

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi–Bordj Bou Arreridj

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »

Faculté des Sciences et de la Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département Sciences de la Matière

قسم علوم المادة



# Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE : Licence

**Filière : Chimie**  
**Option : Chimie Analytique**

## LES CRISTAUX LIQUIDES

**Préparé par :**

RECHACHE Imad

L'AISSAOUI Mounir

**Soutenu le : 23/06/2013**

**Devant le jury :**

**Président: M<sup>r</sup> CHELLALI Nacereddine**

**PROF Université de BBA**

**Rapporteur: M<sup>me</sup> MAGHRAOUI Nadjah**

**MAA Université de BBA**

**Examineur: M<sup>me</sup> THABTI Salima**

**MAA Université de BBA**

**Examineur: M<sup>me</sup> FAYED Hayat**

**MAA Université de BBA**

**Année Universitaire 2012-2013**

# Remerciements

*Nous exprimons notre profonde gratitude avant tout à notre DIEU tout puissant qui nous a donné la force, la volonté, la patience et le courage pour mener au bout ce modeste travail.*

*Nous aimerons remercier du fond du cœur nos parents et nos familles, pour tout l'amour éternel et inconditionnel, pour le soutien, la fierté qu'ils nous ont apportés dans tous les moments de notre vie. C'est aussi aux qui nous ont apportés la force, le courage, la confiance et l'amour pour cette vie. Merci.*

*Nous remercions vivement notre encadreur M<sup>me</sup> MAGRAOUI, maître à Université Mohamed El Bachir Elibrahimi, pour leur collaboration, pour sa disponibilité et la confiance qu'elle nous a accordée.*

*Nous remercions clairement, N. Chellali professeur à Université Mohamed El Bachir Elibrahimi, d'avoir accepté de présider le jury qui jugera notre mémoire.*

*Nous voulons également associer à ces remerciements les membres de jury :*

*M<sup>mes</sup> Fayde Hayat et Thabti Salima, maîtres assistants à Université Mohamed El Bachir Elibrahimi, pour avoir acceptées de juger ce travail et honorer de se participation cette soutenance, nous les remercier vivement.*

*Nous remercions sincèrement tous les collègues rencontrés durant ces trois années et spécialement les collègues de cette année.*

*Un grand merci à tous mes camarades, les voisins(es) et les reculés(es), les présents(es) et les absences(es).*

*Nous remercions tous les personnels de la faculté de Science de la Matière pour leur aide et leur gentillesse.*

*Merci à toutes les personnes qui ont cru en nous afin que Nous réalisions ces merveilleux défis.*

### Liste des abréviations :

|              |   |
|--------------|---|
| 4-ppy        | 4-Pyrrolidinopyridine                             |
| 8OCB         | p-n-octyloxy-p'-cyanobophényl                     |
| 18C6         | 18-Crown-6 (éther couronne [18,6])                |
| CCH          | bicyclohexanes                                    |
| DCC          | N, N'-dicyclohexylcarbodiimide                    |
| DMF          | Diméthylformamide                                 |
| DPTS         | p-toluène sulfonate de diméthyles aminopyridinium |
| EtOH         | éthanol   |
| G1           | génération 1                                      |
| G2           | génération 2                                      |
| MeOH         | Méthanol  |
| N            | phase nématique                                   |
| N*           | phase cholestérique                               |
| PCH          | phényle- cyclohexanes                             |
| S            | phase smectique                                   |
| SA           | mésophase smectique A                             |
| SC           | mésophase smectique C                             |
| S* C         | mésophase smectique C chirale                     |
| T. A.        | Température ambiante                              |
| THF          | tétrahydrofurane                                  |
| TN           | Twisted Nematic                                   |
| $\epsilon_0$ | Permittivité du vide                              |

### Liste des figures :

|  |    |
|--|----|
| Figure I.1) : Représentations schématiques des différents états de la matière. ....  | 3  |
| Figure I.2): a) Cristal liquide smectique. b) Cristal liquide nématique. c) Cristal liquide nématique hélicoïdal. ....   | 3  |
| Figure I.3) : Les formes moléculaires anisotropes qui peuvent présenter des phases cristaux liquides et exemples de formules chimiques : a) bâtonnet, b) disque et c) banane. .... | 4  |
| Figure I.4) : Cristaux liquides lyotropes. ....  | 6  |
| Figure I.5) : Vue sous microscope polarisant de textures avec des défauts typiques dans un cristal liquide nématique ou smectique. ....  | 7  |
| Figure I.6) : Disposition des molécules dans la mésophase nématique N. ....  | 8  |
| Figure I.7) : a) Structure de la phase cholestérique, b) Orientation du directeur dans une phase cholestérique en fonction du pas de l'hélice. ....                                | 8  |
| Figure I.8) : Disposition des molécules dans la mésophase smectique A (SA). ....   | 9  |
| Figure I.9) : Disposition des molécules dans la mésophase smectique C (SC). ....   | 9  |
| Figure I.10) : Disposition des molécules dans la mésophase smectique C chirale (S*C). ....   | 10 |
| Figure I.11) : Disposition des molécules dans la mésophase colonnaire. ....  | 10 |
| Figure I.12) : Trois types de déformations possibles d'un cristal liquide nématique. ....  | 11 |
| Figure. II.1) : Schéma de synthèse des esters de cholestéryle. ....  | 14 |
| Figure II.2.) : Schéma de synthèse du MBBA. ....   | 15 |
| Figure II.3.) : Voie classique Synthèse du chlorure d'acide. ....  | 16 |
| Figure .II.4) : Séquence de formation au complexe de Vilsmeier-Haack. ....   | 16 |
| Figure II. 5) : Schéma de formation du chlorure d'acide en présence de MDF. ....   | 17 |
| Figure. II .6) : Schéma de formation de l'ester. ....  | 17 |
| Figure. II .7) : Schéma de formation de l'imine. ....  | 18 |
| Figure .II.8) : Schéma de synthèse de 1 <sup>ère</sup> étape. ....   | 19 |
| Figure .II.9) Schéma de 2 <sup>ème</sup> étape de synthèse de mésogène. ....   | 20 |
| Figure. II.10) : Schéma de l'éthérisation de Williamson en présence de NaOH. ....  | 20 |
| Figure. II.11) : Schéma de l'éthérisation de Williamson en présence de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et 18C6 et la saponification des fonctions esters. ....                      | 20 |
| Figure. II.12) : Schéma de l'estérifiant la fonction phénol avec l'acide 4-(10-hydroxydécyl)oxy) benzoïque en présence de DCC et DPTS. ....  | 21 |
| Figure. II.13) : Schéma de synthèse du dendron de 2 <sup>ème</sup> génération. ....  | 22 |
| Figure. II.14) : Schéma de synthèse du dendron poly (aryl ester) de génération 0. ....   | 23 |
| Figure. II.15) : Représentation du ferrocène. ....   | 23 |
| Figure II.16) : Structure du 1 <sup>ère</sup> cristal liquide contenant du ferrocène. ....   | 24 |

|  |    |
|--|----|
| Figure .II.17) : Représentations schématiques a) d'un dendron et b) d'un dendrimère. ....  | 24 |
| Figure .II.18) : structures des cœurs dendritiques souple et rigide contenant le mésogène. ....  | 25 |
| Figure .II.19) : Couplage du Ferrocène avec dendrimère souple. ....  | 26 |
| Figure .II.20) : Couplage Ferrocène avec dendrimère rigide. ....   | 26 |
| Figure III.1) : Disposition des molécules de cristal liquide dans une cellule TN. ....   | 28 |
| Figure.III. 2) : a-b) Testeur de pile Duracell. c) Pastille thermométrique. ....   | 29 |
| Figure.III. 3): Changement de couleurs du logo dans un billet de banc (de mauve à vert olive ou marron). ....                            | 29 |
| Figure.III. 4) : Exemples de cristaux liquides discotiques semiconducteurs utilisés en électronique moléculaire. ....                    | 30 |
| Figure.III.5) : Azobenzène et isomérisation de la double liaison N=N par irradiation. ....   | 30 |
| Figure.III.6) : Molécules types utilisées pour le stockage holographique. ....   | 31 |
| Figure.III. 7) : Amine type utilisée pour la différenciation énantiomérique de molécule A. ....  | 32 |
| Figure.III.8): a) Décarboxylation énantiosélective de l'acide éthylphénylmalonique. b) Réaction de Baylis-Hillman énantiosélective. .... | 33 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Introduction</b> .....   | 1  |
| <b>Chapitre I : Généralité sur les Cristaux Liquides</b> .....        | 2  |
| <b>I.1) Introduction sur les Cristaux Liquides</b> .....              | 2  |
| I.1.1. Historique .....   | 2  |
| I.1.2. Définition des cristaux liquides .....                         | 2  |
| <b>I.2) Différents types d'ordre cristal liquide</b> .....            | 4  |
| I.2.1. Les cristaux liquides thermotropes .....                       | 4  |
| I.2.2. Les cristaux liquides lyotropes .....                          | 5  |
| <b>I.3) La classification moderne des cristaux liquides</b> .....     | 7  |
| I.3.1. La phase nématique (N) .....                                   | 7  |
| I.3.2. La phase cholestérique .....                                   | 8  |
| I.3.3. Les phases smectique (S) .....                                 | 9  |
| I.3.3.1. La mésophase smectique A (SA) .....                          | 9  |
| I.3.3.2. La mésophase smectique C (SC) .....                          | 9  |
| I.3.3.3. La mésophase smectique C chirale (S* C) .....                | 10 |
| I.3.4. La phase colonnaire .....                                      | 10 |
| <b>I.4. Propriétés des cristaux liquides</b> .....                    | 11 |
| I.4.1. Propriétés thermodynamiques .....                              | 11 |
| I.4.2. Propriétés mécaniques .....                                    | 11 |
| I.4.2.1. L'élasticité .....   | 11 |
| I.4.2.2. La viscosité .....   | 12 |
| I.4.3. Propriétés électrique et optiques .....                        | 12 |
| I.4.3.1. La susceptibilité magnétique .....                           | 12 |
| I.4.3.2. La permittivité .....  | 12 |
| I.4.3.3. L'indice de réfraction .....                                 | 12 |
| I.4.3.4. La conductivité électrique .....                             | 12 |
| <b>Chapitre II Quelques Synthèses de Cristaux Liquides</b> .....      | 13 |
| II. 1) Historique .....   | 13 |
| II. 2) Procédure de synthèse .....                                    | 13 |
| II. 3) Synthèse des esters de cholestéryles .....                     | 14 |
| II.4) Synthèse du p-n-méthoxybenzylidène-p-n-butylaniline(MBBA) ..... | 15 |

|  |           |
|--|-----------|
| II. 5) Synthèse d'une imine plus complexe .....  | 16        |
| II.5.1. Formation du chlorure d'acide .....  | 16        |
| II.5.2. Formation de l'ester par réaction entre le chlorure d'acide et le phénol .....                         | 17        |
| II.5.3. Formation de l'imine : (E)-2-méthoxy-4-((4-méthoxyphénylimino) méthyle) phényle 4-butoxybenzoate ..... | 18        |
| II.6. Synthèse des dendrons poly (aryle esters).....   | 19        |
| II.6.1. Synthèse du mésogène chiral.....   | 19        |
| II.6.2. Synthèse du dendrons poly (aryle ester) de première génération .....                                   | 20        |
| II.6.3. Synthèse du dendron poly (arylester) de deuxième génération.....                                       | 21        |
| II.6.4. Synthèse du dendron poly (aryl ester) de génération 0.....   | 22        |
| II.7. Synthèse des cristaux liquide à base du Ferrocène .....  | 23        |
| <br><b>Chapitre III Applications des cristaux liquides</b> .....   | <b>27</b> |
| <br>III.1. Introduction.....   | 27        |
| III.2. Les domaines d'application Cristaux Liquides.....   | 27        |
| III.2.1. Domaine la technologie .....  | 27        |
| a) La technologie utilisant des matrices actives .....   | 27        |
| b) La technologie des écrans multiplexes classiques .....  | 27        |
| c) L'utilisation des cristaux cholestériques comme détecteurs de température .....                             | 28        |
| d) Affichage par contrôle de la biréfringence d'un cristal liquide nématique .....                             | 28        |
| e) Affichage à l'aide de smectique A (effets thermo-optiques) .....  | 28        |
| f) Le stockage holographique.....  | 30        |
| III.2.2. Domaine médecine .....  | 31        |
| III.2.3. Domaine Industriel .....  | 32        |
| III.2.4. Domaine de recherche .....  | 32        |
| <br><b>Conclusion</b> .....  | <b>34</b> |
| <br><b>Bibliographie</b> .....   | <b>35</b> |

### INTRODUCTION

La chimie est principalement une science expérimentale. Elle comprend plusieurs domaines de recherches, les plus communs sont le domaine organique, inorganique, analytiques etc.

La recherche des nouveaux matériaux avec des effets optiques et visuels est en continuelle avancée.

Parmi ces matériaux ayant des effets visuels, les cristaux liquides. Ces composés sont très largement étudiés et valorisés pour leurs propriétés électro-optiques mises à profit dans les afficheurs LCD. Ils ont été aussi un champ d'action d'une recherche fondamentale très active sur les nouvelles formes moléculaires.

Les cristaux liquides, découverts à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle par le botaniste autrichien Reinitzer et le physicien allemand Lehman, sont des matériaux fluides complexes dont l'organisation moléculaire est intermédiaire entre les solides cristallins, périodiquement organisés dans les trois directions de l'espace, et les liquides désordonnés.

Les molécules pouvant générer un état liquide-cristallin se nomment mésogènes. Elles peuvent adopter deux formes prédominantes : celle ayant une forme allongée, nommée calamitique, et celle adoptant une forme de disque, appelée discotique. La particularité des cristaux liquides réside dans la possibilité de modifier leur organisation en modulant certains paramètres externes, tels que les forces mécaniques, électriques ou magnétiques.

Le passage à l'état liquide-cristallin peut être induit par une modification de la température (thermotrope) ou de la concentration dans un solvant (lyotrope).

Dans le présent mémoire, le premier chapitre est consacré à un aperçu théorique sur les cristaux liquides à savoir leur définition, et ses caractéristiques, ainsi la classification de George Friedel de ces composés. Cette classification est basée sur les observations microscopiques des défauts à l'orientation moléculaire.

Le deuxième chapitre sera dédié à l'illustration de quelques molécules de cristaux liquides de synthèses publiées dans la littérature.

Le dernier chapitre sera centré sur l'utilisation et l'application des cristaux liquides dans le domaine de la technologie, de la médecine et de l'industrie.

# Chapitre I

## I.1) Introduction sur les Cristaux Liquides

### I.1.1. Historique :

L'existence des cristaux liquides a été mise en évidence pour la première fois par R. Virchow (médecin) en 1854, sur des fibres nerveuses.

Ils ont été réellement découverts en 1888 par un botaniste autrichien nommé Friedrich Reinitzer [1,2]. Sa découverte fût faite tout à fait par hasard lorsque, Reinitzer étudiait le rôle du cholestérol dans les plantes et c'est en observant le comportement sous l'effet de la température d'une substance organique, le benzoate de cholestéryle, qu'il observa deux points de fusion. En fait, il constata qu'en chauffant son échantillon phase solide, ce dernier se changeait tout d'abord en un liquide trouble (phase cristal liquide), puis s'il continuait d'élever la température le liquide trouble devenait transparent (phase liquide).

En même temps qu'il fit cette découverte, un physicien allemand nommé Otto Lehmann, concepteur de microscope polarisant muni d'une platine chauffante [1,3], étudiait le comportement de substances lors de leur cristallisation. Ce dernier proposa le nom de «cristaux liquides» à ces substances en 1890.

La classification et la nomenclature des phases les plus usuelles nématique, cholestérique et smectique des cristaux liquides ont été établit par le scientifique français G. Friedel en 1922 [4].

Et c'est en 1960, que les cristaux liquides ont connus leur véritable essor après l'apparition de nouveaux composés de synthèse. Ces derniers ont un intérêt théorique important suscité par leurs propriétés critiques et structurales variées et surtout leurs applications technologiques parmi lesquelles les plus réussies sont les affichages [4].

### I.1.2. Définition des cristaux liquides :

Les cristaux liquides sont des matériaux qui présentent des propriétés physiques intermédiaires entre les phases solides et liquides. Le premier cristal liquide réellement stable ne fut synthétisé que vers 1973. Depuis, de multiples applications utilisant les cristaux liquides se sont développés (affichage, imagerie, télécommunications, médecine, industrie...).

La physique de base nous enseigne que la matière ne peut se présenter que sous trois états : solide, liquide ou gazeux. Cette classification est en fait incomplète car de nombreuses substances organiques ne présentent pas un changement d'état (ou transition de phase) unique entre le cristal et le liquide, mais plutôt une série de transitions faisant apparaître des états, dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre le cristal et le liquide. Ces états baptisés cristaux liquides par Lehmann sont dits aussi mésomorphes (du grec : de forme intermédiaire) ou mésophases.

Les cristaux liquides sont des molécules de grand axe moléculaire (forme allongée) de type cyanobiphenyle, fortement polarisées, et qui présentent en fonction de la température ou de la

concentration des états physiques intermédiaires entre l'état cristallin et l'état liquide, appelés mésophases [5]. Un cristal est caractérisé par un ordre tridimensionnel d'orientation et de position alors qu'il y a à la fois désordre d'orientation et de position dans un liquide. Dans cette phase intermédiaire, les molécules de cristal liquide possèdent la capacité de couler comme un liquide ordinaire, mais peuvent aussi s'organiser en domaine monocristallin comme dans les solides.

