

LES CRISTAUX LIQUIDES : STRUCTURE ? SYNTHÈSE ? PROPRIÉTÉS OPTIQUES ?

Objectifs : On se propose, en deux séances, de voir ce qui caractérise les cristaux liquides :

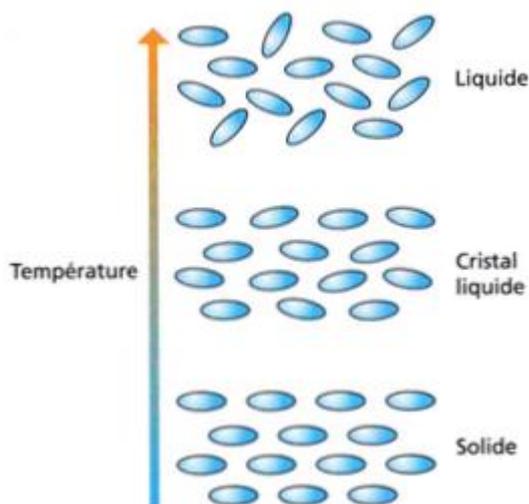
- d'une part en chimie, du point de vue de leur structure, en cherchant à synthétiser un composé de cette famille,
- d'autre part, en physique, de voir les propriétés optiques particulières de ces composés.

A. Cristaux liquides : leur structure

I. Un étrange état de la matière

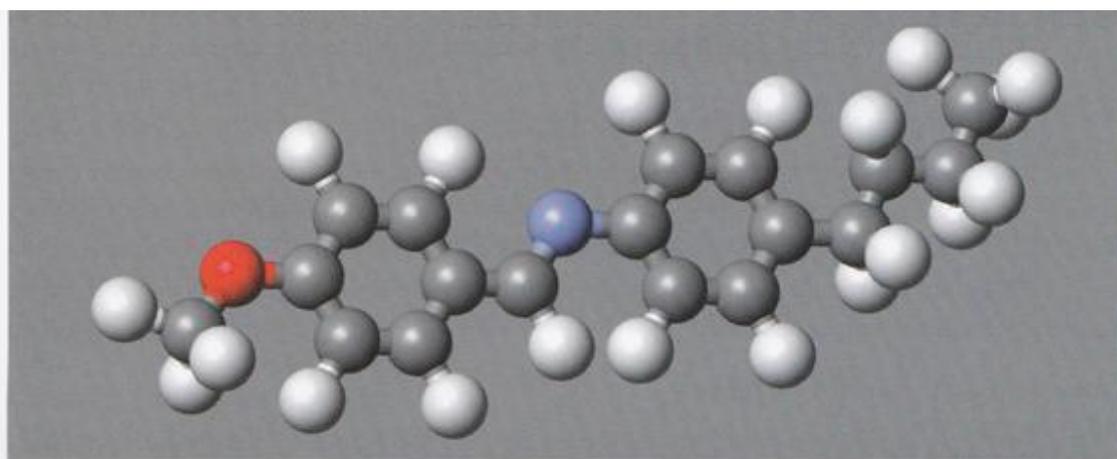
La matière existe habituellement sous trois états : solide, liquide et gazeux (cf. chapitre 5 p. 43). En 1888, le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer découvre un curieux effet dans le benzoate de cholestérol et, avec l'aide du cristallographe allemand Otto Lehmann, il met en évidence l'existence pour certains composés d'un quatrième état de la matière : le cristal liquide. Même si les applications vinrent davantage des États-Unis, du Japon ou de Suisse, le nom de Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007) reste attaché aux cristaux liquides. Vers la fin des années soixante en effet, le physicien français se passionne pour cette branche de la « matière molle » et y imprime sa marque : le prix Nobel qui lui a été décerné en 1991 récompense d'ailleurs en partie ses résultats majeurs dans le domaine.

Ainsi, tandis que la plupart des corps passent directement de l'état solide à l'état liquide à une température donnée, certaines substances transitent par un état intermédiaire stable qu'on appelle cristal liquide. La figure 2 propose une représentation schématique des différents états de ces substances en fonction de la température.



2 Les cristaux liquides constituent un état intermédiaire de la matière. Dans un liquide, les molécules possèdent un certain degré de liberté, c'est-à-dire qu'elles peuvent bouger les unes par rapport aux autres, alors qu'elles sont figées et ordonnées dans un solide cristallin. On retrouve dans un cristal liquide un peu de ces deux propriétés : les molécules peuvent se déplacer tout en gardant un ordre à petite distance.

