

**INFLUENCE DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE SUR LES  
PROPRIÉTÉS MÉSOGÈNIQUES ET LES TRANSITIONS DE PHASES  
DE MÉLANGES DE CRISTAUX LIQUIDES SMECTOGÈNES**

par

Etienne Levert

Mémoire présenté au Département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

Faculté des sciences  
Université de Sherbrooke

Sherbrooke, Québec, Canada, février 2012



**Library and Archives  
Canada**

**Published Heritage  
Branch**

**395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

**Bibliothèque et  
Archives Canada**

**Direction du  
Patrimoine de l'édition**

**395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

**Your file Votre référence  
ISBN: 978-0-494-83687-3**

**Our file Notre référence  
ISBN: 978-0-494-83687-3**

**NOTICE:**

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

**AVIS:**

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

**Canada**

**Le 22 février 2012**

*le jury a accepté le mémoire de Monsieur Étienne Levert  
dans sa version finale.*

**Membres du jury**

**Professeur Armand Soldera  
Directeur de recherche  
Département de chimie**

**Professeur Eli Zysman-Colman  
Codirecteur de recherche  
Département de chimie**

**Professeur Serge Lacelle  
Évaluateur interne  
Département de chimie**

**Professeur Yue Zhao  
Président rapporteur  
Département de chimie**

*“All I know is that I don’t know nothing...  
...and that’s fine”*

**1989, Jesse Michaels, Operation Ivy**

## SOMMAIRE

Les travaux présentés dans ce mémoire sont motivés principalement par le désir de comprendre l'influence de différents paramètres de la structure moléculaire de mésogènes au niveau de la détermination du polymorphisme liquide cristallin, plus particulièrement ceux qui favorisent l'émergence de la phase SmC. La phase SmC est une phase liquide cristalline particulièrement intéressante. Les chercheurs s'y intéressent pour son possible potentiel à générer un matériau avec des propriétés en optique non-linéaire.

Les mésogènes qui y sont étudiés comportent un sulfinate d'ester et un éther en périphérie d'un corps rigide possédant trois cycles aromatiques. Deux de ces cycles sont pontés d'un ester qui possèdera un carbonyle soit parallèle ou antiparallèle au sulfynyle du sulfinate d'ester. En 2006 au laboratoire, la stabilisation de la phase SmC a été observée pour une orientation antiparallèle de cet ester au sein de mésogènes comportant un ester en périphérie du corps rigide. La simulation atomistique a permis de comprendre cet effet en termes d'une étude des potentiels électrostatiques à longue portée. Dans cette étude, il a été démontré qu'un fort potentiel électrostatique obtenu par simulation était corrélé avec la présence expérimentale de la phase SmC au sein d'une série de diagrammes de phases.

Au moment de confronter ce modèle de simulation atomistique au polymorphisme liquide cristallin d'une série de mésogènes comportant un sulfinate d'ester, les résultats ne se sont pas avérés concluants. La simulation prévoyait une phase SmC pour l'orientation de l'ester central antiparallèle au sulfinate d'ester tandis qu'expérimentalement le contraire était obtenu. Dans le cadre de ce mémoire, cette famille de mésogène a été étudiée par l'entremise de diagrammes de phases binaire et comparés systématiquement à la simulation ainsi qu'aux résultats expérimentaux obtenus pour la série comportant un ester périphérique.

À toute fin pratique, ces travaux ont permis de réaliser que l'influence de la variation des paramètres structuraux sur la stabilisation thermique de la phase SmC est indépendante de la nature du groupement terminal ester ou sulfinate d'ester à quelques différences près. La corrélation entre la simulation atomistique et l'effet de l'orientation de l'ester central sur l'émergence de la phase SmC a pu être faite levant ainsi l'ambiguïté qui perdurait depuis 2006.

Mots clés : Cristaux liquides, smectique, diagrammes de phases, calamitique, mésogènes, polymorphisme.

## REMERCIEMENTS

Je tiens premièrement à remercier mon directeur de recherche Armand Soldera, professeur au département de chimie de l'Université de Sherbrooke pour avoir dirigé mes travaux tout en me donnant la latitude nécessaire au plein épanouissement de mon autonomie. Il sut par la bande me transmettre sa passion pour la recherche tout en mettant de l'avant l'importance de s'amuser. Je désire aussi remercier mon co-directeur de recherche Eli Zysman-Colman, professeur au département de chimie de l'Université de Sherbrooke pour m'avoir épaulé dans le volet synthèse organique de mes travaux.

Je tiens également à remercier Yue Zhao, professeur au département de chimie de l'Université de Sherbrooke pour le libre accès à son laboratoire dans le cadre de mesure de DSC m'ayant permis de bâtir mes diagrammes de phases binaires ainsi que Serge Lacelle, professeur au département de chimie de l'Université de Sherbrooke pour de nombreuses discussions scientifiques et son regard critique au niveau de mes résultats. Je les remercie également pour avoir acceptés de corriger mon mémoire.

Je souhaite remercier mes collègues de laboratoire, Lisa Lamouline pour les nombreuses discussions en synthèse et en caractérisation, François Porzio pour nos discussions au niveau théorique ainsi que pour l'avancement du projet. Je tiens à remercier Samuel Palato, collègue et ami pour toutes nos discussions scientifiques et moins scientifiques qui auront été pour le moins que l'on puisse dire des plus enrichissantes. Je remercie aussi l'ensemble de mes collègues pour la dynamique amicale et l'importance du travail d'équipe qui règnent au sein des deux laboratoires.

Je souhaite également souligné le soutien et les encouragements que m'offrent mes parents et amis depuis mon retour aux études en 2002. Un grand merci à ma copine qui me remet les pieds sur Terre de temps à autre me permettant d'équilibrer vie professionnelle et personnelle. Une pensée particulière à mes enfants Micka et Shanie qui s'accommodent bien d'un père qui passe beaucoup de temps dans ses études.

Finalement, je tiens à remercier Armand Soldera et Serge Lacelle de me permettre de poursuivre mes études doctorales en codirection, travaux qui promettent d'être des plus motivants!

Puisque la recherche ne se fait pas sans financement, je tiens à remercier le Conseil de la recherche en sciences naturelles et génie (CRSNG), le Fond Québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT), le Centre Québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF) ainsi que le Centre d'études des matériaux optiques et photoniques de l'Université de Sherbrooke (CÉMOPUS).

## TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE .....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
TABLE DES MATIERES .....	VI
LISTE DES ABREVIATIONS.....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES FIGURES.....	XIII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : LES CRISTAUX LIQUIDES : MESOGENES ET MESOPHASES.....	6
1.1. Les mésogènes : généralités.....	7
1.1.1 Les mésogènes lyotropes .....	7
1.1.2 Les mésogènes thermotropes.....	8
1.1.2.1 Les mésogènes calamitiques : en bâtonnet.....	9
1.1.2.1 Les mésogènes discotiques.....	10
1.1.2.3 Les mésogènes « Bent-Core » : en arc.....	11
1.2. Caractérisation .....	13
1.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage .....	13
1.2.2. Microscopie optique en lumière polarisée.....	15
1.3 Mésophases N, SmA et SmC : Théorie et identification .....	17
1.3.1. La phase liquide isotrope, I .....	17
1.3.2. La phase nématique, N .....	17
1.3.2.1. Transition de phases I-N.....	20
1.3.3. La phase smectique A.....	20
1.3.3.1. Transition de phases N-SmA et I-SmA .....	22
1.3.4. La phase smectique C.....	23
1.3.4.1. Transition de phases SmA-SmC.....	25
CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE .....	27

2.1. Structure et nomenclature des mésogènes étudiés.....	27
2.2. Synthèse des mésogènes comportant un sulfinate d'ester .....	29
2.2.1. Synthèse des corps rigides C <sub>n</sub> -Coo .....	29
2.2.2. Synthèse des corps rigides C <sub>n</sub> -ooC .....	30
2.2.3. Synthèse des sulfinate d'ester tSCp .....	31
2.2.4. Synthèse des mésogènes C <sub>n</sub> -Coo-Cp et C <sub>n</sub> -ooC-tSCp .....	32
2.3. Mélanges binaires .....	33
2.3.1. Diagrammes de phases .....	33
2.3.2. Préparation des mélanges .....	36
2.4. Caractérisation physico-chimique.....	38
2.4.1. Méthode d'analyse par DSC.....	38
2.4.2. Méthode d'analyse par MOLP .....	39
2.4.3. Tracer les diagrammes de phases binaires .....	40
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION .....	41
3.1. Résultats et discussion, séries tSCp .....	41
3.1.1. Polymorphisme liquide cristallin des mésogènes purs.....	41
3.1.1.1. Série C <sub>n</sub> -Coo-tSCp.....	41
3.1.1.2. Série C <sub>n</sub> -ooC-tSCp.....	43
3.1.2. Diagrammes de phases binaire .....	45
3.1.2.1. Diagrammes de phases binaires pour n, p = 6, 8, 10, 12.....	45
3.1.2.2. Diagrammes de phases binaires pour n = 8 et p = 12 ou n = 12 et p = 8.....	50
3.2. Résultats et discussion, série tCCp .....	52
3.2.1. Diagrammes de phases binaires .....	52
3.2.1.1. Diagrammes de phases binaires pour n, p = 6, 8, 10, 12.....	52
3.2.1.2. Diagrammes de phases binaires pour n = 8 et p = 12 ou n = 12 et p = 8.....	54
3.3. Comparaison des séries tCCp et tSCp .....	55
3.3.1. Effets des chaînes aliphatiques.....	55

3.3.2. Effets de l'orientation des esters centraux.....	58
CONCLUSION .....	62
REFERENCES ET NOTES .....	64

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

ONL	Optique non-linéaire
CLF	Cristaux liquides ferroélectriques
SmC*	Smectique C chirale
SmC	Smectique C (synclinique)
SmA	Smectique A
SmB	Smectique B
SmF	Smectique F
SmI	Smectique I
SmC <sub>alt</sub>	Smectique C alterné (anticlinique)
Sm?	Smectique ordonnée non-identifiée
N	Nématique
I	Isotrope
MOLP	Microscope optique en lumière polarisée
DSC	Differential Scanning Calorimeter
N <sub>D</sub>	Nématique discotique
Col <sub>h</sub>	Colonnaire hexagonal
Col <sub>r</sub>	Colonnaire rectangulaire
Col <sub>d</sub>	Colonnaire désordonnée
Col <sub>o</sub>	Colonnaire ordonnée
Col <sub>p</sub>	Colonnaire plastique
H	Colonnaire hélicoïdale
Bn	Phases « bent-core » avec $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$
SmC <sub>S</sub> P <sub>F</sub>	Smectique C synclinique avec polarisation ferroélectrique
SmC <sub>S</sub> P <sub>A</sub>	Smectique C synclinique avec polarisation anti-ferroélectrique
SmC <sub>A</sub> P <sub>F</sub>	Smectique C anti-clinique avec polarisation ferroélectrique

SmC <sub>A</sub> P <sub>A</sub>	Smectique C anti-clinique avec polarisation anti-ferroélectrique
CCD	Charge-coupled device, dispositif à transfert de charge
MEK	Méthyl éthyl cétone
DCC	Dicyclohexylcarbodiimide
DCM	Dichlorométhane
TMSA	Triméthylsilylacétylène
TBAF	Fluorure de tétrabutylamonium
THF	Tétrahydrofurane
CCM	Chromatographie sur couche mince
N*	Phase cholestérique (nématique chirale)
BPI	Phase bleue I
BPII	Phase bleue II
BPIII	Phase bleue III
Cr	Phase Cristalline
tSCp	Série des sulfinates d'ester terminal
tCCp	Série des esters terminal
Coo	Orientation de l'ester central parallèle au sulfinat de d'ester ou ester terminal
ooC	Orientation de l'ester central anti-parallèle au sulfinat de d'ester ou ester terminal
Cn	Position de l'éther (chaîne aliphatique de n carbones)
Cp	Position de l'ester ou sulfinat de d'ester (chaîne aliphatique de p carbones)
LC	Liquides cristallines
TMS	Triméthylsilyle
M.P.	Point de fusion
R <sub>f</sub>	Facteur de rétention en chromatographie sur couche mince
<sup>1</sup> H NMR	Résonance magnétique des protons
<sup>13</sup> C NMR	Résonance magnétique des carbones

<b>LRMS</b>	<b>Spectre de masse de basse résolution</b>
<b>HRMS</b>	<b>Spectre de masse de haute résolution</b>
<b>s</b>	<b>Singulet</b>
<b>d</b>	<b>Doublet</b>
<b>t</b>	<b>Triplet</b>
<b>q</b>	<b>Quintuplet</b>
<b>m</b>	<b>Multiplet</b>
<b>dt</b>	<b>Doublet de triplet</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.</b> Présence ou non de la phase SmC en fonction de la structure de quatre mésogènes comportant un ester terminal.....	2
<b>Tableau 2.</b> Présence ou non de la phase SmC en fonction de la structure de quatre mésogènes comportant un sulfinate d'ester terminal.....	3
<b>Tableau 3.</b> Mésogènes comportant un ester terminal synthétisés et étudiés précédemment au laboratoire .....	28
<b>Tableau 4.</b> Mésogènes comportant un sulfinate d'ester synthétisés et étudiés dans le cadre de ce projet .....	28
<b>Tableau 5 :</b> Rendements de synthèse des corps rigides Cn-Coo.....	30
<b>Tableau 6 :</b> Rendements de synthèse des corps rigides Cn-ooC .....	31
<b>Tableau 7 :</b> Rendements brute de synthèse des sulfinate d'ester tSCp .....	32
<b>Tableau 8 :</b> Rendements du couplage de Sonogashira final.....	33
<b>Tableau 9 :</b> Procédure générale de préparation de mélange binaire entre la molécule A et la molécule B .....	37
<b>Tableau 10 :</b> Comparaison des incertitudes relatives calculées par la méthode de propagation d'erreur au niveau de la masse pour la préparation des mélanges pour deux méthodes de préparation.....	37
<b>Tableau 11 :</b> Températures (°C) et enthalpies ( $J \cdot g^{-1}$ , <i>en italique</i> ) de transition de phases obtenus en refroidissant les mésogènes purs Cn-Coo-tSCp obtenues en DSC ou MOLP .....	42
<b>Tableau 12 :</b> Températures (°C) et enthalpies ( $J \cdot g^{-1}$ , <i>en italique</i> ) de transition de phases obtenus en refroidissant les mésogènes purs Cn-ooC-tSCp obtenues en DSC ou MOLP .....	43

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1</b> : Philosophie du laboratoire : Triumvirat et approche multi échelles.....	1
<b>Figure 2</b> : Mésogènes étudiés pour comparaison entre expérimental et simulation.....	2
<b>Figure 3</b> : Potentiel d'interactions électrostatiques à longue portée pour la série comportant un ester terminal.....	3
<b>Figure 4</b> : Polymorphisme liquide cristallin pour les sulfinate d'ester avec $n = 6$ et $10$ et orientation relative du des dipôles parallèle et antiparallèle.....	4
<b>Figure 5</b> : Potentiel d'interactions électrostatiques à longue portée pour la série comportant un sulfinate d'ester terminal .....	4
<b>Figure 6</b> : Diagrammes de phases isobare pour le n-hexane, le biphenyl et le 4,4'-dihexylbiphenyl .....	7
<b>Figure 7</b> : Diagramme de phases : cristaux liquides lyotropes .....	8
<b>Figure 8</b> : Représentation d'un mésogène calamitique, 5CB, sous la forme d'un bâtonnet.....	9
<b>Figure 9</b> : Phases smectiques des mésogènes calamitiques selon le degré d'ord .....	9
<b>Figure 10</b> : Représentation schématique d'un mésogène discotique, l'hexahexyltriphenylèn.....	10
<b>Figure 11</b> : Polymorphisme liquide cristallin des mésogènes discotiques .....	11
<b>Figure 12</b> : Premier mésogène de type "bent-core" synthétisé et caractérisé par Vorländer en 1929 ().	11
<b>Figure 13</b> : (a) Représentation proposée de la phase B1, (b) représentations des quatre possibilités de phase SmC de la phase B2, (c) représentation de la maille hexagonale de la phase B5, (d) représentation de la phase B6, (e) représentation des huit possibilités d'organisation SmG de la phase B7.....	12
<b>Figure 14</b> : Représentation schématique du fonctionnement d'une DSC .....	14
<b>Figure 15</b> : Schématisation d'un thermogramme obtenu par DSC. $T_c$ : température de transition de phase, $dC_p$ : différence de capacité calorifique. ....	14
<b>Figure 16</b> : Représentation de la biréfringence dans un matériau .....	15
<b>Figure 17</b> : Polarisabilité longitudinale et transversale d'un corps rigide typique de mésogène calamitique associée à la biréfringence moléculaire .....	16

<b>Figure 18 :</b> (a) Représentation de la phase liquide isotrope dans un axe d'observation arbitraire; (b) Phase isotrope vue en MOLP, les doubles flèches croisées représente l'orientation des polariseurs .....	17
<b>Figure 19 :</b> (a) Représentation d'un domaine de la phase nématique dans le plan (x, z); (b) Texture en Schlieren typique vue en MOLP, les doubles flèches croisées représente l'orientation des polariseurs, le diamètre des cercles en noir sont de 1.5 mm. ....	18
<b>Figure 20 :</b> (a) Représentation de la phase nématique dans le plan (x, y); (b) Apparence de la phase N dans le plan (x, y) au MOLP, les doubles flèches croisées représentent l'orientation des polariseurs .....	18
<b>Figure 21 :</b> Champs vectoriels représentant l'orientation des vecteur directeurs en deux dimensions pour (a) un défaut de type +1, (b) un défaut de type -1. (c) défaut non défini provenant d'un agrandissement de la <b>Figure 19 (b)</b> .....	19
<b>Figure 22 :</b> Champs vectoriels représentant l'orientation des vecteur directeurs en deux dimensions pour (a) un défaut de type +1/2, (b) un défaut de type -1/2 (c) défauts -1/2 et +1/2 provenant d'un agrandissement de la <b>Figure 19 (b)</b> .....	19
<b>Figure 23 :</b> (a) Représentation d'un domaine de la phase SmA dans le plan (x, z); (b) Texture en coniques focales typique vue en MOLP, les doubles flèches croisées représente l'orientation des polariseurs .....	21
<b>Figure 24 :</b> (a) Représentation d'un cyclide confocal de Dupin et de l'hyperbole d'un domaine SmA en conique focale, (b) mise en évidence du domaine en conique focale de la phase SmA, (c) Domaine en conique focale de la phase SmA.....	21
<b>Figure 25 :</b> (a) Représentation d'un domaine de la phase SmA dans le plan (x, y); (b) Photo de MOLP représentant à la fois des domaines focaux, en bleu et des domaines homéotropes en noir. Les doubles flèches croisées représente l'orientation des polariseurs .....	22
<b>Figure 26 :</b> Distribution périodique de la densité entre les couches smectiques avec $l$ , la longueur d'un mésogène.....	23
<b>Figure 27 :</b> (a) Représentation d'un domaine de la phase SmC dans le plan (x, z); (b) Texture en coniques focales brisées vue en MOLP dans un échantillon aligné mécaniquement, les doubles flèches croisées représente l'orientation des polariseurs.....	24

<b>Figure 28</b> : (a) Représentation d'un domaine de la phase SmC dans le plan (x, y); (b) Texture en Schieren à quatre brosse de la phase SmC vue en MOLP, les doubles flèches croisées représente l'orientation des polariseurs .....	24
<b>Figure 29</b> : Topologie des défauts de types, -1 : (a), +1 : (b), (c) et (d) ; (e) représente l'orientation des polariseurs en MOLP, (f) est une schématisation de la texture de Schlieren à 4 brosses observée en MOLP ; (g) est un agrandissement de la <b>Figure 28 (b)</b> montrant un point de singularité à 4 brosses .....	25
<b>Figure 30</b> : Représentation du paramètre d'ordre pour la transition de phase SmA-SmC avec l'angle azimutal fix i.e. $\vartheta = vx$ .....	26
<b>Figure 31</b> : Structures générales et nomenclature des mésogènes étudiés dans ce mémoire, X = C ou S. ....	27
<b>Figure 32</b> : Diagramme de phase binaire, température en fonction du pourcentage molaire (II) dans (I); $S_A$ pour SmA et k pour cristallin .....	34
<b>Figure 33</b> : Diagramme de phases présentant les phases bleues du composé étudié, $T_c$ étant la température de transition vers la phase liquide isotrope pour chacune des concentrations. $T_c = 159.6 \pm 0.2$ K pour tous les mélanges. La notation ISO est utilisée pour liquide isotrope. ....	34
<b>Figure 34</b> : Températures de transition de phases en fonction du nombre de carbonnes sur la chaîne alkoxy du composé présenté dans .....	35
<b>Figure 35</b> : Effets des longueurs de chaînes aliphatiques pour n,p = 6, 8, 10, 12 pour la série Cn-Coo-tSCp .....	42
<b>Figure 36</b> : Effets des longueurs de chaînes aliphatiques pour n,p = 6, 8, 10, 12 pour la série Cn-ooC-tSCp .....	44
<b>Figure 37</b> : Diagramme de phases binaires, C6-Coo-tSC6 et C6-ooC-tSC6 .....	46
<b>Figure 38</b> : Diagramme de phases binaires, C8-Coo-tSC8 et C8-ooC-tSC8 .....	47
<b>Figure 39</b> : Diagramme de phases binaires, C10-Coo-tSC10 et C10-ooC-tSC10 .....	48
<b>Figure 40</b> : Diagramme de phases binaires, C12-Coo-tSC12 et C12-ooC-tSC12 .....	49
<b>Figure 41</b> : (a) Diagramme de phases binaires, C8-Coo-tSC12 et C8-ooC-tSC12; (b) Diagramme de phases binaires, C8-Coo-tSC8 et C8-ooC-tSC8 .....	50

<b>Figure 42 :</b> (a) Diagramme de phases binaires, C12-Coo-tSC8 et C12-ooC-tSC8; Diagramme de phases binaires, C12-Coo-tSC12 et C12-ooC-tSC12 .....	51
<b>Figure 43 :</b> Diagrammes de phases binaires pour la série tCCp pour n, p = 6, 8, 10, 12 ; (a) n, p = 6 ; (b) n, p = 8 ; (c) n, p = 10 ; (d) n, p = 12.....	53
<b>Figure 44 :</b> Diagrammes de phases binaires pour la série tCCp; (a) n = 8, p = 12 ; (c) n =12, p = 8.....	54
<b>Figure 45 :</b> Effet de l'augmentation des longueurs des chaînes aliphatiques sur la stabilité des phases liquides cristallines pour les série tCCP et tSCp.....	56
<b>Figure 46 :</b> Effet de l'augmentation du nombre de carbones aliphatiques sur la stabilisation thermique de la phase SmC pour les série tCCp et tSCp .....	57
<b>Figure 47 :</b> Effet de la position des chaînes aliphatiques pour la série tSCp .....	57
<b>Figure 48 :</b> Effet de la position des chaînes aliphatiques pour la série tCCp.....	57
<b>Figure 49 :</b> Effet de l'orientation de l'ester central pour tSCp et tCCp ; (a) Fraction molaire de C10-Coo-tSC10 dans C10-ooC-tSC10 ; (b) Fraction molaire de C10-Coo-tCC10 dans C10-ooC-tCC10 .....	58
<b>Figure 50 :</b> Énergies potentielles d'interactions à longue portée pour C10-Coo-tCC10 et C10-ooC-tCC10 .....	59
<b>Figure 51 :</b> Énergies potentielles d'interactions à longue portée pour C10-Coo-tSC10 et C10-ooC-tSC10.....	60
<b>Figure 52 :</b> Effet de l'orientation de l'ester central sur la stabilisation de la phase SmC pour la série tSCp ; (a) Mélange binaire de C10-Coo-tCC10 et C10-Coo-tSC10 ; (b) Mélange binaire de C10-Coo-tCC10 et C10-ooC-tSC10.....	61

## INTRODUCTION

Au sein du laboratoire Soldera, l'intérêt porté aux cristaux liquides est régi par le désir de comprendre l'émergence de nouvelles propriétés à différentes échelles d'organisation de la matière : du moléculaire au macroscopique. Une des motivations de ces recherches réside dans la compréhension des facteurs qui optimisent la réponse en optique non-linéaire (ONL) de matériaux cristaux liquides ferroélectriques (CLF) et ce, dépendamment de leurs structures moléculaires (1,2,3). Ce passage du microscopique au macroscopique ne se fait pas directement. C'est pourquoi la théorie, l'expérience et la simulation sont utilisées de façon concertée selon un processus multi-échelles permettant ainsi de mieux appréhender les relations entre le moléculaire et le macroscopique.

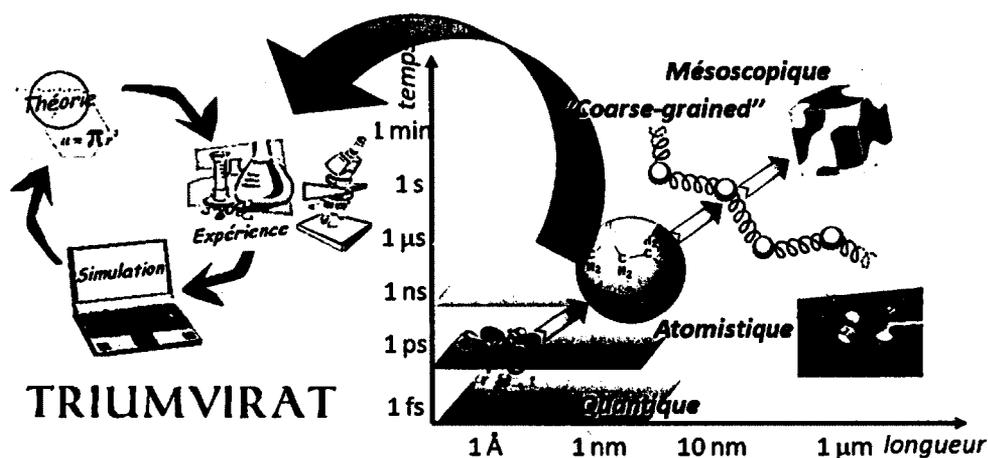
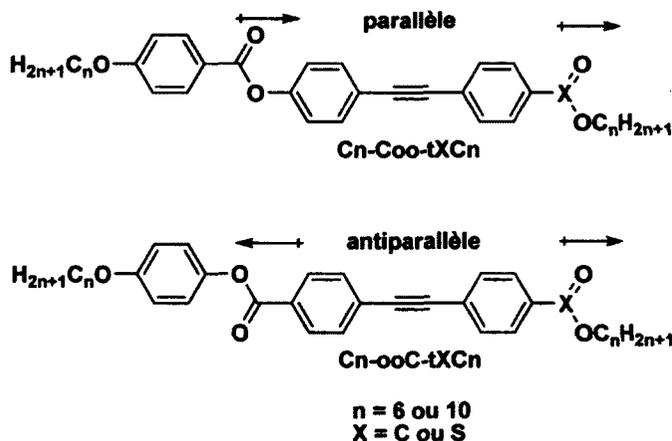


Figure 1 : Philosophie du laboratoire : Triumvirat et approche multi échelles (4)

Avant de s'intéresser aux propriétés d'ONL, il faut commencer par une étape antérieure ayant pour but d'obtenir de telles propriétés. Dans les cristaux liquides, c'est la phase smectique C chirale ( $SmC^*$ ) qui possède de telles caractéristiques dues à son caractère ferroélectrique. Dans les faits, il ne s'agit pas d'une phase purement ferroélectrique puisqu'elle ne l'est pas de façon intrinsèque. Au sein de cette mésophase, les molécules forment une hélice qui annule la polarisation macroscopique du matériau. Cependant, sous l'action d'un champ électrique ou par des contraintes de surface, il est possible d'obtenir le déroulement de l'hélice donnant naissance à une polarisation spontanée macroscopique. Cette résurgence a permis d'en déduire qu'il pouvait exister une composante ONL non-nulle le long de cette propriété (5). Avant toute chose une bonne compréhension des paramètres moléculaires qui donnent naissance à une phase  $SmC$  thermiquement stable est importante pour la conception *in fine* de

CLF pour l'ONL. La phase SmC peut être obtenue à partir d'un mélange de mésogènes énantio-enrichis qui possèdent à l'état racémique une phase smectique C (SmC). C'est donc dire qu'il est primordial de commencer par comprendre les conditions moléculaires qui permettent l'existence même de cette mésophase. Cet échelon de travail constitue la base des travaux présentés dans ce mémoire.

