

CHROM. 15,656

## UTILISATION DES CRISTAUX LIQUIDES COMME PHASES STATIONNAIRES EN CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

### V. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS DANS L'AZOXY DI( $\alpha$ -MÉTHYL-CINNAMATE D'UNDÉCYLE)-4,4' ET LE NONANOATE DE CHOLESTÉRYLE; CINÉTIQUE DES TRANSITIONS DE PHASE DU NONANOATE DE CHOLESTÉRYLE

J. F. BOCQUET et C. POMMIER\*

*Centre Scientifique et Polytechnique, Laboratoire de Chimie-Physique, ERA C.N.R.S. 456, 93430 Villeta-  
neuse (France)*

(Reçu le 15 novembre 1982)

---

#### SUMMARY

*Liquid crystals as stationary phases in gas-liquid chromatography. V. Thermodynamic study of solutions in azoxy-4,4'-(diundecyl  $\alpha$ -methyl cinnamate) and cholesteryl nonanoate; Kinetics of phase transitions of cholesteryl nonanoate*

Infinite dilution and finite concentration gas-liquid chromatography has been used to study the behaviour of three solutes (decane, tetraethylsilane and benzene) in two liquid crystals [azoxy-4,4'-(diundecyl  $\alpha$ -methyl cinnamate) and cholesteryl nonanoate] exhibiting quasi-second-order phase transitions between mesophases. The kinetics of the transformations between cholesteric textures and isotropic phase have been studied from the evolution of the peak profiles on stationary phases modified by solute concentration effect.

---

#### INTRODUCTION

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode expérimentale qui permet d'accéder à la thermodynamique des interactions soluté-solvant non seulement à dilution infinie, mais aussi à concentration finie, du soluté. Nous avons précédemment montré<sup>1-3</sup> comment l'étude de la déformation des pics chromatographiques correspondant à l'élution de plusieurs  $\mu$ l d'échantillon liquide a permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques associées à la dissolution de différents solutés dans les différentes phases de deux cristaux liquides utilisés comme phases stationnaires: le dihexyloxy- et le diheptyloxy-azoxybenzene (DHAB et PHAB). La méthode permet de suivre, par l'intermédiaire des grandeurs thermodynamiques, l'évolution de la structure du solvant (mésophase ou liquide isotrope) aussi bien sous l'influence de la température que sous celle de la concentration en soluté.

Les enthalpies associées aux transitions de phase rencontrées dans ces composés (smectique-nématique, nématique-isotrope) sont de l'ordre de 1,5 kJ/mole, ce qui traduit une différence importante dans l'organisation du liquide. Dans ces conditions, la méthode chromatographique est extrêmement sensible pour suivre l'influence de la nature et de la concentration d'un soluté sur la transition de phase et en particulier pour déterminer sans ambiguïté les isothermes de distribution du soluté et une partie du diagramme de phase soluté-solvant.

Le but de la présente étude est de déterminer si la chromatographie gaz-liquide permet d'obtenir le même type de résultats lorsque le cristal liquide présente une transition faiblement du premier ordre ( $\Delta H$  de transition de l'ordre de quelques dizaines de Joules par mole) et de montrer dans quelle mesure les molécules de soluté sont sensibles à des différences très faibles de structure du solvant (entre deux phases smectiques, ou cholestériques, par exemple). Pour cela, deux cristaux liquides ont été choisis:

l'azoxy-di( $\alpha$ -méthyl-cinnamate d'undécyle)-4,4' (AMC-11) présentant une transition smectique A-smectique C ( $S_A-S_C$ ) vers 78°C (Bibl. 4);

le nonanoate de cholestéryle présentant vers 86°C une transition entre différentes textures cholestériques (homéotropique, conique focale)<sup>5,6</sup>.

Ces différentes textures mises en évidence par des mesures optiques dans plusieurs esters de cholestérol n'ont pas été observées dans de précédentes études chromatographiques à dilution infinie du soluté<sup>7-10</sup>.

Comme dans le cas des cristaux liquides nématiques et smectiques, nous avons étudié le comportement de trois solutés de géométrie moléculaire différente: le benzène, le décane et le tétraéthylsilane (TES).

Par ailleurs, les résultats de plusieurs études<sup>5,11,12</sup> laissent penser que les transitions entre textures cholestériques peuvent être lentes et nous avons été amenés à étudier la cinétique de ces transformations lorsque la phase la plus désordonnée est formée non pas par élévation de la température mais par effet de concentration d'un soluté.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *Produits*

L'AMC-11 a été synthétisé par le Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris XI (Orsay, France). Le nonanoate de cholestéryle (produit EGA, Steinheim, R.F.A.) a été recristallisé dans le butanol.

Les solutés, décane et benzène sont des composés étalons pour chromatographie (Merck, Darmstadt, R.F.A.); le tétraéthylsilane (TES) est un produit Pétrarch Systems (Levittown, PA, U.S.A.).

### *Chromatographie*

Le chromatographe utilisé a été décrit précédemment<sup>2</sup>. Les colonnes, en acier inoxydable (0.35-2 m de longueur, 2 mm I.D.) sont remplies de Chromosorb W AW DMCS (60-80 mesh) imprégné par 10% en poids de cristal liquide. Le débit de gaz vecteur (hélium) et de l'ordre de 20 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>.

*Calorimétrie*

Le calorimètre utilisé est un appareil MCB (Arion, Grenoble, France) fonctionnant sur le principe de l'analyse enthalpique différentielle. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de  $0.5^{\circ}\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ , la masse d'échantillon est de l'ordre de 40 mg pour le AMC-11, de 200 mg pour le nonanoate de cholestéryle.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

*Étude de l'AMC-11**Études calorimétriques*

Les résultats des mesures calorimétriques sont rassemblés dans le Tableau I et comparés aux données de la littérature. L'accord est satisfaisant, sauf en ce qui concerne le  $\Delta H$  de la transition cristal-isotrope pour lequel nous ne pouvons expliquer la très grande différence observée.

TABLEAU I  
TRANSITIONS DE PHASE DU AMC-11

Transition	Nos résultats		Littérature	
	$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_i$ ( $\text{kJ mole}^{-1}$ )	$T(^{\circ}\text{C})^{13}$	$\Delta H_i$ ( $\text{kJ mole}^{-1}$ ) <sup>4</sup>
Cristal-S <sub>C</sub>	$74.2 \pm 0.2$	$78.7 \pm 0.6$	68	48
S <sub>C</sub> -S <sub>A</sub>	$77.0 \pm 0.2$	$0.060 \pm 0.002$	78.2	<0.04
S <sub>A</sub> -I	$88.5 \pm 0.2$	$8.8 \pm 0.1$	90	8.6

*Études chromatographiques*

*Chromatographie à dilution infinie.* La Fig. 1 présente l'évolution du coefficient d'activité  $\gamma_2^{\infty}$  des solutés en fonction de la température. On observe à  $88^{\circ}\text{C}$ , une discontinuité de  $\gamma_2^{\infty}$  associée à la transition S<sub>A</sub>-isotrope, précédée d'un effet pré-transitionnel important sur plus de  $5^{\circ}\text{C}$ . Cette discontinuité est, selon le soluté, de 15 à 20% et, sans l'effet pré-transitionnel elle atteindrait 50 à 60%. Par contre, à  $78^{\circ}\text{C}$ , température de la transition S<sub>A</sub>-S<sub>C</sub>, le phénomène est beaucoup moins net et on peut admettre une différence de l'ordre de 2% sur  $\gamma_2^{\infty}$ , confirmant la nature faiblement 1<sup>er</sup> ordre de cette transition et des organisations moléculaires très voisines dans ces deux phases smectiques. Par ailleurs, la phase S<sub>C</sub> peut être conservée près de  $10^{\circ}\text{C}$  au-dessus de la température de fusion du cristal observée ici à  $74.6^{\circ}\text{C}$ .

Les grandeurs thermodynamiques d'excès des solutés, calculées à partir des données des figures précédentes sont reportées dans le Tableau II. Les observations suivantes peuvent alors être faites:

(1) L'augmentation du coefficient d'activité des solutés lors du passage de la phase isotrope à la phase S<sub>A</sub> et (dans une moindre mesure) à la phase S<sub>C</sub> traduit une dissolution de plus en plus difficile lorsque l'ordre dans la phase liquide augmente. Cette évolution est celle déjà observée dans les différentes phases (isotrope, nématique, smectique) du PHAB.

(2) Les grandeurs thermodynamiques d'excès du décane et du TES sont très

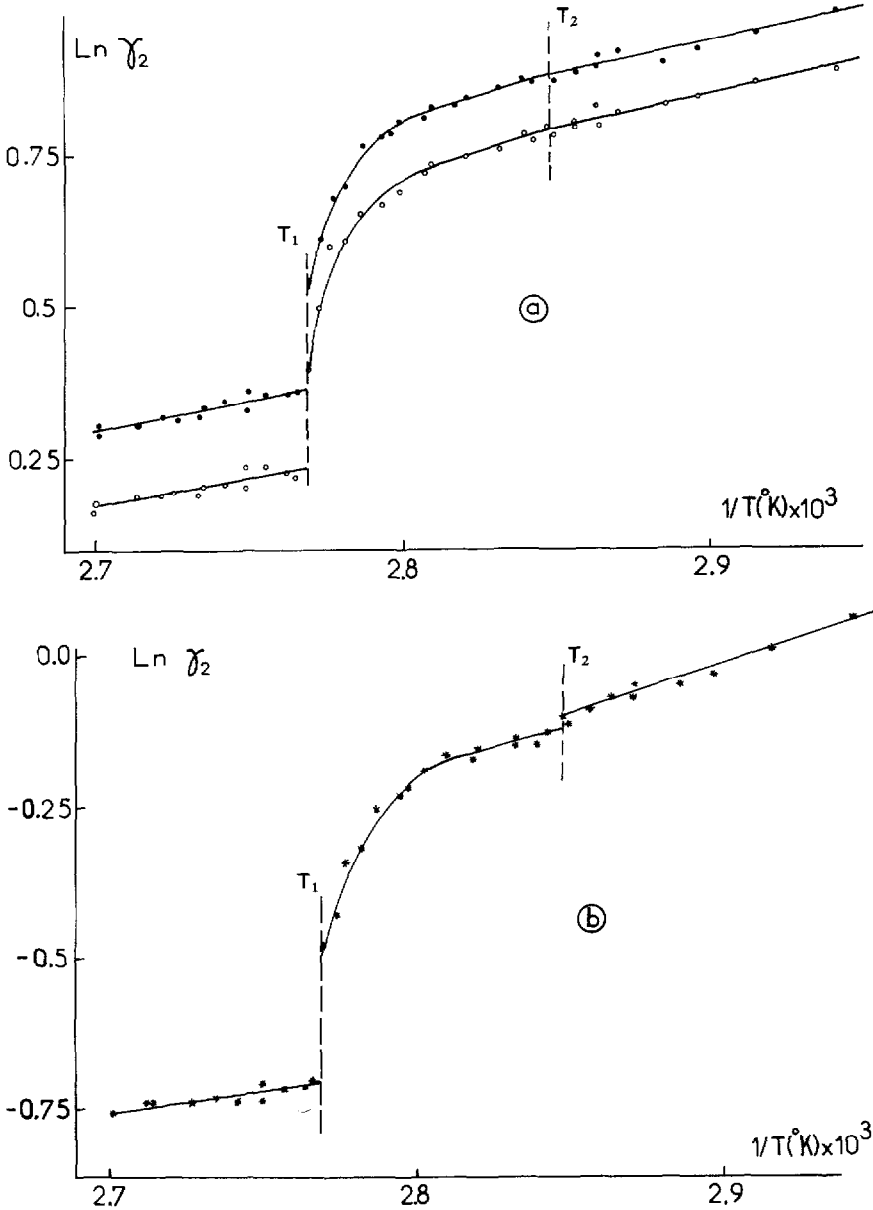


Fig. 1.  $\text{Ln } \gamma_2^\infty = f(1/T)$  sur AMC-11. (a) Décano (●), TES (○); (b) benzène (\*).  $T_1 = 88.1^\circ\text{C}$ ;  $T_2 = 78^\circ\text{C}$ .

voisines et évoluent de la même façon. Bien que l'entropie d'excès du soluté dans la solution isotrope soit positive, les interactions soluté-solvant sont moins énergétiques que les interactions soluté-soluté et on observe une déviation positive à la loi de Raoult. Lors du passage de la solution isotrope à la solution  $S_A$ , dans laquelle il peut exister des sites de dissolution préférentiels, l'augmentation de  $\bar{S}_2^\infty$  ne peut s'expliquer que par une augmentation de l'entropie due aux mouvements moléculaires de rota-

TABLEAU II  
FONCTIONS THERMODYNAMIQUES D'EXCÈS DES SOLUTÉS DANS LE AMC-11  
 $\bar{H}_2^e$  en kcal mole<sup>-1</sup>;  $\bar{S}_2^e$  en cal mole<sup>-1</sup> °K<sup>-1</sup>.

Soluté	S <sub>C</sub>		S <sub>A</sub>		I	
	$\bar{H}_2^e$	$\bar{S}_2^e$	$\bar{H}_2^e$	$\bar{S}_2^e$	$\bar{H}_2^e$	$\bar{S}_2^e$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3.32	9.67	2.27	6.71	1.42	5.39
	±0.19	±0.55	±0.32	±0.92	±0.18	±0.49
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	2.15	4.38	3.28	7.59	2.02	4.87
	±0.26	±0.76	±0.33	±0.95	±0.22	±0.60
TES	2.22	4.77	3.23	7.63	1.88	4.75
	±0.24	±0.69	±0.31	±0.87	±0.24	±0.65

tion et de vibration. C'est cependant l'effet enthalpique qui domine là encore puisque  $\gamma_2^\infty$  augmente très peu et il y a compensation entre les diminutions des enthalpie et entropie d'excès du soluté  $\bar{H}_2^e$  et  $\bar{S}_2^e$ .

(3) Le comportement du benzène est différent: l'enthalpie et l'entropie d'excès augmentent lors du passage de la solution S<sub>A</sub> à la solution S<sub>C</sub>. Cette évolution est inverse de celle observée entre les phases nématique et smectique du PHAB.

L'ensemble de ces observations peut s'interpréter à partir des hypothèses suivantes:

le décane et le TES se dissolvent préférentiellement entre les couches des structures smectiques du AMC-11, ce type de dissolution favorisant les interactions entre les chaînes aliphatiques du solvant et du soluté et étant peu sensible à la géométrie du soluté;

le benzène se dissout préférentiellement à l'intérieur des couches, ce type de dissolution étant le seul permettant d'expliquer le comportement particulier de ce soluté.

Par ailleurs, le benzène est plus efficace que les 2 autres solutés étudiés pour détruire l'ordre de la phase S<sub>C</sub>. En effet, la valeur (à dilution infinie) de la pente à la courbe limitant les domaines d'existence des phases S<sub>A</sub> et S<sub>C</sub> est reliée au rapport des coefficients d'activité par la relation<sup>14</sup>:

$$\frac{dT^*}{dx} = \frac{R}{\Delta S_t} \cdot \left[ \frac{(\gamma_2^\infty)_{S_A}}{(\gamma_2^\infty)_{S_C}} - 1 \right]$$

et cette valeur, comme le rapport des  $\gamma_2^\infty$  est plus importante dans le cas du benzène que dans celui des deux autres solutés.

*Chromatographie à concentration finie.* La Fig. 2 présente les pics d'élution de 3 et 5  $\mu$ l de benzène à une température à laquelle la phase stationnaire est sous forme smectique C. Les chromatogrammes relatifs au décane et au TES sont exactement du même type.

Le profil de ce pic est semblable à ceux que nous avons étudiés dans le cas du DHAB et du PHAB<sup>1-3</sup>: la discontinuité verticale est liée à une modification de la

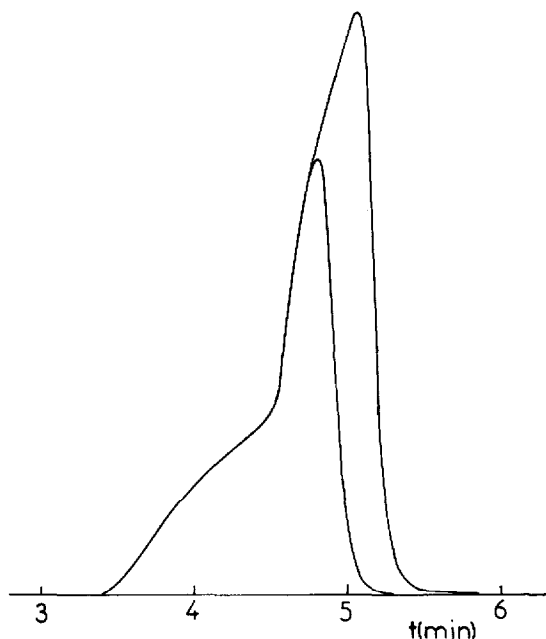


Fig. 2. Pics d'éluion de 3 et 5  $\mu$ l de benzène sur AMC-11 à 75.1°C.

structure du solvant. La hauteur du pied de cette discontinuité (concentration  $C_G$  du soluté dans la phase gazeuse) diminue lorsque la température augmente et sa valeur s'extrapole à zéro pour  $T = 88.5^\circ\text{C}$ . Cette discontinuité traduit donc le passage de la phase smectique A à la phase isotrope sous l'influence de la concentration en soluté.

Cependant, et contrairement à ce qui avait été observé pour la transition smectique-nématique du PHAB, aucune anomalie sur le profil du pic ne peut être associée à la transition  $S_A-S_C$ : la différence d'environnement de la molécule de soluté est dans ce cas sans doute trop faible pour se traduire par un modification suffisamment importante de l'isotherme de distribution.

#### *Étude du nonanoate de cholestéryle*

##### *Études calorimétriques*

Plusieurs auteurs ont étudié les transitions de phase de ce composé par des méthodes optiques (observations au microscope polarisant) ou thermiques (ATD)<sup>5,15-17</sup>. Dans ce dernier cas, les écarts entre les valeurs rapportées peuvent être expliqués par des conditions expérimentales d'échauffement ou de refroidissement différentes (de 1 à  $10^\circ\text{K min}^{-1}$ ). Les mésophases observées sont de type cholestérique et smectique. De plus, les méthodes optiques ont mis en évidence 3 textures cholestériques différentes<sup>5</sup>. Lorsque la température augmente à partir de la phase smectique, apparaît d'abord, dans un faible intervalle de température, la structure hélicoïdale classique des esters de cholestéryle ( $CT_3$ ) puis la texture dite conique focale ( $CT_2$ ) et enfin, dans un domaine très étroit, la "phase bleue" ( $CT_1$ ). Lors du refroidissement à partir de la phase isotrope, cette dernière texture existe dans un domaine plus

important (environ 6°C). La transformation  $I \rightarrow CT_1$  est relativement rapide et la transformation  $CT_1 \rightarrow CT_2$  est lente.

Nos résultats, correspondant à des moyennes déterminées à partir d'au moins trois cycles chauffage-refroidissement ( $1^\circ\text{K min}^{-1}$ ), sont reportés dans le Tableau III et comparés à ceux de la littérature. L'accord est satisfaisant sur les températures de transition et l'enthalpie de fusion du cristal. Cependant, nous observons des valeurs plus importantes concernant les variations d'enthalpie associées aux transformations  $I \rightarrow \text{Ch}$  et  $\text{Ch} \rightarrow \text{S}$ . On peut remarquer que ces  $\Delta H$  sont de 20 à 100 fois plus faibles que l'enthalpie de fusion et que les pics d'analyse thermique sont larges à cause de la faible conductivité des échantillons. Dans ces conditions, la vitesse de programmation de la température, l'interpolation de la ligne de base, ont un effet très important sur la mesure de la surface du pic. Il est à noter la très faible variation d'enthalpie associée à la transition  $CT_1 \rightarrow CT_2$  autour de  $83^\circ\text{C}$ .

### Études chromatographiques

*Chromatographie à dilution infinie.* La Figure 3 présente l'évolution du coefficient d'activité  $\gamma_2^\infty$  des différents solutés en fonction de la température.

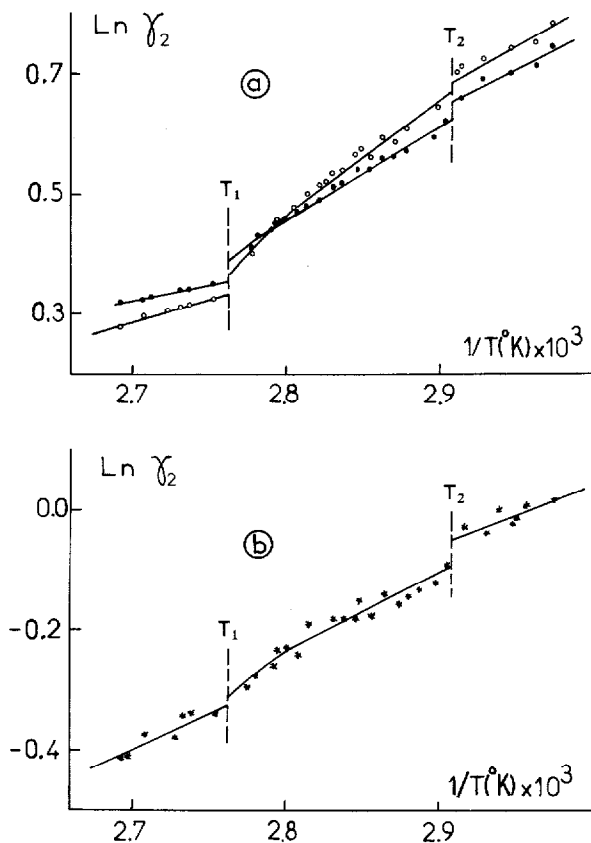


Fig. 3.  $\text{Ln } \gamma_2^\infty = f(1/T)$  sur nonanoate de cholestéryle. (a) Décane (●), TES (○); (b) benzène (\*).  $T_1 = 88.8^\circ\text{C}$ ;  $T_2 = 70.8^\circ\text{C}$ .

TABLEAU III  
TRANSITIONS DE PHASE DU NONANOATE DE CHOLESTÉRYLE

Chauffage		Refroidissement					
Transition		Ch( $CT_2$ ) $\rightarrow$ I		I $\rightarrow$ Ch( $CT_1$ )		Ch( $CT_2$ ) $\rightarrow$ S	
T (°C)	$\Delta H$ (kcal mole <sup>-1</sup> )	T (°C)	$\Delta H$ (cal mole <sup>-1</sup> )	T (°C)	$\Delta H$ (cal mole <sup>-1</sup> )	T (°C)	$\Delta H$ (cal mole <sup>-1</sup> )
75 $\pm$ 1	5.66 $\pm$ 0.05	90.5 $\pm$ 1	268 $\pm$ 5	90 $\pm$ 1	258 $\pm$ 5	83 $\pm$ 1	3 $\pm$ 1
80.8	5.37	93	116	86	121	—	—
77.8	5.9	91.7	130	—	—	—	—
78.8	—	91.6	—	91.6	—	86	—
Nos résultats							
Bibl. 17 (ATD 5°K min <sup>-1</sup> )						70 $\pm$ 1	84 $\pm$ 3
Bibl. 16 (ATD 1.25°K min <sup>-1</sup> )						66	58
Bibl. 5 (Meth. optique)						74.6	58
						75.3	—



On observe deux discontinuités à 88.8°C et 70.8°C, températures très proches de celles des transitions I-Ch et Ch-S déterminées par analyse thermique. L'importance de ces deux discontinuités est du même ordre de grandeur, contrairement à ce qui avait été observé pour l'AMC-11. L'environnement d'une molécule de soluté dans le nonanoate de cholestéryle est donc sensiblement autant modifié lors du passage de la phase Ch à la phase S que lors du passage de la phase I à la phase Ch. Par contre, ces modifications sont bien moins importantes que lors de la transition I-S<sub>A</sub> du AMC-11.

Un phénomène de prétransition apparaît sur environ 6°C dans la phase cholestérique avant la formation du liquide isotrope. Par contre un tel phénomène n'est pas visible à la transition Ch-S.

Nous n'avons pas observé de différences significatives sur les résultats des mesures effectuées en montée et en descente de température. Le Tableau IV présente les valeurs des fonctions thermodynamiques d'excès des différents solutés dans les différentes phases du nonanoate de cholestéryle.

*Chromatographie à concentration finie.* Comme dans le cas du PHAB<sup>2</sup>, l'introduction de quantités finies de soluté dans la colonne de nonanoate de cholestéryle conduit à la formation, sur le profil des pics d'éluion, de discontinuités liées aux transformations S → Ch et Ch → I de la phase stationnaire. Lors de cette étude, nous nous sommes aperçus que l'éluion d'un second échantillon de 3 ou 5 μl de soluté liquide, injecté plusieurs dizaines de minutes après le premier, conduisait à un profil de pic différent. La phase stationnaire reste donc perturbée, la cinétique de son retour à l'équilibre est lente et sera étudiée plus loin. A partir de l'interprétation quantitative de ces profils<sup>2,3</sup> obtenus à différentes températures et en veillant bien à ce que, avant chaque injection la phase stationnaire soit revenue à son état initial, nous avons pu déterminer une partie du diagramme de phases soluté-solvant pour des fractions molaires en soluté comprises entre 0 et 0.2. Ces diagrammes sont présentés sur la Fig. 4.

Dans le Tableau V sont reportés les valeurs des pentes des lignes d'équilibres de ces diagrammes assimilées à des droites ainsi que les températures de transition extrapolées à concentration nulle. L'accord entre ces derniers et les valeurs déterminées par la méthode calorimétrique est très bon.

TABLEAU IV

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES D'EXCÈS DES SOLUTÉS DANS LE NONANOATE DE CHOLESTÉRYLE

 $\bar{H}_2^e$  en kcal mole<sup>-1</sup>;  $\bar{S}_2^e$  en cal mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

Soluté	Smectique		Cholestérique		Isotrope	
	$\bar{H}_2^e$	$\bar{S}_2^e$	$\bar{H}_2^e$	$\bar{S}_2^e$	$\bar{H}_2^e$	$\bar{S}_2^e$
TES	2.13 ±0.16	4.8 ±0.5	3.80 ±0.09	9.72 ±0.2	1.53 ±0.04	3.57 ±0.09
Décane	2.31 ±0.16	5.4 ±0.5	2.85 ±0.05	7.07 ±0.14	1.14 ±0.03	2.45 ±0.09
Benzène	1.67 ±0.37	4.9 ±1	2.48 ±0.11	7.4 ±0.3	2.41 ±0.16	7.3 ±0.4

*Discussion.* L'examen des grandeurs thermodynamiques d'excès des différentes solutés dans les différentes phases du nonanoate de cholestéryle permet de faire les remarques suivantes:

(1) Comme déjà observé avec les autres cristaux liquides, la dissolution devient de plus en plus difficile ( $\gamma_2^E$  augmente) lorsque l'ordre dans le solvant augmente.

(2) Pour le décane et le TES, on observe l'évolution habituelle de  $\bar{H}_2^E$  et  $\bar{S}_2^E$ , c'est-à-dire un effet enthalpique dominant lors du passage du liquide pur à la solution isotrope et à la solution cholestérique.

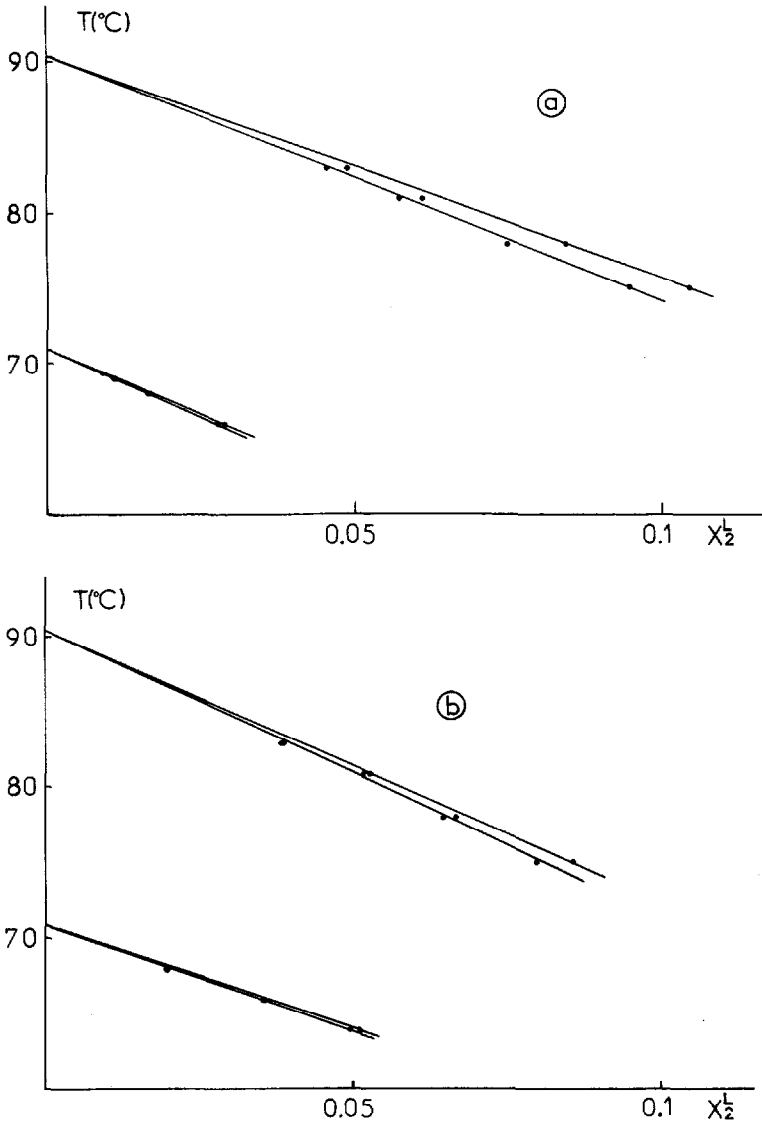


Fig. 4.

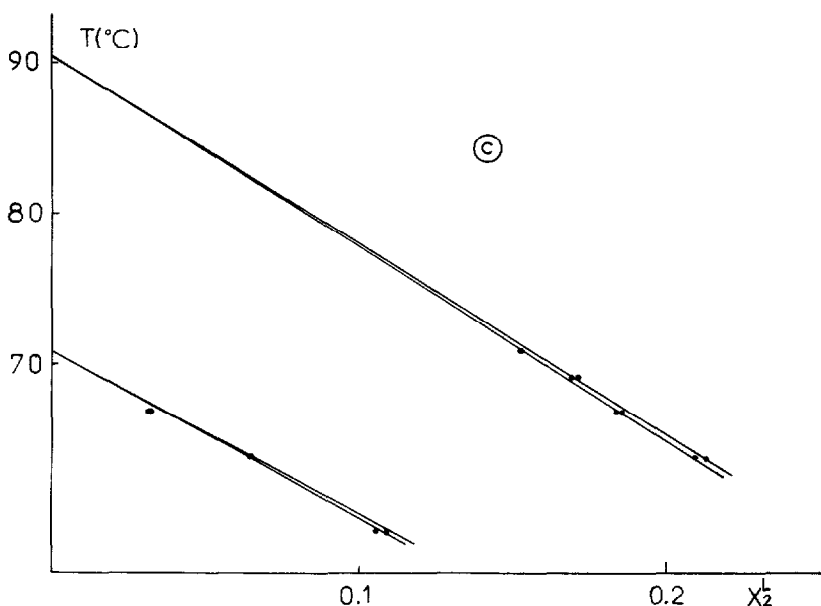


Fig. 4. Diagrammes de phases des systèmes nonanoate de cholestéryle-soluté. (a) Décane; (b) TES; (c) benzène.

(3) Le comportement du benzène est différent,  $\bar{H}_2^e$  et  $\bar{S}_2^e$  sont très voisins dans les phases isotrope et cholestérique. Dans ces conditions, ou bien les molécules se dissolvent préférentiellement dans des sites particuliers de ces phases peu affectés par le changement de structure, ou bien les structures des phases isotrope et cholestérique sont localement très voisines.

(4) Pour les trois solutés un effet entropique dominant est observé lors du passage de la solution Ch à la solution S (comme lors du passage nématique  $\rightarrow$  smectique du PHAB).

TABLEAU V

PENTES DES LIGNES D'ÉQUILIBRE DE PHASES DANS LES SYSTÈMES NONANOATE DE CHOLESTÉRYLE-SOLUTÉ

$$T^* = T(^{\circ}\text{K})/T_r(^{\circ}\text{K}).$$

Soluté	$S \rightarrow Ch$			$Ch \rightarrow I$		
	$T_{extr.}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\left. \frac{dT^*}{dX_2} \right _S$	$\left. \frac{dT^*}{dX_2} \right _{Ch}$	$T_{extr.}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\left. \frac{dT^*}{dX_2} \right _{Ch}$	$\left. \frac{dT^*}{dX_2} \right _I$
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	71	0.534 $\pm 0.02$	0.522 $\pm 0.02$	90.3	0.446 $\pm 0.002$	0.405 $\pm 0.003$
TES	70.9	0.401 $\pm 0.02$	0.392 $\pm 0.02$	90.5	0.526 $\pm 0.02$	0.506 $\pm 0.02$
$\text{C}_6\text{H}_6$	71	0.325 $\pm 0.03$	0.314 $\pm 0.03$	90.5	0.349 $\pm 0.03$	0.344 $\pm 0.03$

Les études par diffraction X de la structure du nonanoate de cholestéryle ont montré que la phase cholestérique diffère peu de la phase smectique: la structure en couches y est maintenue<sup>18</sup>. La phase isotrope est constituée de petits groupes de molécules plus ou moins parallèles et la distance intermoléculaire moyenne décroît lorsque l'on passe de la phase isotrope à la phase cholestérique.

Dans ces conditions, les résultats précédents concernant les phases I et Ch peuvent s'interpréter par une dissolution préférentielle du benzène sur des sites particuliers de l'ester de cholestérol (groupement  $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array}$  par exemple) et par une dis-

solution du décane et du TES dans les chaînes aliphatiques du solvant.

Les résultats du Tableau V montrent qu'il suffit d'une fraction molaire plus faible de TES (que de décane ou de benzène) pour induire la transition Ch-I. Dans une échelle de fraction volumique c'est pourtant le benzène qui a l'"efficacité" la plus grande. Les volumes de Van der Waals du décane et du TES étant du même ordre de grandeur et environ deux fois plus grand que celui du benzène, la géométrie de la molécule de soluté a donc un effet important. La molécule globulaire de TES a une efficacité plus grande que la molécule allongée de décane pour détruire l'ordre de la phase cholestérique.

En phase smectique l'arrangement des molécules de solvant est antiparallèle, les mouvements de ces molécules dans la direction de leur grand axe entraîne une interpénétration entre couches voisines<sup>18</sup>. Les distances intermoléculaires moyennes dans ces couches sont légèrement plus faibles qu'en phase cholestérique. Les molécules de solvant n'ont pas une forme prononcée de bâtonnet ni de groupements polaires comme dans le cas des composés présentant habituellement une phase smectique (PHAB).

Les données de Tableau V montrent que, cette fois, le décane est plus efficace que le TES pour induire la transition S  $\rightarrow$  Ch. L'interposition de la molécule allongée de décane entre les molécules de solvant dans les couches de la phase smectique, en particulier au niveau des groupements esters, diminue de façon prépondérante les interactions solvant-solvant et donc la stabilité de cette phase. Le benzène a par contre des efficacités très voisines pour détruire la phase smectique et la phase cholestérique. C'est dans chaque cas le soluté qui, bien que le plus petit, a l'efficacité volumique la plus importante, sans doute parce que c'est celui pour lequel les interactions soluté-solvant sont les moins énergétiques ( $\Delta H$  de dissolution faible).

Enfin, aussi bien à dilution infinie qu'à concentration finie, aucune anomalie ne semble associée à la transformation entre textures cholestériques CT<sub>1</sub> et CT<sub>2</sub>: les structures de ces phases étant très voisines, la différence de rétention des molécules de soluté si elle existe est vraisemblablement inférieure à la dispersion des mesures expérimentales (environ 2%).

### *Cinétique des transitions de phase*

Ainsi que nous l'avons mentionné ci-dessus, les transitions de phase du nonanoate de cholestéryle peuvent être lentes (en particulier CT<sub>1</sub>-CT<sub>2</sub>) et la phase stationnaire perturbée par le passage d'une concentration importante de soluté peut mettre plusieurs dizaines de minutes à revenir à son état initial. Nous avons étudié la cinétique de ce phénomène

d'une part en suivant l'évolution des profils des pics d'élution d'une quantité finie de soluté (3 ou 5  $\mu\text{l}$  de TES) injectée à des intervalles de temps réguliers (5.5 min; 10 min; 15 min);

d'autre part en suivant l'évolution du volume de rétention, en fonction du temps, d'un soluté à dilution infinie sur une phase stationnaire préalablement perturbée.

Cette étude a été effectuée à 2 températures: 84°C pour laquelle la phase stationnaire est dans la texture cholestérique CT<sub>1</sub> et 75°C pour laquelle la phase est dans la texture CT<sub>2</sub>.

*Etude à 84°C.* (1) Injections de quantités finies de soluté.

Les résultats sont reportés sur la Fig. 5. Le profil des pics d'élution obtenus est schématisé sur la Fig. 6.

Ces profils semblables à ceux observés sur le PHAB ont été interprétés de la façon suivante<sup>1</sup>:

la partie II correspond à une rétention du soluté sur la phase stationnaire dans l'état cholestérique, tout au long de la colonne;

la partie LM correspond à une rétention sur une phase isotrope;

la partie JN correspond à une rétention "mixte": sur une phase isotrope en tête de colonne, sur une phase cholestérique en queue de colonne;

la discontinuité KL est due à la forme des isothermes de distribution du soluté dans les 2 phases;

la partie NK résulte de la formation de la discontinuité KL et ne peut être reliée à une portion de l'isotherme de distribution.

Le point J est un point singulier: c'est la concentration en phase gazeuse à la sortie de la colonne qui, compte tenu de la décompression de gaz vecteur correspond à une concentration d'entrée égale à C<sub>G</sub>, concentration de la phase gazeuse en équilibre avec les 2 solutions liquides à cette température (profil 2, Fig. 6b).

L'examen de la Fig. 5 permet de faire les remarques suivantes:

(a) Dès la première injection toute la phase cholestérique dans la colonne a été transformée en phase isotrope lors de passage du soluté.

(b) A la 2ème injection et aux injections suivantes effectuées à des intervalles de 5.5 min, le temps de rétention des faibles concentrations en phase gazeuse augmente et on retrouve le profil correspondant à la 1ère injection pour des concentrations de plus en plus grandes (point P, Fig. 6a). De même, la variation du profil "isotrope" indique une augmentation du temps de rétention pour une même valeur de C<sub>G</sub>. A partir de la 7ème injection, la discontinuité avant se trouve affectée; à partir de la 14ème injection, l'ensemble du profil n'évolue plus (Fig. 5a).

(c) Pour des injections réalisées à intervalles de 10 et 15 min, on retrouve les mêmes phénomènes, moins prononcés (Fig. 5b). Le profil est stable respectivement à partir de la 6ème et de la 5ème injection. Ces phénomènes peuvent être interprétés en considérant d'une part que la cinétique de la transformation phase isotrope-phase CT<sub>1</sub> est lente, d'autre part que la perturbation apportée à la phase stationnaire est plus importante en tête qu'en queue de colonne à cause de la diffusion en phase gazeuse.

Nous avons alors étudié les profils des pics d'élution sur des colonnes de longueur 70 cm et 35 cm (L/2 et L/4) pour lesquelles sont réalisées les mêmes conditions expérimentales de gradient de pression que celles de la première moitié et du premier

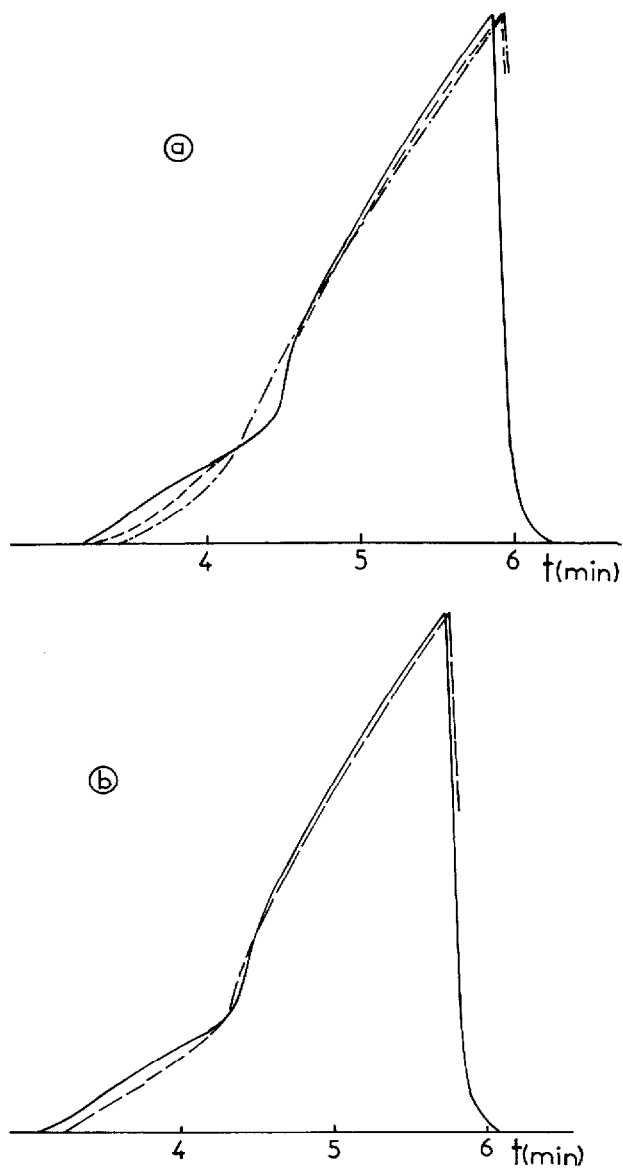


Fig. 5. Evolution des profils des pics d'éluion d'injections successives de  $3 \mu\text{l}$  de TES sur nonanoate de cholestéryle à  $84^\circ\text{C}$  (colonne de  $1.40 \text{ m}$ ). (a) Intervalles de  $5.5 \text{ min}$ ; (b) intervalles de  $10 \text{ min}$ ; —, 1ère injection; ----, 6ème injection; — · — · —, 11ème injection.

quart de la colonne précédente. Les résultats présentés sur la Fig. 7 appellent les remarques suivantes:

(a) La partie "cholestérique" du profil du pic d'éluion est plus réduite pour la colonne  $L/2$  et encore plus pour  $L/4$ . Pour cette dernière, elle a complètement disparu dès la 6ème injection: ceci signifie que la phase stationnaire sur le premier quart de la colonne est alors complètement sous forme isotrope. Sur la colonne  $L/2$

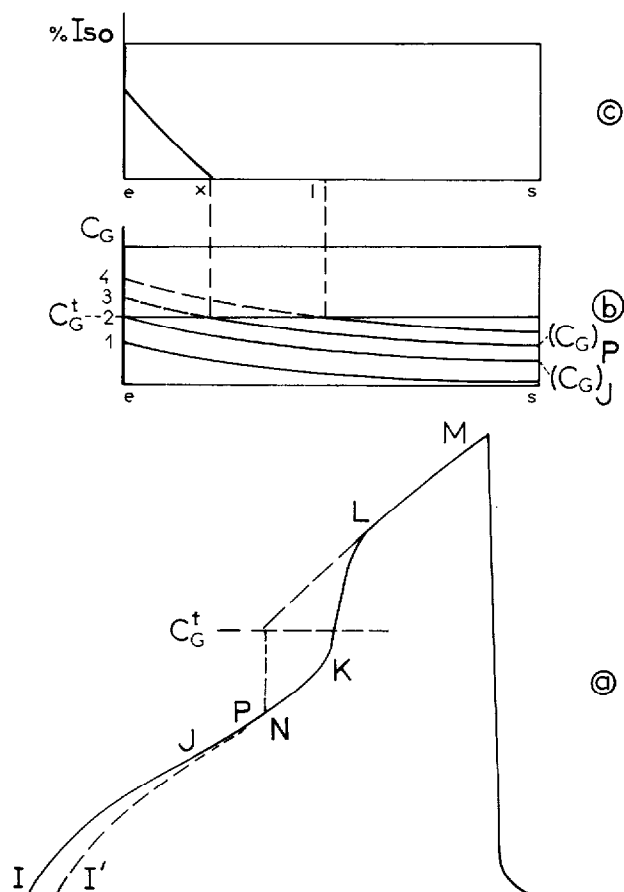


Fig. 6. (a) Profil schématique des pics d'élu-tion d'une quantité fine de solute à  $84^{\circ}\text{C}$  sur nonanoate de cholestéryle (—, 1ère injection; ---,  $n^{\text{ème}}$  injection). (b) Evolution des concentrations de soluté en phase gazeuse,  $C_G$ , entre l'entrée et la sortie de la colonne. (c) Influence des  $(n - 1)$  premières injections sur la transformation  $\text{Ch} \rightarrow \text{I}$  de la phase stationnaire.

même après 11 injections on observe encore une petite partie du profil "cholestérique". Il apparaît donc qu'une proportion très importante du nonanoate de cholestéryle reste en phase isotrope en tête de colonne 5.5 min après le passage du 1er pic. Cette proportion décroît lorsque l'on s'éloigne de l'entrée de la colonne et augmente avec les injections successives. Ceci tend à montrer que la cinétique de la transformation  $\text{I} \rightarrow \text{CT}_1$  est lente et de plus en plus lente lorsque cette phase isotrope est de plus en plus perturbée par les injections successives.

(b) L'influence des injections successives sur le profil "isotrope" du pic d'élu-tion déjà signalée précédemment est de moins en moins marquée pour les colonnes plus courtes.

Nous pouvons alors donner une explication de l'évolution des profils des pics d'élu-tion sur la colonne L (Fig. 6). Afin de simplifier cette explication nous ferons les deux hypothèses suivantes:

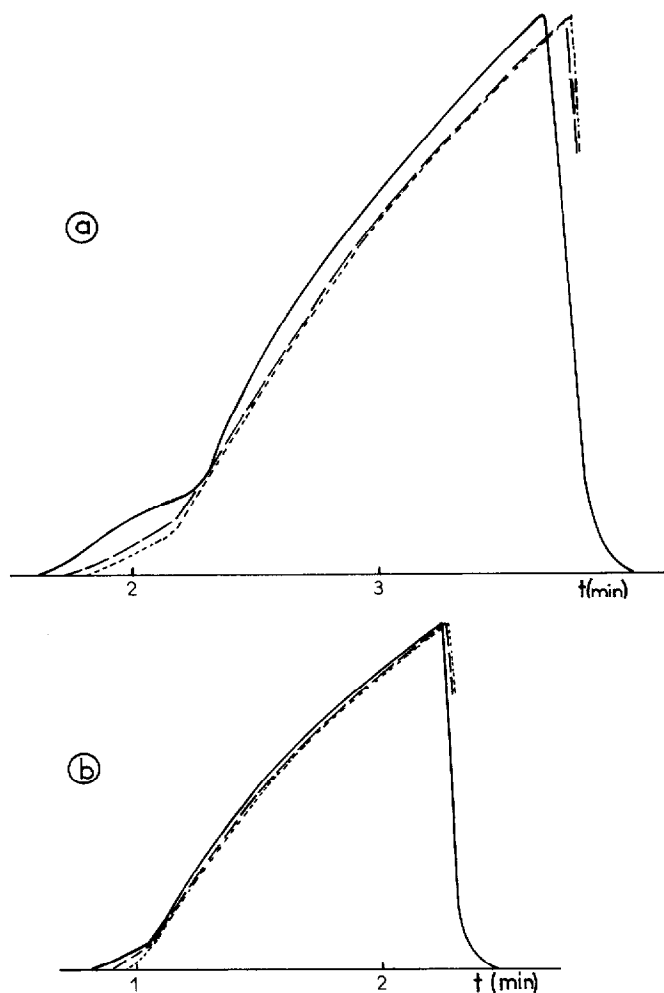


Fig. 7. Evolution des profils des pics d'éluion d'injections successives de  $3 \mu\text{l}$  de TES sur nonanoate de cholestéryle à  $84^\circ\text{C}$ , à intervalles de 5.5 min. (a) Colonne L/2 (70 cm); (b) colonne L/4 (35 cm). —, 1ère injection; ---, 6ème injection; - · - · -, 11ème injection.

la rétention sur la phase isotrope ne varie pas au cours des injections successives, c'est-à-dire la structure de cette phase reste la même (ce qui, compte tenu des observations précédentes n'est qu'une première approximation);

la concentration  $C_G^i$  de la phase gazeuse en équilibre avec les solutions isotrope et cholestérique ne varie pas.

Lors de l'injection d'une quantité finie de soluté, la concentration maximale en soluté dans les phases gazeuse et liquide est plus importante en tête qu'en queue de colonne à cause de la diffusion gazeuse. La phase stationnaire est donc plus perturbée en tête de colonne et, au moment de la 2ème injection, il persiste un certain pourcentage de cette phase sous forme isotrope. Même pour des valeurs de  $C_G$  très faibles (profils 1, 2 Fib. 6b), la rétention s'effectuera alors en partie en phase isotrope en



partie en phase cholestérique, phénomène conduisant à une augmentation du temps de rétention d'autant plus importante que la proportion de phase isotrope dans la colonne est plus grande (profil I'P Fig. 6a).

Les concentrations supérieures (profils 3 et 4) auront une rétention mixte dès la première injection. Cependant les concentrations du profil 3 par exemple ont eu une rétention en phase isotrope (phase formée soit par effet de concentration, soit par effet des injections précédentes) jusqu'à une distance  $x$  de la tête de la colonne, une rétention en phase cholestérique ensuite. Ce profil de concentration correspond au point P sur le pic d'élution: pour toute concentration supérieure, l'influence des injections n'intervient plus et le profil du pic d'élution est identique à celui de la première injection. Lorsque le nombre d'injections augmente, la valeur de  $x$  (Fig. 6c) augmente et le point P décrit le profil JN. Selon les conditions de l'expérience (quantité de soluté injectée, longueur de la colonne, intervalle de temps entre les injections, cinétique de la transformation  $I \rightarrow Ch$ ), il peut se produire un "équilibre" tel que la distance  $x$  reste constante. Si cet "équilibre" est établi avant que le point P n'atteigne le point N, la discontinuité KL n'est pas affectée (cas de la Fig. 5b). Sinon, cette discontinuité est à son tour altérée par le caractère de plus en plus "isotrope" de la rétention des faibles concentrations: cette discontinuité est déplacée vers un temps de rétention plus faible (cas de la Fig. 5a).

En fait le profil LM (Fig. 5) évolue également: la phase isotrope peut dissoudre de plus en plus de soluté au cours des injections successives et la cinétique de la transformation  $I \rightarrow Ch$  de cette phase "de plus en plus isotrope" est également modifiée. La phase cholestérique est elle aussi de plus en plus perturbée. L'observation des discontinuités KL obtenues avec la colonne  $L/2$  (Fig. 7) montre que la valeur de la concentration  $C'_G$  est certainement modifiée: il suffit d'une concentration plus faible dans la phase gazeuse pour entraîner la transformation de cette phase Ch en phase I.

(2) Cinétique de retour de la phase perturbée. Nous avons étudié en fonction du temps l'évolution du volume de rétention à dilution infinie du TES sur une colonne préalablement perturbée par 11 injections de  $3 \mu\text{l}$  de ce même soluté effectuées à des intervalles de 5.5 min. Ainsi que nous l'avons montré précédemment, cette perturbation est différente en tête et en queue de colonne, aussi nous avons effectué la même étude sur des colonnes de longueur  $L/2$  et  $L/4$  perturbée de la même façon que la première moitié et le premier quart de la colonne L.

A partir des résultats présentés sur la Fig. 8, on peut faire les remarques suivantes:

(a) Le retour de la phase stationnaire à son état initial sur toute la longueur de la colonne demande plus d'une heure. Ceci montre que la perturbation induite par le soluté est très différente de celle obtenue par élévation de température<sup>5</sup>, encore que l'effet de surface du support, même imprégné à 10% de phase stationnaire, peut éventuellement jouer un rôle non négligeable.

(b) Jusqu'à environ 10 min après la dernière perturbation, le volume de rétention est supérieur à la valeur qui correspondrait à une rétention sur une phase isotrope à  $84^\circ\text{C}$  (valeur extrapolée à partir des mesures effectuées à  $T > 88.8^\circ\text{C}$ ). La phase isotrope résultant de la perturbation et encore présente dans la colonne a donc certainement une structure différente de celle du solvant pur au-dessus de la température de transition; cette structure permet une dissolution plus facile du soluté.

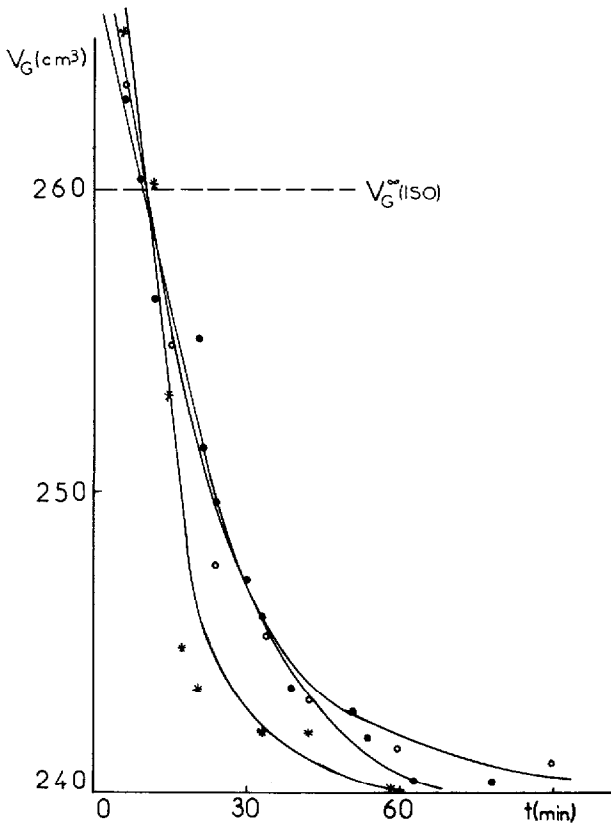


Fig. 8. Cinétique de retour à l'équilibre de la phase stationnaire perturbée par 11 injections de 3  $\mu$ l de TES à 84°C. (●) colonne L; (○) colonne L/2; (\*) colonne L/4.

(c) La cinétique de retour à la phase cholestérique est plus rapide sur la colonne L/4 (la plus perturbée). On peut, en première approximation décrire cette transformation par une cinétique du premier ordre avec une constante de vitesse  $k$  de l'ordre de  $0.1 \text{ min}^{-1}$ .

(d) Les cinétiques de retour pour les colonnes L et L/2 sont plus lentes ( $k \approx 0.2 \text{ min}^{-1}$ ) et très voisines. Ceci montre que la perturbation de la deuxième moitié de la colonne L est faible et que plus on se rapproche de la tête de la colonne plus la perturbation est importante. La vitesse de retour à la phase cholestérique est plus grande en tête mais la perturbation de la phase isotrope est telle qu'au bout de 5.5 min par exemple la phase stationnaire dans le premier quart de la colonne est toujours sous forme isotrope (Fig. 7b).

*Etude à 75°C.* A cette température, le phase stable du nonanoate de cholestéryle présente une texture cholestérique  $CT_2$ . La perturbation de cette phase par le soluté doit conduire à la formation de la texture  $CT_1$  et de la phase isotrope I, et le retour à l'état stable va s'opérer en 2 étapes  $I \rightarrow CT_1 \rightarrow CT_2$ .

(1) Injections de quantités finies de soluté.

Les mêmes expériences qu'à 84°C ont été réalisées avec des injections à inter-

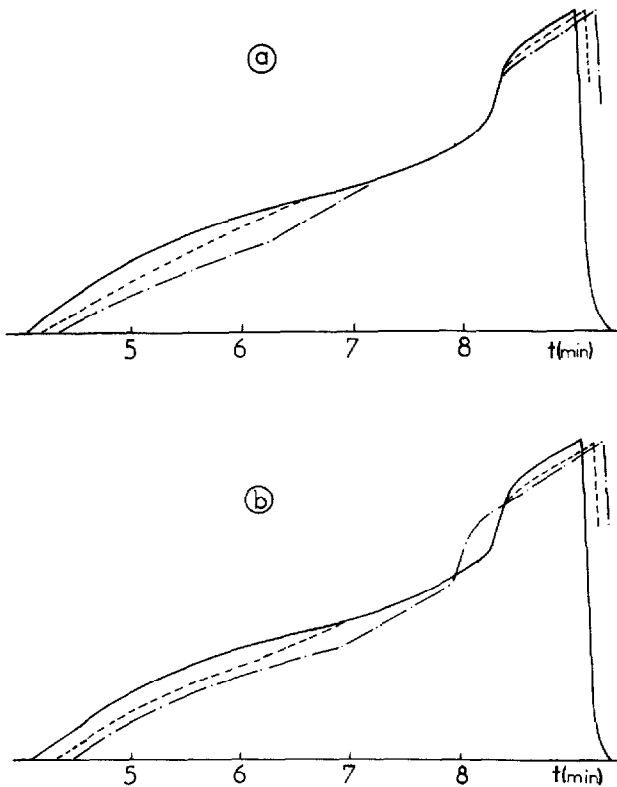


Fig. 9. Evolution des profils des pics d'éluion d'injections successives de 3  $\mu$ l de TES sur nonanoate de cholestéryle à 75°C. (a) Intervalles de 5.5 min; (b) intervalles de 10 min; —, 1ère injection; ---, 6ème injection; - · - · -, 11ème injection.

valles de 5.5 min, 10 min, 15 min. Les profils observés sont reportés sur la Fig. 9 et schématisés sur la Fig. 10. Les observations sur ces profils peuvent être interprétées par un schéma semblable à celui proposé pour 84°C.

(a) A la 1ère injection, on observe une rétention sur une phase  $CT_2$  (partie IJ), une rétention "mixte" ( $CT_2$ , I) pour des concentrations plus grandes en phase gazeuse (JN) puis une rétention en phase isotrope (LM).

(b) Pour les injections suivantes, à intervalles de 5.5 min:

le profil isotrope ( $L'M'$ ) est décalé vers des temps de rétention plus grands: cette phase isotrope de plus en plus perturbée a un coefficient de partage de plus en plus grand;

la partie de profil "mixte" (PN) est la même qu'à la 1ère injection: ceci indique que dans ces conditions, la phase stationnaire en queue de colonne est sous forme  $CT_2$ ;

la rétention des faibles concentrations ( $I'Q'$ ) est de plus en plus grande au cours des injections successives à cause de la présence en tête de colonne de phase I et de phase  $CT_1$  non retransformées en phase  $CT_2$ ;

entre I' et P apparaît un point singulier ( $Q'$ ), phénomène non rencontré à 84°C

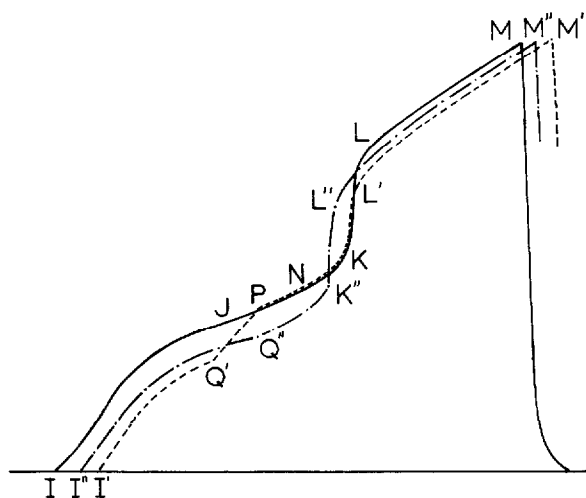


Fig. 10. Profils schématiques des pics d'élu­tion à 75°C (conditions expérimentales de la Fig. 9). —, 1ère injection; ---, 11ème injection (intervalle 5.5 min); - · - · -, 11ème injection (intervalle 10 min).

et qui peut être interprété schématiquement de la façon suivante: pour des concentrations  $C_G$  supérieures à celle du point Q', en tête de colonne il y a eu transformation de la phase  $CT_1$  en phase I par effet de concentration; la rétention sur la partie Q'P s'est effectuée uniquement en phase isotrope (sur une première partie de la colonne) et en phase  $CT_2$  (sur la seconde partie).

(c) Pour des injections à intervalles de 10 min ou 15 min, on retrouve le profil de la première injection pour des concentrations en phase gazeuse de plus en plus importantes (point P) ce qui provoque, lorsque cette concentration devient supérieure à celle de point N, un déplacement de la discontinuité KL. Ce phénomène peut s'expliquer par l'accumulation de la phase  $CT_1$  à des distances de plus en plus éloignées de la tête de la colonne. Il apparaît donc, comme lorsque cette phase  $CT_1$  est formée par élévation de température, que la transformation  $CT_1 \rightarrow CT_2$  est plus lente que la transformation  $I \rightarrow CT_1$ .

(d) L'étude des colonnes  $L/2$  et  $L/4$  montre comme précédemment que la perturbation (et le pourcentage de la phase isotrope) est de plus en plus importante vers la tête de la colonne. Cependant, contrairement à ce que l'on observe à 84°C et malgré des quantités injectées plus grandes (5  $\mu$ l au lieu de 3  $\mu$ l) le premier quart de la colonne n'est pas complètement sous forme isotrope après 11 injections: d'une part à ces quantités injectées correspondent des concentrations maximales en phase gazeuse plus faibles qu'à 84°C, d'autre part la concentration  $C'_G$  est plus grande à 75°C.

(2) Cinétique de retour de la phase perturbée. Comme précédemment, nous avons étudié l'évolution du volume de rétention spécifique à dilution infinie  $V_g^\infty$  du TES sur une colonne de 1.40 m perturbée par 11 injections de 5  $\mu$ l de TES à 5.5 min d'intervalle, sur des colonnes de 35 et 70 cm correspondant au premier quart ( $L/4$ ) et à la première moitié ( $L/2$ ), mais aussi sur une colonne de 70 cm correspondant à la seconde moitié ( $L'/2$ ). Nous avons également étudié l'évolution du  $V_g^\infty$  sur une colonne L perturbée par 6 injections.

Les résultats sont reportés sur la Fig. 11. Les mêmes types de remarques qu'à

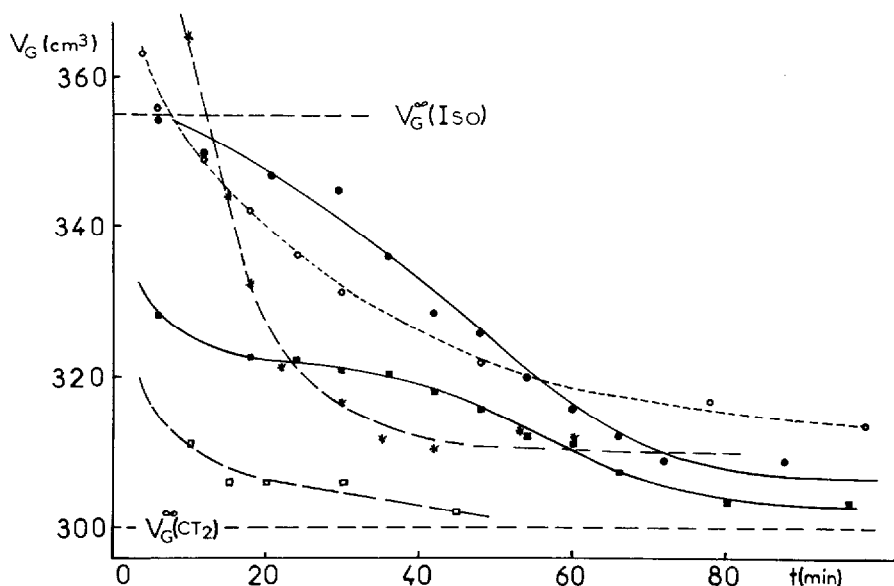


Fig. 11. Cinétique de retour à l'équilibre du nonanoate de cholestéryle perturbé par 11 injections de 5  $\mu$ l de TES à 75°C. (●) colonne L; (○) colonne L/2; (\*) colonne L/4; (□) colonne L'/2; (■) colonne L (6 injections).

84°C peuvent être faites; cependant, les formes différentes des courbes relatives à la colonne L indiquent la présence d'une cinétique plus complexe en 2 étapes  $I \rightarrow CT_1 \rightarrow CT_2$  aussi bien pour une perturbation par 6 injections que par 11 injections. L'évolution du  $V_g^\infty$  sur la colonne L/4 (dont la phase stationnaire a été presque complètement transformée en liquide isotrope) montre que, au bout d'une heure, le  $V_g^\infty$  est sensiblement supérieur à celui mesuré sur une phase  $CT_2$  non perturbée: on peut envisager que la transformation qui a lieu est  $I \rightarrow CT_1$  et déterminer une constante de vitesse  $k \approx 0.12 \text{ min}^{-1}$ , c'est-à-dire très voisine de celle proposée à 84°C. La transformation  $CT_1 \rightarrow CT_2$  apparaît par contre beaucoup plus lente, en accord avec les observations précédentes.

La variation du  $V_g^\infty$  sur la colonne L'/2 est faible et la valeur mesurée au bout d'une heure est très voisine de celle déterminée sur une phase  $CT_2$  pure. On peut donc faire l'hypothèse que sur la seconde moitié de la colonne L, la phase isotrope formée lors du passage du pic, moins perturbée qu'en tête de colonne, se transforme directement en phase  $CT_2$ .

L'évolution du  $V_g^\infty$  sur la colonne L intègre l'ensemble de ces phénomènes.

## CONCLUSIONS

L'un des buts de ce travail était de déterminer si la méthode chromatographique que nous avons proposée et appliquée à l'étude du comportement de différents solutés dans les différentes phases (isotrope, nématique, smectique) du PHAB pouvait être utilisée pour des cristaux liquides présentant des transitions de phase faiblement du 1er ordre. Les résultats obtenus montrent que, en ce qui concerne l'AMC-11,

l'étude de l'évolution du  $V_g^\infty$  des solutés en fonction de la température permet de mettre en évidence la transition  $S_A-S_C$ , associée à une variation d'enthalpie de l'ordre de  $15 \text{ cal mole}^{-1}$ . Cependant, à température constante, les modifications de structure à courte distance entre ces deux phases sont trop faibles pour induire des différences significatives sur les isothermes de distribution décelables sur les profils des pics d'élu-tion de plusieurs  $\mu\text{l}$  de soluté. La transition smectique-cholestérique du nonanoate de cholestéryle ( $\Delta H_t = 80 \text{ cal mole}^{-1}$ ) est parfaitement caractérisée, par contre, la transformation entre les textures  $CT_1$  et  $CT_2$  en phase cholestérique ( $\Delta H_t = 3 \text{ cal mol}^{-1}$ ) ne donne lieu à aucune anomalie détectable aussi bien sur la courbe  $V_g^\infty = f(1/T)$  que sur les profils des pics d'élu-tion.

L'examen des grandeurs thermodynamiques d'excès des différents solutés étudiés permet par ailleurs d'observer un comportement particulier du benzène dans les phases smectiques de l'AMC-11, laissant supposer une dissolution de ce composé dans des sites préférentiels de la structure du solvant. Ce même soluté présente un comportement très voisin dans les phases isotrope et cholestérique du nonanoate de cholestéryle.

Les résultats de cette étude montrent par ailleurs qu'il existe des différences significatives entre les influences de la température d'une part, de la dissolution d'un soluté d'autre part, sur les transitions du nonanoate de cholestéryle. Celles-ci se manifestent en particulier sur la structure des phases les plus désordonnées et en conséquence sur la cinétique de retour de celles-ci à leur état d'équilibre.

#### REMERCIEMENT

Nous tenons à remercier L. Strzelecki pour nous avoir fourni les échantillons de cristal liquide AMC-11 utilisés dans cette étude.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. F. Bocquet et C. Pommier, *J. Chromatogr.*, 166 (1978) 357.
- 2 J. F. Bocquet et C. Pommier, *J. Chromatogr.*, 205 (1981) 239.
- 3 J. F. Bocquet et C. Pommier, *J. Chromatogr.*, 205 (1981) 251.
- 4 D. Demus et R. Rurainski, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 253 (1973) 53.
- 5 F. P. Price et J. H. Wendorff, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 276.
- 6 D. Armitage et F. P. Price, *J. Phys.*, 36 (1975) 133.
- 7 D. E. Martire, P. A. Blasco, P. F. Carone, L. C. Chow et H. Vicini, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 3489.
- 8 A. A. Jeknavorian, P. Barrett, A. C. Watterson et E. F. Barry, *J. Chromatogr.*, 107 (1975) 317.
- 9 D. G. Willey et D. E. Martire, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 18 (1972) 55.
- 10 J. M. Schnur et D. E. Martire, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 26 (1974) 213.
- 11 U. Würz, G. Klar et S. K. Chan, *J. Phys.*, 40 (1979) 404.
- 12 F. P. Price et J. M. Wendorff, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 2839; id., 2849.
- 13 R. Bartolino, J. Doucet et G. Durand, *Ann. Phys.*, 3 (1978) 389.
- 14 G. A. Oweimreen et D. E. Martire, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 2500.
- 15 G. J. Davis, R. S. Porter et E. M. Barrall, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 11 (1970) 319.
- 16 G. J. Davis, R. S. Porter et E. M. Barrall, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 10 (1970) 1.
- 17 E. M. Barrall, R. S. Porter et J. F. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 1224.
- 18 J. H. Wendorff et F. P. Price, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 24 (1973) 129.