

U n i v e r s i t é d e S t r a s b o u r g

Jeansuisse@yahoo.fr

THÈSE

PRÉSENTÉE PAR

Jean-Moïse Suisse

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

DOMAINE : SYNTHÈSE ET PHYSICO-CHIMIE DES MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES

DISCIPLINE : CHIMIE-PHYSIQUE

ÉLECTROSYNTHÈSE DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE SUPRAMOLÉCULAIRE

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG



SOUTENUE LE LUNDI 12 OCTOBRE 2009 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

PROF. ANDREAS TAUBERT

DR. JACQUES ANDRIEU

DR. JEAN WEISS

PROF. LAURENT DOUCE

RAPPORTEUR EXTERNE

RAPPORTEUR EXTERNE

EXAMINATEUR

DIRECTEUR DE THÈSE

À ma famille,

À Noémie, ma fiancée.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a bénéficié des conseils et des encouragements d'un grand nombre de personnes auxquelles je souhaite exprimer ma gratitude.

Il a été réalisé au sein du **D**épartement des **M**atériaux **O**rganiques de l'**I**nstitut de **P**hysique et **C**himie des **M**atériaux de **S**trasbourg. Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance aux directeurs successifs du DMO, Daniel Guillon et Jean-Louis Gallani, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Je mesure pleinement la chance d'avoir pu travailler dans des conditions aussi favorables.

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus vifs remerciements à Laurent Douce dont la direction avisée m'a permis de réaliser cette thèse. Il s'est montré un directeur attentif, soucieux du bien-être de ses étudiants. Travailler sous sa supervision et dans son entourage a été un plaisir.

Thomas W. Ebbesen, Andreas Taubert et Jacques Andrilleu m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail de thèse. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je souhaite aussi remercier chaleureusement Benoît Heinrich pour les thermogrammes DSC, les études de mésophases aux rayons X, et plus largement pour sa disponibilité et pour les discussions enrichissantes que nous avons eues.

Je ne saurais oublier le temps que Jacques Faerber a consacré à ma formation au Microscope Electronique à Balayage. Je tiens tout spécialement à le remercier d'avoir mis à profit ses compétences pour prendre les clichés de nos premières électrodépositions.

Toute ma sincère reconnaissance va à William Dobbs pour la synthèse des imidazoliums dicyanoaurate et dicyanoargentate.

Je remercie encore Yo Shimizu et Yasuo Miyake pour les mesures de mobilité des porteurs de charges, Stéphane Bellemin et Aline Maisse François pour la catalyse, Richard Welter pour les structures aux rayons X sur monocristal. A eux tous va ma plus profonde gratitude.

Mes remerciements s'adressent tout aussi naturellement à nos deux Emilie, Couzigné et Voirin, pour leur aide précieuse et leur disponibilité. Leur gentillesse a été un soutien constant au cours de ces trois années.

J'aimerais également remercier les thésards, post-docs, stagiaires passés et présents de l'IPCMS et tous les permanents du DMO : Alexandre, Ali, Benjamin, Bertrand, Brice, Cyril, Delphine, Emmanuel, Ezeddine, Firmin, Frédéric, Gilberto, Guillaume, Guiseppe, Herrade, Hind, Jean-Baptiste, Jérôme, Julien, Kosuke, Laurence, Morgan, Nathan, Nicolas, Patrick, Pépito, Romain, Stéphane, Virginie, Yves. À tous merci.

Agnès Bouet, Rose-Marie Weller, José Radmacher, Béatrice Masson ont su apporter une réponse rapide et complète à toutes mes questions administratives et juridiques ; qu'ils en soient ici remerciés.

Merci à Annie et Noémie pour leur relecture minutieuse, à Benoît pour ses conseils judicieux sur le contenu scientifique de la première partie du manuscrit.

Ma famille a également contribué à la réalisation de cette thèse : Annie, Patrick, Olivia, Liliane, merci pour votre amour et votre soutien.

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

DCM	Dichlorométhane
THF	Tétrahydrofurane
DMF	Diméthylformamide
Otf	Triflate
Rdt	Rendement
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
IR	Infrarouge
UV	Ultraviolet
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RX	Rayons X
XRD	Diffraction de rayons X (X-ray diffraction)
ATG	Analyse thermogravimétrique
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
λ_{\max}	Longueur d'onde maximale d'absorption
Calc., Calcd.	Calculé
U. A.	Unités arbitraires
ppm	Parties par million
δ	Déplacement chimique
s, d, dd, t, q, m	Singulet, doublet, doublet dédoublé, triplet, quadruplet, multiplet/massif
Tf	Température de fusion
RT	Température ambiante (room temperature)

Table des matières

CHAPITRE I CONCEPTION D'ARCHITECTURES IONIQUES SUPRAMOLÉCULAIRES AUX PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES AJUSTABLES.....	13
--	-----------

PARTIE I : LES CRISTAUX LIQUIDES

I INTRODUCTION.....	17
I.1 L'état cristal liquide : une mésophase.....	18
I.2 Émergence des propriétés mésomorphes.....	19
I.3 Architecture supramoléculaire des mésophases.....	19
I.4 Structure des molécules cristal liquide.....	20
I.4.1 Les mésogènes calamitiques.....	21
I.4.1.1 Association de parties rigides et flexibles.....	22
I.4.1.2 Molécules Amphiphiles.....	23
I.4.1.3 Le cas particulier des phospholipides et glycolipides.....	26
I.4.2 Les molécules discotiques.....	27
II CLASSIFICATION DES CRISTAUX LIQUIDES THERMOTROPES.....	29
II.1 Les mésophases sans ordre de position à longue distance.....	30
II.1.1 La mésophase nématique calamitique.....	30
II.1.2 La mésophase nématique discotique.....	31
II.1.3 Les mésophases cholestérique et N_D^*	32
II.2 Arrangements lamellaires : les mésophases smectiques.....	34
II.2.1 La mésophase smectique A.....	36
II.2.2 Les mésophases smectiques B_h et B_t	36
II.2.3 La mésophase smectique C.....	37
II.2.4 La mésophase smectique D.....	38
II.2.5 Les mésophases smectiques F, I et G, J.....	38
II.2.6 Les mésophases smectiques E, H et K.....	39
II.3 Les mésophases smectiques chirales.....	39
II.4 Les mésophases smectiques « frustrées » $TGBA^*$ et $TGBC^*$	40
II.5 Les arrangements en colonnes.....	42
II.6 Les mésophases colonnaires chirales.....	43
II.7 Les mésophases cubiques.....	44

III CARACTÉRISATION DES MÉSOPHASES.....	46
III.1 La microscopie à lumière polarisée.....	47
III.2 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	48
III.3 Diffraction de rayons X (XRD).....	50
III.4 Conclusion.....	52

PARTIE II : LES LIQUIDES IONIQUES

I INTRODUCTION.....	55
I.1 Composition des liquides ioniques.....	57
I.2 Des solvants versatiles réutilisables.....	58
I.3 Synthèse de dérivés imidazolium mésomorphes.....	59
I.4 Comportement en solution.....	61
II L'ÉLECTRODÉPOSITION DE MÉTAUX DANS LES LIQUIDES IONIQUES.....	62
II.1 Électrodéposition en solution aqueuse.....	62
II.2 Électrodéposition en solution organique.....	62
II.3 Électrodéposition dans les fluides ioniques.....	63
III ÉLECTROCRISTALLISATION DE NANOMATÉRIAUX DANS LES LIQUIDES IONIQUES.....	64
IV CONCLUSION.....	65

PARTIE III : LES CRISTAUX LIQUIDES IONIQUES

I INTRODUCTION.....	69
II PROPRIÉTÉS CRISTAL LIQUIDE IONIQUE EN RELATION AVEC CETTE THÈSE.....	69
II.1 Conductivité monodimensionnelle et bidimensionnelle.....	69
II.2 Effet de l'anisotropie du milieu sur la croissance de particules.....	71
III CONCLUSION.....	73

CHAPITRE II SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS IMIDAZOLIUM MÉSOMORPHES, CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES.....75

I CONCEPTION DE DÉRIVÉS IMIDAZOLIUM MÉSOMORPHES.....	77
I.1 Design moléculaire, recherche de propriétés supramoléculaires.....	77
I.2 Synthèse des dérivés imidazolium mésomorphes.....	78
II CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSÉS Im_n.....	79
II.1 Caractérisation des produits par RMN 1H et ^{13}C	79
II.2 Structure par diffraction de rayons X sur monocristal.....	80
II.3 Étude en microscopie à lumière polarisée.....	83

II.4 Étude par calorimétrie différentielle à balayage.....	84
II.5 Diffraction de rayons X en phase cristal liquide.....	85
II.6 Discussion des résultats.....	87
III ACTIVITÉ CATALYTIQUE DU COMPLEXE DE PALLADIUM.....	89
III.1 Synthèse du complexe de palladium.....	89
III.2 Structure du catalyseur.....	90
III.3 Comportement catalytique.....	92
IV MOBILITÉ DES PORTEURS DE CHARGE.....	93
V CONCLUSION.....	94
CHAPITRE III ELECTRODÉPOSITION DE NANOPARTICULES D'OR ET D'ARGENT.....	95
PARTIE I : SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS IMIDAZOLIUM PRÉCURSEURS	
I SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PRÉCURSEURS IMIDAZOLIUM.....	99
I.1 Synthèse de dérivés bromures du méthylimidazolium.....	99
I.2 Caractérisations du composé WD ₁₂	100
I.3 Structure à l'état solide.....	101
I.4 Caractérisation des propriétés mésomorphes.....	103
I.4.1 Observation par microscopie à lumière polarisée.....	103
I.4.2 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	104
I.4.3 Études en calorimétrie différentielle à balayage.....	105
I.4.4 Diffraction de rayons X en phase cristal liquide.....	106
I.5 Synthèse et caractérisation des sels d'or et d'argent.....	106
I.6 Conclusion	109
PARTIE II : ÉLECTRORÉDUCTION DE MÉTAUX EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE SUPRAMOLÉCULAIRE	
I INTRODUCTION.....	113
II LE MILIEU CRISTAL LIQUIDE IONIQUE PRÉCURSEUR.....	114
III ÉLECTRODÉPOSITION EN MILIEU ISOTROPE ET ANISOTROPE.....	115
III.1 Cahier des charges et dispositif expérimental.....	115
III.2 Détermination des propriétés électrochimiques.....	117
III.3 Électrodépositions d'or et d'argent.....	118
III.4 Observations des dépôts métalliques au microscope électronique à balayage.....	119
IV ÉLECTROSYNTHÈSE DE NANOPARTICULES EN MILIEU CRISTAL LIQUIDE IONIQUE.....	120

IV.1 Stratégie de synthèse de nanoparticules.....	120
IV.2 Dispositif expérimental.....	121
IV.3 Contrôle de la densité de nucléation sur le substrat.....	122
IV.4 Contrôle de la taille des nanoparticules.....	125
V CONCLUSION.....	127
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	129
SECTION EXPÉRIMENTALE.....	133
I SOLVANTS ET RÉACTIFS.....	135
II ANALYSES ET MESURES.....	135
III MODES OPÉRATOIRES.....	137
PUBLICATIONS.....	143

“ Almost nothing in living nature is bulk. All organisms are amazing examples of highly sophisticated hierarchical composite structures which were grown spontaneously based on *supra-molecular chemistry* and *self-assembling principles*.

Emil Roduner, *Nanoscopic Materials*

CHAPITRE I

CONCEPTION D'ARCHITECTURES IONIQUES

SUPRAMOLÉCULAIRES AUX PROPRIÉTÉS

PHYSICO-CHIMIQUES AJUSTABLES

PARTIE I
LES CRISTAUX LIQUIDES

I Introduction

La découverte des cristaux liquides est généralement attribuée au botaniste autrichien Friedrich Reinitzer. Ses recherches à l'université allemande de Prague le conduisent, en 1888, à étudier le benzoate de cholestérol pour en déterminer la formule chimique. Il remarque alors que ce composé ne fond pas de manière classique, mais passe par un état opalescent à 145,5°C avant de se clarifier à 178,5°C. Un phénomène semblable avait déjà été observé sur la myéline¹, découverte en 1854 par R. Virchow² et décrite en 1857 par C. Mettenmer³ comme un *fluide biréfringent*. Reinitzer eut cependant le mérite de pousser plus loin son raisonnement en suggérant un double point de fusion pour le benzoate de cholestérol⁴. Il prend alors contact avec le physicien allemand Otto Lehmann par une lettre décrivant avec précision ses observations, accompagnée de deux échantillons. Au moyen d'un microscope à lumière polarisée, équipé pour l'occasion d'une platine chauffante, Lehmann observe à différentes températures les cristaux de benzoate de cholestérol et s'intéresse ensuite à d'autres substances disponibles à cette époque. Ses études confirment les résultats de Reinitzer et l'amènent à qualifier ces matériaux de « cristaux [...] d'une telle mollesse qu'on pourrait les appeler liquides. » En 1889-1890, il propose l'appellation *fluides cristallins*⁵, puis *cristaux liquides*⁶ vers 1900, pour ce qui s'impose désormais comme un quatrième état de la matière.

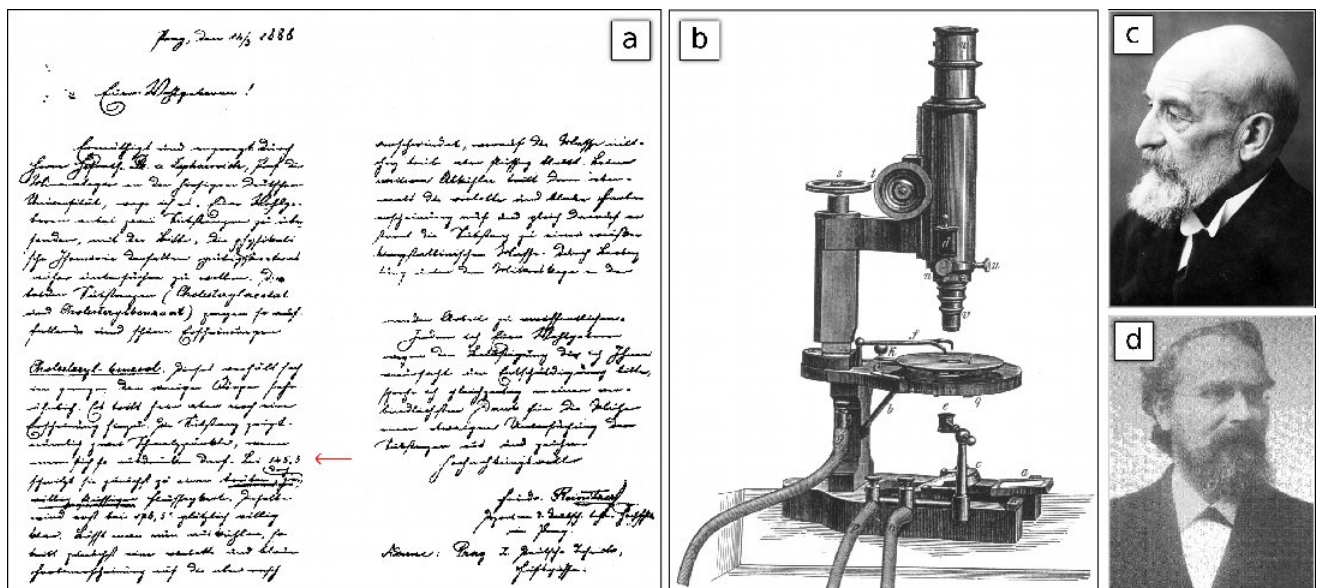


Figure 1 : **a)** Reproduction de la lettre de F. Reinitzer à O. Lehmann, datée du 14 mars 1888 ; **b)** Gravure représentant le microscope à lumière polarisée de Lehmann ; **c)** G. Friedel (1865-1933) ; **d)** O. Lehmann (1855-1922).

- 1 R. Virchow, *Virchow's Archives*, **1854**, 6, 571 : Rapportée en tant que « substance fluide et colorée » qui entoure les fibres nerveuses.
- 2 Rudolf Ludwig Karl Virchow (**1821-1902**), médecin et biologiste allemand, reconnu comme le « père de la pathologie », découvreur de la leucémie et de la division des cellules.
- 3 Carl von Mettenheimer (**1824-1898**), ophtalmologiste francfortois.
- 4 F. Reinitzer, Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins, *Monatshefte für Chemie*, **1888**, 9, 421 - 441
- 5 a) O. Lehmann, Über fließende Krystalle, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1889**, 4, 462 - 472 ; b) O. Lehmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1890**, 5, 427 - 435
- 6 a) O. Lehmann, *Annalen der Physik*, **1900**, 2, 649 – 705 ; b) O. Lehmann, *Flüssige Kristalle*, Wilhelm Engelmann, Leipzig, **1904**

Trente ans plus tard, Georges Friedel⁷ publie, dans les *Annales de physique*, une revue intitulée *Les États mésomorphes de la matière*⁸. Dans cet article, il définit trois grandes catégories de cristaux liquides, basées sur l'observation de nombreux composés, et introduit le concept de *phase mésomorphe* ou *mésophase*[†] en remplacement du terme *cristal liquide*.

I.1 L'état cristal liquide : une mésophase

L'oxymore « cristal liquide » fait aussi bien référence à une famille de molécules qu'à un état de la matière aux propriétés particulières. Il s'agit en effet d'une mésophase, un état fluide – intermédiaire entre le cristal et le liquide – dans lequel les molécules sont mobiles, mais conservent néanmoins un ordre partiel en orientation et/ou en position. Cet alignement moyen est représenté par un vecteur directeur noté \vec{n} . On peut également définir un paramètre d'ordre S tel que :

$$S_{(\theta)} = \langle 3 \cdot \cos^2(\theta) - 1 \rangle$$

où θ désigne l'écart d'angle entre l'orientation d'une molécule donnée et le directeur (*figure 2*). Le paramètre d'ordre prendra donc des valeurs allant de $S=0$ pour une phase complètement désordonnée, telle qu'un liquide isotrope, jusqu'à $S=1$ dans le cas d'un monocristal.

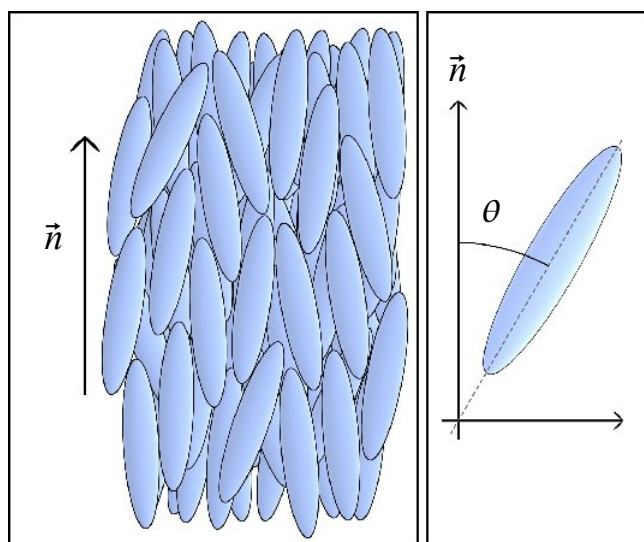


Figure 2 : Représentation schématique de l'auto-organisation des molécules dans une mésophase à un instant donné. Ici, il s'agit uniquement d'un ordre d'orientation (mésophase nématique).

⁷ Georges Friedel **1865-1933**, cristallographe alsacien.

⁸ G. Friedel, *Annales de physique*, **1922**, 18, 273 - 474

† Du grec μέσος : « milieu, médian, entre » → intermédiaire. Mésomorphe → de forme intermédiaire.

I.2 Émergence des propriétés mésomorphes

Certains cristaux liquides, comme le benzoate de cholestérol observé par Reinitzer et Lehmann, présentent une mésophase après fusion sur un domaine de température bien défini. Il s'agit de composés *thermotropes*⁹⁻¹⁰. D'autres substances, telles que les savons communs, exhibent un comportement d'auto-organisation après dispersion dans un solvant : ils appartiennent à la famille des cristaux liquides *lyotropes*¹¹⁻¹². Dans le premier cas, le passage d'une architecture supra-moléculaire à une autre s'obtient par variation d'une grandeur thermodynamique comme la température ou la pression ; dans le second cas, c'est la variation de concentration qui permet de modifier l'arrangement des molécules. Les composés qui sont à la fois thermotropes et lyotropes sont appelés *amphotropes*¹³.

I.3 Architecture supramoléculaire des mésophases

Cependant, tous les composés organiques ne présentent pas une phase mésomorphe après fusion ou dissolution dans un solvant. Il s'agit même d'un caractère relativement rare puisque seul un pour cent d'entre eux est cristal liquide. Il est donc important, si nous voulons ajouter des propriétés supra-moléculaires à un dérivé imidazolium, de s'interroger sur les corrélations qui existent entre la structure d'une molécule et l'émergence d'une mésophase.

Nous avons remarqué précédemment que la caractéristique principale d'une phase mésomorphe est d'être un état fluide muni d'un degré d'ordre intermédiaire entre celui du solide cristallin et le désordre complet du liquide isotrope. En conséquence, il s'agit d'une phase *anisotrope* – puisque l'existence d'un ordre, même partiel, impose des propriétés physiques différentes selon la direction d'observation[†]. La grande majorité des *mésogènes*[‡] ont en effet pour point commun d'être des molécules fortement dissymétriques, tant au niveau du caractère physicochimique des différents groupements qui les constituent que de leur répartition dans l'espace. Ce dernier caractère, *l'anisométrie*, suffit à engendrer une dissymétrie au niveau des forces qui maintiennent la cohésion du réseau à l'état cristallin. Une augmentation de température

9 P. G. de Gennes et J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, **1993**

10 P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to liquid crystals: Chemistry and Physics*, ed. Taylor & Francis: Bristol, PA, **1997**

11 **a)** J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell et B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1976**, 72, 1525 - 1568 ; **b)** A. Skoulios, *Ann. Phy.*, **1978**, 3, 421 - 450

12 P. Ekwall., *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 1, ed. G. H. Brown, Academic Press, New York, **1975**, pages 1 à 142

13 **a)** S. Fuller, J. Hopwood, A. Rahman, N. Shinde, G. J. T. Tiddy, G. S. Attard, O. Howell, S. Sproston, *Liq. Cryst.*, **1992**, 12(3), 521 - 529 ; **b)** J. Corcoran, S. Fuller, A. Rahman, N. Shinde, G. J. T. Tiddy et G. S. Attard, *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2, 695 - 702 ; **c)** J. Ockelford, B. A. Timimi, K. S. Narayan, G. J. T. Tiddy, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6767 - 6769 ; **d)** D. E. Martire, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, ed. G. R. Luckhurst and G. W. Gray, Academic Press, London, **1979**

† A l'exception des mésophases d'ordre cubique qui ont pour propriétés remarquables d'être de symétrie générale isotrope et d'avoir un directeur nul.

‡ Mésogène : molécule ou groupement capable d'induire une mésophase.

suffisante fournira l'énergie nécessaire pour rendre les molécules mobiles, tout en conservant une dépendance en orientation et parfois en position. Cette rétention partielle de l'information cristalline après fusion fait de la mésophase une phase intermédiaire : si la température augmente encore, le système évoluera vers un état liquide isotrope, soit directement, soit en passant successivement par des phases cristal liquide de moins en moins ordonnées¹⁴. Il existe des exceptions. En particulier, il arrive que la même mésophase réapparaisse après passage par une autre phase intermédiaire de degré d'ordre différent. Elle est appelée *mésophase ré-entrant*¹⁵.

I.4 Structure des molécules cristal liquide

On peut distinguer globalement trois types d'anisométries provenant de la déformation d'une sphère selon ses axes principaux (*figure 3*) : deux déformations par élongation ou contraction de la sphère suivant l'axe **z**, qui donnent respectivement naissance aux mésogènes dits *calamitiques*[†] (en forme de bâtonnets) et aux mésogènes *discotiques*, ainsi qu'une déformation multi-axes associée aux molécules dites *sanidiques*, dont les dimensions sont nettement différentes selon les trois axes moléculaires. À ces déformations de base s'ajoutent, sans s'y limiter, d'autres molécules à la forme plus complexe, comme les molécules coniques, bananes, dendrimères, etc.

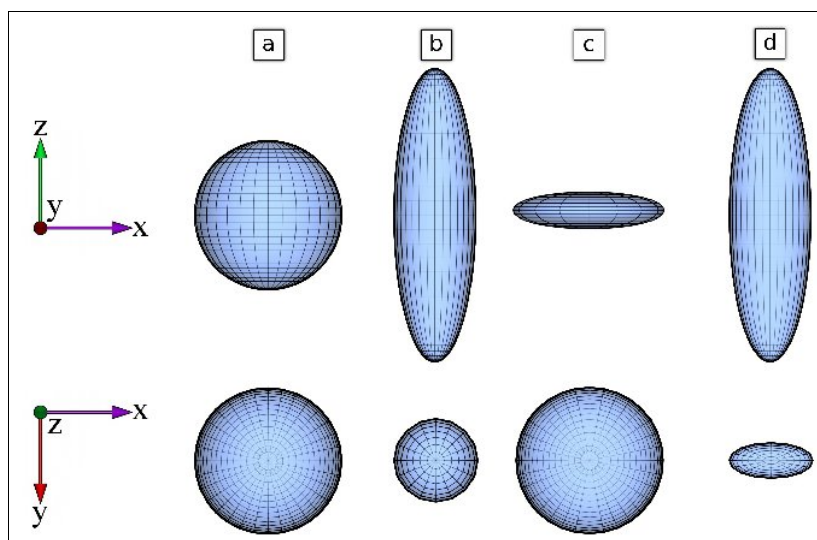


Figure 3 : Représentation de trois types d'anisométries provenant de la déformation d'une sphère. **a)** sphère, isotrope : $x=y=z$; **b)** sphéroïde prolate $x=y<z$; **c)** sphéroïde oblate $x=y>z$; **d)** déformation bi-axe $x<y<z$.

14 Shri Singh, *Liquid Crystals: Fundamentals*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore, 2002

15 **a)** T. Narayanan, A. Kumar, *Phys. Rep.*, **1994**, 249, 135 - 218 ; **b)** S. Singh, *Phys. Rep.*, **2000**, 324, 107 - 269 ; **c)** S. Singh, *Phase Transitions*, **2000**, 72, 183 - 209 ; **d)** D .S. Shankar Rao, S. K. Prasad, V. N. Raja, C. V. Yelamaggad, S. A. Nagamani, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87(8), 085504 - 1

† Du latin *calamus*, « roseau ».

Outre cette origine anisométrique, l'anisotropie des mésogènes peut provenir de l'apposition, dans une même molécule, de groupements aux propriétés contraires. Les antagonismes les plus fréquents associent parties rigides/flexibles, polaires/apolaires et hydrophiles/hydrophobes. On trouve aussi dans la littérature un certain nombre de superstructures, composées d'éléments qui n'ont pas de propriétés mésomorphes, mais dont l'assemblage donne naissance à un composé cristal liquide. C'est notamment le cas de certains complexes à base de métaux de transition¹⁶ et de nanoparticules fonctionnalisées¹⁷, lorsqu'elles sont associées à des ligands *ad hoc*.

I.4.1 Les mésogènes calamitiques

Dans le cas théorique d'une molécule bâtonnet rigide, non polaire et homogène au niveau de sa structure, l'architecture de la phase cristal liquide est déterminée par la condition d'empilement la plus compacte possible, dans laquelle les interactions directionnelles sont purement stériques¹⁸. La théorie d'Onsager prédit alors une phase semblable à celle présentée *figure 2 page 18*, c'est-à-dire dotée d'une répartition homogène des molécules dans l'espace des positions et inhomogène dans l'espace des orientations[†].

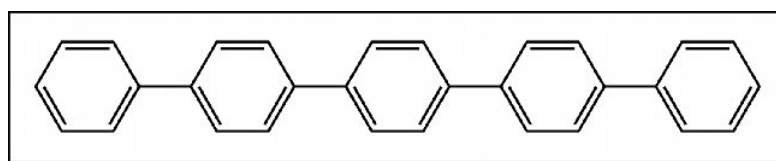


Figure 4 : Le *p*-quinquephenyl, un exemple de molécule bâtonnet rigide, apolaire, de structure homogène. Cristal liquide entre 380°C et 431°C.

Le mésogène le plus simple approchant cette définition, le *p*-quinquephenyl, consiste en un arrangement linéaire rigide de cinq cycles benzéniques pour des dimensions de 26x5 Å, soit un facteur de forme de 5,2. Il s'agit d'un composé cristal liquide nématique¹⁹ entre 380°C et 431°C. On remarque ici que la réalité chimique dévie du cas idéal, puisque les cycles aromatiques qui assurent la rigidité de l'édifice sont susceptibles d'interagir entre eux par recouvrement d'orbitales π . Cette composante supplémentaire devient tangible lorsque l'on augmente la longueur de la molécule et les interactions, par ajout d'un cycle, dans le cas du *p*-sexyphephenyl, et se manifeste par

16 **a)** L. Douce, T. H. Diep, R. Ziessel, A. Skoulios et M. Césario, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1533 - 1539 ; **b)** A. Elghayoury, L. Douce, A. Skoulios, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**(16), 2205 - 2208

17 B. Donnio, P. García-Vázquez, J.-L. Gallani, D. Guillon, E. Terazzi, *Adv. Mater.*, **2007**, 19(21), 3534 - 3539

18 N.V. Madhusudana, *Statistical theories of nematic liquid crystals*, *Bull. Mater. Sci.*, **1982**, 3(2), 119 - 131

† Il s'agit d'une mésophase nématique, présentée au point II.1.1 de ce chapitre (La mésophase nématique calamitique, page 30).

19 **a)** U. P. Singh, Y. Singh, *Phy. Rev.*, **1986**, A33, 2725 ; **b)** A. Perera, G. N. Patey, J. J. Weiss, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 6941 ; **c)** S. O. Kasap, P. Capper, *Springer handbook of electronic and photonic materials*, Springer, **2007**, page 919

l'apparition d'un ordre supplémentaire, de position. Ce matériau présente une phase lamellaire²⁰ de 435°C à 470°C, puis nématique de 470°C à 500°C, isotrope au-delà. Généralement, les facteurs stériques ne sont donc pas seuls à gouverner la disposition des molécules : il faut également tenir compte d'autres interactions, d'origine électrostatique, ainsi que de la température. De plus, on constate souvent que l'allongement des molécules permet de générer des phases lamellaires.

I.4.1.1 Association de parties rigides et flexibles

L'expérience montre que les molécules d'un cristal liquide thermotrope doivent comporter au moins une partie rigide afin d'assurer l'ordre et la stabilité thermodynamique de la mésophase. Un alcane, par exemple, bien qu'appartenant à la famille des molécules calamitiques sur le papier, ne conserve pas son aspect dans une phase fluide. L'énergie moyenne accessible à la molécule permet une libre rotation autour de liaisons C-C et donc un changement de conformation. L'information sur la forme et l'orientation des molécules est perdue et le système ne peut s'ordonner.

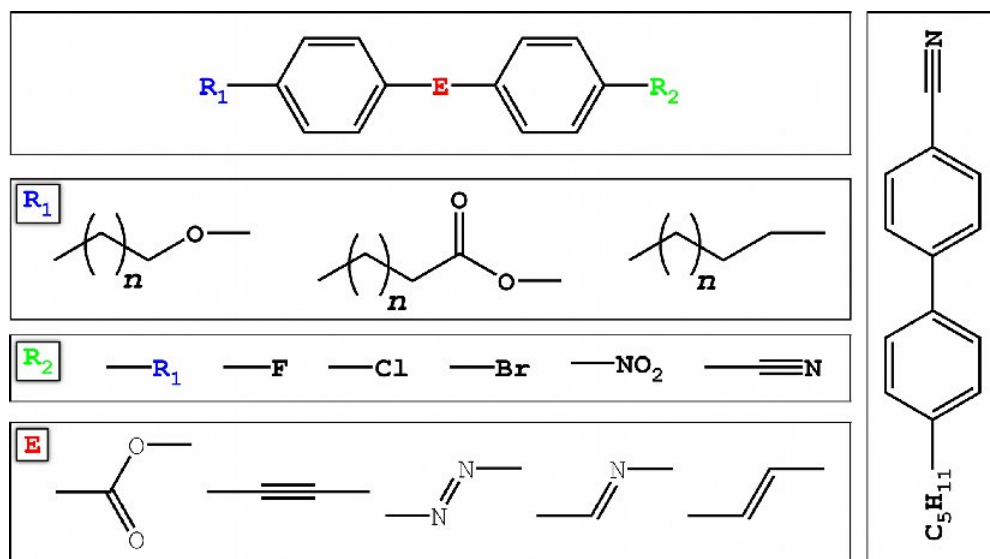


Figure 5 : **a)** Nature et arrangement des groupements moléculaires de base entrant dans la formulation classique des composés mésomorphes calamitiques (molécules prolates) ; **b)** Molécule 5-cyanobiphényle, plus connue sous le nom de 5CB : un composé nématique classique.

L'intérêt d'associer parties rigides et flexibles dans une même molécule est de conférer à l'ensemble un ordre cristallin, apporté par la partie rigide, et une certaine fluidité, apportée par le caractère désordonné des parties flexibles[†]. Un grand nombre de mésogènes thermotropes

²⁰ T. J. Dingemans, N. S. Murthy, E. T. Samulski, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 8845 - 8860

[†] Cette idée est renforcée par l'étude de diffractogrammes de rayons X (voir la troisième partie de ce chapitre).

peuvent être décrits par un enchaînement de cycles et d'hétérocycles aromatiques, connectés entre eux par des jonctions variées et prolongés de manière symétrique ou non par des éléments flexibles (*figure 5*).

I.4.1.2 Molécules Amphiphiles

La famille des substances amphiphiles, aussi appelées tensio-actifs, comprend principalement des molécules calamitiques constituées d'au moins deux parties d'affinité chimique antagoniste (hydrophile et hydrophobe). Cette association va permettre l'émergence d'une auto-organisation de type lyotrope, dans laquelle les différents éléments vont s'associer par reconnaissance moléculaire de parties affines, en construisant des interfaces au sein du solvant.

L'exemple le plus simple est celui de la bulle de savon, dans laquelle une couche mince et sphérique d'eau est emprisonnée entre deux couches de tensio-actifs, qui assurent une interface thermodynamiquement stable entre l'eau et l'air. Si la bulle explose, c'est principalement sous l'effet de la déshydratation, qui a pour conséquence de retirer du système l'un des éléments nécessaires à l'auto-organisation des molécules — le solvant — ou lorsque la bulle est « crevée » sous l'action mécanique d'un objet.

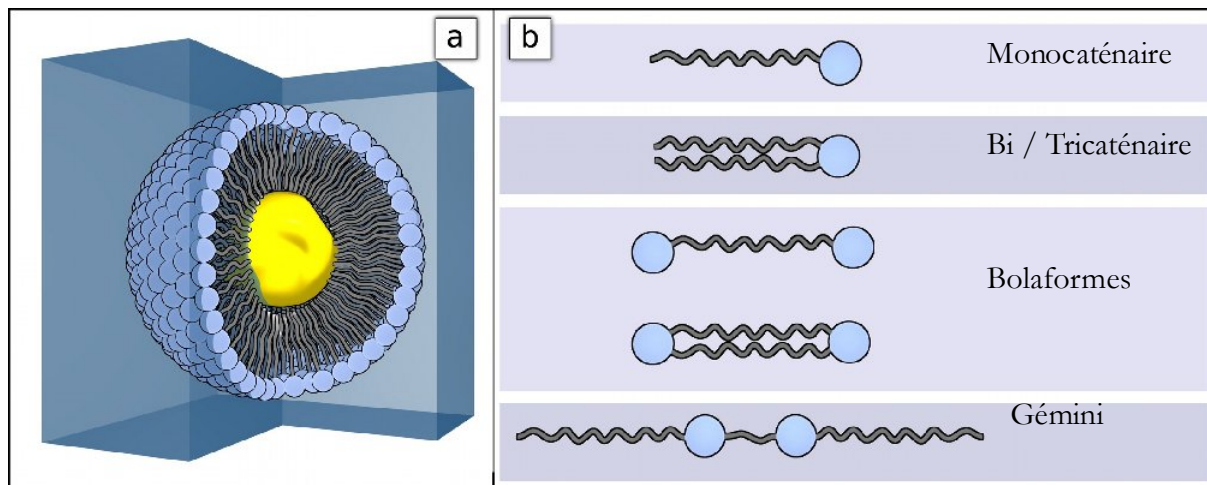


Figure 6 : **a)** Représentation schématique d'une micelle sphérique à base de tensio-actifs monocaténaux emprisonnant une substance de type huile, dans l'eau ; **b)** Structure générale de différentes familles de molécules amphiphiles.

Un autre exemple d'usage quotidien est celui des savons, dont les propriétés détergentes dépendent fortement de la capacité des molécules amphiphiles qui les constituent à former des édifices supra-moléculaires. Celles-ci doivent en effet être capables d'enfermer les graisses dans

des micelles au coeur lipophile, tout en présentant une interface hydrophile au milieu aqueux, afin de pouvoir être solubles dans l'eau et éliminées lors de la phase de « rinçage » (figure 6.a page 23).

A l'instar des cristaux liquides thermotropes, un certain nombre d'observations structurales sur l'aspect des molécules de composés lyotropes permettent de prédire la morphologie des édifices qui seront formés en solution. Deux paramètres supplémentaires, propres à ce type de mésophases, doivent également être pris en compte : la concentration et la nature du solvant.

Le concept thermodynamique du paramètre d'empilement²¹ divise les amphiphiles en cinq catégories et décrit le type de micelles attendu en fonction des trois dimensions clés du tensio-actif, à savoir la taille de la tête polaire, la longueur totale de la molécule et le volume qu'elle occupe.

Le paramètre d'empilement α est défini tel que :

$$\alpha = \frac{a_0 \cdot l}{V}$$

où a_0 représente la surface de la tête polaire, l la longueur du tensioactif et V le volume moléculaire.

Le tableau 1 page 25 regroupe les différentes architectures de molécules amphiphiles observées en fonction de la valeur du paramètre d'empilement ainsi que de la géométrie de l'édifice qui sera le plus couramment formé par auto-organisation.

La concentration en tensio-actif et la nature du solvant, quant à eux, vont déterminer le type de mésophase. En général, plus la concentration est élevée, plus le système va s'ordonner. Les arrangements micellaires nématiques et micellaires cubiques sont plus fréquemment rencontrés pour des concentrations faibles alors que les colonnaires hexagonaux et smectiques sont réservés à des concentrations plus importantes.

Discuter plus en détail le rôle du solvant dépasserait le cadre de cette introduction. Toutefois, il est important de remarquer que de telles structures peuvent être utilisées comme micro-réacteurs pour la synthèse de nanoparticules en milieu micellaire. Il est alors possible d'exercer un contrôle sur la taille des objets préparés (polymères, particules, etc.). De nombreuses méthodes actuelles sont basées sur ce principe : une quantité limitée de produits *ad hoc* est emprisonnée dans la micelle et la nanoparticule croît jusqu'à épuisement des réactifs.

21 a) D. F. Evans, B. W. Ninham., *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 226 - 234 ; b) J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1976**, 72, 1525 - 1568 ; c) D. J. Mitchell, B. W. Ninham., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1981**, 77, 601 - 622 ; d) J. N. Israelachvili, *Surface and Intermolecular Forces*, (2^{ème} ed.) Academic Press, New York, **1992**

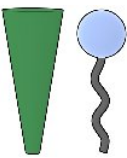
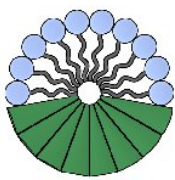

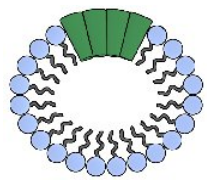
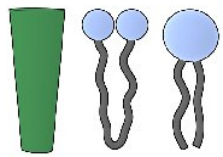
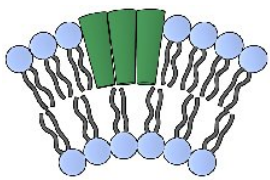
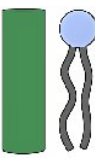
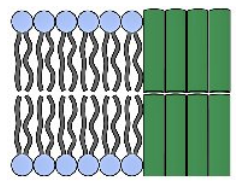
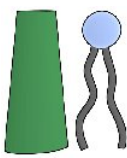
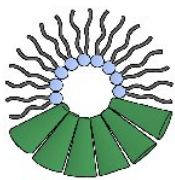
a	Forme du tensio-actif	Agrégation et objet formé
$\frac{a_0 \cdot l}{V} > 3$	 <i>cône</i>	 <i>micelle sphérique</i>
$2 < \frac{a_0 \cdot l}{V} < 3$	 <i>tronc de cône aplati</i>	 <i>micelle globulaire</i>
$1 < \frac{a_0 \cdot l}{V} < 2$	 <i>tronc de cône</i>	 <i>vésicule</i>
$\frac{a_0 \cdot l}{V} \approx 1$	 <i>cylindre</i>	 <i>bicouche plane</i>
$\frac{a_0 \cdot l}{V} < 1$	 <i>tronc de cône inversé</i>	 <i>micelle inverse</i>

Tableau 1 : Corrélations entre le paramètre d'empilement, la géométrie du tensio-actif et son mode d'auto-organisation.

Le contrôle de la géométrie des micelles et de leur dimension est dans ce cas d'une importance cruciale, puisque si l'on parvient à former une assemblée de micelles de taille monodisperse, ce caractère se répercutera sur la quantité de réactif embarqué, donc sur la taille des nanoparticules synthétisées. Ce principe est mis en application dans la méthode de Brust *et al.*²², pour la préparation de nanoparticules d'or dodécane-thiolées par réduction chimique.

I.4.1.3 Le cas particulier des phospholipides et glycolipides

Les phospholipides et glycolipides appartiennent à une famille de molécules amphiphiles très répandues dans la nature. Ils sont composés d'une tête polaire associée à deux chaînes lipophiles avec un facteur de forme allant de 1 à 2. Les enveloppes des cellules animales et végétales se composent principalement de deux couches de phospholipides dont les chaînes hydrophobes sont placées en vis-à-vis (*figure 7*).

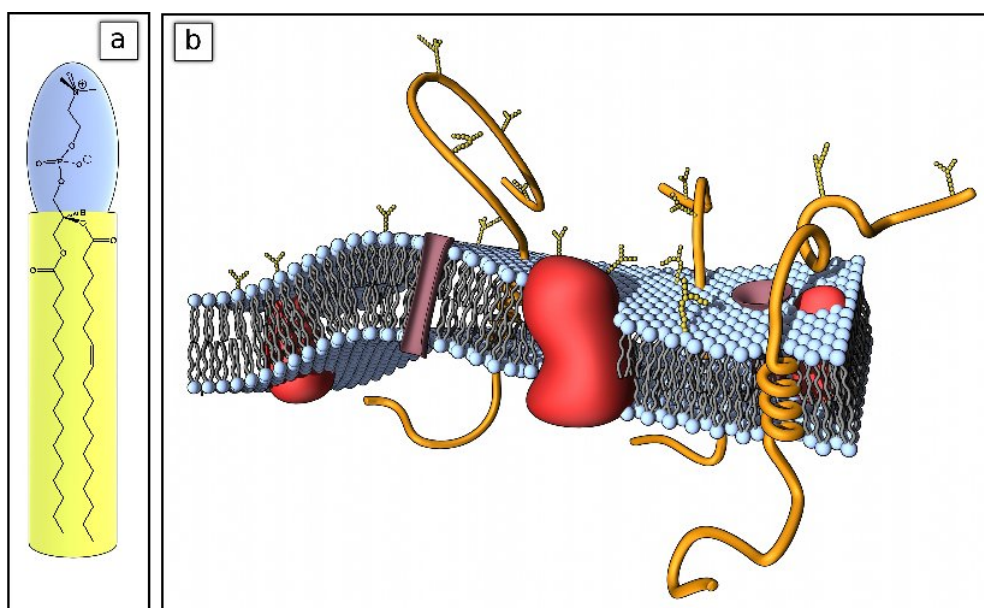


Figure 7 : **a)** Exemple de phospholipide : la phosphatidylcholine, famille des lécithines, constituant principal de la membrane des cellules nerveuses ; **b)** Représentation schématique d'une enveloppe cellulaire formée par auto-assemblage de phospholipides en bi-couche.

L'ensemble constitue un édifice souple, dont la fonctionnalité provient des propriétés cristal liquide de la membrane. Les molécules sont libres de diffuser et de se ré-agencer au sein de la couche, ce qui permet notamment à certains éléments d'entrer et de sortir de la cellule de

22 M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. am. Chem. Soc, Chem. Commun*, **1994**, 801 - 802

manière contrôlée. L'auto-organisation confère à la structure un caractère auto-réparant, nécessaire à la pérennité de la cellule, ainsi que la capacité à maintenir les protéines trans-membranaires correctement positionnées dans le plan.

Les bi-couches de phospholipides et de glycolipides peuvent également se refermer en vésicules mimant les membranes cellulaires, d'origine artificielle ou non, de structures thermodynamiquement stables et de tailles relativement monodisperses : les liposomes. Tout comme les micelles décrites précédemment, le milieu aqueux interne est isolé de l'extérieur et peut être utilisé comme réacteur pour la synthèse organique, ou comme vaisseau de transport pour diverses substances (produits et déchets cellulaires, enzymes, médicaments, matériel génétique, antigènes, etc.) — *figure 8 ci-dessous*.

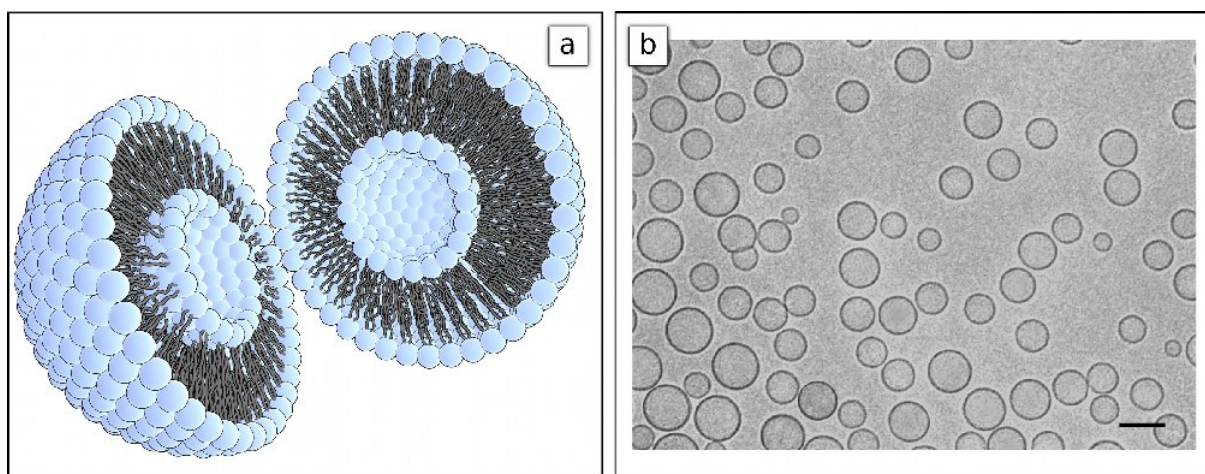


Figure 8: **a)** Représentation schématique d'un liposome sphérique en coupe ; **b)** Image Cryo-TEM de liposomes, barre d'échelle : 100 nm, reproduite avec l'aimable autorisation du prof. Katerina Edwards.

I.4.2 Les molécules discotiques

Les molécules calamitiques qui associent parties rigides et flexibles ont pendant longtemps été considérées, avec les molécules uniquement formées de coeurs aromatiques, comme les seules entités capables de générer une mésophase. Il faudra attendre 1977 pour voir apparaître dans la littérature les premières phases cristal liquide induites à partir de molécules dont l'architecture n'est pas celle d'un bâtonnet. Toutefois, l'existence de mésophases formées uniquement de molécules discotiques avait déjà été prédite en 1970²³ mais ne fut mise en évidence qu'en 1977 par Chandrasekhar *et al.*²⁴. Depuis cette époque, un très grand nombre de

23 P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals – Chemistry and Physics*, Taylor & Francis Ltd, 1997

24 Chandrasekhar S., Sadashiva B. K., Sureh K. A., *Pramana*, 1977, 9, 471 - 480

molécules discotiques ont été synthétisées, leurs structures décrites et leurs propriétés mésomorphes étudiées. On distingue à ce jour deux grandes catégories de mésophases induites par ce type de composés : les nématiques discotiques (N_D) et les colonnaires (Col) (*voir points II.1.1 page 30 et II.5 page 42 de ce chapitre*).

A l'instar des composés calamitiques, le mésogène discotique²⁵ doit être de structure anisotrope et rassembler au moins deux parties antagonistes. Au sein de la phase cristal liquide, les disques auront tendance à s'auto-assembler de manière à ce que, en moyenne, leurs courts axes moléculaires soient parallèles entre eux.

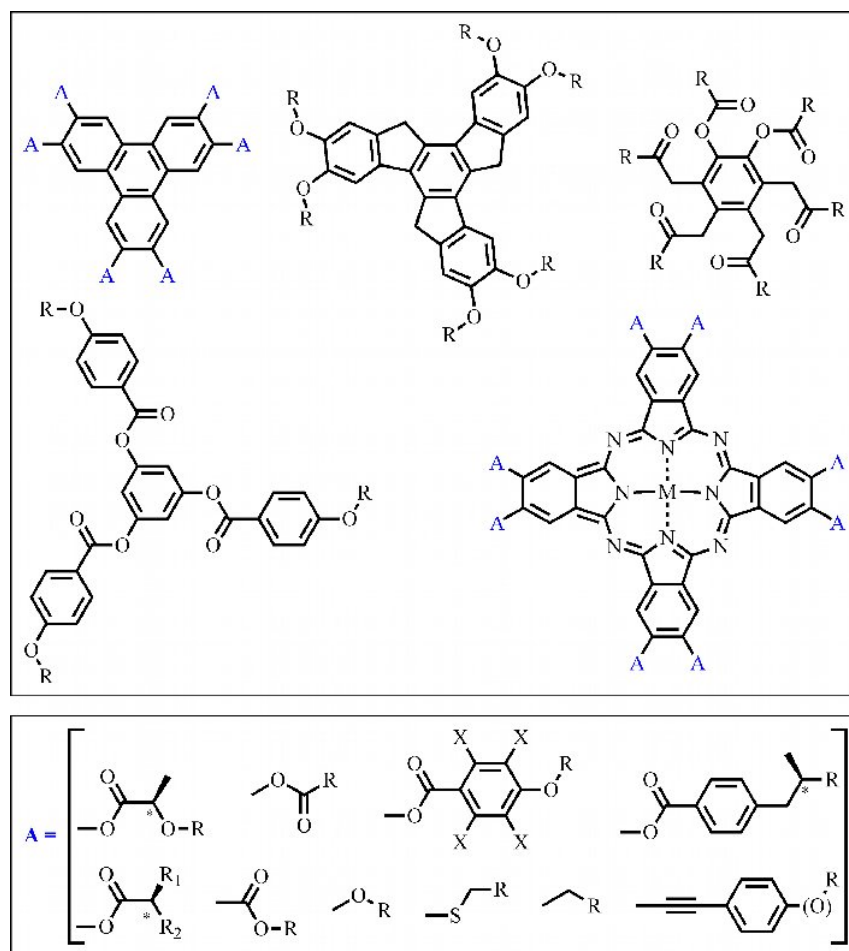


Figure 9 : Exemples de mésogènes discotiques. $X = H$ ou F .

La figure ci-dessus regroupe plusieurs exemples de molécules discotiques à cœurs aromatiques courantes.^{24,26,27} On peut y remarquer en particulier l'introduction d'atomes de fluor

25 a) A. M. Levelut, *J. Chim. Phys.*, **1983**, 80, 149 - 161 ; b) S. Chandrasekhar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 124, 1 - 20 ; c) S. Chandrasekhar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 243, 1 - 9

26 a) H. Gasparoux, F. Hardouin, C. Destrade, H. T. Nguyen, *New J. Chem.*, **1992**, 16, 295 - 304 ; b) J. Billard, J. C. Dubois, H. T. Nguyen, A. Zann, *Nouv. J. Chim.*, **1978**, 2, 535 - 540

27 C. Destrade, P. Foucher, J. Malthête, H. T. Nguyen, *Phys. Lett. A*, **1982**, 88(4), 187 - 192

au sein de la structure de dérivés phthalocyanines et triphénylènes. Depuis une dizaine d'années en effet, les propriétés supramoléculaires de composés contenant des chaînes fluorocarbonnées à proximité de chaînes aliphatiques suscitent un intérêt croissant. De telles associations tendent à conférer un caractère amphiphile aux molécules, principalement en raison des affinités antagonistes entre groupements hydrogénés et fluorés. Il en résulte, le plus souvent, une ségrégation entre parties fluorées et non fluorées, qui donne naissance à une architecture colonnaire stabilisée, particulièrement intéressante pour les matériaux destinés aux semi-conducteurs organiques et à l'électronique moléculaire.

II Classification des cristaux liquides thermotropes

Un cristal se caractérise généralement par un empilement rigide et régulier d'objets élémentaires — atomes, ions, molécules, etc. — dans un réseau tri-périodique muni d'un ordre à longue distance. La définition d'un motif de base de ce réseau, appelé *maille*, suffit donc à déterminer la position de tous les éléments du cristal. Il est donc possible de classer les cristaux par familles, selon le type et la symétrie de la maille.

Le cristal liquide, en tant que système ordonné mais néanmoins fluide, ne permet pas une telle classification. Le concept de maille nécessite en effet une position fixe des objets du système étudié. Dans une mésophase, les molécules sont libres de se mouvoir, de diffuser d'une position à une autre, alors qu'en moyenne, l'ensemble tend vers une configuration donnée. On réfléchira donc principalement en terme d'architecture supra-moléculaire et la classification des cristaux liquides s'intéressera davantage à déterminer vers quels édifices les molécules tendent à s'auto-organiser.

On trouve premièrement les mésophases sans ordre de position à longue distance, appelées nématiques, puis les arrangements lamellaires ou smectiques, ensuite les arrangements en colonne (mésophases colonnaires) et enfin les variations chirales de chaque mode d'auto-organisation *sus*-cité. La question des phases cristal liquide cubiques sera également abordée au point II.7 *page 44*, pour la curiosité qu'elles représentent et parce qu'elles suscitent beaucoup d'intérêt actuellement.

Cette section ne se veut pas exhaustive, mais elle propose une approche synthétique des principales mésophases thermotropes, dans le but d'aider le lecteur à mieux situer les composés décrits dans cette thèse, parmi les nombreuses variétés de cristaux liquides recensées à ce jour.

II.1 Les mésophases sans ordre de position à longue distance

La famille des mésophases qui ne possèdent pas d'ordre de position à longue distance, c'est-à-dire uniquement munies d'un ordre orientationnel, contient les plus désordonnées des phases cristal liquide. On distingue habituellement deux catégories de mésophases, classées selon le type de molécule à l'origine de cette architecture : la phase nématique classique, notée N, et la mésophase nématique discotique, symbolisée N_D , pour lesquelles il existe deux homologues chiraux, notés N^* et N_D^* .

II.1.1 La mésophase nématique calamitique

À l'origine de la mésophase nématique[†] se trouve une molécule calamitique, c'est-à-dire de géométrie prolata, possédant au moins une partie rigide, et de composition telle que les interactions latérales entre molécules voisines ne sont pas suffisamment fortes pour structurer davantage le milieu. Il s'agit donc d'une molécule pas trop longue et peu polaire. Il n'y a cependant pas de frontière nette et certains changements mineurs de taille, de structure ou de composition sur une molécule cristal liquide nématique, peuvent provoquer une ségrégation dans le milieu et l'apparition d'un ordre supplémentaire — de position — qui structure la mésophase en assemblant les molécules en couches (*voir II.2 Arrangements lamellaires page 34*).

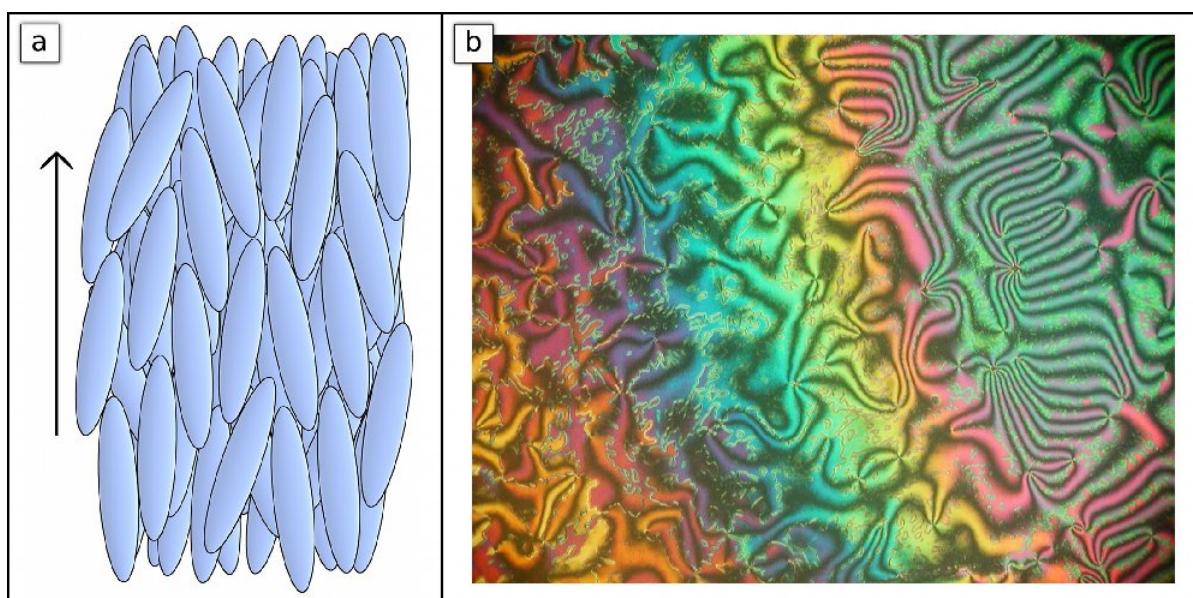


Figure 10 : **a)** Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans une mésophase nématique ; **b)** Texture d'un cristal liquide nématique observée au microscope à lumière polarisée, polariseurs croisés. Photographie Ji-Hoon Lee, reproduite avec l'aimable autorisation du prof. Charles Rosenblatt.

[†] Du mot grec *nematos* (νήματος) qui signifie « filament ». Nom choisi par G. Friedel dans sa revue de **1922**, en raison de l'apparence de la texture, observée au microscope à lumière polarisée, qui se compose de lignes noires sur fond coloré.

Dans un cristal liquide nématique, il n'existe pas de corrélation entre la position des molécules à longue distance, tandis que statistiquement, ces dernières tendent à pointer leur axe principal dans une direction préférentielle commune. Ce seul degré de liberté fait de la mésophase nématique la plus désordonnée mais aussi la plus fluide d'entre toutes.

L'importance technologique des cristaux liquides nématiques dans certains dispositifs d'affichage informatique n'est plus à démontrer. En effet, il est possible, par un *design* moléculaire adéquat, de rendre l'orientation des molécules sensible au champ électrique. Cette propriété, couplée à la faible viscosité intrinsèque des cristaux liquides nématiques en fait des matériaux de choix pour la conception de dispositifs d'affichages électro-optiques.

A l'heure actuelle, le fluide cristal liquide qui entre dans la composition des écrans plats basés sur la technologie TFT, est en réalité un mélange de plusieurs dizaines de substances, chacune apportant sa contribution dans l'ajustement des propriétés physico-chimiques de l'ensemble.

II.1.2 La mésophase nématique discotique

Tout comme la mésophase nématique classique, il n'existe qu'une seule version de la mésophase nématique discotique, notée N_D . Ces deux phases cristal liquide possèdent des caractéristiques similaires : il s'agit d'un milieu uniquement doté d'un ordre orientationnel, sans ordre positionnel. De plus, la phase N_D présente des textures identiques à celles des cristaux liquides nématiques au microscope à lumière polarisée. Cependant, elle n'est pas formée de molécules calamitiques, contrairement à la mésophase N, mais de molécules discotiques (*figure 11*). Ce seul caractère suffit à en faire une phase différente et non miscible avec une phase nématique classique.

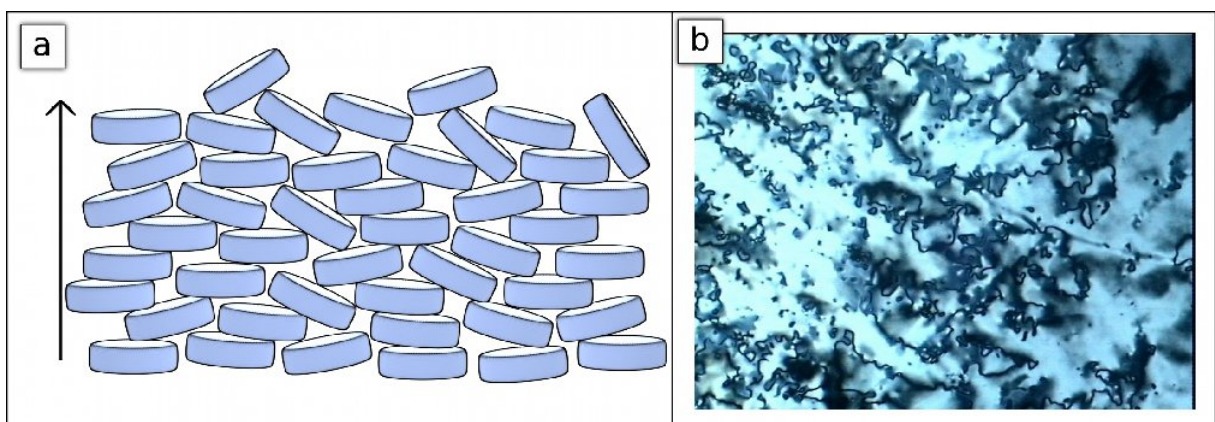


Figure 11 : **a)** Représentation schématique de l'arrangement des molécules au sein d'une mésophase nématique discotique ; **b)** Texture d'un composé N_D , observée au microscope à lumière polarisée, nicols croisés.

Dans la phase N_D , les disques, de structure anisotrope, s'auto-assemblent de manière à ce que leurs axes moléculaires principaux, ici les plus courts, soient parallèles entre eux. Le directeur est alors défini comme la direction désignée par l'ensemble des axes moléculaires principaux ; il est statistiquement perpendiculaire aux disques moléculaires.

II.1.3 Les mésophases cholestérique et N_D^*

Pour chacune des mésophases N et N_D décrites précédemment, il existe des variations asymétriques, nommées respectivement mésophase cholestérique, notée N^* , et mésophase nématique discotique chirale, notée N_D^* . Cette nomenclature trouve son origine dans la nature des éléments qui composent ces matériaux : il s'agit d'entités de structure asymétrique, non superposables à leur image dans un miroir, c'est-à-dire chirales. Cette propriété des molécules se répercute au niveau macroscopique, par la création d'un milieu lui aussi asymétrique, de structure hélicoïdale. Ce lien direct entre la symétrie de la molécule et celle du milieu permet d'ajuster les propriétés d'une telle mésophase, par un bon *design* moléculaire et un mélange adéquat d'énantiomères.

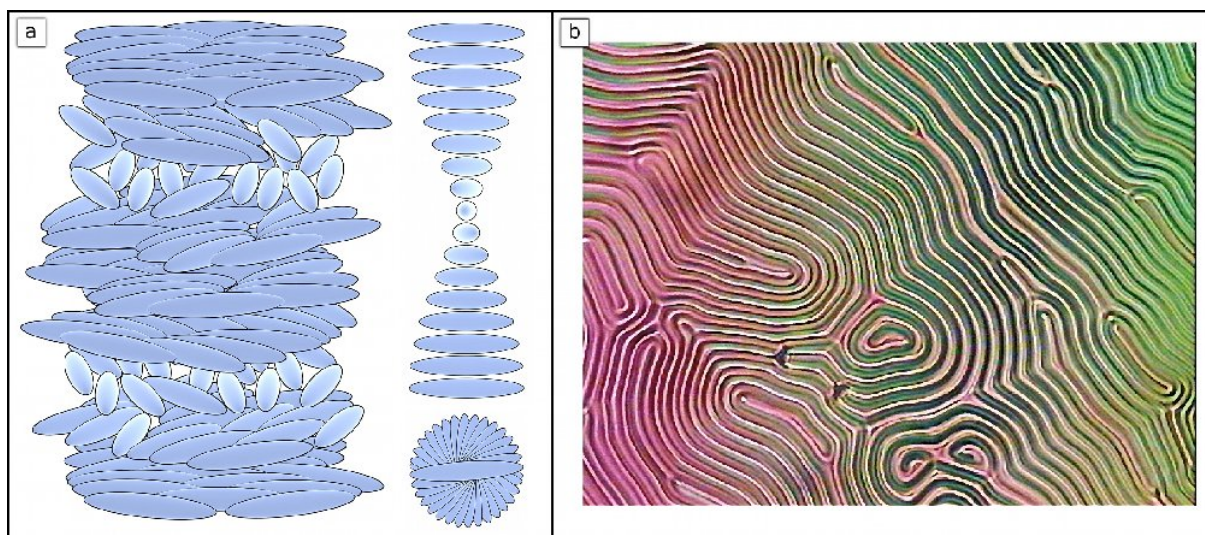


Figure 12 : **a)** Représentation schématique d'une mésophase cholestérique ; **b)** Texture d'une mésophase cholestérique observée au microscope à lumière polarisée, reproduite avec l'aimable autorisation du prof. Ingo Dierking²⁸.

Il est également possible d'induire un tel phénomène en ajoutant une petite quantité d'un matériau chiral dans un milieu N ou N_D. On crée alors un environnement asymétrique dans lequel les molécules vont s'auto-organiser de manière à générer une macro-structure hélicoïdale (*figure 12 page 32*). La substance responsable de ce phénomène est appelée dopant. Selon que les molécules calamitiques ou discotiques possèdent ou non un plan de symétrie normal à leur axe moléculaire principal, on définit le *pas* de l'hélice comme la distance minimum pour laquelle on observe une rotation globale du directeur, d'un angle de 180° ou de 360°. Les propriétés optiques de tels matériaux sont directement liées à la taille de ce *pas* qui dépend de la température et de la composition du milieu. Il est notamment possible de l'ajuster en variant la quantité de dopant, en modifiant la pureté énantiomérique de la préparation ou, dans une moindre mesure, en changeant la température de l'échantillon. Les thermomètres médicaux qui se présentent sous la forme d'une bande plastique à appliquer sur le front du patient, exploitent la variation thermique du *pas* pour afficher la température par un effet optique.

Le premier composé thermotrope présentant une phase cristal liquide cholestérique N* à avoir été découvert²⁹ est aussi celui qui a donné son nom à cette mésophase : il s'agit du benzoate de cholestérol, observé en 1888 par F. Reinitzer.

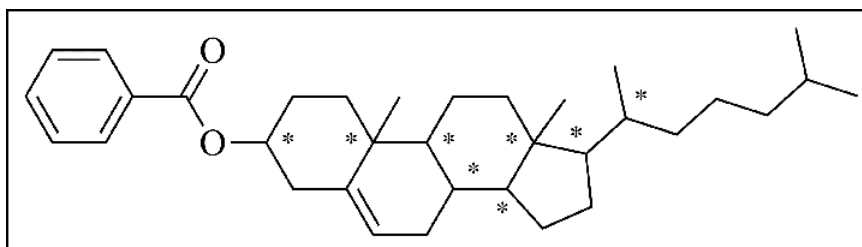


Figure 13 : Représentation schématique du premier composé cristal liquide cholestérique découvert, le benzoate de cholestérol, et ses huit carbones asymétriques.

Dans cet exemple, on remarque que les centres chiraux de cette molécule calamitique sont présents aussi bien dans la partie rigide que dans la partie flexible. Cependant, des études montrent que seuls les carbones asymétriques portés par les parties flexibles, et situés à proximité des coeurs aromatiques, jouent un rôle significatif dans l'apparition d'une macro-structure hélicoïdale de la mésophase. Il en est de même pour les molécules de matériaux nématiques discotiques chiraux, qui s'obtiennent le plus souvent en introduisant une unité chirale dans l'une

29 F. Reinitzer, *Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins*, *Monatshefte für Chemie*, **1888**, 9, 421 - 441

des parties périphériques qui entourent le coeur discotique. On obtient alors une mésophase N_D^* semblable à la phase cristal liquide cholestérique N^* : le milieu est structuré en hélice et il y a rotation progressive du directeur avec la distance (*figure 14 ci-dessous*).

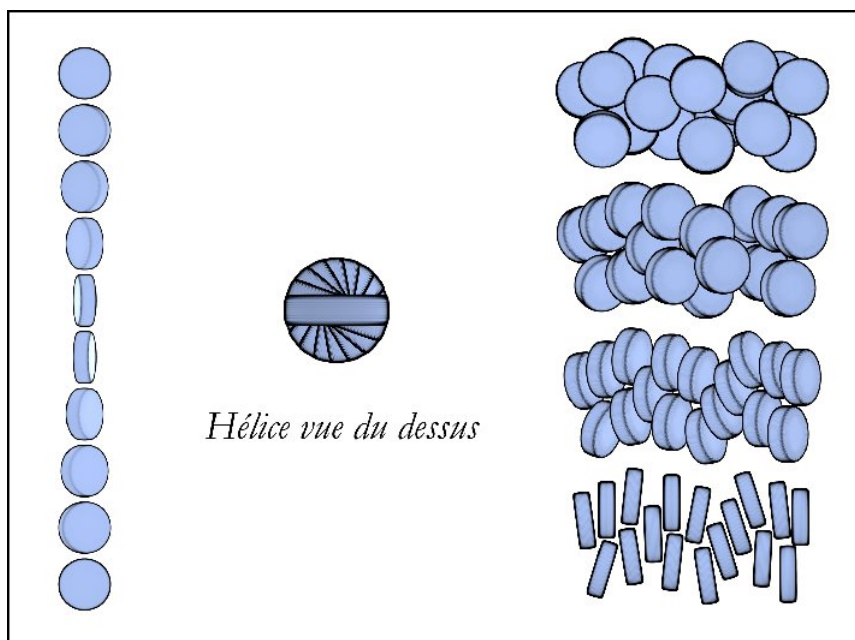


Figure 14 : Structure hélicoïdale de la phase nématique discotique chirale.

II.2 Arrangements lamellaires : les mésophases smectiques

Les mésophases smectiques, nommées d'après le grec $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$ (smēktikos, « savon ») en raison de leur apparence savonneuse, sont plus ordonnées que les mésophases nématiques. A l'ordre orientationnel s'ajoute un ordre de position : ces composés sont dits lamellaires parce que les molécules s'auto-organisent pour former des couches. Les mésophases smectiques, dont la viscosité est bien plus importante que celle des phases nématiques, demeurent néanmoins fluides, tandis que, statistiquement, les molécules partagent une orientation commune et leur centre de gravité tend à se positionner au cœur des couches.

Les composés thermotropes qui donnent naissance aux mésophases lamellaires sont le plus souvent des molécules calamitiques associant une partie flexible et une partie rigide avec des interactions intermoléculaires latérales suffisamment fortes pour conserver une partie de l'information positionnelle cristalline après fusion.

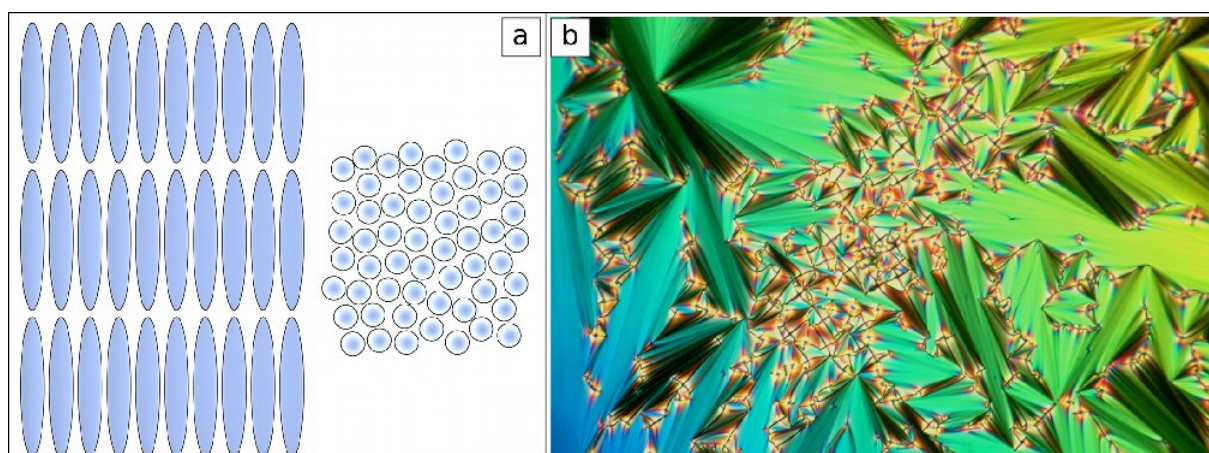


Figure 15 : **a)** Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans une mésophase smectique *A*, vues en coupe normale et parallèle aux plans des couches ; **b)** Texture en éventails à coniques focales avec unités positives de smectique, caractéristique d'une mésophase smectique *A*, observée au microscope à lumière polarisée.

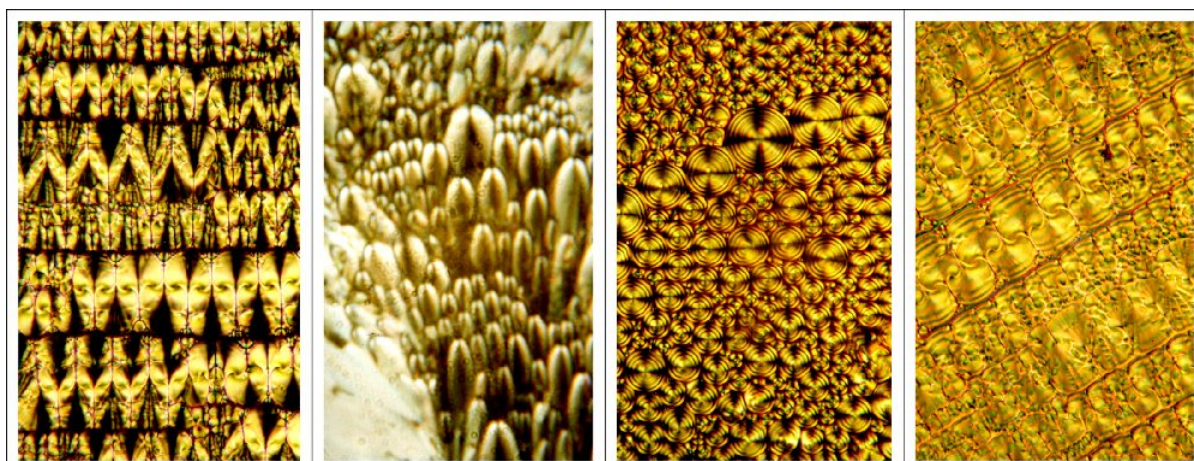


Figure 16 : Autres textures d'une mésophase smectique *A*, observées au microscope à lumière polarisée, polariseurs croisés. Photographies : Dr Benoît Heinrich, reproduites avec son aimable autorisation.

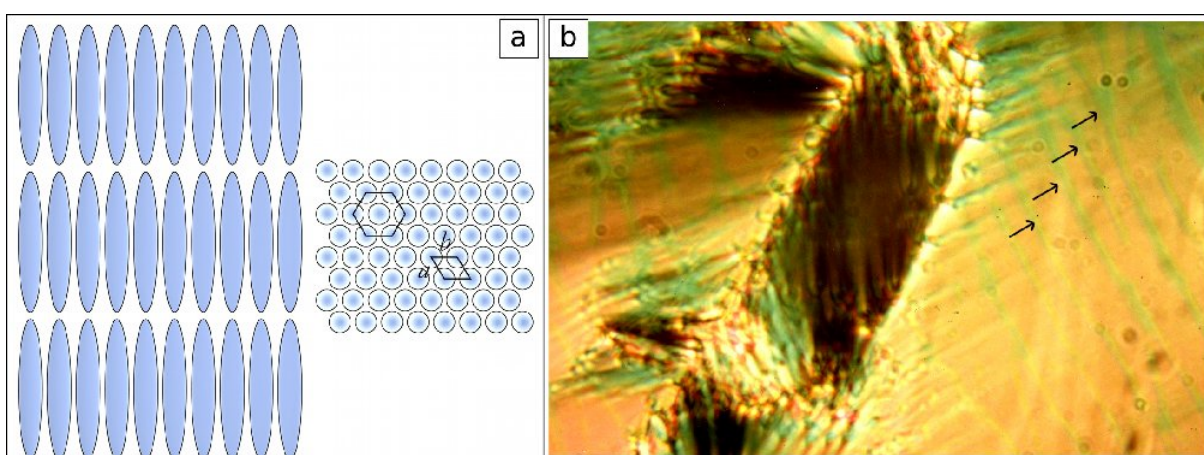


Figure 17 : **a)** Représentation schématique de l'arrangement des molécules au sein d'une mésophase smectique *B*. Les couches sont munies d'un ordre hexagonal, $a = b$: les distances intermoléculaires sont les mêmes dans toutes les directions ; **b)** Texture obtenue par observation d'une transition $SmA \rightarrow SmB$ en descente de température, au microscope à lumière polarisée, polariseurs croisés. Photographie : Dr Benoît Heinrich, reproduite avec son aimable autorisation.

Contrairement aux mésophases nématiques, qui ne sont définies que par un seul critère d'auto-organisation — à savoir une tendance à l'alignement des molécules, sans ordre positionnel — les mésophases smectiques se déclinent en plusieurs versions, selon que des corrélations existent — ou n'existent pas — entre les molécules au sein des couches et/ou d'une couche à l'autre. Ce caractère particulier, le polymorphisme des mésophases smectiques, en fait une des plus riches familles de phases cristal liquide, dans la mesure où chaque variation constitue son propre type de smectique, noté SmX, où X représente une lettre de l'alphabet latin, attribuée par ordre chronologique de découverte.

La suite de ce chapitre décrit les principales mésophases thermotropes lamellaires. Par souci de simplicité, les représentations schématiques de l'arrangement des molécules au sein des différentes phases cristal liquide ont été conçues de manière à présenter clairement la structure de la mésophase, au détriment de leur aspect fluide, désordonné et statistique.

II.2.1 La mésophase smectique A

Dans la phase cristal liquide *smectique A*, notée SmA, les molécules se répartissent de manière désordonnée au sein des couches, tout en gardant une orientation perpendiculaire au plan lamellaire (*figure 15 page 35*). Il est intéressant de remarquer ici que la mésophase *smectique A* est le premier arrangement cristal liquide en couches à avoir été découvert. Sa structure a été déduite par observation de textures au microscope à lumière polarisée à une époque où l'on ignorait presque entièrement l'existence de molécules³⁰ telles que nous les percevons aujourd'hui !

La figure illustre de façon schématique l'arrangement des molécules au sein d'une mésophase *smectique A*.

II.2.2 Les mésophases smectiques B_h et B_t

La phase cristal liquide *smectique B* peut être décrite comme une mésophase *smectique A* (molécules non inclinées) mais avec un ordre positionnel hexagonal au sein des couches. Cette mésophase se décline en deux versions : la phase *smectique B hexatique* — SmB_h — munie d'un ordre hexagonal à courte distance, et la phase *smectique B tridimensionnelle* — SmB_t — munie d'un ordre hexagonal à longue distance. La *figure 17 page 35* illustre schématiquement l'arrangement des molécules au sein d'un cristal liquide *smectique B* ainsi que la texture obtenue lors de l'observation d'une transition SmA → SmB, en descente de température, au microscope à lumière polarisée.

30 Henk Kubbinga, *L'Histoire du concept de « molécule »*, Springer-Verlag GmbH, 2002

Les textures des mésophases SmA et SmB sont très similaires, si ce n'est que celle de la mésophase *smectique B* semble plus lisse. Toutefois, la transition laisse apparaître des stries obliques, bien visibles sur la partie droite de la photographie.

II.2.3 La mésophase smectique C

La mésophase *smectique C* est une mésophase analogue à la mésophase *smectique A*, c'est-à-dire sans ordre positionnel au sein des couches, mais dans laquelle l'axe moléculaire principal fait un angle α avec le plan de la couche. Ce type de mésophase peut présenter une texture en éventails semblable à celle d'une mésophase *smectique A* ou une texture en filaments dite *schlieren*, spécifique, à ne pas confondre avec celle d'un cristal liquide nématique (*figure 18 ci-dessous*).

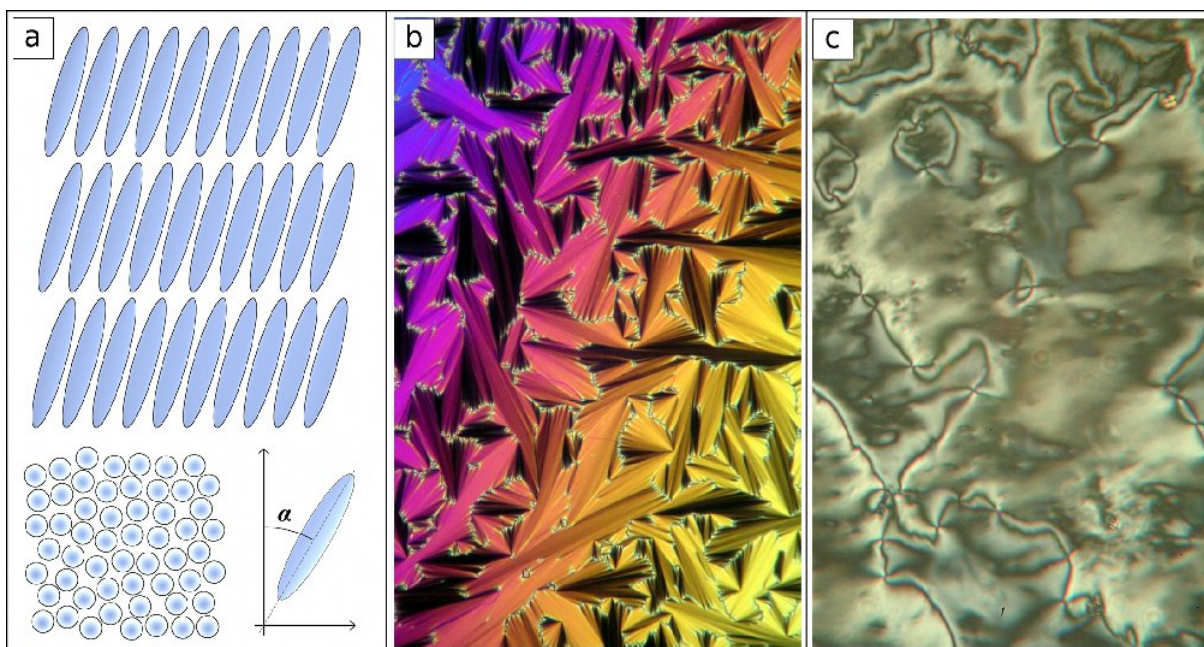


Figure 18 : **a)** Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans une mésophase smectique C, vues en coupe normale et parallèle aux plans des couches ; **b)** Texture en éventails d'une mésophase smectique C, vue au microscope à lumière polarisée, source *wikimedia common* ; **c)** Texture "schlieren" présentée par une mésophase smectique C, vue au microscope à lumière polarisée. Notez la présence de nombreux défauts à quatre branches.

Les lignes noires de la texture *figure 18.c* se croisent sur des nœuds. A l'inverse, on peut dire qu'à partir d'un nœud donné, partent n lignes ou branches. Dans un cristal liquide nématique, n est un multiple de 2 tandis que la structure de la mésophase smectique C impose un nombre de branches n multiple de 4.

II.2.4 La mésophase smectique D

Il s'agit en réalité d'une mésophase cubique décrite au point II.7 de ce chapitre.

II.2.5 Les mésophases smectiques F, I et G, J

À partir de la mésophase *smectique B hexatique*, on peut dériver deux modes d'auto-organisation analogues : les mésophases *smectique I* et *smectique F* dans lesquelles les molécules sont inclinées d'un angle α respectivement vers le sommet et le côté du réseau hexagonal (*figure 19*). La même opération sur les mésophases SmB, produit respectivement les mésophases SmG et SmI.

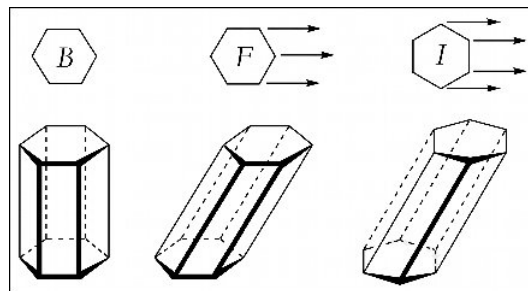


Figure 19 : Représentation schématique de l'inclinaison du réseau hexagonal dans les composés smectique F et smectique I.

De même qu'il est possible de décrire une mésophase *smectique C* comme une mésophase *smectique A* inclinée, on peut considérer que les mésophases *smectique F* et *smectique I* sont les versions *tiltées* de la mésophase SmB_h, le réseau hexagonal permettant de distinguer deux directions principales dans l'inclinaison.

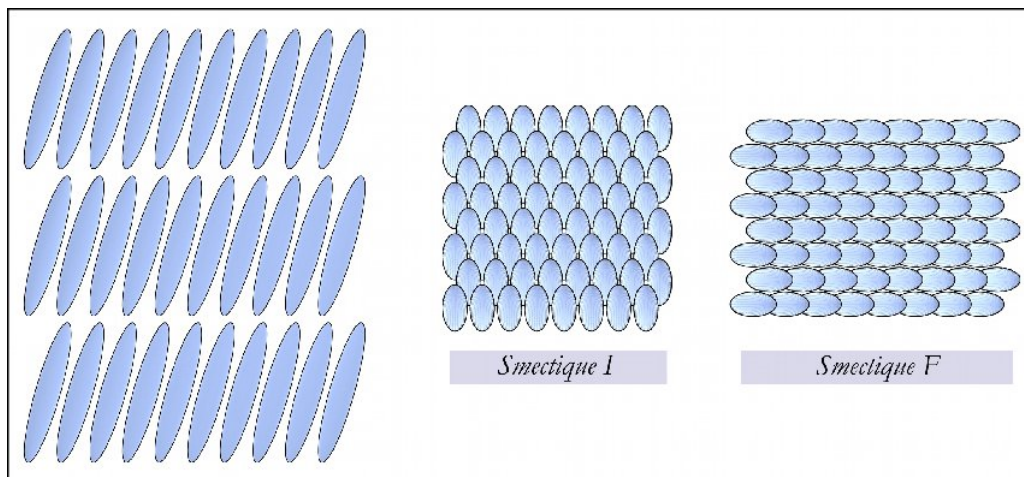


Figure 20 : Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans les mésophases smectique F et smectique I. Ce schéma pourrait également décrire, respectivement, les mésophases SmJ et SmG.

Les mésophases *smectique G* et *smectique I* sont, selon ce point de vue, les versions inclinées de la mésophase *smectique B tridimensionnelle*.

II.2.6 Les mésophases smectiques E, H et K

La mésophase *smectique E* est une mésophase analogue à la mésophase *smectique B*, mais avec un arrangement rectangulaire que l'on peut comparer à un hexagone étiré selon une direction (*figure 21 ci-dessous*).

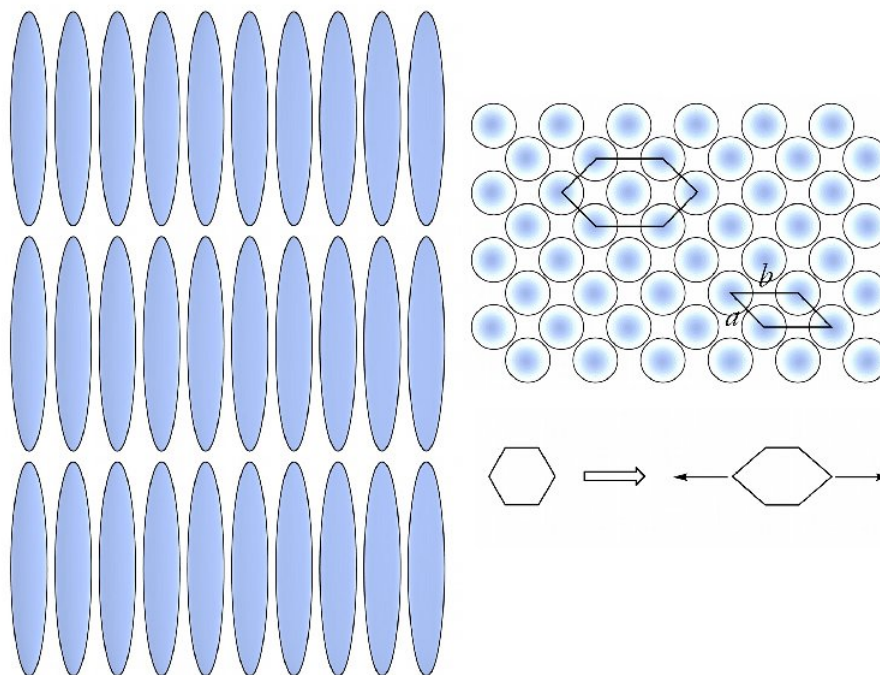


Figure 21 : Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans une mésophase *smectique E*. Les couches sont dotées d'un ordre rectangulaire avec $a \neq b$.

A partir de cette architecture, il est possible de dériver deux mésophases inclinées, similaires aux mésophases *smectiques F* et *I*, que l'on nomme respectivement *H* et *K*.

II.3 Les mésophases smectiques chirales

A l'instar des mésophases nématiques, la chiralité dans les mésophases *smectiques* trouve son origine dans la structure asymétrique des molécules qui la composent, et se manifeste par l'apparition d'une architecture hélicoïdale supplémentaire dans la phase cristal liquide. Le sens de rotation de l'hélice est déterminé par le type d'énantiomère (*R* ou *S*).

Toutes les mésophases présentées dans ce chapitre possèdent une variante chirale, repérée par le symbole « * », écrit immédiatement après leur nom abrégé. La mésophase *SmC** est de loin la variation la plus fréquente et constitue un exemple représentatif qui permet d'illustrer simplement ce phénomène. C'est aussi la moins ordonnée et la plus fluide des mésophases

lamellaires chirales. On y retrouve l'arrangement classique d'un *smectique C*, à savoir un milieu lamellaire, sans ordre positionnel au sein des couches et dans lequel l'axe moléculaire principal est incliné d'un angle α , dépendant de la température, par rapport à la normale aux couches (figure 18 page 37). Lorsqu'une telle phase est composée de molécules chirales, on observe une variation constante de la direction d'inclinaison des molécules d'une couche à l'autre, sans changement de l'angle d'inclinaison α . Comme dans le cas d'une mésophase nématique chirale, le *pas* de l'hélice est dépendant de la température : lorsque la température augmente, l'angle d'inclinaison α diminue, la molécule se redresse et le *pas* de l'hélice augmente. Inversement, lorsque la température diminue, l'angle d'inclinaison des molécules augmente et l'hélice se resserre.

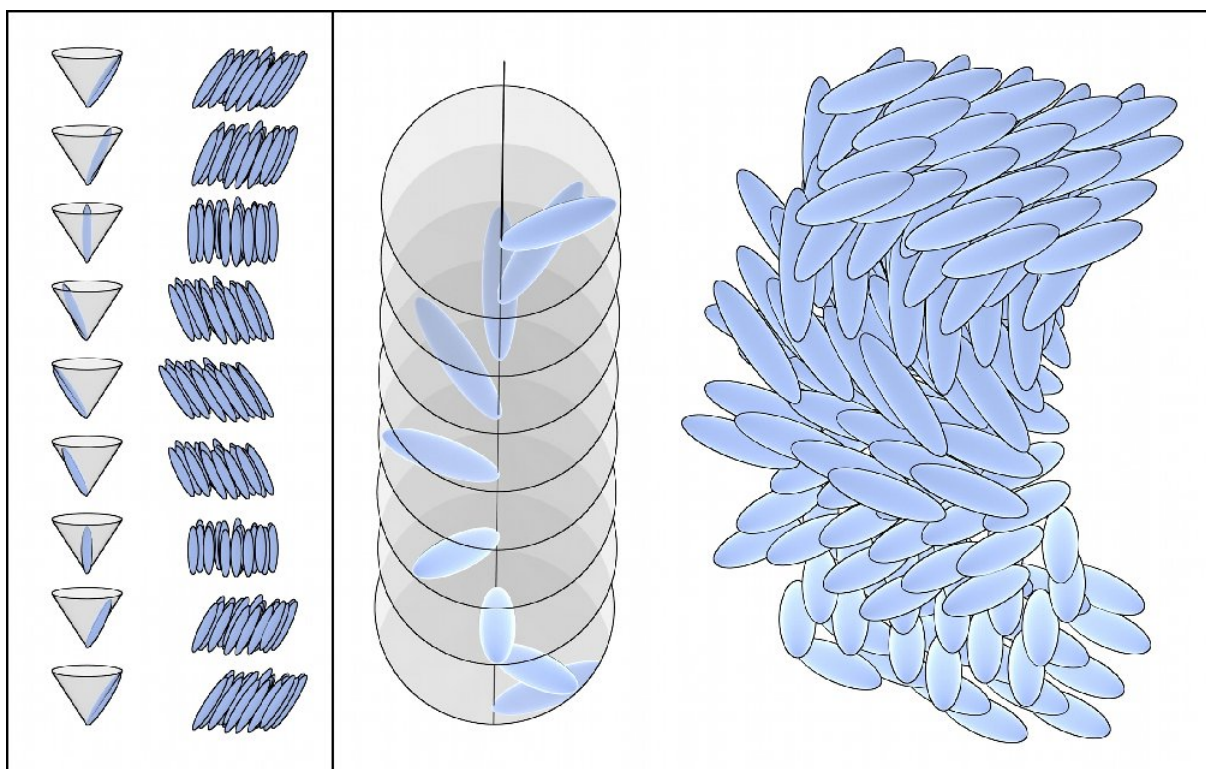


Figure 22 : Représentation schématique de la structure hélicoïdale d'une mésophase smectique C^* . La partie gauche et la partie droite de la figure correspondent au même schéma, vu sous deux angles différents.

II.4 Les mésophases smectiques « frustrées » TGBA* et TGBC*

On dit d'une mésophase qu'elle est « frustrée » lorsque les molécules qui la composent tendent à s'auto-assembler d'une certaine façon, mais que la structure ne peut-être adoptée partout, de manière uniforme et continue. Ce phénomène trouve sa source dans la réduction de la symétrie du système, en raison de la présence de molécules hautement chirales, et s'observe en

général sur une plage de quelques degrés avant le passage à l'isotrope (c'est-à-dire lorsque les forces qui imposent la structure lamellaire deviennent suffisamment faibles pour permettre à cette frustration de s'exprimer).

On distingue habituellement deux groupes de mésophases frustrées : les phases bleues, qui entrent dans la famille des mésophases nématiques et dont la structure ne sera pas décrite dans cet ouvrage, et les mésophases TGB qui appartiennent aux smectiques. Leur nom est tiré de l'anglais *twisted grain boundary* qui signifie « join de grain torsadé ».

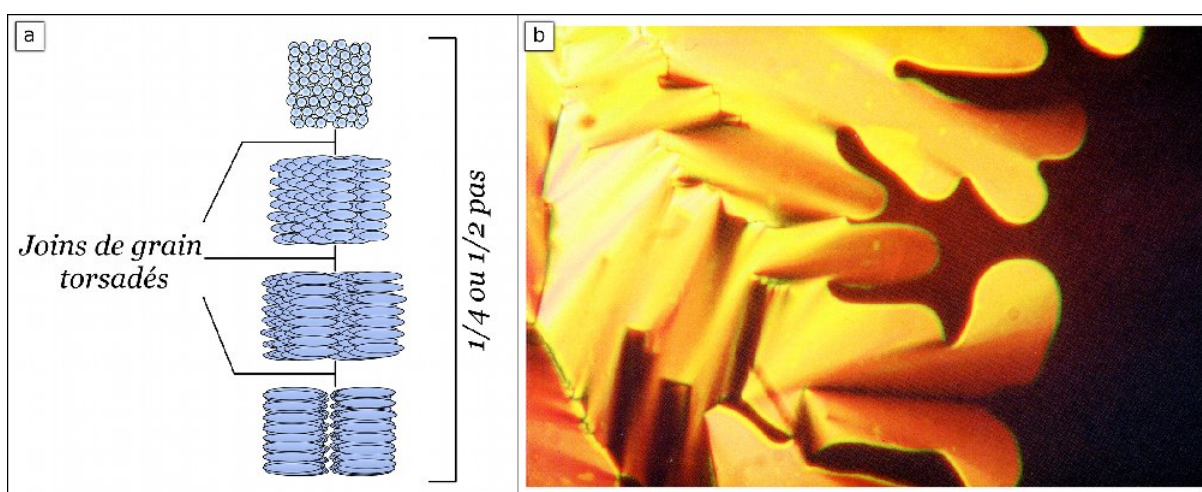


Figure 23 : **a)** Représentation schématique de l'arrangement des molécules au sein d'une mésophase TGBA* ; **b)** Texture d'une mésophase TGB, observée au microscope à lumière polarisée, polariseurs croisés. Photographie : Dr Benoît Heinrich, reproduite avec son aimable autorisation.

La structure de ces phases frustrées peut être basée sur celle de la mésophase *smectique A*, ce qui donne naissance à la phase TGBA*, ou sur celle du *smectique C*[†], on obtient alors un composé TGBC*. Dans ces deux cas, la présence de molécules hautement chirales, énantiomériquement pures, induit la formation d'une structure hélicoïdale qui apparaît selon **un axe parallèle aux plans des couches** (et non perpendiculaire, comme dans le cas d'un *smectique C**). Il y a alors compétition entre l'arrangement smectique, qui tend à maintenir un ordre lamellaire, et la chiralité des molécules, qui tend à imposer une structure hélicoïdale à l'ensemble de la phase. Il en résulte une série de blocs *smectique A* ou *smectique C*, selon le cas, séparés par des dislocations périodiques, au travers desquelles le directeur change abruptement de direction. Ce schéma se répète dans toute la phase et l'ensemble des blocs décrit une structure hélicoïdale.

[†] Ici, la phase TGBC* représente simplement une version inclinée de la mésophase TGBA*, tout comme la mésophase *smectique C* constitue une version *tiltée* de la mésophase *smectique A*.

La plupart des études s'accordent à dire que les centres des dislocations sont de structure nématique, tandis que leur jonction avec les blocs smectiques serait de structure *smectique C*, même dans le cas d'une mésophase TGBA*.

II.5 Les arrangements en colonnes

Il existe plusieurs types de mésophases colonnaires qui sont distingués selon les différents groupes de symétrie du réseau bidimensionnel formé par les colonnes et selon qu'il existe ou non un ordre dans l'empilement moléculaire. Ce polymorphisme des phases cristal liquide colonnaires est semblable, bien que moins riche, à celui observé sur les composés smectiques. Trois groupes de symétrie sont généralement reconnus : **hexagonal**, **rectangulaire** et **oblique** ainsi que deux modes d'arrangements au sein des colonnes : **ordonné** ou **désordonné**, qui donnent naissance aux mésophases D_{ho} , D_{hd} , D_{ro} , D_{rd} , $D_{ob,o}$ et $D_{ob,d}$.

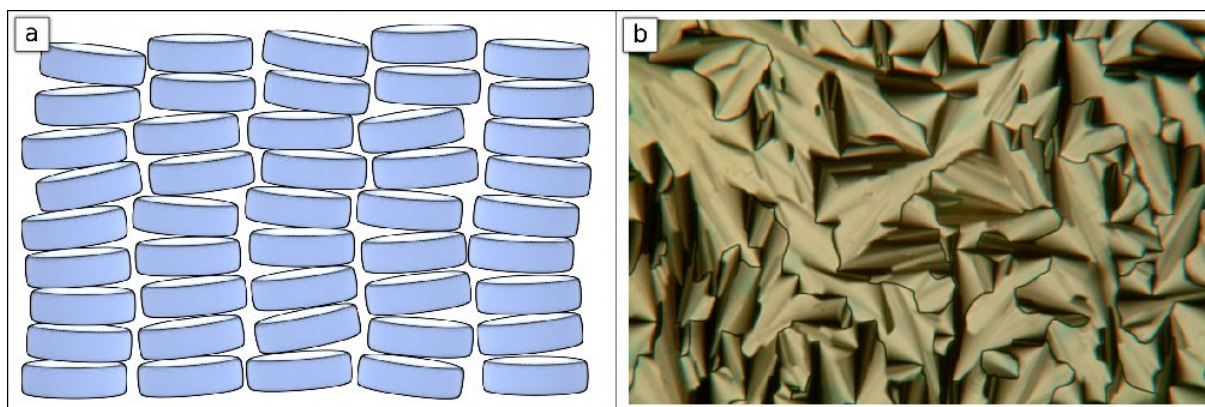


Figure 24 : **a)** Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans une mésophase de type colonnaire ; **b)** Texture typique d'une mésophase colonnaire, observée au microscope à lumière polarisée, polariseurs croisés.

À l'origine de la mésophase colonnaire se trouve, le plus souvent, une molécule discotique au cœur rigide, à la périphérie flexible et de composition telle que les interactions verticales entre molécules voisines sont suffisamment fortes pour structurer le milieu et permettre la rétention de l'alignement moléculaire cristallin après fusion.

Dans un nombre de cas restreints, mais croissants, la molécule de cristal liquide colonnaire peut également avoir une structure en forme de « part de camembert ». Plusieurs unités s'auto-assemblent alors pour former des disques qui s'empilent en colonnes. La molécule de bromure de 1-(4-dodecyloxybenzyl)-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium dont la texture est utilisée comme illustration *figure 24 page 42*, exhibe un tel mode d'auto-organisation à l'état cristal liquide.

Dans ce cas précis, la cohérence de l'assemblage est obtenue principalement au moyen d'interactions ioniques : le cœur des colonnes est composé d'anions bromures et de cations imidazolium, tandis que l'espace entre les colonnes est comblé par les chaînes paraffiniques. Dans les colonnaires plus classiques, c'est le recouvrement d'orbitales π entre cœurs aromatiques qui assure une bonne auto-organisation des éléments de la structure.

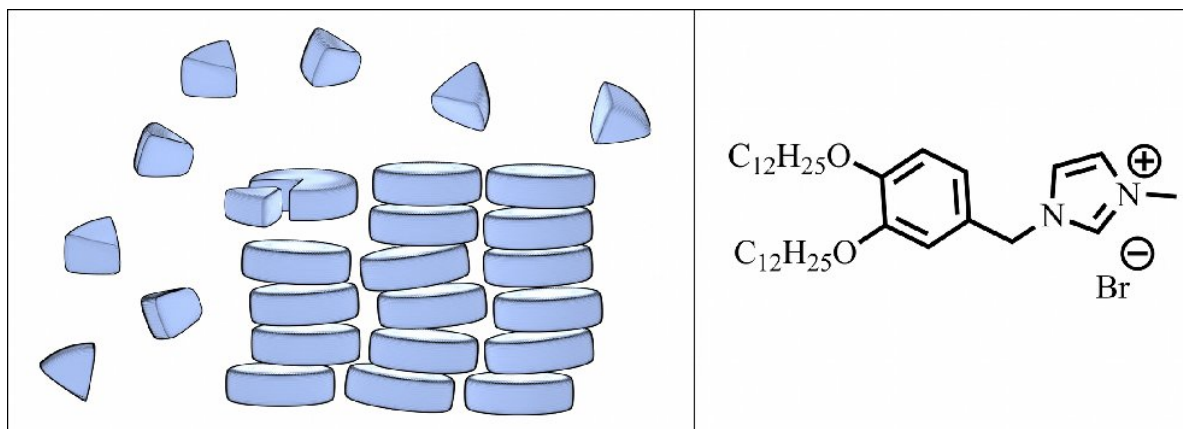


Figure 25 : Représentation schématique d'un dérivé imidazolium cristal liquide ionique, le bromure de 1-(4-dodécyloxybenzyl)-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium, et de son mode particulier d'auto-organisation en colonne.

II.6 Les mésophases colonnaires chirales

A l'instar de toutes les mésophases présentées jusqu'à présent, il existe plusieurs variations chirales des phases cristal liquide colonnaires. Celles-ci sont obtenues à partir de mésogènes qui comportent des éléments asymétriques dans les parties aliphatiques. De même que pour les molécules calamitiques, il est important que l'élément chiral ne soit pas situé trop loin sur les parties flexibles, mais reste à proximité du cœur rigide. Autrement, l'effet de la chiralité est noyé dans le désordre des chaînes paraffiniques, sans possibilité de se répercuter sur la macro-structure de la mésophase.

Dans le modèle communément admis, on observe une torsion hélicoïdale le long de l'axe des colonnes, probablement en raison de contraintes stériques provenant de la chiralité moléculaire. Un tel arrangement est susceptible de générer une polarité macroscopique qui ne pourrait être compensée que dans le cas d'un arrangement rectangulaire antiparallèle.

Ainsi, une mésophase Colh, qui possède nécessairement une forme hélicoïdale dominante, doit théoriquement être ferroélectrique. Une autre curiosité réside dans le fait que certains cristaux liquides colonnaires présentent une inversion du sens de l'hélicité par variation de la température. La cause fondamentale de ce phénomène reste, à ce jour, encore obscure.

II.7 Les mésophases cubiques

Les mésophases cubiques, fréquemment rencontrées dans les cristaux liquides lyotropes³¹, peuvent également apparaître sur les composés thermotropes. Il s'agit de mésophases qui ne présentent pas de caractère anisotrope, malgré l'auto-organisation des molécules qui les composent. Leurs propriétés physiques, et notamment optiques, sont les mêmes quelle que soit la direction sous laquelle le système est étudié. Ces mésophases ne sont donc pas biréfringentes ; elles ne présentent pas de texture au microscope à lumière polarisée et sont généralement de structure complexe.

Ces phases, aux propriétés semblables à celles des liquides isotropes, ne diffèrent apparemment de ces derniers que par leur plus grande viscosité et leur auto-organisation cachée, raison pour laquelle elles sont restées inaperçues jusqu'en 1957.

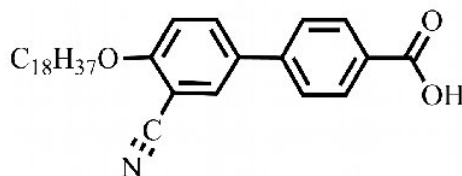


Figure 26 : L'acide 3-cyano-4-(octadécyloxy)biphényle-4-carboxylique présente une mésophase cubique, avec un paramètre de maille de 86Å pour une contenance d'environ 700 molécules.

Il faudra en effet attendre que G. W. Gray *et al.*³² remarquent une phase isotrope inattendue, entre les phase *smectique C* et *smectique A* d'un dérivé cyanobiphényle[†]. Pour autant, une caractérisation complète de cet état, en tant que mésophase cubique auto-organisée, n'a été réalisée qu'en 1971, par G. Pelzl et H. Sackmann³³, au moyen d'une étude par diffraction de rayons X.

En raison de leur symétrie cubique, ces phases cristal liquide sont différenciées par leur groupe d'espace. Elles peuvent être continues, dans ce cas les éléments rigides sont disposés aux nœuds du réseau, les chaînes aliphatiques comblant le vide, ou bi-continues, et alors constituées de deux réseaux interpénétrés³⁴.