Ainsi une phase cristal-liquide, appelée phase mésomorphe ou mésophase, est caractérisée par un certain ordre d'orientation des molécules et un désordre de position au moins partiel

(Fig I.1). Par conséquent :

- Comme dans les solides, les molécules de cristal liquide peuvent s'organiser en domaine monocristallin.
- Comme dans les liquides, les molécules de cristal liquide peuvent glisser les unes contre les autres jusqu'à prendre la forme du récipient qui les renferme. [5]

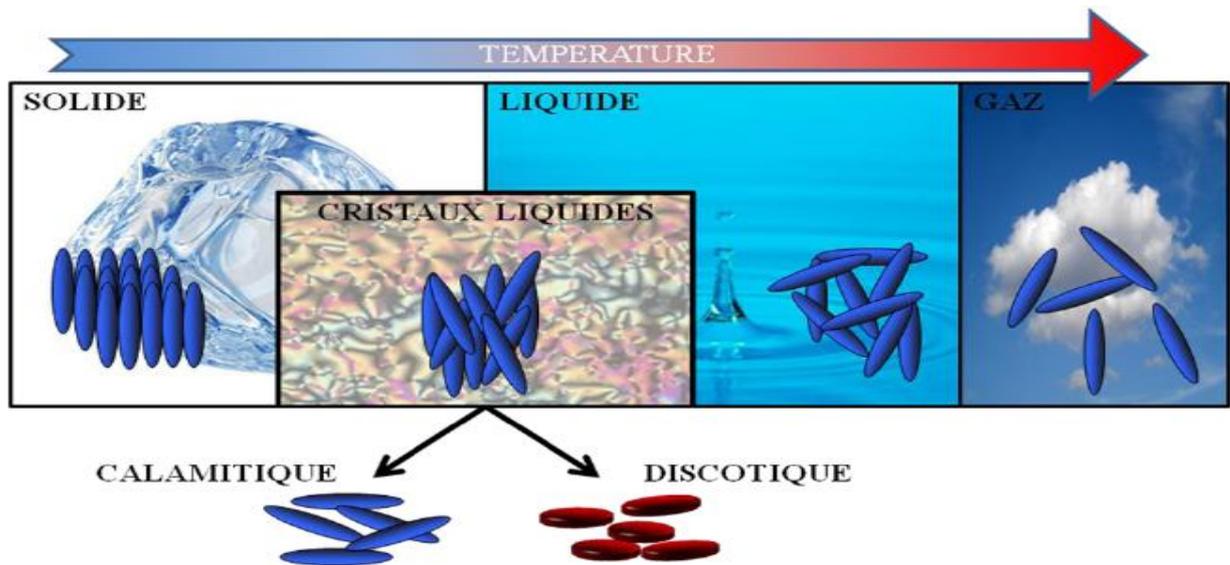


Figure I.1) : Représentations schématiques des différents états de la matière.

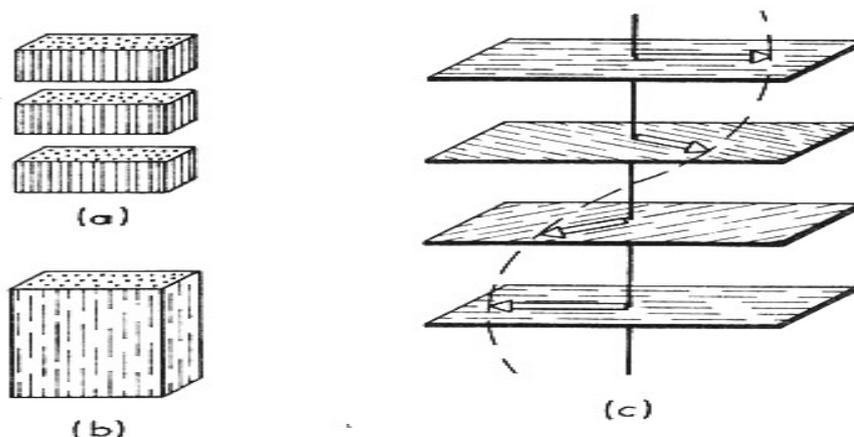
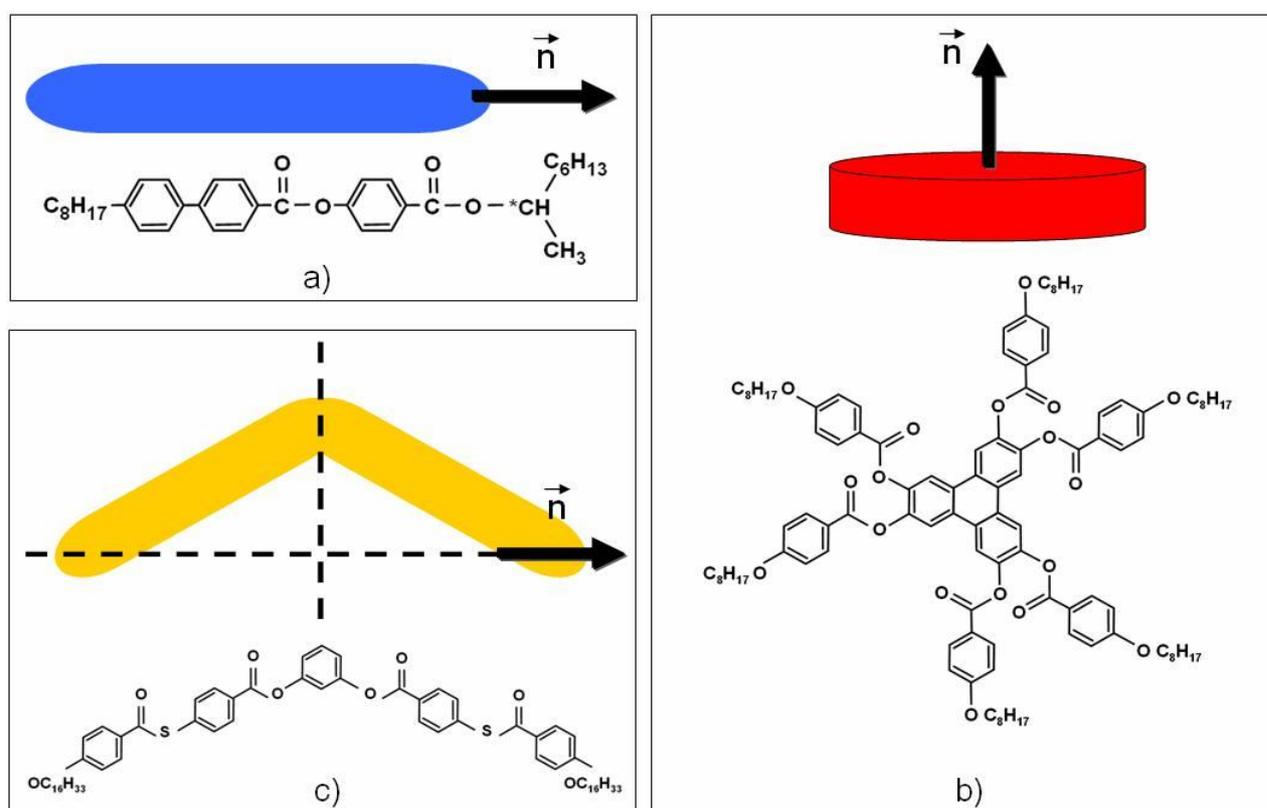


Figure I.2): a) Cristal liquide smectique. b) Cristal liquide nématique. c) Cristal liquide nématique hélicoïdal.

## I.2) Différents types d'ordre cristal liquide :

Les structures mésomorphes se caractérisent par l'ordre d'orientation et de position des unités qui les composent. Ces mésophases correspondent à des organisations moléculaires bien définies qui sont directement liées à la structure moléculaire des composés cristaux liquides. Ces composés sont des molécules organiques formées d'une partie rigide (le cœur aromatique) et d'une partie flexible qui se caractérisent par une forte anisotropie géométrique. C'est la gêne stérique due à l'anisotropie moléculaire des mésogènes (composés qui présentent des mésophases) qui va déclencher l'apparition des mésophases.

Ainsi, plusieurs formes moléculaires anisotropes peuvent présenter des phases cristallines liquides: les molécules en forme de bâtonnet (appelés de cristaux liquides calamitiques), les molécules en forme de disque et, plus récemment, les molécules en forme de banane (**Fig. I.3**) [6].



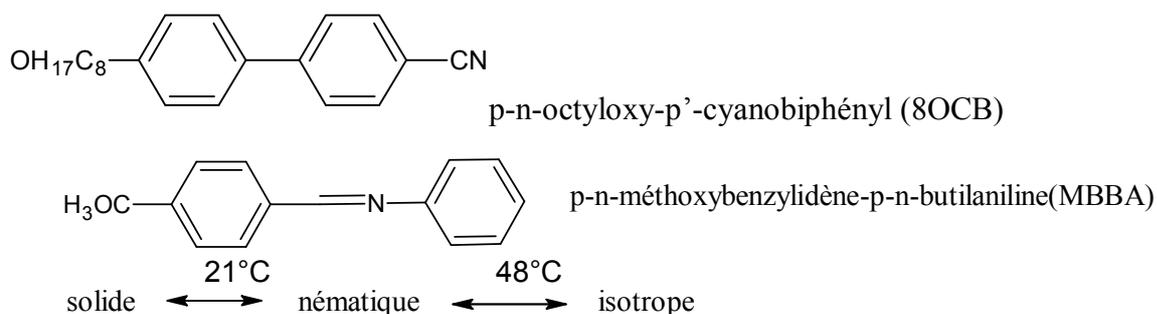
**Figure I.3) : Les formes moléculaires anisotropes qui peuvent présenter des phases cristaux liquides et exemples de formules chimiques: a) bâtonnet, b) disque et c) banane.**

Il y a deux grandes classes de cristaux liquides : thermotropes et lyotropes.

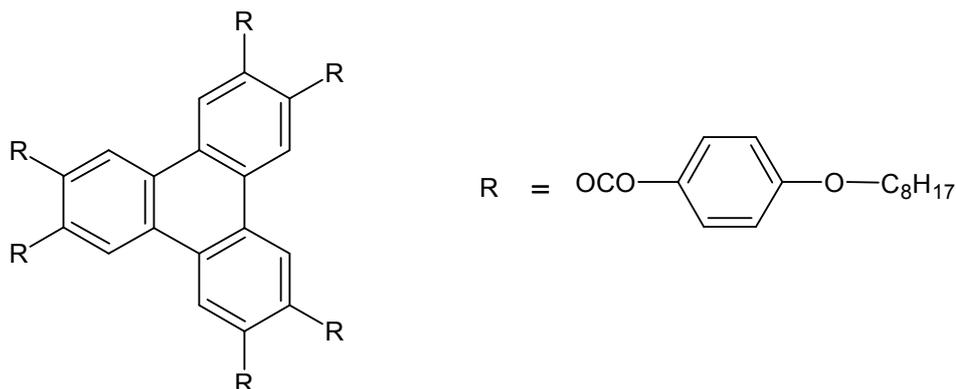
### I.2.1. Les cristaux liquides thermotropes :

Dans les cristaux liquides thermotropes, les changements de phases sont induits par des variations de température [4]. Pratiquement toutes les substances mésogènes connues aujourd'hui ont été obtenues par voie de synthèses.

Leur nombre est impressionnant : on dit qu'elles représentent environ 5% des produits organiques synthétisés [7,8]. Ils sont constitués de molécules organiques dont le cœur rigide formé de cycles aromatiques donne la forme générale du motif mésogène. Les molécules allongées (dites calamitiques), en forme de bâtonnets produisent généralement des phases nématiques et smectiques [4]. A titre d'exemple : le p-n-octyloxy-p'-cyanobiphényl (8OCB) et le P-n-méthoxybenzylidène-p-n-butylaniline (MBBA) :



Les molécules en forme de disques (discoïdes) génèrent plutôt des phases nématiques et colonnaires. Par exemple: le hexa4-octyloxybenzoate de triphénylène.



hexa4-octyloxybenzoate de triphénylène



### 1.2.2. Les cristaux liquides lyothropes :

Les changements d'états dans les lyothropes sont contrôlés par la dilution dans un solvant. Ils sont obtenus par mise en solution de molécules de tensioactifs (savons) dans un ou plusieurs solvants (eau ou huiles). Le motif mésogène est un assemblage supramoléculaire : les molécules amphiphiles de tensioactif s'organisent en film ou membrane séparant les parties aqueuse et hydrophobe. Selon leur topologie, ces films forment des micelles, des lamelles ou des cylindres qui peuvent s'ordonner en phase nématique, smectique ou colonnaire. La stabilité de ces structures dépend essentiellement des propriétés physiques du film de tensioactif (aire totale, élasticité,

courbure spontanée, tension de surface, etc.). Elle est même pilotée par la concentration des différentes espèces : tensioactif ou cotensioactif adsorbé directement sur le film (alcool à chaîne longue par exemple) comme le montre la (figure I.4).

Notons enfin que de tels films fluides peuvent former des structures organisées qui ne correspondent pas à la définition du cristal liquide :

-les *phases cubiques*, formées d'un réseau tridimensionnel de membranes connectées, sont des cristaux plastiques.

-les *microémulsions*, formées de micelles sphériques ou les phases éponges constituées d'une assemblée aléatoire isotrope de membranes, sont des liquides isotropes complexes [4].

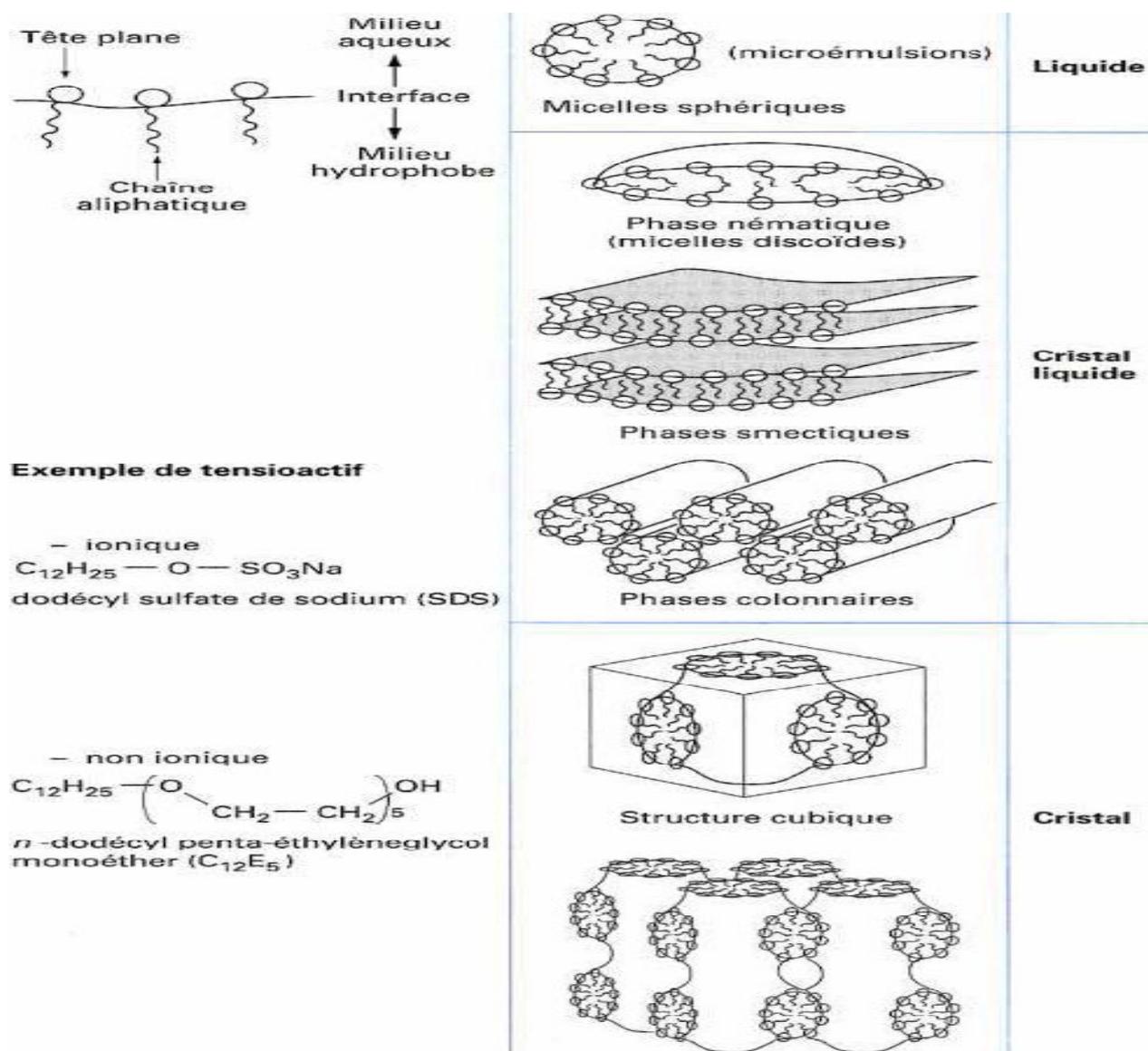


Figure I.4) Cristaux liquides lyotropes.

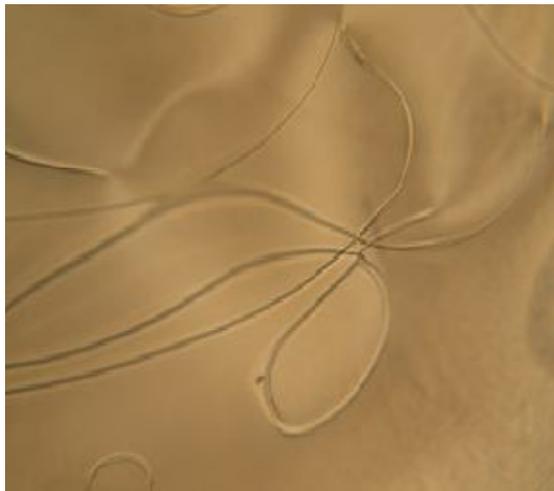
### I.3) La classification moderne des cristaux liquides :

Le cristal liquide peut se subdiviser en trois catégories (phases) suivant l'orientation et la disposition des molécules. Les principales mésophases sont les phases : nématique, cholestérique, smectique et colonnaire, ayant toutes des degrés d'ordre différent. Evidemment, toutes ces phases ne sont pas présentes chez tous les cristaux liquides en même temps [9,10].

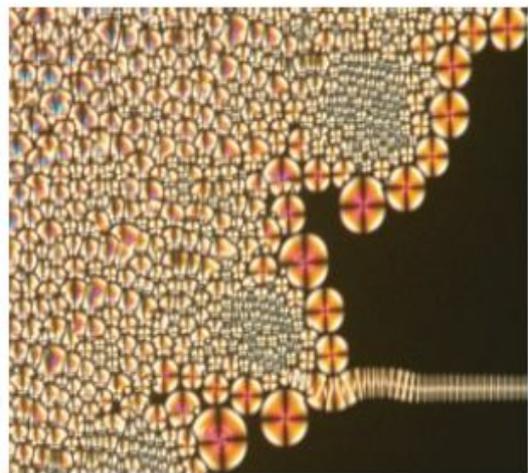
La classification de cristaux liquides de Friedel, basée sur des observations microscopiques des défauts qui apparaissent dans les cristaux liquides, relie la forme des défauts à l'orientation moléculaire. La **Fig. I-5** montre deux exemples parmi d'autres de cristaux liquides qui présentent sous microscope des aspects typiques très variés.

Dans les cristaux liquides nématiques, les défauts prennent la forme de fils qui flottent dans le liquide homogène (**Fig. I-5-a**). La présence des fils implique, à l'échelle moléculaire, une orientation parallèle des molécules.

Dans les smectiques, la présence des domaines en « coniques focales » conduit à l'idée d'une organisation moléculaire par couches d'épaisseur égale à la taille d'une molécule, comme la membrane d'une bulle de savon (**Fig. I-5-b**) [11].



a) défauts de type filaments dans un cristal liquide nématique



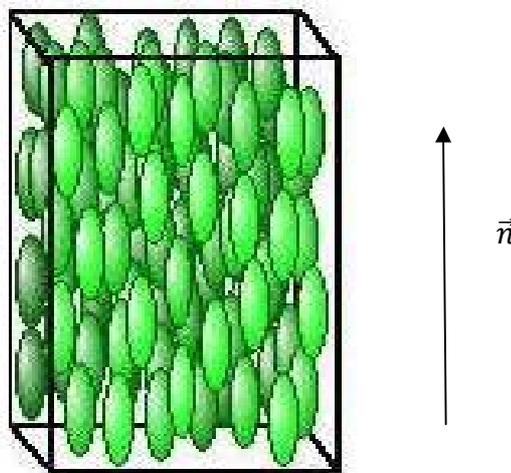
b) domaines en coniques focales dans un smectique de type A

**Figure I.5) : Vue sous microscope polarisant de textures avec des défauts typiques dans un cristal liquide nématique ou smectique.**

#### I.3.1. La phase nématique (N)

La première phase que l'on peut observer lorsqu'on part de la phase liquide et que l'on diminue la température est la phase nématique. Cette phase est la plus connue, la plus simple et aussi celle que l'on retrouve le plus souvent dans les cristaux liquides. Les centres de gravité des molécules dans cette phase ne présentent aucun ordre de position, par contre les molécules

possèdent un ordre d'orientation à longue distance (**Fig. I.6**). En effet, leur grand axe est parallèle à une direction moyenne définie par le vecteur directeur  $\vec{n}$  [9,10].

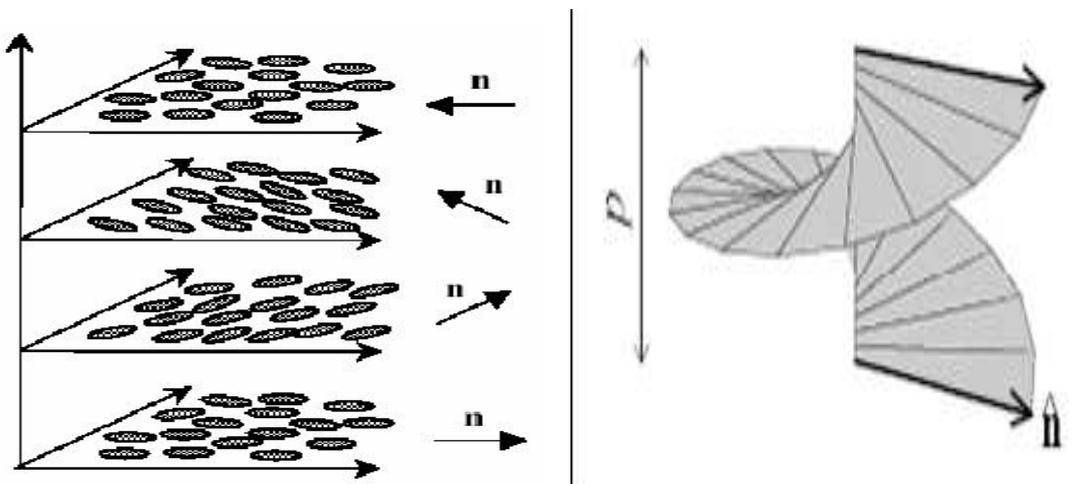


**Figure I.6) : Disposition des molécules dans la mésophase nématique  $N$ .**

### I. 3.2. La phase cholestérique ( $N^*$ ):

Les cristaux liquides cholestériques sont aussi appelés « nématiques chiraux » étant donné qu'ils sont composés de molécules nématiques ayant la particularité de posséder un centre chiral. Ce centre chiral produit des forces intermoléculaires qui alignent les molécules avec un léger angle entre elles. Ceci mène à la création d'une structure hélicoïdale : l'axe directeur tourne progressivement le long d'un axe perpendiculaire que l'on appelle l'axe hélicoïdal.

Par conséquent en présence de cette chiralité, un ordre nématique acquiert une torsion spontanée de pas  $p$  et d'axe perpendiculaire au directeur. C'est cet ordre nématique chiral qui forme cette phase cholestérique (du nom des esters de cholestérol, naturellement chiraux où il fut observé pour la première fois) [10].



**Figure I.7 : a) Structure de la phase cholestérique, b) Orientation du directeur dans une phase cholestérique en fonction du pas de l'hélice.**

### I. 3. 3. Les phases smectiques (S) :

Les mésophases smectiques (S) sont nombreuses et elles se caractérisent par un ordre lamellaire, nous ne présentons que la phase smectique A (SA), la phase smectique C (SC) et la phase smectique C chirale ( $S^* C$ ). Les plus utilisées de ces phases sont (SA) et (SC), dans ces deux cas les molécules sont organisées comme en phase nématique mais présentent en plus une organisation en couches parallèles et équidistantes [9,10].

#### I.3.3.1. La mésophase smectique A (SA) :

Le vecteur directeur  $\vec{n}$  est parallèle à la normale aux plans des couches  $\vec{N}$ , la distance intercouches est en général proche de la longueur d'une molécule (Fig. I.8).

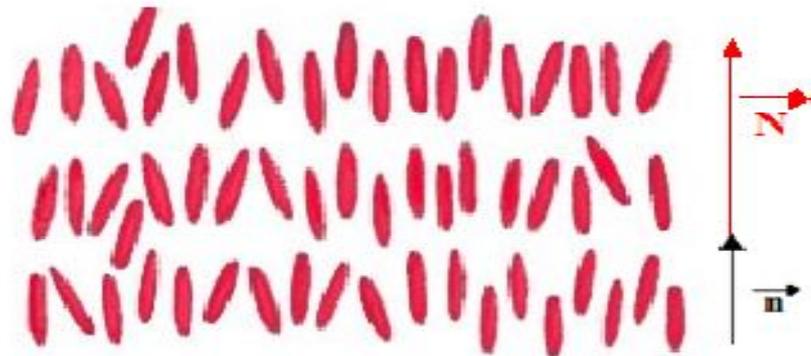


Figure I.8) : Disposition des molécules dans la mésophase smectique A (SA).

#### I.3.3.2. La mésophase smectique C (SC) :

Le vecteur directeur  $\vec{n}$  est incliné d'un angle  $\Theta$  par rapport à la normale aux couches (Fig. I.9).



Figure I.9) : Disposition des molécules dans la mésophase smectique C (SC).

### I.3.3. La mésophase smectique C chirale ( $S^*C$ ) :

la phase ( $S^*C$ ) est caractérisée par une inclinaison des molécules d'un angle  $\theta$  par rapport à la normale des couches comme la phase ( $SC$ ) et une variation de l'angle azimutal de couche en couche formant un arrangement en hélice (Fig. I.10).

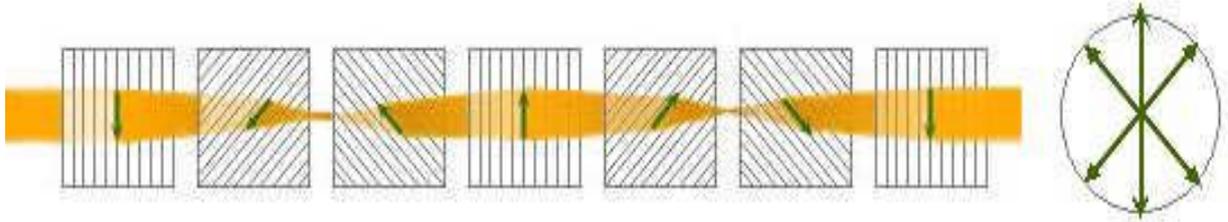


Figure I.10) : Disposition des molécules dans la mésophase smectique C chirale ( $S^*C$ ).

### I.3.4. La phase colonnaire :

Dans l'état de cristal liquide, les disques sont empilés en colonnes et les colonnes forment un réseau régulier. A l'intérieur de la colonne, les disques gardent une certaine liberté de mouvement qui varie selon le type de phase cristal liquide. Ils perdent cette liberté pendant la cristallisation. L'état cristallin peut être soit d'une structure totalement différente, soit d'une structure colonnaire très semblable, qui se distingue de la phase cristal liquide essentiellement par la place et l'orientation bien définie de chaque molécule[9,10].

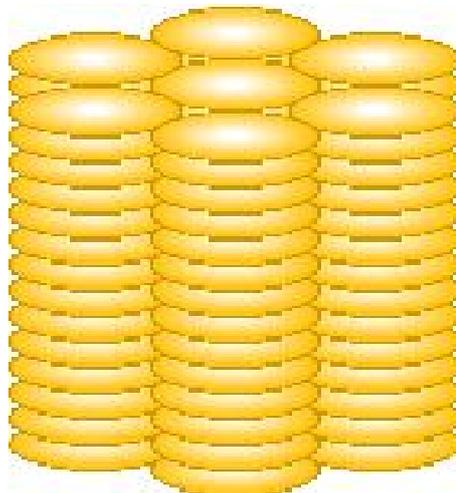


Figure I.11) : Disposition des molécules dans la mésophase colonnaire.

## I.4. Propriétés des cristaux liquides :

### I.4.1. propriétés thermodynamiques :

Le rôle de la température (qui peut briser les liaisons) est primordial sur l'existence de mésophases qui n'est possible, pour un corps pur, que dans une gamme de température assez peu étendue, et quelquefois hors des valeurs courantes. A titre d'exemples pour pouvoir réaliser des dispositifs comprenant du MBBA et du 8OCB, cités précédemment, il faut avoir recours à des mélanges eutectiques. Le 8OCB présente une phase nématique dans une gamme de température entre 67 °C et 80 °C et le MBBA est nématique entre 21°C et 48 °C.

Aucun de ces produits, pris individuellement, ne permet donc de réaliser un dispositif ayant une gamme de fonctionnement raisonnable. Leur mélange dans les proportions eutectiques (environ 35% de 8OCB) permet d'élargir la gamme de fonctionnement au domaine 5 à 50 °C. Ainsi en mélangeant plusieurs corps peut on obtenir des produits présentant des caractéristiques de mieux en mieux adaptées aux applications voulues, aussi bien pour les propriétés thermodynamiques que pour toutes les autres [12].

### I.4.2. propriétés mécaniques

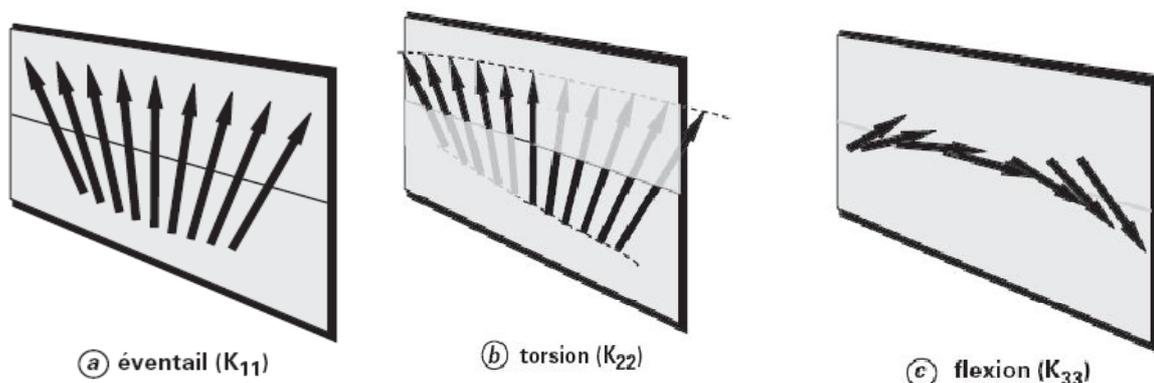
Les propriétés mécaniques d'un cristal liquide ont évidemment une grande importance pour la performance des dispositifs incorporant ce matériau. Le cristal liquide peut être considéré

comme un fluide incompressible dans les cas courants. Les deux grandeurs importantes sont l'élasticité et la viscosité.

#### I.4.2. 1. L'élasticité :

Provient de l'interaction entre les molécules. Elle dépend de la température qui provoque le déplacement du fluide et la déformation en éventail, en torsion, et en réflexion du cristal liquide.

Comme le montre la **Figure I.12** [11].



**Figure I.12) Trois types de déformations possibles d'un cristal liquide nématique.**

**I.4.2.2. La viscosité :** [12]

Intervient dans la dynamique du mouvement du cristal fluide. Les températures inférieures à 0° impliquent une grande viscosité et de performances médiocres pour les cristaux liquides utilisés dans afficheurs de visualisation. Pour les nématiques, les valeurs de la viscosité courantes sont de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  Pa.s à température ambiante.

**I.4.3. Propriétés électrique et optiques des cristaux liquides:**

Les propriétés de symétrie cylindrique des phases cristal liquide leur confèrent, dans la plupart des cas, des caractéristiques d'anisotropie particulières. Les principales grandeurs électriques et optiques dépendent de deux directions, l'une suivant l'axe de symétrie et l'autre perpendiculaire à cet axe. Les grandeurs les plus étudiés sont :

**I.4.3.1. La Susceptibilité magnétique :**

Les champs magnétiques permettent l'alignement des couches du cristal liquide. Ils sont généralement utilisés pour mesurer les caractéristiques des matériaux mésogènes.

**I.4.3.2. La permittivité :**

Les valeurs de  $\epsilon$  sont en pratique de l'ordre de  $5 \epsilon_0$  à  $20 \epsilon_0$  ( $\epsilon_0$  permittivité du vide). Elle se relie aux caractéristiques des molécules des matériaux du cristal liquide, telles que le moment dipolaire.

**I.4.3.3. L'indice de réfraction :**

Les valeurs des indices de réfraction sont de l'ordre de 1,2 à 1,6. Les cristaux liquides présentent une grande biréfringence, ce qui augmente les champs d'application de ces derniers.

**I.4.3.4. La conductivité électrique :**

Les valeurs de conductivités électriques sont de l'ordre de  $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ . Les cristaux liquides peuvent être considérés comme des isolants.

# Chapitre II

## II -Quelques Synthèses de cristaux liquides

### II.1) Historique

La recherche de nouveaux produits s'est organisée dès les années 1960 à cause de l'intérêt industriel soulevé par les premiers afficheurs. Les premiers cristaux liquides ayant une phase nématique à température ambiante étaient des bases de Schiff, dont le MBBA qui était le produit représentatif (4-méthoxy-benzylidène- 4'-butyl aniline), synthétisé en 1969 par Hans Kelker au compte de Hoechst [11].

Ces produits ont été rapidement remplacés par les phénylbenzoates. En concentrant ses efforts sur les composants à forte anisotropie diélectrique positive, George Gray créa en 1970 les cyanobiphényles. Ces produits comptent parmi les premiers cristaux liquides ayant une très bonne stabilité chimique et une plage nématique au voisinage de la température ambiante. Ils possèdent en outre une forte anisotropie diélectrique, ce qui a permis de réduire le niveau des tensions de commande. Il possède une plage nématique de + 24 à + 35 ° C et une forte anisotropie diélectrique (+ 16). Il constitue une référence dans la plupart des études.

Quelques années plus tard, le groupe de Rudolph Eidschink synthétisa pour Merck les familles des phényle- cyclohexanes (PCH) et des bicyclohexanes (CCH), composants ayant une anisotropie moins accentuée mais une très faible viscosité. Ces composants sont toujours au centre de l'offre commerciale de Merck qui est devenu au cours des années le plus grand producteur mondial de cristaux liquides.

La simple présence de l'atome de fluor à côté du groupe polaire cyano (nitrile) en empêchant la dimérisation permet d'augmenter Fortement l'anisotropie diélectrique sans trop changer la viscosité. Pratiquement, il existe des schémas de synthèse pour la plupart des composants imaginables. Seules quelques règles simples s'appliquent dans l'industrie pour leur choix : les propriétés du produit et la facilité de fabrication.

Le remplacement dans les années 1990 des substituants polaires de type nitrile (cyano) par des atomes de fluor a permis de diminuer considérablement la conductivité électrique des cristaux liquides. La résistivité est passée de  $10^{+11}$  à  $10^{+13} \Omega \cdot \text{cm}$ . Cela a permis leur utilisation dans les afficheurs à adressage actif [11].

