



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

THÈSE DE DOCTORAT

Domaine : Chimie Organique - Chimie-Physique des matériaux

présentée par

Alexandre AL ABBAS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

DES MATÉRIAUX IONIQUES SUPRAMOLÉCULAIRES :
VERS DES APPLICATIONS EN DÉTECTION

Soutenue publiquement le 13 mai 2011 devant la commission d'examen:

Professeur Laurent DOUCE Directeur de Thèse

Professeur Rémi BARILLON Co-directeur de Thèse

Docteur Gérard BALDACCHINO Rapporteur externe

Professeur Andreas TAUBERT Rapporteur externe

Docteur Dominique MATT Examineur

*À ma femme,
Anne-Catherine*

Présentation du match

Merci à toutes et à tous,...

Journalistes sportifs

Gérard Baldacchino, Andreas Taubert et Dominique Matt.

Comme un match de football ne saurait exister sans les journalistes sportifs qui le commentent et le critiquent, une thèse ne peut s'achever sans la présence d'un jury... J'adresse mes respectueux remerciements à M. Gérard Baldacchino, Docteur au laboratoire de radiolyse de l'institut rayonnement matière du CEA Saclay de Gif sur Yvette, à M. Andreas Taubert, Professeur de l'université de Potsdam I, et à M. Dominique Matt, Directeur de Recherche au laboratoire de chimie organique et catalyse de l'université de Strasbourg, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Direction du club

Ce travail a été réalisé au sein du Département des Matériaux Organiques (DMO) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) en codirection avec l'équipe Interaction Rayonnement Matière de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC)

Je tiens à remercier M. Marc Drillon, directeur de l'IPCMS, et M. Daniel Huss, directeur de l'IPHC, de m'avoir accueilli dans leur institut et de m'avoir ainsi permis de réaliser cette thèse. Je remercie également M. Daniel Guillon et M. Jean-Louis Gallani, respectivement ancien et actuel responsable du DMO de m'avoir accueilli dans leur groupe.

Entraîneur et entraîneur adjoint

Je remercie les Pr. Laurent Douce et Rémi Barillion de la confiance et de la grande autonomie qu'ils m'ont accordées pour mener à bien le sujet de recherche proposé alors que je suis handicapé par la maladie de Crohn. Cela n'a pas toujours été facile au quotidien, aussi bien pour eux, qui ont dû apprendre à travailler avec une personne malade, que pour moi, qui ait dû

apprendre à composer avec. A ton contact Laurent, j'ai beaucoup appris, notamment à travailler avec rigueur, à toujours vérifier l'exactitude de mes résultats, ainsi qu'à être persévérant même en l'absence de résultats. Finalement, malgré les difficultés, nous sommes arrivés au bout de l'aventure, encore merci de votre compréhension et de votre confiance.

Le conseiller spécial à l'entraîneur

Un grand merci au Dr. Benoît Heinrich, à ton contact j'ai énormément appris et je te remercie pour ton travail et ton aide en DSC, microscopie à lumière polarisée, dilatométrie et DRX qui m'ont permis de mieux comprendre les comportements mésomorphes de mes produits. Merci également pour les innombrables discussions que nous avons eues et qui ont été plus que précieuses dans la rédaction de ma thèse.

Le staff technique

Merci aux différentes personnes qui ont collaboré à ce projet et qui m'ont aidé durant ce travail de thèse. Merci à Marie-France Péguet du service de caractérisation de l'Institut Charles Sadron (ICS) pour avoir mis au point une méthode efficace d'analyse élémentaire (C, H, N) des imidazolium sans laquelle je n'aurais pas pu mener à bien ce travail. Merci à Didier Burger du département de chimie des matériaux inorganiques de l'IPCMS, pour ses analyses en ATG et nos discussions toujours très franches. Merci à Mélodie Munier pour son travail de thèse sur l'irradiation de mes liquides ioniques et son aide pour une meilleure compréhension du sujet.

Les joueurs du club

De manière plus générale, merci à tous les membres du DMO et de l'IPCMS que j'ai connus. J'ai pu trouver au sein de ce département et de cet institut des personnes, qui m'ont beaucoup aidé de part leurs compétences et leur aide. Dans certains cas, les échanges ont également pris une tournure plus personnelle. Je tiens à remercier les différents thésards, post-doc et stagiaires du Pr. Laurent Douce que j'ai côtoyés au cours de ces trois années passées à l'institut : Christophe Werlé et Trinh Thanh Tam qui ont contribué à ce travail de thèse au cours de leur stage au laboratoire, le Dr. Ezzedine Bouajila pour la synthèse de certains liquides

ioniques, les Dr. William Dobbs et Jean-Moïse Suisse pour leurs conseils avisés en chimie et chimie-physique, sans oublier Julien Fouchet.

Je tiens enfin à remercier les doctorants et post doctorants qui m'ont accompagné et qui ont égayé ces années de thèse par les discussions scientifiques très constructives mais surtout par les discussions beaucoup plus légères. Merci encore à William, Alfonso, Jérôme R., Jean-Baptiste, Jean, Gilberto, Brice, Virginie, Romain, Hakam, Julien, Pierre-Olivier, Carlos, Gareth, Giuseppe, Cynthia, Marie, Edith, Kosuke et tous ceux que j'ai oublié de citer.

Je souhaite particulièrement remercier Virginie, qui a toujours supporté mon humour, même le plus caustique et cela toujours avec le sourire. Je n'oublierai jamais nos discussions très personnelles, notre voyage au Japon ainsi que ton éternelle gentillesse, tu as été la petite touche féminine dans ce bureau d'hommes. Je n'oublie pas non plus l'équipe des mots fléchés et la « licra » team qui par leur générosité, leur gentillesse, leur sens de la répartie et leur humour que j'ai toujours « cautionné » ont fait de ces trois années une période inoubliable. Merci à Brice, j'ai adoré te défier durant ces trois années à la « fischer » et au « mongole »...que de bons moments où je ne me rappelle pas avoir été défaillant une seule fois, contrairement à toi. N'oublions pas non plus ce fameux voyage au Japon, où nous avons sans cesse été sur la même longueur d'onde au grand désespoir de Virgine...bref, que du bonheur.

Je voulais chaleureusement remercier les personnes qui ont contribué, avec moi, à créer l'amicale de l'IPCMS, aux membres du bureau de l'ADDEPT, de l'Addal et à la commission Poursuite de Carrière, qui m'ont permis de m'épanouir en dehors de cette thèse. Une mention spéciale à Pierre Rabu, André Mann et Virginie Vergnat qui m'ont aidé à organiser le forum de chimie qui me tenait tant à cœur.

Les rédactrices du journal du club

Je voulais enfin remercier les femmes qui ont corrigé ce manuscrit et qui m'ont beaucoup aidé par leurs conseils en langue française. Merci à ma femme, ma maman et ma belle-maman, des littéraires qui ont eu le courage de lire cette thèse de sciences chimique et physique, aux antipodes de leur domaine de prédilection.

La supportrice inconditionnelle : ma fan numéro 1

En dernier lieu j'adresse un énorme merci à ma femme sans qui je ne serai jamais arrivé où je suis. Merci Anne-Catherine pour ton formidable soutien, je mesure les efforts que tu as dû faire pour me permettre de réaliser pleinement cette thèse, et j'ai conscience de la chance incroyable que j'ai de t'avoir à mes côtés. Je t'en serai éternellement reconnaissant. Merci d'être toujours là pour moi, merci d'être qui tu es, toi qui es mon âme sœur... Tu as toujours su me donner le bon conseil, toujours eu le bon mot, toujours su me faire rire ou me réconforter. Avec toi, je passe les meilleurs moments de ma vie, merci pour tout.

" *Was mich nicht umbringt, macht mich stärker* " (*Ce qui ne me tue pas, me rend plus fort*).

Friedrich Wilhelm Nietzsche, *Le crépuscule des idoles* (1889)

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE AUX CRISTAUX LIQUIDES ET LIQUIDES IONIQUES	- 17 -
PARTIE I : Les Cristaux Liquides.....	- 19 -
I.1. Histoire des cristaux liquides	- 21 -
I.1.1. La genèse.....	- 21 -
I.1.2. La découverte.....	- 21 -
I.1.3. Les fondements des cristaux liquides	- 21 -
I.2. L'état mésomorphe.....	- 22 -
I.2.1. Qu'est-ce-que les cristaux liquides ?	- 22 -
I.2.2. Formation des mésophases	- 22 -
I.2.3. Anisotropie.....	- 23 -
I.2.4. Forme calamitique.....	- 24 -
I.2.5. Forme discotique	- 24 -
I.2.6. Forme de banane	- 25 -
I.2.7. Molécules amphiphiles.....	- 25 -
I.3. Classification structurale des cristaux liquides thermotropes.....	- 26 -
I.3.1. Les phases nématiques classique (N) et discotique (N_D)	- 27 -
I.3.2. Les phases smectiques.....	- 28 -
I.3.2.a. Smectique A	- 29 -
I.3.2.b. Smectique C	- 30 -
I.3.2.c. Smectiques hexatiques : B^h – F – I.....	- 30 -
I.3.2.d. Smectiques hexagonales: B^t – G – J	- 31 -
I.3.2.e. Smectiques rectangulaires: E – H – K.....	- 31 -
I.3.3. Les phases colonnaires.....	- 32 -
I.3.4. Les phases chirales ou torsadées	- 34 -
I.3.4.a. Nématique Chirale (N*– N*_D)	- 34 -
I.3.4.b. Smectique chirale C*	- 35 -
I.3.5. Les phases «frustrées»	- 36 -
I.3.5.a. Les phases bleues	- 36 -
I.3.5.b. Les phases TGBA* et TGBC*	- 37 -
I.3.6. Les phases cubiques.....	- 38 -
I.4. Classification structurale des cristaux liquides lyotropes.....	- 39 -
I.5. Caractérisations des cristaux liquides.....	- 40 -

I.5.1. Microscopie à lumière polarisée	- 40 -
I.5.1.a. Lumière et polarisation.....	- 41 -
I.5.1.b. Biréfringence dans les cristaux liquides.....	- 41 -
I.5.1.c. Etude du matériau au microscope à lumière polarisée	- 42 -
I.5.1.d. Textures et défauts.....	- 43 -
I.5.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	- 43 -
I.5.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	- 44 -
I.5.4. Diffraction de rayons X (XRD).....	- 45 -
I.6. Conclusion	- 46 -
<i>PARTIE II : Les Liquides Ioniques</i>	- 47 -
II.1. Introduction.	- 49 -
II.2. Structure des liquides ioniques	- 49 -
II.3. Propriétés et applications.....	- 50 -
II.3.1. Applications : solvants	- 50 -
II.3.2. Applications : électrolytes	- 51 -
II.4. Anions et cations	- 51 -
II.5. Particularité des sels d'imidazolium.....	- 52 -
II.6. Liaison hydrogène et sels d'imidazolium.....	- 52 -
II.7. Les liquides ioniques en radiochimie	- 53 -
II.7.1. Introduction.....	- 53 -
II.7.2. La fluorescence.....	- 53 -
II.7.2.1. Interactions rayonnements ionisants – matière	- 54 -
II.7.2.2. Nature des états moléculaires excités.....	- 56 -
II.7.3. Radiolyse pulsée	- 58 -
II.8. Les cristaux liquides ioniques	- 59 -
II.8.1. Introduction.....	- 59 -
II.8.2. Cristaux liquides ioniques composés d'un cation organique	- 59 -
II.8.2.a. Les sels d'ammonium	- 59 -
II.8.2.b. Les sels de phosphonium.....	- 60 -
II.8.2.c. Les sels de pyridinium	- 60 -
II.8.2.d. Les sels d'imidazolium	- 61 -
II.8.2.e. Les autres sels	- 62 -
II.8.3. Les métallomésogènes	- 62 -
II.9. Conclusion	- 63 -

PARTIE III : RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES - 65 -

III. Références bibliographiques - 67 -

**CHAPITRE II : CONCEPTION ET CARACTÉRISATION DE MATÉRIAUX
MÉSOMORPHES SUPRAMOLÉCULAIRES À BASE DE BIS-IMIDAZOLIUM**
..... - 75 -

PARTIE I : Synthèse et caractérisation de dérivés bolaforme (série A) - 77 -

I.1. Introduction - 79 -

I.1.1. Objectifs - 79 -

I.1.2. Choix du cation imidazolium - 80 -

I.1.3. Choix des anions cyanométallates - 81 -

I.2. Préparation du dérivé bromure - 81 -

I.3. Métathèse anionique par des cyanométallates - 82 -

I.4. Caractérisations à l'état cristallin - 83 -

I.4.1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) - 83 -

I.4.2. Analyse élémentaire - 83 -

I.4.3. Diffraction de Rayons X sur monocristal - 83 -

I.4.3.a. Structure pour le dérivé bis-imidazolium dicyanoargentate (I) - 83 -

I.4.3.b. Interactions faibles pour le dérivé dicyanoargentate (I) - 83 -

I.4.3.c. Structure pour le dérivé bis-imidazolium tétracyanonickelate (II) - 83 -

I.4.3.d. Interactions faibles pour le dérivé tétracyanonickelate (II) - 92 -

I.5. Caractérisations à l'état mésomorphe - 92 -

I.5.1. Microscope à Lumière Polarisée - 92 -

I.5.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG) - 92 -

I.5.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) - 92 -

I.5.4. Diffraction de Rayons X en phase cristal liquide et dilatométrie - 92 -

I.6. Conclusion - 92 -

PARTIE II : Synthèse et caractérisation de dérivés gémini monocaténaire de type A et B (série B) - 103 -

II.1. Introduction et objectifs - 105 -

II.2. Préparation des dérivés bromures (n=12, 16) - 105 -

II.3. Métathèse anionique par des cyanométallates - 107 -

II.4. Caractérisations à l'état cristallin : RMN et analyses élémentaires - 108 -

II.5. Caractérisations à l'état mésomorphe	- 110 -
II.5.1. Microscope à Lumière Polarisée.....	- 110 -
II.5.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG).	- 110 -
II.5.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).	- 110 -
II.6.. Conclusion.....	- 110 -
<i>PARTIE III : Synthèse et caractérisation de dérivés gémini monocaténaire de type C (série C)..</i>	<i>- 117 -</i>
.....	
III.1. Introduction et objectifs	- 119 -
III.2. Préparation du dérivé bromure	- 119 -
III.3. Métathèse anionique par des cyanométallates.....	- 121 -
III.4. Caractérisations à l'état cristallin : RMN et analyses élémentaires.....	- 122 -
III.5. Caractérisations à l'état mésomorphe	- 122 -
III.5.1. Microscope à Lumière Polarisée.	- 122 -
III.5.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG) et DSC.	- 123 -
III.5.3. Diffraction de Rayons X en phase cristal liquide et dilatométrie	- 123 -
III.6. Conclusion	- 123 -
<i>PARTIE IV : Synthèse et caractérisation de dérivés gémini tricaténaire (série D)</i>	<i>- 131 -</i>
IV.1. Introduction	- 133 -
IV.1.1. Objectifs	- 133 -
IV.2. Préparation du dérivé bromure	- 134 -
IV.3. Métathèse anionique par des cyanométallates et des lanthanides	- 135 -
IV.4. Caractérisations à l'état cristallin : RMN et analyses élémentaires	- 136 -
IV.5. Caractérisations à l'état mésomorphe.....	- 138 -
V.5.1. Microscope à Lumière Polarisée	- 138 -
IV.5.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG) et DSC	- 139 -
IV.5.3. Diffraction de Rayons X en phase cristal liquide et dilatométrie	- 139 -
IV.6. Conclusion.....	- 139 -
<i>PARTIE V : RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</i>	<i>- 149 -</i>
V. Références bibliographiques.....	- 151 -

CHAPITRE III : CONCEPTION ET ÉTUDE DE NOUVEAUX MATÉRIAUX SCINTILLANTS POUR LA DÉTECTION DES RAYONNEMENTS NUCLÉAIRES - 155 -

PARTIE I : Synthèse et caractérisation de dérivés oxazole - 157 -

I.1. Introduction - 157 -

I.1.1. Objectifs - 157 -

I.1.2. Stratégie - 157 -

I.1.3. Choix de l'oxazole - 157 -

I.1.4. Choix des différents cations et anions - 157 -

I.2. Préparation du précurseur oxazole - 161 -

I.2.1. Synthèse - 162 -

I.3. Les dérivés oxazole-phosphonium - 162 -

I.3.1. Synthèse - 163 -

I.3.2. Métathèse anionique - 163 -

I.4. Les dérivés oxazole-ammonium - 163 -

I.4.1. Synthèse - 164 -

I.4.2. Métathèse anionique - 164 -

I.5. Les dérivés oxazole-sulfonium - 164 -

I.5.1. Synthèse - 165 -

I.6. Les dérivés oxazole-imidazolium - 165 -

I.6.1. Synthèse - 165 -

I.6.2. Métathèse anionique - 166 -

I.7. Conclusion - 166 -

PARTIE II : Etude de dérivés oxazole en radiolyse pulsée - 167 -

II.1. Introduction - 169 -

II.1.1. Objectifs - 169 -

II.1.2. Principe - 169 -

II.1.3. Dispositif et protocole expérimental – excitations par des protons - 169 -

II.1.3.a. L'accélérateur de particules - 169 -

II.1.3.b. Le générateur d'impulsion et lampe à décharge dans l'hydrogène - 169 -

II.1.3.c. Le photomultiplicateur - 169 -

II.1.3.d. Méthode du photon unique corrélé en temps - 169 -

II.1.4. Dispositif et protocole expérimental - excitations par des rayonnements γ - 169 -

II.1.4.a. Source d'excitation et scintillateur.....	- 169 -
II.1.4.b. Méthode du photon unique corrélé en temps	- 169 -
II.1.5. Mise en forme du matériau	- 169 -
II.2. Irradiations des scintillateurs	- 176 -
II.2.1. Etude de la luminescence	- 176 -
II.2.1.a. Absorption UV-visible.....	- 176 -
II.2.1.b. Spectrofluorimétrie et rendement de fluorescence relatif.....	- 176 -
II.2.2. Influence du cation sur la composante de la lente.....	- 176 -
II.2.3. Influence de l'anion sur la composante lente.....	- 176 -
II.2.4. Influence de la longueur de la chaîne alkyle.....	- 176 -
II.3. Conclusion.....	- 176 -
 <i>PARTIE III : RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	 - 187 -
III. Références bibliographiques	- 187 -
 <i>CONCLUSION GENERALE</i>	 - 193 -
 <i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>	 - 195 -
 <i>ANNEXES</i>	 - 225 -
 ANNEXE I : Tableaux des données cristallographiques	 - 227 -
ANNEXE II : Tableaux des températures de transition de phase et de leurs enthalpies déterminés par DSC.....	- 231 -
ANNEXE III : Indexation des réflexions détectées par diffraction de rayons X aux petits angles et tableaux des volumes moléculaires.....	- 241 -

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

AUX

CRISTAUX LIQUIDES

ET

LIQUIDES IONIQUES

PARTIE I

Les Cristaux Liquides

I.1. Histoire des cristaux liquides

I.1.1. La genèse

Les premières observations de cristaux liquides ont été réalisées par l'ophtalmologiste Carl Von Mettenheimer¹. Il observe, en 1857, la manifestation d'un caractère de double réfraction de la myéline², substance fluide et colorée, au microscope à lumière polarisée. Par la suite, lorsqu'il mélange la myéline à l'eau, il remarque la croissance d'objets tubulaires à l'interface myéline-eau. C'est ainsi que les premiers cristaux liquides lyotropes furent observés.

I.1.2. La découverte

Le scientifique, généralement crédité de la découverte des cristaux liquides, est le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer³. En 1888, il étudie les propriétés physico-chimiques de dérivés du cholestérol. C'est ainsi qu'il note l'existence de deux points de fusion : avec l'évolution de cristaux de benzoate de cholestérol en un liquide trouble à 145,5°C puis coloré et enfin transparent à 178,5°C. Il s'agit de la phase nématique chirale qui fut appelée *choléstérique* pour la raison historique citée précédemment. Dans le but de comprendre et d'expliquer ce phénomène, il fait part de sa découverte au physicien Otto Lehmann. Le 30 août 1889, Lehmann publie pour la première fois un article introduisant le concept de *cristaux coulant*⁴. Il s'en suit plusieurs articles dans lesquels il introduit les termes *fluides cristallins*⁵, puis *cristaux liquides*⁶.

I.1.3. Les fondements des cristaux liquides

C'est en 1922 que Georges Friedel, après avoir mené de nombreuses expériences sur les cristaux liquides, publie *Les états mésomorphes de la matière*⁷. Dans cet article, il est le premier à résumer l'ensemble des travaux accomplis par les scientifiques de cette époque. Ainsi furent expliqués l'effet du champ électrique sur l'orientation des molécules et la structure de la phase smectique A, basés sur les défauts dans la texture de ces phases cristal liquide. Georges Friedel utilise le terme d'états ou phases *mésomorphes*, également appelés *mésophases*, du grec *mesos* (intermédiaire) et *morphê* (forme). En outre, il propose une classification des cristaux liquides basée sur leurs différents ordres moléculaires et sur la caractérisation de leurs structures.

En 1968, un théoricien français, Pierre-Gilles de Gennes⁸ porte son attention sur ce sujet. Il démontre que les méthodes développées pour l'étude des phénomènes d'ordre dans les systèmes simples peuvent être généralisées aux cristaux liquides, prédisant ainsi de nouvelles phases cristal

liquide. Cette approche a profondément influencé le développement moderne de la science des cristaux liquides. A la même période, grâce aux découvertes de G.W. Gray sur les dérivés 4 - Cyano - 4' - pentylbiphényles, les premiers afficheurs à cristaux liquides sont réalisés et commercialisés. Ces éléments marquent le début d'un véritable intérêt de la communauté scientifique pour ces nouveaux matériaux.

I.2. L'état mésomorphe

I.2.1. Qu'est ce que les cristaux liquides ?

L'état cristal liquide, considéré comme le quatrième état de la matière⁹, est en réalité une *mésophase*, ou un état fluide de la matière, intermédiaire entre l'état solide cristallin et l'état liquide isotrope. L'état cristallin se caractérise par un ordre en orientation et en position dans les trois dimensions de l'espace. L'état liquide, quant à lui, se caractérise par une perte totale de cet ordre, les molécules sont ainsi libres de se déplacer dans toutes les directions de l'espace. Quels que soient leurs types, les cristaux liquides combinent certaines propriétés de ces deux états, telle la mobilité des molécules, tout en conservant un ordre partiel à longue distance en orientation et/ou en position dans une ou deux directions de l'espace. Il existe d'autres différences de fond : dans l'état cristallin, les positions des atomes qui constituent les molécules sont corrélées dans les trois directions de l'espace. En revanche, dans l'état cristal liquide, ce sont les positions des molécules et non celles des atomes qui sont corrélées. Il existe deux familles bien distinctes de cristaux liquides : ceux qui se forment lorsque l'on fait varier la température du matériau et que l'on appelle cristaux liquides *thermotropes*¹⁰ et ceux qui se forment lorsque l'on fait varier la concentration du matériau dans un solvant et que l'on appelle cristaux liquides *lyotropes*¹¹⁻¹³. Il existe une troisième famille cumulant les deux caractéristiques précédentes et que l'on appelle cristaux liquides *amphotropes*¹⁴.

I.2.2. Formation des mésophases

Obtenir des composés aux propriétés mésomorphes n'est pas aisé. Très peu de molécules présentent ces propriétés cristal liquide et de nombreux facteurs sont à prendre en considération afin de pouvoir les obtenir. Un des principaux facteurs responsable de l'existence de mésophases est l'anisotropie de la molécule, qui est directement liée à la géométrie du *mésogène* (partie de la molécule susceptible d'induire une mésophase). Historiquement, les premiers mésogènes utilisés

présentent une forme allongée ressemblant à un bâtonnet (mésogène calamitique). Par la suite, d'autres en forme de disque (mésogène discotique) ou de banane (mésogène à cœur courbe) ont également été employés pour former des phases cristal liquide. Demus¹⁵ répertorie quarante huit architectures moléculaires pouvant donner naissance à des mésophases.

En règle générale, la molécule est composée d'une partie rigide tel un cœur aromatique (cas des cristaux liquides thermotropes), et d'une ou plusieurs parties flexibles telle une chaîne aliphatique. Pour les cristaux liquides lyotropes, la partie rigide est constituée d'une partie chargée, c'est le cas par exemple des sels d'acides gras (détergents) ou phospholipides. Si la partie rigide et la partie flexible sont respectivement polaire et apolaire, la molécule est dite alors amphiphile ou amphipathique. Dans tous ces systèmes la formation de mésophase est principalement due à des interactions faibles entre les molécules telles les liaisons hydrogène, les forces de Van der Waals ou bien les interactions $\pi - \pi$. Ces arrangements, à l'origine des mésophases, sont des systèmes auto-organisés dits *supramoléculaires*.

I.2.3. Anisotropie

Un corps est dit *anisotrope* lorsque ses propriétés varient selon la direction suivant laquelle on l'étudie. On peut distinguer trois anisotropies possibles à la base de la chimie des cristaux liquides (Fig. I.2.3) et provenant de la déformation d'une sphère, **a**, selon ses axes x, y et z. Les deux anisotropies, **b** et **c**, dues à une déformation selon l'axe z, représentent les structures limites correspondant aux géométries ellipsoïdales et discoïdes. Les anisotropies **b** et **c** donnent respectivement naissance aux mésogènes *calamitiques*¹⁶ et aux mésogènes *discotiques*¹⁷. La troisième déformation se fait selon tous les axes, les molécules du type **d** sont *sanidiques* et des candidats idéaux à la génération de mésophase présentant des propriétés de biaxialité optique¹⁸.

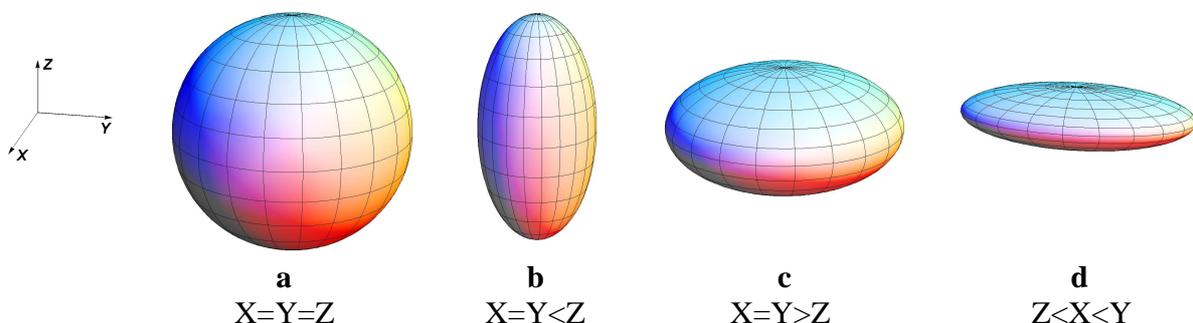


Figure I.2.3. Représentation des anisotropies à la base de la conception des cristaux liquides

I.2.4. Forme calamitique

Du grec *calamos* qui veut dire roseau, le terme calamitique s'emploie pour désigner des molécules en forme de bâtonnet. La figure I.2.4 montre l'exemple du 4 - Cyano - 4' - pentylbiphenyl, communément appelé 5CB et synthétisé pour la première fois par George William Gray¹⁹ en 1973. La molécule présente une transition de phase de l'état cristallin à l'état cristal liquide à 18°C, puis de l'état cristal liquide à l'état isotrope à 36°C. La présence de cycles aromatiques contribue aux propriétés mésomorphes par la rigidité et la polarisabilité qu'ils induisent dans la molécule, augmentant ainsi les interactions susceptibles de stabiliser la mésophase. La présence de la chaîne alkyle a pour but de dissymétriser la molécule et d'apporter une certaine dichotomie nécessaire à l'émergence des propriétés cristal liquide. Les molécules calamitiques peuvent ainsi former des phases *nématiques* ou *smectiques*.

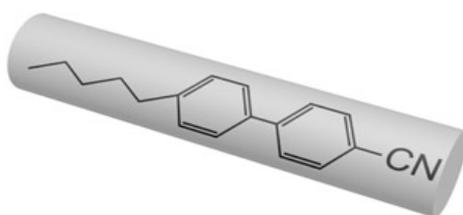


Figure I.2.4. Représentation schématique d'un mésogène calamitique²⁰

I.2.5. Forme discotique

Du grec *diskos* qui veut dire palet, le terme discotique s'emploie pour désigner les molécules en forme de disque. La figure I.2.5 montre l'exemple d'un dérivé benzène-hexa-*n*-alkanoate. Un des moyens utilisés pour obtenir de tels composés est d'avoir une ou plusieurs structures annulaires liées entre elles et possédant des chaînes aliphatiques à leurs extrémités. Le corps d'une molécule de type discotique typique peut par exemple être constitué d'un benzène, d'une porphyrine, d'une phtalocyanine, d'un coronène, d'un triphenylène ou d'un truxène avec six ou huit chaînes alkyles. Les molécules discoïdes peuvent former des phases *nématiques discotiques* mais elles peuvent aussi s'empiler pour former des phases *colonnaires*.

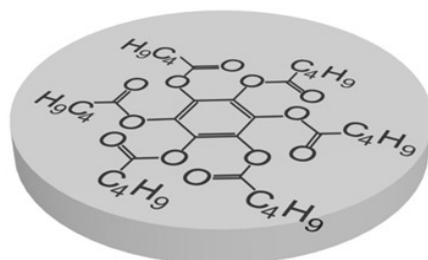


Figure I.2.5. Représentation schématique d'un mésogène discotique²⁰

I.2.6. Forme de banane

Les mésogènes à cœur courbe, synthétisés pour la première fois par Vorländer²¹, sont des composés en forme de banane^{22,23} qui attirent l'attention des scientifiques depuis 1994 et les premières études de Matsunaga²⁴. Ces cristaux liquides forment des phases spécifiques qui présentent, contre toute prédiction, des propriétés physiques très intéressantes tels que le ferro-, le ferri- et l'antiferromagnétisme, qui n'apparaissent que dans des systèmes cristal liquide chiraux. La formation de ce type de phase est directement liée à la structure en forme de courbe de la molécule (figure I.2.6). L'angle moyen de courbure observé à partir du cœur aromatique central est de 120° , mais celui-ci est très fortement dépendant des substituants présents sur le cœur central.

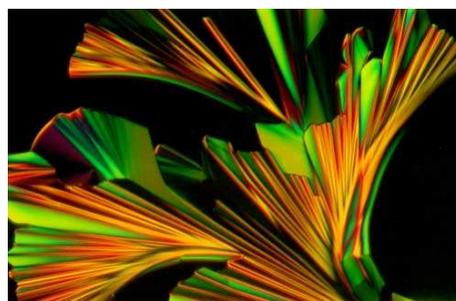
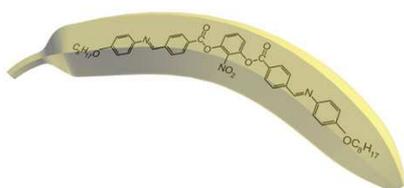


Figure I.2.6. Représentation schématique d'un cristal liquide banane²⁰ (gauche) – photographie d'une mésophase banane²⁵ (droite)

I.2.7. Molécules amphiphiles

Du grec *amphis* et *philos* qui veut dire des deux côtés et ami, le terme amphiphile s'emploie pour désigner une famille de substances qui possède à la fois un groupement hydrophile et un groupement hydrophobe. Le groupe hydrophobe est généralement composé d'une chaîne alkyle (figure I.2.7), alors que le groupe hydrophile peut être composé, par exemple, d'une espèce

ionique tels que les carboxylates, les sulfonates ou les sulfates (figure I.2.7 – sphère grisée). Il est également possible d’avoir comme groupe hydrophile une espèce *amphotère*, c’est-à-dire une espèce qui se comporte aussi bien comme un acide que comme une base, tels les phospholipides. Les composés organiques de forme calamitique contenant des groupes hydrophiles à chacune de ses extrémités sont appelés des *bolaamphiphiles* et peuvent appartenir à la classe des savons ou détergents.

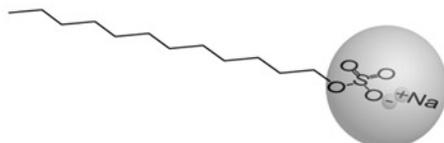


Figure I.2.7. Représentation schématique d'un cristal liquide amphiphile²⁰

I.3. Classification structurelle des cristaux liquides thermotropes

Moins de 5% des molécules organiques passent, lorsqu'on fait varier la température, de l'état solide cristallin à l'état cristal liquide, puis éventuellement à l'état liquide isotrope (figure I.3.a). Cette famille de mésophases appelée *cristaux liquides thermotropes* se compose de différentes catégories caractérisées par leur texture, leur ordre en orientation et/ou en position. On distingue trois catégories, les phases nématiques, les phases smectiques et les phases colonnaires. Lorsque le passage d'un état à un autre est réversible on parle de *cristaux liquides énantiotropes*.

Figure I.3.a. Représentation schématique du passage de l'état cristallin à l'état isotrope

Lorsque l'on passe de l'état cristallin à l'état mésomorphe, les ordres de position et d'orientation sont modifiés. En effet, les molécules, à l'état mésomorphe, ont tendance à s'orienter selon une direction privilégiée, tout en ayant un certain degré de liberté de mouvement. Afin de décrire le degré d'ordre de ces mésophases il convient d'introduire les notions d'alignement moyen et de paramètre d'ordre. La direction privilégiée d'orientation des molécules (de l'axe des mésogènes ou de la normale à la sous couche ionique) est matérialisée par un vecteur appelé directeur et noté \vec{n} . Le paramètre d'ordre permet, lui, de mesurer le degré d'alignement d'un matériau avec le directeur et il est noté S. La fonction S(θ) est donnée par cette relation de Tsvetkov²⁷:

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

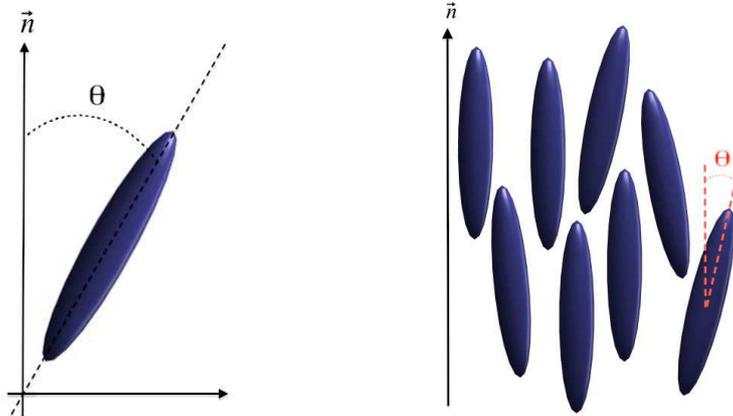


Figure I.3.b. Représentation schématique de l'alignement moyen à l'état mésomorphe²⁶

I.3.1. Les phases nématiques classique (N) et discotique (N_d)

Du grec *nêmatos* qui veut dire fil, le terme nématique s'emploie pour désigner la famille des cristaux liquides la plus fluide et la plus désordonnée. L'origine de ce mot est due aux premières observations effectuées au microscope qui révélèrent une texture présentant des fils comme ligne de défauts topologiques (défauts dans la distribution spatiale du directeur des molécules) et que l'on appelle communément « disinclinaison²⁸ ». Cette mésophase est la première découverte et également la plus répandue pour les mésogènes calamitiques et ceux à chaînes courtes. Les molécules tendent à s'orienter parallèlement suivant une direction préférentielle commune, appelée directeur \vec{n} (figure I.3.1.a. et b), mais sont libres de se déplacer dans l'espace. Cette mésophase ne possède pas d'ordre positionnel à grande distance, mais un ordre en orientation qui s'explique par la forte anisotropie de ces molécules.

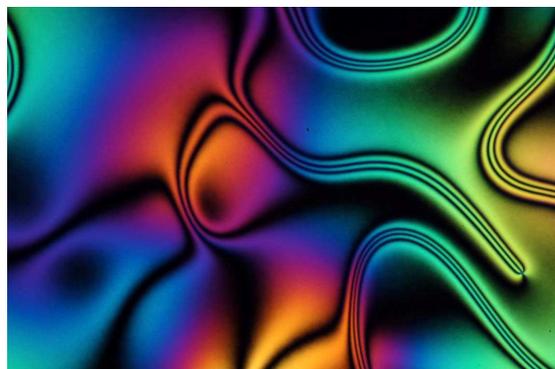
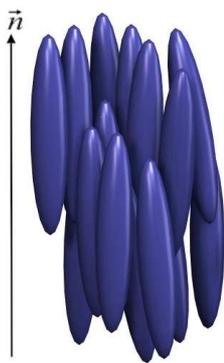


Figure I.3.1.a. Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans une phase nématique composée de molécules calamitiques²¹ (gauche) – Photographie d'une phase nématique²⁹ (droite)

La mésophase nématique composée de molécules discotiques (figure I.3.1.b) est, quant à elle, similaire à la mésophase dite classique. Elle en présente les mêmes propriétés et les mêmes textures optiques. Elle ne diffère que par la géométrie des molécules qui constituent la mésophase. Ci-dessous, nous pouvons observer une texture *Schlieren* typique d'une phase nématique discotique.



Figure I.3.1.b. Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans une phase nématique discotique²⁶ (gauche) – Photographie d'une phase nématique discotique³⁰ (droite)

I.3.2. Les phases smectiques

Du grec *smectos* qui veut dire savon, les cristaux liquides *smectiques* (formes calamitiques) sont des mésophases où les molécules sont orientées parallèlement les unes aux autres dans des couches parallèles et équidistantes. Libres de glisser dans et entre les couches, elles sont soumises à un ordre positionnel macroscopique à une dimension. Dans ce type de phase on observe un ordre en orientation à longue distance le long du directeur \vec{n} , alors que dans le plan des couches perpendiculaires au directeur on peut avoir un ordre en position à courte ou longue distance. Malgré la présence d'un ordre supplémentaire par rapport à la phase nématique, la phase smectique reste tout de même fluide. Une très grande variété de mésophases smectiques, nommées respectivement par une lettre de l'alphabet selon leur ordre de découverte, ont pu être répertoriées.

Il existe plusieurs paramètres permettant de classer les phases smectiques. L'un d'eux est le degré d'ordre au sein des couches. On peut ainsi distinguer quatre familles : les smectiques désordonnés (S_mA et S_mC), les smectiques hexatiques, avec un ordre positionnel hexagonal à

courte distance (S_mB^h , S_mF et S_mI), les smectiques hexagonaux, avec un ordre positionnel hexagonal à longue distance (S_mB^t , S_mG et S_mJ) et les smectiques rectangulaires, avec un ordre positionnel rectangulaire (S_mE , S_mH et S_mK).

Un autre paramètre de classification est l'angle d'orientation des molécules par rapport au plan lamellaire. On distingue les smectiques *droits*, avec les molécules orientées perpendiculairement au plan lamellaire, c'est-à-dire parallèles au directeur (S_mA , S_mB^h , S_mB^t , et S_mE), et les smectiques *inclinés*, avec les molécules orientées selon un angle θ avec le plan des couches (S_mC , S_mF , S_mI , S_mG , S_mJ , S_mH et S_mK). D'autres phases ne sont pas décrites, car elles ne rentrent pas dans ce système de classification. Il s'agit en fait de mésophases que l'on a classifiées comme smectiques lors de leur découverte et qui, en réalité, ne le sont pas. La phase smectique D est, par exemple, une phase cubique (cf. paragraphe I.3.6).

I.3.2.a. Smectique A

La phase smectique A, qui est la première phase smectique à avoir été observée, est une phase dite *désordonnée*. Les molécules sont orientées perpendiculairement au plan des couches et tendent à s'aligner parallèlement les unes aux autres (figure I.3.2.a), mais il n'y a aucun ordre orientationnel dans les couches, seul existe un ordre en position à courte distance. De ce fait, cette phase est un milieu uniaxal, où les molécules peuvent passer d'une couche à une autre tout en ayant tendance à rester plus longtemps dans ces mêmes couches. La photographie ci-dessous permet d'observer une texture en éventails à coniques focales et la présence d'unités positives (croix jaunes) typique d'un cristal liquide smectique A.

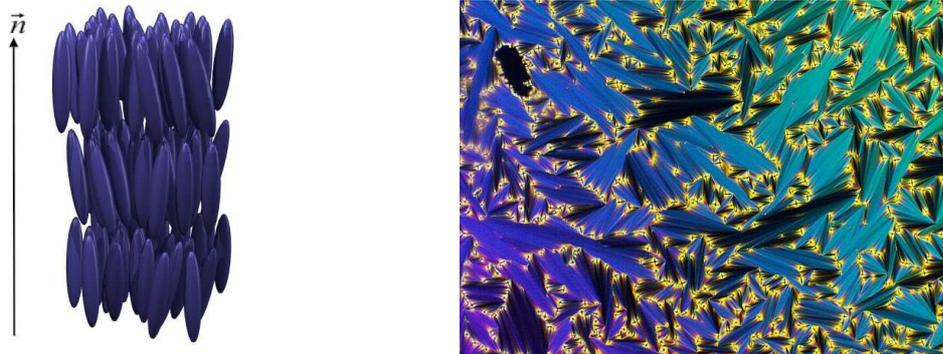


Figure I.3.2.a. Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans une phase smectique A^{21} (gauche) – photographie d'une phase smectique A^{31} (droite)

I.3.2.b. Smectique C

Les phases smectiques C, observées à l'origine par Hermann³² font partie des phases smectiques *désordonnées*. Elles diffèrent de la phase smectique A, car elles présentent une orientation des molécules inclinées par rapport au plan lamellaire (figure I.3.2.b). On a ainsi un milieu biaxial dont les composantes sont la perpendiculaire aux couches et la direction des molécules. Les smectiques C ont toutes leurs couches orientées dans le même sens selon un angle θ par rapport au directeur et présentent également un ordre en position à courte distance.



Figure I.3.2.b. Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans une phase smectique C²⁶ – photographie d'une phase smectique C²⁹

I.3.2.c. Smectiques hexatiques : B^h – F – I

Les phases hexatiques sont caractérisées par un deuxième ordre d'organisation qui est à l'intérieur des couches. Les molécules sont assemblées en réseau hexagonal à l'intérieur des couches smectiques, on parle alors d'ordre en position hexagonale à courte distance entre les couches. On distingue trois phases hexatiques différentes : les smectiques B^h (dits *hexatiques*), F et I. Alors que les smectiques B^h présentent un ordre non incliné, les smectiques F et I diffèrent dans leur organisation par une inclinaison d'un angle θ vers l'apex et le côté du réseau hexagonal (figure I.3.2.c).

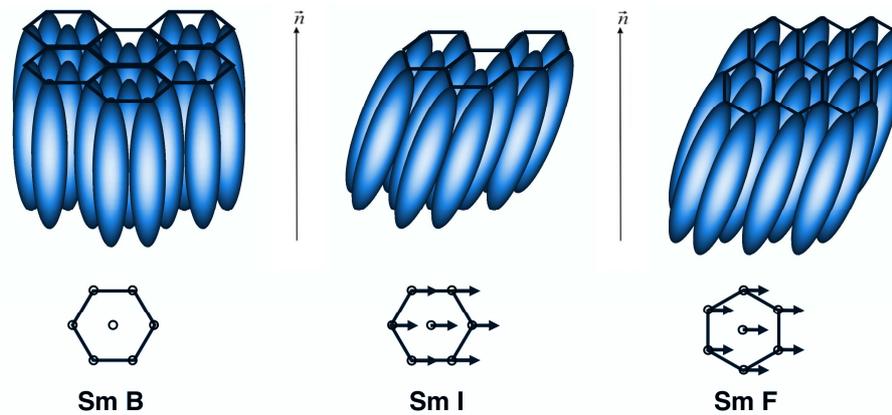


Figure I.3.2.c. Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans une phase smectique hexatique B – F et Γ^3

I.3.2.d. Smectiques hexagonales: B^t – G – J

Les phases hexagonales se caractérisent par des molécules assemblées en réseau hexagonal. Elles diffèrent des smectiques hexatiques uniquement par l'ordre en position entre les couches qui n'est plus hexagonal à courte distance mais hexagonal à longue distance. On distingue trois phases différentes : les smectiques B^t (dits *tridimensionnels*), G et J qui sont les équivalents des smectiques B^h, F et I. L'arrangement des smectiques hexagonales est identique à celui décrit figure I.3.2.c.

I.3.2.e. Smectiques rectangulaires: E – H – K

Les phases rectangulaires possèdent un ordre tridimensionnel au sein des couches avec tout de même un désordre orientationnel. Ce type de phases est beaucoup moins fluide que les autres smectiques. Elles présentent un ordre en position à longue distance, mais comparativement aux smectiques hexagonales, les couches ont un ordre local en forme de chevrons. La phase smectique E s'organise selon un empilement moléculaire orthorhombique et monoclinique pour H et K, les équivalents inclinés de la phase E (figure I.3.2.d). Les flèches présentes sur la figure ci-dessous représentent la direction d'inclinaison des molécules.

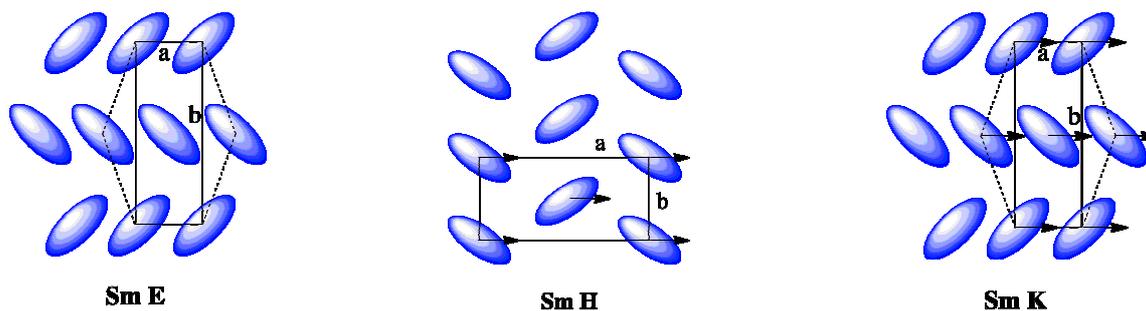


Figure I.3.2.d. Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans une phase smectique rectangulaire E – H et K

I.3.3. Les phases colonnaires

Les cristaux liquides colonnaires sont différents des précédents. Les molécules n'ont plus une forme calamitique mais discotique. Elles s'assemblent en colonnes périodiquement ordonnées selon la forme d'un réseau bidimensionnel à longue distance (figure I.3.3.a). Ces édifices présentent un ordre en position à courte et longue distance suivant deux directions de l'espace. Ils présentent également du désordre selon l'axe des colonnes. En fonction de l'empilement rencontré, certains cristaux liquides colonnaires peuvent être considérés comme des fluides dans une dimension de l'espace. En d'autres termes, fluides le long des colonnes et liquides visqueux dans le plan perpendiculaire aux colonnes. Cela est dû à l'absence d'ordre translationnel à longue distance le long de l'axe des colonnes. Les premières publications scientifiques mettant en évidence ce type de mésophase remontent à 1977 et Chandrasekhar³⁴. Ci-dessous une photographie montrant la texture dendritique caractéristique de ce type de mésophase.

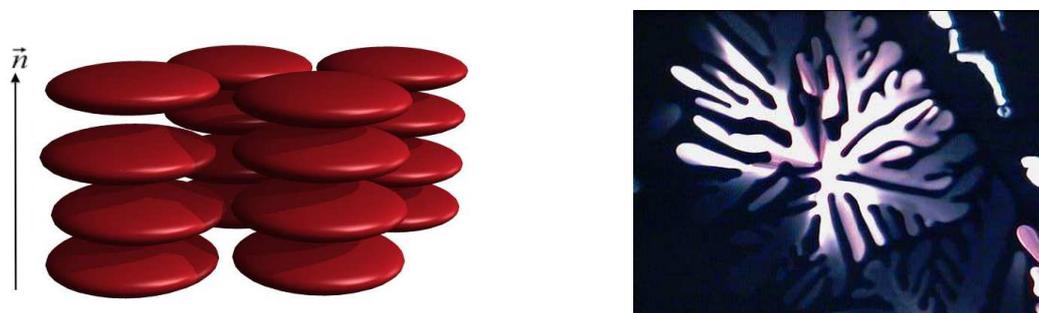


Figure I.3.3.a. Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans une phase colonnaire²⁶ (gauche) – photographie d'une phase colonnaire discotique³⁵ (droite)

De nombreuses phases colonnaires ont été observées. Elles peuvent être classifiées selon

deux critères. Le premier est l'empilement des molécules au sein des colonnes (figure I.3.3.b): les colonnes peuvent être désordonnées **(a)**, ordonnées **(b)** inclinées désordonnées **(c)** ou inclinées ordonnées **(d)**.

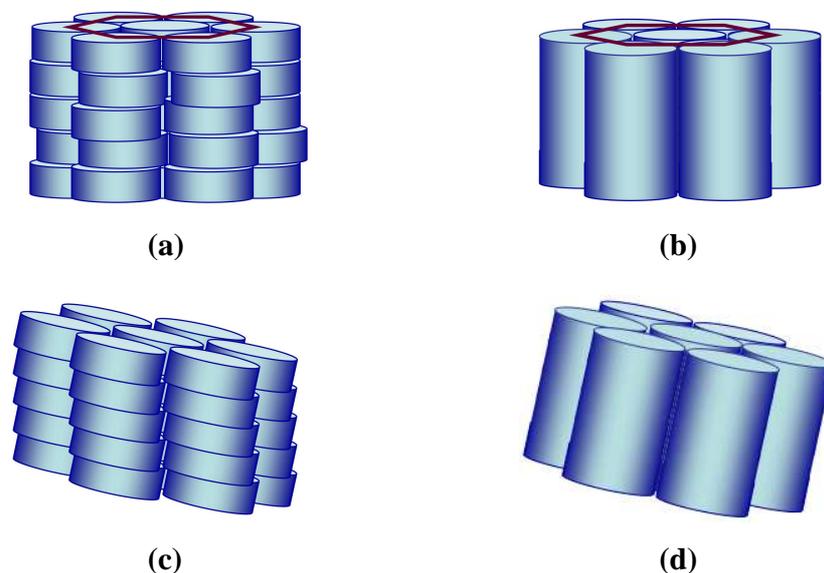


Figure I.3.3.b. Représentation schématique de phases colonnaires³³

Le deuxième critère de classification est celui de la symétrie du réseau bidimensionnel, on distingue trois groupes de symétrie : hexagonale **(a)**, oblique **(b)** et rectangulaire **(c)** (figure I.3.3.c.). Les colonnes constituées de disques inclinés sont représentées par des ellipses (schémas **b** et **c**).

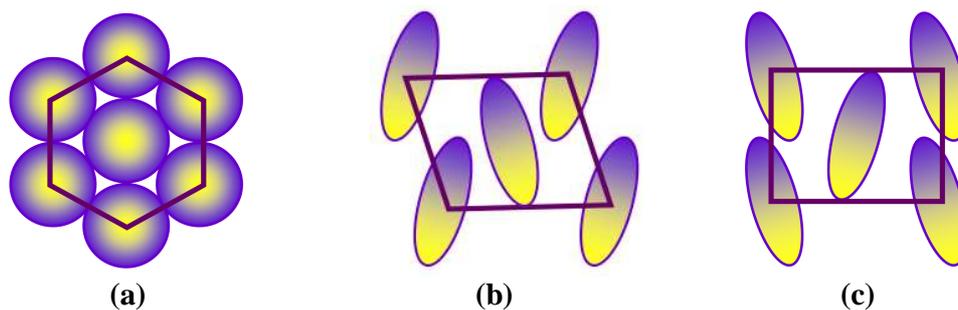


Figure I.3.3.c. Représentation schématique de phases colonnaires³³

Les molécules qui forment les phases colonnaires sont généralement composées d'un cœur aromatique riche en électrons π entourés de chaînes alkyles flexibles. Des phases colonnaires sont néanmoins obtenues avec des molécules ne comprenant pas de mésogènes discotiques, tels

des calamitiques portant plusieurs chaînes alkyles.

I.3.4. Les phases chirales ou torsadées

La chiralité dans une mésophase ne peut s'exprimer que dans certaines architectures (nématique et smectique) et à condition que les molécules composant la mésophase soient chirales. En réalité, il existe certains composés qui n'obéissent pas à cette règle. L'ADN, par exemple, est un composé fortement chiral qui peut former des phases achirales hexatiques^{36,37}. En général, on peut parler de chiralité dans les cristaux liquides lorsqu'on observe une chiralité de structure induite par une chiralité moléculaire (phase nématique chirale) ou bien lorsqu'on observe une chiralité de phase, c'est à dire une organisation des molécules à longue distance suivant une hélice (phase smectique chirale).

I.3.4.a. Nématique Chirale (N^* – N^*_d)

La phase nématique chirale est aussi appelée phase cholestérique car elle fut découverte lors de l'observation de dérivés du cholestérol. Seules les molécules chirales, qu'elles soient de forme calamitique ou discotique, permettent l'émergence de ce type de phases. Il est également possible d'obtenir ce type de phase en ajoutant à une phase nématique un agent dopant chiral. On obtient alors une chiralité de structure induite par la chiralité moléculaire c'est-à-dire la chiralité de l'agent dopant. Dans un certain volume d'échantillon de dimension sub-micrométrique, la structure de l'organisation est celle d'un nématique. Dans le volume voisin, le directeur a tourné d'un certain angle dans une direction sélectionnée par l'empaquetage des molécules chirales. L'addition de ces rotations dans le volume total de l'échantillon aboutit à l'observation d'une structure périodique selon l'axe directeur, avec un pas de l'hélice correspondant à 360° . La structure de ce type de phase est représentée ci-dessous (figure I.3.4.a). Les différentes couches de la phase nématique ont été colorées différemment pour bien montrer la différence qu'il y a entre chaque couche. Le schéma de gauche (vue de côté) représente une vue idéale de ce type de phase, alors que la photo de droite montre une texture de type *empreinte digitale* pour une mésophase nématique chirale.



Figure I.3.4.a. Représentation schématique de la phase nématique chirale²⁶ (gauche) – photographie d'une phase nématique chirale³⁵ (droite)

I.3.4.b. Smectique chirale C*

La phase smectique C chirale (SmC^*), phase analogue à la phase smectique C, est composée de molécules chirales. Elle est la mésophase chirale la plus fréquemment rencontrée, mais également la moins ordonnée et la plus fluide des mésophases chirales. Dans cette phase, la direction d'inclinaison varie constamment d'une couche à l'autre sans changement de l'angle d'inclinaison. La figure I.3.4.b montre que le directeur, qui est incliné, se déplace d'une couche à l'autre. Le schéma de droite montre une vue idéale de la torsion des mésogènes où l'on voit bien la torsion du directeur. Les molécules sont colorées différemment afin de montrer qu'il y a une disposition des molécules en couches avec une torsion continue.

