le géraniol et le nérol	91
Figure 30 : Variation de ΔG^∞ en fonction de 1000/T pour les citrals	92

Liste des schémas

Schéma 1 : Structure du benzoate de cholestéryle.	3
Schéma 2 : Premier exemple de composé de forme discoïde décrit par Vorländer et Voigt.	6
Schéma 3 : Structure générale des cristaux liquides.	7
Schéma 4 : Cristaux liquides calamitiques	11
Schéma 5 : Molécule discotique	11
Schéma 6 : Structure d'une molécule discotique, (a) Molécule en forme de banane, (b) molécule mésomorphe sans branches mésogènes	12
Schéma 7 : Cristal liquide avec phényle pyrimidine	15
Schéma 8 : Les cristaux liquides de Hausschid	15
Schéma 9 : Les cristaux liquides de Boller	16
Schéma 10 : Le cristal liquide [4 - (allyloxy) benzoyl] biphényle	16
Schéma 11 : Le cristal liquide 4 - [(4-(allyloxy) benzoyl oxy)-4'- methoxy biphenyl	16
Schéma 12 : Le cristal liquide 4 - Methoxyphenyl 4 - allyloxy benzoate	17
Schéma 13 : Le cristal liquide Cholestérol 10-undecenoate	17
Schéma 14 : Le cristal liquide poly-(β -phénéthyl-L-aspartate)	18
Schéma 15 : cristaux liquides forme star	18
Schéma 16 : Le cristal liquide N-(4-methoxybenzylidene)-4-[5-(alkylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]aniline	19
Schéma 17 : Le cristal liquide N, N'-bis-[4-(4'-octyloxy-benzoic)-esterbenzyliden - n-propyl]-piperazine	19
Schéma 18 : Structure du cristal liquid N,N'-[benzene-1,4-diyl di(E)methylidene]bis{4-[5-(alkylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]aniline}	20
Schéma 19 : Structure du cristal liquide étudié	20
Schéma 20 : Structure d'imidasolium sel	21
Schéma 21 : Cristal liquide hétérocyclique	21
Schéma 22 : Structure du M41	22
Schéma 23 : Structure du Boba	22
Schéma 24 : Les séries cristaux liquides	23
Schéma 25 : Structure du mésogène nCIAB	23
Schéma 26 : Structure du Cis n-Propyl-p-(p/-n-alkoxy Cinnamoyloxy) Cinnamates	24
Schéma 27 : La structure du l'éthyl-4-amino benzoate	44
Schéma 28 : La structure du 4-aminobenzohydrazide	45
Schéma 29 : La structure du 5-[4-amino phényl]-1, 3,4-oxadiazole-2-thiol	46
Schéma 30 : La structure du 4-[5-(butylsulfanyl)-1, 3,4-oxadiazol-2-yl] aniline	47
Schéma 31 : La structure du 5-[4-(p-hydroxyphenyl)azophenyl]-2-butylthio-1,3,4-oxadiazol	48
Schéma 32 : La structure du 5-[4-(p-éthoxy phenyl) azophenyl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole	49
Schéma 33 : Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du cristal liquide	57
Schéma 34 : Réaction d'estérification	58
Schéma 35 : Mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification	59

Schéma 36: Réaction substitution	61
Schéma 37 : Mécanisme réactionnel de la réaction de substitution	62
Schéma 38: Réaction de cyclisation	63
Schéma 39 : Mécanisme réactionnel de la réaction de cyclisation	64
Schéma 40: Réaction d'alkylation	66
Schéma 41: Mécanisme réactionnel de la réaction d'alkylation	67
Schéma 42: Synthèse de produit V	69
Schéma 43: Mécanisme réactionnel de l'obtention du sel de diazonium	70
Schéma 44: Mécanisme réactionnel de l'obtention du produit V	70
Schéma 45: Synthèse de produit VI	72
Schéma 46: Mécanisme réactionnel de l'obtention du produit VI	73

Liste des tableaux

Tableau 1 : Types de détecteurs	33
Tableau 2 : Réactifs et solvants utilisés	42
Tableau 3 : Dimension de la colonne, masse imprégnée et formule de la phase stationnaire utilisée	51
Tableau 4 : Les conditions expérimentales	53
Tableau 5 : Nom, formule et Téb des solutés injectés	54

Introduction générale

Le secret des portables, des écrans plats d'ordinateur ou de téléviseurs hyperplats, des montres digitales et calculettes réside dans la technologie des cristaux liquides.

Qu'est-ce qu'un cristal liquide ?

Les cristaux liquides sont des substances anisotropes partiellement ordonnées, situées, du point de vue thermodynamique, entre l'état solide ordonné et l'état liquide isotrope. Leur découverte est attribuée au botaniste autrichien Reinitzer [1], qui avait observé, en 1888, deux composés (l'acétate de cholestérol et le benzoate de cholestérol). Pendant presque un siècle, des chercheurs travaillèrent avec les cristaux liquides sans leurs trouver d'application(s). 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, permette la mise en vente du premier dispositif grand public (une montre par Seiko).

L'utilisation des cristaux liquides pour la séparation des isomères a commencé en 1963 par KELKER [2] qui a utilisé le cristal liquide comme phase stationnaire en chromatographie gaz-liquide. Depuis, la richesse et la diversité des phases stationnaires cristallines liquides avec l'avènement des colonnes capillaires a permis d'effectuer un nombre important de recherche en vue d'obtenir les performances requises en chromatographie en phase gazeuse [3].

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 chromatographie en phase gazeuse inverse une méthode particulièrement adaptée à l'étude des propriétés physico-chimiques de la phase stationnaire et du soluté [4].

L'intérêt de cette étude, réside dans la synthèse et la caractérisation et étude par chromatographie en phase gazeuse d'un nouveau cristal liquide qui est le :

5-[4-(p-éthoxyphenyl) azophenyl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole

Introduction générale

Ce mémoire est organisé en quatre parties.

Le premier chapitre est consacré aux définitions et concepts généraux de base sur les cristaux liquides.

Les différentes techniques expérimentales d'analyses et de caractérisation des cristaux liquides seront rappelées dans le deuxième chapitre

Le troisième chapitre " partie expérimentale" présente les méthodes et les techniques utilisées pour la réalisation de ce travail.

Dans le quatrième chapitre " résultats et discussion " nous présentons les interprétations des différents résultats, ainsi que les spectres des produits obtenus.

Bibliographie

- [1] Reinitzer, F. Monatsh. **1889**, Chem., 9, p. 421.
- [2] H. Kelker. **1963**, «Analyse chimique», p198-255.
- [3] L. Didaoui. **1995**, «Effets des hautes températures... », thèse de magister, USTHB, Alger, p 4, 5, 9.
- [4] J. tranchant. **1995**, «Manuel pratique de CPG», éd. Masson, p 620-690.

CHAPITRE I
Généralités sur les cristaux
liquides

CHAPITRE I
Généralités sur les cristaux
liquides

I.1 Historique

L'existence d'états intermédiaires de la matière autres que les états solide, liquide ou gazeux, est une idée qui a germé au cours du XIX^{ème} siècle. Les premières observations d'un état de la matière non clairement défini furent réalisées par des biologistes et des botanistes. Ces scientifiques du XIX^{ème} observaient à l'aide de microscope à lumière polarisée que des substances biologiques extraites des tissus animaux ou végétaux possédaient des propriétés entre celles des solides et des liquides. Des substances d'aspect fluide étaient biréfringentes, propriété normalement observée pour des solides cristallins uniquement.

Otto Lehmann (1855-1922) est considéré comme le premier physicien à avoir étudié [1] les cristaux liquides et ceci à partir d'échanges avec le botaniste et chimiste autrichien Friedrich Richard Reinitzer (1857-1927) initiés en 1888. Reinitzer travaille alors à l'université technique allemande de Prague sur l'isolation de dérivés de cholestérol obtenus à partir de différentes sources (lanoline, matière cérébrale ou encore calculs biliaires). Il fonctionnalise ces dérivés de cholestérol (en acétate et benzoate) dans le but d'élucider leurs structures chimiques. Dans le cas du benzoate de cholestéryle (**Schéma 1**), il observe l'existence de deux points de fusion liés à une évolution de l'aspect de la substance de liquide trouble puis coloré et enfin transparent. Il attribue cette observation à la présence d'impuretés, mais la purification de la substance ne change rien au phénomène observé. Il découvre ainsi un comportement étrange dont il fait part à Lehmann.

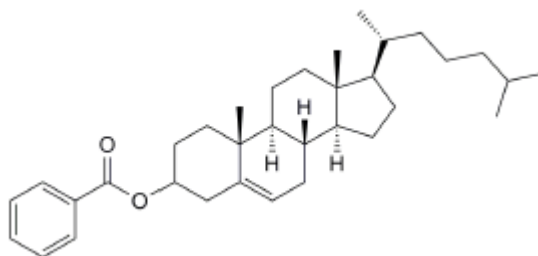


Schéma 1 : Structure du benzoate de cholestéryle.

Extrait de la lettre de Reinitzer à Lehmann (14 mars 1888, 16 pages, jointe avec deux échantillons) « *Les deux substances (les esters de cholestérol) sont le lieu de phénomènes si beaux et si étranges qu'ils devraient, je l'espère, vous intéresser aussi au*

CHAPITRE .I : Généralités sur les cristaux liquides

plus haut point. (...)La substance possède deux points de fusion, si l'on peut s'exprimer ainsi. 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. » [2].

Le physicien et cristallographe Otto Lehmann réalise qu'il s'agit là d'un nouveau phénomène. Il est à cette époque, professeur à l'université d'Aix-la-chapelle. Sa position académique et ses connaissances sur le polymorphisme cristallin et les phénomènes de croissance cristalline lui permettent alors de se lancer dans l'étude de ce problème. Il entame une étude systématique du benzoate de cholestéryle et de composés apparentés possédant le phénomène de double point de fusion avec un microscope à lumière polarisée, qui est à l'époque un outil utilisé par les biologistes. Lehmann l'utilise déjà pour étudier des composés cristallins lorsque la température varie et il construit une platine chauffante qui lui permet de suivre l'évolution optique du cristal en fonction qu'on le chauffe ou refroidit. La possibilité d'effectuer des mesures à hautes températures est un avantage déterminant. Lehmann applique alors cette expérience aux dérivés de cholestérol et se convainc progressivement que les phases intermédiaires entre liquide et solide cristallin étaient des phases uniformes qui présentaient des propriétés optiques et de fluidité entre ces deux phases « limite ». Ceci lui suggère l'appellation de *cristaux coulants* en 1889, *fluides cristallins* en 1890 et finalement *cristaux liquides* en 1900.

Extrait de la lettre de Lehmann à Reinitzer le 20 août 1889 « *Mes nouveaux résultats confirment ce que vous aviez déjà vu, que le « Griess » ou « semoule » (la substance provoquant la turbidité) est un cristal très mou, qui doit être considéré comme une modification physique de la substance. C'est absolument homogène, et un autre liquide –comme vous l'aviez supposé, n'est pas présent. (...) Il est d'un grand intérêt pour les physiciens que des cristaux existent, avec une telle mollesse qu'on pourrait les appeler liquides.* » [2].

L'article de Lehmann intitulé « *Über Fließende Krystalle* » et paru le 30 août 1889 dans le *Zeitschrift für Physikalische Chemie* est la première publication introduisant le concept de « cristal liquide » [3,2]. Pour Lehmann, le fait le plus surprenant est la biréfringence d'une substance fluide, pour lui cette propriété en fait donc un cristal. Lehmann introduit alors l'appellation « Kristalline Flüssigkeiten », fluides cristallins en 1890. Les travaux de Lehmann sont considérés comme précurseurs dans l'identification de propriétés mésomorphes de la matière.

Le chimiste allemand Daniel Vorländer (1867-1941) est considéré comme le fondateur de la chimie des cristaux liquides car il est le premier à avoir abordé l'étude de ce domaine avec la vision d'un chimiste, c'est à dire qu'il a entrepris la synthèse systématique de composés avec des structures prédéfinies [4]. Dès le début du XX^e siècle jusqu'à sa retraite en 1935, il a synthétisé de nombreux composés mésomorphes [2] (2760 produits liquides cristallins répertoriés), pour la plupart précurseurs de plusieurs domaines actuels de la chimie des cristaux liquides. Il s'est intéressé notamment au rôle joué par les impuretés sur les propriétés physiques des mésophases, mais aussi au polymorphisme et également à l'influence des différents groupements fonctionnels dans les molécules. Depuis ces premiers travaux, il proposa une règle “ ... *that the crystalline liquid state is caused by the most elongated structure of the molecule.*” [5]. L'article de revue publié en 2001 par Dietrich Demus [6] intitulé « *One Century Liquid Crystal Chemistry: from Vorlander's Rods to Disks, Stars and Dendrites* » décrit dans un contexte historique les principaux résultats obtenus par Vorländer tout au long de sa carrière.

En 1923, Vorländer envisagea le premier la formation de phases liquides cristallines à partir de molécules en forme de disque comme par exemple les dérivés de triphényl-benzène (**Schéma 2**), son idée étant d'empiler des molécules planes à la manière des colonnes de Volta (**Figure 1**). Malgré sa vision 'prémonitoire' il ne fut pas en mesure d'obtenir de composés mésomorphes à partir de ces molécules, simplement parce qu'il utilisa des chaînes latérales trop courtes (méthyle et éthyle).

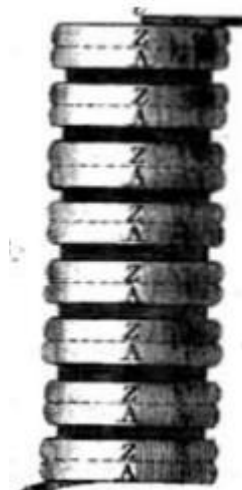


Figure 1 : Colonne de volta [7].

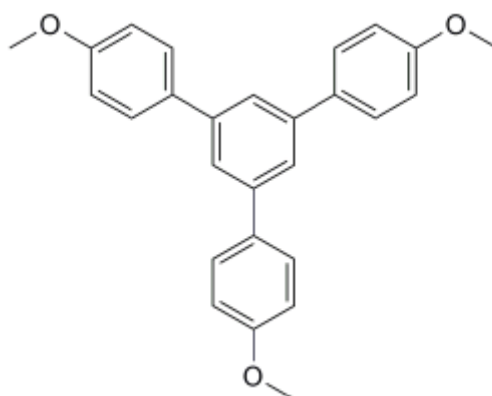


Schéma 2 : Premier exemple de composé de forme discoïde décrit par Vorländer et Voigt [8].

I.2 Etat cristal liquide

Les phases cristallines liquides (“CL”) présentent des propriétés intermédiaires entre celles d’un liquide conventionnel et celles d’un solide cristallin [9]. C’est pourquoi elles sont dénommées “mésophases” ou phases “mésomorphes”, du Grec « de forme intermédiaire ». Ainsi, un cristal liquide peut être fluide (désordre de type liquide dans au moins une direction, ordre de position dans zéro, une ou deux des trois directions de l’espace), mais les molécules qui le constituent sont orientées selon un (ou deux) axe(s) préférentiel(s).

La structure générale des cristaux liquides (**Schéma 3**) est composée de deux groupements aromatiques centraux, séparés par un groupe X, le changement de celui-ci entraîne la formation de plusieurs familles de complexe cristallins liquides, quant aux fonctions terminales R1 et R2 ce sont des groupes alkyles, nitro, amino....etc [10].

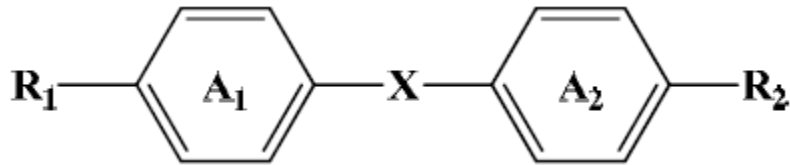


Schéma 3: Structure générale des cristaux liquides.

I.3 Différentes phases

I.3.1 Phase nématique

La mésophase la moins ordonnée et la plus courante est la phase nématique (**N**) (**Figure2**). Elle se caractérise par l'absence d'ordre positionnel des molécules et la présence d'un ordre orientationnel à longue distance. Ainsi, les molécules fluctuent comme dans un liquide (la distribution des barycentres est aléatoire), mais leurs plus longs axes moléculaires pointent préférentiellement dans une même direction repérée par le vecteur directeur n . La plupart des CL nématiques sont uniaxes [11].

Le terme "nématique" vient du Grec *nêmatos* qui signifie "fil", car les premiers CL observés au microscope par Georges Friedel en 1922 présentaient une texture évoquant des fils.

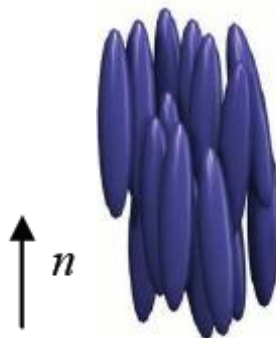


Figure 2 : Phase nématique.

I.3.2 Phase smectique

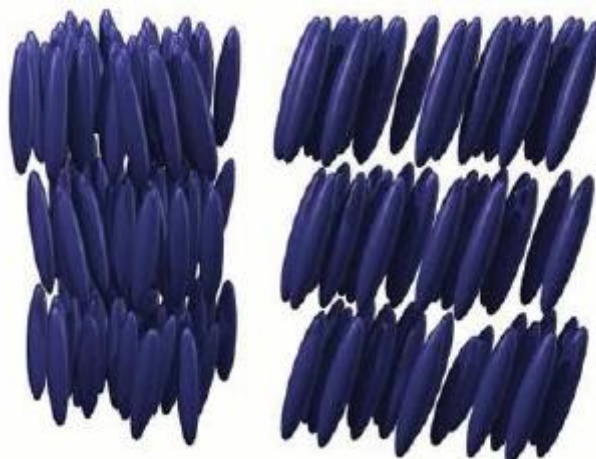
Les phases smectiques (**Sm**), plus ordonnées que les phases nématiques, sont caractérisées par une organisation en couches (**Figure 3**), c'est pourquoi on parle aussi de phases "lamellaires". En plus de l'ordre orientationnel, elles possèdent également un ordre positionnel dans l'une des trois directions spatiales [12].

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

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

- La phase smectique A (SmA) (**Figure 3a**), dans laquelle les molécules sont orientées perpendiculairement aux couches. Il n'existe pas d'ordre de position à l'intérieur des couches.
- La phase smectique C (SmC) (**Figure 3b**), les molécules sont inclinées par rapport à la normale au plan moyen des couches.

Ces deux phases possèdent un ordre liquide à l'intérieur des couches.



a) smectique A

b) smectique C

Figure 3 : Phases smectiques.

I.3.3 Phases colonnaires

L'empilement de molécules en forme de disques pour former des colonnes 1D peut engendrer une mésophase, dite "colonnaire" (Col) (Figure 4).

Dans une telle phase, les colonnes sont organisées en réseau 2D, dans lequel les axes des colonnes sont parallèles entre eux. On peut alors considérer les mésophases colonnaires comme un fluide 1D (le long des colonnes) et un cristal 2D (le long du réseau de vecteurs 2D).

On distingue différentes mésophases colonnaires grâce à la description de l'ordre intracolonnaire (désordonné, ordonné, incliné) et la symétrie du réseau 2D intercolonnaire (hexagonal, rectangulaire, oblique.) [13].



Figure 4 : Transitions de phases dans le cas d'un CL colonnaire.

I.4 Types de cristaux liquides

On peut distinguer deux types de cristaux liquides : les cristaux liquides thermotropes et les cristaux liquides lyotropes.

Les phases thermotropes sont observées lorsque la température change, tandis que les phases lyotropes sont observées au changement de la concentration du produit dissous dans un solvant approprié [14, 15].

I.4.1 Les cristaux liquides lyotropes

Les molécules formant des phases liquides-cristallines en solution ont reçu le nom de cristaux liquides lyotropes. Pour ces composés, la concentration joue un rôle prépondérant pour la formation d'une mésophase. Une possibilité pour obtenir des cristaux liquides lyotropes serait la combinaison des deux pôles de la molécule, c'est-à-

dire des groupements hydrophobes d'une part, et d'autre part, des groupements hydrophiles. De telles molécules amphiphiles forment des structures ordonnées aussi bien dans les solvants polaires que dans les solvants apolaires. Les savons et les phospholipides en sont de bons exemples.

Une fois dissous dans un solvant polaire comme l'eau, les queues hydrophobes se rassemblent en mettant leur tête polaire à l'extérieur de la structure obtenue. De tels assemblages s'appellent des micelles pour les savons et des vésicules pour les phospholipides (**Figure 5**). Ces molécules peuvent aussi former des bicouches avec les chaînes d'hydrocarbures, lesquelles, protégées par les têtes polaires, n'entrent pas en contact avec l'environnement. Ces phases lamellaires ont une extrême importance dans le cas des phospholipides, car la bicouche lipidique forme la plupart des membranes biologiques [15].

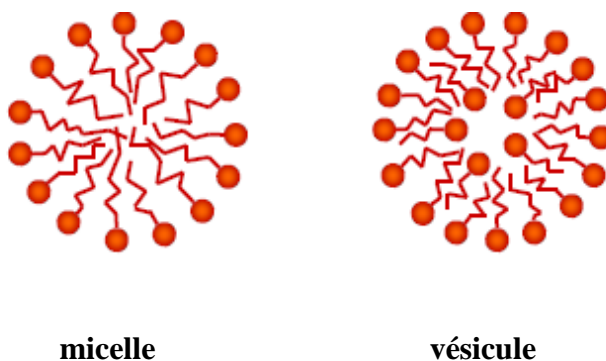


Figure 5 : Organisations de molécules amphiphiles.

En mélangeant ces molécules amphiphiles avec un solvant apolaire comme l'hexane, des structures similaires se forment. Dans ces cas-là, les têtes polaires se rassemblent entre elles en orientant les queues à la surface. Ce type d'agrégations est dénommé phase inversée.

I.4.2 Les cristaux liquides thermotropes

Les cristaux liquides thermotropes peuvent être classés en fonction de la forme des molécules qui les constituent à savoir les molécules calamitiques et discotiques [16, 17]. Le (schéma 4) montre quelques exemples de mésogènes calamitiques [18].

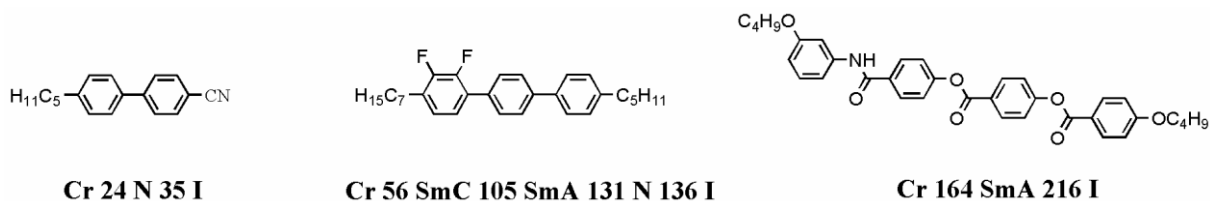


Schéma 4 : Cristaux liquides calamitiques.

L'autre type de molécules mésomorphes sont les molécules en forme de disque. De tels composés portent le nom de cristaux liquides discotiques. Un moyen d'obtenir de tels composés est d'avoir deux ou plusieurs structures annulaires liées entre elles et possédant des chaînes d'hydrocarbures à leurs extrémités. Le corps d'une molécule de type discotique typique est souvent constitué d'un benzène, d'un triphénylène ou d'un truxène avec six ou huit chaînes latérales (**Schéma 5**).