### II.2) Procédure de synthèse

La synthèse des cristaux liquides cholestériques se fait généralement par estérification de l'alcool secondaire au moyen d'anhydride ou de chlorure d'acide en présence d'une base. De nombreux auteurs ont rapporté pour un même composé des températures de changement d'état qui diffèrent suivant le mode de préparation. Notons de plus que ces températures dépendent

de la pureté des produits. De nombreux auteurs préconisent de recrystalliser le produit autant de fois que nécessaire jusqu'à obtention de températures de changement d'état fixes. Ces recrystallisations pouvant généralement varier de trois à cinq. Les mesures des différentes températures de transition entre états peuvent être réalisées facilement en plaçant un peu de produit dans un tube capillaire et en chauffant ce dernier au moyen d'un dispositif permettant une lecture et un réglage précis de la température (appareil dédié, tube de Thiel...). Le banc Koeffler pourra être utilisé, mais de façon bien moins pratique [13].

### II. 3) Synthèse des esters de cholestéryle :

Dans cette synthèse le léger excès de chlorure de benzoyle (1,3 eq) doit être utilisé pour compenser la dégradation partielle du produit. En effet, une partie du chlorure s'hydrolyse en acide. L'excès permet de compenser cette dégradation.

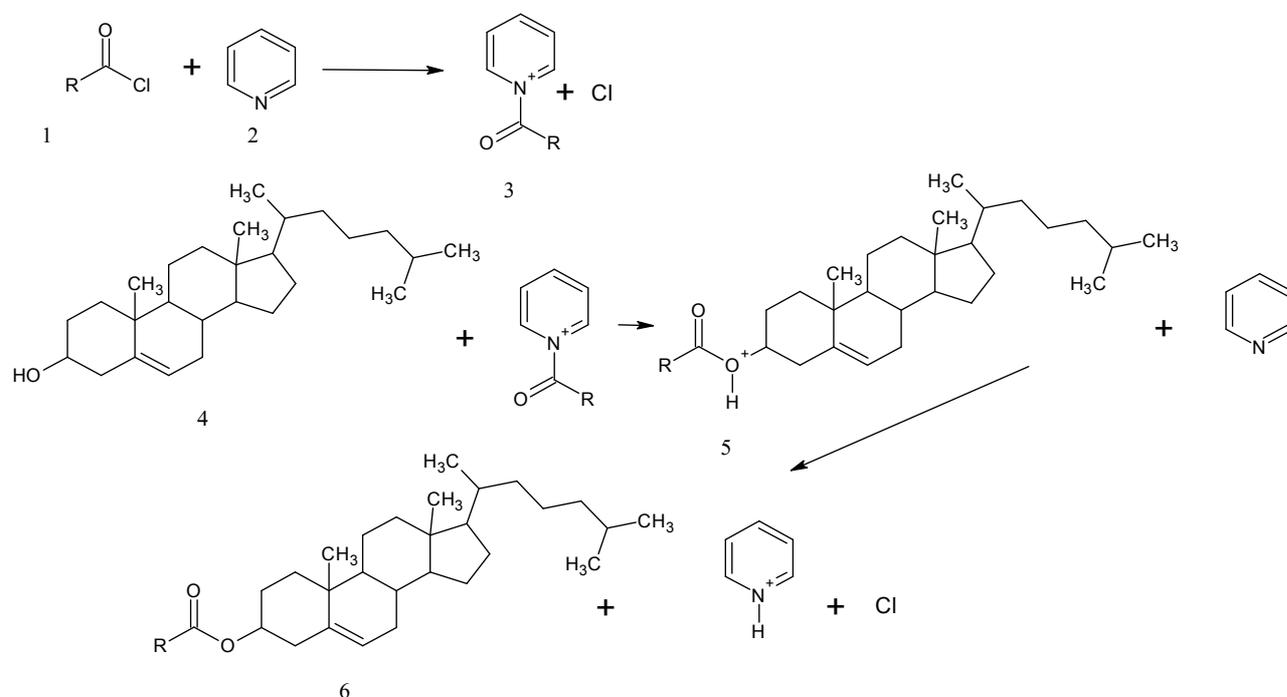


Figure. II.1) Schéma de synthèse des esters de cholestéryle.

La réaction se déroule suivant le mécanisme suivant :

Dans un premier temps, l'azote de la pyridine **2** réagit en tant que nucléophile sur le chlorure d'acide **1** pour former le sel de pyridinium correspondant **3**. En raison de la charge positive portée par l'azote, le groupe carbonyle est plus électrophile que celui du chlorure d'acide et réagira plus rapidement avec l'alcool du cholestérol **4**. Lors de cette réaction, la pyridine est libérée. Elle va alors réagir en tant que base pour piéger HCl libéré.

En fin de réaction, le retour à température ambiante entraîne la précipitation de l'ester qui est récupéré par filtration. Ensuite la précipitation du produit par refroidissement et Par

recristallisation. Les esters sont obtenus sous forme cristalline (ou amorphe pour l'acétate) Tous les esters des cholestéryles sont généralement obtenus avec de bons rendements [13].

#### II.4) Synthèse du *p*-*n*-méthoxybenzylidène-*p*-*n*-butylaniline (MBBA) :

La synthèse du MBBA fait intervenir la formation d'une imine par réaction entre un aldéhyde et une aniline. Le composé obtenu, en raison de la double conjugaison par les cycles aromatiques de par et d'autre de l'imine, possède une bonne stabilité vis-à-vis de l'eau [14].

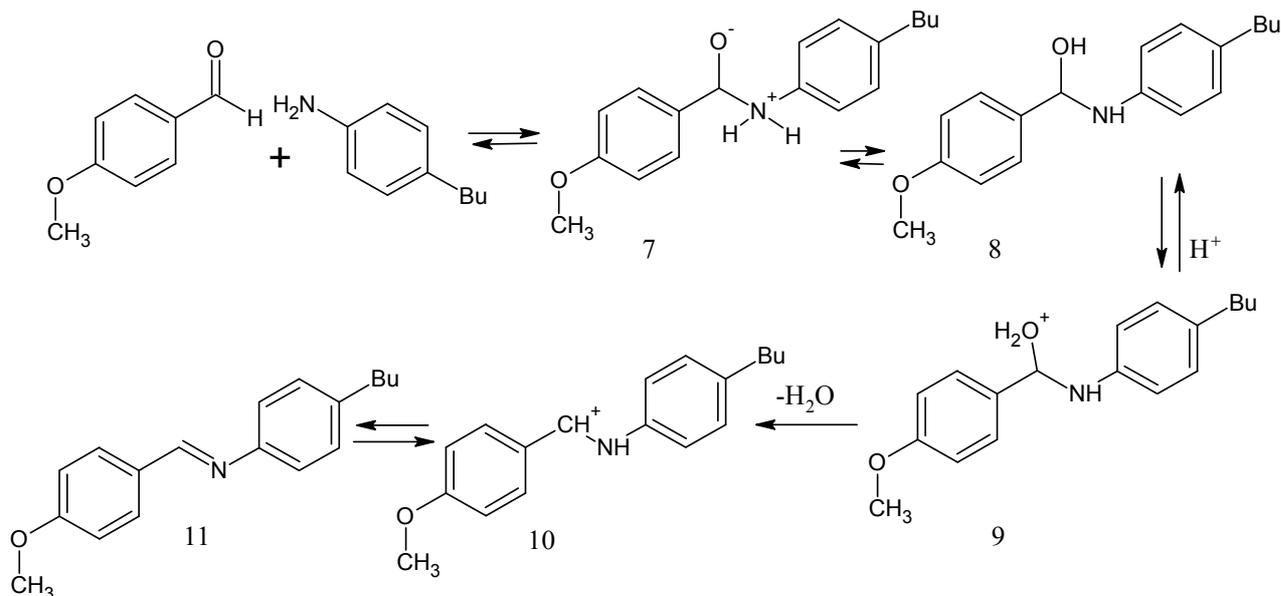


Figure II.2.) Schéma de synthèse du MBBA.

La réaction se déroule selon le mécanisme suivant :

L'aniline attaque l'aldéhyde pour donner un intermédiaire zwitterionique 7 qui subit une prototropie pour donner 8. Ce composé va se protonner et l'élimination d'eau conduit à 10. L'élimination d'un proton permet de former l'imine 11. L'éthanol est un bon solvant permettant de dissoudre toutes les espèces en présence. Dès le mélange des réactifs, le milieu réactionnel se colore en jaune, indiquant la présence d'une réaction. La distillation de l'éthanol en fin de manipulation permet d'éliminer l'eau contenue dans le milieu. En effet, lors de la réaction, de l'eau est produite, capable d'hydrolyser l'imine formée pour redonner l'aldéhyde. L'éthanol formant un azéotrope avec l'eau, sa distillation permet d'éliminer toute l'eau formée et donc de déplacer définitivement les différents équilibres vers la formation de l'imine. En fin de distillation, le milieu se présente sous la forme d'un liquide trouble, le cristal liquide. Le MBBA est liquide à température ambiante (point de fusion d'environ 18°C pour le composé pur). La présence d'impuretés diminue encore plus la température de fusion. Le MBBA se présente sous la forme d'un solide en dessous de 18°C, liquide nématique entre 18 et 40°C et liquide au dessus de 40°C.

## II. 5) Synthèse d'une imine plus complexe

Cette synthèse se déroule en trois étapes :

### II.5.1. Formation du chlorure d'acide (1<sup>ère</sup> étape) :

La formation du chlorure d'acide de l'acide 4-butoxybenzoïque est ici réalisée par le chlorure de thionyle

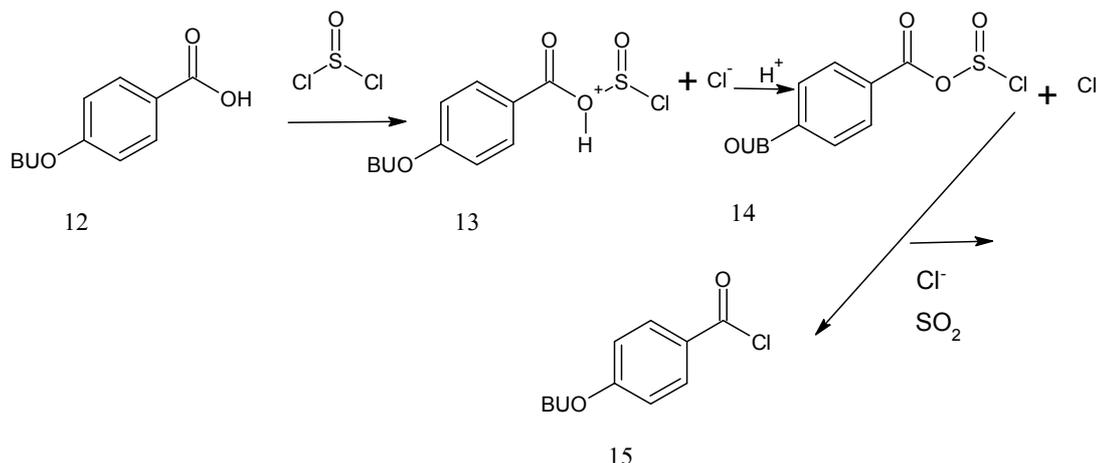


Figure II.3.) Vois classique de synthèse du chlorure d'acide.

La réaction classique se déroule selon le mécanisme suivant :

L'acide **12** réagit avec le chlorure de thionyle SOCl<sub>2</sub> pour donner **13** avec élimination d'un ion chlorure. La déprotonation de **13** conduit à **14**. L'attaque d'un ion chlorure sur **14** permet de former le chlorure d'acide **15** avec élimination de SO<sub>2</sub>. D'autres agents de chloration existent, tels PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub> ou encore le chlorure d'oxalyle (COCl)<sub>2</sub>. Les deux premiers présentent l'inconvénient de générer des dérivés phosphorés comme sous produits qu'il faut éliminer. Le chlorure d'oxalyle génère quant à lui du monoxyde de carbone.

Lors de l'ajout du diméthylformamide en quantité catalytique, il y a alors formation in-situ du complexe de Vilsmeier-Haack selon la séquence suivante : addition nucléophile du diméthylformamide sur SOCl<sub>2</sub> pour donner **16**. L'addition d'un ion chlorure conduit à **17**. L'élimination d'un ion chlorure et de SO<sub>2</sub> conduit au complexe de Vilsmeier-Haack **18**[15].

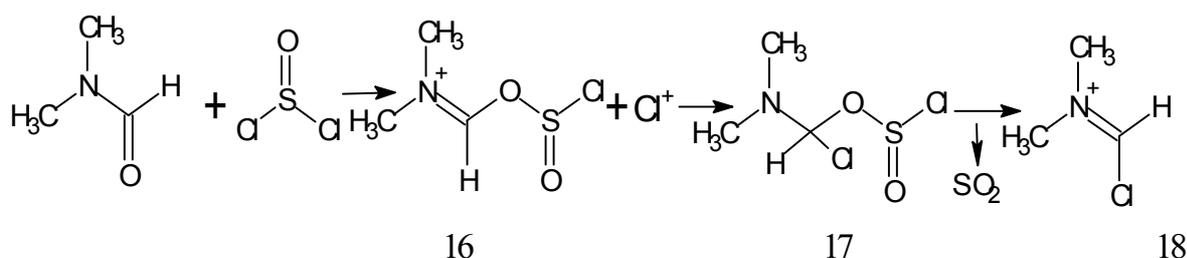
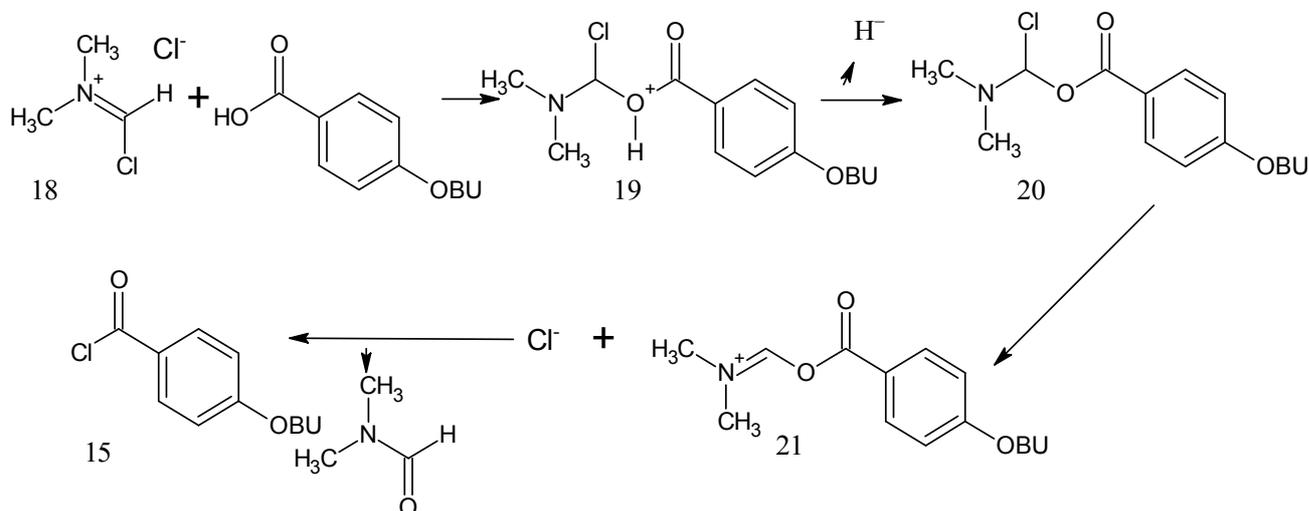


Figure II.4) Séquence de formation au complexe de Vilsmeier-Haack.

Le complexe **18** subit l'attaque nucléophile de l'acide carboxylique pour donner **19** qui après déprotonation conduit à **20**. L'élimination d'un ion chlorure donne **21**. L'addition d'un chlorure sur **21** conduit au chlorure d'acide **15** avec régénération du diméthylformamide, expliquant sa présence en quantité catalytique.

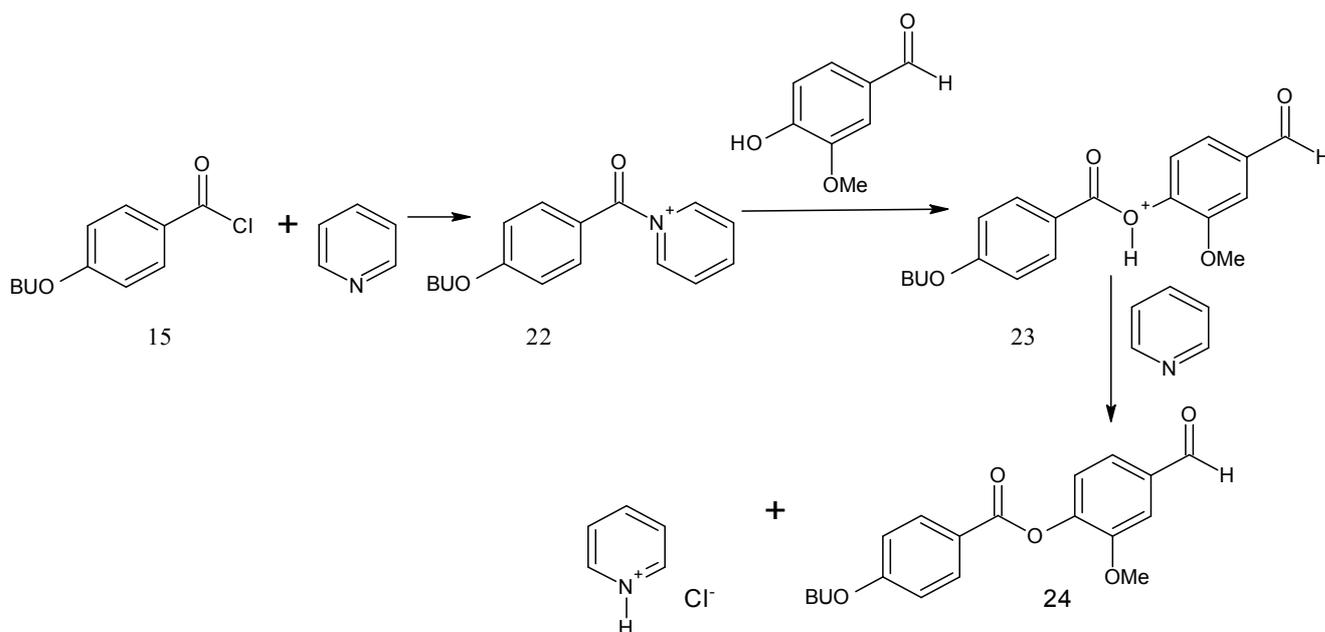


**Figure II. 5) Schéma de formation du chlorure d'acide en présence de DMF.**

L'intérêt de passer par ce complexe est sa meilleure réactivité face à un nucléophile (l'acide carboxylique) que le chlorure de thionyle. La réaction est ainsi plus rapide et plus propre [15].

### II.5.2.: Formation de l'ester par réaction entre le chlorure d'acide et le phénol (2<sup>ème</sup> étape) :

L'ester est formé par réaction entre le chlorure d'acide et le groupe phénol de la vanilline.

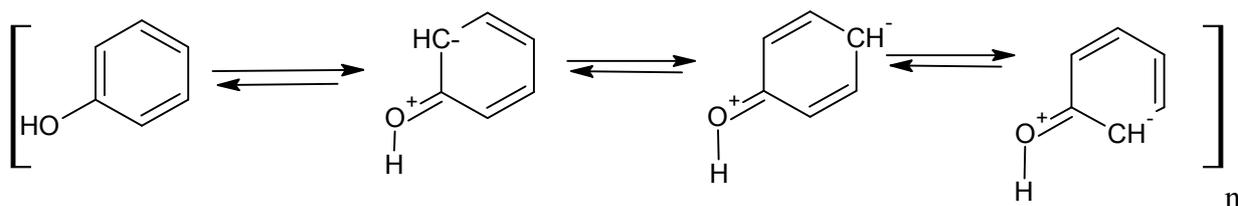


**Figure. II .6) Schéma de Formation de l'ester.**

La réaction se déroule selon le mécanisme suivant :

Le chlorure d'acide **15** réagit avec la pyridine pour donner le sel de pyridinium **22**. Ce dernier subit l'attaque du phénol de la vanilline pour donner **23** qui est finalement déprotonné par la pyridine pour conduire à l'ester **24** (4-formyles-2-méthoxyphényl 4-butoxybenzoate).

Il est ici nécessaire d'utiliser un chlorure d'acide au lieu d'un acide classique comme cela peut être le cas lorsque l'on utilise des alcools. En effet, les phénols sont moins nucléophiles que les alcools et donc moins réactifs pour les estérifications. Ceci est dû à la délocalisation des électrons du groupe phénol sur le noyau aromatique comme le montrent les formes mésomères suivantes :



L'hydroxyle n'ayant plus qu'une charge positive partielle, il sera moins nucléophile qu'un alcool classique (qui ne peut voir ses électrons délocalisés) [15].

### II.5.3. Formation de l'imine : (*E*)-2-méthoxy-4-((4-méthoxyphénylimino) méthyle) phényle 4-butoxybenzoate (3<sup>ème</sup> étape):

Le composé **24** est mis à réagir avec la *p*-anisidine (4-méthoxyaniline) pour former l'imine finale.

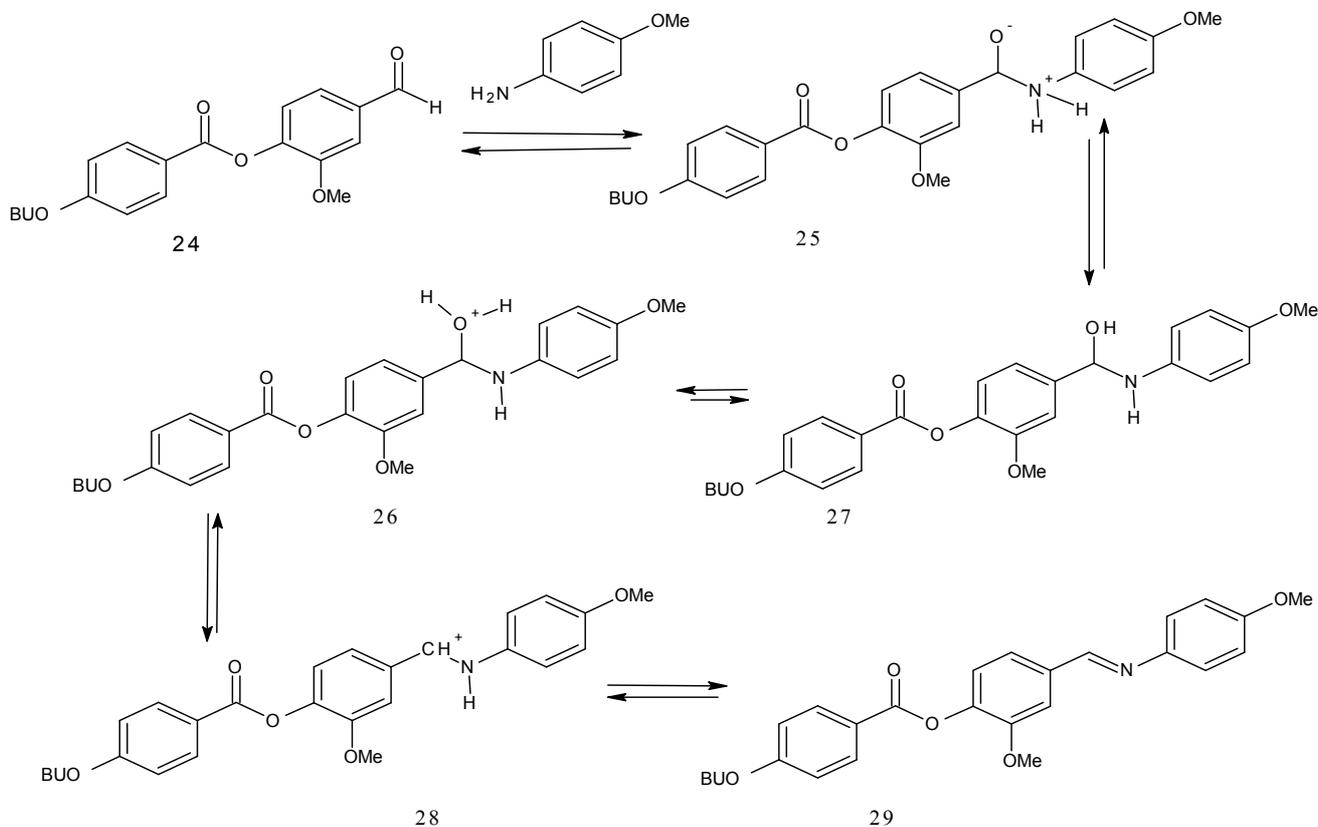


Figure. II .7) Schéma de formation de l'imine.

La réaction se déroule comme ceci :

Attaque nucléophile de l'aniline sur l'aldéhyde pour donner **25** qui va subir une réaction de prototropie conduisant à **26**. Celui-ci va ensuite se déshydrater pour donner le carbocation **28** (stabilisé par mésomérie avec le groupe benzylique). La déprotonation finale permet de former l'imine **29** (E)-2-méthoxy-4-((4-méthoxyphénylimino) méthyle) phényle 4-butoxybenzoate [15].

### II.6. Synthèse des dendrons poly (aryle esters) [16]

La synthèse des dendrons poly (aryl esters) est réalisée en utilisant la méthode de synthèse convergente. Dans cette partie, nous allons décrire, tout d'abord, la synthèse du mésogène chiral puis les synthèses des dendrons poly (aryl esters) de générations zéro, une et deux.

#### II.6.1.Synthèse du mésogène chiral :

Cette synthèse se déroule en deux étapes :

##### 1<sup>ère</sup> étape :

Le 4,4-di hydroxyde phényle est estérifié avec le 1-Bromo-octane en présence de KOH pour conduire au composé **5**. Ce-dernier est estérifié avec l'acide 4-benzyloxybenzoïque par la réaction d'estérification de Steglich en présence de *N, N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et *p*-toluène sulfonate de diméthyles aminopyridinium (DPTS) pour mener au composé **6**. La déprotection du groupe benzyloxy du composé **6** en présence de Pd/C à 4 bars d'hydrogène donne le composé **7**.

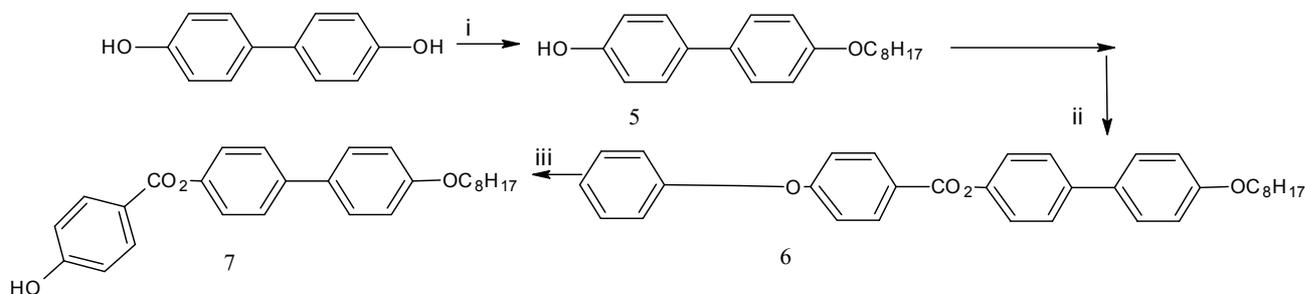


Figure .II.8) Schéma de synthèse de 1<sup>ère</sup> étape.

*i) 1-Bromo-octane, KOH, EtOH, reflux; ii) acide 4- benzyloxybenzoïque, DCC, DPTS, 4-ppy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ; iii) H<sub>2</sub> 4 bars, Pd/C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH, T. A.*

##### 2<sup>ème</sup> étape :

L'éthérification entre le (S)-(+)-1-Bromo-2-méthylbutane et le 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle en présence de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans le butanone conduit au composé **8**. Puis, la deuxième fonction phénol est éthérifiée avec le 6-bromohexanol et mène au composé **9** qui est ensuite saponifié dans un mélange NaOHaq /EtOH à reflux pour donner **10**. Enfin, le mésogène **11** est obtenu par l'estérification entre **10** et **7** en présence de DCC et DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec à température ambiante [16].

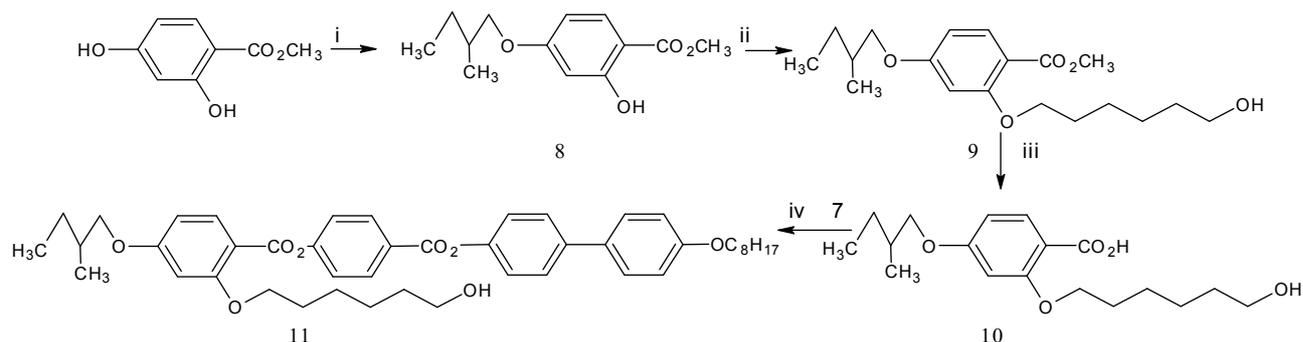


Figure .II.9) Schéma de 2<sup>ème</sup> étape de synthèse de mésogène.

*i) (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 18C6, butanone, reflux; ii) 6-bromohexanol, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI, DMF, 120°C; iii) NaOH 11M, EtOH, reflux; iv) DCC, DPTS, 4-ppy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, T. A.*

### II.6.2. Synthèse du dendrons poly (aryle ester) de première génération :

#### 1<sup>ère</sup> étape :

L'éthérisation de Williamson entre le 10-bromodécanol et l'acide 4-hydroxy benzoïque en présence de NaOH conduit au composé 12.

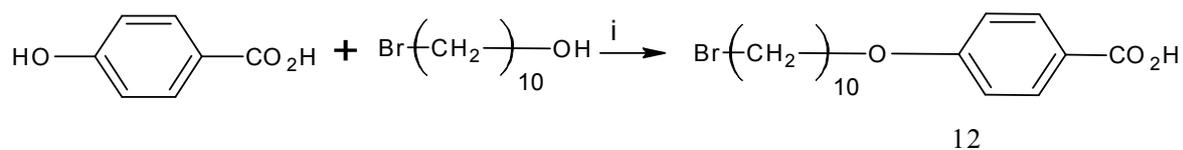


Figure. II.10) Schéma de l'éthérisation de Williamson en présence de NaOH.

*i) 10-bromodécanol, NaOH 4N, EtOH, reflux,*

#### 2<sup>ème</sup> étape :

La fonction phénol du 5-hydroxyisophtalate de diméthyle est protégée par la réaction d'éthérisation de Williamson avec le bromure de benzyle en présence de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 18C6 dans l'acétone à reflux et conduit au composé 13. Ensuite, la saponification des fonctions esters dans un mélange KOH/MeOH à reflux donne 14.

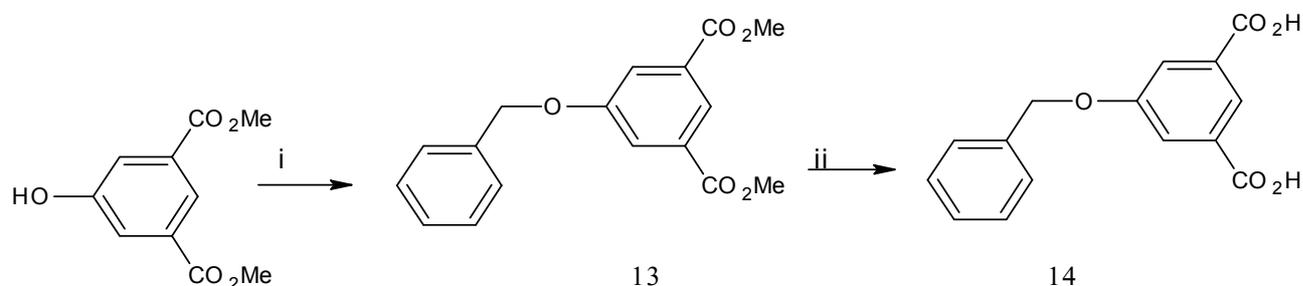
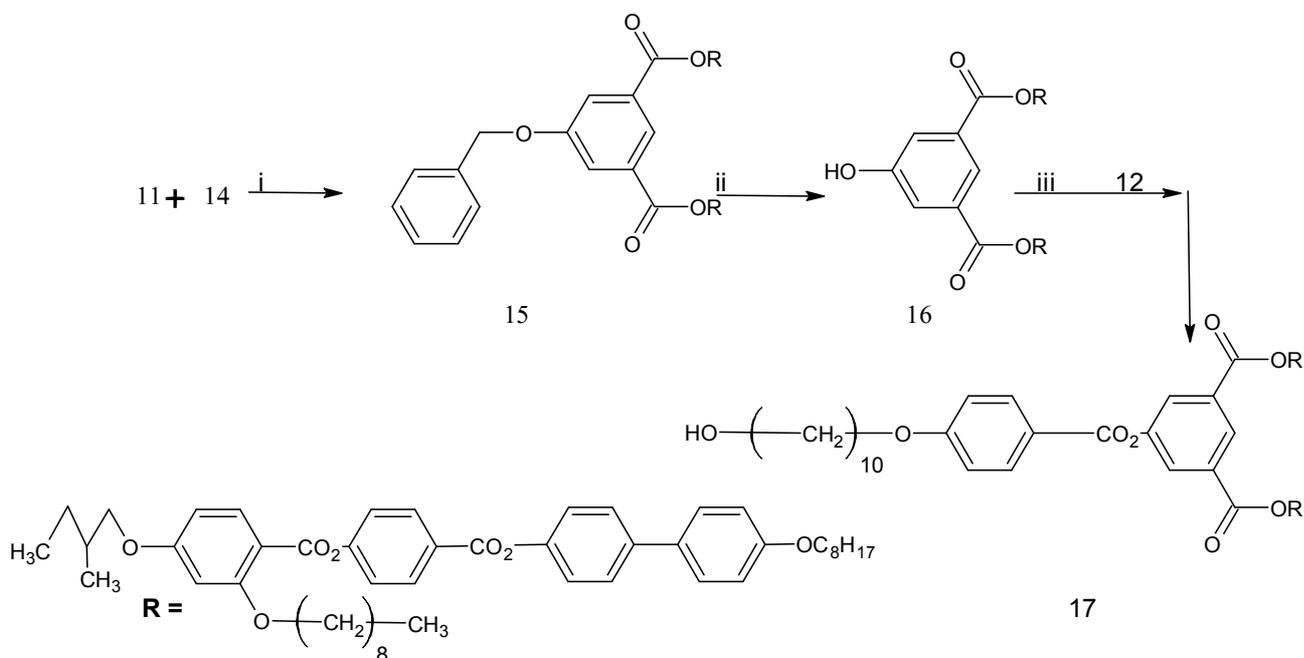


Figure. II.11) Schéma de l'éthérisation de Williamson en présence de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 18C6 et la saponification des fonctions esters.