31 a) S. Martelucci, A.N. Chester, *Phase Transitions in liquid crystals*, Plenum Press, New York, **1992** ; b) Fontell, K. *Adv. Coll. Interface*, **1992**, 41, 127 ; c) Seddon, J. M. templar, R. H. Phil, *Trans. R. Soc. Lond. A*, **1993**, 344, 377

32 a) G. W. Gray, B. Jones, F. Marson, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 393 - 401 ; b) G. W. Gray, P. A. Winsor, *Adv. Chem.*, **1984**, 152, 1 - 17

† Ils nommèrent cette mésophase *smectique D*. A cette époque, on connaissait déjà les *smectiques A*, *B*, et *C*.

33 G. Pelzl, H. Sackmann, *Symp. Faraday Soc.*, **1971**, 5, 68 - 88

34 W. Fischer, E. Koch, *Z. für Kristallographie*, **1987**, 179, 21 - 32

La molécule introduite *figure 25 page 43* exhibe une mésophase cubique $Ia\bar{3}d$, entre 81°C et 118°C, qui peut être vue comme deux réseaux interpénétrés, de 24 segments colonnaires chacun, mais non connectés entre eux. La structure est telle que chacun des segments est lié à deux autres segments coplanaires répartis de manière homogène dans l'espace (*figure 27 ci-dessous*). Dans ce cas précis, l'hypothèse la plus plausible est de considérer que le cœur des colonnes contient les parties aromatiques et ioniques, tandis que l'espace libre de la maille est comblé par les chaînes alkyles en fusion. Selon les études de dilatométrie effectuées sur ce matériau, il semblerait que la maille, de paramètre $a=9\text{\AA}$, contienne 730 molécules — soit 360 par réseau — et que les deux tiers de son volume soient occupés par les chaînes aliphatiques. Le tiers restant correspondrait alors à l'assemblage des parties polaires³⁵.

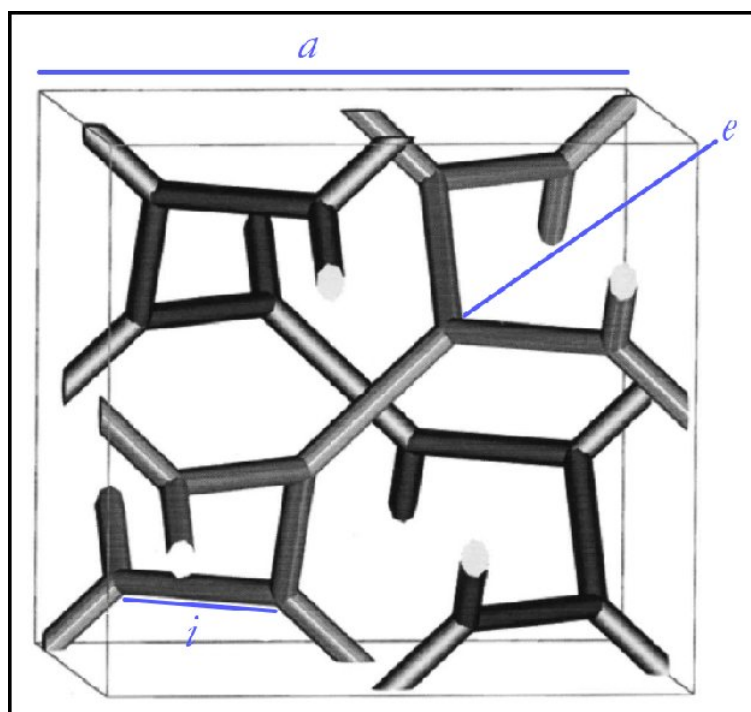


Figure 27 : Représentation schématique d'une maille cubique bicontinue de paramètre a .
Légende : $e \rightarrow$ jonction à trois branches coplanaires ; $i \rightarrow$ segment de structure colonnaire.

La mésophase cubique étant isotrope, il n'est pas possible d'insérer dans ce chapitre de photographie vue au microscope à lumière polarisée, nicols croisés. Une telle "texture" se manifeste en effet sous la forme d'une image noire. Cependant, il est possible d'observer la transition *colonnaire hexagonale* \rightarrow *cubique* $Ia\bar{3}d$ de ce matériau, qui se produit vers 118°C, lorsque l'échantillon est refroidi lentement (*figure 28 page 46*).

³⁵ W. Dobbs, B. Heinrich, C. Bourgogne, B. Donnio, E. Terazzi, M.-E. Bonnet, F. Stock, P. Erbacher, A.-L. Bolcato-Bellemin, L. Douce, *sous presse*, DOI: 10.1021/ja903028f

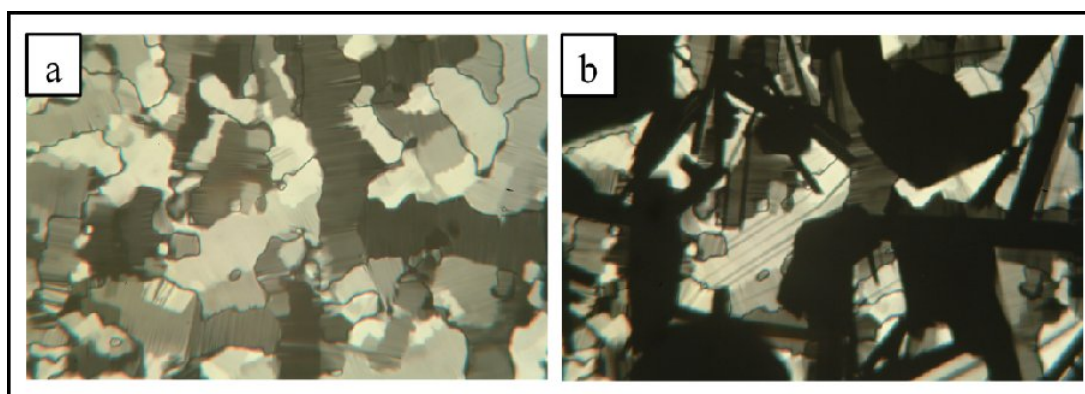


Figure 28 : Observation au microscope à lumière polarisée de la transition [colonnaire hexagonal \rightarrow cubique] pour le composé introduit figure 25 page 43. Photographie : Dr W. Dobbs, reproduite avec son aimable autorisation.

En règle générale, on observe des mésophases cubiques aussi bien pour des composés calamitiques discotiques que colonnaires. Toutefois, lors de la rédaction de ce travail de thèse, l'explication de leur organisation supramoléculaire n'est pas complète ; en particulier, la manière dont les mésogènes s'auto-organisent pour remplir totalement l'espace vide de la maille demeure un point obscur.

III Caractérisation des mésophases

Lors de l'identification de mésophases, les techniques employées ont pour objectif de déterminer vers quel édifice les molécules tendent à s'auto-organiser, ainsi que les caractéristiques de chaque transition de phase. S'il est vrai que les différences d'architectures entre familles de mésophases sont significatives, les membres d'un même groupe, eux, sont souvent différenciés sur des détails.

La caractérisation de phases mésomorphes fait donc appel à quatre techniques qui se complètent ou se précisent, souvent utilisées dans l'ordre suivant : la microscopie à lumière polarisée (POM), la calorimétrie différentielle (DSC), la diffraction de rayons X (XRD) et la dilatométrie.

Les trois premières techniques sont brièvement décrites dans la suite de ce chapitre. Le sujet de la dilatométrie ne sera cependant pas abordé, car nous n'y avons pas eu recours lors de la préparation de cette thèse.

III.1 La microscopie à lumière polarisée

Le microscope à lumière polarisée, ou microscope polarisant, est un microscope optique classique pourvu de deux filtres polarisants. L'échantillon à étudier est placé en couche mince, entre deux lames de verre, et inséré dans le microscope entre les deux filtres.

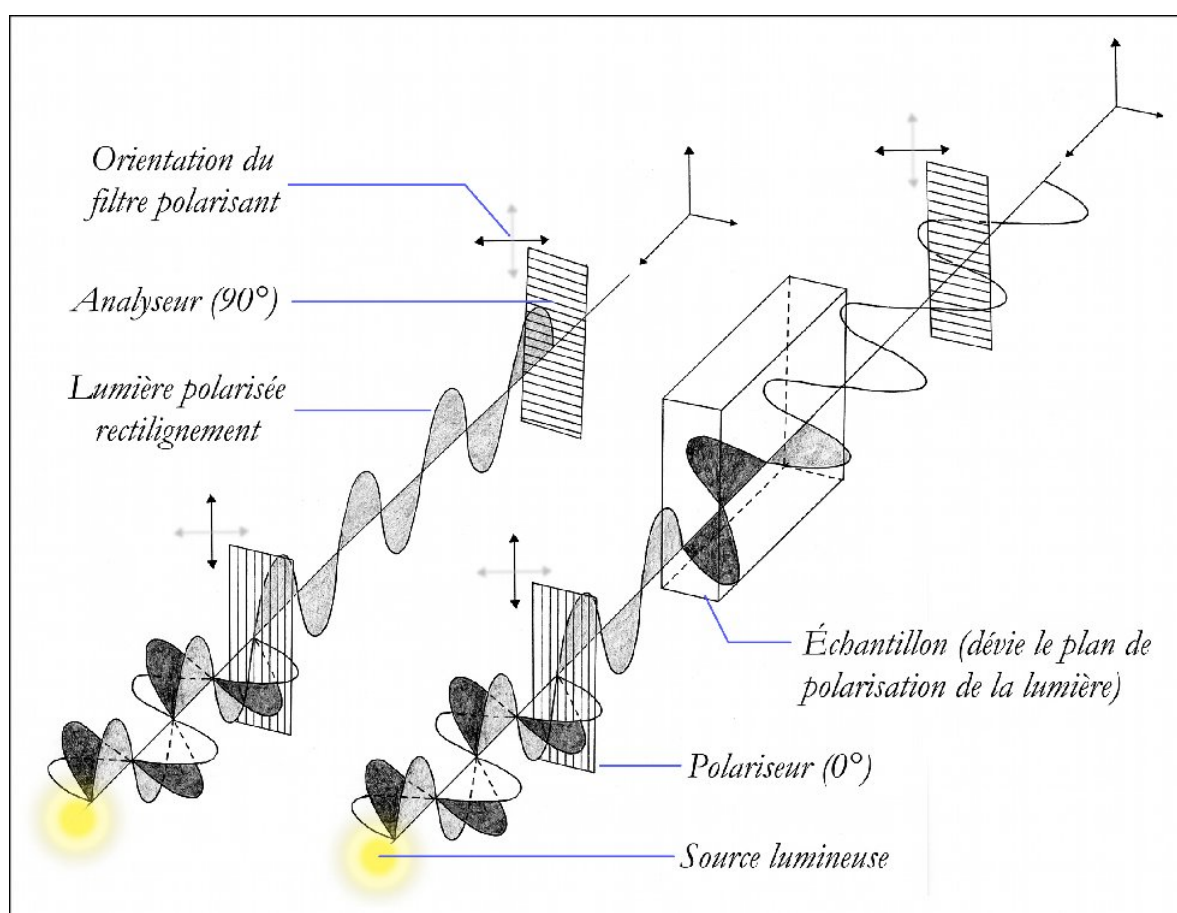


Figure 29 : Principe de fonctionnement du microscope à lumière polarisée. À gauche, la lumière polarisée rectilignement à 0° est arrêtée par l'analyseur. À droite, l'échantillon biréfringent dévie le plan de polarisation de la lumière qui est à même de traverser l'analyseur. L'observateur voit alors une image appelée texture.

En général, l'observation se fait polariseurs croisés, c'est-à-dire avec un angle de 90° entre le plan de polarisation de l'analyseur et celui du polariseur. Dans le cas d'une phase isotrope, la lumière émise par le couple source lumineuse/polariseur traverse l'échantillon sans déviation et se retrouve donc stoppée par l'analyseur. L'observateur ne voit rien, l'image reste noire.

Si au contraire la phase entre les deux lames de verre est cristalline ou mésomorphe, l'ordre existant dans le matériau peut se manifester par un dédoublement du faisceau en deux rayons de polarisation différente qui ne se propagent pas à la même vitesse : c'est la biréfringence.

On parle aussi de rotation du plan de polarisation de la lumière qui, cette fois-ci, est à même de traverser l'analyseur pour former une image (texture). L'importance de ce phénomène dépend de la nature de la mésophase, de la structure des molécules et de l'épaisseur de l'échantillon. En raison du caractère fluide mais partiellement ordonné du cristal liquide, la texture n'est ni de couleur ni de brillance homogènes, mais laisse apparaître des lignes et des taches sombres, appelées défauts. Chaque type de mésophase possède des défauts propres qui permettent au spécialiste de les identifier avec plus ou moins de certitude.

En plus d'être dotés de polariseurs, les microscopes utilisés pour l'identification de matériaux cristal liquide sont équipés d'une platine chauffante qui permet de faire varier la température de l'échantillon et d'observer les transitions entre les différents états. L'étude des transitions de phase donne aussi de précieux indices pour déterminer le type de mésophase.

III.2 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC (de l'anglais, *differential scanning calorimetry*) est un instrument qui mesure la différence entre la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température de l'échantillon d'une valeur ΔT° et celle qu'il faut fournir à une référence pour obtenir le même effet, en fonction de la température. La DSC mesure donc une différence d'énergie.

Les études se déroulent sous atmosphère inerte (argon, azote) et le balayage en température se fait à une vitesse constante, présélectionnée sur une gamme allant traditionnellement de $0,5^\circ\text{C}$ à 10°C par minute. Il existe plusieurs modèles de DSC et plusieurs configurations. Les échantillons peuvent se situer dans un four commun ou dans des fours séparés.

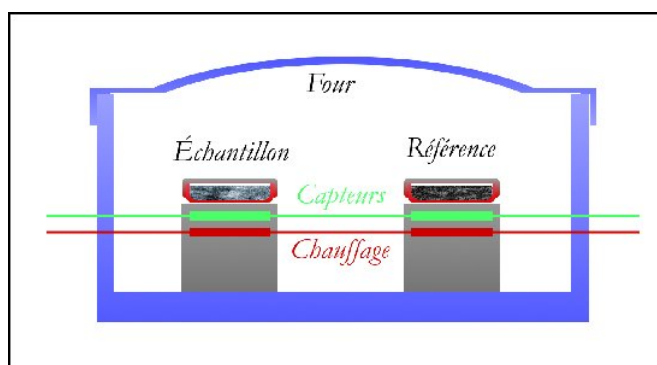


Figure 30 : Représentation schématique de la disposition des éléments dans un four de DSC.

Suivant les architectures, ils peuvent également partager ou non une même source de chaleur. Le schéma présenté à la page précédente correspond au modèle de DSC à flux de chaleur sur lequel ont été menées les études des différents produits synthétisés au cours de cette thèse.

Le plus souvent, l'analyse nécessite plusieurs cycles à des vitesses de balayage différentes, et les résultats sont présentés sous formes de thermogrammes dans lesquels on graphie la température en abscisse et l'énergie en ordonnée (*figure 31*).

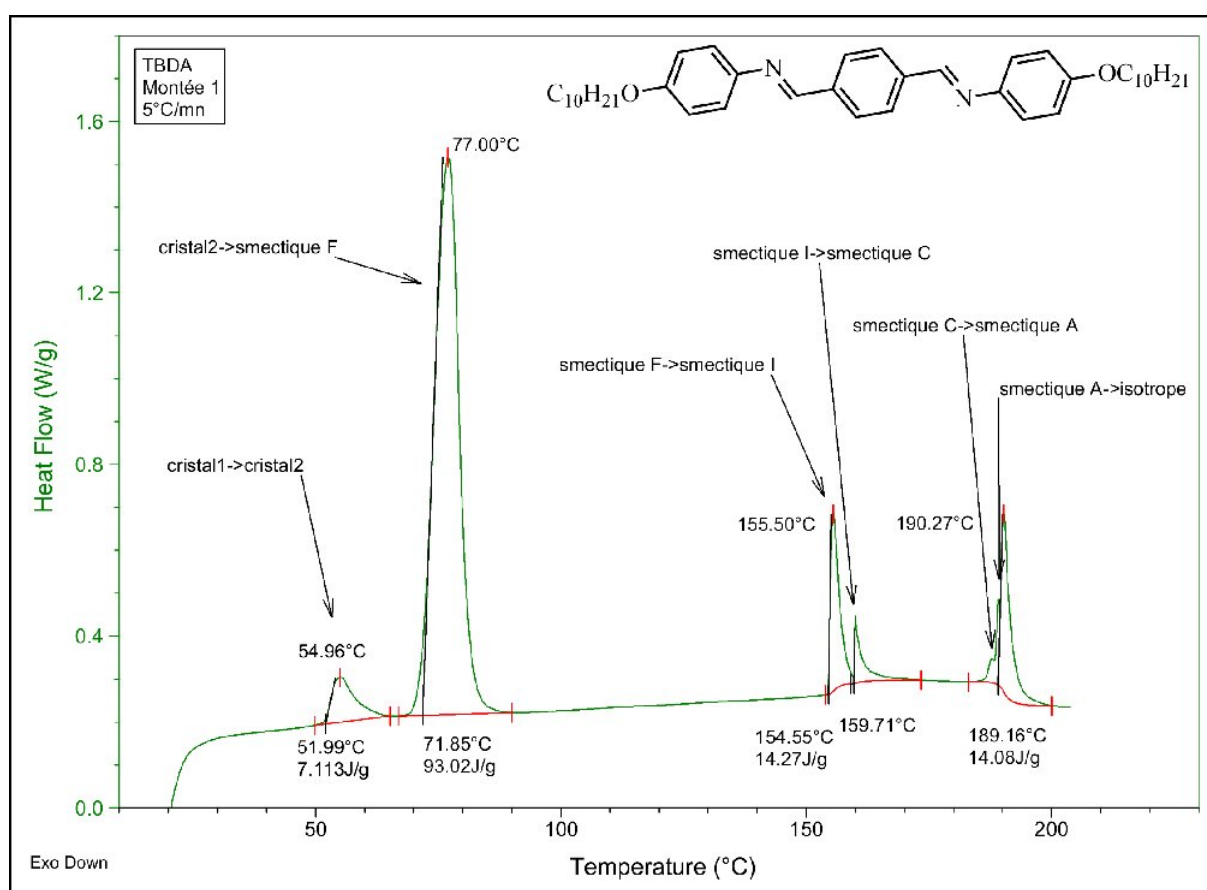


Figure 31 : Exemple de thermogramme : il s'agit ici d'une molécule calamitique, le TBDA, qui exhibe les mésophases smectiques F, I, C, et A avant de passer à l'isotrope. Chaque pic de la courbe représente une transition endothermique. Thermogramme : Dr Benoît Heinrich, reproduit avec son aimable autorisation.

Ce type d'étude donne non seulement accès aux températures de transition, mais aussi aux enthalpies associées. Son principal avantage est de ne nécessiter que peu de produit, quelques milligrammes tout au plus. Dans cet ouvrage, les thermogrammes seront toujours présentés de manière à ce que les transitions exothermiques produisent des pics orientés vers le bas de la page.

III.3 Diffraction de rayons X (XRD)

La diffraction de rayons X est un outil d'analyse qui donne accès à l'information structurale de la mésophase. Dans le cas général d'une telle étude, l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X, tandis qu'un capteur (film photographique spécifique ou compteur électronique) enregistre l'intensité des radiations diffractées en fonction de l'angle de déviation du faisceau.

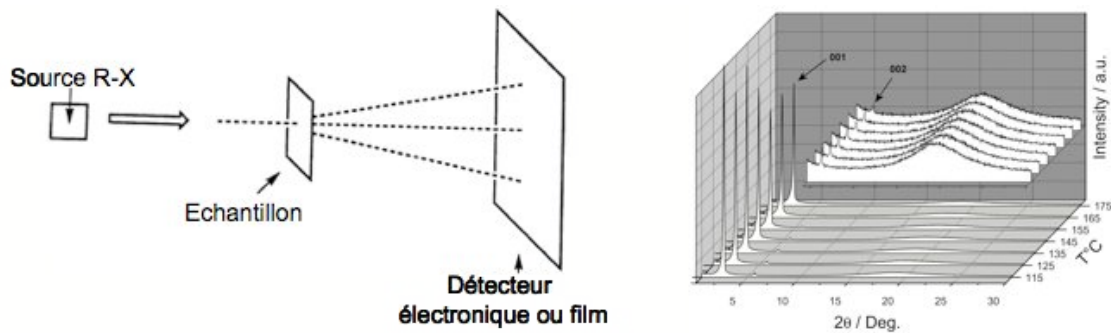


Figure 32 : Représentation schématique d'un dispositif d'étude par diffraction de rayons X et exemple de diffractogramme obtenu. Ici, le premier pic indique qu'il s'agit d'un arrangement lamellaire. La bosse aux grands angles témoigne du désordre des chaînes alkyles et de l'absence d'ordre dans les couches. Ce diffractogramme est celui d'un smectique A. Il pourrait également correspondre à un smectique C.

Selon une approche ondulatoire du phénomène, pour qu'un signal soit recueilli par le détecteur, il est nécessaire que les rayons X diffractés quittent le matériau en phase. En considérant un motif constitué d'un empilement régulier de plans atomiques ou moléculaires, séparés d'une distance d , la position en angle θ des raies d'interférences constructives dépendra de deux paramètres : la longueur d'onde λ du faisceau monochromatique incident et la distance d caractéristique du motif périodique.

Cette relation est exprimée par la loi de diffraction de Braag :

$$n \cdot \frac{\lambda}{2} = d \cdot \sin(\theta)$$

avec $n \in \mathbb{N}^*$. Les valeurs de n autres que 1 correspondent aux harmoniques du signal fondamental.

En appliquant la loi de Braag, on peut distinguer deux régions du diffractogramme : la région des grands angles et celle des petits angles.

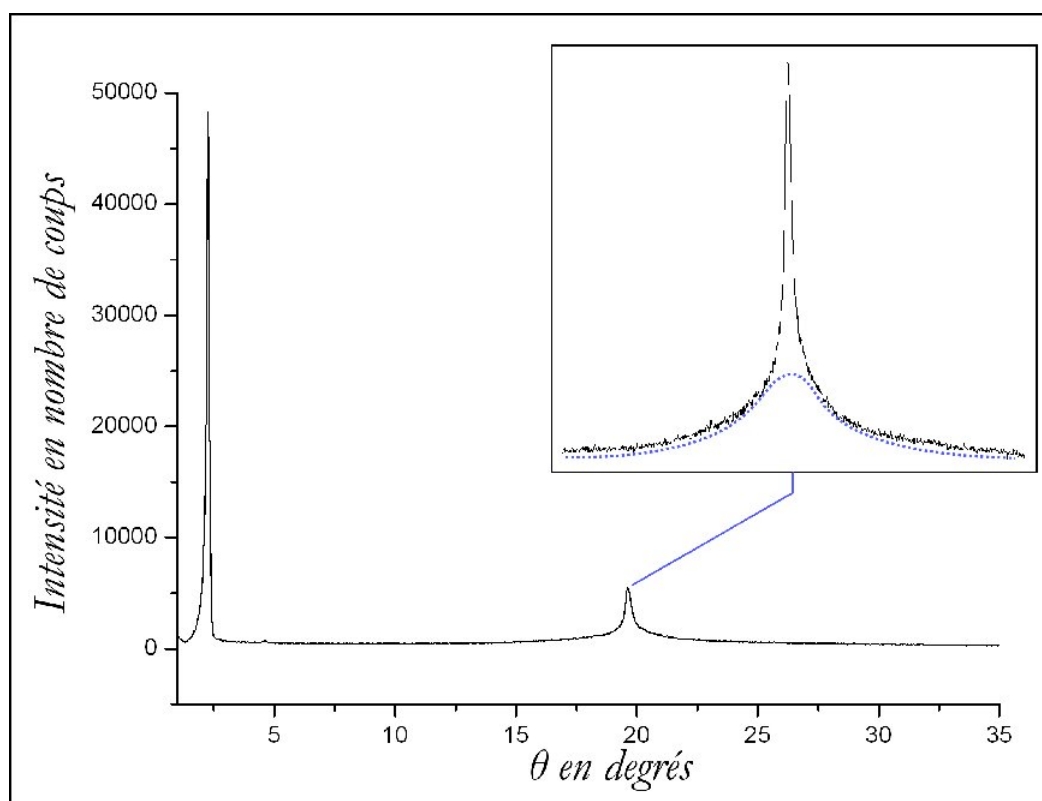


Figure 33 : Diffractogramme du TBDA à 158°C. La ligne pointillée bleue illustre la superposition de la bosse large qui provient de la fusion des chaînes paraffiniques avec le pic fin qui indique un ordre au sein de la couche.

Aux petits angles correspondent de grandes distances. Dans cette région, on a accès aux arrangements supramoléculaires périodiques à longue distance. Par exemple, dans le cas d'un smectique, on y déterminera la distance entre les couches et dans le cas d'un colonnaire hexagonal, la distance entre rangées de colonnes. Dans la région des grands angles, au contraire, on aura accès aux distances intermoléculaires les plus courtes. En reprenant l'exemple du smectique, une étude « aux grands angles » donnera accès à l'ordre au sein des couches elles-mêmes.

Le diffractogramme de la *figure 33* a été obtenu sur le TBDA à 158°C. L'ordre smectique est représenté par le premier pic, aux petits angles. On observe ensuite aux grands angles la superposition d'une large bosse avec un pic fin, qui correspondent respectivement à la fusion des chaînes aliphatique et à l'ordre hexagonal du smectique I au sein des couches. Toutefois, les rayons X ne permettent pas de constater l'inclinaison des molécules. Ce diffractogramme pourrait donc correspondre à tout smectique possédant un ordre hexagonal dans les couches.

III.4 Conclusion

Après un bref historique sur la découverte des cristaux liquides, nous avons abordé la structure et la composition chimique des principales molécules mésomorphes puis procédé à la description des arrangements thermotropes nématiques, smectiques, colonnaires et cubiques.

Nous avons ensuite envisagé de manière succincte les principes généraux sur lesquels se fondent les dispositifs expérimentaux de caractérisation des mésophases. Le microscope à lumière polarisée est un outil simple et efficace qui permet de vérifier immédiatement après synthèse si le produit est cristal liquide et, le cas échéant, d'accéder à son mode d'auto-organisation ainsi qu'à ses températures de transition.

Cette étude préliminaire doit ensuite être complétée par DSC, puis par diffraction de rayons X afin de préciser la structure de la mésophase, de confirmer les températures de transition et d'accéder aux enthalpies associées à chaque changement d'état.

Dans la perspective d'ajouter des propriétés supramoléculaires à un liquide ionique basé sur le cation imidazolium, il est important de se souvenir que la géométrie et la nature chimique des mésogènes sont à l'origine des interactions moléculaires qui gouvernent à la fois la structure et la dynamique des phases cristal liquide. Dans ces milieux, il existe un ordre moléculaire en position et en orientation qui coexiste avec la mobilité d'une phase liquide. Ce mouvement incessant qui caractérise l'état liquide, allié à un ordre statistique, permet une étude de l'arrangement supramoléculaire tout en rendant insaisissable la position individuelle des molécules. Les cristaux liquides représentent donc un milieu fluide, ordonné, propice aux rencontres moléculaires, aux réactions, dans un environnement anisotrope.

PARTIE II
LES LIQUIDES IONIQUES

I Introduction

L'usage courant réserve le terme de *liquides ioniques* à des composés organiques dont le point de fusion est proche de la température ambiante. Ainsi, le chlorure de sodium porté à 805°C dans des conditions standards de pression sera qualifié de sel fondu, bien qu'il s'agisse d'un liquide entièrement composé d'ions.

A l'heure actuelle et selon la définition proposée par Walden en 1914³⁶, on considère qu'une entité chimique est un liquide ionique s'il s'agit d'un sel dont la température de fusion est inférieure à une centaine de degrés³⁷. Dans la littérature, certains auteurs font également la distinction entre deux catégories de liquides ioniques : ceux qui sont fluides à température ambiante[†] et les autres. Cette typologie s'est imposée après la découverte massive de sels organiques, liquides en dessous de 25°C, et en raison de l'intérêt sans cesse croissant de la recherche dans ce domaine.

Les propriétés physico-chimiques nombreuses et variées de ces composés, très différentes de celles des solvants traditionnels, les rendent utiles pour de nombreuses applications. Les liquides ioniques sont, par exemple, souvent qualifiés de solvants verts pour la synthèse³⁸ parce qu'ils présentent une très faible tension de vapeur, sont ininflammables et réutilisables. En outre, il existe plusieurs méthodes qui permettent d'extraire le produit désiré et de régénérer le solvant lorsque la réaction est terminée.

Cependant, il reste encore de nombreuses recherches à mener, dans le but de perfectionner les méthodes actuelles d'élimination des liquides ioniques en fin de vie ou de découvrir d'autres alternatives ; ces solvants n'en seront que plus « verts ».

Outre leur dimension écologique, les liquides ioniques ont des propriétés physico-chimiques originales qui les rendent attrayants : ils sont stables, aussi bien thermiquement, c'est-à-dire sur une grande gamme de températures, que chimiquement (ils sont inertes vis-à-vis de la plupart des réactifs). De plus, ils constituent de bons solvants polaires et non coordinants pour la plupart des composés organiques et inorganiques³⁹.

36 En 1914, Walden présente le premier liquide ionique à température ambiante : le nitrate d'éthylammonium ($\text{EtNH}_3^+, \text{NO}_3^-$) dont le point de fusion se situe autour de 13-14°C. Il s'agit d'une espèce protique formée par la neutralisation de l'éthylamine par l'acide nitrique concentré.

P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersbourg)*, **1914**, 1800

37 K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1997**, 68, 351 - 356

† Les liquides ioniques à température ambiante, désignés dans la littérature par l'acronyme RTILs (de l'anglais *room temperature ionic liquids*).

38 G. Moutiers, I. Billard, Des solvants plus propres, *Pour La Science*, n°311, septembre **2003**

39 P. Wasserschied, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquid In Synthesis*, WILEY-VCH., **2003**

Ces dix dernières années, un nombre croissant d'études^{40,41} ont permis de trouver aux liquides ioniques de multiples applications dans des domaines variés, notamment celui de l'électrochimie, parce qu'ils sont entièrement composés d'espèces chargées, bons conducteurs ioniques⁴² en plus d'être doués d'une très large fenêtre électrochimique.

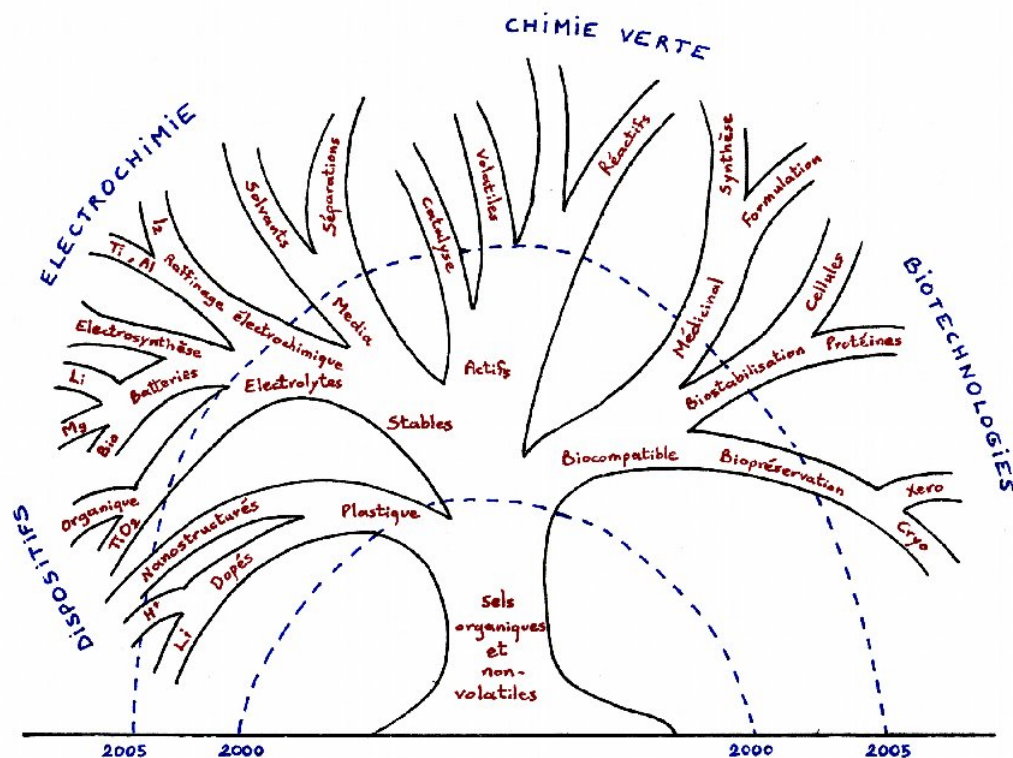


Figure 34 : Arbre de progression des liquides ioniques dans différents domaines de la science en fonction des années. D'après un schéma du Monash Ionic Liquids Group.

Ils sont utilisés, par exemple, en tant qu'électrolytes dans les batteries^{41,43}, dans les cellules à combustible^{41,44}, dans les super-condensateurs^{41,45} ; ils entrent également dans la composition de certaines cellules solaires à base de matière organique⁴⁶ : les possibilités sont nombreuses et variées.

40 a) R. Hagiwara, *Electrochemistry*, **2002**, 70, 130 - 135 ; b) C. L. Hussey, *In Chemistry of Nonaqueous Solutions*, G. Mamantov, A. I. Popov, Eds., VCH: New York, **1994**

41 T. Tsuda, C. L. Hussey, *Interface*, **2007**, 16, 42 - 49

42 K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1997**, 68(4), 351 - 356

43 a) V. R. Koch, L. A. Dominey, C. Nanjundiah, M. J. Ondrechen, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 798 - 803 ; b) K. Matsumoto, H. Hagiwara, Y. Ito, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**, 7, E41 - E47

44 a) R. de Souza, J. C. Padilha, R. S. Gonc, J. Dupont, *Electrochem. Commun.*, **2003**, 5, 728 - 731 ; b) H. Nakamoto, A. Noda, K. Hayamizu, S. Hayashi, H. Hamaguchi, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 1541 - 1548 ; c) A. Noda, A. B. Susan, K. Kudô, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 4024 - 4033

45 a) A. Balducci, U. Bardi, S. Caporali, M. Mastragostino, F. Soavi, *Electrochem. Commun.*, **2004**, 6, 566 - 568 ; b) M. Ue, T. Takeda, T. Takahashi, M. Takehara, *Solid-State Lett.*, **2002**, 5, A119 - A121

46 a) N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 3099 - 3108 ; b) N. Yamanaka, R. Kawano, W. Kubo, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, M. Watanabe, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 4763 - 4769

Enfin, il est possible d'ajuster les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques par variation de la structure moléculaire du cation et/ou en jouant sur la nature de l'anion. On peut aussi complexifier l'architecture du sel en introduisant des anions poly-chargés, qui s'associeront à plusieurs cations.

I.1 Composition des liquides ioniques

Actuellement, les liquides ioniques les plus courants sont basés sur le modèle d'un cation organique qui peut être imidazolium⁴⁷, pyridinium⁴⁸, tétralkylammonium⁴⁹, phosphonium⁵⁰ ou encore trialkylsulphonium⁵¹. Les méthodes de synthèse les plus courantes visent à former le cation organique en premier, puis, si nécessaire, l'anion est échangé dans une étape ultérieure pour aboutir au produit final.

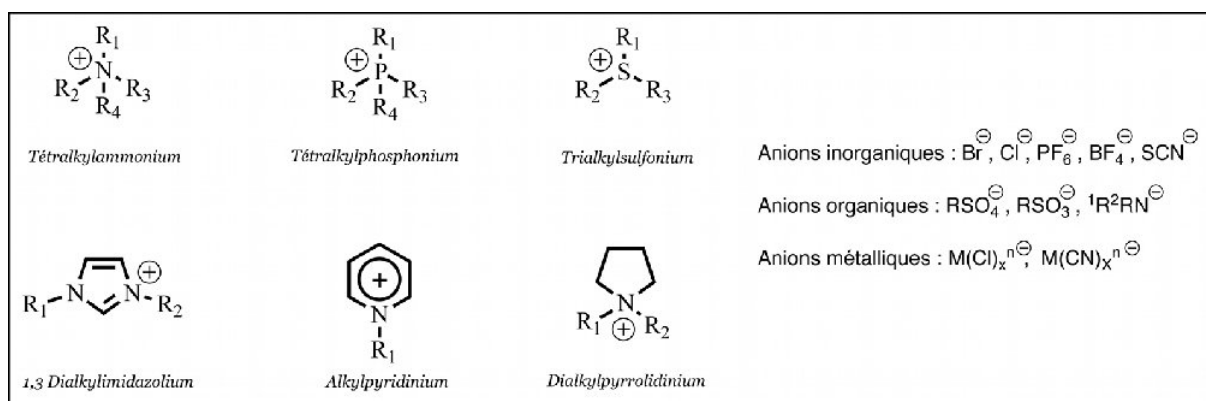


Figure 35 : Divers cations et anions qui entrent dans la composition des liquides ioniques — liste non exhaustive.

Dans nos études, nous nous sommes concentrés sur le cation imidazolium, parce qu'il s'agit d'une espèce très étudiée en tant que liquide ionique, et qui est connue pour ses nombreuses applications, notamment en catalyse et dans le domaine de l'électronique moléculaire. Récemment, des solvant basés sur des sels d'imidazolium ont en effet été utilisés avec succès pour la conception de cellules solaires à colorants⁵², de cellules électrochimiques à émission de lumière⁵³, ainsi que pour la préparation de nano-objets⁵⁴ en or (particules et bâtonnets).

47 C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5300 - 5308

48 D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15876 - 15882

49 J. Weng, C. Wang, H. Li, Y. Wang, *Green Chemistry*, **2006**, 8, 96 - 99

50 H. Chen, D. C. Kwait, Z. S. Gonen, B. T. Weslowski, D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Chem. Mater.*, **2002**, 14(10), 4063 - 4072

51 D. Gerhard, S. C. Alpaslan, H. Gores, M. Unerdingen, P. Wasserscheid, *Chem. Commun*, **2005**, 5080 - 5082

52 P. Wang, S. H. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Graätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 13280 - 13285

53 C. Yang, Q. Sun, J. Qiao, Y. Li, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 12981 - 12988

54 a) G.-T. Wei, Z. Yang, C.-Y. Lee, H.-Y. Yang, C. R. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5036 - 5037 ; b) C. W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P. F. P. Fichtner, S. Ribierio-Teixeira, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4738 - 4742

Cependant, et en dépit du grand intérêt porté à la chimie-physique de ces éléments, les systèmes dans lesquels des molécules à base de cations imidazolium s'auto-organisent aussi pour former une mésophase restent peu nombreux et mal connus⁵⁵.

L'association de propriétés cristal liquide à celles des liquides ioniques au sein d'un même matériau ne manque pourtant pas d'intérêt. La création d'un milieu fluide, structuré, anisotrope et totalement ionique ouvre en effet des perspectives fascinantes tant en chimie organique, où l'étude de réactions dans des solvants ordonnés offre l'espoir d'obtenir une meilleure sélectivité et un rendement accru, qu'en science des matériaux, où ce type de composés devrait permettre d'améliorer significativement les performances de dispositifs basés sur le transport d'ions et d'électrons (*partie III de ce chapitre, page 69*).

I.2 Des solvants versatiles réutilisables

De plus en plus, pour des raisons écologiques, les liquides ioniques sont envisagés comme substituts aux solvants « classiques ». Ces derniers sont en effet qualifiés, à juste titre, de composés organiques volatiles (COVs) ; l'industrie chimique, et plus particulièrement les laboratoires de recherche, en relâchent chaque année plusieurs tonnes dans l'atmosphère. Utiliser une espèce sans tension de vapeur, et qui plus est réutilisable, représente une idée attrayante dont les applications ne se limitent pas au domaine de l'environnement. De nombreux schémas réactionnels ont été développés spécifiquement pour ces systèmes⁵⁶, avec dans certains cas — lorsque leur structure moléculaire est judicieusement choisie — la possibilité supplémentaire d'un double effet⁵⁷. Par exemple, les dérivés à base de chloroaluminates $[\text{AlCl}_4]^-$, couramment utilisés dans les réactions d'alkylation ou d'acylation de Friedel & Craft, peuvent jouer simultanément le rôle de solvant et de catalyseur, en raison du caractère *acide de Lewis* de leur anion.

Les liquides ioniques sont également utilisés dans les systèmes bi- ou tri-phasiques pour leur capacité à séquestrer les catalyseurs et les espèces actives. En conséquence, le média peut être réutilisé, sans perte notable d'activité, après extraction des produits par des méthodes adéquates. De nombreuses réactions catalysées au palladium[†] ont été réalisées sur ce principe⁵⁸, avec une efficacité souvent équivalente ou supérieure à celle des méthodes traditionnelles.

55 **a)** C. Bowlas, D. W. Bruce, K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, **1996**, 1625 - 1626 ; **b)** K. M. Lee, C. K. Lee, I. J. B. Lin, *Chem. Commun.*, **1997**, 899 - 900 ; **c)** C. K. Lee, H. W. Huang, I. J. B. Lin, *Chem. Commun.*, **2000**, 1911 - 1912 ; **d)** C. K. Lee, J. C. C. Chen, K. M. Lee, C. W. Liu, I. J. B. Lin, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1237 - 1242 ; **e)** K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 4148 - 4204

56 **a)** P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquid in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003** ; **b)** M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, **1998**, 2245 ; **c)** C. E. Song, E. J. Roh, *Chem. Commun.*, **2000**, 837

57 D. Crofts, P. J. Dyson, K. M. Sanderson, N. Srinivasan, T. Welton, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 573, 292

† Par exemple : Couplage de Heck, Suzuki, Stille, Sonogashira, etc.

58 Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 34, 2698

Enfin, on peut mettre l'accent sur la versatilité des liquides ioniques qui présentent la propriété intéressante de pouvoir être adaptés simplement à des tâches physicochimiques spécifiques⁵⁹. A ce jour, un très grand nombre de résultats sont disponibles. Ces derniers proviennent d'études systématiques des effets de variations structurales diverses et de remplacement d'anions sur les propriétés de molécules variées.

I.3 Synthèse de dérivés imidazolium mésomorphes

Selon les principes évoqués dans le premier chapitre de ce travail de thèse, la modification structurale d'un dérivé imidazolium en vue d'induire des propriétés supramoléculaires nécessite un allongement du corps rigide et l'ajout de chaînes alkyles périphériques, en proportions suffisantes pour stabiliser le comportement mésomorphe de l'édifice.

Le choix le plus courant pour la partie centrale est d'utiliser des noyaux benzéniques aromatiques prolongés par des jonctions *alkoxy*. La molécule peut être symétrique ou non et selon le cas, les phényles peuvent être connectés directement en position 1 et/ou 3 de l'unité imidazolium, ou bien séparés de celle-ci par un pont CH₂.

Deux approches sont possibles :

- Premièrement, une construction moléculaire, dans laquelle l'unité imidazolium est obtenue au moyen d'une réaction de cyclisation — c'est cette stratégie de synthèse que nous avons exploitée en première partie de thèse.
- Deuxièmement, une construction moléculaire linéaire, dans laquelle un imidazole est fixé au corps de la molécule par des réactions de type substitution nucléophile.

Deux voies de synthèse générales, qui s'appliquent au premier cas, permettent de préparer des dérivés imidazolium substitués en position 1 et 3. L'une d'entre elles est la condensation sur le glyoxal d'amines primaires en présence de paraformaldéhyde, qui mène à la formation d'unités imidazolium symétriques (*figure 36 page 60*). Il est possible de modifier légèrement cette approche pour l'orienter vers la formation de composés asymétriques.

59 Z. Fei, T. J. Geldbach, D. Zhao, P. J. Dyson, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 2122

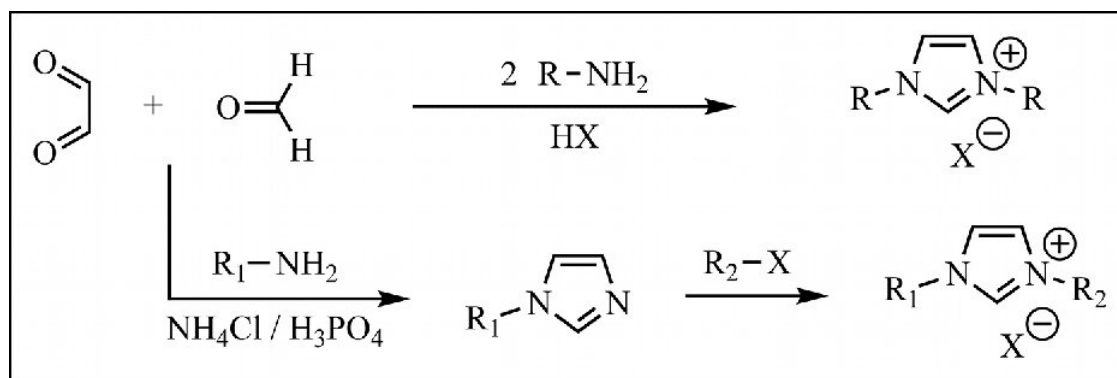


Figure 36 : Exemple de voies de synthèse de dérivés imidazolium 1,3-disubstitués.

Une autre possibilité est de former la *bis-imine* en premier puis de la convertir en imidazolium au moyen d'une réaction de cyclisation par le pivalate de chlorométhyle. Cette stratégie de synthèse, qui convient à la préparation de dérivés symétriques, est celle que nous avons utilisée pour la conception des dérivés imidazolium supramoléculaires présentés au chapitre II.

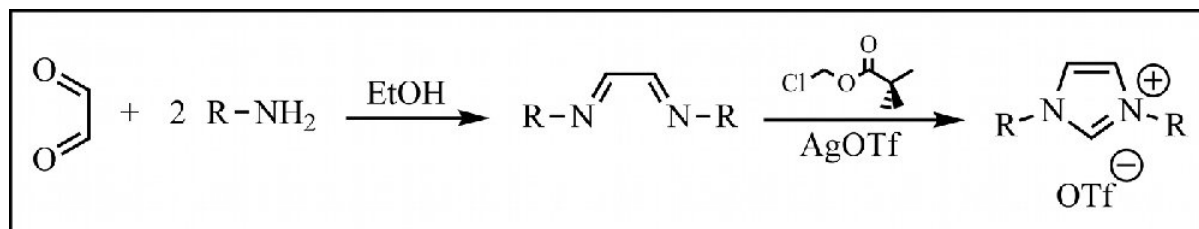


Figure 37 : Exemple de voie de synthèse menant à la formation de dérivés imidazolium 1,3-disubstitués en deux étapes.

Enfin, dans le cas d'une construction moléculaire basée sur l'introduction d'un groupe imidazole, il existe également deux procédures générales. Ces synthèses sont essentiellement basées sur l'alkylation de l'hétéroatome libre par une réaction de substitution nucléophile, ou sur le couplage avec un halogénure d'aryle au moyen d'un catalyseur. La figure ci-dessous présente deux schémas réactionnels classiques qui permettent d'obtenir de tels composés.

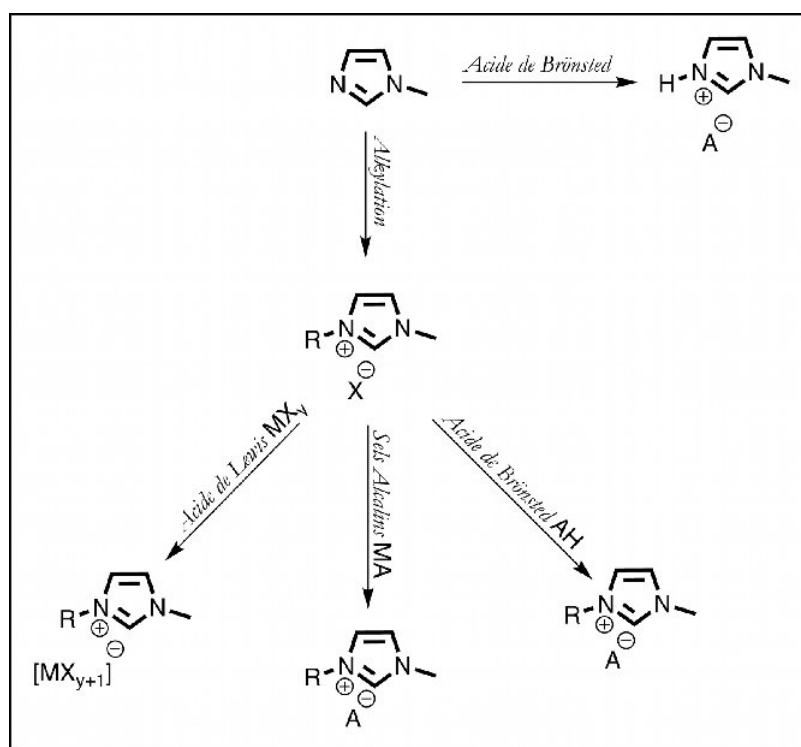


Figure 38 : Stratégie de synthèse de dérivés du méthylimidazolium.

Les voies de synthèse présentées ici ont pour avantage d'être simples à mettre en œuvre, efficaces dans la conversion des réactifs et modulaires. En outre, il existe une large gamme d'halogénures d'alkyles disponibles commercialement pour un faible coût. Ces méthodes permettent donc de préparer toute une variété de composés à base de cations imidazolium, rapidement et en quantités industrielles.

I.4 Comportement en solution

En raison de leur caractère chargé, les liquides ioniques font preuve d'une tendance à l'auto-agrégation que l'on retrouve aussi bien dans le composé pur qu'en solution. Ce fait a été déduit d'études par résonance magnétique nucléaire du proton, au moyen d'expériences NOESY (de l'anglais *Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*) et DOSY (de l'anglais *Diffusion Ordered Spectroscopy*). Ce phénomène est encore renforcé par la structure amphiphile des liquides ioniques à chaînes alkyles. Il en découle des interactions attractives et répulsives qui se superposent à celles entre anions et cations. Les liquides ioniques peuvent par conséquent être vus comme des entités qui présentent un caractère agrégatif auto-organisé à courte distance. Cette tendance n'est cependant pas suffisamment développée pour permettre l'émergence de propriétés anisotropes mesurables.

II L'électrodéposition de métaux dans les liquides ioniques

Actuellement, la plupart des grands processus d'électrodéposition de métaux sont basés sur des méthodes de réduction en solution aqueuse. Ils permettent de réaliser une grande variété de plaquages (Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Ni) et un certain nombre d'alliages basés sur le cuivre et le zinc.

Les éléments qui ne sont pas compris dans la liste *sm*-citée sont déposés par des méthodes de pulvérisation physiques ou chimiques (PVD ou CVD, de l'anglais, respectivement *physical vapor deposition* et *chemical vapor deposition*). Ces techniques permettent entre autres de réaliser des plaquages de matériaux non conducteurs tels que les céramiques ou les matières plastiques. La mise en place de ces processus nécessite cependant un fort investissement en capital et ces derniers ne permettent pas de procéder à des dépôts très épais.

II.1 Électrodéposition en solution aqueuse

L'électrodéposition en solution aqueuse présente l'avantage d'être accessible à faible coût et de ne pas nécessiter l'usage de solvants inflammables. De plus, la plupart des électrolytes sont très solubles dans l'eau, les taux de transfert de masses sont élevés et l'excellente conductivité du système entraîne de faibles chutes ohmiques. En conséquence, les solutions aqueuses permettent de réaliser des processus rapides, en appliquant de fortes puissances.

Pour autant, la fenêtre électrochimique de l'eau est limitée et les processus de dégagement gazeux (hydrogène, oxygène) sont difficiles à éviter et à gérer. De plus, certains métaux peuvent se passiver, ce qui impose souvent l'utilisation d'additifs complexants tels que les cyanures. Ces facteurs empêchent l'électrodéposition, en solution aqueuse, de certains matériaux technologiquement importants. En conséquence, le besoin de réaliser des plaquages de métaux comme le titane, l'aluminium ou le tungstène à faible coût — donc sans avoir recours à des méthodes PVD ou CVD — a été pendant longtemps le moteur de la recherche et du développement de nouvelles méthodes d'électrodéposition en phase organique. Ces métaux forment en effet des oxydes très stables, qui les rendent difficiles à électroposer en solution aqueuse en raison de leur passivation par l'oxygène.

II.2 Électrodéposition en solution organique

Le milieu idéal d'électrodéposition en phase organique implique l'utilisation de molécules polaires et suffisamment petites pour assurer une bonne fluidité de l'ensemble. De telles

entités comportent, par nature, des éléments électronégatifs qui sont de bons donneurs d'électrons et risquent ainsi de complexer les métaux à déposer ; ils seront alors plus difficiles à réduire. Cette opération sera tout de même possible, par exemple pour les métaux nobles tels que l'or ou l'argent, mais au final, ces solvants n'offrent que peu d'avantages par rapport aux solutions aqueuses *sms*-citées.

Plusieurs tentatives ont été menées dans des solvants non polaires — il s'agit majoritairement d'essais avec des hydrocarbures aromatiques — mais la méthode souffre de la faible conductivité de ces milieux, en plus de présenter de nombreux inconvénients.

II.3 Électrodéposition dans les fluides ioniques

L'exploration de fluides ioniques a débuté par l'étude de réactions électrochimiques dans des sels fondus⁶⁰, avec pour objectif d'électrodéposer des métaux comme le titane ou l'aluminium à des températures pouvant atteindre les 1000°C. Ces milieux possèdent la plupart des avantages des solutions aqueuses, tout en résolvant certains de leurs problèmes. Les fluides ioniques sont de très bons solvants pour les sels métalliques, ils bénéficient d'une forte conductivité et sont munis d'une très large fenêtre électrochimique. Les sels fondus souffrent cependant d'une limitation majeure : la difficulté d'obtention des conditions expérimentales. Réaliser un plaquage électrochimique à plusieurs centaines de degrés n'est intéressant ni financièrement, ni écologiquement, en plus de limiter fortement le nombre de substrats qui peuvent être utilisés.

