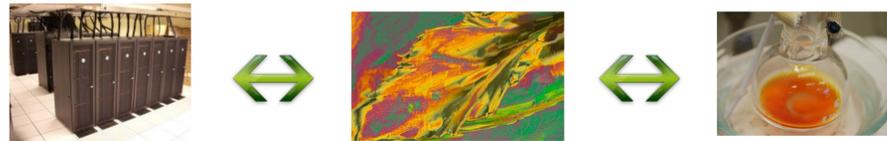


# Vers la conception rationalisée de matériaux aux propriétés améliorées



Etienne Levert, François Porzio, Lisa Lamouline, Marc-André Baudoïn, Eli Zysman-Colman\*, Armand Soldera\*, Département de Chimie, Université de Sherbrooke  
2500 Boulevard Université, Sherbrooke, Québec, Canada, J1K 2R1, eli.zysman-colman@usherbrooke.ca, armand.soldera@usherbrooke.ca

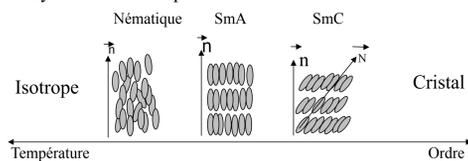


## Introduction

Le but des recherches qui se font au laboratoire est de faire le lien entre le moléculaire et le macroscopique en associant simulation et expérimental. De cette façon il devient possible de rendre compte des phénomènes microscopiques donnant naissance à une propriété macroscopique, et de ce fait de pouvoir concevoir de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées. C'est dans cette optique que le groupe Soldera se penche sur l'étude de la matière molle (cristaux liquides) puisque ces types de matériaux ont une forte dépendance entre leur structure moléculaire et leurs propriétés physiques.

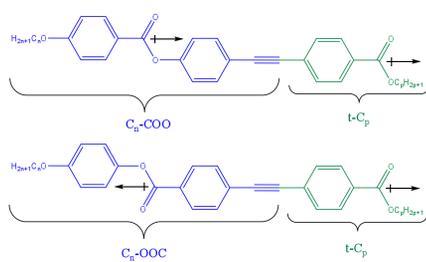
Nos travaux sur les molécules mésogènes se scindent en deux volets. Premièrement, l'étude du polymorphisme liquide cristallin d'une série d'homologues synthétisés au laboratoire Zysman-Colman est faite. Ensuite, les candidats comportant une phase smectique C (SmC) stable en température sont retravaillés pour en optimiser leurs propriétés en optique non linéaire.

Le projet actuel consiste en une étude comparative entre deux séries d'homologues comportant un corps rigide identique ne variant que par la présence d'un ester d'alkyle ou un sulfinate d'alkyle à l'une des extrémités. La série comportant un ester a déjà été étudiée au sein du groupe et les résultats y seront discutés ci-dessous tandis que la série comportant un sulfinate récemment synthétisée et n'a pas été caractérisée.



## Travaux précédents

### Série comportant un ester d'alkyle

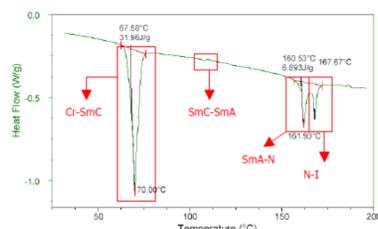


C6-COO-tC6	C6-OOC-tC6
C8-COO-tC8	C8-OOC-tC8
C10-COO-tC10	C10-OOC-tC10
C12-COO-tC12	C12-OOC-tC12
C8-COO-tC12	C8-OOC-tC12
C12-COO-tC8	C12-OOC-tC8

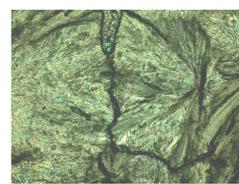
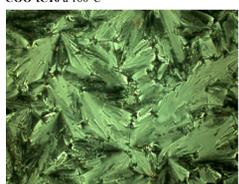
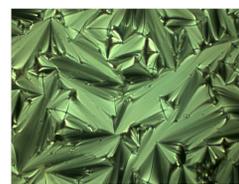
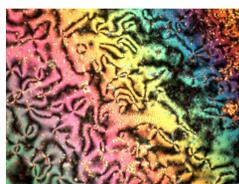
## Caractérisation

La détermination des changements de phases des cristaux liquides (CL) purs et des mélanges binaires a été faite par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) puis les différentes mésophases ont été identifiées par microscopie optique en lumière polarisée (MOLP).

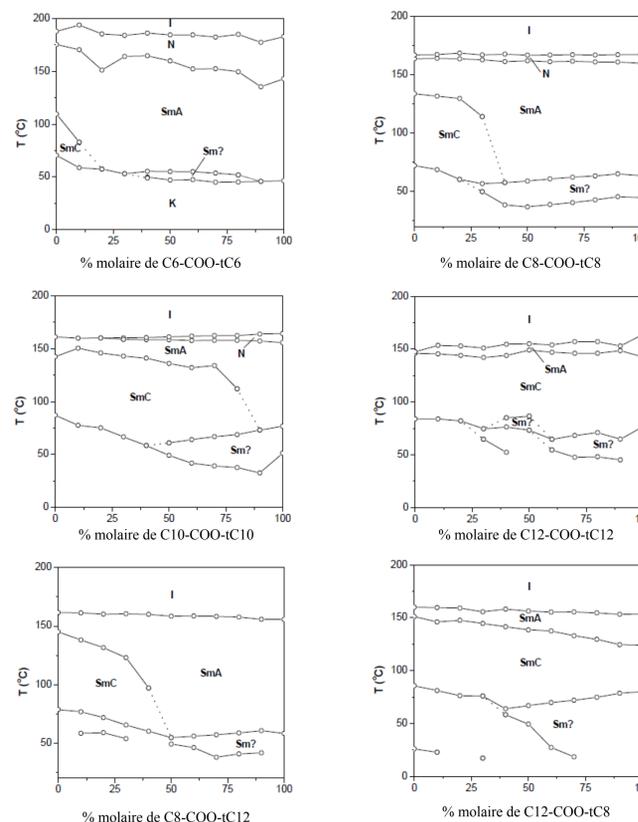
### Exemple de DSC représentant les quatre changements de phase



### Exemple d'images de MOLP



## Diagrammes de phases binaires



## Conclusion préliminaire

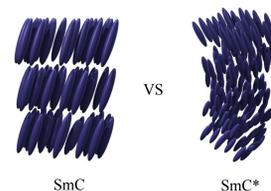
On observe généralement qu'en diminuant le pourcentage molaire des homologues C<sub>n</sub>-OOC-tC<sub>p</sub> au profit des homologues C<sub>n</sub>-COO-tC<sub>p</sub>, la stabilité de la SmC chute rapidement. On observe d'autant plus qu'en augmentant la longueur des chaînes périphériques, cette sélectivité tend à diminuer. Dans un deuxième temps, une étude sur la position des chaînes aliphatiques démontre que la stabilité de la SmC serait plus influencé par la longueur de la chaîne sur le corps rigide qu'à la position de la tête.

## Travaux actuels

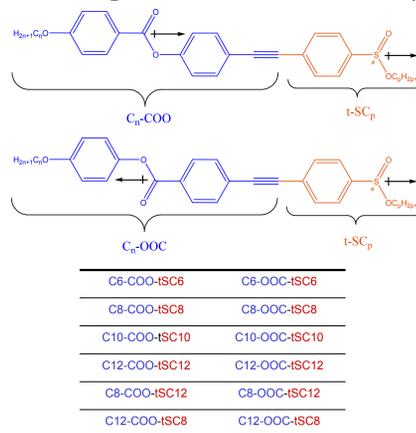
### Introduction de la chiralité

En introduisant une chiralité dans une molécule mésogène, il est possible d'obtenir par bris de la symétrie de la phase SmC, une phase chirale dite SmC\*. Les molécules dans un domaine SmC\* sont alignées de sorte à produire une réponse concertée dans un champ électromagnétique ce qui fait de ce type de matériaux un candidat idéal pour l'optique non linéaire (ONL).

Nous avons choisi d'installer le centre chiral en remplaçant simplement l'ester de droite par un sulfinate d'ester et de procéder à une analyse du polymorphisme liquide cristallin de cette nouvelle famille de composés.