*i) Bromure de benzyle, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 18C6, acétone, reflux, ii) KOH, MeOH, reflux.*

*3<sup>ème</sup> étape :*

L'estérification entre **11** et **14** en présence de DCC et DPTS conduit au composé **15**. La déprotection du groupe benzyle du composé **15** en présence de Pd/C à 4 bars d'hydrogène mène au composé **16**. Le composé **17** est enfin obtenu en estérifiant la fonction phénol avec l'acide 4-(10-hydroxydécyl) benzoïque **12** en présence de DCC et DPTS [16].



**Figure. II.12) Schéma de l'estérifiant la fonction phénol avec l'acide 4-(10-hydroxydécyl) benzoïque en présence de DCC et DPTS.**

*i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T. A; ii) H<sub>2</sub> 4 bars, Pd/C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH, T. A; iii) DCC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, T. A [17].*

**II.6.3. Synthèse du dendron poly (arylester) de deuxième génération**

La synthèse du dendron de deuxième génération **20** est présentée dans le **Figure. II.13**. Sur le même principe que la synthèse du dendron de première génération, l'estérification entre **14** et **16** en présence de DCC et DPTS mène au composé **18**. La déprotection du groupe benzyle par la réaction d'hydrogénation en présence de Pd/C dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH conduit au composé **19**. Enfin, la fonction phénol est estérifiée avec l'acide 4-(10-hydroxydécyl) benzoïque **12** pour donner **20**. [16].

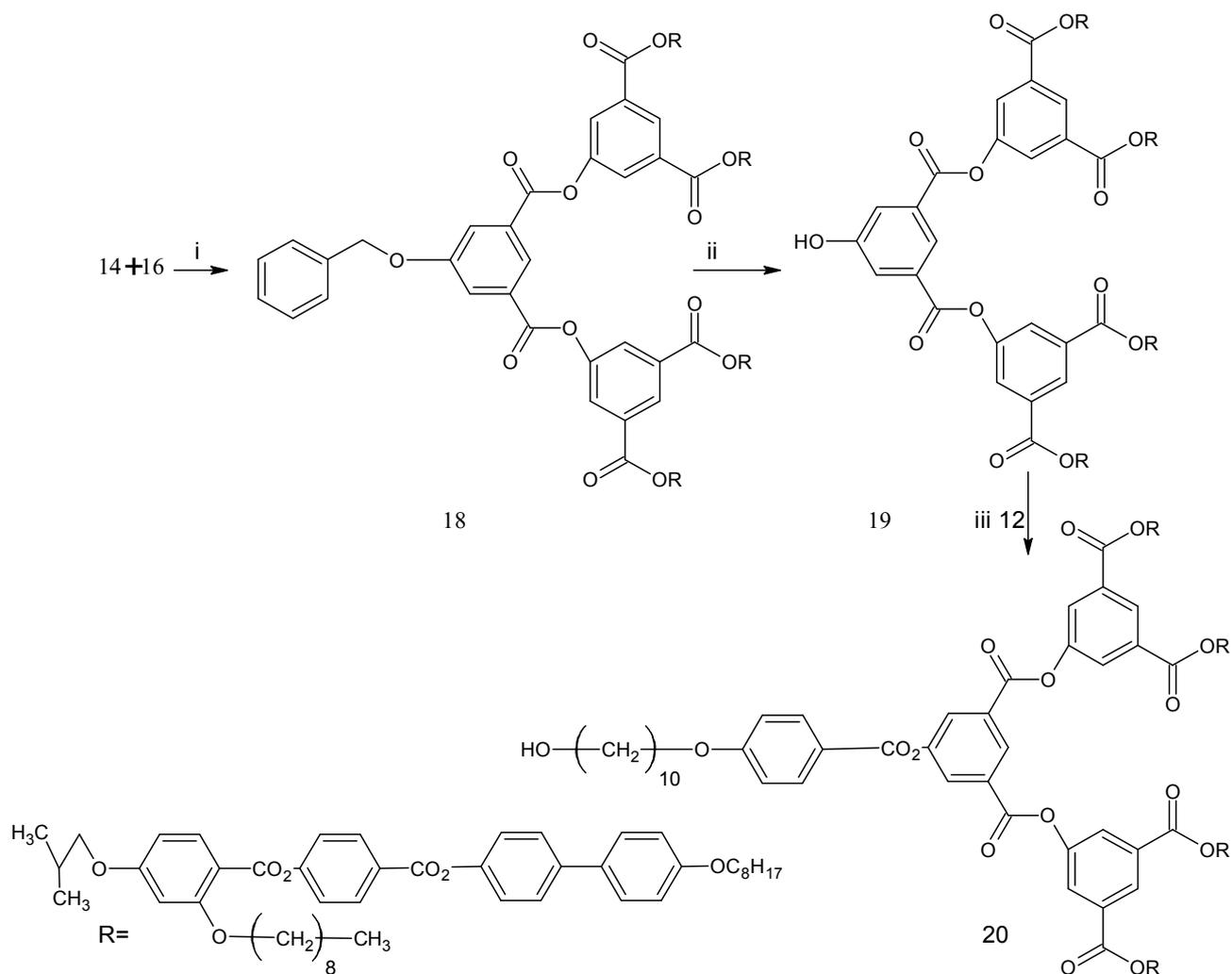


Figure. II.13) Schéma de synthèse du dendron de 2<sup>ème</sup> génération.

i) DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , T. A; ii)  $\text{H}_2$  4 bars, Pd/C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ , T.A; iii) DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, T. A

#### II.6.4. Synthèse du dendron poly (aryl ester) de génération 0.

Le composé **23** est considéré comme un dendron de génération 0. La synthèse de ce composé est présentée dans le **Figure. II.14**. L'estérification entre **11** et l'acide 4-(tert-butyl dimethylsilyloxy) benzoïque en présence de DCC et DPTS conduit au composé **21**. La déprotection du groupe silyle par la réaction avec  $\text{Zn}(\text{BF}_4) \cdot 2 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$  dans un mélange THF/ $\text{H}_2\text{O}$  à 50°C donne **22**. Enfin, le composé **23** est obtenu par la réaction d'estérification entre **22** et **12** en présence de DCC et DPTS [16].

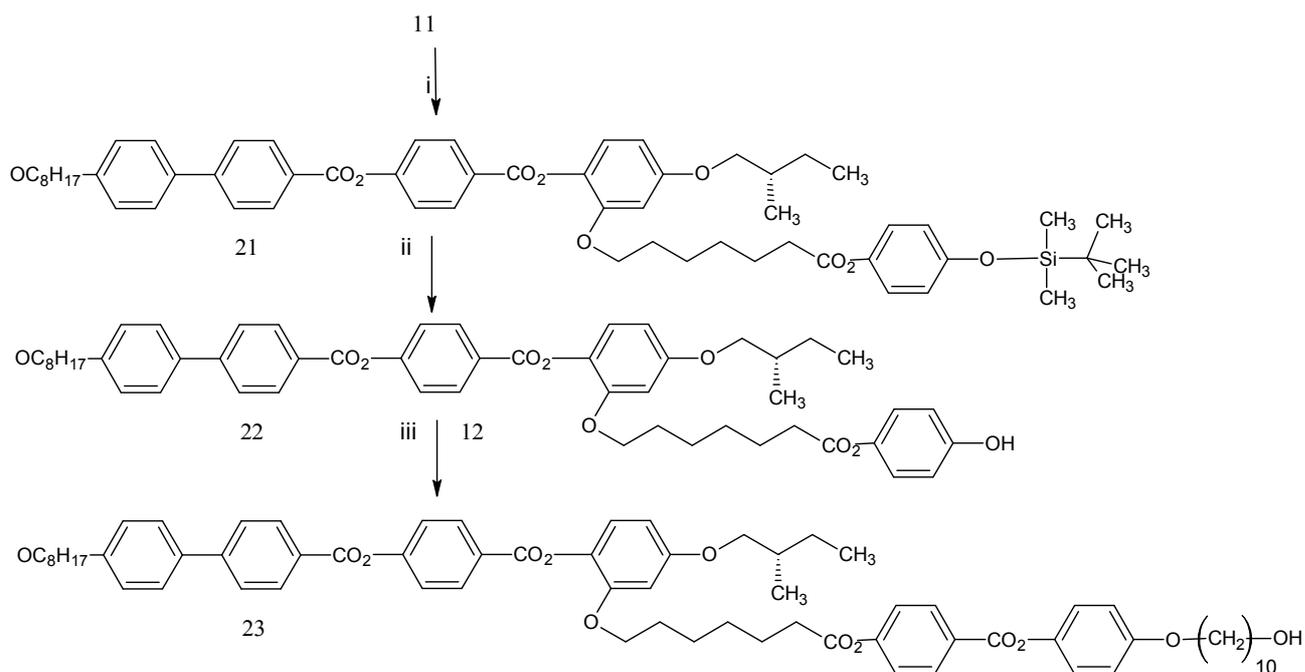


Figure. II.14) Schéma de Synthèse du dendron poly (aryl ester) de génération 0.

*i) acide 4-(tert-butyl dimethylsilyloxy) benzoïque, DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , T. A ; ii)  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , THF,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ; iii) DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, T. A.*

### II.7. Synthèse des cristaux liquide à base du Ferrocène et dendrimères synthétisés :

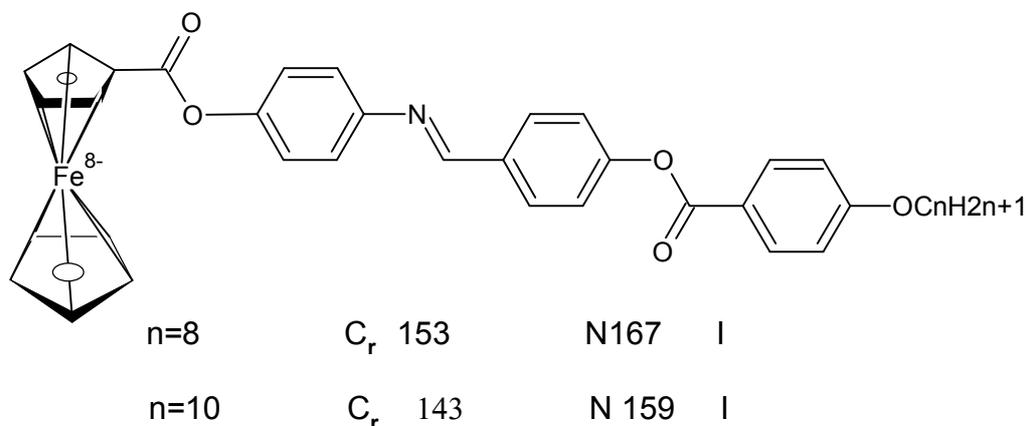
Le Ferrocène est un composé organométallique de formule  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . Il se présente sous forme d'un solide orange avec une odeur caractéristique. Il a une structure sandwich.



Figure. II.15) : Représentation du ferrocène.

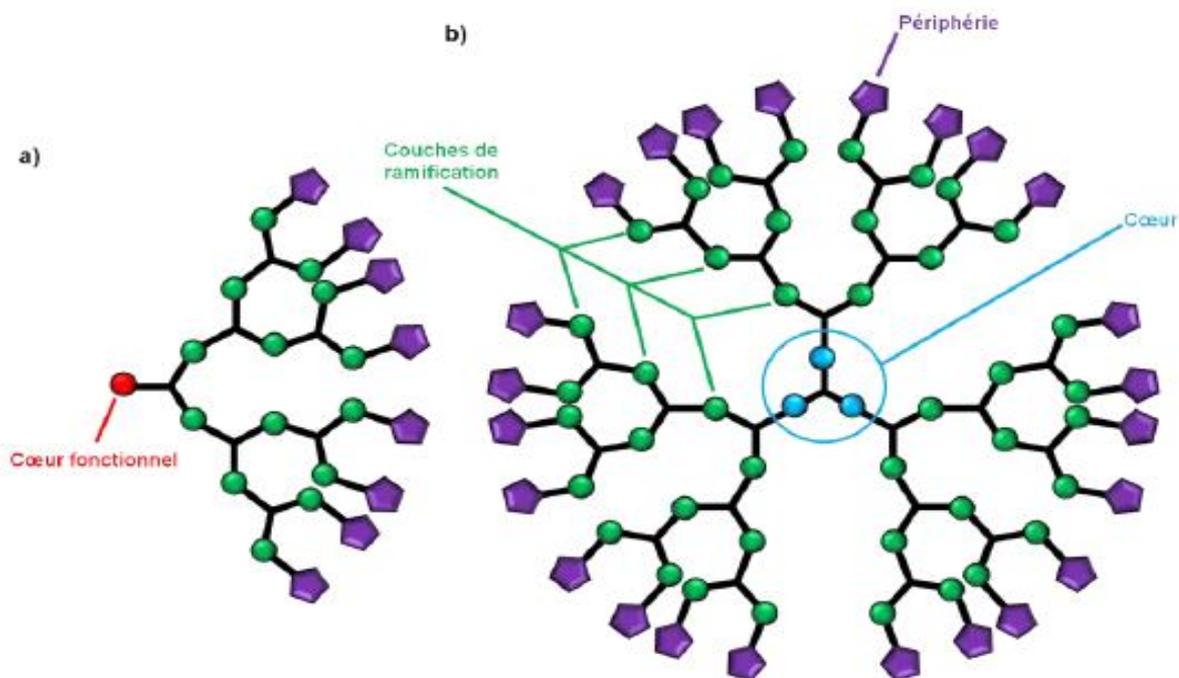
L'association d'une unité métallique à un cristal liquide thermotrope apporte à ce dernier de nouvelles propriétés (magnétiques, redox, optiques, catalytiques). La structure en trois dimensions du ferrocène lui confère la possibilité d'obtenir une grande variété de dérivés [17].

La synthèse du premier cristal liquide contenant du Ferrocène à été effectuée par Malthête en 1976 (Figure II.16). [18]



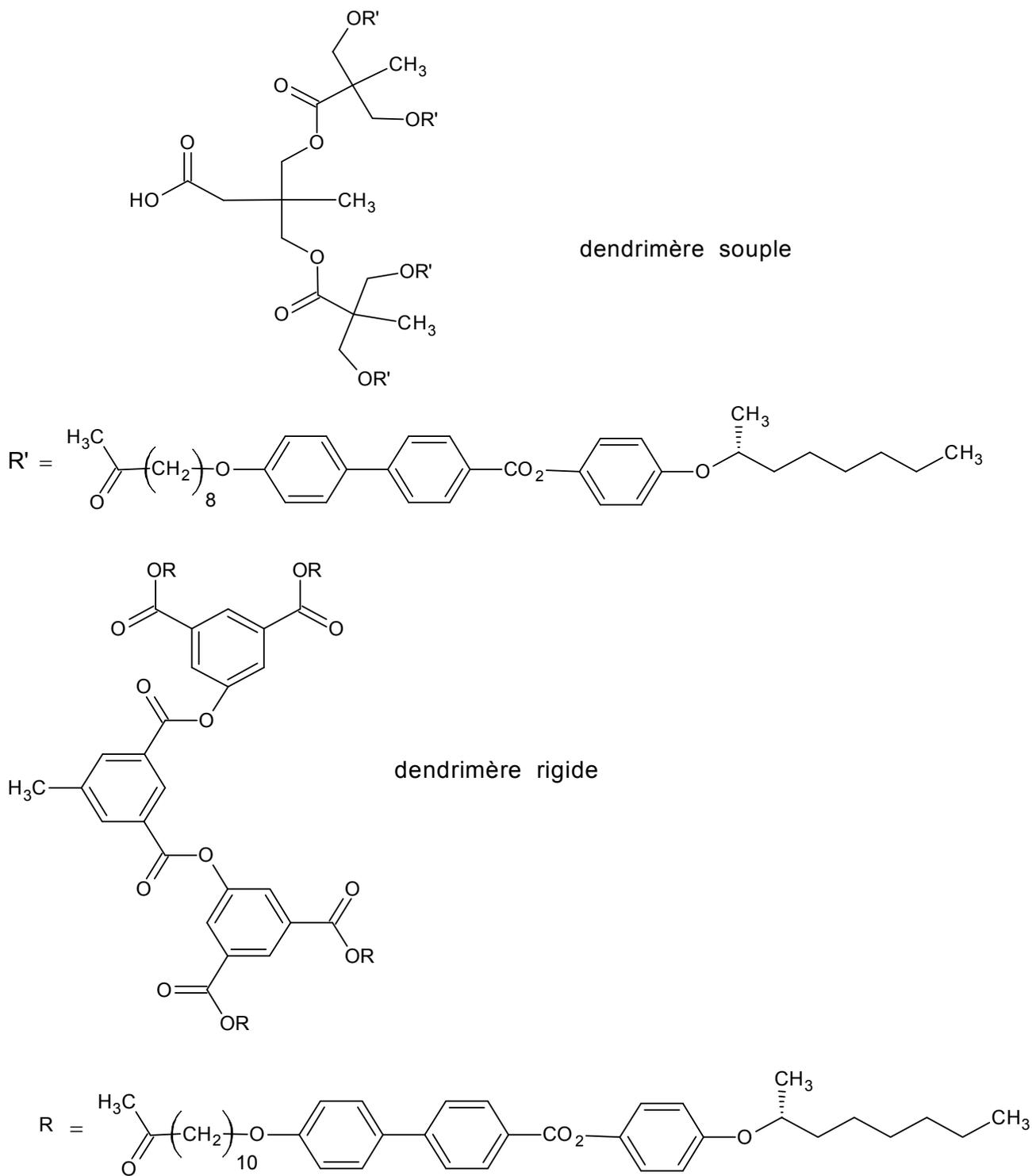
**Figure II.16) : Structure du 1<sup>er</sup> cristal liquide contenant du ferrocène.**

Les dendrimères sont de récents et intéressants objets de synthèse de la chimie macromoléculaire. Ces polymères « sophistiqués » possèdent une structure ramifiée reprenant la forme d'un arbre. D'ailleurs, l'étymologie du mot dendrimère vient du grec « dendros », signifiant « arbre » et « meros », signifiant « partie » [19].