Les liquides ioniques, en tant qu'alternative commode et fonctionnelle aux sels fondus, ont été l'objet d'une recherche particulièrement active^{61,62} ces dernières années. Ils possèdent non seulement des caractéristiques identiques à leurs homologues minéraux, mais ils présentent des avantages supplémentaires non négligeables : ils ne sont pas soumis aux températures extrêmes des sels fondus, et ils sont composés de molécules organiques qui peuvent être variées et adaptées pour correspondre à des besoins spécifiques.

En outre, de nombreux liquides ioniques contenant des métaux comme ions principaux ont déjà été synthétisés et, pour la plupart, leur caractère électrodéposable a été démontré⁶³. Toutefois, le contrôle de la morphologie des dépôts n'est que trop rarement envisagé, principalement

60 **a)** W. H. Kruesi, D. J. Fray, *Metall. Trans. B.*, **1993**, 24, 605 - 616 ; **b)** D. J. Fray and G. Z. Chen, *Mater. Sci. Technol.*, **1995**, 20, 295 - 304 ; **c)** K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiasovsky, J. Thonstad, *Aluminium Electrolysis*, 2nd Ed., Aluminium-Verlag, Dusseldorf

61 C. L. Hussey, *Chemistry of nonaqueous Solutions*, G. Mamantov, A. I. Popov, Eds., VCH: New York, **1994**, p. 376

62 T. Tsuda, C. L. Hussey, *Electrochemical Applications of room-temperature ionic liquids*, interface, 2007, 16, 42-49

63 **a)** A. P. Abbott, K. J. McKenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 4265-4279 ; **b)** F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 2101 - 2116 ; **c)** F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 1640 - 1648

en raison de la complexité des paramètres en jeu, de la nature des processus d'électrodéposition, et du manque de compréhension de la structure de l'interface électrode | solution dans ces électrolytes ultra-concentrés.

Notons pour finir que si les propriétés électrochimiques des liquides ioniques peuvent différer considérablement d'une espèce à une autre, globalement leur conductivité est fortement dépendante de la température⁶⁴ et la taille de leur fenêtre électrochimique peut s'étendre au-delà de 6 volts⁶⁵. Des données générales et complémentaires sur l'électrochimie dans les liquides ioniques sont disponibles dans l'ouvrage *Electrochemical aspects of ionic liquids* de H. Ohno et celui de F. Endres, A. P. Abo et D. R. MacFarlane, *Electrodeposition from Ionic Liquids* [référence 65].

III Électrocristallisation de nanomatériaux dans les liquides ioniques

Si elle a débuté par la nécessité de réaliser des plaquages métalliques de qualité, la recherche dans le domaine de l'électrochimie des liquides ioniques s'intéresse aujourd'hui également à la formation et à la croissance de nanomatériaux. Cette attention particulière est motivée par les nombreux avantages qu'offrent les réactions électrochimiques par rapport aux processus physiques ou chimiques traditionnels. Ces dernières représentent en effet un moyen simple et efficace de contrôler les deux étapes cruciales de la formation de nanoparticules, à savoir la nucléation et la croissance, dont les paramètres peuvent être mesurés et finement ajustés pendant toute la durée de l'expérience, par variation de la densité de courant ou de la tension appliquée à la cathode.

Les processus chimiques, pour leur part, ne possèdent pas une telle souplesse ; une fois la réaction lancée, celle-ci se poursuit jusqu'à épuisement de l'un des réactifs ou jusqu'à son arrêt brutal par ajout d'un agent neutralisant. Ainsi, on ne contrôle que le début et la fin de la réaction, non le processus lui-même. L'ajout de points de contrôle intermédiaires nécessite de planifier une synthèse multi-étapes qui se révèle souvent lourde, tout en requérant du temps et des phases de purification. C'est par exemple le cas dans les synthèses de nanoparticules basées sur la formation initiale de germes qui sont, dans un deuxième temps, grandis jusqu'à la taille désirée.

Pour autant, le choix de la méthode de l'électrocristallisation n'est pas incompatible avec un contrôle chimique. Il est tout à fait envisageable de lancer un processus de réduction qui sera

64 M. Galiński, A. Lewandowski and I. Stępnia, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51(26), 5567 - 5580

65 a) H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley : New York, **2005** ; b) F. Endres, A. P. Abo, D. R. MacFarlane, *Electrodeposition from Ionic Liquids*, WILEY-VCH Verlag GmbH, **2008**

maîtrisé par voie électrochimique tout en étant guidé à l'aide d'agents de surfacages ou, dans notre cas, en exploitant l'effet canevas de l'architecture supramoléculaire d'une mésophase (*voir le chapitre III de cette thèse, page 99*).

IV Conclusion

Les liquides ioniques sont des matériaux versatiles aux propriétés particulières et très différentes de celles des solvants traditionnels. Au fur et à mesure des recherches, ils ont pu être utilisés avec succès dans des domaines de la science multiples et variés, tels que la chimie verte, l'électrochimie, ou encore les biotechnologies, etc. Ininflammables, stables et sans tension de vapeur mesurable, ils représentent une solution sécurisée et durable pour la conception de dispositifs destinés à un usage en extérieur et qui font appel au transport d'ions ou d'électrons.

Les liquides ioniques ont également trouvé de nombreuses applications dans le domaine de l'électrochimie, particulièrement en tant qu'électrolytes ambivalents pour l'électrodéposition de nanoparticules métalliques. Il s'agit enfin de composés dont les propriétés peuvent être facilement ajustées pour correspondre à des besoins prédéfinis : il est possible de les rendre mésogènes, au moyen d'un *design* moléculaire judicieux, pour donner naissance à une nouvelle classe de matériaux, peu explorée jusqu'à présent : les cristaux liquides ioniques.

PARTIE III
LES CRISTAUX LIQUIDES IONIQUES

I Introduction

Le terme de cristal liquide ionique désigne une famille de composés qui réunissent dans un même matériau les propriétés des liquides ioniques et ceux des cristaux liquides. En d'autres termes, ce sont des molécules liquides ioniques capables de s'auto-organiser pour donner naissance à une phase mésomorphe (smectique, colonnaire, etc.).

Les entités qui résultent d'une telle association sont naturellement pourvues des caractéristiques distinctives de chacune des deux classes de base — celle des cristaux liquides et des liquides ioniques — mais elles possèdent en plus de nouvelles propriétés dont ni l'une, ni l'autre n'étaient dotées avant cette réunion.

II Propriétés cristal liquide ioniques en relation avec cette thèse

La majorité des études qui ont été menées sur les cristaux liquides ioniques se sont cantonnées à décrire les propriétés mésomorphes de ces nouveaux composés. Seul un nombre très restreint de recherches⁶⁶ se sont focalisées sur les propriétés nouvelles qui émergent de cette réunion. Néanmoins, parmi ces recherches, deux études se distinguent, qui sont en étroite relation avec le sujet principal de cette thèse : la première est la découverte d'une anisotropie de conduction dans les cristaux liquides ioniques par T. Kato *et al.*, la deuxième est une étude de A. Taubert qui suggère que la structure supramoléculaire d'une mésophase peut jouer un rôle sur la morphologie de microparticules formées par réduction chimique. La description de ces études dans la suite de ce chapitre prépare à l'exposé de nos expérimentations d'électrocristallisation de nanoparticules d'or et d'argent (*voir chapitre V, page 95*).

II.1 Conductivité monodimensionnelle et bidimensionnelle

Un premier exemple de propriété émergente, propre aux cristaux liquides ioniques, est *l'anisotropie de conduction ionique*. Ce phénomène provient de la combinaison du caractère anisotrope des mésophases avec l'excellente conductivité des liquides ioniques. Il est alors possible de créer des matériaux dans lesquels le transport d'ions ou d'électrons s'effectue préférentiellement selon une ou deux directions.

⁶⁶ **a)** C. K. Lee, H. H. Peng, I. J. B. Lin, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 530 ; **b)** I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3498

Cette expérience est celle de T. Kato *et al.*⁶⁷ qui ont synthétisé deux matériaux imidazolium mésomorphes. Dans le premier cas, un dérivé du 3-dodecyl-1-ethylimidazolium s'auto-organise pour former un arrangement de type cristal liquide smectique. On observe alors une ségrégation entre les chaînes alkyles hydrophobes et les groupements ioniques hydrophiles des molécules, ségrégation qui mène à la formation de couches d'ions bidimensionnelles séparées par des zones paraffiniques isolantes. Des mesures de conductivité du matériau en phase cristal liquide démontrent que la mobilité des porteurs de charge est exaltée dans le plan ionique des couches et inhibée dans une direction perpendiculaire à l'arrangement lamellaire : on obtient ainsi une conductivité en deux dimensions.

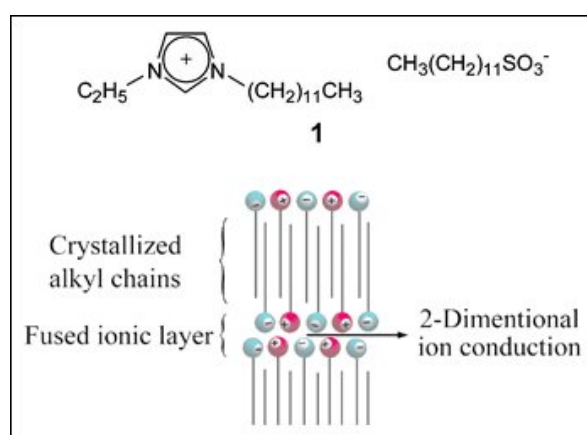


Figure 39 : Le dérivé du dialkylimidazolium présente un comportement mésomorphe lamellaire : il y a formation de couches ioniques dans le milieu. La conductivité mesurée est essentiellement bidimensionnelle.

Dans une deuxième expérience, T. Kato *et al.* ont synthétisé un dérivé trialkyloxyphényle asymétrique de l'imidazolium. A l'état cristal liquide, cette molécule, en forme de part de camembert, s'associe à d'autres entités identiques pour former des disques qui s'empilent ensuite en colonnes ; il s'agit donc d'un composé mésomorphe colonnaire. Dans cette configuration, le cœur des colonnes contient les centres ioniques qui sont séparés les uns des autres par une périphérie de groupements phényles et de chaînes aliphatiques isolantes.

Dans leurs expériences, T. Kato *et al.* ont remarqué que la conductivité mesurée était bien meilleure lorsque le grand axe des colonnes est aligné dans la direction de passage du courant — disposition **b** de la figure 40 page 71 — que lorsque la phase cristal liquide est laissée libre de se développer, c'est-à-dire en l'absence d'alignement particulier (schéma **a** de la figure 40).

⁶⁷ **a)** M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 994 - 995 ; **b)** T. Mukai, M. Yoshio, T. Kato, M. Yoshizawa and H. Ohno, *Chem. Commun.*, **2005**, 1333 - 1335 ; **c)** Y. Sanami, F. Masahiro, K. Takashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(40), 13206 - 13207

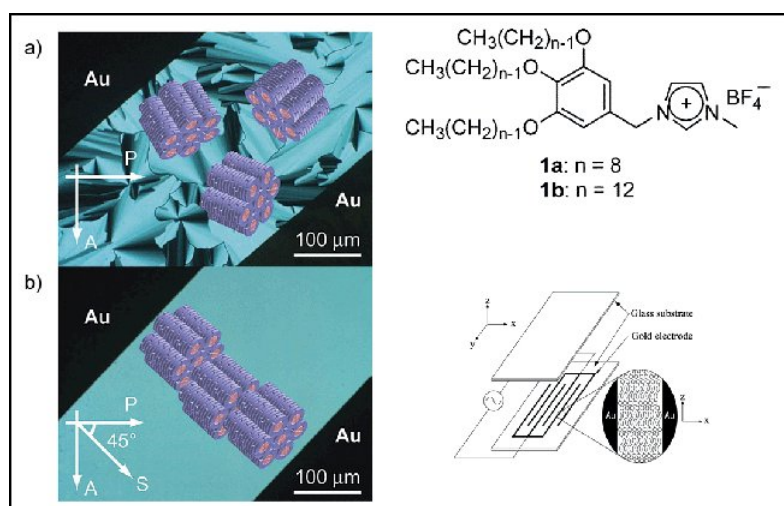


Figure 40 : Dispositif expérimental utilisé par T. Kato et al. dans leur étude de conductivité anisotrope de cristaux liquides ioniques colonnaires.

Dans le cas présent, la formation de colonnes constituées d'un centre ionique entouré d'une gaine isolante, représente un exemple de conduction unidimensionnelle d'ions, qui n'existe ni dans les liquides ioniques, ni dans les cristaux liquides, mais émerge suite au regroupement de ces deux caractéristiques dans un même matériau.

II.2 Effet de l'anisotropie du milieu sur la croissance de particules

L'expérience décrite ici est celle publiée par A. Taubert en 2004⁶⁸. Il ne s'agit pas à proprement parler d'une exploitation de propriétés spécifiques aux cristaux liquides ioniques — bien que se déroulant dans un tel milieu — cependant le lien étroit entre cette étude et notre travail de thèse mérite que l'on prenne le temps de considérer les implications de ce résultat.

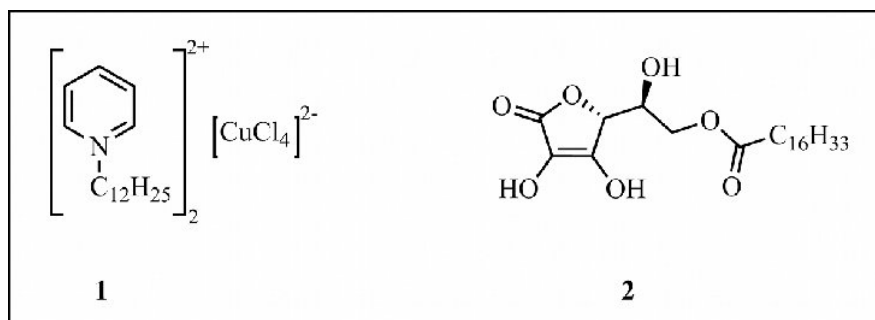


Figure 41 : Le mélange à parts égales, en masse, des composés 1 et 2 forme une mésophase de type smectique. Il s'agit d'un milieu très riche en ions pyridinium et CuCl₄²⁻.

68 A. Taubert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 116, 5594 - 5496

Le travail évoqué ici représente une nouvelle méthode de synthèse, pour la croissance contrôlée de *nanofeuillets* de chlorure de cuivre. A cet effet, A. Taubert a réalisé un mélange à parts égales en masse, d'un liquide ionique contenant du cuivre et de l'acide 6-*O*-palmitoyl ascorbique (*figure 41 page 71*). La solution, de structure liquide-cristalline lamellaire, a été portée à 85°C pendant 24h avant que la réaction ne soit brutalement stoppée au moyen d'un agent neutralisant. La même expérience a été répétée à 105, 125 et 145°C.

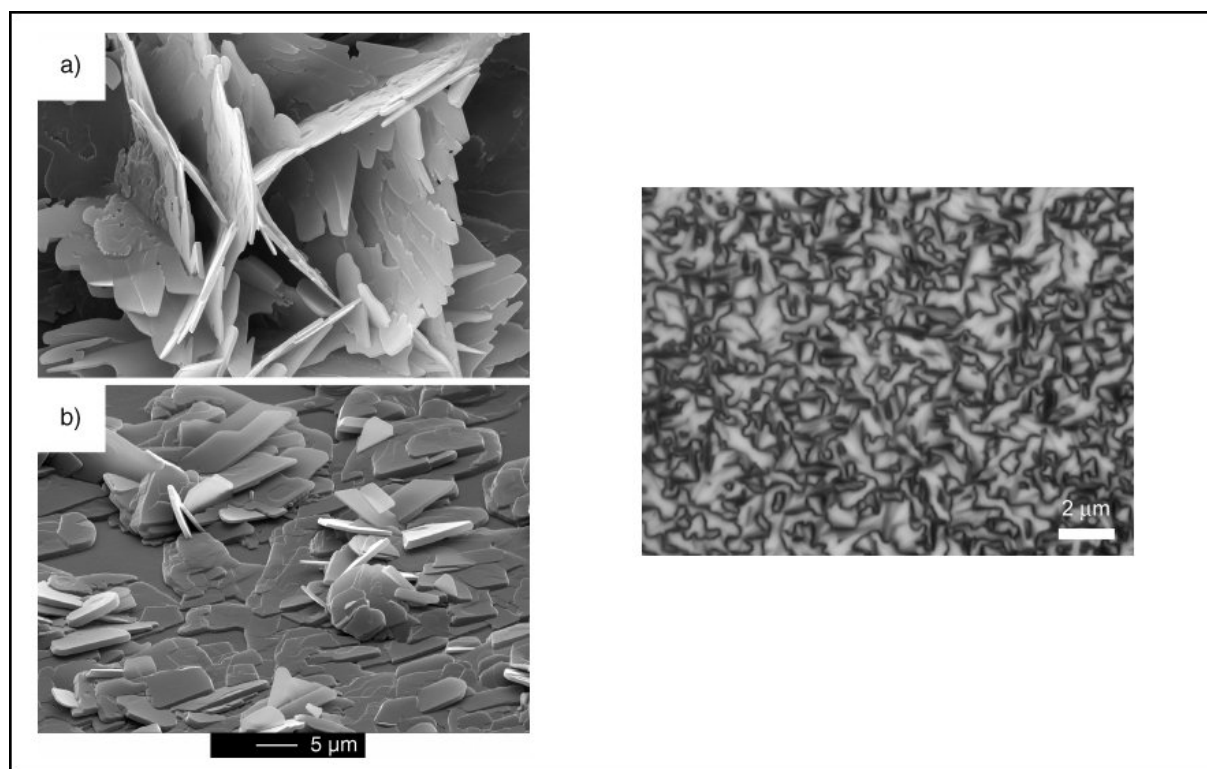


Figure 42 : a) Photographie au MEB de platelets de cuivre obtenus par précipitation dans un mélange 1:1 en masse de produits 1 et 2 à 85°C pendant 24h ; b) Platelets typiquement obtenus pour une température de réaction entre 105 et 145°C ; À droite, texture observée au microscope à lumière polarisée d'un mélange à parts égales de composés 1 et 2.

Une fois la réaction terminée, les particules ont été isolées et observées au microscope électronique à balayage. Les résultats de cette étude tendent à montrer que la croissance de nanoparticules de chlorure de cuivre dans un milieu fortement ionique et auto-organisé en couches, donne naissance à des objets qui présentent tous une morphologie en feuillets (platelets). Il apparaît qu'une variation de la température de croissance exerce un effet sur la forme des platelets. Ces derniers ont tendance à devenir plus petits et plus épais vers 145°C alors qu'ils sont plus fins et plus grands pour une croissance à 85°C (*figure 42 page 72*).

De telles architectures, en feuillets, ne sont que rarement observées lors de la synthèse de particules de chlorure de cuivre. Il semble donc que la structuration de la phase organique dans laquelle ces dernières sont formées, agisse comme un canevas pour contrôler leur morpho-

logie. L'épaisseur des feuillets est cependant trop grande pour que seule une influence de l'architecture lamellaire du milieu sur la croissance puisse être envisagée. Le liquide ionique, qui possède déjà une tendance à l'auto-organisation joue donc probablement un rôle dans le façonnage de ces objets.

III Conclusion

Les cristaux liquides ioniques sont une nouvelle classe de matériaux qui non seulement possèdent les propriétés des deux groupes dont ils sont issus, mais présentent également de nouvelles propriétés résultant de cette union.

Ils représentent un milieu ionique et anisotrope propice à l'exploration et au développement d'une nouvelle voie de synthèse de nanoparticules : par électrocristallisation. À notre connaissance, l'électrosynthèse de nanoparticules en milieu liquide ionique supramoléculaire n'a en effet encore jamais été tentée.

CHAPITRE II

SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS IMIDAZOLIUM
MÉSOMORPHES ET CARACTÉRISATION DES
PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

ACTIVITÉ CATALYTIQUE DU COMPLEXE DE PALLADIUM(II),
MOBILITÉ DES PORTEURS DE CHARGE

I Conception de dérivés imidazolium mésomorphes

I.1 Design moléculaire, recherche de propriétés supramoléculaires

La première phase de la synthèse de dérivés imidazolium mésomorphes est une étape de *design* moléculaire dont le but est de réaliser une molécule de structure telle que des propriétés d'auto-organisation puissent émerger après fusion. En d'autres termes, la molécule doit être conçue pour posséder un caractère liquide ionique auquel s'allieront les propriétés supramoléculaires responsables de la formation de phases cristal liquide.

Le premier chapitre de cette thèse montre que cet objectif peut être atteint au moyen de molécules calamitiques comportant des parties antagonistes dans leur structure. À cet effet, nous avons choisi de prolonger le cycle aromatique rigide de l'imidazolium par deux groupements phényle directement connectés en position 1 et 3, et prolongés par des chaînes flexibles attachées par une jonction éther en position *para*.

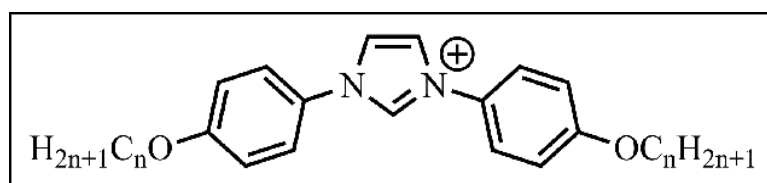


Figure 43 : Un dérivé imidazolium conçu dans le but d'ajouter des propriétés cristal liquide au caractère liquide ionique : molécule prolata combinant parties rigides et flexibles.

La molécule-bâtonnet ainsi formée est susceptible de donner naissance à un matériau nématique ou smectique. Empiriquement, la structure relativement longue de cette molécule pourrait orienter le processus d'auto-organisation en défaveur d'un ordre nématique. De plus, les groupements ioniques devraient interagir entre eux de sorte à structurer davantage le milieu pour faire émerger un ordre lamellaire, donc de type smectique. Cette molécule pourrait tout aussi bien ne pas être cristal liquide du tout. De tels cas existent : on ne peut jamais être complètement certain du résultat. A l'heure actuelle, seules la synthèse et la caractérisation du composé permettent de fournir une réponse précise à ce sujet.

I.2 Synthèse des dérivés imidazolium mésomorphes

Le but premier de cette étude est de déterminer l'effet que peut avoir l'introduction de groupements alkoxyphényles en position 1 et 3 d'une unité imidazolium sur les propriétés du nouveau matériau ainsi formé. Selon cet objectif, il apparaît nécessaire de ne pas se limiter à la synthèse d'une seule molécule, mais de concevoir toute une famille de composés qui ne diffèrent entre eux que par la longueur des chaînes hydrocarbonées. Nous avons ainsi décidé de synthétiser un groupe de six molécules dont la taille des parties alkyles varie de 8 à 16 carbones, par *pas* de deux. Nous avons nommé ces entités **Im_n** avec $n = \{8, 10, 12, 14, 16\}$ en fonction de la longueur de la chaîne paraffinique.

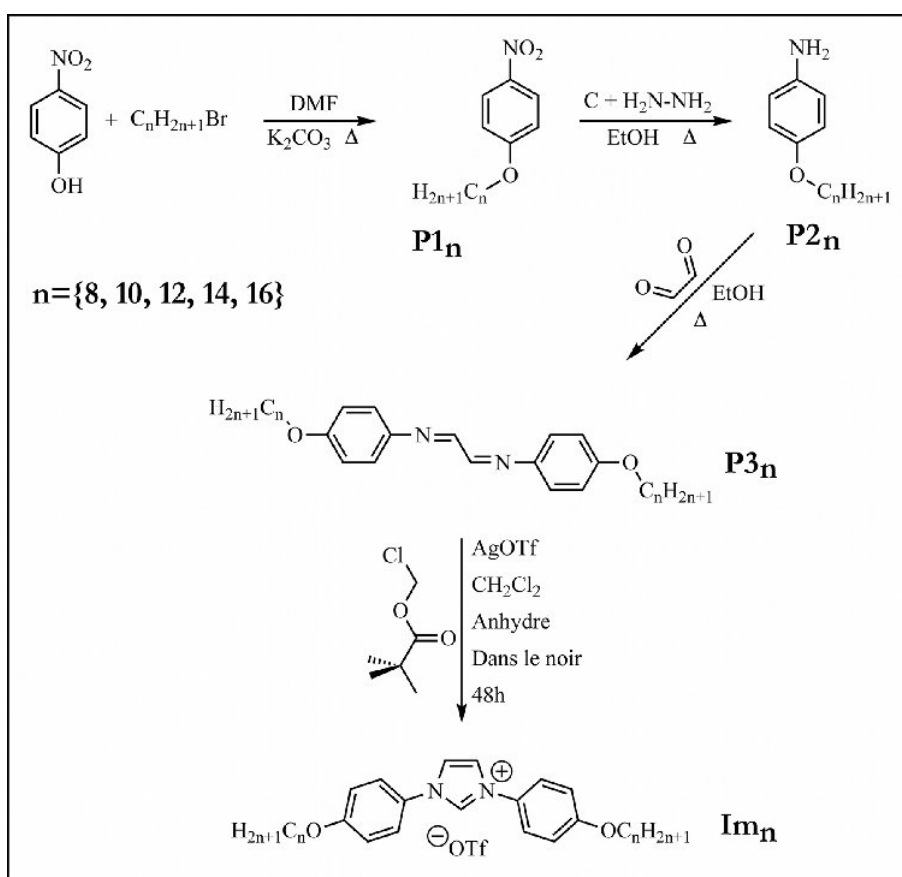


Figure 44 : Stratégie de synthèse de la série de dérivés imidazolium **Im₈** à **Im₁₆**.

Deux approches synthétiques sont envisageables pour aboutir aux composés visés. On peut soit partir du centre et progresser vers l'extérieur de la molécule, c'est-à-dire depuis l'ion imidazolium jusqu'aux chaînes alkyles, soit synthétiser des fragments que l'on assemblera ensuite pour fermer le cycle. Nous avons choisi la deuxième voie, illustrée par le schéma 44 page 78.

Les produits **P1_n** sont obtenus par une réaction de substitution nucléophile du *para*-nitrophénol sur le bromo-alcane correspondant, en présence d'une base solide, le carbonate de potassium, dans un solvant polaire aprotique. Il s'agit d'une O-alkylation (synthèse d'éther de Williamson) *quasi*-quantitative, qui peut aisément être adaptée à différentes longueurs de chaînes, voire à d'autres composés bromés. La réaction est conduite à reflux pendant quatre heures, sous atmosphère inerte, pour éviter l'oxydation de l'alcool.

Ensuite, le groupement *nitro* est réduit en *amine* par l'hydrazine, dans l'éthanol à reflux, pendant quatre heures également. Il s'agit ici aussi d'une réaction quantitative qui mène aux composés **P2_n**. A l'issue de cette étape, deux unités **P2_n** (*p*-alkyloxyaniline) sont condensées sur le glyoxal, dans l'éthanol à reflux, pour former les *bis-immines* correspondantes (**P3_n**).

La dernière étape consiste en la fermeture du cycle. Celle-ci est réalisée au moyen du pivalate de chlorométhyle en présence de triflate d'argent, en milieu anhydre, dans le noir, à 40°C pendant 48h. Après deux colonnes sur gel de silice et une recristallisation lente dans l'éther, les dérivés imidazolium **Im_n** sont isolés en tant que cristaux incolores, et ce quelle que soit la taille de la chaîne alkyle dont ils sont pourvus, avec un rendement global moyen d'environ 40 à 60%.

II Caractérisations physico-chimiques des composés **Im_n**

Toutes les molécules synthétisées au cours de cette thèse ont été caractérisées par RMN ¹H et ¹³C, par spectroscopie infrarouge et par analyse élémentaire. En plus de ces caractérisations « classiques », chacun des produits finaux a fait l'objet d'études spécifiques aux matériaux mésomorphes, décrites au *chapitre I*, à savoir l'observation au microscope à lumière polarisée, la calorimétrie différentielle à balayage et la diffraction de rayons X en phase cristal liquide. Nous avons de plus fait croître des monocristaux de chaque espèce et complété nos analyses par une étude en diffraction de rayons X afin d'en obtenir la structure à l'état solide.

En raison de leur grande similitude moléculaire, les composés **Im₈** à **Im₁₆** ont des propriétés semblables et les observations que nous avons réalisées peuvent s'appliquer indifféremment à chacun d'entre eux, aux valeurs numériques près. La suite de ce chapitre présente en détail les données relatives à l'étude du composé **Im₁₂** en précisant, le cas échéant, les différences significatives relevées sur les autres molécules de la série.

II.1 Caractérisation des produits par RMN ¹H et ¹³C

En RMN ¹H, la présence d'un signal fortement déblindé, au-delà de 10 ppm, est caractéristique de la formation de l'imidazolium. Il est issu du proton porté par carbone central **C2** de

l'hétérocycle et dans certaines conditions, sur notre RMN 300MHz, un faible couplage est susceptible de se manifester sous la forme d'un triplet légèrement apparent[†]. Les signaux restants peuvent être attribués sans trop de difficulté aux deux autres protons de l'hétérocycle principal, puis au système AA'BB' des cycles benzéniques. Enfin, les CH₂ à proximité de l'oxygène se distinguent par des signaux vers 1,8 ppm et 4 ppm. Les carbones aliphatiques donnent naissance à un massif situé vers 1,4 ppm et le CH₃ terminal produit un triplet vers 1 ppm (*figure 45 page 81*).

La RMN ¹³C du composé **Im**₁₂, confrontée à une analyse DEPT permet d'attribuer les carbones aliphatiques aux signaux entre 10 ppm et 40 ppm. Ensuite, le carbone porté par la chaîne alkyle en alpha de l'oxygène se démarque par un pic vers 70 ppm. On remarque enfin les carbones aromatiques et ceux de l'hétérocycle imidazolium entre 110 et 140 ppm, puis le signal de l'anion trifluorométhanesulfonate (CF₃SO₃⁻) vers 160 ppm. La comparaison du spectre *figure 46 page 81* avec celui des précurseurs de la synthèse permet de distinguer les signaux donnés par les carbones de l'imidazolium de ceux issus des cycles benzéniques.

Remarquons aussi que la position du signal caractéristique de l'imidazolium, et dans une moindre mesure celle des deux autres protons de l'hétérocycle, dépendent à la fois de la concentration — en raison de la formation d'agrégats en solution — et de la nature du contre anion voir (*point I.2 du chapitre III page 100*).

II.2 Structure par diffraction de rayons X sur monocristal

Les dérivés imidazolium **Im**₈ à **Im**₁₆ ont pour caractéristiques d'être très solubles dans le dichlorométhane, mais aussi de précipiter dans l'éther ou l'hexane. Nous avons exploité cette dernière propriété afin de faire croître des monocristaux de taille suffisante pour pouvoir être exploités dans le cadre d'une étude par diffraction de rayons X.

A cet effet, nous avons préparé six solutions de dichlorométhane saturées en produits **Im**_n auxquelles ont été ajouté 10% en volume de solvant supplémentaire. La croissance lente de monocristaux, dans nos conditions, nécessite en effet des solutions suffisamment éloignées de la saturation. Dans le cas contraire, la précipitation est très rapide et entraîne la production de cristaux trop petits pour pouvoir être exploités. Nous avons ensuite préparé un tube de recristallisation pour chaque solution, qui se compose de trois zones :

1. La solution **Im**_n + DCM décrite précédemment,
2. Une zone intermédiaire de DCM pur,
3. Une phase d'hexane.

[†] Il s'agit probablement d'un couplage avec les protons portés par les carbones C4 et C5 du cycle.

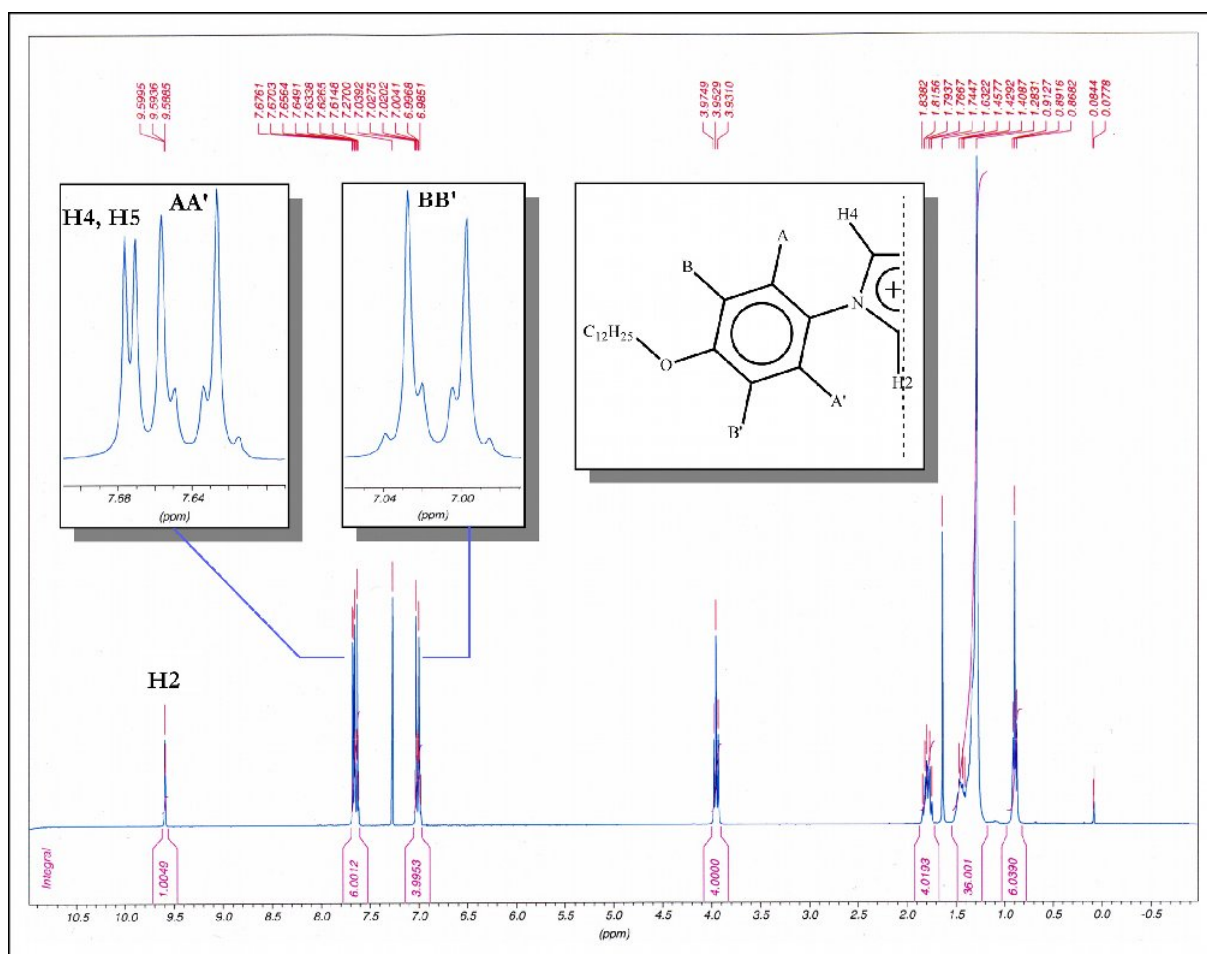


Figure 45 : Spectre RMN ^1H du composé Im_{12} .

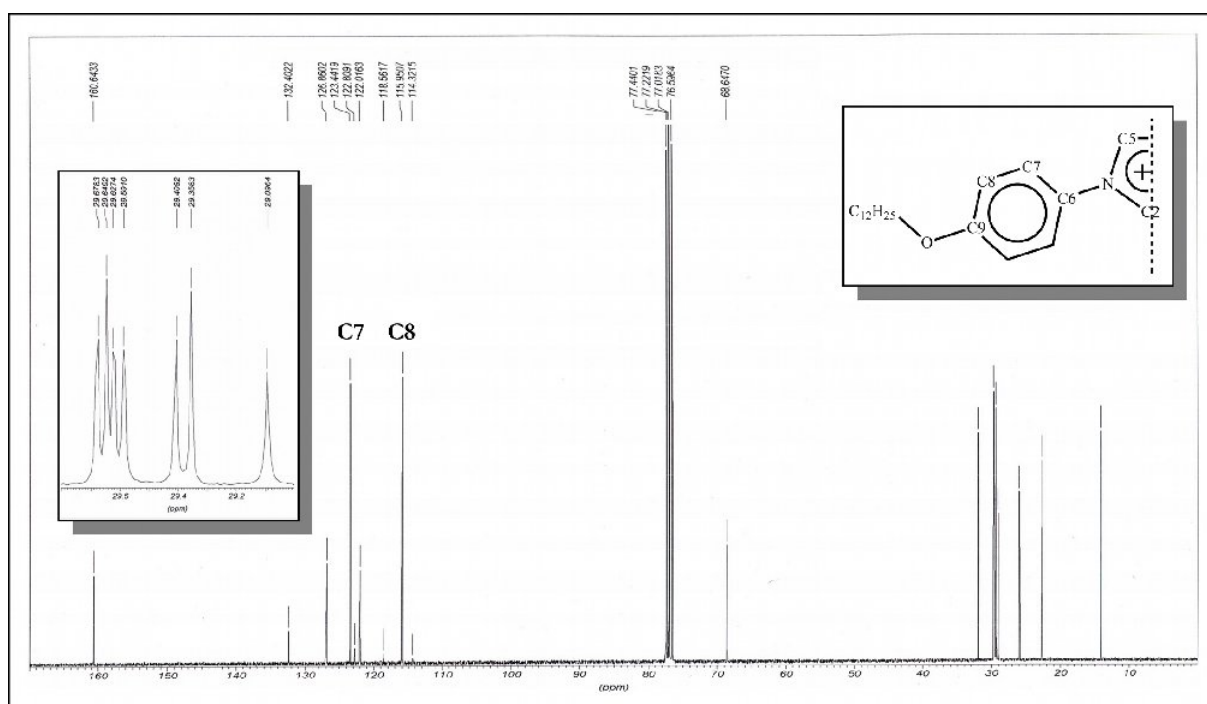


Figure 46 : Spectre RMN ^{13}C du composé Im_{12} .

Le troisième élément de cette préparation, l'hexane, doit être versé très lentement afin d'éviter un mélange prématuré avec la solution \mathbf{Im}_n + DCM qui aurait pour conséquence la précipitation rapide de petits cristaux. Nous avons ajouté la zone intermédiaire dans le seul but de faciliter ce processus.

Les solutions sont ensuite laissées au repos pendant environ une semaine. Nous avons pu obtenir des monocristaux pour chacun des composés \mathbf{Im}_8 à \mathbf{Im}_{16} de taille suffisante pour calculer une structure par diffraction de rayons X sur monocristal.

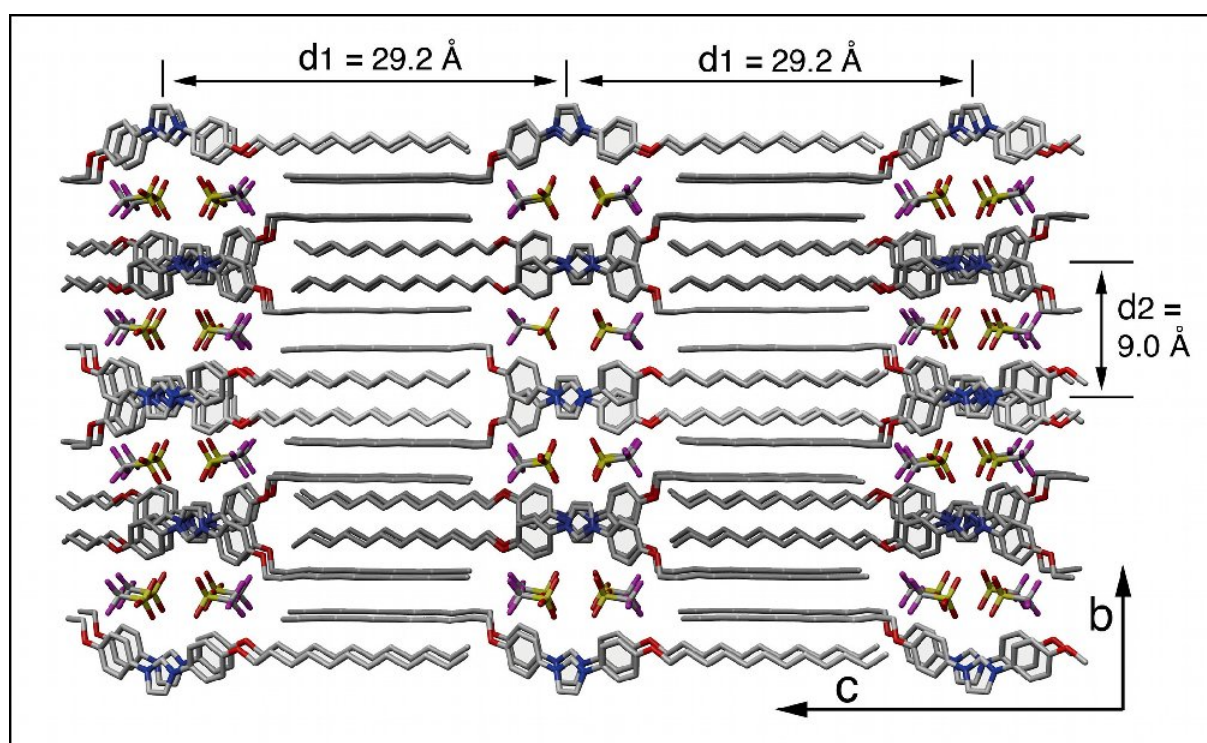


Figure 47 : Vue en empilement des molécules du composé \mathbf{Im}_{12} à l'état solide, obtenue par diffraction de rayons X sur monocristal.

Le composé \mathbf{Im}_{12} , à l'état solide, consiste en un arrangement inter-digité de molécules de 29 \AA de long, complètement étendues mais légèrement courbées. La caractéristique la plus remarquable de ce réseau est son arrangement lamellaire, composé de couches de hauteur $d_1 = 29,2 \text{ \AA}$ munies d'un écart intermoléculaire latéral $d_2 = 9 \text{ \AA}$. Dans cette structure, on observe une ségrégation totale entre les parties aromatiques chargées et les chaînes alkyles qui sont totalement cristallisées. Cet arrangement peut donc être perçu comme un réseau formé d'une alternance de couches alkyles apolaires et de couches aromatiques ioniques. Par conséquent, cette structure est déjà orientée en faveur de propriétés mésomorphes et d'une phase cristal liquide smectique.

II.3 Étude en microscopie à lumière polarisée

Lors de l'étude au microscope à lumière polarisée, les produits **Im₈** à **Im₁₆** ont un comportement similaire. Chacun possède ses propres températures de fusion et de clarification, mais globalement, ils laissent tous apparaître des textures et des transitions semblables.

Fait remarquable, les composés **Im₈** à **Im₁₆** présentent des points de fusion relativement proches les uns des autres lors de la montée en température. Cependant, la phase cristalline laisse place à une mésophase qui se clarifie à des températures très différentes selon les molécules.

Cette étude nous a permis de constater que le produit **Im₈** possède la phase cristalline la moins stable, puisqu'elle n'existe que sur quelques degrés, tandis que le composé **Im₁₆** présente la mésophase qui s'étend sur la gamme de températures la plus grande.

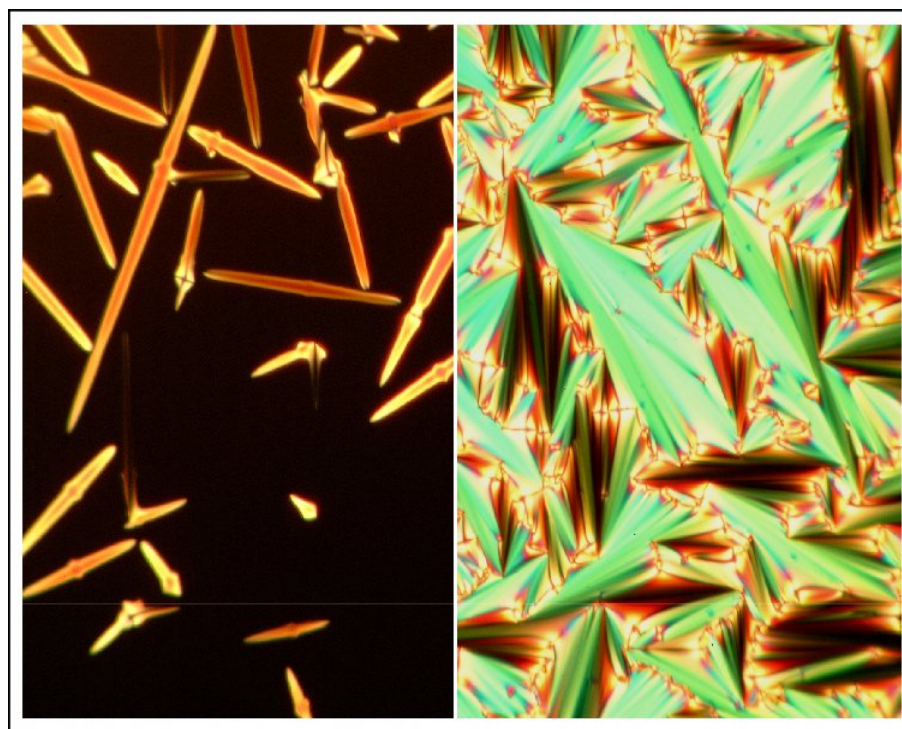


Figure 48 : Observation de la transition liquide isotrope \rightarrow smectique *A* du produit **Im₁₂** au microscope à lumière polarisée. À gauche, on remarque la croissance en bâtonnets de la mésophase. Ces derniers se rejoignent pour former la texture en éventails à coniques focales avec unités positives de smectique de la photographie de droite.

Lors du refroidissement, on observe la croissance de bâtonnets biréfringents dans la phase liquide isotrope. Ces derniers se rejoignent pour donner une texture en éventails à coniques focales avec unités positives. Une telle transition est caractéristique d'un arrangement lamellaire. En conséquence, il s'agit d'un cristal liquide smectique, très probablement *smectique A*. Cette observation peut s'appliquer indifféremment à chacun des composés de la série **Im_n**.

II.4 Étude par calorimétrie différentielle à balayage

Une fois l'aspect mésomorphe de nos produits démontré, nous nous sommes intéressés à leurs températures de transition de phase, ainsi qu'aux enthalpies associées. Discuter l'évolution de ces données dans la série **Im**₈ à **Im**₁₆ sera l'objet du point II.6 de ce chapitre (page 87).

Les thermogrammes DSC des six dérivés imidazolium ont été enregistrés entre 20°C et 190°C. Lors de la montée en température, chaque courbe présente trois transitions endothermiques, réversibles au refroidissement de l'échantillon. L'expérience peut être répétée plusieurs fois avec des résultats similaires. Les données expérimentales reportées ici ont toutes été relevées sur des thermogrammes à partir du deuxième cycle de chauffage, afin de s'affranchir du mode de préparation de l'échantillon et de son état préalable (notamment du degré d'hydratation).

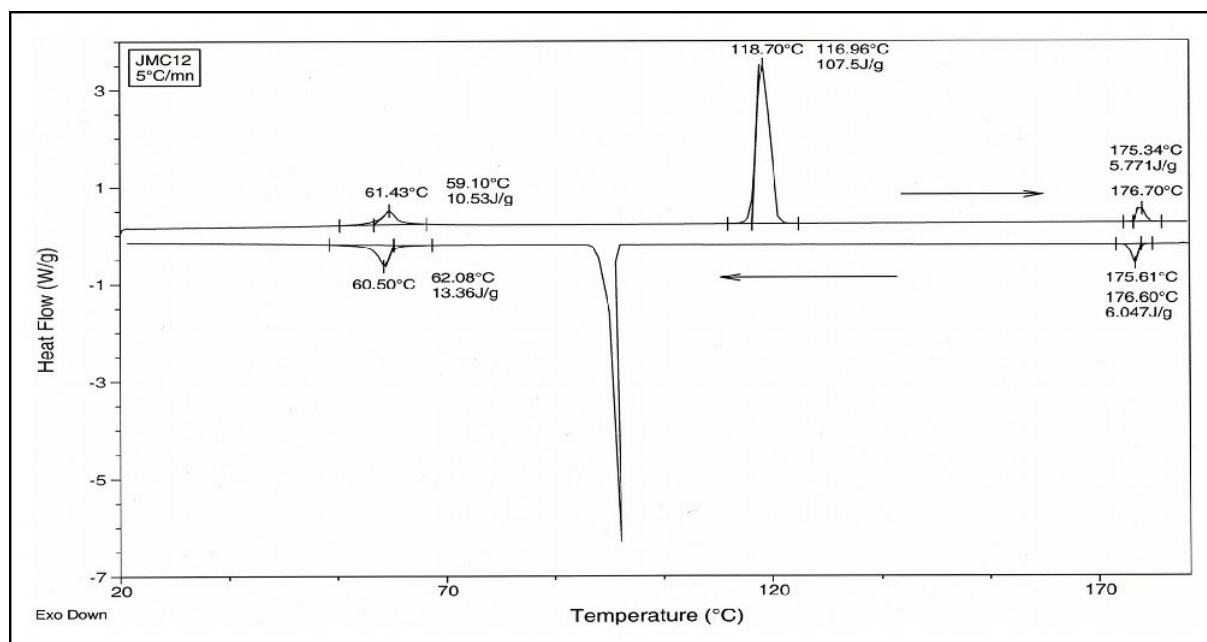


Figure 49 : Thermogramme du composé **Im**₁₂ entre 20 et 180°C, avec une vitesse de balayage de 5°C par minute.

Au cours de la montée en température, la première bosse endothermique correspond à une transition *crystal* → *crystal* et s'observe pour chaque composé. Ensuite, on remarque un pic fin qui marque la fusion de l'état cristallin vers l'état cristal liquide, puis un troisième pic, semblable au deuxième, mais d'enthalpie beaucoup plus faible, désigne le point de clarification de chaque composé, c'est-à-dire la transition *mésophase* → *liquide isotrope*. Les thermogrammes mesurés lors de la descente en température pour chacun des matériaux présentent un phénomène

de retard à la cristallisation, qui se manifeste par une surfusion sur une plage d'une vingtaine de degrés, suivie d'une transition exothermique brutale. Ce phénomène n'a rien de particulier ; on l'observe très fréquemment, et pas uniquement dans le domaine des cristaux liquides.

Les résultats de ces études confirment les observations au microscope à lumière polarisée : la température de fusion de nos dérivés imidazolium ne dépend que faiblement de la longueur des chaînes paraffiniques, tandis que le point de clarification, pour sa part, est fortement lié au nombre de carbones dans les parties alkyles. De plus, le domaine d'existence de la méso-phase s'agrandit lorsque l'on progresse dans la série, depuis l'imidazolium **Im₈** jusqu'à **Im₁₆**.

Molécule	Transition	Température (°C)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
Im₈	Cr → SmA	119.9	48.5
	SmA → Iso	125.9	3.1
Im₁₀	Cr → SmA	116.0	57.5
	SmA → Iso	158.0	3.7
Im₁₂	Cr → SmA	117.0	80.0
	SmA → Iso	175.7	4.5
Im₁₄	Cr → SmA	116.9	82.5
	SmA → Iso	183.0	3.8
Im₁₆	Cr → SmA	113.4	108.4
	SmA → Iso	191.0	3.4

Tableau 2 : Phases, températures de transitions et enthalpies des composés de la série **Im₈** à **Im₁₆** — Cr = État cristallin ; Iso = État liquide isotrope.

II.5 Diffraction de rayons X en phase cristal liquide

Des mesures par diffraction de rayons X ont été effectuées sur chacun des produits de la série **Im_n** qui présentaient une texture biréfringente au microscope à lumière polarisée. Selon la loi de diffraction de Braag, pour observer un motif périodique qui possède de grandes distances caractéristiques[†], il faut prendre des mesures aux petits angles. Dans une expérience traditionnelle, les observations sont réalisées entre 0,4° et 30°, ce qui permet d'accéder à des motifs dont les dimensions sont comprises entre 120 Å et 1,54 Å. Cette gamme convient à l'étude de la plupart des mésophases.

[†] Comprendre « grandes devant les distances inter-atomiques ».

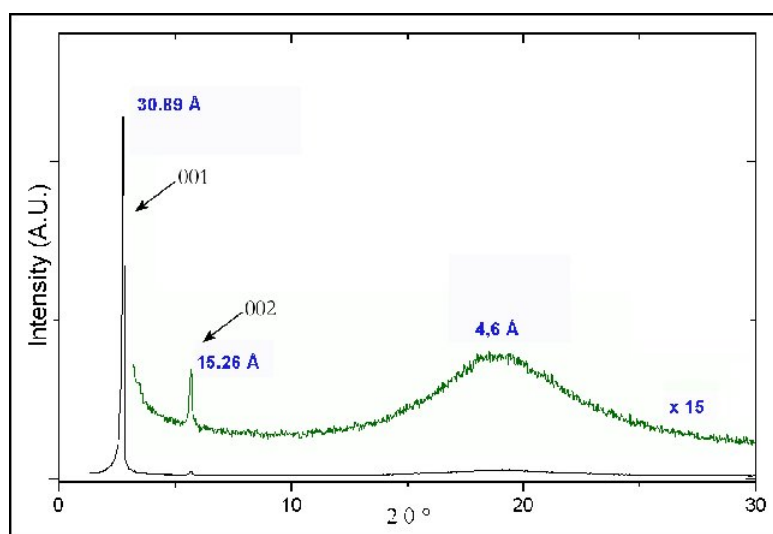


Figure 50 : Diffractogramme du composé **Im₁₂** à 110°C. La courbe verte représente le grandissement du tracé noir d'un facteur 7 selon l'axe des ordonnées. La bosse à 4,6 Å montre l'état fluide et désordonné des chaînes alkyles.