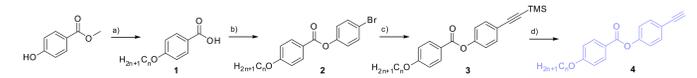


### Série comportant un sulfinate d'alkyle



C6-COO-tSC6	C6-OOC-tSC6
C8-COO-tSC8	C8-OOC-tSC8
C10-COO-tSC10	C10-OOC-tSC10
C12-COO-tSC12	C12-OOC-tSC12
C8-COO-tSC12	C8-OOC-tSC12
C12-COO-tSC8	C12-OOC-tSC8

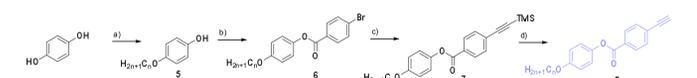
## Synthèse des corps rigides de la série C<sub>n</sub>-COO



Molécules	Rendements de réactions (%)			
	C6-COO	C8-COO	C10-COO	C12-COO
1	---	82	---	97
2	95	84	87	>99
3	74	76	88	73
4	>99	78	74	92

a) i- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Li, Br, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MEK, reflux 12h, ii- Toluène, KOH/H<sub>2</sub>O, reflux 72h; b) p-Bromophénol, DCC, DMAP, DCM, 0 °C → r.p. 12h; c) TMSA, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CuI, Et<sub>3</sub>N, reflux, 12h; d) TBAF, THF/H<sub>2</sub>O, r.p. 12h. \*Disponible commercialement.

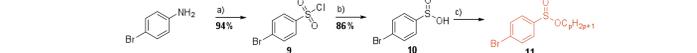
## Synthèse des corps rigide de la série C<sub>n</sub>-OOC



Molécules	Rendements de réactions (%)			
	C6-OOC	C8-OOC	C10-OOC	C12-OOC
5	56	56	49	52
6	92	99	>99	>99
7	76	72	>99	>99
8	---	>99	---	98

a) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Li, Br, NaOH, EtOH, reflux 12h; b) Acide p-bromobenzoïque, DCC, DMAP, DCM, 0 °C → r.p. 12h; c) TMSA, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CuI, Et<sub>3</sub>N, reflux, 12h; d) TBAF, THF/H<sub>2</sub>O, r.p. 12h. \*Disponible au laboratoire.

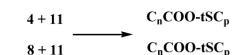
## Synthèse des têtes sulfinate d'alkyle tSC<sub>p</sub>



Molécules	Rendements de réactions (%)			
	tSC6	tSC8	tSC10	tSC12
11	87	92	>99	81

a) i- HCl, 0 °C, ii- SOCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, CuCl, -10 °C, 12h; b) p-thiocrésol, Et<sub>3</sub>N, AcOEt, 12h; c) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Li, OH, DCC, DMAP, DCM, 0 °C → r.p. 12h.

## Couplage des corps rigides avec les têtes sulfinate



Mésogènes	Rendement (%)	Mésogène	Rendement (%)
C6-COO-tSC6	75	C6-OOC-tSC6	---
C8-COO-tSC8	38	C8-OOC-tSC8	---
C10-COO-tSC10	30	C10-OOC-tSC10	---
C12-COO-tSC12	70	C12-OOC-tSC12	---
C8-COO-tSC12	36	C8-OOC-tSC12	31
C12-COO-tSC8	43	C12-OOC-tSC8	37

(C<sub>n</sub>-COO + tSC<sub>p</sub>) ou (C<sub>n</sub>-OOC + tSC<sub>p</sub>), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CuI, Et<sub>3</sub>N, reflux, 24h. \*Disponible au laboratoire.

## Conclusion et travaux futures

Possédant maintenant cette nouvelle série de 12 molécules mésogènes, nous serons en mesure de confronter leurs propriétés physiques à celles précédemment obtenues. Voici les questions pour lesquelles nous cherchons des réponses:

- Est-ce que la stabilité de la SmC suivra la même tendance?
- Obtiendrons-nous l'évidence de SmC\*?
- Ultimement, avons-nous compris quelque chose sur l'influence du microscopique répercuté sur le macroscopique?

## Remerciement et financement

Groupe du professeur Armand Soldera  
Groupe du professeur Eli Zysman-Colman  
Professeur Yue Zhao ainsi que l'ensemble de son groupe  
Le département de chimie et la faculté de science de l'Université de Sherbrooke