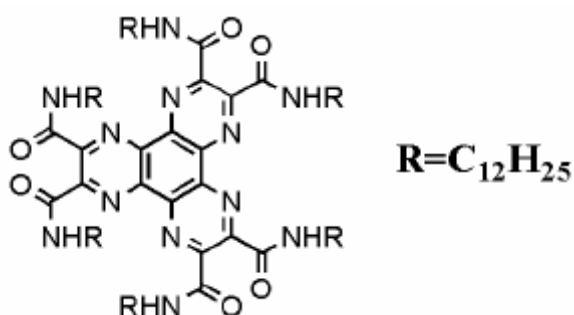


Schéma 5 : Molécule discotique [19].

Il y a encore des cas particuliers comme les molécules en forme de banane (**Schéma6**) ou les dendrimères.

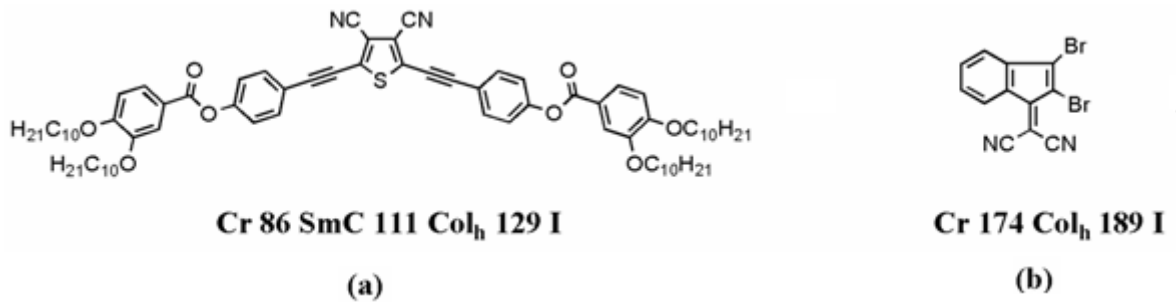


Schéma 6: Structure d'une molécule discotique, (a) Molécule en forme de banane, (b) molécule mésomorphe sans branches mésogènes [20].

Néanmoins, des assemblages entre molécules non mésogènes sont capables de remplir les conditions nécessaires pour la formation d'une phase liquide-cristalline. Des assemblages macromoléculaires utilisant des interactions non covalentes ont aussi été utilisés. Les liaisons hydrogènes ont servi au renforcement de l'ordre entre les colonnes d'une phase colonnaire [21], l'auto-assemblage ionique a servi à introduire des propriétés mésomorphes dans les chaînes latérales des molécules discotiques [22]. On peut citer encore de très rares exemples de cristaux liquides discotiques thermotropes ou lyotropes non substitués [23] (absence de partie flexible) (Schéma6).

1.5 Les polymères cristaux liquides

Ils sont constitués de groupes mésogènes, reliés entre eux de façon covalente par des chaînes macromoléculaires. Les propriétés spécifiques de tels composés résident dans leur possibilité de conférer aux matériaux correspondants un ordre et un comportement anisotrope propres aux groupes mésogènes [24].

Les polymères mésomorphes (PCL) peuvent être classés en trois familles, selon l'emplacement des mésogènes par rapport à la chaîne principale (Figure 6) :

— Dans la première famille, les groupes mésogènes sont incorporés dans la chaîne principale et sont éventuellement reliés entre eux par des liens flexibles ; les polymères ainsi obtenus sont dits à *mésogènes intracaténaire* ;

— Dans une deuxième famille, les groupes mésogènes sont greffés le long de la chaîne de polymères ; les polymères « en peigne », porteurs de groupes mésogènes latéraux, sont dits à *mésogènes extracaténares* ;

— La troisième famille correspondant à la combinaison des deux premières : certains mésogènes font partie de la chaîne principale et d'autres sont latéraux.

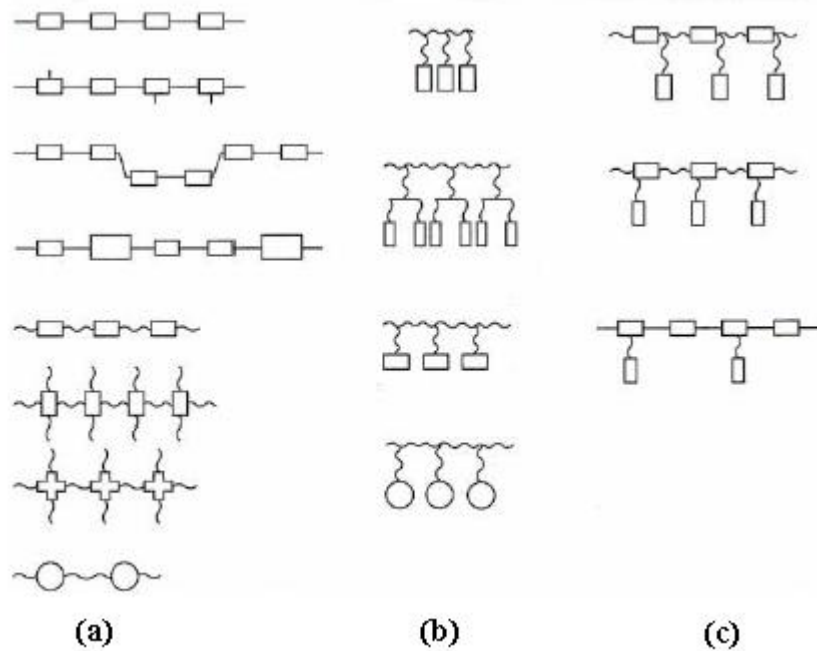


Figure 6 : Différentes familles de cristaux liquides polymères,

a- Polymères à mésogènes intracaténares.

b- Polymères à mésogènes extracaténares.

c- Polymères mixtes à mésogènes extra-et intracaténares [24].

I.6 Applications des cristaux liquides

- ✓ La première application des cristaux liquides a été la fabrication de dispositifs d'affichage, des montres aux écrans de télévision, ils ont envahis l'électronique grand public et c'est dans ce domaine que ces composés se sont le plus illustrés ces dernières dizaines d'années. C'est encore eux que l'on retrouve dans certains thermomètres changeant de couleur en fonction de la température ou encore dans des testeurs de piles... [25].

CHAPITRE .I : Généralités sur les cristaux liquides

- ✓ Les cristaux liquides étant capable de changer de couleur en fonction de l'angle d'observation, il est aussi possible de les rencontrer sur des billets de banque (**Figure7**).



Figure 7: Billets de 50 EURO.

Le "50" en bas à droite change de couleur (de mauve à vert olive ou marron) selon l'angle d'observation du billet.

- ✓ Certains cristaux liquides présentent d'intéressantes propriétés semiconductrices, laissant présager des applications dans le domaine de l'électronique moléculaire avec la préparation de transistors, de cellules solaires ou encore de diodes [26].
- ✓ Les cristaux liquides pourraient également trouver des applications dans le domaine de stockage de données selon les nouvelles techniques holographiques[27].
- ✓ Les cristaux liquides sont utilisés comme des phases stationnaires en CPG afin d'avoir une bonne séparation des molécules des mélanges en fonction de leurs géométrie.
- ✓ Les cristaux liquides sont utilisés de manière un peu plus légère pour fabriquer des tissus, des peintures ou de l'encre qui change de couleur en fonction de la température environnante. Si cela n'apporte pas réellement de réponse à un besoin technologique, on peut considérer que c'est caractéristique de la banalisation de ces nouveaux matériaux [28].

I.7 Etude bibliographique sur les cristaux liquides

- En 1973 **Zaschke et al.**, ont préparé une série qui contient le phényle pyrimidine (**schéma 7**), ces cristaux liquides ont des températures de transitions en décroissance en phase nématique avec la croissance de la longueur des bouts de chaîne [29].

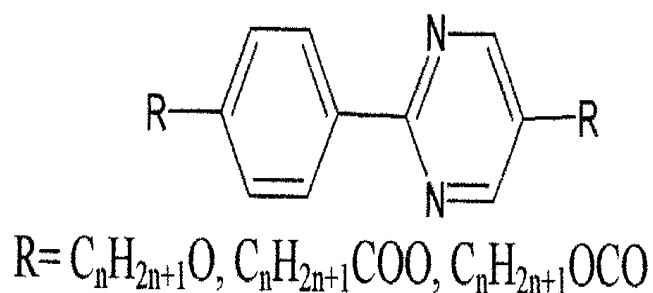


Schéma 7 : Cristal liquide avec phényle pyrimidine.

- **Hausschid et al.**, (1975). ont étudié les composés 2-(4-alkoxyphényl)-5-phényl-1,3,4- thiadiazole (**schéma 8**), ils ont observé que ces cristaux liquides donnent des phases nématiques à des basses températures de transition et que ces composés peuvent être utilisés dans les afficheurs d'écrans (*Derks Displays*)[30].

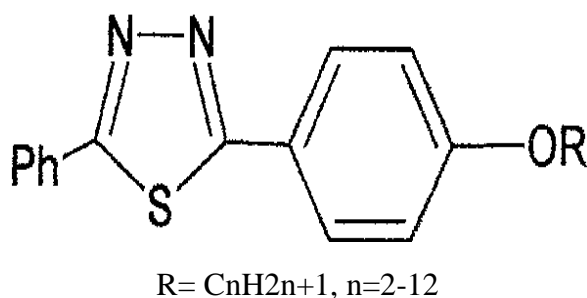


Schéma 8 : Les cristaux liquides de Hausschid.

- **Boller et al.**, (1978) ont préparé des composés (**schéma 9**) contenant des cycles hétérogènes donnant des phases nématiques avec une grande stabilité thermique [31].

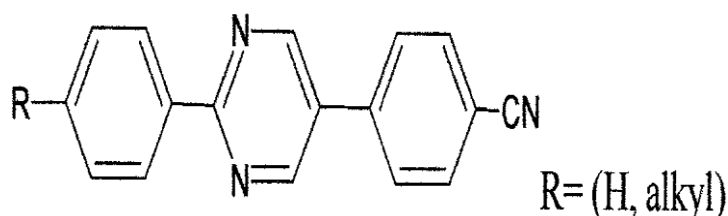


Schéma 9 : Les cristaux liquides de Boller.

- En 1990, **Mark Allen Vidensek** de l'université de (San Jose State), a synthétisé deux cristaux liquides nématique [4-(allyloxy) benzoyl] biphenyle (**schéma 10**) et 4 - [(4-(allyloxy) benzoyl) oxy]-4'- methoxy biphenyle (**schéma 11**) pour les utiliser comme phase stationnaire en chromatographie liquide à haute performance (CLHP) [32].

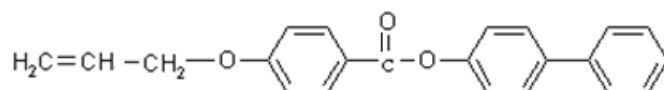


Schéma 10 : Le cristal liquide [4 - (allyloxy) benzoyl] biphenyle.

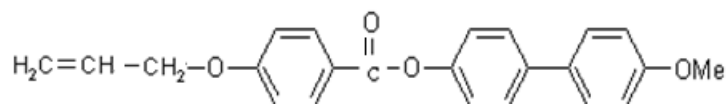


Schéma 11 : Le cristal liquide 4 - [(4-(allyloxy) benzoyl) oxy]-4'- methoxy biphenyl.

- Au cours de l'année 1995, **Zhuxu Wang**, a synthétisé deux cristaux liquides 4 - Methoxyphenyl 4 - allyloxy benzoate [MPAB] (**schéma 12**) et Cholesteryl 10-undecenoate (**schéma 13**) pour les utiliser comme phase stationnaire en chromatographie liquide à haute performance (CLHP) [33].

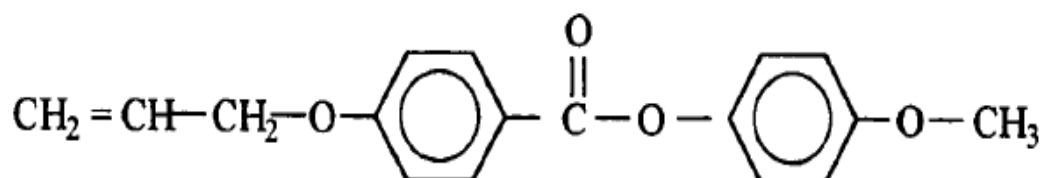


Schéma 12 : Le cristal liquide 4 - Methoxyphenyl 4 - allyloxy benzoate.

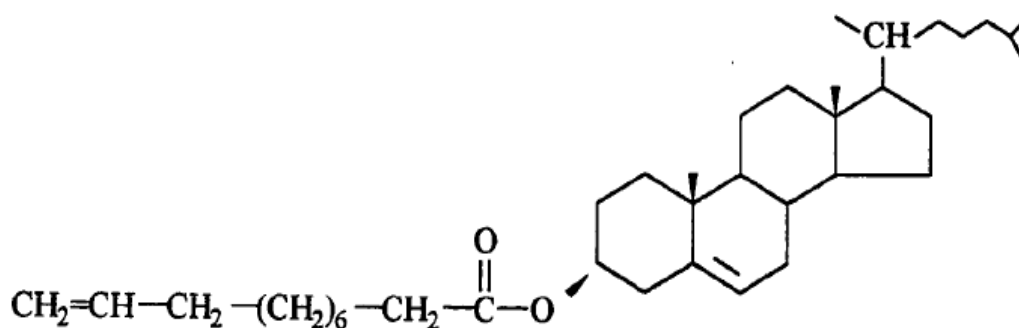


Schéma 13 : Le cristal liquide Cholestérol 10-undecenoate.

- En 2001, **Jérôme KIEFFER** de l'université Paris-sud (Orsay), et au laboratoire de chimie Structurale Organique, a synthétisé un cristal liquide (**schéma 14**) dans le cadre du rapport du stage de DEA portant sur " la Synthèse et étude de mésophases lyotropes du poly-(β-phénéthyl-L-aspartate) comme milieu RMN pour la discrimination énantiomérique " [34].

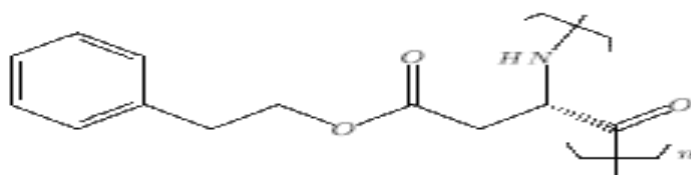


Schéma 14 : Le cristal liquide poly-(β -phénéthyl-L-aspartate).

- Trois ans après, **Jian Qiang LIU *et al.***, de l'université de Ji nan, a synthétisé deux cristaux liquides de forme star, le **schéma 15** représenté la forme de cette mésophase. Le but de leur travail c'était la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux cristaux liquides forme étoiles. Ils sont constitués d'un noyau de silicium et quatre monomères alkoxyazobenzene dans la périphérie [35].

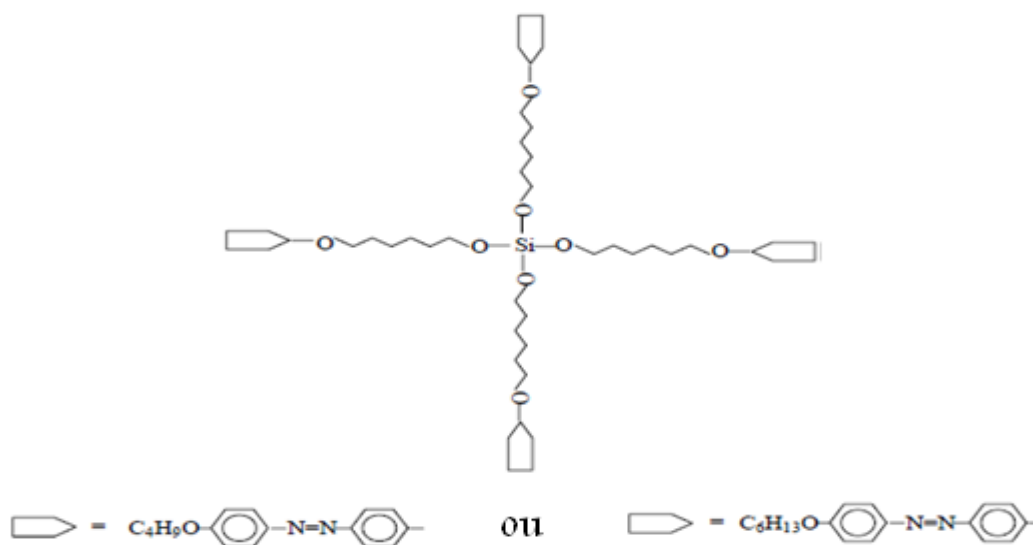


Schéma 15 : Cristaux liquides forme star.

- En 2005 à l'université de Laghouat et au laboratoire de chimie industrielle il a été synthétisé deux cristaux liquides représenté dans le **schéma 16**. L'objectif de

cette étude est la caractérisation de ce cristal liquide par les différentes méthodes d'analyses [36].

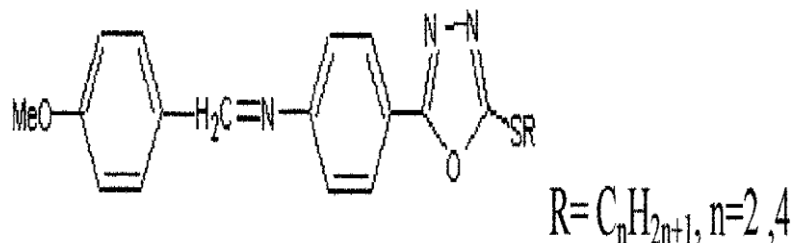


Schéma 16 : Le cristal liquide N-(4-methoxybenzylidene)-4-[5-(alkylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]aniline.

- Dans la même période, **Liliana Cseh et al.**, de l'université de Timisoara, Romania, ont synthétisé une base Schiff N, N'-bis-[4-(4'-octyloxy-benzoic)-esterbenzyliden- n-propyl]-piperazine (**schéma 17**) et l'étude de ses propriétés par point de fusion, spectroscopie IR, spectroscopie RMN et un microscope polarisant [37].

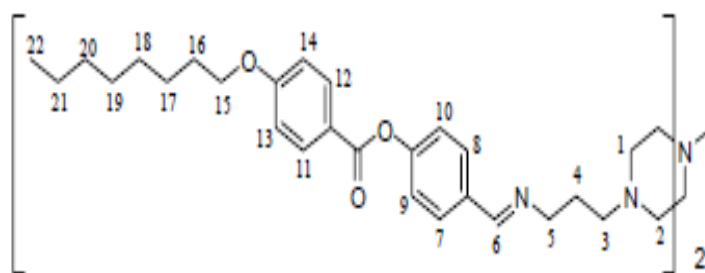
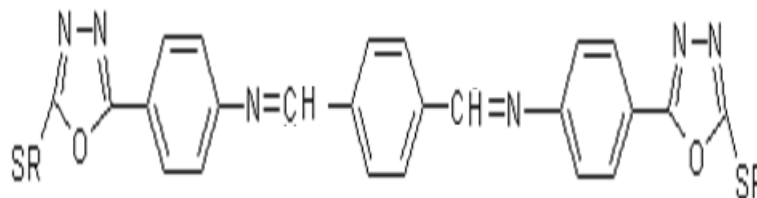


Schéma 17 : Le cristal liquide N, N'-bis-[4-(4'-octyloxy-benzoic)-esterbenzyliden- n-propyl]-piperazine.

- En 2008, à l'université de Laghouat, et au laboratoire de chimie industrielle a été synthétisé deux cristaux liquides (**schéma 18**) [38].



$$R = C_nH_{2n+1}, n=2, 4.$$

Schéma 18 : Structure du cristal liquide N,N'-[benzène-1,4-diyl]di(E)méthylidène]bis{4-[5-(alkylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]aniline}.

- Dans la même année à l'université de Lahore (Pakistan), **Zohra N. Kayani et al.**, ont synthétisé un mésogène nématique et le **schéma 19** représenté le cristal liquide étudié [39]. L'objectif de cette étude est de déterminer les propriétés électro-optiques, par différentes techniques d'analyses.

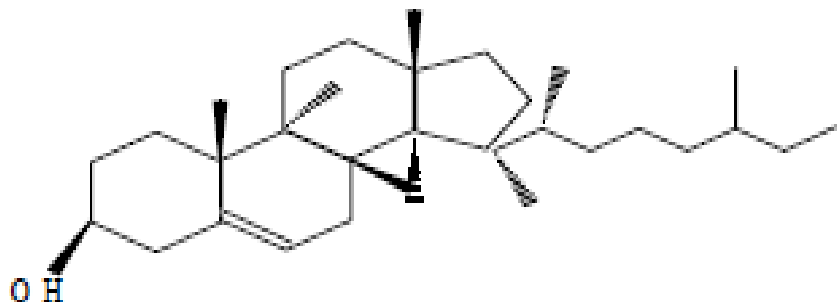


Schéma 19 : Structure du cristal liquide étudié [39].

- À l'université *Changchun* (Chine) ; il a été synthétisé une nouvelle base d'un cristal liquide ionique phase smectique (imidazolium sel) puis déterminé les caractérisations par spectroscopie IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , spectroscopie UV, Rayon X et la calorimétrie DSC et le **schéma 20** représente les deux séries de base cristal liquide ionique [40].

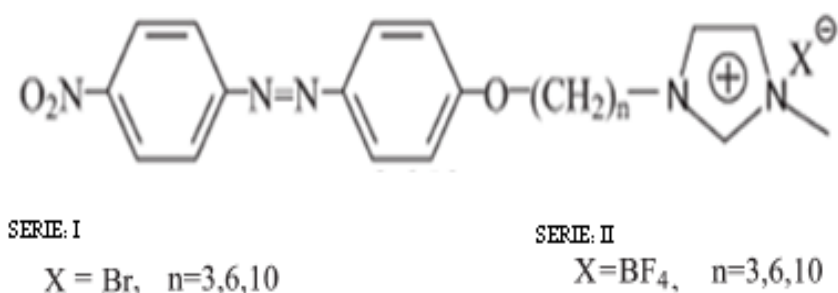


Schéma 20 : Structure d'imidasolium sel.

- En 2009 à l'université de Kuala Lumpur (Malaisie), il a été synthétisé un cristal liquide calamitique (**schéma 21** de forme de bâtonnet et du type nématique et smectique, puis caractérisé par les méthodes spectroscopiques et les propriétés mésomorphiques par le microscope polarisant et le rayon X [41].

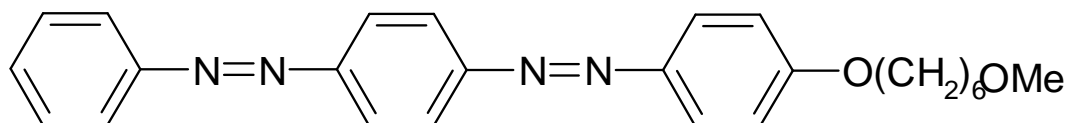


Schéma 21 : Cristal liquide hétérocyclique.

- En 2010 à l'université de Toulouse, et au laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique – IMRCP, **Lacramioara ZADOINA** a synthétisé deux types de groupes mésogènes thermotropes [42].

CHAPITRE .I : Généralités sur les cristaux liquides

Le but de ce 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 telles que les mesures calorimétriques (AED), la microscopie optique (MOP), la microscopie électronique (MET, HRTEM), les mesures magnétiques (SQuID)). Les caractérisations ont prouvé que la matrice polymère a été rendue magnétique par les deux voies de synthèse, tout en conservant les propriétés cristaux liquides.

- ✓ Cristal liquide I : 4-(3-butényloxy) phényl-4(méthoxy) benzoate, symbolisé par M41 (**schéma 22**).

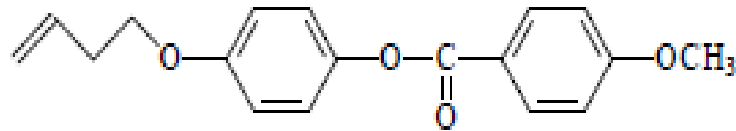


Schéma 22 : Structure du M41.

- Cristal liquide II : l'acide 4-(3-butényloxy)-phénylbenzoïque, symbolisé par Boba (**schéma 23**).

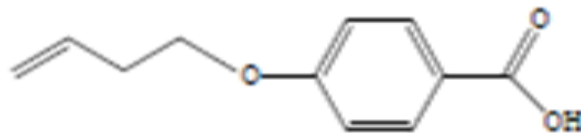
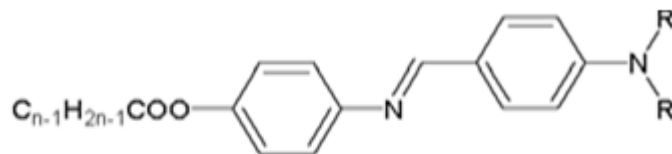


Schéma 23 : Structure du Boba.

- En commun entre l'université de Tunku Abdul Rahman et l'université de Kuala Lumpur, Malaisie. **Sie-Tiong Ha et al.**, ont synthétisé deux séries cristaux liquides (**schéma 24**) [43] :
- ✓ 4-(diméthylamino) benzylidene-4'-alkanoyloxyanilines (nDMABA).
- ✓ 4-(diéthylamino) benzylidene-4'-alkanoyloxyanilines (nDEABA).

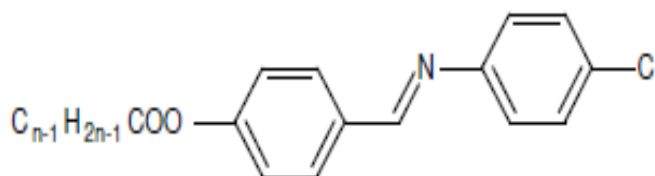


nDMABA R=CH₃, Ou n= 8, 10, 12, 14, 16 ... 18

nDEABA R=C₂H₅, Ou n= 2-8, 10, 12, 14, 16 18

Schéma 24 : Les séries cristaux liquides.

- Au cours de la même période, **Sie-Tiong Ha** de l'université de Malaya, Kuala Lumpur, Malaisie. Un nouveau mésogène a été synthétisé [44], le **schéma 25** représente la structure de ce mésogène. L'objectif de cette étude est réalisé des bases schiff ester (ou alkanoyloxy) avec substituant halogène position terminal ; puis confirmer la structure moléculaire par les techniques spectroscopiques.



nClAB

n = 2-8, 10, 12, 14, 16 18

Schéma 25: Structure du mésogène nClAB.

- En 2011 le collège de science Ahmedabad- Gujarat, Inde ; et au laboratoire de chimie il a été synthétisé un nouveau cristal liquide Cis n-Propyl-p-(p'-n-alkoxy Cinnamoyloxy) Cinnamates ; afin de l'utiliser dans le domaine médical [45] et le **schéma 26** représente sa structure.

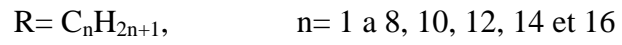
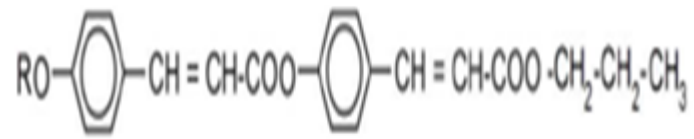


Schéma 26 : Structure du Cis n-Propyl-p-(p/-n-alkoxy Cinnamoyloxy) Cinnamates.

Références Bibliographiques

- [1] Lehmann, O. **1900**, Ann. Physik., 2, p. 648.
- [2] Sluckin, T.; Durnum, D. ; Stegemeyer, H. **2005**, in Crystals That Flow: Classic Papers from the History of Liquid Crystals, Taylor & Francis.
- [3] Lehmann, O. **1889**, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 4, p. 462.
- [4] Weygand, C. **1943**, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), p.76, A41.
- [5] Vorländer, D. **1970**; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, **1907**, p. 40.
- [6] Demus, D. **2001**. Mol. Cryst. And. Liq. Cryst. 364, 25.
- [7] Volta, A. **1800**, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, part I, p. 403.
- [8] Vorländer, D. **1923**, Z. Phys. Chem.105, 211; Voigt, H.; (D. Vorländer), **1924**, Ph. D. Thesis, Halle.
- [9] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. **1977**, Suresh, *Pramana*, 9, p.471-480.
- [10] P. Barois. **1996**, Cristaux liquides. Techniques de l'ingénieur n° A1325.
- [11] Paulo Fernandes. **2007**, Nouvelles études structurales de cristaux liquides par réflectivité et diffraction résonante des rayons X, thèse du doctorat, université de Bordeaux I, France.
- [12] G. Friedel. **1922**, Etats mésomorphes de la matière, Annale de Physique, 18, p. 273.
- [13] A.M. Levelut, J. Chim. **1983**, Phys, 80, p.149.
- [14] Dierking, I. **2003**, Textures of Liquid Crystals, WILEY-VCH, Druckhaus Darmstadt GmbH, Darmstadt.
- [15] Collings, P. J.; Hird, M. **1997**, Introduction to liquid crystals chemistry and physics, Taylor & Francis, London etc.
- [16] Tschierske, C. J. **1998**, Mater. Chem, 8, p.1485.
- [17] Tschierske, C. J. **2001**, Mater. Chem, 11, p.2647.
- [18] Kajitani, T.; Kohmoto, S.; Yamamoto, M.; Kishikawa, K. 2004, Chem. Mater, 16, p.2329.
- [19] Basurto, S.; Garcia, S.; Neo, A. G.; Torroba, T.; Marcos, C. F.; Miguel, D.; Barbera, J.; Ros, M. B.; de la Fuente, M. R. **2005**, Chem. Eur. J, 11, p. 5362.
- [20] Eichhorn, S. H. **2002**, Paraskos, A. J.; Kishikawa, K.; Swager, T. M. J. Am. Chem. Soc, 124, p.12742.
- [21] Gearba, R. I.; Lehmann, M.; Levin, J.; Ivanov, D.A.; Koch, M. H. J.; Barbera, J.; Debije, M. G.; Piris, J.; Geerts, Y. H. **2003**, Adv. Mater, 15, p.1614.
- [22] Kadam, J.; Faul, C. F. J.; Scherf, U. **2004**, Chem. Mater, 16, p.3867.
- [23] Barbera, J.; Rakitin, O. A.; Ros, M. B.; Torroba, T. **1998**, Angew. Chem., Int. Ed. Engl, 37, p.296.
- [24] CHIPELLINI (E.) et LENZ (R.W.). **1989**, Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press Vol. 5, p. 701,
- [25] Xinyu Zhu, Z. G., Thomas X. Wu, and Shin-Tson Wu J. **2005**, Display Technology, 1, 15.
- [26] Sergeev S., Pisula W., Geerts Y.H. **2007**, Chem. Soc. Rev, 36, p.1902.
- [27] Matharu A.S., Jeeva S., Ramanujam P.S. **2007**, Chem. Soc. Rev, 36, p. 1868.
- [28] Goto, H.; Akagi, K. **2006**, Chem. Mater, 18, p. 255.
- [29] H. Zschke, H. Schubert, F. Kusc, and D.Dinger; J.Prakt. **1973**, Chem, 315-313.
- [30] J. Hausschild, H. Kress, H. Schubert and D. Demus. **1975**, Ger (East), 117014.
- [31] A. Boller, M. Cereghetti and H. Scherrer ; J. Org. **1978**, Chem, 33(b4), 433.
- [32] Mark Allen Vidensek, **1990**, The synthesis and characterization of bonded liquid crystal stationary phases for in high performance liquid chromatography, mémoire Master, université de San Jose State.

- [33] Zhuxu Wang. **1995**, synthesis and characterization of liquid crystal-like stationary phases for high performance liquid chromatography, mémoire Master, université de San Jose State.
- [34] Jérôme Kieffer. **2000/2001**, Synthèse et étude de mésophases lyotropes du poly-(β -phénéthyl-L- aspartate) comme milieu RMN pour la discrimination énantiomérique, rapport du stage de DEA université de Paris-sud (Orsay).
- [35] Jian Qiang LIU, Qi Zhen ZHANG et Jing Zhi ZHANG. **2004**, Synthesis and Characterization of Star-like Liquid Crystals Centered by Silicon, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University Ji nan 250100.
- [36] M.Siham. **2005**, Synthèse et caractérisation de deux nouveaux cristaux liquides monomériques, mémoire d'ingénieur, université de Laghouat.
- [37] Liliana Cseh, C. Csunderlik et Otilia Costisor. **2005**, New Compound with Potential Liquid Crystal Properties. III. Synthesis, Characterization and Mesomorphic ordering of N,n'-bis-[4-(4'-octyloxy-benzoic)-ester-benzyliden-n-propyl]-piperazine, Institute for Chemistry Timisoara of the Romanian Academy, 24 Bv. M. Viteazul.
- [38] BOUZIDI et BEN DAHGANE. **2008**, Mémoire d'ingénieur, université de Laghouat.
- [39] Zohra N. Kayani, Saira Riaz, Shahzad Naseem. **2008**, Synthesis and Degradation Studies of Nematic (N*) Liquid Crystals, Centre for Solid State Physics, University of the Punjab, Lahore, Pakistan.
- [40] Qixian Zhang, Liansheng Jiao, Changsheng Shan, Peng Hou, Bin Chen, Xiaoyu Xu et Li Niu. **2008**, Synthesis and characterisation of novel imidazolium-based ionic liquid crystals with a p-nitroazobenzene moiety, University Changchun, China.
- [41] Sidik Silong, Abdulsalam Abubakar Salisu, Muhamad Zaki Ab Rahman, Lutfor Rahman and Mansor Ahmad. **2009**, Nematic and Smectic Mesophase from Calamitic Bisazobenzene Liquid Crystal: Synthesis and Characterization of 1- Methoxyhexyloxy-4'-(4-Phenylazo) Azobenzene Hybrid Molecule, School of Science, University Malaysia Sabah, Locked Bag 2073, 88999 Kota Kinabalu Sabah, Malaysia.
- [42] Lacramioara ZADOINA. **2010**, Composites polymère mésomorphe/nanoparticules magnétiques: vers un matériau magnéto-stimulable, thèse du doctorat, université de Toulouse.
- [43] Sie-Tiong Ha, Lay-Khoon Ong, Yasodha Sivasothy and Yip-Foo Win. **2010**, Synthesis of new schiff bases with Dialkylamino End Groups and effect of terminal braching on mesomorphic properties, l'université de Tunku Abdul Rahman et l'université de Malaya, Kuala lumpur, Malaysia.
- [44] Sie-Tiong Ha, Lay-Khoon Ong, Yasodha Sivasothy, Guan-Yeow Yeap, Peng-Lim Boey and Hong-Cheu Lin. **2010**, New Mesogenic Schiff Base Esters with Polar Chloro Substituent: Synthesis, Thermotropic Properties and X-Ray Diffraction Studies, University Tunku Abdul Rahman, Jln University, Bandar Barat, 31900 Kampar, Perak, Malaysia.
- [45] Patel R.B. and Doshi A.V. **2011**, Synthesis and Study of a New Homologous Series of Cis n-Propyl-p-(p/n-alkoxy Cinnamoyloxy) Cinnamates, Chemistry Department, K.K. Shah Jarodwala Maninagar Science College, Ahmedabad- Gujarat, India-380008.

CHAPITRE II
Les méthodes d'analyse

CHAPITRE II
Les méthodes d'analyse

II.1 Méthodes de caractérisation des cristaux liquides

II.1.1 Introduction

Actuellement, l'analyse des propriétés mésomorphes ne pose pas trop de problèmes. Depuis les premières découvertes de Reinitzer, ont été développées et appliquées des nouvelles méthodes d'identification et de caractérisation de mésophases. Grâce à celles-ci, des nouvelles classes de phases liquides cristallines ont été découvertes. Actuellement on utilise dans ce domaine différents types de technique d'analyse.

II.1.2 Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [1, 2]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [3, 4]. 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 [5].

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par convention, les spectres infrarouge obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} :

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda (\text{m})}$$

Par abus de langage, ce nombre est parfois appelé « fréquence de vibration » ce qui s'explique par la proportionnalité entre fréquence et longueur d'onde :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{et} \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

II.1.3 La spectromètre de Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort.

L'absorption de la radiation pousse le spin nucléaire à se réaligner ou à retourner dans la direction de la plus haute énergie. Après avoir absorbé l'énergie, les noyaux atomiques réémettront une radiation RF et retourneront à leur état initial de moindre niveau d'énergie.

Le principe de la RMN est le suivant : les noyaux atomiques dotés d'un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, auront un spin nucléaire intrinsèque. Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes et l'application d'un champ magnétique facilite la levée de dégénérescence des spins nucléaires. Un noyau atomique dont le spin est aligné avec le champ aura une moindre énergie que lorsque son spin est aligné dans la direction opposée du champ [6].

L'énergie d'une transition de RMN dépend de la force du champ magnétique ainsi que d'un facteur de proportionnalité caractérisant chaque noyau appelé rapport gyromagnétique. L'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule a tendance de perturber le champ magnétique local exercé sur ce noyau et a affecté son énergie de transition exacte. Cette dépendance de l'énergie de transition vis-à-vis de la

position d'un atome particulier dans une molécule rend la RMN extrêmement utile pour la détermination de la structure des molécules.

La spectroscopie par RMN constitue l'un des plus puissants instruments de détermination de la structure des espèces organiques aussi bien qu'inorganiques. Cette technique s'est également montrée utile dans la détermination quantitative des espèces absorbantes.

II.1.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. A chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme). Cette signature unique permet donc une caractérisation et une identification de toutes les phases [7].

Il existe trois grands types d'application :

-Détermination très précise de structures cristallines à partir des diffractogrammes : les positions atomiques à l'intérieur de la maille cristallographique peuvent ainsi être obtenues avec une précision de l'ordre de 10^{-3} nm.

-Détermination des constituants cristallisés d'un mélange : le diffractogramme d'un mélange est le résultat de la superposition des diffractogrammes de chacune des phases en présence ; la comparaison avec la base de données permet de mettre en évidence la présence de chacun des constituants du mélange.

-Suivi de l'évolution d'une structure cristalline en fonction de différents types de traitements (thermique, chimique,...), lorsque ces traitements influent sur la structure.

Les domaines d'application sont très variés : chimie, physique, métallurgie, géologie,...

II.1.5 Calorimétrie différentielle à balayage

La (DSC) est une technique qui permet de déterminer la température et la chaleur échangée entre l'échantillon et l'environnement quand l'échantillon est soumis à une variation linéaire de température en fonction de temps.

L'appareil DSC est composé de deux creusets dont l'un est vide (référence) et l'autre contient l'échantillon à mesurer. La mesure de la différence de flux de chaleur nécessaire au maintien de l'échantillon à la même température que celle de la référence

lors du chauffage (ou du refroidissement) est enregistrée. Les transformations qui interviennent se traduisent par un pic (endothermique ou exothermique) et l'intégration de ce pic par rapport au temps permet d'évaluer la chaleur de réaction mise en jeu quand le matériau est soumis à une variation de température linéaire sous atmosphère contrôlée (argon, hélium). Les échanges calorifiques qui se produisent sous pression constante reviennent à mesurer la différence d'enthalpie ($dH=dQ$) entre les deux creusets [8].

II.1.6 Chromatographie sur couche mince

La chromatographie est une méthode physique de séparation de mélanges 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.

La chromatographie sur couche mince (CCM) ou sur plaque, est effectuée surtout en vue d'une analyse d'un mélange [9].

La phase stationnaire solide est fixée sur une plaque, et la phase mobile liquide, nommée éluant, est un solvant ou un mélange de solvants.

On dépose sur la phase fixe une petite quantité du mélange à séparer et on met cette phase au contact de la phase mobile.

La phase mobile migre de bas en haut, par capillarité, le long de la phase fixe en entraînant les constituants du mélange. C'est le phénomène d'élution, qui permet la séparation des constituants du mélange à analyser.

Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale (R_f) :

$$R_f = (\text{hauteur de la tâche} / \text{hauteur du front du solvant})$$

Chaque tâche correspond à un constituant et on l'identifie par comparaison du R_f avec un témoin (une même substance migre à la même hauteur dans des conditions opératoires identiques; même R_f).

II.1.7 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 [10].

II.1.8 Microscope polarisant

La microscopie optique est certainement l'outil le plus précieux pour l'identification des différentes mésophases. Chacune d'entre elles développe, en effet, une texture caractéristique à travers la lumière polarisée du microscope. Un expérimentateur exercé est ainsi capable de distinguer au microscope la formation des différentes phases smectiques et nématiques [11].

II.2 Chromatographie en phase gazeuse

II.2.1 Définition

Le principe de la séparation par C.P.G consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases. L'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire [12].

II.2.2 Description d'un chromatographe

Un chromatographe est constitué (**figure 8**) de trois organes essentiels :

L'injecteur, le détecteur et la colonne.

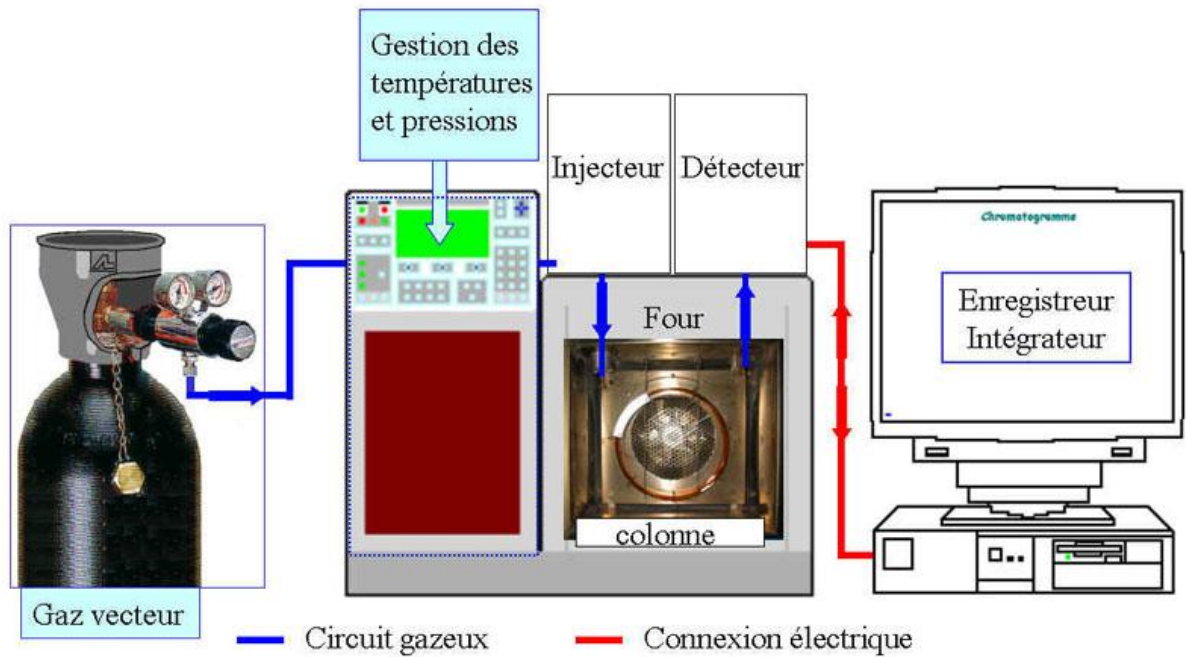


Figure 8 : Constitution du chromatographe en phase gazeuse.

II.2.2.1 Injecteur

Il sert à l'introduction du mélange à analyser dans la colonne.

Cette opération est faite à l'aide :

- d'une micro seringue - pour les liquides et les solutions.
- d'une vanne à boucles - pour les mélanges gazeux.

La chambre d'injection doit être à une température plus élevée que celle de la colonne pour faciliter l'évaporation des échantillons. La température idéale est celle qui est 20°C plus élevée que le point d'ébullition de la substance la moins volatile.

Le choix de l'injecteur est dicté par le type de colonne utilisée (remplie ou capillaire) et par la nature des produits à séparer (leur résistance à la décomposition lorsqu'ils sont soumis à de hautes températures).

Il y a essentiellement deux techniques d'injection, si on ne tient pas compte de la vanne à boucles: la vaporisation directe "dans la colonne" et l'introduction dans la colonne d'une fraction de ce qui est injecté (split/splitless). Cette dernière technique 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 [13].

II.2.2.2 Détecteur

Il permet de mettre en évidence le passage des différents gaz séparés par la colonne. La détection peut être basée sur des techniques de mesures différentes. Les détecteurs le plus utilisés en CPG sont celui à conductibilité thermique appelé catharomètre et celui à ionisation de flamme. Sa température est généralement la même que celle de l'injecteur. Le **tableau 1** représente les types de détecteurs avec leurs caractéristiques.

Tableau 1 : Types de détecteurs.

Détecteur	Sélectivité, produits détectés	sensibilité
Ionisation à flamme FID	La pluparts des composés organiques	10^{-10} g
Conductibilité thermique TCD	universel	10^{-8} g
Capture d'électrons ECD	Halogénés, nitrates, nitriles, peroxydes, anhydrides, organométalliques.	10^{-13} g
Photométrie de flamme FPD	Soufrés, phosphorés	10^{-10} g
Thermo-ionisation TID	Azotés, phosphorés	10^{-11} g
Photo-ionisation PID	Oxygénés, soufrés, organométalliques.	10^{-12} g
Spectrométrie de masse MS	universel	10^{-10} - 10^{-16} g

II.2.2.3 Colonne

C'est l'organe principal. Elle est constituée d'un tube de diamètre intérieur de l'ordre du millimètre [13].

Ce tube contient la phase stationnaire constituée par un liquide adsorbant fixé sur un solide inerte (ex : brique pilée, alumine etc... soigneusement calibrée).

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

a. Colonnes remplies

Les colonnes 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. Ces colonnes sont maintenant très peu employées.

b. Colonnes capillaires

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 ou 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.

II.2.3 Analyse qualitative en CPG

Si on injecte un mélange de plusieurs liquides dans la colonne par l'intermédiaire de l'injecteur, ces liquides sont transformés en gaz, lesquels sont entraînés dans la colonne par le gaz vecteur. La phase stationnaire selon sa constitution, va plus ou moins retenir sélectivement chacun des produits. Les vitesses de progression seront différentes pour chaque constituant. Nous arriverons ainsi à éluer le mélange, c'est à dire à séparer dans l'espace et dans le temps les différents composants du mélange [14].

On appelle coefficient de partage K pour un constituant X :

$K = (\text{Masse de constituant X par unité de volume de phase stationnaire} / \text{Masse de constituant X par unité de volume de phase mobile})$

Ce coefficient de partage est un des paramètres qui conditionne la durée de parcours de chaque constituant dans la colonne.

Si les autres paramètres (température, débit gazeux) sont constants, alors pour un mélange à analyser, la durée de parcours sera différente pour chaque constituant si leurs coefficients de partage sont différents. Cette durée est appelée temps de rétention.