Dans une étude préliminaire, la présence ou non de la phase SmC a été étudiée pour une série de huit mésogènes qui diffèrent par la nature de leurs groupements terminaux ester ou sulfinate d'ester, l'orientation du dipôle interne par rapport au dipôle externe, ainsi que la longueur des chaînes aliphatiques périphériques. La présence ou non de la phase SmC dans le polymorphisme liquide cristallin pour les mésogènes comportant un ester terminal est rapportée dans le **Tableau 1** (6) et pour ceux qui comportent un sulfinate d'ester terminal elle est rapportée dans le **Tableau 2** (6,7).

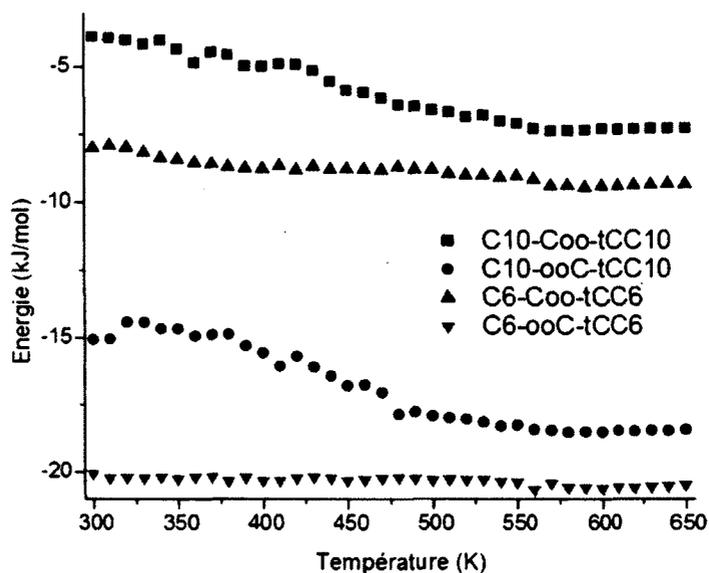


**Figure 2 :** Mésogènes étudiés pour comparaison entre expérimental et simulation

**Tableau 1.** Présence ou non de la phase SmC en fonction de la structure de quatre mésogènes comportant un ester terminal.

n	X	Orientation relative des dipôles	Nomenclature	SmC
6	C	Parallèle	C6-Coo-tCC6	NON
6	C	Antiparallèle	C6-ooC-tCC6	OUI
10	C	Parallèle	C10-Coo-tCC10	NON
10	C	Antiparallèle	C10-ooC-tCC10	OUI

Expérimentalement, l'orientation antiparallèle de l'ester central favorise la présence de la phase SmC. Au niveau de la simulation, en observant les potentiels d'interactions électrostatiques à longues portées une tendance semble émerger en fonction de l'orientation relative des dipôles (6). Un potentiel plus négatif est obtenu pour les mésogènes ayant une orientation relative des dipôles antiparallèles. Il semblerait donc que l'augmentation des interactions intermoléculaires serait une condition favorable à l'obtention de la phase SmC pour cette série de mésogènes.



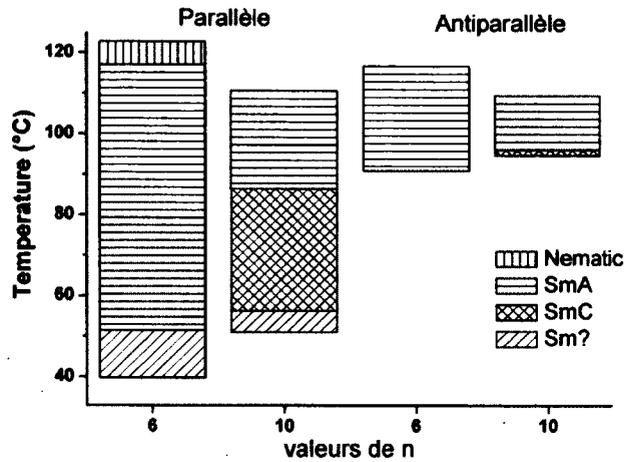
**Figure 3** : Potentiel d'interactions électrostatiques à longue portée pour la série comportant un ester terminal

**Tableau 2.** Présence ou non de la phase SmC en fonction de la structure de quatre mésogènes comportant un sulfinate d'ester terminal.

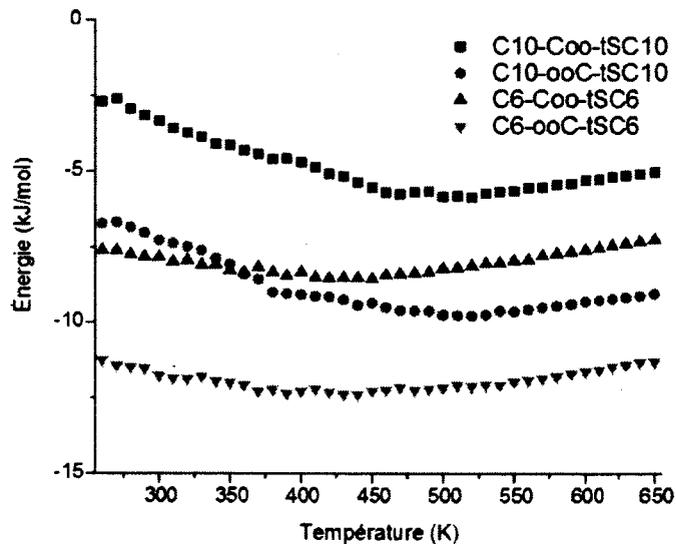
n	X	Orientation relative des dipôles	Nomenclature	SmC
6	S	Parallèle	C6-Coo-tSC6	NON
6	S	Anti-parallèle	C6-ooC-tSC6	NON
10	S	Parallèle	C10-Coo-tSC10	OUI
10	S	Anti-parallèle	C10-ooC-tSC10	OUI

Dans le cas des composés possédant un sulfinate d'ester terminal seule l'augmentation des longueurs de chaînes alkyles semble avoir une incidence déterminante sur la présence ou non de la phase SmC. Cette relation entre la présence de la phase SmC et l'augmentation de la longueur des chaînes aliphatiques est

connue.(8) Par contre, le polymorphisme liquide cristallin pour cette série indique que la phase SmC est stable sur une plus grande plage de températures pour l'orientation parallèle des dipôles contrairement à la série possédant un ester terminal.(7)



**Figure 4 :** Polymorphisme liquide cristallin pour les sulfinate d'ester avec  $n = 6$  et  $10$  et orientation relative du des dipôles parallèle et antiparallèle.



**Figure 5 :** Potentiel d'interactions électrostatiques à longue portée pour la série comportant un sulfinate d'ester terminal

Contrairement aux résultats expérimentaux, les potentiels d'interactions électrostatiques à longue portée pour cette deuxième série se comportent de façon analogue à la série précédente. Soit un potentiel plus négatif pour l'orientation du dipôle antiparallèle que pour l'orientation du dipôle parallèle (9).

À la lumière de ces résultats combinés, il n'était pas clair que le modèle de prédiction par simulation puisse fournir de l'information fiable sur la relation entre la capacité de ces mésogènes à obtenir une phase SmC à partir de leurs structures moléculaire. Dans les pages de ce mémoire seront approfondies l'étude de la relation entre la structure moléculaire de ces deux séries de mésogènes et la stabilité thermique de la phase SmC.

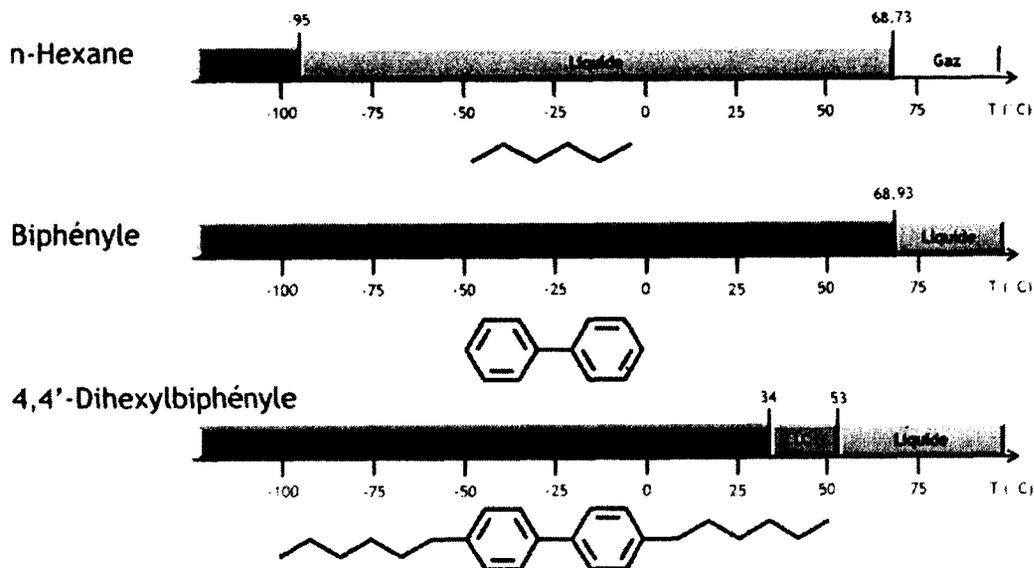
Dans le premier chapitre il sera question des considérations théoriques qui guideront le lecteur à travers les concepts généraux des cristaux liquides, des mésophases, des transitions de phases et des méthodes des caractérisations. Le deuxième chapitre traitera plus particulièrement de la méthodologie expérimentale; de la synthèse des mésogènes jusqu'à leur caractérisation physico-chimique en passant par la formulation de mélanges binaires. Dans les chapitres subséquents, il sera question d'approfondir notre compréhension de l'influence de la structure moléculaire sur la détermination de polymorphisme liquide cristallin par l'intermédiaire de diagrammes de phases binaires. Les diagrammes de phases binaires effectués sur la série comportant un ester terminal, publié en 2008,(10) portait sur l'influence de l'orientation des deux dipôles intra moléculaires ainsi que sur la longueur des chaînes alkyles périphériques. Ce mémoire porte premièrement sur une étude analogue concernant la série qui comporte un sulfinate d'ester terminal où les mêmes paramètres moléculaire que l'étude originale sur la série comportant un ester terminale seront variés. Ainsi grâce à la comparaison des résultats de ces deux études nous pourrons ôter l'ambiguïté qui existait jusque-là entre les résultats expérimentaux et les prévisions apportées par simulation.

## CHAPITRE 1 : LES CRISTAUX LIQUIDES : MÉSOGÈNES ET MÉSOPHASES

La température de transition de phases à une pression donnée est propre à la nature physique et chimique d'un composé donné. En science, la mesure de la température de fusion d'un composé pur à pression atmosphérique est un outil de caractérisation permettant d'obtenir de l'information sur la nature et la pureté d'un échantillon. C'est en 1888 que Friedrich Reinitzer, un botaniste autrichien qui s'intéressait à la fonction du cholestérol dans les plantes observe ce qu'il qualifiera de deuxième point de fusion lors de la caractérisation du benzoate de cholestérol. Pour l'aider à comprendre cette observation, il contacte Otto Lehmann, physicien allemand et cristallographe. Ensemble ils se rendent compte que le premier point de fusion donne naissance à une phase liquide, visqueuse et trouble à une température se situant à l'intermédiaire de la température de cristallisation et de la température de fusion. Ils observent d'ailleurs que cette nouvelle phase est biréfringente et que certains motifs sont observés au microscope optique en lumière polarisée (MOLP) (11). À partir de leurs observations, ils caractérisent cette phase qui semble un état intermédiaire entre le liquide et le solide, « crystal that flows » ou « soft crystals » terminologie qui finit par devenir cristaux liquides. Il fallut attendre 1922 pour que George Friedel, un cristallographe français introduise une nomenclature et une classification des cristaux liquides dans un article des annales de physique intitulée « Les états mésomorphes de la matière » (12). Bien que les termes cristaux liquides et phases liquides cristallines soient largement utilisés dans le domaine, Friedel préférait l'utilisation des termes mésophase (phase intermédiaire entre le liquide et le solide) et mésogène (qui génère une mésophase). Aujourd'hui les deux terminologies sont utilisées à part égale.

L'émergence de ces mésophases peut être expliquée grossièrement par un modèle simple de compromis moléculaire. Les molécules mésogènes sont conçues de façon à posséder à la fois les propriétés du liquide et celles du cristal. Cela leur confère à l'état liquide cristallin des viscosités proches de celle du liquide et une anisotropie rappelant la cristallinité des solides. Concrètement, en considérant un cas simple (**Figure 6**) : le n-hexane est liquide de -95 °C à 68.7 °C tandis que le biphenyle est cristallin jusqu'à 69.9 °C (13). En greffant un groupement n-hexyle de part et d'autre du biphenyle pour former le 4,4'-dihexylbiphenyle, un mésogène thermotrope est obtenu. En effet, de 34 °C à 53 °C ce matériau présente une phase liquide cristalline (14). Dans ce cas à partir du mariage du n-hexyle, liquide sur cette plage de température et du biphenyle, solide sur cette plage de température, émerge une mésophase aux

propriétés nouvelles. Dans la prochaine section il sera question de deux classes de cristaux liquides et des différentes mésophases qui leur sont accessibles.



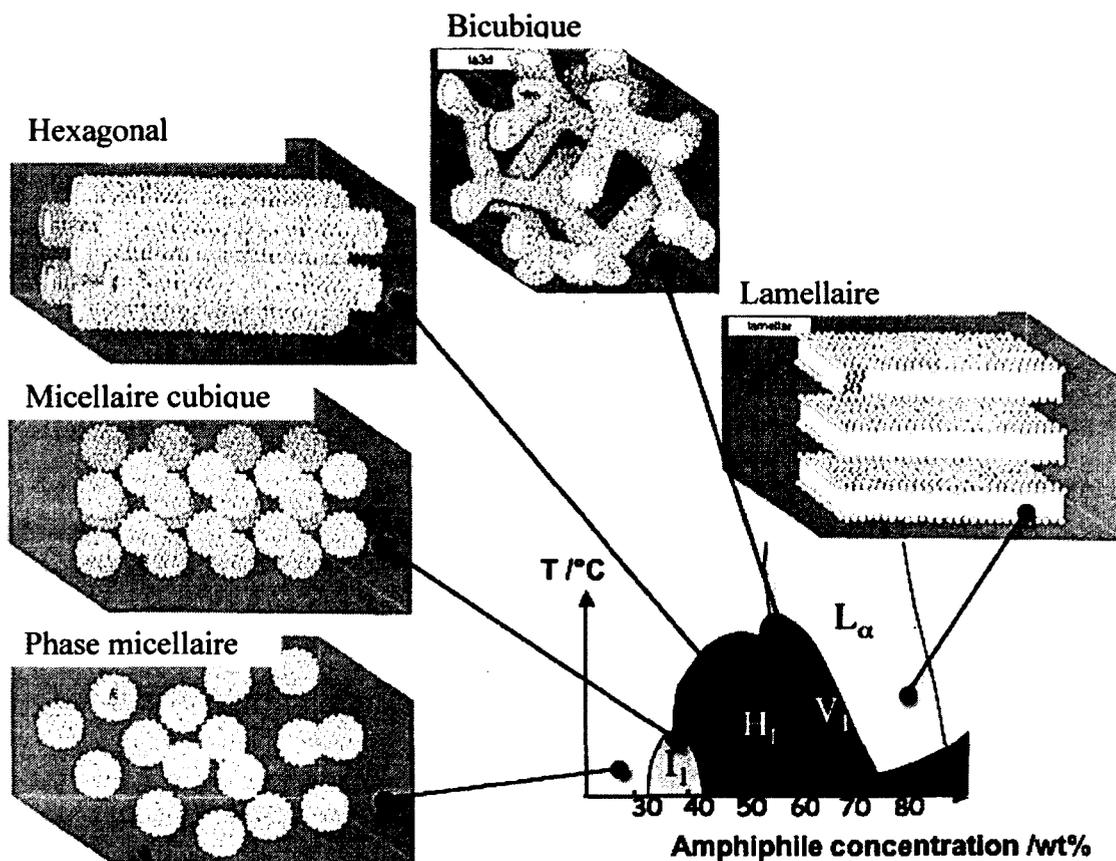
**Figure 6 :** Diagrammes de phases isobare pour le n-hexane, le biphenyle et le 4,4'-dihexylbiphényle

## 1.1. Les mésogènes : généralités

### 1.1.1 Les mésogènes lyotropes(15)

Les mésogènes lyotropes sont des molécules tensioactives munies d'une partie hydrophobe composée d'une chaîne aliphatique et d'une partie hydrophile composée d'une tête polaire chargée ou non; par exemple un acide carboxylique. En solution ils forment des colloïdes ayant une structure régie par la concentration en tensioactif dans un solvant donné. Par exemple, dans l'eau, à faible concentration une monocouche se forme à l'interface eau/air ce qui a pour effet d'abaisser la tension de surface jusqu'à une concentration critique : la concentration micellaire critique. À partir de cette concentration, des micelles commencent à se former, il s'agit alors de la phase micellaire. Les mésogènes s'orientent de sorte à minimiser les interactions défavorables entre l'eau et les chaînes aliphatiques hydrophobes. Celles-ci s'orientant les unes vers les autres, les têtes polaires pointant vers l'extérieur. À l'intérieur des micelles il s'agit pratiquement d'une phase organique ce qui confère un pouvoir détersif à cette famille de cristaux liquides. En augmentant la concentration jusqu'à un certain seuil, les micelles s'organisent pour former un réseau cubique et finissent par coalescer pour former des cylindres avec un empilement

hexagonal. Généralement à plus haute concentration une phase lamellaire en bicouche, analogue aux bicouches de phospholipides dans les membranes cellulaires biologiques se forme en passant ou non par une phase intermédiaire bicubique continue.



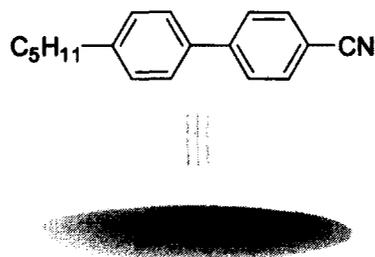
**Figure 7** : Diagramme de phases : cristaux liquides lyotropes (16)

### 1.1.2 Les mésogènes thermotropes

Le polymorphisme liquide cristallin des mésogènes thermotropes est obtenu en variant la température. Il en existe trois grandes familles, les calamitiques en forme de bâtonnet, les discotiques, de forme circulaire et les « bent-core » en forme d'arc. Chacune de ces classes donne accès à un polymorphisme liquide cristallin riche et distinct.

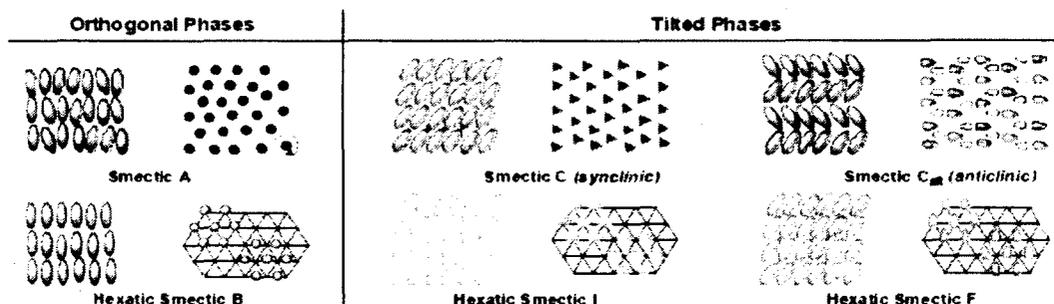
### 1.1.2.1 Les mésogènes calamitiques : en bâtonnet

Les mésogènes calamitiques peuvent être représentés par un ellipsoïde qui représente la position moyenne d'une molécule dans l'espace. Cette représentation tient compte de la symétrie des mésophases calamitiques non-chirales où l'orientation des groupements terminaux devient indiscernable.



**Figure 8** : Représentation d'un mésogène calamitique, 5CB (17), sous la forme d'un bâtonnet

Deux familles de mésophases existent pour ces mésogènes, la phase nématique (N) et les phases smectiques. Dans la phase nématique les mésogènes sont orientés selon leur axe moléculaire, mais ne possèdent aucun ordre dans les autres axes. Pour leur part, les phases smectiques possèdent à la fois une orientation ordonnée et un ordre positionnel; les mésogènes dans une phase smectique sont positionnés en couches.



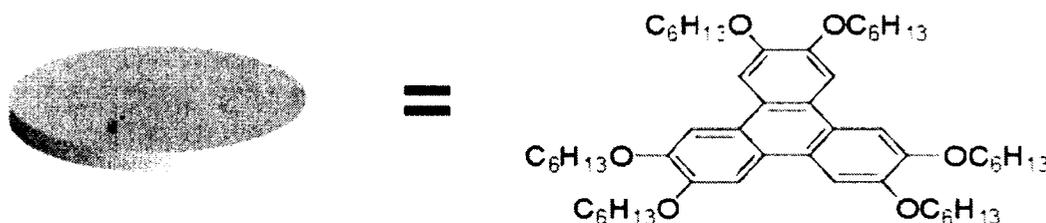
**Figure 9** : Phases smectiques des mésogènes calamitiques selon le degré d'ordre(18)

Les phases smectiques orthogonales, SmA et SmB, possèdent une anisotropie unidimensionnelle suivant l'axe perpendiculaire aux couches tandis que les phases SmC, SmC<sub>alt</sub>, SmI et SmF présentent des molécules inclinées par rapport à la normale des couches, ce qui leur confèrent une anisotropie

bidimensionnelle. Comme il est représenté dans la **Figure 9**, les mésophases SmB, SmI et SmF possèdent une organisation hexagonale. Elles sont souvent nommées : phases smectiques ordonnées. Dans les phases SmA et SmC (synclinique ou anticlinique) les mésogènes sont organisés aléatoirement à l'intérieur des couches. Dans la section 1.3 de ce chapitre seront décrites en détails les phases nématiques, SmA et SmC synclinique qui sont les mésophases qui ont été particulièrement étudiées dans le cadre des travaux présentés dans ce mémoire.

### 1.1.2.1 Les mésogènes discotiques

Les cristaux liquides discotiques sont de forme circulaire et sont habituellement représentés par un disque. L'hexahexyltriphénylène fait partie de cette famille de mésogène. Le triphénylène lui confère son caractère cristallin et les chaînes aliphatiques sa fluidité.



**Figure 10** : Représentation schématique d'un mésogène discotique, l'hexahexyltriphénylène (19)

Les différentes phases liquides cristallines des mésogènes discotiques se divisent en deux classes : l'ordre positionnel et la symétrie de la phase. Toute augmentation d'ordre ou perte de degré de liberté translationnel ou rotationnel coïncide avec un abaissement de la température. Dans la phase Nématique discotique, ( $N_D$ ) les mésogènes sont empilés sans ordre positionnel, mais en moyenne ils sont tous orientés suivant leur plan moléculaire. Par contre, dans les phases colonnaires, on retrouve à la fois une orientation selon l'axe moléculaire et un ordre positionnel où les mésogènes se positionnent en colonnes. Les colonnes peuvent elles-mêmes être disposées selon un empilement hexagonal ( $Col_h$ ) ou rectangulaire ( $Col_r$ ). De plus, il existe une sous classification qui décrit le degré d'ordre et les dynamiques qui existent à l'intérieur même des colonnes. Dans la phase colonnaire désordonnée ( $Col_d$ ) les mésogènes peuvent faire des mouvements de grande amplitude dans les axes longitudinal et transversal et sont libres de tourner sur eux-mêmes. En passant à la phase colonnaire ordonnée ( $Col_o$ ) les translations longitudinale et transversale deviennent moins importantes et la colonne est mieux

définie. Il est possible d'obtenir une phase où ces translations sont complètement bloquées, cette phase se nomme colonnaire plastique ( $Col_p$ ). Finalement, la phase hélicoïdale (H) est obtenue lorsque le degré de liberté de rotation dans l'axe perpendiculaire des mésogènes est bloqué.

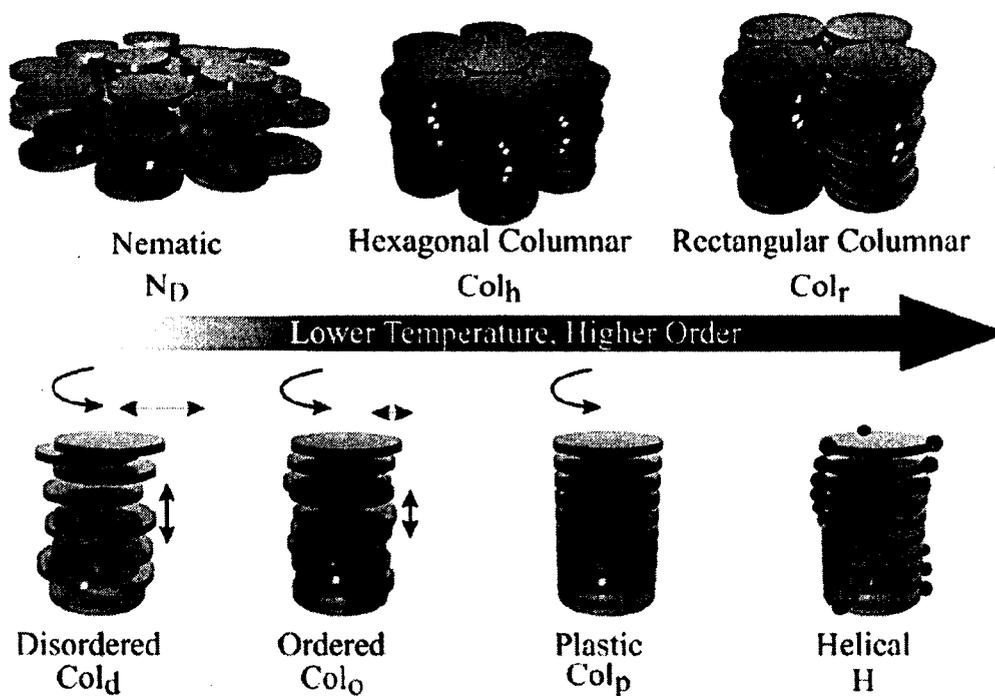


Figure 11 : Polymorphisme liquide cristallin des mésogènes discotiques(20)

### 1.1.2.3 Les mésogènes « Bent-Core » : en arc

Les mésogènes de type « bent-core » ou en arc, possèdent des phases qui peuvent sembler analogues aux mésophases des mésogènes calamitiques de par leur orientation ordonnée et leur ordre positionnel.