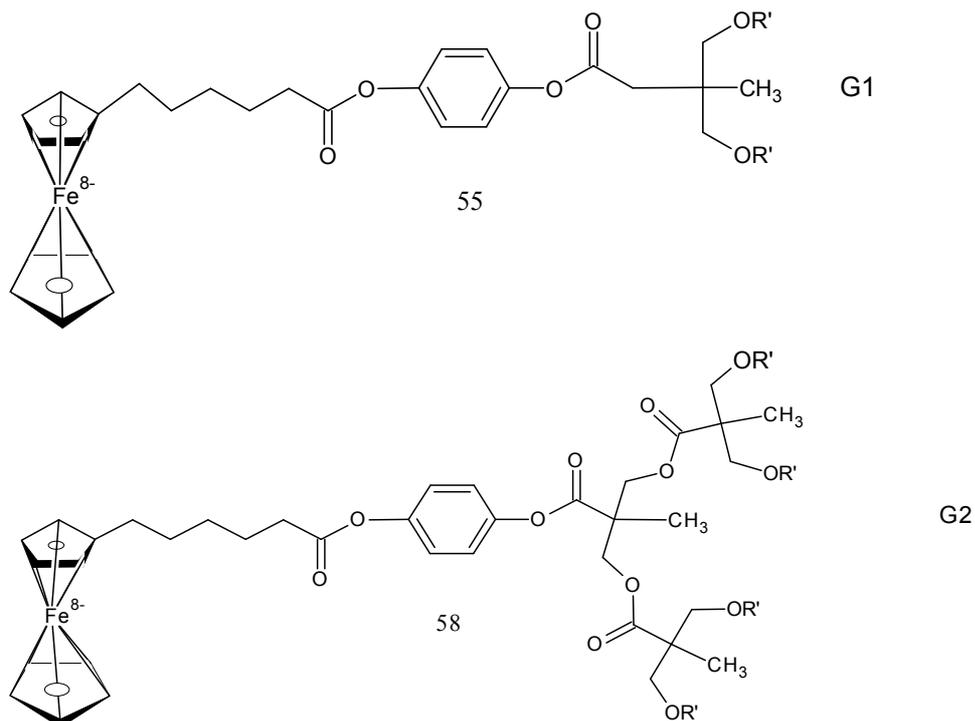
**Figure .II.17) : Représentations schématiques a) d'un dendron et b) d'un dendrimère.**

C. Kopp a synthétisé des cristaux liquides à base des dérivés du ferrocène et des dendrimères souple et rigide. Les molécules synthétisées par l'auteur sont représentés dans les **Figures (II.18), (II.19) et (II.20)** [17].



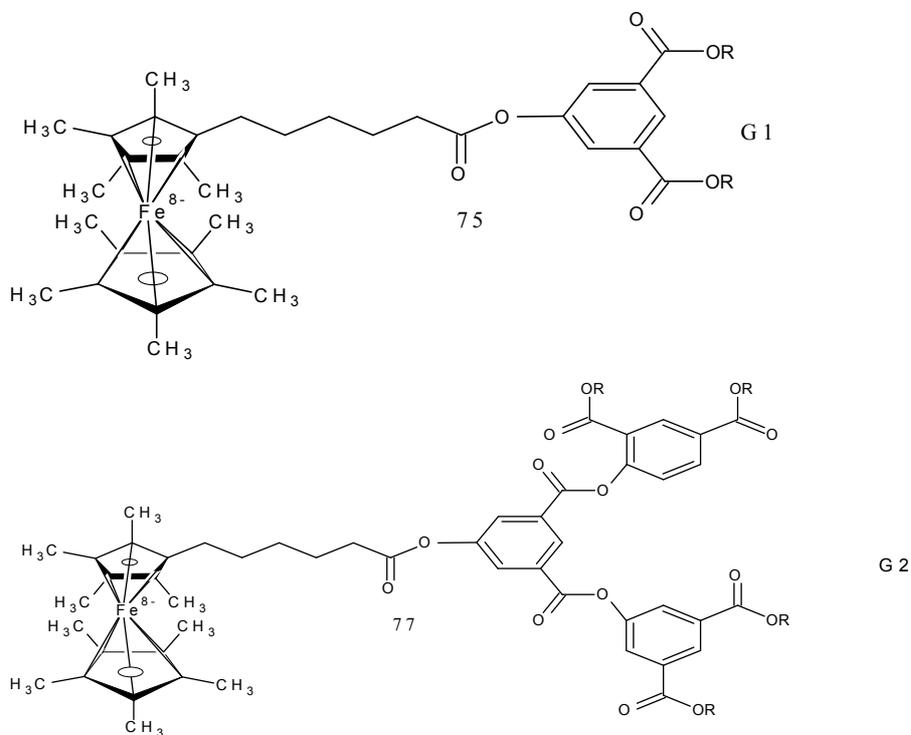
**Figure .II.18) : structures des cœurs dendritiques souple et rigide contenant le mésogène.**

Le couplage des composés synthétisés par C. Kopp avec d'obtenir des cristaux liquides des différentes générations à savoir 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> génération.



**Figure .II.19) : Couplage de Ferrocène avec dendrimère souple.**

Les cristaux liquides de premières et deuxièmes générations obtenues dérivé du ferrocène avec les dendrimères rigides sont les suivants :



**Figure .II.20) : couplage de Ferrocène avec dendrimère rigide.**

# Chapitre III

### III.1. Introduction

Les cristaux liquides, comme nous l'avons vu précédemment possèdent des propriétés spectaculaires, ils sont donc des composants électro-optiques très efficaces. Les diverses méthodes de mise en œuvre de ces matériaux sont le fruit d'une recherche intense qui a réussi à s'imposer, particulièrement dans le domaine de l'affichage et des écrans plats. L'écran LCD est effectivement l'application la plus courante, la plus utilisée, mais aussi celle qui a suscité le plus d'intérêt auprès de la communauté scientifique.

Les cristaux liquides sont présents dans la vie de tous les jours et continuerons à être largement utilisés dans le futur. Nous citons ici l'utilisation des cristaux liquides dans quelques domaines.

### III.2. Les domaines d'application des Cristaux Liquide

#### III.2.1. Domaine de la technologie :

Parmi les technologies les plus répandues et les plus étudiées, on peut citer:

**a) La technologie utilisant des matrices actives :** (de dipôles non linéaires ou de transistors) qui visent à réduire les limitations des écrans à multiplexage direct.

**b) La technologie des écrans multiplexés classiques :** utilisant principalement des cristaux liquides en phase nématique et au nombre desquelles on trouve la technologie TN, (Twisted Nematic).

Les cellules TN « twisted nematic » sont constitués d'un cristal liquide chiral (torsadé) entre les faces de la cellule en imposant par exemple un ancrage différent sur les deux faces. Ce qui donne une structure hélicoïdale des molécules de cristal liquide le long de l'épaisseur de cette torsion naturelle forme un guide pour la lumière polarisée. Si le pas de l'hélice est assez grand par rapport à la longueur d'onde de la lumière polarisée qui entre avec son champ électrique le long des grands axes des molécules voit sa direction de polarisation tourner comme les molécules : c'est l'effet guide d'onde. On construit de cette façon des cellules à phase nématique torsadée TN. Elles contiennent des molécules formant un guide d'onde qui force la lumière polarisée à tourner d'un angle droit sur l'épaisseur de la cellule. La lumière est polarisée à l'entrée de la cellule, puis analysée à la sortie. Quand les cristaux liquides sont au repos, leur phase est chirale par l'ancrage aux faces de la cellule, le guide d'onde existe, et la lumière passe. Si on applique un champ électrique entre les faces de la cellule, la phase nématique bascule, elle se « détache » des parois, et le guide d'onde est détruit en une petite fraction de seconde, si bien que la lumière polarisée ne tourne plus en traversant la cellule, et se fait intercepter par l'analyseur en sortie [20].

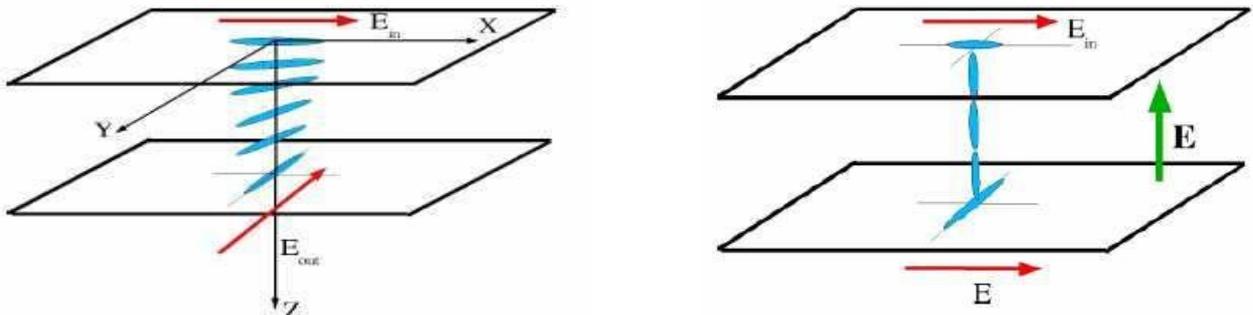


Figure III.1) : Disposition des molécules de cristal liquide dans une cellule TN.

**c) L'utilisation des cristaux cholestériques comme détecteurs de température :**

Les cristaux liquides permettent, en effet, de réaliser des thermomètres grâce à la phase cholestérique. Suite à leurs propriétés optiques, les cristaux liquides cholestériques, vérifient la relation de Bragg et renvoient par conséquent une longueur d'onde de lumière définie en fonction de la longueur du pas de l'hélice formée par les molécules et de l'angle d'incidence de la lumière qui les éclaire. Or la longueur du pas de l'hélice est très sensible aux variations de la température. La substance à cristaux liquides ne renverra que la lumière de couleur caractérisée par une certaine longueur d'onde, caractéristique d'une température donnée [20].

**d) Affichage par contrôle de la biréfringence d'un cristal liquide nématique**

Pour un affichage par contrôle de la biréfringence, une cellule contenant un cristal liquide nématique à anisotropie diélectrique négative est placée entre polariseurs et analyseurs croisés. Les faces de la cellule ont subi un traitement convenable afin que la structure du milieu soit homéotrope (les molécules sont perpendiculaires aux parois de la cellule). En l'absence de tension appliquée, la propagation de la lumière n'est pas affectée par le cristal liquide ; elle est donc arrêtée par l'analyseur comme s'il n'y avait pas de cellule. Si on applique entre les électrodes une tension supérieure à une valeur seuil, les molécules tendent à s'orienter perpendiculairement au champ en commençant par le centre du film.

Le cristal perd peu à peu sa structure homéotrope et devient biréfringent. Le plan de polarisation de la lumière tourne d'un angle qui dépend de l'épaisseur de la cellule, de la biréfringence  $\Delta n$  du milieu et de la longueur d'onde  $\lambda$  utilisée [21].

**e) Affichage à l'aide de smectique A (effets thermo-optiques) :**

Pour opérer un affichage par effets thermo-optiques, on utilise une cellule contenant un matériau smectique A d'anisotropie diélectrique positive et de structure homéotrope. Un faisceau laser crée un échauffement local dans la cellule, à l'origine transparente, et induit une désorganisation de la structure par passage à l'état isotrope. Au refroidissement, la phase smectique réapparaît avec une structure différente stable, d'où manifestation d'un effet de mémoire.

L'application d'un champ électrique faible permet un effacement sélectif : il est possible d'obtenir un effacement total par application d'un champ électrique intense en phase smectique [22]. La toute première application des cristaux liquides a été la fabrication de dispositifs d'affichage. Et c'est dans ce domaine que ces composés se sont le plus illustrés ces dernières dizaines d'années, des montres aux écrans de télévision, ils ont envahi l'électronique grand public. C'est encore eux que l'on retrouve dans certains thermomètres changeant de couleur en fonction de la température ou encore dans des testeurs de piles [23].



**Figure.III. 2): a-b) Testeur de pile Duracell. c) Pastille thermométrique.**

La couleur des cristaux liquides étant capable de changer de couleur en fonction de l'angle d'observation, il est également possible de les rencontrer sur des billets de banque [24].



**Figure.III. 3) : Changement de couleurs du logo dans un billet de banc (de mauve à vert olive ou marron).**

Les cristaux liquides discotiques colonnaires présentent d'intéressantes propriétés semiconductrices, laissant présager des applications dans le domaine de l'électronique moléculaire avec la préparation de transistors, de cellules solaires ou encore de diodes [25].

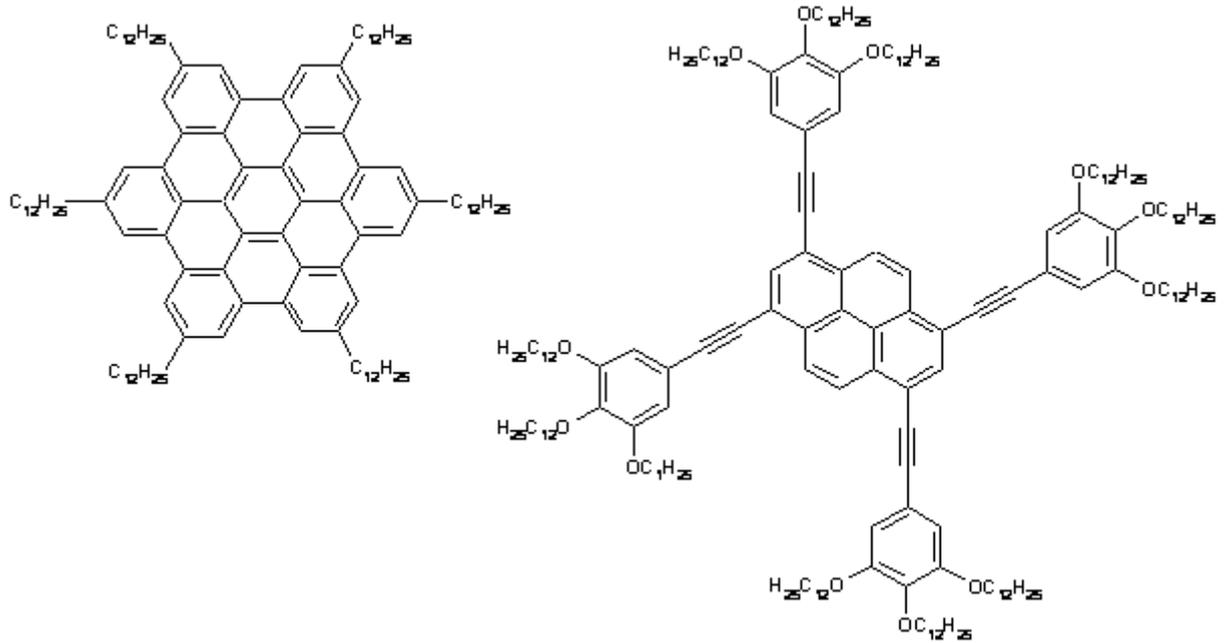


Figure.III. 4.) : Exemples de cristaux liquides discotiques semiconducteurs utilisés en électronique moléculaire.

*f) Le stockage holographique :*

Consiste, de façon très simplifiée, à enregistrer une image (un hologramme) à l'intérieur même d'un support par l'intermédiaire d'un rayon laser [26]. Le concept d'holographie a été introduit en 1948 par Gabor [27] et la technique de stockage en 1963 par van Heerden [28,29,30,31,32,33]. Il faudra cependant attendre les années 1990 pour que des programmes de recherche permettent de réaliser des systèmes opérationnels. Dans ce domaine, on rencontre couramment des cristaux liquides possédant groupe azobenzène, facilement isomérisable par irradiation lumineuse (Fig.III.5).

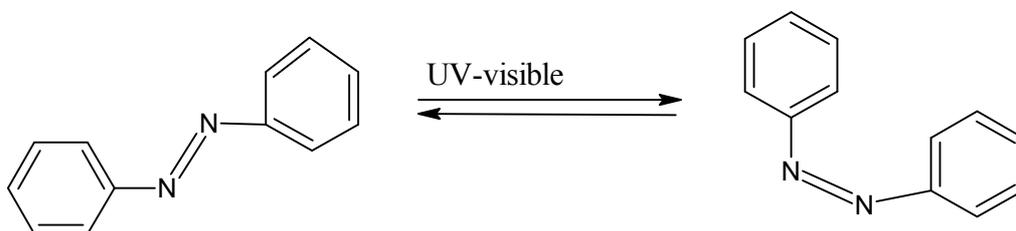
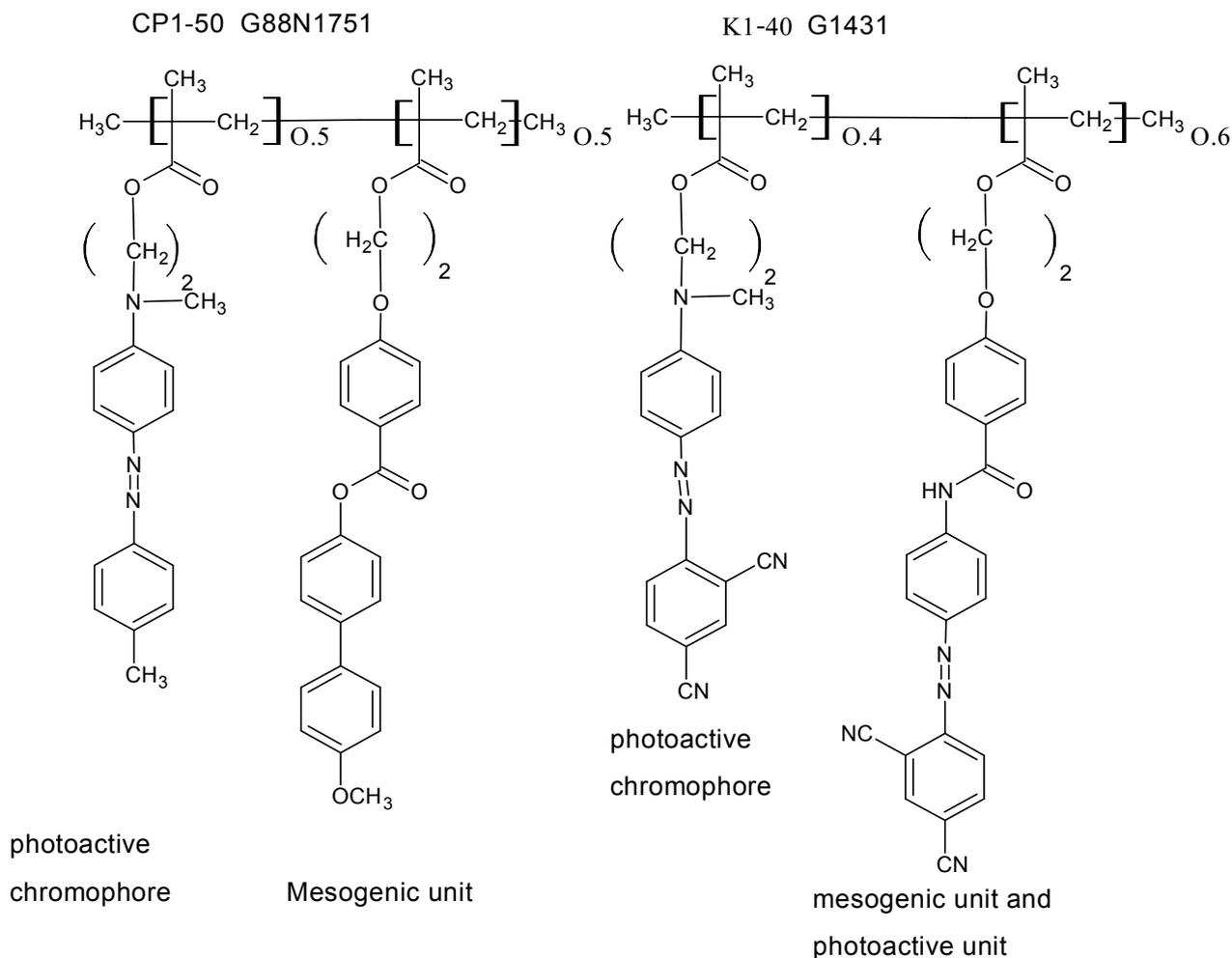


Figure.III.5.) : Azobenzène et isomérisation de la double liaison N=N par irradiation.

Les molécules utilisées sont des polymères comportant généralement deux parties : un chromophore photoactif stockant l'information et une unité mésogène (généralisant le caractère cristallin).



**Figure.III.6.): Molécules types utilisées pour le stockage holographique.**

### III.2.2. Domaine de la médecine :

Les cristaux liquides se révèlent très efficaces pour réaliser une vraie "carte de températures" du corps, en transformant les rayons infrarouges émis par la chaleur corporelle en couleurs visibles. On peut ainsi détecter des tumeurs, qui ont une température élevée, ou de visualiser le parcours du sang lorsque l'organisme est soumis à des conditions extrêmes.

On observe en réflexion un changement de couleur très significatif dans les cristaux liquides cholestériques, avec la température, à cause de la variation du pas de l'hélice. Il est possible de voir défiler tout le spectre du rouge au bleu avec une variation de température de 3°C. Cette propriété est la base de l'utilisation des cristaux liquides comme thermomètres [20].

La sensibilité des cristaux liquides cholestériques à la température leur a ouvert en médecine des utilisations comme indicateurs visuels de température par dépôt direct sur les patients. Citons le diagnostic de certaine maladie vasculaire, du cancer ou la localisation de zones en obstétrique ou en greffes de peau [12].

*III.2.3. Domaine Industriel :*

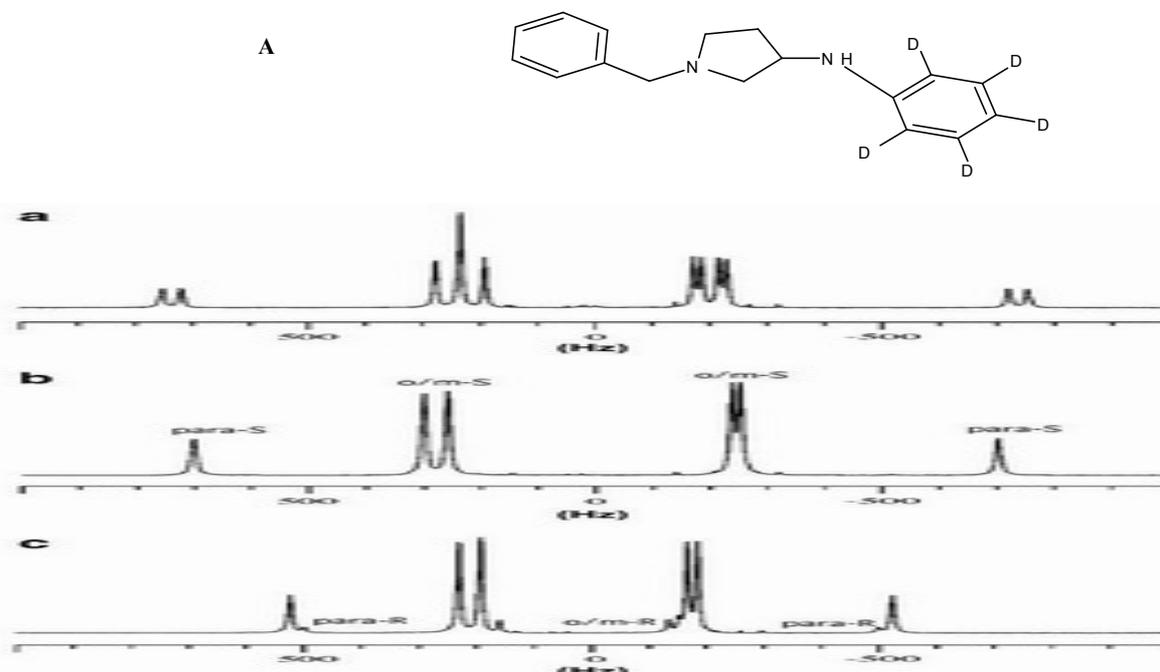
Les cristaux liquides sont largement utilisés dans l'industrie parce qu'ils peuvent aisément être mis sous forme de films très fins mais néanmoins très efficaces pour des températures élevées, car les influences extérieures sont alors négligeables. Appliqué sur un circuit électronique ou sur un métal il permet d'en visualiser les défauts « points chauds » pour les circuits électroniques ou vice de conductivité thermique pour un métal.

Les cristaux liquides sont utilisés de manière un peu plus légère pour fabriquer des tissus, des peintures ou de l'encre qui change de couleur en fonction de la température environnante [20].

*III.2.4. Domaine de la recherche :*

Les cristaux liquides sont également des outils de recherche puissants, Jacques Courtieu et all. [34] ont montré qu'il est possible de différencier deux énantiomères d'un composé par RMN en plaçant simplement celui-ci en solution dans un cristal liquide. Rappelons que la visualisation directe des énantiomères par RMN n'est pas possible, les deux ayant strictement le même spectre.

Il faut en effet rajouter des agents de dérivatisation chiraux pour pouvoir les séparer (on forme alors des diastéréoisomères qui ont des spectres différents).

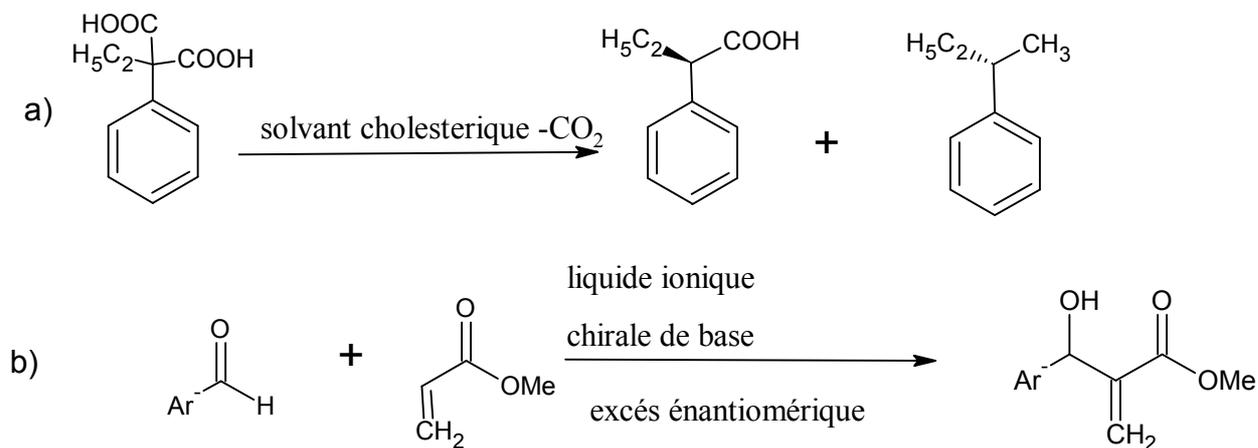


**Figure.III. 7) : Amine type utilisée pour la différenciation énantiomérique de molécule A.**

**a) Mélange racémique des deux amines – les deux pics à 200 Hz correspondent aux deux énantiomères et sont bien différenciés. b) Spectre du produit enrichi en énantiomère S.**

**c) Spectre du produit enrichi en énantiomère R.**

Les cristaux ont également été utilisés en synthèse, par exemple pour décarboxylation énantiosélective de l'acide éthylphénylmalonique (**Fig.III.8.a**). La même si l'excès énantiomérique de l'acide 2-phénylpropionique obtenu reste faible (18 %), il a le mérite de montrer qu'une réaction réalisée dans un solvant chiral peut se faire avec une certaine énantiosélectivité (concept repris par la suite avec des liquides ioniques chiraux (**Fig.III.8.b**) [35,36,37].



**Figure.III.8): a) Décarboxylation énantiosélective de l'acide éthylphénylmalonique. b) Réaction de Baylis-Hillman énantiosélective.**

### CONCLUSION

Depuis sa découverte en 1888, les cristaux liquides (appelés mésophases) n'ont pas cessé d'attirer l'attention des chimistes et des producteurs des écrans d'affichage.

Les molécules du cristal liquides possèdent un ordre en orientation ou position à longue portée tout en conservant un désordre de type liquide dans l'une au moins des directions de l'espace. Ce sont donc des systèmes intermédiaires entre les phases solides et liquides.

Les nombreuses mésophases existantes diffèrent par le type et le degré d'auto-organisation des molécules. Ce comportement directionnel collectif dépend de la nature et la structure des mésogènes mais également d'un certain nombre de paramètres extérieurs comme les forces mécaniques, électriques ou magnétiques. Ces systèmes auto-organisés sont également sensibles à la température, solides à basse température, et liquides à haute température. Il existe deux grandes classes de cristaux liquides : les cristaux liquides thermotropes, et les cristaux liquides lyotropes.

La synthèse des cristaux liquides a commencé vers 1969 par le premier cristal liquide synthétisé, le MBBA (4-méthoxy-benzylidène-4'-butyl aniline). Depuis, plusieurs structures ont été développées et élaborées à travers le monde.

Les cristaux liquides possèdent des propriétés spectaculaires, ils sont des composants électro-optiques très efficaces ce qui les rends utilisables dans plusieurs domaines à savoir l'industrie, la médecine...etc. L'application la plus connue de ces molécules est l'affichage à cristaux liquides (LCD) utilisant les propriétés des cristaux nématiques.

Dans le présent mémoire nous avons réalisé une bibliographie sur les cristaux liquides. La recherche et la synthèse de nouvelles molécules restent pour nous en perspective.

### Bibliographies:

- [1] P. J. Collings, *Liquid crystals: Nature's delicate phase of matter* (Princeton University Press, Princeton, 1990), Ch. 2.
- [2] F. Reinitzer, *Montash Chem.* (1888), 9, pp 421.
- [3] O. Lehmann, *Z. Krist.* (1890), 18, pp464.
- [4] Philippe BAROIS *Cristaux liquides Techniques de l'Ingénieur* (1996) a1325pp 1-2-3-4
- [5] Fatiha Abdelmalek, *Effet Kerr électrooptiques dans les systèmes PDLC*, these magister physique des polymers, Université de Abou bakr Belkaid TLEMCEM 2006. pp 4
- [6] Paulo Fernandes «Nouvelles études structurales de cristaux liquides par réflectivité et diffraction résonante des rayons X» these doctorale, spécialité : physico-chimie de la matière condensée. L'université Bordeaux .Avril 2007. pp 5.
- [7] G. W. Gray, *Moléculaire Structure and the Propriétés of Liquid Crystals*, Academic Reuss, (1962).
- [8] D. Denu, *100 Years of Liquid Crystals Chemistry*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1988) ,165, pp 45.
- [9] Fergason, J.L., *Liquid crystals*. *Scientific. Am* (1964) ,211 pp 76-85.
- [10] A. A. Collyer (Ed.). *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications*, Elsevier Applied Science, London (1992).
- [11] Daniel STOENESCU, *Cristaux liquides Applications à la visualisation*, *Techniques de l'Ingénieur* (2012) n1110 pp 2-6
- [12] Jean GLASSER *Cristaux liquides Techniques de l'Ingénieur*(1990) e 2520 pp 5-6-7
- [13] Pégot B., Vo-Thanh G., Gori D., Loupy A. ; *Tetrahedron Letters*, 2004, 45, pp 6425 – Nguyen Van Buu O., Vo-Thanh G. ; *Letters in Organic Chemistry*, 2007, 4, pp158 – Pégot B., Nguyen Van Buu O., Gori D., Vo-Thanh G. ; *Beilstein J. Org. Chem.*, 2006, 2, pp18
- [14] Verbit L. ; *J. Chem. Educ.*, 1972, 49, pp36
- [15] Vora R.A., Gupta R. ; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, 80, pp 119 – Gallardo H., Silva F.C.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1987, pp319
- [16] Thi Nhu Y HOANG, « Synthèse et caractérisation de fullérodendrimères liquides-cristallins: influence de la chiralité et application dans le photovoltaïque » Thèse de doctorat en chimie de l'Université du Maine, Le Mans (France), Neuchâtel(2010) pp. 35-38.
- [17] Cyril Kopp « Conception de matériaux dendritiques chiraux mésomorphes pour l'élaboration de commutateurs électroactifs basés sur le couple ferrocène/ferrocérium », thèse de doctorat Chimiste de université de Neuchâtel. Mai 2010. P 47-49.
- [18] J. Malthête, J. Bilard, *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1976, 34, pp117.

- [19] J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia, *Dendrimers and Other Dendritic Polymers* 2001.
- [20] Scadt, M. et Hellfrich, W, Voltage dependant optical activity of a twisted nematic crystal. *Appl. Phys. Letter's*, 18 pp. 127-128.
- [21] G. W. Gray (Ed), *Crit. Rep. Appl. Chem. 22, Thermotropic Liquid Crystals*, John Wiley, New York (1987).
- [22] <http://www.americanthermal.com/images/liquid-crystal-strips/lc-circle.gif>
- [23] <http://www.ecb.int/euro/banknotes/html/index.fr.html>
- [24] [http://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9moire\\_holographique](http://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9moire_holographique)
- [25] Matharu A.S., Jeeva S., Ramanujam P.S. ; *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36-pp1868
- [26] Sergeev S., Pisula W., Geerts Y.H.; *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36-pp1902
- [27] van Heerden P.J.; *Appl. Opt*, 1963, 2-pp387
- [28] Solgadi A., Jean L., Lasne M.C., Rouden J., Courtieu J., Meddour A. ; *Tetrahedron : Assymetry*, 2007, 18,pp 1511
- [29] Canet I., Courtieu J., Loewenstein A., Meddour A., Pechiné J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117,pp 6520
- [30] Sarfati M., Lesot P., Merlet D., Courtieu J. ; *Chem. Commun.*, 2000, pp2069
- [31] Meddour A., Canlet C., Blanco L., Courtieu J. ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38- pp2391
- [32] Lesot P., Sarfati M., Courtieu J. ; *Chem. Eur. J.*, 2003, 9, pp1724
- [33] <http://www.icmmo.u-psud.fr/Labos/LRMN/>
- [34] Verbit L., Halbert T.R., Patterson R.B.; *J. Org. Chem.*, 1975, 40-pp1649
- [35] Pégot B., Vo-Thanh G., Gori D., Loupy A. ; *Tetrahedron Letters*, 2004,45-pp6425
- [36] Nguyen Van Buu O., Vo-Thanh G. ; *Letters in Organic Chemistry*, 2007, 4, pp158
- [37] Pégot B., Nguyen Van Buu O., Gori D., Vo-Thanh G. ; *Beilstein J. Org. Chem.*, 2006, 2, pp18

## Résumé

L'objectif principal du présent travail était la réalisation d'une recherche bibliographique sur des molécules qui sont très utilisés principalement dans les montres et les afficheurs électroniques, les cristaux liquides.

Le cristal liquide constitue une phase intermédiaire entre la phase cristalline ordonnée et la phase liquide désordonnée. Ses propriétés électro-optiques et thermodynamiques dépendent de sa structure et des paramètres physiques extérieurs.

Les cristaux liquides trouvent des applications diverses dans plusieurs domaines à savoir l'affichage à écran LCD, thermomètres à cristaux liquides, etc...

**Mots clés :** cristaux liquides, phases cristalline, synthèse, propriétés électro-optiques, affichage.

## Abstract

The main objective of this work was a bibliographic research on molecules which are very used, mainly in watches and electronic displays, liquid crystals.

The liquid crystal is an intermediate phase between the ordered crystalline phase and the disordered liquid phase. Its electro-optical and thermodynamic properties depend on its structure and external physical parameters.

The liquid crystals are applied in several different fields such as LCD display, LCD thermometers, etc...

**Keywords:** liquid crystal, crystalline phase, synthesis, electro-optical properties, display.