D'après « La physique par les objets quotidiens » de C.Ray et J-C Poizat édition Belin pour la science.



3 Représentation d'une molécule de cristal liquide [le méthoxy-4 benzylidène butyl-4' aniline ou MBBA], la première pour laquelle des propriétés de cristal liquide ont été observées à tempé-

rature ambiante. Notez la forme allongée de cette molécule, dont la formule chimique s'écrit :
 $\text{CH}_3\text{-O-}\varphi\text{-CH=N-}\varphi\text{-C}_4\text{H}_9$
 où φ représente un noyau benzénique.

D'après « La physique par les objets quotidiens » de C.Ray et J-C Poizat édition Belin pour la science.

II. Forme des molécules

Les molécules de cristaux liquides présentent toujours une forme de bâtonnet (figure 3), composée d'un cœur rigide et de deux chaînes flexibles de part et d'autre, qui définissent une direction privilégiée. Leurs propriétés de symétrie ne sont pas les mêmes dans toutes les directions : on parle d'anisotropie. La particularité des cristaux liquides est de se comporter comme des liquides tout en conservant globalement les propriétés de symétrie des solides cristallins, c'est-à-dire que leur structure reste à peu près ordonnée. Les cristaux liquides, tels ceux que l'on peut extraire de l'afficheur d'une montre à quartz, se présentent comme une couche huileuse et grisâtre sans beaucoup d'intérêt pour tout expérimentateur en herbe. En effet, la quantité de cristaux liquides scellée entre les deux plaques de verre est minime et ce matériau n'a, à première vue, rien d'extraordinaire.

D'après « La physique par les objets quotidiens » de C.Ray et J-C Poizat édition Belin pour la science.

III. Les différentes phases

Les cristaux liquides existent sous trois états principaux appelés « phases », selon la façon dont s'ordonnent les bâtonnets (figure 4). Une même molécule passe en général d'une phase à une autre lors d'une variation de température. On distingue :

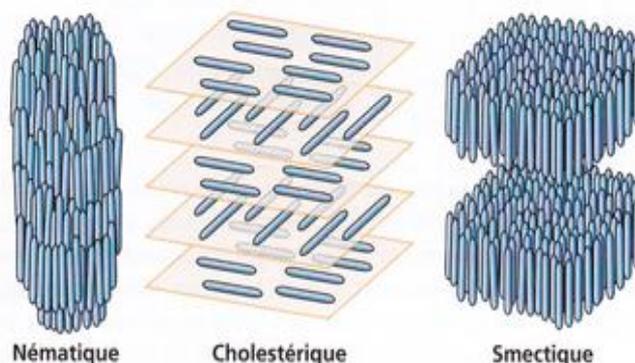
- la phase nématique (du grec « nematos », fil) qui présente une orientation moyenne dans tout le volume. C'est la seule phase qui nous intéressera dans ce chapitre ;
- la phase « cholestérique » obtenue, comme son nom l'indique, avec des dérivés du cholestérol. L'orientation des bâtonnets est

unique dans un plan donné et varie lentement d'un plan à l'autre, formant ainsi une structure en hélice ;

- la phase smectique, aux propriétés mécaniques proches de celle d'un film savonneux (« smectos » signifie savon en grec), et qui possède une structure en couches ;

L'une des propriétés essentielles des cristaux liquides, celle qui nous intéresse particulièrement dans ce chapitre, est leur façon très particulière d'interagir avec la lumière.

Les différentes phases



4 Les différentes phases de cristaux liquides. Cette première classification en fonction de la symétrie à petite échelle des cristaux liquides est aujourd'hui complétée par de nouvelles phases.

IV Nématique ? Cholestérique ? Smectique ? D'où viennent ces mots là ?

En 1957, G.H. Brown et W.G. Shaw, en se fondant sur les travaux de **Georges Friedel**, A.S. Lawrence et E.E. Jelley, précisent une classification qui se rapporte aux conditions expérimentales permettant d'observer les phases cristal liquide. Ils distinguent les *thermotropes*, pour lesquels les mésophases sont révélées lorsque l'on chauffe ou que l'on refroidit la substance, des *lyotropes*, nécessitant la dilution d'un composé dans un solvant. On parle d'*amphotropes* lorsque les deux processus sont cumulés au sein d'une même substance.

De son côté, **Georges Friedel** avait établi une classification reposant sur des critères d'ordre et de symétrie dans les arrangements moléculaires. C'est lors d'un après-midi de jeux avec ses filles, bonnes hellénistes, qu'il baptisa les trois grandes classes de cristaux liquides des noms de **nématique**, **cholestérique** et **smectique** (fig. 4 ci-dessus). La phase **nématique** est la moins ordonnée. Les molécules ont simplement tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres. Observée au microscope à lumière polarisée, cette phase présente souvent des défauts ressemblant à des fils (*nêmatos en grec*).

La phase **cholestérique** doit son nom à sa découverte dans des dérivés du cholestérol. Elle est faite d'un arrangement en hélice de molécules chirales*. On peut la décrire comme un empilement continu de plans dans chacun desquels règne un ordre nématique. Lorsque l'on se déplace le long d'un axe perpendiculaire aux plans, l'orientation des molécules tourne régulièrement. Cette construction vaut à la phase cholestérique l'autre nom de «

nématique chiral », d'autant plus justifié que la phase existe dans des substances étrangères au cholestérol. Georges Friedel présentait élégamment la phase cholestérique comme « une manière d'être spéciale de la phase nématique ». La phase **smectique**, enfin, a été nommée ainsi à cause de propriétés mécaniques proches de celles d'un film savonneux savon se dit *smectos en grec*. Il existe en fait de nombreuses sous-familles de smectiques. Dans le cas le plus simple, le smectique A, les molécules sont alignées parallèlement les unes aux autres comme dans les nématiques, mais en étant regroupées en couches parallèles régulièrement espacées. Au sein de chaque couche les molécules sont disposées aléatoirement.

D'après La Recherche <http://www.larecherche.fr/idees/back-to-basic/cristaux-liquides-01-04-2002-74832>

V Biography Friedel, Charles (from <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com>)

Born Mar. 12, 1832, in Strasbourg; died Apr. 20, 1899, in Montauban. French organic chemist and mineralogist. Member of the Paris Academy of Sciences (1878). graduated from the University of Strasbourg in 1852. Beginning in 1876, he was a professor at the University of Paris.

Friedel was the first to synthesize a number of organic compounds: lactic acid, from bromopropionic acid (1861); secondary propyl alcohol (1862) and glycerine, from acetone (1873); melis-sic acid (1880); and mesocamphoric acid (1889). Between 1863 and 1870 he collaborated with J. Crafts in studying organic silicon compounds; he established the tetravalence of silicon (and titanium) and discovered the similarity of certain silicon compounds to carbon compounds. He was codiscoverer of the Friedel-Crafts reaction. He artificially produced quartz, tridymite, rutile, topaz, and other minerals and studied the pyroelectricity of crystals.

Friedel was a foreign corresponding member of the St. Petersburg Academy of Sciences (1894).

WORKS

Cours de chimie organique, vols. 1–2. Paris, 1886–87.

Cours de minéralogie. Paris, 1893.

REFERENCE

Hanriot, M. M. "Notice sur la vie et les travaux de Charles Friedel." *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1900, series 3, vol. 23, pp. 1–56. (References.)

Questions (A étudier après la synthèse ci-après... pour le compte rendu)

- 1) Pourquoi les cristaux liquides sont-ils nommés ainsi ?
- 2) Quand ont-ils été découverts et par qui ?
- 3) Quel physicien français a reçu le prix Nobel pour ses travaux sur les cristaux liquides ?
- 4) Les molécules décrites ci-dessus (ou étudiées lors de la synthèse) ont des formes « en batonnets ». Il existe également des molécules en forme de « disque ». Rechercher des exemples de molécules, ayant les propriétés des cristaux liquides et ayant cette forme de « disque ».
- 5) Que ce soit en forme de « batonnets » ou de « disques », quelle est la propriété commune de ces molécules lorsqu'elles sont assemblées ?
- 6) Définir le terme « anisotropie »
- 7) Expliquer ce terme dans le cas des cristaux liquides
- 8) Donner des applications courantes des cristaux liquides et discuter les propriétés physiques des cristaux liquides mises en jeu dans ces applications.

Ci-joint en Annexe la généalogie de la famille **Friedel** : une famille de grands scientifiques avec une évidente maladie génétique : un développement important du chromosome X °=)

Comme l'indique le **document IV**, les termes **Nématique Cholestérique Smectique** caractérisant les phases des cristaux liquides ont une origine grecque...

- 9) Qui est **Charles Friedel**, le père de **Georges** ?
- 10) Où **Georges Friedel** a-t-il appris les sciences... et le grec ?

Bibliographie

http://fr.wikipedia.org/wiki/Cristal_liquide

Fiche Actualité Chimique : http://www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=2497

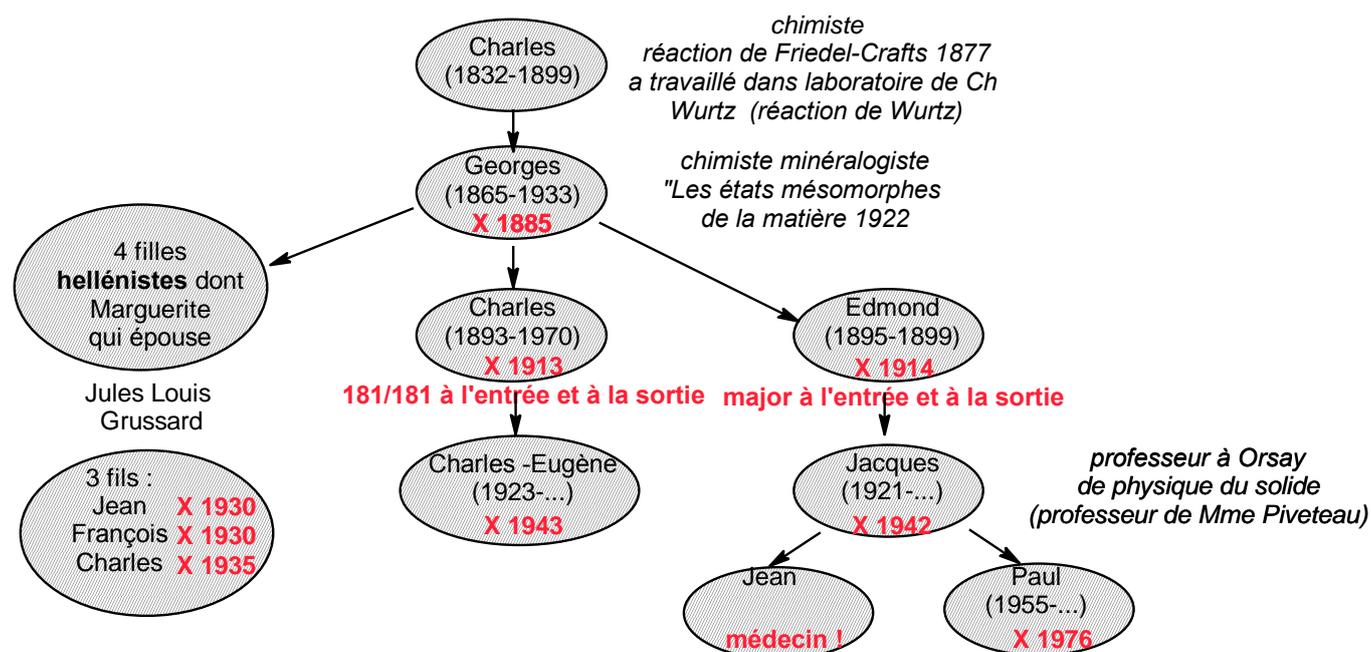
<http://cristauxliquides.free.fr/>

<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/textbook.htm>

<http://www.colorado.edu/physics/2000/index.pl?Type=TOC> voir *Liquid Crystals*

Petite généalogie de scientifiques : la famille Friedel

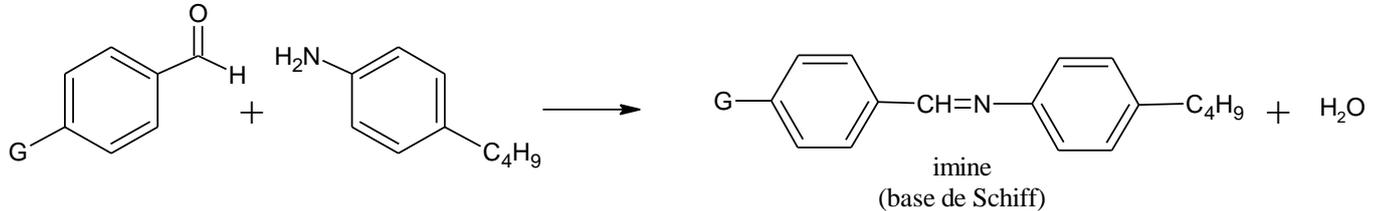
D'après <http://www.anales.org/archives/x/friedel.html>