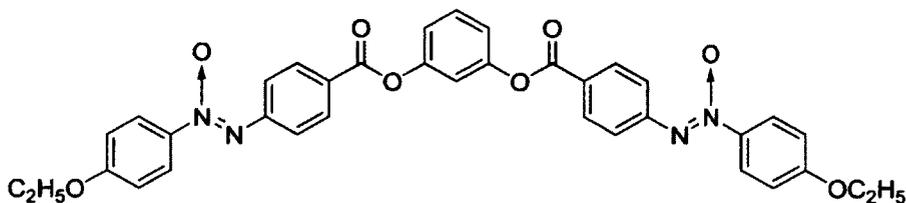
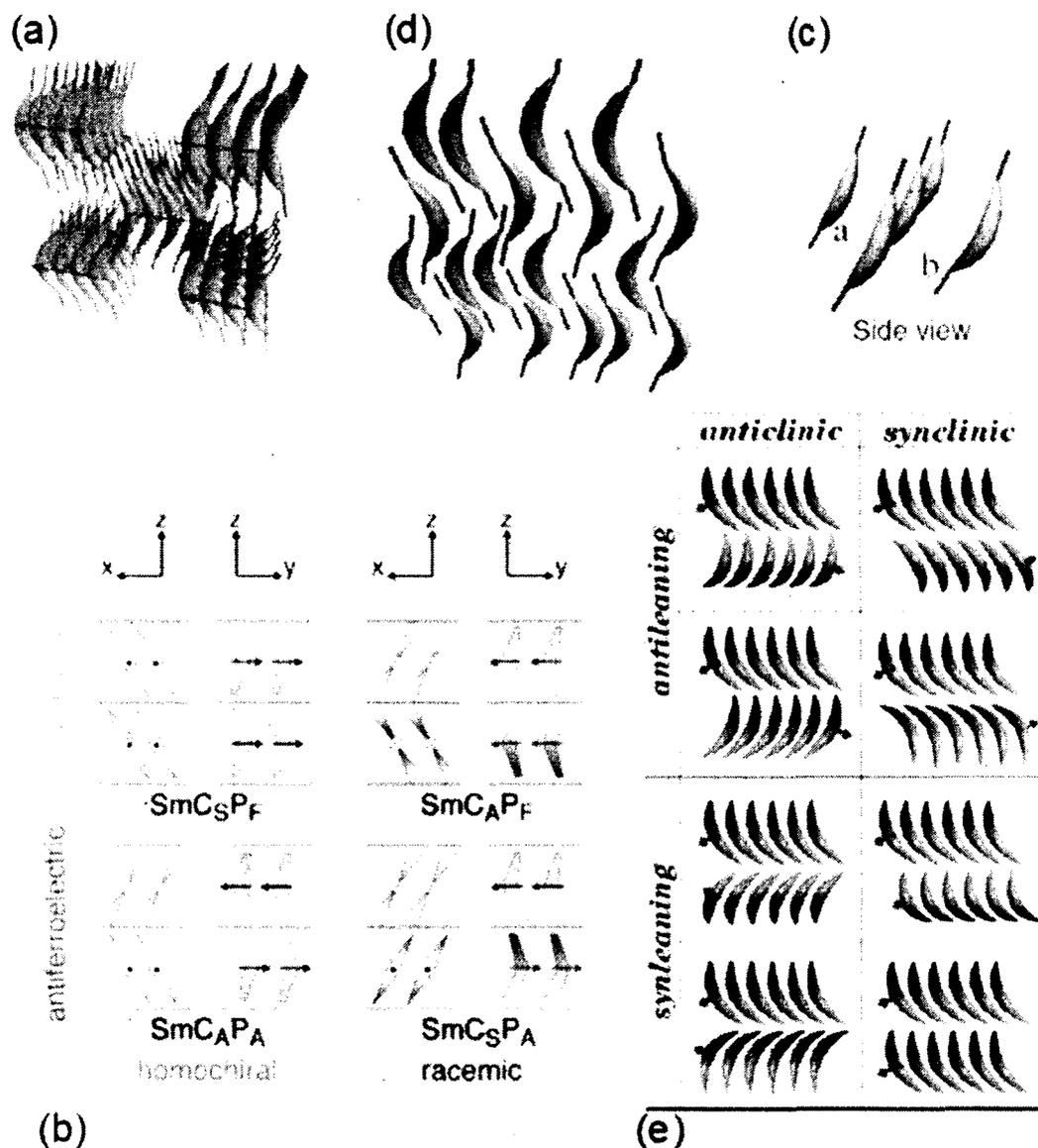


Figure 12 : Premier mésogène de type "bent-core" synthétisé et caractérisé par Vorländer en 1929(21)

La forme arquée de ces mésogènes leur confère une symétrie  $C_{2v}$  qui donne accès à la possibilité d'obtenir une mésophase de type ferroélectrique sans pour autant que les mésogènes qui la composent portent de centre chiral, comme c'est le cas des mésophases SmC.



**Figure 13 :** (a) Représentation proposée de la phase B1, (b) représentations des quatre possibilités de phase SmC de la phase B2, (c) représentation de la maille hexagonale de la phase B5, (d) représentation de la phase B6, (e) représentation des huit possibilités d'organisation SmG de la phase B7 (22).

Jusqu'à présent, huit différentes mésophases « bent-core » ont été observées, numérotées  $B_n$  avec  $n = 1$  à 8. La morphologie des phases B3 et B8 demeure mystérieuse et des études plus avancées sont

attendues pour les élucider. Par contre, des avancées majeures ont été faites par le groupe de Walba (23) dans la détermination de l'organisation supramoléculaire de la phase B4.

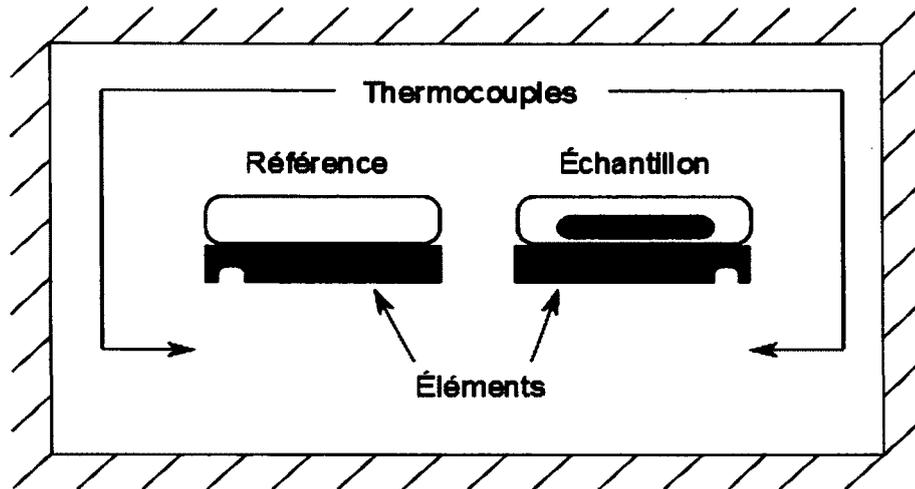
Les cristaux liquides « bent-core » sont étudiés majoritairement pour les propriétés de ferroélectricité et d'anti-ferroélectricité. Les mésophases B2 et B7 sont intensivement étudiées à cet effet. Dans la **Figure 13b**, sont représentés deux types d'échantillons : l'homochiral et le mélange racémique. Dans le cas homochiral, l'orientation SmC synclinique (SmCS) a une polarisation ferroélectrique (PF) tandis que l'orientation SmC anticlinique (SmCA) possède une polarisation anti-ferroélectrique (PA). Cela devient intéressant lorsque l'intérêt est porté au cas du mélange racémique. En effet, dans ce cas l'orientation SmCA possède une polarisation ferroélectrique tandis que l'orientation SmCS est anti-ferroélectrique. Les huit possibilités d'organisation de la phase B7 peuvent être considérées analogues à celles de la phase B2. Alors, tel que mentionné précédemment, il est possible d'obtenir l'alignement des dipôles dans une mésophase, B2 ou B7, à partir de mélange racémique grâce à la symétrie  $C_{2v}$  des mésogènes « bent-core. » Beaucoup d'énergie est consacrée au développement de ce type de mésogène pour des applications en ONL. Dans la sous-section suivante il est question de deux méthodes usuelles de caractérisation des mésogènes qui permettent ensemble de déterminer les températures de transition de phases ainsi que l'identification des mésophases.

## **1.2. Caractérisation**

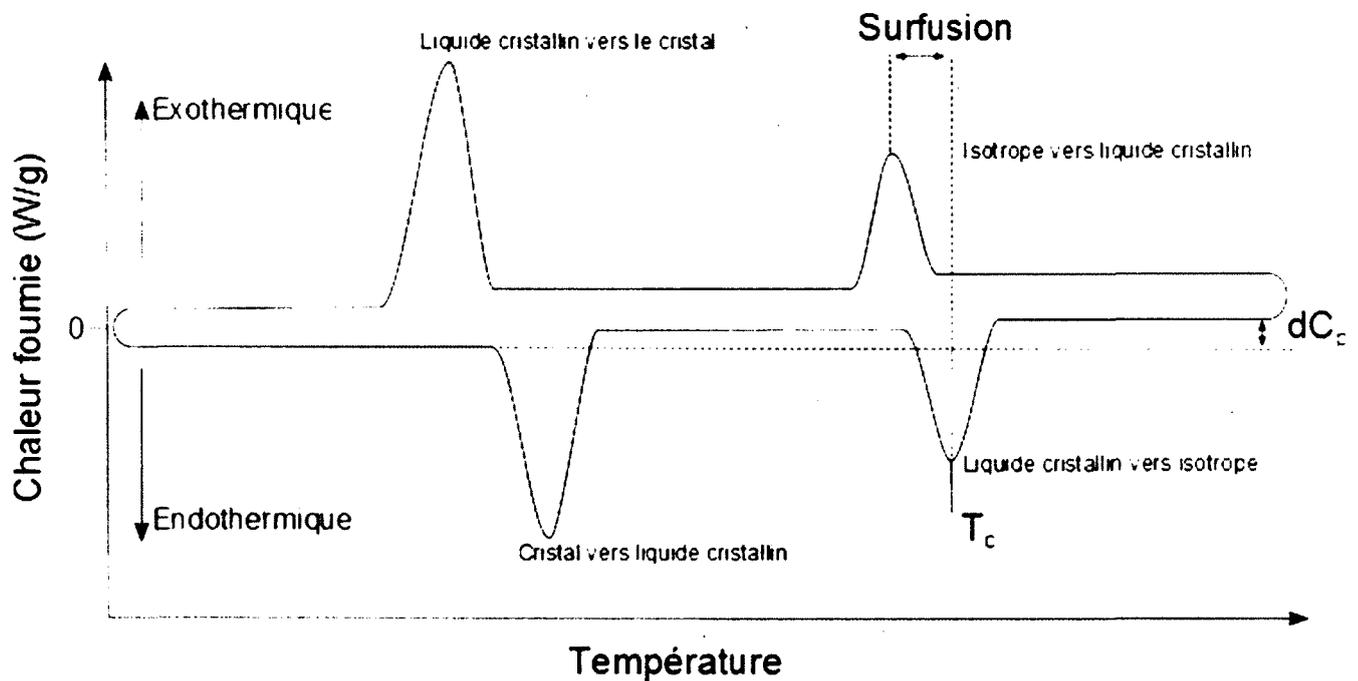
### 1.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage

La détermination du polymorphisme liquide cristallin nécessite l'étude des transitions de phases par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cet appareil donne directement l'information sur les températures et les chaleurs latentes de transition de phases. Il est aussi possible de mesurer la capacité calorifique à pression constante pour chacune des mésophases.

Le principe de fonctionnement de la DSC est simple, la référence et l'échantillon sont chauffés à vitesse constante. Lorsqu'il y a transition de phases avec différence d'enthalpie, l'appareil pour conserver constante la température dans les deux systèmes doit ajuster la quantité de chaleur à fournir à l'échantillon.



**Figure 14** : Représentation schématique du fonctionnement d'une DSC



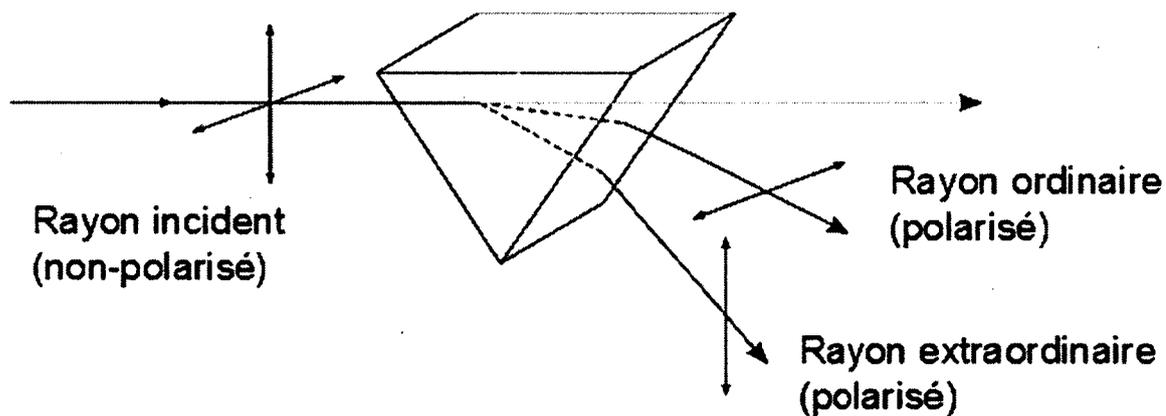
**Figure 15** : Schématisation d'un thermogramme obtenu par DSC.  $T_c$  : température de transition de phase,  $dC_p$  : différence de capacité calorifique.

Un thermogramme avec la quantité de chaleur fournie ( $J \cdot s^{-1} \cdot g^{-1}$ ) en fonction de la température est donc tracé. Les pics sont en moyenne centrés autour de la température de transition de phases et leur aire représente la différence d'enthalpie associée à la transition de phases. La ligne de base représente la capacité calorifique à pression constante. Dans le cas de la **Figure 15**, les pics orientés vers le haut sont

exothermiques, ils sont obtenus en diminuant la température et les pics orientés vers le bas sont endothermiques, ils sont obtenus par l'augmentation de la température. Le décalage entre les températures de transition de phases en montée et en descente de température est dû à des effets de cinétique. Dans le cas des transitions de phases de 2<sup>e</sup> ordre, sans enthalpie de transition de phases la DSC ne fournit pas nécessairement de l'information pertinente et le recours à d'autres méthodes de caractérisation comme la microscopie optique en lumière polarisée est de mise.

### 1.2.2. Microscopie optique en lumière polarisée

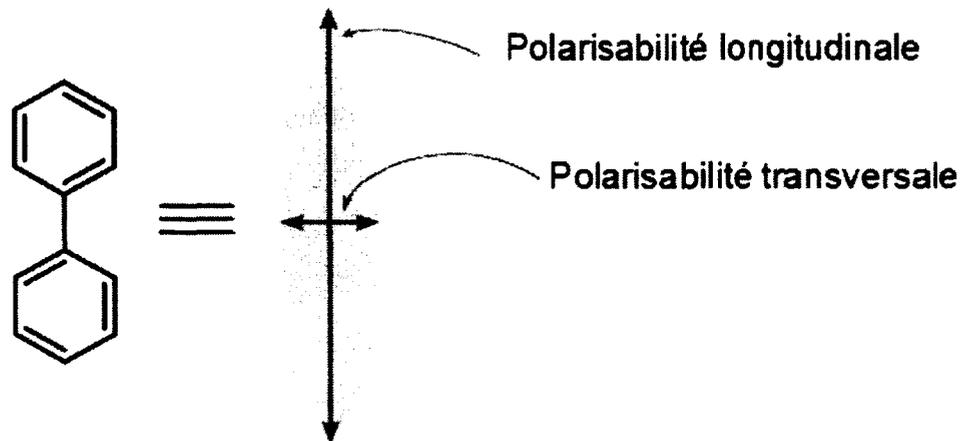
La microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) couplée à une platine chauffante peut être utilisée dans l'étude des transitions de phases et dans une première évaluation du polymorphisme liquide cristallin d'un échantillon grâce au caractère biréfringent des mésophases. Le polymorphisme doit souvent être confirmé par diffraction des rayons-X. La biréfringence est un effet optique due à l'anisotropie d'un matériau. Dans le cas le plus simpliste, en prenant par exemple un échantillon cristallin biréfringent, la lumière non polarisée qui le traverse sera séparée en deux composantes de polarisation orthogonale. Cette séparation vient du fait que ce type de matériau possède deux indices de réfraction différents. Un indice de réfraction ordinaire, parallèle à l'axe de propagation de la lumière ( $n_{\parallel}$ ) et un indice de réfraction extraordinaire, perpendiculaire à l'axe de propagation de la lumière ( $n_{\perp}$ ).



**Figure 16 :** Représentation de la biréfringence dans un matériau (24)

Puisque la vitesse de propagation de la lumière dans un matériau est dépendante de l'indice de réfraction, dans ce type de matériaux on observe un retard optique qui va comme la différence des deux indices de réfraction et ce retard optique, c'est ce que l'on nomme biréfringence.

L'indice de réfraction au niveau moléculaire est modulé par la polarisabilité de celle-ci. Dans le cas des cristaux liquides calamitiques, leur forme allongée leur confère une polarisabilité plus grande dans leur axe longitudinale que dans leur axe transversale.



**Figure 17:** Polarisation longitudinale et transversale d'un corps rigide typique de mésogène calamitique associée à la biréfringence moléculaire

À l'intérieur d'une mésophase, les mésogènes sont alignés. Il s'agit donc de phases anisotropes possédant une biréfringence macroscopique. Le MOLP est constitué d'une source de lumière polychromatique incandescente qui passe par un premier polariseur. Ensuite, la lumière polarisée plane traverse l'échantillon biréfringent. Un deuxième polariseur nommé l'analyseur est placé entre l'échantillon et le détecteur, œil ou caméra CCD. Puisqu'une certaine partie de la lumière a subi une rotation par rapport à l'axe de polarisation initial, une portion de cette lumière traverse l'analyseur et donne lieu à des patrons caractéristiques aux différentes mésophases. Dans la section qui suit sont présentées les textures des mésophases calamitiques : nématique, smectique A et smectique C ainsi que la théorie des textures associées aux différents qui composent ces textures.

### 1.3 Mésophases N, SmA et SmC : Théorie et identification

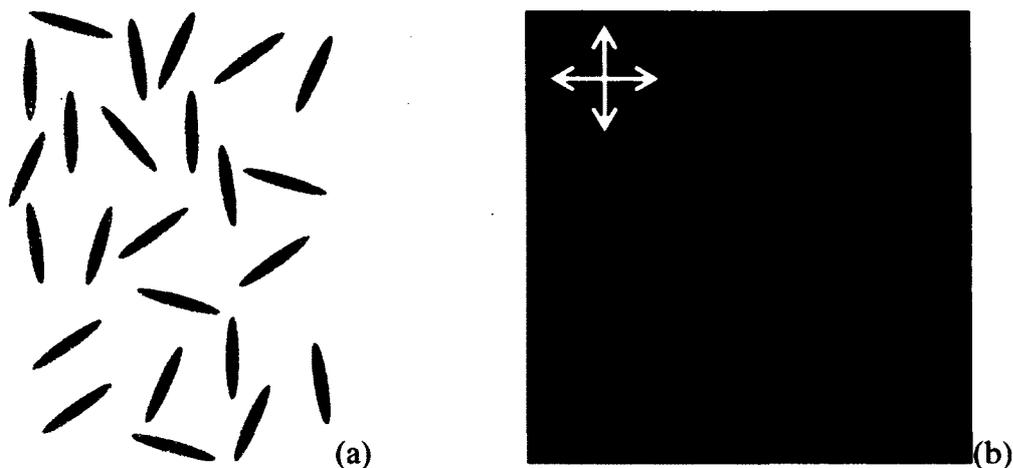
#### 1.3.1. La phase liquide isotrope, I

La phase liquide est isotrope, ce qui signifie que ces propriétés sont les mêmes indépendamment de l'orientation spatiale où elles sont mesurées. Les mésogènes dans la phase isotrope sont disposés

### 1.3 Mésophases N, SmA et SmC : Théorie et identification

#### 1.3.1. La phase liquide isotrope, I

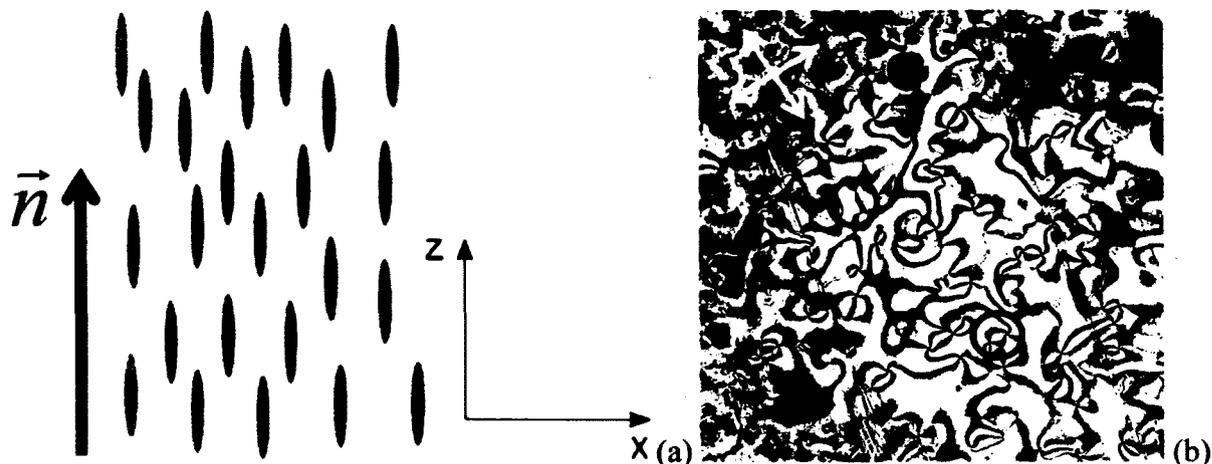
La phase liquide est isotrope, ce qui signifie que ces propriétés sont les mêmes indépendamment de l'orientation spatiale où elles sont mesurées. Les mésogènes dans la phase isotrope sont disposés aléatoirement, l'énergie thermique surpasse les interactions intermoléculaires. Au MOLP cette phase apparaît complètement noire puisqu'elle ne possède aucune biréfringence.



**Figure 18** : (a) Représentation de la phase liquide isotrope dans un axe d'observation arbitraire; (b) Phase isotrope vue en MOLP, les doubles flèches croisées représente l'orientation des polariseurs

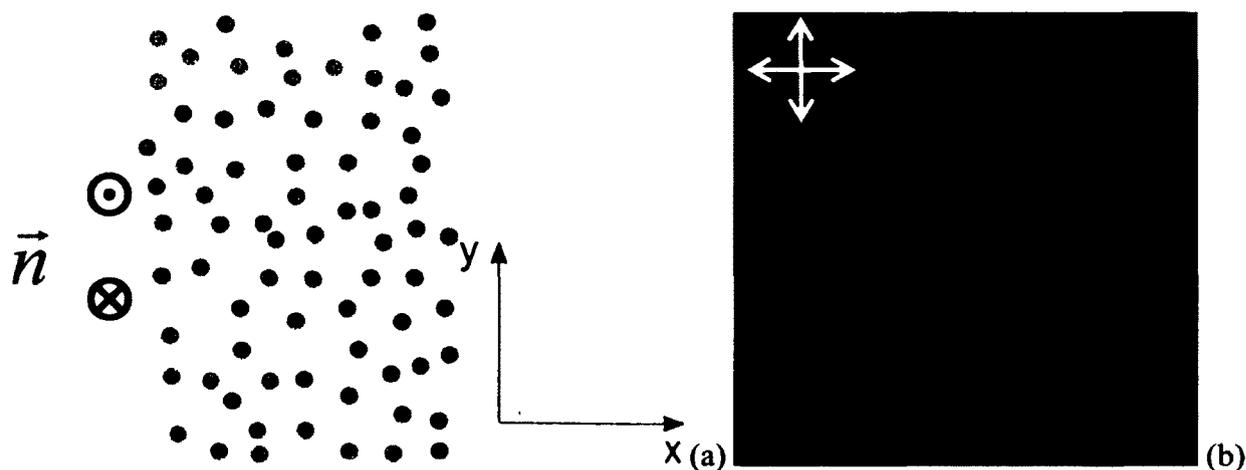
#### 1.3.2. La phase nématique, N

Dans cette mésophase, les mésogènes sont orientés selon une direction préférentielle. Un vecteur directeur,  $\vec{n}$ , est défini pour qualifier cette orientation dans un espace tridimensionnel. Au sein d'un domaine, cette phase possède une symétrie  $D_{\infty h}$ . Elle est anisotrope dans le plan du directeur et isotrope dans les plans perpendiculaires au directeur. Elle possède une symétrie de translation infinie dans les trois dimensions, une symétrie de rotation infinie dans l'axe du directeur et un axe  $C_2$  perpendiculaire au directeur. En MOLP, dans le plan (x, z) (**Figure 19**), la phase N forme des filaments noirs qui sont dû à l'orientation du vecteur directeur dans l'axe de l'un ou l'autre des polariseurs. Ces filaments caractéristiques sont nommés de brosses de Schlieren. Ces brosses s'étendent à partir de points de singularité pour former des croix à quatre ou à deux branches (**Figure 19 b**).



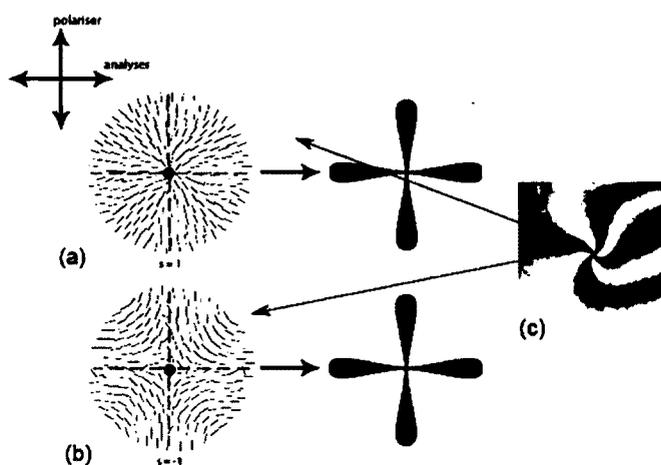
**Figure 19 :** (a) Représentation d'un domaine de la phase nématique dans le plan  $(x, z)$ ; (b) Texture en Schlieren typique vue en MOLP, les doubles flèches croisées représente l'orientation des polariseurs, le diamètre des cercles en noir sont de 1.5 mm.

Lorsque le vecteur directeur pointe dans le plan  $(x, y)$  les domaines apparaissent noir de façon analogue à la phase liquide. On peut observer cette mésophase dans cette orientation dans le cas où la surface des lamelles de microscope sont traitées de sorte à ce que l'énergie de surface entre les chaînes aliphatiques et les lamelles est moindre que l'énergie de surface entre les corps rigides et les lamelles. Il est par contre important que l'échantillon soit suffisamment mince (quelques microns). Dans le cas contraire les mésogènes dans le volume finiront par ne plus subir cet effet de surface et les textures en brosses réapparaîtront.

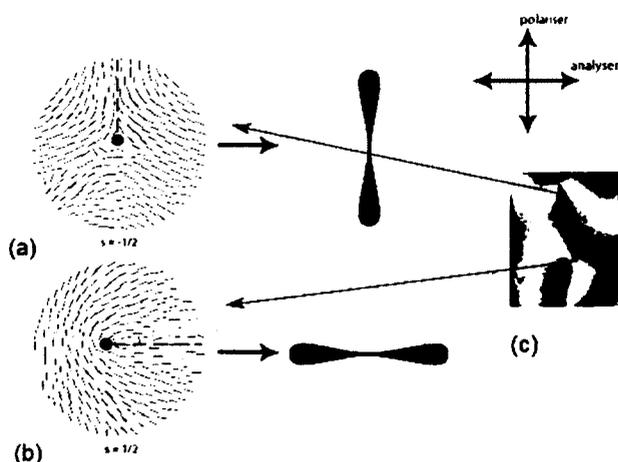


**Figure 20 :** (a) Représentation de la phase nématique dans le plan  $(x, y)$ ; (b) Apparence de la phase N dans le plan  $(x, y)$  au MOLP, les doubles flèches croisées représentent l'orientation des polariseurs

Il y a quatre types de défauts provenant de déclinaisons qui découlent de la coalescence de différents domaines. Ces défauts donnent naissance à des brosses de type Schlieren. Dans les cas où les brosses sont en croix, les défauts sont de type +1 ou -1 dans les deux cas ils sont différenciables par leur direction de rotation lorsque les polariseurs sont tournés. Dans le cas +1 la croix tourne dans le même sens que les polariseurs tandis que pour les défauts -1 la croix tourne dans le sens opposé.