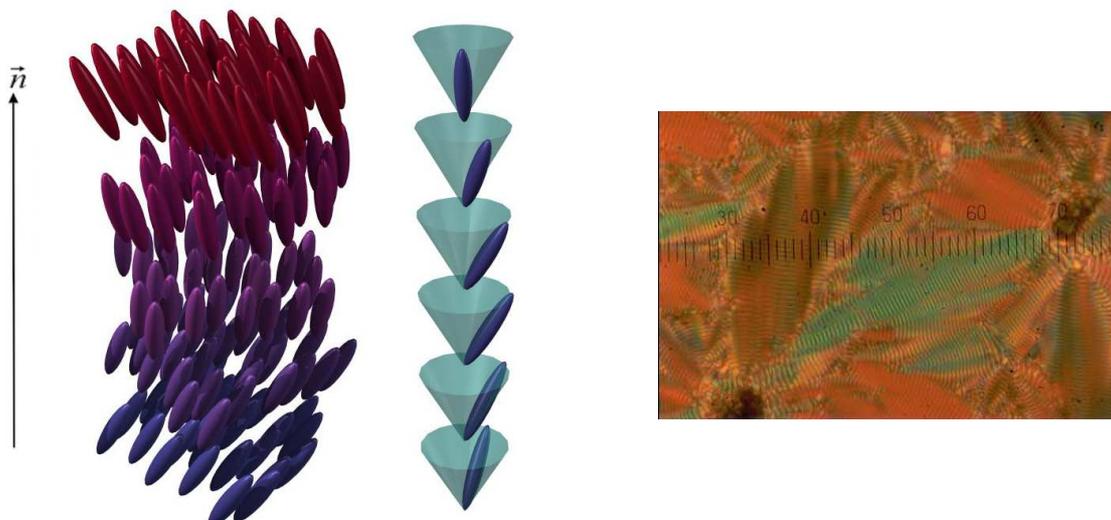


Figure I.3.4.b. Représentation schématique d'une phase smectique C chirale²⁶ (gauche) – photographie d'une phase smectique C* chirale³⁵ (droite)

I.3.5. Les phases «frustrées»

Il existe trois phases distinctes : les phases bleues, TGBA* et TGBC* qui sont composées de molécules chirales. Parmi ces phases, deux familles bien distinctes existent : celle des mésophases nématiques chirales (phase bleue) et celle des mésophases smectiques chirales (TGBA* et TGBC*). Les phénomènes qui régissent ces structures sont instables sur un ordre à longue distance et sont connus sous le nom de *frustration* d'où la dénomination de phases frustrées. Ils se produisent uniquement dans le cas où les forces maintenant la cohésion du système deviennent suffisamment faibles, d'où une apparition de ces phases sur une plage de températures étroite (entre 0,5°C et 2°C) proche de l'isotrope.

I.3.5.a. Les phases bleues

Leur nom est tiré de la couleur observée au microscope à lumière polarisée. La structure hélicoïdale de ces mésophases n'est pas la configuration la plus basse en énergie pour les phases nématiques chirales. Les molécules cherchent alors à obtenir la configuration énergétique la plus basse en effectuant une torsion simultanée dans les trois dimensions de l'espace. On observe ainsi la formation de cylindre ayant une double torsion (figure I.3.5.a.1). Les molécules tournent autour d'un axe central, parallèle au directeur (schémas de gauche). Dans le même temps, les molécules tournent autour d'un axe perpendiculaire au directeur (schémas de droite). Cette structure se répète régulièrement toutes les centaines de nanomètres.

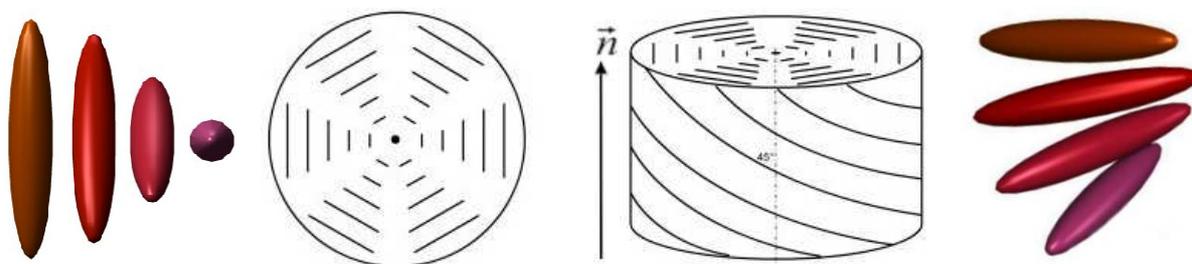


Figure I.3.5.a.1. Cylindre à double torsion, vue du dessus (gauche), de côté (droite)

Il existe trois types de *phases bleues* (BP) : BP I*, BP II* et BP III*, différenciables par le degré d'ordre qu'elles possèdent et la structure formée par les molécules chirales. Les phases BP I* sont composées de cylindres empilés selon une structure à face cubique centrée (figure I.3.5.a.2 – gauche), alors que les BP II*, sont empilées selon une structure cubique à face simple (figure I.3.5.a.2 – droite).

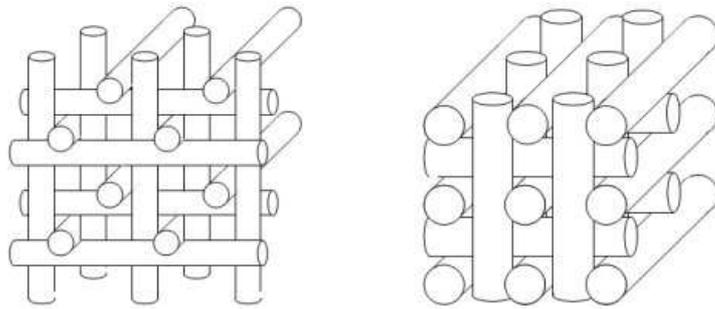


Figure I.3.5.a.2. Empilements de phases bleues de type BP I*(gauche) et de type BP II*(droite)

En 2005, les travaux effectués par Harry Coles³⁸ montrent l'existence de phases bleues (figure I.3.3.a.3) avec une température de stabilité comprise entre 16°C et 60°C, voire plus et présentant des propriétés physico-chimiques telles qu'elles peuvent être utilisées pour fabriquer ce qu'on appelle des écrans LCD *full-color*.

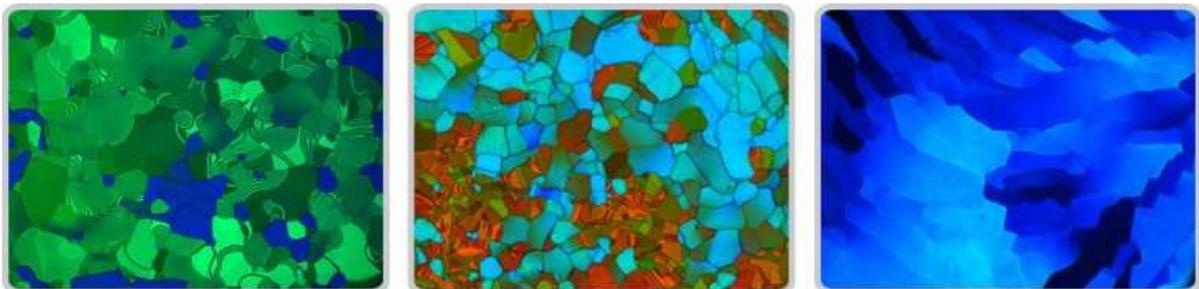


Figure I.3.3.a.3. Différentes photographies de phases bleues³⁹

I.3.5.b. Les phases TGBA* et TGBC*

Leur nom vient de l'anglais *Twist Grain Boundary* et décrit une famille de composés appartenant à la classe des phases smectiques. La phase TGBA* est apparentée à la phase smectique A chirale, alors que la phase TGBC* à la phase smectique C chirale. On observe une très forte compétition entre une structure hélicoïdale et une structure lamellaire provenant de l'arrangement de type smectique. Il en résulte la formation de couches séparées par des dislocations périodiques et ayant un directeur différent d'une couche à l'autre.

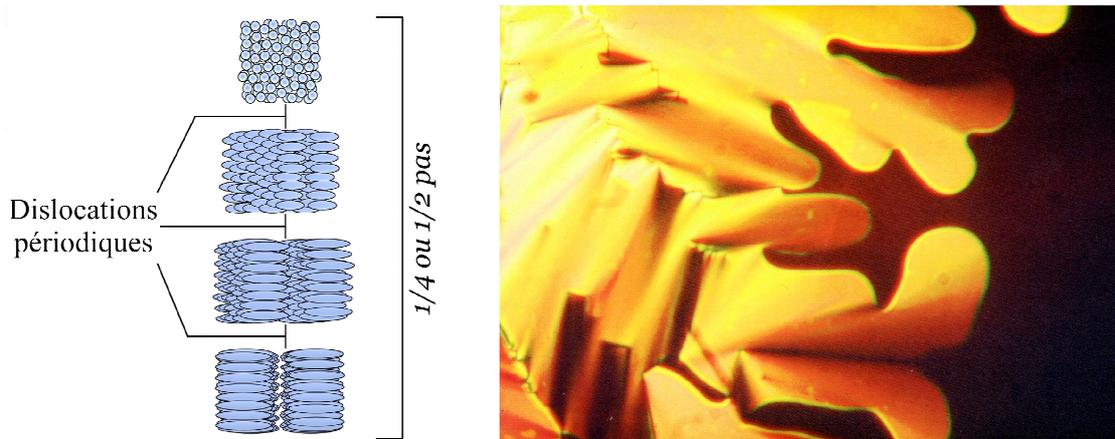


Figure I.3.5.b. Représentation schématique d'une phase TGBA*⁴⁰ – photographie d'une phase TGBA*⁴¹

I.3.6. Les phases cubiques

La phase cubique est une mésophase très courante dans les systèmes cristal liquide lyotropes⁴². En revanche, il est relativement rare de l'observer dans les systèmes thermotropes. Cette phase a été découverte par G.W. Gray en 1957⁴³. La phase cubique thermotrope ne présente pas de texture au microscope à lumière polarisée. Elle est très visqueuse et présente un ordre tridimensionnel à longue distance. De tels systèmes sont dès lors difficiles à analyser et seule une étude par diffraction de rayons X permet de caractériser cette phase. En raison de leur symétrie particulière, le seul paramètre permettant de différencier ce type de phases est son groupe d'espace. Ci-dessous (figure I.3.6), l'exemple d'une mésophase cubique $Ia\bar{3}d$. La structure est telle que chacun des segments est lié à deux autres segments coplanaires répartis de manière homogène dans l'espace.

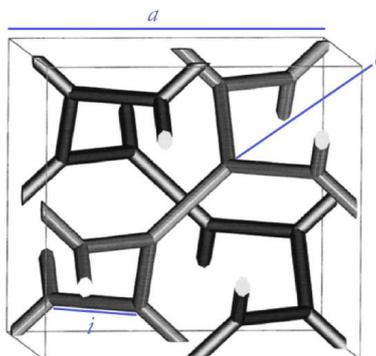


Figure I.3.6. Représentation schématique d'une maille cubique bicontinue de paramètre a , e est la jonction à trois branches coplanaires et i est le segment de structure colonnaire⁴⁰

I.4. Classification structurelle des cristaux liquides lyotropes

Les cristaux liquides lyotropes furent les premiers à être découverts, bien avant les cristaux liquides thermotropes. Ils présentent des propriétés mésomorphes dues à la combinaison de deux paramètres : la chaleur et la concentration du matériau en solution, qui est le paramètre le plus important⁴⁴. Etant en solution, ce type de système affiche une fluidité plus grande que les thermotropes.

Une molécule mésomorphe lyotrope est composée de deux parties aux propriétés bien distinctes. La première partie doit avoir une grande affinité avec le solvant, on parle de *partie hydrophile*. Elle est formée d'une tête polaire, capable de se dissoudre dans un solvant polaire. La deuxième partie doit, au contraire, avoir le moins d'affinité avec le solvant, on parle de *partie hydrophobe*. Elle est formée de chaînes aliphatiques, liées à la tête polaire. On parle ainsi de molécules *amphiphiles*, de tensio-actifs ou de surfactants (surface active).

Deux approches permettent la classification des cristaux liquides lyotropes. L'une d'elles consiste à les classer selon la géométrie du tensioactif formé (figure I.4.1). On parle alors de *micelle sphérique (a)*, *micelle globulaire (b)*, *vésicule (c)* et *bicouche plane (d)*.

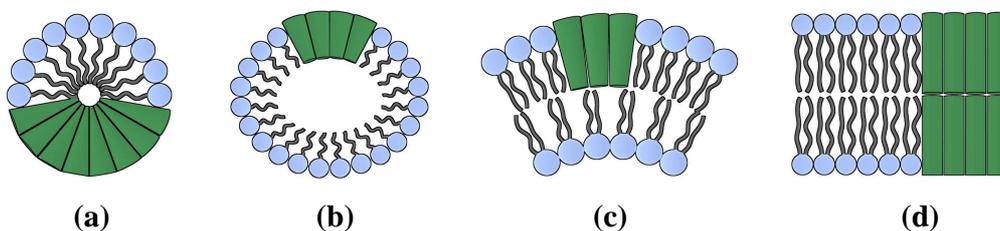


Figure I.4.1. Représentation schématique des géométries possibles de tensioactifs⁴⁰

Cette géométrie est directement reliée à la valeur du paramètre d'empilement des molécules. Le paramètre d'empilement est donné par cette relation :

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

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

On obtient ces arrangements en milieu très concentré. A l'opposé, lorsqu'on est en milieu dilué, on a une inversion des arrangements et on parle de phase inverse. Voici l'exemple d'une *micelle sphérique* (figure I.4.2.a) en milieu concentré et en milieu dilué (figure I.4.2.b) que l'on

appelle *micelle inverse*.

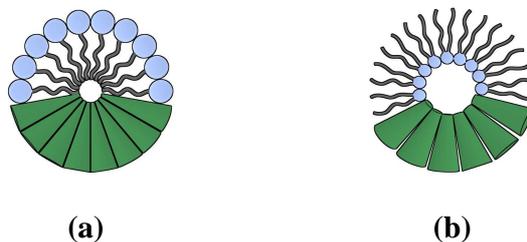


Figure I.4.2. Représentation schématique des géométries de tensioactifs en fonction de la concentration

La deuxième approche consiste à classer les mésophases par leur symétrie (figure I.4.3), on parle alors de phase *lamellaire* (a), *colonnaire hexagonale* (b), *cubique bicontinue* (c) et *discontinue* (ou micellaire) et *micellaire* (e).

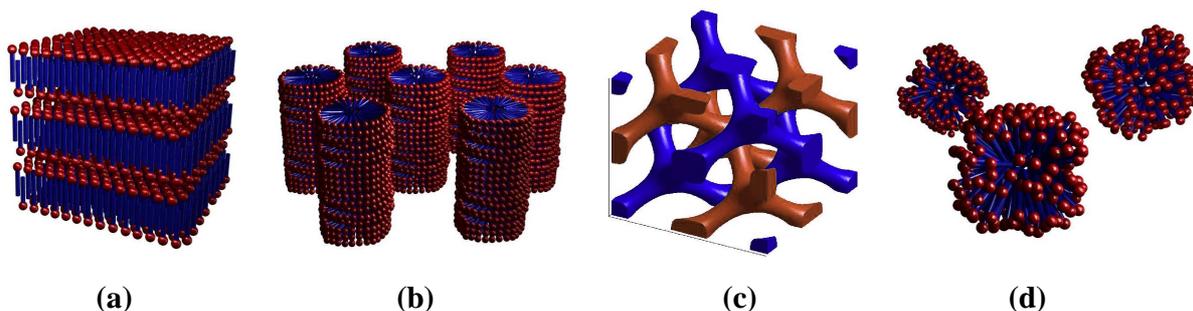


Figure I.4.3. Représentation schématique des phases lyotropes²⁶

I.5. Caractérisations des cristaux liquides

Après avoir synthétisé des molécules aux propriétés cristal liquide, il est nécessaire d'effectuer un travail de caractérisation très complet dans le but de vérifier si l'on a bien obtenu un composé mésomorphe. Outre les classiques analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN), infra-rouge (IR) et analyse élémentaire (AE), il convient d'effectuer quatre autres analyses : l'étude du matériau par microscopie à lumière polarisée, l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et pour terminer l'étude par diffraction de rayons X de la mésophase.

I.5.1. Microscopie à lumière polarisée

Afin de mieux comprendre les phénomènes optiques liés aux cristaux liquides, il est

nécessaire d'introduire certains concepts de base.

I.5.1.a. Lumière et polarisation

La lumière peut être représentée comme une onde électromagnétique composée d'un champ électrique et magnétique. En temps normal, la lumière blanche est composée d'ondes qui se propagent dans toutes les directions de l'espace. Lorsque la propagation se fait dans un seul plan spécifique, on parle de *lumière polarisée*.

Un polariseur est un matériel qui permet à la lumière de le traverser avec une direction de polarisation spécifique. Si deux polariseurs sont montés en série, de façon à ce que leurs axes optiques soient parallèles, la lumière passe totalement à travers. Si les axes sont perpendiculaires, la lumière ne passe pas (figure I.5.a). Lorsqu'on fait varier de 0 à 90 degrés l'angle entre les deux polariseurs, la lumière est transmise partiellement.

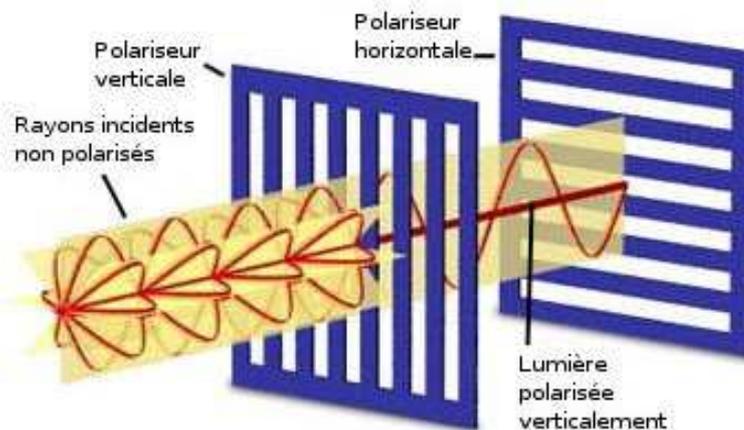


Figure I.5.1.a. Principe de fonctionnement de deux polariseurs perpendiculaires l'un à l'autre⁴⁵

I.5.1.b. Biréfringence dans les cristaux liquides

L'anisotropie des cristaux liquides leur confèrent des propriétés de biréfringence qui se traduisent par une double réfraction. Prenons l'exemple d'un composé cristal liquide. Lorsque la lumière traverse ce matériau biréfringent, il y a séparation entre les composantes rapide et lente de la lumière. La vitesse de ces deux composantes étant différente, elles ne parcourent pas le matériau de la même façon. Lorsqu'il y a recombinaison de la lumière à la sortie du matériau, la polarisation a changé (figure I.5.1.b).

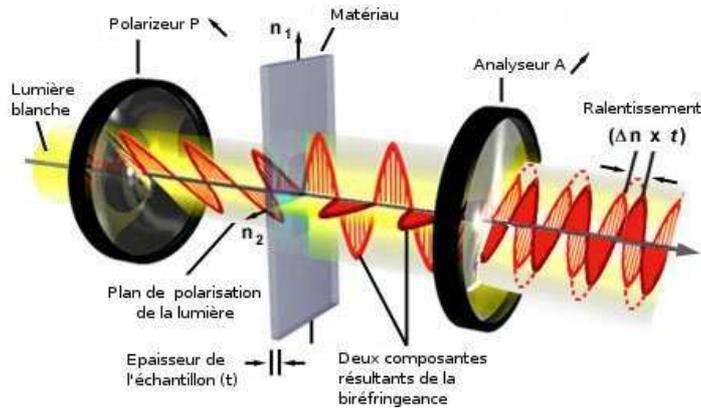


Figure I.5.1.b. Principe de la biréfringence⁴⁵

I.5.1.c. Etude du matériau au microscope à lumière polarisée

Le principe de biréfringence s'applique pour le microscope à lumière polarisée qui est en fait un microscope optique classique muni de deux filtres polarisants. Les matériaux sont observés au microscope afin de pouvoir étudier leur texture (figure I.5.1.c). Leurs propriétés de biréfringence peuvent ainsi être déterminées. L'échantillon à analyser doit tout d'abord être placé entre deux lames de verre, puis posé sur un plateau tournant entre deux polariseurs. En raison de la nature du matériau, le plan de polarisation de la lumière est dévié de sa trajectoire et lorsqu'il arrive à l'analyseur (polariseur), il passe au travers, laissant apparaître une texture dans l'oculaire. Il est également possible, grâce à une platine chauffante, de pouvoir étudier le matériau en fonction de la température.

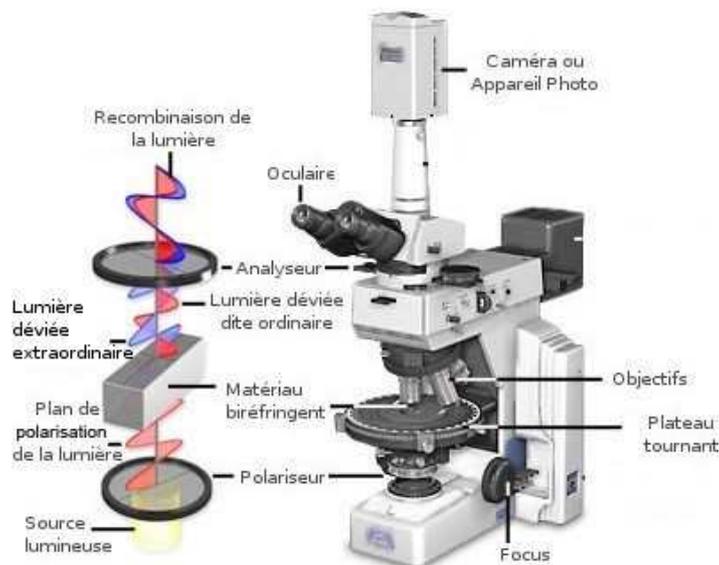


Figure I.5.1.c. Microscope à lumière polarisée⁴⁴

I.5.1.d. Textures et défauts

Chaque mésophase cristal liquide forme une texture qui lui est propre, facilitant ainsi l'identification au microscope des nouveaux matériaux. Les changements brusques de luminosité visibles sur les photographies indiquent un changement rapide dans l'orientation du directeur au voisinage d'une ligne de défauts que l'on appelle *disinclinaison*. Il est à noter qu'un phénomène de *paramorphose* peut être rencontré lors d'étude de composés au microscope. En d'autre terme, cela signifie que lorsqu'on observe un changement de phase, la texture étudiée peut dériver de la texture précédemment observée et ainsi compliquer son identification. Ce phénomène peut aussi bien se produire lors du chauffage que lors du refroidissement pour les cristaux liquides énantiotropes.

I.5.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique étudie le poids d'un matériau en fonction du temps et de la température dans différentes conditions atmosphériques. La stabilité thermique des matériaux peut ainsi être étudiée. Cette analyse est nécessaire pour déterminer la température limite à laquelle nos produits peuvent être analysés sans risquer leur dégradation, et ainsi fausser les résultats.

La mesure thermogravimétrique est possible à l'aide d'un appareil d'analyse thermogravimétrique (figure de gauche I.5.2) composé d'un four dans lequel l'échantillon est placé. On fait alors varier la température jusqu'à une température donnée, la plupart du temps jusqu'à décomposition. On considère dans nos études qu'un produit se décompose lorsqu'il perd plus d'un pour cent de sa masse. Durant les travaux de cette thèse, tous les produits cristal liquide ont été analysés en ATG en faisant varier la température de 10°C par minute jusqu'à 300°C. On obtient ainsi une courbe de la perte de masse de nos produits en fonction de la température (figure de droite I.5.2).

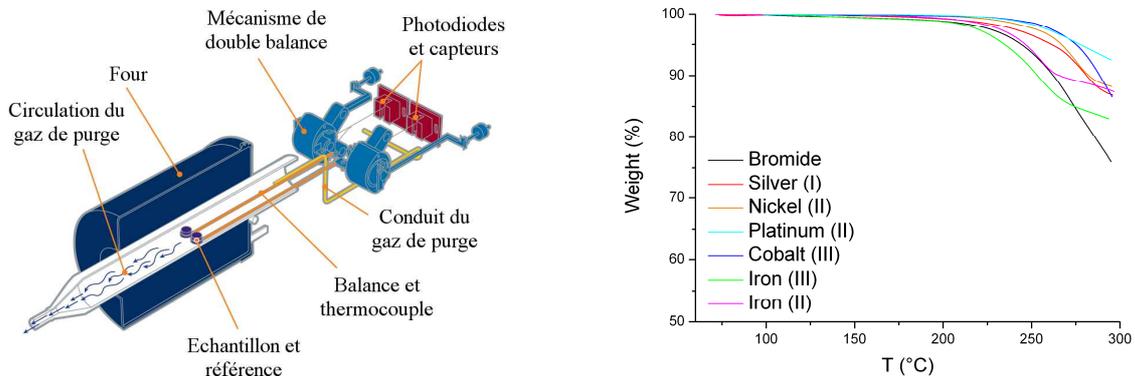


Figure I.5.2. Représentation schématique d'un appareil d'ATG (gauche) – exemple de courbe pouvant être obtenue (droite)

I.5.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage, de l'anglais *Differential Scanning Calorimetry*, est, après l'étude par microscopie, la deuxième technique pour identifier les mésophases. Cette analyse est complémentaire à celle de la microscopie. Le principe est simple : lors d'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour le maintenir à la même température que la référence. L'échange peut être endothermique ou exothermique selon la nature de la transition. La fusion, par exemple, est un processus endothermique, alors que la cristallisation est un processus exothermique.

Le calorimètre différentiel à balayage (figure I.5.3) mesure la différence de chaleur au cours d'une transition. L'analyse s'effectue sous atmosphère inerte et l'échantillon à analyser est placé dans une capsule scellée. Chaque capsule est mise en contact avec un chauffage individuel couplé à un capteur qui permet de maintenir chaque capsule à la même température.

Cette analyse permet ainsi de déterminer plus précisément à quelles températures ont lieu les changements de phase d'un composé cristal liquide (figure I.5.3).

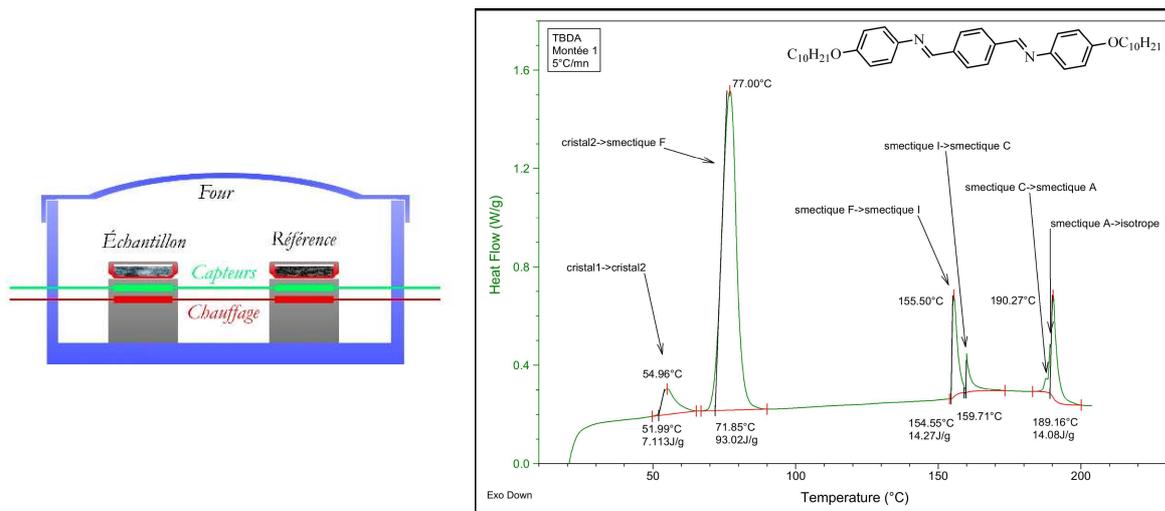


Figure I.5.3. Représentation schématique d'un calorimètre différentiel à balayage⁴⁰ (gauche) – exemple de thermogramme pouvant être obtenu (droite)

I.5.4. Diffraction de rayons X (XRD)

La diffraction de rayons X est la dernière et seule méthode d'analyse permettant d'identifier clairement si l'on a un composé cristallin, ainsi que le type de mésophase obtenu. Cette analyse consiste à irradier par un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ un échantillon contenu dans un capillaire en verre scellé d'un diamètre de 0.5 mm dans le cas de nos études. Un compteur électronique ou un film permet d'enregistrer l'intensité des radiations diffractées en fonction de l'angle de déviation du faisceau (figure I.5.4).

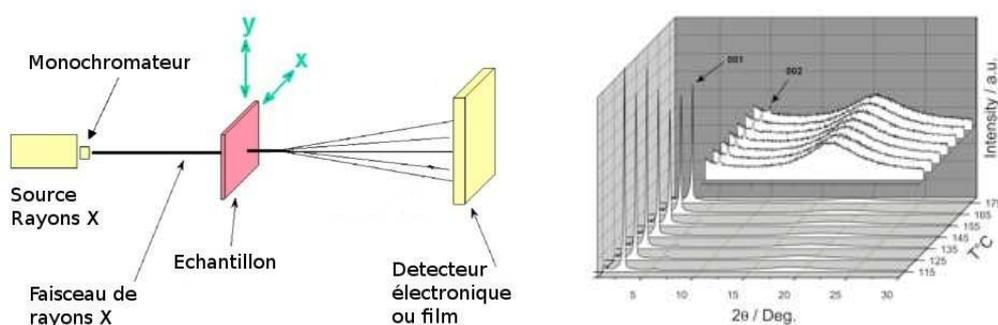


Figure I.5.4. Représentation schématique de l'étude par diffraction de rayons X de la mésophase⁴⁶ (gauche) – exemple de diffractogramme pouvant être obtenue³⁹ (droite)

Les structures des mésophases sont périodiques et peuvent donc ainsi diffracter, ce qui permet de mesurer la distance entre deux plans que l'on appelle distance interréticulaire. La loi de

Bragg nous permet d'étudier l'arrangement de notre composé :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

avec d : distance interréticulaire, θ : angle de Bragg, λ longueur d'onde des rayons X et n ordre de diffraction. Par convention, pour des raisons historiques, on fixe $n=1$, et on assimile l'ordre $n=2$ à une distance $d/2$.

L'étude des grands angles de diffraction ou WAXS (de l'anglais Wide Angle X-Ray Scattering) nous permet de déterminer les distances intermoléculaires les plus courtes – partie droite du diffractogramme. L'étude des petits angles ou SAXS (de l'anglais Small Angle X-Ray Scattering) permet de caractériser notre mésophase. En effet, les petits angles – partie gauche du diffractogramme – nous permettent, par l'analyse des réflexions, de déterminer l'arrangement périodique à longue distance.

Ce type d'analyse peut se faire en faisant varier la température de notre échantillon permettant ainsi la diffraction de rayons X pour des composés présentant des phases cristal liquide comprises entre 20°C et 180°C.

I.6. Conclusion

Après la présentation des fondements des cristaux liquides et de leurs origines, leurs différentes structures et compositions chimiques ont été abordées. Il existe ainsi trois formes de molécules induisant des mésophases : calamitique, discotique et banane.

Les différents arrangements thermotropes qui composent cette famille de composés ont également été décrits : les nématiques, smectiques et colonnaires, sans oublier les arrangements lyotropes.

Enfin, les différents dispositifs nécessaires à la caractérisation de ces phases cristal liquide ont été vus, à savoir la microscopie à lumière polarisée, la calorimétrie différentielle à balayage et la diffraction de rayons X dans la mésophase.

Un des objectifs de cette thèse est d'associer les propriétés des cristaux liquides avec ceux des liquides ioniques qui seront décrits dans la prochaine partie. Cette association donne naissance à un nouveau type de composé que l'on appelle cristal liquide ionique.

PARTIE II

Les Liquides Ioniques

II.1. Introduction

Le terme *liquide ionique* désigne une nouvelle famille de sels. Il est utilisé par convention pour décrire des sels organiques dont la température de fusion est inférieure à cent degrés⁴⁷ : température de référence qui correspond à la température d'ébullition de l'eau. Actuellement, les liquides ioniques les plus intéressants sont liquides à température ambiante.

Les premières descriptions de liquides ioniques remontent à Walden en 1914⁴⁸. Il faut attendre les années 50, et l'étude des chloroaluminates⁴⁹, afin de voir grandir l'intérêt pour ce nouveau type de matériau. Ce n'est qu'à la fin des années 80 que naît l'idée d'associer les cations hétérocycliques avec les anions tétrachloroaluminates, alors utilisés en tant qu'électrolytes⁵⁰ dans les batteries ou comme solvants pour l'électroplastie de métaux⁵¹⁻⁵³. Les problèmes de stabilité à l'air et à l'eau (oxydation des chloroaluminates par l'eau) sont, quant à eux, résolus au début des années 90 avec l'apparition des premiers liquides ioniques contenant des anions de types hexafluorophosphate et nitrate. Les diverses propriétés physico-chimiques de ces composés sont à l'origine de la croissance constante du nombre de travaux de recherches dans le domaine des liquides ioniques⁵⁴⁻⁵⁷.

Les liquides ioniques présentent une tension de vapeur négligeable⁵⁸, possèdent un bon pouvoir de solvatation et sont ininflammables. Certains d'entre eux sont également thermiquement⁵⁹ et chimiquement stables, mais aussi bons conducteurs ioniques et électrochimiquement inertes⁶⁰ dans une large gamme de potentiel. Ces nombreuses propriétés favorisent leur utilisation comme solvant pour la chimie verte, la catalyse ou l'électrochimie. Au niveau de la structure moléculaire, il est possible de modifier les propriétés en jouant sur la nature du couple anion/cation pour ajuster les propriétés hydrophiles - hydrophobes.

II.2. Structure des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont composés d'un couple anion/cation. De nos jours, les plus utilisés et les plus courants sont basés sur l'association d'un cation organique ou inorganique (figure II.2.a) de type phosphonium, ammonium, pyridinium, pyrrolidinium ou encore imidazolium et d'un anion (figure I.2.b) de type halogénure, hexafluorophosphate, tétrafluoroborate, thiocyanate, triflate, bis(trifluorométhylsulfonyle) amide ou encore cyanométallate.

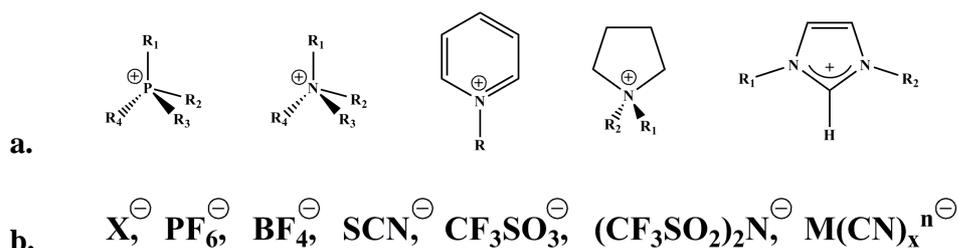


Figure II.2. Cations et anions classiquement utilisés dans les liquides ioniques

Le cation le plus étudié jusqu'à présent est le 1-alkyle-3-méthyle imidazolium, mais les chercheurs se focalisent de plus en plus sur l'étude de cations fonctionnalisés, avec par exemple un ou plusieurs groupements fluorés, un atome chiral ou bien des groupements polaires. Cet engouement s'explique par la volonté d'optimiser au maximum les propriétés physico-chimiques de ces liquides ioniques en vue d'applications industrielles : lubrifiants⁶¹, cellules photovoltaïques⁶², piles à combustible^{63,64}, support pour le blocage d'enzymes⁶⁵, traitement des déchets⁶⁶...

II.3. Propriétés et applications

II.3.1. Applications : solvants

Les liquides ioniques, aux propriétés physiques variées, sont des composés très attractifs comparés à d'autres molécules organiques traditionnelles⁶⁷⁻⁶⁹. En effet, les risques d'inhalation de produits chimiques peuvent être réduits par l'utilisation de liquides ioniques non volatiles. De plus, les liquides ioniques ininflammables permettent de travailler à hautes températures et en toute sécurité.

La capacité de certains liquides ioniques à pouvoir solubiliser un grand nombre de composés organiques ou inorganiques constitue une autre propriété intéressante. De très nombreuses recherches ont d'ailleurs été effectuées à ce sujet afin de pouvoir les utiliser en catalyse homogène⁷⁰⁻⁷¹. Lorsque ce type de réaction se déroule en solution homogène, une meilleure sélectivité peut être observée⁷².

Enfin, certaines spécificités propres aux liquides ioniques offrent un avantage supplémentaire par rapport aux molécules organiques traditionnelles. Ils peuvent ainsi être utilisés lors de processus d'extraction de produits naturels⁷³, mais aussi allonger le temps de vie des enzymes⁷⁴ et améliorer la chimiosélectivité lors de réactions hétérogènes⁷⁵.

II.3.2. Applications : électrolytes

Une des propriétés les plus importantes des liquides ioniques est la conductivité ionique, avec une des valeurs les plus hautes pour l'éthyle méthyle imidazolium dicyanamide⁷⁶ et ses 2.10^{-2} mS.cm⁻¹. La grande fenêtre électrochimique et la grande plage de stabilité thermique des liquides ioniques favorisent leur utilisation en tant qu'électrolytes en lieu et place des solvants traditionnels qui sont volatiles et inflammables. Des électrolytes de nouvelle génération ont ainsi été développés afin d'être utilisés dans de nombreux dispositifs électrochimiques tels les batteries⁷⁷⁻⁸³, les condensateurs⁸⁴⁻⁸⁶, les piles à combustible^{87,88} et les cellules photovoltaïques^{89,90}. Il est à noter que l'utilisation des liquides ioniques peut également s'étendre à la synthèse électrochimique et l'électrodéposition de métaux^{91,92}.

II.4. Anions et cations

Les anions qui forment les liquides ioniques, en particulier ceux à température ambiante, sont en général des bases faibles inorganiques ou organiques. Ces anions présentent soit une charge négative délocalisée, soit une charge négative (doublet électronique) non disponible. La structure chimique de l'anion, sa taille, le type de charge qui le compose sont autant de paramètres qui peuvent influencer la viscosité et la température de fusion des liquides ioniques. Les anions fluorés de type triflates ou amides (figure II.2.b) peuvent dans certains cas augmenter la stabilité thermique et électrochimique⁹³⁻⁹⁷ de la molécule. Modifier la nature de l'anion revient à changer les propriétés physiques de la molécule. L'hydrophilicité d'une molécule peut être adaptée aux besoins du chimiste simplement en jouant sur le type d'anion utilisé. L'anion bromure, hydrophile, peut ainsi être remplacé par un anion moins hydrophile tel l'hexafluorophosphate, afin d'obtenir des liquides ioniques hydrophobes, utilisables en tant que solvants pour des réactions de déshydratation^{98,99}.

Actuellement, il existe une variété beaucoup plus importante d'anions que de cations. Il est donc plus facile de faire varier les propriétés physiques d'une molécule en modifiant l'anion plutôt que le cation. De récentes études sur les alkyles méthyl-imidazolium ont permis d'établir une corrélation entre l'allongement de la chaîne alkyle des cations et la température de fusion de la molécule. Wasserscheid et Welton¹⁰⁰ observent une diminution du point de fusion de cations imidazolium lorsque la longueur de la chaîne alkyle est augmentée. Toutefois, à partir d'une longueur de chaîne suffisante (8 à 10 carbones), ils observent une augmentation de la température

de fusion. Lorsque la longueur des chaînes alkyles augmente, les interactions de Van der Waals augmentent également entre les chaînes carbonées. Plus il y a d'interactions, plus le caractère amphipathique de la molécule est marqué, ce qui augmente la ségrégation entre les parties rigides chargées de la molécule (imidazolium) et les parties flexibles hydrophobes (chaînes alkyles). Il faut ainsi plus d'énergie, donc une température de fusion plus élevée pour casser ces interactions.

II. 5. Particularité des sels d'imidazolium

Un sel d'imidazolium (figure II.5) est un composé organique aromatique dit *hétérocyclique*. L'imidazolium a six électrons délocalisés sur cinq centres. Le déficit en électron de la double liaison C=N engendre une charge positive sur l'azote, ainsi le carbone C² porte une charge partielle négative (δ^-), ce qui entraîne une charge partielle positive (δ^+) pour l'hydrogène porté par le carbone C², le rendant ainsi acide. Il est important de tenir compte de cette particularité car elle permet de comprendre les propriétés de ces sels qui sont obtenus par une protonation ou une substitution de l'azote de l'imidazole ayant son doublet électronique libre.

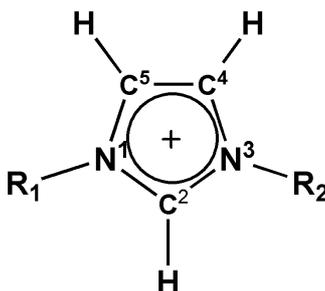


Figure II.5. Cation imidazolium

II.6. Liaison hydrogène et sels d'imidazolium

La nature acide des hydrogènes du cation imidazolium en font des acteurs importants dans les interactions qui impliquent les sels d'imidazolium telles les liaisons hydrogène. Jusqu'à très récemment certains scientifiques parlaient de l'existence de réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène¹⁰¹, d'autres mettaient en avant le peu d'indications précises quant à l'existence de tels réseaux¹⁰². Depuis peu, de nombreux travaux de simulation ont permis de connaître la distribution spatiale de différents anions autour du cation imidazolium¹⁰³⁻¹⁰⁶. Ces travaux montrent l'existence possible de liaisons hydrogène entre les anions et les différents hydrogènes de l'imidazolium. Cependant, il existe une forte probabilité d'interaction entre les anions et

l'hydrogène porté par le carbone C². La bande rouge autour de l'hydrogène (figure II.6) montre la zone où devrait se trouver l'anion (forte probabilité), alors que le cylindre en pointillé noir montre la zone de faible probabilité. Malgré ces travaux, il reste encore à établir les types de réseaux qui peuvent se former à partir de ces liaisons hydrogène.

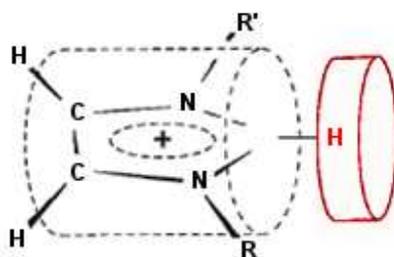


Figure II.6. Représentation schématique de la distribution spatiale de l'anion autour du cation imidazolium

II.7. Les liquides ioniques en radiochimie

II.7.1. Introduction

Les liquides ioniques à température ambiante ont depuis peu attiré l'attention en tant que solvants de nouvelle génération pour le retraitement de combustibles nucléaires¹⁰⁷. Ils sont étudiés pour l'extraction liquide-liquide d'actinide¹⁰⁸⁻¹¹⁰ comme électrolyte pour l'extraction par dioxyde de carbone supercritique¹¹¹ et pour de nombreuses autres applications. Il apparaît donc indispensable d'avoir une parfaite compréhension de la chimie et de la physique nucléaires qui caractérisent ces solvants afin de pouvoir en faire bonne utilisation. Il en est de même pour la compréhension des mécanismes de dégradation sous irradiation de ces liquides ioniques. Une des méthodes utilisées pour l'étude et la compréhension des différents processus induits par le passage d'un rayonnement à travers la matière est celle de la radiolyse pulsée. Des études menées par J.F. Wishart ou P. Neta par exemple ont déjà été publiées sur ce sujet depuis le début des années 2000¹¹²⁻¹²².

II.7.2. La fluorescence

Les premières observations scientifiques du phénomène de fluorescence remontent à 1565 et Nicolas Monardes. Ce n'est qu'en 1852 que le physicien et mathématicien anglais Sir Georges Gabriel Stokes introduit le terme de fluorescence. La fluorescence se caractérise par l'émission spontanée d'un photon de manière très rapide. Elle est provoquée par l'excitation d'une molécule,

généralement par absorption d'un photon, on parle alors de photoluminescence. Cette découverte a permis, par la suite, de nombreuses avancées scientifiques : aussi bien dans la caractérisation de matériaux, que dans le domaine de la fluorescence iodo et photo induite, qui a pour particularité d'engendrer de nombreux phénomènes comme la création d'électrons secondaires, de paires de charges, la formation d'états excités et leur relaxation radiative ou non radiative^{123,124}.

II.7.2.1. Interactions rayonnements ionisants – matière

La plupart des détecteurs de rayonnements actuellement utilisés en physique sont basés sur les propriétés d'interaction des différents types de rayonnements avec la matière dense. Dans notre étude, nous travaillons avec deux catégories de rayonnements ionisants, à savoir, des rayonnements de particules chargées (protons et particules alphas (α)) et des rayonnements électromagnétiques de type photon (γ).

Les processus d'interactions avec la matière sont identiques pour les rayonnements de particules chargées, qu'il s'agisse d'électrons ou d'ions lourds (protons, α ...). Dans le cas précis d'irradiation de l'ordre de quelques MeV/u (mégaélectron volt par unité de masse atomique), les particules transfèrent leur énergie par des collisions inélastiques avec les électrons par interaction coulombienne. La particule incidente est alors ralentie progressivement par les interactions successives jusqu'à son arrêt complet.

Pour les particules chargées, le phénomène de perte d'énergie par unité de longueur (dE/dx) est appelé pouvoir d'arrêt. Les formules qui permettent de calculer ce pouvoir d'arrêt ne seront pas développées dans ce manuscrit. A titre d'information, la figure II.7.2.1 montre les courbes du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie pour des protons et des alphas dans un matériau de référence pour la fluorescence. Ce matériau est le polyvinyltoluène (PVT) et possède une densité proche de 1, c'est-à-dire proche des liquides ioniques utilisés. Nous constatons une différence entre les alphas et les protons qui s'explique par la différence de masse et de charge entre ces deux particules.

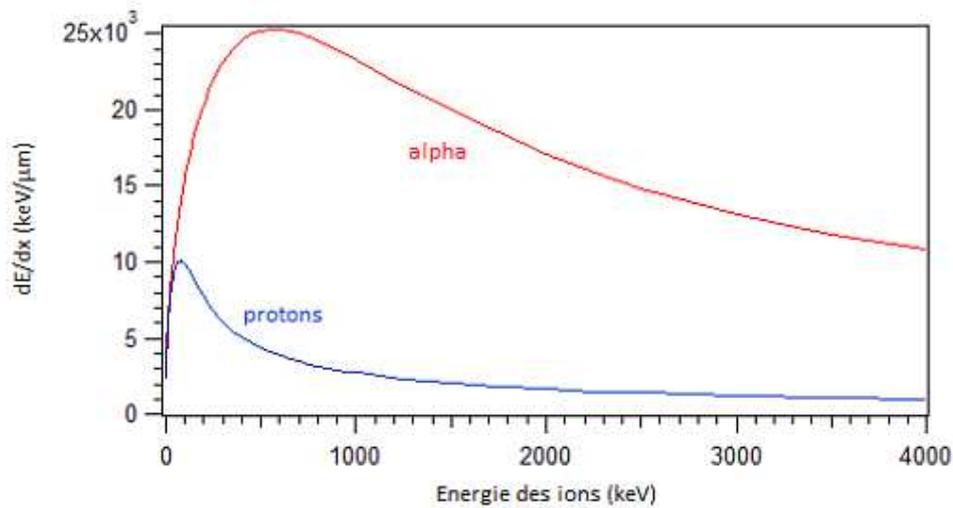


Figure II.7.2.1. Courbes représentatives du pouvoir d'arrêt des protons (bleu) et des alphas (rouge) dans un polyvinyltoluène (PVT)

Le comportement des photons est totalement différent de celui des particules chargées. Ils ne subissent pas l'interaction coulombienne et leur perte d'énergie n'est pas continue. Les processus d'interactions des photons avec la matière dépendent avant tout de l'énergie initiale de ces derniers. Ils peuvent modifier la trajectoire et l'énergie des photons ou conduire à leur disparition. Il existe une probabilité non nulle pour les photons de traverser un milieu sans interagir. On ne parle donc plus de parcours et de ralentissement comme dans le cas des particules chargées mais d'atténuation. Dans notre étude la source excitatrice utilisée est du Cobalt 60, le rayonnement gamma émis par celle-ci possède deux énergies caractéristiques de 1173 et 1332 keV. Nous pouvons donc nous affranchir de l'effet de création de paires. Cet effet correspond à l'absorption complète d'un photon au voisinage d'un noyau suivi par la matérialisation d'une paire électron-positon (e^- , e^+). Nous pouvons aussi négliger la diffusion Thomson (ou diffusion cohérente) par rapport aux autres types d'interactions que sont l'effet photoélectrique et l'effet Compton. L'effet photoélectrique correspond à l'éjection d'un électron lié par un photon incident qui se trouve intégralement absorbé dans le processus, avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de liaison de l'électron. L'effet Compton, quant à lui, correspond à la diffusion du photon par un électron très faiblement lié au milieu. Cette diffusion entraîne l'éjection de l'électron et contrairement à l'effet photoélectrique le photon n'est pas entièrement absorbé mais dévié de sa trajectoire initiale. Les électrons éjectés par le photon vont engendrer l'excitation et l'ionisation du milieu qui vont ainsi

conduire à la fluorescence.

II.7.2.2. Nature des états moléculaires excités

Lorsqu'une particule ionisante interagit avec un scintillateur organique, l'énergie de la particule est absorbée par le milieu, ce qui entraîne l'excitation de différents états moléculaires. Le retour à l'origine de ces états excités permet dans certains cas l'émission de photons. L'émission de fluorescence est un processus à trois étapes successives au cours desquelles il y a formation et évolution des molécules excitées.

Lors de la première étape dite d'*excitation*, le milieu scintillant est soumis à une excitation directe ou indirecte par l'intermédiaire des électrons secondaires créés dans le cas de rayonnements ionisants qui va ensuite produire des états d'excitations dits *primaires*. Cette étape est très brève, de l'ordre de 10^{-15} secondes. Nous pouvons distinguer la génération d'états singlets excités S_n (photons) et d'états triplets T_n que l'on observe uniquement pour des rayonnements ionisants de haute énergie.

La deuxième étape dite d'*évolution* fait apparaître un processus d'évolution des niveaux d'états excités élevés singulet S_n et triplet T_n vers des niveaux excités moléculaires de plus basse énergie singulet S_1 et triplet T_1 par conversion interne. La durée de ces phénomènes est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} secondes.

La dernière étape dite de *relaxation* est la seule qui est observée expérimentalement lors de nos expériences. L'évolution des états d'énergie les plus bas singulet S_1 vers l'état fondamental singulet S_0 , accompagné de l'émission de photons va engendrer la fluorescence. Nous pouvons dissocier la scintillation en deux composantes : la composante dite *rapide* (ou *prompte*) qui résulte de la décroissance exponentielle des états S_1 et la composante dite *lente* (ou *différée*) qui résulte de l'interaction d'états triplets appelée *annihilation triplet-triplet*, qui donne une molécule retombant dans son état fondamental singulet S_0 et une autre dans un état singulet excité S_1 , puis par relaxation la fluorescence ($T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$). L'annihilation triplet-triplet est particulièrement importante dans les zones à haut dépôt d'énergie. Plus le rayonnement est ionisant, plus la composante différée sera importante.

Nous nous intéressons aux transitions radiatives qui sont à l'origine de l'émission de photons, donc de la luminescence et qui obéissent à la règle de Kasha^{125,126}. Ce principe photochimique, du spectroscopiste américain du même nom, stipule qu'après absorption d'un

photon par une molécule à l'état fondamental et du peuplement des états excités, l'émission radiative qui en résulte (fluorescence ou phosphorescence) ne peut provenir que de la recombinaison du premier état excité vers le niveau fondamental S_0 . L'expérience utilisée ne nous permet d'observer qu'un type d'émission : la fluorescence avec relaxation entre états de même parité et conservation de spin ; $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_s$. C'est un processus très rapide de l'ordre de 10^{-9} secondes.