B. Synthèse d'un composé ayant les propriétés d'un cristal liquide

On se propose de synthétiser une **imine** (appelée également base de Schiff) présentant les propriétés d'un cristal liquide L'**imine** est préparée par « condensation » du benzaldéhyde para substitué en para avec la 4-butylaniline. Une *réaction de condensation* consiste en une *réaction d'addition* accompagnée d'une *élimination d'une petite molécule*, ici de l'eau, H₂O.

Soit l'équation chimique générale associée à cette transformation :



groupe G		imine
Groupe methoxy	CH ₃ - O -	
réactif : 4-méthoxybenzaldéhyde (<i>p</i> -anisaldéhyde)		MBBA N-(4-méthoxybenzylidène)-4-butylaniline
Groupe formyl	-CH=O	
téréphthalaldéhyde		TBBA téréphthal-bis-butylaniline

Dans ce TP, on prendra un réactif analogue au 4-méthoxybenzaldéhyde mais avec un autre groupe étheroxyde à savoir le 4-heptyloxybenzaldéhyde

Groupe G	C ₇ H ₁₅ -O-	imine
4-heptyloxybenzaldéhyde		

Données diverses masse molaire (g.mol⁻¹) : H : 1,00 C: 12,0 N : 14,0 O : 16,0

		état physique 25°C, 1 bar	M g.mol ⁻¹	densité	θ _{fusion} (°C)	θ _{ébul} (°C)	Solubilité dans éthanol
4-heptyloxybenzaldéhyde CAS : 27893-41-0		liquide	220,31	0,99		164	A froid
4-butylaniline CAS : 104-13-2		liquide	149,24	0,945	-14	249	A froid
acide éthanoïque		liquide		1,05	17	118	
imine		solide					A chaud

4-heptyloxybenzaldéhyde	4-butylaniline
<p>Phrases R Nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.</p> <p>Phrases S Ne pas respirer les vapeurs (termes appropriés à indiquer par le fabriquant). Eviter le contact avec la peau. Eviter le contact avec les yeux. Le produit doit être conservé au congélateur.</p>	<p>Phrases R Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion. Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.</p> <p>Phrases S Conserver hors de la portée des enfants. En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette). En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste. Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage. Eviter le contact avec la peau.</p>

Remarque : Les phrases R (Risque) et S (Sécurité) sont aujourd'hui remplacées par les phrases H (Hazard) et P (Prudence)

4-butylaniline : H301-H311-H315-H319-H331-H335 P261-P280-P301 + P310-P305 + P351 + P338-P311

Ⓢ **Conséquences :** les manipulations des réactifs (pesée) se feront sous hotte avec gants et lunettes.

MANIPULATION

1-Pesée des réactifs: (Ⓢ **Rappel** lors de la manipulation sous hotte (gants, lunettes))