Température (°C)	Écart entre les couches (en Å) pour chaque échantillon			
	RX-Im ₁₀	RX-Im ₁₂	RX-Im ₁₄	RX-Im ₁₆
115	-	30,6	-	-
120	-	-	33,4	36,5
125	-	30,5	-	-
130	27,8	-	33	36,1
135	-	30,3	-	-
148	27,6	-	32,8	35,9
145	-	30	-	-
150	27,4	-	32,5	35,7
155	-	29,9	-	-
160	27,2	-	32,2	35,2
165	-	29,6	-	-
170	-	-	31,9	34,8
175	-	29,3	-	-
180	-	-	31,6	-
185	-	-	-	-
190	-	-	31,4	-

Tableau 3 : Distance entre les couches *SmA* pour les composés **Im₁₀** à **Im₁₆** en fonction de la température. Données provenant de l'exploitation des diffractogrammes de ces produits à différentes températures.

Les échantillons **RX-Im₈** à **RX-Im₁₆** ont tous été préparés selon le même mode opératoire. Une quantité de 20 mg de produit environ a été introduite dans un capillaire de 1 mm de diamètre par aspiration, à chaud. L'échantillon est ensuite disposé dans le four du diffractomètre, de manière à intercepter et à diffracter le faisceau de rayons X. Un détecteur compteur recueille le signal en fonction de l'angle de diffraction. L'étude peut être répétée à différentes températures.

La *figure 50 page 86* représente l'intensité des rayonnements X, mesurée en nombre de coups, en fonction de l'angle de diffraction θ , pour le composé **Im₁₂**. L'architecture *smectique A* de cette mésophase est indiscutablement confirmée par la présence de deux pics fins équidistants, notés 001 et 002[‡], dans la région des petits angles. Ces signaux sont en relation avec l'arrangement lamellaire et leur position permet de déduire l'espacement entre les couches. La bande large, qui se situe dans la région des grands angles, reflète simultanément les conformations désordonnées des chaînes alkyles et l'absence de corrélations intermoléculaires latérales à longues distances au sein des couches.

L'exploitation de mesures similaires à différentes températures pour les composés **Im₁₀** à **Im₁₆** permet de rassembler dans un tableau l'écartement des couches en fonction de la température (*tableau 3 page 86*).

II.6 Discussion des résultats

Les informations recueillies en DSC permettent de suivre l'évolution des points de fusion et d'éclaircissement ainsi que celle des enthalpies de transitions de phases en fonction de la longueur des chaînes alkyles. La *figure 51 page 88* est une représentation graphique des données contenues dans le *tableau 2 page 85*.

On peut noter dans un premier temps que la partie gauche de la *figure 51* est un diagramme de phases qui peut être considéré comme une description de la stabilité du caractère mésogène de chacune des molécules. La phase cristal liquide du produit **Im₈** n'existe que sur une plage de 6°C ; il est très probable qu'une molécule munie d'une chaîne alkyle plus courte ne possède pas de propriétés mésomorphes. Inversement, pour des groupements paraffiniques plus longs, de 10, 12, 14 et 16 carbones, le passage à l'état liquide isotrope est retardé vers de plus hautes températures. Les propriétés supramoléculaires sont donc stabilisées par l'augmentation de la taille des chaînes paraffiniques.

‡ On peut remarquer que les désignations **001** et **002**, bien que très fréquemment utilisées, sont incorrectes. L'arrangement smectique n'étant muni que d'un ordre monodimensionnel, selon une direction perpendiculaire au plan des couches, ces pics devrait en réalité être respectivement indexés **1** et **2**.

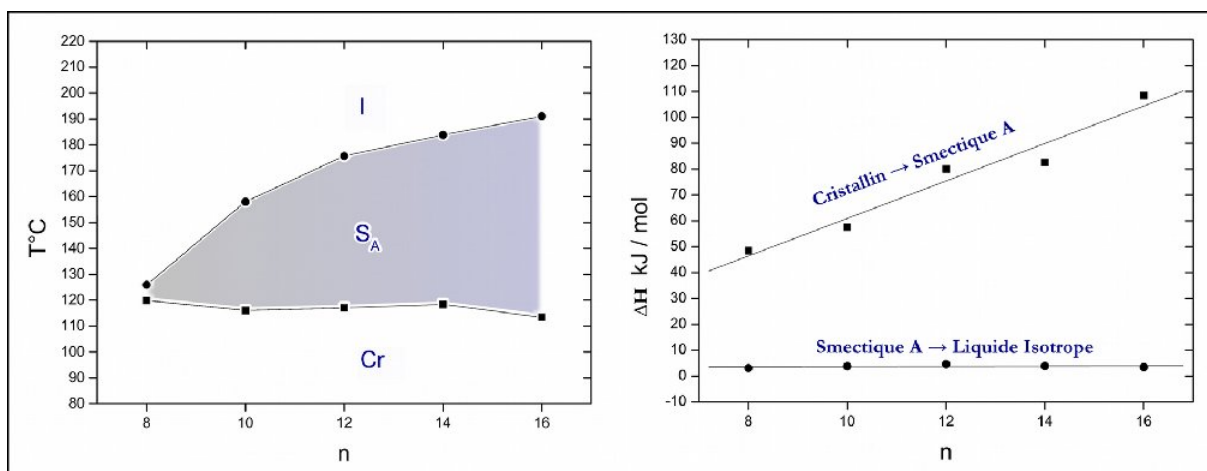


Figure 51 : À gauche : températures de transition de phase pour les composés **Im**₈ à **Im**₁₆. À droite : évolution des enthalpies associées à ces transitions en fonction de la taille des chaînes alkyles. Légende : Cr → cristallin, S_A → smectique A, I → liquide isotrope.

Le graphique de la figure 51 à droite indique une augmentation régulière de l'enthalpie de fusion avec le nombre de carbones dans les chaînes alkyles. On y lit cependant l'absence de corrélation entre leur taille et le point d'éclaircissement. Le passage de l'état cristallin à l'état cristallin liquide correspond donc bien à la fusion des chaînes alkyles. Ces dernières apportent un désordre de type liquide à la phase mésomorphe tandis que la cohésion de l'arrangement lamellaire est maintenue par les interactions entre les parties ioniques. Le passage à l'isotrope nécessite de vaincre ces dernières attractions, afin de libérer totalement les molécules ; il apparaît donc logique que l'enthalpie associée à ce changement d'état ne dépende pas de la longueur des chaînes paraffiniques.

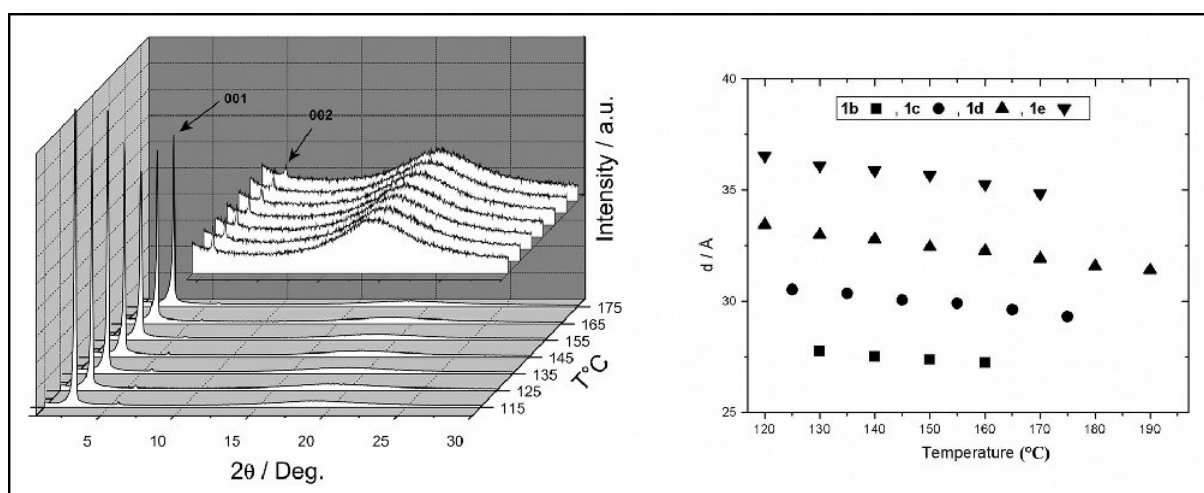


Figure 52 : À gauche : intensité des rayonnements X, mesurée en nombre de coups, en fonction de l'angle de diffraction θ et de la température, pour le composé **Im**₁₂. À droite : variation de l'épaisseur des couches pour les produits **Im**₁₀ à **Im**₁₆ en fonction de la température.

A partir des données recueillies par diffraction des rayons X et du *tableau 3 page 86*, il est possible de suivre l'évolution de la distance inter-lamellaire en fonction de la température et de la taille des chaînes alkyles (*figure 52 page 88*).

On peut commencer par noter que l'écart entre les couches augmente linéairement avec le nombre de carbones dans les groupements paraffiniques. Cette observation est la conséquence logique de la disposition des molécules dans les couches : leur grand axe moléculaire est normal au plan lamellaire.

Dans un second temps, il apparaît que l'épaisseur des couches diminue lorsque la température augmente. Ce phénomène, bien que surprenant, est relativement classique pour ce type de composés. À température plus haute correspond un plus grand désordre des chaînes alkyles, les molécules s'écartent les unes des autres dans les couches. Cette perte de densité dans le plan est compensée par une condensation des couches dont la période diminue.

III Activité catalytique du complexe de palladium

III.1 Synthèse du complexe de palladium

L'une des raisons pour lesquelles nous avons choisi de procéder à la synthèse de cristaux liquides ioniques basés sur un cation imidazolium est la simplicité avec laquelle le carbone central de l'hétérocycle peut être déprotonné pour former un carbène. Ces entités sont en effet d'excellents ligands, en chimie de coordination, pour la préparation de catalyseurs à base de métaux de transition⁶⁹ et leurs propriétés électroniques sont comparables à celles des phosphines⁷⁰.

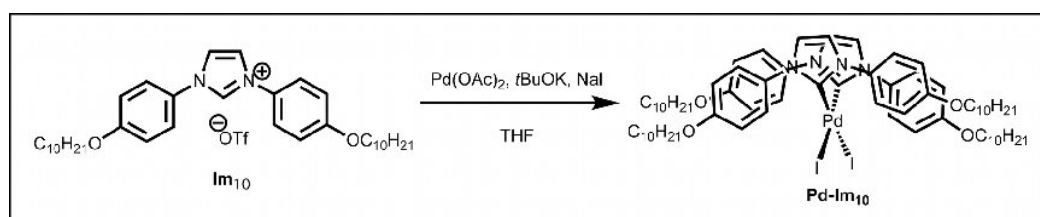


Figure 53 : Stratégie de synthèse du complexe carbène de palladium **Pd-Im₁₀**.

69 **a)** W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 8, 1290 - 1309 ; **b)** D. Bourissou, O. Guerret, F. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39 - 92 ; **c)** W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2162 - 2187 ; **d)** V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 619 - 636

70 **a)** P. Seurin, D. Guillon, A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, 71, 51 ; **b)** L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, E. Campillo, R. Deschenaux, *Liq. Cryst.*, **1996**, 20, 235 - 242

Le complexe de palladium **Pd-Im₁₀** a été obtenu par déprotonation du dérivé imidazolium **Im₁₀** en présence d'un précurseur acétate de palladium Pd(OAc)₂, d'un équivalent de *tertio*-butanoate de potassium KO^tBu et de deux équivalents d'iodure de sodium NaI (*figure 53 page 89*).

Après réaction, la présence du centre carbène a été constatée par l'observation d'un signal de déplacement chimique $\delta = 167,0$ ppm sur le spectre RMN ¹³C du composé nouvellement synthétisé. Ce pic a été assigné au noyau du carbone 2C-imidazol-2-ylidène. Ce résultat est confirmé par l'absence de résonance pour le proton 2H-imidazolium dans le spectre RMN ¹H ainsi que par analyse élémentaire.

III.2 Structure du catalyseur

Nous avons aussi établi en détail la structure moléculaire du complexe carbénique de palladium Pd-Im₁₀ au moyen d'une étude par diffraction de rayons X sur un monocristal. La *figure 54 page 91* présente une unité moléculaire ainsi qu'une vue en empilement de l'assemblage. Le centre métallique palladium(II) est connecté à deux ligands carbène position *cis*. Le métal de transition possède une sphère de coordination de géométrie carré plan dans laquelle les hétérocycles sont disposés selon une configuration presque perpendiculaire entre eux et par rapport au plan de coordination [C1-Pd-C36 : 89.8° ; I-Pd-I 92.4°].

Les liaisons Pd-I et Pd-C, respectivement 2,7 Å et 2,0 Å, sont de dimensions comparables à celles qui ont été relevées pour d'autres complexes similaires⁷¹. La géométrie *cis* est probablement favorisée par une combinaison de facteurs stériques et électroniques impliquant aussi bien le centre palladium que les interactions π - π entre groupements phényles des deux ligands hétérocycliques (repérées par le symbole **x** sur la *figure 54 page 91*).

La taille de la partie rigide du complexe est de 13.1 Å tandis que la longueur des chaînes alkyles vaut environ 12.6 Å. Nous n'avons pas trouvé de liaisons hydrogène dans cette structure. Néanmoins, une analyse minutieuse des données cristallographiques indique la présence de trois liaisons hydrogène non classiques qui impliquent l'iode mais aussi les atomes de carbone des groupements phényles et des hétérocycles aromatiques. Ces interactions hydrogène faibles⁷² sont listées dans le *tableau 4 page 91*.

71 M. Poyatos, A. Maise-François, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Organometallics*, **2006**, 25, 2634 - 2641

72 R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 712-713

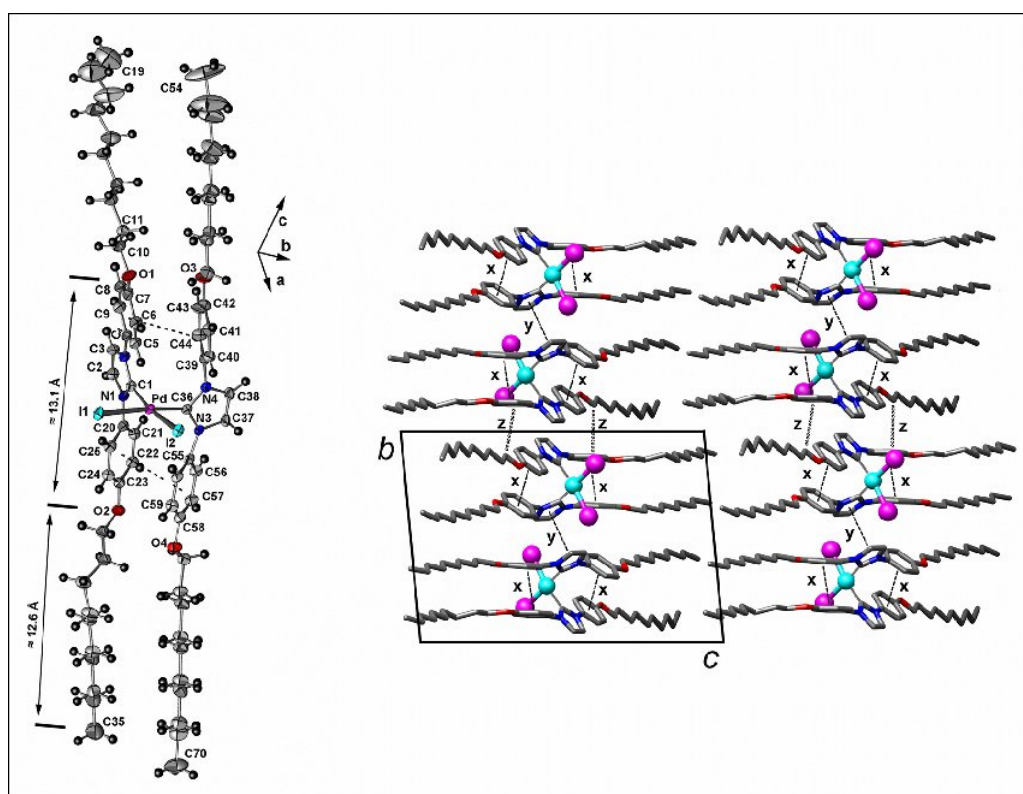


Figure 54 : (*gauche*) Vue ORTEP d'une unité de la structure cristalline du complexe de palladium **Pd-Im₁₀**. Les ellipsoïdes thermiques englobent 50% de la densité électronique et les lignes en pointillés indiquent des interactions intramoléculaires phényle-phényle de type π - π . (*droite*) Représentation de l'empilement à l'état solide du complexe de palladium **Pd-Im₁₀** en projection sur le plan (b, c). Légende des interactions : **x** \rightarrow intramoléculaire π - π ; **y** \rightarrow intermoléculaire π - π ; **z** \rightarrow intermoléculaire CH- π .

En outre, l'arrangement cristallin peut être interprété comme une combinaison d'interactions π - π et CH- π . Les recouvrements π - π entre les hétérocycles, notés **y** sur la *figure 54*, forcent ces derniers à être parallèles entre eux. Nous avons également détecté une autre interaction π - π faible entre les deux cycles C36-N3-C37-C38-N4 de deux molécules adjacentes le long de l'axe *b* dont la distance, de centre à centre, vaut environ 3,9 Å.

C-H...I	d_{C-H} [Å]	d_{C-H} [Å]	d_{C-H} [Å]	Angle C-H-I [°]
C25-H25...I1	0,95	2,99	3,89	149
C37-H37...I2	0,95	3,02	3,84	146
C60-H60...I3	0,95	2,93	3,82	156

Tableau 4 : Interactions hydrogène faibles avec les atomes d'iode.

Enfin, les interactions CH- π , notées **z**, expliquent probablement la formation du réseau le long de l'axe *b*.

III.3 Comportement catalytique

Les réactions de couplages croisés représentent un outil extrêmement utile en synthèse organique. Afin d'explorer le potentiel du composé **Pd-Im₁₀** en tant que catalyseur au palladium pour ce type de synthèse, nous avons choisi d'étudier son activité sur une réaction de Suzuki-Miyaura⁷³ entre le bromobenzène et l'acide phényleboronique.

Dans un premier temps, nous avons créé un milieu réactionnel témoin en utilisant les conditions optimisées pour cette synthèse⁷⁴. La réaction a été menée dans le dioxane à 80°C, avec Cs₂CO₃ en tant que base, de l'acétate de palladium pour catalyseur Pd(OAc)₂ et deux équivalents en sel imidazolium **Im₁₀** (figure 55 page 92).

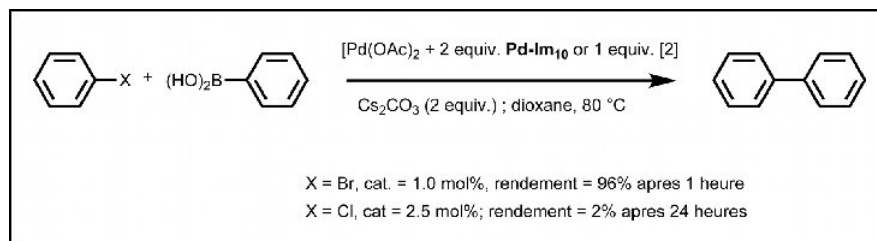


Figure 55 : Réaction de Suzuki-Miyaura.

Dans ces conditions, le couplage du bromobenzène et de l'acide phényleboronique se produit dans un laps de temps relativement court et avec un bon rendement. En utilisant une charge de 1.0 mol-% en catalyseur, le taux de conversion est d'environ 96% au bout d'une heure. En revanche, nous n'avons pas observé d'effet catalytique particulier pour une réaction semblable impliquant le chlorobenzène, malgré l'ajout d'une plus grande quantité de catalyseur (2,5 mol-%).

Nous avons obtenu des résultats similaires en remplaçant l'acétate de palladium par notre complexe **Pd-Im₁₀**. Il a été démontré que des facteurs stériques jouent un rôle important dans l'activité catalytique finale du produit. Cependant, dans notre cas, la présence de groupement alkoxy en position *para* des cycles phényles ne modifie en rien l'efficacité du ligand dans la réaction de couplage croisé. En conséquence, le dérivé imidazolium **Im₁₀** agit en tant que ligand avec la même réactivité que le 1,3-bis(4-méthylphényl)imidazolylidene⁷⁵.

73 Pour une revue sur les réactions de couplage catalysées par les métaux, voir **a)** F. Diederich, P. J. Stang (Eds.), *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, New York, **1998** ; **b)** J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3667-3692 ; **c)** J.-C. Xiao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 3845-3847

74 G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2002**, 21, 2866-2873

75 G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2002**, 21, 2866-2873

IV Mobilité des porteurs de charge

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le professeur Yo Shimizu du Synthetic Nano-Function Materials Group, de l'Institut de Recherche sur les Nanotechnologies d'Osaka.

Les mesures de mobilité des porteurs de charge ont été effectuées dans la mésophase *smectique A* du composé **Im₁₀** au moyen d'une technique de temps de vol (TOF, de l'anglais *time of flight*). Les valeurs relevées, pour une illumination de l'électrode positive, sont estimées à environ $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces chiffres sont comparables aux résultats provenant d'études menées sur des cristaux liquides nématiques et dans les phases smectiques les plus désordonnées⁷⁶.

Dans cette gamme de valeurs, il est possible de considérer le déplacement de charges d'origine ionique aussi bien qu'électronique. En tenant compte du type d'architecture supramoléculaire de la phase cristal liquide du composé **Im₁₀** et des données cristallographiques à l'état solide, ces résultats suggèrent que chacun de ces deux modes de transport peut participer à la conductivité particulièrement élevée de ce composé, bien que la nature des porteurs de charge demeure inconnue à ce jour. L'équipe de Yo Shimizu recherche actuellement l'origine de ce phénomène de double conduction (ionique et électronique).

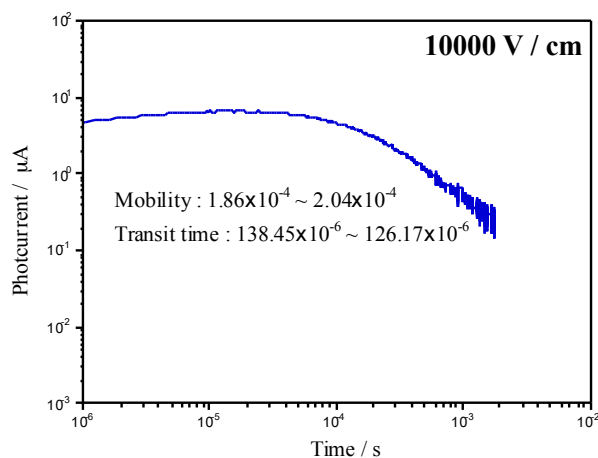


Figure 56 : Courbe de décroissance du photo-courant observée pour une illumination de l'électrode positive, (bias : $10000 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$). Le composé **Im₁₀** est en phase *smectique A*, sans alignement particulier. Épaisseur de la cellule : 2,56 micromètres, électrodes : verre/ITO.

⁷⁶ a) H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 404-406 ; b) M. Funahashi, J. Hanna, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 602-604 ; c) M. Funahashi, J. Hanna, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 2184-2187

V Conclusion

Dans la première partie de cette thèse, nous sommes parvenus à ajouter des propriétés mésomorphes à plusieurs dérivés imidazolium afin de créer une nouvelle famille de molécules *crystal liquide ionique* lamellaires. Nous avons également procédé à la synthèse d'un complexe de type carbène de palladium, obtenu par déprotonation du carbone central de l'hétérocycle aromatique du composé **Im**₁₀. Le catalyseur obtenu ne présente malheureusement pas de propriétés supramoléculaires, mais il possède une activité classique pour ce type de molécules.

Après comparaison des comportements mésomorphes des différents produits de la série **Im**₈ à **Im**₁₆, nous pouvons conclure que l'attraction des cœurs aromatiques et des parties ioniques doit être équilibrée par des chaînes paraffiniques suffisamment longues pour permettre l'émergence de propriétés supramoléculaires après fusion. Dans notre cas, l'ajout de parties flexibles à 8 carbones semble être un minimum. Le rôle de ces dernières est d'apporter le désordre et la fluidité de la mésophase ; elles ne participent donc pas au maintien de la cohésion lamellaire de l'ensemble, qui est réalisée au moyen d'interactions électrostatiques et d'un recouvrement d'orbitales π . D'autre part, les mesures préliminaires sur le transport ionique et/ou électronique dans les phases cristal liquide ioniques des dérivés **Im**_n suggèrent la possibilité d'utiliser ce type de matériaux auto-organisé en électronique moléculaire.

Remarquons enfin que les températures de fusion des produits **Im**₈ à **Im**₁₆ sont un peu trop élevées pour mériter l'appellation de *liquide ionique* au sens strict du terme. Un moyen de remédier à ce problème serait de rendre la molécule asymétrique afin d'éliminer une chaîne alkyle et un cycle benzénique. Une telle entité devrait posséder un point de fusion plus bas tout en conservant les propriétés supramoléculaires décrites jusqu'à présent, puisqu'elle comportera toujours une partie rigide et une partie flexible. Ce travail, effectué par William Dobbs au cours de sa thèse, est brièvement introduit dans la première partie du chapitre suivant.

CHAPITRE III

ÉLECTRODÉPOSITION DE NANOPARTICULES D'OR ET D'ARGENT

SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS IMIDAZOLIUM PRÉCURSEURS,
ÉLECTRODÉPOSITION DE MÉTAUX EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE SUPRAMOLÉCULAIRE

PARTIE I
SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS IMIDAZOLIUM PRÉCURSEURS

AJUSTEMENT DES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES POUR
L'ÉLECTROCRISTALLISATION DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

I Synthèse et caractérisation des précurseurs Imidazolium

La stratégie de synthèse de dérivés imidazolium décrite ici a été conçue d'après les résultats de l'étude réalisée au *chapitre II*. Cette dernière a été mise en oeuvre par William Dobbs au cours de sa thèse dans notre laboratoire. L'enjeu de cette nouvelle recherche était de diminuer les températures de transition de phases des dérivés imidazolium ainsi que de modifier leurs propriétés électrochimiques, en vue de l'électrodéposition de nanoparticules d'or et d'argent. Ces objectifs ont été atteints d'une part en rendant la molécule asymétrique et d'autre part au moyen d'un changement d'anion qui a permis d'intégrer des cyanométallates au *design* moléculaire.

I.1 Synthèse de dérivés bromures du méthylimidazolium

Les molécules visées, de forme calamitique, sont composées d'une partie ionique rigide, le benzylméthylimidazolium, prolongée par une chaîne aliphatique apolaire, fixée en position *para* du groupement phényle par l'intermédiaire d'une jonction éther. La stratégie de synthèse adoptée se veut simple, efficace et modulaire afin de permettre, le cas échéant, de petites modifications structurales, sans perte d'efficacité.

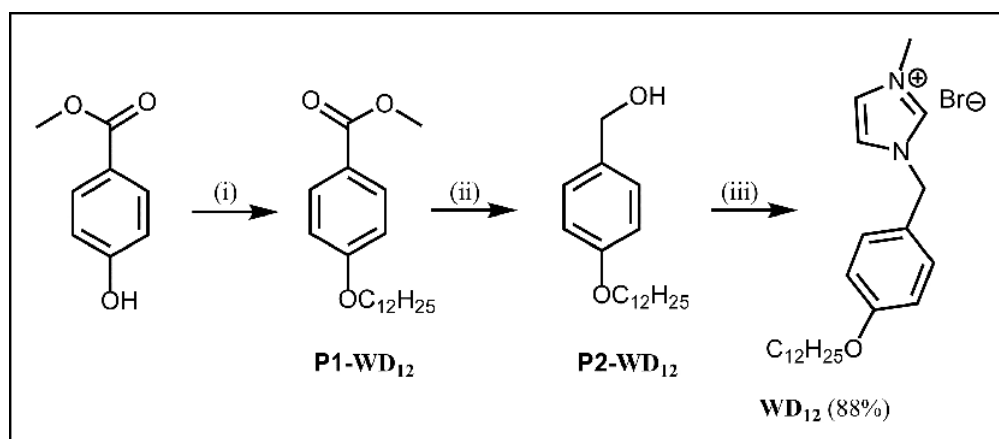


Figure 57 : Conditions — (i) : DMF, K_2CO_3 , $C_{12}H_{25}Br$, $70^\circ C$; (ii) THF, $LiAlH_4$; (iii) DCM, $SOBr_2$, puis THF, méthylimidazole, sous atmosphère inerte.

La molécule finale, nommée **WD**₁₂, est obtenue en trois étapes à partir d'un produit commercial, pour un rendement effectif global de 88%. La première réaction est une O-alkylation de Williamson, opérée dans des conditions identiques à celles précédemment décrites pour le composé **Im**₁₂. La substitution nucléophile par le *para*-hydroxybenzoate de méthyle sur le bromodécane est effectuée dans le diméthyleformamide à $70^\circ C$ en présence de K_2CO_3 .

Ensuite, la fonction ester est réduite en alcool par LiAlH_4 dans le tétrahydrofurane (THF). Il s'agit d'une réaction quantitative qui mène à la formation du composé $\text{P}_2\text{-WD}_{12}$. A l'issue de cette étape, la fonction alcool terminale est substituée par un brome au moyen de SOBr_2 , dans le THF. Le produit intermédiaire $\text{P}_3\text{-WD}_{12}$ n'est pas isolé, mais le milieu est mis directement en réaction avec le méthylimidazole dans le tétrahydrofurane, sans chauffage. Le produit final est donc obtenu par une attaque nucléophile du doublet de l'azote libre de l'hétérocycle sur le carbone électrophile du composé $\text{P}_3\text{-WD}_{12}$. Une chromatographie sur gel de silice, suivie d'une recristallisation dans l'éther, permettent d'isoler le composé WD_{12} avec un rendement global de 88% environ.

I.2 Caractérisations du composé WD_{12}

Dans un premier temps, le produit WD_{12} a fait l'objet de caractérisations par RMN ^1H et ^{13}C , par spectroscopie infra-rouge, et par analyse élémentaire.

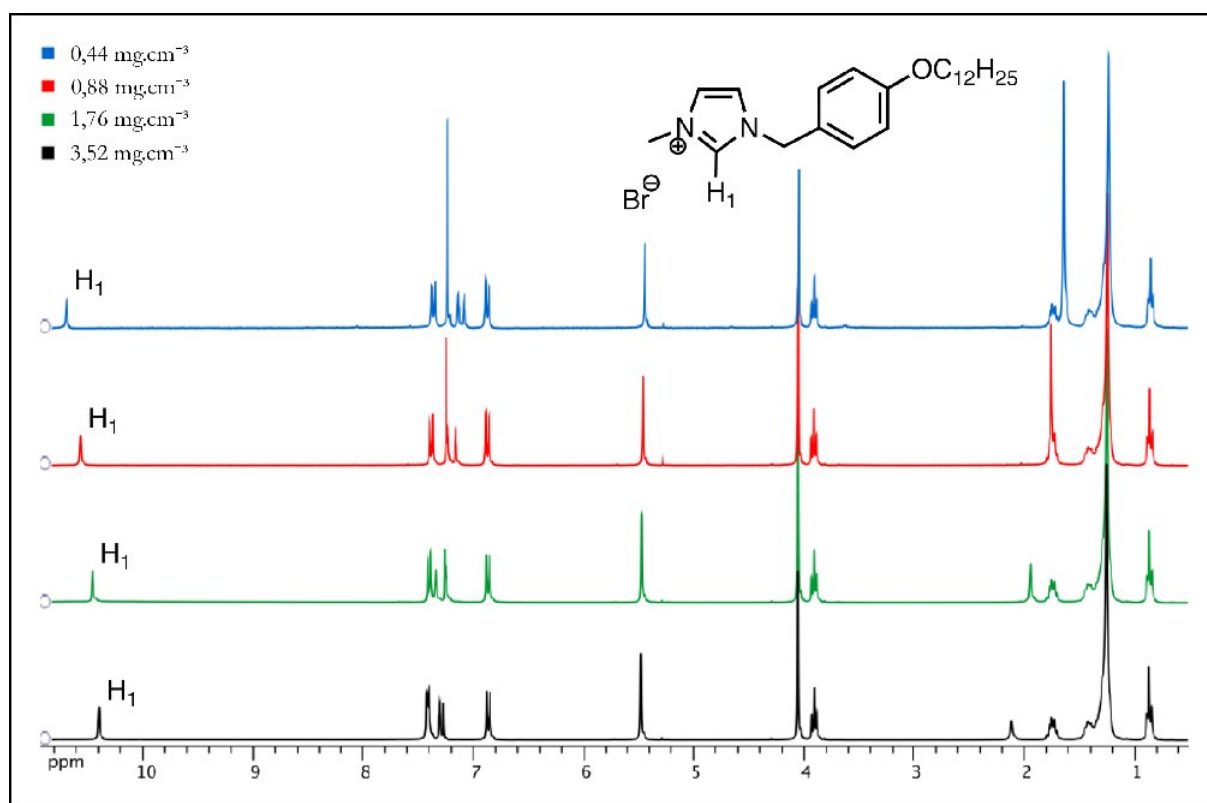


Figure 58 : Évolution du déplacement chimique du signal issu du carbone central de l'unité imidazolium en fonction de la concentration, pour le produit WD_{12} .

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du proton a permis de mettre en évidence une dépendance du déplacement chimique des signaux provenant des protons de l'hétérocycle, en fonction de la concentration. Le fait que seuls les atomes d'hydrogène portés par l'imidazolium subissent cet effet de manière tangible, renforce l'hypothèse de la formation d'agrégats en solution.

La *figure 58 page 100* contient quatre spectres RMN ^1H pris successivement sur le produit **WD**₁₂. Entre chaque mesure, la concentration en dérivé imidazolium dans l'échantillon a été doublée. Il apparaît que le proton porté par le carbone central de l'hétérocycle est le plus sensible à ce changement d'environnement chimique, avec un déplacement maximum $\Delta\delta = 0,43$ ppm, dans nos conditions.

Pour confirmer l'hypothèse de la formation d'agrégats, le comportement du produit **WD**₁₂ en solution a été déduit d'une série d'expériences par RMN DOSY (de l'anglais, *Diffusion-Ordered Spectroscopy*). Les résultats de ce type d'étude se présentent sous la forme d'une cartographie 2D qui corrèle un spectre proton avec les coefficients de diffusion associés à chaque composé. Il est possible d'y repérer toutes les espèces dont les durées de vie sont suffisamment grandes par rapport à l'échelle de temps d'une mesure RMN, en fonction de leur coefficient d'auto-diffusion. Les résultats obtenus indiquent que le coefficient de diffusion des dérivés imidazolium diminue lorsque leur concentration en solution augmente. Pour de fortes concentrations, le signal apparaît plus diffus mais continue d'englober les valeurs mesurées pour de faibles concentrations. Ces résultats confirment la présence d'agrégats en solution et suggèrent que ces derniers sont de tailles fortement polydisperses[†].

I.3 Structure à l'état solide

Les monocristaux du composé **WD**₁₂ ont été formés selon une méthode semblable à celle qui est décrite au point *II.2 du chapitre II page 80*, c'est-à-dire par diffusion lente d'éther dans une phase de dichlorométhane contenant le dérivé imidazolium. Ils se présentent sous la forme de fines aiguilles suffisamment grandes pour permettre une étude de leur structure par diffraction de rayons X.

Le produit **WD**₁₂ cristallise de manière parfaitement ordonnée, dans une maille triclinique de groupe d'espace P-1. La structure peut être vue comme un empilement lamellaire de molécules avec une ségrégation entre parties ioniques et chaînes alkyles apolaires. À l'image des

[†] Une analyse plus détaillée de ce phénomène, ainsi que les données expérimentales à la source de cette déduction, sont exposées dans la thèse de William Dobbs, intitulée *Imidazoliums supramoléculaires aux propriétés ajustables*, disponible en téléchargement sur le site de l'Université de Strasbourg.

produits **Im**₈ à **Im**₁₆, les groupements aliphatiques sont inter-digités dans la maille cristalline, mais dans ce cas précis, les molécules s'arrangent tête bêche pour former une bi-couche ionique qui renforce encore l'architecture lamellaire de cette structure.

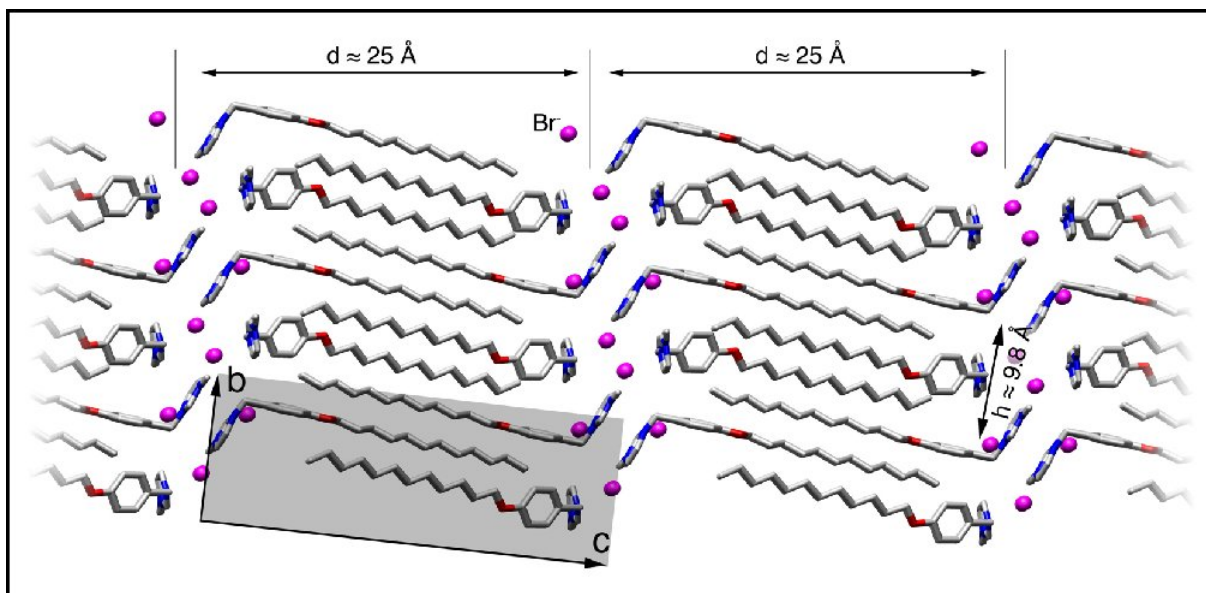


Figure 59 : Vue en empilement des molécules du composé **WD**₁₂ à l'état solide, obtenue par diffraction de rayons X sur monocristal.

Dans le détail moléculaire de cet arrangement, on remarque que les plans qui contiennent les groupements méthylimidazolium et ceux qui contiennent les cycles benzyles sont presque orthogonaux entre eux, avec un petit angle estimé à 82°. Une analyse fine des distances inter-atomiques de cette structure met en avant l'existence de plusieurs liaisons hydrogènes non classiques et interactions CH- π , entre deux hétérocycles ou entre une unité imidazolium et un anion bromure. Il s'agit d'interactions intermoléculaires qui jouent probablement un rôle dans la formation de cette structure ainsi que dans l'émergence d'une phase cristal liquide après fusion. De plus, la ségrégation des cœurs rigides chargés et des chaînes flexibles aliphatiques à l'état cristallin est en parfaite concordance avec la conception amphipatique du dérivé imidazolium **WD**₁₂. Tout comme l'était la structure du dérivé **Im**₁₂, l'agencement des molécules dans ce réseau est orienté en faveur de propriétés mésomorphes et d'une architecture supramoléculaire *smectique A*. Remarquons enfin la présence d'un deuxième ordre pseudo-lamellaire latéral à l'intérieur des couches, dont la période vaut environ 9,8 Å.

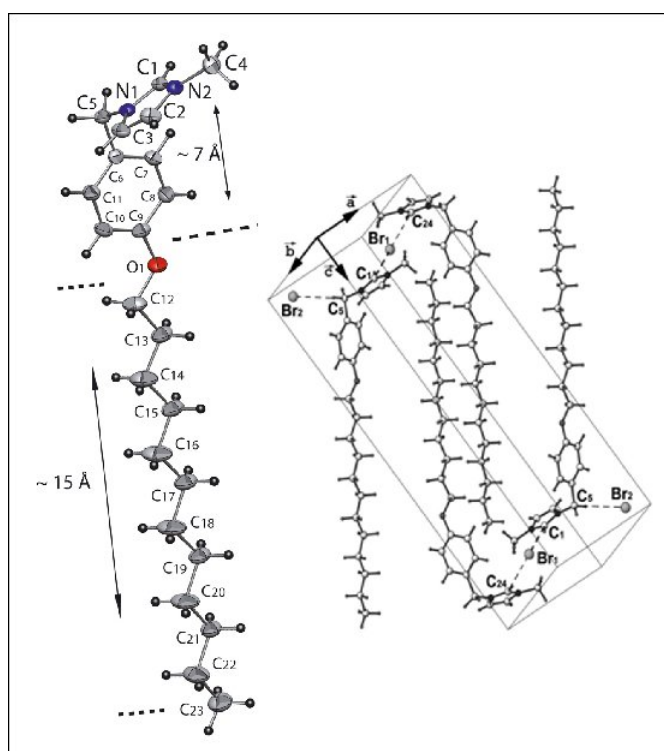


Figure 60 : Vue ORTEP d'une unité de la structure cristalline du composé **WD12**. Les ellipsoïdes thermiques englobent 50% de la densité électronique et les lignes en pointillés indiquent des interactions intermoléculaires.

I.4 Caractérisation des propriétés mésomorphes

Dans un premier temps, les propriétés mésomorphes du composé **WD12**, recherchées lors du *design* moléculaire, ont été confirmées par observation au microscope à lumière polarisée après synthèse. Ce produit a donc été l'objet d'une caractérisation plus poussée, propre aux cristaux liquides, décrite dans le premier chapitre de cet ouvrage.

I.4.1 Observation par microscopie à lumière polarisée

Lors de l'observation en microscopie à lumière polarisée, le produit **WD12** se comporte comme un matériau mésomorphe classique. Après augmentation de la température, la structure microcristalline de l'échantillon laisse place vers 30°C à une phase fluide, de texture biréfringente, qui passe à l'isotrope vers 250°C environ. Au cours de la descente en température, on observe l'émergence de bâtonnets qui se rejoignent dans une texture en éventails à coniques focales munie d'unités positives, caractéristique d'un composé lamellaire, très probablement *smectique A*.

Les textures observées sont très semblables à celles présentées *figure 64 page 108*, bien que moins colorées, et sont indiscernables de celles du composé **WD₁₂-Au**. Dans la plupart des cas, lorsque l'espace entre les deux lames de verre est trop faible, le produit s'aligne de manière homéotrope[†] dans l'espace de la cellule, empêchant ainsi toute observation de texture.

I.4.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse DSC correcte d'un composé cristal liquide nécessite plusieurs cycles de chauffage, depuis des températures inférieures à celle de la cristallisation, jusqu'à des températures supérieures à celle du passage à l'état liquide isotrope, avec différentes vitesses de balayage. Une telle étude prend donc du temps et le matériau peut passer plusieurs dizaines de minutes dans un environnement thermique susceptible d'entraîner sa dégradation.

Pour cette raison, tous les composés destinés à une étude en DSC effectuent d'abord un passage en analyse thermogravimétrique dans le but de déterminer leur température de dégradation. Nous n'en avons pas fait mention au sujet des composés **Im_n**, parce que ce type d'analyse préliminaire ne présentait guère d'intérêt. Une telle remarque ne s'applique toutefois pas au composé **WD₁₂** présenté ici.

Le dispositif ATG mesure en effet une perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. Si cette donnée permet de déterminer la stabilité thermique du matériau, et donc la température limite à ne pas approcher en DSC, on peut également y lire d'autres informations, telles que la teneur en eau du produit. Le dérivé imidazolium **WD₁₂** a pour propriété utile d'être soluble dans l'eau. Celui-ci se présente également sous forme de cristaux incolores et hygroscopiques à l'état solide. Il s'agit d'une caractéristique commune à beaucoup de liquides ioniques, qui nécessitent d'être manipulés avec précaution et d'être stockés dans un environnement anhydre. Un produit exposé à l'atmosphère du laboratoire peut être restauré dans son état d'origine par un chauffage modéré sous vide. Dans le cas de nos produits, 50°C pendant 48 heures à 10⁻³ mbar semblent suffire.

Ces informations sont confirmées par l'analyse thermogravimétrique effectuée sur le dérivé imidazolium **WD₁₂** (*figure 61 page 105*). Sur ce graphique, la courbe noire est obtenue par une ATG de ce matériau après une longue exposition à l'atmosphère du laboratoire. La courbe

[†] L'ancrage homéotrope désigne une configuration dans laquelle le grand axe de molécules calamitiques est perpendiculaire au plan de l'échantillon. Selon cette direction d'observation, le matériau ne semble pas présenter de propriétés de biréfringence ; il n'exerce donc pas d'action rotatoire sur le plan de polarisation de la lumière. En conséquence, le faisceau lumineux émergent est stoppé par l'analyseur et l'observateur ne voit rien d'autre qu'une image noire, semblable à celle obtenue pour un liquide isotrope.

rouge est le résultat de l'analyse du même produit après chauffage sous vide, le temps d'un week-end. La perte de masse avant 100°C démontre le caractère hygroscopique du produit qui, dans ce cas précis, contenait environ 3,5% d'eau en masse.

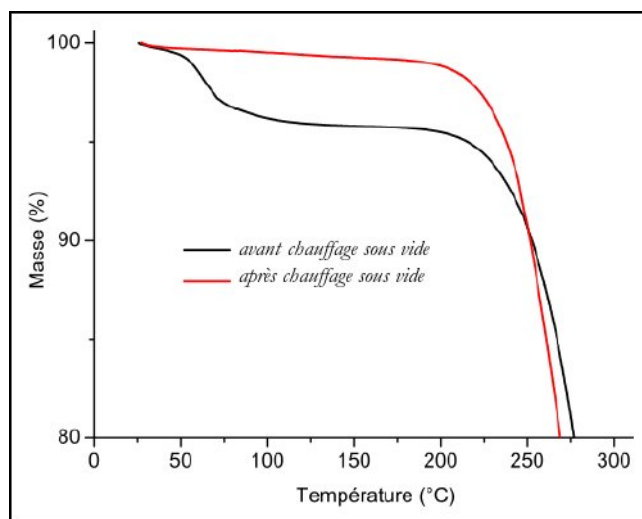


Figure 61 : Courbes ATG du composé **WD**₁₂ avant et après chauffage sous vide.

I.4.3 Études en calorimétrie différentielle à balayage

Le thermogramme DSC du produit **WD**₁₂ est semblable à ceux des composés **Im**_n. On y remarque d'abord une bosse à -18°C, qui correspond à une transition cristal → cristal, puis un pic fin et intense qui marque la fusion de l'état cristallin vers la mésophase. Enfin, un pic de faible enthalpie désigne le point d'éclaircissement, c'est-à-dire le passage de l'état cristal liquide vers l'état liquide isotrope. Lors de la descente en température, les changements d'état sont réversibles. A l'instar des composés de la série **Im**_n, le produit **WD**₁₂ présente un important retard à la cristallisation, sur une plage d'environ 15°C.

Le *tableau 5* page 105 regroupe les données qui ont été relevées sur le deuxième cycle de balayage DSC, pour s'affranchir des conditions de préparation de l'échantillon, et notamment de son degré d'hygroscopicité.

Produit	Cr ₁ → Cr ₂	Cr ₂ → SmA	SmA → Isotrope
WD ₁₂	-18,2°C	30,3°C	250°C

Tableau 5 : Températures de transition de phase obtenues par analyse en DSC du composé **WD**₁₂.

I.4.4 Diffraction de rayons X en phase cristal liquide

Le diffractogramme du composé **WD**₁₂ à 100°C est identique, aux valeurs numériques près, à celui du produit **Im**₁₂ présenté page 86. Dans la région des petits angles, on remarque la présence de deux pics fins équidistants, notés 001 et 002[‡]. Ces signaux indiquent une configuration lamellaire du milieu dont la période s'étend sur de longues distances. Dans la région des grands angles, la présence d'une large bande reflète simultanément les conformations désordonnées des chaînes alkyles et l'absence de corrélations intermoléculaires latérales à longue distance au sein des couches. Cette analyse corrobore les observations faites au microscope à lumière polarisée : le produit **WD**₁₂ a conservé les propriétés supramoléculaires *smectique A* des composés de la série **Im**_n. L'exploitation des mesures par diffraction de rayons X suggère une distance interlamellaire de 37,4 Å à 100°C. Cette valeur est supérieure à celle calculée pour le composé **Im**₁₂, qui est pourtant symétrique. Ce phénomène peut s'expliquer simplement : le produit **WD**₁₂, dans sa mésophase, doit probablement adopter une configuration semblable à la disposition en bicouche ionique de l'état cristallin.

I.5 Synthèse et caractérisation des sels d'or et d'argent

La synthèse présentée dans cette partie exploite le caractère ajustable des liquides ioniques introduit dans le premier chapitre de cette thèse. Nous avons précédemment fait mention de la possibilité de varier les propriétés physico-chimiques d'une espèce, telles que sa solubilité solvant donné, par un changement d'anion. C'est précisément cette caractéristique dont nous nous sommes servis pour remplacer le bromure du composé **WD**₁₂ par des cyanométallates.

Le produit **WD**₁₂ est en effet soluble dans l'eau. Le même constat peut être établi au sujet des cyanométallates de potassium dans leur version or et argent ainsi que pour le bromure de potassium. En revanche, les dicyanoaurates et dicyanoargentates de 1-(4-dodecyloxybenzyl)-3-méthyl-1H-imidazole-3-ium ne sont que très faiblement solubles dans ce même solvant. Une opération d'échange d'anions dans l'eau (métathèse) permet donc de préparer rapidement les sels d'or et d'argent correspondants avec de bons rendements.

Il s'agit d'une synthèse relativement aisée. Le composé **WD**₁₂ est d'abord dissous dans un minimum d'eau, puis une solution aqueuse qui contient le cyanométallate correspondant au produit désiré est ajoutée sous agitation magnétique. La formation du dérivé imidazolium

[‡] Les désignations **001** et **002**, bien que très fréquemment utilisées, sont incorrectes. L'arrangement smectique n'étant muni que d'un ordre monodimensionnel, selon une direction perpendiculaire au plan des couches, ces pics devraient en réalité être indexés respectivement **1** et **2**.

dicyanoaurate ou dicyanoargentate, selon le cas, est quasi-instantanée et se manifeste par l'apparition d'un précipité blanc. Enfin, le produit final est extrait puis purifié par une série de centrifugations ou filtrations et de lavages successifs à l'eau distillée.

Les dérivés imidazolium **WD₁₂-Au** et **WD₁₂-Ag** synthétisés selon ce mode opératoire ont été caractérisés par RMN ¹H et ¹³C, par spectroscopie infrarouge et leur pureté a été vérifiée par analyse élémentaire. Nous avons également pu obtenir une structure de ces composés à l'état solide par diffraction de rayons X sur monocristal. Les sels **WD₁₂-Au** et **WD₁₂-Ag** cristallisent dans une maille triclinique de groupe d'espace P-1. Leurs structures sont isotypiques et ne présentent pas de désordre. Une analyse minutieuse des distances interatomiques permet de mettre en évidence la présence de plusieurs interactions imidazolium-imidazolium et imidazolium-cyano-métallate, parmi lesquelles se trouvent des liaisons hydrogènes et des interactions CH- π .

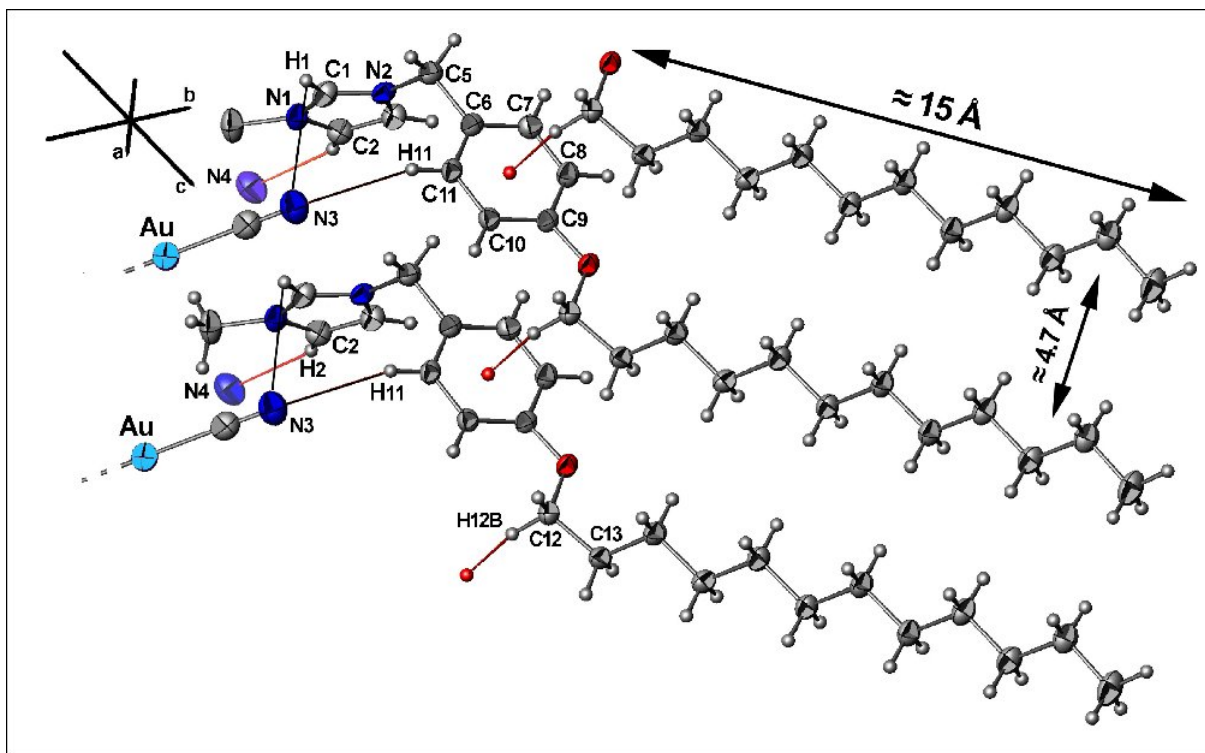


Figure 62 : Vue en ORTEP de la structure cristalline du composé WD12-Au. Les ellipsoïdes thermiques englobent 50% de la densité électronique et les lignes rouges et noires signalent des interactions intermoléculaires.