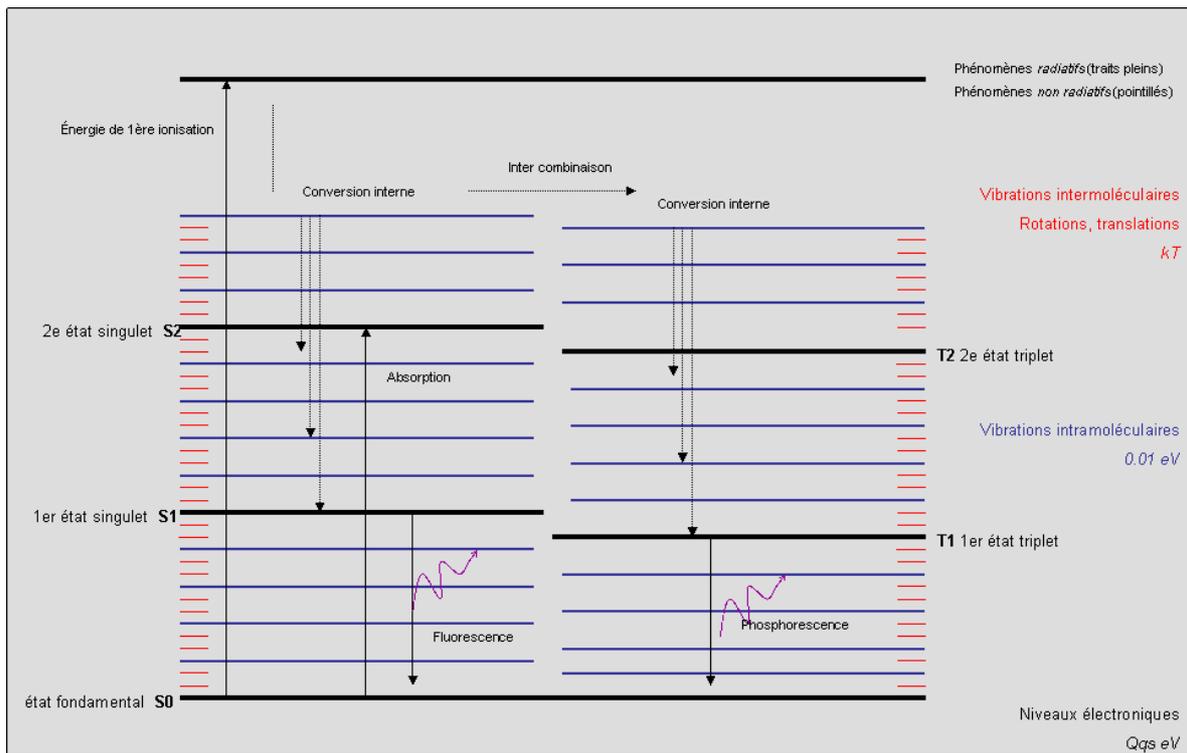


Figure II.7.2.2. Diagramme représentatif des différentes recombinaisons possibles

A titre d'exemple je donne les processus les plus prépondérants (figure II.7.2.2) :

<u>Processus</u>	<u>Effet</u>
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_s$	fluorescence
$S_1 \rightarrow T_1$	intercombinaison non radiative
$S_1 \rightarrow S_0$	conversion interne
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_T$	phosphorescence
$T_1 \rightarrow S_0$	dégradation interne
$T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$	annihilation triplet-triplet
$T_1 + T_1 \rightarrow T_1 + T_0$	annihilation triplet-triplet

II.7.3. Radiolyse pulsée

La radiolyse est la dissociation de molécules par irradiation. C'est la rupture d'une ou plusieurs liaisons chimiques résultant d'une exposition à un flux d'énergie important. Ce phénomène, connu depuis plus d'un siècle, a abouti à la mise en place, dans les années 1960, d'expériences de radiolyse pulsée. Ce n'est que ces dernières années que le nombre d'études a considérablement augmenté avec J.F. Wishart^{117, 121, 122, 127-130}, I.A. Shkrob¹²⁹⁻¹³⁰, P. Neta^{112-117, 121}, D. Behar¹¹²⁻¹¹³, P. Moisy¹³¹⁻¹³³ et bien d'autres. Ils utilisent la radiolyse pulsée, notamment dans le domaine des liquides ioniques. Les raisons qui motivent ce type de recherche sont multiples car les applications potentielles des liquides ioniques sont nombreuses, que ce soit dans le domaine de la production d'énergie (photoconversion, retraitement des déchets nucléaires,...) ou dans le domaine du stockage d'énergie (batteries,...). Il apparaît toutefois nécessaire de comprendre les mécanismes qui régissent ces composés lors des processus d'irradiation afin de pouvoir bien utiliser ces liquides ioniques.

Ces dernières années P. Moisy et coll. travaillèrent ainsi sur les effets d'irradiation gamma sur les liquides ioniques avec, entre autre, l'étude de l'influence de l'anion sur la stabilité radiochimique¹³³ ou bien encore la stabilité de cations imidazolium¹³¹ et ammonium¹³² associés à des anions PF_6^- et/ou $\text{N}(\text{Tf})_2^-$. Moisy remarqua ainsi des effets plus marqués pour l'anion PF_6^- en comparaison à l'anion $\text{N}(\text{Tf})_2^-$. Il observa également la formation, après irradiation, de radicaux $\bullet\text{F}$ pour PF_6^- et de radicaux $\bullet\text{CF}_3$ pour $\text{N}(\text{Tf})_2^-$. Pedatsur Neta et coll., quant à eux, étudièrent quelques années les réactions de cinétique de liquides ioniques à base de cations imidazolium, ammonium et pyridinium^{112, 113}. Neta utilisa dans ces expériences des anions tels PF_6^- et $\text{N}(\text{Tf})_2^-$ et observa la formation de radicaux identiques à ceux observés par Moisy. Lors de l'irradiation de cations imidazolium il nota que les électrons étaient piégés par le noyau aromatique contrairement aux cations acycliques. Enfin, J.F. Wishart étudia de près le phénomène observé par Neta sur le piège des électrons au niveau du noyau aromatique de l'imidazolium¹³⁰. Il compara également la différence de mécanismes après irradiation entre les cations imidazolium (aromatiques) et les cations acycliques à base d'ammonium ou de phosphonium¹²⁹. C'est ainsi qu'il montra la génération de radicaux terminaux sur la chaîne alkyle pour les cations de type ammonium et phosphonium et l'absence de radicaux terminaux pour les imidazolium.

II.8. Les cristaux liquides ioniques

II.8.1. Introduction

Ce terme désigne une famille de matériaux, composés d'un anion et d'un cation, qui conjuguent à la fois les propriétés des liquides ioniques et celles des cristaux liquides. Les cristaux liquides ioniques présentent des caractéristiques qui leurs sont propres et que l'on ne retrouve dans aucune des deux classes qui les composent. L'attention des scientifiques s'est portée sur ce type de matériaux depuis les années 60 avec Skoulios et Luzzati^{134,135}, avec une recrudescence vers la fin du 20^{ème} siècle.

Actuellement, les cristaux liquides ioniques les plus étudiés sont basés sur l'association d'un cation organique de type ammonium, phosphonium, pyridinium, ou encore imidazolium avec un anion organique ou inorganique. Les mésophases induites pour ce type de composés sont identiques à celles décrites lors de la première partie de ce chapitre et traitant des cristaux liquides.

II.8.2. Cristaux liquides ioniques composés d'un cation organique

II.8.2.a. Les sels d'ammonium

Les sels d'ammonium sont connus pour être des tensio-actifs. Ce type de molécules amphiphiles a tendance, en solution et à faible concentration, à s'auto-assembler en micelles et, à des concentrations plus élevées, à former des mésophases lyotropes¹³⁶.

Les chlorures de *n*-alkyle ammonium ($C_nH_{2n+1}NH_3^+Cl^-$) sont les structures les plus simples permettant d'obtenir des cristaux liquides ioniques. De nombreuses études menées afin de faire varier la longueur de la chaîne alkyle¹³⁷⁻¹⁴⁰ font apparaître que, plus la chaîne aliphatique est courte, plus le composé aura tendance à être hygroscopique, avec une diminution de la plage de stabilité de la phase cristal liquide¹⁴¹.

Il est également possible d'avoir des phases cristal liquide pour certains tétrachlorométallates de *n*-alkyle ammonium ayant toutefois une phase mésomorphe de faible amplitude thermique¹⁴²⁻¹⁴⁴. Plusieurs publications traitent de ce sujet et quelques incompatibilités de résultats entre différents auteurs sont à noter. En effet, et contrairement à d'autres, Landi et Vacello n'obtiennent pas de mésophase avec le Cuivre et le Manganèse comme métaux¹⁴⁵. Needham démontre alors que la pureté des produits est à l'origine de ces différences de

résultats¹⁴⁶. Il apparait donc très important d'avoir des produits bien purifiés afin de ne pas perturber l'émergence ou non des propriétés cristal liquide.

II.8.2.b. Les sels de phosphonium

Les sels de phosphonium, bien que présentant de grandes similarités avec les sels d'ammonium, n'ont pas été autant étudiés. Cela est probablement dû aux plus grandes difficultés à synthétiser ce type de composés. Cependant, la plupart des études semblent montrer une plus grande stabilité thermique, une plus grande plage de températures pour la mésophase, ainsi qu'un point de *clarification* (passage à l'isotrope) plus élevé de ces sels.

L'étude du comportement des chlorures et bromures de méthyle tri-*n*-décyle phosphonium anhydre et hydraté a permis de mettre en évidence l'influence des molécules d'eau¹⁴⁷, essentielles à la formation de mésophases. Ceci s'explique probablement par les liaisons hydrogène entre les halogénures et l'eau qui ont tendance à stabiliser la phase mésomorphe.

Les différences de comportement entre les sels d'ammonium et de phosphonium sont attribuées aux orbitales 3d du phosphore qui peuvent, en effet, participer à la formation des liaisons entre atomes, ce qui n'est pas le cas pour l'azote.

II.8.2.c. Les sels de pyridinium

Les premiers cristaux liquides ioniques à base de pyridinium ont été synthétisés par Knight et Shaw en 1938¹⁴⁸. Les sels de pyridinium forment une importante famille de composés dont les applications sont très variées. Ils peuvent servir d'initiateurs pour des réactions de polymérisation cationique¹⁴⁹, comme tensioactifs cationiques¹⁵⁰, comme catalyseur de transfert de phase¹⁵² et permettent également d'obtenir des matériaux adéquats pour l'optique non-linéaire¹⁵¹.

Knight et Shaw, ainsi que d'autres, observent plusieurs phénomènes intéressants concernant ces sels de pyridinium. La température de clarification est fortement dépendante de la nature de l'anion contrairement à la température de *fusion* (passage à l'état cristal liquide). Lorsque la taille de l'anion diminue et/ou la longueur de la chaîne alkyle augmente on observe une augmentation de la température de clarification et de la plage de températures de la mésophase.

Les halogénures de *N*-alkyle pyridinium peuvent être remplacés par des tétrachlorométallates. On observe alors l'émergence de propriétés cristal liquide pour les métaux Cobalt, Nickel, Cuivre, Zinc, Palladium et Cadmium ayant une chaîne alkyle suffisante¹⁵³⁻¹⁵⁶. En

pratique, la chaîne doit contenir au minimum douze carbones pour induire une mésophase.

II.8.2.d. Les sels d'imidazolium

Les imidazolium les plus étudiés jusqu'à présent sont les sels de 1-alkyle-3-méthyle imidazolium.

Fin des années 2000, Seddon^{157,158} montre que la température de fusion diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente (jusqu'à un certain point, cf. paragraphe II.4 de ce chapitre) pour les hexafluorophosphates et tétrafluoroborates de *N*-alkylimidazolium. Il constate également l'émergence de propriétés cristal liquide uniquement pour les composés avec une chaîne aliphatique de minimum huit carbones. Il explique ce phénomène en indiquant que les interactions de Van der Waals augmentent lorsque la chaîne alkyle s'allonge, contribuant à accentuer le caractère amphipathique de la molécule, ce qui a pour conséquence une meilleure ségrégation entre la partie hydrophobe (chaînes carbonées) et la partie chargée de la molécule (imidazolium). Tous ces facteurs, qui apparaissent pour une longueur de chaîne suffisante, conduisent à la formation de mésophases lamellaires.

L'existence de mésophase pour des liquides ioniques à base d'imidazolium avec une longue chaîne carbonée remonte à 1996 et une communication de Bowlas¹⁵⁹. Avec Seddon et Bruce, il observe l'apparition de mésophase pour des dérivés *N*- alkyl-3-méthyl-imidazolium avec une chaîne de minimum 12 carbones associés à des anions de type chlorure, tétrachlorocobaltate (II) ou encore tétrachloronickelate (II). Ces composés présentent une phase cristal-liquide de type smectique A quelque soit l'anion associé. En revanche, la plage de stabilité de la mésophase augmente avec la longueur de la chaîne alkyle pour les tétrachlorométallates.

Au laboratoire, Dobbs¹⁶⁰ étudia l'influence de l'anion et de la longueur de chaîne sur les propriétés mésomorphes de séries de *N*-alkyloxybenzyl-3-méthyl-imidazolium. Il constata une augmentation des températures de fusion et de clarification avec la longueur de la chaîne. Parallèlement, il étudie la corrélation existant entre la nature de l'anion (morphologie et taille) et l'évolution du point de clarification. Il montre ainsi que la stabilité de la mésophase diminue fortement jusqu'à disparition lorsque la taille de l'anion augmente, avec par ordre croissant de taille Br⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻ et (CF₃SO₂)₂N⁻. Fouchet¹⁶¹ étudia quant à lui l'influence de ces mêmes anions sur les propriétés mésomorphes d'une série de dodecyloxyphenyl-3-méthyl-imidazolium. Il observe également une diminution de la stabilité de la mésophase jusqu'à sa

disparition lorsque la taille de l'anion augmente.

Depuis quelques années la plupart des phases cristal liquide décrites dans la littérature le sont pour des dérivés formés d'une seule unité imidazolium et à l'heure actuelle, moins d'une dizaine de publications traite de dérivés cristal liquide composés de deux unités imidazolium reliés par un espaceur flexible¹⁶²⁻¹⁷⁷.

II.8.2.e. Les autres sels

Il existe d'autres cations organiques utilisés pour former des cristaux liquides ioniques tels les viologènes : dérivés de la 4,4'-bipyridine¹⁷⁸. Ces composés sont utilisés comme herbicides, mais on peut aussi s'en servir pour obtenir des composants actifs en électronique moléculaire, ainsi que des matériaux *électrochromes* ou *thermochromes*. En d'autres termes, les composés de cette famille ont la caractéristique de varier fortement de couleur (du blanc au bleu très foncé), de manière réversible, lorsqu'on leur applique un champ électrique (*électrochromisme*) ou lorsqu'on fait varier la température (*thermochromisme*).

Il est également possible d'utiliser comme cations les pyrylium et thiopyrylium qui sont des cycles aromatiques à six carbones avec un carbone substitué par un oxygène dans un cas et par un soufre dans l'autre. Un dernier exemple est celui du cation ditholium : cycle aromatique à 5 carbones avec deux carbones consécutifs substitués par deux soufres.

II.8.3. Les métallomésogènes

Un cristal liquide contenant un métal est dit *métallomésogène*. La première mésophase avec un métal faisant partie intégrante de la structure a été le diphényle mercure (II). Ce composé a été découvert par Daniel Vörländer en 1923¹⁷⁹. Il a fallu attendre la fin des années 70 et la synthèse de dithiolènes métalliques¹⁸⁰ par Giroud et Mueller-Westerhoff pour que ce domaine prenne enfin son essor.

L'intérêt pour ce type de composés est essentiellement dû aux propriétés amenées à la molécule par le métal. En effet, il est possible, en introduisant des métaux de différentes géométries de coordination, d'obtenir des mésophases avec des structures différentes de celles de composés organiques. Une modification significative de certaines propriétés physiques tels la couleur, la polarisabilité, la conductivité^{181,182}, le magnétisme^{183,184}, la luminescence^{1782,185} ou l'oxydoréduction est ainsi observée. En général, les métallomésogènes offrent la possibilité de

combiner les propriétés des métaux de transition aux caractéristiques structurales spécifiques des cristaux liquides afin d'obtenir des matériaux aux propriétés physiques particulières.

Parmi les métallomésogènes, nous distinguons les ioniques et non ioniques. Les alcanates à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux constituent la classe de métallomésogènes ioniques la plus étudiée à ce jour. La formation de mésophase pour les métallomésogènes ioniques est généralement due à un équilibre entre les forces de Van der Waals (entre les chaînes alkyles) et les forces électrostatiques (entre la partie rigide chargée et le contre-ion). En revanche, lorsque les alcanates ont une chaîne courte, ce sont les forces électrostatiques qui sont prédominantes¹⁸⁶ et qui stabilisent le système.

En principe, la formation de métallomésogènes est possible avec tout type de métal. On peut ainsi retrouver toutes les géométries connues pour les métallomésogènes : linéaire, carré-plan, ou octaédrique, à titre d'exemple. De manière assez générale, les métaux de ces composés peuvent présenter des propriétés mésomorphes quelque soit leur degré d'oxydation. Il est à noter qu'il n'y a aucune corrélation entre le type de phase obtenue, la géométrie de coordination et le degré d'oxydation du métal.

Les métallomésogènes qui ont fait l'objet d'études approfondies sont ceux ayant pour métal : le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium et le mercure, sans oublier les terres rares.

II.9. Conclusion

Afin d'appréhender le sujet de ma thèse, il était nécessaire d'aborder le thème des liquides ioniques. Cette partie a ainsi abordé les liquides ioniques en radiolyse pulsée ainsi que les cristaux liquides ioniques thermotropes et en particulier l'intérêt de synthétiser des cristaux liquides ioniques contenant un métal. Les nombreuses applications possibles de ces composés suffisent à expliquer le vif intérêt de la communauté scientifique pour ces domaines de recherches. Dans le prochain chapitre, je vais donc vous présenter mon travail de thèse sur l'étude de matériaux à base de bis-imidazolium associant les propriétés des liquides ioniques et des cristaux liquides. Celui-ci sera suivi par un dernier chapitre sur l'étude de matériaux liquide ionique en radiolyse pulsée.

PARTIE III

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

III. Références bibliographiques

- ¹C. Mettenheimer, *Corr. Blatt Verein gem. Arb. Forderung wissenschaftl. Heilkunde*, 1857, **24**, 331.
- ²R. Virchow, *Virchow's Archives*, 1854, **6**, 571.
- ³F. Reinitzer, Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins, *Monatshefte für Chemie*, 1888, **9**, 421-441.
- ⁴O. Lehmann, Über Fliessende Krystalle, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1889, **4**, 462-472.
- ⁵O. Lehmann, Über Fliessende Krystalle, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1890, **5**, 427-435.
- ⁶O. Lehmann, *Annalen der Physik*, 1900, **2**, 649-705.
- ⁷G. Friedel, *Annales de Physique*, 1922, **18**, 273-474.
- ⁸P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Clarendon Press, Oxford, **1993**.
- ⁹F.D. Saeva, *Liquid Crystals: The Fourth State of Matter*, Marcel Dekker: New York, **1979**.
- ¹⁰P.J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*, Ed. Taylor & Francis: Bristol, PA, **1997**.
- ¹¹J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1976, **72**, 1525-1568.
- ¹²A. Skoulios, *Ann. Phys.*, 1978, **3**, 421-450.
- ¹³P. Ekwall, *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 1, Ed. G.H. Brown, Academic Press, New York, **1975**, p 1-142.
- ¹⁴(a) H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 113. (b) C.M. Paleos, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **243**, 323.
- ¹⁵D. Demus, *Liq. Cryst.*, 1989, **5**, 75.
- ¹⁶T. Kajitani, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Kishikawa, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2329.
- ¹⁷S. Basurto, S. Garcia, A.G. Neo, T. Torroba, C.F. Marcos, D. Miguel, J. Barbera, M.B. Ros, M.R. de la Fuente, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 5362.
- ¹⁸(a) S. Chandrasekhar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **124**, 1. (b) K.Praefcke, B. Kohne, D. Singer, D. Demus, G. Pelzl, S. Diele, *Liq. Cryst.*, 1990, **7**, 589. (c) K.Praefcke, B. Kohne, B. Gündogan, D. Singer, D. Demus, S. Diele, G. Pelzl, U. Bakowsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **198**, 393. (d) S. Chandrasekhar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **243**, 1.
- ¹⁹G.W. Gray, K.J. Harrison, and J.A. Nash, New family of nematic liquid crystals for displays, *Electron. Lett.*, 1973, **9**, 130.
- ²⁰Schéma du Dr. Bohdan Senyuk reproduit avec son aimable autorisation.
- ²¹D. Vorländer, A. Apel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 283.
- ²²S.H. Eichhorn, A.J. Paraskos, K. Kishikawa, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12742.
- ²³T.Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 1231.

- ²⁴Y. Matsunaga, S. Miyamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect A*, 1994, **237**, 311.
- ²⁵ Photographie du Dr. Renfan Shao reproduit avec son aimable autorisation.
- ²⁶Schéma du Dr. Kevin G. Yager de l'Université de McGill reproduit avec son aimable autorisation ou schéma modifié avec son aimable autorisation.
- ²⁷W. Tsekov, *Acta. Physicochem.*, URSS, 1942, **16**, 132.
- ²⁸M. Kleman, *Points, lignes, parois*, tome 1 (Les Editions de Physiques, Orsay), **1977**.
- ²⁹Images libres de droits, source : http://commons.wikimedia.org/wiki/Main_Page.
- ³⁰Photographie du Dr. Sandeep Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 264 – 285, reproduite avec son aimable autorisation. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry <http://dx.doi.org/10.1039/b901792p>.
- ³¹Photographie du Pr. Duncan Bruce de l'Université de York reproduit avec son aimable autorisation. Copyright Pr. Duncan Bruce.
- ³²K. Hermann, *Trans. Faraday Soc.*, 1933, **29**, 883.
- ³³Schéma ou schéma modifié du Dr. Anton Knyazev reproduit avec l'aimable autorisation du Pr. Robert Deschenaux de l'Université de Neuchâtel.
- ³⁴S. Chandrasekhar, D.K. Sadashiva, K. Suresh, *Pramana*, 1977, **9**, 471-480.
- ³⁵Photographie du Dr. Ingo Derking de l'Université de Manchester reproduit avec son aimable autorisation. I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, **2003**, copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.
- ³⁶R. Podgornik, H.H. Strey, K. Gawrish, D.C. Rau, A. Rupprecht, V.A. Parsegian, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1996, **93**, 4261.
- ³⁷H.H. Strey, J. Wang, R. Podgornik, A. Rupprecht, L. Yu, V.A. Parsegian, E.B. Sirota, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 3105.
- ³⁸H.J. Coles, M.N. Pivnenko, *Nature*, 2005, **436**, 997-1000.
- ³⁹Photographie du Pr. Harry Coles. Permission to reproduce from Prof Harry Coles of the CMMPE, University of Cambridge for use of the images of wide temperature range blue phase bimesogenic liquid crystals.
- ⁴⁰Schéma du Dr. Jean-Moïse Suisse reproduit avec son aimable autorisation.
- ⁴¹Photographie du Dr. Benoit Heinrich de l'IPCMS reproduit avec son aimable autorisation.
- ⁴²K. Fontell, *Colloid Polym. Sci.*, 1990, **268**, 264.
- ⁴³G.W. Gray, B. Jones, F. Marson, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 393-401.
- ⁴⁴G. Burducea, *Romanian Reports in Physics*, 2004, **56**, 66-86.
- ⁴⁵Source : MicroscopyU : <http://www.microscopyu.com/>.
- ⁴⁶Source : Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden - Departments of Nanostructured Materials - <http://www.ipfdd.de/X-ray-Lab.197.0.html>.
- ⁴⁷K.R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1997, **68**, 351-356.

- ⁴⁸P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.*, **1914**, 1800.
- ⁴⁹F.H. Hurley, T.P. Wier, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 1951, **98**, 207.
- ⁵⁰C.L. Hussey, T.B. Scheffler, J.S. Wilkes, A.A. Fannin, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 1986, **133**, 1389.
- ⁵¹J.A. Mitchell, W.R. Pitner, C.L. Hussey, G.R. Stafford, in *10th International Symposium on Molten Salts* (Eds R.T. Carlin, S. Deki, M. Matsunaga, D.S. Newman, J.R. Selman, G.R. Stafford, D.A. Shores) *Proc. Electrochem. Soc.*, 1996, **36**, 96-97.
- ⁵²G.E. McManis III, A.N. Fletcher, D.E. Bliss, *U.S. Patent 4624755*, **1986**.
- ⁵³X.H. Xu, C.L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **136**, 1295.
- ⁵⁴R.T. Carlin, J.S. Wilkes, in *Advances in Nonaqueous Chemistry*, G. Mamantov, A. Popov, Ed. VCH Publishing: New York, **1994**.
- ⁵⁵Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *CHEMTECH*, **1995**, 25-26.
- ⁵⁶K.R. Seddon, *Kinet. Catal.*, 1996, **37**, 693.
- ⁵⁷H. Olivier-Bourbigou, in *Aqueous -Phase Organometallic Catalysis : Concepts and Applications*, B.Cornils, W.A. Herrmann, Ed. Wiley-VCH
- ⁵⁸D.W. Rooney and K.R. Seddon, in *Handbook of Solvents*, ed. G. Wypych (ChemTec, Toronto, **2001**), p1459.
- ⁵⁹R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.*, 2000, **105**, 221.
- ⁶⁰J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1263.
- ⁶¹C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, *Chem. Comm.*, **2001**, 2244-2245.
- ⁶²P. Wang, S.M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1166-1167.
- ⁶³R.D. Rogers, K.R. Seddon - *Science*, 2003, **302**, 792-793.
- ⁶⁴R. O'hayre, S.W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, **2005**, Ed. Wiley-VCH.
- ⁶⁵U. Kragl, M. Eckstein, N. Kaftzik, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2002, **13**, 565-571.
- ⁶⁶J.L. Anthony, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 10942-10949.
- ⁶⁷D. Bradley, P. Dyson, T. Welton, *Chem. Rev.*, 2000, **9**, 18.
- ⁶⁸M.J. Earle, K.R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1391.
- ⁶⁹D.W. Rooney, K.R. Seddon, in *Handbook of Solvents* (Ed. G. Wypych), **2001**, p 1459 (ChemTec: Toronto, ON).
- ⁷⁰P.J. Dyson, *Appl. Organometallic Chem.*, 2002, **16**, 495.
- ⁷¹H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 2002, **419**, 182-183.
- ⁷²C.M. Gordon, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, **222**, 101-117.
- ⁷³D.R. Mac Farlane, V. Ranganathan, S. Forsyth, *Australian Prov. Patent Appl.*, **2003**.

- ⁷⁴S. Park, R.J. Kazlauskas, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2003, **14**, 432.
- ⁷⁵K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre, D.W Rooney, *Green Chem.*, 2003, **5**, 448.
- ⁷⁶(a) C. Tiyapiboonchaiya, D.R. Mac Farlane, J. Sun, M. Forsyth, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**, 1906. (b) A.B. Mc Ewen, E.L. Ngo, K. LeCompte, J.L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 1687.
- ⁷⁷Y. Ito, T. Nohira, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2611.
- ⁷⁸J. Fuller, R.T. Carlin, R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 3881.
- ⁷⁹A. Webber, G.E. Blomgren, in *Advances in Lithium-Ion Batteries* (Eds W. Van Schalkwijk, B. Scrosati), **2002**, p185 (Kluwer: Dordrecht).
- ⁸⁰R.T. Carlin, H.C. De Long, J. Fuller, P.C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, L73.
- ⁸¹J. Fuller, A.C. Breda, R.T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, L67.
- ⁸²D. R. Mac Farlane, J.Huang, M. Forsyth, *Nature*, 1999, **402**, 792.
- ⁸³M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev, P. Sartori, *J. Power Sources*, 2001, **557**, 97-98.
- ⁸⁴A.B. McEwen, S.F. McDevitt, V.R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, L84.
- ⁸⁵C. Nanjundiah, S.F. McDevitt, V.R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 3392.
- ⁸⁶M. Ue, K.Ida, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 2989.
- ⁸⁷M. Doyle, S.K. Choi, G. Proulx, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **147**, 34.
- ⁸⁸X. Gang, H.A. Hjuler, C. Olsen, R.W. Berg, N.J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 896.
- ⁸⁹H. Matsumoto, T. Matsuda, *Electrochemistry (Tokyo, Japan)*, 2002, **70**, 190.
- ⁹⁰N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 3099.
- ⁹¹(a) F. Endres, *Chem. Phys. Chem.*, 2002, **3**, 144. (b) S. Takahashi, *Hyomen Gijutsu*, 1998, **49**, 361.
- ⁹²W. Dobbs, J.-M. Suisse, L. Douce, R. Welter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 4179-4182.
- ⁹³H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyazaki, *Chem. Commun.*, **2002**, 1726.
- ⁹⁴A.E. Visser, J.G. Huddleston, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, in *Proceedings 224th American Chemical Society National Meeting*, 2002 (ACS: Washington, DC).
- ⁹⁵A.B. McEwen, J.L. Goldman, D. Wasel, L. Hargens, in *Molten Salts XII* (Eds H.C. De Long, S. Deki, G.R. Stafford, P.C. Trulove) *Proc. Electrochem. Soc.*, 1999, **222**, 99-141.
- ⁹⁶V.R. Koch, C. Nanjundiah, G.B. Appetecchi, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, L116.
- ⁹⁷J.M. Pringle, J. Golding, K.Baranyai, C.M. Forsyth, G.B. Deacon, J.L. Scott, D.R. Mac Farlane, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1504.
- ⁹⁸J.L. Scott, D.R. MacFarlane, C.L. Raston, C.M. Teoh, *Green Chem.*, 2000, **2**, 123.

- ⁹⁹F. Shi, H. Xiong, Y. Gu, S. Guo, Y. Deng, *Chem. Comm.*, **2003**, 1054.
- ¹⁰⁰P. Wasserscheid et T. Welton (Eds) in *Ionic Liquids in Synthesis*, Ed. Wiley-VCH, **2003**.
- ¹⁰¹J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, **15**, 341.
- ¹⁰²C. Schröder, T. Rudas, O. Steinhauser, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 244506.
- ¹⁰³S. Tsuzuki, H. Tokudab, M. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4780-4784.
- ¹⁰⁴S.B.C. Lehmann, M. Roatsch, M. Schöppke, B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7473-7486.
- ¹⁰⁵J. Thar, M. Brehm, A. Seitsonen, B. Kirchner, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 15129-15132.
- ¹⁰⁶V. Kempter, B. Kirchner, *J. Mol. Struct.*, 2010, **972**, 22-34.
- ¹⁰⁷K. Nakashima, F. Kubota, T. Muruyama, M. Goto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 4368-4372.
- ¹⁰⁸S. Dai, Y.H. Ju, C.E. Barnes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1201-1202.
- ¹⁰⁹A.E. Visser, R.D. Rogers, *J. Solid State Chem.*, 2003, **171**, 109-113.
- ¹¹⁰W.J. Odham, D.A. Costa and W.H. Smith, *ACS Symp. Ser.*, 2002, **818**, 188-198.
- ¹¹¹R.C. Thied, J.E. Hatter, K.R. Seddon, W.R. Pitner, *World Patent*, WO 01/13379A1, **1999**.
- ¹¹²D. Behar, C. Gonzalez, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 7607-7614.
- ¹¹³D. Behar, P. Neta, C. Schultheisz, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 3139-3147.
- ¹¹⁴J. Grodkowski, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 5468-5473.
- ¹¹⁵J. Grodkowski, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 9030-9035.
- ¹¹⁶J. Grodkowski, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 11130-11134.
- ¹¹⁷J. Grodkowski, P. Neta, J.F. Wishart, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 9794-9799.
- ¹¹⁸R. Katoh, Y. Yoshida, Y. Katsumara, K. Takahashi, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 4770-4774.
- ¹¹⁹A. Kimura, M. Taguchi, T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida, K. Hirota, *Radiat. Phys. Chem.*, 2008, **77**, 1253-1257.
- ¹²⁰K. Takahashi, T. Sato, Y. Katsumura, J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida, R. Katoh, *Radiat. Phys. Chem.*, 2008, **77**, 1239-1243.
- ¹²¹J.F. Wishart, P. Neta, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 7261-7267.
- ¹²²J.F. Wishart, S.I. Lall-Ramnarine, R. Raju, A. Scumpia, S. Bellevue, R. Ragbir, R. Engel, *Radiat. Phys. Chem.*, 2005, **72**, 99-104.
- ¹²³J.M. Jung, H. Gress, *Chem. Phys; Lett.*, 2002, **359**, 153.
- ¹²⁴J.M. Jung, H. Gress, *Chem. Phys; Lett.*, 2003, **377**, 495.
- ¹²⁵A.S. Davydov, *Theory of molecular excitons*, Mc Graw-Hill Series in Advances Chemistry, **1962**.
- ¹²⁶M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 14.

- ¹²⁷J.F. Wishart, *Energy Environ Sci.*, 2009, **2**, 956-961.
- ¹²⁸J. Grodkowski, P. Neta, J.F. Wishart, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 9794-9799.
- ¹²⁹I.A. Shkrob, S.D. Chemerisov, J.F. Wishart, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 11786-11793.
- ¹³⁰I.A. Shkrob, J.F. Wishart, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 5582-5592.
- ¹³¹L. Berthon, S.I. Nikitenko, I. Bisel, C. Berthon, M. Faucon, B. Saucerotte, N. Zorz, P. Moisy, *Dalton Trans.*, **2006**, 2526-2534.
- ¹³²E. Bossé, L. Berthon, N. Zorz, J. Monget, C. Berthon, I. Bisel, S. Legrand, P. Moisy, *Dalton Trans.*, **2008**, 924-931.
- ¹³³G. Le Rouzo, C. Lamouroux, V. Dauvois, S. Legrand, D. Durand, P. Moisy, G. Moutier, *Dalton Trans.*, **2009**, 6175-6184.
- ¹³⁴A.E. Skoulios, V. Luzzati, *Acta Cryst.*, 1961, **14**, 278.
- ¹³⁵B. Gallot, A.E. Skoulios, *Acta Cryst.*, 1962, **15**, 826.
- ¹³⁶C. Fairhurst, S. Fuller, J. Gray, M.C. Holmes, G.J.T. Tiddy, *Lyotropic Surfactant Liquid Crystals in Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spies, V. Vill, Ed. Wiley-VCH: Weinheim, **1998**; Volume 3, Chapter VII, p 341.
- ¹³⁷V. Busico, P. Corradini, M. Vacatello, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 1033.
- ¹³⁸V. Busico, P. Cernicchiaro, P. Corradini, M. Vacatello, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 1631.
- ¹³⁹V. Busico, V. Scopa, M. Vacatello, *Naturforsch. A*, 1982, **37**, 1466.
- ¹⁴⁰J.D. Gault, H.A. Gallardo, H.J. Müller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **130**, 163.
- ¹⁴¹E. Alami, H. Levy, R. Zana, *Liq. Cryst.*, 1993, **13**, 201-212.
- ¹⁴²M. Vacatello, P. Corradini, *Gazz. Chim. Ital.*, 1973, **103**, 1027.
- ¹⁴³M. Vacatello, P. Corradini, *Gazz. Chim. Ital.*, 1974, **104**, 773.
- ¹⁴⁴E. Landi, M. Vacatello, *Thermochim. Acta.*, 1975, **12**, 141.
- ¹⁴⁵E. Landi, M. Vacatello, *Thermochim. Acta.*, 1975, **13**, 441.
- ¹⁴⁶G.F. Needham, R.D. Willett, H.F. Franzen, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 674.
- ¹⁴⁷H. Chen, D.C. Kwait, Z.P. Gönen, B.T. Weslowski, D.J. Abdallah, R.G. Weiss, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2101.
- ¹⁴⁸G.A. Knight, B.D. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1938**, 682.
- ¹⁴⁹(a) E. Takahashi, F. Sanda, T.J. Endo, *J. Polym. Sci., PartA: Polym. Chem.*, 2002, **40**, 1037-1046; (b) M. Onciu, A. Onen, Y. Yagci, *Polym. Int.*, 2001, **50**, 144-147; (c) W. Schnabel, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, 628-642.
- ¹⁵⁰(a) N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.A. Vodolazkaya, A.A. Kornienko, E.L. Karyakina, C. Reichardt, *Langmuir*, 2005, **21**, 7090-7096; (b) J. Pernak, J. Kalewska, H. Ksycin'ska, J. Cybulski, *Eur. J. Med. Chem.*, 2001, **36**, 899-907.

- ¹⁵¹(a) H. Umezawa, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2005, **78**, 344-348; (b) B.J. Coe, J.A. Harris, I. Asselberghs, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, B.S. Brunshwig, S.J. Coles, T. Gelbrich, M.E. Light, M.B. Hursthouse, K. Nakatani, *Adv. Funct. Mater.* 2002, **12**, 110-116.
- ¹⁵²(a) D. Wang, M. Wang, X. Wang, R. Zhang, J. Ma, L. Sun, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **270**, 278-283; (b) R.T. Dere, R.R. Pal, P.S. Patil, M.M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 5351-5353.
- ¹⁵³C.J. Bowlas, D.W. Bruce, K.R. Seddon, *Chem. Comm.*, **1996**, 1625.
- ¹⁵⁴F. Neve, A. Crispini, S. Armentano, O. Francescangeli, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 1904.
- ¹⁵⁵F. Neve, O. Francescangeli, A. Crispini, J. Charmant, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2032.
- ¹⁵⁶F. Neve, O. Francescangeli, A. Crispini, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **13**, 2032.
- ¹⁵⁷C.M. Gordon, J.D. Holbrey, A.R. Kennedy, K.R. Seddon, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 2627.
- ¹⁵⁸J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2133.
- ¹⁵⁹C.J. Bowlas, D.W. Bruce, K.R. Seddon, *Chem. Commun.*, **1996**, 1625.
- ¹⁶⁰W. Dobbs, B. Heinrich, L. Douce, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2009, **5**, No 62.
- ¹⁶¹J. Fouchet, B. Heinrich, R. Welter, A. Louati, L. Douce, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2009, **5**, No 51.
- ¹⁶²J.D. Holbrey, A.E. Visser, S.K. Spear, W.M. Reichert, R.P. Swatloski, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2003, **5**, 129-135.
- ¹⁶³H.M. Lee, C.Y. Lu, C.Y. Chen, W.L. Chen, H.C. Lin, P.L. Chiu, P.Y. Cheng, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 5807-5825.
- ¹⁶⁴H. Nakajima, H. Ohno, *Polymer*, 2005, **46**, 11499-11504.
- ¹⁶⁵J.L. Anderson, R. Ding, A. Ellern, D.W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 593-604.
- ¹⁶⁶C.-M. Jin, C. Ye, B.S. Phillips, J.S. Zabinski, X. Liu, W. Liu, J.M. Shreeve, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1529-1535.
- ¹⁶⁷Q. Liu, F. Van Rantwijk, R.A. Sheldon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2006, **81**, 401-405.
- ¹⁶⁸Y.-S. Ding, M. Zha, J. Zhang, S.-S. Wang, *Coll. Surf. A*, 2007, **298**, 201-205.
- ¹⁶⁹Q.Q. Baltazar, J. Chandawalla, K. Sawyer, J.L. Anderson, *Coll. Surf. A*, 2007, **302**, 150-156.
- ¹⁷⁰T. Payagala, J. Huang, Z.S. Breitbach, P.S. Sharma, D.W. Armstrong, *Chem. Mater.*, 2007, **19** (24), 5848-5850.
- ¹⁷¹M. Trilla, R. Pleixats, T. Parella, C. Blanc, P. Dieudonné, Y. Guari, M.C. Man, *Langmuir*, 2008, **24**, 259-265.
- ¹⁷²Z. Zeng, B.S. Phillips, J.-C. Xiao, J.M. Shreeve, *Chem. Mater.*, 2008, **20** (8), 2719-2726.
- ¹⁷³Q. Zhang, C. Shan, X. Wang, L. Chen, L. Niu, B. Chen, *Liq. Cryst.*, 2008, **35**, 1299-1305.
- ¹⁷⁴X. Wang, F.W. Heinemann, M. Yang, B.U. Melcher, M. Fekete, A.-V. Mudring, P. Wasserscheid, K. Meyer, *Chem. Comm.*, **2009**, 7405-7407.

- ¹⁷⁵C. Zafer, K. Ocakoglu, C. Ozsoy, S. Icli, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 5709-5714.
- ¹⁷⁶J. Larianova, Y. Guari, C. Sangregorio, C. Guérin, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 1177-1190.
- ¹⁷⁷X. Li, D.W. Bruce, J.M. Shreeve, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 8232-8238.
- ¹⁷⁸P.M.S. Monk, *The Viologens: Physicochemicals Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*; ed. Wiley: Chichester, **1998**.
- ¹⁷⁹D.Z. Vörländer, *Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.*, 1923, **105**, 211.
- ¹⁸⁰A.-M. Giroud, U.T. Mueller-Westerhoff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1977, **41**, 11.
- ¹⁸¹J.A. Puértolas, L. Oriol, R. Díaz Calleja, *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **172-174**, 950-954.
- ¹⁸²C. Damm, G. Israel, T. Hegmann, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1808-1816.
- ¹⁸³S. Liebsch, M.A Oakley, R. Paschke, E. Sinn, *Inorg. Chem. Comm.*, 2002, **5**, 525-526.
- ¹⁸⁴K. Binnemans, Y.G. Galyametdinov, R. Van Deun, D.W. Bruce, S.R. Collinson, A.P. Polishchuk, I. Bikchantaev, W. Haase, A.V. Prosvirin, L. Tinchurina, I. Litvinov, A. Gubajdullin, A. Rakhmatullin, K. Uytterhoeven, L. Van Meervelt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4335-4344.
- ¹⁸⁵ K. Binnemans, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 448-453.
- ¹⁸⁶T. A. Mirnaya, V.D. Prisyazhnyi, V.A. Shcherbakov, *Russ. Chem. Rev.*, 1989, **58**, 821.

CHAPITRE II

CONCEPTION ET CARACTÉRISATION DE MATÉRIAUX MÉSOMORPHES SUPRAMOLÉCULAIRES À BASE DE BIS-IMIDAZOLIUM

Note de l'auteur :

afin d'avoir une meilleure compréhension de ce chapitre, vous trouverez en toute fin de manuscrit une double page dépliant, avec un récapitulatif des molécules et des séries synthétisées, que je vous propose d'utiliser tout au long de votre lecture.

PARTIE I

Synthèse et caractérisation de dérivés bolaforme (série A)

I.1. Introduction

La grande majorité des cristaux liquides à faible poids moléculaire sont composés de molécules formées d'une unité semi-rigide ou d'un cœur mésogène, reliées à une ou plusieurs chaînes alkyles terminales¹. L'émergence des propriétés mésomorphes résulte de l'équilibre entre les interactions des parties rigides et flexibles. Ce type d'architecture a longtemps été considéré comme nécessaire à l'obtention des cristaux liquides.

Toutefois, au début des années 80, les propriétés mésomorphes sont observées pour plusieurs structures moléculaires non conventionnelles², tels les oligomères. Les travaux de recherche dans le domaine des *oligomères cristal liquide* sont dès lors en pleine expansion, en particulier le développement de polymères à chaîne principale semi-flexible³. Ces polymères sont composés d'unités mésogènes séparées par des espaceurs flexibles, le plus souvent des chaînes alkyles. Outre leurs applications technologiques potentielles⁴, le grand intérêt pour ce type de matériaux s'explique par leurs comportements inhabituels pour des molécules cristal liquide. L'exemple le plus marquant est la forte influence de la longueur et de la parité de l'espaceur flexible sur les températures de transitions de phases. Griffin et Britt⁵ suggèrent que l'unité fondamentale répétitive de ces polymères est constituée de deux unités mésogènes semi-rigides connectées entre elles par un espaceur flexible. Ces composés, que l'on appelle *dimères cristal liquide*, sont alors étudiés par Griffin et Britt, ils constatent un comportement qui n'est pas sans rappeler celui des polymères cristal liquide.

L'intérêt initial pour ces dimères cristal liquide est dû à leur rôle de modèle pour les polymères à chaînes principales flexibles⁶ et plus tard pour les polymères cristaux liquides à chaînes latérales⁷. Néanmoins, des études⁸⁻¹⁰ furent réalisées afin d'étudier les caractéristiques propres de ces matériaux, différentes de celles des mésogènes conventionnels à faible poids moléculaire.

Au laboratoire, notre approche consiste à corréler les concepts de la chimie supramoléculaire (cristaux-liquides) avec le domaine des liquides ioniques pour élaborer des matériaux aux propriétés originales. Dans ce contexte, les dérivés imidazolium semblent être les parfaits candidats, nécessaires à la conception de dimères aux propriétés mésomorphes.

I.1.1. Objectifs

La deuxième partie de ma thèse consiste, dans un premier temps, en la synthèse de

molécules amphiphiles de type dimère bolaforme (figure I.1.1). Ce type de molécules, que l'on appelle également bolaamphiphiles¹¹, est constitué d'une chaîne alkyle centrale, hydrophobe, avec à chacune de ses extrémités un groupement de forme sphérique hydrophile¹²⁻¹⁷. Dans notre cas, la molécule, qui est un dimère, contient deux unités imidazolium connectées par un espaceur flexible dans le but d'obtenir une nouvelle famille de *cristaux liquides ioniques*, c'est-à-dire des matériaux à la fois mésomorphes et ioniques. L'analogie structurale de nos composés avec d'autres cations imidazolium suggère la possibilité d'obtenir des composés mésomorphes. Nous discuterons également de l'influence de la longueur des chaînes alkyles ainsi que des contre ions sur le mésomorphisme de nos dérivés.



Figure I.1.1. Représentation schématique d'une molécule de type bolaforme

Dans un deuxième temps, nous nous focaliserons sur l'utilisation de dérivés bis-imidazolium de type bolaforme pour la conception de réseaux mésomorphes à réticulations non covalentes. La réticulation se fait à la fois par l'incorporation d'anions cyanométallates polychargés, apportant ainsi leurs propriétés spécifiques au matériau (géométrie, oxydo-réduction, couleurs, paramagnétisme...), mais aussi par l'intermédiaire de liaisons faibles. L'influence des cyanométallates (géométrie, charge) sur les propriétés mésomorphes de nos dérivés sera également étudiée.

I.1.2. Choix du cation imidazolium

Depuis ces vingt dernières années, de nombreuses études ont été menées sur des dérivés imidazolium. Elles ont mis en évidence certaines particularités propres à ce cation. Outre les propriétés décrites lors du chapitre précédent (cf. chapitre I partie II.5), les caractéristiques

structurelles rigides et hydrophiles de l'unité imidazolium en font un bon groupement mésogène pouvant induire des architectures auto-organisées dans l'état mésomorphe. De récents résultats¹⁸⁻²² ont mis en évidence la possibilité de fonctionnaliser facilement le cation imidazolium par un cycle aromatique prolongé d'une chaîne aliphatique tout en obtenant les propriétés cristal liquide.

De plus, la plupart des dérivés imidazolium sont donneurs de liaisons hydrogène. Ces liaisons se font entre les hydrogènes donneurs d'électrons de l'imidazolium et les atomes accepteurs d'électrons des anions composant la molécule. Ces types d'interactions, associées aux forces de Van der Waals et aux forces électrostatiques, peuvent favoriser la formation de réseaux moléculaires.

I.1.3. Choix des anions cyanométallates

Nous souhaitons concevoir des réseaux moléculaires à réticulations non covalentes. La réticulation se fait par interactions ioniques (forces électrostatiques) entre les cations imidazolium et des anions *cyanométallates*. Ces cyanométallates sont des composés organométalliques (formés d'un métal coordonné à un ou plusieurs groupements cyanures), généralement très stables, avec, dans notre étude, une diversité de géométries (linéaire, carré plan, hexagonale) et de charges (-1 à -4). Cette charge influence en partie le degré de réticulation, tout comme la présence de liaisons hydrogène formées entre les azotes des cyanométallates et nos dérivés bis-imidazolium. L'utilisation des cyanométallates a également pour but d'amener les propriétés spécifiques de ces métaux à ces matériaux, tels le magnétisme, l'électrochromisme ou la luminescence. Il est ainsi possible d'ajuster les propriétés de ces réseaux moléculaires en faisant varier la nature de l'anion.

I.2. Préparation du dérivé bromure

La synthèse du dérivé bis-imidazolium **4** est décrite figure I.2. Cette synthèse en quatre étapes débute par une double *O*-Alkylation de type Williamson entre le dibromododécane et le 4-méthylhydroxybenzoate pour former **1** avec un rendement quantitatif. L'étape suivante est une réduction classique de la fonction ester par LiAlH_4 , formant le diol **2** avec 92% de rendement. Elle est suivie de la bromation du diol **2** par SOBr_2 formant le composé **3** avec un rendement de 97%. La dernière étape est une substitution nucléophile d'ordre 2 du dérivé bromé **3** par le *N*-méthylimidazole en tube scellé sans solvant. Le produit final **4** est obtenu avec un rendement de

81% à l'échelle de plusieurs grammes. Le rendement global pour la synthèse de cette première famille de dérivés est de 72%.

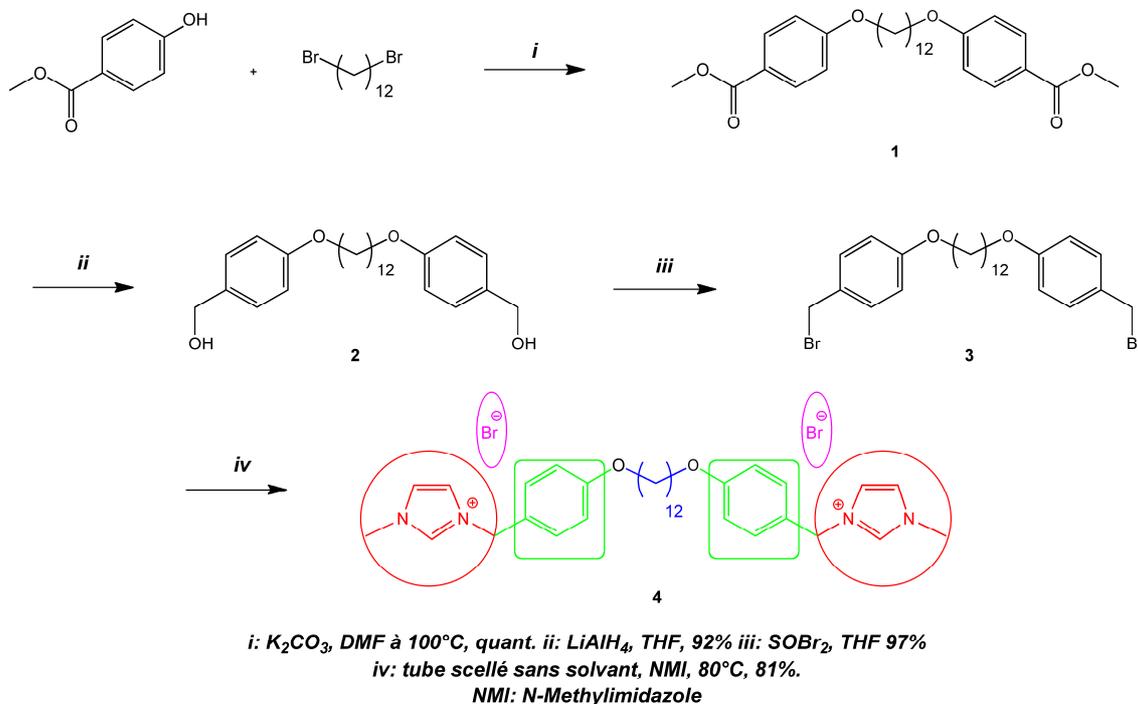


Figure I.2. Synthèse d'un dérivé bis-imidazolium de type bolaforme

Un effort significatif a été apporté à l'optimisation des deux dernières étapes (*iii*, *iv*). Cela a été un élément essentiel de notre stratégie de synthèse afin d'obtenir le dimère **4** avec une grande pureté. En effet, la dernière réaction sans solvant nous permet d'obtenir le composé **4** avec un bon rendement et une excellente pureté. Ce produit présente les propriétés cristal liquide recherchées.

I.3. Métathèse anionique par des cyanométallates

Le dérivé bromure **4** est soluble dans le méthanol, alors que les sels de potassium envisagés pour les échanges anioniques présentent une très grande solubilité dans l'eau. Nous avons alors pu mettre en œuvre une réaction d'échange de l'ion bromure par des cyanométallates mono et plurichargés ($Ag(CN)_2^-$, $Ni(CN)_4^{2-}$, $Pt(CN)_4^{2-}$, $Co(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Ru(CN)_6^{4-}$). Les échanges d'anions s'effectuent par métathèse de l'ion bromure dans un mélange méthanol/eau (75 :25) dont la synthèse est décrite figure I.3. Au cours de ces échanges d'anions, nous avons observé la formation d'un précipité immédiatement après l'addition du cyanométallate. Les

cyanométallates d'argent, de nickel et de platine sont lavés à l'eau distillée et filtrés après 48 heures de réaction afin de les isoler avec des rendements supérieurs à 85% et une excellente pureté. Le protocole expérimental est appliqué aux autres cyanométallates après une semaine de temps de réaction avec des rendements et une pureté identiques. Nous constatons que le temps de réaction de la métathèse anionique est dépendant de la charge de l'anion. En effet, alors que seulement 48 heures sont nécessaires pour que la réaction d'échange soit terminée pour des anions chargés négativement une ou deux fois, il faut attendre une semaine pour des anions avec une charge supérieure à 2.

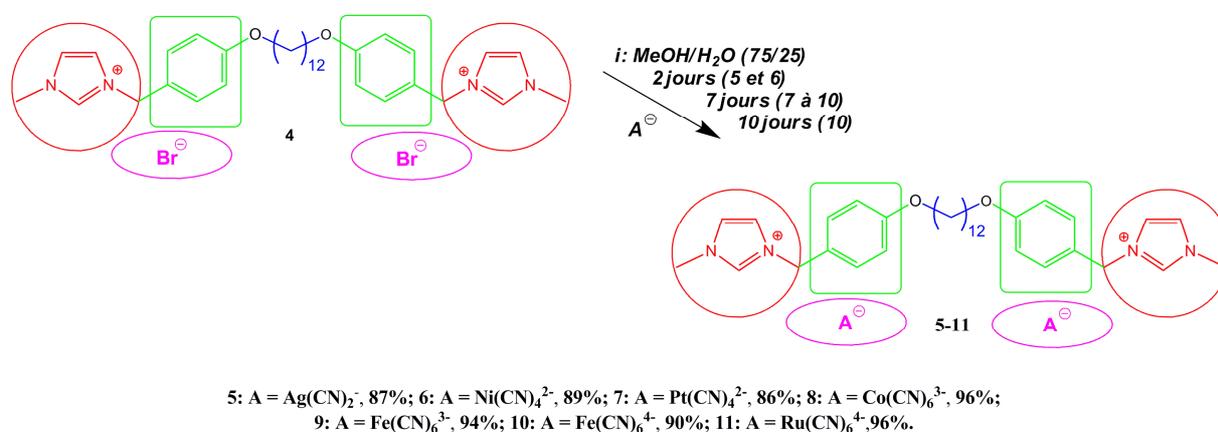


Figure I.3. Synthèse de dérivés bis-imidazolium par métathèse anionique (la stœchiométrie n'est pas représentée)

Tous ces composés ont ensuite été analysés par RMN ¹H, ¹³C, IR et UV. La pureté de ces dérivés bis-imidazolium est quant à elle confirmée par analyse élémentaire du carbone, de l'azote et de l'hydrogène.

I.4. Caractérisations à l'état cristallin

I.4.1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

L'ensemble des protons et des carbones de nos molécules ont pu être attribués lors de la caractérisation par RMN du proton (¹H) et du carbone (¹³C) de nos produits. La figure I.4.1.a montre le spectre pour le dérivé bromure, effectué dans le méthanol deutéré (MeOD-d₄), dont l'allure générale est identique pour tous les dérivés.

La présence d'un signal fortement déblindé (H2), au-delà de 9 ppm, est caractéristique de la présence d'un groupement imidazolium. Ce signal correspond au proton porté par le carbone C2.