**Figure 21** : Champs vectoriels représentant l'orientation des vecteur directeurs en deux dimensions pour (a) un défaut de type +1, (b) (25) un défaut de type -1. (c) défaut non défini provenant d'un agrandissement de la **Figure 19** : (a) Représentation d'un domaine de la phase nématique dans le plan (x, z); (b) Texture en Schlieren typique vue en MOLP, les doubles flèches croisées représente l'orientation des polariseurs



**Figure 22** : Champs vectoriels représentant l'orientation des vecteur directeurs en deux dimensions pour (a) un défaut de type +1/2, (b) (25) un défaut de type -1/2 (c) défauts -1/2 et +1/2 provenant d'un agrandissement de la **Figure 19b**

Les filaments sont caractérisés par des défauts de type  $+\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$ . La rotation de ces défauts lors de la rotation des polariseurs est analogue à celle des défauts en croix. Par contre, les défauts  $+\frac{1}{2}$  sont perpendiculaires aux défauts  $-\frac{1}{2}$  au voisinage du point de singularité.

La nomenclature des défauts (+1, -1,  $+\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$ ) provient de la somme des vecteurs dans le champ vectoriel représentant la topologie du défaut, soit l'orientation des vecteurs directeurs.

### 1.3.2.1. Transition de phases I-N

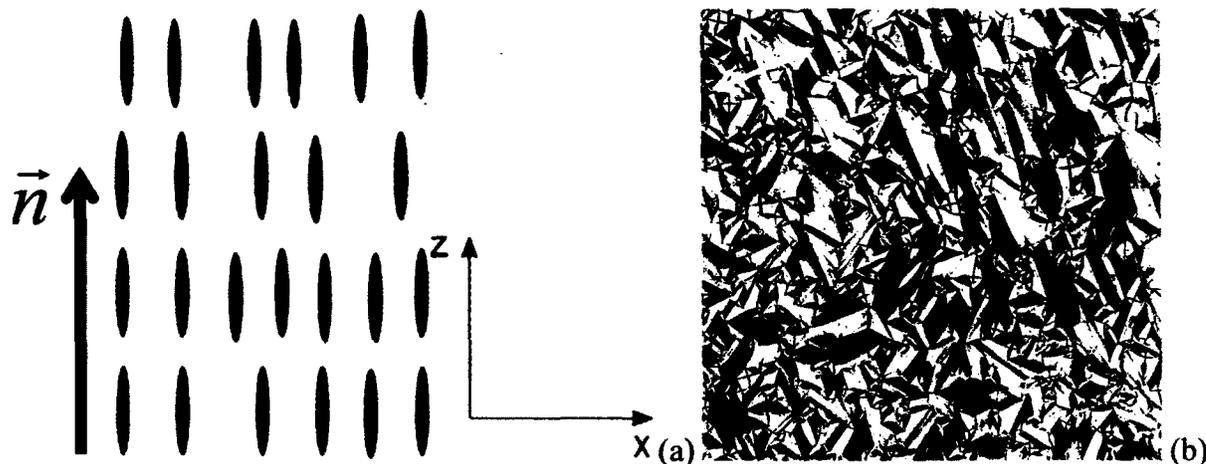
Lors du passage de la phase isotrope à la phase nématique il y a bris de symétrie de rotation mais la symétrie de translation est conservée. Le centre de masse des molécules de forme cylindrique demeurent aléatoirement positionnées, mais leurs axes moléculaires seront en moyenne orientés selon le vecteur directeur,  $\vec{n}$ . Pour quantifier cette transition, un paramètre d'ordre qui tient compte de l'angle que font les molécules avec  $\vec{n}$  est introduit. Il est important que cette définition tienne compte de la symétrie infinie de la phase liquide. Le deuxième terme du polynôme de Legendre respecte que pour le liquide le paramètre d'ordre  $S = 0$ , tandis que pour une configuration de l'espace des configurations de la phase nématique où toutes les molécules seraient parfaitement parallèles à  $\vec{n}$ ,  $S = 1$ , selon la direction des molécules, mais non leur sens. Dans l'équation de ce paramètre d'ordre,  $\theta$  est l'angle que fait une molécule avec le directeur. Cette transition de phases est de premier ordre. Elle possède une chaleur latente et peut être observée en DSC (26).

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle \quad [1.2]$$

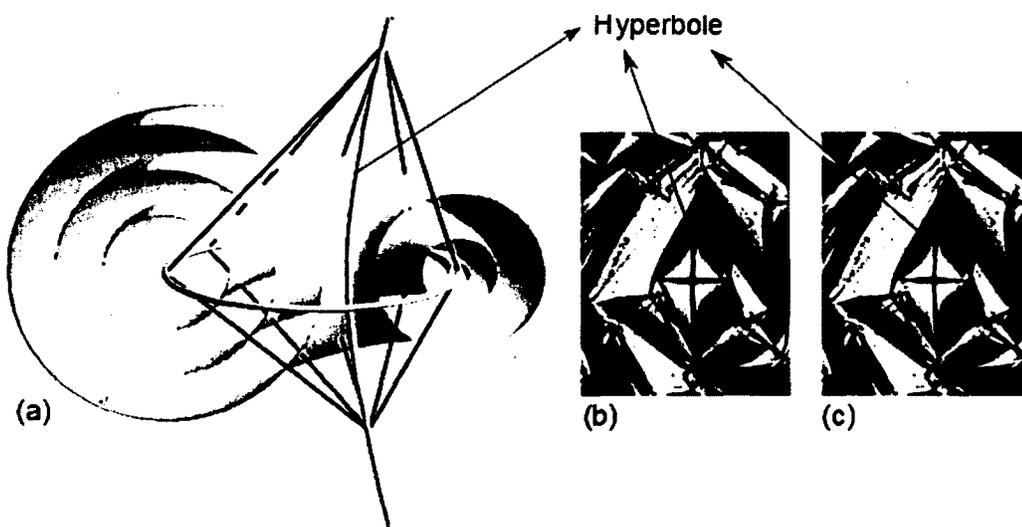
### 1.3.3. La phase smectique A

Dans la phase SmA, les mésogènes sont, tout comme dans la phase N, orientés le long du vecteur directeur  $\vec{n}$ . Par contre des couches sont formées dans les plans perpendiculaires au vecteur directeur. Au sein d'un domaine, cette phase possède une symétrie  $D_{\infty h}$ , elle est anisotrope dans le plan du directeur et isotrope dans le plan des couches. Ce positionnement en couches fait perdre l'élément symétrie de translation continue par rapport à la phase N. Les mésogènes possèdent alors une infinité de translations possibles à l'intérieur des couches, mais ne peuvent que faire des translations finies selon l'axe du directeur. En MOLP, dans le plan (x, z) (**Figure 23**), la phase SmA forme des patrons triangulaires ressemblant à des cristaux. Ces patrons peuvent arborer différentes couleurs en fonction de

l'épaisseur de l'échantillon. Cette texture caractéristique à la phase SmA est formée de ce que l'on appelle : des coniques focales.



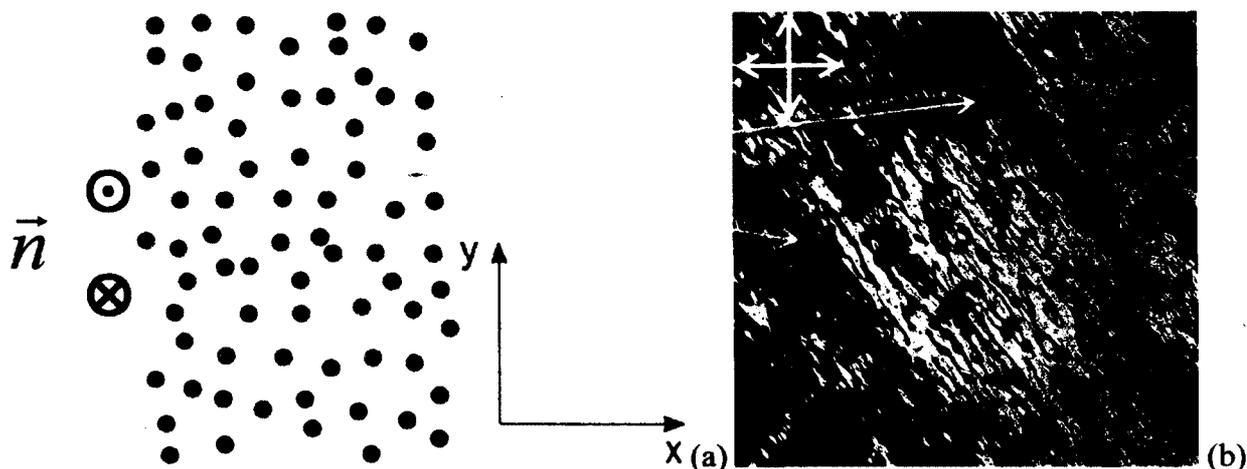
**Figure 23 :** (a) Représentation d'un domaine de la phase SmA dans le plan  $(x, z)$ ; (b) Texture en coniques focales typique vue en MOLP, les doubles flèches croisées représente l'orientation des polariseurs



**Figure 24 :** (a) Représentation d'un cyclide confocal de Dupin et de l'hyperbole d'un domaine SmA en conique focale (27), (b) mise en évidence du domaine en conique focale de la phase SmA, (c) Domaine en conique focale de la phase SmA.

Les coniques focales sont issues de la coalescence due à la croissance d'un domaine formé d'un cyclide confocal nommé cyclide de Dupin. Les couches smectiques croissent dans l'axe du rayon du cyclide, lorsqu'elles se touchent, formant une hyperbole visible en MOLP.

Dans le cas où les vecteurs directeurs pointent perpendiculairement aux axes de polarisation de la lumière, la phase apparaît isotrope; il s'agit alors d'une phase SmA dite homéotrope. La **Figure 25** : possède à la fois des domaines focaux et des domaines homéotropes.

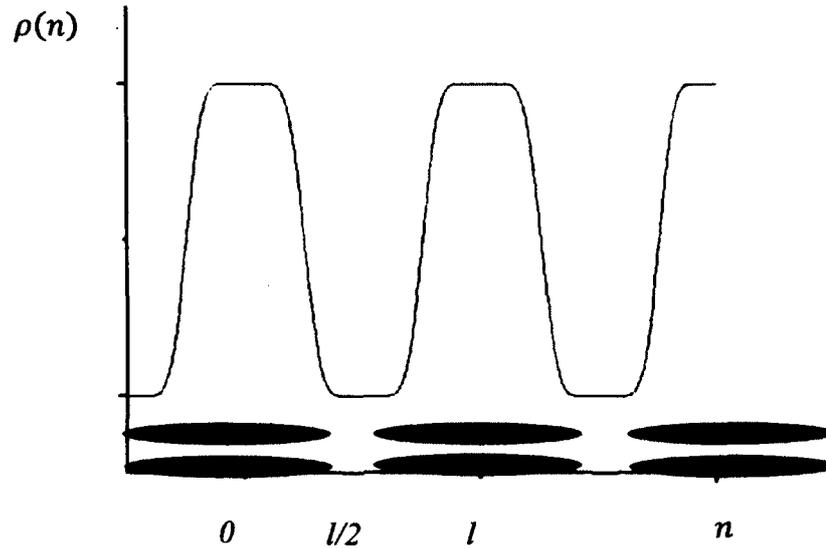


**Figure 25** : (a) Représentation d'un domaine de la phase SmA dans le plan  $(x, y)$ ; (b) Photo de MOLP représentant à la fois des domaines focaux, en bleu et des domaines homéotropes en noir. Les doubles flèches croisées représente l'orientation des polariseurs

### 1.3.3.1. Transition de phases N-SmA et I-SmA

Lors de la transition de la phase N à la phase SmA les mésogènes conservent l'orientation de leur axe moléculaire avec le directeur  $\vec{n}$ . Par contre, l'ordre positionnel à une dimension de la phase SmA peut être décrit par un paramètre d'ordre qui sonde la densité moléculaire selon l'axe du directeur. Les chaînes aliphatiques constituent des zones de basse densité tandis que les corps rigides aromatiques, des zones de haute densité. La **Figure 26** : Distribution périodique de la densité entre les couches smectiques avec  $l$ , la longueur d'un mésogène représente la périodicité dans la densité de la phase SmA. Le paramètre d'ordre de cette transition de phases est représenté par le premier terme d'une série de Fourier qui représente l'augmentation de la périodicité de la densité lors de la transition de phases N-SmA. Le paramètre d'ordre représentant la transition de phase N-SmA est présenté à l'équation suivante,  $\rho$  l'amplitude de l'onde de densité,  $l$  la période correspondante à la variation de densité,  $\varphi$  le déphasage normalement égale à zéro puisque localement il n'y a pas de distortion dans la densité.

$$\rho(n) = \rho \cos\left(\frac{2\pi}{l}n + \varphi\right) \quad [1.3]$$



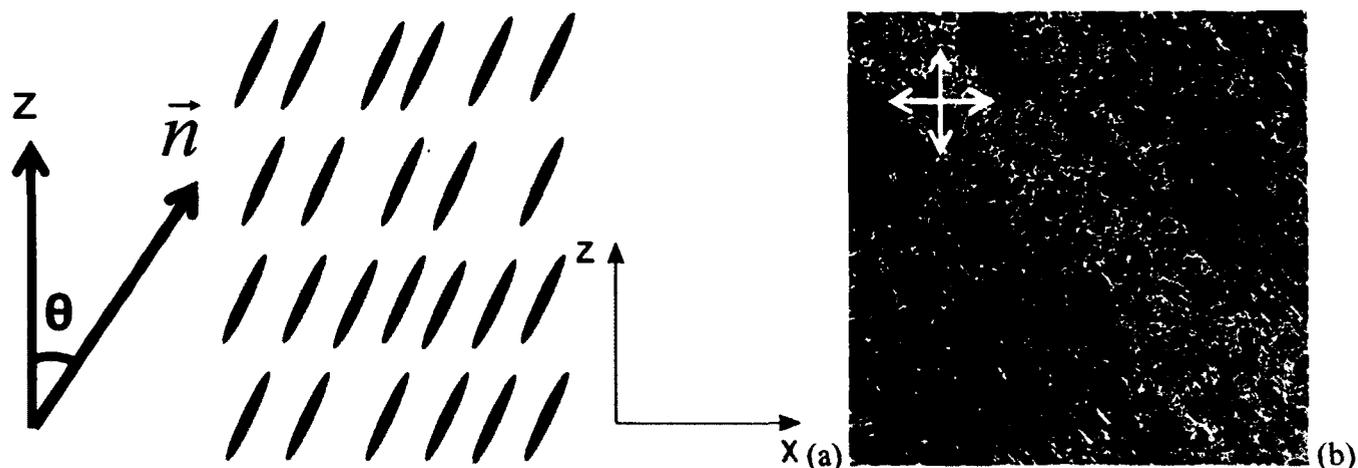
**Figure 26 :** Distribution périodique de la densité entre les couches smectiques avec  $l$ , la longueur d'un mésogène

La transition de phases N-SmA est une transition de phases de deuxième ordre, elle ne possède donc pas de chaleur latente et n'est habituellement pas observée par DSC (28).

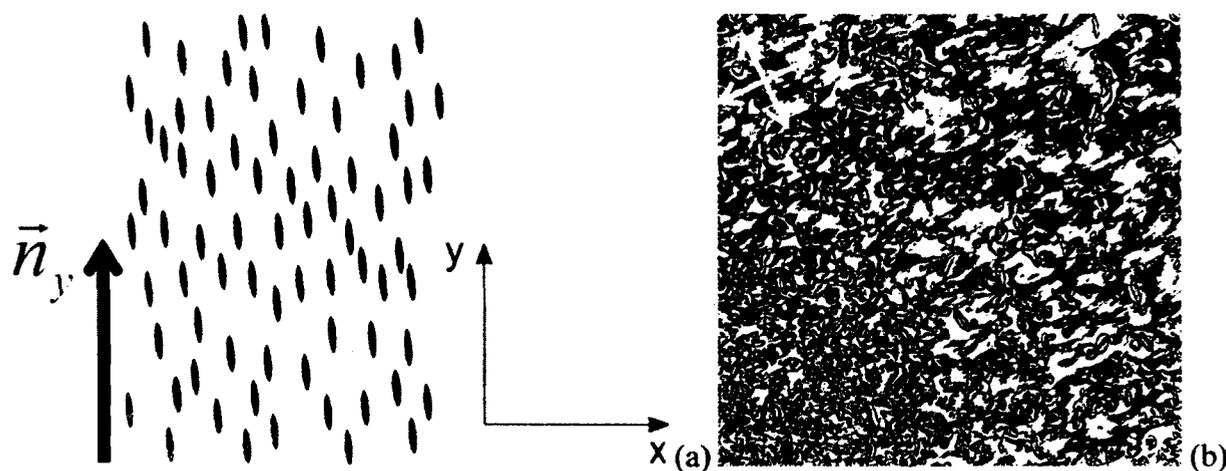
Le cas d'une transition de la phase liquide vers la phase SmA peut être considéré conceptuellement par l'action simultanée de deux paramètres d'ordre,  $S$  et  $\rho$ , comme une transition de phases I-N-SmA simultanée. De ce fait il s'agit d'une transition de phases de premier ordre qui possède une chaleur latente et est observée en DSC.

#### 1.3.4. La phase smectique C

Dans la phase SmC, les mésogènes sont positionnés en couches et orientés le long du vecteur directeur  $\vec{n}$ . Par contre, le vecteur directeur est incliné d'un angle  $\theta$ , par rapport à la normale des couches. Au sein d'un domaine, cette phase possède une symétrie  $C_2h$ ; elle est anisotrope dans le plan du directeur, et dans le plan des couches. Les mésogènes possèdent, tout comme la phase SmA, une infinité de translations possibles à l'intérieur des couches, mais ne peuvent que faire des translations finies dans l'axe normal aux couches. En MOLP, si la phase SmC apparaît après une phase SmA possédant des coniques focales, le patron observé correspondra à des coniques focales brisées. L'inclinaison des mésogènes a pour effet de comprimer les couches smectiques et d'induire des dislocations dans les cyclides de Dupin.



**Figure 27 :** (a) Représentation d'un domaine de la phase SmC dans le plan  $(x, z)$ ; (b) Texture en coniques focales brisées vue en MOLP dans un échantillon aligné mécaniquement, les doubles flèches croisées représente l'orientation des polariseurs

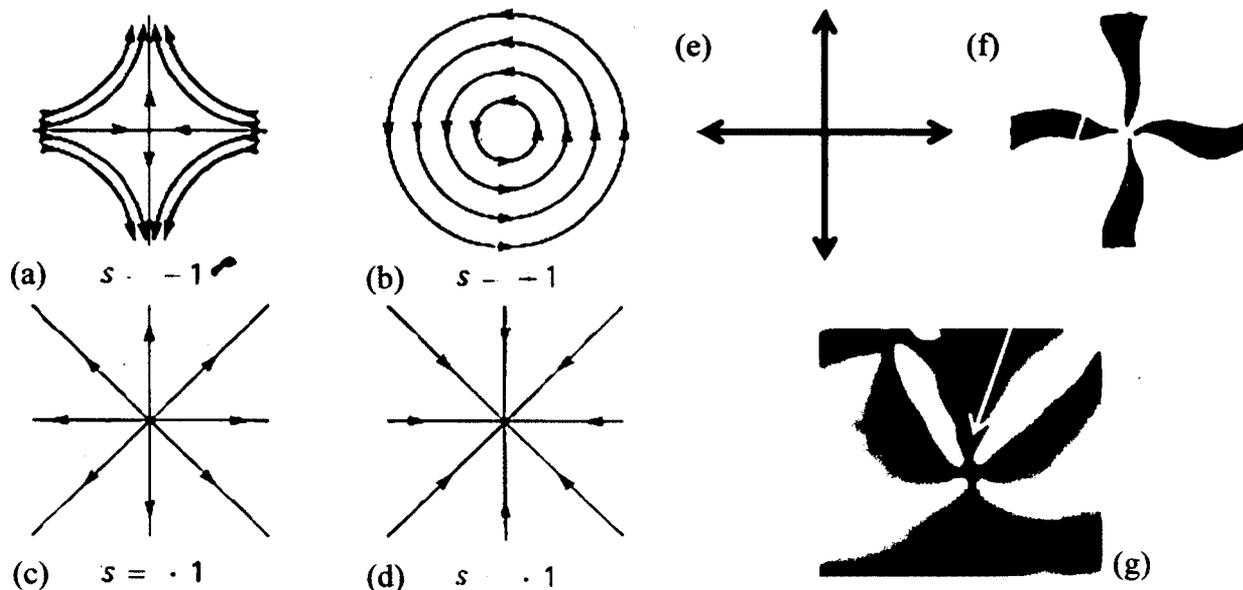


**Figure 28 :** (a) Représentation d'un domaine de la phase SmC dans le plan  $(x, y)$ ; (b) Texture en Schieren à quatre brosse de la phase SmC vue en MOLP, les doubles flèches croisées représente l'orientation des polariseurs

Dans le cas où la phase SmC apparaît après une phase SmA homéotrope, une texture en Schlieren sera observée. Celle-ci vient de la projection du vecteur directeur dans l'axe perpendiculaire aux couches smectiques, soit dans le plan  $(x, y)$ .

Les textures en Schlieren dans la phase SmC ne possèdent que des points de singularités à quatre broses, ce qui les différencie des textures Schlieren de la phase N. Ceci est dû au fait qu'au sein de

cette mésophase seuls des défauts topologiques de type -1 ou +1 sont possible. La **Figure 29** montre les différents défauts menant à une texture à quatre brosse.



**Figure 29** : Topologie des défauts de types, -1 : (a), +1 : (b), (c) et (d) ; (e) représente l'orientation des polariseurs en MOLP, (f) est une schématisation de la texture de Schlieren à 4 brosse observée en MOLP ; (g) (29) est un agrandissement de la **Figure 28 (b)** montrant un point de singularité à 4 brosse

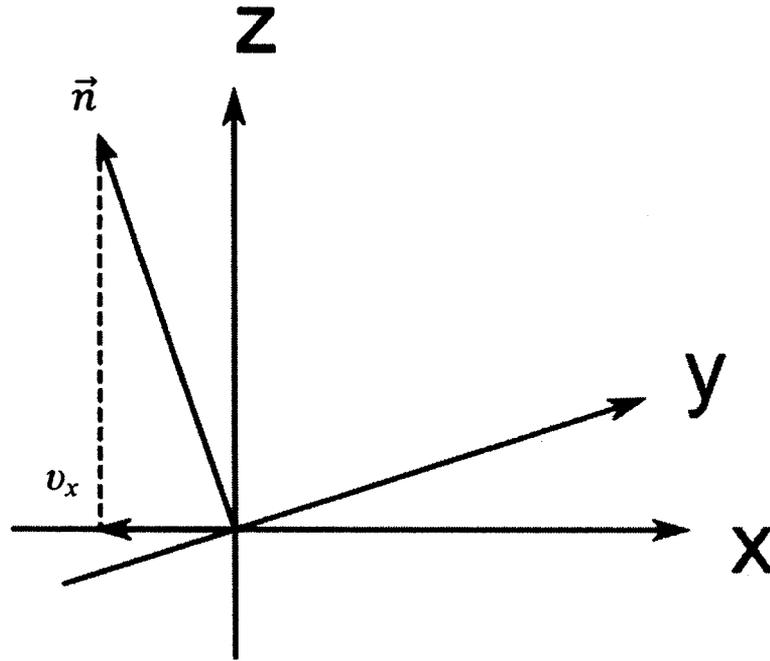
#### 1.3.4.1. Transition de phases SmA-SmC

Lors de la transition de la phase SmA vers la phase SmC, les axes moléculaires des mésogènes s'inclinent d'un angle  $\theta$  par rapport à l'axe perpendiculaire aux couches smectiques. L'inclinaison des mésogènes peut être décrite par l'action d'un vecteur qui effectue une rotation de l'axe moléculaire par rapport au vecteur directeur. Si le directeur est parallèle à l'axe z dans un plan cartésien dans  $\mathbb{R}^3$ , le vecteur de rotation  $\vec{v}$  est fonction de  $v_x$  et  $v_y$ . Le paramètre d'ordre peut alors être décrit par un vecteur bidimensionnel ou un nombre complexe (30).

$$\vartheta = v_x + iv_y \quad [1.4]$$

En choisissant un référentiel où l'angle azimutal est fixé, la partie imaginaire disparaît. La distribution du paramètre d'ordre autour de la normale des couches est symétrique autour de z. Il s'agit d'une

transition de phases de deuxième ordre sans chaleur latente qui ne sera habituellement pas observée en DSC.



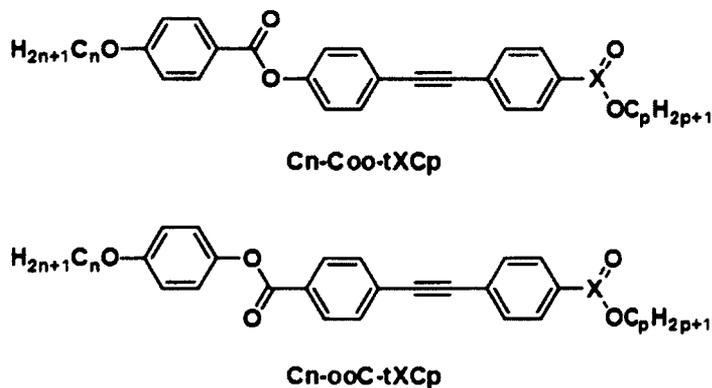
**Figure 30** : Représentation du paramètre d'ordre pour la transition de phase SmA-SmC avec l'angle azimutal fixe i.e.  $\vartheta = v_x$

## CHAPITRE 2 : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Cette section traite de l'aspect expérimental du projet. Dans un premier temps, les structures des mésogènes étudiés ainsi que la nomenclature utilisée pour les différencier y sont présentées. La série comportant un ester terminal sera définie, mais elle ne servira qu'à établir la nomenclature pour la présentation des résultats de Marc-André Beaudoin (ancien étudiant M. Sc. au laboratoire) ainsi que pour la comparaison des résultats dans les chapitres subséquents. Ensuite, les étapes de synthèse pour les mésogènes comportant un sulfinate d'ester terminal seront décrites en détails. La pertinence d'utiliser des diagrammes de phases binaires dans l'étude de la relation structure versus propriété sera discutée. Par la suite il sera question de diagrammes de phases binaires, de la procédure d'élaboration des mélanges binaires, des procédures utilisées en DSC et MOLP et pour terminer quelques remarques sur la construction des diagrammes de phases seront introduites.

### 2.1. Structure et nomenclature des mésogènes étudiés

Le corps rigide de ces mésogènes est constitué de trois cycles aromatiques pontés d'un ester et d'un acétyl. Un système d'électrons délocalisés favorise les interactions intermoléculaires nécessaires à la formation des phases smectiques d'intérêt pour ces travaux de recherche au laboratoire (31). Dans le même ordre d'idée l'ester central dans la **Figure 31** qui possède soit une orientation parallèle au carbonyl ou sulfinyl terminale, **Coo** ou une orientation antiparallèle au carbonyl ou sulfinyl terminale, **ooC** permet aussi d'augmenter les interactions intermoléculaires attractives permettant d'accéder aux phases smectiques d'intérêt (32).



**Figure 31** : Structures générales et nomenclature des mésogènes étudiés dans ce mémoire, **X** = C ou S.

Les groupements terminaux éthers notés **C<sub>n</sub>** et ester ou sulfinate d'ester notés **C<sub>p</sub>** possèdent des chaînes aliphatiques de n ou p carbones. Les chaînes aliphatiques introduisent le compromis moléculaire nécessaire à la formation de mésophase. De plus, des chaînes aliphatiques courtes, par rapport au corps rigide favorisent la formation de la phase N et SmA tandis que des chaînes aliphatiques plus longues favorisent la formation de la phase SmC (33). La nature polaire, au sens d'interactions dipolaires, des groupements éther, ester ou sulfinate d'ester en position terminale est une condition établie empiriquement menant à la stabilisation de la phase SmC (34). Ils permettent d'augmenter les interactions attractive entre les corps rigides.

**Tableau 3.** Mésogènes comportant un ester terminal synthétisés et étudiés précédemment au laboratoire

n	p	Esters parallèles	Esters antiparallèles
6	6	C6-Coo-tCC6	C6-ooC-tCC6
8	8	C8-Coo-tCC8	C8-ooC-tCC8
10	10	C10-Coo-tCC10	C10-ooC-tCC10
12	12	C12-Coo-tCC12	C12-ooC-tCC12
8	12	C8-Coo-tCC12	C8-ooC-tCC12
12	8	C12-Coo-tCC8	C12-ooC-tCC8

**Tableau 4.** Mésogènes comportant un sulfinate d'ester synthétisés et étudiés dans le cadre de ce projet

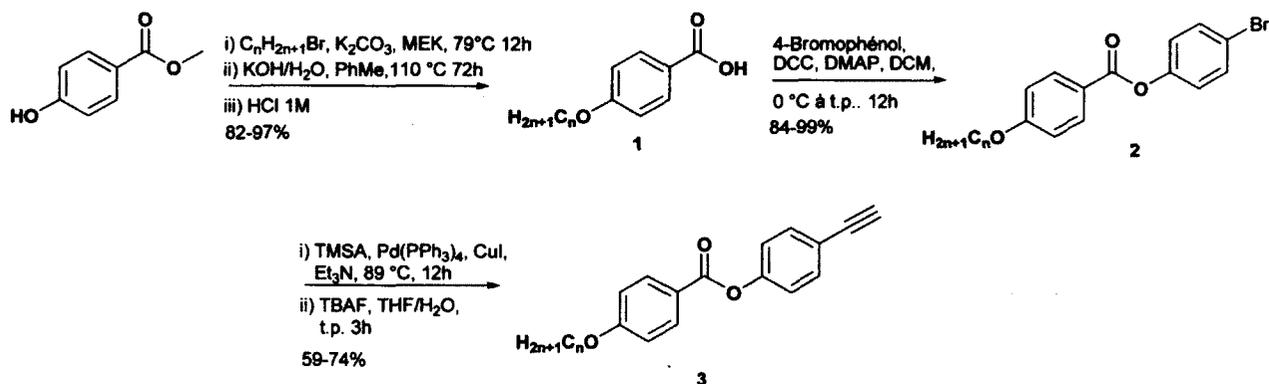
n	p	Ester parallèles	Ester antiparallèles
6	6	C6-Coo-tSC6	C6-ooC-tSC6
8	8	C8-Coo-tSC8	C8-ooC-tSC8
10	10	C10-Coo-tSC10	C10-ooC-tSC10
12	12	C12-Coo-tSC12	C12-ooC-tSC12
8	12	C8-Coo-tSC12	C8-ooC-tSC12
12	8	C12-Coo-tSC8	C12-ooC-tSC8

Les mésogènes possédants un ester terminal ont été synthétisés et caractérisés par Marc-André Beaudoin (35) (**Tableau 3**) dans le but de mieux comprendre les subtilités structurales qui influencent la stabilisation de la phase SmC. Dans le cas des travaux présentés dans ce mémoire, l'ester a été remplacé par un sulfinate d'ester (**Tableau 4**). Dans l'espoir d'avancer vers la conception de nouveaux mésogènes possédant des propriétés améliorées en ONL, l'étude de l'influence de la permutation d'un

ester par un mélange racémique de sulfinate d'ester sur la stabilité de la phase SmC est de mise. Le mésogène comportant le sulfinate d'ester pouvant être énantiomériquement enrichi et mener à l'obtention d'une phase SmC\* ferroélectrique.

## 2.2. Synthèse des mésogènes comportant un sulfinate d'ester

### 2.2.1. Synthèse des corps rigides C<sub>n</sub>-Coo



**Schéma 1** : Voie de synthèse pour les corps rigides C<sub>n</sub>-Coo

Les acides **1a** à **1d** sont obtenus à partir d'une réaction d'éthérification suivie d'une réaction de saponification dans le même pot réactionnel (36). Le MEK permet de solubiliser la base et les espèces ioniques tout en ayant une température d'ébullition permettant d'accélérer la réaction. La saponification se fait dans un mélange de solvant toluène/eau avec du KOH à  $110^\circ C$  pendant près de trois jours. Les acides **1** sont obtenus purs par simple recristallisation dans l'hexanes donnant un rendement moyen de près de 90% pour deux étapes.

La formation des esters **2a** à **2d** passe par un couplage au DCC (37). Le DCC capte cette molécule d'eau pour former du dicyclohexylurée qui n'est pas soluble dans le milieu réactionnel permettant ainsi d'obtenir une réaction complète. Il est important d'être dans un milieu anhydre pour ne pas dénaturer le DCC et arrêter la réaction. Le DMAP agit comme catalyseur pour activer le carbonyle et n'est pas indispensable à la formation de l'ester. Les esters **2a** à **2d** sont obtenus purs par recristallisation dans l'hexane et filtration à chaud avec un rendement moyen de 92%.

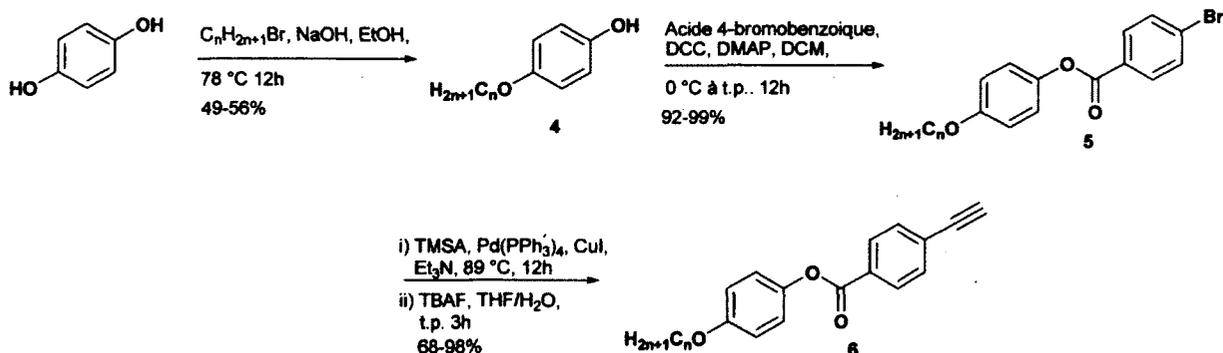
Le groupement alcyne est installé sur les bromures **3a** à **3d** par une réaction de couplage de Sonogashira (38). Cette réaction permet de faire des liens carbone-carbone à partir d'un halogénure et d'un alcène libre, dans le cas actuel, un acétylène protégé d'un groupement triméthylsilane. Des conditions classiques utilisant comme catalyseur le couple iodure de cuivre et tétrakistriphénylphosphine palladium (0) (39) sont utilisées de concert avec la triéthylamine comme solvant. L'utilisation d'un solvant pouvant faire des liens de coordination avec le palladium comme une base azotée possédant un doublet d'électrons libres permet de protéger l'intégrité du catalyseur contre l'empoisonnement ou l'oxydation à l'air (40). Il est par contre à noter que la triéthylamine n'intervient pas dans le cycle catalytique. Lorsque le couplage a été déterminé terminé par CCM, le mélange est refroidi à la température de la pièce et une solution de TBAF dans l'eau est ajoutée. Les alcynes **3a** à **3d** sont obtenus purs par chromatographie éclairée sur gel de silice avec un rendement moyen de 66% sur deux étapes (35).

**Tableau 5** : Rendements de synthèse des corps rigides C<sub>n</sub>-Coo

Molécules	C6-Coo	C8-Coo	C10-Coo	C12-Coo
	a	b	c	d
1	--*	--*	--*	97
2	95	84	87	>99
3	74	59	65	67

\* Produits commercialement disponibles

### 2.2.2. Synthèse des corps rigides C<sub>n</sub>-ooC



**Schéma 2** : Voie de synthèse pour les corps rigides C<sub>n</sub>-ooC

Les éthers **4a** à **4d** sont obtenus par monoalkylation de l'hydroquinone en présence de bromure d'alcane. La réaction est effectuée en contrôle statistique pour limiter la quantité de bis alkylation en utilisant deux équivalents d'hydroquinone et en ajoutant le bromure goutte à goutte avec une quantité stœchiométrique de NaOH (35). Malgré ces précautions, il n'a pas été possible d'obtenir le produit de monoalkylation **4a** à **4d** avec un rendement supérieur à 56% après purification sur un bouchon de silice.

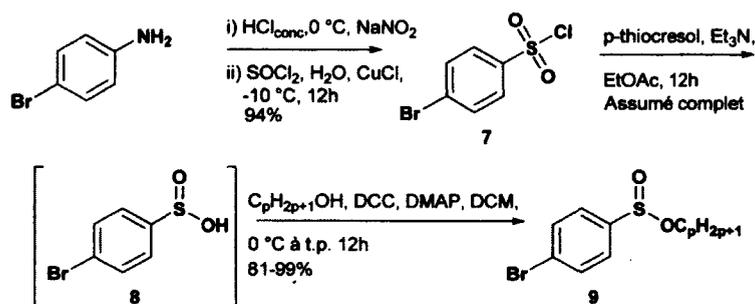
La formation des esters **5a** à **5d** passe par un couplage au DCC analogue à la réaction menant aux produits **2a** à **2d**. Dans ce cas les produits sont obtenus purs par recristallisation dans l'hexane et filtration à chaud pour donner en moyenne des rendements de 98%.

Le couplage de Sonogashira suivi de la déprotection de l'alcène pour former les produits **6a** à **6d** est identique aux procédures pour former **3a** à **3d**. Dans le cas de ces corps rigides des rendements au voisinage de 80% sont obtenus pour deux étapes.

**Tableau 6** : Rendements de synthèse des corps rigides Cn-ooC

Molécules	C6-ooC	C8-ooC	C10-ooC	C12-ooC
	a	b	c	d
4	56	56	49	52
5	92	99	>99	>99
6	68	72	82	98

### 2.2.3. Synthèse des sulfinates d'ester tSCp



**Schéma 3** : Voie de synthèse des sulfinates d'ester tSCp

La réaction qui mène au chlorure de sulfonyle **7** est particulièrement intéressante. Il s'agit d'un procédé en phase aqueuse où le dioxyde de soufre est formé in situ à partir du SOCl<sub>2</sub>.(41) Dans un premier temps, le SOCl<sub>2</sub> est dissous dans de l'eau par petites portions dans un ballon cellé à 0 °C pour éviter la surpression. Plusieurs heures sont nécessaires pour que le SO<sub>2</sub> formé se dissolve dans l'eau. En parallèle, le sel de diazonium est préparé à partir du 4-bromoaniline. Le chlorure de cuivre (I) est ajouté à la solution de SO<sub>2</sub> et le sel de diazonium est transféré par canule à cette solution sur une période d'environ 3 heures. La canule doit être en plastique car le milieu est fortement oxydant. À mesure que la réaction se déroule, un précipité orangé se forme. Le chlorure de sulfonyle **7** est obtenu pur par filtration et lavage aqueux avec un rendement de 94%.

La réduction du chlorure de sulfonyl **7** pour former l'acide sulfinique **8** s'effectue en utilisant le p-thiocrésol comme agent réducteur. La force motrice de cette réaction réside dans la stabilité du lien disulfure formé.(42) La triéthylamine déprotone le p-thiocrésol et accélère la réduction. Due à l'instabilité de l'acide **8** seul un rendement brut est calculé. Ce produit est utilisé directement pour l'étape subséquente.

La formation des sulfinates d'ester **9a** à **9d** passe par un couplage au DCC analogue à ceux examinés précédemment. Les rendements sont rapportés dans le **Tableau 7**.

**Tableau 7** : Rendements brute de synthèse des sulfinate d'ester tSCp

Molécules	tSC6	tSC8	tSC10	tSC12
	a	b	c	d
<b>9</b>	87	92	>99	81

#### 2.2.4. Synthèse des mésogènes Cn-Coo-Cp et Cn-ooC-tSCp

Les couplages finaux sont effectués entre **3a** et **9a** à **3d** et **9d** pour former les mésogènes de la famille **Cn-Coo-tSCp** et entre **6a** et **9a** à **6d** et **9d** pour former les mésogènes de la famille **Cn-ooC-tSCp**. Il s'agit d'un couplage de Sonogashira analogue à ceux discutés au préalable. Les rendements de réaction sont donnés dans le **Tableau 8**. Il est notable que les rendements ne sont pas constants d'un analogue à un autre. Cette réaction aurait besoin d'être optimiser pour arriver à obtenir une constance. Néanmoins, la quantité de produits formés suffit pour les analyses physico-chimiques.

**Tableau 8 : Rendements du couplage de Sonogashira final**

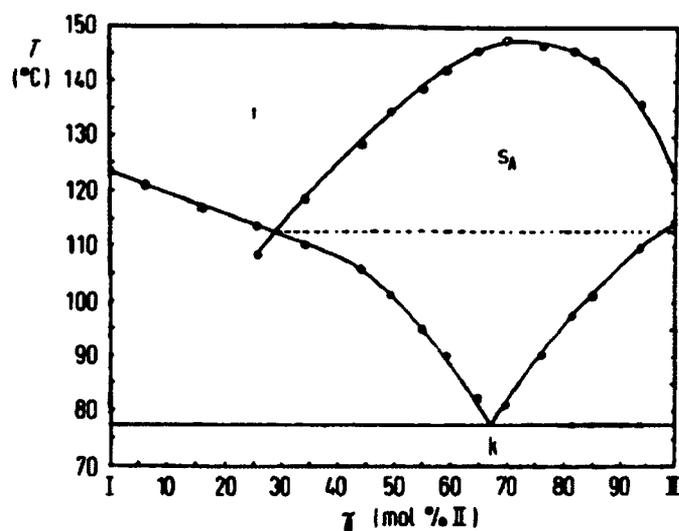
Mésogènes	Rendement (%)	Mésogènes	Rendement (%)
C6-Coo-tSC6	75	C6-ooC-tSC6	73
C8-Coo-tSC8	38	C8-ooC-tSC8	63
C10-Coo-tSC10	30	C10-ooC-tSC10	57
C12-Coo-tSC12	70	C12-ooC-tSC12	58
C8-Coo-tSC12	36	C8-ooC-tSC12	31
C12-Coo-tSC8	43	C12-ooC-tSC8	37

### 2.3. Mélanges binaires

#### 2.3.1. Diagrammes de phases

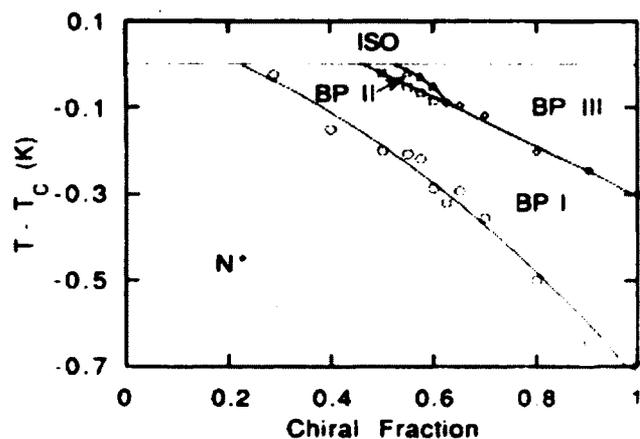
Dans l'étude des relations entre structure moléculaire et polymorphisme liquide cristallin, les diagrammes de phases permettent d'observer l'émergence de tendances. Plusieurs propriétés peuvent être déterminées par l'entremise de diagrammes de phases. Une des premières applications étudiées par l'entremise de mélange de cristaux liquides visait à trouver des mélanges eutectiques pour étendre la plage de stabilité thermique des mésophases le plus près possible de la température de la pièce. Dans cette optique, l'étude de diagrammes de phases comportant deux composés énantiotropes a donnée des pistes au niveau de la miscibilité de différents mésogènes dans des mélanges idéaux et non-idéaux (43).

Par exemple, en mélangeant le composé (II), un mésogène énantiotrope, à différentes proportions molaires du composé (I), un composé non-mésogénique, il est possible d'augmenter significativement la plage de stabilité thermique de la phase SmA. Voir référence (44) pour les noms IUPAC des molécules (I) et (II). Le diagramme de phases à la **Figure 32** présente à la fois un comportement eutectique ainsi qu'une élévation de la température de fusion. Ces deux effets sont additifs dans ce cas puisque le maximum de la courbe de coexistence I-SmA est centré sur la concentration eutectique.



**Figure 32 :** Diagramme de phase binaire, température en fonction du pourcentage molaire (II) dans (I); (44)  $S_A$  pour SmA et k pour cristallin

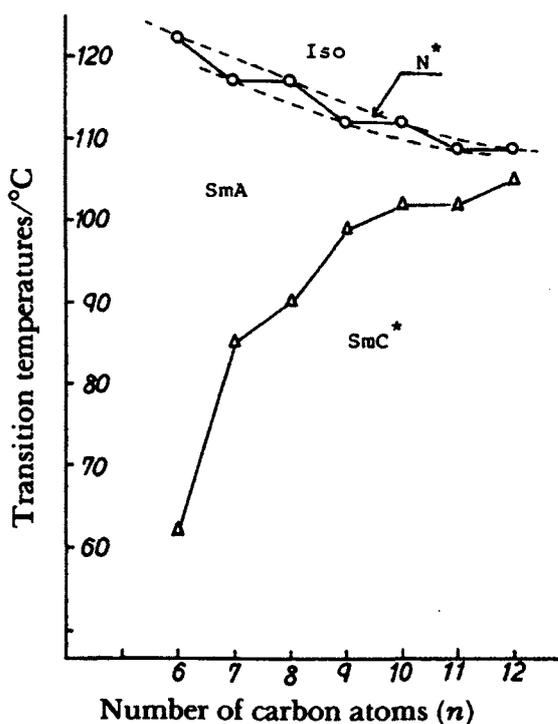
Dans un autre ordre d'idée, la variation de l'enrichissement énantiomérique de mésogènes cholestérique permet d'observer l'émergence de phases hautement ordonnées; les phases bleues BPI, BPII et BPIII.



**Figure 33 :** Diagramme de phases présentant les phases bleues du composé étudié, voir (45) pour le nom IUPAC du mésogène.  $T_c$  étant la température de transition vers la phase liquide isotrope pour chacune des concentrations.  $T_c = 159.6 \pm 0.2$  K pour tous les mélanges. La notation ISO est utilisée pour liquide isotrope.

Dans la fenêtre de température de la **Figure 33**, à zéro pourcent de fraction chirale, ce mésogène ne possède que la phase liquide cristalline N\* tandis qu'à 100% de fraction chirale il possède les phases BPI et BPIII. À première vue, ils possèdent un polymorphisme qui semble complètement différent et la relation entre les deux homologues n'est pas triviale. Par contre, avec l'utilisation du diagramme de phases binaires dans ce cas il est possible de déterminer la relation entre le mélange racémique et le produit énantiomériquement enrichie.

Il est aussi possible de porter en graphique dans un diagramme de phases l'effet de l'augmentation de la longueur des chaînes aliphatiques périphériques sur les températures de transition de phases. De ce fait observer l'influence de la longueur des chaînes aliphatique sur la détermination du polymorphisme liquide cristallin pour un corps rigide donné. Le diagramme de phases représenté à la **Figure 34** : Températures de transition de phases en fonction du nombre de carbones sur la chaîne alkoxy du composé présenté dans ( permet d'observer l'augmentation de la stabilité thermique de la phase SmC\* au profit de la phase SmA en fonction du nombre de carbones sur la portion éther du composé étudié dans la référence (46), nom IUPAC disponible dans la section références et notes. Une fois de plus, ce type de relation est difficile voire impossible à prévoir en observant seulement les composés purs.



**Figure 34** : Températures de transition de phases en fonction du nombre de carbones sur la chaîne alkoxy du composé présenté dans (46).

Dans le cas des travaux présentés dans ce mémoire, les diagrammes de phases sondent quatre paramètres structuraux distincts menant à la stabilisation ou la déstabilisation thermique de la phase SmC. Dans le premier cas, l'influence de la longueur des chaînes aliphatiques est étudiée en variant la longueur des chaînes aliphatiques de façon symétrique pour les séries C<sub>n</sub>-Coo-tSC<sub>p</sub>, C<sub>n</sub>-ooC-tSC<sub>p</sub> respectivement avec  $n = p = 6, 8, 10, 12$ . Dans le même ordre d'idée, des diagrammes de phases binaires sont aussi générés avec  $n = 8$  et  $p = 12$  ainsi que  $n = 12$  et  $p = 8$  dans le but de voir l'influence de la position de la chaîne aliphatique dans la détermination du polymorphisme liquide cristallin.

L'influence de l'orientation relative Coo versus ooC constitue le troisième paramètre sondé dans cette étude. Les diagrammes de phases binaires C<sub>n</sub>-Coo-tSC<sub>p</sub> versus C<sub>n</sub>-ooC-tSC<sub>p</sub> avec  $n = p = 6, 8, 10, 12$  seront étudiés pour déterminer l'influence de l'orientation de l'ester central sur la stabilité de la phase SmC.

Finalement, dans l'optique où les résultats obtenus avec les mésogènes purs semblent se comporter pour la série tSC<sub>p</sub> inversement à la série tCC<sub>p</sub> contrairement aux résultats de simulation discutés dans l'introduction, les différents diagrammes de phases des séries C<sub>n</sub>-Coo-tSC<sub>p</sub> et C<sub>n</sub>-ooC-tSC<sub>p</sub> seront comparés aux diagrammes de phases des séries C<sub>n</sub>-Coo-tCC<sub>p</sub> et C<sub>n</sub>-ooC-tCC<sub>p</sub> pour faire la lumière sur cette ambiguïté et ainsi confirmer la véracité du modèle de simulation utilisé pour prédire l'existence de la phase SmC.

### 2.3.2. Préparation des mélanges

Tous les mélanges binaires ont été faits de sorte à obtenir des échantillons de 15 mg. Cette quantité d'échantillon est suffisante pour effectuer jusqu'à deux analyses de DSC à environ 6 mg chacune et plusieurs analyses de MOLP à moins d'un mg chacune. Le **Tableau 9** résume la procédure générale utilisée pour la formulation des mélanges. Par souci d'économie des mésogènes obtenus par synthèse et aussi pour assurer l'homogénéité des mélanges, ceux-ci ont été faits à partir de solutions mères à 340 ppm de mésogènes dans du chloroforme. Le chloroforme a été choisi pour sa facilité à être évaporé sous pression réduite et aussi parce qu'il possède une tension de vapeur suffisamment grande pour qu'à pression atmosphérique il ne s'évapore pas trop rapidement. En utilisant des ballons jaugés de 250 mL seulement 85 mg, soit à peine 2.5 mg excédentaire était nécessaire pour la formulation des 11 mélanges servant à l'élaboration d'un diagramme de phases. Par ailleurs, le fait d'utiliser des mésogènes en solution assure l'homogénéité des mélanges. L'homogénéité des mélanges est primordiale pour que les

transitions de phases mesurées sondent l'effet du mélange sur les propriétés et non pas les effets des propriétés de petits domaines de A et B dispersés dans l'échantillon. Finalement, en utilisant la méthode mentionnée ci-haut les incertitudes relatives sur les masses sont plus précises que si les masses avaient été mesurées directement sur une balance analytique, voir **Tableau 10**.

**Tableau 9** : Procédure générale de préparation de mélange binaire entre la molécule A et la molécule B

Fraction molaire de A [%]	Masse de A [mg]	Fraction molaire de B [%]	Masse de B [mg]
0	0.0	100	15.0
10	1.5	90	13.5
20	3.0	80	12.0
30	4.5	70	10.5
40	6.0	60	9.0
50	7.5	50	7.5
60	9.0	40	6.0
70	10.5	30	4.5
80	12.0	20	3.0
90	13.5	10	1.5
100	15.0	0	0.0
Masse Total A [mg]	82.5	Masse Total B [mg]	82.5

**Tableau 10** : Comparaison des incertitudes relatives calculées par la méthode de propagation d'erreur au niveau de la masse pour la préparation des mélanges pour deux méthodes de préparation

Masse [mg]	Incertitude relative méthode 1*	Incertitude relative méthode 2**
1.500	0.07	0.005
3.000	0.03	0.003
4.500	0.02	0.002
6.000	0.02	0.002
7.500	0.01	0.002
9.000	0.01	0.001
10.500	0.01	0.001
12.000	0.01	0.001
13.500	0.01	0.001
15.000	0.01	0.001

\* La méthode 1 consiste à une pesé directe sur une balance précise au 0.1 mg ; \*\*La méthode 2 consiste en la méthode utilisée pour faire les mélanges i.e. peser  $85 \pm 0.1$  mg diluer dans  $250.0 \pm 0.10$  mL et mesurer des volumes à l'aide d'une burette précise au 0.02 mL.

## **2.4. Caractérisation physico-chimique**

### **2.4.1. Méthode d'analyse par DSC**

L'appareil de DSC utilisé est un Thermal Analysis Q200 couplé à un système de refroidissement RSC90. Les capsules de DSC utilisées sont des capsules standard de Thermal Analysis. L'appareil doit être calibré adéquatement pour déterminer la constante de l'appareil au début de chaque d'analyse. De plus, la résistance et la capacitance de la cellule doivent être déterminées par une calibration compétente de façon sporadique. Une suggestion est de le faire systématiquement lorsque la bonbonne d'azote est changée. Pour de l'information supplémentaire, un cours sur le site internet de TA Instrument est disponible pour apprendre à utiliser l'appareil de façon optimal (47).

Pour mesurer les températures de transition de phases et les chaleurs latentes des mésogènes et des mélanges binaires, il est primordial de connaître dans un premier temps le point de fusion. La méthode doit commencer par une équilibration de la température au-delà du point de fusion sans monter trop haut ce qui pourrait dégrader l'échantillon. Cette équilibration permet d'obtenir un film homogène dans la capsule de DSC offrant un meilleur contact thermique entre l'échantillon et la cellule. Ceci permet aussi d'éliminer toute trace de cristallinité résiduelle. Suite à ce temps d'équilibration, une descente en température, jusqu'en dessous de la température de cristallisation est effectué, l'échantillon est alors équilibré à cette température pendant un court instant puis une montée en température est effectuée. Cette boucle est faite à des vitesses qui se situent entre 5 et 20 [°C/min] permettant d'observer les transitions de phases tout en obtenant des pics d'enthalpie bien définis. Une vitesse lente permet de révéler des pics fins tandis qu'une vitesse plus rapide augmente l'aire des pics.

Les analyses par DSC ont été faites en utilisant typiquement des échantillons de 4 à 8 mg. Puisque la plupart des points de fusion des échantillons étudiés se situent sous 150 °C, l'équilibration initiale de température se fait à cette température et est maintenue durant 3 minutes, permettant ainsi de bien fondre et d'homogénéiser l'échantillon. Une rampe de température de 150 à 0 °C est alors effectuée à 10 °C/min pour ensuite s'équilibrer à 0 °C pour 3 minutes additionnelles. La température est finalement élevée à la même vitesse jusqu'à 150 °C.

Cette analyse permet de voir les transitions de phases de premier ordre et les transitions de phases de faible première ordre, comme le cas de la transition de phase N-SmA lorsque la phase N n'est stable

que sur quelques degrés Celsius. Il est possible d'observer des phénomènes de surfusion dû à des considérations de cinétique lorsque les températures de transition de phases sont plus basses en descente qu'en montée. À partir des thermogrammes obtenus, il est finalement possible de déterminer si les transitions de phases sont monotropes, formant une mésophase métastable ou énantiotropes formant une mésophase thermodynamiquement stable. Une transition de phases monotrope sera observée seulement en montée ou en descente de température tandis qu'une transition de phases énantiotrope sera observée aussi bien en montée qu'en descente.