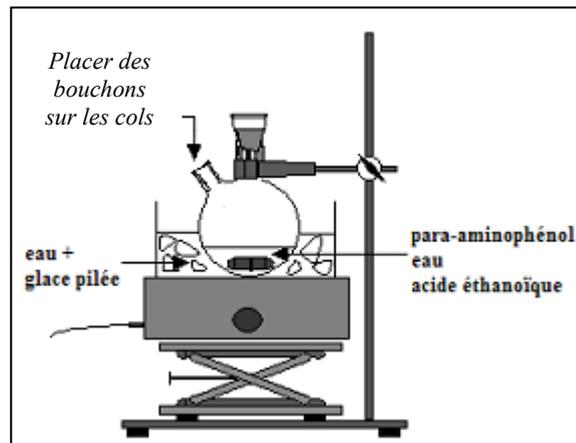
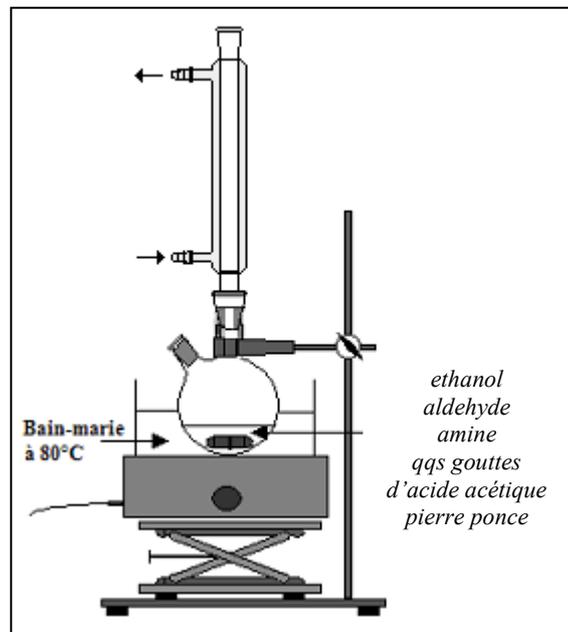
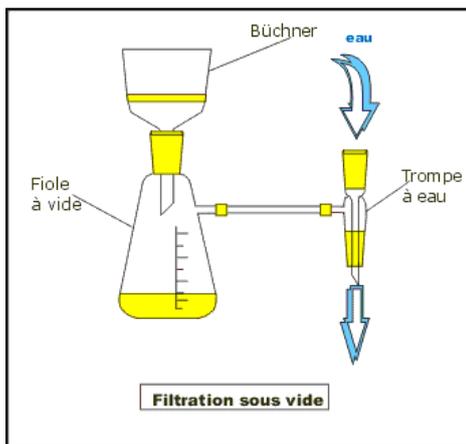
Dans un ballon de 100 mL, introduire successivement :

- 10 mL d'éthanol absolu
- $m_1 = 0,88$ g d'heptyloxybenzaldehyde (versé dans le ballon avec un compte goutte)
- $m_2 = 0,64$ g de butylaniline (également versé dans le ballon avec un autre compte goutte)
- quelques gouttes d'acide acétique pur (...avec un troisième compte goutte !).
- ajouter deux grains de pierre ponce

Lors du transport entre la hotte et la paillasse, fermer le ballon avec un bouchon rodé.

2- Réaction

- Installer le ballon dans un bain-marie et adapter le réfrigérant sur le ballon. (*ne pas oublier de graisser les rodages !*)
- Chauffer au bain marie pendant environ 30 minutes en maintenant la température du bain marie à environ 80-90°C
- Arrêter le chauffage, retirer le bain marie, démonter le chauffage à reflux et placer un bouchon rodé sur le ballon
- Jeter l'eau du bain marie et placer dans le cristalliseur de l'eau du robinet et quelques glaçons
- Placer le ballon dans le mélange eau-glace.
- Filtrer les cristaux sur Büchner en tirant sous vide à la trompe à eau. (*éventuellement regrouper les cristaux de 2 ou 3 binômes !*)



3. Recristallisation

- Replacer les cristaux obtenus dans un ballon
- Ajouter 2-3 mL d'éthanol, réinstaller le chauffage à reflux à eau
- Et chauffer au bain marie jusqu'à dissolution complète (si nécessaire, rajouter un peu d'éthanol par le haut du réfrigérant)

Après dissolution complète...

- Démonter rapidement le montage
- Verser le contenu du ballon dans petit bécher,
- Et de nouveau, refroidir dans un mélange eau-glace et laisser cristalliser de nouveau
- Filtrer sur sur Büchner
- Puis essorer, et sécher les cristaux sur papier filtre

- Récupérer les cristaux sur une boîte de Pétri taré et peser

Remarque : en toute rigueur, il faut sécher complètement les cristaux en les plaçant à l'étuve.

Bien noter les pesées des réactifs des binômes ayant regroupé leurs cristaux pour pouvoir faire un calcul de rendement global la semaine suivante lors de l'étude des propriétés optiques du composé.

C. Les propriétés optiques

Elles seront étudiées la semaine suivante ...