Le signal des protons H3 et H4, à environ 7.5 ppm, correspond aux deux autres protons de l'hétérocycle, et nous observons, dans la même zone, la présence de pics caractéristiques de systèmes AA'BB' des cycles benzéniques. A environ 5.4 ppm se situe un singulet correspondant aux protons H5 du pont CH₂. Le singulet des protons H1 du groupement méthyle et le triplet des protons en alpha (H_α) de l'oxygène se recouvrent à environ 4 ppm. Le multiplet à 2,8 ppm est caractéristique des protons en bêta (H_β) de l'oxygène. Enfin, le petit massif de pics à 1,5 ppm correspond aux protons en gamma (H_γ) de l'oxygène, alors que le reste des protons (H15A et B à H17A et B) portés par les carbones aliphatiques (C15 à C17) donnent un grand et large signal à 1.35 ppm.

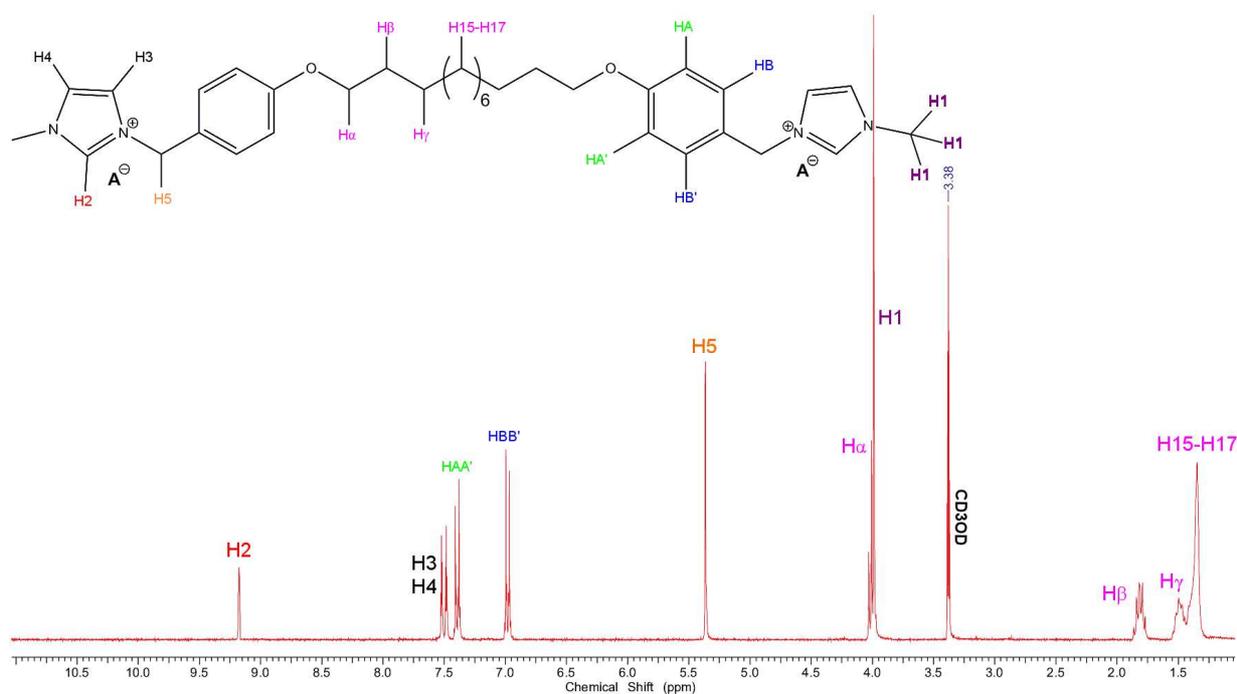


Figure I.4.1.a. Spectre ¹H, dans le méthanol deutéré, du dérivé bromure bis-imidazolium 4

La RMN du proton et du carbone a été effectuée pour nos dérivés cyanométallates dans un mélange MeOD d-4 / CD₂Cl₂, avec un ratio de 1:1. L'utilisation d'un tel mélange de solvants pour solubiliser nos dérivés bolaformes présente toutefois un inconvénient. En présence de méthanol deutéré, il y a échange entre le proton (H2) du carbone C2 et le deutérium (D) de la fonction alcool. Ceci se traduit par un élargissement du signal et/ou une diminution de son intensité, voire une disparition du signal du proton H2 pour certains dérivés cyanométallates (voir figure I.4.1.b). Dans notre étude, nous constatons la disparition du signal du proton H2 pour les

cyanométallates de nickel (II), platine (II) et de Fer (II). Nous avons également une diminution de l'intensité du signal pour les cyanométallates d'argent (I) et de ruthénium (II).

Différents travaux de recherche présentent des observations similaires aux nôtres. Olofson²³ et d'autres^{24,25} montrent, à la fin des années 60, la facilité avec laquelle cet échange a lieu, aussi bien pour les sels d'imidazolium que de thiazolium. Très récemment, Schühle²⁶ a déterminé les constantes d'échanges H/D dans le MeOD-d₄ à une température de 25°C. Il a également observé la disparition du signal du proton en C2 lors de la spectroscopie RMN ¹H à 25°C et émis l'hypothèse que l'échange H/D est directement corrélé aux liaisons hydrogène. Ces forces intramoléculaires peuvent ainsi stabiliser les sels d'imidazolium et empêcher tout échange entre protons et deutériums.

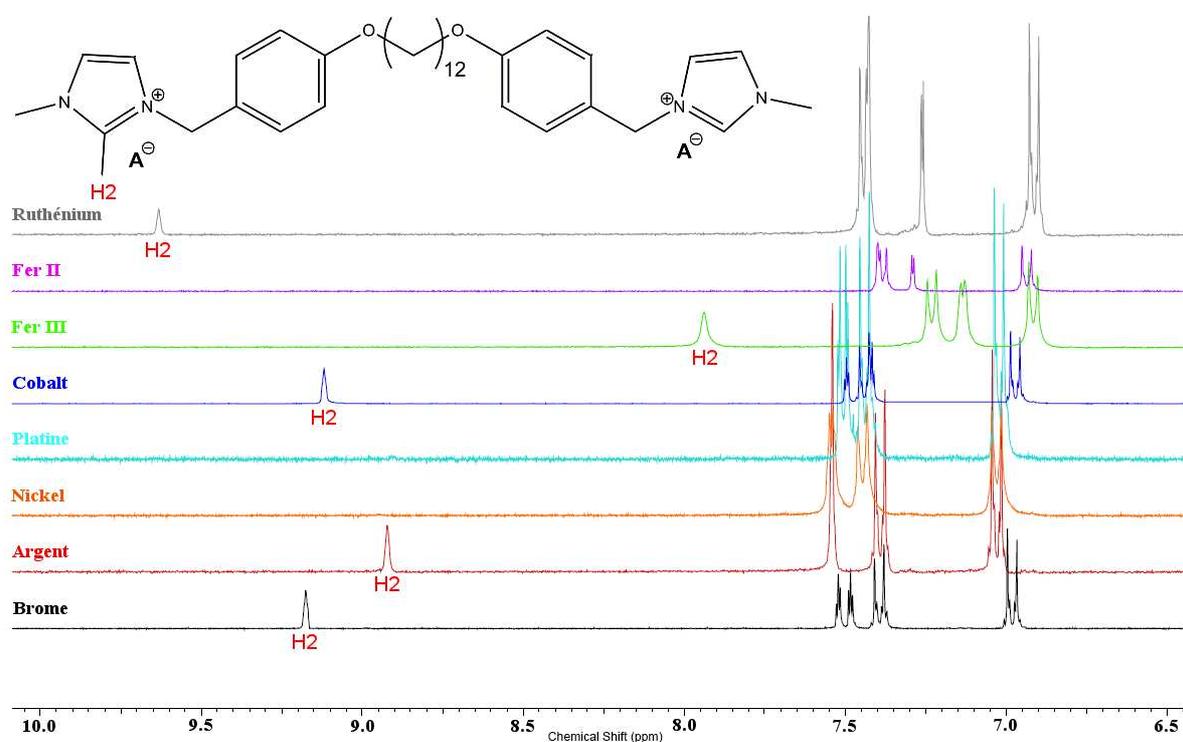


Figure I.4.1.b. Spectre ¹H partiel, de dérivé bis-imidazolium de type bolaforme

Nous observons figure I.4.1.b une variation significative dans les déplacements chimiques du proton H2. La morphologie des anions utilisés ainsi que leur capacité à interagir avec le proton en C2 de l'imidazolium (liaison hydrogène) expliquent cette différence, que Dobbs^{27,28} a également constatée. Le fort blindage du signal du proton H2 pour le cyanométallate de Fer (III) s'explique, quant à lui, par le caractère paramagnétique de notre anion. Nous remarquons aussi

une variation des déplacements chimiques pour les protons H3 et H4 (figure I.4.1.c) de l'imidazolium que l'on a représentés par H_i par commodité. L'analyse RMN nous permet donc à priori, de vérifier que l'échange d'anions a été réalisé.

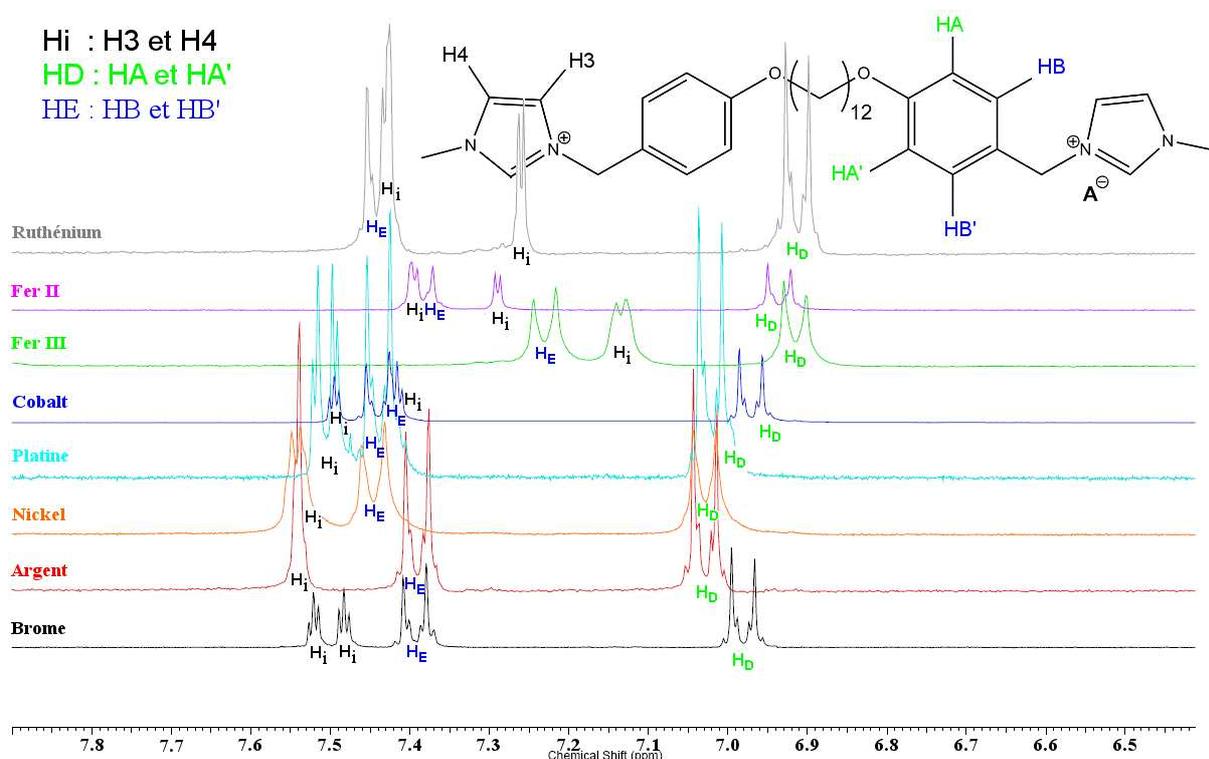


Figure I.4.1.c. Agrandissement du spectre ^1H , de dérivé bis-imidazolium de type bolaforme

I.4.2. Analyse élémentaire

Afin de caractériser complètement nos dérivés bis-imidazolium, il est nécessaire d'effectuer l'analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène et de l'azote pour chacun de nos composés. Nous pouvons ainsi en déterminer la teneur dans chacun de nos dérivés et la comparer à la valeur théorique. Dobbs²⁷ a montré que le caractère amphipathique des sels d'imidazolium en fait des molécules extrêmement hygroscopiques. Ces propriétés expliquent la présence d'hydrates associés à nos différents sels d'imidazolium. En effet, les analyses mettent en évidence la présence de 0,5 molécules d'eau par molécule de bis-imidazolium pour le dérivé à base de nickel, 0,75 pour le brome, 1 pour le fer (II), 1,25 pour le cobalt et le fer (III) et enfin aucune trace d'eau pour les dérivés à base d'argent ou de platine.

Le dérivé à base de ruthénium présente, quant à lui, une très grande différence entre la

valeur théorique et la valeur expérimentale. Le temps de réaction (10 jours), supérieur aux autres échanges, n'a malheureusement pas permis d'obtenir un composé correspondant aux critères de pureté requis. L'explication la plus logique à cette différence est donc que la réaction de métathèse anionique avec le sel de ruthénium n'est pas totale.

I.4.3. Diffraction de Rayons X sur monocristal

Afin de pouvoir étudier la structure à l'état cristallin de ces molécules, nous avons entrepris la cristallisation de ces dérivés cyanométallates. La méthode utilisée consiste à effectuer la réaction de métathèse anionique à une vitesse suffisamment lente pour permettre, simultanément, la formation et la cristallisation de nos dérivés bis-imidazolium. Pour ce faire, nous utilisons un tube de cristallisation constitué de trois parties. La partie haute du tube est composée du cyanométallate de potassium solubilisé dans 3 millilitres d'eau, alors que la partie basse du tube contient le dérivé bromure bis-imidazolium **4** solubilisé dans 3 millilitres de méthanol. Ces deux parties sont séparées par une phase intermédiaire de 1 millilitre contenant un mélange eau/méthanol (1 : 1) qui facilite la diffusion lente de l'eau et du méthanol. L'échange de l'ion bromure par un anion mono- ou plurichargé s'effectue ainsi dans le tube de cristallisation. Cet échange est suivi de la cristallisation du composé voulu dans ce même tube. Cette technique de cristallisation nous a permis d'obtenir des monocristaux et, par diffraction des rayons X, les structures cristallines des dérivés bis-imidazolium contenant $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (**5**) et $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ (**6**). L'obtention de monocristaux pour les dérivés **7** à **11** n'a pas été possible.

I.4.3.a. Structure pour le dérivé bis-imidazolium dicyanoargentate (I)

La structure cristalline (figure I.4.3.a) de notre dérivé dicyanoargentate (I) peut être décrite comme un système lamellaire de couches moléculaires d'une épaisseur d'environ 22Å avec un empilement des molécules selon l'axe c. A l'intérieur des lamelles les distances latérales entre les cations imidazolium sont voisines de 6Å (dans les deux directions).

Les couches sont composées de deux sous couches :

- sous couches aliphatique de 6Å d'épaisseur avec un plan d'inclinaison de 60° ;
- double couche ionique et rigide de 16Å d'épaisseur au total.

Le caractère amphiphile de nos molécules se traduit, à l'état cristallin, par une ségrégation entre les parties rigides polaires et les parties flexibles apolaires qui laisse présager l'apparition

de propriétés cristal liquide à températures supérieures. L'absence de traces d'eau dans la structure cristalline de notre composé bis-imidazolium dicyanoargentate confirme les résultats d'analyses élémentaires.

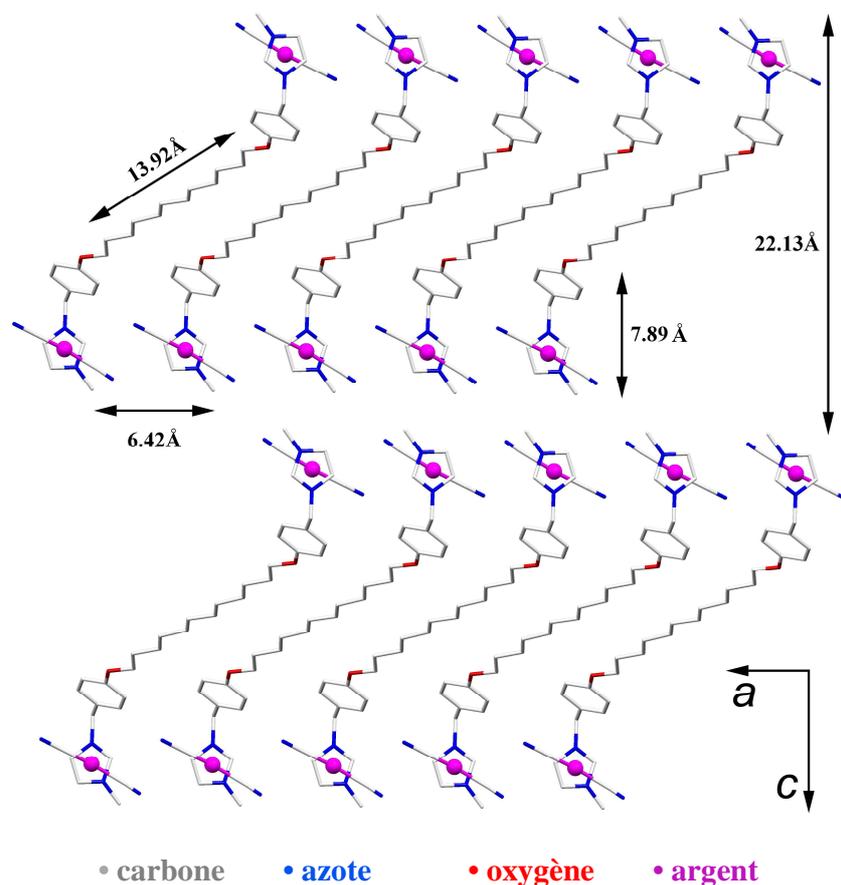


Figure I.4.3.a. Empilement des molécules de bis-imidazolium dicyanoargentate dans la structure cristalline de **5**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté. Les atomes d'argent sont représentés sous forme de sphère. Les autres atomes (C, N, O) sont représentés sous forme de bâtonnets. Données cristallographiques en annexe 1

I.4.3.b. Interactions faibles pour le dérivé dicyanoargentate (I)

Une analyse plus détaillée de cette structure (figure I.4.3.b) permet d'observer la présence de nombreuses interactions faibles telles les interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène) et intramoléculaires (liaisons $CH-\pi$).

On remarque l'existence de deux liaisons hydrogène récurrentes dans cette structure : l'une entre l'hydrogène H2 (noir) d'un imidazolium et l'azote N3 (orange) d'un dicyanoargentate et l'autre entre l'hydrogène H4 (noir) du même imidazolium et l'azote N4 (fuchsia) d'un autre dicyanoargentate. Nous avons donc une interaction entre un imidazolium et deux anions

dicyanoargentates. La distance H2-N3 est de 2.286Å et l'angle C2-H2-N3 est de 156.97°, quant à la distance H4-N4, elle est de 2.753Å avec un angle C4-H4-N4 de 123.84°. D'après les caractéristiques de ces liaisons, nous pouvons parler de liaisons hydrogène *faible* ou non classique avec une énergie de liaison inférieure à 15 kJ/mol, une directionnalité faible et une interaction entre les atomes de type électrostatique.

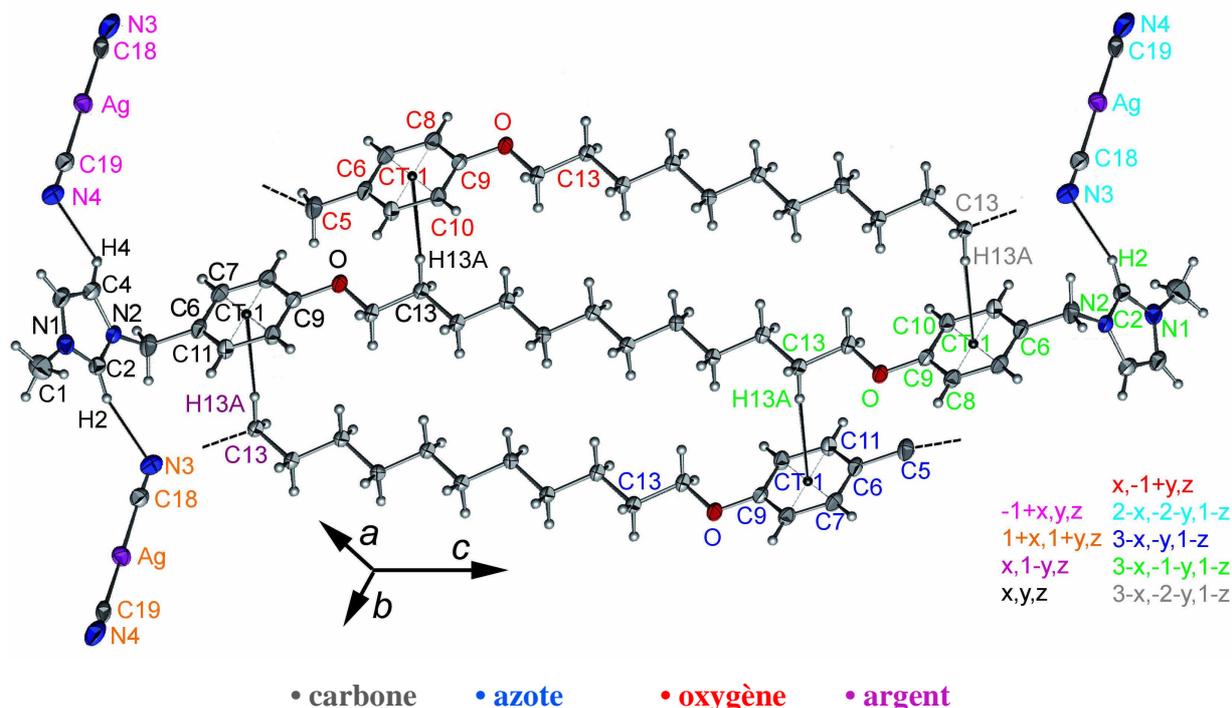


Figure I.4.3.b. Vu ORTEP (logiciel ATOMS) de l'empilement des molécules de bis-imidazolium dicyanoargentate dans la structure cristalline de **5**. Tous les atomes (C, N, O, Ag) sont représentés sous forme de sphère. Les interactions CH- π et liaisons hydrogène pour le dérivé **5** sont symbolisées par des bâtonnets verts

La diffraction des rayons X du dérivé **5** laisse également apparaître quatre liaisons CH- π récurrentes par bis-imidazolium (figure I.4.3.b) : deux entre les hydrogènes H13A (noir et vert) et les centroïdes des groupements phényles CT1 (rouge et bleu foncé), puis deux entre les centroïdes des groupements phényles CT1 (noir et vert) et les hydrogènes H13A (violet foncé et gris). La distance entre chaque hydrogène H13A et chaque centroïde CT1 est de 2.982Å. Ce type d'interaction est une force intramoléculaire attractive faible de l'ordre de 4kJ/mol.

Ces interactions CH- π et ces liaisons hydrogène renforcent les interactions latérales qui favorisent le parallélisme entre les molécules et entre les couches. Elles assurent, avec les interactions ioniques, la cohésion du système à l'état cristallin.

I.4.3.c. Structure pour le dérivé bis-imidazolium tétracyanonickelate (II)

L'empilement global du dérivé tétracyanonickelate **6**, selon l'axe *c* (figure I.4.3.c), montre clairement un arrangement lamellaire des molécules avec une ségrégation entre les parties rigides polaires et les parties flexibles apolaires, qui est propice à l'émergence des propriétés cristal liquide. La distance entre les couches est d'approximativement 25Å alors que celle entre les molécules est d'environ 9Å. Ces molécules sont composées d'une chaîne alkyle de 14Å reliée, à chacune de ses extrémités, à une unité de 7Å composée des groupements imidazolium et phényle en interaction avec les anions tétracyanonickelates. Nous avons également la présence d'eau dans la maille élémentaire (en accord avec les analyses élémentaires), qui se traduit par des couches de molécules d'eau prises en sandwich par les tranches d'imidazoliums et de tétracyanonickelates. Cette même maille élémentaire est composée de deux anions tétracyanonickelates et de deux molécules bis-imidazoliums parallèles entre elles et symétriques l'une à l'autre par rotation de 180°C.

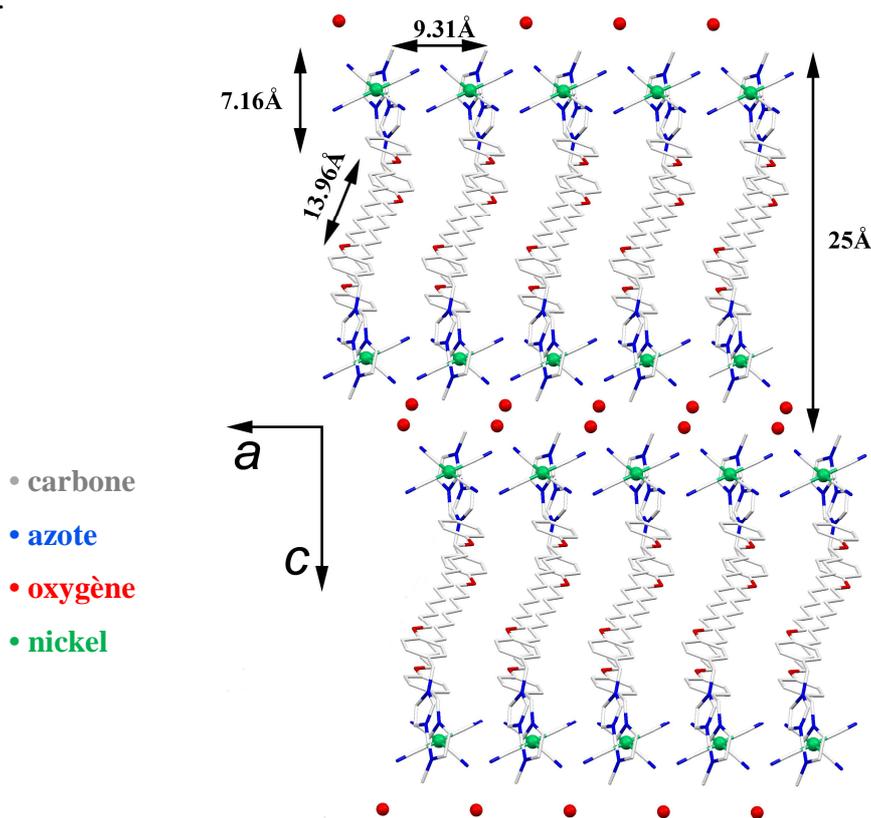


Figure I.4.3.c. Empilement des molécules de bis-imidazolium tétracyanonickelate dans la structure cristalline de **6**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté. Les atomes de nickel et d'oxygène (de l'eau) sont représentés sous forme de sphère et les autres atomes (C, N, O) sous forme de bâtonnets. Données cristallographiques en annexe 1

I.4.3.d. Interactions faibles pour le dérivé tétracyanonickelate (II)

Une observation approfondie de la structure par diffraction des rayons X du dérivé tétracyanonickelate laisse apparaître quatre liaisons CH- π récurrentes par bis-imidazolium (figure I.4.3.d). La description est effectuée de la gauche vers la droite pour la deuxième molécule en partant du haut ; on a ainsi des interactions entre le centroïde du groupement phényle CT1 et l'hydrogène H23A, entre H16B et CT2, puis entre H23A et CT1, et entre CT2 et H16B. La distance entre chaque hydrogène H23A et chaque centroïde CT1 est de 2.795Å, quant à la distance entre H16B et CT2, elle est de 2.868Å.

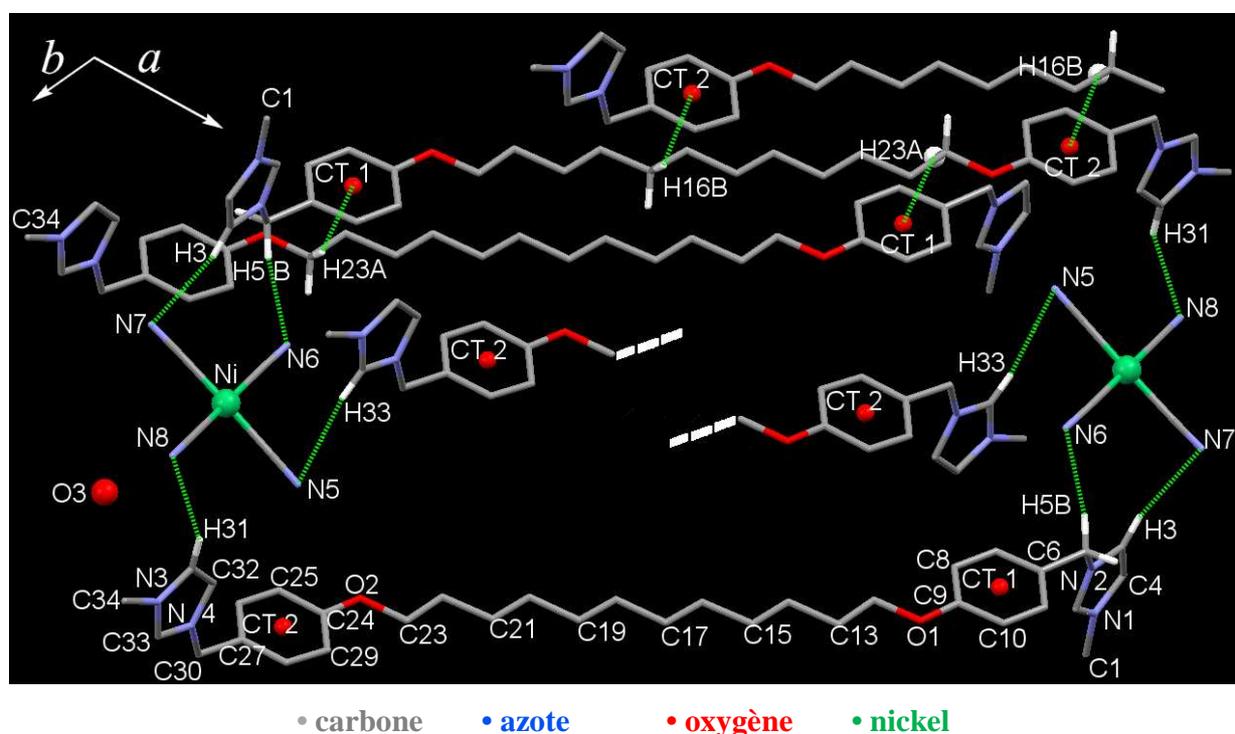


Figure I.4.3.d. Vue de l'empilement des molécules de bis-imidazolium tétracyanonickelate dans la structure cristalline de **6**. Les atomes de nickel et d'oxygène (de l'eau) sont représentés sous forme de sphère. Les interactions CH- π et liaisons hydrogène pour le dérivé **6** sont symbolisées par des pointillés verts

On constate l'existence de quatre liaisons hydrogène récurrentes dans cette structure : la première entre l'hydrogène H3 d'un imidazolium et l'azote N7 d'un anion tétracyanonickelate, la deuxième entre l'hydrogène H5B du même imidazolium et l'azote N6 du même anion, la troisième entre l'hydrogène H31 d'un autre imidazolium et l'azote N8 du même anion, et enfin, la dernière entre l'hydrogène H33 d'un autre imidazolium et l'azote N5, toujours du même anion.

La distance H3-N7 est de 2.567Å avec un angle C3-H3-N7 de 166.75°, la distance H5B-N6 est de 2.506Å avec un angle C5-H5B-N6 de 170.15°, quant à la distance H31-N8, elle est de 2.536Å avec un angle C31-H31-N8 de 145.69° et enfin la distance H33-N5 est de 2.793Å avec un angle C33-H33-N5 de 163.91°. Des liaisons hydrogène sont ainsi formées entre un anion tétracyanonickelate et trois bis-imidazolium différents. D'après les caractéristiques de ces liaisons, nous pouvons donc parler de liaisons hydrogène *faible* dans le cas de cet anion.

Ces liaisons hydrogène et ces interactions CH- π renforcent, comme pour la structure précédente, les interactions latérales qui sont en partie à l'origine du parallélisme entre les molécules et entre les couches de notre dérivé bis-imidazolium tétracyanonickelate.

I.5. Caractérisations à l'état mésomorphe

Après avoir étudié la structure à l'état cristallin de certains dérivés bis-imidazolium, nous sommes intéressés à l'étude du mésomorphisme de nos molécules. Nos dérivés ont été observés au microscope à lumière polarisée, puis analysés en ATG et DSC et finalement en diffraction des rayons X dans la mésophase, afin de confirmer le caractère cristal liquide de nos composés.

I.5.1. Microscope à Lumière Polarisée

La microscopie optique en lumière polarisée est la technique traditionnelle pour la mise en évidence et la première caractérisation des mésophases. Dans la phase mésomorphe uniaxiale smectique A, les molécules allongées qui la constituent sont perpendiculaires au plan des couches dans lesquelles elles sont confinées ; il n'y a qu'un ordre liquide à courte portée dans le plan des couches. Lors de l'étude au microscope à lumière polarisée de nos dérivés bolaformes, nous n'avons observé aucun *polymorphisme*, c'est-à-dire que les dérivés mésomorphes présentent une phase identique à celle du dérivé bromure **4** de départ. Les premières observations de ce sel bromé d'imidazolium montrent une phase cristal liquide de type smectique A entre 82°C et 127°C. En effet, lors de la descente en température, après avoir atteint l'isotrope (phase qui apparaît noire vue au microscope car elle ne dévie pas la lumière), nous observons un passage de l'état liquide à l'état cristal liquide. A 124°C (figure I.5.1 à droite) nous observons des bâtonnets à coniques focales de smectiques séparés de la phase isotrope. Lorsqu'on abaisse la température jusqu'à 110°C (figure I.5.1 à gauche) ces bâtonnets coalescent jusqu'à obtenir une texture en

éventail à coniques focales comprenant des unités positives (croix noires). Ces *coniques focales* sont des défauts linéaires associés à des déformations de grande amplitude du système lamellaire mais sans variation d'épaisseur des couches. Ces déformations sont possibles grâce au caractère liquide à l'intérieur des couches qui leur permet de glisser les unes sur les autres. Nous sommes donc, vraisemblablement, en présence d'une phase de type smectique A.

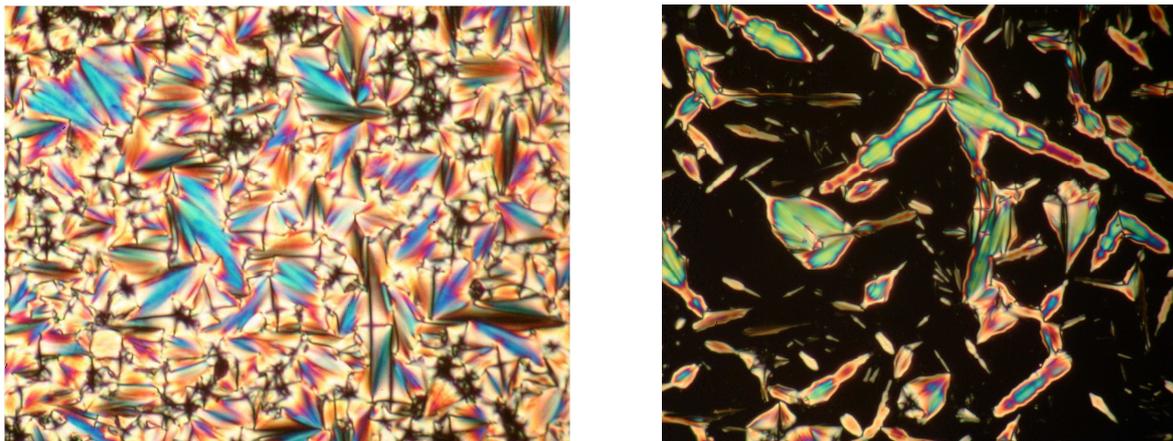


Figure I.5.1. Photographies au POM du dérivé bromure **4** à 110°C (gauche) et 124°C (droite)

Les observations au microscope des dérivés cyanométallates laissent apparaître des changements dans les propriétés physico-chimiques qui sont exclusivement dus à la nature des anions. Ils interviennent sur les températures de transitions de phases ainsi que sur la stabilité de la phase cristal-liquide (variation, voire disparition). Ainsi, une phase cristal liquide de type smectique A est observée pour les composés à base d'argent, de cobalt, de fer (II) et de fer (III), alors que les dérivés à base de nickel et de platine ne présentent pas de propriétés mésomorphes.

Après observation au microscope des propriétés mésomorphes de nos composés, il est nécessaire de confirmer ces résultats par une analyse par diffraction des rayons X dans la mésophase, qui nous permettra d'affirmer sans aucun doute possible le type de phase cristal liquide que l'on a obtenu. Des analyses préliminaires en ATG et DSC sont toutefois obligatoires.

I.5.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Nos dérivés bolaformes présentent la particularité d'être hygroscopiques et, pour ne pas fausser nos analyses, une première montée en température à 100°C a été réalisée afin d'éliminer l'humidité absorbée résiduelle. Après avoir baissé la température de l'échantillon, nous avons pu effectuer l'ATG jusqu'à 300°C et nous apercevoir que l'ensemble de nos composés présentait

une stabilité thermique supérieure à 200°C (figure I.5.2).

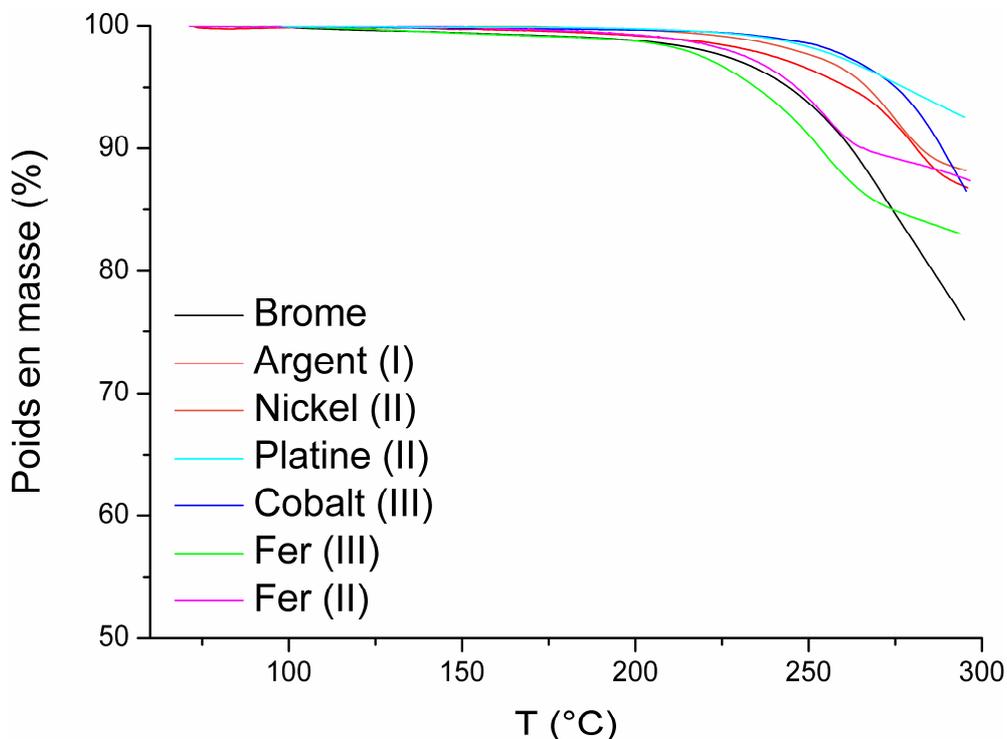


Figure I.5.2. Courbes ATG des dérivés bolaforme 4 à 10

I.5.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Après avoir observé au microscope l'aspect mésomorphe de nos produits, nous nous sommes intéressés à l'étude par DSC afin de déterminer les températures de transition de phase ainsi que les enthalpies et les entropies associées. Seules les données à partir du deuxième cycle de chauffe ont été relevées, afin de s'affranchir du mode de préparation de l'échantillon et du changement de conductivité thermique associée à la première mesure de l'échantillon. Nos thermogrammes (figure I.5.3.a) sont composés de deux parties : la première (au dessus de 0 W/g) correspond à la montée en température alors que la deuxième (en dessous de 0 W/g) correspond à la descente en température.

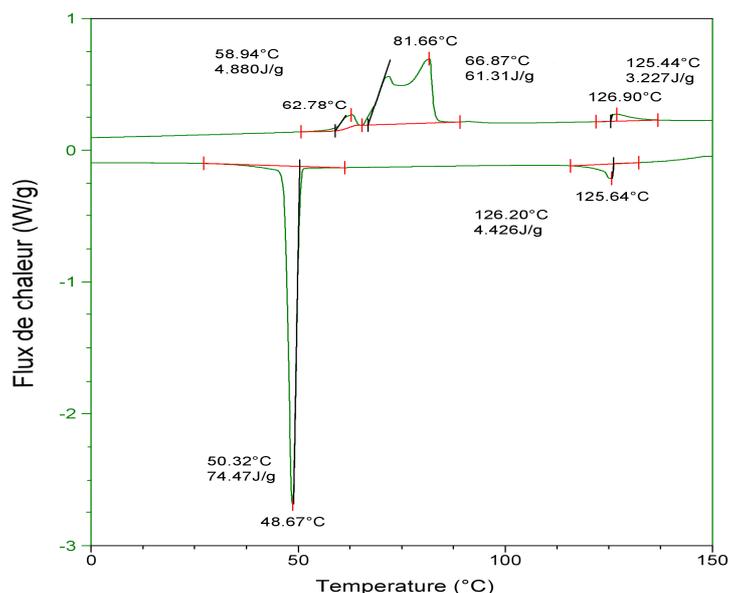


Figure I.5.3.a. Thermogramme DSC du composé **4** entre 0°C et 150°C

Au cours de la montée en température nous observons un premier pic (endothermique) qui correspond à une transition cristal – cristal, suivi d’une large bosse qui marque une fusion de l’état cristallin vers l’état cristal liquide. Selon le degré d’hydratation résiduel de la molécule qui n’est pas la même en tout point de l’échantillon, les différentes parties fondent à une température différente. Nous avons ainsi l’impression de voir deux pics larges qui se superposent. En réalité, il s’agit d’une superposition de plusieurs pics de fusion dont le dernier correspond à la fois à la fusion totale de la molécule et au passage à la phase cristal liquide. Il n’est pas rare de voir ce type de phénomène lorsqu’on observe des cristaux liquides ioniques en DSC. Lorsque l’isotrope est atteint avant décomposition (cas du brome), un troisième pic, d’enthalpie faible, qui correspond à la transition cristal liquide – liquide est observé.

Lors de la descente en température, chacun de nos matériaux présente un important retard à la cristallisation qui se manifeste par une plage de surfusion allant de 11 à 36 degrés avec un pic de cristallisation. Ce comportement thermique est typique de l’observation de cristaux liquides en DSC.

Les résultats des études par DSC ont été résumés sous forme de graphique (figure I.5.3.b) et les températures indiquées se basent à la fois sur les observations faites en DSC et au microscope, sauf pour les températures de décomposition qui sont basées sur les observations faites en ATG et au microscope. L’absence de phase cristal liquide pour les dérivés à base de nickel et de platine,

observée précédemment au microscope, est confirmée par l'analyse de la DSC. Nous observons également une variation de faible amplitude des températures de fusion, trop faible pour être attribuée à un effet d'anion. En revanche, la donnée la plus marquante est la forte augmentation de la plage de stabilité des mésophases en fonction de l'anion. En effet, alors que le dérivé bromure présente une plage de stabilité de 45°C quasi identique au dicyanoargentate (géométrie linéaire), la substitution de l'anion bromure par des hexacyanométallates (géométrie octaédrique) permet d'obtenir des plages de températures comprises entre 123°C et 159°C. La nature de l'anion, ainsi que sa géométrie, influencent sans conteste le mésomorphisme de nos dérivés bolaforme.

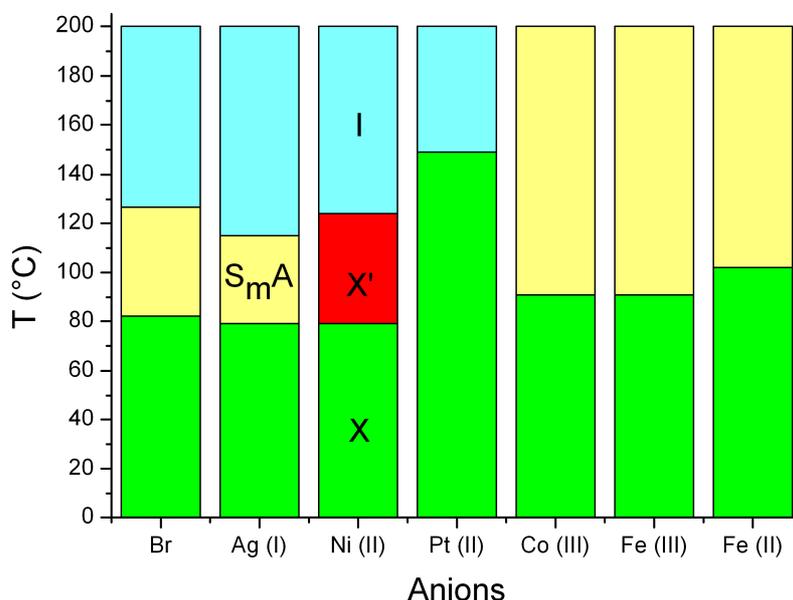


Figure 1.5.3.b. Températures de transition de phases des différents dérivés bolaforme **4** à **10** (X : phase cristalline, X' : phase cristalline 2, S_mA : phase smectique A, I : isotrope) – Tableau des valeurs des températures de transitions de phase en annexe 2

I.5.4. Diffraction de Rayons X en phase cristal liquide et dilatométrie

Les mesures par diffraction de rayons X permettent de déterminer, sans erreur possible, si un composé présente des propriétés cristal liquide. C'est pourquoi, nous avons effectué l'analyse du dérivé bromure **4** afin de confirmer nos observations précédentes.

La figure I.5.4.a représente le diffractogramme obtenu pour le dérivé bis-imidazolium **4**. La présence d'un pic fin dans la région des petits angles, correspondant au premier harmonique (hkl) de la phase smectique A et noté d_{001} , nous permet d'identifier indiscutablement cette mésophase comme une phase de type smectique A. La fondamentale d_{001} (28.5Å à 100°C) correspond à la

distance interlamellaire ou à la période d'empilement des couches qui sont composées d'une sous couche de chaînes alkyles fondues reliant deux sous-couches ioniques entre elles. Dans la région des grands angles, nous observons une bande large qui correspond aux chaînes aliphatiques présentes à l'état liquide et qui confirme la nature désordonnée de la mésophase.

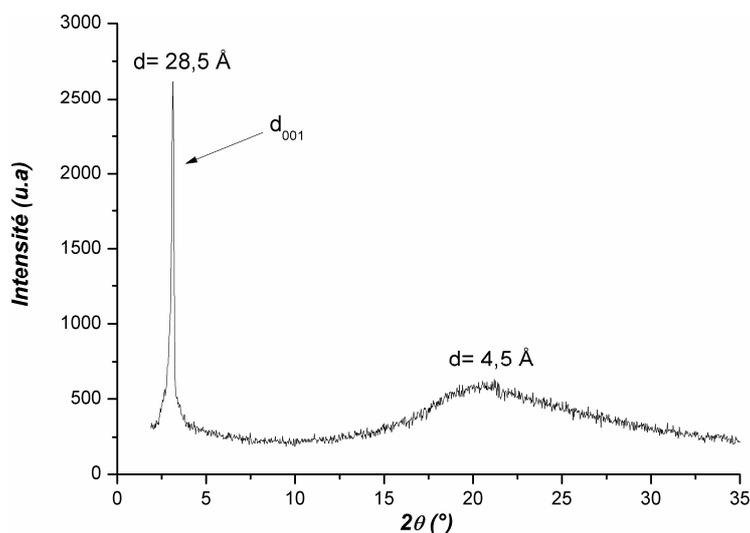


Figure I.5.4.a. Diffractogramme du dérivé bromure bis-imidazolium **4** à 100°C

Cette étude de diffraction des rayons X en phase mésomorphe a été étendue à l'ensemble des produits de la série A. L'allure des diffractogrammes des composés **5**, **8**, **9** et **10** est identique à celle du composé **4**, confirmant ainsi l'existence d'une mésophase pour les composés à base d'argent, de cobalt, de fer (II) et (III). L'exploitation des données recueillies par diffraction des rayons X permet d'étudier l'évolution des distances interlamellaires de nos dérivés mésomorphes en fonction de la température et de la nature de l'anion (figure I.5.4.b et annexe 3).

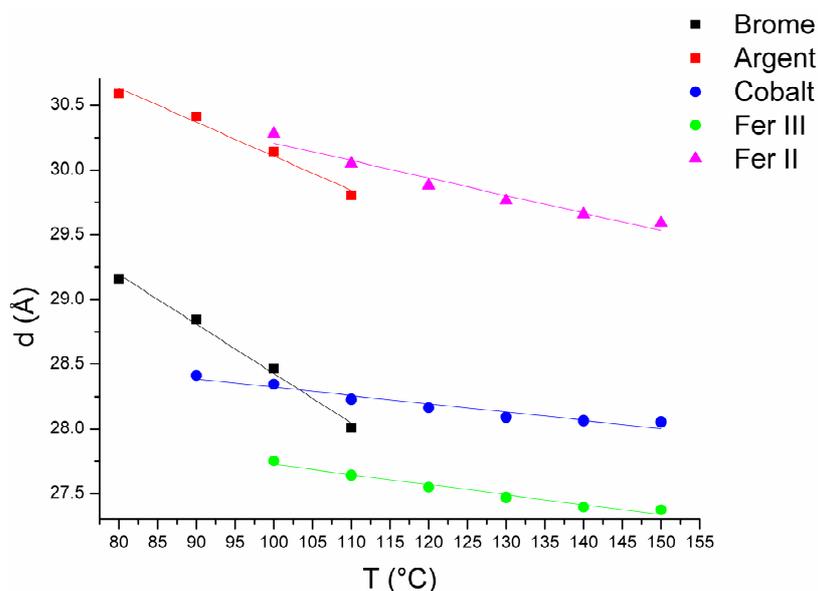


Figure I.5.4.b. Distances interlamellaires en fonction de la température et de l'anion pour les dimères bolaformes cristal liquide

Nous observons une évolution de la distance interlamellaire d_{001} en fonction de la température. Cette distance diminue de façon constante entre la température de fusion T1 et la température T2, juste avant le passage de l'état cristal liquide à l'état isotrope (bromure, dicyanoargentate) ou avant décomposition (hexacyanométallates de cobalt (III), fer (III) et fer (II)). L'évolution de d_{001} est fortement corrélée à la nature de l'anion. Ainsi, le dérivé **5** à base d'argent présente la distance interlamellaire (30.59Å) la plus importante après la fusion, suivi par ordre décroissant des distances d_{001} (Fer (II)), d_{001} (Brome), d_{001} (Co (III)) et d_{001} (Fer (III)).

L'évolution des distances peut s'expliquer par le modèle d'organisation représenté figure I.5.4.c. A titre d'exemple, l'augmentation de la distance interlamellaire pour le dicyanoargentate, entre l'état cristallin (22.13Å) et l'état mésomorphe (36.26Å) à T1, s'explique par le passage d'une organisation cristalline de nos molécules à une organisation mésomorphe. A l'état cristallin, les double couches ioniques (rouge) sont planes et les chaînes alkyles (bleu) sont inclinées pour compenser l'écart entre la section des chaînes et l'aire des parties ioniques. A l'état cristal-liquide, les chaînes aliphatiques, fondues et repliées, sont en moyenne moins « inclinées » sous l'effet de l'écart par rapport à la planéité de la double couche qui réduit l'aire projetée par le réseau ionique dans le plan des couches moyen. Contrairement à la phase cristalline, où elles forment des bâtonnets rigides et inclinés, les chaînes sont fondues, c'est-à-dire souples et repliées, dans les

phases cristal liquide. Dans ce cas, leur inclinaison correspond en réalité à un étalement à volume constant de la sous-couche aliphatique dont la déformabilité autorise les ondulations de la couche ionique afin de maintenir l'équilibre entre les parties antagonistes et permettre la conservation des propriétés cristal liquide.

La diminution de la distance interlamellaire entre T1 et T2 s'explique, quant à elle, par l'aplatissement de la sous couche ionique lorsqu'on fait varier la température et qui est à mettre en relation avec un étalement plus important de la sous couche formée par les chaînes alkyles. Cette augmentation de l'aire moléculaire se traduit par une diminution de la distance interlamellaire.

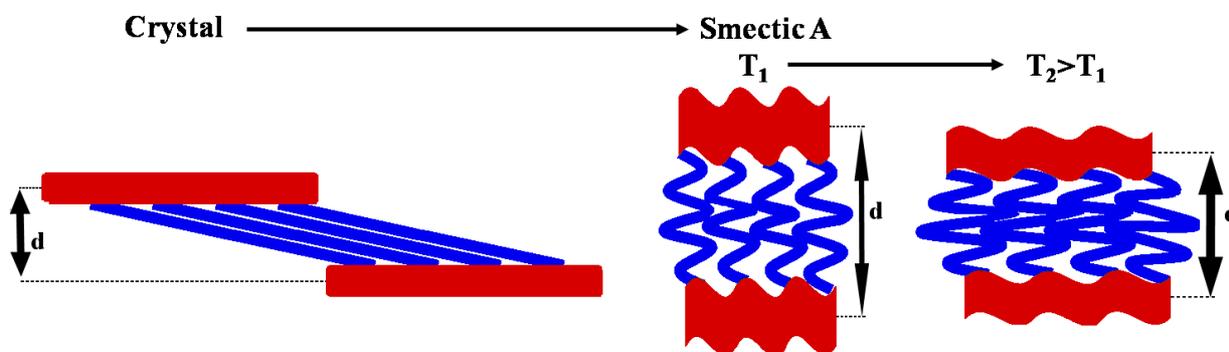


Figure 1.5.4.c. Représentation schématique de l'arrangement de nos dimères bolaformes en fonction de la température

En se basant sur les données acquises lors de l'étude par diffraction des rayons X de nos composés mésomorphes, il est possible d'obtenir des informations sur leur empilement moléculaire. La dilatométrie de notre dérivé bromure **4** est ainsi réalisée dans le but d'observer l'évolution de son aire moléculaire en fonction de la température. Initialement développée pour l'étude des polymères par Kovacs²⁹, Guillon³⁰ applique cette technique aux cristaux liquides, qui sera par la suite améliorée dans notre laboratoire par Heinrich³¹. L'expérience est réalisée avec un appareil qui permet de contrôler la température avec une précision de 0.03°C et de mesurer la densité relative avec une erreur de 0.01%, alors que la densité absolue (masse volumique) est mesurée avec une erreur de 0.1%. Nous obtenons ainsi une courbe de l'évolution du volume moléculaire du dérivé bromure entre 25°C et 150°C, dont on détermine l'équation entre 82°C et 127°C (plage cristal liquide) : $V_{mol} = 898.15 + 0.4915T$, avec T en degré Celsius.