Moyennant un étalonnage préalable avec des produits purs, la CPG permet donc l'analyse qualitative des constituants d'un mélange.

a. Allure du chromatogramme

- Un chromatogramme correct est composé de pics de forme symétrique, pas trop larges et bien séparés.
- C'est en jouant sur les conditions opératoires que l'on arrive à un tel chromatogramme.
- Les facteurs favorables à une bonne séparation sont :
 - des temps de rétention suffisamment différents (choix de la colonne).
 - des pics peu élargis.

b. Différence entre temps de rétention

Le principal paramètre est la différence entre les coefficients de partage de chaque constituant. Ce dernier dépend beaucoup de la température et de la longueur de la colonne.

Une diminution de la température du four entraîne une augmentation du temps de rétention.

Une augmentation de la longueur de la colonne augmente les temps de rétention mais s'accompagne souvent d'un élargissement des pics.

C. Largeur des pics

L'obtention de pics larges est due au fait que les multiples équilibres de répartition des constituants entre les deux phases (liquide et gazeuse) durant leur séjour dans la colonne, au lieu de s'établir sur une longueur extrêmement faible de la colonne s'établissent en fait sur une longueur non négligeable que l'on appelle plateau théorique.

II.2.4 Analyse quantitative en C.P.G

Une fois identifié(s) le (ou les) soluté(s) intéressant(s), le chromatogramme permet aussi une analyse quantitative grâce à la relation :

$$m_i = K_i A_i$$

m_i : masse du soluté i injecté
 A_i : aire du pic représentant ce soluté
 K_i : coefficient de proportionnalité

Il est donc nécessaire de déterminer pour chaque soluté la valeur de K_i

K_i dépend en outre du débit gazeux, de la température du détecteur ainsi que de l'intensité du courant qui le traverse [14].

II.2.4.1. Mesure de l'aire des pics

On utilise soit la triangulation manuelle soit l'intégration automatique qui est la plus utilisée.

Quand les pics sont très pointus et très étroits, on peut se contenter des mesures des hauteurs H qui sont proportionnelles aux aires.

II.2.4.2 Détermination du coefficient de proportionnalité

Il est impossible avec les chromatographes courants de calculer le coefficient de proportionnalité par mesure directe de l'aire du pic enregistré quand on introduit une masse exacte, connue, d'un soluté d'un injecteur. Les seringues d'injection ne permettent pas de repérer le volume d'échantillon avec une précision suffisante. On aura donc recours à des méthodes d'étalonnage, qui, comme en analyse qualitative, feront de la chromatographie quantitative un procédé relatif vis-à-vis de substances connues. Voici les principales méthodes utilisées.

A. Normalisation interne

On considère ici, en première approximation, que tous les K_i sont égaux (principalement dans les séries homologues telles qu'alcanes, alcools, etc...). On obtient alors les pourcentages en masse de chaque soluté de la manière suivante:

$$Y_i\% = (A_i / \sum A_i) * 100$$

B. Méthode des ajouts dosés

Le principe est le suivant: on prend d'abord le chromatogramme du mélange de solutés à étudier. Admettons que l'on cherche à déterminer le pourcentage en masse du composé n° 2. On va obtenir l'aire du pic correspondant A_2 et l'on détermine également celle d'un pic voisin, par exemple A_3 . On pèse ensuite exactement une masse M de ce mélange voisine de 1g par exemple. Puis on y rajoute une masse m_0 du composé n°2, connue exactement, voisine de 300 mg environ. Le chromatogramme du nouveau mélange donne deux aires A_2' et A_3' .

Démontrons maintenant le résultat suivant:

$$\text{Pourcentage de masse} = m_0 * 100 / (M * ((A_2' * A_3 / A_2 * A_3') - 1))$$

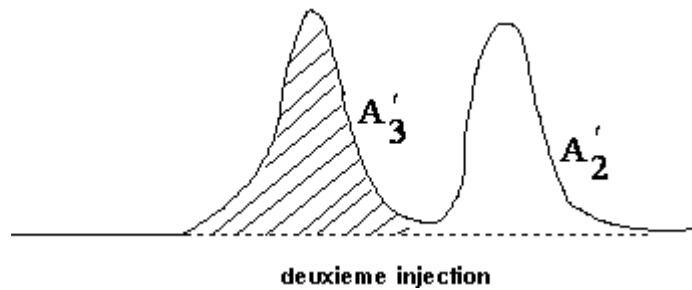
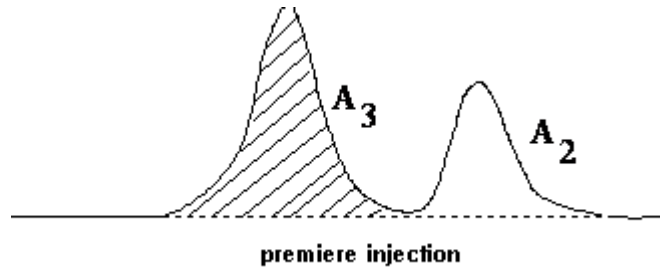
Soit M_0 la masse initiale de mélange et m_{0i} les masses des divers constituants de ce mélange. On en pèse exactement une fraction M qui contient les masses m_i des constituants. Grâce à la seringue chromatographique, on injecte dans la colonne une masse μ contenant les masses μ_i des constituants. Nous allons nous intéresser aux constituants n°2 et n°3. Comme les rapports des masses des constituants d'un mélange se conservent dans toute fraction de ce mélange, il vient:

$$m_{02} / M_0 = m_2 / M = \mu_2 / \mu \quad \text{et} \quad m_{03} / M_0 = m_3 / M = \mu_3 / \mu \quad (1)$$

CHAPITRE .II : Les méthodes d'analyse

A la masse M prépesée, on rajoute alors une masse m_0 pesée précisément de composé n°2. En appelant μ' la masse injectée et μ'_i les masses des constituants de μ' , il vient:

$$m_3 / (M+m_0) = \mu'_3 / \mu' \quad \text{et} \quad (m_2+m_0) / (M+m_0) = \mu'_2 / \mu' \quad (2)$$



En admettant que tout ce qui a été injecté sort de la colonne, on a :

$$\mu_2 = K_2 * A_2 \quad , \quad \mu'_2 = K_2 * A'_2 \quad , \quad \mu_3 = K_3 * A_3 \quad , \quad \mu'_3 = K_3 * A'_3$$

D'où nous éliminons les constantes de proportionnalité:

$$\Rightarrow \mu_2 / \mu'_2 = A_2 / A'_2 \quad \text{et} \quad \mu_3 / \mu'_3 = A_3 / A'_3$$

Le rapport de ces égalités donne:

$$(\mu_2 / \mu'_2) * (\mu'_3 / \mu_3) = (A_2 / A'_2) * (A'_3 / A_3) \quad (3)$$

(1) et (2) nous donnent d'autre part:

$$\mu_3' / \mu_2' = m_3 / (m_2 + m_0) \quad \text{et} \quad \mu_2 / \mu_3 = m_2 / m_3 \quad (4)$$

En combinant (3) et (4), nous obtenons une relation où seul m_2 est inconnu:

$$(m_2/m_3) * (m_3/m_2+m_0) = A_2 * A_3' / A_2' * A_3 = m_2/m_2+m_0$$

$$\Leftrightarrow \quad m_2 = m_0 / ((A_2' * A_3 / A_2 * A_3') - 1)$$

Le pourcentage en masse de 2 dans le mélange est donc:

$$\text{Pourcentage de masse} = m_0 * 100 / (M * ((A_2' * A_3 / A_2 * A_3') - 1))$$

La méthode demande une bonne linéarité de la réponse du détecteur chromatographique, ce qui n'est pas toujours le cas. Nous supposons cependant que le détecteur utilisé en TP, le catharomètre, présente cette qualité.

C. Étalonnage interne

Dans cette méthode, on compare individuellement chacun des pics à évaluer au pic d'une substance étalon E , convenablement choisie, introduite en proportion connue dans le mélange à analyser. Il convient évidemment que le pic étalon ne soit confondu avec aucun des pics du chromatogramme.

On peut écrire :

$$m_e = K_e * A_e \quad \text{soit ;} \quad m_i/m_e = (K_i/K_e) * (A_i/A_e) ;$$

On définit alors $K_{i/e} = K_i / K_e$

On calculera donc la réponse de chaque soluté concerné par rapport à l'étalon. La méthode est générale. Elle est précise et reproductible.

Elle suppose néanmoins le choix d'un étalon qui, outre la nécessité de ne pas chevaucher avec les autres solutés, doit donner un pic de valeur de rétention proche de celle du pic à mesurer, d'aire approximativement égale à celle du pic du soluté et dont la réponse doit se situer dans la zone de linéarité du détecteur utilisé.

II.2.5 La chromatographie en phase gazeuse inverse

L'expression « chromatographie en phase gazeuse inverse ; CPGI » signifie l'étude de la phase stationnaire au moyen de solutés auxiliaires au lieu de l'analyse du mélange des solutés au moyen d'une phase stationnaire, il s'agit donc de l'emploi de molécules volatiles pour explorer une phase bi ou tridimensionnelle.

La plus importante des paramètres susceptibles de modifier l'état physique des phases est la température. Les transitions parfois nombreuses que subissent les cristaux liquides dans l'échelle des températures constituent un domaine scientifique idéal pour l'application de la CPGI. La CPGI trouve son application pour l'étude des états de phase des cristaux liquides. Des résultats importants dans ce domaine ont été obtenus au moyen de colonnes capillaires et classiques. [15]

Références Bibliographiques

- [1].W. BRÜGEL.**1962**, An Introduction to Infrared Spectroscopy. Methuen & Co. Ltd.
- [2].N. B. COLTHUP, L. H. DALY, and S. E. WIBERLEY.**1975**, Introduction to Infrared & Raman Spectroscopy. Academic Press.
- [3].H. HAKEN and H. C. WOLF.**1995**, Molecular Physics and Element of Quantum Chemistry : Introduction to Experiments and Theory. Springer.
- [4].R. L. CARTER.**1998**, Molecular Symmetry & Group Theory. John Wiley & Sons.
- [5]. D. I. BOWERS and W. F. MADDAMS.**1989**, The Vibrational Spectroscopy of Polymers. Cambridge University Press.
- [6] J. B. LAMBERT, H. F. SHURVELL, D. A. LIGHTNER, and R. G. COOKS. **1998**, *Organic Structural Spectroscopy*. Prentice-Hall Inc.
- [7] .J.Protas.**1999**, "diffraction des rayonnements ", Dound,Paris.
- [8] J.L.Naughton, C.T.Mortimer.**1975**, "La calorimétrie différentielle à balayage, (traduit de l'anglais par G.Garrabe) IRS physical chemistry, Série 2, volume 10.
- [9].F.Souil.**1996**, « TP de chimie organique, générale, et minérale », éd. Breal, p127, 128, Paris.
- [10]. A.J.P. Martin R.L.M.**1945**, new forme of chromatography. Biochemistry Journal 35, 1358, 1368.
- [11]. Mohanty, S.**2003**, Liquid Crystals - The 'Fourth' Phase of Matter, RESONANCE, pp 52-70.
- [12]. Colin F. POOLE.**2003**, The Essence of Chromatography, Elsevier.
- [13]. Douglas A. SKOOG, F. James HOLLER, Timothy A. NIEMAN.**2003**, Principes d'Analyse Instrumentale, De Boeck.
- [14]. Francis ROUESSAC, A. ROUESSAC.**2004**, Analyse chimique, éd. Dunod.
- [15]. J.tranchant.**1995**, «Manuel pratique de CPG», éd. Masson, p 620-690.

CHAPITRE III
Partie expérimentale

CHAPITRE III
Partie expérimentale

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

III.1 Synthèse et caractérisation du cristal liquide

III.1.1 Introduction

La synthèse de ce cristal liquide et la caractérisation par FTIR et la mesure de point de fusion ainsi que l'étude par CPG ont été effectuée au laboratoire de recherche de génie des procédés et au laboratoire du département de chimie industrielle de l'université de Laghouat. La caractérisation par les autres méthodes à savoir RMN, DSC, MOP, FTIR ont été faites à l'université de Annaba, Ouargla et en France.

III.1.2 Réactifs utilisés

L'origine des réactifs et solvants utilisés au cours de ce travail est présentée dans le **tableau 2**.

Tableau 2 : Réactifs et solvants utilisés.

Réactifs et solvants	pureté	Origine
Hydroxyde de sodium	98 %	Biochem Chemopharma
Para-aminoacide-benzoïque	98%	Fluka
Acide sulfurique concentré	97%	Fluka
Hydrazide hydraté	25% d'eau	Fluka
Ethanol absolu	99,8%	Ridel-de Haen
Disulfure de carbone	99,94%	Prolabo VWR international
Acide chlorhydrique concentré	37%	Prolabo VWR international
Iodo-butane	99%	Fluka
Iodo-éthane	99%	Fluka
Hydroxyde de potassium	98 %	Fluka
Acétone	99.78 %	Biochem Chemopharma
phénol	98 %	Fluka

III.1.3 Méthodes analytiques et équipements

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

III.1.3.1 Le spectromètre FTIR

Les spectres FTIR sont enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer FTIR-600 et un spectromètre SHIMADZU FTIR-8400. Les échantillons sont préparés sur des pastilles de KBr. La longueur d'onde des bandes est exprimée en cm^{-1} .

III.1.3.2 Spectromètre RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des spectromètres MERCURY (400 MHz pour le ^1H , 100 MHz pour le ^{13}C) en utilisant le DMSO- d_6 comme solvant à température ambiante. Les valeurs des déplacements chimiques (δ) sont exprimées en ppm et les constantes de couplage (J) en Hz. La multiplicité des signaux est indiquée à l'aide des abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), dd (doublet de doublets).

III.1.3.3 Point de fusion

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

III.1.3.4 Chromatographies sur couche mince

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

III.1.3.5 Calorimétrie à balayage différentiel

Les mesures de DSC ont été faites sous atmosphère d'azote à l'aide d'un appareil PERKIN ELMER modèle DSC-7 équipé d'un calculateur électronique TADS (thermal analysis data station) qui permet de tracer la ligne de base et calculer les enthalpies équivalentes aux transitions avec une vitesse de chauffage de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, l'appareil a été

étalonné par l'élément Indium (pureté :99.9 ‰, point de fusion :156.06°C, enthalpie de fusion :28.45 J/g).

III.1.3.6 Microscopie à lumière polarisée

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

III.1.4 Les étapes de la synthèse de cristal liquide

La synthèse du cristal liquide se fait en six étapes.

III.1.4.1 Première étape (réaction d'estérification)

Elle consiste à la préparation de l'éthyl-4-amino benzoate (produit I) (**Schéma 27**).

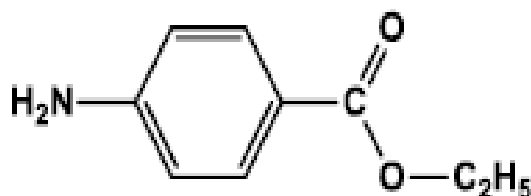


Schéma 27: La structure du L'éthyl-4-amino benzoate.

Dans un ballon de 500 ml équipé d'un réfrigérant à reflux et d'un système d'agitation, on introduit :

- 6.8g d'acide 4-aminobenzoïque ;
- 60ml d'éthanol absolu distillé ;
- On coule lentement, tout en agitant, 8ml d'acide sulfurique concentré puis on chauffe à reflux pendant 2 heures.

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

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

Une fois le produit est séché, on le recristallise dans l'éthanol ; l'ester obtenu est sous forme d'un solide blanc [1] de température de fusion $T_f = 89\text{ °C}$ (littérature: $T_f = 91\text{ °C}$) et un rendement $R = 85\%$ (littérature: $R = 89\%$) [2].

Propriétés spectroscopiques :

FTIR (KBr, cm^{-1}):1550, 1460 (C=C Ar), 3150 (C-H Ar), 3340 et 3470 (N-H amine primaire), 1290,1370 (C-N amine primaire), 1695 (C=O), 1170 (C-O-C), 2940 (C-H aliphatique, éthyle).

III.1.4.2 Deuxième étape (réaction de substitution)

Elle consiste à la préparation de 4-aminobenzohydrazide (produit II) (Schéma 28).

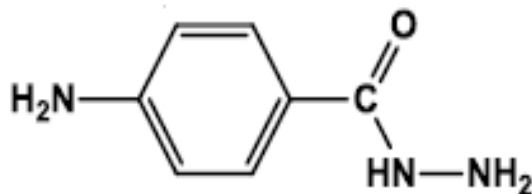


Schéma 28 : La structure du 4-aminobenzohydrazide.

Dans un ballon, on met 5g de produit I qui est solubilisé dans 12.5 ml d'éthanol en suite on ajoute au mélange 7.5ml d'hydrazine hydratée, on chauffe le mélange à reflux pendant 14 heures.

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

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

Propriétés spectroscopiques :

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3280, 3345, 3490 (-NH₂, NH Hydrazide), 1680 (CO-NH).

III.1.4.3 Troisième étape (réaction de cyclisation)

Cette étape consiste à la préparation de 5-[4-amino phenyl]-1, 3,4-oxadiazole-2-thiol (produit III) (**Schéma 29**).

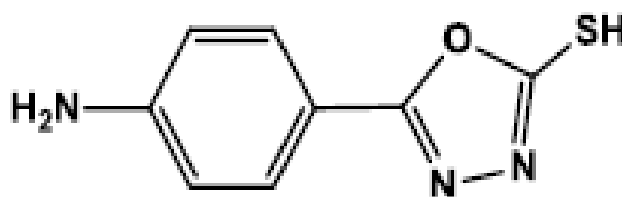


Schéma 29 : La structure du 5-[4-amino phenyl]-1, 3,4-oxadiazole-2-thiol.

Dans un ballon à fond rond et à T = 0°C, 3g de produit (II) est dissoute dans 30ml d'éthanol. Ensuite on ajoute 1.2g de KOH et on agite toujours à T= 0°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 12 heures.

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

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

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

Propriétés spectroscopiques :

FTIR (KBr, cm⁻¹): 3320, 3480 (-NH₂), 2600 (SH).

III.1.4.4 Quatrième étape (réaction d'alkylation)

Elle consiste à la préparation de 4-[5-(butylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl] aniline (produit IV) (Schéma 30).

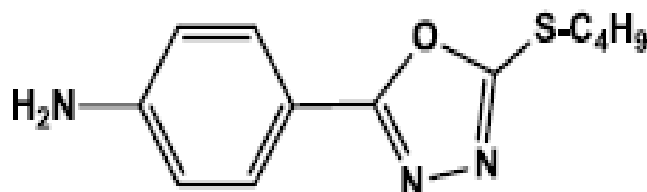


Schéma 30 : La structure du 4-[5-(butylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl] aniline.

Dans un ballon à fond rond, on met 0.5g du produit III solubilisé dans 20 ml d'éthanol, ensuite on ajoute 0.15 g d'hydroxyde de potassium KOH solubilisé dans un minimum d'une quantité d'eau distillée (2 à 3 gouttes) puis on chauffe le mélange à reflux pendant 1/2 heure avec de l'agitation.

Après on ajoute 0.8 ml d'iodo - butane C_4H_9-I goutte à goutte pour l'obtention du produit IV et on le laisse chauffer à reflux pendant 3.5 heures.

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

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

Propriétés spectroscopiques :

FTIR (KBr, cm^{-1}): 2850 - 2890 (CH, aliphatique), 1650 (C=N, oxadiazole), 1170 (C-O, oxadiazole).

III.1.4.5 Cinquième étape

Elle consiste à la préparation de 5-[4-(p-hydroxyphenyl) azophenyl]-2-butylthio-1,3,4-oxadiazole (produit V) (Schéma 31).

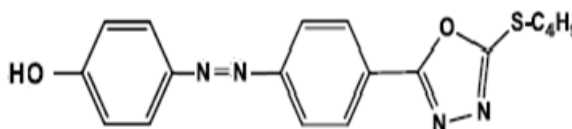


Schéma 31: La structure du 5-[4-(p-hydroxyphenyl) azophenyl]-2-butylthio-1,3,4-oxadiazol.

Ce produit se prépare en deux étapes : la première consiste à la préparation du sel de diazonium comme suit:

Dans un ballon, on met 5.2g de produit IV qui est solubilisé dans 12.8 ml d'acide chlorhydrique concentré 37% dans un bain glacé ($T=0^{\circ}\text{C}$), en suite on ajoute 8ml de nitrite de sodium (20%) goutte à goutte, sous agitation.

Dans la deuxième étape on fait dissoudre 0.022mole de phénol dans 18ml de solution d'hydroxyde de sodium (10%), puis on ajoute le sel diazonium et on laisse le mélange pendant 2 heures. On ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique avec l'éthanol, on laisse notre produit sécher à l'air libre.

Une fois le produit est séché, on le recristallise dans l'éthanol, le produit obtenu est sous forme d'un solide rouge [1] avec un rendement $R=91\%$ (littérature $R=93\%$) et une température de fusion $T_f=171^{\circ}\text{C}$ (Littérature $T_f=170$ à 173°C) [2].

Propriétés spectroscopiques :

FTIR (KBr, cm^{-1}): 2950-2900 (C-H, aliphatique), 3170 (OH), 1600-1450 (C=C aromatique) ; 1175 (C-O, oxadiazole).

III.1.4.6 Sixième étape

Elle consiste à la préparation de 5-[4-(p-éthoxy phenyl) azophenyl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole (produit VI) (Schéma 32).

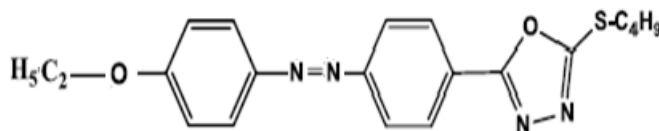


Schéma 32: La structure du 5-[4-(p-éthoxy phenyl) azophenyl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole.

Dans un ballon à fond rond, on met 0.53g du produit V solubilisé dans 18 ml d'acétone sec, ensuite on ajoute 0.83 g de carbonate de potassium, puis on chauffe le mélange à reflux pendant une heure sous agitation. Après on ajoute 0.30 mol d'iodo-éthane C_2H_5-I goutte à goutte pour l'obtention du produit VI et on le laisse chauffer à reflux pendant 12 heures.

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

Une fois le produit est séché, on le recristallise dans l'éthanol, le produit obtenu est sous forme des cristaux orange avec un rendement $R = 91\%$.

Propriétés spectroscopiques :

RMN- 1H (DMSO- d_6): δ 0.89 (t, 3H; $J = 7.2$ Hz; H-20), 1.17(t, 3H, $J = 7.2$ Hz; H-1), 1.44 (m, 2H; $J = 7.2$ Hz; H-19), 1.76 (m, 2H; $J = 7.2$ Hz; H-18), 3.32 (t, 2H; $J = 7.6$ Hz; H-17), 4.05 (q, 2H ; $J = 7.2$ Hz; H-2) 7.07-7.09 (d, 2H; $J = 8.4$ Hz; H-6, H-4), 7.38-7.40 (d, 2H; $J = 8.4$ Hz; H-7, H-5), 7.90-7.92 (d, 2H; $J = 8.8$ Hz; H-12, H-10), 7.96-7.98 (d, 2H; $J = 8.4$ Hz; H-13, H-11).

RMN-¹³C(DMSO-d₆): δ 13.36 (1C; C-20), 16.20 (1C ; C-1), 21.03 (1C; C-19), 31.04 (1C; C-18), 31.78 (1C; C-17), 55.48 (1C; C-2), 114.38 (2C; C-6, C-4), 119.94 (2C; C-7, C-5), 121.99 (2C; C-12, C-10), 127.53 (1C; C-14), 128.60 (2C; C-13, C-11), 130.89 (1C; C-8), 154.75 (1C; C-9), 162.33 (1C; C-3), 163.62 (1C; C-15), 164.97 (1C; C-16).

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

Cette partie de travail a été effectuée au laboratoire du département de chimie industrielle à l'université de Laghouat.

III.2.1 Appareillage

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

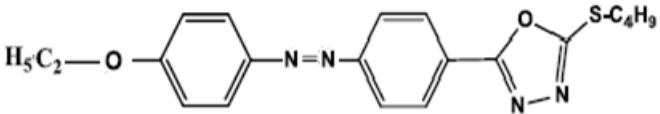
- ✓ Un détecteur FID.
- ✓ Un injecteur mode SPLIT-SPLITLESS.
- ✓ Un intégrateur mode PE NELSON model 1022.
- ✓ Une imprimante EPSON LQ 2090.

Le gaz vecteur employé est l'Argon Ar.

III.2.2 Remplissage de colonne

La colonne utilisée est une colonne capillaire en verre borosilicaté ; leur dimension, la formule de phase stationnaire et la masse imprégnée sont regroupés dans le **tableau 3**.

Tableau 3 : Dimension de la colonne, masse imprégnée et formule de la phase stationnaire utilisée.

Formule	
Nom	5-[4-(p-éthoxy phenyl) azophenyl]-2-butylthio-1,3,4-oxadiazole
Masse imprégnée (mg)	11.9
Masse molaire (g/mol)	382
Longueur de la colonne (m)	27.14

Après les opérations de dépolissage par NaCl, la désactivation par le PEG (polyéthylène glycol) et le conditionnement, la phase est imprégnée dans la colonne par la méthode dynamique, le solvant (dichlorométhane) est ensuite évaporé et enfin la colonne est conditionnée pendant 8 heures dans le four du chromatographe (de 60 à 175°C avec une vitesse de chauffage de 2°C/min).

III.2.3 Conditions opératoires

Les conditions opératoires concernent :

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

III.2.3.1 Détermination de la pression optimale

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 obtenues nous ont permis de calculer le nombre de plateaux théoriques et de tracer la courbe de Van Deemter $HEPT = f(P)$ (figure 9).

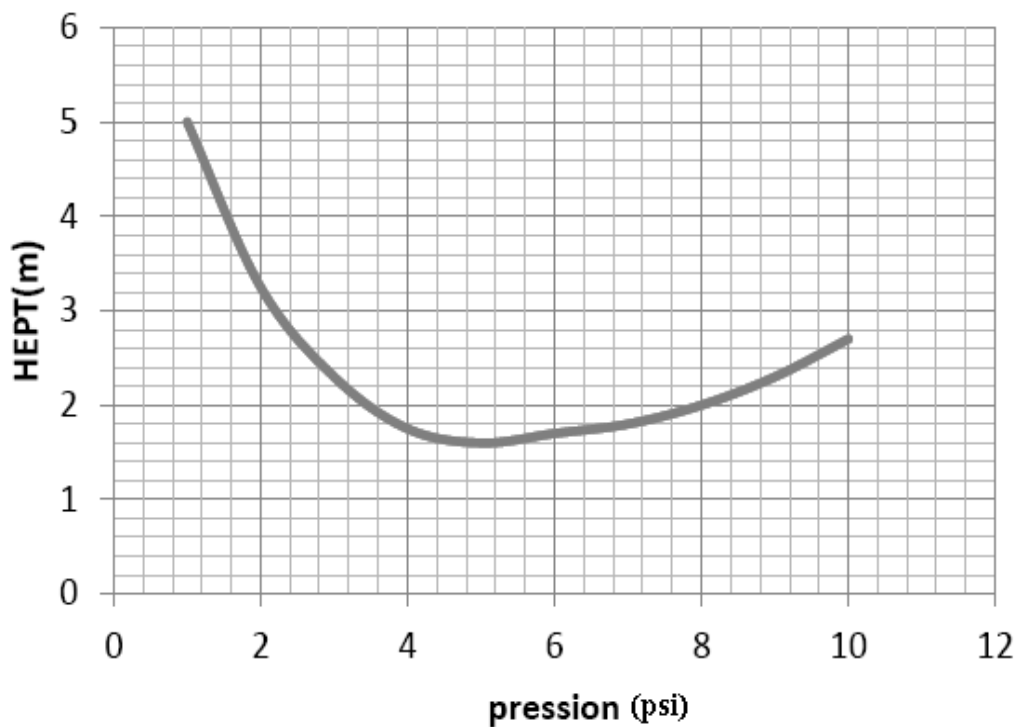


Figure 9 : La courbe de Van Deemter.

A partir de la courbe de Van deemter, on remarque que la valeur de pression optimale est de 5psi.

III.2.3.2 Mesure du débit du gaz vecteur

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

D'un autre coté on prend le débitmètre, et on introduit un peu de mousse en utilisant le snoop.

Le débit obtenu est 1.23 ml/min.

Les valeurs des pressions, les débits et les températures sont mentionnées dans le **tableau 4**.

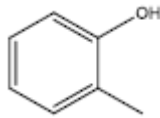
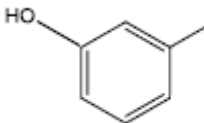
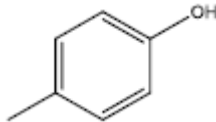
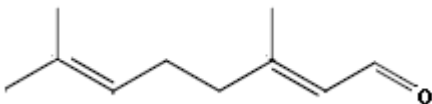
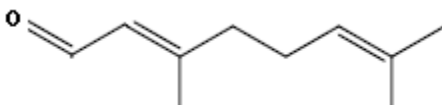
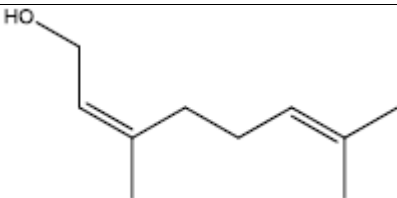
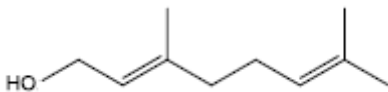
Tableau 4 : Les conditions expérimentales.

Ds (ml/min)	1.23
Pg (Psi)	6.5
Pe (Psi)	5
Ps (Psi)	14.69
Tinj (°C)	250
Tdét (°C)	250
Df (ml/min)	62.5
Dair (ml/min)	200
D _{H2} (ml/min)	20.8
T _{four} (°C)	De 50 à 175

III.2.4 Choix des solutés

Les noms, les formules et les températures d'ébullition de ces solutés sont regroupés dans le **tableau 5**.

Tableau 5 : Nom, formule et Téb des solutés injectés.

N°	NOM	Température d'ébullition (°C)	Formule
1	O-crésol	191	
2	M-crésol	202.2	
3	P-crésol	201.9	
4	Trans-citral	120	
5	Cis-citral	118-119	
6	Nérol	225	
7	Géraniol	230	

Références bibliographiques

- [1] A.I. Vogel.**1974**, «A Textbook of practical organic chemistry» longman group Limited, London, 3 rd. Edition.
- [2] L.S.Ibrahim.**1989**, M.Sc.Thesis,Bagdad university,Iraq.

Chapitre IV

Résultats et discussion

Chapitre IV
Résultats et discussion

IV.1 Synthèse du cristal liquide

Pour aboutir à notre but qui est la synthèse de cristal liquide (produit VI), on a réalisé six réactions chimiques (**schéma 33**) comme suivant:

- 1- Synthèse d'éthyl-4-amino benzoate (produit I) Réaction d'estérification.
- 2- Synthèse de 4-aminobenzohydrazide (produit II) Réaction de substitution.
- 3- Synthèse de 5-(4-aminophényl)-1, 3,4-oxadiazole-2-thiol (produit III) Réaction de cyclisation.
- 4- Synthèse de 4-[5-(butylsulfanyl)-1, 3,4-oxadiazol-2-yl] aniline (produit IV) Réaction d'alkylation.
- 5- Synthèse de 5-[4-(p-hydroxyphényl) azophényl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole (produit V).
- 6- Synthèse de 5-[4-(p-éthoxyphényl) azophényl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole (produit VI).

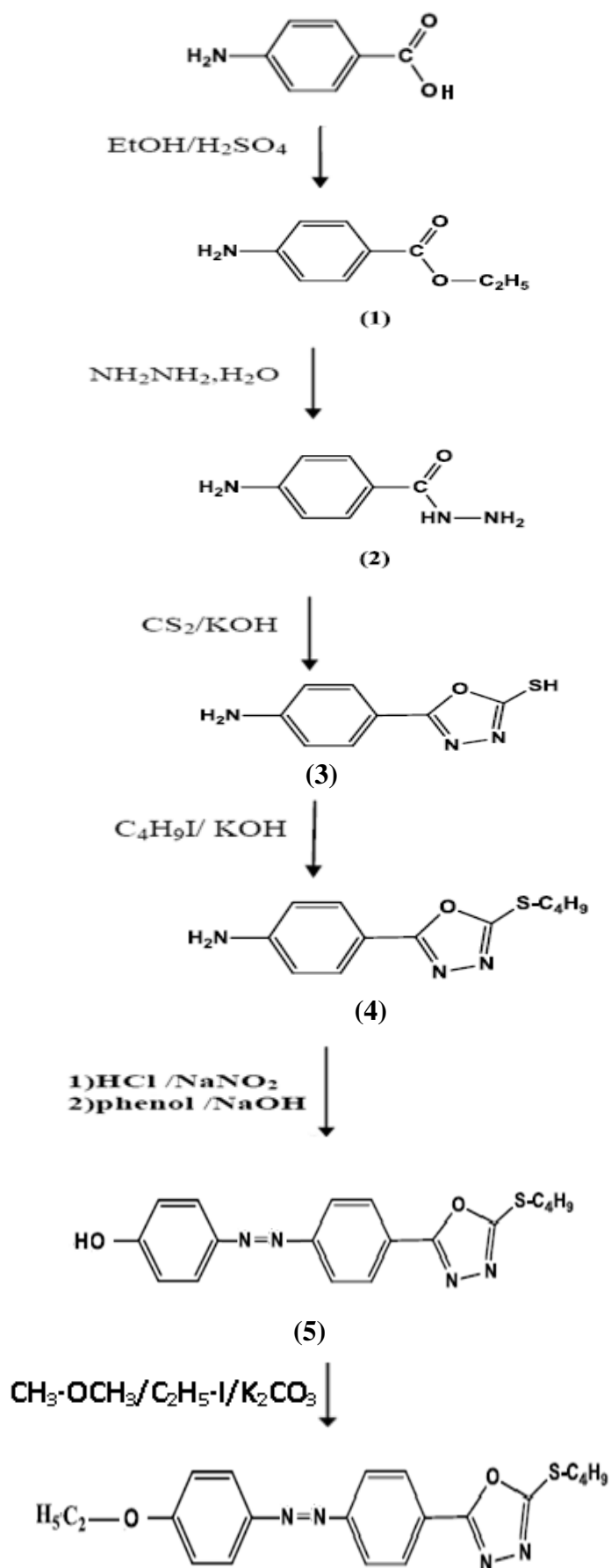


Schéma 33: Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse du cristal liquide.

IV.1.1 Synthèse et caractérisation d'éthyl-4-amino benzoate(produit I)

IV.1.1.1 Synthèse d'éthyl-4-amino benzoate (produit I)

La préparation du produit I a été faite selon la réaction d'estérification de l'acide 4-aminobenzoïque avec l'éthanol absolu distillé en présence de l'acide sulfurique concentré (**Schéma 34**).

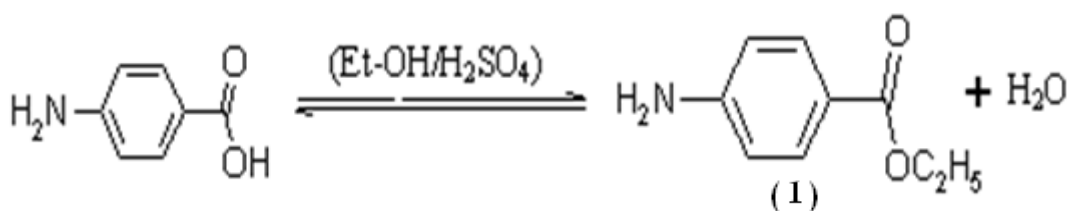


Schéma 34 : Réaction d'estérification.

- Le point de fusion trouvé est 89°C , il est proche à celui dans la littérature (91°C) avec une différence dû aux impuretés qui existent en ester.
- Le rendement est de 85 %, il est presque le même que celui de la littérature 89 %.

La synthèse du produit (I) a été effectuée selon le mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification (**Schéma 35**).

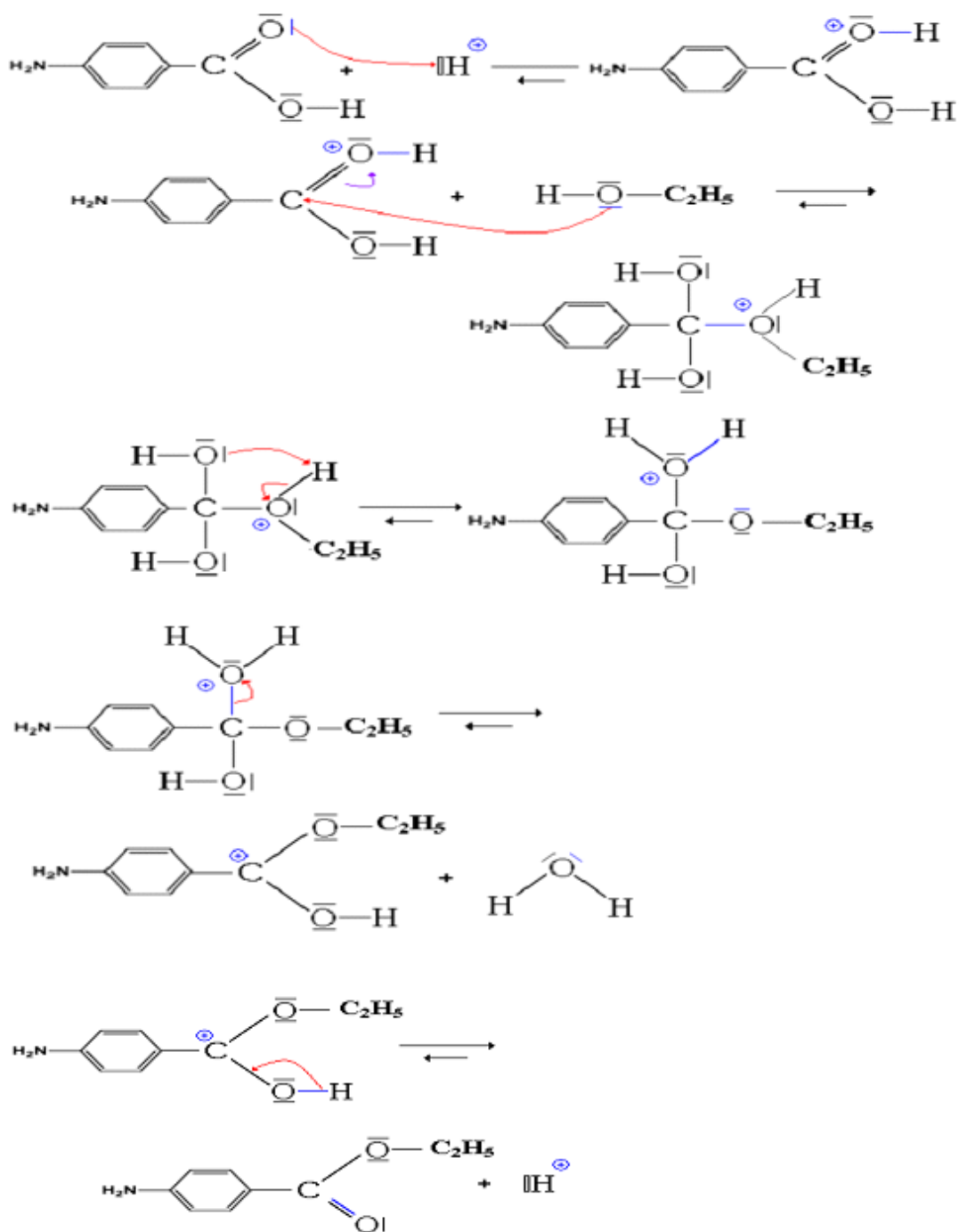


Schéma 35 : Mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification.

IV.1.1.2 Caractérisation l'éthyl-4-amino benzoate (produit I)

Pour caractériser notre produit, on a utilisé la spectroscopie infrarouge. L'analyse du spectre FTIR du produit I (**figure 10**) indique la présence d'un système aromatique donnant deux bandes d'absorption à (1550 cm^{-1}) et (1460 cm^{-1}) correspondant à la liaison (C=C) aromatique, ainsi que d'autre bande à (3150 cm^{-1}) il s'agit du (C-H) aromatique. L'apparition de deux bandes à (3340 cm^{-1}) et (3470 cm^{-1}) qui correspondent à la vibration de deux liaisons (N-H) d'une amine primaire, et deux autres bandes l'une à (1290 cm^{-1}) et L'autre à (1370 cm^{-1}) qui correspondent à la liaison (C-N) de l'amine primaire, et l'apparition d'une bande intense à (1695 cm^{-1}) 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 (1170 cm^{-1}) de la liaison (C-O-C) de l'éther, la bande de la liaison (C-H) aliphatique du groupement éthyle apparait à (2940 cm^{-1}).

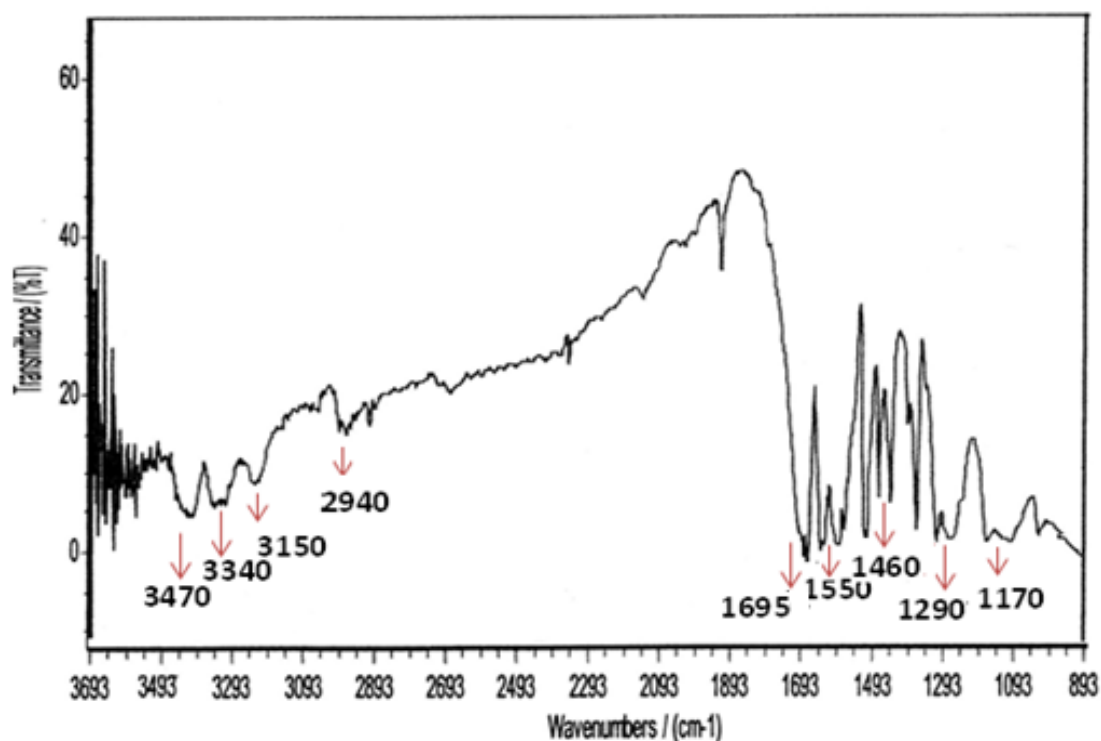


Figure 10 : Spectre FTIR du produit I.

IV.1.2 Synthèse et caractérisation de 4-aminobenzohydrazide (produit II)

IV.1.2.1 Synthèse de 4-aminobenzohydrazide (produit II)

Dans cette étape on a préparé le produit II, il y a eu substitution du groupe ester de produit I vers un groupe hydrazide, selon une réaction de substitution en présence de l'hydrazine hydratée et l'éthanol comme solvant (**schéma 36**).

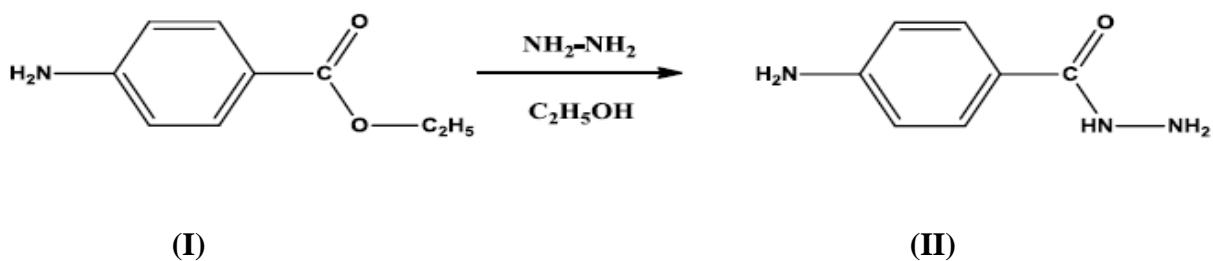


Schéma 36: Réaction de substitution.

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

La synthèse du produit (II) a été effectuée selon le mécanisme réactionnel de la réaction de substitution (**Schéma 37**).

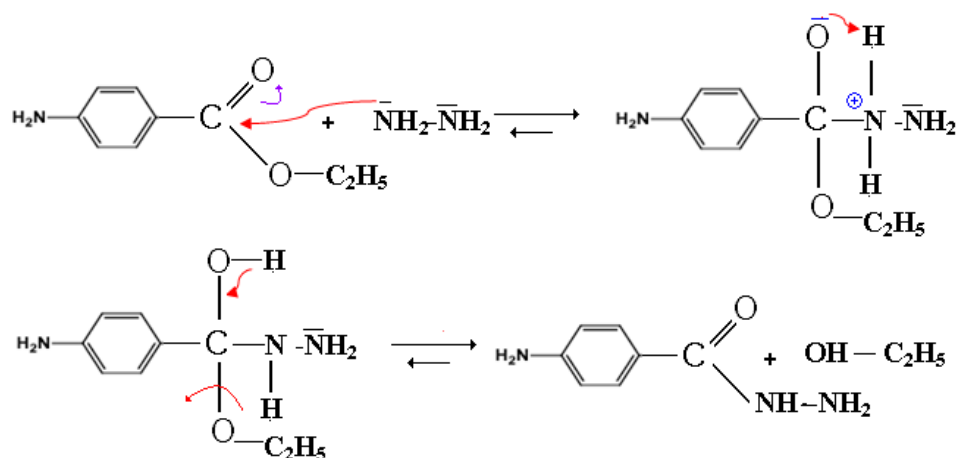


Schéma 37 : Mécanisme réactionnel de la réaction de substitution.

IV.1.2.2 Caractérisation de 4-aminobenzohydrazide (produit II)

L'analyse du spectre FTIR du produit II (**figure 11**) indique l'apparition de deux bandes d'absorptions à (3490 cm^{-1}) et (3345 cm^{-1}) qui correspondent à la liaison (N-H) d'amine primaire, et 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, et une bande à (1680 cm^{-1}) caractérise la liaison (C=O) d'un amide, ainsi qu'une bande à (3280 cm^{-1}) qui correspond à la liaison (N-H) d'amide secondaire. Et on observe la disparition de deux bandes d'absorptions une qui caractérise la vibration (C-H) aliphatique et l'autre de la vibration (C-O-C) correspond à l'éther.

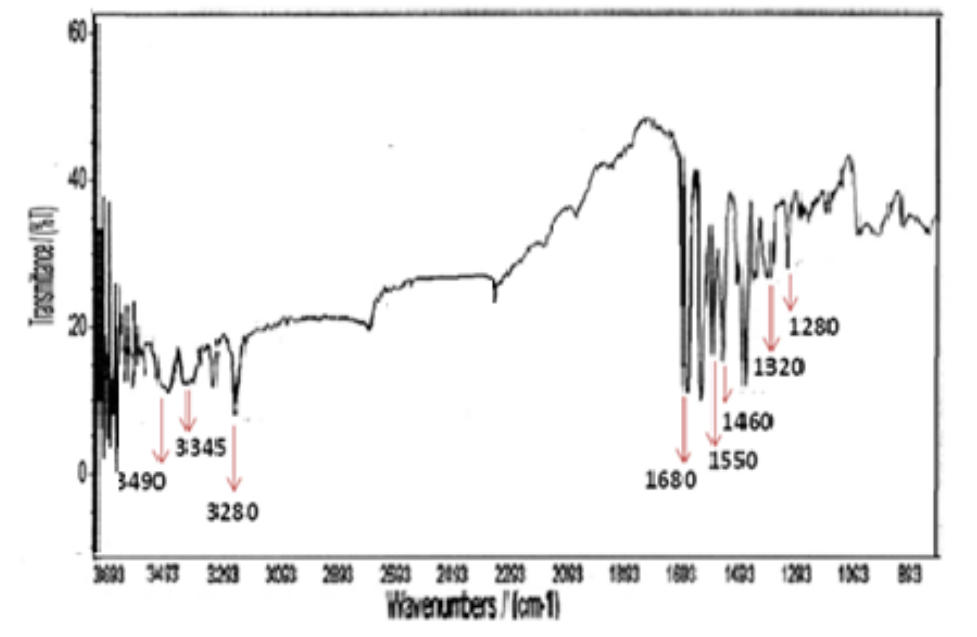


Figure 11: Spectre FTIR du produit II.

IV.1.3 Synthèse et caractérisation de 5-(4-aminophenyl)- 1, 3, 4-oxadiazole-2-thiol (produit III)

IV.1.3.1 Synthèse de 5-(4-aminophenyl)-1, 3,4-oxadiazole-2-thiol (produit III)

La préparation du produit III a été faite selon une réaction de cyclisation en ajoutant le CS₂ et l'éthanol dans un milieu basique (schéma 38).

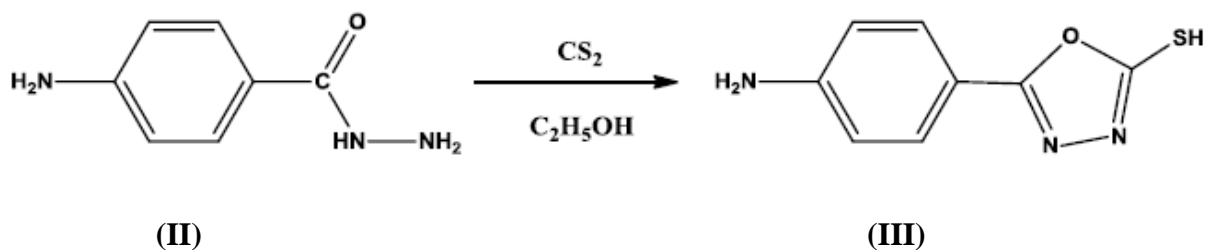


Schéma 38: Réaction de cyclisation.

CHAPITRE .IV : Résultats et discussion

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

La synthèse du produit (III) a été effectuée selon le mécanisme réactionnel de la réaction de cyclisation (**Schéma 39**).

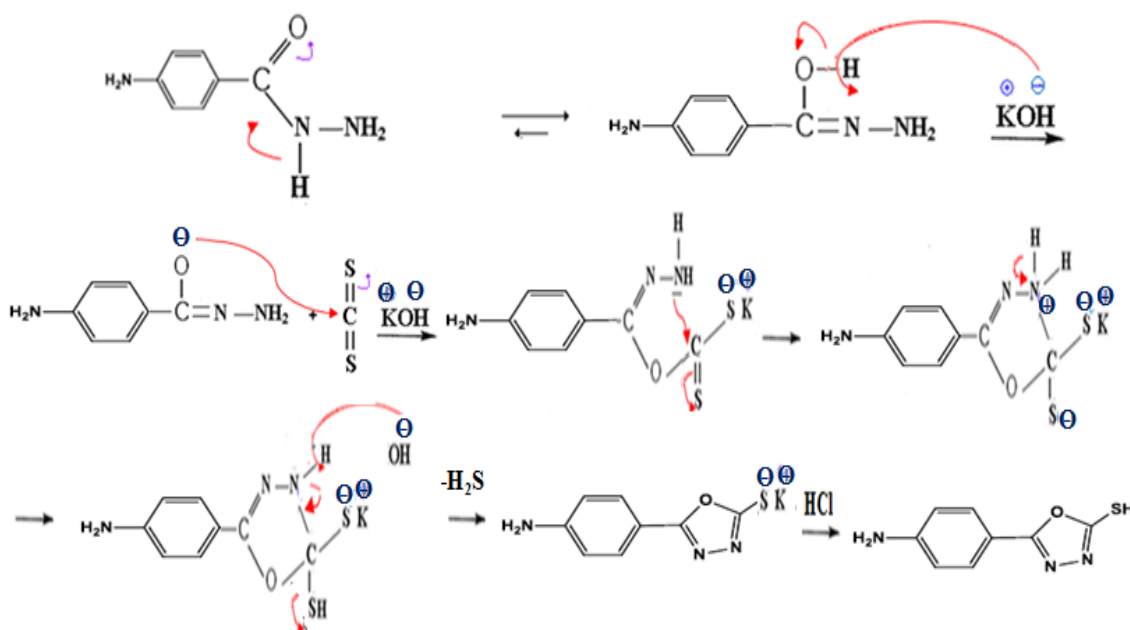


Schéma 39 : Mécanisme réactionnel de la réaction de cyclisation.

IV.1.3.2 Caractérisation de 5-(4-aminophenyl)-1, 3, 4-oxadiazole-2-thiol

(produit III)

L'analyse du spectre FTIR du produit III (**figure 12**) indique l'apparition d'une bande d'absorption à (2600 cm^{-1}) qui correspond à la vibration de la liaison (S-H) de thiol, et d'une autre bande à (1685 cm^{-1}) correspond à la vibration (C=N) dans le cycle oxadiazole, ainsi l'apparition d'une bande à (1290 cm^{-1}) qui correspond à l'éther aromatique conjugué. Et la disparition des bandes qui caractérisent les groupements (C=O) et (N-H) d'un amide secondaire.

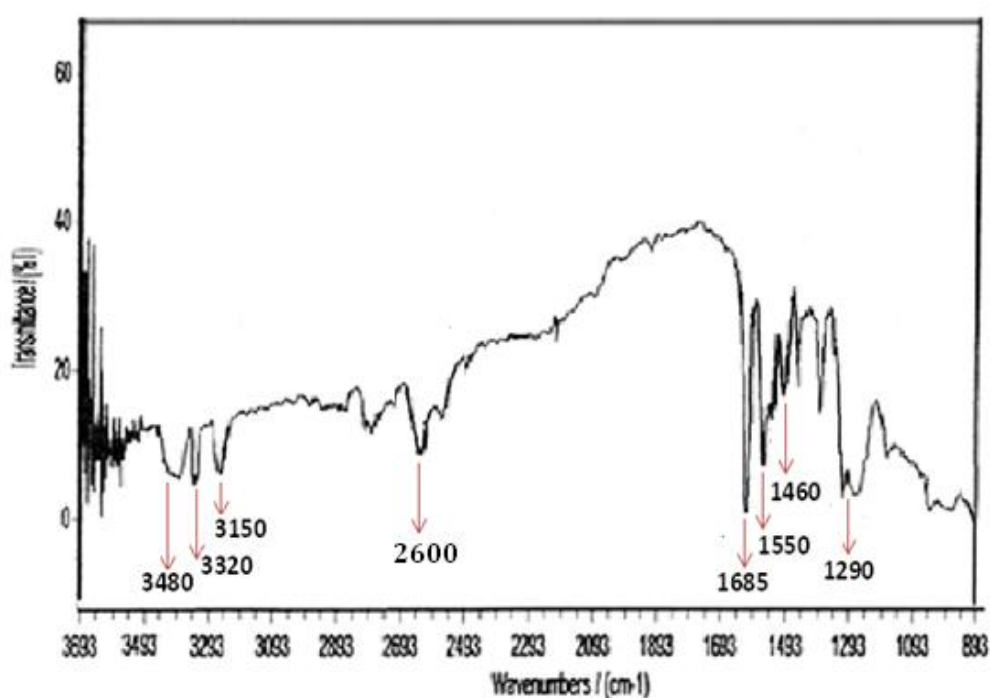


Figure 12: Spectre FTIR du produit III.

IV.1.4 Synthèse et caractérisation de 4-[5-(butylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl] aniline (produit IV)

IV.1.4.1 Synthèse de 4-[5-(butylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl] aniline (produit IV)

Le produit IV a été obtenu par une réaction d'alkylation en ajoutant l'hydroxyde de potassium, l'iodo-butane et l'éthanol comme solvant (**schéma 40**).

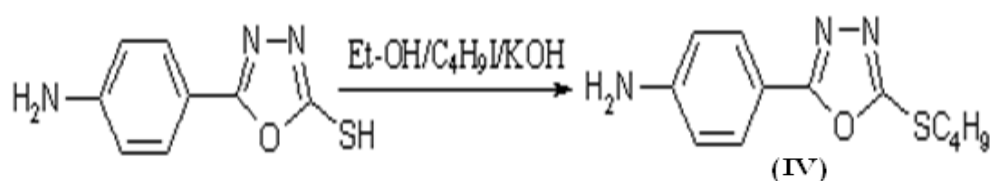


Schéma 40: Réaction d'alkylation.

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

La synthèse du produit (IV) a été effectuée selon le mécanisme réactionnel de la réaction d'alkylation (**Schéma 41**).

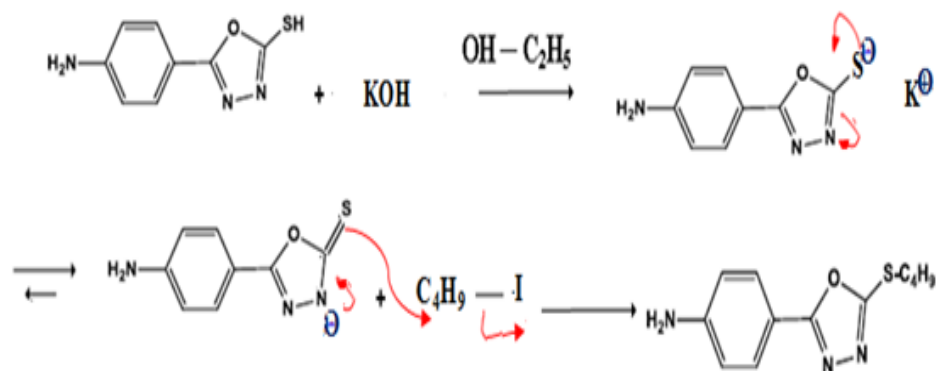


Schéma 41: Mécanisme réactionnel de la réaction d'alkylation.

IV.1.4.2 Caractérisation de 4-[5-(butylsulfanyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl] aniline

(produit IV)

L'analyse du spectre FTIR du produit IV (**figure 13**) indique 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, et l'apparition de deux bandes d'absorptions fortes à (2850 cm⁻¹) et à (2890 cm⁻¹) qui est dû à la vibration du C-H aliphatique.

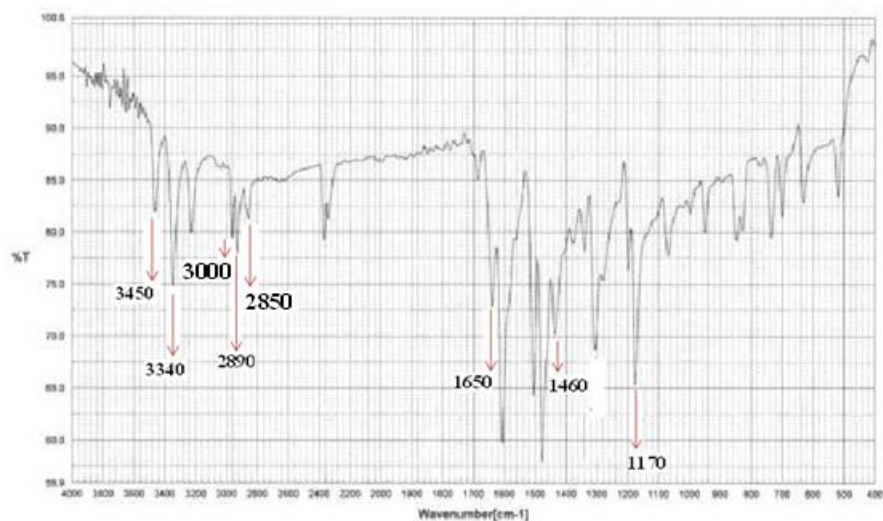
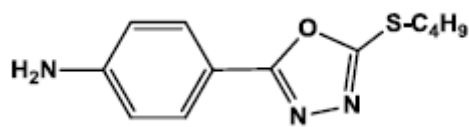


Figure 13 : Spectre FTIR du produit IV.

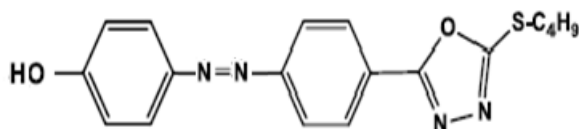
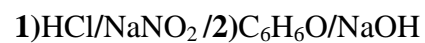
IV.1.5 Synthèse et caractérisation de 5-[4-(p-hydroxyphenyl) azophenyl]-2-butylthio-1,3,4-oxadiazol (produit V)

IV.1.5.1 Synthèse de 5-[4-(p-hydroxyphenyl) azophenyl]-2-butylthio-1, 3, 4-oxadiazol (produit V)

Le produit V a été obtenu par la réaction suivante (schéma 42) :



(IV)



(V)

Schéma 42: Synthèse de produit V.

- Le point de fusion trouvé du produit V est 171°C, il appartient à l'intervalle de la littérature (170 à 173 °C).
- Le rendement de ce produit est 91% et celui de la littérature 93%.

La synthèse du produit (V) a été effectuée selon le mécanisme réactionnel (**schéma 44**) ; ce dernier nécessite la présence d'un produit intermédiaire le sel de diazonium, pour cela on a préparé ce sel selon le mécanisme réactionnel (**schéma 43**).

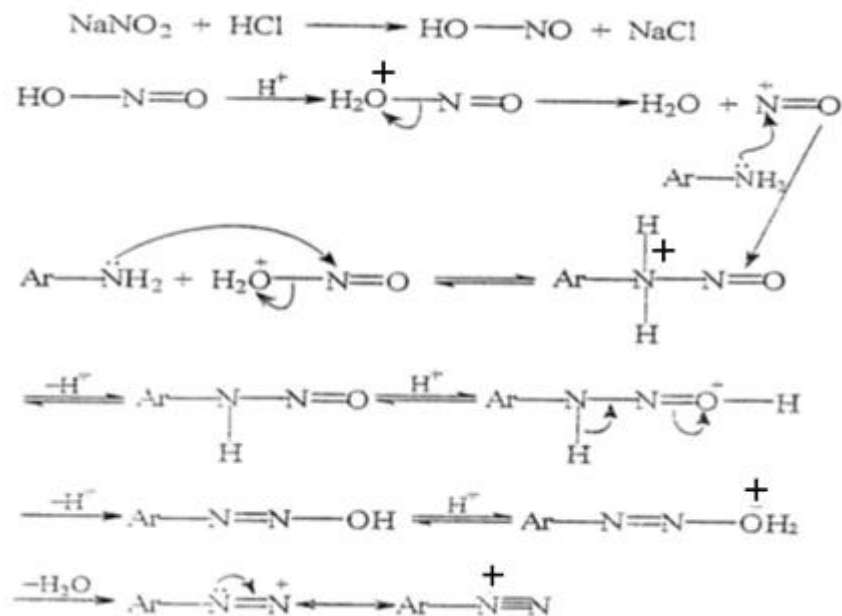


Schéma 43: Mécanisme réactionnel de l'obtention du sel de diazonium.

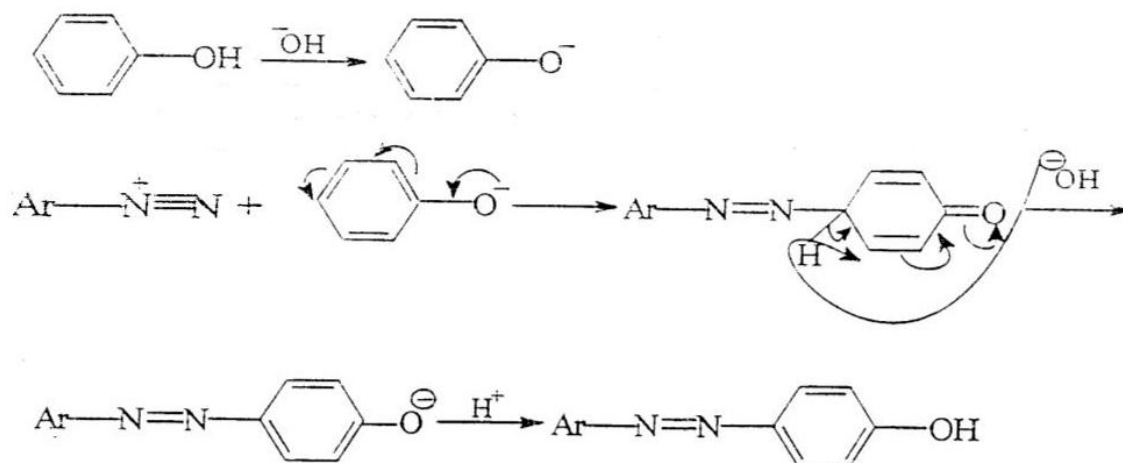


Schéma 44: Mécanisme réactionnel de l'obtention du produit V.

IV.1.5.2. Caractérisation de 5-[4-(p-hydroxyphenyl) azophenyl]-2-butylthio-1, 3, 4-oxadiazol (produit V)

L'observation du spectre FTIR de produit (V) (**Figure 14**) montre la disparition de la bande correspondante à la fonction amine primaire du composé (IV) et l'apparition des bandes correspondantes au groupement azo (N=N) et au groupement OH à 3170 cm^{-1} et à 3170 cm^{-1} respectivement.

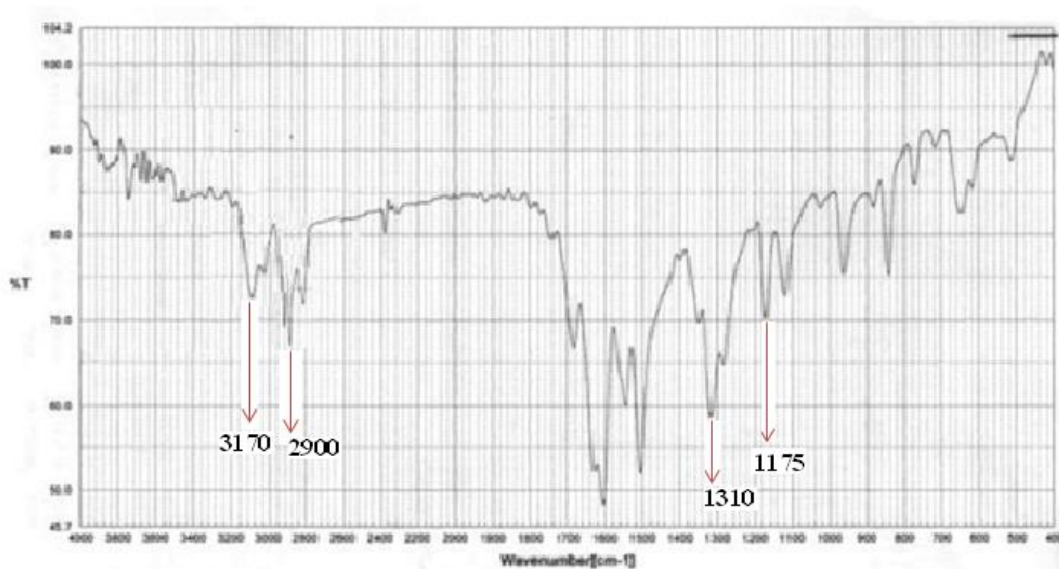


Figure 14 : Spectre FTIR du produit V.

IV.1.6 Synthèse et caractérisation de 5-[4-(p-éthoxy phényl)azophényl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole (produit VI)

III.1.6.1 Synthèse de 5-[4-(p-éthoxy phényl) azophényl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole (produit VI)

Le produit VI a été obtenu par la réaction suivante (schéma 45) :

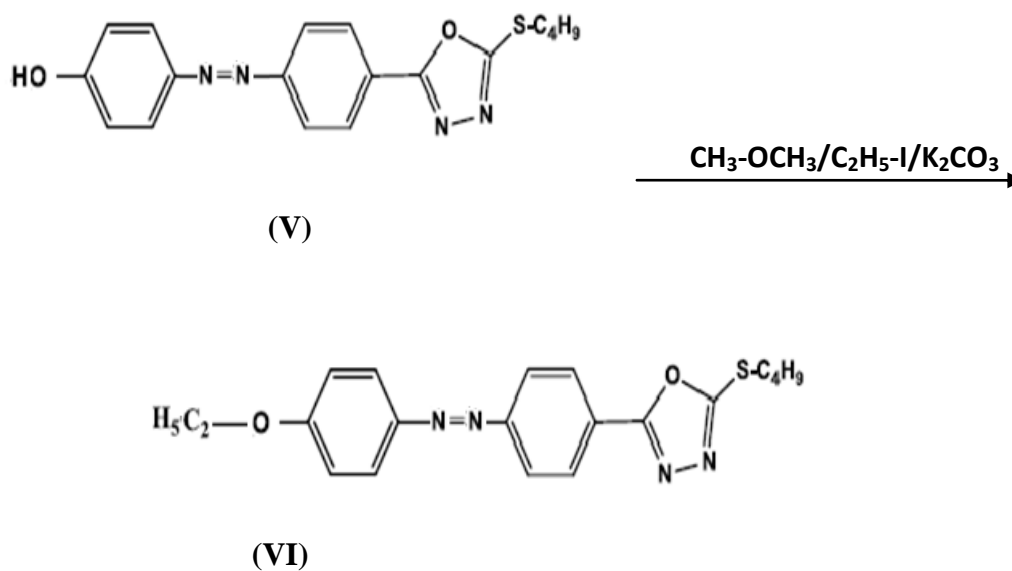


Schéma 45: Synthèse de produit VI.

- Le rendement de ce produit est 91%.

La synthèse du produit (VI) a été effectuée selon le mécanisme réactionnel suivant (Schéma 46) :

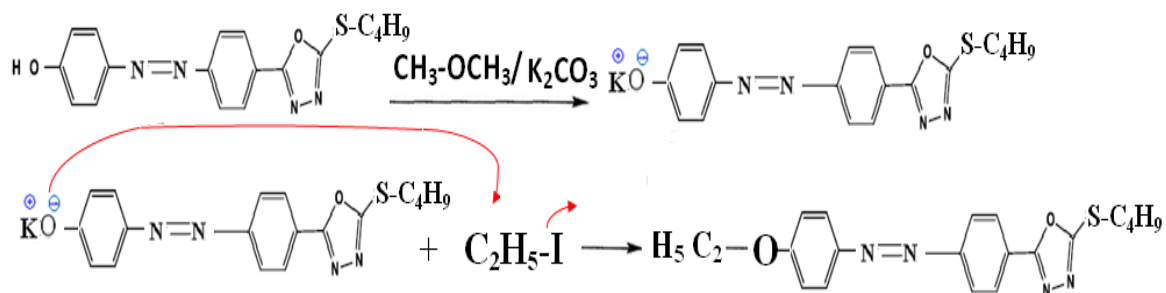


Schéma 46: Mécanisme réactionnel de l'obtention du produit VI.

IV.1.6.2 Caractérisation de 5-[4-(p-éthoxy phenyl) azophenyl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole (produit VI)

Pour caractériser le produit VI ; 5-[4-(p-éthoxy phenyl) azophenyl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole (produit VI) ; on a utilisé la spectroscopie de résonance magnétique RMN- ^1H , RMN- ^{13}C , la microscopie à lumière polarisée et la DSC.

a. Caractérisation de produit VI par spectroscopie RMN ^1H

L'analyse du spectre RMN- ^1H du 5-[4-(p-éthoxy phenyl) azophenyl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole (**figure 15**) présente les signaux suivants:

- ✓ Deux doublet dédoublé entre 7,07 et 7,98 ppm caractérisent l'existence d'un système aromatique, premier cycle aromatique en position para comprenant les protons (H_6 , H_4) et (H_7 , H_5) et du deuxième cycle aromatique en position para comprenant les protons (H_{12} , H_{10}) et (H_{13} , H_{11}) ;
- ✓ Un quadruplet à 4.05 ppm caractérisant les deux (H_2) de CH_2 ;
- ✓ Un triplet à 3,32 ppm caractérisant les deux H (H_{17}) du groupe CH_2 ;
- ✓ Deux multiplets situés vers 1.44 et 1.76 ppm correspondent respectivement aux protons H_{19} et H_{18} des CH_2 ;
- ✓ Deux triplets situés vers 0.89 et 1.17 ppm correspondent aux protons H_{20} et H_1 des groupes CH_3 .

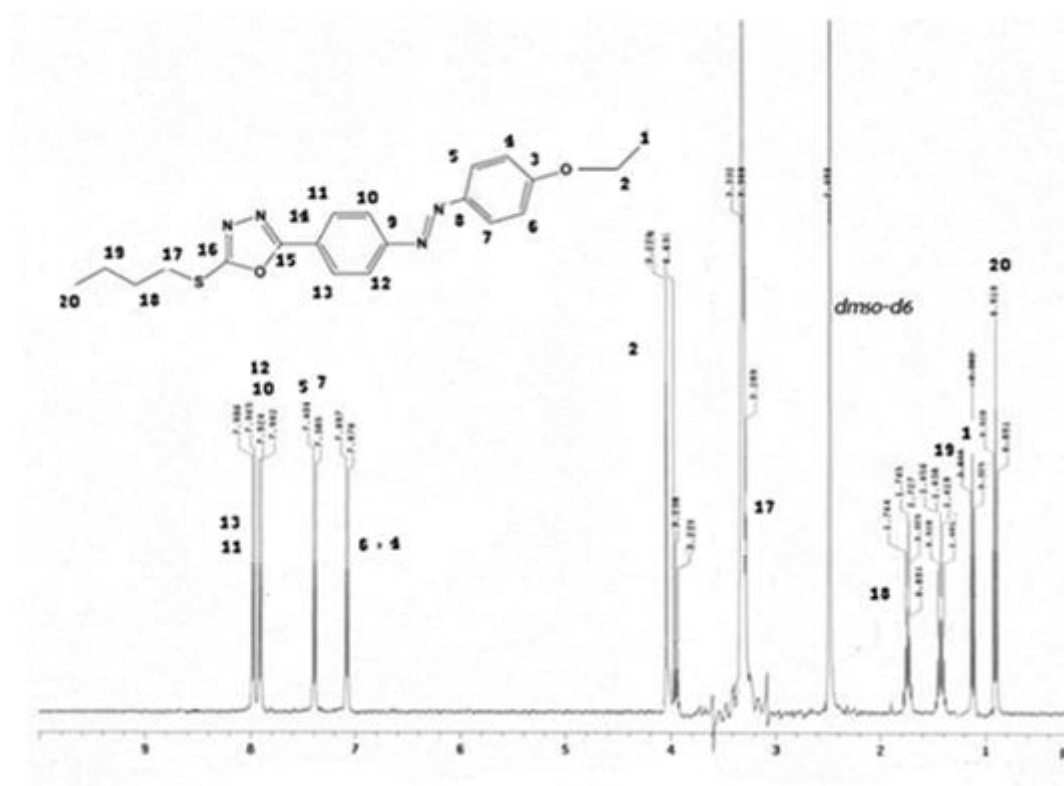


Figure 15 : Spectre RMN- ^1H du produit VI.

b. Caractérisation de produit VI par spectroscopie RMN ^{13}C

L'analyse du spectre RMN- ^{13}C du 5-[4-(p-éthoxy phenyl) azophenyl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole (**figure 16**) permet de confirmer la structure déduite de l'analyse de spectre RMN- ^1H . Nous distinguons trois zones de signaux qui correspondent à :

- ✓ Entre 114 et 163 ppm, l'existence des différents carbones aromatiques.
- ✓ Entre 21 et 56 ppm, la présence des carbones des groupements CH_2 .
- ✓ Entre 13 et 17 ppm, la présence des carbones du type CH_3 .

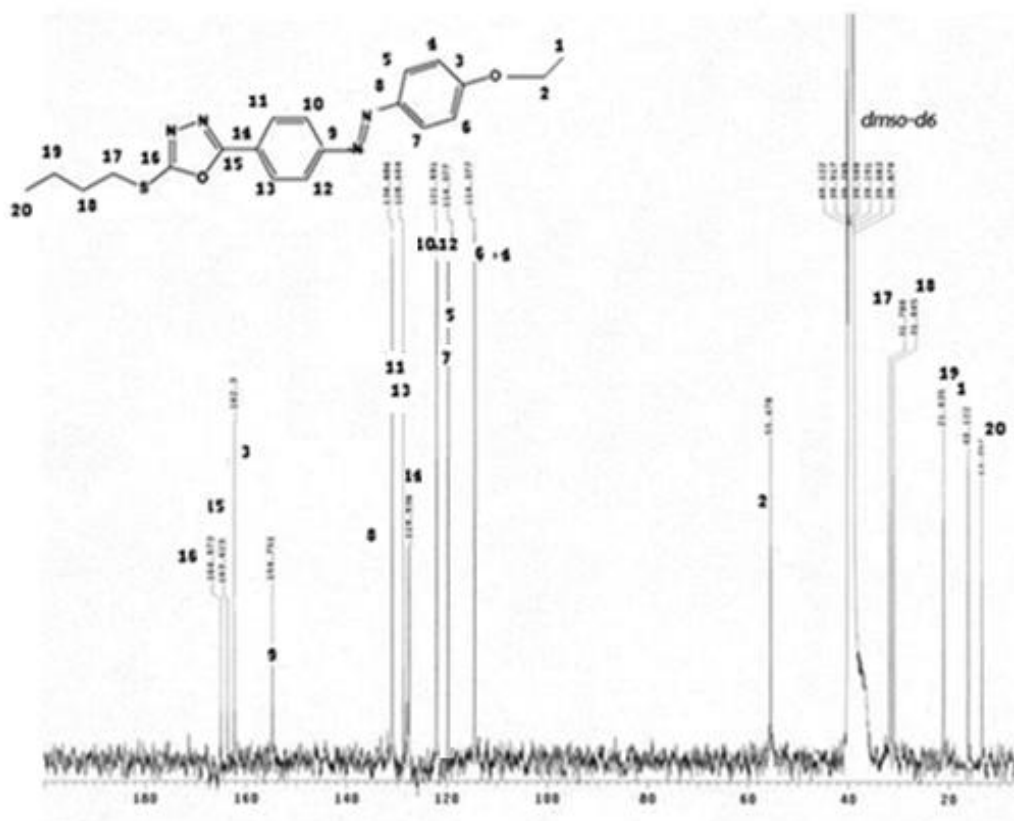


Figure 16 : Spectre RMN - ^{13}C du produit VI.

c. Caractérisation de produit VI par Calorimétrie à balayage différentiel

La détermination des températures de transition d'une phase à une autre est mesurée par DSC. La **figure 17** représente la courbe de la DSC de notre cristal.

Les résultats obtenus par la mesure de la DSC sont comme suit :

- Température de transition de l'état solide à l'état nématique : 111°C.
- Température de transition de l'état nématique à l'état isotrope : 158°C.

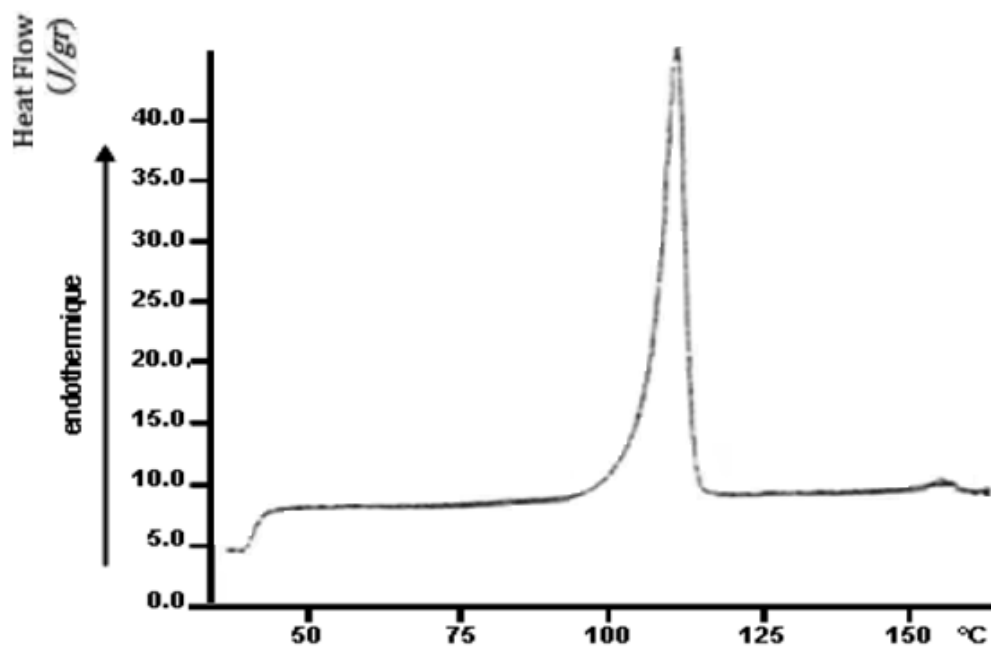


Figure 17 : Courbe de DSC du cristal liquide (produit VI).

d. Caractérisation de produit VI par microscopie à lumière polarisée

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

Le produit VI est chauffé progressivement par la platine chauffante du microscope optique avec le polariseur et l'analyseur croisés. La mésophase nématique est observée à partir de 111°C jusqu'à 158°C (**Figure18**).

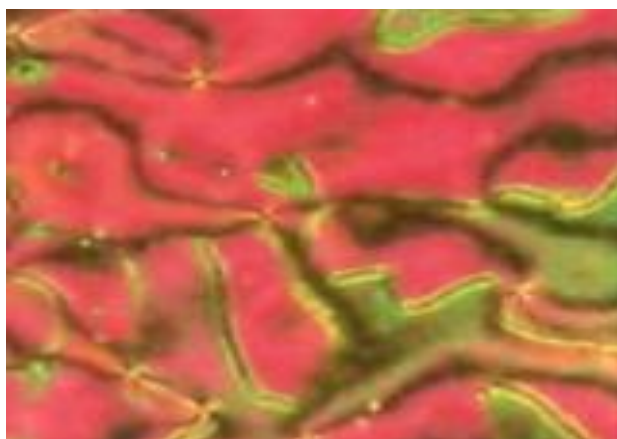


Figure 18 : Texture de la phase nématique du composé VI.

IV.2 Etude de cristal liquide par chromatographie en phase gazeuse

Pour les différents solutés injectés aux températures choisies pour la phase stationnaire, les résultats obtenus par CPG nous ont permis de calculer les paramètres suivants :

- $\ln K'$ (K' : facteur de capacité),
- $\ln V_g$ (V_g : volume de rétention spécifique),
- ΔH° : La variation de l'enthalpie à dilution infinie,
- ΔG° : La variation de l'enthalpie libre à dilution infinie.

Les résultats des tracés de chacun de ces paramètres en fonction de « $1000/T$ » sont illustrés dans les courbes de la **figure 19** jusqu'au **figure 30**.

IV.2.1 Etude thermique

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

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

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

On a :
$$V_g = (V_N / m_s) \cdot (273/T_c)$$

m_s : Masse de la phase stationnaire.

T_c : Température de la colonne (K).

V_N : Volume de rétention absolue ou net tels que :

$$V_N = J \cdot V'_R = J \cdot t'_R \cdot D_s$$

D_s : Débit du gaz vecteur à la sortie de la colonne,

t'_R : Temps de rétention réduit ($t'_R = t_R - t_m$),

CHAPITRE .IV : Résultats et discussion

t_m : Temps mort.

t_R : Temps de rétention.

J : Facteur de James et Martin, on a :

$$J = \frac{3}{2} \cdot \left[\frac{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^3 - 1} \right]$$

P_e : Pression d'entrée.

P_s : Pression de sortie.

Le K' est défini comme étant le rapport de t'_R / t_m ; $\mathbf{K}' = t'_R / t_m = V'_R / V_N$.

IV.2.1.1 Etude en fonction du facteur de capacité

a. Cas des crésols

Le tracé des courbes de $\ln K'$ en fonction de $1000/T$ (**figure 19**), nous permet de tirer les constatations suivantes :

- Pour les trois solutés, deux cassures nettes sont apparues à 2.32 et à 2.60 correspondant aux températures 158°C et 111°C.
- Les résultats trouvés par DSC sont confirmés par CPG dans le cas des crésols.

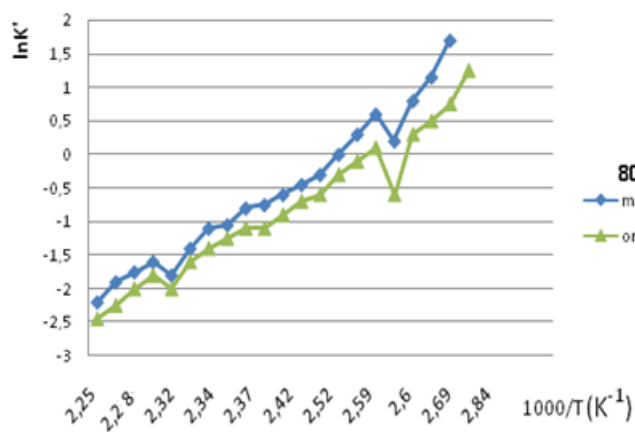


Figure 19 : Variation de $\ln K'$ en fonction de $1000/T$ pour les crésols.

b. Cas du nérol et du géraniol

Les résultats de la **figure 20** seront interprétés comme suit :

- Pour le géraniol, on remarque deux cassures nettes ; l'une à 2.32 et l'autre à 2.60 qui correspondent aux températures de transition 158°C et 111°C.
- De même pour le nérol, on observe deux cassures nettes qui se situent à 2.32 et à 2.61.
- On a trouvés dans le cas du géraniol et du nérol les mêmes résultats obtenus par DSC.

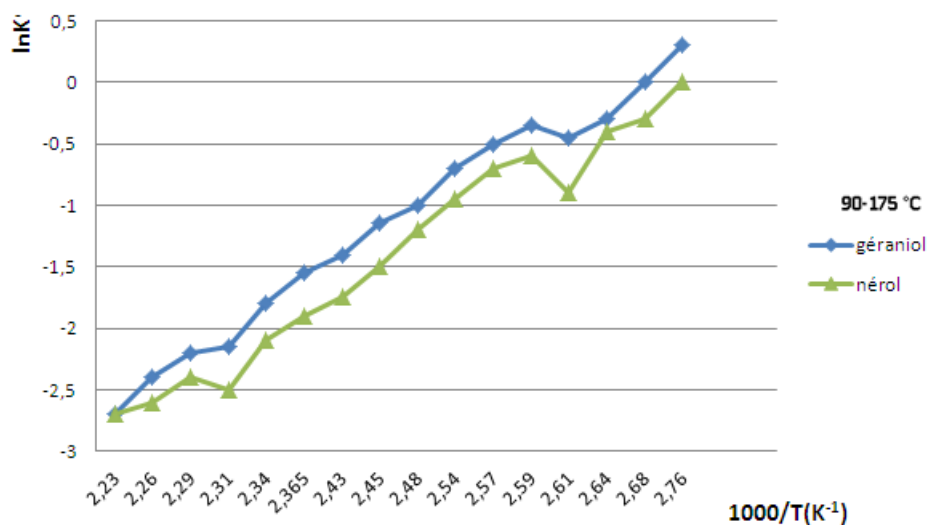


Figure 20 : Variation de $\ln K'$ en fonction de $1000/T$ pour le nérol et géraniol.

c. Cas des citrals

Les courbes de la **figure 21** nous mènent à observer ce qui suit :

- Cas de trans citral : On constate deux cassures l'une à 2.32 et l'autre à 2.60 qui correspondent aux températures de transition 158°C et 111°C.
- Pour le cis citral : il existe deux cassures la 1^{ère} à 2.315 et la 2^{ème} à 2.60 correspondant aux températures 159°C et 111°C.
- Les transitions S-N et N-L est mieux confirmée pour les deux isomères.

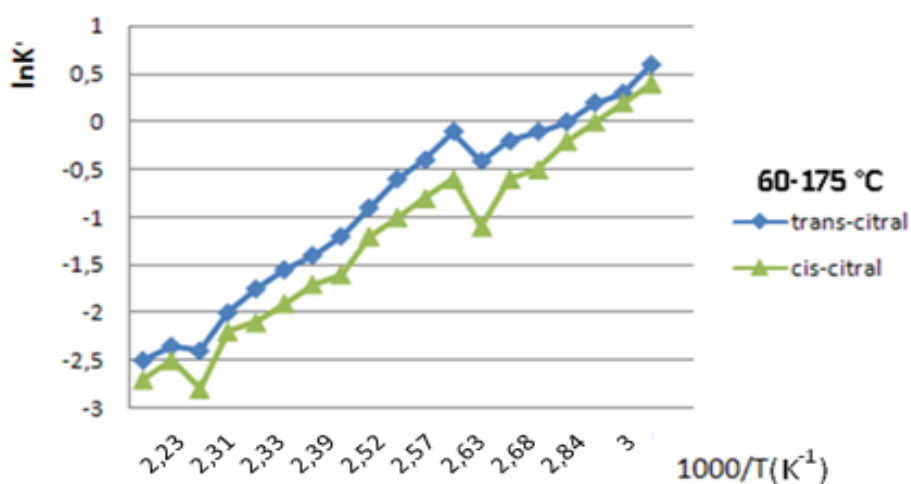


Figure 21 : Variation de $\ln K'$ en fonction de $1000/T$ pour les citrals.

IV.2.1.2 Etude en fonction du volume de rétention spécifique

a. Cas des crésols

Les données de la **figure 22** permettent de noter les remarques suivantes :

- Pour les trois solutés, deux cassures sont apparues à 2.32 et à 2.60 correspondant aux températures 158°C et 111°C.
- Les crésols confirment les résultats de la DSC.

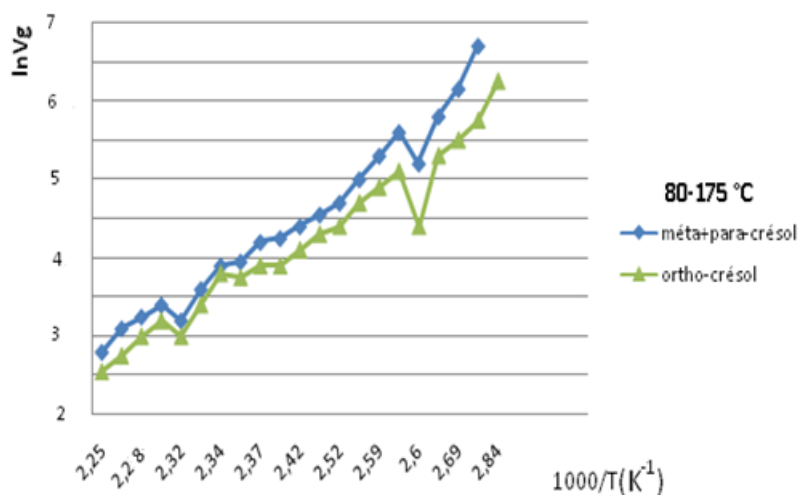


Figure 22: Variation de $\ln Vg$ en fonction de $1000/T$ pour les crésols.

b. Cas du nérol et du géraniole

D'après les courbes de la **figure 23**, on observe :

- Pour le géraniole : deux cassures, une à 2.32 et l'autre à 2.60 qui correspondent aux températures de transition 158°C et 111°C.
- Pour le nérol : deux cassures apparues à 2.31 et à 2.60.
- Les résultats trouvés par DSC sont confirmés par CPG dans le cas du géraniole et du nérol.

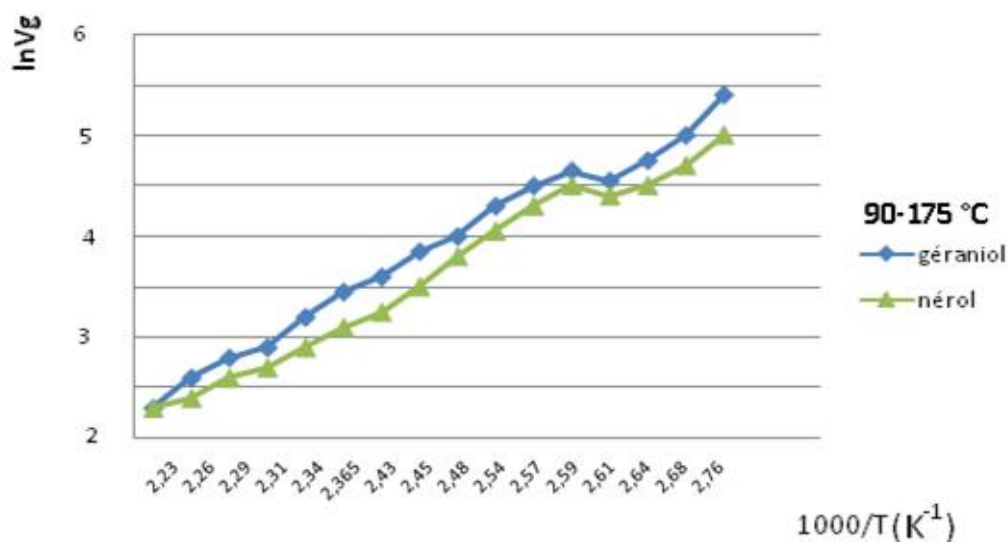


Figure 23 : Variation de ln Vg en fonction de 1000/T pour le nérol et géraniole.

c. Cas des citrals

La **figure 24**, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Pour les deux isomères des citrals, deux cassures sont apparues à 2.32C et à 2.61 correspondant aux températures 158°C et 110°C.
- Les résultats trouvés par DSC sont confirmés par CPG dans le cas des citrals.

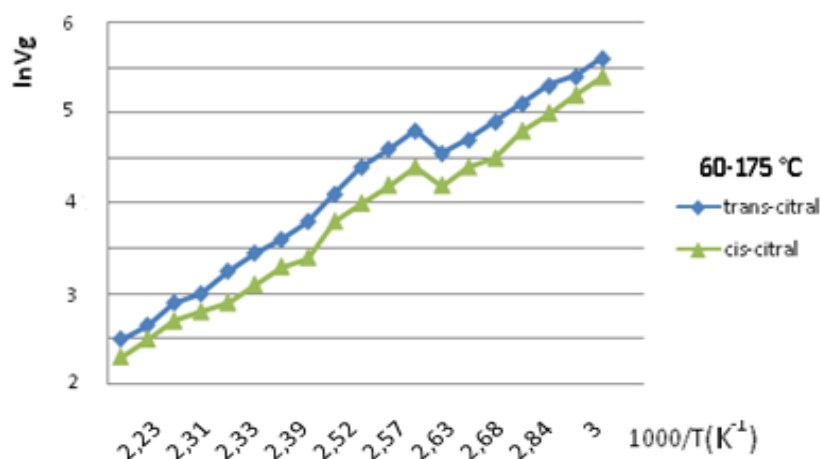


Figure 24: Variation de $\ln Vg$ en fonction de $1000/T$ pour les citrals.

Les solutés injectés ont donnés des cassures nettes et d'autres plus au moins nettes au voisinage des températures de transition trouvées par la DSC, cette différence est due probablement aux conditions opératoires d'analyse.

IV.2.2 Etude thermodynamique

Elle consiste à l'étude de la variation de ΔH^∞ et ΔG^∞ en fonction de l'inverse de la température.

$$\text{On a } \Delta H^\infty = R \left((\ln \gamma^\infty)_{T_2} - (\ln \gamma^\infty)_{T_1} \right) / \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

γ^∞ : Le coefficient d'activité qui est calculé par la formule suivante :

$$\gamma^\infty = 273.15 \cdot R / V_g \cdot M_s \cdot P_0.$$

R : La constante des gaz parfaits ;

P_0 : La pression de vapeur saturante du soluté à la température de la colonne.

$$\Delta G^\infty = R \cdot T \cdot \ln (\gamma^\infty).$$

Dans cette partie, on étudie la variation d'enthalpie et la variation d'enthalpie libre à dilution infinie en fonction de l'inverse de la température.

IV.2.2.1 Etude en fonction de la variation de l'enthalpie à dilution infinie

a. Cas des crésols

D'après la **figure 25**, nous constatons ce qui suit :

- Deux cassures à 2.32 et 2.60 pour l'o-crésol correspondant aux températures 158°C et 111°C.
- le méta et le para-crésol donne une cassure à 2.32 et une autre à 2.60 correspondant aux températures 158°C et 111°C.
- La série des crésols confirment les résultats de la DSC.

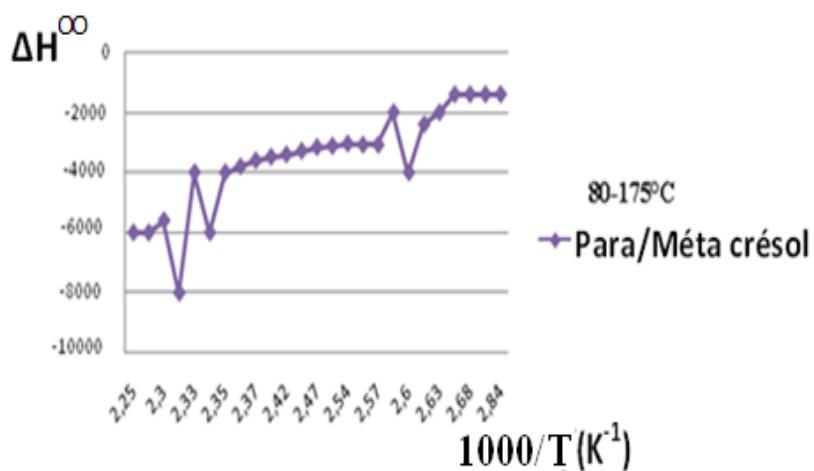
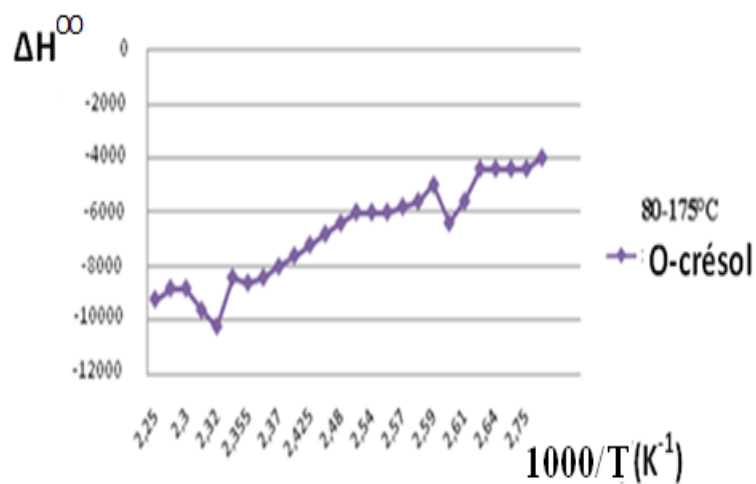


Figure 25 : Variation de ΔH^{∞} en fonction de $1000/T$ pour les crésols.

b. Cas du nérol et du géraniol

De la **figure 26**, on remarque ce qui suit :

- Pour le nérol : deux cassures sont apparues à 2.32 et à 2.60 correspondant aux températures 158°C et 111°C.
- Pour le géraniol : on note deux cassures à 2.32 et à 2.59.
- Le nérol et le géraniol ont donné des cassures nettes au voisinage des températures de transition trouvées par la DSC.

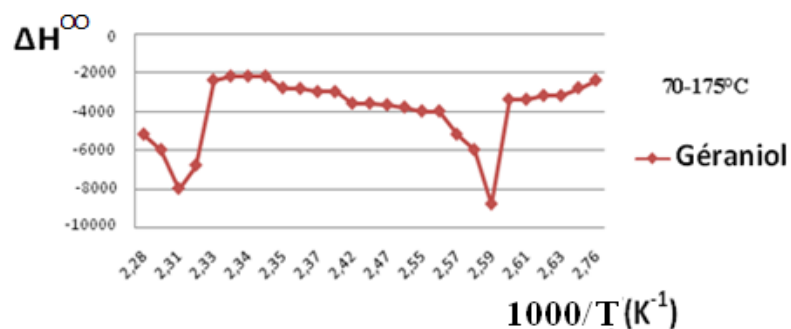
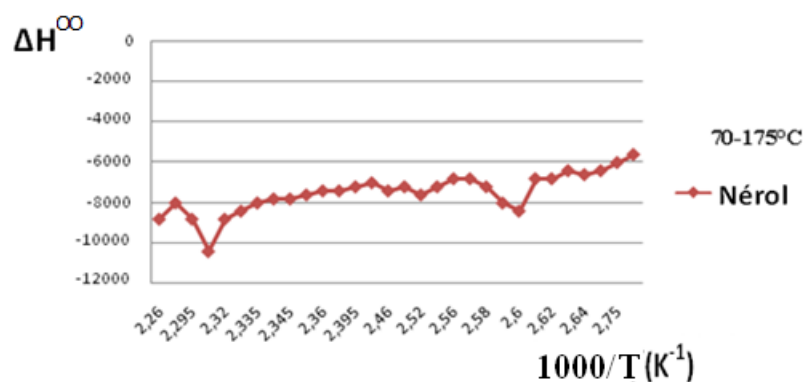


Figure 26 : Variation de ΔH^∞ en fonction de $1000/T$ pour le nérol et le géraniol.

c. Cas des citrals

La **figure 27**, illustre les conclusions suivantes :

- On note pour le cis-citral deux cassures à 2.32 et à 2.60 correspondant aux températures 158°C et 111°C.
- Pour le trans-citral, il existe deux cassures la 1^{ière} à 2.32 et la 2^{ème} à 2.60.
- L'accord des résultats avec ceux de la DSC est plus marquant pour ces solutés.

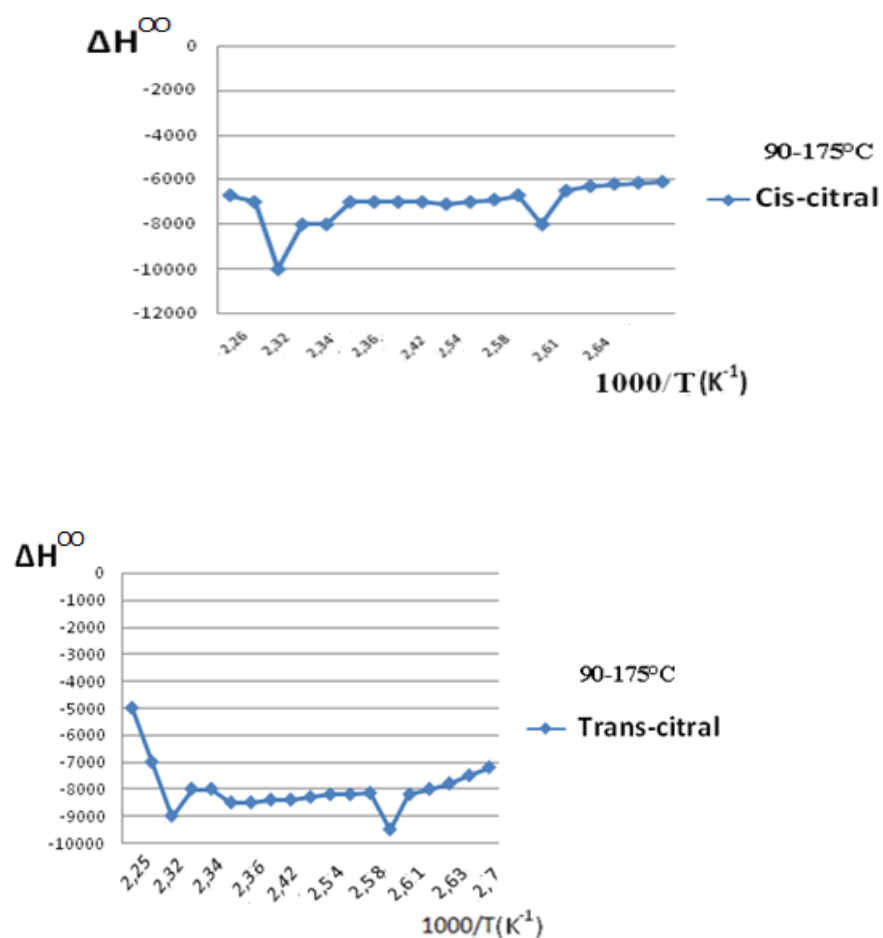


Figure 27 : Variation de ΔH^∞ en fonction de $1000/T$ pour les citrals.

IV.2.2.2 Etude en fonction de la variation de l'enthalpie libre à dilution infinie

a. Cas des crésols

Les données de la **figure 28** permettent de noter les remarques suivantes :

- Pour les trois solutés, deux cassures sont apparues à 2.32 et à 2.60 correspondant aux températures 158°C et 111°C.
- Les résultats trouvés par DSC sont confirmés par CPG dans le cas des crésols.

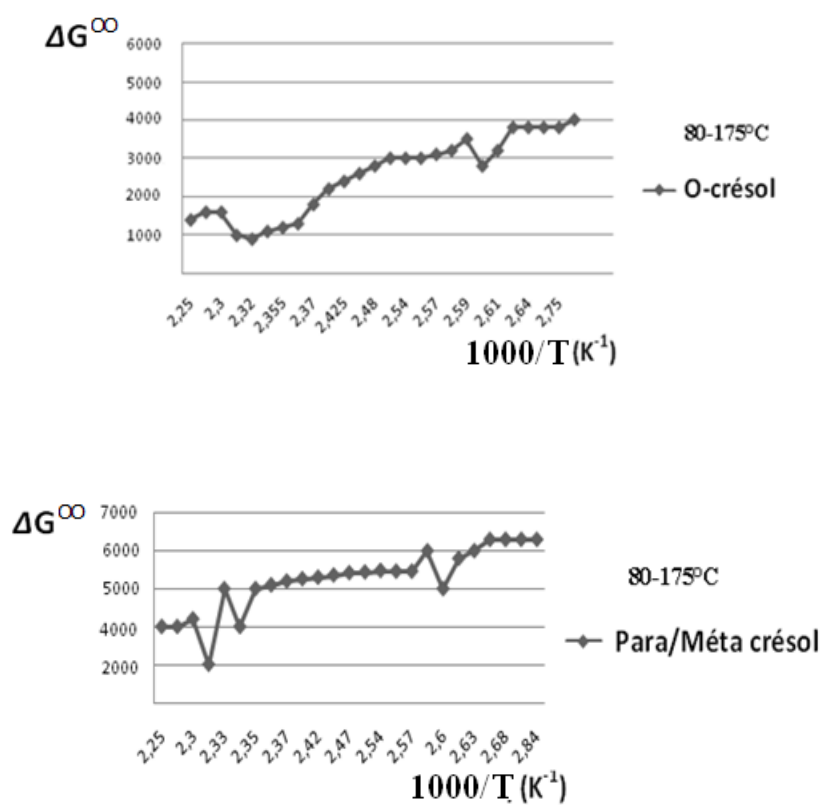


Figure 28 : Variation de ΔG^∞ en fonction de $1000/T$ pour les crésols.

b. Cas du nérol et du géraniole

D'après les courbes de la **figure 29**, on observe :

- Pour le géraniole : deux cassures à 2.32 et à 2.59 qui correspondent aux températures de transition 158°C et 112°C.
- Pour le nérol : deux cassures nettes à 2.32 et à 2.60 qui correspondent aux températures de transition 158°C et 111°C.
- Le nérol et le géraniole ont donné des cassures nettes au voisinage des températures de transition trouvées par la DSC.

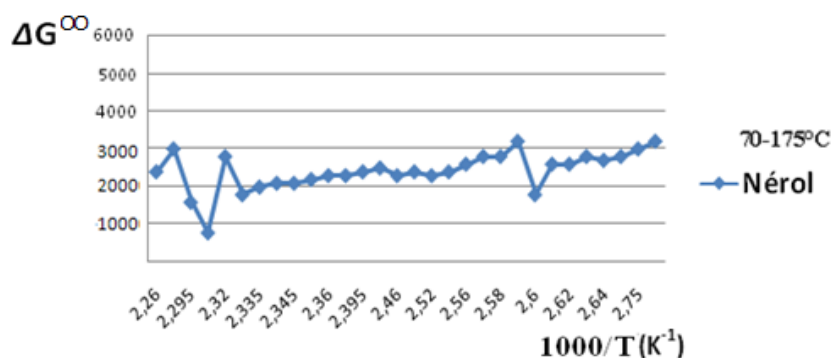
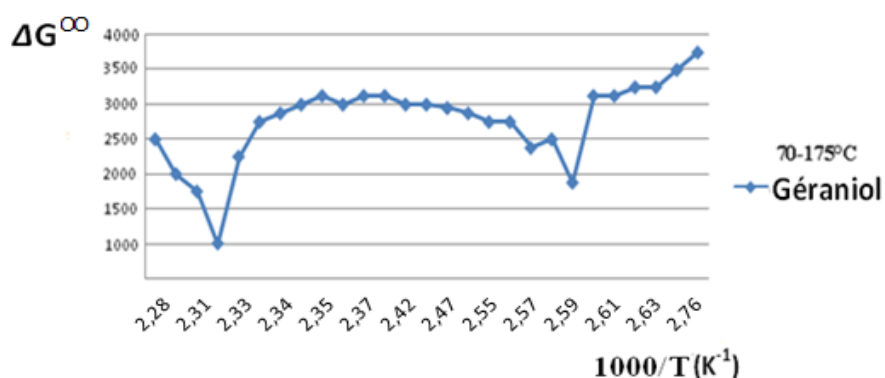


Figure 29 : Variation de ΔG^∞ en fonction de $1000/T$ pour le géraniole et le nérol.

c. Cas des citrals

Les courbes de la **figure 30** nous mènent à observer ce qui suit :

- Pour le trans citral : On constate une cassure à 2.32 et une autre cassure à 2.60 qui correspondent aux températures de transition 158°C et 111°C.
- Pour le cis citral : il existe deux cassures nettes, la 1^{ière} à 2.32 et la 2^{ème} à 2.59.
- Les transitions S-N et N-L est mieux confirmée pour les deux isomères.

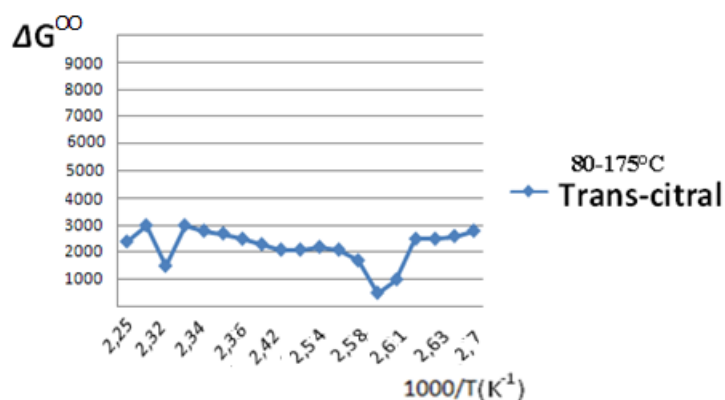
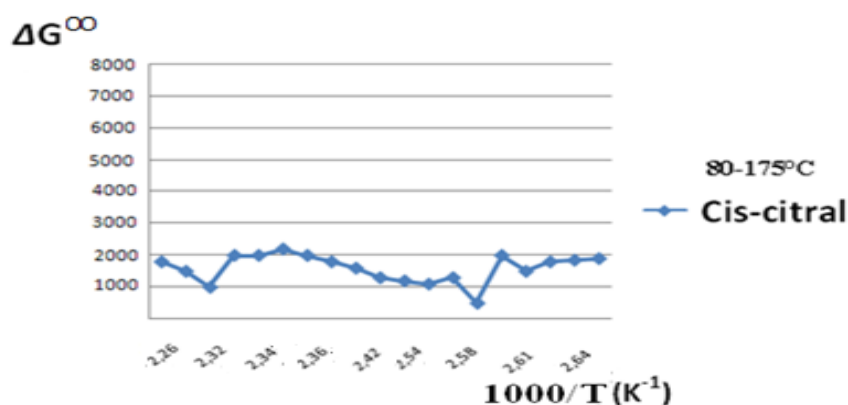


Figure 30 : Variation de ΔG^{∞} en fonction de $1000/T$ pour les citrals.

L'allure des courbes de ΔG^{∞} en fonction de $1000/T$ (figures 28-29-30) confirment mieux les résultats de la DSC pour tous les solutés injectés.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail que nous venons d'exposer dans ce mémoire porte sur la synthèse, Caractérisation et étude par différentes techniques d'analyse un nouveau cristal liquide:

« 5-[4-(p-éthoxyphenyl) azophenyl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole »

Les résultats obtenus ont montré que les six réactions chimiques ont été réalisées avec succès.

L'étude de ce cristal liquide et sa caractérisation a nécessité l'utilisation de plusieurs méthodes d'analyses :

- Mesure de point de fusion.
- La spectroscopie IR.
- La spectroscopie RMN.
- Microscopie à lumière polarisée MOP.
- CCM.
- DSC.
- CPG.

Les points de fusion et les rendements obtenus pour les produits intermédiaires sont très proches de celles dans la littérature et avec un bon rendement pour le produit final **91%**.

La structure chimique de tous les composé intermédiaires a été confirmée par IR sauf celle de produit final qui a été analysé par les trois techniques ; RMN ¹H, RMN ¹³C et microscopie à lumière polarisée.

L'analyse calorimétrique différentielle DSC nous a permis de dire que notre phase possède deux températures de transition, de la phase solide au nématique à **111°C** et du nématique au liquide à **158°C**.

La technique de chromatographie en phase gazeuse, nous a permis de déterminer ces températures tout en utilisant trois séries d'isomères (crésols, les citrals et le nérol-géraniole) dans le cadre de l'étude thermique et l'étude thermodynamique de ce cristal liquide.

Conclusion générale

Les résultats obtenus par CPG nous mène à conclure que la majorité des composés injectés confirment bien les résultats trouvés par DSC d'une part et la capacité de séparation de ces composés isomères d'autres part.

Enfin nous conseillons de poursuivre ce travail par étude analytique par CPG et étude par HPLC.

ملخص

البلورات السائلة هي حالة فريدة من المادة، تتصف بأنها تتمتع بخصائص تجمع بين صفات الحالتين السائلة و الصلبة، ونظرا لتوجه الأبحاث في استخدام البلورات السائلة ذات الطور الخيطي كأطوار ثابتة في الكروماتوغرافيا الغازية، فقد تناولت هذه الدراسة تصنيع بلورة سائلة جديدة ذات طور خيطي، والتي يمكن استخدامها لاحقا كطور ثابت في CPG. قمنا بتصنيع البلورة السائلة 5-[4-(p-éthoxyphenyl) azophenyl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole خلال ستة مراحل. تم تحليل جميع المركبات المصنعة وفق مطيافية ما تحت الأحمر، CCM و نقطة الانصهار اما المركب النهائي فإنه وصف ايضا وفق مطيافية الرنين النووي المغناطيسي، MOP إضافة إلى DSC. هذه الأخيرة دلت على وجود انتقالات طورية لهذه البلورة السائلة من الطور الصلب إلى الطور الخيطي ثم السائل الأيزوتروبي، كما بينت الدراسة الحرارية و الترموديناميكية بواسطة CPG أن استعمال هذه البلورة السائلة كطور ثابت قادرة على فصل بعض المماكبات بشكل واضح و فعال.

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

Abstract

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

In the setting of this survey, one synthesized the 5-[4-(p-éthoxyphenyl) azophenyl]-2-butylthio-1, 3,4-oxadiazole with success in six stages.

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

Key Words: Liquid Crystal, Nematic, Gas Chromatography, nuclear magnetic resonance, infrared spectra, melting point, DSC, MOP.

Résumé

Les cristaux liquides présentant un état unique de la matière, combinant les propriétés des deux états liquide et solide. Dans le cadre de la recherche, des études ont employé les cristaux liquides comme phase stationnaire en chromatographie en phase gazeuse, pour cela, on a opté dans cette étude à une synthèse d'un nouveau composé cristal liquide nématique qui sera ensuite utilisé en CPG comme phase stationnaire.

Dans le cadre de cette étude, on a synthétisé le 5-[4-(p-éthoxyphényl) azophényl]-2-butylthio-1,3,4-oxadiazole avec succès en six étapes.

Les produits intermédiaires ont été caractérisés par infrarouge, CCM et la mesure de point de fusion, tandis que le produit final a été aussi caractérisé par résonance magnétique nucléaire, MOP et par DSC. Cette dernière technique a illustré la présence des phases transitoires de ce cristal liquide, de la phase solide, nématique et isotropique, comme l'étude thermique et thermodynamique a montré au moyen de la CPG que ce cristal liquide utilisé comme phase stationnaire, a pu séparer quelques isomères de façon claire et efficace.

Mots clés : Cristal liquide, Phase nématique, chromatographie en phase gazeuse, résonance magnétique nucléaire, infrarouge, point de fusion, MOP, DSC.