L'arrangement lamellaire en bi-couche ionique des molécules à l'état solide, propice à l'émergence d'une mésophase lamellaire après fusion, est très probablement favorisé par les interactions relevées sur cette structure. On peut enfin souligner que la disposition des molécules dans les cristaux des sels **WD₁₂-Au** et **WD₁₂-Ag** est semblable à l'arrangement moléculaire déterminé pour le composé **WD₁₂**.

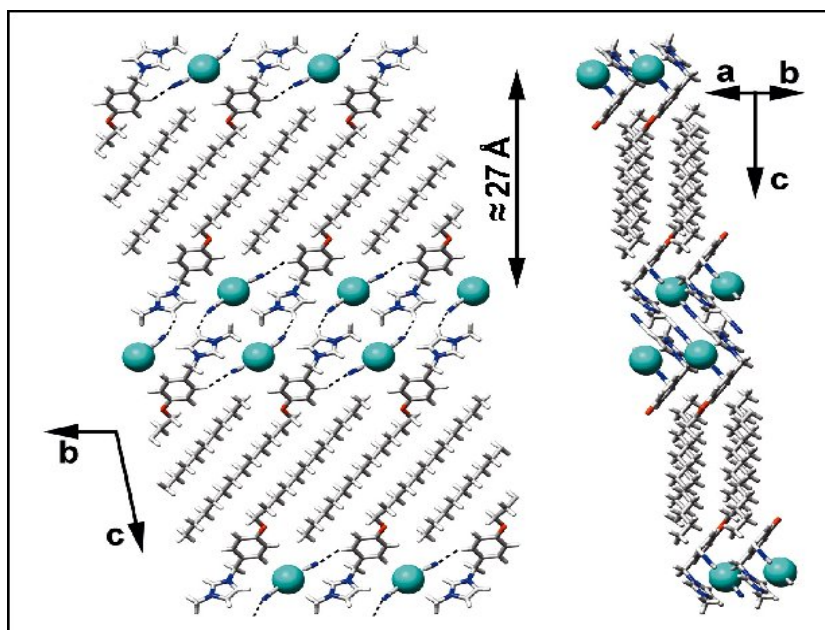


Figure 63 : Représentation de l'empilement à l'état solide des molécules du sel **WD₁₂-Au**.

Le caractère mésomorphe *smectique A* des produits **WD₁₂-Au** et **WD₁₂-Ag** a été déterminé par microscopie optique à lumière polarisée, puis confirmé par une étude RX en température.

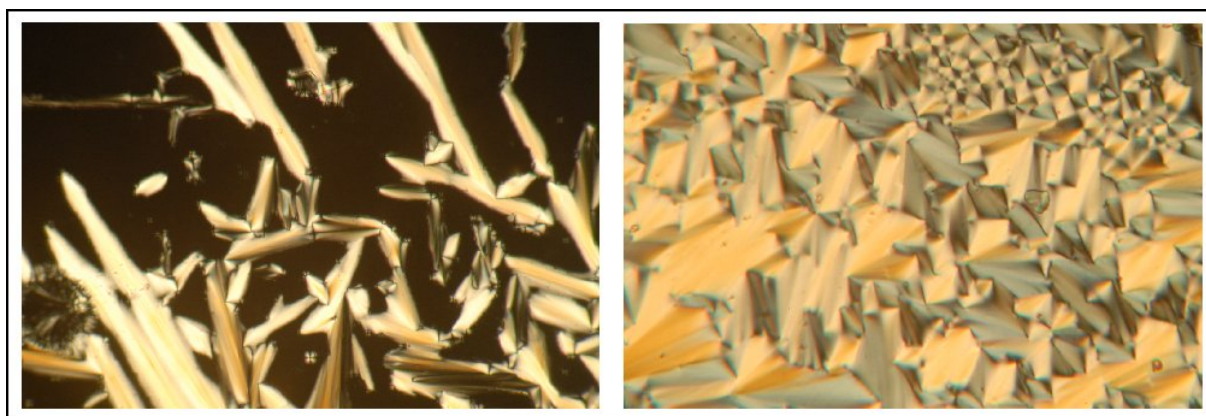


Figure 64 : Observation de la transition liquide isotrope \rightarrow *smectique A* du produit **WD₁₂-Au** au microscope à lumière polarisée. À gauche, on remarque la croissance en bâtonnets de la mésophase, avec des unités positives de *smectique*. Ces derniers se rejoignent pour former la texture en éventails de la photographie de droite.

Les températures de transition de phases de ces produits ont enfin été précisées par une série d'analyses en DSC. Les données rassemblées dans le tableau ci-dessous correspondent aux valeurs mesurées lors du second cycle de balayage en température.

Produit	$Cr_1 \rightarrow Cr_2$	$Cr_2 \rightarrow Cr_3$	$Cr_3 \rightarrow SmA$	$SmA \rightarrow$ Isotrope
WD₁₂-Au	7°C	24°C	66°C	111°C
WD₁₂-Ag	10°C	360°C	70°C	168°C

Tableau 6 : Températures de transition de phases obtenues par analyse en DSC des composés **WD₁₂-Au** et **WD₁₂-Ag**. La transition $Cr_2 \rightarrow Cr_3$ correspond à une cristallisation froide.

Il est à noter que la grande concentration d'atomes lourds tels que l'or ou l'argent présents dans la formulation des produits **WD₁₂-Au** et **WD₁₂-Ag** a rendu impossible toute caractérisation par diffraction de rayons X dans un montage traditionnel (en raison du rayon interne du capillaire). Nous avons donc préparé nos échantillons sous forme de disques de cristal liquide ionique de 175µm d'épaisseur, placés entre deux feuilles d'aluminium, dans le but d'améliorer le rapport signal sur bruit.

I.6 Conclusion

Les dérivés imidazolium **WD₁₂-Au** et **WD₁₂-Ag** que nous avons synthétisés au cours de cette étude constituent un milieu cristal liquide ionique de type *smectique A* très riche en cyanométallates. Nous avons atteint nos deux principaux objectifs : les produits nouvellement formés présentent des températures de transition inférieures à celles du composé **Im₁₂** et ils intègrent des complexes métalliques électrodéposables sous forme d'anions. Dans la suite de cette thèse, nous allons explorer les possibilités d'électrocristallisation de nanoparticules au sein de cet environnement auto-structuré de type lamellaire.

PARTIE II

ÉLECTRORÉDUCTION DE MÉTAUX EN MILIEU
LIQUIDE IONIQUE SUPRAMOLÉCULAIRE

EFFET CANEVAS DE L'AUTO-ORGANISATION DES MÉSOPHASES,
CONTRÔLE DE LA RÉPARTITION ET DE LA TAILLE DES PARTICULES

I Introduction

En guise d'introduction, nous avons décrit les propriétés des deux classes de matériaux sur lesquels cette thèse est basée. Nous avons notamment souligné le caractère versatile des liquides ioniques en tant que matériaux ajustables. Au chapitre II nous avons établi qu'il était possible — au moyen d'un *design* moléculaire *ad hoc* — d'ajouter des propriétés supra-moléculaires à un dérivé imidazolium. La structure de ce mésogène a ensuite été modifiée, de manière asymétrique, afin d'obtenir un composé fluide à plus basse température. Nous avons enfin adapté le nouveau matériau à notre objectif — l'électrodéposition de nanoparticules d'or et d'argent — en échangeant l'anion bromure avec des cyano-métallate, par métathèse dans l'eau.

Le présent chapitre décrit les expériences électrochimiques que nous avons menées sur les dérivés imidazolium dicyanoaurate et dicyanoargentate, dans l'ordre chronologique de leur réalisation, afin de mieux rendre compte de la logique suivie durant ce travail de recherche. Il se compose de deux séries d'études distinctes.

En premier lieu, nous avons repris l'idée d'un effet canevas (« template ») des mésophases, suggérée par A. Taubert en 2004[†] pour l'étendre à l'électrosynthèse de nanoparticules métalliques (or et argent). Le dispositif expérimental a été conçu avec les moyens à notre disposition dans le but de déterminer si l'architecture supramoléculaire d'une mésophase est à même d'avoir une influence sur la morphologie de dépôts métalliques obtenus par électrolyse.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la possibilité de contrôler la formation de nanoparticules sur les substrats d'ITO avec pour objectif global le développement d'une nouvelle voie de synthèse de nanoparticules dans un milieu liquide ionique auto-organisé. À cet effet, nous avons défini un protocole expérimental en précisant les conditions qui permettent d'exercer un contrôle sur la taille des nanoparticules, leur densité d'implantation sur le substrat ainsi que leur morphologie.

Cependant, avant de décrire les expériences en rapport avec ce sujet, il apparaît nécessaire de considérer les propriétés du milieu dans lequel va se dérouler la réaction d'électrosynthèse. Un protocole expérimental fiable et reproductible nécessite en effet d'identifier les paramètres majeurs de l'expérience, de déterminer les variables à fixer, les valeurs à contrôler et les grandeurs à mesurer.

[†] Voir référence 68 page 71.

II Le milieu cristal liquide ionique précurseur

Le cristal liquide ionique est un milieu très différent des solutions utilisées traditionnellement en électrochimie. Il se distingue par des contraintes et des possibilités nouvelles, imposées par sa nature, auxquelles s'ajoutent les besoins d'observations liés à l'expérimentation et dont le dispositif expérimental devra tenir compte.

Les modèles fiables dont nous disposons à l'heure actuelle pour décrire le comportement de systèmes électrochimiques concernent principalement des réactions qui se déroulent dans des milieux très dilués, ne contenant que peu d'ions devant la quantité de solvant. Cette précaution permet de simplifier de manière significative les équations qui décrivent les transformations en fonction du potentiel appliqué et rend leur manipulation aisée. Il n'est cependant pas possible d'en dire autant au sujet des réactions en milieu liquide ionique. Pour paraphraser F. Endres, A. P. Abo et D. R. MacFarlane dans leur ouvrage *Electrodeposition from ionic liquids* paru en 2008⁷⁷, les modèles physiques dont nous disposons aujourd'hui sur les propriétés des fluides ioniques, ne sont qu'à un stade précoce de leur développement. Un travail considérable est requis afin de comprendre des problèmes fondamentaux tels que le transport de masse ou la structure de l'interface Électrode | Électrolyte. On s'attend également à ce que les mécanismes de nucléation et de croissance soient plus complexes dans un environnement liquide ionique que leurs homologues en solution aqueuse.

À notre connaissance, les études déjà menées sur la formation de nanomatériaux dans ces milieux impliquent une petite quantité d'espèces électroactives dissoutes dans un liquide ionique qui joue le double rôle d'électrolyte-solvant. Nous n'avons trouvé aucune référence de travaux dans lesquels ce même électrolyte représentait également l'espèce électroactive. La différence est pourtant remarquable, et ce pour plusieurs raisons.

Premièrement, le milieu étant lui-même précurseur de la formation de nanoparticules, on peut considérer que la totalité des paires d'ions en présence sont électrochimiquement actives et capables de donner naissance à un dépôt métallique par électrolyse. La concentration en réactif est donc maximale et par conséquent, le phénomène de transport par migration n'est plus négligeable. Il est également important de remarquer ici que le cyanométallate porteur du centre métallique qui sera électrocristallisé à la cathode[†] est de charge globale négative. De surcroît, le déplacement des ions subit très probablement l'influence de l'auto-structuration du milieu. Pour toutes ces raisons, on conçoit aisément que le transport par diffusion ne sera pas comparable à

⁷⁷ F. Endres, A. P. Abo, D. R. MacFarlane, *Electrodeposition from Ionic Liquids*, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2008

[†] La cathode désigne ici l'électrode polarisée négativement à la surface de laquelle se déroule le processus de réduction qui aboutit à la déposition d'atomes métalliques au degré d'oxydation 0.

son équivalent en solution diluée. On peut raisonnablement supposer que les gradients de concentration qui s'établissent dans un milieu cristal liquide ionique précurseur lors de l'électrodéposition sont très forts et que la diffusion n'a pas un rôle aussi limitant que dans une solution diluée. Disposer d'un milieu ultra-concentré ouvre donc de nouvelles perspectives dans ce domaine (en particulier la possibilité d'électrodéposer de très hautes densités de nanoparticules sur un substrat — voir point IV.3 page 122). Enfin, l'effet produit par l'auto-organisation du milieu sur la structure de l'interface électrode|cristal liquide ionique, s'il n'est pas négligeable, demeure à ce jour inconnu.

III Électrodéposition en milieu isotrope et anisotrope

En premier lieu, et suite à la synthèse du dérivé imidazolium **WD₁₂-Au**, nous avons réalisé une cellule électrochimique spécifique dans le but de déterminer si l'électrodéposition d'or à partir de la phase cristal liquide ionique était possible et, le cas échéant, d'en préciser les conditions. Les données recueillies nous ont permis de procéder à plusieurs électrocristallisations d'or dans des environnements isotropes et anisotropes. Des études similaires ont ensuite été appliquées à l'argent.

III.1 Cahier des charges et dispositif expérimental

Le dispositif expérimental dédié à ces études préliminaires a été conçu après avoir déterminé les contraintes à satisfaire. Les caractéristiques requises sont déclinées ci-dessous.

Une expérience doit nécessiter un minimum de produit.

L'étude se déroule dans un cristal liquide thermotrope qui joue simultanément le rôle de solvant et de précurseur. Il ne s'agit pas d'un produit commercial et sa synthèse demande du travail. La cellule électrochimique doit donc être conçue pour fonctionner avec un minimum de produit.

La cellule électrochimique doit s'adapter au microscope à lumière polarisée ; elle doit être transparente.

Si nous voulons réaliser l'expérience en phase auto-organisée ou isotrope, il faut pouvoir chauffer ou refroidir l'échantillon. De plus, la cellule doit être transparente pour permettre à l'expérimentateur de vérifier que le produit se trouve bien dans l'état désiré et de contrôler que le passage du courant ne modifie pas la configuration du système. La cellule doit donc laisser passer la lumière visible et avoir des dimensions inférieures à celles de la cavité du four.

Les matériaux utilisés doivent être stables en température, jusqu'à 190°C.

Les différentes expériences auxquelles nous allons procéder impliquent des électrodépositions en phase cristal liquide et à l'état isotrope, pour chacun des produits. La cellule électrochimique devra donc fonctionner à des températures proches de 180°C, pendant plusieurs minutes.

Les expériences doivent être reproductibles et comparables entre elles.

Une comparaison stricte de la morphologie des dépôts réalisés dans une phase isotrope avec ceux obtenus dans une mésophase n'est possible que si un seul paramètre varie : la présence ou non d'un ordre au sein de la phase liquide ionique. Idéalement, la température et la vitesse de réaction doivent donc être identiques d'une expérience à l'autre et la composition du milieu ne doit pas trop fortement varier en cours d'expérience.

Une cellule électrochimique qui satisfait à ces exigences, se compose de deux lames de verre recouvertes d'une couche mince d'ITO[†], disposées de manière parallèle entre elles, face conductrice orientée vers l'intérieur et séparées l'une de l'autre par deux espaceurs en mylar de 100µm d'épaisseur. Le produit se trouve au centre de la cellule, au contact des deux électrodes en ITO. Les jonctions avec le générateur, une alimentation stabilisée en tension/courant, sont réalisées au moyen de deux fils de cuivre, connectés aux faces conductrices des lames de verres ITO par de la laque d'argent (*figure 65*).

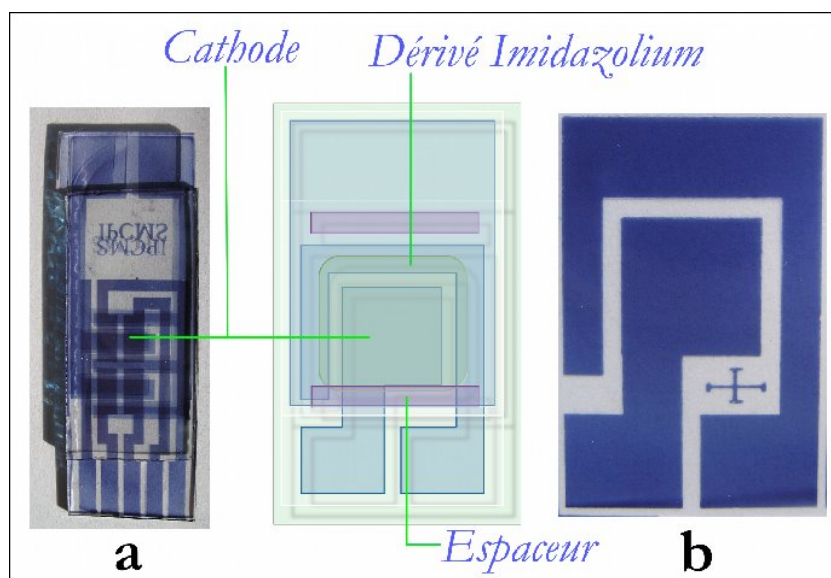


Figure 65 : Deux modèles de cellules électrochimiques adaptées à l'électrodéposition de cristaux liquides ioniques.

[†] L'ITO, de l'anglais *Indium Tin Oxide* (Oxyde d'indium dopé à l'étain) est un matériau qui présente la particularité de conduire le courant tout en étant transparent dans le visible.

La cellule électrochimique décrite ci-dessus est transparente dans le domaine du visible et s'adapte au four du microscope à lumière polarisée puisque ce dernier est conçu pour recevoir des lames de verre. Le contrôle de la vitesse de réaction est effectué au travers d'un contrôle de la densité de courant, donc d'un contrôle simultané de la surface de contact cristal liquide ionique | cathode et du courant qui traverse le circuit à chaque instant. A cet effet, les cellules sont toutes refermées sur des masses identiques de produit, à chaud, de manière à écraser le cristal liquide ionique et à former le cylindre le plus régulier possible, de 100 μ m d'épaisseur. L'ensemble est ensuite scellé par quatre points d'une colle qui polymérise aux UV. Ce type d'adhésif, sans solvant, est chimiquement stable une fois durci ; il ne sera donc pas source de contamination pour le produit. Les valeurs de courant et de tension sont relevées sur deux multimètres branchés respectivement en série et en parallèle sur le montage.

III.2 Détermination des propriétés électrochimiques

Le comportement des cristaux liquides ioniques précurseurs or et argent a été déterminé au moyen d'une méthode voltampérométrique. À défaut de potentiostat/galvanostat spécifique nous avons utilisé le montage décrit au point précédent afin de déterminer le potentiel limite au-delà duquel un dépôt métallique se forme à la cathode.

En premier lieu, la cellule est disposée dans le four, puis le produit est chauffé jusqu'à l'état isotrope. Ensuite, si nécessaire, on procède à une lente descente en température jusqu'à l'état mésomorphe *smectique A*, afin d'obtenir une texture avec de larges éventails bien développés. Une fois la cellule portée à la température désirée et lorsque l'équilibre thermique est atteint, le potentiel est augmenté aussi régulièrement que possible. Cette opération permet de reporter sur un graphique une série d'une trentaine de couples de valeurs intensité/potentiel mesurées sur les deux multimètres du montage. La courbe obtenue permet de déterminer le potentiel minimum d'électrodéposition comme le point au-delà duquel le courant cesse d'évoluer linéairement en fonction du potentiel, mais augmente brutalement. Cette élévation du nombre d'électrons qui traversent l'interface solution|électrode est la conséquence de l'activation d'une réaction électrochimique, source d'un courant additionnel. Ces mesures ont été répétées plusieurs fois pour les imidazoliums **WD₁₂-Au** et **WD₁₂-Ag**, en milieu auto-organisé et à l'état liquide isotrope. Les valeurs limites mesurées ont été confirmées par la formation d'un miroir d'or ou d'argent à la

cathode lors de deux électrolyses tests. Il s'agit d'un dépôt stable, qui ne se re-dissout pas spontanément lorsque la différence de potentiel est diminuée et qui peut être transféré sur l'autre électrode par inversion de la polarité.

III.3 Électrodépositions d'or et d'argent

Le but des expériences suivantes est de comparer la morphologie de dépôts métalliques obtenus par électrolyse des produits **WD₁₂-Au** et **WD₁₂-Ag** dans un milieu isotrope, avec celle de réductions issues d'expériences en milieu auto-organisé.

Les couples intensité/potentiel relevés lors des études précédentes, permettent de sélectionner quatre valeurs de tensions, qui correspondent aux quatre situations expérimentales évoquées ci-dessus et pour lesquelles un courant de 10µA traverse chacune des cellules. Selon la conception de notre dispositif expérimental, le produit occupe une surface équivalente sur chaque cathode. En conséquence, à deux valeurs de courant semblables correspondent deux vitesses de réaction similaires qui fournissent logiquement des résultats comparables.

Les différences de potentiel à appliquer aux électrodes de la cellule sont regroupées dans le *tableau 7 page 118 ci-dessous*, en fonction du produit et de son état.

Produit	Mésophase smectique A	Phase Isotrope
Imidazolium [Au(CN) ₂] ⁻	1,78 V	2,27 V
Imidazolium [Ag(CN) ₂] ⁻	1,21V	1,70 V

Tableau 7 : Tension d'électrolyse en fonction du composé et de la phase dans laquelle il se trouve.

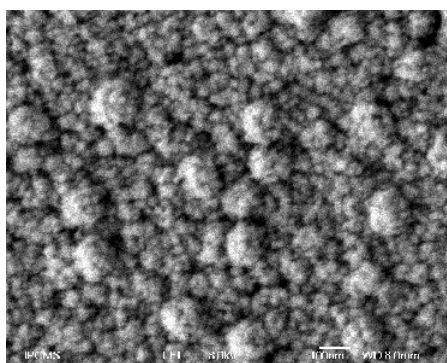
L'expérience, telle qu'elle a été définie, ne permet pas de réaliser les quatre électrodépositions prévues à des températures identiques. Les transitions de phases depuis l'état mésomorphe *smectique A* vers un état liquide isotrope et inversement, nécessitent en effet de modifier la température de l'échantillon. Cependant, il est possible de minimiser les écarts thermiques, pour un même produit, en réalisant deux expériences à des températures proches du changement d'état. Dans nos études, les électroréductions d'or en phase cristal liquide ont été réalisées à 111°C, juste en-dessous de la température de changement d'état ; les expériences en milieu isotrope correspondantes ont été menées à 117°C, c'est-à-dire au-dessus de la température de transition vers l'isotrope. Les électrodépositions d'argent se sont déroulées, respectivement, à 170°C et 152°C. Nous avons également choisi de maintenir une différence de potentiel constante aux bornes de la

cellule pendant 15 minutes. Cet intervalle de temps a été sélectionné en fonction des résultats de nos tests préliminaires, parce qu'il permet la formation d'un miroir régulier à la cathode, sans pour autant entraîner un dépôt métallique excessif.

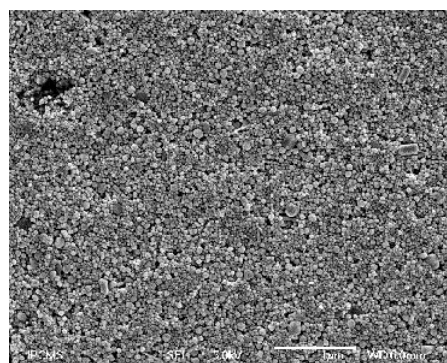
III.4 Observations des dépôts métalliques au microscope électronique à balayage

Après électrodéposition, les cellules ont été ouvertes par découpe à la roulette de la cathode en verre recouvert d'TTO. La matière organique visible — le cristal liquide ionique pré-curseur — a ensuite été éliminée en agitant le substrat lentement et avec beaucoup de précaution, dans trois bains de dichlorométhane successifs.

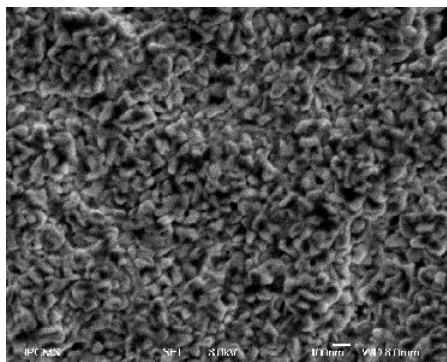
Le *tableau 8* page 119 présente le résultat des observations des dépôts métalliques au microscope électronique à balayage (MEB).



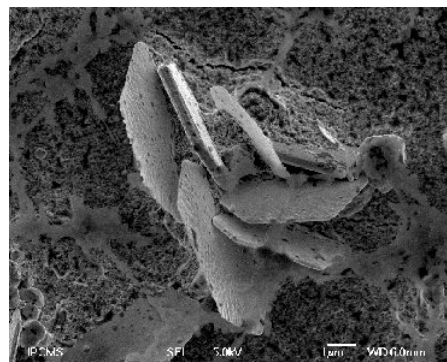
Morphologie du dépôt d'or en phase isotrope



Morphologie du dépôt d'argent en phase isotrope



Morphologie du dépôt d'or en phase cristal liquide



Morphologie du dépôt d'argent en phase cristal liquide

Tableau 8 : Photographies au microscope électronique à balayage des dépôts d'or et d'argent obtenus par électroréduction des précurseurs WD_{12-Au} et WD_{12-Ag} dans différentes phases.

Les particules d'or obtenues par électrodéposition en milieu désordonné, c'est-à-dire en phase liquide isotrope, consistent en des nanosphères d'environ 20 à 30 nm qui s'agrègent pour former des édifices multi-globulaires de 100nm environ. Cependant, les particules électrocristallisées en milieu auto-organisé, — en phase cristal liquide ionique *smectique A* — contrastent par

leur aspect en feuillets qui s'imbriquent en rosettes. La même expérience menée sur le dérivé imidazolium dicyanoargentate génère essentiellement des sphères de tailles polydisperses lorsque l'électrolyse est conduite dans un environnement désordonné. Toutefois, l'électroréduction d'argent en phase mésomorphe lamellaire se traduit par la formation de plaquettes hexagonales, piégées dans une gangue de matière organique amorphe, remarquablement similaires aux feuillets de chlorure de cuivre présentés au *chapitre I, partie III page 72*.

De tels résultats appuient les constatations de A. Taubert précédemment citées[†] et suggèrent que l'architecture supramoléculaire d'une mésophase peut être utilisée pour influencer la morphologie de dépôts métalliques obtenus selon un processus de réduction électrochimique.

IV Électrosynthèse de nanoparticules en milieu cristal liquide ionique

Le point II de ce chapitre expose quelques différences remarquables entre les solutions électrolytiques traditionnelles et le milieu cristal liquide ionique dans lequel nous avons mené nos expériences. En particulier, les dérivés imidazolium cyanométallates jouent ici le double rôle de solvant structuré et de précurseur à la formation de particules métalliques sur la cathode. Le milieu est donc entièrement composé d'espèces électroactives et pourrait ne pas être soumis aux mêmes limitations que les solutions diluées. Les méthodes d'électrosynthèse de nanoparticules dans ces milieux souffrent en effet de la faible concentration en réactifs. Dès le début de l'expérience, la zone au voisinage des centres actifs s'appauvrit fortement et asymétriquement en espèces électroactives. Il en résulte une croissance inhomogène des particules, les plus grandes inhibant la croissance de leurs plus proches voisines. En revanche, la viscosité du cristal liquide ionique est largement supérieure à celle d'une solution électrochimique classique. Les études présentées dans la suite de ce chapitre ont été menées dans l'optique de tirer parti de ces différences pour développer une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules. Un accent particulier a été mis sur la préparation de substrats contenant une très forte densité de nanoparticules de taille monodisperse, en vue d'applications en catalyse.

IV.1 Stratégie de synthèse de nanoparticules

La stratégie de synthèse présentée ici est dérivée des méthodes de préparation de nanoparticules par réduction chimique basées sur la méthode des « germes » (de l'anglais, *seeds*). Ce type de procédure se déroule généralement en deux étapes. Dans un premier temps, des nanoparticules, le plus souvent de taille inférieure à 3-4 nm, sont formées par ajout d'une espèce

[†] Voir référence 68 page 71.

fortement réductrice dans une solution contenant le sel métallique précurseur. Après extraction et purification, les germes sont ensuite portés à la taille désirée au moyen d'un réducteur suffisamment faible pour éviter la formation de noyaux supplémentaires tout en poursuivant la croissance de celles déjà présentes dans le milieu. Les nanoparticules formées selon cette méthode bénéficient toutes d'un temps de croissance similaire et présentent des dimensions finales semblables.

L'électrochimie représente un moyen très pratique de reproduire ce schéma tout en offrant l'avantage de permettre un contrôle très fin sur toutes les étapes de la synthèse de nanoparticules grâce à un contrôle de la différence de potentiel aux bornes de la cellule.

Dans un premier temps, un pulse en potentiels très bref, mais avec une grande surtension, est imposé aux bornes de la cellule dans le but de forcer la formation d'un très grand nombre de germes métalliques à la cathode. La croissance est ensuite provoquée par un pulse beaucoup plus faible en tension, mais de plus longue durée. Les paramètres sur lesquels il est possible d'intervenir sont la tension et la durée du pulse de nucléation, ainsi que le temps d'application du pulse de croissance. Il est également possible de varier la tension du pulse de croissance, mais dans une moindre mesure. Ce dernier a en effet pour rôle de permettre aux germes de grandir, sans pour autant en former de nouveaux, c'est-à-dire qu'il doit fournir suffisamment d'énergie pour continuer la déposition d'atomes métalliques sur les centres métalliques déjà existants, tout en limitant la réduction de ces mêmes atomes sur l'ITO. Il n'existe qu'une gamme de potentiels très limitée pour parvenir à cet effet. Celle-ci se situe légèrement en-deçà du potentiel de réduction du sel métallique sur la cathode en ITO, déterminé par une méthode voltampérométrique.

IV.2 Dispositif expérimental

La voie de synthèse que nous présentons ici a été développée selon une méthode d'essais et d'erreurs, par variation des différents paramètres de l'expérience et par observation des résultats. Le dispositif expérimental auquel nous avons eu recours pour cette étude est différent de celui présenté au point III.1 page 115, tout en étant soumis aux mêmes contraintes. Nous avons d'abord remplacé l'alimentation stabilisée en tension/courant par un potentiostat/galvanostat programmable, avant de lithographier la couche mince d'ITO qui recouvre les lames de verre pour y imprimer les électrodes. Nous avons développé plusieurs générations de cellules électrochimiques, adaptées à différents besoins. Le modèle de la *figure 65.a page 116* permet d'effectuer quatre électrodépositions dans des conditions similaires, tandis que le modèle de la *figure 65.b* est

muni d'une cathode de 0,64 cm² en vue de la préparation de substrats pour la catalyse. Les résultats que nous avons choisi de présenter dans la suite de cette thèse ont tous été obtenus en utilisant ce dernier type de cellules.

IV.3 Contrôle de la densité de nucléation sur le substrat

Le rôle du pulse de nucléation est de provoquer l'apparition rapide d'un très grand nombre de germes à la surface de la cathode. Cette formation doit avoir lieu dans un laps de temps très court devant la durée de la phase de croissance, afin que les particules puissent toutes bénéficier d'un temps de synthèse similaire. Le contrôle de la quantité de germes déposés par unité de surface peut être effectué au travers de deux grandeurs, soit par un ajustement de la durée du pulse de nucléation, soit par variation de la surtension.

Cependant, nous avons constaté dans nos études qu'il est plus aisé de fixer la durée de ce dernier pulse à une valeur comprise entre 0,03 et 0,1 seconde puis de faire varier la surtension à la cathode de 0 à 1,8V en valeur absolue. Une telle configuration permet d'accéder à toutes les valeurs de densité de nucléation, allant de quelques particules isolées jusqu'à une couverture totale du substrat.

Les *figures 67 page 123 à 69 page 124* contiennent des clichés MEB de nanoparticules d'or obtenues par électrosynthèse à partir du cristal liquide ionique **WD₁₂-Au** en utilisant le modèle de cellule introduit *figure 65.b page 116*. La légende de chacune des images décrit les conditions d'obtention du dépôt métallique. Les symboles **N**, **C**, **T** représentent respectivement les pulses de nucléation, ceux de croissance et la température du four lors de l'expérience. Les tensions sont exprimées en volts, les temps en secondes et les températures en degrés Celsius. Lors de la préparation de certains échantillons, nous avons également appliqué un pulse de conditionnement, afin de polariser positivement la cathode pour enrichir temporairement le voisinage immédiat de la surface d'électrodéposition en cyanométallates. Ce pulse est repéré par la lettre **P**. Le taux de couverture annoncé est obtenu par analyse d'image à l'aide du logiciel ImageJ. Il est défini comme le rapport de la surface occupée par les nanoparticules sur l'aire totale de la partie électrodéposable de l'échantillon. Il s'agit d'une grandeur simple à mesurer et plus appropriée que la densité de nucléation pour caractériser des préparations destinées à la catalyse. Lors de la conception de tels substrats, il est souhaitable de couvrir la totalité de la cathode. De plus, pour de forts taux de couverture, il n'est plus possible de calculer une densité de nanoparticules avec une précision satisfaisante. Nous avons donc caractérisé nos échantillons en terme de surface occupée.

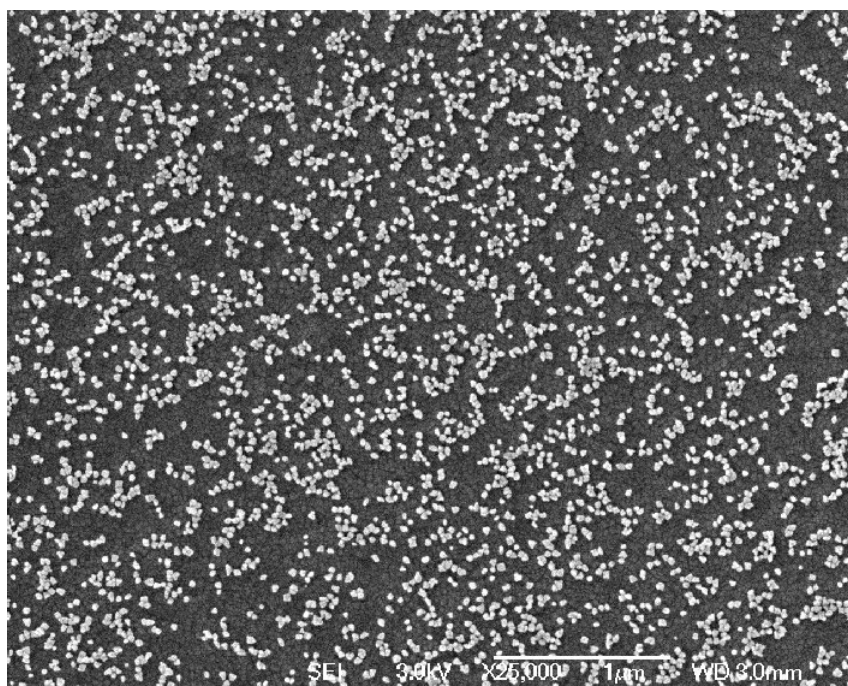


Figure 66 : Nanoparticules d'or sur ITO. Taux de couverture du substrat : 21%. Taille moyenne des particules 42nm. Conditions N(-2,2V ; 0,05s) C(-1,2V ; 500s) T(105°C).

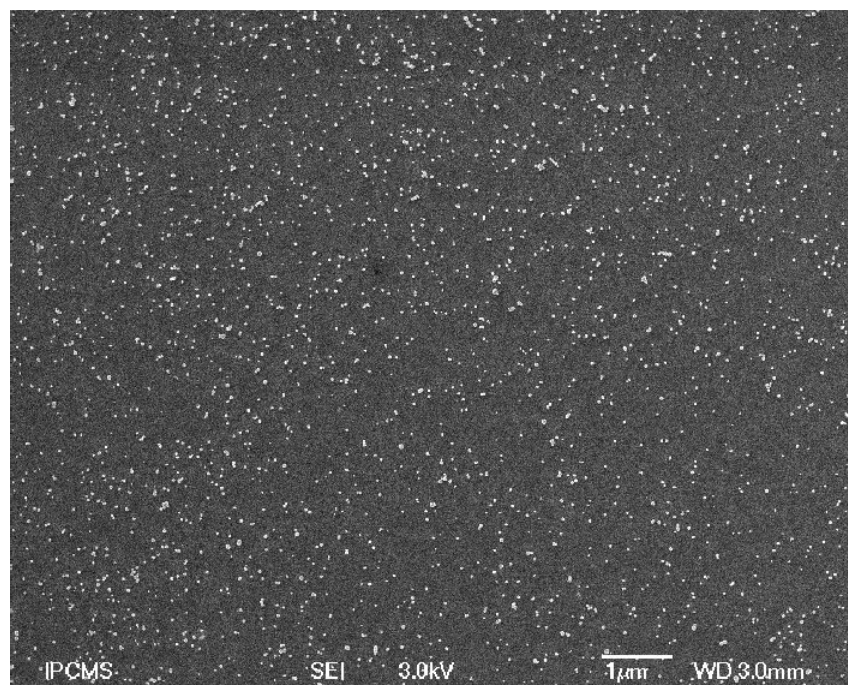


Figure 67 : Nanoparticules d'or sur ITO. Taux de couverture du substrat : 3,1%. Taille moyenne des particules 40nm. Conditions N(-1,9V ; 0,03s) C(-1,2V ; 150s) T(105°C).

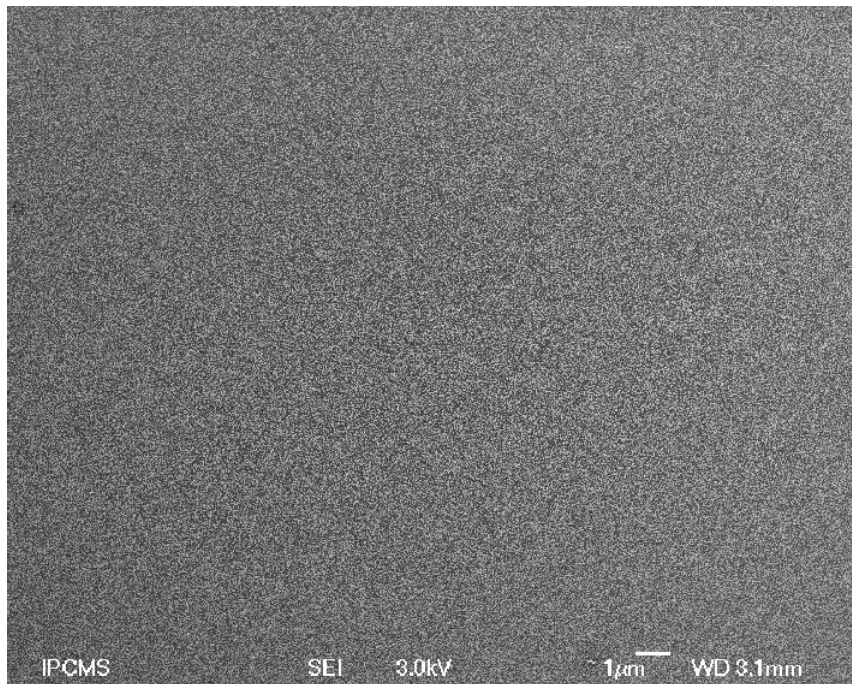


Figure 68 : Nanoparticules d'or sur ITO. Taux de couverture du substrat : 42%. Taille moyenne des particules : 22nm. Conditions N(-2,5V ; 0,08s) C(-1,2V ; 400s) T(104°C).

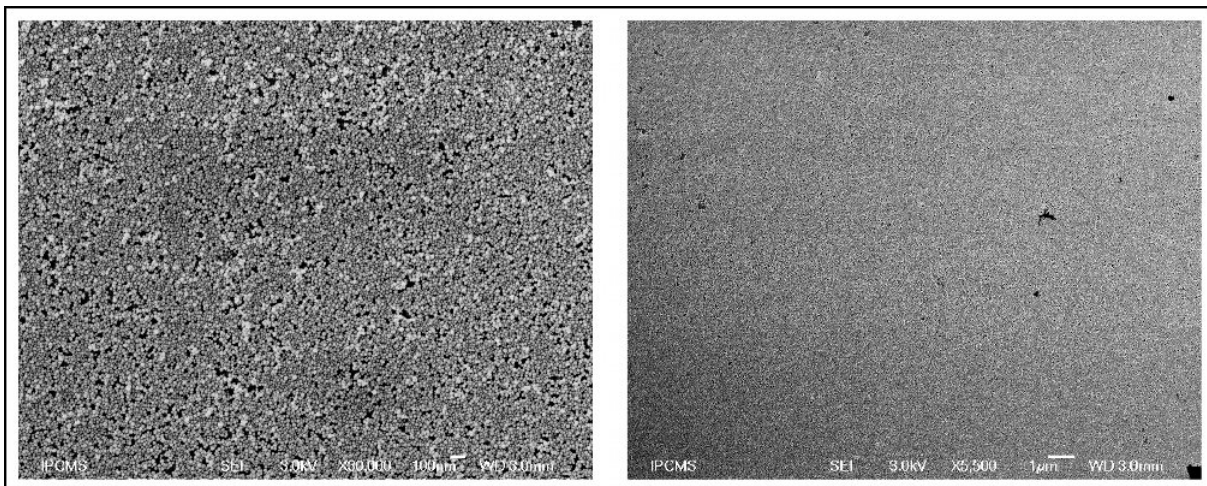


Figure 69 : Nanoparticules d'or sur ITO. Taux de couverture du substrat : 100%. Taille moyenne des particules 15nm. Conditions P(+0,4V ; 10s) N(-3,0V ; 0,1s) C(-1,2V ; 450s) T(105°C). Les parties sombres de l'image correspondent à de la matière organique qui n'a pas été éliminée lors de la phase du lavage au dichlorométhane.

La taille des particules a aussi été déterminée par analyse d'images. Nous avons basé nos calculs sur la surface des particules afin d'augmenter la précision des résultats. Leur diamètre a été obtenu en approximant leur morphologie à celle d'une sphère. Toutes les données calculées ont ensuite été confirmées par analyse de différentes images issues de plusieurs régions de l'échantillon, à des grossissements différents. À l'évidence, cartographier l'ensemble du substrat n'est pas possible, mais des clichés pris à intervalle régulier nous ont permis de couvrir la totalité de la surface. En règle générale, les différences de densité entre les zones les plus pauvres et celles qui sont le plus richement peuplées en nanoparticules n'excèdent pas 10%.

Il est également intéressant de remarquer que les particules électrodéposées dans notre milieu cristal liquide ionique conservent leur individualité lors de la croissance et ne fusionnent pas entre elles, même pour de très fortes densités. Il s'agit d'une propriété remarquable, particulièrement utile pour la préparation de substrats destinés à la catalyse. Toutefois, il est important de noter que le taux de couverture, contrairement à la densité de nucléation, dépend d'un troisième paramètre : la taille des particules.

IV.4 Contrôle de la taille des nanoparticules

La taille des nanoparticules sur le substrat est principalement déterminée par la durée du pulse de croissance, puisque toute modification de son potentiel se fait au détriment de la monodispersité (voir *figure 73 page 127*). Cependant, les dimensions finales des particules, à pulse de croissance égal, dépendent également de leur densité d'implantation sur le substrat. Nous ne sommes pas parvenus à établir de relation simple entre la morphologie des pulses et le résultat observé. Nous avons donc estimé qu'une approche pragmatique d'essais et d'erreurs représentait la manière de procéder la plus appropriée.

Les taux de couverture recherchés ont été fixés à 20% pour les besoins de l'analyse d'image. En outre, nous avons exploré plus en détail les tailles de nanoparticules comprises entre 10 et 20 nm, pour des raisons pratiques de caractérisation au microscope électronique à balayage. Ces études ont été réalisées en fonction des résultats décrits précédemment, afin d'obtenir la répartition de nanoparticules la plus homogène possible sur de grandes surfaces.

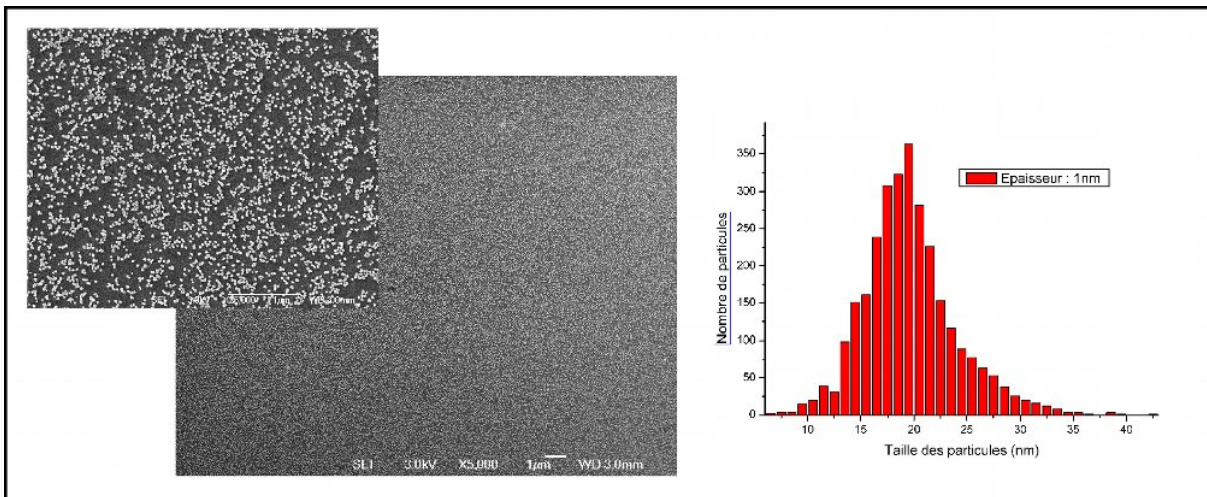


Figure 70 : Nanoparticules d'or sur un substrat en ITO. Taux de couverture du substrat : 20%. Taille moyenne des particules 20nm. Conditions N(-2,2V ; 0,06s) C(-1,2V ; 420s) T(103°C).

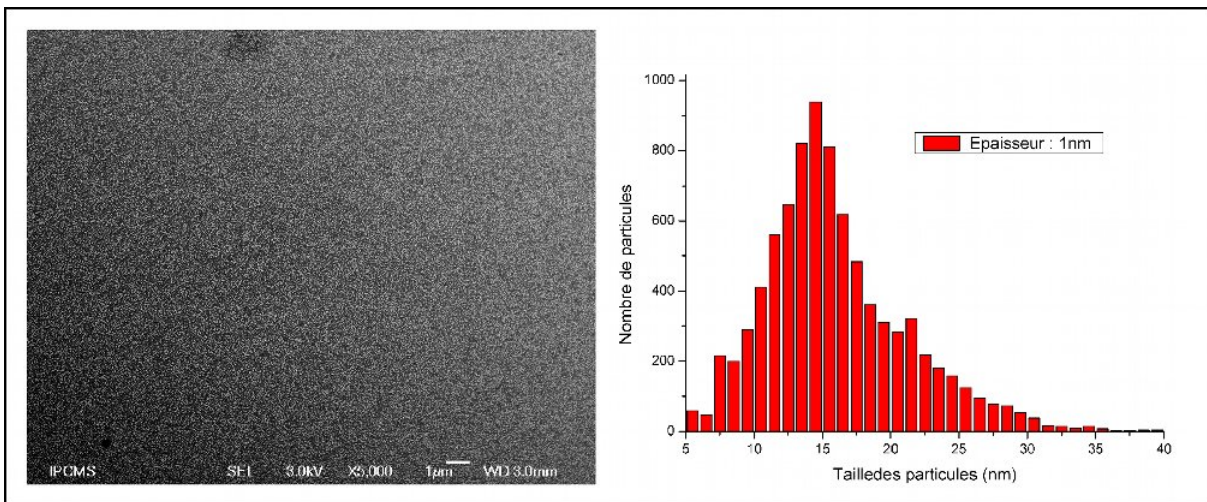


Figure 71 : Nanoparticules d'or sur un substrat en ITO. Taux de couverture du substrat : 20%. Taille moyenne des particules 15nm. Conditions N(-2,3V ; 0,06s) C(-1,2V ; 300s) T(105°C).

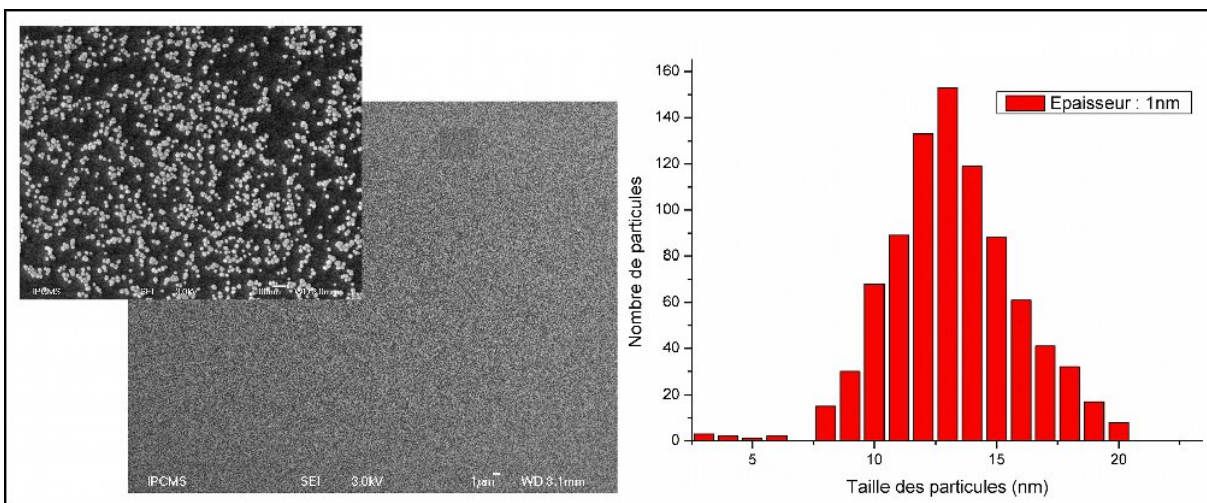


Figure 72 : Nanoparticules d'or sur un substrat en ITO. Taux de couverture du substrat : 19%. Taille moyenne des particules 13nm. Conditions N(-2,4V ; 0,05s) C(-1,2V ; 350s) T(105°C).

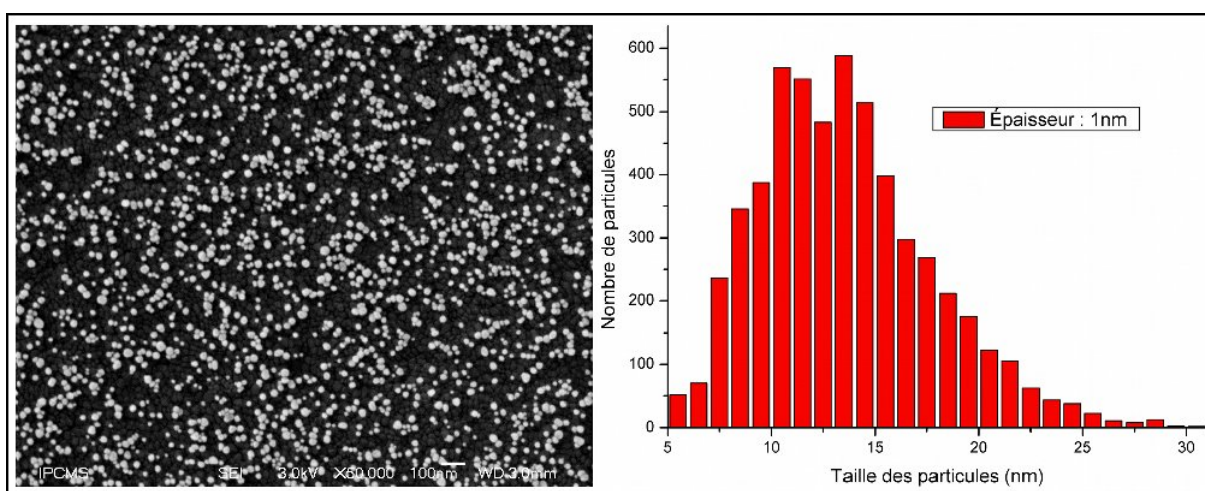


Figure 73 : Nanoparticules d'or sur un substrat en ITO. Taux de couverture du substrat : 21%. Taille moyenne des particules 12nm. Conditions N(-2,6V ; 0,03s) C(-1,3V ; 400s) T(105°C).

Les électrodépositions présentées figures 70 à 72, page 126 ont été réalisées dans des conditions de nucléation et de croissance qui mènent à des taux de couverture d'environ 20% pour des dimensions moyennes de particules comprises entre 13 et 20 nanomètres. Le pulse **N** de chaque expérience a été adapté à la taille de nanoparticule souhaitée afin d'obtenir le taux de couverture visé après réduction.

À fort grandissement, il apparaît que les nanoparticules sont réparties aléatoirement sur le substrat. La densité locale de nucléation varie fortement d'une zone de l'échantillon à l'autre. Toutefois, des observations à faible grandissement révèlent des substrats homogènes. À l'instar des expériences précédentes, les différences maximales de taux de couverture entre deux régions éloignées de la cathode n'excèdent pas 10%.

On peut également remarquer que les nanoparticules électrocristallisées sont de dimensions relativement monodisperses. Cependant, lorsque le potentiel de croissance est dévié de sa valeur idéale, leur distribution de tailles s'élargit (figure 73). L'électrosynthèse de nanoparticules ne peut donc être contrôlée qu'au travers de trois paramètres, toutefois suffisants pour obtenir les valeurs de tailles et de couverture désirées.

V Conclusion

Les dérivés imidazolium cyanométallates que nous avons synthétisés constituent un milieu cristal liquide ionique concentré qui se prête à l'électrodéposition de métaux. Nous avons utilisé avec succès ce matériau pour développer une nouvelle voie de synthèse pour la préparation de nanoparticules de taille et de densité de nucléation contrôlées. Nous avons également démon-

tré qu'il était possible de préparer des surfaces en ITO recouvertes d'une population homogène et très compacte de nanoparticules distinctes. Il est possible de trouver rapidement les conditions de déposition recherchées par une approche d'essais et d'erreurs. Nous avons déjà commencé à appliquer cette méthode à la synthèse de nanoparticules d'argent à partir du précurseur **WD₁₂-Ag** et nous prévoyons d'étendre notre recherche à d'autres métaux de transitions disponibles sous forme de complexe de cyanure. Les études à venir se concentreront sur les possibilités de contrôler la morphologie des nano-objets électrocrystallisés ainsi que sur les tests de nos substrats en catalyse hétérogène.

CONCLUSION

Conclusion Générale

Au cours de ce travail de thèse, nous avons élaboré de nouveaux matériaux mésomorphes aux propriétés ajustables selon une stratégie de synthèse relativement simple et efficace, avec des rendements corrects, adaptés aux sciences des matériaux.

En premier lieu, nous avons montré comment l'introduction de groupements alkoxyphényles en position 1 et 3 d'une unité imidazolium permet d'ajouter des propriétés supramoléculaires au liquide ionique pour former une nouvelle classe de matériaux aux caractéristiques uniques. En particulier, nous avons étudié l'évolution du mésomorphisme selon les modifications structurales apportées à la molécule (longueur de la chaîne aliphatique) en nous appuyant sur une caractérisation complète des phases cristal liquide par microscopie optique à lumière polarisée, calorimétrie différentielle à balayage et diffraction de rayons X.

Suite à ces études, William Dobbs a mis à profit les propriétés ajustables des ces composés pour modifier la partie mésogène des dérivés cationiques, notamment en vue d'abaisser les températures de transition de phase. Des cyanométallates ont ensuite été introduits par échange d'anions, afin de créer de nouveaux cristaux liquides ioniques fonctionnels en vue de l'électrosynthèse de nanoparticules métalliques.

En deuxième partie de thèse, nous nous sommes intéressés à l'électrocristallisation de nanoparticules d'or et d'argent en milieu ionique auto-organisé. Nous avons montré, plus particulièrement, qu'il est possible d'utiliser l'architecture supramoléculaire d'une mésophase pour influencer la morphologie des dépôts obtenus par électroréduction.

Nous avons utilisé avec succès les cristaux liquides ioniques nouvellement formés afin de développer une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules électrocristallisées. Ces études nous ont permis de démontrer que de tels milieux auto-organisés, concentrés en espèce électroactives permettent la synthèse d'assemblées très denses de nanoparticules de tailles semblables, homogènes sur de grandes distances et qui recouvrent entièrement le substrat tout en conservant leur individualité. Ce résultat significatif ouvre en particulier la perspective de préparer des substrats pour la catalyse. Nous avons également démontré qu'il était possible de contrôler la taille des particules de même que leur densité d'implantation sur le substrat au travers de la durée des pulses et de la surtension.

À présent, nous allons nous intéresser à la synthèse d'autres espèces, contenant divers anions métalliques et aux propriétés catalytiques des nanoparticules d'or déjà formées. En outre, nous prévoyons d'explorer les conditions de contrôle de la morphologie des particules par électrocristallisation.

Les cristaux liquides ioniques à base de cyanométallates se sont révélés être des matériaux utiles, adaptés à la synthèse de nanoparticules. Ce sont des milieux aux propriétés particulières, qui présentent des avantages que les solutions aqueuses ou ioniques n'offrent pas. Il est donc important pour la recherche d'essayer de comprendre les processus en jeu lors d'une électrodéposition dans ces milieux ultra concentrés et de découvrir comment se structure l'interface électrode | solution lors de l'application d'un potentiel électrique.

ANNEXE I

SECTION EXPÉRIMENTALE

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX,
SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS IMIDAZOLIUM MÉSOMORPHES

I Solvants et réactifs

All commercially-availables reactants and reagents were purchased from Aldrich, Acros, Flucka or Strem Chemicals and unless otherwise indicated in this experimental section they were used without further purification.

All synthesis that were conducted under inert atmosphere involved freshly dried solvents. Dichloromethane was distilled over CaH_2 and Tetrahydrofurane was dried on NaOH, then distilled over Na + benzophenone.

All column chromatography were performed either on silica gel (Merck 60, 0.04-0.063 μm) or on alumina (Merck aluminium oxyde 90 standard).

II Analyses et mesures

NMR Spectrums

NMR spectroscopy experiments were performed on a *Brucker « Avance 300 » spectrometer*. The resonating frequencies of the ^1H and ^{13}C nuclei are respectively of 300.13 MHz and 75.48 MHz. CDCl_3 was used as solvent for the NMR experiments. Internal calibrations were performed on the solvent signals using $\delta (^1\text{H}) = 7.27 \text{ ppm}$ and $\delta (^{13}\text{C}) = 77 \text{ ppm}$.

In this experimental section, peak attribution are listed in accordance with the following scheme: chemical shift (multiplicity, [integration], attribution, [coupling constant])[†].

Infrared spectrums

Infrared spectrums were obtained from a *Perkin-Elmer « Spectrum One » spectrophotometer* with ATR (Attenuated Transmitted Reflectance) or FT-IR Digilab Excalibur FTS 3000 features. (In the latter setup, IR sample were prepared as KBr disc).

XRD patterns

XRD measurements were performed on three different devices in order to obtain complementary data in the small angles region, between 2 Å to 300 Å. Each of them is equipped with

[†] The chemical shift, symbolised with δ , is expressed in ppm. Multiplicities are listed as s : singlet ; d : doublet ; t : triplet ; q : quintuplet and m : multiplet. The letter J indicates the coupling constants in Hz.

a Cu source (Cu[K_{α1}], λ=1.51 Å) focalised by a quartz monochromator in the transmission Guinier geometry. X-ray samples containing dicyanoaurate and dicyanoargentate derivatives were stamped as discs between two aluminum foils separated by a 175 μm spacer. All other compounds were filled into Lindemann capillaries of 1 mm diameter.

XRD patterns were recorded respectively by curve counter (INEL's CPS120 model) or on image plates (scanned by STORM 820 from Molecular Dynamics with 50 μm resolution).

DSC & TGA measurements

All transition temperatures and enthalpies were measured by differential scanning calorimetry on a DSC Q1000 device from TA Instruments. Heating and cooling cycles were operated at several temperature rates (from 5 °C.min⁻¹ to 1 °C.min⁻¹). The DSC device was calibrated with indium and gallium.

TGA measurements were carried out on a SDTQ 600 apparatus at a scanning rate of 10 °C.min⁻¹.

Polarized optical microscopy studies

Mesomorphic behaviours of the products were studied with a Leitz polarizing microscope equipped with a Mettler FP80 hot-stage and an FP80 central processor.

Elemental Analysis

Elemental analysis were performed either by the Elemental Enalysis department of the University of Strasbourg or by the Central Analytical department of the CNRS (Solaize).

Electrodeposition

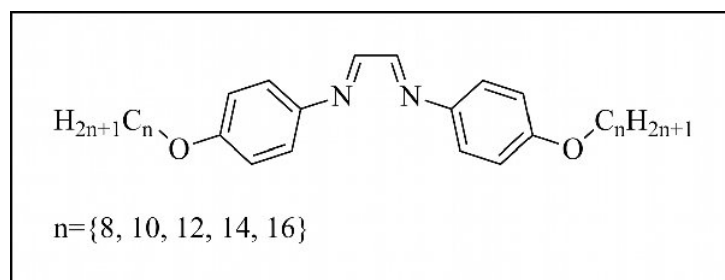
All electrodepositions of nanoparticles were performed with a PGSTAT302 potentiostat/galvanostat purchased from METHROM.

Electrochemical Cells

Electrochemical cells were made with *one side ITO coated float glass* purchased from Delta Technologies, Limited, Intergalactic Headquarters, 13960 North 47th Street, Stillwater, MN 55082-1234 USA.

III Modes opératoires

General procedure for preparation of the bis-immine precursors



The nucleophilic substitution of the bromo alkane with *p*-nitrophenol is achieved following one of the usual procedure, with THF and K_2CO_3 . The advancement of the reaction is monitored by TLC. Purification of the targeted compound is achieved by a silica gel flash chromatography with DCM. Then the reduction of the nitro group into amine by hydrazin occurs in ethanol using a standard experimental setup. Purification of the targeted compound is achieved by a silica gel flash chromatography with DCM. The bis-immine derivative is quickly obtained with 1.1 equivalent of glyoxal in ethanol heated to reflux. Purification of the targeted compound is achieved by filtration using cold ethanol as washing agent.

1,3-bis-(4-octyloxy-phenyl)-3H-imidazol-1-ium trifluoro-methanesulfonate **Im₁₀**

To a mixture of the octyloxy bis-imine (0.521 g, 1.12 mmol) and AgOTf (0.317 g, 1.23 mmol) were added dry CH_2Cl_2 (25 ml) and then chloromethyl pivalate (305 μ l, 2.103 mmol). The mixture was stirred in the dark at 50°C, under an argon atmosphere, for 20 h. The solution was cooled to rt, the mixture was filtered through Celite®, the solvent was evaporated and the crude product was purified by silica gel column chromatography, first with CH_2Cl_2 as eluent and then CH_2Cl_2 -MeOH (95:5). The compound was subsequently crystallised from dichloromethane by addition of hexane. The imidazolium triflate deposited as colorless crystals. (0.413 g, 59%). Elemental analysis: (Found: C 61.36, H 7.25, N 4.44. Requires: C 61.32, H 7.24, N 4.47). IR spectroscopy : ν_{max}/cm^{-1} 3141 and 3102 (C-H aromatic), 2918 and 2852 (C-H aliphatic), 1555

and 1513 (C=N imidazolium), 1266 (OTf). UV-visible spectroscopy: $\lambda_{\text{max}} = 277\text{nm}$, $\epsilon = 16375$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 9.64$ ppm (t, N-CH-N imidazolium, $4J = 1.23$ Hz), 7.67 (d, 2H, N-CH-CH-N imidazolium, $4J = 1.60$ Hz), 7.65 (m, 2H, aromatic, AA' system, $3J = 9.0$ Hz), 7.04 (m, 2H, aromatic, BB' system, $3J=9.0$ Hz), 3.90 (t, 2H, CH₂-O, $3J = 6.60$ Hz), 1.80 (m, 2H, CH₂-CH₂-O), 1.44 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-O), 1.32 (s broad, 16H, aliphatic), 0.90 (t, 3H, CH₃, $3J = 7.0$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 20°C): 14.04 ppm (-CH₃), 22.61, 25.91, 29.03, 29.17, 29.29, 31.76, 68.59 (O-CH₂), 115.90, 120.63 (q, CF₃, $J=320$ Hz) 121.98, 123.39, 124.82, 126.88, 132.35, 160.58.

1,3-bis-(4-decyloxy-phenyl)-3H-imidazol-1-ium trifluoro-methanesulfonate Im₁₀

Yield crystalline solid (4.39g; 82%) ; Elemental Analysis: (Found: C 63.10, H 7.97, N 3.89, S 4.75. Requires: C 63.32, H 7.82, N 4.10, S 4.70.) ; IR spectroscopy: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3143 and 3102 (C-H aromatic), 2917 and 2851 (C-H aliphatic), 1555 and 1513 (C=N imidazolium), 1265 (Otf-). UV-visible spectroscopy: $\lambda_{\text{max}} = 277\text{nm}$, $\epsilon = 21977$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta=9.64$ ppm (t, N-CH-N imidazolium, $4J = 1.56$ Hz), 7.66 (d, 2H, N-CH-CH-N imidazolium, $4J = 1.74$ Hz), 7.65 (m, 2H, aromatic, AA' system, $3J = 6.78$ Hz), 7.03 (m, 2H, aromatic, BB' system, $3J = 6.78$ Hz), 3.97 (t, 2H, CH₂-O, $3J = 6.36$ Hz), 1.80 (m, 2H, CH₂-CH₂-O), 1.43 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-O), 1.29 (s broad, 24H, aliphatic), 0.89 (t, 3H, CH₃, $3J = 6.97$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 20°C): 14.05 ppm (-CH₃), 22.62, 22.85, 25.90, 26.11, 29.04, 29.27, 29.35, 29.52, 31.84, 68.55 (O-CH₂), 115.84, 120.65 (q, CF₃, $J = 320$ Hz), 122.09, 123.30, 126.87, 132.02, 160.49.

1,3-bis-(4-dodecyloxy-phenyl)-3H-imidazol-1-ium trifluoromethanesulfonate Im₁₂

Yield crystalline solid (0.600 g ; 61%) ; Elemental Analysis: (Found: C 64.78, H 8.58, N 4.25, S 3.56%. Requires: C 65.01, H 8.32, N 3.79, S 4.34.) ; IR spectroscopy : $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3141 and 3102 (C-H aromatic), 2917 and 2852 (C-H aliphatic), 1555 and 1513 (C=N imidazolium), 1266 (Otf-). UV-Visible spectroscopy: $\lambda_{\text{max}} = 276\text{nm}$, $\epsilon = 18400$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 9.59$ ppm (t, N-CH-N imidazolium, $4J = 1.65$ Hz), 7.67 (d, 2H, N-CH-CH-N imidazolium, $4J = 1.60$ Hz), 7.64 (m, 2H, aromatic, AA' system, $3J = 9.0$ Hz), 7.01 (m, 2H, aromatic, BB' system, $3J=9.0$ Hz), 3.95 (t, 2H, CH₂-O, $3J = 6.6$ Hz), 1.79 (m, 2H, CH₂-CH₂-O), 1.43 (m, 2H,

CH₂-CH₂-CH₂-O), 1.28 (s broad, 32H, aliphatic), 0.89 (t, 3H, CH₃, 3J = 7.0 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20°C): 14.10 ppm (-CH₃), 22.69, 25.97, 29.10, 29.36, 29.41, 29.60, 29.63, 29.65, 29.68, 31.92, 68.65 (O-CH₂), 120.68 (q, CF₃, J = 320 Hz), 122.02, 123.44, 126.86, 132.40, 160.64.

1,3-bis-(4-tetradecyloxy-phenyl)-3H-imidazol-1-ium trifluoro-methanesulfonate Im₁₄

Yield crystalline solid (0.479g ; 58%) ; Elemental Analysis: (Found: C 66.35, H 8.77, N 3.48, S 4.17. Requires: C 66.47, H 8.75, N 3.52, S 4.03.) ; IR Spectroscopy: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3143 and 3101 (C-H aromatic), 2917 and 2850 (C-H aliphatic), 1555 and 1513 (C=N imidazolium), 1265 (Otf-). UV-visible spectroscopy: λ_{\max} = 277nm, ϵ = 27047. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20°C): δ = 9.64 ppm (t, N-CH-N imidazolium, 4J = 1.74 Hz), 7.66 (d, 2H, N-CH-CH-N imidazolium, 4J = 1.70 Hz), 7.64 (m, 2H, aromatic, AA' system, 3J = 7.02 Hz), 7.03 (m, 2H, aromatic, BB' system, 3J = 6.99 Hz), 3.97 (t, 2H, CH₂-O, 3J = 6.57 Hz), 1.80 (m, 2H, CH₂-CH₂-O), 1.43 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-O), 1.27 (s broad, 40H, aliphatic), 0.88 (t, 3H, CH₃, 3J = 7.02 Hz).

1,3-bis-(4-hexadecyloxy-phenyl)-3H-imidazol-1-ium trifluoro-methanesulfonate Im₁₆

Yield crystalline solid (0.376 g; 34%) ; Elemental analysis: (Found: C 67.75, H 8.98, N 3.39. Requires: C 67.73, H 9.12, N 3.29.) ; IR spectroscopy: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3141 and 3102 (C-H aromatic), 2918 and 2852 (C-H aliphatic), 1555 and 1513 (C=N imidazolium), 1266 (OTf-). UV-visible spectroscopy: λ_{\max} = 277nm, ϵ = 18438. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20°C): δ = 9.72 ppm (t, N-CH-N imidazolium, 4J = 1.53 Hz), 7.65 (d, 2H, N-CH-CH-N imidazolium, 4J = 1.53 Hz), 7.67 (m, 2H, aromatic, AA' system, 3J = 7.03 Hz), 7.03 (m, 2H, aromatic, BB' system, 3J=7.0 Hz), 3.99 (t, 2H, CH₂-O, 3J = 6.57 Hz), 1.81 (m, 2H, CH₂-CH₂-O), 1.41 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-O), 1.27 (s broad, 40H, aliphatic), 0.89 (t, 3H, CH₃, 3J = 7.0 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20°C): 14.06 ppm (-CH₃), 22.64, 25.91, 29.02, 29.31 29.53, 29.60, 29.57, 29.66, 31.87, 68.65 (O-CH₂), 116.05, 121.82, 123., 126.78, 132.26, 160.80.

Palladium (II) carbene complexe of Im₁₀

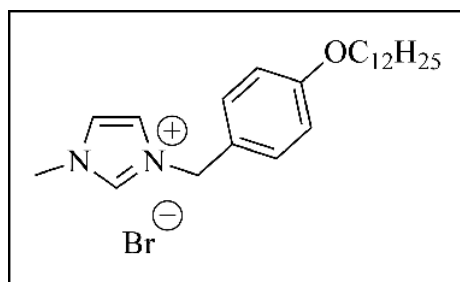
(250.0 mg, 0.367 mmol), Pd(OAc)₂ (41.2 mg, 0.183 mmol), NaI (55.0 mg, 0.367 mmol) were suspended in THF (15 mL). tBuOK (41.1 mg, 0.367 mmol) was added to the suspension under nitrogen. The resulting solution was stirred for 1.5 days at 40 °C. After evaporation of the solvent, the residue was extracted with dichloromethane/water. After drying the DCM layer over

Na₂SO₄ and evaporating it to dryness, the orange solid was purified by flash column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/pentane). Yield: 116 mg, 44 %. RMN ¹H(CDCl₃): δ = 7.51 ppm (4H, d, J = 8.9 Hz); 6.96 (2H, s); 6.75 (4H, d, J = 8.9 Hz); 4.05 (4H, t, J = 6.6 Hz), 1.86 (4H, m); 1.53-1.26 (28H, m); 0.89 (6H, t, J = 6.7 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 167.0 (Ccarbene), 158.5 (Cq), 133.0 (Cq), 127.8 (CH), 123.8 (CH), 114.5 (CH), 68.2, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.2, 22.7, 14.1 (CH₃). Elemental analysis. Calc.: C, 59.0; H, 7.3; N, 3.9. Found: C, 58.95; H, 7.45; N, 3.80.

General Procedure for the Suzuki-type Coupling Reactions

Palladium acetate (1-2.5 mol%), imidazolium salt (2-5 mol%), Cs₂CO₃ (652 mg, 2 mmol) and phenylboronic acid (183 mg, 1.5 mmol) were added to a small Schlenk tube under nitrogen. Dioxane (3 mL) and the arylhalide (1 mmol) were then added and the mixture was heated in an oil bath at 80°C. At the conclusion of the reaction, the reaction mixture was cooled and analyzed by GC-MS.

1-(4-dodecyloxybenzyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium bromide WD₁₂



The reaction was carried out under Argon atmosphere. 3-(alkyloxyphenyl)-methanol and thionyl bromide were dissolved in dry DCM. The advancement of reaction was monitored by TLC until no more alcohol was observed. Then, the solvent was removed under vacuo and the crude 1-bromomethyl-3-hexyloxybenzene was used directly without further purification. This bromo derivative and freshly distilled 1-methylimidazole were stirred in THF during two days. After evaporation to dryness, the residue was purified by one flash chromatography on silica gel column (elution DCM/MeOH, MeOH 0% to 9%) followed by one flash chromatography on alumina gel column (elution DCM/MeOH, MeOH 3% to 8%) or by a recrystallisation in the mixture media DCM/EtO₂.

A₃: 8.2 g (28 mmol), Thionyl bromide: 2.25 mL (28 mmol), Dichloromethane: 80 mL, N-methylimidazole: 2.3 mL (28 mmol), Tetrahydrofurane: 80 mL, Yield: 10.8 g, 24,6 mmol (88%)

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃), : δ = 0.88 (t, 3 H, ³J (H,H) = 6.9 Hz, CH₃ aliphatic chain); 1.27 (br s, 16 H, CH₂ aliphatic chain); 1.44 (m, 2 H, CH₂ aliphatic chain); 1.78 (q, 2 H, ³J (H,H) = 6.9 Hz, O-CH₂-CH₂); 3.95 (t, 2 H, ³J (H,H) = 6.5 Hz, OCH₂); 4.08 (s, 3 H, CH₃-N); 5.47 (s, 2 H, N-CH₂-Ph); 6.91 (d, 2 H, ³J (H,H) = 8.6 Hz, CH phenyl); 7.09 (m, 1 H, CH imidazolium); 7.13 (m, 1 H, CH imidazolium); 7.40 (d, 2 H, ³J (H,H) = 8.6 Hz, CH phenyl); 10.89 (s, 1 H, N-CH-N).

¹³C NMR (75 MHz; CDCl₃ {H}) δ = : 13.86 (CH₃ aliphatic chain); 22.42 ; 25.76 ; 28.92 ; 29.08 ; 29.15 ; 29.31 ; 29.34 ; 29.36 ; 29.40 ; 31.64 (CH₂ aliphatic chain); 36.52 (N-CH₃); 52.56 (N-CH₂-Ph); 67.90 (O-CH₂); 114.94 (CH phenyl); 121.58 ; 123.47 (CH imidazolium); 124.61 (C phenyl); 130.39 (CH phenyl); 136.54 (N-CH-N); 159.71 (C phenyl).

IR: λ_{max}/cm⁻¹ 3133 (C-H aromatic), 2919 and 2850 (C-H aliphatic), 1513 (C=C aromatic), 1248 (aromatic ether).ESI-MS : [M⁺] = 357.2 m/z ; [M⁺]-MIm = 275.2 m/z (MIm : N-methylimidazole) ; Elemental analysis (%) calcd for C₂₃H₃₇BrN₂O: C, 63.15; H, 8.5; N, 6.4; found: C, 62.7; H, 8.55; N, 6.45

General procedure for dicyanoaurate and dicyanoargentate anion metathesis.

Potassium salt of our desired anion was dissolved in water and added to an aqueous solution of a 1-(4-alkyloxybenzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium bromide. A precipitation of the desired imidazolium occurred immediately. The reaction was stirred during a couple of hours. After a centrifugation the solvent was eliminated and the crude product was washed two times with water. The product was finally obtained pure by a crystallisation on a mixture of dichloromethane and diéthylether.

1-(4-dodecyloxybenzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium dicyanoaurate **WD₁₂-Au**

Potassium dicyanoaurate: 0.164 g (0.57 mmol), 1-(4-dodecyloxybenzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium bromide : 0.250 g (0.57 mmol), water : 10 mL, Yield : 0.275 g, 0.46 mmol (80%).

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δ = 0.89 (t, ³J (H,H) = 6.6 Hz, 3 H, CH₃ aliphatic chain); 1.27 (br s, 16 H, CH₂ aliphatic chain); 1.43 (m, 2 H, CH₂ aliphatic chain); 1.80 (q, ³J (H,H) = 6.8 Hz, 2 H, O-CH₂-CH₂); 3.98 (t, ³J (H,H) = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂); 4.03 (s, 3 H, CH₃-N); 5.31 (s, 2 H, N-CH₂-Ph); 6.97 (d, ³J (H,H) = 8.6 Hz, 2 H, CH phenyl); 7.24-7.26 (m, 2 H, CH imidazolium); 7.35 (d, ³J (H,H) = 8.6 Hz, 2 H, CH phenyl); 8.77 (s, 1 H, N-CH-N).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 {H}) δ = 14.11 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$ aliphatic chain); 22.67 ; 26.00 ; 29.14 ; 29.33 ; 29.38 ; 29.56 ; 29.59 ; 29.62 ; 29.65 ; 31.90 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ aliphatic chain); 37.05 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 53.70 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Ph); 68.29 ($\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 115.65 ($\underline{\text{C}}\text{H}$ phenyl); 122.26 ; 122.99 ($\underline{\text{C}}\text{H}$ imidazolium); 123.74 ($\underline{\text{C}}$ phenyl); 130.82 ($\underline{\text{C}}\text{H}$ phenyl); 135.50 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{N}$); 151.17 ($\underline{\text{C}}\text{N}$); 160.47 ($\underline{\text{C}}$ phenyl).

IR: $\lambda_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3101 (C-H aromatic), 2916 and 2846 (C-H aliphatic), 2140 (CN), 1515 (C=C aromatic), 1256, 1249 (aromatic ether). Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{AuN}_4\text{O}$: C, 49.5; H, 6.15; N, 9.2 ; found C, 49.1; H, 6.3; N, 8.9

3₁₂b: 1-(4-dodecyloxybenzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium dicyanoargentate WD₁₂-Ag

Potassium dicyanoargentate: 0.467 g (2.35 mmol), 1-(4-dodecyloxybenzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium bromide : 1.03 g (2.35 mmol), water : 50 mL, Yield : 1.22 g, 2.16 mmol (92%)

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3) δ = 0.89 (t, ^3J (H,H) = 6.6 Hz, 3 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ aliphatic chain); 1.27 (br s, 16 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ aliphatic chain); 1.43 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ aliphatic chain); 1.76 (q, ^3J (H,H) = 6.8 Hz, 2 H, $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 3.98 (t, ^3J (H,H) = 6.6 Hz, 2 H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 4.03 (s, 3 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{N}$); 5.31 (s, 2 H, $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Ph}$); 6.97 (d, ^3J (H,H) = 8.6 Hz, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}$ phenyl); 7.24-7.26 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}$ imidazolium); ; 7.35 (d, ^3J (H,H) = 8.6 Hz, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}$ phenyl); 9.05 (s, 1 H, $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{N}$).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 {H}) δ = 14.09 (CH_3 aliphatic chain); 22.65 ; 25.99 ; 29.13 ; 29.31 ; 29.37 ; 29.54 ; 29.57 ; 29.60 ; 29.63 ; 31.88 (CH_2 aliphatic chain); 36.95 ($\text{N}-\text{CH}_3$); 53.52 ($\text{N}-\text{CH}_2$ -Ph); 67.26 ($\text{O}-\text{CH}_2$); 115.57 (CH phenyl); 122.08 ; 123.38 (CH imidazolium); 123.42 (C phenyl); 123.65 (CH imidazolium); 130.60 (CH phenyl); 136.14 ($\text{N}-\text{CH}-\text{N}$); 144.74 (CN); 160.37 (C phenyl).

IR: $\lambda_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3154 (C-H aromatic), 2915 and 2846 (C-H aliphatic), 2131 (CN), 1515 (C=C aromatic), 1255, 1248 (aromatic ether). Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{AgN}_4\text{O}$: C, 58.0; H, 7.2; N, 10.8; found C, 57.9 ; H, 7.4; N, 10.1

ANNEXE II

PUBLICATIONS

1. *A new liquid crystal compound based on an ionic imidazolium salt*
J.-M. Suisse, L. Douce, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maise-François, R. Welter, *Tet. Lett.*, **2005**, 46(25), 4303-4305
2. *Electrodeposition of Silver Particles and Gold Nanoparticles from Ionic Liquid-Crystal Precursors*
W. Dobbs, J.-M. Suisse, L. Douce, R. Welter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45(25), 4179-4182
3. *Liquid Crystal Imidazolium Salts: Towards Materials for Catalysis and Molecular Electronics*
J.-M. Suisse, L. Douce, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maise-François, R. Welter, Y. Miyake, Y. Shimizu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 24, 3899-3905

A new liquid crystal compound based on an ionic imidazolium salt

Jean-Moïse Suisse,^a Stéphane Bellemin-Lapponnaz,^b Laurent Douce,^{a,*}
Aline Maise-François^b and Richard Welter^c

^a*Groupe des Matériaux Organiques, Institut de Physique et Chimie des Matériaux, UMR 46 au CNRS, 23 rue du Loess, F-67037 Strasbourg Cedex, France*

^b*UMR CNRS 7513, Université Louis Pasteur, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France*

^c*Laboratoire DECMET, UMR CNRS 7513, Université, Louis Pasteur, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France*

Received 6 April 2005; revised 21 April 2005; accepted 25 April 2005

Abstract—The preparation of 1,3-bis-(4-dodecyloxy-phenyl)-3*H*-imidazol-1-ium trifluoro-methanesulfonate is described from the 4-dodecyloxy phenylamine derivative. This new imidazolium salt exhibits a lamellar liquid crystal mesophase between 119 and 172 °C. The Smectic A phase has been characterised by polarising optical microscopy, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. In addition the lamellar crystallographic structure obtained on single crystal is reported and corroborated the self-assembly of molecules in the mesomorphic state.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Convergence of the two distinct fields of ionic liquid and liquid crystal chemistry could lead to a vast new range of materials for research and industry. Interest in this has been driven in large part by the views that ionic liquids have potential, especially as green solvents for organic reactions¹ and that liquid crystals are systems, which provide self-organised orientational ordering at the nanometric level.² The association of order and mobility opens the door to investigations, for example, of reactions in ordered solvents in the hope of obtaining better selectivity and of improved performance in electronic devices based on the transport of ions³ or electrons.⁴ Recently, solvents based on imidazolium salt have been used with success in dye-sensitised solar cells⁵ and light-emitting electrochemical cells,⁶ and to prepare gold nanoparticles or nanorods.⁷ Despite growing interest in the properties of ionic liquids, which are frequently based on imidazolium compounds, very little is known of systems in which such liquids also form liquid crystals.⁸

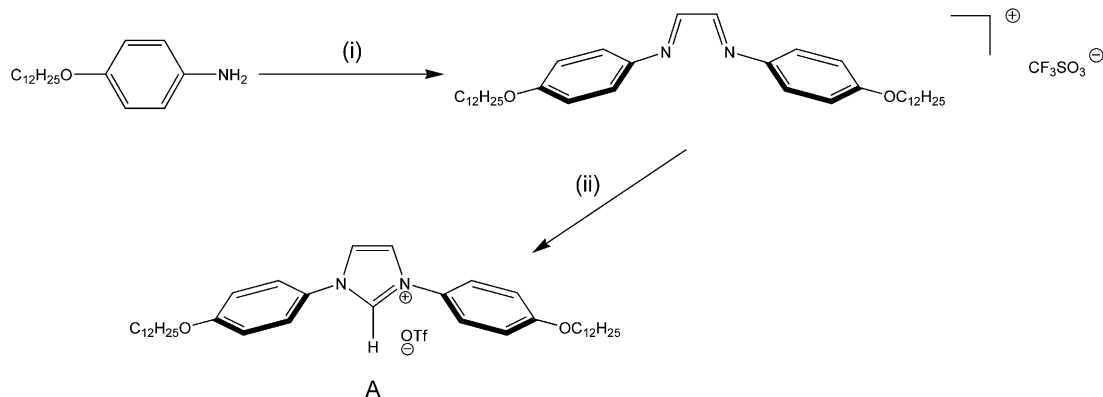
Herein, we wish to report that the introduction of alkyl chains on aryl substituents can cause imidazolium precursors of *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) to exhibit

liquid crystal properties. *N*-heterocyclic carbenes as ligands in coordination chemistry have recently received growing interest because of their electronic properties comparable to phosphine ligands.⁹ In contrast, imidazolium precursors of NHCs have received less attention but these cationic molecules are potentially useful in the search of liquid crystalline ionic liquids.

Compound **A**¹⁰ was obtained in a two-step procedure from aniline derivative (Scheme 1). Condensation with glyoxal followed by treatment with chloromethyl pivalate in the presence of one equivalent of silver triflate gave the corresponding imidazolium salt **A** in 60% yield.¹¹ The triflate salt is air stable and could be purified by column chromatography on silica. The CH (imidazolium) proton appears in the ¹H NMR spectrum at 9.64 ppm as a triplet with a ⁴*J*_{HH} = 1.65 Hz. Single crystals of **A**¹² suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a CH₂Cl₂ solution. The molecular structure is shown in Figure 1a/b. The solid state array is formed by interdigitation of the extended but smoothly curved, approximately 29 Å long molecules. The most interesting feature of this array is its lamellar structure, in which the layers are separated by *d*₁ = 29.2 Å. Another repeating distance, *d*₂ = 9.0 Å, is due to the packing of the imidazolium entities. The rigid rings as well as the anions are fully segregated from the flexible chains. Clearly, the observed arrangements favour liquid crystalline properties.

Keywords: Imidazolium salt; Liquid crystals; Mesophase; Self-assembly.

* Corresponding author. Tel.: +33 388 107 107; fax: +33 388 107 246; e-mail: laurent.douce@ipcms.u-strasbg.fr



Scheme 1. Reagents and conditions: (i) glyoxal, ethanol reflux; (ii) AgOTf, chloromethyl pivalate; CH_2Cl_2 48 h under inert atmosphere.

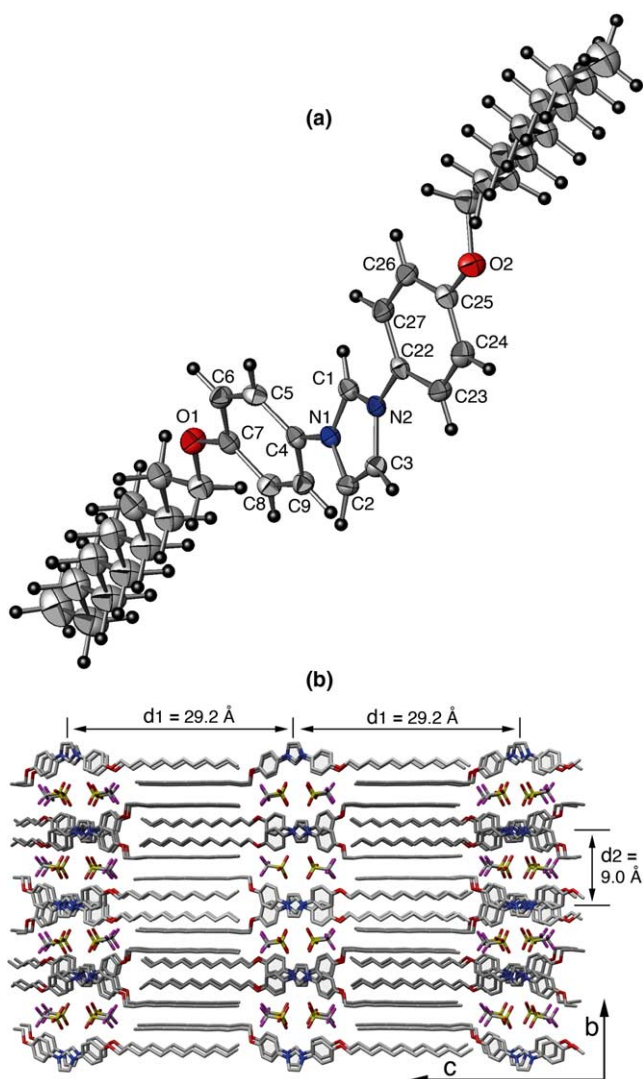


Figure 1. (a) ORTEP drawing of imidazolium compound A (50% thermal ellipsoids). (b) Packing of molecules A in the crystal. We observe a segregation between the rigid part and the alkyl tails. The alkyl tails connect the layers by their interdigitation.

The mesomorphic behaviour and phase transition temperatures were characterised by polarising optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC) and powder X-ray diffractometry (XRD). The DSC thermo-

grams of compound, recorded from 50 to 190 °C, show two sharp peaks. One, at 119 °C ($\Delta H = 53.75$ kJ/mol), corresponds to the melting of the crystal into a liquid crystalline phase, whereas the other, at 177 °C ($\Delta H = 2.71$ kJ/mol), can be attributed to clearing of the liquid crystal into an isotropic melt. The reverse transitions, induced by cooling, take place at 172 °C ($\Delta H = 2.80$ kJ/mol) and, with a hysteresis of ~ 20 °C, at 96 °C ($\Delta H = 54.75$ kJ/mol). The high stability of the compound was demonstrated by the absence of significant perturbation of the DSC patterns following several heating–cooling cycles. The optical textures observed during slow cooling from the isotropic melt showed the emergence of a Smectic A phase (appearance of Bâtonnet rods, turning into wide, fan-like, focal-conic textures) (Fig. 2).

The Smectic structure of the liquid crystal phase was confirmed by XRD studies. The X-ray pattern (Fig. 3a) of the Smectic A form recorded at 119 °C contains a diffuse band at 4.6 Å (wide angle), which shows that the alkyl chains have a liquid-like structure and are segregated from the aromatic cores. However, the presence of two sharp reflections at 30.89 and 15.26 Å (small angle) in a ratio of 1:2 indicates unambiguously the presence of layers.

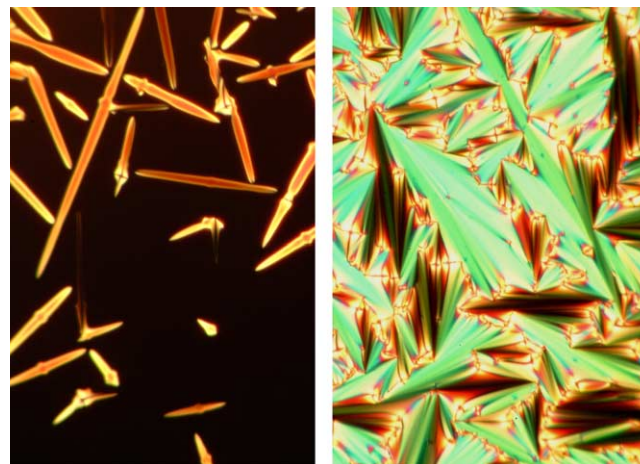


Figure 2. (Left) Corresponding when the Smectic A emerges as batonnet from the isotropic liquid. (Right) Typical texture of Smectic A phase with fan-like, focal-conic and positive units.

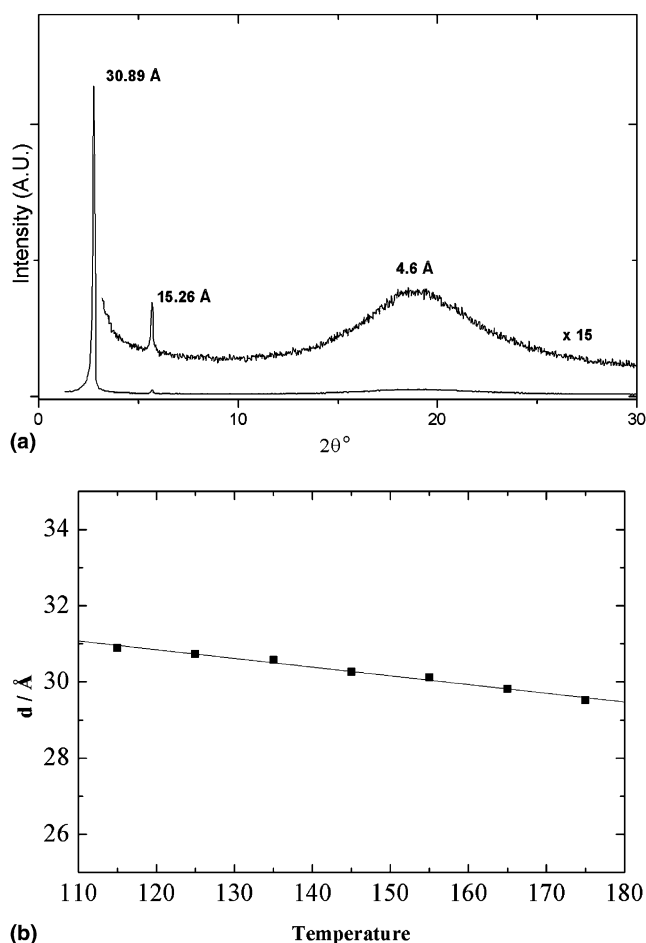


Figure 3. (a) Powder X-ray diffraction pattern of compound A in the liquid crystal state ($T = 119\text{ }^{\circ}\text{C}$). For clarity, the intensity at Bragg angles $2\theta > 3^{\circ}$ is multiplied 15-fold. (b) Temperature dependence of the layer thickness of the Smectic A.

Additionally, we have investigated the temperature dependence of the layer thickness of the Smectic A phase as a function of the temperature (Fig 3b). The spacing of the layer found in the liquid crystal state (around 31 Å) compares well with that (29.2 Å) in the X-ray structure of the crystal recorded at 173 K.

In conclusion, we report a fully characterised new mesomorphic compound based on an imidazolium unit. We are now investigating the ability of this compound to form thermotropic complexes with, for example, palladium(II). We are also attempting to introduce different tails and anions in order to obtain room-temperature ionic liquid crystals.

Acknowledgements

We are especially grateful to Dr. D. Guillon for the critical evaluation of this manuscript, we also thank Dr. A. De Cian for the x-ray diffraction studies. This work was supported by the Institute for Physics and Chemistry of Materials Strasbourg (I.P.C.M.S.).

References and notes

- Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- Goodby, J. W.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, V.; Demus, D. *Handbook of Liquid Crystals*; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- (a) Kato, T. *Science* **2002**, *295*, 5564, pp 2313–2556; (b) Yoshio, M.; Mukai, T.; Kanie, K.; Yoshizama, M.; Ohno, H.; Kato, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 351–354.
- Yoshio, M.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 994–995.
- Wang, P.; Zakeeruddin, S. H.; Moser, J.-E.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13280–13285.
- Yang, C.; Sun, Q.; Qiao, J.; Li, Y. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12981–12988.
- (a) Wei, G.-T.; Yang, Z.; Lee, C.-Y.; Yang, H.-Y.; Wang, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5036–5037; (b) Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Ribierio-Teixeira, S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738–4742.
- (a) Bowlas, C. J.; Bruce, D. W.; Seddon, K. R. *Chem. Commun.* **1996**, 1625–1626; (b) Lee, K. M.; Lee, C. K.; Lin, I. J. B. *Chem. Commun.* **1997**, 899–900; (c) Lee, C. K.; Huang, H. W.; Lin, I. J. B. *Chem. Commun.* **2000**, 1911–1912; (d) Lee, C. K.; Chen, J. C. C.; Lee, K. M.; Liu, C. W.; Lin, I. J. B. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1237–1242.
- (a) Arduengo, A. J., III. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913; (b) Arduengo, A. J.; Bannenberg, T. *The Strem Chem.* **2002**, *19*, 1–12.
- Full synthetic details will be given elsewhere. The new compound was characterised by NMR and elemental analyses. To a mixture of bis-imine (0.770 g, 1.33 mmol) and AgOTf (0.446 g, 1.73 mmol) were added dry CH_2Cl_2 (15 ml) and then chloromethyl pivalate (310 μl , 2.13 mmol). The Schlenk tube was stirred in dark at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, under argon atmosphere, for 20 h. The solution was cooled to rt, the mixture was filtered through Celite, the solvent was evaporated and the crude product was purified by silica gel column chromatography first with CH_2Cl_2 as eluent and then CH_2Cl_2 -MeOH (20:1). The compound was subsequently crystallised from dichloromethane by addition of hexane. The imidazolium triflate deposited as colorless crystals (0.600 g, 8.12 mmol, 61%). Anal. Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{61}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ ($M_r = 738.98$): C 65.01, H 8.32, N 3.79, S 4.34. Found: C 64.78, H 8.58, N 3.56, S 4.25. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 9.59 (t, N-CH-N imidazolium, $^4J = 1.65$ Hz), 7.67 (d, 2H, N-CH-CH-N imidazolium, $^4J = 1.6$ Hz), 7.64 (m, 2H, aromatic, AA' system, $^3J = 9.0$ Hz), 7.01 (m, 2H, aromatic, BB' system, $^3J = 9.0$ Hz), 3.95 (t, 2H, CH_2 -O, $^3J = 6.6$ Hz), 1.79 (m, 2H, CH_2 -CH₂-O), 1.43 (m, 2H, CH_2 -CH₂-CH₂-O), 1.28 (s broad, 32H, aliphatic), 0.89 (t, 3H, CH_3 , $^3J = 7.0$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ 14.10 ppm ($-\text{CH}_3$), 22.69, 25.97, 29.10, 29.36, 29.41, 29.60, 29.63, 29.65, 29.68, 31.92, 68.65 (O-CH₂), 115.95, 122.02, 122.81, 123.44, 126.86, 132.40, 160.64.
- Glorius, F.; Altenhoff, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. *Chem. Commun.* **2002**, 2704–2705.
- Crystal data for A: $\text{C}_{40}\text{H}_{61}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$, $M_w = 738.98$ g, monoclinic; $a = 8.860(1)$ Å, $b = 17.452(3)$ Å, $c = 25.969(5)$ Å, $\beta = 90.54(5)^{\circ}$, $V = 4015.3$ Å³, $T = 173$ K, C, space group $P2_1/a$ (no. 14), $Z = 4$, $D_c = 1.222$ g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.138$ mm⁻¹, a total of 27,812 reflections, $1.41^{\circ} < \theta < 29.97^{\circ}$, 11,644 independent reflections with 5887 having $I > 2\sigma(I)$, 460 parameters, final results: $R_1 = 0.09$; $R_w = 0.19$, Goof = 1.078, maximum residual electronic density = 0.281 e⁻ Å⁻³. CCDC reference number 249105.

DOI: 10.1002/anie.200600929

Electrodeposition of Silver Particles and Gold Nanoparticles from Ionic Liquid-Crystal Precursors**

William Dobbs, Jean-Moïse Suisse, Laurent Douce,*
 and Richard Welter

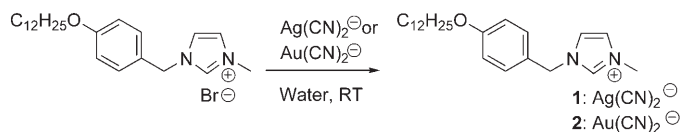
Dedicated to Stéphane Bellemin-Lapponnaz

The convergence of two distinct fields of ionic liquid chemistry, those of imidazolium salts and liquid crystals, could lead to a vast range of new materials.^[1] Uniting the properties of imidazolium derivatives, which have low melting points, low volatility, nonflammability, high chemical and radiochemical stability, tunable conductivity, and wide electrochemical windows, with those of liquid crystals, which have many forms of labile macroscopic ordering, raises fascinating prospects.^[1,2] A particular challenge is the synthesis of nanoparticles of controllable form for applications in electronics, catalysis, and materials science.^[3] Solvents based on imidazolium and pyridinium salts have been successfully used to prepare and stabilize gold nanoparticles or nanorods, for example, but the literature concerning mesomorphic pyridinium and imidazolium salts incorporating metalloanions is very limited.^[4–8] A significant recent report is the use of an ionic liquid crystal, *N*-dodecylpyridinium tetrachlorocuprate(II), mixed with the hydrophobic reducing agent 6-*O*-palmitoyl ascorbic acid, as a template to synthesize copper(I) chloride nanoplatelets.^[9]

We now present a strategy for a more versatile exploitation of liquid-crystal template effects, which is illustrated by the electrolysis of imidazolium liquid crystals containing dicyanoargentate(I) and dicyanoaurate(I) anions to produce silver and gold nanoparticles. The key to this approach is the coupling of the self-organization of the imidazolium metallate

to the use of electrochemical reduction, the latter providing the means to control the particle size and form of the electrodeposited metals by variation of parameters such as the potential and the current density.

Many mesomorphic imidazolium salts can be readily prepared by simple metathesis reactions involving precipitation from aqueous solutions containing the appropriate anions. In investigating this chemistry, we sought to use anions incorporating transition metals to endow the products with properties such as redox activity and variable conductivity. Thus, we have synthesized dicyanoargentate(I) (**1**) and dicyanoaurate(I) (**2**) derivatives of 3-(4-dodecyloxybenzyl)-1-methyl-1*H*-imidazolium in good yield (over 80%) from the bromide starting material (Scheme 1).^[10] Both complex salts are highly insoluble in water and are isolated in pure form by simply washing the reaction precipitates with water.



Scheme 1. Precipitation of **1** and **2** from water.

Compounds **1** and **2** were characterized by ¹H NMR, ¹³C{¹H} NMR, and FT-IR spectroscopy, and elemental analysis. Distinctive signals assigned to the CH group at the 2-position of the imidazolium ring appear in the ¹H NMR spectra of **1** and **2** at $\delta = 9.05$ and 8.77 ppm, and in their ¹³C{¹H} NMR spectra at $\delta = 136.14$ and 135.50 ppm, respectively. The IR spectra of **1** and **2** show typical cyanometallate vibrations at $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2131$ and 2140 cm⁻¹, respectively.^[11]

Single crystals of **1** and **2** were obtained by the slow diffusion of ether into dichloromethane solutions, and the structures of the compounds were determined by X-ray diffraction (see Supporting Information). As the crystal structures of **1** and **2** are isotypic, we only describe that of **2**, which is shown in Figure 1. In the cation, the *n*-alkyl chains and the phenyl groups are approximately orthogonal ($87(1)^\circ$) to the plane of the imidazolium ring.

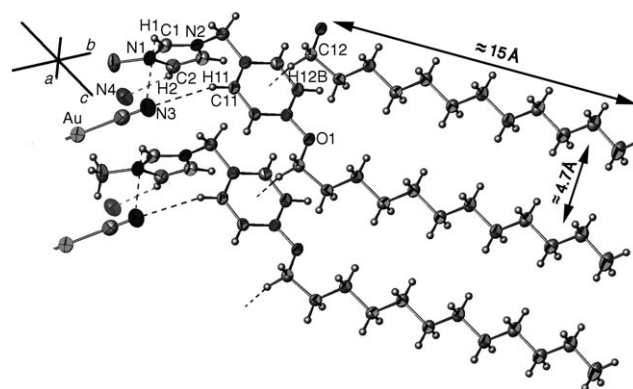


Figure 1. ORTEP representation of part of the crystal structure of **2**. Dashed lines indicate nonclassical hydrogen bonds. Thermal ellipsoids enclose 50% of the electron density.

[*] W. Dobbs, J.-M. Suisse, Dr. L. Douce
 Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
 Groupe des Matériaux Organiques
 UMR 7504, CNRS-Université Louis Pasteur
 BP 43, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2 (France)
 Fax: (+33) 388-107-246
 E-mail: Laurent.Douce@ipcms.u-strasbg.fr

Prof. R. Welter
 Laboratoire DECOMET
 UMR 7177-LC003, CNRS-Université Louis Pasteur
 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg Cedex (France)

[**] We are especially grateful to Dr. J. Harrowfield for the critical evaluation of the manuscript. We also thank A. De Cian and B. Heinrich for the X-ray diffraction studies, and J. Faerber for the scanning electron micrographs. This work was supported by the Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, the Université Louis Pasteur, and NANORGYSOL A.N.R.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

The packing in the crystal structure can be described as a pseudo-lamellar system with a stacking direction along the *c* axis (Figure 2). Nonclassical hydrogen bonds (N4...H2–C2, N3...H1–C1, and N3...H11–C11) associate the $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$

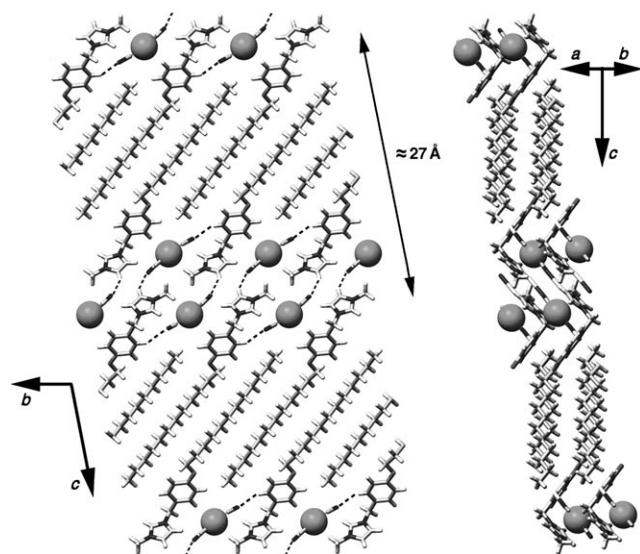
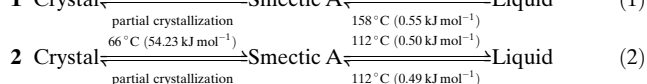
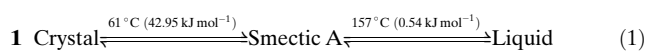


Figure 2. Two views of the crystal structure of **2**. Dashed lines indicate nonclassical hydrogen bonds. Au spheres; C, H, N, O rods.

anion with the rigid imidazolium and phenyl rings of the cation (Figure 1). Moreover, a C–H... π interaction occurs between C12–H12B and the phenyl ring (the distance between H12B and the centroid of the ring is 2.76 Å). The rigid phenyl and imidazolium rings form a unit of approximately 7 Å in length. These units, together with the $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ anions, comprise layers that are completely segregated by the flexible chains of approximately 15 Å in length. The layers are stacked along the *c* axis at a repeat distance of approximately 27 Å (Figure 2).

The formation of true crystals of **1** and **2** at ambient temperatures is not unexpected, since the balance of factors influencing crystallinity and mesomorphism is subtle. The amphiphilic character of these materials leads, however, to the expectation that mesomorphism should be exhibited at higher temperatures.

The mesomorphic behavior and phase-transition temperatures of **1** and **2** were characterized by polarizing optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC), and powder X-ray diffraction (XRD). The DSC thermograms registered upon heating and cooling reveal for both **1** and **2** the presence of two sharp peaks indicative of reversible first-order phase transitions. The first peak (at low temperature with a large enthalpy change) is related to the appearance of a liquid-crystal phase, while the second peak is due to its melting into an isotropic liquid. These observations can be summarized by Equations (1) and (2), in which the phase-transition temperatures and enthalpy changes are indicated.



The optical textures observed upon slow cooling from the isotropic melt show the emergence of a typical smectic-A phase: initially bâtonnets (rods) appear, and these turn into focal conic structures (Figure 3).

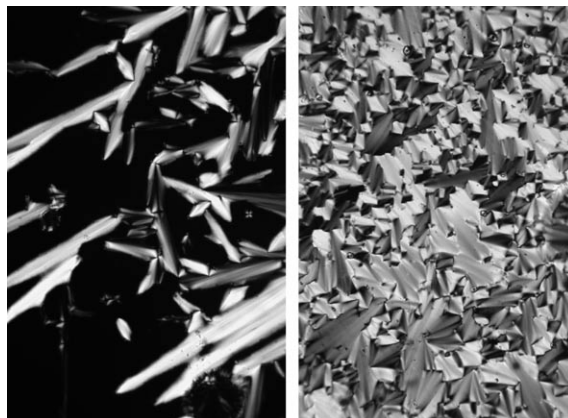


Figure 3. Polarizing optical microscope images of the smectic-A phase of **2**. Upon formation of the liquid-crystal phase, rods (left) initially appear, followed by focal conic structures (right).

The lamellar arrangement of the liquid-crystal phase was also established by XRD. Because of the high X-ray mass attenuation coefficients of gold and silver atoms, we prepared thin films of **1** and **2** between two mica slides with a 100- μm separation. The smectic-A structures produced diffraction patterns containing one sharp reflection in the small-angle region, which arises from the regular arrangement of the molecules in layers with separations of $d = 37.0$ and 36.0 Å at 100°C for **1** and **2**, respectively. A broad band at $d = 4.6$ Å in the wide-angle region of the patterns is related to the disordered (liquid-like) conformation of the alkyl chains. The diffraction patterns are consistent with a head-to-tail molecular arrangement of the cations within the layers, as observed for imidazolium salts containing PF_6^- , BF_4^- , Br^- , and SCN^- anions, in which the lamellar spacings are approximately 37 Å.^[10]

To investigate the possibility of forming nanoparticles from **1** and **2** by electrodeposition, we sandwiched the compounds between two indium tin oxide (ITO) coated glass slides separated by a 100- μm spacer. The electrodeposition was conducted at constant potential for 15 minutes. In Figure 4, scanning electron micrographs (SEM) of the gold particles obtained by electrodeposition of **2** from the isotropic liquid state at 117°C (top) and from the liquid-crystal state at 111°C (bottom) are shown. The particles formed by electrodeposition from the isotropic liquid are nanodots (20–30 nm) aggregated into spheres or multiglobular shapes (100 nm). In contrast, the morphology of the nanoparticles deposited from the liquid crystal at 111°C is completely different, consisting of leaflike forms interlocked in rosettes.

Application of the same electrodeposition procedure to the isotropic liquid of the silver derivative **1** led to essentially polydisperse silver spheres at 170°C (Figure 5, top). Electrodeposition at 152°C from the mesomorphic phase of **1** led to hexagonal platelets in an amorphous silver gangue (Figure 5,

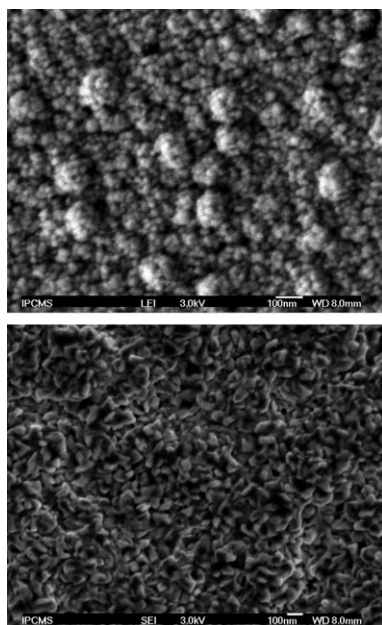


Figure 4. SEMs of spherical gold nanoparticles electrodeposited ($E = 1.78$ V) from the isotropic liquid phase of **2** (top), and of leaflike gold forms electrodeposited ($E = 2.27$ V) from the lamellar liquid-crystal phase of **2** (bottom). White scale bars: 100 nm.

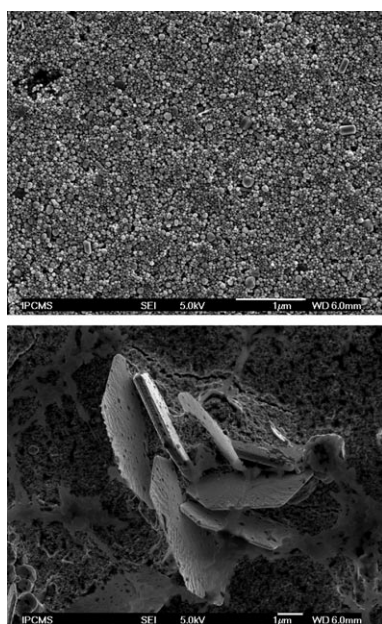


Figure 5. SEMs of spherical silver nanoparticles electrodeposited ($E = 1.21$ V) from the isotropic liquid phase of **1** (top), and of hexagonal silver platelets electrodeposited ($E = 1.70$ V) from the lamellar liquid-crystal phase of **1** (bottom). White scale bars: 1 μm .

bottom). These platelets are remarkably similar to the CuCl platelets obtained from a lamellar ionic liquid-crystal precursor.^[9]

In summary, we report the full characterization of the first mesomorphic compounds based on imidazolium cyanometalates. The structures of their crystalline phases have also been determined. Work is in progress on the modification of the

structures to provide ambient-temperature mesophases and other forms of self-organization. Of particular significance is the demonstration herein that the supramolecular structure of the liquid-crystal phase can be used to influence the morphology of metal nanoparticles deposited by electrochemical reduction.

Experimental Section

1: Compound **1** was obtained by anion metathesis in water. An aqueous solution (25 mL) of potassium dicyanoargentate (467 mg, 2.35 mmol) was added to 3-(4-dodecyloxybenzyl)-1-methyl-1*H*-imidazolium bromide (1.03 g, 2.35 mmol) dissolved in water (50 mL). A precipitate of **1** formed immediately, and was collected by filtration and washed with water. Recrystallization by slow diffusion of ether into a dichloromethane solution led to a white crystalline solid, yield: 1.22 g, 92%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 3H, CH_3 aliphatic chain), 1.27 (br s, 16H, CH_2 aliphatic chain), 1.39–1.47 (m, 2H, CH_2 aliphatic chain), 1.76 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 3.98 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 4.03 (s, 3H, CH_3N), 5.31 (s, 2H, NCH_2Ph), 6.97 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2H, CH phenyl), 7.24–7.26 (m, 2H, NCH imidazolium), 7.35 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2H, CH phenyl), 9.05 ppm (s, 1H, NCHN imidazolium); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.09$ (CH_3 aliphatic chain), 22.65, 25.99, 29.13, 29.31, 29.37, 29.54, 29.57, 29.60, 29.63, 31.88 (CH_2 aliphatic chain), 36.95 (NCH_3), 53.52 (NCH_2Ph), 67.26 (OCH_2), 115.57 (CH phenyl), 122.08, 123.38 (NCH imidazolium), 123.42 (C phenyl), 123.65 (NCH imidazolium), 130.60 (CH phenyl), 136.14 (NCHN imidazolium), 144.74 (CN), 160.37 ppm (C phenyl); IR: $\tilde{\nu} = 3154, 2915, 2846, 2131, 1515, 1255, 1248$ cm^{-1} . Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{AgN}_4\text{O}$: C 58.0, H 7.2, N 10.8; found: C 58.0, H 7.4, N 10.0.

2: The same experimental procedure was used as for **1**, with potassium dicyanoaurate (164 mg, 0.57 mmol) and 3-(4-dodecyloxybenzyl)-1-methyl-1*H*-imidazolium bromide (250 mg, 0.57 mmol). White solid, yield: 275 mg, 80%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 3H, CH_3 aliphatic chain), 1.27 (br s, 16H, CH_2 aliphatic chain), 1.39–1.47 (m, 2H, CH_2 aliphatic chain), 1.80 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$, 2H, OCH_2CH_2), 3.98 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$, 2H, OCH_2), 4.03 (s, 3H, CH_3N), 5.31 (s, 2H, NCH_2Ph), 6.97 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2H, CH phenyl), 7.24–7.26 (m, 2H, NCH imidazolium), 7.35 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2H, CH phenyl), 8.77 ppm (s, 1H, NCHN imidazolium); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.11$ (CH_3 aliphatic chain), 22.67, 26.00, 29.14, 29.33, 29.38, 29.56, 29.59, 29.62, 29.65, 31.90 (CH_2 aliphatic chain), 37.05 (NCH_3), 53.70 (NCH_2Ph), 68.29 (OCH_2), 115.65 (CH phenyl), 122.26, 122.99 (NCH imidazolium), 123.74 (C phenyl), 130.82 (CH phenyl), 135.50 (NCHN imidazolium), 151.17 (CN), 160.47 ppm (C phenyl); IR: $\tilde{\nu} = 3101, 2916, 2846, 2140, 1515, 1256, 1249$ cm^{-1} . Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{AuN}_4\text{O}$: C 49.5, H 6.15, N 9.2; found: C 49.1, H 6.3, N 8.9.

DSC: Perkin Elmer Q1000, heating/cooling rate of 2°C min^{-1} . Polarizing optical microscope: Leitz Orthoplan, Mettler FP82 hot stage. Powder XRD: $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ radiation, powder samples in Lindemann capillaries, INSTEC hot stage, image plate. SEM: JEOL JMS 6700F with a Noran Vantage energy-dispersive X-ray spectrometer.

Single-crystal XRD: The selected crystals were mounted on a Nonius KappaCCD area-detector diffractometer ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $\lambda = 0.71073$ Å). Cell parameters were determined from reflections recorded in ten frames (1.0° in ϕ , 20 s). The structures were solved using direct methods (SHELXS97) and refined against F^2 (SHELXL97). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were generated according to stereochemistry and refined using a riding model. Further details of the data collections (Denzo) and structure refinements are given in the Supporting Information. **1:** colorless crystal, $0.11 \times 0.10 \times 0.09$ mm^3 , $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{AgN}_4\text{O}$, $M_r = 517.46$ g mol^{-1} , triclinic, space group $P\bar{1}$, $a =$

4.6840(10), $b = 10.238(2)$, $c = 27.212(5)$ Å, $\alpha = 98.83(5)$, $\beta = 90.90(5)$, $\gamma = 102.64(5)^\circ$, $V = 1256.7(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.367$ g cm⁻³, μ -(MoK α) = 0.825 mm⁻¹, 7341 reflections, $1.52 < \theta < 30.05^\circ$, 7341 independent, 4275 with $I > 2\sigma(I)$, 280 parameters, $R_1 = 0.0607$, $wR_2 = 0.1821$, $S = 1.072$, max. residual electron density = 1.235 e Å⁻³. **2**: colorless crystal, $0.10 \times 0.10 \times 0.10$ mm³, C₂₅H₃₇AuN₄O, $M_r = 606.55$ g mol⁻¹, triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 4.68600(10)$, $b = 10.1620(2)$, $c = 27.2730(5)$ Å, $\alpha = 99.1470(7)$, $\beta = 91.5350(8)$, $\gamma = 100.1550(10)^\circ$, $V = 1260.11(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.599$ g cm⁻³, μ -(MoK α) = 5.860 mm⁻¹, 11 179 reflections, $1.51 < \theta < 30.05^\circ$, 7317 independent, 5999 with $I > 2\sigma(I)$, 280 parameters, $R_1 = 0.0304$, $wR_2 = 0.0661$, $S = 1.052$, max. residual electron density = 1.470 e Å⁻³. CCDC-600951 (**1**) and CCDC-600952 (**2**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Received: March 9, 2006

Published online: May 24, 2006

Keywords: electrodeposition · gold · liquid crystals · nanostructures · silver

- [1] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley-Interscience, New York, **2005**; P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667; J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, D. Demus, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] F. Endres, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 144; D. Allen, G. Baston, A. E. Bradley, T. Gorman, A. Haile, I. Hamblett, J. E. Hatter, M. J. F. Healey, B. Hodgson, R. Lewin, K. V. Lovell, B. Newton, W. R. Pitner, D. W. Rooney, D. Sanders, K. R. Seddon, H. E. Sims, R. C. Thied, *Green Chem.* **2002**, *4*, 152; A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913; A. J. Arduengo, T. Bannenberg, *The Strem Chemiker* **2002**, *19*, 1.
- [3] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, London, **2004**; M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
- [4] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148.
- [5] G. T. Wei, Z. Yang, C. Y. Lee, H.-Y. Yang, C. R. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5036; C. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P. Fichtner, S. Ribiero-Teixeira, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738.
- [6] F. Neve, O. Francescangeli, A. Cripini, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *338*, 51; F. Neve, O. Francescangeli, A. Cripini, J. Charmant, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2032; F. Neve, S. Armentano, A. Cripini, O. Francescangeli, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1904.
- [7] C. K. Lee, H. H. Peng, I. J. B. Lee, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 530; C. Hardacre, J. D. Holbrey, P. B. McCornac, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 346; E. R. Schreiter, J. E. Stevens, M. F. Ortwerth, G. Freeman, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3935; C. J. Bowlas, D. W. Bruce, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **1996**, 1652.
- [8] Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1458.
- [9] A. Taubert, P. Steiner, A. Manton, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15542; A. Taubert, *Acta Chim. Slov.* **2005**, *52*, 183; A. Taubert, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5494; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5380.
- [10] W. Dobbs, L. Douce, L. Allouche, A. Louati, F. Malbosc, R. Welter, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 528.
- [11] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, **1986**.

Liquid Crystal Imidazolium Salts: Towards Materials for Catalysis and Molecular Electronics

Jean-Moïse Suisse,^[a] Laurent Douce,*^[a] Stéphane Bellemin-Laponnaz,^[b]
Aline Maise-François,^[b] Richard Welter,^[b] Yasuo Miyake,^[c,d] and Yo Shimizu^[c]

Keywords: Liquid crystals / Imidazolium ions / Pd-carbenes / Homogenous catalysis / Conducting materials

1,3-Bis(4-alkyloxyphenyl)-3*H*-imidazol-1-ium trifluoromethanesulfonates, alkyl = CH₃(CH₂)_{*n*-1}, *n* = 8, 10, 12, 14 and 16, can be derived from the analogous 4-alkyloxyphenylamines. These imidazolium salts exhibit a lamellar liquid-crystal mesophase between 99 °C and 191 °C. The smectic-A phase was fully characterised by polarising optical microscopy, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. We

report also the synthesis, lamellar crystal structure and catalytic activity of the Pd^{II} complex of the (deprotonated) carbene form of one of these salts. In addition, we measured the charged carrier mobilities in the mesophase.

(© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2007)

Introduction

Extensive studies of ionic liquids have revealed their many useful properties such as their extremely low volatility, high thermal stability, nonflammability, high chemical stability, high ionic conductivity and wide electrochemical window.^[1] Such salts are extremely versatile in that changes in both the cation and its counteranion can be used to tune their properties, which for imidazolium salts in particular includes their mesomorphism.^[2] The merging of imidazolium ionic liquids and liquid-crystal chemistry has indeed begun to lead to a new range of materials^[1d,3] with applications in, for example, dye-sensitised solar cells,^[4] electron transport systems^[3b] and nanoparticle electrosynthesis.^[5] Variation of the imidazolium N-substituents is a facile means of creating this range. Of additional interest is the fact that the salts can be readily deprotonated to give, formally, N-heterocyclic carbenes that are excellent ligands for transition-metal-based catalysts.^[6]

Herein, we wish to report the synthesis of imidazolium liquid crystals as well as the synthesis and catalytic activity of a Pd^{II} carbene complex derived from a mesomorphic imidazolium species.

Results and Discussion

Synthesis

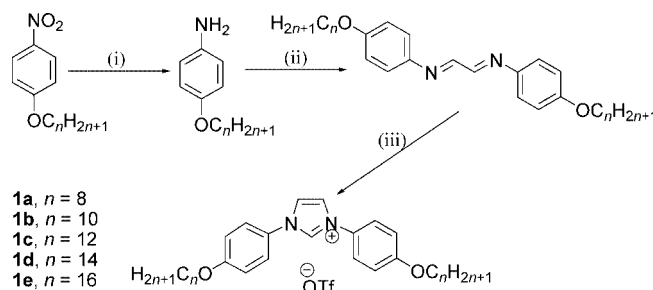
Compounds **1a–e** were obtained – as described previously for **1c**^[7] – in a two-step procedure from aniline derivatives (Scheme 1). Condensation of the aniline derivatives with glyoxal followed by treatment with chloromethyl pivalate in the presence of 1 equiv. of silver triflate gave corresponding imidazolium salts **1a–e** in good yields, all of which were unequivocally characterised by ¹H and ¹³C{¹H} NMR, UV and FTIR spectroscopy, as well as elemental analysis.

[a] Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Groupe des Matériaux Organiques, UMR 7504, CNRS-Université Louis Pasteur, B. P. 43, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2, France Fax: +33-388-107-246 E-mail: laurent.douce@ipcms.u-strasbg.fr

[b] Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, UMR CNRS 7177-LC003, Laboratoire DECOMET, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

[c] Synthetic Nano-Function Materials Group, Nanotechnology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Kansai centre, Midorigaoka 1-8-31, Ikeda, Osaka, 563-8577 Japan

[d] Graduate School of Engineering, Osaka Electro-Communication University, Hatscho, Neyagawa, Osaka, 572-8530 Japan



Scheme 1. Reagents and conditions: (i) hydrazine/C; (ii) glyoxal, ethanol, reflux; (iii) AgOTf, chloromethyl pivalate, CH₂Cl₂, 48 h reflux under inert atmosphere.

Mesomorphic Properties

The mesomorphic behaviour and phase-transition temperatures were characterised by polarising optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffractometry (XRD). The phase-transition temperatures and their corresponding enthalpy changes for compounds **1a–e** are compiled in Table 1, whereas typical results are displayed in Figure 1.

Table 1. Phase-transition temperatures (°C) and corresponding enthalpies ΔH (J/mmol) were determined from the first heating; abbreviations: Cr = crystalline phase, LC = smectic-A phase, I = isotropic phase.

Compound	T [°C] Cr \rightarrow LC	T [°C] LC \rightarrow I
1a	120.0 (48.51)	126.0 (3.09)
1b	116.0 (57.55)	158.0 (3.78)
1c	117.0 (80.03)	175.7 (4.60)
1d	118.3 (71.91)	183.9 (3.87)
1e	113.4 (108.44)	191.1 (3.46)

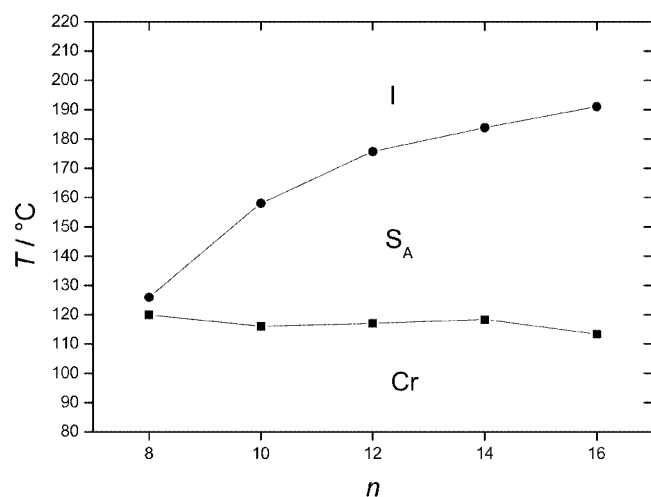


Figure 1. Phase diagram of compounds **1a–e** (I: isotropic liquid; S_A : smectic-A phase; Cr: crystalline phase).

The high stability of the compounds was demonstrated by the absence of significant perturbation of the DSC patterns following several heating–cooling cycles. The peak occurring at the lowest temperature (see Table 1 and Figure 1) corresponds to the melting of the crystal into a smectic-A phase. Determined by random motions of the paraffinic moiety, this peak involves an important enthalpy change that increases linearly with the number of carbon atoms of the tails (see Figure 2, ■).

The corresponding slope (7.2 ± 0.9) KJ/mol gives a value of the melting enthalpy of the methylene groups of (258 ± 32) J/g, comparable to that found for the complete melting of linear paraffins (289 J/g)^[8] or for the transition of crystalline mesogens into a smectic phase (272^[9a] and 238^[9b] J/g).

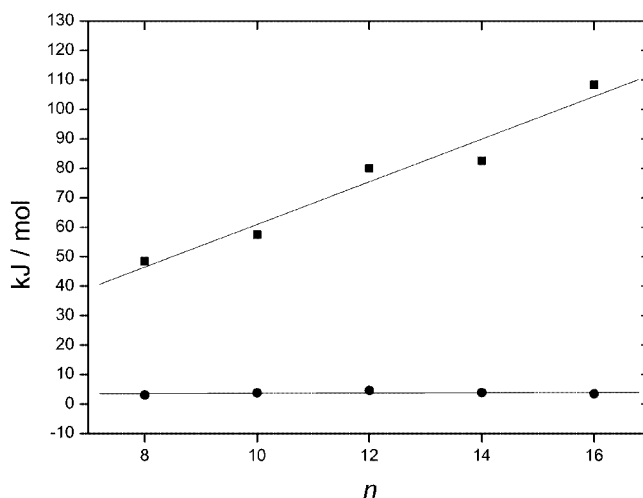


Figure 2. Phase transition enthalpies as a function of the number of carbon atoms in the alkyl chains; ■, Cr- S_A ; ●, S_A -I.

The peak corresponding to the transition from the smectic-A phase to the isotropic liquid, related to the disordering of the aromatic cores of the molecules, involves an enthalpy that is independent of the length of the molecules, as expected and observed (see Figure 2, ●).

The liquid-crystalline phase was also confirmed by optical microscopy. The optical textures observed during slow cooling from isotropic melt showed the emergence of a smectic-A phase (see Figure 3a–b, initial appearance of rods turning into wide, fan-like, focal-conic textures).

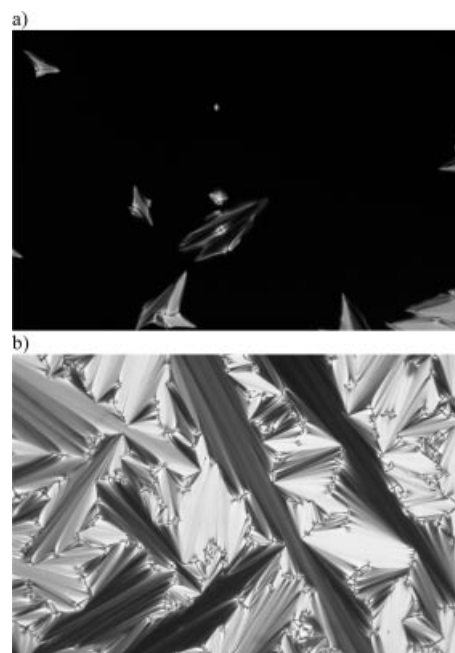


Figure 3. a) Polarising optical microscope image observed upon slow cooling of the isotropic melt clearly show the emergence of Batonnets with positive units. b) Typical smectic-A phase obtained from **1c** between 117 and 175 °C.

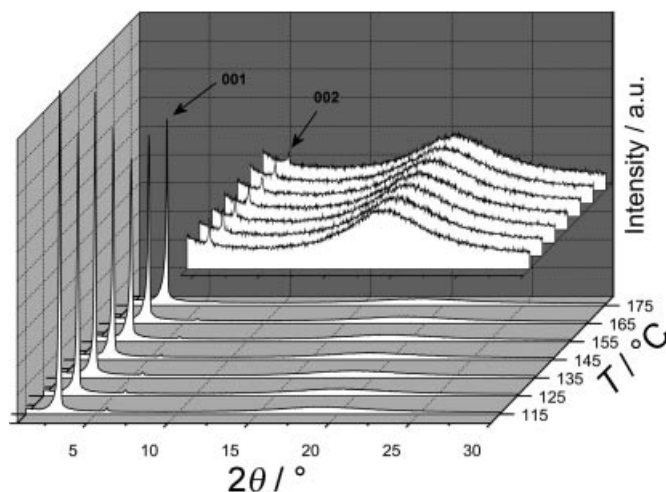


Figure 4. X-ray diffraction pattern of the smectic-A phase of **1c** at different temperatures. For clarity the intensities of the peak 002 and the broad band at Bragg angles $2\theta \geq 5^\circ$ have been magnified.

The smectic-A arrangement is definitively established by the presence of two sharp, equidistant reflections (ratio 1:2) in the small angle region, related to smectic layering, and a broad band in the wide angle region, related both to the disordered conformation of the alkyl chains and the liquid-like lateral correlations of the aromatic core within the layers (Figure 4).

This mesophase was also evident in the XRD patterns, allowing determination of the d -spacing values for the smectic-A phase as shown in Figure 5. It is important to note that the smectic period increases in a linear manner with the molecular size.

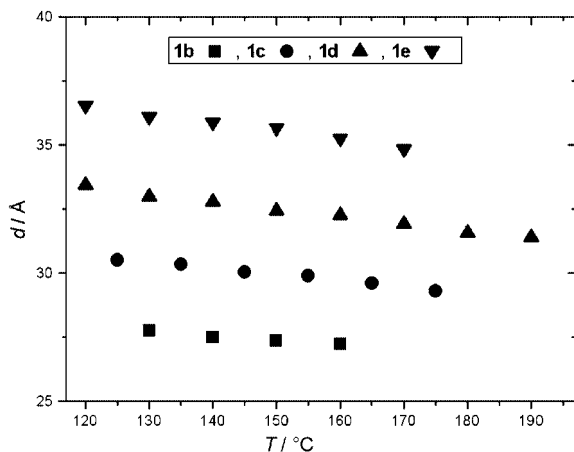
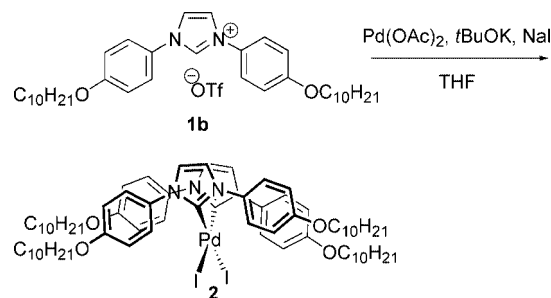


Figure 5. Variation of the smectic period of **1a–e** in the smectic-A state as a function of the number of carbon atoms in the alkyl chains and at different temperatures.

Palladium(II) Carbene Complex

Transformation of imidazolium salts **1a–e** into N-heterocyclic carbene complexes was of interest in regard to possible applications in catalysis. Thus, palladium(II) complex **2** was obtained by deprotonation of imidazolium **1b** in the

presence of the palladium salt precursor $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{KO}t\text{Bu}$ (1 equiv.) and NaI (4 equiv.) (Scheme 2).^[10] The formulation of complex **2** was confirmed by elemental analysis. The presence of a carbene centre was established by the observation of a signal at $\delta = 167.0$ ppm in the ^{13}C NMR spectra, which was assigned to the 2C-imidazol-2-ylidene carbon nucleus, and by the absence of the resonance for the 2H-imidazolium proton in the ^1H NMR spectra. The details of the molecular structure of palladium carbene complex **2** in the solid state were established by a single-crystal X-ray diffraction study. The molecular unit present in the crystal is shown in Figure 6.



Scheme 2. Conditions: 12 h at room temp.

As shown in Figure 6, the Pd^{II} centre is bound to two carbene ligands with a *cis* coordination geometry. The metal has a square-planar coordination sphere [C1–Pd–C36 , $89.8(1)^\circ$; I–Pd–I , $92.42(4)^\circ$], with the heterocyclic rings near-perpendicular to the coordination plane and to one another.

The Pd–I [$2.6788(3)$ and $2.6620(8)$ Å] and Pd–C bond lengths [$2.009(3)$ and $2.000(4)$ Å] are similar to those in related complexes.^[11] The *cis* geometry is probably favoured by a combination of steric and electronic factors involving the Pd centre as well as π – π interactions between the phenyl groups of the two heterocyclic ligands^[12] [centroid distances of $3.54(2)$ and $3.66(2)$ Å for C20–C25/C55–C60 and C4–C9/C39–C44 , respectively, labelled x in Figure 7). This in-

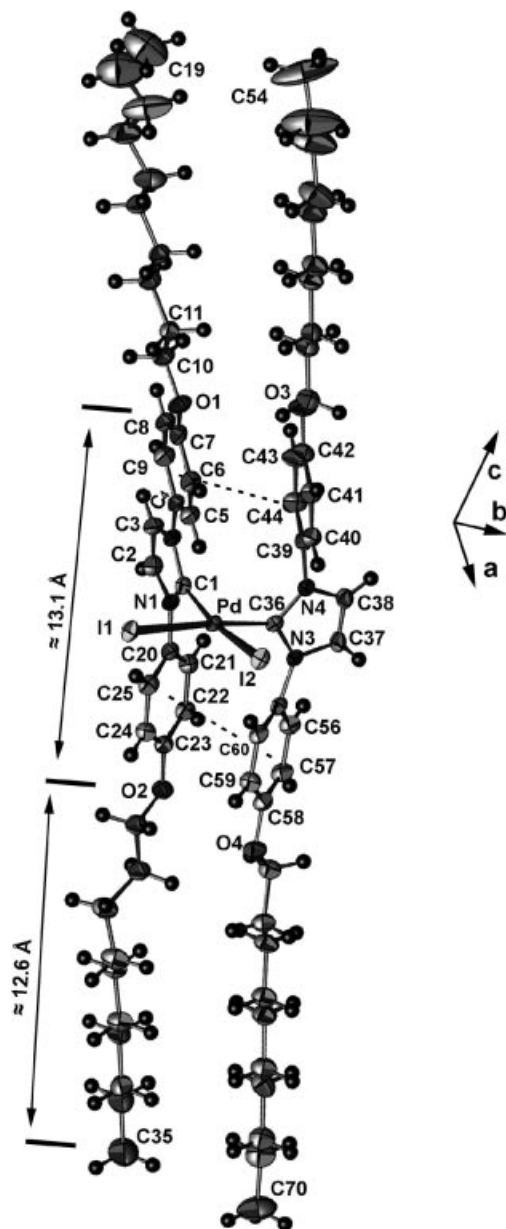


Figure 6. ORTEP view of the crystal structure asymmetric unit of complex **2** with partial labelling scheme. Thermal ellipsoids enclose 50% of the electronic density. Dashed lines indicate the intramolecular phenyl-phenyl π - π interactions.

interaction may also account for the orientation of the phenyl rings towards the heterocyclic carbene. The length of the rigid part of the molecule is around 13.1 Å, whereas the length of the alkoxy chain is around 12.6 Å (see Figure 6).

No classical hydrogen bonds were detected in this crystal structure. Nevertheless, careful analysis of the intermolecular approaches provided evidence for three nonclassical hydrogen bonds involving the iodine and carbon atoms of both the phenyl and heterocyclic rings.

These presumably weak hydrogen contacts^[13] are listed in Table 2. The crystal packing can be interpreted in terms of a combination of CH- π and π - π interactions.^[13] The intermolecular π - π interactions (labelled *y* in Figure 7) oc-

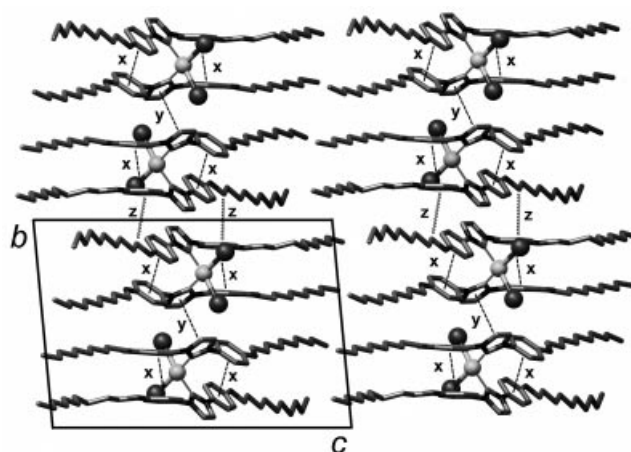


Figure 7. Solid-state packing diagram of complex **2** in projection on the (*b*,*c*) plane. The π - π and CH- π interactions are labelled with *x* (intramolecular π - π), *y* (intermolecular π - π) and *z* (intermolecular CH- π).

curing between the heterocycles force them to be strictly parallel. Another π - π weak interaction is detected between both C36-N3-C37-C38-N4 rings of two adjacent molecules along the *b* axis [with a centroid distance of 3.90(2) Å].

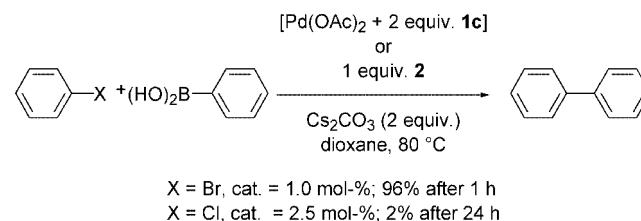
Table 2. Weak hydrogen interactions with iodine atoms.

C-H...I	d_{C-H} [Å]	d_{H-I} [Å]	d_{C-I} [Å]	C-H-I angle [°]
C25-H25...I1	0.95	2.99	3.8954	159
C37-H37...I2	0.95	3.02	3.8384	146
C60-H60...I2	0.95	2.93	3.8223	156

Finally, the CH- π interactions (C10-H10B...phenyl group and C11-H11A...phenyl group; labelled *z* in Figure 7) probably explain the form of the array along the crystallographic *b* axis.

Catalysis Behaviour

Cross-coupling reactions represent an extremely versatile tool in organic synthesis. In order to explore the potential of our imidazolium salts as a source of N-heterocyclic carbene ligands for palladium-catalysed cross-coupling reactions, we decided to investigate the Suzuki-Miyaura reaction with imidazolium **1b** (Scheme 3).^[14] Optimised conditions were used for the Suzuki-Miyaura cross-coupling: Pd(OAc)₂/imidazolium salt (2 equiv.), Cs₂CO₃ as base and dioxane as solvent (80 °C).^[15]



Scheme 3. Suzuki-Miyaura reaction.

The coupling of bromobenzene and phenylboronic acid proceeds quite rapidly in high yields with a catalyst loading of 1.0 mol-% (96% GC yield after 1 h). However, we were not able to observe catalysis for the coupling of chlorobenzene and phenylboronic acid even with a higher catalyst loading (2.5 mol-%). Similar results were obtained by using palladium complex **2**. It is known that steric factors dictate the catalytic activity since bulky N-substituents in the imidazolium salt are required to get good catalytic activity. The presence of the alkoxy chain in the *para* position of the *N*-aryl imidazolylidene does not change the efficiency of the ligand in the cross-coupling. Therefore, imidazolium **1b** with two C₁₀H₂₁ alkyl tails acts as a ligand with the same reactivity as 1,3-bis(4-methylphenyl)imidazolylidene.^[15]

Mobility of Charged Carriers in the Mesophase

The carrier mobility measurements were carried out for the smectic-A phase of **1b** by using the time-of-flight (TOF) technique (Figure 8). As preliminary data, the mobility for the positive electrode illumination was estimated to be in the order of 10⁻⁴ cm²/Vs, which is comparable to those of nematic liquid crystals (10⁻⁴–10⁻⁶ cm²/Vs)^[16] and the lower ordered smectic liquid crystals.^[17–19]

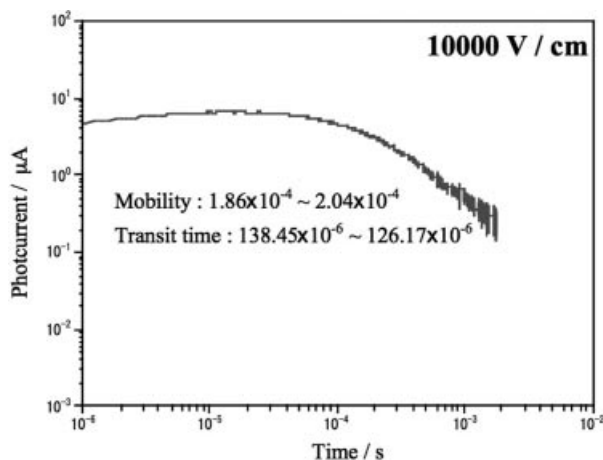


Figure 8. Typical decay curve of the transient photocurrent observed in the TOF measurements (bias: 10000 V/cm). The mesophase is smectic-A phase (131 °C) and the compound was not uniformly aligned in the cell gap (2.56 μm-thick).

This mobility is in a region where both electronic and ionic transports of charged carriers should be considered. It might indicate that both ionic transport and electronic hopping could be realised in the liquid-crystalline phase of this compound, though the reality of carriers is unknown for this mobility.

Conclusions

We report the full characterisation of new mesomorphic compounds based on an imidazolium unit with different alkyl tails. We investigated the ability of the conjugate base of the cation to form carbene complexes with palladium(II).

Preliminary measurements of the charged carrier mobility in the mesophase suggest electronic as well as ionic transports. To evaluate the influence of the supramolecular architecture on catalysis or palladium-catalysed reactions, we are now investigating the ability of this palladium(II) carbene complex to be dissolved in an ionic liquid crystal.

Experimental Section

Synthesis: All commercially available chemicals were used without further purification. Dichloromethane (DCM) was carefully dried and distilled prior to use. Full details of the salt and Pd^{II} complex syntheses will be given elsewhere, though all bisimines were obtained as indicated in Figure 1.^[7] The new compounds were characterised by NMR spectroscopy and elemental analyses. With appropriate variations of the alkoxyphenyl diimine starting material (Figure 1), all imidazolium triflates were prepared by the method described below for octyloxy species **1a**.

1,3-Bis(4-octyloxyphenyl)-3H-imidazol-1-ium Trifluoromethanesulfonate (1a): To a mixture of the octyloxy bisimine (0.521 g, 1.12 mmol) and AgOTf (0.317 g, 1.23 mmol) was added dry CH₂Cl₂ (25 mL) and then chloromethyl pivalate (305 μL, 2.103 mmol). The mixture was stirred in the dark at 50 °C, under an argon atmosphere, for 20 h. The solution was cooled to room temp., the mixture was filtered through Celite, the solvent was evaporated and the crude product was purified by silica gel column chromatography (CH₂Cl₂ then CH₂Cl₂/MeOH, 95:5). The compound was subsequently crystallised from dichloromethane by the addition of hexane. The imidazolium triflate deposited as colourless crystals. (0.413 g, 59%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 9.64 (t, ⁴J = 1.23 Hz, N-CH-N imidazolium), 7.67 (d, ⁴J = 1.60 Hz, 2 H, N-CH-CH-N imidazolium), 7.65 (m, ³J = 9.0 Hz, 2 H, aromatic, AA' system), 7.04 (m, ³J = 9.0 Hz, 2 H, aromatic, BB' system), 3.90 (t, ³J = 6.60 Hz, 2 H, CH₂-O), 1.80 (m, 2 H, CH₂-CH₂-O), 1.44 (m, 2 H, CH₂-CH₂-CH₂-O), 1.32 (br. s, 16 H, aliphatic), 0.90 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 14.04 (-CH₃), 22.61, 25.91, 29.03, 29.17, 29.29, 31.76, 68.59 (O-CH₂), 115.90, 120.63 (q, J = 320 Hz, CF₃) 121.98, 123.39, 124.82, 126.88, 132.35, 160.58 ppm. IR (KBr pellet): ν̄ = 3141 and 3102 (C-H aromatic), 2918 and 2852 (C-H aliphatic), 1555 and 1513 (C=N imidazolium), 1266 (OTf⁻) cm⁻¹. λ (ε) = 277 (16375) nm. C₃₂H₄₅F₃N₂O₅S (626.77): calcd. C 61.32, H 7.24, N 4.47; found C 61.36, H 7.25, N 4.44.

1,3-Bis(4-decyloxyphenyl)-3H-imidazol-1-ium Trifluoromethanesulfonate (1b): Yield crystalline solid (4.39 g; 82%) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 9.64 (t, ⁴J = 1.56 Hz, N-CH-N imidazolium), 7.66 (d, ⁴J = 1.74 Hz, 2 H, N-CH-CH-N imidazolium), 7.65 (m, ³J = 6.78 Hz, 2 H, aromatic, AA' system), 7.03 (m, ³J = 6.78 Hz, 2 H, aromatic, BB' system), 3.97 (t, ³J = 6.36 Hz, 2 H, CH₂-O), 1.80 (m, 2 H, CH₂-CH₂-O), 1.43 (m, 2 H, CH₂-CH₂-O), 1.29 (br. s, 24 H, aliphatic), 0.89 (t, ³J = 6.97 Hz, 3 H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 14.05 (-CH₃), 22.62, 22.85, 25.90, 26.11, 29.04, 29.27, 29.35, 29.52, 31.84, 68.55 (O-CH₂), 115.84, 120.65 (q, J = 320 Hz, CF₃), 122.09, 123.30, 126.87, 132.02, 160.49 ppm. IR (KBr pellet): ν̄ = 3143 and 3102 (C-H aromatic), 2917 and 2851 (C-H aliphatic), 1555 and 1513 (C=N imidazolium), 1265 (OTf⁻) cm⁻¹. λ (ε) = 277 (21977) nm. C₃₆H₅₃F₃N₂O₅S (682.88): calcd. C 63.32, H 7.82, N 4.10, S 4.70; found C 63.10, H 7.97, N 3.89, S 4.75.

1,3-Bis(4-dodecyloxyphenyl)-3H-imidazol-1-ium Trifluoromethanesulfonate (1c): Yield crystalline solid (0.600 g, 61%). ¹H NMR

(300 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 9.59 (t, 4J = 1.65 Hz, N–CH–N imidazolium), 7.67 (d, 4J = 1.60 Hz, 2 H, N–CH–CH–N imidazolium), 7.64 (m, 3J = 9.0 Hz, 2 H, aromatic, AA' system), 7.01 (m, 3J = 9.0 Hz, 2 H, aromatic, BB' system), 3.95 (t, 3J = 6.6 Hz, 2 H, CH₂–O), 1.79 (m, 2 H, CH₂–CH₂–O), 1.43 (m, 2 H, CH₂–CH₂–O), 1.28 (br. s. 32 H, aliphatic), 0.89 (t, 3J = 7.0 Hz, 3 H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 14.10 (–CH₃), 22.69, 25.97, 29.10, 29.36, 29.41, 29.60, 29.63, 29.65, 29.68, 31.92, 68.65 (O–CH₂), 120.68 (q, J = 320 Hz, CF₃), 122.02, 123.44, 126.86, 132.40, 160.64 ppm. IR (KBr pellet): $\tilde{\nu}$ = 3141 and 3102 (C–H aromatic), 2917 and 2852 (C–H aliphatic), 1555 and 1513 (C=N imidazolium), 1266 (OTf[–]) cm^{–1}. λ (ϵ) = 276 (18400) nm. C₄₀H₆₁F₃N₂O₅S (738.98): calcd. C 65.01, H 8.32, N 3.79, S 4.34; found C 64.78, H 8.58, N 4.25, S 3.56.

1,3-Bis(4-tetradecyloxyphenyl)-3H-imidazol-1-ium Trifluoromethanesulfonate (1d): Yield crystalline solid (0.479 g; 58%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 9.64 (t, 4J = 1.74 Hz, N–CH–N imidazolium), 7.66 (d, 4J = 1.70 Hz, 2 H, N–CH–CH–N imidazolium), 7.64 (m, 3J = 7.02 Hz, 2 H, aromatic, AA' system), 7.03 (m, 3J = 6.99 Hz, 2 H, aromatic, BB' system), 3.97 (t, 3J = 6.57 Hz, 2 H, CH₂–O), 1.80 (m, 2 H, CH₂–CH₂–O), 1.43 (m, 2 H, CH₂–CH₂–O), 1.27 (br. s. 40 H, aliphatic), 0.88 (t, 3J = 7.02 Hz, 3 H, CH₃) ppm. IR (KBr pellet): $\tilde{\nu}$ = 3143 and 3101 (C–H aromatic), 2917 and 2850 (C–H aliphatic), 1555 and 1513 (C=N imidazolium), 1265 (OTf[–]) cm^{–1}. λ (ϵ) = 277 (27047) nm. C₄₄H₆₉F₃N₂O₅S (795.09): calcd. C 66.47, H 8.75, N 3.52, S 4.03; found C 66.35, H 8.77, N 3.48, S 4.17.

1,3-Bis(4-hexadecyloxyphenyl)-3H-imidazol-1-ium Trifluoromethanesulfonate (1e): Yield crystalline solid (0.376 g; 34%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 9.72 (t, 4J = 1.53 Hz, N–CH–N imidazolium), 7.65 (d, 4J = 1.53 Hz, 2 H, N–CH–CH–N imidazolium), 7.67 (m, 3J = 7.03 Hz, 2 H, aromatic, AA' system), 7.03 (m, 3J = 7.0 Hz, 2 H, aromatic, BB' system), 3.99 (t, 3J = 6.57 Hz, 2 H, CH₂–O), 1.81 (m, 2 H, CH₂–CH₂–O), 1.41 (m, 2 H, CH₂–CH₂–O), 1.27 (br. s. 40 H, aliphatic), 0.89 (t, 3J = 7.0 Hz, 3 H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 14.06 (–CH₃), 22.64, 25.91, 29.02, 29.31, 29.53, 29.60, 29.57, 29.66, 31.87, 68.65 (O–CH₂), 116.05, 121.82, 123, 126.78, 132.26, 160.80 ppm. IR (KBr pellet): $\tilde{\nu}$ = 3141 and 3102 (C–H aromatic), 2918 and 2852 (C–H aliphatic), 1555 and 1513 (C=N imidazolium), 1266 (OTf[–]) cm^{–1}. λ (ϵ) = 277 (18438) nm. C₄₈H₇₇F₃N₂O₅S (851.20): calcd. C 67.73, H 9.12, N 3.29; found: C 67.75, H 8.98, N 3.39.

Palladium–Carbene Complex 2: Compound **1b** (250.0 mg, 0.367 mmol), Pd(OAc)₂ (41.2 mg, 0.183 mmol) and NaI (55.0 mg, 0.367 mmol) were suspended in THF (15 mL). *t*BuOK (41.1 mg, 0.367 mmol) was added to the suspension under an atmosphere of nitrogen. The resulting solution was stirred for 1.5 d at 40 °C. After evaporation of the solvent, the residue was extracted with dichloromethane/water. After drying the DCM layer over Na₂SO₄ and evaporating it to dryness, the orange solid was purified by flash column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/pentane). Yield: 116 mg, 44%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, J = 8.9 Hz, 4 H), 6.96 (s, 2 H), 6.75 (d, J = 8.9 Hz, 4 H), 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 4 H), 1.86 (m, 4 H), 1.53–1.26 (m, 28 H), 0.89 (t, J = 6.7 Hz, 6 H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 167.0 (C_{carbene}), 158.5 (C_q), 133.0 (C_q), 127.8 (CH), 123.8 (CH), 114.5 (CH), 68.2, 31.9, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.2, 22.7, 14.1 (CH₃) ppm. C₇₁H₁₀₅I₂N₃O₄Pd (1424.84): calcd. C 59.0, H 7.3, N 3.9; found C 58.95, H 7.45, N 3.80.

General Procedure for the Suzuki-Type Coupling Reactions: Palladium acetate (1–2.5 mol-%), imidazolium salt (2–5 mol-%), Cs₂CO₃ (652 mg, 2 mmol) and phenylboronic acid (183 mg, 1.5 mmol) were

added to a small Schlenk tube under an atmosphere of nitrogen. Dioxane (3 mL) and the aryl halide (1 mmol) were then added, and the mixture was heated in an oil bath at 80 °C. At the conclusion of the reaction, the reaction mixture was cooled and analysed by GC–MS.

Carrier Mobility Measurements: The charge carrier mobility in the mesophase was measured by TOF (time-of-flight) measurement apparatus equipped with a polarising microscope and a hot stage. The light source was a pulsed nitrogen gas laser (Nippon Laser, λ = 337 nm, 0.8 ns). The cells consisting of ITO- and TiO₂-coated glasses for an asymmetric structure of sandwich-type cells were mounted on the hot stage and electric bias was applied by a stabilised DC power supply. The resulting photocurrent was detected with a digital oscilloscope with a homemade preamplifier.

X-ray Crystallography: The selected crystal was mounted on a Nonius Kappa-CCD area detector diffractometer (Mo-*K*_α, λ = 0.71073 Å). The complete conditions of data collection (Denzo software) and structure refinements are given below. The cell parameters were determined from reflections taken from one set of ten frames (1.0° steps in phi angle), each at 20 s exposure. The structures were solved by direct methods (SHELXS97) and refined against *F*² using the SHELXL97 software. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were generated according to stereochemistry and refined by using a riding model in SHELXL97.^[20] CCDC-628899 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Colourless single crystal; crystal dimension: 0.10 × 0.08 × 0.05 mm³. C₇₀H₁₀₄I₂N₄O₄Pd, *M* = 1425.77 g/mol; Triclinic; space group *P* $\bar{1}$; *a* = 10.7060(1) Å; *b* = 15.8080(2) Å; *c* = 21.6950(3) Å; *Z* = 2; *D*_{calcd.} = 1.354 g/cm³; μ (Mo-*K*_α) = 1.195 mm^{–1}; a total of 20389 reflections; 1.34° < θ < 30.06°, 1842 independent reflections with 12376 having *I* > 2 σ (*I*); 730 parameters; Final results: *R*₁ = 0.0460; *wR*₂ = 0.1287, *Goof* = 0.996, maximum residual electronic density = 1.887 e/Å³.

Acknowledgments

We are especially grateful to D. Guillon and J. Harrowfield for the critical evaluation of this manuscript, we also thank A. De Cian for the X-ray diffraction studies. This work was supported by the Institut for Physics and Chemistry of Materials Strasbourg (I. P. C. M. S), the Institut of Chemistry and Louis Pasteur University.

- [1] a) P. Wasserscheid, T. Welton in *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; b) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Suarez, *Z. Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692; c) C. E. Song, *Chem. Commun.* **2004**, 1033–1043; d) H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley-Interscience, **2005**; e) J. M. Crosthwaite, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5113–5119; f) M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15411–15419; g) A. J. Fry, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *546*, 35–39.
- [2] a) R. B. Rogers, K. R. Seddon (Eds.), *ACS Symposium Series No. 901: Ionic Liquids IIIA: Fundamental, Progress, Challenges and Opportunities*, American Chemical Society, Washington DC, **2005**; b) R. B. Rogers, K. R. Seddon (Eds.), *ACS Symposium Series No. 902: Ionic Liquids IIIB: Fundamental, Progress, Challenges and Opportunities*, American Chemical Society, Washington DC, **2005**.
- [3] a) K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148–4204; b) M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 994–995; c) C. J. Bowles, D. W. Bruce, K. R. Seddon,

- Chem. Commun.* **1996**, 1625–1626; d) C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2627–2636; e) A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnston, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuysen, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 629–635; f) J. De Roche, C. M. Gordon, C. T. Imrie, M. D. Ingram, A. R. Ingram, A. R. Kennedy, F. LoCelso, A. Triolo, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2003; g) K.-M. Lee, Y.-T. Lee, J. B. Lin, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1079–1084; h) J. Y. Z. Chiou, J. N. Chen, J. S. Lei, I. J. B. Lin, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2972–2977; i) W. Dobbs, L. Douce, L. Allouche, A. Louati, F. Malbocs, R. Welter, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 528–532.
- [4] a) J. Motoyanagi, T. Fukushima, T. Aida, *Chem. Commun.* **2005**, 101–103; b) S. Kumar, S. Kumar Pal, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2607–2610.
- [5] a) A. Taubert, P. Steiner, A. Manton, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15542–15547; b) A. Taubert, *Acta Chim. Slov.* **2005**, *52*, 183–186; c) A. Taubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5380–5382; d) W. Dobbs, J.-M. Suisse, L. Douce, R. Welter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4179–4182.
- [6] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 8, 1290–1309; b) D. Bourissou, O. Guerret, F. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92; c) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187; d) V. César, S. Bellemin-Lapponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 619–636.
- [7] J.-M. Suisse, S. Bellemin-Lapponnaz, L. Douce, A. Maise-François, R. Welter, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4303–4305.
- [8] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th ed., CRC Press, Cleveland, **1983**.
- [9] a) P. Seurin, D. Guillon, A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *71*, 51; b) L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, E. Campillo, R. Deschenaux, *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 235–242.
- [10] F. Glorius, G. Altenhoff, R. Goddard, C. Lehmann, *Chem. Commun.* **2002**, 2704–2705.
- [11] M. Poyatos, A. Maise-François, S. Bellemin-Lapponnaz, L. H. Gade, *Organometallics* **2006**, *25*, 2634–2641.
- [12] PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [13] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 712–713.
- [14] For a review of metal-catalyzed cross-coupling reactions, see: F. Diederich, P. J. Stang (Eds.), *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, New York, **1998**; J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692; J.-C. Xiao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3845–3847.
- [15] G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 2866–2873.
- [16] K. Okamoto, S. Nakajima, A. Itaya, S. Kusabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 3830–3832.
- [17] H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 404–406.
- [18] M. Funahashi, J. Hanna, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 602–604.
- [19] M. Funahashi, J. Hanna, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 2184–2187.
- [20] G. M. Sheldrick, *SHELXL97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

Received: February 27, 2007
Published Online: June 28, 2007