En partant de l'évolution du volume moléculaire (V_{mol}) en fonction de la température mesurée pour le dérivé bromure **4**, nous pouvons déterminer les volumes moléculaires pour les

dérivés cyanométallates à base d'argent (I), de cobalt (III), de fer (II) et (III) et ainsi calculer leurs aires moléculaires (S) correspondantes avec une précision de 0.5% (figure I.5.4.d et annexe 3).

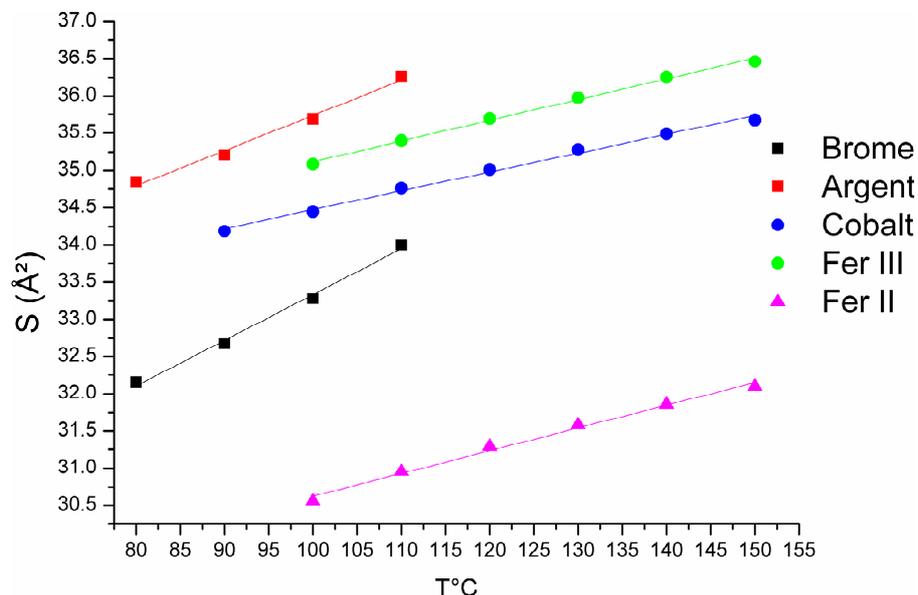


Figure I.5.4.d. Aires moléculaires en fonction de la température et de l'anion pour les dimères bolaformes cristal liquide

Nous observons figure I.5.4.d une augmentation constante de l'aire moléculaire (S) qui est égale au ratio V_{mol}/d , où d représente la distance interlamellaire et V_{mol} le volume moléculaire. Nous distinguons également deux comportements différents de l'évolution de S en fonction de la température. Le premier s'applique aux dérivés bromure et dicyanoargentate, alors que le deuxième s'applique aux dérivés hexacyanométallates de cobalt (III), de fer (III) et de fer (II).

La diversité de charges des anions utilisés (entre -1 et -4) rend plus difficile les comparaisons entre tous les anions. Il est, par contre, plus aisé de comparer les anions de même charge ou de charge avoisinante. A cet effet, et afin de faciliter les comparaisons, les anions de même charge sont représentés avec un symbole identique mais une couleur différente. A titre d'exemple, le dérivé bromure et le dérivé dicyanoargentate (I) ont une charge de -1 et sont tous les deux représentés par un carré, mais de couleur différente.

L'augmentation de l'aire moléculaire est quasi identique pour les dérivés bromure **4** et dicyanoargentate **5**, entre la température de fusion T_1 et la température T_2 , juste avant le passage de l'état cristal liquide à l'état isotrope. La différence d'aire moléculaire entre les deux dérivés s'explique par une géométrie, une taille d'anion et une organisation différentes. Le

dicyanoargentate (I) est plus gros et présente une géométrie linéaire, alors que l'anion bromure est composé d'un unique atome avec une taille plus petite. Cette différence de taille et de géométrie ne suffit pas à expliquer l'aire moléculaire très importante du dérivé dicyanoargentate. A priori, on pourrait imaginer deux configurations pour l'anion dicyanoargentate : l'une où l'anion est parallèle aux bis-imidazolium (figure (a) I.4.5.e) et l'autre où l'anion est perpendiculaire aux bis-imidazolium (figure (b) I.5.4.e). L'étude de la structure cristalline indique que l'anion est incliné d'environ 30° par rapport au plan perpendiculaire aux bis-imidazolium (figure (c) I.4.5.e). Nous considérons d'une part que ce volume moléculaire est quasi maximal dans cette configuration et d'autre part que l'organisation des couches ioniques est sensiblement identique entre l'état cristallin et l'état cristal liquide. Ainsi, l'anion dicyanoargentate, qui se trouve quasiment perpendiculaire aux bis-imidazolium, a un volume moléculaire très important qui engendre une aire moléculaire très importante.

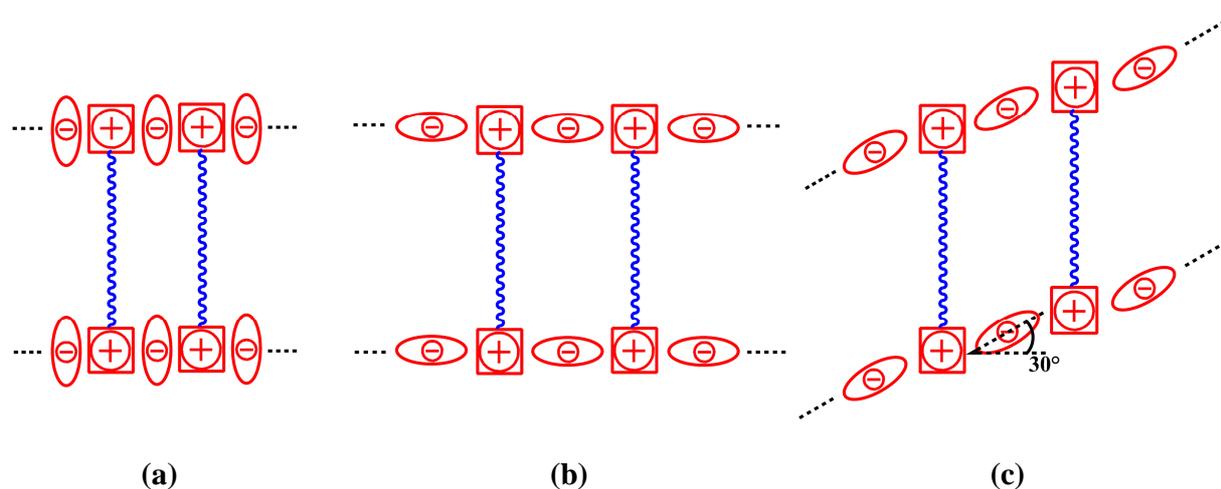


Figure I.4.5.e. Représentation schématique des positions théoriques (a et b) et réel (c) de l'anion dicyanoargentate. Pour plus de clarté, les anions sont représentés par un ellipsoïde rouge, les imidazolium par un carré rouge et les chaînes alkyles par des traits ondulés bleus

Les hexacyanométallates présentent, quant à eux, une augmentation quasi similaire pour le cobalt (III), le fer (III) et le fer (II), mais différente de celle des dérivés bromure et dicyanoargentate (I). Dans le cas des hexacyanométallates, l'évolution de S est observée à partir de la température de fusion T1 jusqu'à la température de décomposition. En effet, leur température de décomposition est atteinte sans passage de l'état mésomorphe à l'état liquide. Il existe également une différence d'aire moléculaire entre le ferrocyanure d'une part et l'hexacyanocobaltate (III) et le ferricyanure d'autre part. Ces anions présentent une taille quasi

identique, seules leurs charges et leurs géométries diffèrent. Alors que pour le ferrocyanure la charge est de -4, elle est de -3 pour le ferricyanure et l'hexacyanocobaltate ; cette différence de charge implique une organisation différente dans le plan des couches avec un nombre différent de cations entourant les anions. L'ensemble de ces paramètres est à l'origine de la disparité entre les aires moléculaires et de leur évolution différente en fonction de la température.

Les variations d'évolution et de comportement des aires moléculaires de cette série montrent clairement que nous avons une forte corrélation entre S et la nature de l'anion.

I.6. Conclusion

Les capacités d'organisation de nos dimères au sein de mésophases thermotropes ont été observées et analysées lors de cette étude. Afin de nous familiariser avec de tels systèmes, une étude systématique a été réalisée en faisant varier la nature (taille, morphologie, ...) de l'anion, grâce à une réaction de métathèse anionique dans l'eau efficace. Nous avons ainsi pu mettre en évidence plusieurs comportements intéressants, tant en solution qu'à l'état cristallin ou à l'état mésomorphe, pour nos produits obtenus avec une grande pureté.

Les hydrogènes de l'imidazolium, en particulier H2, sont fortement influencés par leur environnement. L'évolution de leur déplacement chimique et de leur intensité, déterminée par des études RMN, est fortement corrélée à la nature de l'anion et à la nature du solvant.

Nos composés s'auto-organisent au sein d'une mésophase lamellaire de type smectique A grâce, en partie, à l'équilibre entre les interactions ioniques et les forces de Van der Waals (interactions CH/ π et liaisons hydrogènes) qui régissent ce type de système.

La nature de l'anion influence aussi bien l'émergence des propriétés cristal liquide (les anions de géométrie carré plan ne sont pas cristal liquide) que les distances interlamellaires ou les aires moléculaires de nos dérivés.

Cette étude confirme bien que l'imidazolium est un bon groupement mésogénique capable, en règle générale, de s'adapter à des morphologies et des tailles d'anions variées afin d'obtenir les propriétés cristal-liquides. Il permet également, associé à des cyanométallates, de former des réseaux mésomorphes à réticulation non covalente.

PARTIE II

Synthèse et caractérisation
de dérivés gémini monocaténaire
de type A et B (série B)

II.1. Introduction et objectifs

L'objectif de la synthèse de cette deuxième série, que l'on nomme série B, consiste en l'obtention de dimères de type gémini monocaténaire (figure II.1). *Gémini* est un mot latin qui signifie jumeaux et monocaténaire vient du grec *monos* et du latin *catena* qui signifie unique chaîne. En d'autres termes, nous voulons synthétiser des dimères symétriques constitués d'une seule chaîne alkyle terminale. Ces molécules sont composées de deux parties rigides liées à une partie flexible apolaire de taille variable et reliées entre elles par un espaceur flexible apolaire. Ces composés sont souvent utilisés comme tensioactifs pour de très nombreuses applications en tant qu'agents nettoyants, détergents³²⁻³⁶, produits cosmétiques³⁷⁻⁴⁰ (shampoing, déodorant), colorants pour textiles⁴¹⁻⁴³ ou en biologie⁴⁴⁻⁴⁶ (antimicrobien) par exemple.



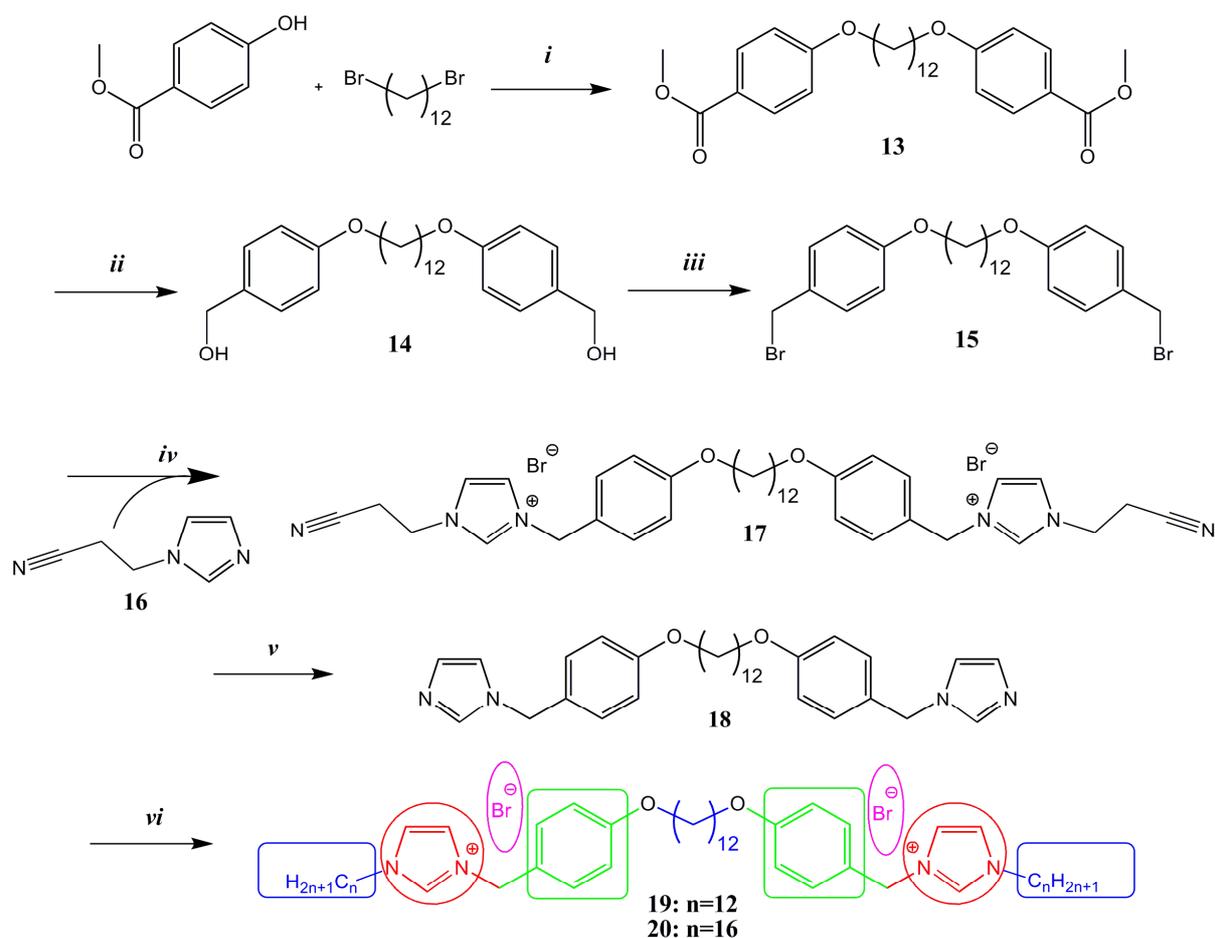
Figure II.1. Représentation schématique d'une molécule de type gémini monocaténaire

Après avoir observé et analysé le comportement de nos dérivés en fonction de la nature de l'anion, nous voulons étudier le comportement en fonction de la longueur de la chaîne alkyle terminale. Nous souhaitons dans le même temps observer l'émergence des propriétés cristalline liquide pour les composés à base de Nickel et de Ruthénium. Pour cette raison, nous sommes passés de chaînes alkyles terminales à un carbone (série A) à des chaînes terminales à 12 carbones (gémini de type A) et 16 carbones (gémini de type B), de longueur normalement suffisante pour observer des dérivés tetracyanonickelate et hexacyanoruthénate mésomorphes.

II.2. Préparation des dérivés bromures (n=12, 16)

La voie de synthèse, pour obtenir le dérivé bis-imidazolium **12**, est décrite schéma II.2.a. Cette synthèse en six étapes débute par une *O*-Alkylation de type Williamson entre le dibromododécane et le 4-méthylhydroxybenzoate pour former quantitativement **13**. L'étape suivante est une réduction des fonctions ester en alcool, par LiAlH_4 , pour former le dérivé **14**

avec un rendement de 92%. Elle est suivie par la bromation du diol **14** par SOBr_2 pour former le composé **15** avec 97% de rendement. La quatrième étape est une substitution nucléophile d'ordre 2 entre le dérivé **15** et l'imidazole **16** protégé, pour former de manière quantitative le bis-imidazolium **17**. Cet imidazolium est ensuite déprotégé par une base forte pour former quantitativement le dérivé bis-imidazole **18**. La dernière étape est une substitution nucléophile du dérivé **18** par un bromoalcane. Les produits finaux **19** et **20** sont ainsi obtenus avec des rendements respectifs de 93% et 91% et des rendements globaux de 83% et 81%.



*i: K_2CO_3 , DMF à 100°C, quant. ii: LiAlH_4 , THF, 92% iii: SOBr_2 , THF 97% iv: THF, quant. v: KOH, H_2O , MeOH, quant. vi: **19**: bromododécane, tube scellé sans solvant à 100°C, 93%,
18: bromohexadécane, tube scellé sans solvant à 100°C, 91%.*

Figure II.2.a. Synthèse de dérivés bis-imidazolium gémini monocaténaire de type A et B

L'étape *iv* est un élément important de notre stratégie de synthèse afin d'obtenir les composés **18** et **19** avec une grande pureté. En effet, la réaction de type $\text{S}_{\text{N}}2$ entre l'imidazole

protégé **16** (synthèse figure II.2.b) et le dérivé bromé **15** permet, après déprotection, l'obtention de l'intermédiaire bis-imidazole **18** avec un très bon rendement. La réaction de type SN2, développée et optimisée lors de la synthèse de la série A (cf. chapitre II partie I.2), permet ensuite de synthétiser sans difficulté les dimères gémini avec la longueur de chaînes alkyles terminales souhaitée. Les dérivés bromures bis-imidazolium **19** (type A) et **20** (type B), obtenus avec un bon rendement, présentent une excellente pureté ainsi que les propriétés cristal liquide recherchées.

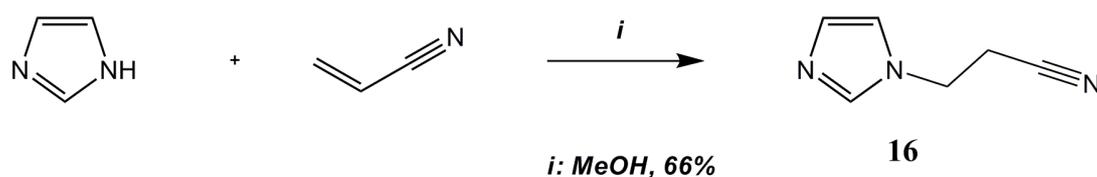
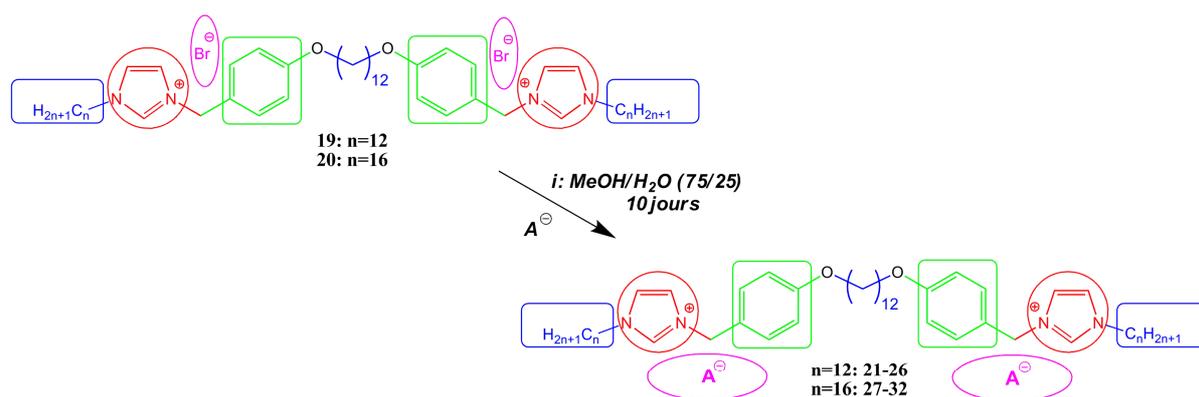


Figure II.2.b. Synthèse de l'imidazole protégé par un groupement acrylonitrile

II.3. Métathèse anionique par des cyanométallates



21: A = Ag(CN)₂⁻, 86%; 22: A = Ni(CN)₄²⁻, 97%; 23: A = Co(CN)₆³⁻, 91%; 24: A = Fe(CN)₆³⁻, 88%; 25: A = Fe(CN)₆⁴⁻, 99%; 26: A = Ru(CN)₆⁴⁻, 98%
27: A = Ag(CN)₂⁻, 92%; 28: A = Ni(CN)₄²⁻, 86%; 29: A = Co(CN)₆³⁻, 84%; 30: A = Fe(CN)₆³⁻, 98%; 31: A = Fe(CN)₆⁴⁻, 85%; 32: A = Ru(CN)₆⁴⁻, 96%

Figure II.3. Synthèse de dérivés gémini bis-imidazolium de type A et B par métathèse anionique (la stœchiométrie n'est pas représentée)

Les dérivés bromures **19** et **20** sont solubles dans le méthanol, alors que les sels de potassium envisagés pour les échanges anioniques présentent une très grande solubilité dans l'eau. Nous avons alors pu mettre en œuvre une réaction d'échange de l'ion bromure par des cyanométallates mono et plurichargés (Ag(CN)₂⁻, Ni(CN)₄²⁻, Co(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, Ru(CN)₆⁴⁻). Les échanges d'anions s'effectuent par métathèse de l'ion bromure dans un mélange méthanol/eau (75 :25) dont la synthèse est décrite figure II.3. En se basant sur les observations

effectuées lors de la réaction de métathèse pour la série A (cf. chapitre II partie I.III), le temps de réaction est fixé à 10 jours pour toutes les métathèses afin de permettre un échange total des anions. Ces composés ont ensuite été analysés par RMN ^1H , ^{13}C , IR. La pureté de ces dérivés gémini bis-imidazolium est, quant à elle, confirmée par analyse élémentaire du carbone, de l'azote et de l'hydrogène.

II.4. Caractérisations à l'état cristallin : RMN et analyses élémentaires

L'ensemble des protons et des carbones de nos molécules ont pu être attribués lors de la caractérisation par RMN du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) de nos produits. Contrairement aux produits de la série A, tous ceux de la série B sont solubles dans le chloroforme deutéré.

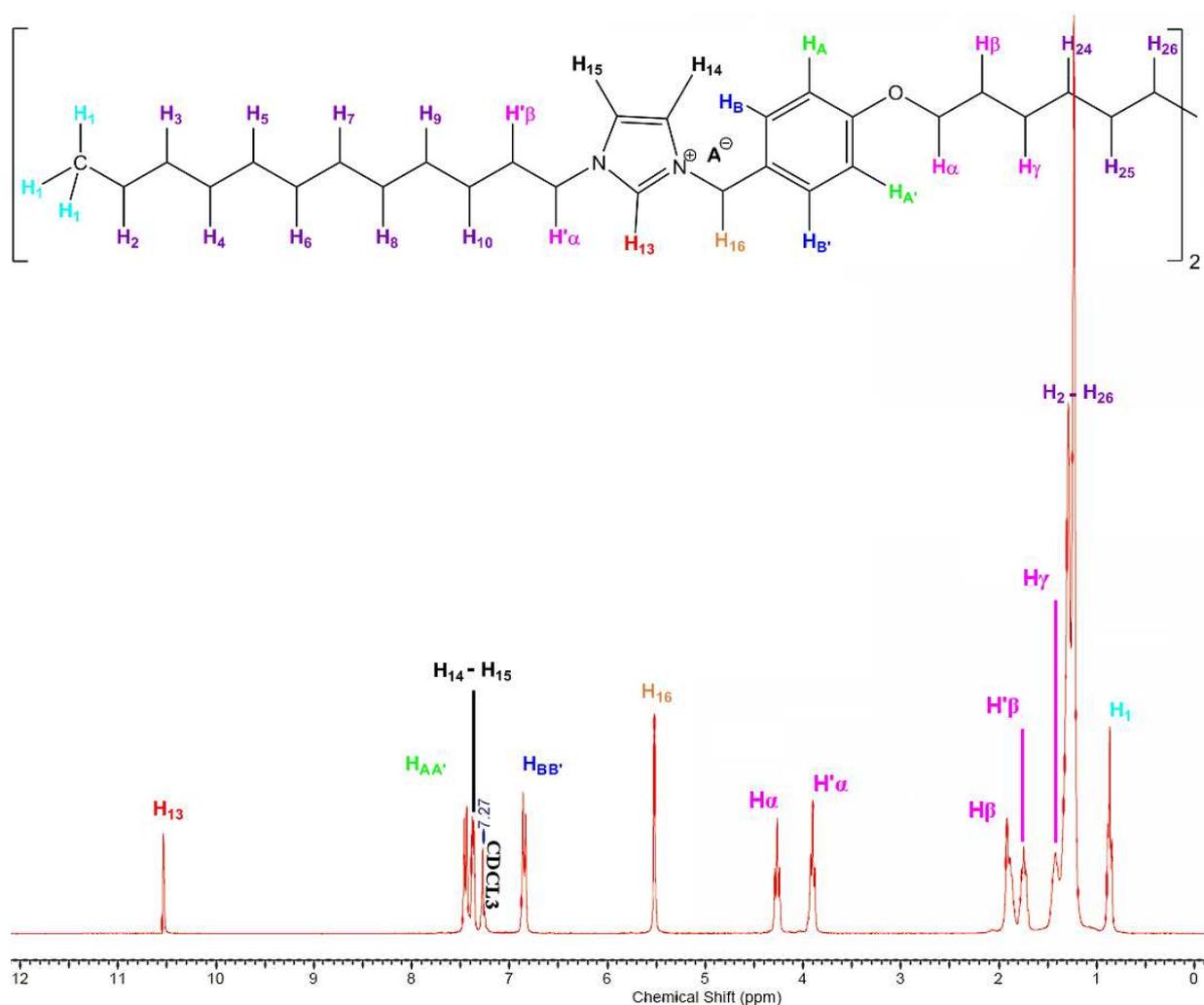


Figure II.4. Spectre ^1H , dans le chloroforme deutéré, du dérivé bromure bis-imidazolium **19**

Il est tout de même intéressant de remarquer que plus les produits sont secs plus la solubilité diminue, avec la nécessité d'effectuer certaines analyses RMN dans un mélange MeOH/CDCl₃ dans un rapport 1/1.

La présence d'un signal fortement déblindé (H13) au-delà de 10.5 ppm, ajoutée au signal des protons H14 et H15, à environ 7.3 ppm, est caractéristique de la présence d'un groupement imidazolium. Nous observons dans la même zone (7.4 et 6.8 ppm) la présence de pics caractéristiques de systèmes AA'BB' des cycles benzéniques. A environ 5.5 ppm se situe un singulet correspondant aux protons H16 du pont CH₂. Les deux signaux, sous forme de triplet, attribués aux protons en alpha de l'oxygène (H α) et de l'imidazolium (H' α), se trouvent respectivement à environ 4.3 ppm et 3.9 ppm. Deux multiplets à environ 1.9 et 1.7 ppm sont caractéristiques des protons en bêta de l'oxygène (H β) et de l'imidazolium (H' β). Enfin, le petit massif de pics à 1,4 ppm correspond aux protons en gamma (H γ) de l'oxygène, alors que le reste des protons (H2A et B à H26A et B) donnent un grand et large signal à 1.25 ppm. Pour finir, nous observons un triplet à 1.85 ppm correspondant aux protons H1 des groupements méthyles.

L'allure des spectres RMN des autres dérivés **20** à **32**, de type A et B, est identique à celle du dérivé **19**. Nous remarquons, après lecture des déplacements chimiques de l'ensemble de nos dérivés geminis monocaténares, une variation significative du signal du proton H13. La morphologie des anions utilisés ainsi que leur capacité à interagir avec ce proton de l'imidazolium (liaison hydrogène) expliquent cette différence que nous avons également constatée pour la série A (cf. chapitre II partie I.4.1).

La pureté de tous les produits de la série B, y compris les dérivés hexacyanoruthénate **26** et **32**, est confirmée aussi bien par RMN que par analyse élémentaire du carbone, de l'oxygène et de l'azote. Ces analyses confirment également la présence d'hydrates associés avec nos dérivés bis-imidazolium, excepté pour les dérivés dicyanoargentates **21** et **27** qui ne contiennent aucune trace d'eau.

Les premières observations montrent clairement l'influence de l'allongement de la chaîne alkyle terminale sur les propriétés physico-chimiques de nos composés. Cela se traduit par une augmentation de la solubilité de nos composés dans le chloroforme deutéré, mais également par une réaction d'échange complète des anions bromures par les anions hexacyanoruthénates, ce qui n'était pas le cas pour le dérivé bolaforme hexacyanoruthénate de la série A.

II.5. Caractérisations à l'état mésomorphe

II.5.1. Microscope à Lumière Polarisée

Nous nous sommes intéressés à l'étude du mésomorphisme de nos molécules par observation au microscope à lumière polarisée. Nos dérivés gémini monocaténaire présentent le même type de textures que celles observées pour la série A avec, également, l'absence de polymorphisme. Les changements dans les propriétés physico-chimiques, observés au microscope, sont exclusivement dus à la nature des anions. Ils interviennent sur les températures de transitions de phases ainsi que sur la stabilité de la phase cristal-liquide (variation, voire disparition). Ainsi, pour les dérivés de type A (12 carbones), une phase cristal liquide de type smectique A est observée pour les composés à base d'argent (I), de nickel (II), de cobalt (III), de fer (II) et de fer (III), alors que le dérivé **26** à base de ruthénium (II) ne présente pas de propriétés mésomorphes. Pour tous les dérivés de type B (16 carbones), y compris le dérivé hexacyanoruthénate **32**, nous observons une phase cristal liquide de type smectique A.

Une longueur de 12 carbones pour la chaîne alkyle terminale est suffisante pour observer l'émergence des propriétés cristal liquide pour les bis-imidazolium tétracyanonickelates. Il faut toutefois augmenter cette longueur de chaîne à 16 carbones pour obtenir un dérivé hexacyanoruthénate cristal liquide.

II.5.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG) et DSC

Des analyses préliminaires en ATG ont été effectuées et montrent que l'ensemble de nos dérivés gémini monocaténaire présentent une stabilité thermique supérieure à 200°C. Les résultats des études par DSC ont été résumés sous forme de graphique pour la famille des bis-imidazolium à 12 carbones (figure II.5.2 de gauche) et à 16 carbones (de droite). Elles se basent à la fois sur les observations faites en DSC et au microscope et pour les températures de décomposition sur celles faites en ATG et au microscope.

L'absence de phase cristal liquide pour le seul dérivé gémini de type A, à base de ruthénium, est confirmée par l'analyse de la DSC. De manière générale, une variation de grande amplitude des températures de fusion est observée entre les dérivés hexacyanométallates de cobalt (III), fer (III), fer (II) et les autres dérivés, à l'exception du dérivé **19** (bromure gémini de type A). Les données les plus intéressantes concernent la corrélation existant entre la stabilité des mésophases, la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle terminale.

Pour la famille des géminis de type A, le dérivé bromure présente une plage de stabilité de 50°C quasi identique à celle du dicyanoargentate (géométrie linéaire). La substitution de l'anion bromure par un tetracyanonickelate (géométrie carré plan) ou un hexacyanométallate (géométrie octaédrique) permet d'obtenir des plages de températures comprises entre 90°C et 125°C. Pour la famille des géminis de type B, le changement de l'anion bromure entraîne peu de variation de la plage de stabilité, exception faite du dicyanoargentate (25°C). Étonnamment, la plage de stabilité ainsi que la température de clarification (passage à l'isotrope), baissent lorsqu'on augmente la longueur de la chaîne alkyle terminale (12 à 16 carbones) pour les composés à base d'argent ou de nickel. Dans le même temps, ces températures augmentent pour le composé à base de brome et, fait le plus marquant, une phase cristal liquide apparaît pour le composé gémini de type B à base de ruthénium.

La nature de l'anion ainsi que sa géométrie, sans oublier la longueur de la chaîne alkyle terminale, influencent sans le moindre doute le mésomorphisme de nos dérivés gémini monocaténaire de type A et B.

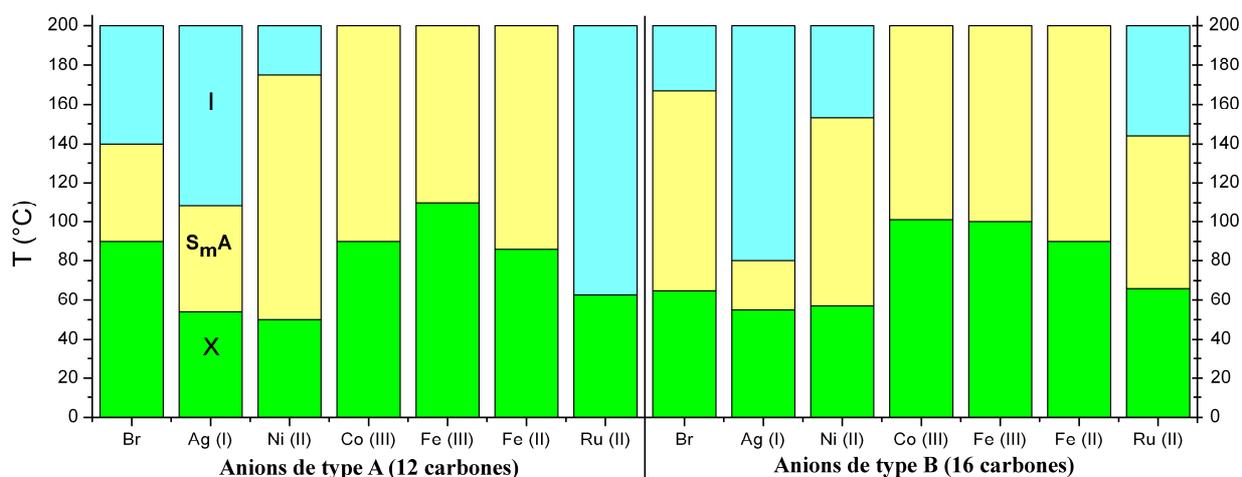


Figure II.5.2. Températures de transition de phases des différents dérivés gémini 19 à 32 (X : phase cristalline, S_mA : phase smectique A, I : isotrope) – Tableau des valeurs des températures de transitions de phase en annexe 2

II.5.3. Diffraction de Rayons X en phase cristal liquide et dilatométrie

Les diffractogrammes obtenus pour l'ensemble des dérivés gémini bis-imidazolium sont identiques à ceux de la série A (cf. chapitre II partie I.5.4). La présence d'un pic fin dans la région des petits angles, noté d_{001} , nous permet d'identifier indiscutablement cette mésophase

comme une phase de type smectique A. La fondamentale d_{001} correspond à la distance interlamellaire qui représente la moitié de l'épaisseur d'une couche de nos molécules. Dans la région des grands angles, nous observons une bande large qui reflète simultanément les conformations désordonnées des chaînes alkyles et l'absence de corrélations intermoléculaires latérales à longues distances au sein des couches.

L'exploitation des données recueillies par diffraction des rayons X permet d'étudier l'évolution des distances interlamellaires de nos dérivés mésomorphes en fonction de la température et de la nature de l'anion (figure II.5.3.a et annexe 3).

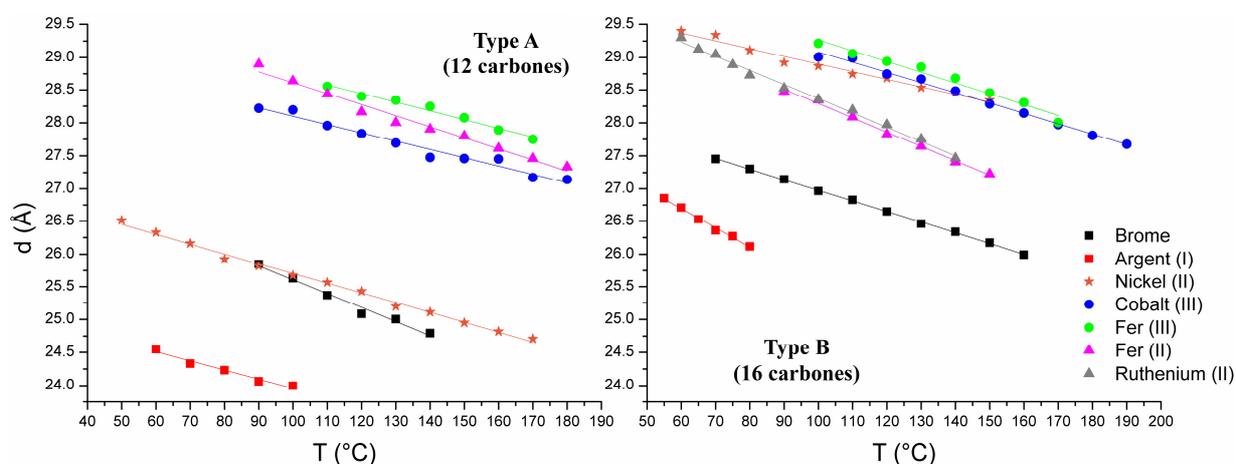


Figure II.5.3.a. Distances interlamellaires en fonction de la température et de l'anion pour les dérivés gémini monocaténaire de type A (gauche) et B (droite)

Nous observons pour les dérivés gémini monocaténaire de type A et B une diminution constante de la distance interlamellaire d_{001} en fonction de la température. Ce phénomène a été expliqué au chapitre précédent (cf. chapitre II partie I.5.4). L'effet le plus important concerne l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle qui se traduit logiquement par une augmentation des distances interlamellaires. En effet, on peut observer jusqu'à 3Å d'écart entre les dérivés de la série de type A et leurs homologues de la série de type B.

En partant de l'évolution du volume moléculaire (V_{mol}) en fonction de la température mesurée pour le dérivé bromure **4**, nous pouvons déterminer les volumes moléculaires pour les dérivés géminis de type A/B et ainsi calculer leurs aires moléculaires (S) correspondantes (annexe 3). Les résultats sont représentés sous forme de graphique (figure II.5.3.b) où l'on observe une augmentation constante de l'aire moléculaire (S) qui est égale au ratio $V_{mol}/2d$, où d représente la distance interlamellaire et V_{mol} le volume moléculaire.

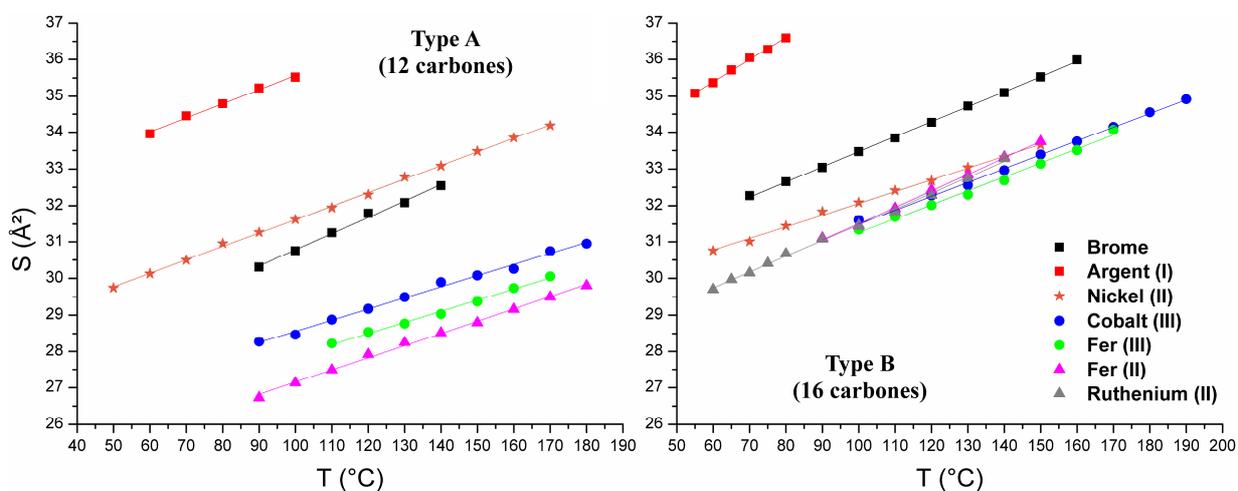


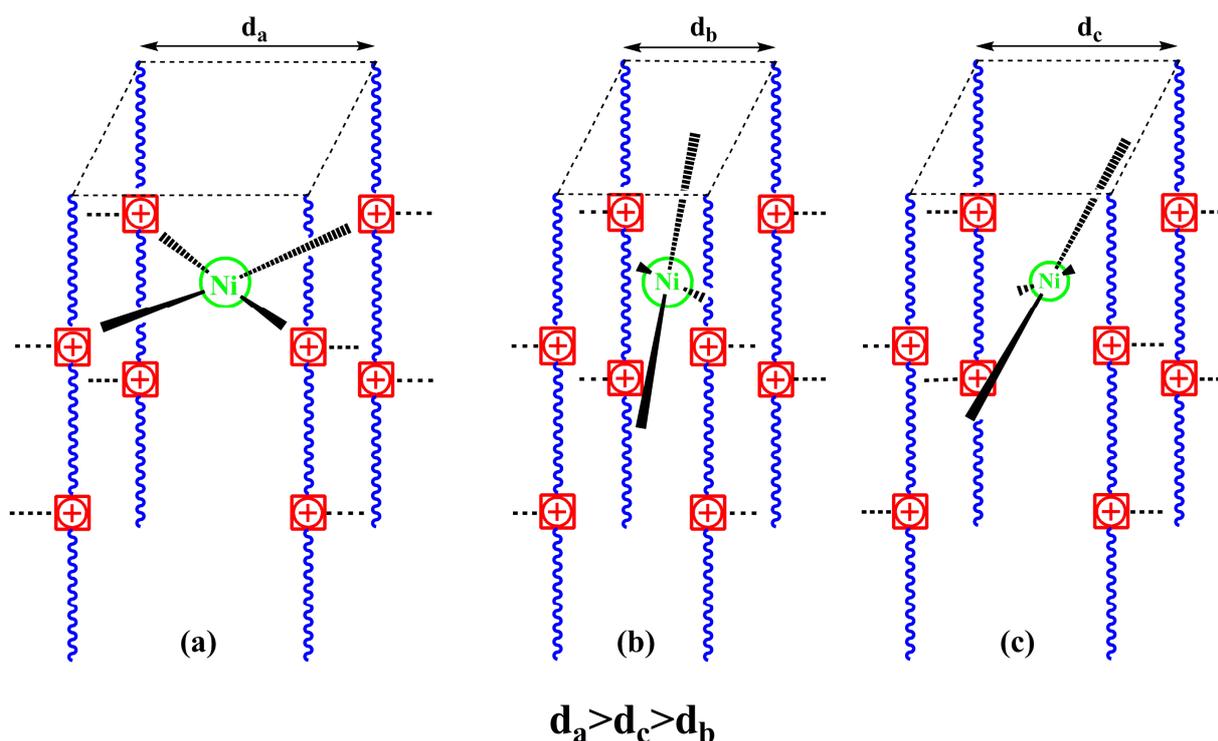
Figure II.5.3.b. Aires moléculaires en fonction de la température et de l'anion pour les dérivés gémini de type A (gauche) et de type B (droite)

L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle entre les géminis de type A et B se traduit, comme pour les distances interlamellaires, par une augmentation des aires moléculaires S . Elles présentent également une augmentation constante en fonction de la température quel que soit l'anion. Parmi ces géminis de type A et B, seuls les dérivés à base de brome, d'argent et de nickel présentent un point d'isotropisation (passage à l'isotrope), alors que la température de décomposition est atteinte pour les autres dérivés avant le passage à l'état isotrope. Les hexacyanométallates de type A et B présentent, quant à eux, un comportement quasi similaire avec des aires moléculaires qui sont proches à l'intérieur de chaque type avec seulement 2\AA d'écart maximum.

L'aire moléculaire des dérivés dicyanoargentate est la plus importante pour les deux séries. Ce phénomène n'a rien de surprenant et a été expliqué précédemment dans ce chapitre (cf. chapitre I partie I.5.4). La différence de taille d'anion explique en partie la variation de S entre le dérivé bromure et le dérivé dicyanoargentate, de charge identique mais de géométrie différente. Les différences d'aires moléculaires, qui existent entre d'une part les dérivés tétracyanonickelates et d'autre part les dérivés dicyanoargentates et hexacyanométallates, s'expliquent par une géométrie, une taille d'anion et une organisation différentes. A priori on peut imaginer deux configurations possibles pour la position de l'anion tétracyanonickelate : l'une où l'anion est parallèle aux bis-imidazolium (figure (a) II.5.3.c) et l'autre où l'anion est perpendiculaire aux bis-imidazolium (figure (b) II.5.3.c). Afin de pouvoir étudier la position de cet anion, nous

admettons que l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du dérivé bolaforme tétracyanonickelate (série A) est comparable à celle des dérivés de la série B de type A et B, où seule la longueur de la chaîne alkyle terminale varie. Nous faisons également l'hypothèse que l'organisation des couches ioniques diffère peu entre l'état cristallin et l'état cristal liquide.

L'analyse de la structure permet ainsi de déterminer la position de l'anion $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ qui est en oblique par rapport aux bis-imidazolium (figure (c) II.5.3.c). Dans cette position le volume moléculaire de l'anion n'est pas maximal et l'aire moléculaire ne peut donc être supérieure à celle du dérivé dicyanoargentate. Cependant, cette aire est supérieure à celle des hexacyanométallates pour des raisons de charges et de géométries des anions. En effet, les anions hexacyanométallates peuvent être assimilés à des sphères dont les charges sont réparties uniformément à la surface et dont le nombre présent dans la couche ionique décroît en fonction de la charge. Ainsi un anion carré plan de charge -2 aura une aire moléculaire supérieure à un anion de forme sphérique et de charge -3 ou -4.



II.5.3.c. Représentation schématique des positions théoriques (a et b) et réel (c) de l'anion tétracyanonickelate. Pour plus de clarté, tous les anions ne sont pas représentés, ainsi que les charges négatives. Les groupements cyanures sont représentés par des traits noirs cunéiformes pleins et hachurés, les imidazolium par un carré rouge et les chaînes alkyles par des traits ondulés bleus

La modification de la géométrie des anions entraîne une variation de S entre les cyanométallates d'argent (I) (linéaire), de nickel (II) (carré plan) et de cobalt (III) – fer (III) – fer (II) – ruthénium (II) (octaédriques). L'effet de la modification de la charge de l'anion sur l'aire moléculaire n'est pas non plus à négliger. Une variation de cette charge entraîne un changement de la stœchiométrie et donc de la contribution de l'anion qui induit un changement d'organisation de nos molécules qui aura pour effet de modifier l'aire moléculaire. Il faut toutefois modérer l'importance de ces effets sur les variations de S . En l'occurrence, on constate qu'à partir de 16 carbones les valeurs de S , à même température, sont très proches ($<1\text{Å}$), pour tous les cyanométallates à l'exception du dicyanoargentate.

Les différences d'évolution et de comportement des aires moléculaires de cette série montrent clairement que nous avons une forte corrélation entre S et la nature de l'anion (géométrie, charge, taille).

II.6. Conclusion

Des dimères de type gémini monocaténaire cristal liquide ont été observées lors de cette étude. Une analyse systématique a été réalisée en faisant varier la nature (taille, morphologie, ...) de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle terminale. Nous avons ainsi pu mettre en évidence et confirmer plusieurs comportements déjà vus pour les dimères de type bolaforme.

Les comportements qui se confirment sont les suivants :

-les hydrogènes de l'imidazolium, en particulier H₂, sont fortement influencés par leur environnement. L'évolution de leur déplacement chimique est fortement corrélée à la nature de l'anion.

-nos composés s'auto-organisent au sein de mésophase lamellaire uniaxiale de type smectique A ;

-la nature de l'anion influence aussi bien l'émergence des propriétés cristal liquide (l'anion hexacyanoruthénate n'est pas cristal liquide pour la série de type A) que les distances interlamellaires ou les aires moléculaires de nos dérivés ;

-les cyanométallates permettent de former des réseaux mésomorphes à réticulation non covalente.

D'autres comportements ont pu être mis en évidence lors de cette étude, notamment l'influence de la longueur de la chaîne alkyle terminale. Lorsqu'on augmente la longueur de chaîne, les distances interlamellaires et les aires moléculaires augmentent. Il semblerait également que lorsque la longueur de la chaîne aliphatique est suffisante l'effet de chaîne

prédomine par rapport à celui de l'anion. En effet, à une longueur suffisante ($n=16$) tous les dimères bis-imidazolium sont cristal liquide quelle que soit la nature de l'anion et dans le même temps la variation des aires moléculaires entre les dérivés cyanométallates devient faible, inférieure à 1\AA^2 (sauf pour les anions chargé -1).

PARTIE III

Synthèse et caractérisation de dérivés gémini monocaténaire de type C (série C)

III.1. Introduction et objectifs

L'objectif de la synthèse de cette troisième série que l'on nomme série C consiste en l'obtention de dimères de type gémini monocaténaire de type C (figure II.1). Ces molécules sont composées de deux parties rigides liées à une partie flexible apolaire de taille variable et reliées entre elles par un espaceur flexible apolaire. La différence entre les géminis monocaténaires de type A et B et ceux de type C se situe au niveau de la partie rigide qui a été inversée. Ces composés présentent les mêmes applications potentielles que celles de la série B, agents nettoyants, détergents³²⁻³⁶, produits cosmétiques³⁷⁻⁴⁰ (shampooing, déodorant), colorants pour textiles⁴¹⁻⁴³ ou en biologie⁴⁴⁻⁴⁶ par exemple.

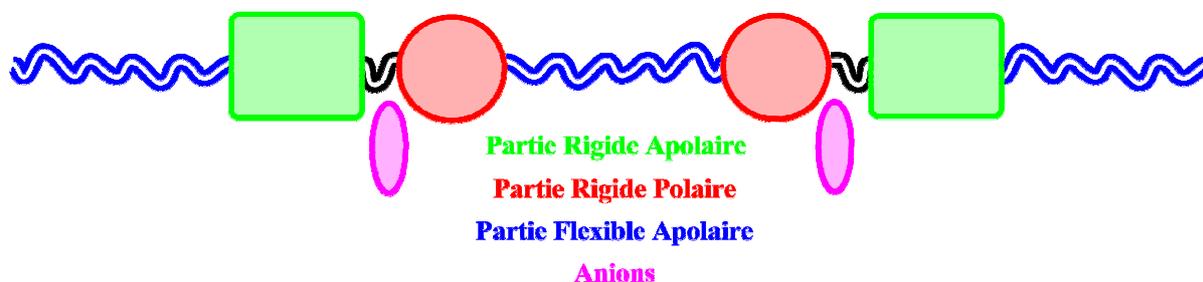


Figure III.1. Représentation schématique d'une molécule de type gémini monocaténaire type C

Le comportement de nos dérivés bis-imidazolium a été étudié, jusqu'à présent, en fonction de la nature de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle terminale. Nous voulons compléter ces études par l'observation et l'analyse du comportement de nos composés en fonction de la localisation de la partie ionique dans la molécule. Pour ce faire, nous avons interverti les parties rigides polaires chargées et les parties rigides apolaires non chargées de nos molécules. Afin de faciliter les comparaisons avec les dimères gémini monocaténaire de type A, la longueur de la chaîne alkyle terminale et celle de l'espaceur flexible sont fixées à 12 carbones. Nous souhaitons observer en particulier l'influence de cette inversion sur les propriétés cristal liquide de nos composés (disparition, apparition, changement de type de phase).

III.2. Préparation du dérivé bromure

La première voie de synthèse pour obtenir le dérivé gémini monocaténaire de type C est décrite figure III.2.a. La pureté médiocre du composé gémini de type C nous a contraints à changer d'approche synthétique. Une deuxième voie (figure III.2.b.) est alors imaginée pour

synthétiser le dimère bis-imidazolium voulu.

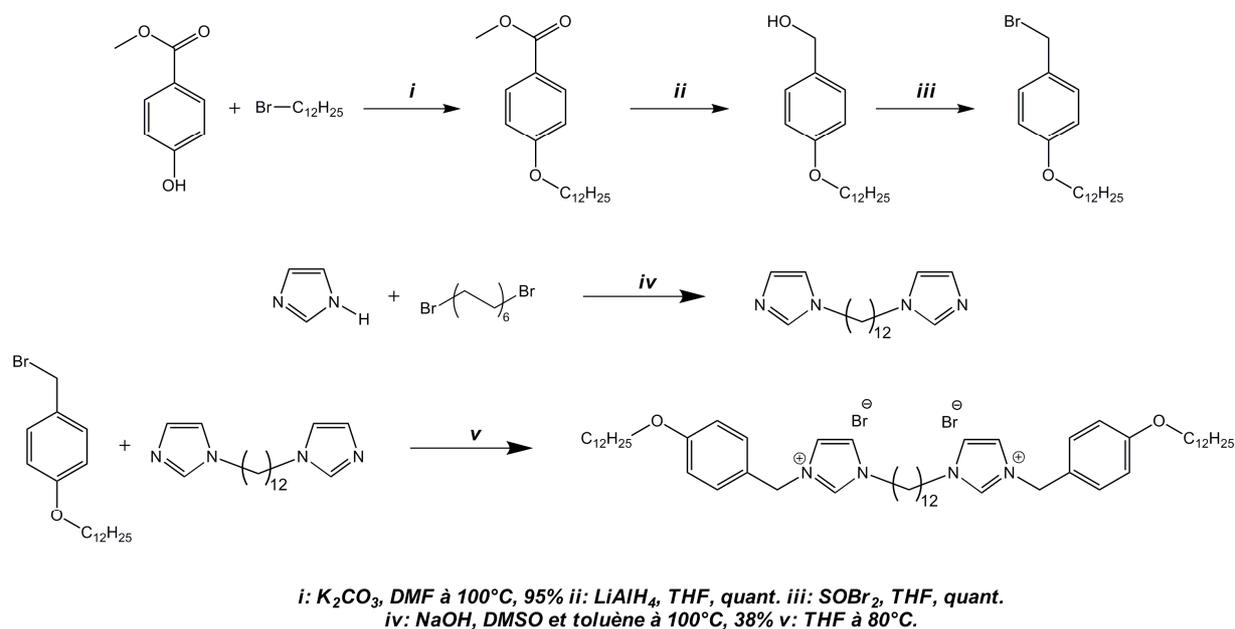
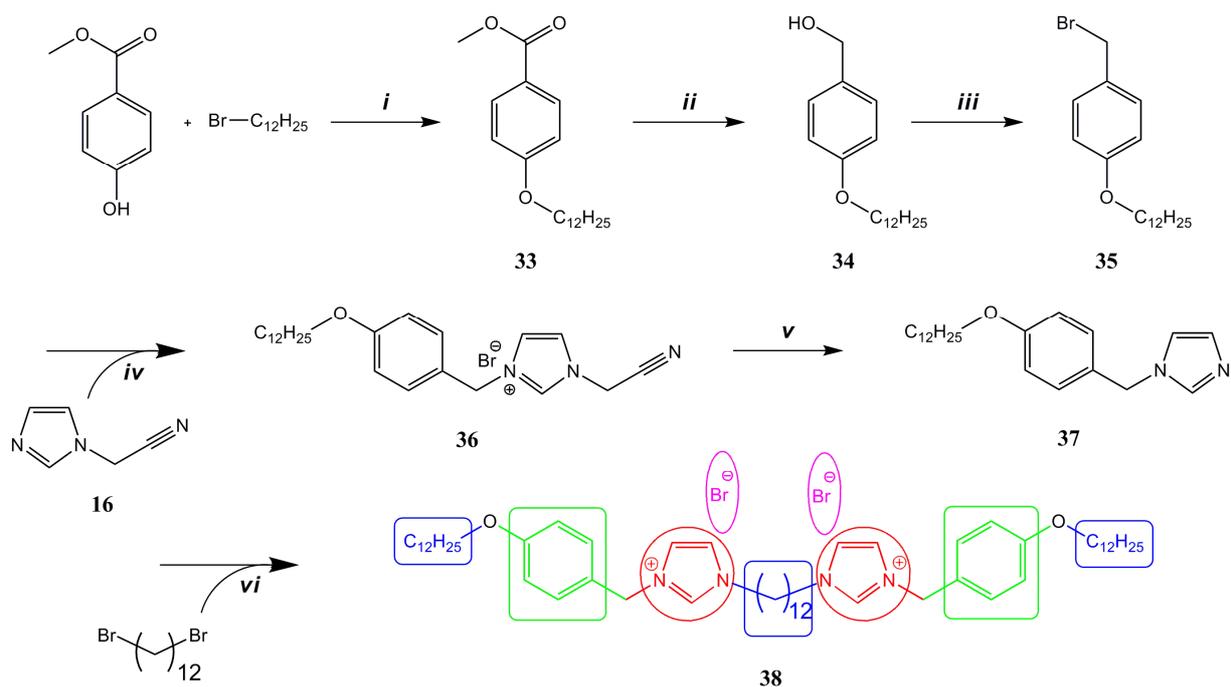


Figure III.2.a. 1^{ère} voie de synthèse de la série C gémini monocaténaire de type C

Cette synthèse en six étapes, débute par une *O*-Alkylation de type Williamson entre le bromododécane et le 4-méthylhydroxybenzoate pour former le produit **33** avec 95% de rendement. L'étape suivante est une réduction classique de la fonction ester en alcool, par $LiAlH_4$, pour former quantitativement le dérivé **34**. Elle est suivie par la bromation de l'alcool **34** par $SOBr_2$, pour former le dérivé bromé **35** de manière quantitative. La quatrième étape est une substitution nucléophile d'ordre 2 entre le dérivé **35** et l'imidazole **16** protégé, pour former avec un rendement quantitatif le sel de bis-imidazolium **36**. Ce sel est ensuite déprotégé par une base forte pour former quantitativement le dérivé bis-imidazole **37**. La dernière étape est une substitution nucléophile d'ordre deux en tube scellé sans solvant entre l'imidazole **37** et le dibromododécane. Le produit final **38** est obtenu avec un rendement de 95% à l'échelle de plusieurs grammes. Le rendement global de la réaction est de 90%, ce qui est assez remarquable pour une synthèse en six étapes.

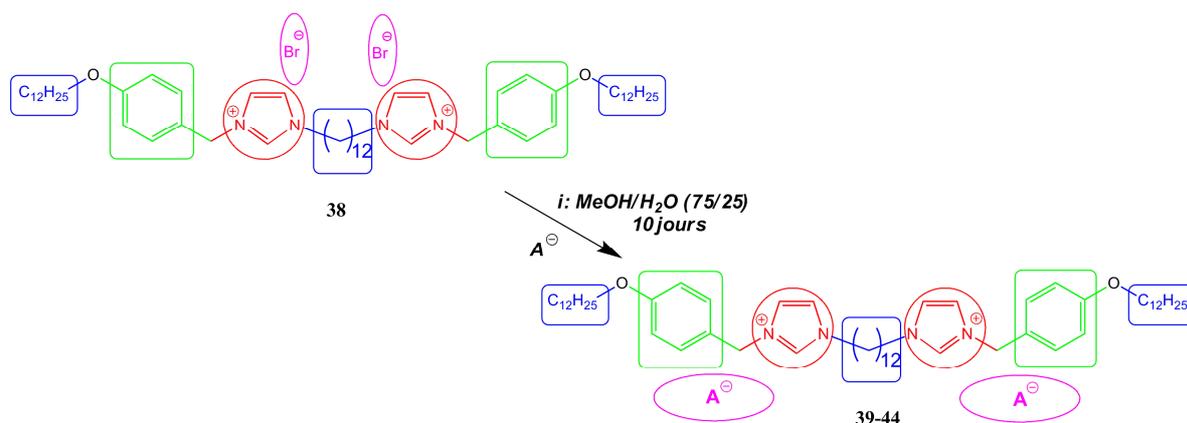


*i: K₂CO₃, DMF à 100°C, 95% ii: LiAlH₄, THF, quant. iii: SOBr₂, THF, quant.
iv: THF, quant. v: KOH, H₂O, Et₂O, quant. vi: Tube scellé sans solvant à 70°C, 95%.*

Figure III.2.b. 2^{ème} voie de synthèse de la série C gémini monocationnaire de type C

III.3. Métathèse anionique par des cyanométallates

Le dérivé bromure **38** est soluble dans le méthanol, alors que les sels de potassium envisagés pour les échanges anioniques présentent une très grande solubilité dans l'eau. Nous avons alors pu mettre en œuvre une réaction d'échange de l'ion bromure par des cyanométallates mono et plurichargés (Ag(CN)₂⁻, Ni(CN)₄²⁻, Co(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, Ru(CN)₆⁴⁻). Les échanges d'anions s'effectuent par métathèse de l'ion bromure dans un mélange méthanol/eau (75 :25) dont la synthèse est décrite figure III.3. Ces composés ont ensuite été analysés par RMN ¹H, ¹³C, Dept135, IR. La pureté de ces dérivés gémini bis-imidazolium de type C est, quant à elle, confirmée par analyse élémentaire du carbone, de l'azote et de l'hydrogène.



39: $\text{A} = \text{Ag}(\text{CN})_2^-$, 93%; 40: $\text{A} = \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, 96%; 41: $\text{A} = \text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, 90%; 42: $\text{A} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 94%; 43: $\text{A} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 96%; 44: $\text{A} = \text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$, 88%

Figure III.3. Synthèse de dérivés gémini bis-imidazolium de type C par métathèse anionique (la stœchiométrie n'est pas représentée)

III.4. Caractérisations à l'état cristallin : RMN et analyses élémentaires

L'ensemble des protons et des carbones de nos molécules ont pu être attribués lors de la caractérisation par RMN du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) de nos produits. Les produits de la série C sont solubles dans le chloroforme deutéré. L'allure des spectres RMN des dérivés **38** à **44**, est identique à celle du dérivé **19** (cf. chapitre II partie II.4). Nous observons également une variation significative des déplacements chimiques du proton H2 en fonction de l'anion, comme on a pu le voir pour la série A et B (cf. chapitre II partie I.4 et II.4.).

La pureté de tous les produits de la série C est confirmée aussi bien par RMN que par analyse élémentaire. Ces analyses confirment la présence d'hydrates associés avec nos dérivés bis-imidazolium excepté pour le dérivé dicyanoargentate **39** qui ne contient aucune trace d'eau. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour la série A et B.

III.5. Caractérisations à l'état mésomorphe

III.5.1. Microscope à Lumière Polarisée

Nous nous sommes intéressés à l'étude du mésomorphisme de nos molécules par observation au microscope à lumière polarisée. Nos dérivés gémini monocaténaire de type C ne présentent pas le même type de texture que celle observée pour la série B de type A et nous observons également la présence de polymorphisme. En effet, les premières observations des dérivés de la série C montrent l'apparition d'une phase isotrope avec un ordre positionnel local et

des distances de corrélation de 100 à 200Å, soit de l'ordre de quatre couches moléculaires. On parle alors de phase isotrope avec des groupes cybotactiques pour les dérivés bromure **38** et dicyanoargentate **39**. Ces groupes cybotactiques disparaissent de manière réversible 30 à 60°C au-delà du point de fusion, mais sans donner de transition de phase visible en DSC. Nous observons l'apparition d'un ordre positionnel à longue distance correspondant à une mésophase cubique pour les hexacyanométallates de cobalt (III) **41** et de fer (III) **42** et l'absence de mésophase pour les dérivés à base de nickel (II) **40**, de fer (II) **43** et de ruthénium (II) **44**. Ces changements dans les propriétés physico-chimiques et dans le mésomorphisme de nos dimères de la série C, sont exclusivement dus à la nature des anions. Ils interviennent sur les températures de transitions de phases, sur la stabilité de la phase cristal-liquide (variation, voire disparition) et sur le type de mésophase.

L'inversion de la partie rigide a donc une influence sur l'émergence des propriétés cristal liquide, avec la disparition de la mésophase pour les dérivés gémini tetracyanonickelate et hexacyanométallates chargés -4, mais également avec l'apparition de phases mésomorphes différentes de celles rencontrées pour les séries précédentes.

III.5.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG) et DSC

Des analyses préliminaires en ATG ont tout d'abord été effectuées et montrent que l'ensemble de nos dérivés gémini monocaténaire de type C présentent une stabilité thermique supérieure à 200°C. Les résultats des études par DSC ont été résumés sous forme de graphique et se basent à la fois sur les observations faites à la DSC et au microscope et pour les températures de décomposition, sur les observations faites en ATG et au microscope.

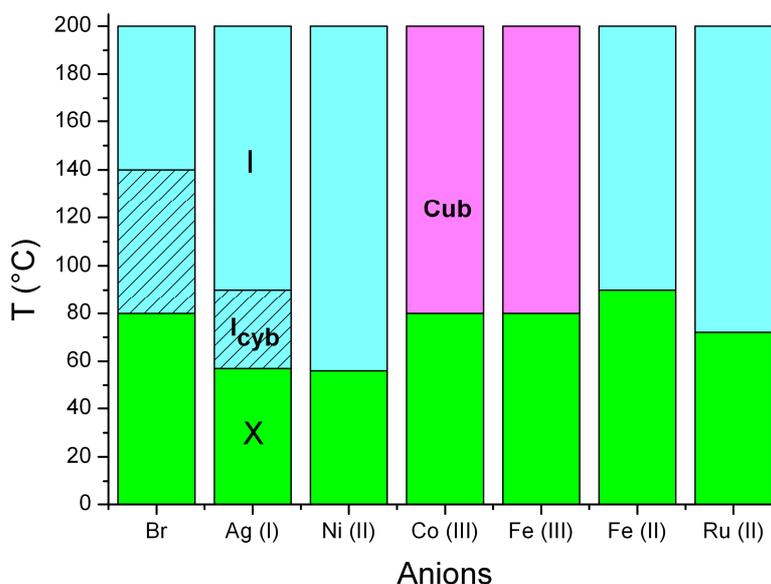


Figure III.5.2. Températures de transition de phases des dérivés gémini de type C 38 à 44 - (X : phase cristalline, Cub : phase cubique, I_{cyb} : phase isotrope avec groupes cybotactiques, I : phase isotrope) – Tableau des valeurs des températures de transitions de phase en annexe 2

L'absence de phase cristal liquide pour les dérivés à base de nickel (II), de fer (II) et de ruthénium (II), est confirmée par l'analyse de la DSC. Nous observons également une variation d'une amplitude de 30°C des températures de fusion selon la nature de l'anion. Le domaine de stabilité de l'organisation cybotactique dans la phase isotrope est aussi fonction de l'anion. En effet, alors que le dérivé bromure présente une plage de stabilité de 60°C, celle du dicyanoargentate (géométrie linéaire) n'est que d'environ 30°C. La substitution de l'anion bromure par des hexacyanométallates chargés -3 (géométrie octaédrique) permet, quant à elle, d'obtenir une mésophase cubique sur des plages de températures supérieures à 120°C. Il est intéressant de souligner l'absence de phase cristal liquide pour les dérivés 40, 43 et 44, à base respectivement de nickel, de fer (II) et de ruthénium.

La nature de l'anion ainsi que la place de la partie ionique dans la molécule influencent fortement le mésomorphisme de nos dérivés gémini monocaténaire de type C.

III.5.3. Diffraction de Rayons X en phase cristal liquide et dilatométrie

Nous distinguons deux types de diffractogrammes obtenus pour les dimères gémini monocaténaire de type C. Ceux des dérivés bromure et dicyanoargentate et ceux des dérivés cobalt (III) et fer (III).

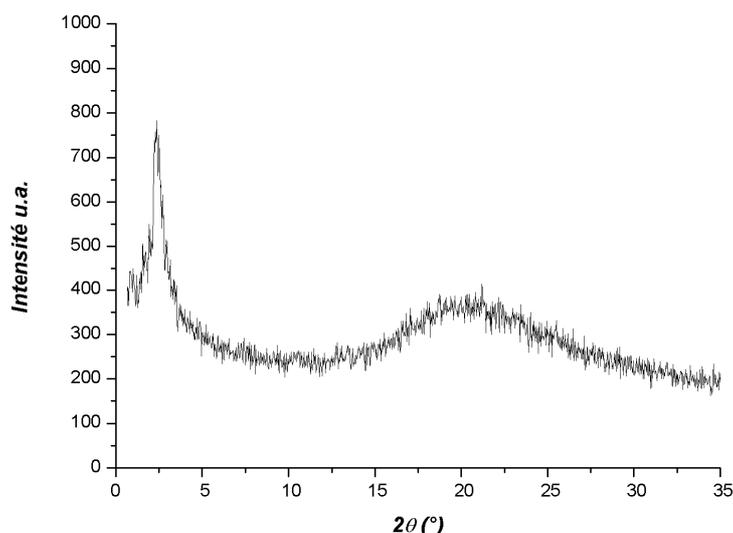


Figure III.5.3.a. Diffractogramme du dérivé bromure bis-imidazolium **38** à 120°C

Dans la région des petits angles (figure III.5.3.a), la présence d'un pic élargi et d'intensité plus faible que celui observé pour les séries A et B, indique la présence d'un ordre positionnel à courte portée qui s'étend à trois ou quatre couches moléculaires. Trente à soixante degrés au-delà de la fusion, cette distance de corrélation se réduit en quelques degrés à une valeur de l'ordre d'une seule couche moléculaire, plus classique pour une phase isotrope. La comparaison des espacements associés à ces groupes cybotactiques avec les épaisseurs de couches dans la phase smectique A des composés de la série B de type A révèle l'existence d'ondulations de couches très importantes. Ce phénomène, associé aux observations au microscope qui nous montre une phase de type isotrope, nous permet de décrire cette mésophase comme une phase isotrope avec une organisation plus développée que pour une phase isotrope classique. On parle alors de phase isotrope avec des groupes cybotactiques. Dans la région des grands angles, nous observons une bande large qui reflète les conformations désordonnées (état fondu) des chaînes alkyles. L'allure du diffractogramme ci-dessus (figure III.5.3.a) est identique pour le dérivé dicyanoargentate **39** de la série C.

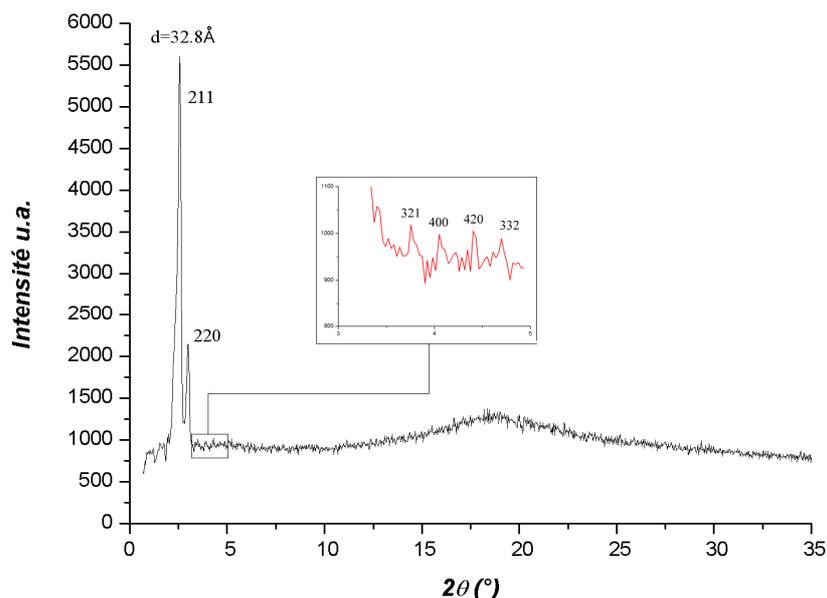


Figure III.5.3.b. Diffractogramme du dérivé hexacyanocobaltate bis-imidazolium **4I** à 120°C

Le diffractogramme ci-dessus (figure III.5.3.b) est identique pour le dérivé hexacyanoferrate (III). Les mesures de diffraction aux petits angles (gauche du diffractogramme) permettent de détecter six réflexions fines. Ces réflexions sont dans un rapport $\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}=\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{8}$, $\sqrt{10}$, $\sqrt{11}$, compatibles avec celles d'un réseau cubique corps centré. La présence de la réflexion correspondant au rapport $\sqrt{7}$, permet de confirmer l'organisation des molécules dans un réseau cubique corps centré (I). Nous devons considérer la séquence suivante $\sqrt{6}$, $\sqrt{8}$, $\sqrt{14}$, $\sqrt{16}$, $\sqrt{20}$, $\sqrt{22}$, qui permet ainsi d'indexer les pics en (hkl)=(211), (220), (321), (400), (420) et (332). Les réflexions avec des indices de Miller plus petits, tels (110) et (200), ainsi que les réflexions (310) et (222) ne sont pas observées. Ces résultats, associés à l'observation au microscope d'une phase visqueuse ne présentant pas de biréfringence, confirment que nos molécules sont organisées dans un réseau cubique tridimensionnel. La séquence de réflexions observées est typique de celle de mésophases cubiques de symétrie $Ia\bar{3}d$.

L'existence d'une phase cubique pour ce type de composés est cohérente avec les très fortes ondulations de couches déduites de la phase isotrope avec groupes cybotactiques d'autres dérivés de cette série. Lorsque les ondulations sont de moindre amplitude l'empilement de type smectique est conservé (figure III.5.3.c en haut). Quand l'amplitude augmente, nous observons une organisation de type smectique à courte distance, qui n'est pas conservée à longue distance.

C'est ce phénomène qui explique l'existence de groupe cybotactique pour les dérivés bromure **38** et dicyanoargentate **39** de la série C. Lors de très fortes ondulations dans ces systèmes (figure III.5.3.c en bas) les couches d'une phase smectique ont la possibilité de s'interpénétrer dans un réseau tridimensionnel pour former une phase cubique qui est de type bicontinue pour nos dérivés de la série C à base de cobalt (III) et de fer (III).

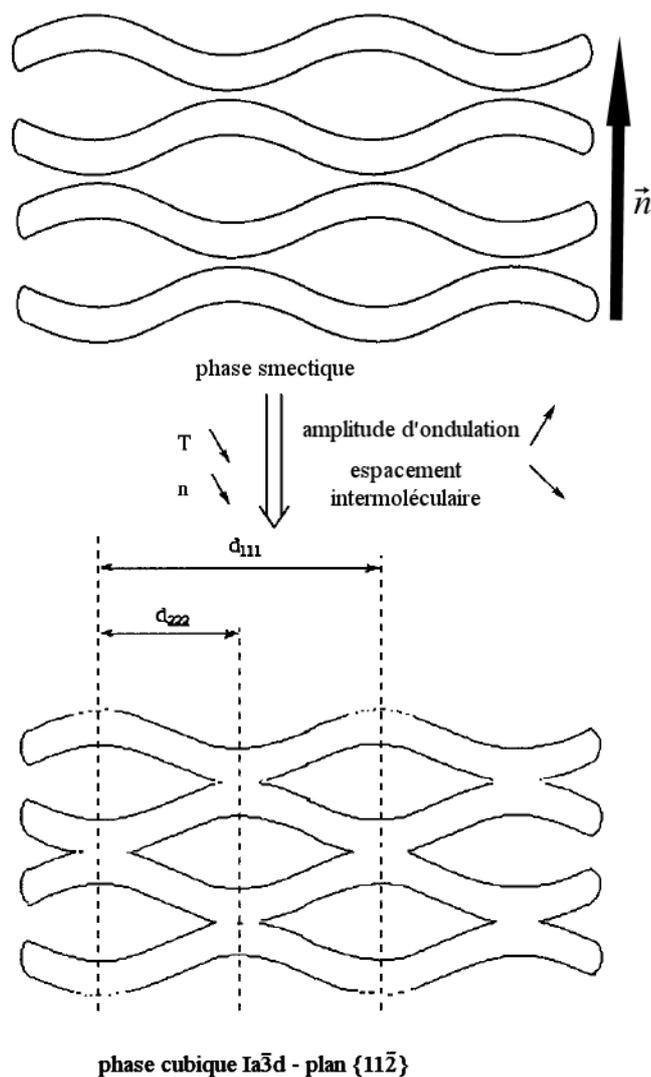


Figure III.5.3.c. Modèle de passage d'une organisation de type smectique à une organisation de type cubique $Ia\bar{3}d$ en fonction de l'amplitude des couches

L'exploitation des données recueillies par diffraction des rayons X permet d'étudier l'évolution des distances interlamellaires de nos dérivés mésomorphes en fonction de la température et de la nature de l'anion (figure III.5.3.d et annexe 3).

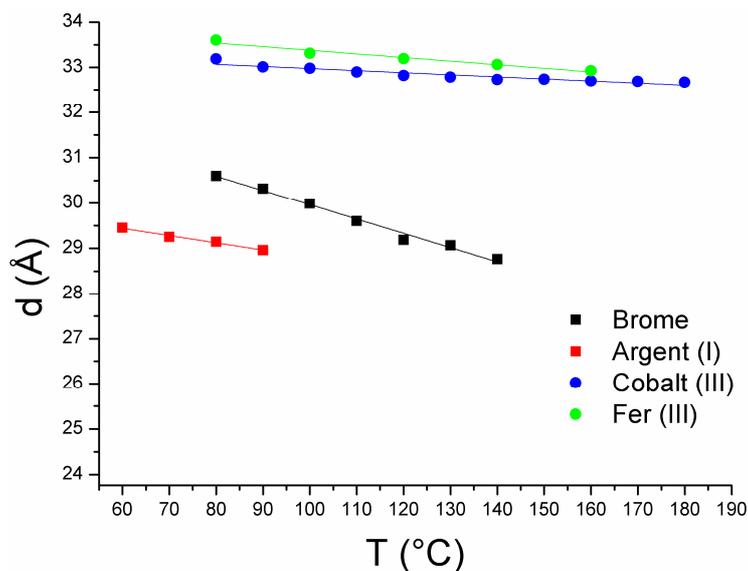


Figure III.5.3.d. Distances interlamellaires en fonction de la température et de l'anion des dérivés gémini monocaténaire de la série C

Nous observons pour les dérivés gémini monocaténaire une diminution constante de la distance interlamellaire en fonction de la température. Les évolutions des distances ont été expliquées dans la partie précédente (cf. chapitre II partie II.5.3). L'augmentation d'environ 5 Å des distances interlamellaires, lorsqu'on intervertit les parties rigides polaires et apolaires, est la différence la plus marquante. Elle est due à une plus forte ondulation de nos couches.

Le volume moléculaire (V_{mol}) des dérivés cyanométallates est identique aux composés équivalents de la série B de type A, nous pouvons alors facilement calculer leurs aires moléculaires (S) correspondantes (annexe 3). Les résultats sont représentés sous forme de graphique (figure III.5.3.e) où l'on observe une augmentation constante de l'aire moléculaire (S) qui est égale au ratio $V_{mol}/2d$, où d représente la distance interlamellaire et V_{mol} le volume moléculaire.

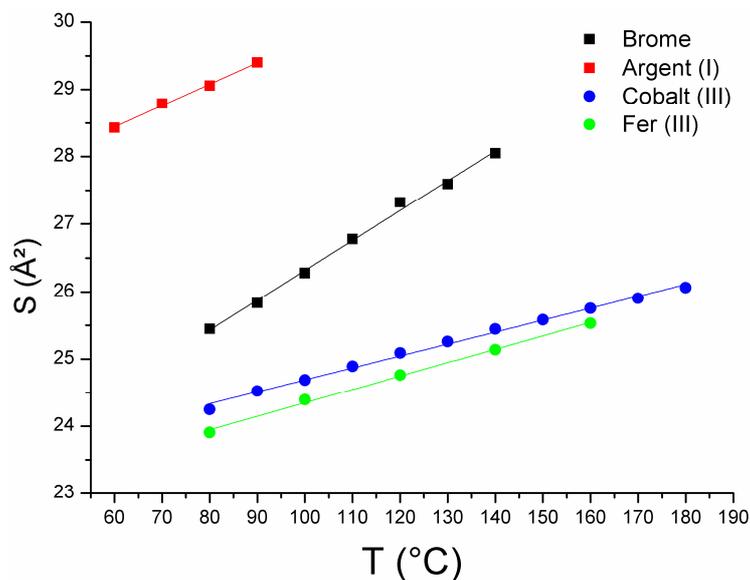


Figure III.5.3.e. Aires moléculaires en fonction de la température et de l'anion des dérivés gémini monocaténaire de la série C

Nous distinguons une augmentation constante de S en fonction de la température pour tous les composés. Seuls les dérivés à base de brome et d'argent présentent un point d'isotropisation (passage à l'isotrope), alors que la température de décomposition est atteinte pour les autres dérivés sans passage à l'isotrope.

La différence d'aire moléculaire entre les dérivés est expliquée dans la partie précédente (cf. chapitre II partie II.5.3).

Les différences d'évolution et de comportement des aires moléculaires de cette série montrent clairement que nous avons une forte corrélation entre S et la nature de l'anion, mais également entre S et la variation de la position de la partie ionique. Cela se traduit par une diminution des aires moléculaires des dimères gémini monocaténaire de type C, contrairement à celle des dimères de type A, ainsi qu'une variation du type de mésophases obtenues.

III.6. Conclusion

Cette étude complète les précédentes sur les capacités d'organisation de nos dimères au sein de mésophases thermotropes. Nous nous sommes familiarisés avec ces systèmes, par des études systématiques, en faisant varier la nature (taille, morphologie, ...) de l'anion, mais également la place de la partie ionique dans la molécule. Nous avons ainsi pu confirmer des comportements identiques à ceux des séries A et B, telle l'évolution des déplacements chimiques du proton H2 en

corrélation avec la nature de l'anion. Cette étude confirme également l'influence de l'inversion de la partie rigide polaire avec la partie rigide apolaire sur l'émergence des propriétés cristal liquide (les anions de géométrie carré plan et octaédrique de charge -4 ne sont plus cristal liquide), ainsi que sur le type de mésophases obtenues (cybotactique, cubique).

PARTIE IV

Synthèse et caractérisation de dérivés géminal tricaténaire (série D)

IV.1. Introduction

De nombreuses études ont été dédiées aux liquides ioniques et à leurs nombreuses applications, mais ce n'est que depuis quelques années que l'on a prêté attention au potentiel qu'apportait l'insertion de lanthanides dans les liquides ioniques. Les lanthanides, également appelés *terres rares*, favorisent l'état d'oxydation +3, et de manière générale, forment des complexes nonavalents. Ces complexes présentent une faible anisotropie qui contraint à associer ces éléments du groupe f à des ligands aux architectures polycaténares afin de pouvoir obtenir des matériaux cristal liquide. Les travaux de Simon⁴⁷, suivis de ceux de Galyametdinov⁴⁸ et de Binnemans⁴⁹, sont les premiers exemples de mésophases discotiques et calamitiques obtenues par complexation d'ions lanthanides. Une autre stratégie consiste à dissoudre le sel ou complexe de lanthanide dans un composé cristal liquide, comme le montrent les travaux de Bünzli^{50,51} dans lesquels des systèmes mésomorphes sont dopés jusqu'à 10% mol. Cependant, l'utilisation d'anions lanthanides comme constituants majeurs des liquides ioniques reste relativement peu développée. Des systèmes synthétisés par Binnemans⁵² s'inscrivent dans cette logique sans pour autant présenter de propriétés mésomorphes. Il est toutefois intéressant de continuer dans cette voie afin de pouvoir exploiter au maximum les propriétés optiques des lanthanides, telle la luminescence.

IV.1.1. Objectifs

Au laboratoire, Dobbs⁵³ observe une organisation de type colonnaire hexagonale pour des composés constitués de deux chaînes aliphatiques terminales en périphérie d'un imidazolium. Cette dernière étude a pour objectif d'observer l'incidence de l'augmentation du nombre de parties flexibles apolaires terminales sur la nature de l'organisation à l'état mésomorphe de nos dimères. Dans un premier temps nous effectuerons la synthèse de dimères de type gémini tricaténaire (figure I.1.1) en nous basant sur l'architecture des dimères gémini monocaténaire de type C. Ces molécules sont composées de deux parties rigides liées à trois parties flexibles apolaires de tailles variables et reliées entre elles par un espaceur flexible apolaire. La taille de l'espaceur flexible est de 12 carbones et identique à celle des parties flexibles apolaires.

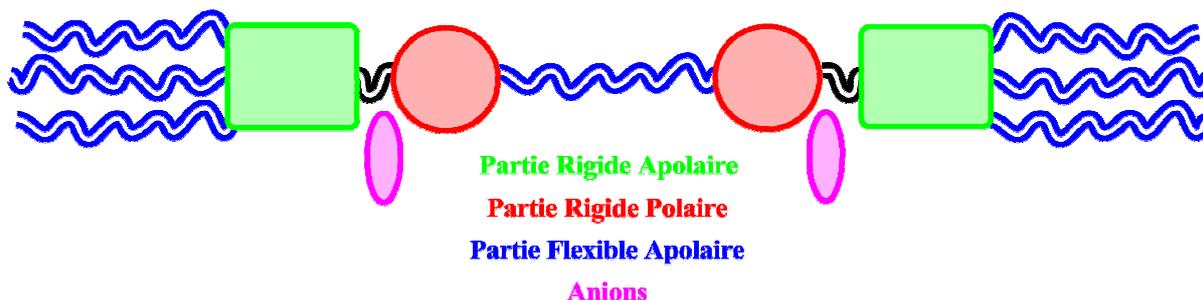


Figure IV.1. Représentation schématique d'une molécule de type gémini tricaténaire

Dans un deuxième temps, nous nous focaliserons sur l'incorporation des anions cyanométallates utilisés dans les autres séries afin d'en étudier l'influence sur les propriétés mésomorphes de nos dérivés. Parallèlement, nous étudierons les effets de longueur de chaînes en faisant varier la longueur de l'espaceur flexible.

Pour terminer, nous intégrerons des complexes tri-anioniques de lanthanides $[\text{Ln}(\text{dipic})_3]^{3-}$ (dipic : dipicolinate, Ln : Yb, Eu, Tb, Ho)⁵⁴ à notre dimère de départ afin de contrebalancer la faible anisotropie de ces systèmes volumineux et ainsi voir émerger les propriétés mésomorphes pour de tels ensembles.

IV.2. Préparation du dérivé bromure

La synthèse du dérivé gémini tricaténaire **50** est décrite figure IV.2. Cette synthèse en six étapes débute par une triple *O*-Alkylation de type Williamson entre le bromododécane et le méthyl-3,4,5-trihydroxybenzoate pour former **45** avec un rendement de 81%. L'étape suivante est une réduction classique de la fonction ester par LiAlH_4 formant l'alcool correspondant **46** avec 98% de rendement. Elle est suivie de la bromation de l'alcool **46** par SOBr_2 , formant le composé **47** avec un rendement quantitatif. L'étape suivante est une substitution nucléophile du dérivé bromé **47** par l'imidazole protégé **16**. On obtient le sel d'imidazolium protégé **48**, avec un rendement de 92%, que l'on déprotège avec une base forte pour obtenir le dérivé bis-imidazole **49**. Les produits finaux **50** à **54** sont obtenus par réaction de substitution nucléophile d'ordre 2 en tube scellé sans solvant avec des rendements compris entre 73% et 89%. Les rendements globaux pour la synthèse de la série D sont compris entre 53% et 65%. L'ensemble des dimères gémini tricaténaire **50** à **54** présentent les propriétés cristal liquide recherchées.

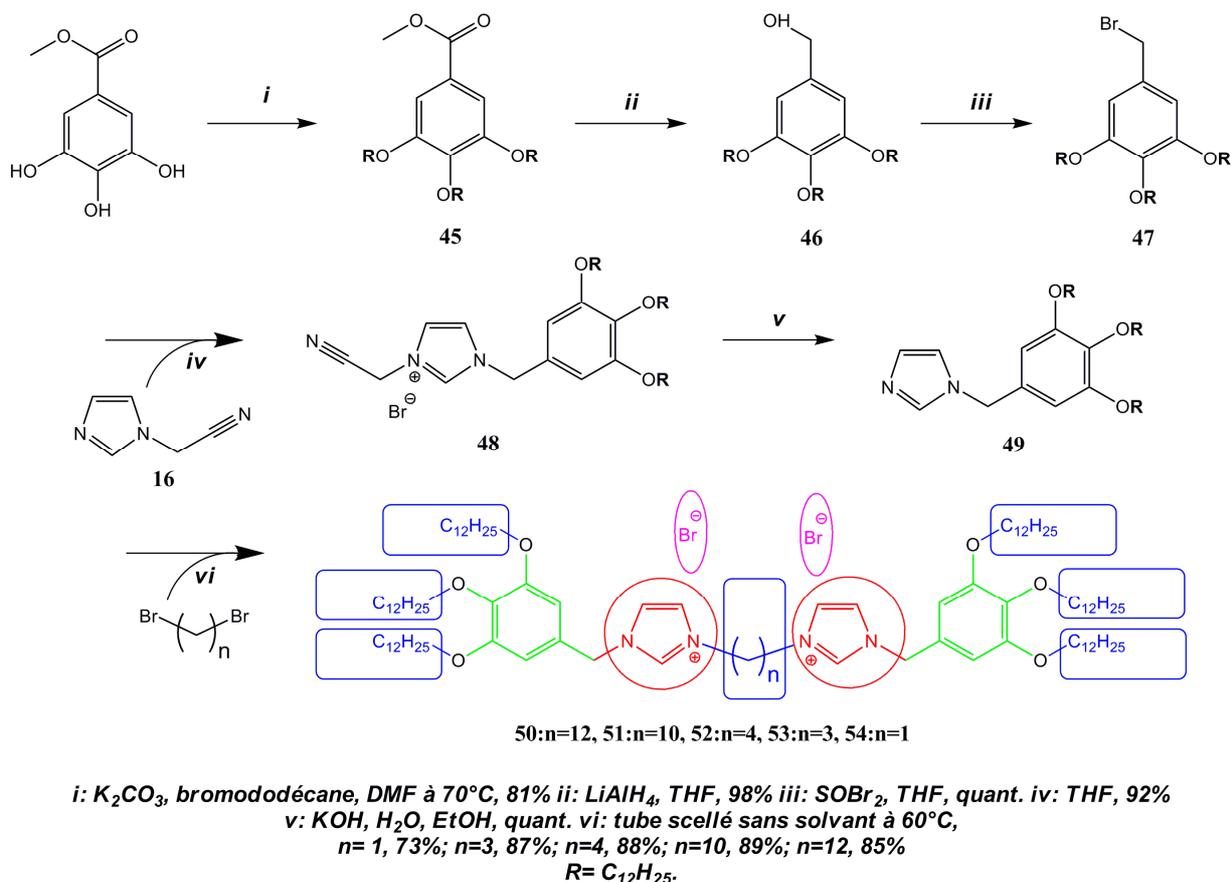
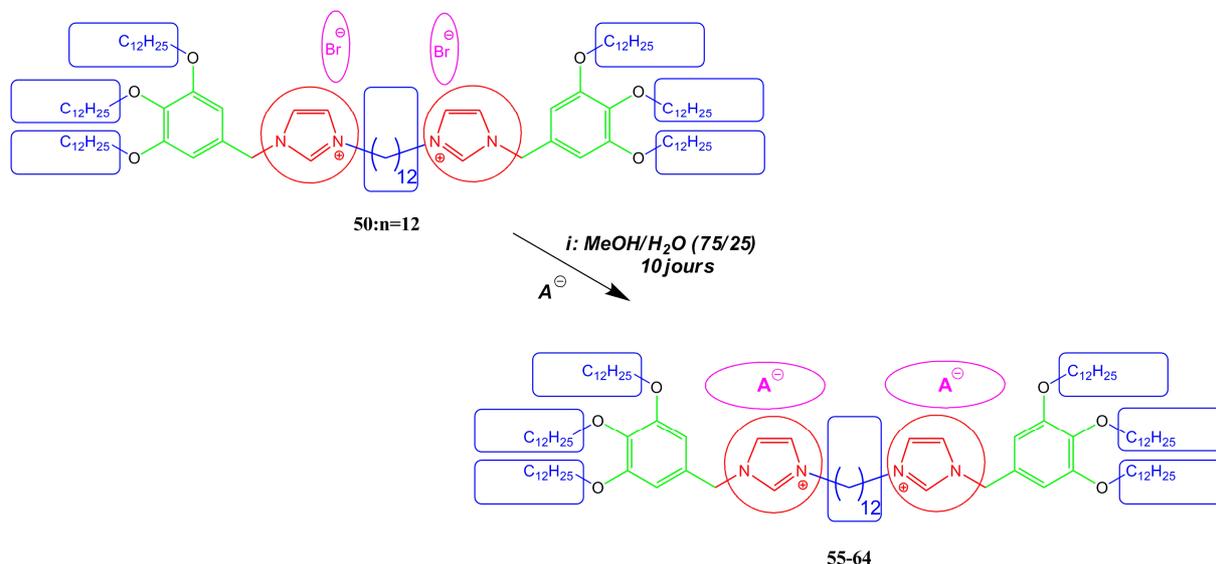


Figure IV.2. Synthèse d'un dérivé bis-imidazolium de type bolaforme

IV.3. Métathèse anionique par des cyanométallates et des lanthanides

Le dérivé bromure **50** (n=12) est soluble dans le méthanol, alors que les sels de potassium envisagés pour les échanges anioniques présentent une très grande solubilité dans l'eau. Nous avons alors pu mettre en œuvre une réaction d'échange de l'ion bromure par des cyanométallates mono et plurichargés ($Ag(CN)_2^-$, $Ni(CN)_4^{2-}$, $Pt(CN)_4^{2-}$, $Co(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Ru(CN)_6^{4-}$). Les échanges d'anions s'effectuent par métathèse de l'ion bromure dans un mélange méthanol/eau (75 :25) dont la synthèse est décrite figure IV.3. Les lanthanides de type $[Na_3Ln(dipic)_3].xH_2O$ (Ln : Eu, x=4; Tb, x=15; Ho, x=9; Yb, x=2) ne sont pas solubles à température ambiante dans l'eau. Les échanges ont tout de même été effectués en suivant le même protocole que pour les cyanométallates, à la différence que nous avons directement ajouté les complexes de lanthanides à l'état solide dans la solution méthanol/eau. Au cours de ces

échanges d'anions, on a observé la formation d'un précipité immédiatement après l'addition des complexes de lanthanides ou de cyanométallates.



55: A = Ag(CN)₂⁻, 91%; 56: A = Ni(CN)₄²⁻, 95%; 57: A = Co(CN)₆³⁻, 98%; 58: A = Fe(CN)₆³⁻, 92%; 59: A = Fe(CN)₆⁴⁻, 96%; 60: A = Ru(CN)₆⁴⁻, 92%
61: A = Yb(dipic)₃³⁻, 93%; 62: A = Eu(dipic)₃³⁻, 97%; 63: A = Tb(dipic)₃³⁻, 98%; 64: A = Ho(dipic)₃³⁻, 97%.

Figure IV.3. Synthèse de dérivés gémini tricyanure par métathèse anionique (la stœchiométrie n'est pas représentée)

Tous les dérivés cyanométallates ont ensuite été caractérisés par RMN ¹H, ¹³C, IR. La pureté de ces dimères bis-imidazolium est, quant à elle, confirmée par analyse élémentaire du carbone, de l'azote et de l'hydrogène. La caractérisation par RMN des dérivés lanthanides est complexe, ainsi pour les composés fortement paramagnétiques tels les dérivés **63** et **64** à base de Terbium et d'Holmium nous n'observons quasiment aucun signal. Pour le composé à base d'Ytterbium (diamagnétique), nous avons pu caractériser la molécule par RMN dans le CDCl₃, alors que pour l'Europium (faiblement paramagnétique) une partie des signaux est manquante. L'analyse élémentaire du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène a été effectuée afin de déterminer avec exactitude si les dérivés à base de lanthanides ont bien été obtenus.

IV.4. Caractérisations à l'état cristallin : RMN et analyses élémentaires

Dans l'ensemble, l'allure des spectres est identique à celle des composés de la série B et C à quelques différences près. Premièrement, nous avons la disparition du signal des protons aromatiques du système BB' et deuxièmement nous avons apparition de signaux correspondant

aux protons en alpha, bêta et gamma des oxygènes en position méta du benzène. Ces protons sont différents des protons H α , H β et H γ de l'oxygène en para et cela se traduit par un signal à 3.8 ppm qui résulte de la superposition du signal des protons en alpha de l'imidazolium (H' α) et de l'oxygène (H α). Les protons en bêta H β et H' β des oxygènes ont un signal à environ 1.75 ppm alors que le signal des protons en gamma H γ et H' γ des oxygènes se situe à environ 1.4 ppm.

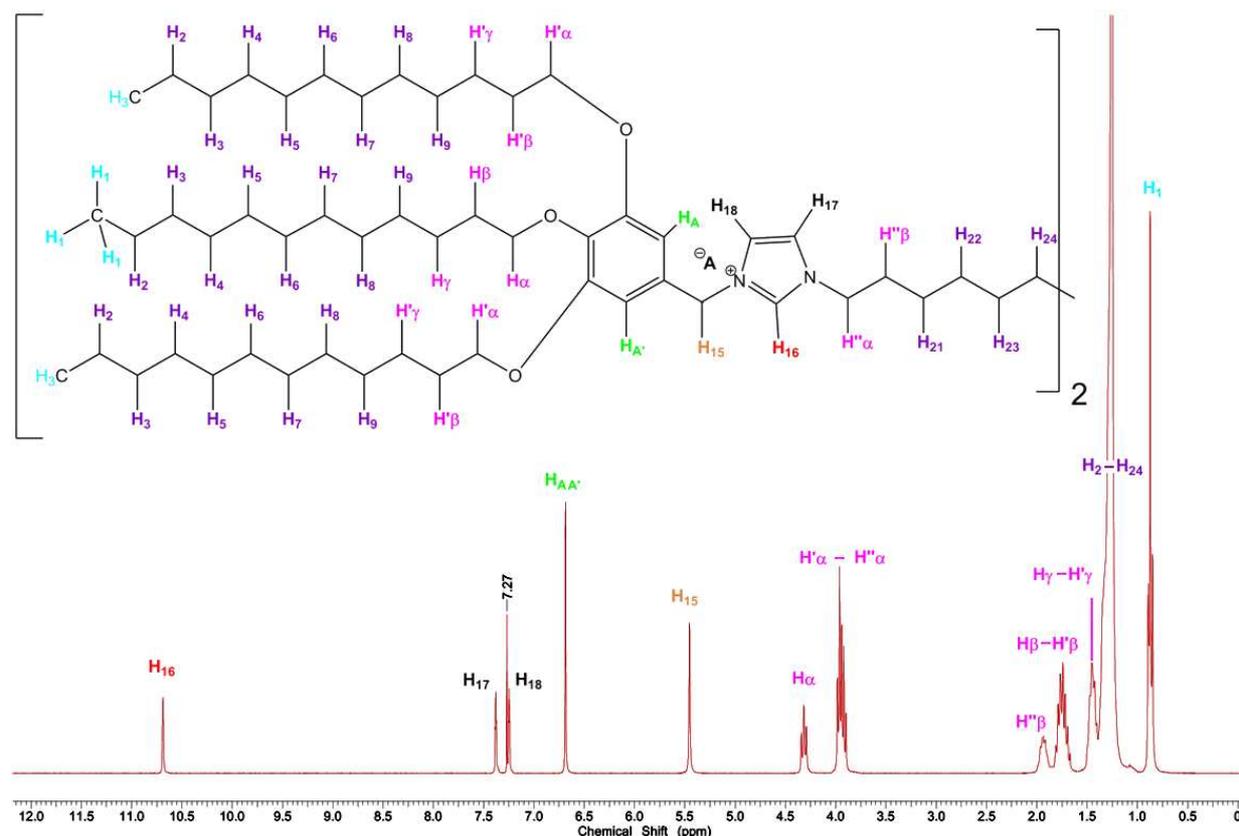


Figure IV.4. Spectre ^1H , dans le chloroforme deutéré, du dérivé bromure bis-imidazolium **50**

Nous observons également une variation significative des déplacements chimiques du proton H16 en fonction de l'anion, comme on a pu le voir pour les séries A et B et C (cf. chapitre II partie I.4, II.4 et III.4.).

La pureté de tous les produits de la série D est confirmée aussi bien par RMN que par analyse élémentaire. La pureté des dérivés à base d'Europium, de Terbium et d'Holmium est uniquement confirmée par analyse élémentaire. Ces analyses indiquent également la présence d'hydrates associés à nos dérivés bis-imidazolium, excepté pour le dérivé dicyanoargentate **55** qui ne contient aucune trace d'eau, alors que les dérivés lanthanides contiennent 1.25 molécules

d'eau par molécule bis-imidazolium, ce qui est du même ordre de grandeur que pour les cyanométallates.

IV.5. Caractérisations à l'état mésomorphe

Après avoir étudié la structure à l'état cristallin de certains dérivés bis-imidazolium, nous nous sommes intéressés à l'étude du mésomorphisme de nos molécules. Nos dérivés ont été observés au microscope à lumière polarisée, puis analysés en ATG et DSC, et finalement en diffraction des rayons X dans la mésophase afin de confirmer le caractère cristal liquide de nos composés.

IV.5.1. Microscope à Lumière Polarisée

Les premières observations du dimère gémini tricaténaire **50** ($n=12$) semblent montrer une phase cristal liquide de type colonnaire hexagonale entre 70°C et 126°C. En effet, lors de la descente en température et l'isotrope atteint, nous observons, à 123°C (figure IV.5.1 de droite), une croissance dendritique de nos molécules avec absence d'inclinaison corrélée. Cette absence se manifeste à la fois par l'extinction des molécules à l'horizontale et à la verticale de l'analyseur, et une intensité maximale à 45° de l'horizontale et de la verticale de l'analyseur. Cela signifie qu'il y a absence d'inclinaison des molécules dans les couches et que l'on a soit une phase colonnaire soit une phase de type smectique A. La figure IV.5.1 de gauche montre la présence de domaines développables composés de quatre cônes dont deux sont reliés entre eux par les pointes et généralement caractéristiques d'une phase colonnaire hexagonale. Nous sommes quasiment certains d'être en présence d'une phase de type colonnaire hexagonale.

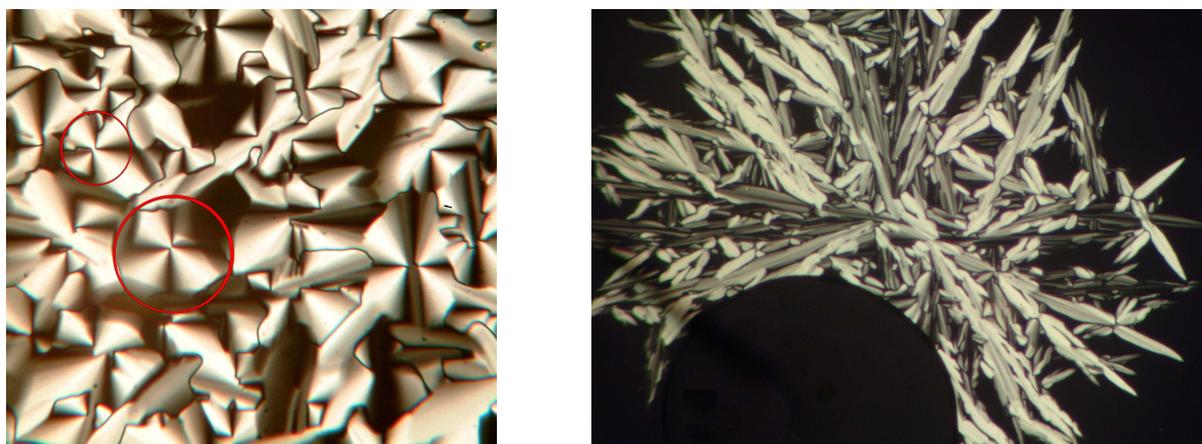


Figure IV.5.1. Photographies au POM du dérivé bromure **50** à 97°C (gauche) et 123°C (droite)

Lors de cet étude au microscope à lumière polarisée, nous avons également constaté un *polymorphisme* entre les dérivés avec un espaceur flexible supérieur à 4 et ceux dont la chaîne centrale est inférieure à 4. En effet, les dérivés **53** (n=3) et **54** (n=1) présentent une texture de type smectique A, alors que les autres dérivés **50**, **51**, **52** et **55** à **64** présentent une texture de type colonnaire hexagonale. L'analyse des dérivés cyanométallates et lanthanides au microscope laisse apparaître des changements dans les propriétés physico-chimiques, qui sont exclusivement dus à la nature des anions. Ils interviennent sur les températures de transitions de phases ainsi que sur la stabilité de la phase cristal-liquide (variation).

Après observation au microscope des propriétés mésomorphes de nos composés, il est nécessaire de confirmer ces résultats par une analyse par diffraction des rayons X dans la mésophase qui nous permettra d'indiquer le type de phase cristal liquide que l'on a obtenue.

IV.5.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG) et DSC

Des analyses préliminaires en ATG ont été effectuées et montrent que l'ensemble de nos dérivés gémini tricaténaire présentent une stabilité thermique supérieure à 200°C pour les cyanométallates et 250°C pour les dérivés lanthanides. Les résultats des études par DSC ont été résumés sous forme de graphique pour les dérivés lanthanides (figure IV.5.2.a de droite) et cyanométallates (figure IV.5.2.a de gauche) gémini tricaténaire à 12 carbones. Elles se basent à la fois sur les observations faites en DSC et au microscope et pour les températures de décomposition, sur les observations faites en ATG et au microscope.

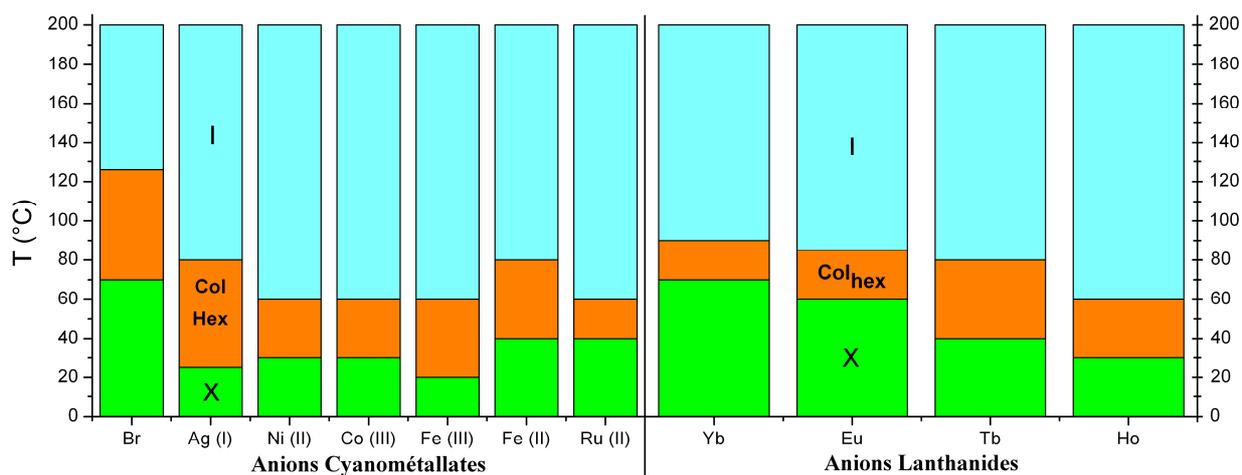


Figure IV.5.2.a. Températures de transition de phases des différents dérivés gémini tricaténaire **50** et **55** à **64** (X : phase cristalline, Col_{Hex} : colonnaire hexagonale, I : isotrope) – Tableau des valeurs des températures de transitions de phase en annexe 2

De manière générale, la variation des températures de fusion est de faible amplitude entre les dérivés cyanométallates, à l'exception du dérivé **50** (bromure gémini de type D à 12 carbones). Dans le même temps, cette variation semble beaucoup plus importante entre les dérivés cyanométallates et les dérivés lanthanides qui présentent une plus grande disparité dans les températures de fusion. Ces dérivés présentent un point de fusion relativement inférieur aux autres séries. Ceci indique que la présence de trois chaînes aliphatiques sur le benzène perturbe fortement la stabilité du cristal. Nous observons également la présence de phases cristal liquide pour les dérivés lanthanides et l'existence d'une corrélation entre la stabilité des mésophases et la nature de l'anion.

Alors que les dérivés bromure et dicyanoargentate présentent une plage de stabilité de la mésophase de l'ordre de 60°C, celle des autres dérivés est comprise entre 20 et 40°C. Ces plages de stabilité sont très nettement inférieures à ce que l'on a pu observer pour les séries A, B et C (smectique A) et tous les composés présentent un point de clarification jamais observé auparavant pour les dérivés hexacyanométallates de cobalt (III), de fer (III) et de fer (II).

La nature de l'anion n'est pas la seule composante à pouvoir influencer le mésomorphisme de nos dérivés gémini tricaténaire de type D. En effet, la variation de la longueur de l'espaceur flexible laisse apparaître deux phénomènes bien distincts (figure IV.5.2.b). Entre 1 et 3 carbones nous sommes en présence d'une phase de type smectique A, alors qu'entre 4 et 12 carbones, nous observons une phase de type colonnaire hexagonale.

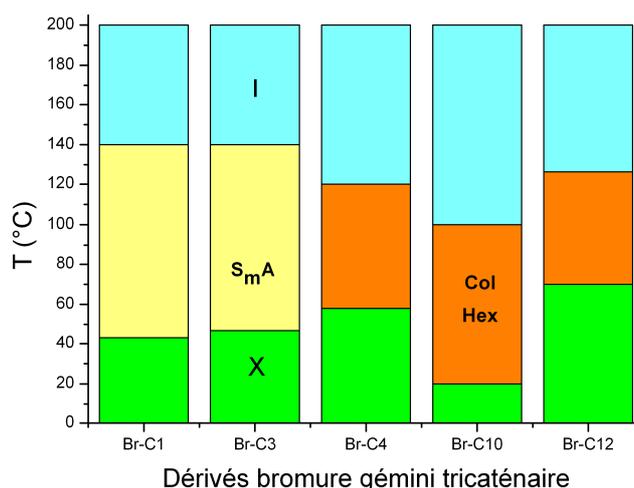


Figure IV.5.2.b. Températures de transition de phases des dérivés gémini tricaténaire **50** à **54** (X : phase cristalline, S_mA : phase smectique A, Col_{Hex} : colonnaire hexagonale, I : isotrope) – Tableau des valeurs des températures de transitions de phase en annexe 2

Le comportement de nos dimères gémini tricaténaire semble donc, à première vue, plus influencé par la variation de la longueur de l'espaceur flexible que par celle de l'anion.

IV.5.3. Diffraction de Rayons X en phase cristal liquide et dilatométrie

Les diffractogrammes obtenus pour l'ensemble des dérivés gémini tricaténaire bis-imidazolium sont différents de ceux des séries A, B et C, à l'exception des dérivés gémini tricaténaire avec une chaîne centrale de 1 et 3 carbones. La diffraction des rayons X de notre dimère gémini tricaténaire **50** nous a permis d'observer un maximum de trois réflexions fines aux petits angles permettant l'identification de l'arrangement moléculaire. Les réflexions sont dans un rapport $h^2 + k^2 + hk = 1, \sqrt{3}, \sqrt{4}$ avec $(hk) = (10), (11), (20)$ indiquant la formation de colonnes disposées dans un réseau hexagonal (figure IV.5.3.a). Il s'agit donc d'une phase colonnaire hexagonale.

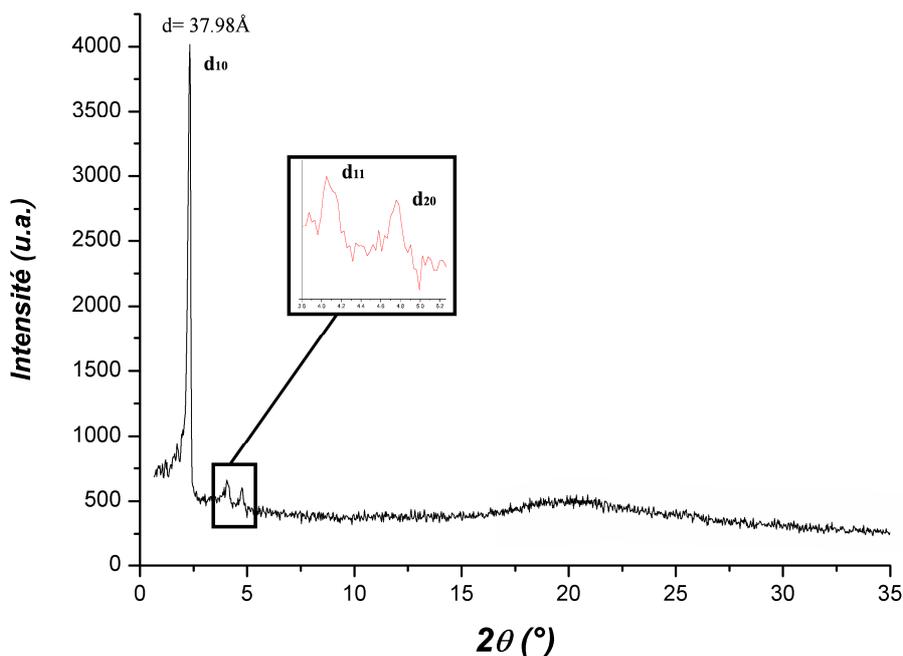


Figure IV.5.3.a. Diffractogramme du dérivé bromure bis-imidazolium **50** à 80°C

L'exploitation des données recueillies par diffraction des rayons X permet d'étudier l'évolution des distances interlamellaires de nos dérivés mésomorphes en fonction de la température et de la nature de l'anion (figure IV.5.3.b et annexe 3).

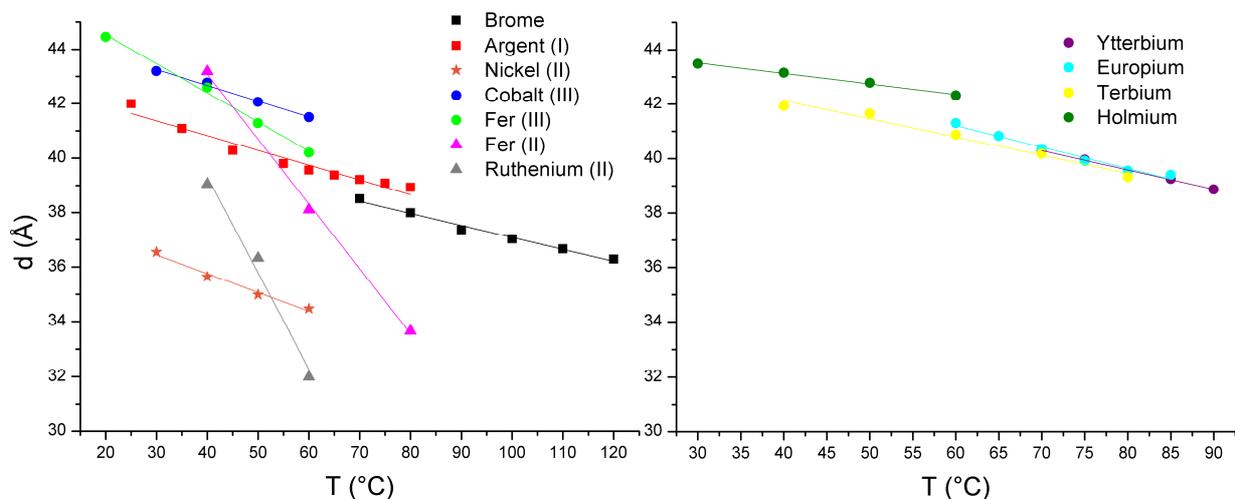


Figure IV.5.3.b. Distances interlamellaires en fonction de la température et de l'anion pour les dérivés de la série D à base de cyanométallates (gauche) et de lanthanides (droite)

Nous observons pour les dérivés gémini tricaténaire de type cyanométallates (figure IV.5.3.b de gauche) et lanthanides (figure IV.5.3.b de droite) une diminution constante de la distance interlamellaire en fonction de la température. Deux comportements sont à distinguer, celui des dérivés hexacyanométallates de fer (II) et de ruthénium (II) dont la distance interlamellaire chute très fortement sur une faible plage de température, et celui des autres dérivés dont la distance interlamellaire diminue moins rapidement. Nous constatons également un comportement similaire entre les dérivés à base de lanthanides (chargés -3) et les dérivés hexacyanométallates de cobalt (III) et fer (III), chargé -3.

L'étude des dérivés bromures avec $n=1, 3, 4$ et 10 a été complétée par la diffraction des rayons X sur des temps d'acquisitions plus longs. Alors que le temps normal varie entre 1 et 3 heures maximum à une température donnée, il est ici compris entre 100 et 200 heures afin d'observer, avec la plus grande sensibilité possible, le nombre de réflexions fines aux petits angles. Le dimère gémini tricaténaire **52** ($n=4$) présente des diffractogrammes identiques à ceux que l'on observe sur la figure IV.5.3.c et qui correspondent à ceux du dimère **51** avec $n=10$. Pour des temps d'acquisition inférieurs à 3 heures nous n'observons que trois réflexions pour le dérivé **51** (figure IV.5.3.c de droite), alors que cinq réflexions sont observés après 200 heures, dans un rapport $h^2 + k^2 + hk = 1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}$ et $\sqrt{9}$ avec $(hk) = (10), (11), (20), (21)$ et (30) indiquant la formation de colonnes disposées dans un réseau hexagonal (figure IV.5.3.c de gauche). Les dimères **51** et **52** présentent donc bien une phase cristal liquide de type colonnaire hexagonale.

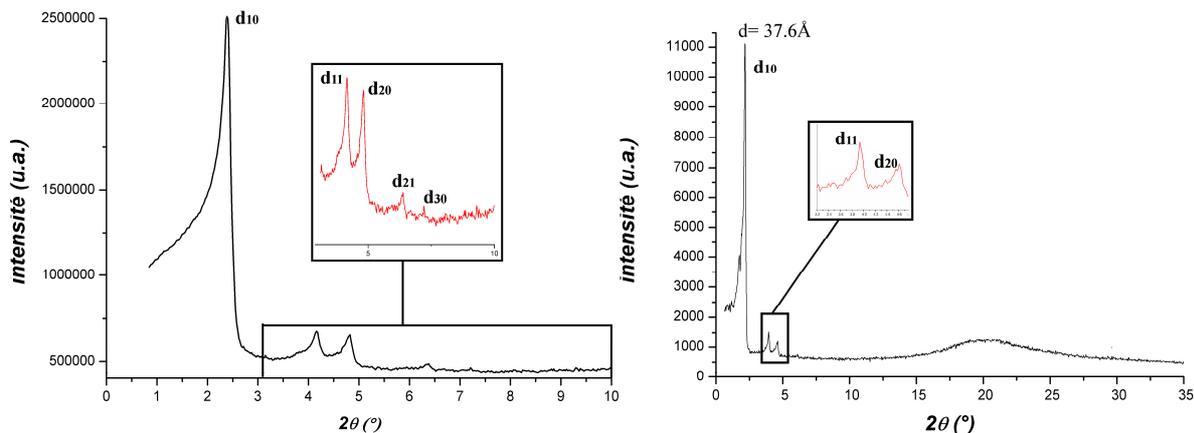


Figure IV.5.3.c. Diffractogrammes du dérivé bis-imidazolium **51** ($n=10$) après 2 heures d'acquisition (droite) et après 200 heures d'acquisition (gauche) pour une température de 80°C

Pour le dimère gémini tricaténaire **54** ($n=1$), l'allure des diffractogrammes est identique à celle observée sur les diffractogrammes de la figure IV.5.3.d et qui correspondent à ceux du dérivé **53** ($n=3$). Trois réflexions fines sont observables aux petits angles et correspondent aux trois premiers harmoniques $(hkl) = (001), (002), (003)$ d'une phase smectique A. Ces résultats confirment l'influence de la variation de la chaîne aliphatique centrale sur le comportement mésomorphe de nos dérivés gémini tricaténaire.

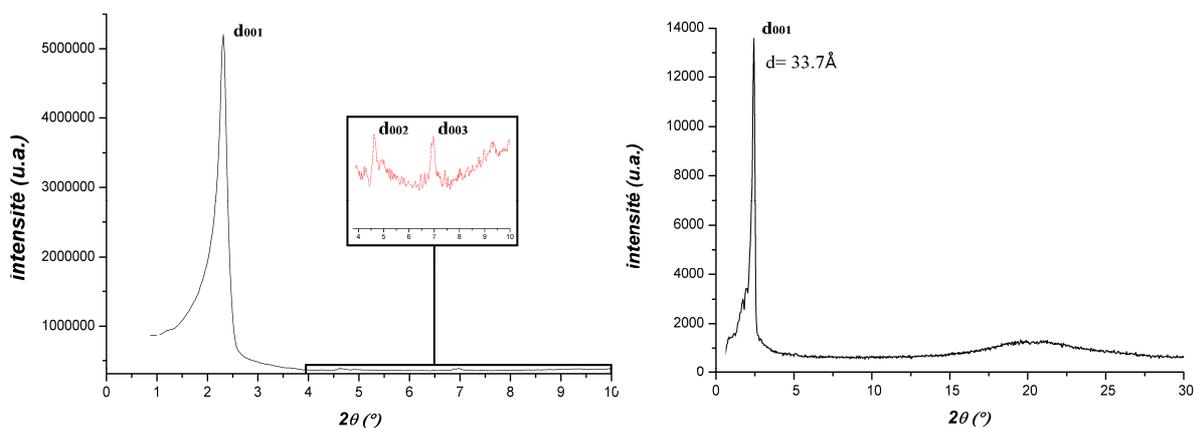


Figure IV.5.3.d. Diffractogrammes du dérivé bis-imidazolium **53** ($n=3$) après 2 heures d'acquisition (droite) et après 100 heures d'acquisition (gauche) pour une température de 80°C

L'exploitation des données recueillies par diffraction des rayons X permet d'étudier l'évolution des distances interlamellaires de nos dérivés bromures mésomorphes en fonction de la température et de la longueur de l'espaceur flexible (figure IV.5.3.e et annexe 3).

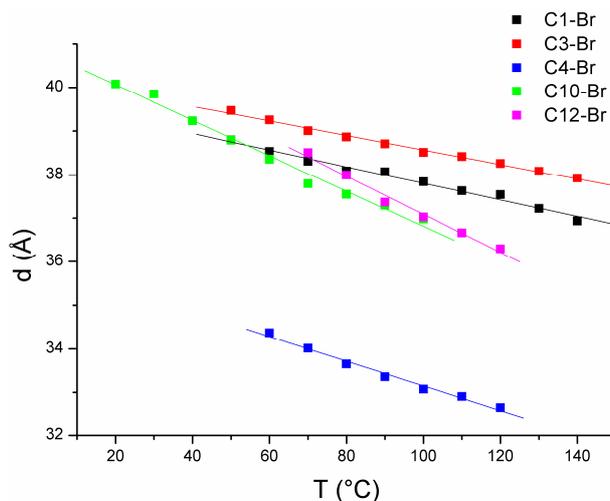


Figure IV.5.3.e. Courbes des distances interlamellaires en fonction de la longueur de la chaîne alkyle centrale pour les dérivés bromures de type D ($n=1, 3, 4, 10, 12$)

Les distances interlamellaires diminuent de deux façons différentes avec une décroissance plus rapide pour les composés mésomorphes de type colonnaire hexagonal que pour les dérivés de type smectique A. Alors que le comportement des dérivés C12 et C10 est presque similaire, le comportement de C4 est différent des composés C1 et C3. La différence entre les distances est de près de 6 Å et trouve sans doute son origine dans la différence de phase mésomorphe. C1 et C3 sont de type smectique A, alors que C4 est de type colonnaire hexagonale.

En partant de l'évolution du volume moléculaire (V_{mol}) en fonction de la température mesurée pour le dérivé bromure **4**, nous pouvons déterminer les volumes moléculaires pour les dérivés gémini de type D cyanométallates et lanthanides et ainsi calculer leurs aires moléculaires (S) correspondantes (annexe 3). Cette aire est égale au produit $a \cdot d_{10}$ avec $d_{10} = a \cdot \cos 30^\circ$, soit

$$d_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2} a, \text{ d'où } a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{10}. \text{ On a donc } S = \frac{2}{\sqrt{3}} (d_{10})^2 \text{ pour les phases colonnaires où } d_{10} \text{ représente}$$

la distance entre rangées de colonnes et a la distance e comme on peut le voir sur la figure IV.5.3.f.

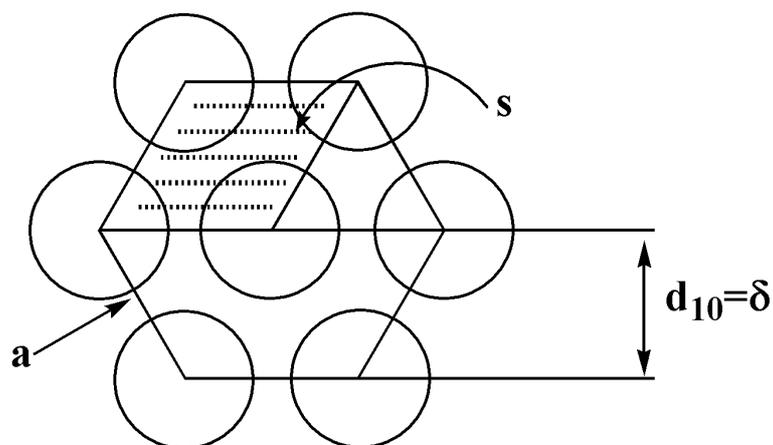


Figure IV.5.3.f. Schéma montrant l'aire moléculaire S d'une phase colonnaire hexagonale⁵⁶

Les résultats du calcul des aires moléculaires pour les dérivés cyanométallates et lanthanides de la série D gémini tricaténaire (annexe 3) sont représentés sous forme de graphique (figure IV.5.3.g). Les variations d'anions pour les géminis tricaténaires de type D se traduisent, comme pour les distances interlamellaires, par une diminution constante des aires moléculaires S quel que soit l'anion. Parmi ces géminis de type D, seuls les dérivés à base de fer (II) et de ruthénium (II) présentent une forte chute sur quelques degrés, alors que cette diminution est plus faible pour les autres dimères. Contrairement aux phases smectiques A, les distances interlamellaires et les aires moléculaires diminuent quand la température augmente. Ce phénomène a très bien été expliqué par Donnio et coll.⁵⁶

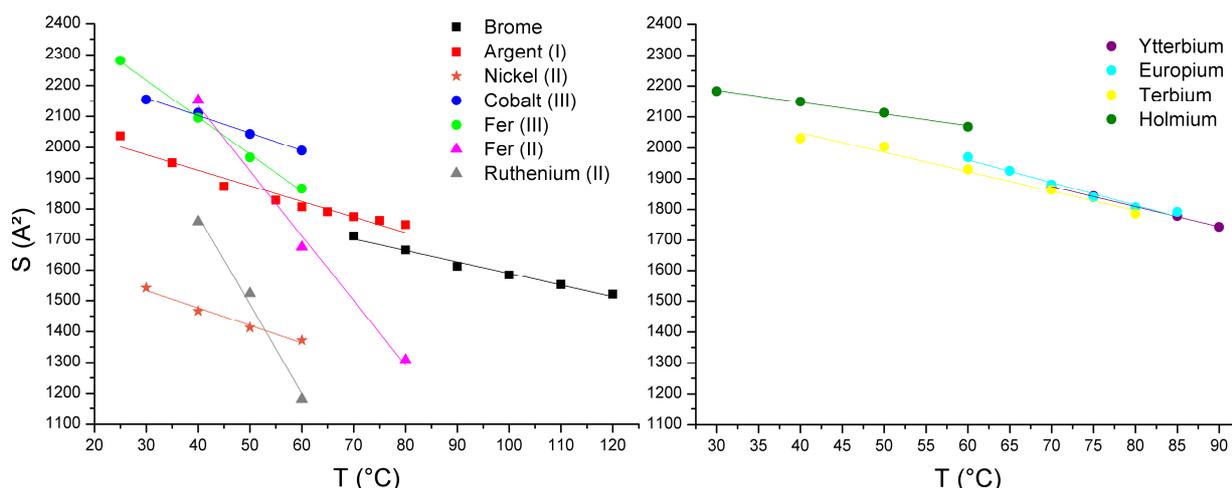


Figure IV.5.3.g. Courbes des aires moléculaires en fonction de la température et de l'anion pour les dérivés gémini de type D à base de cyanométallates (gauche) et de lanthanides (droite)

La décroissance rapide de l'aire moléculaire pour les dérivés colonnaires hexagonaux est due à l'existence d'une structure ondulée pour les colonnes qui composent nos mésophases, comme on peut le voir sur la partie droite de la figure IV.5.3.h.

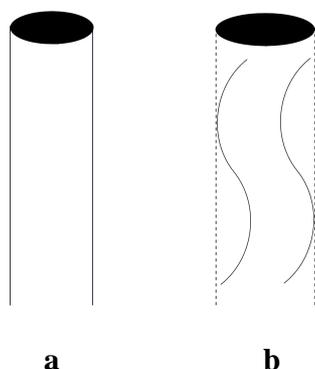


Figure IV.5.3.h. Schéma de la variation de S due aux ondulations des colonnes⁵⁶

Pour une colonne non ondulée, S correspond à l'aire de la colonne **a**, alors que pour une colonne ondulée, S est plus grand et correspond à l'aire de la colonne **b**. Ces ondulations de la partie rigide sont dues à la différence entre la somme des sections des chaînes aliphatiques ségréguées autour des colonnes et l'aire à l'interface des colonnes imposées par les cœurs rigides. L'aire du cœur rigide étant plus grande que l'aire de la colonne droite (a), le cœur rigide va onduler afin de compenser la différence de surface. Avec l'augmentation de la température, la dilatation et l'étalement des chaînes alkyles suppléent en partie les ondulations (l'amplitude diminue) pour accorder les aires à l'interface, ce qui a pour conséquence d'étirer les cœurs colonnaires. Inversement, à basse température, cette amplitude va augmenter.

Les différences d'aires moléculaires entre les dimères gémini tricaténaire de type D sont dues aussi bien à des effets de taille d'anions, qu'à des effets de charges et de géométrie, comme nous avons pu le voir précédemment.

Les différences d'évolution et de comportement des aires moléculaires lors de la variation de l'espaceur flexible de la série D montrent clairement que nous avons une forte corrélation entre S et la longueur de la chaîne alkyle centrale (figure IV.5.3.i et annexe 3). Les évolutions des aires moléculaires (diminution en fonction de la température) concordent avec ce que nous avons pu voir précédemment. Dans le même temps, le comportement de l'aire moléculaire des dérivés smectiques A est identique.

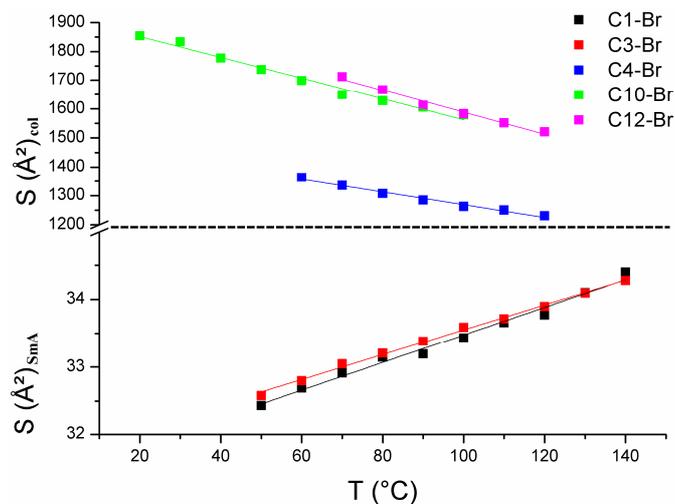


Figure IV.5.3.i. Aires moléculaires en fonction de la température et de l'anion pour les dérivés bromures gémini de type D avec variation de l'espaceur flexible

IV.6. Conclusion

Des dimères de type gémini tricaténaire cristal liquide ont été observés lors de cette étude. Une analyse systématique a été réalisée en faisant varier la nature (taille, morphologie, ...) de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle centrale. Nous avons ainsi pu mettre en évidence de nouveaux comportements pour ces dimères cristal liquide.

Nos composés gémini tricaténaire avec un espaceur flexible de 12 carbones s'auto-organisent au sein d'une mésophase colonnaire hexagonale quel que soit l'anion. La longueur de la chaîne alkyle centrale affecte le mésomorphisme de nos composés. En effet, le système polycaténaire (6 chaînes alkyles terminales) que nous avons représenté un très bon exemple de la compétition entre les phases calamitiques et colonnaires. Pour une longueur de chaîne centrale inférieure à 4, nous avons une organisation de type lamellaire (smectique A) et pour une longueur supérieure ou égale à 4, nous avons une organisation colonnaire hexagonale. Pour terminer, l'ajout d'anions lanthanides à ce système polycaténaire a permis d'obtenir des dérivés cristal liquide de type colonnaire hexagonale, ce qui n'avait jamais été observé précédemment.

PARTIE V

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

V. Références bibliographiques

- ¹G.W.Gray, in *The molecular Physics of Liquid Crystal*, ed. G.R. Luckhurst and G.W. Gray, Academic Press, London, **1979**, pp 1-29.
- ²D. Demus, *Liq. Cryst.*, 1989, **5**, 75-110.
- ³C.K. Ober, J. Jin, R.W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, 1984, **59**, 103.
- ⁴G.S. Attard, *Trends Polym. Sci.*, 1993, **1**, 79.
- ⁵A.C. Griffin, T.R. Britt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 4957-4959.
- ⁶G.R. Luckhurst, *Macromol. Symp.*, 1995, **96**, 1-26.
- ⁷C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard, *Macromolecules*, 1993, **26**, 3803-3810.
- ⁸C.T.Imrie, G.R. Luckhurst, in *Handbook of Liquid Crystals*, ed. D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp801-833.
- ⁹C.T. Imrie, *Struct. Bonding*, 1999, **95**, 149-192.
- ¹⁰C. Tschierke, *Curr.Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, **7**, 69-80.
- ¹¹J.-H. Fuhrhop, T. Wang, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 2901-2937.
- ¹²(a) J.-H. Fuhrhop, J. Mathieu, *Angew. Chem.*, 1984, **96**, 124-137. (b) J.-H. Fuhrhop, J. Mathieu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, **23**, 100.
- ¹³J.-H. Fuhrhop, D. Fritsch, *Acc. Chem. Res.*, 1986, **19**, 130.
- ¹⁴G.H. Escamilla, G.R. Newkome, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, **33**, 1937.
- ¹⁵R. Zahna, *Specialist Surfactants*, I.D. Robb, Ed. Chapman & Hall: Glasgow, **1996**, p81.
- ¹⁶J.-H. Fuhrhop, J. Koenig, *Molecular Assemblies and Membranes, Monographs in Supramolecular Chemistry*, J.F. Stoddart, Ed. Royal Society of Chemistry: London, **1994**, Vols i-xiii, p 1-227.
- ¹⁷J.-H. Fuhrhop, C. Endisch, *Molecular and Supramolecular Chemistry of Natural Products and Model Compounds*, M. Dekker, New York, **2002**.
- ¹⁸Q. Zhang, C. Shan, X. Wang, L. Chen, L. Niu, B. Chen, *Liq. Cryst.*, 2008, **35**, 1299-1305.
- ¹⁹X. Li, D.W. Bruce, J.M. Shreeve, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 8232-8238.
- ²⁰M. Trilla, R. Pleixats, T. Parella, C. Blanc, P. Dieudonné, Y. Guari, M.C. Man, *Langmuir*, 2008, **24**, 259-265.
- ²¹T. Payagala, J. Huang, Z.S. Breitbach, P.S. Sharma, D.W. Armstrong, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 5848-5850.
- ²²J.L. Anderson, R. Ding, A. Ellern, D.W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 593-604.
- ²³R.A. Olofson, W.R. Thompson, J.S. Michelman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 1865.
- ²⁴J.D. Vaughan, Z. Mughrabi, E. Chung Wu, *J. Org. Chem.* 1970, **35**, 1141.
- ²⁵P. Haake, L.P. Bausher, W.B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1113.

- ²⁶T. Fahlbusch, M. Frank, J. Schatz, D.T. Schühle, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 1688-1691.
- ²⁷W. Dobbs, B. Heinrich, L. Douce, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2009, **5**, No. 62.
- ²⁸W. Dobbs, L. Allouche, A. Louati, F. Malbosc, R. Welter, L. Douce, *New J. Chem.*, 2006, **30**, 528-532.
- ²⁹A. J. Kovacs, Thèse Université de Paris, **1954**.
- ³⁰D. Guillon, Thèse Université Louis Pasteur de Strasbourg, **1976**.
- ³¹B. Heinrich, Thèse Université Louis Pasteur de Strasbourg, **1993**.
- ³²M.J. Rosen, D.J. Tracy, *J. Surfact. Detergents*, 1998, **4**, 547.
- ³³T.J. Micich, W.M. Linfield, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1988, **65**, 820.
- ³⁴Y.P. Zhu, A. Masuyama, M. Okahara, *M. J. Am. Oil Chem. Soc.* 1991, **68**, 568.
- ³⁵D.J. Tracy, R. Li, M. Dahanayake, J. Yang, *US patent* 6, 204, 297, **2001**.
- ³⁶M.J. Rosen, In *Industrial Applications of Surfactants IV*; D.R. Karsa, Ed. Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, **1998**; p. 151.
- ³⁷H.-C. Raths, M. Biermann, K.H. Maurer, *US patent* 6, 277, 359, **2001**.
- ³⁸K. Kwetkat, *Eurocosmetics*, 2000, **7/8**, 46.
- ³⁹J. Li, M. Dahanayake, R.L. Reiersen, D.J. Tracy, *US patent* 5, 656, 586, **1997**.
- ⁴⁰M. Diz, A. Manresa, A. Pinazo, P. Erra, M.R. Infante, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1994**, 1871.
- ⁴¹T.-S. Choi, Y. Shimizu, H. Shirai, K. Hamada, *Dyes Pigments*, 2001, **48**, 217.
- ⁴²T.-S. Choi, Y. Shimizu, H. Shirai, K. Hamada, *Dyes Pigments*, 2001, **50**, 55.
- ⁴³T.-S. Choi, Y. Shimizu, H. Shirai, K. Hamada, *Dyes Pigments*, 2000, **45**, 145.
- ⁴⁴M. Pavlikova, I. Lacko, F. Devinsky, D. Mlynarcik, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1995, **60**, 1213.
- ⁴⁵M. Dubnickova, M. Pisarcik, I. Lacko, F. Devinsky, *Cell. Mol. Biol. Lett.*, 1997, **2**, 215.
- ⁴⁶L. Pérez, J.L. Torres, A. Manresa, C. Solans, M.R Infante, *Langmuir*, 1996, **12**, 5296.
- ⁴⁷C. Piechocki, J. Simon, J.J. André, D. Guillon, P. Petit, A. Skoulios, P. Weber, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **122**, 124-128.
- ⁴⁸Y.G. Galyametdinov, G.I. Ivanova, I.V. Ovchinnikov, *Russ. Chem. Bull.*, 1991, **40**, 1109.
- ⁴⁹K. Binnemans, K. Lodewyckx, R.V. Deun, Y.G. Galyametdinov, D. Hinz, G. Meyer, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**, 279-285.
- ⁵⁰E. Guillet, D. Imbert, R. Scopelliti, J.-C.G. Bünzli, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4063-4070.
- ⁵¹L.N. Puntus, K.J. Schenk, J.-C.G. Bünzli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4739-4744.
- ⁵²P. Nockemann, E. Beurer, K. Driesen, R. Van Deun, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Chem. Commun.*, **2005**, 4354-4356.

⁵³W. Dobbs, B. Heinrich, C. Bourgogne, B. Donnio, E. Terazzi, M.-E. Bonnet, F. Stock, P. Erbacher, A.-L. Bolcato-Bellemin, L. Douce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **191**, 13338-13346.

⁵⁴P.A. Brayshaw, J.-C.G. Bünzli, P. Froidevaux, J.M. Harrowfield, Y. Kim, A.N. Sobolev, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2068-2076.

⁵⁵C.T. Imrie, P.A. Henderson, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 2096-2124.

⁵⁶B. Donnio, B. Heinrich, T. Gulik-Krzywicki, H. Delacroix, D. Guillon, D.W. Bruce, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 2951-2956.

CHAPITRE III

CONCEPTION ET ÉTUDE
DE NOUVEAUX MATÉRIAUX
SCINTILLANTS
POUR LA DÉTECTION
DES RAYONNEMENTS
NUCLÉAIRES

PARTIE I

Synthèse et caractérisation de dérivés oxazole

I.1. Introduction

I.1.1. Objectifs

Dans le cadre du projet ANR NEUTROMANIA¹, notre objectif est de développer un détecteur solide supportant la mise sous vide tout en permettant la discrimination²⁻⁷ entre les neutrons et les gammas. La détection des neutrons est possible par l'utilisation de la méthode de discrimination par comparaison des formes de l'impulsion délivrée par les scintillateurs. Cette méthode consiste à identifier la nature des particules interagissant dans le matériau en comparant leurs déclin de fluorescence.

Comme le comportement de la composante lente dépend de la nature de la particule (la composante lente des gammas est très faible), une analyse en forme du signal issu du détecteur permet de discriminer un neutron d'un gamma (figure I.1.1). A l'heure actuelle les scintillateurs utilisés sont de trois types :

-liquides (NE213, BC501A) : solution de xylène et de naphthalène à laquelle ont été ajouté un soluté primaire : PPO (2,5-diphényloxazole) et un soluté secondaire : le POPOP (1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl)-benzène) agissant comme «déplaceur» de longueur d'onde. Ils sont notamment utilisés dans le détecteur modulaire de neutrons (DéMoN) de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien de Strasbourg (IPHC) pour la détection des neutrons émis lors des réactions entre ions lourds dans la gamme d'énergie 10 et 100 MeV/uma.

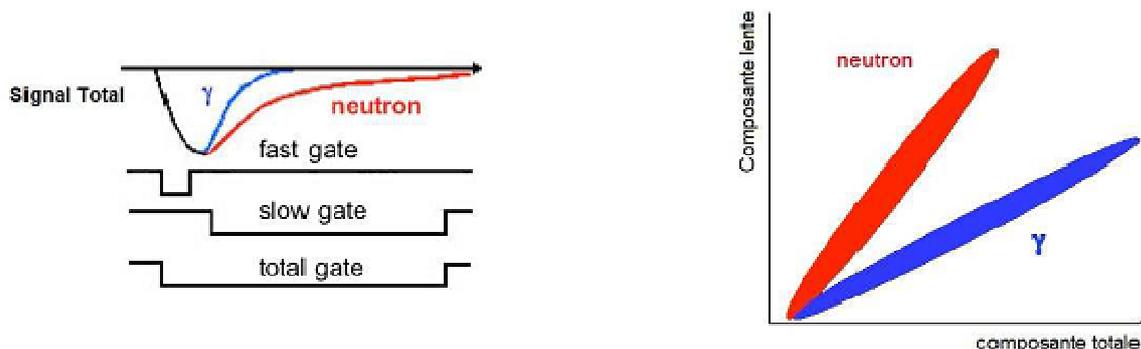


Figure I.1.1. Schéma de principe de l'analyse en forme (à gauche) et résultat de la discrimination neutron – gamma (à droite)

-cristaux organiques et inorganiques (anthracène, stilbène et des fluorophores dopés au cérium trivalent) : difficiles de fabrication, coûteux et toxiques pour certains d'entre eux.

-polymères (plastiques) : BC418 par exemple, peu couteux, mais ne permet pas la discrimination neutron- γ .

Toutefois, les scintillateurs organiques liquides qui permettent la discrimination présentent plusieurs défauts : ils sont inflammables, explosifs, corrosifs et dangereux pour l'environnement, ce qui limite fortement leur utilisation et les rends inutilisables sous vide.

La synthèse d'un tel matériau présente un intérêt pour de nombreuses applications aussi bien dans la recherche fondamentale (physique nucléaire, physique des hautes énergies, R&D de l'énergie nucléaire, ...) que dans les applications industrielles (monitorage des rayons cosmiques dans les avions, des radiations sur les lieux de travail et dans l'environnement, détection de matière fissile dans les colis suspects,...).

Un premier travail exploratoire a pu être breveté en 2006². La suite de ce travail de prospection a été effectuée durant ma thèse et consiste en l'étude de l'influence de la composition de liquides ioniques sur les caractéristiques de fluorescence. Nous avons donc effectué la synthèse d'une nouvelle famille de molécules discriminantes pour les rayonnements neutron et gamma. Ces molécules peuvent également être utilisées pour la détection des rayonnements nucléaires ou bien dans les domaines de la dosimétrie, mais également pour la radioprotection, la radiothérapie et l'imagerie médicale.

I.1.2. Stratégie

Dans ce travail préliminaire, la méthode utilisée pour la discrimination des rayonnements neutron et gamma se base sur la scintillation de molécules diluées au sein de matériaux transparents. En effet, par mesure de fluorescence différée, nous pouvons comparer les intensités temporelles des deux signaux de fluorescence émis, ce qui permet de discriminer la fluorescence résultant du passage d'un proton et celle résultant du passage d'un photon. La difficulté de la mesure résulte essentiellement dans le fait que la fluorescence n'est émise que durant un temps très court, de quelques centaines de nanosecondes, après le passage du rayonnement primaire. Cela implique une instrumentation spécifique, fonctionnant avec une résolution temporelle de l'ordre de la nanoseconde. L'intensité de fluorescence est détectée avec des photomultiplicateurs. Le spectre d'émission de la fluorescence est indépendant de la nature de l'excitation et ne dépend que de la nature du chromophore choisi. La sensibilité de détection est bien supérieure à celle que l'on peut attendre d'une mesure de courant car il suffit que quelques milliers de porteurs de

charges libres soient produits dans les milieux pour que la détection devienne possible.

I.1.3. Choix de l'oxazole

Les molécules organiques synthétisées dans la dernière partie de cette thèse sont également appelées *scintillateurs* organiques. Un scintillateur est un matériau qui émet de la lumière après un dépôt d'énergie pendant un rayonnement ionisant (photon ou particule chargée). Ce scintillateur doit être composé de molécules organiques, nous utilisons ainsi une unité oxazole comme base structurale de nos molécules. En effet le groupement oxazole fait partie des molécules scintillantes diluées le plus généralement utilisées, au même titre que les oxadiazoles, para-terphényle ou anthracène. L'oxazole présente la particularité d'avoir une durée de vie de luminescence de l'ordre de la nanoseconde dans un domaine spectral compris entre 300 et 400 nm, bien adapté aux photomultiplicateurs utilisés.

I.1.4. Choix des différents cations et anions

A notre unité fluorescente de type oxazole, nous avons ajouté une partie cationique composée d'hétéroatomes tels les cations phosphonium, ammonium, sulfonium ou encore imidazolium et une partie anionique composée des anions bromure (Br^-), hexafluorophosphate (PF_6^-), tétrafluoroborate (BF_4^-) et bis(trifluorométhylsulfonyl) amide (NTf_2^-). Nous nous intéresserons ainsi à l'étude de ces composés dans la deuxième partie de ce chapitre. Nous avons fixé la longueur des chaînes alkyles terminales portées par les cations (à l'exception de l'imidazolium) à huit carbones dans le but d'étudier l'influence du cation sur les diverses propriétés observées. L'utilisation de quatre anions différents est également due à notre volonté de pouvoir étudier l'influence de l'anion sur les propriétés de ces matériaux. En dernier lieu, nous avons fait varier la longueur de la chaîne alkyle terminale de notre dérivé imidazolium-oxazole afin d'étudier l'influence de la longueur de chaîne.

I.2. Préparation du précurseur oxazole

I.2.1. Synthèse

Les quatre premières étapes de la synthèse de notre dérivé oxazole ont été décrites en détail par Hans-Joachim Meyer et Thomas Wolff⁸ et ne feront pas l'objet d'une attention particulière dans ce manuscrit. La cinquième et dernière étape est, quant à elle, une bromation radicalaire du

dérivé **70** réalisée par voie thermique en utilisant l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme initiateur de radicaux. Le précurseur oxazole **71** est obtenu avec un rendement de 47%. Les caractérisations sont conformes à celles décrites dans la publication et celles de la dernière étape apparaissent dans le brevet d'invention⁹. A partir de ce dérivé fluorophore, nous allons pouvoir synthétiser les dérivés recherchés.

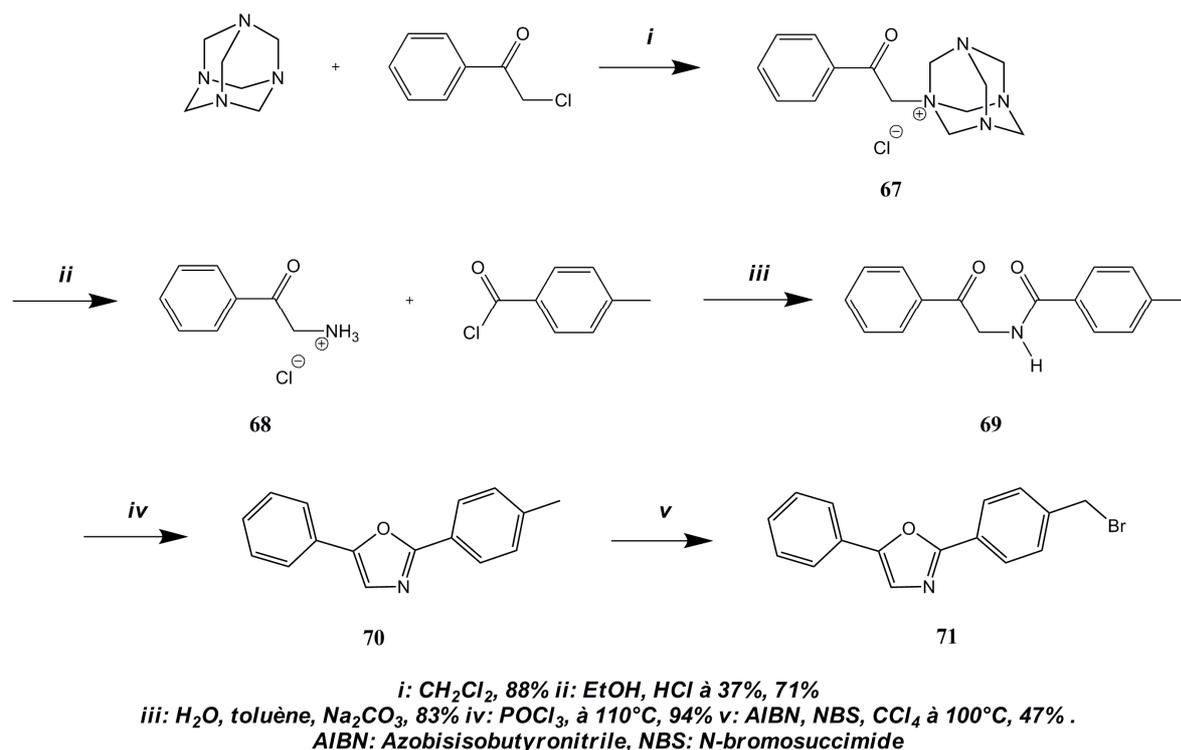


Figure I.2.1. Synthèse d'un dérivé oxazole **71** comme précurseur de matériaux scintillants

I.3. Les dérivés oxazole-phosphonium

I.3.1. Synthèse

Le dérivé oxazole-phosphonium (Ox-P) est obtenu par substitution nucléophile d'ordre 2 du dérivé fluorophore **71** par la tri-n-octylphosphine. Le composé final **72** est synthétisé quantitativement.

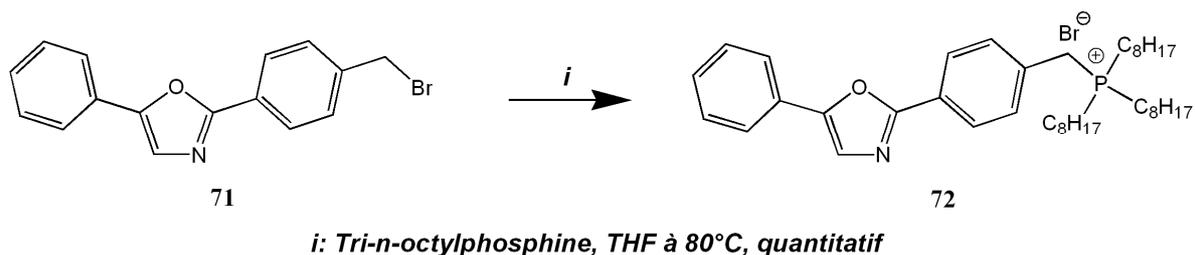


Figure I.3.1. Synthèse d'un dérivé bromure oxazole-phosphonium **72**

I.3.2. Métathèse anionique

Nous avons pu mettre en œuvre une réaction d'échange de l'ion bromure par des sels monochargés (PF_6^- et NTf_2^-) dans les mêmes conditions que la métathèse d'anions cyanométallates (cf. chapitre II partie 1.3). Dans ce cas précis, le dérivé phosphonium **72** est soluble dans l'éthanol, alors que le sel de potassium (PF_6^-) et de lithium (NTf_2^-) présentent une très grande solubilité dans l'eau. Les échanges d'anions s'effectuent par métathèse de l'ion bromure dans un mélange éthanol/eau (75 :25) dont la synthèse est décrite figure I.3.2. Au cours de ces échanges d'anions, on a observé la formation d'un précipité immédiatement après l'addition des sels. Les produits obtenus sont lavés à l'eau distillée et filtrés après 72 heures afin de les isoler avec des rendements supérieurs à 83% et une excellente pureté. Les réactions d'échanges anioniques sont totales et lorsque le rendement n'est pas quantitatif, cela indique uniquement une perte du produit final lors du processus de filtration et de séchage. Nous n'obtenons qu'un seul produit dans toutes les métathèses.

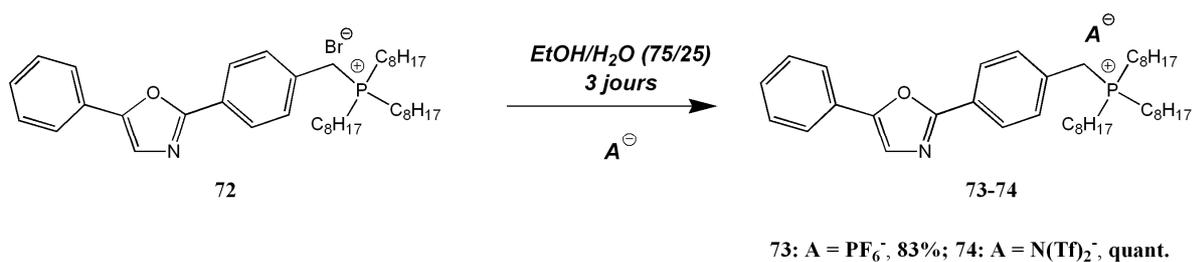


Figure I.3.2. Synthèse de dérivés oxazole-phosphonium par métathèse anionique

I.4. Les dérivés oxazole-ammonium

I.4.1. Synthèse

Le dérivé oxazole-ammonium (Ox-N) **75** est également obtenu par une réaction de

substitution nucléophile de type 2 du précurseur fluorophore **71** par la tri-*n*-octylamine avec un rendement de 91%.

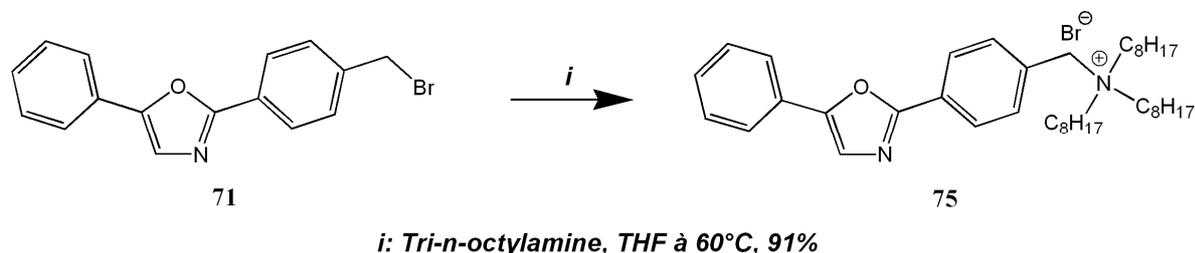


Figure I.4.1. Synthèse d'un dérivé bromure oxazole-ammonium **75**

I.4.2. Métathèse anionique

Le dérivé oxazole-ammonium **75** est soluble dans l'éthanol, alors que les sels de potassium et de lithium envisagés pour les échanges anioniques présentent une très grande solubilité dans l'eau. Nous avons alors pu mettre en œuvre une réaction d'échange de l'ion bromure par les anions monochargés (PF_6^- et NTf_2^-). Les échanges d'anions s'effectuent par métathèse de l'ion bromure dans un mélange éthanol/eau (75 :25) dont la synthèse est décrite figure I.4.2.

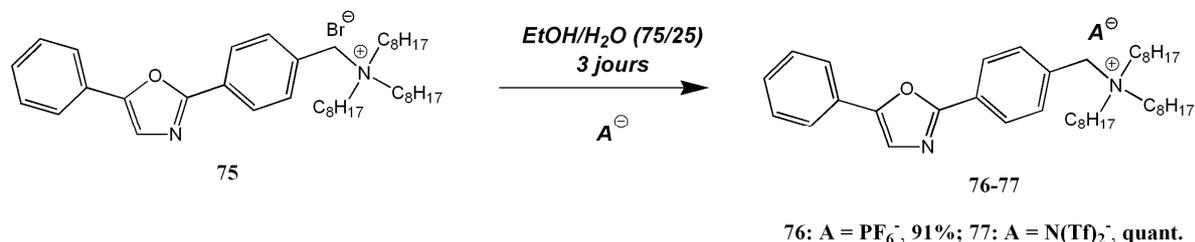


Figure I.4.2. Synthèse de dérivés oxazole-ammonium par métathèse anionique

I.5. Les dérivés oxazole-sulfonium

I.5.1. Synthèse

La méthode de synthèse utilisée précédemment pour obtenir les dérivés phosphonium et ammonium n'est pas applicable pour le dérivé sulfonium. En effet, la réaction de substitution est en équilibre constant, ce qui rend impossible la synthèse du produit désiré. Une solution consiste à déplacer l'équilibre dans le sens de formation du composé **78**. Nous devons ainsi ajouter à cette réaction de substitution nucléophile 2 de l'intermédiaire oxazole **71** par le di-*n*-octylsulfide, un sel qui va précipiter avec l'anion bromure. Le candidat choisi est le sel d' AgBF_4 qui va réagir

avec l'ion bromure pour former un précipité blanc de bromure d'argent, qui noircit à la lumière. Le dérivé oxazole-sulfonium (Ox-S) **78** est ainsi synthétisé avec 65% de rendement.

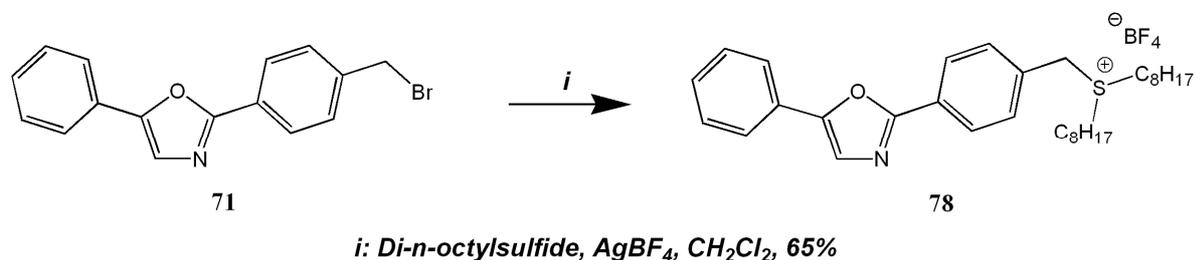


Figure I.5.1. Synthèse d'un dérivé tétrafluoroborate oxazole-sulfonium **78**

Le produit obtenu est instable à l'air et nous observons après quelques jours une coloration brun-noir. Cette sensibilité, associée à la difficulté de mise en œuvre de la réaction, nous a contraint à ne pas effectuer la synthèse des dérivés bromé et hexafluorophosphate.

I.6. Les dérivés oxazole-imidazolium

I.6.1. Synthèse

Cette dernière série de dérivés oxazole est en réalité la première série synthétisée dans le cadre d'un premier travail exploratoire sur la discrimination de nouvelles familles de molécules pour les rayonnements neutron et gamma. La synthèse a été effectuée par le Dr. Bouajila dont la description apparaît dans le brevet d'invention⁹ et ne sera donc pas détaillée dans cette thèse. Il est à noter que les rendements des dérivés oxazole-imidazolium (Ox-Im) **79** à **84** sont supérieurs à 90% quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle terminale.

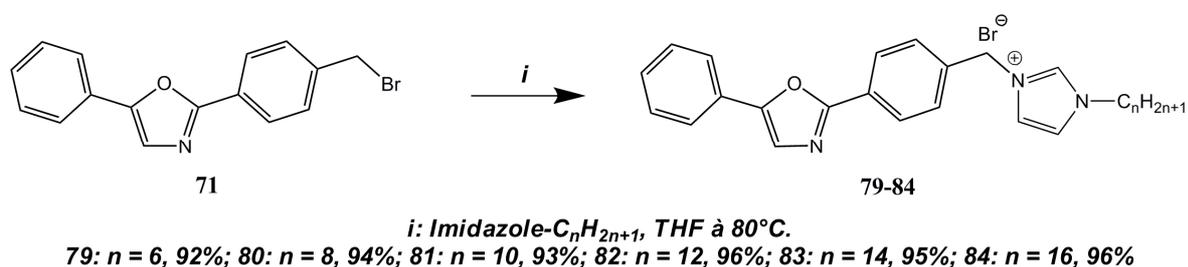


Figure I.6.1. Synthèse de dérivés bromure oxazole-imidazolium **79** à **84**

I.6.2. Métathèse anionique

La métathèse anionique apparaît également dans le brevet⁹ et ne sera pas non plus décrite.

Les schémas réactionnels sont toutefois indiqués afin de faciliter la compréhension de notre étude.

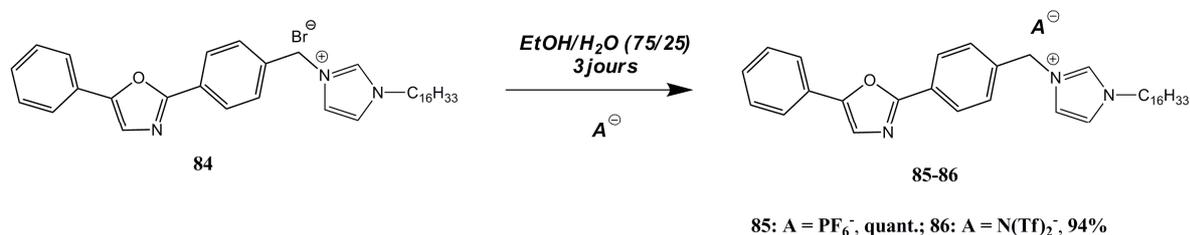


Figure I.6.2. Synthèse de dérivés oxazole-imidazolium par métathèse anionique

I.7. Conclusion

Dans un premier temps, nous avons effectué la synthèse d'une nouvelle famille de matériaux organiques contenant une unité oxazole reliée à différents cations de type imidazolium, phosphonium, ammonium et sulfonium. Dans un deuxième temps, nous avons fait varier la nature de l'anion, en changeant l'anion bromure de départ par des anions hexafluorophosphate, bis(trifluorométhylsulfonyle) amide ou même tétrafluoroborate. La famille de molécules obtenue combine à la fois les propriétés des liquides ioniques et de fluorescence. La partie suivante décrit les études physiques réalisées au laboratoire, en particulier l'étude résolue en temps à l'échelle nanoseconde de la fluorescence induite par des protons et gammas de 1 à 4 MeV au sein de nos liquides ioniques scintillants. Ce travail d'analyse a été réalisé dans le cadre des thèses de Mélodie Munier et de Thil Sohier actuellement effectuées à l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien de Strasbourg.

PARTIE II

Etude de la fluorescence de
dérivés oxazole résolue en temps

II.1. Introduction

Dans l'optique de ce travail de thèse, les premières expériences ont consisté à exciter des échantillons déjà connus dans le domaine de la scintillation organique grâce à des faisceaux pulsés de protons et alphas, d'énergie comprise entre 1 et 4 MeV, mais aussi grâce à des rayonnements gammas issus des sources telles que le ^{60}Co ou le ^{137}Cs . Les résultats ont ensuite été comparés aux théories et données existantes sur le sujet afin de valider les différents dispositifs expérimentaux mis en place au sein de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC) de Strasbourg. Nous avons ensuite étudié les réponses des différentes familles de scintillateurs à base de liquide ionique pour ces mêmes types de rayonnements. Dans cette partie, nous abordons le côté expérimental de notre étude.

II.1.1. Objectifs

L'objectif de l'étude expérimentale est de pouvoir étudier la fluorescence résolue en temps afin de nous permettre d'accéder à la cinétique de recombinaison des porteurs de charge au sein de ces matériaux. Pour cela, il sera nécessaire de bien définir l'observable qui est l'intensité de fluorescence liée à la vitesse de recombinaison. Cette étude sera menée pour des irradiations (protons, α) pulsés nanoseconde d'énergies comprises entre 1 et 4 MeV et des irradiations sous ^{60}Co (γ). Il est ainsi possible d'identifier la nature des particules interagissant dans le scintillateur, en comparant leurs déclins de fluorescence. En effet, dans les scintillateurs organiques, le peuplement des différents états participant à l'émission de lumière dépend de la particule incidente et notamment de son pouvoir ionisant. Les particules ayant un fort pouvoir ionisant, comme les ions, favorisent le peuplement des états triplets. Ainsi, le spectre de fluorescence aura une composante lente plus importante dans l'ordre décroissant : particules alphas, protons et photons γ .

II.1.2. Principe

L'intensité totale de luminescence qui est émise par un scintillateur est caractérisée par deux composantes convoluées l'une à l'autre ; une composante *prompte* [$I_p(t)$] ou dite *rapide* $I_{\text{rap}}(t)$ qui correspond à la désactivation radiative des molécules excitées directement dans un état singulet lors du passage des particules ionisantes ; une composante *différée* [$I_d(t)$] ou dite *lente* $I_{\text{lente}}(t)$ qui correspond à l'annihilation triplet-triplet qui mène à un état singulet.

L'importance relative de chaque composante varie en fonction de la nature du rayonnement incident. L'intensité résultante s'écrit de manière générale :

$$I(t,E) = I_p(t) \otimes I_d(t)$$

Elle est représentée par la courbe rouge sur la figure II.1.2. Le signal prompt est caractérisé par une intensité élevée de forme exponentielle et par une constante de temps de décroissance correspondant à la durée de vie du premier état fluorescent du scintillateur ; il s'agit de la composante rapide (figure II.1.2 - courbe noire). Le signal différé est beaucoup moins intense que le signal prompt et décroît plus lentement selon une loi de puissance (figure II.1.2 - courbe verte).

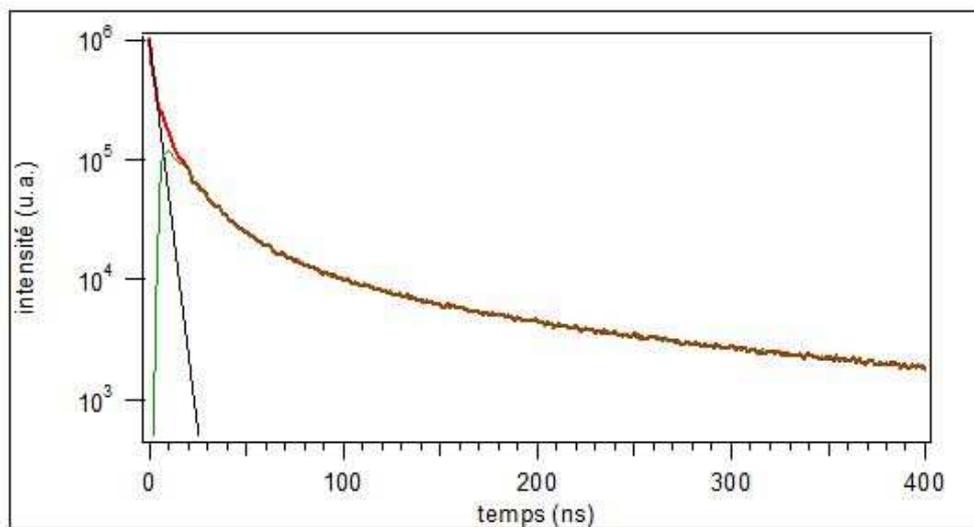


Figure II.1.2. Intensité de fluorescence émise (observable expérimentale - courbe rouge). Composante rapide (courbe noire) et composante lente (courbe verte) du composé Ox-Im- $C_{16}H_{33}-Br^-$ excité avec des protons de 1 MeV

La figure II.1.2 est un graphique type obtenu après irradiations protons d'un liquide ionique. Les intégrales de la composante rapide sont mesurées sur une fenêtre comprise entre [0 et 10] ns, et celles de la composante lente entre [30 et 400] ns. Les intégrales de la composante rapide sont normalisées à un million de coups. La composante rapide présente une décroissance constante quels que soient la gamme d'énergie ou le type d'irradiation.

II.1.3. Dispositif et protocole expérimental – excitations par des protons

La technique expérimentale utilisée pour suivre l'évolution de la fluorescence dans le temps après une excitation produite par un faisceau d'ions (figure II.1.3) se compose principalement d'une source d'ions, d'un accélérateur de particules, d'un générateur d'impulsions nanosecondes

et d'un photomultiplicateur.

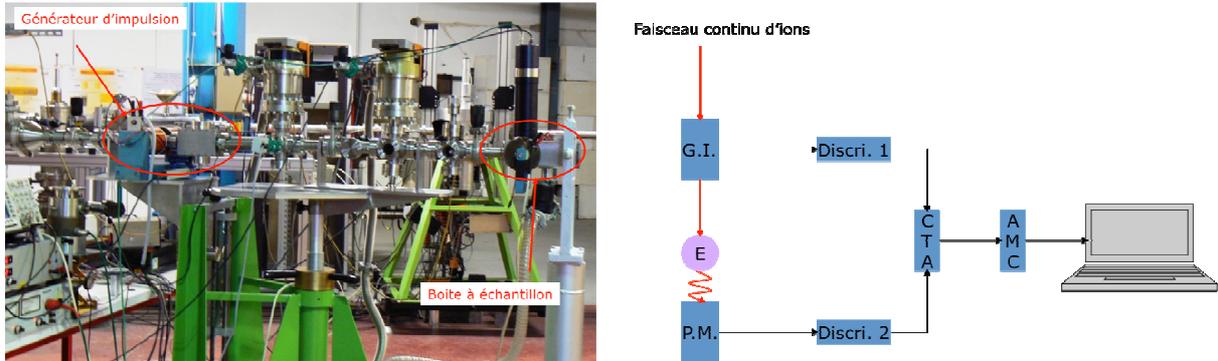


Figure II.1.3. Dispositif expérimental d'irradiations de particules chargées (gauche) et sa représentation schématique (droite). G.I. : générateur d'impulsion, P.M. : photomultiplicateur, Discri. : discriminateur, CTA : convertisseur temps amplitude, AMC : analyseur multicanaux, E : échantillon

II.1.3.a. L'accélérateur de particules

Les échantillons étudiés sont excités par les faisceaux d'ions produits par l'accélérateur de particules 4 MV, de type *Van de Graaf Tandem* (Figure II.1.3.a), de l'Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes de Strasbourg (*InESS-UMR 7163*). Il s'agit d'un accélérateur électrostatique, constitué principalement d'un générateur de haute tension, d'un terminal et d'un tube sous vide.

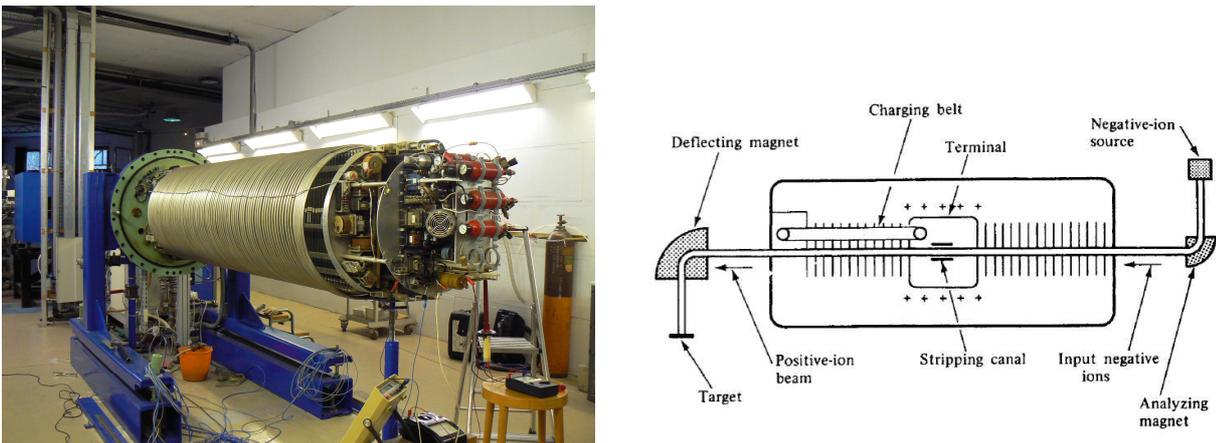


Figure II.1.3.a. Accélérateur 4MV de type *Van de Graaf* du laboratoire de l'InEss (gauche) et son schéma (droite)

Une source de particules (H, He) placée dans un tube accélérateur sous vide est ionisée par une électrode appliquant une haute tension. Une courroie tournante en matériau isolant crée une

différence de potentiel entre la cuve de l'accélérateur et le terminal. La cuve est alors mise au potentiel de la masse et remplie d'un gaz isolant (du SF_6), lequel permet d'éviter les décharges entre le terminal et les parois de la cuve. Les ions issus de la source sont transportés par la courroie au niveau du terminal où ils sont arrachés et déposés sur le matériau conducteur du terminal. Les particules chargées sont ensuite accélérées par application d'une très haute tension électrostatique (plusieurs mégavolts). Le faisceau d'ions est obtenu en focalisant les particules à l'aide d'un quadripôle électrostatique et des bobines magnétiques, ce qui nous permet d'obtenir des faisceaux de particules chargées, notamment des protons, dans une gamme d'énergie allant de 1MeV à 4MeV.

II.1.3.b. Le générateur d'impulsion et lampe à décharge dans l'hydrogène¹⁰

Le fonctionnement du générateur d'impulsion¹¹ est basé sur le principe d'une déflexion périodique rapide d'un faisceau statique, ceci devant une fente de sortie fixe. Le faisceau incident est dévié en permanence par un champ magnétique B . L'application d'un champ électrique E va alors modifier la trajectoire du faisceau afin que celui-ci balaye une fente fine, permettant une irradiation périodique de l'échantillon (Figure II.1.3.c). Une lampe à décharge d'hydrogène va permettre de générer un champ électrique impulsionnel de quelques kV/ns.

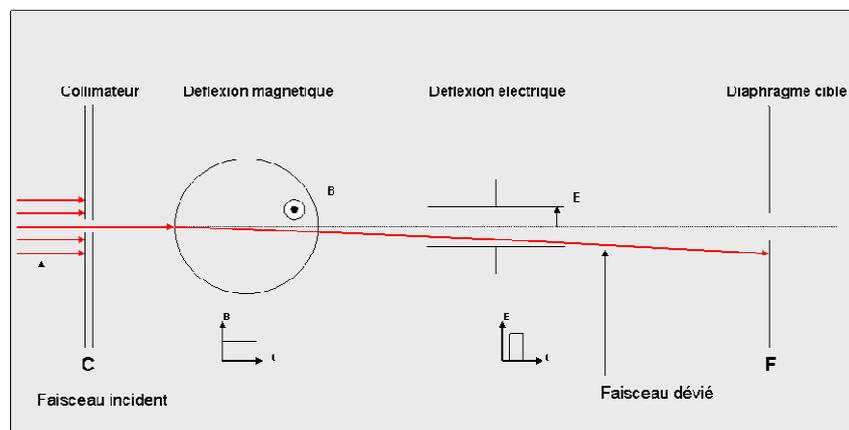


Figure II.1.3.b. Principe de fonctionnement du générateur à impulsion

L'intensité de fluorescence observée est en fait un produit de convolution entre trois fonctions : la fonction d'excitation de l'échantillon, $S(t)$, la fonction de réponse de la chaîne de mesure, $h(t)$, et l'observable intensité de fluorescence, $I(t)$, tel que :

$$I_{obs}(t) = S(t) \otimes h(t) \otimes I(t)$$

En choisissant une fonction d'excitation plus rapide que l'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence, on va pouvoir considérer l'excitation comme impulsionnelle et sans effet sur l'intensité de fluorescence mesurée (réponse naturelle). Dans notre cas, l'intensité de fluorescence se situe sur une échelle de temps allant de la nanoseconde à la microseconde. Le système de lampe flash nous permet d'obtenir un faisceau pulsé dont la largeur temporelle est de l'ordre de 1ns. De plus, la résolution d'analyse des systèmes électroniques est inférieure à la nanoseconde, la mesure ne sera donc pas perturbée par la chaîne de mesure. On peut alors considérer que :

$$I_{obs}(t) \approx I(t) \text{ pour } t > 1ns$$

La lampe flash est constituée de deux électrodes dont la distance de séparation nous permet d'ajuster la fréquence de répétition des impulsions d'une dizaine de *kHz* à une centaine de *kHz*, ce qui correspond à des plages d'analyse de nos échantillons allant de la dizaine à la centaine de microsecondes. Cette technique a été mise au point par Voltz et Klein¹² afin d'étudier des déclin de luminescence dans un domaine temporel allant de la nanoseconde à la microseconde.

II.1.3.c. Le photomultiplicateur

Nous nous sommes placés en régime de comptage de photon unique afin d'assurer un fonctionnement stationnaire du photomultiplicateur. Dans la pratique, la réponse d'un photomultiplicateur n'est pas linéaire avec l'éclairement. En effet, lors d'un fort éclairage, on court le risque que deux photons, voire trois ou plus, arrivant au même instant au détecteur, soient comptabilisés comme un photon. Ceci minimisera l'importance d'une forte intensité devant une faible et aura pour effet de distordre la courbe de déclin de fluorescence obtenue. L'entrée du photomultiplicateur est alors diaphragmée. Dans notre cas il s'agit d'un photomultiplicateur Hamamatsu R-3235 dont la sensibilité spectrale se situe dans l'ultra-violet, c'est à dire dans la gamme de longueurs d'ondes émises par nos échantillons.

II.1.3.c. Méthode du photon unique corrélé en temps

La connaissance de l'évolution temporelle de la fluorescence, après excitation, apporte des informations très précieuses sur les processus physiques, physico-chimiques et chimiques. Nous avons choisi une technique résolue en temps afin de déterminer, entre autres, les constantes de temps de fluorescence caractérisant la réponse impulsionnelle de nos échantillons. L'acquisition

des courbes de déclin de fluorescence par comptage monophotonique repose sur l'idée que la distribution des probabilités d'émission d'un seul photon, après excitation, reproduit la véritable distribution de l'intensité en fonction du temps de tous les photons émis. En échantillonnant l'émission monophotonique produite par un très grand nombre d'excitations, l'expérience permet de reconstruire cette distribution de probabilités.

Le générateur d'impulsion délivre une impulsion nanoseconde de particules associée à une impulsion électrique synchrone. Le signal électrique qui passe par le discriminateur 1 est dirigé sur l'entrée d'un convertisseur temps-amplitude (CTA), qui commence alors à charger un condensateur. Dans le même temps, l'impulsion de protons excite l'échantillon qui se désexcite en émettant des photons de fluorescence. Dans les conditions où un seul photon est enregistré, après chaque excitation sur un photomultiplicateur à fort gain, on dirige le signal électrique ainsi produit sur l'entrée du convertisseur après être passé par le discriminateur 2. Ceci a pour effet de stopper la charge du condensateur. L'impulsion émise par le convertisseur a une hauteur proportionnelle au temps écoulé entre les signaux. Cet "événement" est alors stocké dans un analyseur multicanaux à l'adresse correspondant à la hauteur de l'impulsion du convertisseur. Cette expérience, répétée un grand nombre de fois, permet de reconstituer l'intensité de luminescence en fonction du temps.

II.1.4. Dispositif et protocole expérimental¹³ - excitations par des rayonnements γ

La technique expérimentale utilisée pour suivre l'évolution de la fluorescence dans le temps après une excitation produite par un faisceau de photons (figure II.1.4) se compose principalement d'une source de Cobalt 60 et de deux photomultiplicateurs.

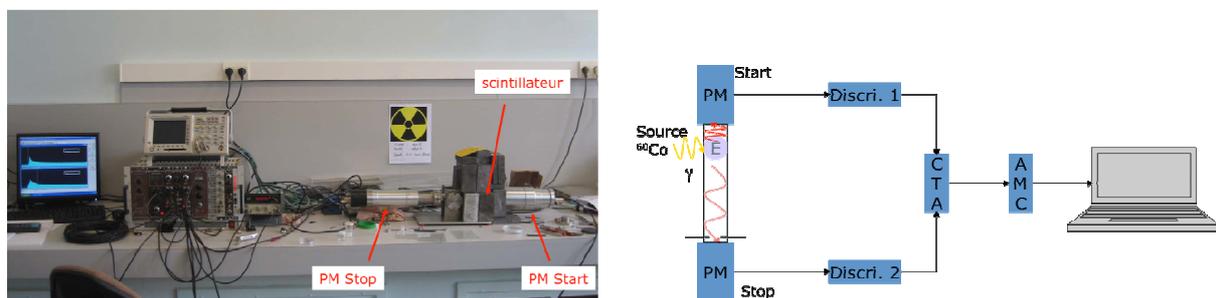


Figure II.1.4. Dispositif expérimental d'irradiations de photons (gauche) et sa représentation schématique (droite). PM : photomultiplicateur, Discri. : discriminateur, CTA : convertisseur temps amplitude, AMC : analyseur multicanaux, E : échantillon

II.1.4.a. Source d'excitation et scintillateur

Les contraintes inhérentes à cette expérience reposent sur le fait que nous « reconstruisons » le déclin de fluorescence de manière statistique. Cela nous oblige à produire un maximum d'évènements afin que le temps d'acquisition soit le plus court possible, en tenant compte de la masse du scintillateur ainsi que de son écartement à la source. En effet, la faible masse de scintillateur utilisé (de l'ordre de 0.5g) nous oblige à utiliser des sources radioactives à l'activité relativement élevée (de l'ordre de 100 μ Ci). De plus, le fait que le scintillateur soit opaque ou transparent aux photons de fluorescence va introduire une contrainte supplémentaire quant au rendement global de celui-ci. De manière générale, une acquisition complète s'effectue sur 24h et l'on estime qu'un stockage de 1 million d'évènements est nécessaire pour reconstruire la courbe de décroissance de manière satisfaisante. La source excitatrice utilisée est du Cobalt 60, le rayonnement gamma émis par celle-ci possède deux énergies caractéristiques (1173 et 1332 keV). De plus, la section efficace d'interaction ne varie pas de manière notable entre 500 et 1200 keV. L'échantillon se trouve dans une chambre opaque à la lumière du jour afin que les photomultiplicateurs ne voient que les photons émis par le scintillateur. Un guide de lumière est placé au sein de cette chambre afin de maximiser la collection de lumière. Le fait que les PM « start » et « stop » ne soient pas placés de manière équidistante par rapport au scintillateur est dû aux contraintes engendrées par l'utilisation de la méthode du photon unique corrélé en temps (cf. paragraphe II.1.3.e).

II.1.4.b. Méthode du photon unique corrélé en temps

La méthode, que l'on a expliquée précédemment, permet de reconstruire la distribution de probabilités d'émission d'un photon. En partant de cette idée plusieurs contraintes apparaissent. Tout d'abord, il nous faut un départ à notre chronomètre qui reflète le début de notre fluorescence et surtout, le photon représentant notre arrêt du chronomètre doit être unique afin de bien représenter une distribution de probabilité de tous les photons. C'est pour cette raison que les deux photomultiplicateurs ne sont pas placés de manière symétrique par rapport au scintillateur. Un photomultiplicateur « start » est placé de manière à détecter le maximum d'évènements ayant lieu dans le scintillateur, il détecte donc l'ensemble de l'émission de fluorescence de celui-ci. A contrario le photomultiplicateur stop ne doit voir qu'un seul photon issu de la fluorescence c'est pour cette raison qu'on l'éloigne et qu'on le diaphragme.

II.1.5. Mise en forme du matériau

Les irradiations de nos composés sont effectuées sur des matériaux qui ont été préalablement conditionnés pour ces études. Pour ce faire, nous utilisons une feuille de tantale d'une surface de 1 cm^2 et d'une épaisseur de 25 microns, sur laquelle nous déposons, de manière homogène, notre matériau à étudier. Le tantale est employé dans cette expérience car il est inerte au rayonnement protons, neutrons, gammas et n'émet pas de fluorescence. Le dépôt de notre matériau doit être le plus mince possible, car plus la couche est faible, plus la perte d'énergie sera constante. Ainsi, nous déposons quelques milligrammes de notre composé que l'on fait fondre et que l'on répartit uniformément à la surface de la feuille de tantale dans le but d'avoir une épaisseur de couche inférieure à 25 microns.

II.2. Irradiations des scintillateurs

II.2.1. Etude de la luminescence

La quantité de lumière mais également la longueur d'onde de l'énergie absorbée et réémise par un matériau, dépendent du fluorophore et de son environnement chimique. Cette molécule fluorescente présente deux spectres caractéristiques en UV-visible: un spectre d'absorption et un spectre d'émission.

II.2.1.a. Absorption UV-visible

Des spectres d'absorption en UV-visible ont été réalisés pour des liquides ioniques à base d'imidazolium, phosphonium et ammonium dans une solution de concentration $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane. Lorsque l'on fait varier la nature de l'anion, nous observons des spectres identiques pour chaque famille de cations. Nous avons donc utilisé le même anion (PF_6^-) afin de pouvoir comparer les spectres d'absorption des différents dérivés cationiques.

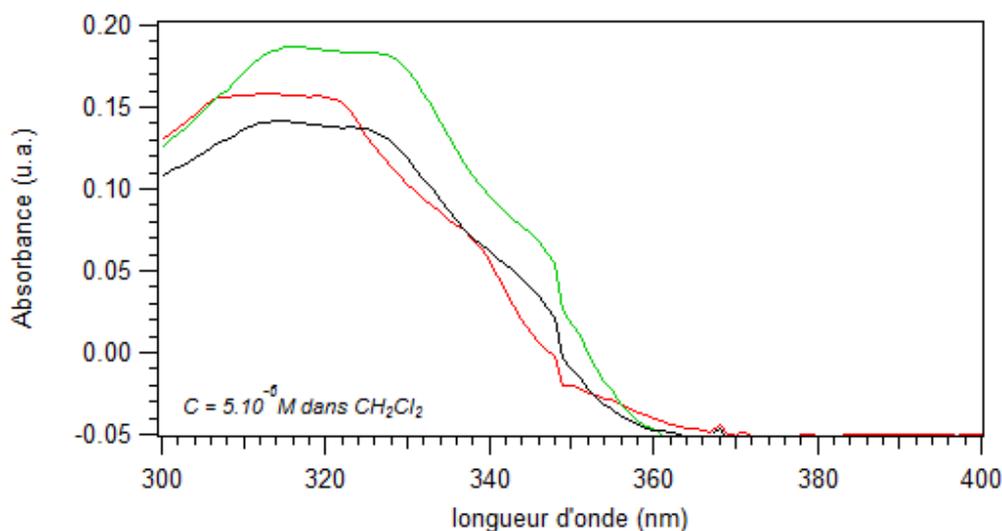


Figure II.2.1.a. Spectres d'absorption des scintillateurs Ox-Im-C₁₆-PF₆⁻ (noir), Ox-P-PF₆⁻ (vert) et Ox-N-PF₆⁻ (rouge) en solution à 5.10⁻⁶ mol.L⁻¹ dans le dichlorométhane

L'analyse des résultats (figure II.2.1.a) montre un léger décalage au niveau du maximum d'absorption en fonction du cation, avec une absorbance qui est plus importante pour le dérivé à base de phosphonium, puis d'ammonium et enfin d'imidazolium. Après avoir effectué les spectres en absorption nous avons effectué les spectres en émission.

II.2.1.b. Spectrofluorimétrie et rendement de fluorescence relatif

Les spectres d'émission ont été réalisés par spectrofluorimétrie de nos dérivés précédemment utilisés, avec une excitation d'environ 317 nm qui correspond à la longueur d'ondes d'absorption maximale des composés Ox-Im-C₁₆-PF₆⁻, Ox-P-PF₆⁻ et Ox-N-PF₆⁻. Les résultats obtenus (figure II.2.1.b) nous montrent une nette différence d'intensité d'émission de fluorescence en fonction du cation avec, par ordre décroissant d'émission, les cations phosphonium, imidazolium puis ammonium.

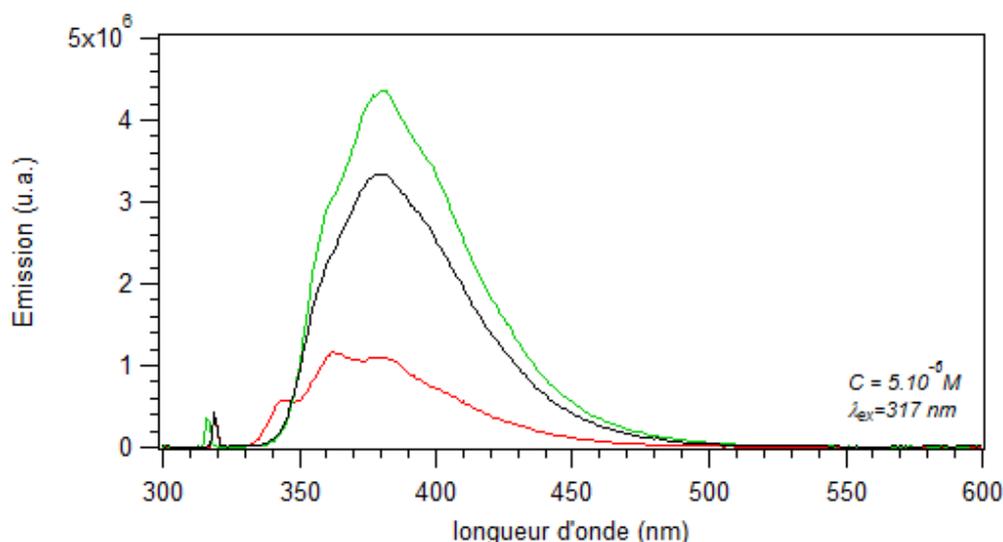


Figure II.2.1.b. Spectres d'émission des scintillateurs imidazolium- $C_{16}PF_6^-$ (noir), phosphonium- PF_6^- (vert), ammonium- PF_6^- (rouge) en solution à $5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane à une longueur d'onde d'excitation de 317 nm

La longueur d'onde d'émission des scintillateurs est relativement proche des longueurs d'ondes correspondant à la gamme d'efficacité maximale des photomultiplicateurs en général (autour de 400 nm). Cette propriété est un avantage non négligeable pour un détecteur puisqu'on aura une production maximale d'électrons au niveau de la photocathode et donc une sensibilité de détection maximale. Dans un deuxième temps, nous avons mesuré les rendements relatifs de fluorescence de nos différents cations. Les analyses en absorption et en émission ont permis de définir un rendement de fluorescence relatif (Φ_R) par rapport à l'anthracène. Le tableau II.2.1.b présente les données pour des liquides ioniques scintillants par rapport à celui de l'anthracène dans une solution de dichlorométhane.

Molécules	Φ_R
Ox-Im- $C_{16}H_{33}-PF_6^-$	13,7
Ox-Im- $C_{16}H_{33}-Tf_2N^-$	16,9
Ox-P(C_8H_{17}) $_3-PF_6^-$	10,5
Ox-N(C_8H_{17}) $_3-Br^-$	4,7
Ox-N(C_8H_{17}) $_3-PF_6^-$	4,9
Oxazole- Br^-	1,1

Tableau II.2.1.b. Rendement de fluorescence des liquides ioniques scintillants

Les scintillateurs à base d'imidazolium et de phosphonium ont les rendements les plus élevés alors que ceux à base d'ammonium sont nettement inférieurs. Le sulfonium n'apparaît pas

car il présente un rendement très faible.

II.2.2. Influence du cation sur la composante de la lente

Dans cette première expérience nous avons étudié divers composés, avec une partie cationique différente, afin d'en étudier l'influence sur le déclin de fluorescence. Les candidats sélectionnés pour cette étude sont les dérivés oxazole-imidazolium (Ox-Im-PF_6^-), oxazole-phosphonium (Ox-P-PF_6^-), oxazole-ammonium (Ox-N-PF_6^-) et oxazole-sulfonium (Ox-S-BF_4^-). La figure II.2.2.a montre le déclin de fluorescence de différents cations pour des irradiations de protons de 2 MeV, à l'exception du sulfonium. Il n'est pas représenté car les fluctuations sont très importantes et sa fluorescence est extrêmement faible, ce qui se traduit par l'absence de lente. Nous recherchons ainsi à déterminer, par cette comparaison entre cation, le composé qui a la composante lente la plus importante.

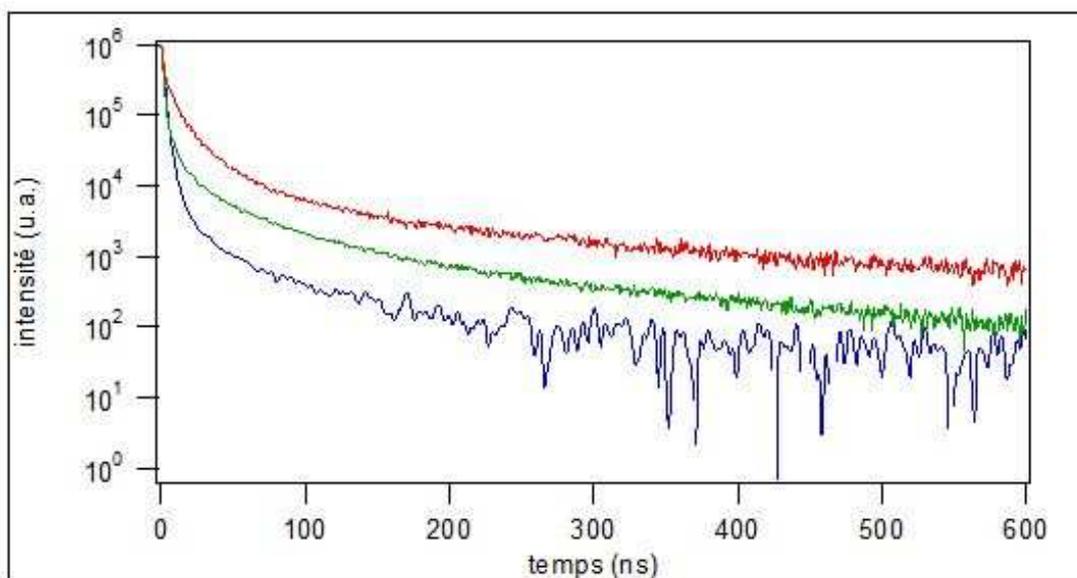


Figure II.2.2.a. Déclins de fluorescence des cations $[\text{Ox-Im}]\text{-C}_{16}\text{-PF}_6^-$ (rouge), $[\text{Ox-P}]\text{-PF}_6^-$ (vert), $[\text{Ox-N}]\text{-PF}_6^-$ (bleu) pour des irradiations de protons de 2 MeV

Après intégration de la rapide (0 et 10 ns) et de la lente (30 et 400 ns) que l'on peut observer figure II.2.2.a, nous constatons bien l'influence du cation sur le déclin de fluorescence de nos composés. En effet, seule la différence entre les parties cationiques des scintillateurs à base d'imidazolium, de phosphonium et d'ammonium permet d'expliquer la variation de fluorescence entre ces matériaux. Nous pouvons ainsi déterminer le composé qui a la composante lente la plus importante et qui se trouve être le dérivé imidazolium, suivi du phosphonium et

enfin de l'ammonium.

La discrimination en énergie d'un matériau se base à la fois sur l'étude du rapport Lente/Rapide (L/R) et sur le rendement de fluorescence, ceci pour différents types de rayonnement. Plus le rapport L/R est grand, plus la discrimination est importante. Si ce rapport est trop faible il n'y a pas de discrimination comme dans le cas du sulfonium ou de l'ammonium (figure II.2.2.b).

QuickTime™ et un
décompresseur
sont requis pour visionner cette image.

Figure II.2.2.b. Evolution des composante Lente/Rapide avec l'énergie des protons, pour les scintillateurs [Ox-Im]-noir, [Ox-P]-vert, [Ox-N]-bleu et [S]-rouge à base de PF_6^- et pour des intégrations de la lente entre 0 et 10 ns et des intégrations de la rapide entre 30 et 400 ns

Les différences de rapport L/R sont dues à la différence de dépôt d'énergie induite par les différentes énergies d'irradiation de protons. Le dépôt le plus important est effectué pour une irradiation de 1 MeV car l'ensemble des protons, qui ne peuvent parcourir une distance supérieure à 20 microns, s'arrêtent dans le matériau. L'ionisation et la lente seront ainsi plus importantes.

Il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux de J.F. Wishart et coll.¹⁴. En 2007, après des études en radiolyse pulsée de liquides ioniques différents des nôtres, ils observent des comportements distincts, notamment la formation de radicaux au niveau de la chaîne alkyle terminale pour les cations phosphonium, ammonium et pyrrolidinium mais pas pour l'imidazolium. Bien que les noyaux aromatiques soient connus pour absorber l'énergie

d'irradiations et relaxer de façon non dissociative, ils notent la formation d'un cation diradical ($C^{\bullet 2+}$) extrêmement réactif qui va interagir avec l'anion voisin le plus proche soit par un échange de protons (déprotonation-protonation) soit par un transfert de charge. L'échange de protons est toutefois moins important pour les cations imidazolium (peut être également pour d'autres cations aromatiques tel le cation pyridinium).

En conclusion, il apparaît que seule la famille des dérivés à base d'imidazolium parmi les quatre scintillateurs est intéressante pour la suite de notre étude. Cette famille, qui a le rapport L/R le plus important, fera l'objet d'études plus poussées.

Une étude par diffraction des rayons X sur monocristal de la molécule d'oxazole-imidazolium- $C_{16}-Br^-$ (travail du Dr. Bouajila) a été réalisée (figure II.2.2.c). On remarque que chaque anion se situe en face d'une unité imidazolium, ce qui peut appuyer un peu plus l'idée de l'existence d'un transfert de charge.

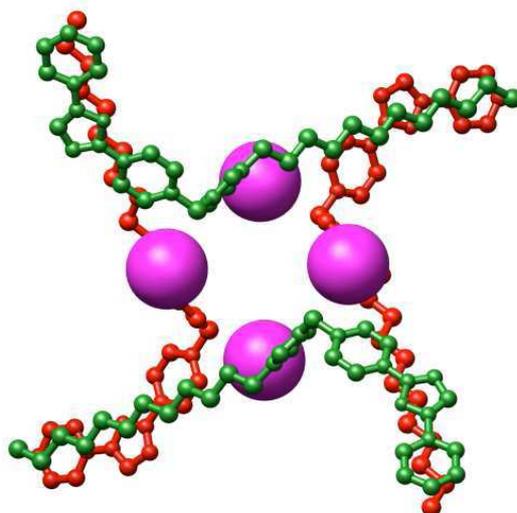


Figure II.2.2.c. Empilement des molécules d'Oxazole-Imidazolium- $C_{16}-Br^-$ dans la structure cristalline de **84**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté. Les atomes de brome sont représentés sous forme de grandes sphères violettes. Les autres atomes (C, N, O) sont représentés sous forme de petites sphères rouge ou verte.

II.2.3. Influence de l'anion sur la composante lente

Les dérivés oxazole-imidazolium sont les scintillateurs qui discriminent le plus parmi nos quatre familles et ont été choisis pour étudier l'influence de l'anion sur les déclin de fluorescence. Nous pourrions ainsi déterminer le couple anion/cation le plus efficace pour la discrimination de rayonnements neutron/ γ .

Par soucis de clarté, nous présentons pour chaque anion un graphique avec les déclin de fluorescence pour des irradiations alphas (en vert), protons (en rouge) de 2 MeV et gammas (en bleu) - ^{60}Co . L'allure des courbes est identique à celle que l'on a pu observer précédemment. Le déclin par irradiation de rayonnement gamma n'est quasiment pas influencé par la variation d'anions. Par contre on observe très nettement une différence pour les déclin par irradiations alphas et protons. Ainsi, c'est l'utilisation du cation hexafluorophosphate qui permet d'avoir la composante lente la plus importante, suivi du cation bromure et pour finir du cation bis(trifluorométhylsulfonyle) amide. L'autre point marquant est l'existence d'une nette différence de déclin de fluorescence entre chaque type de rayonnements pour l'anion hexafluorophosphate. En effet, pour les deux autres anions il y a peu d'écart entre les déclin par irradiations alphas et protons.

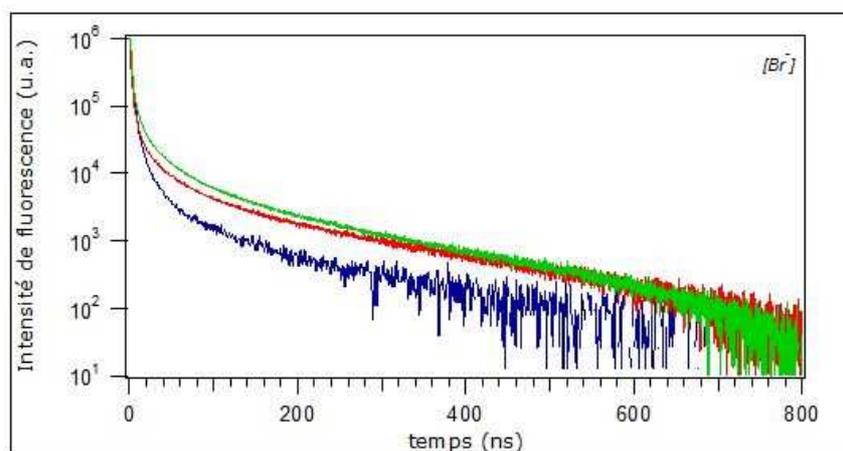


Figure II.2.3.a. Déclin en alpha (vert) 2 MeV, proton (rouge) 2 MeV et gamma (bleu) ^{60}Co de $[\text{Im}]-\text{Br}^-$

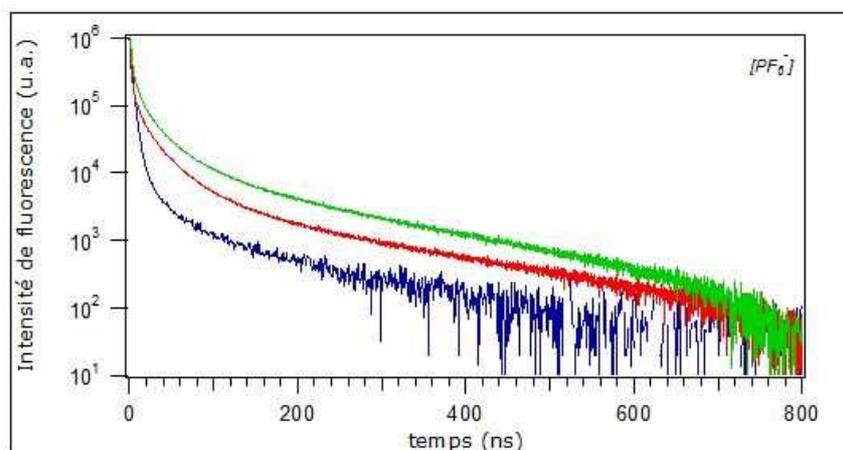


Figure II.2.3.b. Déclin en alpha (vert) 2 MeV, proton (rouge) 2 MeV et gamma (bleu) ^{60}Co de $[\text{Im}]-\text{PF}_6^-$

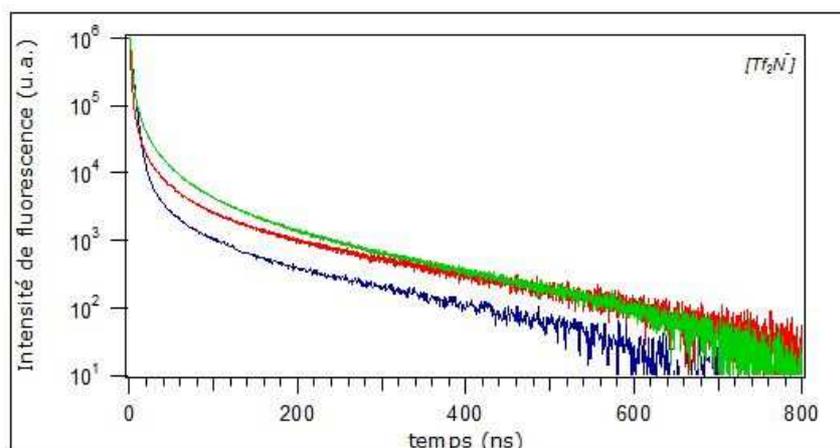


Figure II.1.3.c. Déclins en alpha (vert) 2 MeV, proton (rouge) 2 MeV et gamma (bleu) ^{60}Co de $[\text{Im}]-\text{N}(\text{Tf})_2^-$

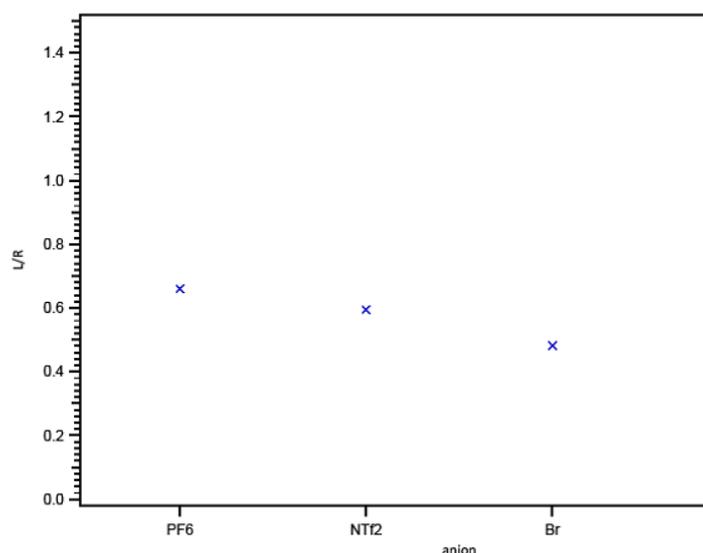


Figure II.2.3.d. Evolution des composantes Lente/Rapide avec l'anion, pour un scintillateur $[\text{Imidazolium-oxazole}]$ pour une irradiation proton d'énergie de 2MeV

Cette dernière figure (figure II.2.3.d) représente les rapports L/R pour une irradiation protons de 2 MeV et confirme nos observations précédentes. Les scintillateurs à base d'imidazolium et d'hexafluorophosphate présentent une lente plus importante que pour les autres anions. Nous pouvons ainsi en conclure que le meilleur candidat pour la discrimination de rayonnement ionisant est le dérivé oxazole-imidazolium hexafluorophosphate.

Si l'on compare ces résultats avec les études de radiolyse faites par J.F. Wishart^{14,15}, P. Moisy¹⁶⁻¹⁸ ou encore P. Neta¹⁹, nous constatons une légère influence de l'anion sur la dégradation de cations après irradiation. Pour des cations aliphatiques, il semble que l'influence de l'anion

$N(Tf)_2^-$ soit moins importante que celle de l'anion PF_6^- . Il a été déterminé qu'après irradiation nous observons la fragmentation des anions avec la formation de radicaux. $N(Tf)_2^-$ donne le radical $\bullet CF_3$, alors que PF_6^- donne le radical $\bullet F$, et Br^- donne le radical $\bullet Br$. C'est sans doute la nature même des radicaux formés qui est à l'origine de la différence de comportement des déclin de fluorescence.

II.2.4. Influence de la longueur de la chaîne alkyle

Après avoir réussi à identifier le couple cation/anion le plus approprié pour obtenir les propriétés de discrimination que l'on recherche, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur le déclin de fluorescence de la famille des oxazole-imidazolium. Nous avons ainsi fait varier la longueur de la chaîne aliphatique terminale reliée au cation imidazolium pour des valeurs de n de 16, 14, 12, 10, 8, 6 et 1, avec la longueur de l'espaceur flexible égale à C_nH_{2n+1} (figure II.2.4). Pour $n=6$, il n'y a pas eu d'étude de faite car le composé est trop hygroscopique pour pouvoir être déposé en couche de 25 microns.

La composante lente de ces scintillateurs montre que l'on n'a pas d'effet de longueur de chaîne sur le déclin de fluorescence de nos molécules. Il est à noter que Wishart et Coll. montrent qu'il y a préférentiellement formation de radicaux terminaux quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle. Ce résultat, observé pour des cations aliphatiques, montre que la variation de cette longueur n'est pas déterminante dans le cas de cation phosphonium ou ammonium.

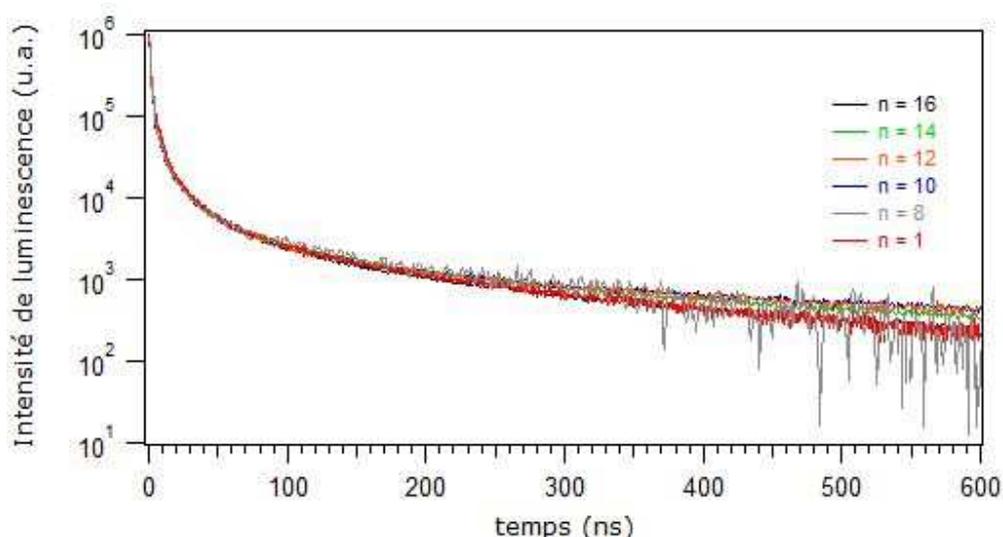


Figure II.2.4. Déclin de fluorescence de l'Imidazolium- C_n - PF_6^- (avec $n=1, 8, 10, 12, 14, 16$) pour des irradiations de protons de 2 MeV.

II.3. Conclusion

L'étude expérimentale des réponses sous irradiation de molécules organiques scintillantes pour la détection d'un rayonnement nucléaire vous a été présentée dans ce chapitre. Nous avons mis en œuvre une méthode originale pour les études de la fluorescence de nos matériaux qui consiste à mesurer l'intensité de fluorescence émise en fonction du temps.

Cette technique a ainsi permis d'étudier des liquides ioniques excités par des faisceaux proton, alpha de 2 MeV et gamma ^{60}Co . L'analyse des courbes de déclin de fluorescence nous a permis d'identifier très clairement une famille de molécules cibles qu'est celle des dérivés oxazole-imidazolium/ PF_6^- . L'intensité de scintillation de ces molécules montre leur potentiel d'application comme détecteurs pour la discrimination neutron-gamma dans un faisceau comportant les deux rayonnements.

Effectivement, une méthode amenant à connaître directement la nature de la particule ayant interagi dans le scintillateur consiste à intégrer le signal électronique, avec des fenêtres de temps ne prenant en compte que la composante différée, à la sortie d'un PM couplé au scintillateur. Comme le signal électrique du PM est proportionnel aux nombres de photons captés par la photocathode, il est en quelque sorte « l'image directe » du déclin de fluorescence. La différence de rapport entre la charge totale (Q_{tot}) et la charge due à l'intensité différée (Q_{lent}) entre les neutrons et les gammas se verra de manière directe.

Ce travail exploratoire nous a permis, lors de la collaboration au sein de l'IPHC avec Louise Stuttge (ANR Neutromania), de mesurer es rapports en temps réel sur l'impulsion électronique à la sortie du PM. L'analyse en forme du signal émis par le photomultiplicateur a été réalisée de la même manière que pour le multidétecteur existant DEMON et sa réponse a été comparée aux performances de ce détecteur. La figure II.3 montre les résultats obtenus pour un échantillon du composé Ox-Im- $\text{C}_{16}\text{-PF}_6^-$ d'une épaisseur de 5 mm et d'un diamètre de 1 cm. Il a été irradié par une source de neutrons (AmBe) et de γ (^{22}Na). Lorsque l'échantillon est irradié par des neutrons on voit clairement la branche des neutrons qui se différencie de celle des γ . Les deux branches du spectre ne sont pas totalement visibles jusqu'au bout. Ceci est dû à l'absence de transparence des échantillons que nous compensons par une faible épaisseur de l'échantillon. Les premiers résultats obtenus sont prometteurs, ils ouvrent la perspective d'un nouveau scintillateur solide permettant la discrimination neutron-gamma.

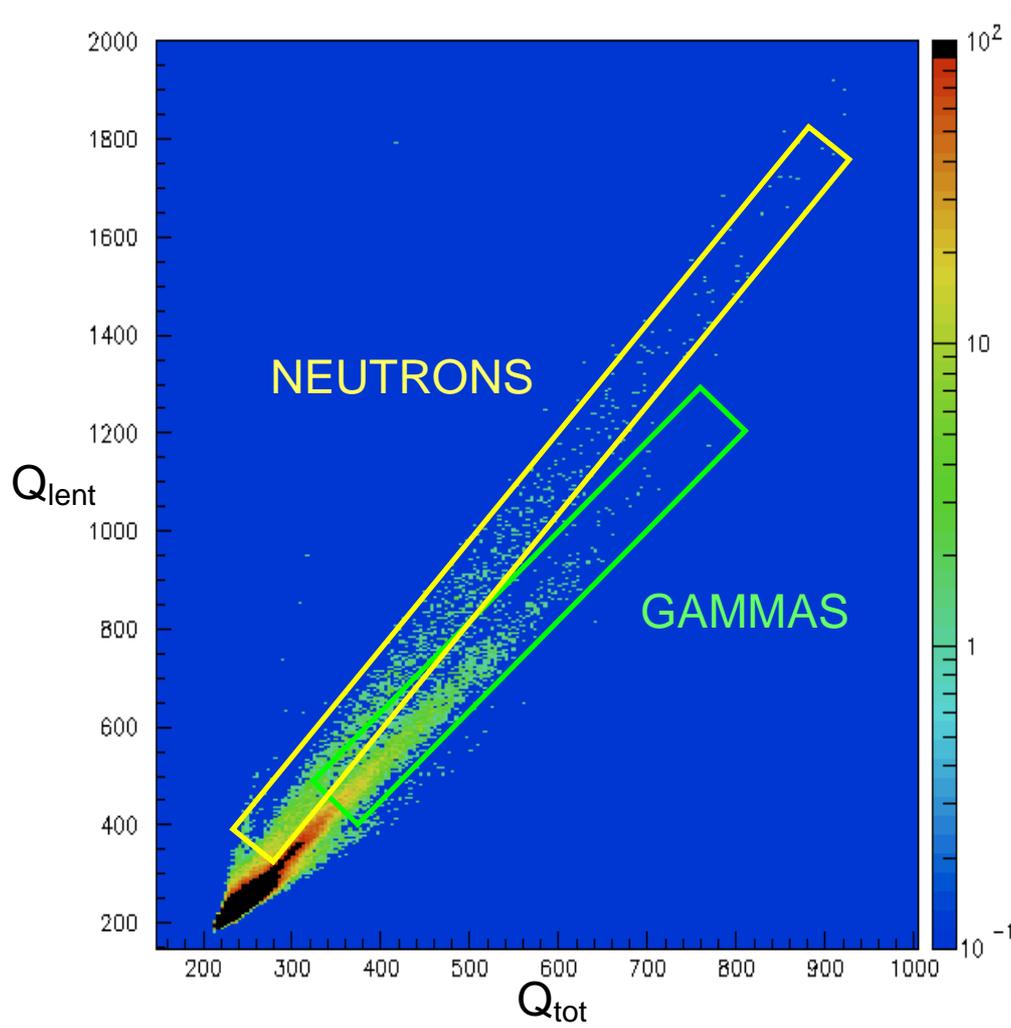


Figure II.3. Discrimination neutrons gammas à l'aide de liquides ioniques

PARTIE III

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

III. Références bibliographiques

- ¹Projet ANR-05-BLAN-0190-01
- ²J.-M. Jung, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur I*, N°998, 1991.
- ³D. Paligoric, J. Klein, *Int. J. Rad. Phys. Chem*, 1972, **4**, 359.
- ⁴J. Klein, R. Voltz, *Phys. Rev. Letters*, 1976, **36**, 1214.
- ⁵J. Klein, R. Voltz, *Can. J. Chem*, 1977, **55**, 2102.
- ⁶J. Klein, *J. Chim. Phys*, 1983, **80**, 627.
- ⁷G. Klein, R. Voltz, M. Schott, *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **16**, 340; id. 1973, **19**, 391.
- ⁸H.-J. Meyer, T. Wolff, *Chem. Euro. J.*, 2000, **15**, 2809-2817.
- ