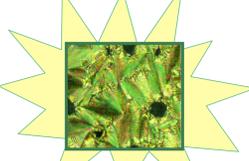
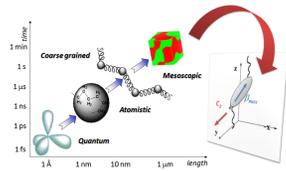


Synthèse organique et caractérisation physico-chimique de cristaux liquides ferroélectriques conçus pour l'optique non-linéaire.

Sujet multidisciplinaire sur les matériaux fonctionnels



Lisa Lamouline, François Porzio, Etienne Levert, Sébastien Ladouceur, Eli Zysman-Colman*, Armand Soldera*

Département de Chimie, Université de Sherbrooke, 2500 Boulevard Université, Sherbrooke, Québec, Canada, J1K 2R1, lisa.lamouline@usherbrooke.ca



Introduction

Types de mésophases

crystal $\xrightarrow{T_1}$ smectic C phase $\xrightarrow{T_2}$ smectic A phase $\xrightarrow{T_3}$ nematic phase $\xrightarrow{T_4}$ isotropic liquid

La mésophase smectique C (SmC) renferme un axe de rotation d'ordre deux et un plan de symétrie perpendiculaire à cet axe, selon la théorie des groupes C_{2h}

Cristaux liquides ferroélectriques (CLF)

Chiral LC Phase C_2

- Propriétés d'un matériau possédant une polarisation spontanée dont la direction peut changer sous l'effet d'un champ électrique.
- La chiralité au sein d'une mésophase smectiques (SmC*), pour un mésogène énantiopure, inhibe le plan de symétrie et permet à une propriété vectorielle, portée par le centre chiral, telle le moment dipolaire, de s'accroître à l'échelle macroscopique et de créer une polarisation spontanée.

Optique non-linéaire (ONL)

Moment dipolaire: $\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2$

β hyperpolarisabilité devient une grandeur non négligeable.

Finalité et application

La solution pour l'obtention d'un CLF actif en ONL réside dans le couplage de la polarisation spontanée et de l'hyperpolarisabilité. Une façon de le rendre plus important est de disposer des chromophore en ONL en position transversales au corps aromatique, à proximité du centre chiral.

Applications: - Valider une méthode de simulation multi-échelles développée dans le laboratoire du professeur Armand Soldera.
- Meilleur contrôle des faisceaux lasers (conversion de la fréquence optique, modulation spatiale de la lumière).
- D'apporter de plus grandes potentialités d'affichage.

Synthèse organique

Molécules cibles

$n = 8, 10, 12, 14$

3n, 2n, 3a, 2a, 3a6n

Rétrosynthèse

Synthèse de la tête polaire

Schéma 1: a) 1.05 équ. nitrate d'urée, 15 équ. H_2SO_4 ; b) 1. HCl, 1.1 équ. $NaNO_2$, 0 °C, 30 min; 2. 4.25 équ. $SOCl_2 / H_2O$, 2% CuCl -5 °C à TA, 18 h; c) 2.2 équ. p-Me- C_6H_4SH , 2.3 équ. $NEt_3 / EtOAc$, -78 °C, 30 min; d) 1.5 équ. $C_8H_{17}OH$, 1.1 équ. DCC, 0.1 équ. DMAP / CH_2Cl_2 , 0 °C à TA, 18 h; e) 1. 1.2 équ. NBS / ACN, 0 °C à TA, 18 h; 2. $K_2CO_3(aq)$ 30 min.