#### 2.4.2. Méthode d'analyse par MOLP

Un microscope Olympus BX51 monté avec une platine chauffante Instec HC5402 possédant deux polariseurs croisés est utilisé pour les analyses en MOLP. Le contrôle de température est fait par une interface informatique Instec STC200. Les clichés sont pris avec une caméra CCD Diagnostic Instrument Insight Spot 4 mégapixels. Le refroidissement de la platine chauffante est assuré par un flux d'azote gazeux refroidi à l'azote liquide. Les échantillons sont préparés sur des lames de verre Fisherbrand® traitées mécaniquement au téflon®. Le mésogène est fondu et inséré par capillarité entre cette lame et une lamelle de 1 cm<sup>2</sup>. Le traitement mécanique permet d'obtenir l'alignement des mésogènes, facilitant ainsi la détermination du polymorphisme liquide cristallin en prévenant la formation de mésophases homéotropes.

Les thermogrammes préalablement obtenus par DSC servent de guide aux analyses de MOLP. Ils permettent de gagner du temps dans la détermination des températures de transition de phases. Les analyses en MOLP sont majoritairement faites en températures descendantes puisqu'au niveau de la montée en température les défauts de la phase cristalline suivent les transitions de phases. La viscosité des phases liquides cristallines ne permet pas de former des domaines reconnaissables. Les descentes en température sont effectuées manuellement en choisissant la température à laquelle l'échantillon sera équilibré. Pour former des domaines suffisamment grands pour permettre l'observation des textures caractéristiques des mésophases, il est important d'effectuer un balayage lent. Cette précaution est surtout valable à la transition vers la phase SmA. Si les coniques focales sont très petites, il risque d'être difficile d'observer la formation des coniques focales brisées lors de la transition de phases SmA-SmC lorsqu'il y en a une. La détermination de la température de transition de phases menant à la phase SmC est déterminée en positionnant la température de l'échantillon sur le point de coexistence SmA-SmC. Pour ce faire, plusieurs oscillations autour de la température de transition de phases sont nécessaires. La

température de transition de phases est déterminée lorsque l'échantillon est à l'équilibre entre la phase SmA et la phase SmC.

#### 2.4.3. Tracer les diagrammes de phases binaires

Les diagrammes de phases sont tracés en utilisant les températures de transition de phases obtenues en descente. Les transitions de phases I-N et I-SmA sont déterminées par DSC. Elles sont systématiquement plus basses de 2 à 5 °C qu'en MOLP. Cette différence n'affecte en rien les observations qualitatives effectuées sur ces transitions de phases. Les températures de transitions de phases N-SmA, SmA-SmC, SmA-Sm? et SmC-Sm? sont obtenues par MOLP puisqu'elles ne sont pas observées par DSC. Les températures de cristallisations sont observées par DSC et MOLP. Pour contrer l'effet de surfusion souvent observé, jusqu'à 10 °C plus basse par, DSC, les températures de transition de phase vers le cristal proviennent de la MOLP.

## CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats présentés dans ce chapitre se séparent en trois grandes sections. La première section traite de la série tSCp synthétisée et caractérisée dans le cadre de ce projet. Elle est elle-même divisée en quatre sous-sections rapportant d'abord le polymorphisme liquide cristallin des mésogènes purs pour ensuite explorer les effets de la variation symétrique de la longueur des chaînes aliphatiques, i.e.  $n = p$ . Par la suite, l'effet de l'orientation de l'ester centrale, Coo ou ooC, sur la stabilité de la phase SmC est investiguée au travers d'une série de quatre diagrammes de phases binaires. Ensuite l'effet de la position des chaînes aliphatiques, i.e. Cn ou Cp, sur la détermination polymorphisme liquide cristallin est présenté à l'aide de deux autres diagrammes de phases binaires. La deuxième section présente les résultats obtenus pour la série tCCp (10,35) au niveau des diagrammes de phases. L'analyse de ceux-ci est présentée dans ce mémoire à des fins pratiques pour faciliter la comparaison des résultats des séries tCCp et tSCp. La dernière section de ce chapitre, traite particulièrement de la comparaison de ces deux séries. Une dernière série de diagrammes de phases y est présentée dans le but d'approfondir la compréhension de l'effet de l'orientation Coo et ooC sur la stabilisation de la phase SmC pour la série tSCp. En terminant, un retour sur la corrélation entre expérience et simulation est fait permettant ainsi de lever l'ambiguïté des résultats qui datent de 2008 discutée dans l'introduction.

### 3.1. Résultats et discussion, séries tSCp

#### 3.1.1. Polymorphisme liquide cristallin des mésogènes purs

##### 3.1.1.1. Série Cn-Coo-tSCp

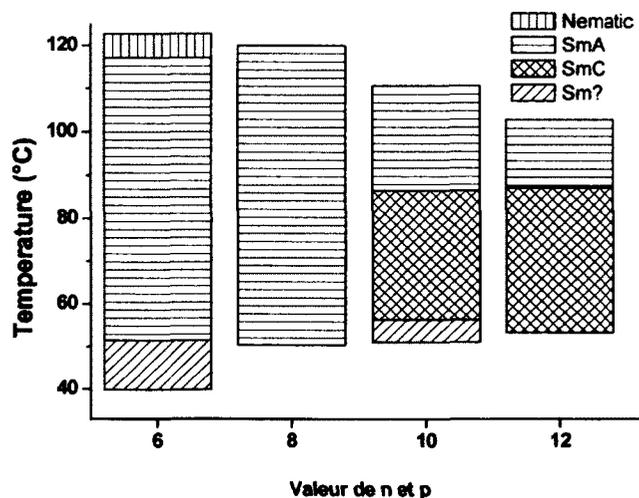
Au premier regard du **Tableau 11** il est possible d'observer que la phase N n'est présente que pour  $n, p = 6$ . Il a été vu précédemment que cette mésophase était observée pour de courtes chaînes aliphatiques. Dans le cas de ces corps rigides, au-delà de 8 carbones aliphatiques elle n'est plus favorisée. La phase SmA est observée pour tous les mésogènes. La plage de températures où elle est observée diminue avec l'augmentation du nombre de carbones tandis que la phase SmC apparaît sur un peu plus de 30 °C à partir de  $n, p = 10$ . C8-Coo-tSC12 ne possède que la phase SmA similairement à C8-Coo-tSC8 tandis que C12-Coo-tSC8 possède la phase SmA et la phase SmC de façon analogue à C12-Coo-tSC12. Il semble que la position des chaînes aliphatiques ait une influence sur la détermination du

polymorphisme liquide cristallin et cet effet sera étudié en détail dans la prochaine section. Les phases Sm? ne seront pas discutées puisqu'elles n'ont pas été identifiées.

**Tableau 11** : Températures (°C) et enthalpies ( $J \cdot g^{-1}$ , en italique) de transition de phases obtenus en refroidissant les mésogènes purs Cn-Coo-tSCp obtenues en DSC ou MOLP

n	p	Cr	Sm?	SmC	SmA	N	I			
6	6	•	42.50	•	51.65	-	•	117.04	•	122.71
			<i>-15.37</i>		<i>-3.15</i>			<i>-1.71</i>		<i>-0.71</i>
8	8	•	50.36	-	-		•	119.90	-	
			<i>-7.54</i>					<i>-7.70</i>		
10	10	•	51.00	•	56.27	•	86.50	•	110.55	-
			<i>-11.96</i>		<i>-8.58</i>		<i>-0.08</i>		<i>-8.22</i>	
12	12	•	53.25	-	•	87.10	•	102.73	-	
			<i>-52.16</i>					<i>-5.05</i>		
8	12	•	45.35	-	-		•	113.19	-	
			<i>-36.40</i>					<i>-4.23</i>		
12	8	•	35.23	-	•	71.39	•	106.93	-	
			<i>-49.95</i>			<i>-0.01</i>		<i>-4.13</i>		

Le symbole • définit l'existence de la phase tandis que le symbole - définit la non-existence de la phase. Les températures de transitions de phases sans chaleur latente ont été mesurées par MOLP



**Figure 35** : Effets des longueurs de chaînes aliphatiques pour n,p = 6, 8, 10, 12 pour la série Cn-Coo-tSCp

La **Figure 35** : Effets des longueurs de chaînes aliphatiques pour n,p = 6, 8, 10, 12 pour la série Cn-Coo-tSCp. On présume bien l'effet de l'élongation des chaînes aliphatiques sur la stabilité thermique des phases liquides cristalline. Il est intéressant de remarquer qu'une décroissance du caractère liquide cristallin coïncide avec l'accroissement du nombre de carbones aliphatiques c'est-à-dire que la température de cristallisation augmente avec l'élongation des chaînes et à l'opposé la température de fusion diminue avec l'élongation des chaînes. Il est aussi intéressant de voir que la plage de stabilité thermique de la phase SmC augmente avec le nombre de carbones aliphatiques.

Par contre, en regardant attentivement les chaleurs latentes associées aux transitions de phases, on remarque qu'il n'y a pas de tendance claire en fonction des longueurs de chaînes aliphatiques. Il est donc moins évident d'utiliser cette information pour décrire les relations entre les structures des mésogènes et leur mésomorphisme.

### 3.1.1.2. Série Cn-ooC-tSCp

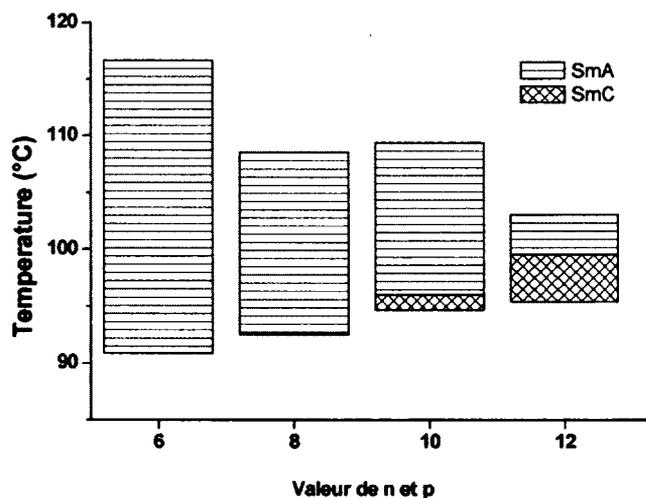
**Tableau 12** : Températures (°C) et enthalpies ( $J \cdot g^{-1}$ , en italique) de transition de phases obtenus en refroidissant les mésogènes purs Cn-ooC-tSCp obtenus en DSC ou MOLP

n	p	Cr	Sm?	SmC	SmA	N	I
6	6	• 90.90 <i>-49.52</i>	-	-	•	116.59 <i>-3.87</i>	•
8	8	• 92.50 <i>-57.58</i>	-	-	•	118.51 <i>-5.08</i>	•
10	10	• 94.67 <i>-64.91</i>	-	• 96	•	109.36 <i>-5.72</i>	•
12	12	• 95.40 <i>-61.44</i>	-	• 99.5	•	103.03 <i>-1.84</i>	•
8	12	• 91.85 <i>-63.10</i>	-	-	•	111.66 <i>-6.56</i>	•
12	8	• 94.03 <i>-86.46</i>	-	• 102.8	•	112.68 <i>-8.59</i>	•

Le symbole • définit l'existence de la phase tandis que le symbole - définit la non-existence de la phase. Les températures de transitions de phases sans chaleur latente ont été mesurées par MOLP

La série Cn-ooC-tSCp, tout comme la série Cn-Coo-tSCp, présente une phase SmA pour tous les homologues avec une plage de stabilité thermique qui diminue avec l'augmentation du nombre de

carbones aliphatiques. Tout comme la série précédente, la phase SmC n'apparaît qu'à partir de  $n, p = 10$ . Par contre, pour cette série elle n'est stable que sur quelques degrés Celsius. On remarque que C8-ooC-tSC12 possède un polymorphisme similaire à C8-ooC-tSC8. De façon analogue, C12-ooC-tSC8 possède un polymorphisme comparable à C12-ooC-tSC12. Cet effet a aussi été observé pour la série Cn-Coo-tCCp. Il semble que la chaîne aliphatique à la position Cn influencerait d'avantage la formation de la phase SmC que la chaîne aliphatique à la position Cp. Cet effet sera regardé en détail dans la section sur les diagrammes de phases binaires. La température de cristallisation de cette série est relativement plus élevée, environ 40 °C de plus, que la série Cn-Coo-tSCp. Des interactions dipolaires intermoléculaires fortes pourraient être à l'origine de cette différence de température de cristallisation. En effet, dans pour la série Cn-ooC-tSCp, les chaleurs latentes de cristallisations sont systématiquement plus élevées, en moyenne 30  $J \cdot g^{-1}$  de plus que leurs homologues Cn-Coo-tSCp. Ce qui veut dire que lors du passage de la phase liquide cristalline vers la phase cristalline pour les mésogènes de cette série, une plus grande quantité de chaleur est libérée. Cette chaleur est belle et bien associée à la création de réseaux cristallins plus stables favorisés par l'orientation antiparallèle des dipôles intermoléculaires.



**Figure 36** : Effets des longueurs de chaînes aliphatiques pour  $n, p = 6, 8, 10, 12$  pour la série Cn-ooC-tSCp

Tout comme pour la série Cn-Coo-tSCp (**Figure 35**), le caractère liquide cristallin de la série Cn-ooC-tSCp (**Figure 36**) diminue avec l'augmentation du nombre de carbones aliphatiques. L'abaissement de la température de fusion et l'accroissement de la température de cristallisation diminuent

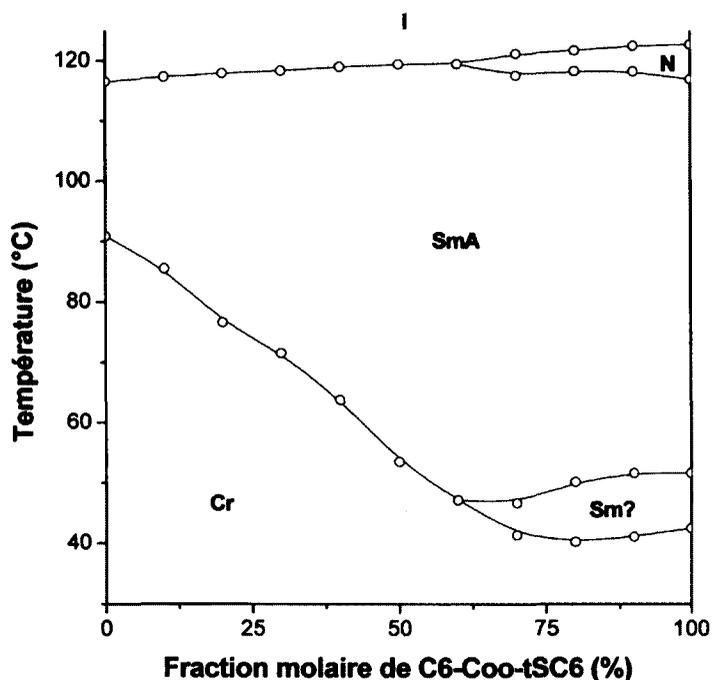
considérablement la plage de température où les phases liquides cristallines sont stables. La stabilité de la phase SmC augmente lorsque le nombre de carbones passe de 10 à 12. Cet effet était aussi observé pour la série Cn-Coo-tSCp.

À partir de ces résultats préliminaires, il est possible de voir que peu importe l'orientation Coo ou ooC, l'augmentation du nombre de carbones diminue globalement le caractère liquide cristallin des mésogènes, augmente la stabilité thermique de la phase SmC, diminue celle de la phase SmA et défavorise la présence de la phase N. De plus, il semble que le polymorphisme liquide cristallin de ces deux séries de mésogènes serait plus sensible à la longueur de la chaîne aliphatique à la position Cn que celle à la position Cp. Par contre, la température de cristallisation élevée de la série Cn-ooC-tSCp diminue la plage de température d'existence des phases liquides cristallines. Comme vu précédemment, il est possible que cet effet soit le résultat d'interactions dipolaires plus fortes associées aux chaleurs latentes plus élevées pour l'orientation de l'ester ooC que pour l'orientation Coo. Dans la prochaine section, l'utilisation de diagrammes de phases binaires permettra d'approfondir notre compréhension de ces observations et de mieux appréhender l'effet de l'orientation des esters centraux.

### 3.1.2. Diagrammes de phases binaire

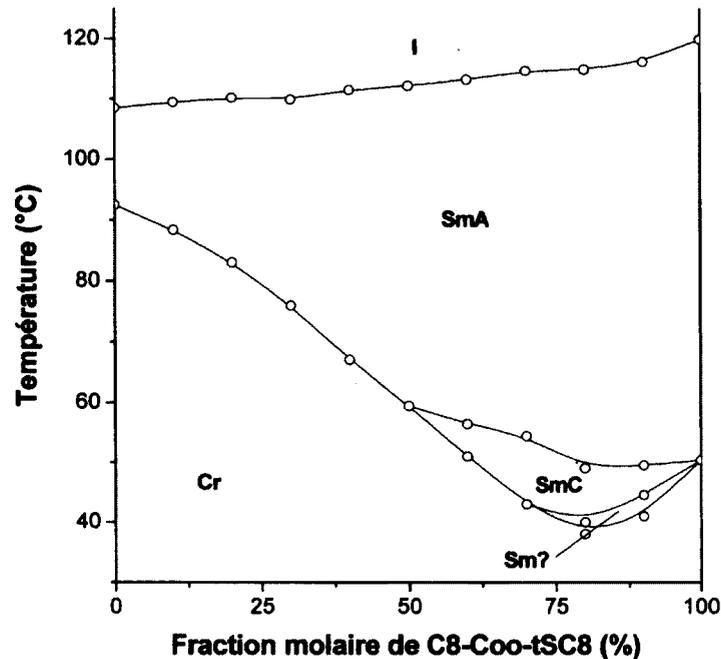
#### 3.1.2.1. Diagrammes de phases binaires pour $n, p = 6, 8, 10, 12$

Cette première série de quatre diagrammes de phases binaires sonde l'effet de l'augmentation des longueurs des chaînes aliphatiques en s'intéressant par le fait même à l'effet de l'orientation des esters centraux. Ils sont tous tracés en fonction de la fraction molaire de Cn-Coo-tSCp dans un mélange binaire contenant Cn-ooC-tSCp. Les phases Sm? ne seront pas discutées puisqu'elles n'apportent aucune information pertinente dans cette discussion; elles n'ont d'ailleurs pas été identifiées.



**Figure 37 :** Diagramme de phases binaires, C6-Coo-tSC6 et C6-ooC-tSC6

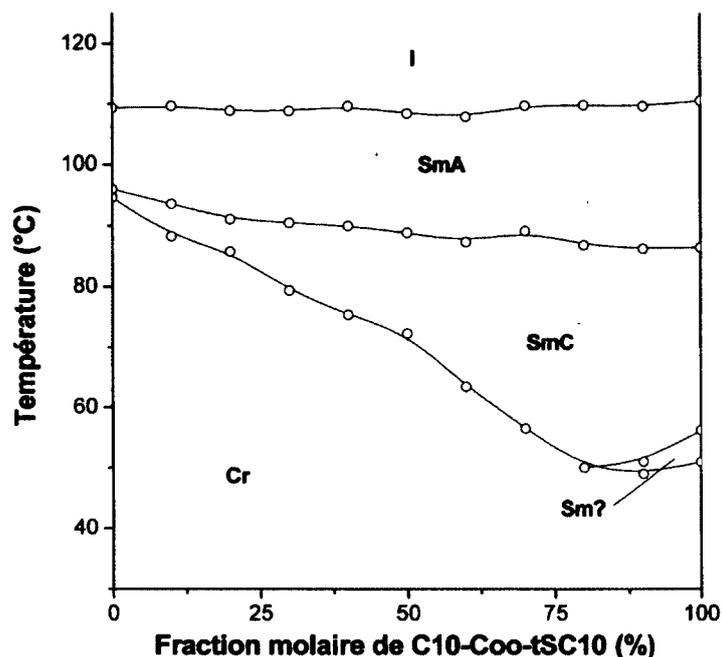
On voit dans la **Figure 37** qu'en ajoutant C6-Coo-tSC6 à C6-ooC-tSC6 une augmentation monotone de la température d'isotropisation est observée. C6-Coo-tSC6 possède une phase N qui s'estompe par l'ajout de C6-ooC-tSC6 et finit par complètement disparaître en dessous de 60% molaire de C6-Coo-tSC6. La phase SmA est stable pour toutes les fractions molaires du système binaire quoi que la plage de stabilité thermiquement soit plus étendue pour C6-Coo-tSC6 que pour C6-ooC-tSC6. De ce fait, la stabilité thermique de la phase SmA augmente à mesure que le mélange binaire est enrichi en C6-Coo-tSC6. Globalement, la plage de température où les phases liquides cristallines existent augmente avec l'augmentation de la fraction molaire de C6-Coo-tSC6. C6-ooC-tSC6 possède donc un caractère moins liquide cristallin que C6-Coo-tSC6. L'orientation de l'ester ooC aurait possiblement pour effet d'augmenter les interactions entre corps rigides et favoriser la cristallisation.



**Figure 38** : Diagramme de phases binaires, C8-Coo-tSC8 et C8-ooC-tSC8

De façon analogue aux résultats observés dans la **Figure 37**, le diagramme de phases avec  $n, p = 8$  présenté à la **Figure 38** démontre aussi une augmentation de la température d'isotropisation et une diminution de la température de cristallisation en fonction de l'augmentation de la fraction molaire de C8-Coo-tSC8 dans un mélange binaire contenant C8-ooC-tSC8. La température atteint un minimum vers 80% molaire de C8-Coo-tSC8 puis augmente légèrement par la suite. Cet affaissement peut être dû à deux différents facteurs. Soit il s'agit d'un mélange eutectique et les deux mésogènes ne sont pas miscibles dans la phase cristalline soit il s'agit d'un effet cinétique (sur fusion) dû à la grande viscosité des phases smectiques. Ce phénomène était aussi observé pour le mélange  $n, p = 6$  quoique plus faible. Il n'est donc pas évident jusqu'ici de déceler une relation entre la stabilité thermique de la phase SmC et l'orientation des esters centraux. Dans un autre ordre d'idée, il est intéressant d'observer la phase SmC émerger du mélange de C8-Coo-tSC8 et C8-ooC-tSC8, ces deux mésogènes ne la présentent pas à l'état pur. Cet effet est connu de la littérature (43). La phase SmC serait dans ce cas-là métastable et son potentiel chimique, à cette température, serait égal au potentiel chimique de la phase cristalline.

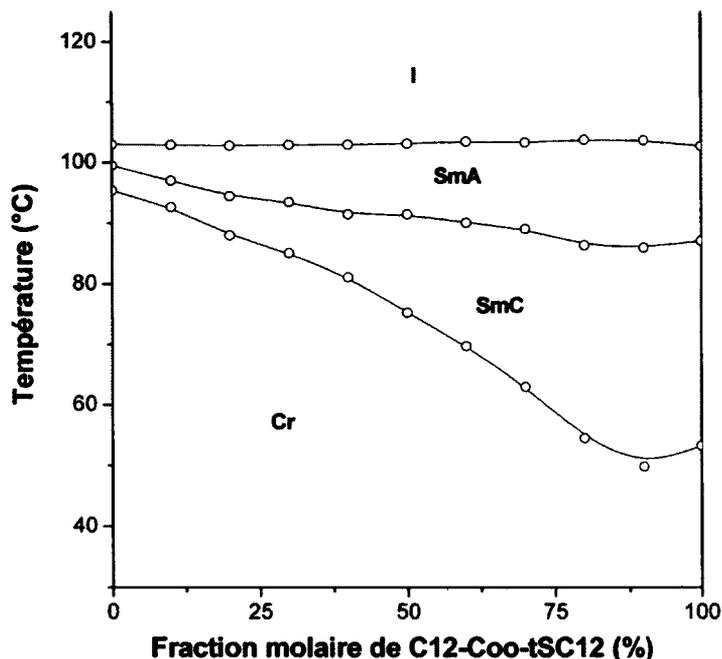
L'apparition de la phase SmC au lieu de la phase cristalline serait dans ce cas précisément due à des effets cinétiques étant moins visqueuse que la phase cristalline.



**Figure 39** : Diagramme de phases binaires, C10-Coo-tSC10 et C10-ooC-tSC10

Contrairement aux deux diagrammes de phases précédents, dans la **Figure 39**, la température d'isotropisation varie peu pour les mélanges  $n, p = 10$ . À partir de ce nombre de carbones aliphatiques, l'effet du corps rigide sur cette variation de température se fait probablement moins sentir. Par contre, au niveau de la cristallisation, un comportement analogue est observé lorsque la fraction molaire de C10-Coo-tSC10 est augmentée. Tout comme pour les diagrammes de phases précédents, un minimum centré vers 80% sur la courbe de coexistence LC-Cr observé. Pour ces mélanges binaires, la phase SmC est observée pour l'ensemble des pourcentages molaires. Par contre, elle est stable sur une plus grande plage de températures pour C10-Coo-tSC10 que C10-ooC-tSC10. Ceci pourrait laisser présager que la phase SmC est stabilisée par l'orientation Coo. Par contre la cristallisation à haute température de l'homologue C10-ooC-tSC10 pourrait diminuer la plage de stabilité thermique de la phase SmC sans pour autant réellement influencer la capacité de C10-ooC-tSC10 à stabiliser la phase SmC. De plus, la courbe de coexistence SmA-SmC étant monotone et la température de la transition de phases SmA-

SmC ne variant pas significativement en fonction des pourcentages molaires, l'augmentation de la stabilité thermique de la phase SmC ne semblerait pas être biaisée pour une orientation particulière des esters centraux.

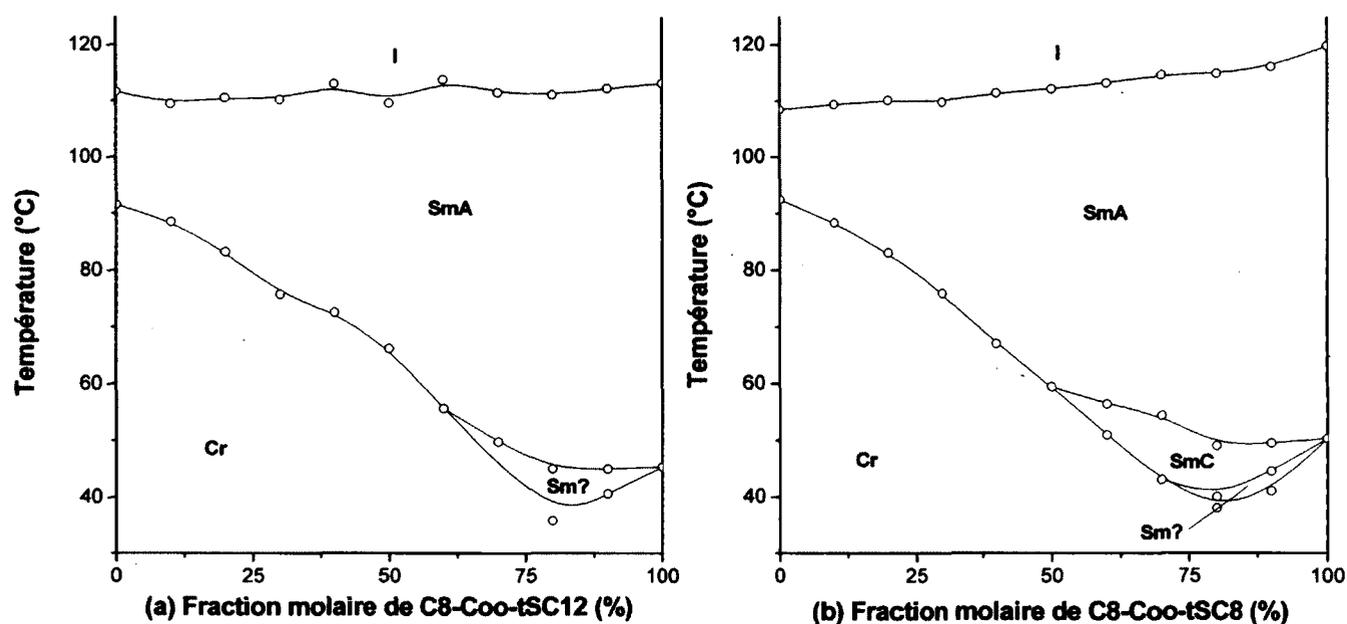


**Figure 40 :** Diagramme de phases binaires, C12-Coo-tSC12 et C12-ooC-tSC12

Dans la **Figure 40**, pour  $n, p = 12$ , une augmentation globale de la stabilité thermique de la phase SmC est observée par rapport à l'homologue  $n, p = 10$ . Ceci coïncide avec une diminution de la stabilité thermique de la phase SmA. La courbe de coexistence I-SmA est monotone et la température de transition de phases ne varie pas significativement en fonction des pourcentages molaires. La courbe de coexistence SmC-Cr montre encore une dépression monotone de la température de transition de phases à mesure que la fraction molaire de C12-Coo-tSC12 est augmentée. Cette dépression atteint un minimum à 90% pour remonter par la suite de façon analogue à ce qui a été observé pour les homologues  $n, p = 6, 8, 10$ . La nature de cette dépression de la courbe de coexistence LC-Cr n'a pas été déterminée et ne fera pas l'objet d'une étude plus approfondie.

### 3.1.2.2. Diagrammes de phases binaires pour $n = 8$ et $p = 12$ ou $n = 12$ et $p = 8$

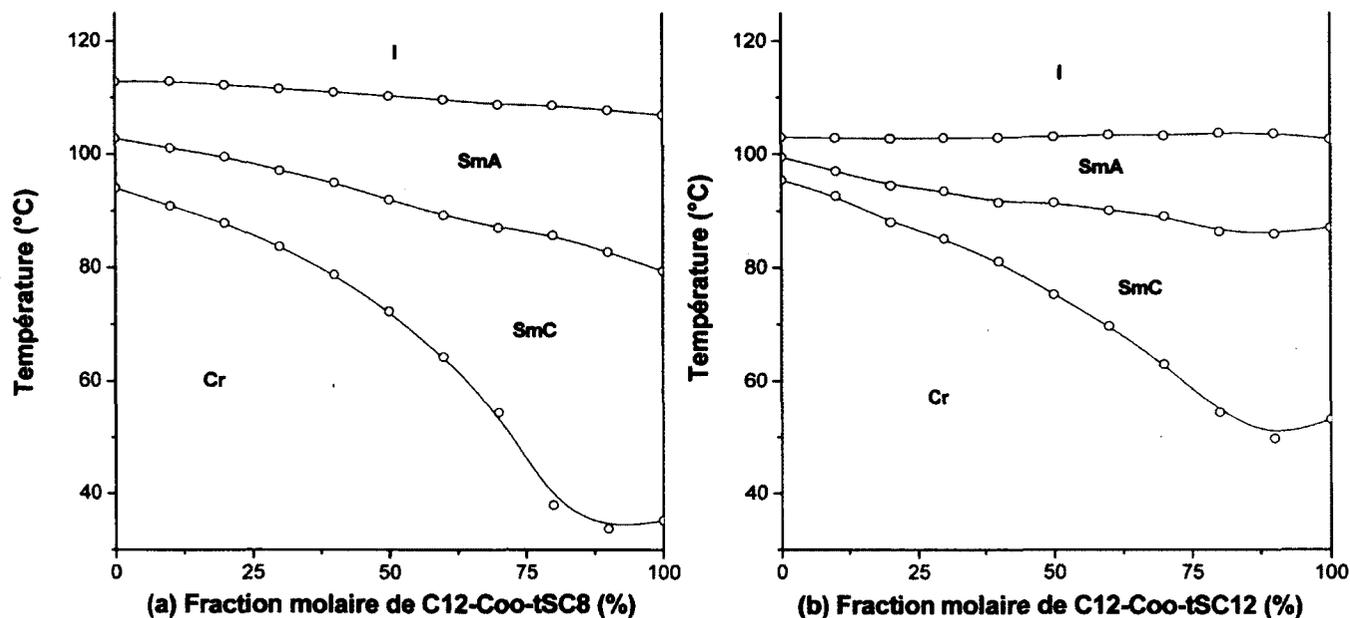
Dans cette sous-section, la relation entre la position de la chaîne aliphatique et la détermination du polymorphisme liquide cristallin sera étudiée par l'entremise de deux diagrammes de phases. Ces diagrammes de phases binaires ont aussi été construits en variant la fraction molaire d'un homologue CoO avec un homologue ooC. Par contre dans ce cas-ci, les chaînes aliphatiques à la position  $C_n$  et  $C_p$  ne possèdent pas le même nombre de carbones. Dans un premier cas un système avec  $n = 8$  et  $p = 12$  est étudié puis ensuite un système avec  $n = 12$  et  $p = 8$  est étudié. Ces deux systèmes sont comparés au niveau du polymorphisme liquide cristallin des systèmes :  $n, p = 8$  et  $n, p = 12$ .



**Figure 41** : (a) Diagramme de phases binaires, C8-COO-tSC12 et C8-ooC-tSC12; (b) Diagramme de phases binaires, C8-COO-tSC8 et C8-ooC-tSC8

Le diagramme de phases avec  $n = 8$  et  $p = 12$  (**Figure 41a**) présente une phase SmA stable pour toutes les fractions molaires du système. Tout comme pour les diagrammes de phases présentés précédemment, la courbe de coexistence LC-Cr subit une dépression quasi-monotone en augmentant la fraction molaire de CoO dans ooC jusqu'à atteindre un minimum vers 80% en CoO. L'effet des interactions entre les corps rigides, voir courbe LC-Cr, n'est pas influencé par l'asymétrie des chaînes

aliphatiques. Par contre, au niveau du polymorphisme liquide cristallin il est remarquable de constater que le diagramme de phases soit presque identique à celui présenté à la **Figure 41b** à l'exception que la phase SmC n'est pas observée. Il semblerait donc que dans ce cas-ci le polymorphisme liquide cristallin est davantage dicté par la chaîne aliphatique à la position Cn.



**Figure 42 :** (a) Diagramme de phases binaires, C12-Coo-tSC8 et C12-ooC-tSC8; Diagramme de phases binaires, C12-Coo-tSC12 et C12-ooC-tSC12

Le diagramme de phases avec  $n = 12$  et  $p = 8$  (**Figure 42a**) présente le même mésomorphisme que le diagramme de phases présenté à la **Figure 42b**. La chaîne aliphatique à la position Cn domine ici aussi sur la détermination du polymorphisme liquide cristallin. Il est par contre intéressant de remarquer que la plage de stabilité thermique globale pour les mésophases SmA et SmC est considérablement augmentée pour les mélanges avec  $n = 12$  et  $p = 8$  en comparaison avec les mélanges avec  $n, p = 12$ . En considérant le nombre total de carbones aliphatiques, la relation observée pour les mésogènes purs, soit que l'augmentation de la longueur des chaînes aliphatiques diminue le caractère liquide cristallin devient plus évidente.

Jusqu'à présent, plusieurs tendances sur la stabilisation de la phase SmC ont été observées que ce soit en fonction du nombre de carbones aliphatiques ou par rapport à l'orientation des ester centraux. Il a été démontré que l'augmentation symétrique, i.e.  $n = p$ , du nombre de carbones aliphatiques augmente la stabilité thermique de la phase SmC indépendamment de l'orientation des esters centraux. Une décroissance de la température de fusion a été observée indépendamment de l'orientation des esters centraux en fonction du nombre de carbones aliphatiques. Cette observation avait aussi été faite pour les mésogènes purs. Il est remarquable que la plage de température où les phases liquides cristallines existent soit plus petite pour l'orientation ooC que pour l'orientation Coo. Le caractère liquide cristallin est donc plus grand pour les homologues Cn-Coo-tSCp. Cet effet est dû à des interactions intermoléculaires accrues pour les corps rigides ooC, cette orientation possédant des dipôles antiparallèles favorisant l'empilement (6). En ce qui a trait à la relation entre l'orientation des esters centraux et la stabilisation de la phase SmC, il est difficile de voir émerger une tendance en regardant la courbe de coexistence SmA-SmC. Par contre, qualitativement la plage de stabilité thermique de la phase SmC pour l'orientation Coo est plus grande que pour l'orientation ooC. Dans la section suivante, les résultats pour la série tCCp seront présentés dans le but de comparer les deux séries de mésogènes et aussi pour mieux comprendre l'effet de l'orientation des ester centraux dans la stabilisation de la phase SmC.

### **3.2. Résultats et discussion, série tCCp**

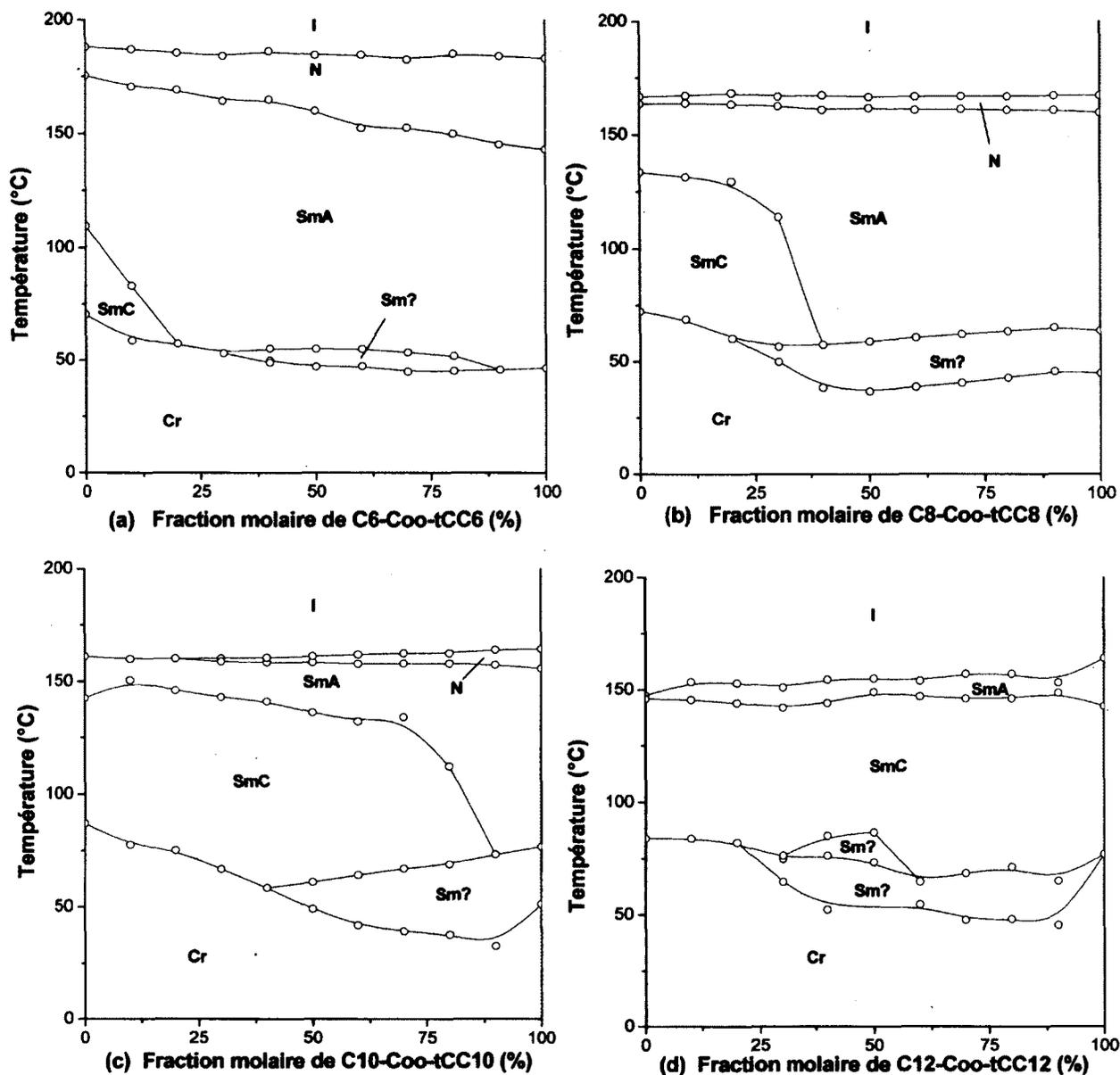
#### 3.2.1. Diagrammes de phases binaires

Dans cette section sont présentés les diagrammes de phases de la série tCCp synthétisée et caractérisée par Marc-André Beaudoin dans le cadre de sa maîtrise au sein du laboratoire Soldera. Ce sont des diagrammes de phases analogues à ceux présentés pour la série tSCp, l'atome de soufre y étant substitué par un atome de carbone. Les résultats sont discutés de façon concise pour permettre la comparaison des deux séries dans la section suivante.

##### 3.2.1.1. Diagrammes de phases binaire pour $n, p = 6, 8, 10, 12$

Les quatre diagrammes de phases à la **Figure 43** sondent l'effet de l'augmentation symétrique de la longueur des chaînes aliphatiques ainsi que l'effet de l'orientation des esters centraux. Puisque ce sont des résultats qui ont déjà été publiés, dans le cadre de ce mémoire la discussion, sur ces diagrammes de

phases est concise et est axé particulièrement sur les conditions structurales qui permettent la stabilisation des différentes mésophases, plus particulièrement la phase SmC.

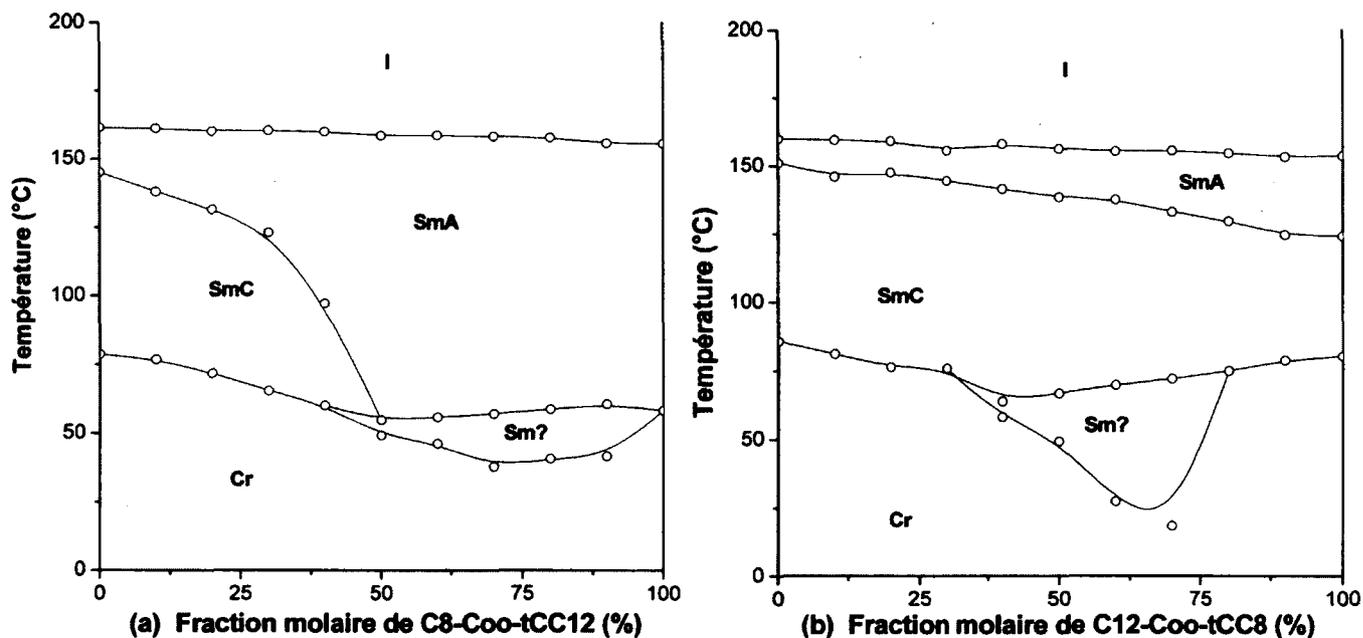


**Figure 43 :** Diagrammes de phases binaire pour la série tCCp pour  $n, p = 6, 8, 10, 12$  ; (a)  $n, p = 6$  ; (b)  $n, p = 8$  ; (c)  $n, p = 10$  ; (d)  $n, p = 12$

Globalement, plusieurs tendances peuvent être extraites de ces quatre diagrammes de phases. En fonction de l'élongation des chaînes aliphatiques, il est remarquable de voir une diminution systématique de la température d'isotropisation. De plus, la plage de stabilité thermique de la phase N

diminue jusqu'à disparaître complètement lorsque  $n, p = 12$  (**Figure 43d**). La phase SmA existe pour tous les mésogènes à toutes les fractions molaires. Par contre, elle laisse sa place à la phase SmC lorsque le nombre de carbones aliphatiques augmente. Le polymorphisme liquide cristallin est sensible à l'orientation des ester centraux. Premièrement, la phase N est favorisée par l'orientation Coo. Par contre, le résultat le plus pertinent pour notre étude se situe au niveau de la phase SmC. Dans la **Figure 43a, b et c** la phase SmC existe seulement pour l'orientation de l'ester central ooC. En augmentant le nombre de carbones aliphatiques la stabilité de la phase SmC est propagée dans l'axe des fractions molaires pour finalement devenir stable pour l'homologue C12-Coo-tCC12 (**Figure 43d**). L'orientation de l'ester central joue donc un rôle majeur dans l'existence de la phase SmC pour la série tCCp. La différence entre ooC et Coo est marquée pour  $n, p = 6, 8, 10$ , mais finit par s'estomper pour  $n, p = 12$ . À partir de ce nombre de carbones, l'effet du corps rigide se fait moins sentir et le polymorphisme liquide cristallin commence à être dicté par les chaînes aliphatiques.

3.2.1.2. Diagrammes de phases binaires pour  $n = 8$  et  $p = 12$  ou  $n = 12$  et  $p = 8$



**Figure 44** : Diagrammes de phases binaire pour la série tCCp; (a)  $n = 8, p = 12$  ; (c)  $n = 12, p = 8$

Le diagramme de phases avec  $n = 8$  et  $p = 12$  (**Figure 44a**) présente un polymorphisme liquide cristallin analogue au diagramme de phases présenté à la **Figure 43b**. Dans le même ordre d'idée, le diagramme

de phases présenté à la **Figure 44b** ressemble fortement à celui présenté à la **Figure 43d**. Dans ces deux diagrammes de phases, la chaîne aliphatique à la position Cn domine sur la chaîne aliphatique à la position Cp au niveau de la détermination du polymorphisme liquide cristallin.

### 3.3. Comparaison des séries tCCp et tSCp

#### 3.3.1. Effets des chaînes aliphatiques

Pour rendre compte de la stabilité thermique des phases liquides cristallines, il a été proposé de suivre l'effet du nombre de carbones aliphatiques. Pour ce faire, l'aire de la plage liquide cristalline pour tous les diagrammes de phase a été calculé par intégration numérique, méthode des trapèzes, et portée en graphique en fonction du nombre de carbone aliphatique total. Cette méthode d'analyse ne semble avoir jamais été rapportée dans la littérature à ce jour. Le graphique présenté à la **Figure 45** représente bien la diminution du caractère liquide cristallin dû à l'augmentation du nombre de carbones aliphatiques pour les deux séries de mésogènes. Une relation de décroissance linéaire de l'aire totale des phases liquides cristallines est observée. De plus, les mésogènes possédant des longueurs de chaînes asymétriques avec  $n = 8$  et  $p = 12$  ou  $n = 12$  et  $p = 8$  carbones possèdent des aires totales de phases liquides cristallines qui se situent près de cette relation linéaire considérant qu'ils possèdent un total de 20 carbones aliphatiques. Par contre, pour la série tCCp, les aires totales sont systématiquement plus grandes que pour la série tSCp. Ce qui signifie que le caractère liquide cristallin de la série tCCp est plus important que pour la série tSCp.

De façon analogue, le graphique à la **Figure 46** présente le ratio des aires de la phase SmC par rapport à l'aire total de la plage liquide cristalline. Une relation linéaire est obtenue en fonction du ratio de la stabilité thermique de la phase SmC par rapport au polymorphisme liquide cristallin total des mélanges en fonction de la longueur des chaînes aliphatiques. Il est particulièrement surprenant d'observer qu'il y a une indépendance de la nature du corps rigide dans l'augmentation de la stabilité de la phase SmC en fonction du nombre de carbones aliphatiques.

La dernière comparaison entre les séries tSCp et tCCP au niveau des chaînes aliphatiques sonde l'effet de la position des chaînes sur la détermination du polymorphisme liquide cristallin. Les **Figure 47** et **Figure 48** reprennent les diagrammes de phases présentés précédemment. Le but ici n'est pas de

s'attarder aux détails, mais d'avoir une vision globale permettant un recul sur les similitudes entre les deux séries.

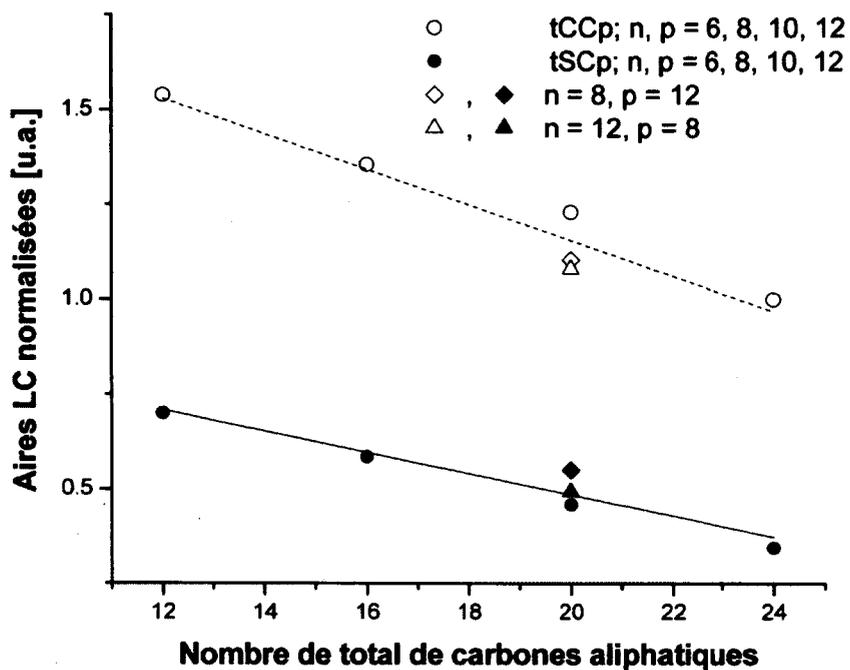
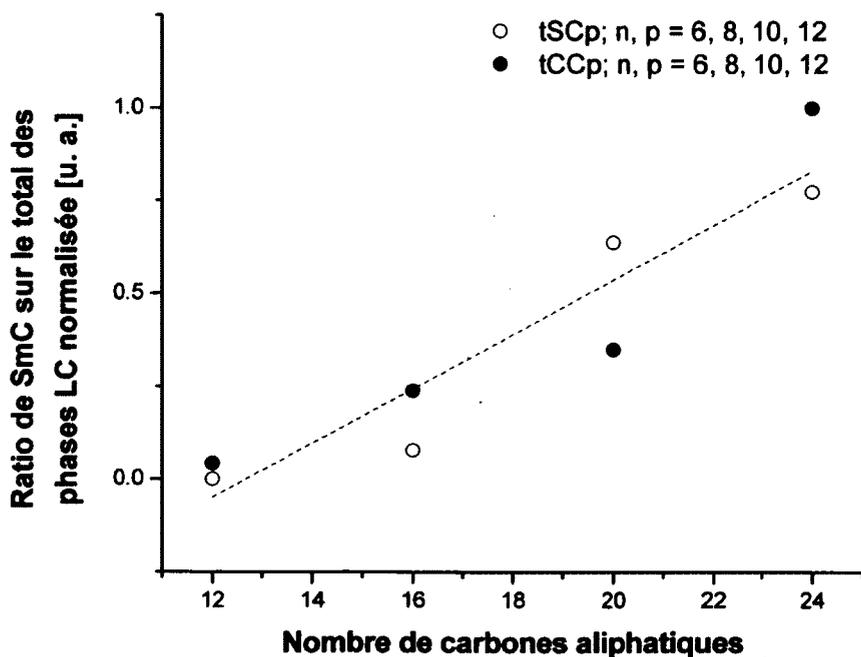
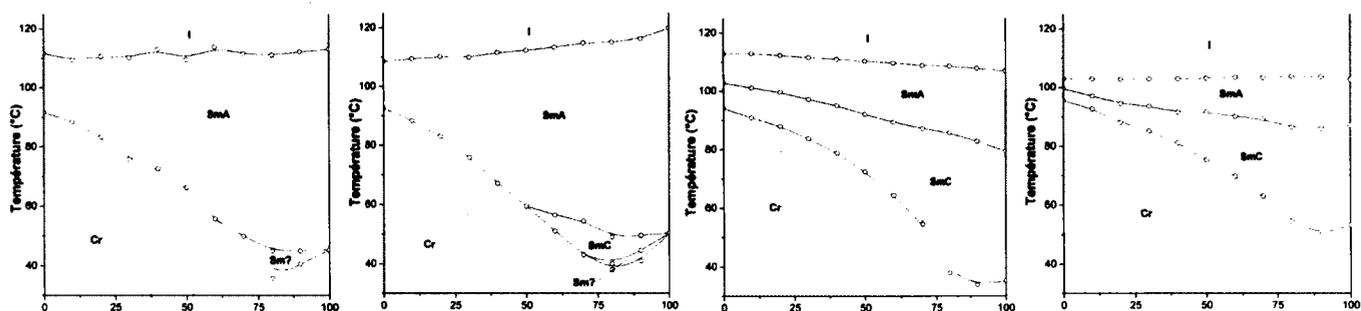


Figure 45 : Effet de l'augmentation des longueurs des chaînes aliphatiques sur la stabilité des phases liquides cristallines pour les série tCCP et tSCp



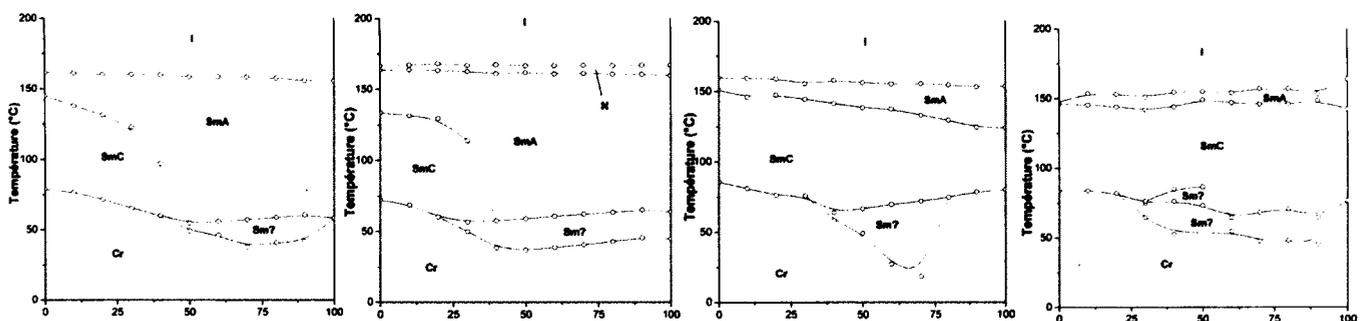
**Figure 46** : Effet de l'augmentation du nombre de carbones aliphatiques sur la stabilisation thermique de la phase SmC pour les série tCCp et tSCp

Pour les paires de diagrammes de phases de la **Figure 47 (a, b)** et **(c, d)** l'allure globale des diagrammes de phases au niveau du polymorphisme liquide cristallin est similaire démontrant que la chaîne aliphatique à la position de l'éther a un effet prédominant sur la détermination du mésomorphisme pour la série tSCp.



(a)  $n = 8, p = 12$  versus (b)  $n, p = 8$  (c)  $n = 12, p = 8$  versus (d)  $n, p = 12$

**Figure 47** : Effet de la position des chaînes aliphatiques pour la série tSCp



(a)  $n = 8, p = 12$  versus (b)  $n, p = 8$  (c)  $n = 12, p = 8$  versus (d)  $n, p = 12$

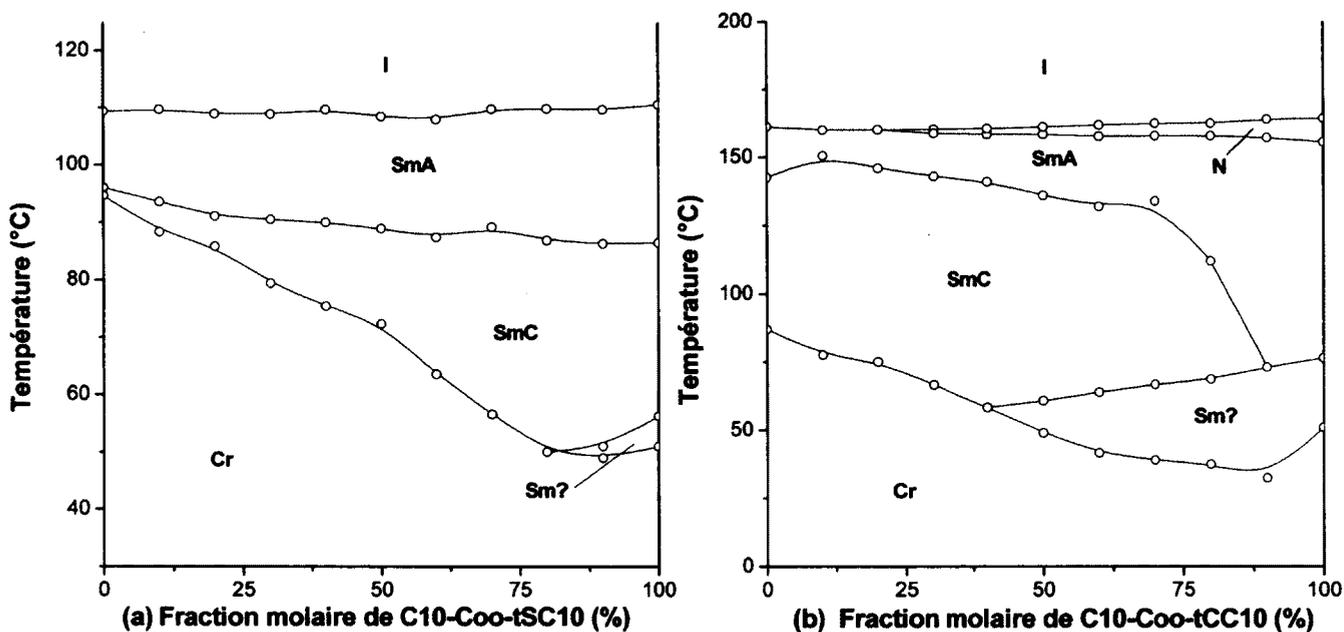
**Figure 48** : Effet de la position des chaînes aliphatiques pour la série tCCp

De façon analogue, les paires de diagrammes de phases de la **Figure 48 (a, b)** et **(c, d)** révèlent le même comportement au sein des diagrammes de phases démontrant que la chaîne aliphatique à la position de l'éther a un effet prédominant sur la détermination du polymorphisme pour la série tCCp. Donc, indépendamment de la nature du corps rigide i.e. : ( $X = S$  ou  $C$  pour  $CoO$  ou  $ooC$ ) ce sera la longueur de

la chaîne aliphatique à la position de l'éther, Cn, qui détermine le polymorphisme liquide cristallin des mésogènes étudiés.

### 3.3.2. Effets de l'orientation des esters centraux

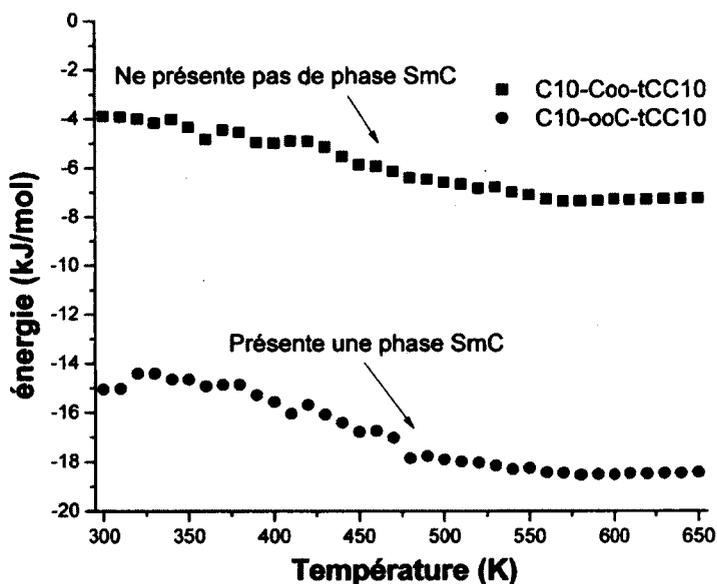
Dans cette sous-section l'effet de l'orientation des esters Coo ou ooC est comparé pour les deux séries de mésogènes. Dans le but de faire ressortir le comportement typique des séries tCCp et tSCp au niveau de la stabilisation de la phase SmC, les diagrammes de phases avec n, p = 10 ont été sélectionnés car cette longueur de chaîne aliphatique permet de bien voir les différences entre les deux séries.



**Figure 49** : Effet de l'orientation de l'ester central pour tSCp et tCCp ; (a) Fraction molaire de C10-Coo-tSC10 dans C10-ooC-tSC10 ; (b) Fraction molaire de C10-Coo-tCC10 dans C10-ooC-tCC10

D'un premier coup d'œil, en portant une attention particulière à la plage de stabilité thermique de la phase SmC en fonction de la fraction molaire de C10-Coo-tSC10, **Figure 49a** il peut sembler correcte que la phase SmC soit plus stable thermiquement pour C10-Coo-tSC10 que pour C10-ooC-tSC10. En cristallisant plus rapidement que C10-Coo-tSC10, C10-ooC-tSC10 montre une diminution de la plage de température où la phase SmC existe. Quoi qu'il en soit sa capacité à stabiliser celle-ci n'est pas nécessairement altérée. De plus, en scrutant assidûment la courbe de coexistence des mésophases SmA et SmC, on remarque qu'elle évolue de façon monotone en fonction de l'augmentation de la fraction molaire de C10-Coo-tSC10. De ce fait, il n'est pas trivial que l'un ou l'autre des homologues puissent

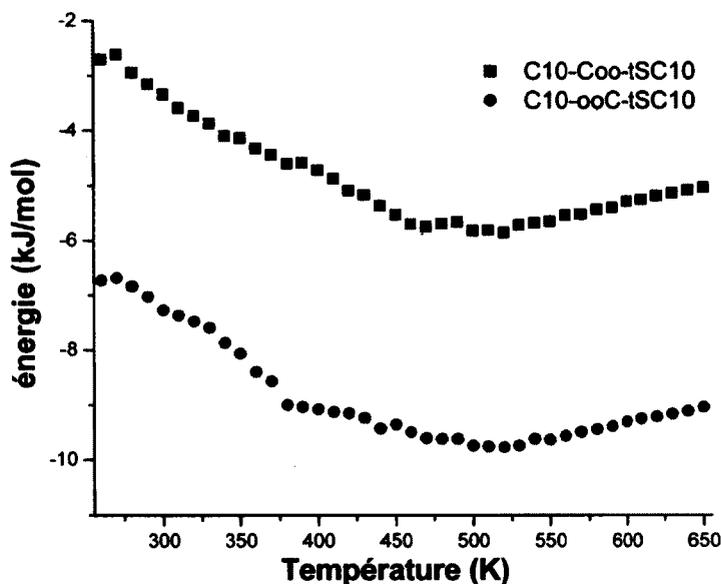
mieux stabiliser la phase SmC pour cette série. À l'inverse, les homologues C10-Coo-tCC10 et C10-ooC-tCC10 présente deux comportements bien tranchés au niveau de la stabilité de la phase SmC. C10-ooC-tCC10 présente la phase SmC tandis que C10-Coo-tCC10 ne la présente pas. En augmentant la fraction molaire de C10-Coo-tCC10 la courbe de coexistence SmA-SmC finit par chuter rapidement à 70% molaire pour finalement finir sur le point triple SmC-SmA-Sm? à 90%. Pour cette série il est clair que l'orientation de l'ester ooC favorise la stabilisation de la phase SmC. D'ailleurs, une corrélation a pu être établie avec la simulation entre la présence de la phase SmC et une énergie potentielle électrostatique à longue portée forte comme il a été montré dans l'introduction. Les énergies potentielles électrostatiques à longues portées pour C10-Coo-tCC10 et C10-ooC-tCC10 sont présentées à la **Figure 50**. Un potentiel systématiquement plus négatif de 10 kJ/mol est obtenu pour C10-ooC-tCC10. Ce qui implique une force plus attractive entre les corps rigides pour cette série, ce qui serait empiriquement favorable à la formation de la phase SmC.



**Figure 50** : Énergies potentielles d'interactions à longue portée pour C10-Coo-tCC10 et C10-ooC-tCC10

Les énergies potentielles d'interactions électrostatiques à longue portée pour C10-Coo-tSC10 et C10-ooC-tSC10 sont présentées à la **Figure 51**. Il est intéressant de voir que C10-ooC-tSC10 possède tout comme pour la série tCCp une énergie potentielle d'interaction plus négative que son homologue C10-Coo-tSC10. Le fait que la différence d'énergie potentielle entre Coo et ooC se situe à 4 kJ/mol

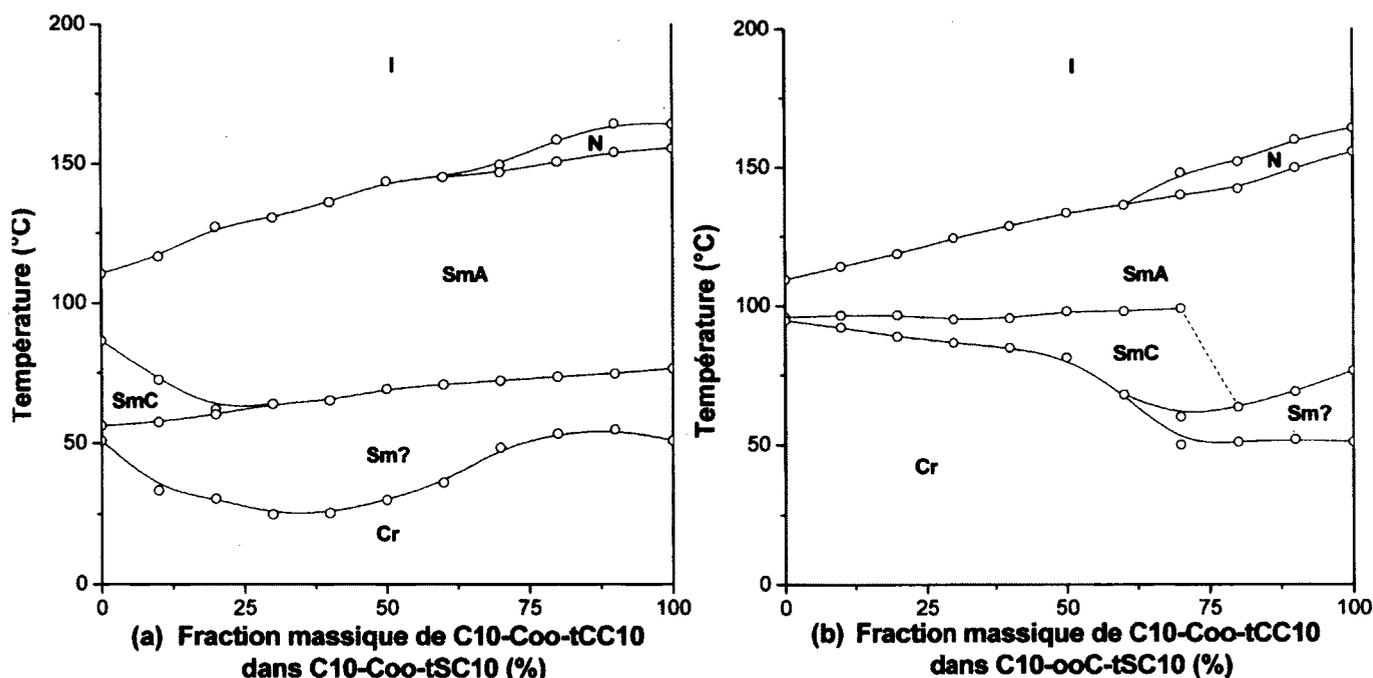
démontre un certain accord avec le diagramme de phases présenté à la **Figure 49a** comme quoi il n'y a pas de différence marquée au niveau de la stabilisation de la phase SmC en fonction de l'orientation des ester centraux. La phase SmC étant observée pour les deux esters. Une différence de 4 kJ/mol ne suffirait pas à creuser un écart suffisamment grand pour permettre d'observer un comportement distinct au niveau expérimental.



**Figure 51** : Énergies potentielles d'interactions à longue portée pour C10-Coo-tSC10 et C10-ooC-tSC10

La dernière série de diagrammes de phases présentée à la **Figure 52** permet de sonder l'effet subtil de l'orientation de l'ester central au travers du comportement de C10-Coo-tSC10 et de C10-ooC-tSC10 au niveau de la stabilisation de la phase SmC. Ils ont été mélangés à différentes proportions massiques de C10-Coo-tCC10 qui ne possède pas de SmC. Cette expérience permet de voir qualitativement la capacité de ces deux homologues à stabiliser la phase SmC qu'ils possèdent à l'état pur en fonction de l'augmentation du pourcentage massique de C10-Coo-tCC10. Pour C10-Coo-tSC10, à la **Figure 52a** la stabilité de la phase SmC diminue rapidement pour finalement disparaître passé 30% massique de C10-Coo-tCC10, tandis que la phase SmC demeure stable jusqu'à 80% massique de C10-Coo-tCC10 (**Figure 52b**). Il est par contre à noter qu'il n'y a pas d'évidence expérimental que la droite en pointillée qui relie la courbe de coexistence SmA-SmC à 70% molaire de C10-Coo-tCC10 à la courbe de coexistence SmC-Cr à 80% molaire de C10-Coo-tCC10 existe en réalité et qu'il s'agit peut-être d'un

comportement critique. Des travaux futures concentrés à l'étude de la proximité de ce point pourraient élucider cet ambiguïté. Somme toute, il apparait clairement que l'orientation ooC permet une meilleure stabilisation de la phase SmC pour la série tSCp. Ce résultat de concert au potentiel d'interactions électrostatiques plus négatif pour ooC que CoO, (**Figure 51**) va dans le même sens que pour la série tCCp ce qui permet de lever définitivement l'ambiguïté discutée dans l'introduction lors de l'analyse du polymorphisme des mésogènes purs en comparaison à ces mêmes potentiels d'interactions électrostatiques.



**Figure 52** : Effet de l'orientation de l'ester central sur la stabilisation de la phase SmC pour la série tSCp ; (a) Mélange binaire de C10-Coo-tCC10 et C10-Coo-tSC10 ; (b) Mélange binaire de C10-Coo-tCC10 et C10-ooC-tSC10

Enfin, selon la simulation, l'orientation ooC possède de plus fortes interactions électrostatiques que l'orientation CoO pour les séries tCCp et tSCp. Ce qui se traduit expérimentalement par l'obtention d'une capacité à stabiliser la phase SmC accrue pour l'orientation ooC. De plus, pour la série tSCp cette forte énergie potentielle d'interaction est observée sur les diagrammes de phases par une augmentation significative de la température de cristallisation pour les homologues ooC par rapport au homologues CoO.

## CONCLUSION

Le but premier de ce travail était de comprendre comment un infime changement au niveau de la structure moléculaire de molécules mésogènes influence leur polymorphisme liquide cristallin, plus particulièrement leur capacité à présenter une phase SmC stable. Pour ce faire, quatre paramètres moléculaires ont été étudiés pour une série de molécules analogues. Premièrement, l'effet de la permutation d'un carbone par un soufre au niveau de l'ester terminal de la série tCCp, synthétisée et caractérisée par Marc-André Beaudoin, ancien étudiant à la maîtrise au laboratoire, pour former la série tSCp a été effectuée. La série tSCp a d'ailleurs été synthétisée dans le cadre des travaux présentés dans ce mémoire. Lors de la synthèse, les longueurs des chaînes aliphatiques périphériques ont été modulées avec  $n, p = 6, 8, 10, 12$  dans le but comprendre leur effet sur la stabilité de la phase SmC. En complément, pour saisir l'effet de la position des chaînes aliphatiques, elles ont aussi été modulées de façon asymétrique avec  $n=8, p=12$  et  $n=12, p=8$ . Finalement, plus spécifiquement l'effet de l'orientation des esters centraux, CoO ou oOC, a été étudié à travers une série de diagrammes de phases binaires. Le tout dans le but de pouvoir comparer les séries tCCp et tSCP et ultimement, confronter les énergies potentielles d'interactions à longues portées simulées par Marc-André Beaudoin et François Porzio, doctorant au laboratoire.

Il a été démontré que l'augmentation du nombre de carbones aliphatiques a plusieurs effets. Premièrement, une diminution de la température de fusion ainsi qu'une augmentation de la température de cristallisation diminue considérablement le caractère liquide cristallin de ces mésogènes et ce pour les deux séries de mésogènes. Par contre, de façon plus intéressant c'est l'augmentation relative de la stabilité thermique de la phase SmC avec l'augmentation du nombre de carbones aliphatiques qui attire l'attention. Il a d'ailleurs été observé que cet effet était complètement indépendant de la nature des corps rigides, une relation linéaire ayant été faite en portant sur le même graphique les ratios des aires SmC/LC des diagrammes de phases binaires pour tCCp et tSCp avec  $n, p=6, 8, 10, 12$ . De plus, l'effet de la position des chaînes aliphatiques sur la stabilisation de la phase SmC a été isolé. Pour les deux séries, c'est la chaîne aliphatique à la position de l'éther qui a un effet prépondérant sur la détermination du polymorphisme liquide cristallin de ces mésogènes.

En ce qui a trait à l'orientation des esters centraux, il a été préalablement rapporté que pour la série tCCp, la stabilité de la phase SmC est promue par l'orientation oOC des esters centraux. Ce résultat a été

corrélé avec la simulation. Les mésogènes avec l'ester central ooC possède des énergies d'interactions électrostatiques à longues portées plus importantes que leurs homologues CoO favorisant ainsi l'apparition de la phase SmC. Pour la série tSCp, il s'est avéré moins évident d'effectuer cette corrélation entre l'expérimental et la simulation puisque qu'indépendamment de l'orientation des esters centraux, ces mésogènes montre une phase SmC avec une stabilité qui ne semble modulée que par l'augmentation des longueurs des chaînes aliphatiques. En contrepartie, la plage de stabilité thermique de la phase SmC est plus grande pour les homologues CoO étant donné l'augmentation significative de la température de cristallisation des homologues ooC. Ceci suggère que les homologues ooC possèdent des interactions intermoléculaires plus importantes menant à une stabilité accrue du cristal. Une énergie d'interaction à longue portée plus importante pour l'orientation ooC est d'ailleurs obtenue par simulation corrélant cette observation expérimentale.

C'est finalement par l'entremise de diagrammes de phases binaires isolant indépendamment le potentiel de stabilisation de la phase SmC pour C10-CoO-tSC10 et C10-ooC-tSC10 en les mélangeant tous deux avec un mésogène ne possédant pas la phase SmC qu'il a été possible de mesurer qualitativement l'effet de l'orientation des esters centraux sur cette série dans la stabilisation de la phase SmC. Il s'avère que tout comme pour la série tCCp, l'homologue avec l'ester central d'orientation ooC de la série tSCp favorise la stabilisation de la phase SmC de façon plus importante que son homologue en CoO. C'est justement ce que prévoyaient les résultats de simulations au niveau des énergies potentielles d'interactions à longues portées sans avoir été jusqu'à maintenant confirmé par des résultats expérimentaux. Les travaux présentés dans ce mémoire auront dans cette optique permis de lever l'ambiguïté qui perdurait depuis près de 6 ans au sein du laboratoire entre les résultats expérimentaux et ce que prévoyait la simulation au niveau de l'effet de l'orientation des esters centraux et la stabilisation de la phase SmC pour les séries tCCp et tSCp.

## RÉFÉRENCES ET NOTES

- <sup>1</sup> A. SOLDERA, R. THÉBERGÈ, *Liq. Cryst.* **30**, 1251 (2003)
- <sup>2</sup> L. LAMOULINE, *Mémoire de maîtrise*, Université de Sherbrooke, (2011): 102 p.
- <sup>3</sup> F. PERREAULT, B. CHAMPAGNE, A. SOLDERA, *Chem.Phys.Lett.* **440**, 116 (2008)
- <sup>4</sup> A. SOLDERA, <http://pages.usherbrooke.ca/asoldera/Francais/francais.htm> (2011)
- <sup>5</sup> A.SOLDERA, *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur de Strasbourg, (1992): 123 p.
- <sup>6</sup> R. VADNAIS, M.-A. BEAUDOIN, A.SOLDERA, *J. Chem. Phys.* **129**, 164908 (2008)
- <sup>7</sup> E. LEVERT, F. PORZIO M-A. BEAUDOIN E. ZYSMAN-COLMAN A. SOLDERA, accepted for publication in *Ferroelectrics* (2011)
- <sup>8</sup> B. HEINRICH, *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur de Strasbourg, (1993): 198 p.
- <sup>9</sup> F. PORZIO, *Présentation par affiche*, 3e colloque annuel du CQMF, Sherbrooke, Canada (2010)
- <sup>10</sup> R.VADNAIS, M.A. BEAUDOIN, A.BEAUDOIN, B. HEINRICH, A. SOLDERA, *Liq. Cryst.* **35**, 357 (2008)
- <sup>11</sup> H. KELKER, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165**, 1 (1988)
- <sup>12</sup> G. FRIEDEL, *Annales de Physique*, **18**, 273 (1922)
- <sup>13</sup> CRC Handbook of Chemistry & Physics
- <sup>14</sup> G. WATANABE, Y. TABE, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 1 (2007)
- <sup>15</sup> J. M. SEDDON, *Biochim. Biophys.* **1031**, 1 (1990)
- <sup>16</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Lyotropic\\_liquid\\_crystal](http://en.wikipedia.org/wiki/Lyotropic_liquid_crystal) (2011)
- <sup>17</sup> G. W. GRAY, K. J. HARRISON, J. A. NASH, *Electron. Lett.* **9**, 130 (1973)
- <sup>18</sup> J. W. GOODBY, *Liq. Cryst. Phase Transitions*, <http://www.yorklc.com/docs/pdf/LCM.pdf> (2011)
- <sup>19</sup> X. KONG, *Org. Lett.* **13**, 764 (2011)
- <sup>20</sup> R. J. BUSHBY, R. O. LOZMAN, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **7**, 343 (2002)
- <sup>21</sup> D. VORLÄNDER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 2831 (1929)

- <sup>22</sup> H. TAKEZOE, Y. TAKANISHI, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 597 (2006)
- <sup>23</sup> D. M. WALBA, L. ESHDAT, E. R. KÖRBLOVA, K. SHOEMAKER, *Cryst. Growth Des.* **5**, 2091 (2005)
- <sup>24</sup> P. OSWALD, P. PIERANSKI, *Les cristaux liquides tome 1*, GBSB, France (2000): p. 92-93
- <sup>25</sup> [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/liquid\\_crystals/observing\\_defects.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/liquid_crystals/observing_defects.php) (2011)
- <sup>26</sup> T.C. LUBENSKY, P.M. CHAINKIN, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, Grande Bretagne (1995): p. 168-172
- <sup>27</sup> W. SCHIEF, M. KLÉMAN, C. ROGERS, *Proc. R. Soc. A.* **461**, 2817 (2005)
- <sup>28</sup> M. L. BLINOV, *Structure and Properties of Liquid Crystals*, SPRINGER, États-Unis d'Amérique (2011): p. 121-124
- <sup>29</sup> G. W. GRAY, J. W. G. GOODBY, *Smectic Liquid Crystals-Textures and Structures*, Leonard Hill, Grande Bretagne (1984): p. 57-60
- <sup>30</sup> P.G. DE GENNES, *C. R. Acad. Sc. B.*, **274**, 758 (1972)
- <sup>31</sup> G. W. GRAY, A. MOSLEY, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **37**, 213 (1976)
- <sup>32</sup> D. J. BYRON, D.A. KEATING, M. T. O'NEIL, R.C. WILSON, J. W. GOODBY, G. W. GRAY, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **58**, 179 (1980)
- <sup>33</sup> J. W. GOODBY, G.W. GRAY, D.G. S.MCDONNELL, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **34**, 183 (1977)
- <sup>34</sup> MCMILLAN, W. L. *Phys. Rev.A.* **8**, 1921 (1973)
- <sup>35</sup> M. A. BEAUDOIN, *Mémoire de maîtrise*, Université de Sherbrooke (2006): 114 p.
- <sup>36</sup> S. K. MALI, K. LAVA, K. BINNEMANS, S. DE FEYTER, *Chem.–Eur. J.* **16**, 14447 (2010)
- <sup>37</sup> B. NEISS, W. STEGLICH, *Angew. Chem.* **90**, 556 (1978)
- <sup>38</sup> K. SONOGASHIRA, Y. THODA, N. HAGIHARA, *Tetrahedron Lett.* **16**, 4467 (1975)
- <sup>39</sup> D. R. COULSON, L. C. SATEK, S. O. GRIM, *In Inorganic Syntheses*, Cotton, F. A. (2007): 121 p.
- <sup>40</sup> Dr. ROBERT A. SINGER, PGRD, communication oral
- <sup>41</sup> P. J. HOGAN, B. G. COX, *Org. Proces. Res. Dev.* **13**, 875 (2009)

- <sup>42</sup> C. LEE, L. FIELD, *Synthesis*, **5**, 391 (1990)
- <sup>43</sup> H. KELKERS, R. HATZ, *Handbook of Liquid Crystals* Verlag Chemie, Germany (1980): 911 p.
- <sup>44</sup> J. S. DAVE, P. R. PATEL, K. L. VASANTH, *Indian J. Chem.* **4**, 505 (1965) Molécule (I) : Oxide (Z)-1,2-bis(4-(éthoxycarbonyl)phényl)diazène, molécule (II) : aniline (E)-4-éthoxy-N-(4-nitrobenzylidène)
- <sup>45</sup> M. B. BOWLING, P. J. COLLINGS, *Phys. Rev. E.* **48**, 4113 (1993) Mésogène : Benzoate de téréphthaloyloxy-bis-4-(2-méthylbutane)
- <sup>46</sup> K. SETO, H. SHIMOJITOSHO, H. IMAZAKI, H. MATSUBARA, S. TAKAHASHI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1020 (1990) Mésogène: Benzoate de 4-alkoxyphényl 4-((4-((octan-2-yloxy)carbonyl)phényl)éthyne)
- <sup>47</sup> [http://webex.tainstruments.com/DSC\\_QuickStart/2000QS.html](http://webex.tainstruments.com/DSC_QuickStart/2000QS.html). (2011)