Questions

- 1) Quels sont les groupes fonctionnels des deux réactifs (**A**) et (**B**) qui interviennent dans cette transformation ?
- 2) Quelle est la polarisation du groupe fonctionnel de (**A**) qui réagit ?
- 3) Essayer d'interpréter l'attaque du groupe fonctionnel de (**B**) sur celui de (**A**). Comment peut-on qualifier cette attaque ?
- 4) Quel est le rôle de l'éthanol ?
- 5) Quel est le rôle de l'acide acétique ?
- 6) Interpréter, à partir de la réponse à la question 2), le rôle de l'acide acétique.
- 7) Justifier l'utilisation de l'éthanol comme solvant lors de la recristallisation.
- 8) L'espèce chimique produite par la réaction a une structure « rigide » qui lui confère ses propriétés de cristal liquide (batonnets). Interpréter cette structure « rigide » (géométrique) à partir de la structure électronique de la molécule.
- 9) Pour un binôme, calculer la masse théorique m_{th} d'imine susceptible d'être obtenu. (*Détaillez l'ensemble du raisonnement dans le compte rendu*)
- 10) Faire un calcul de rendement (*Précisez dans le compte rendu, la masse m_{exp} mesurée en indiquant les détails des masses initiales des réactifs des différents binômes ayant « mélangé » leurs cristaux*)

Cristaux liquides similaires à celui synthétisé

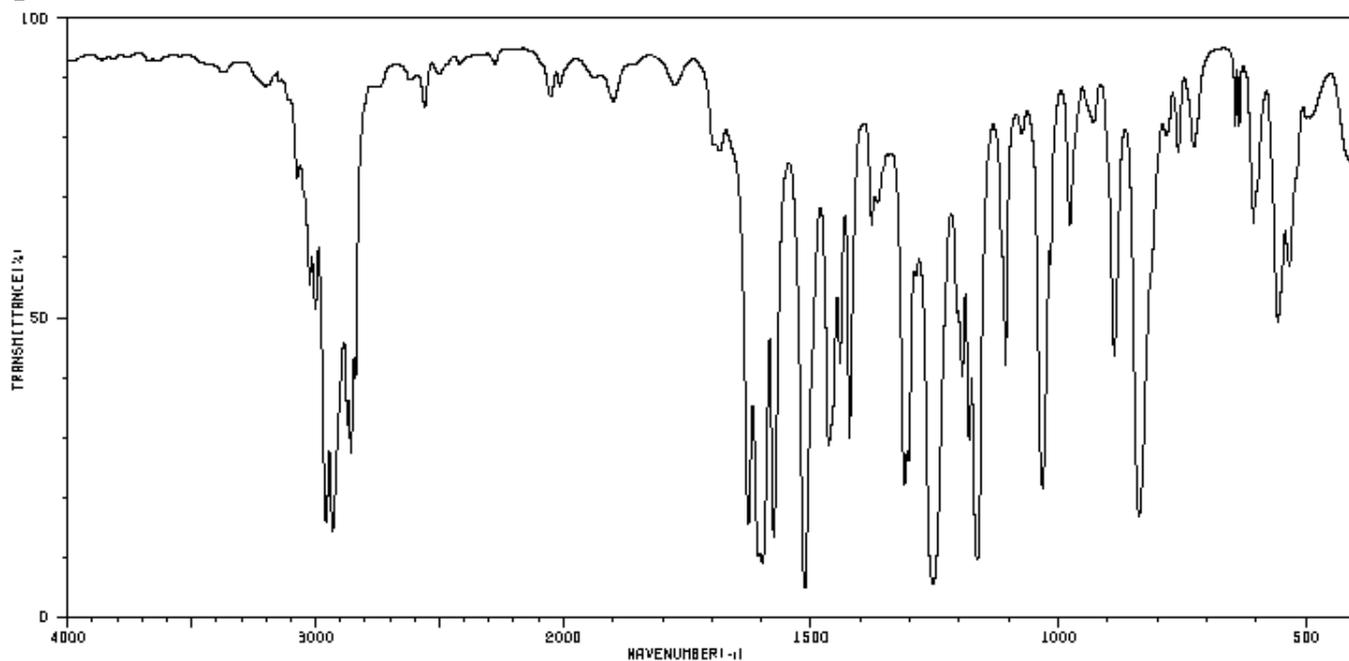
- 11) Détailler les formules semi-développées du MBBA et du TBBA et préciser l'originalité de la réaction avec le TBBA
- 12) En vous aidant de tables de spectre IR et RMN, interpréter les spectres du MBBA donnés en Annexe et **surtout** pour le spectre RMN les multiplicités (*puisque l'on ne dispose pas de la courbe d'intégration !*)

Hint . On admettra que les protons les plus blindés sont les plus éloignés des cycles et que les H du cycle plus près de N sont isochrones.

S'aider du site (vu lors du TP RMN) : http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi

Il n'est pas demandé une étude exhaustive des spectres !

Spectre IR



Spectre RMN