Synthèse des corps mésogéniques

n	Rendement (%) A	Rendement (%) B	Rendement (%) C
8	77	47	96
10	91	63	94
12	85	64	90
14	98	61	95

Synthèse des mésogènes

n	Rendement (%) 3n	Rendement (%) 2n	n	Rendement (%) 3a	Rendement (%) 2a
8	10	*	8	77	*
10	22	35	10	55	41
12	40	71	12	75	36
14	17	*	14	66	*

Séparation des énantiomères

« Lotus separations », Princeton University, USA. SFC : Chiral Supercritical Fluid Chromatography

Exemple de chromatogramme

C12-3a

ee > 98% Pour chaque énantiomère

Découverte d'une nouvelle propriétés photophysique

Fluorescence sur les composés NH_2 :

$\Phi = 40,3\%$

C12-3a

Caractérisation physico-chimique

Composé: C12-2n

DSC: Cr $\xrightarrow{53,3\text{ °C} / 66,3\text{ J/g}}$ SmC* $\xrightarrow{74,1\text{ °C} / 0,13\text{ J/g}}$ SmA $\xrightarrow{87,3\text{ °C} / 5,3\text{ J/g}}$ I

DRX: Cr $\xrightarrow{58\text{ °C} / d=37,5\text{ Å}}$ SmC* $\xrightarrow{74\text{ °C} / d=41,2\text{ Å}}$ SmA $\xrightarrow{86,3\text{ °C} / 6,9\text{ J/g}}$ I

Graphique de la distance inter-réculaire en fonction de la température

Graphique de l'angle d'inclinaison dans la mésophase SmC* en fonction de la température

$\theta = 24,5\text{ °}$ à 58 °C
 $\theta = 0\text{ °}$ à 74 °C

MOP: Racémique: T = 61,1 °C, T = 72,6 °C, T = 79,9 °C

Énantiomères: T = 62,0 °C, T = 59,8 °C, T = 71,7 °C

Composé: C12-3a

DSC: Cr $\xrightarrow{82,2\text{ °C} / 63,1\text{ J/g}}$ SmC* $\xrightarrow{114,7\text{ °C} / 5,2\text{ J/g}}$ SmA $\xrightarrow{113,0\text{ °C} / 2,8\text{ J/g}}$ I

DRX: Cr $\xrightarrow{86\text{ °C} / d=38,4\text{ Å}}$ SmC* $\xrightarrow{98\text{ °C} / d=41,4\text{ Å}}$ SmA $\xrightarrow{106\text{ °C} / d=41,2\text{ Å}}$ I

Graphique de la distance inter-réculaire en fonction de la température

Graphique de l'angle d'inclinaison dans la mésophase SmC* en fonction de la température

$\theta = 21,9\text{ °}$ à 86 °C
 $\theta = 0\text{ °}$ à 98 °C

MOP: Racémique: T = 93,0 °C, T = 95,2 °C, T = 109,7 °C

Énantiomères: T = 89,4 °C, T = 96,1 °C, T = 99,3 °C

Conclusion

Conclusion

Dans le cadre de ce projet, une nouvelle méthode de synthèse a été développée afin de concevoir de nouveaux mésogènes de façon efficace. Une caractérisation physico-chimique a permis de déterminer le polymorphisme des cristaux liquides synthétisés et celle-ci a rendu l'identification avec exactitude de la mésophase souhaitée, soit la SmC* qui donne au matériau son caractère ferroélectrique.

Travaux futurs

Ce projet verra sa finalité se concrétiser lorsque toutes les molécules cibles seront synthétisées et caractérisées. L'influence de la longueur des chaînes carbonées ainsi que la nature des groupements sur la tête polaire fera l'objet d'une étude afin de comprendre la stabilité thermique des différentes mésophases. Des mesures de ferroélectricité ainsi que de l'hyperpolarisabilité des mésogènes permettront de confirmer le potentiel de ces nouveaux cristaux liquides et aussi de valider une nouvelle méthode de simulation multi-échelles développée dans le laboratoire du professeur Armand Soldera.

Remerciements

- Les membres du laboratoire du Pr. Armand Soldera
- Les membres du laboratoire du Pr. Eli Zysman-Colman
- Dr. Bertrand Bonnio et Dr. Benoit Heinrich, Institut de chimie et de physique des matériaux de Strasbourg
- Dre. Christina Kraml et Daniel Sanner, Lotus Separations, Princeton University

RESEAU QUÉBÉCOIS DE CALCUL DE HAUTE PERFORMANCE

Fonds de recherche sur la nature et les technologies

Québec

Canada Foundation for Innovation

Lotus Separations

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE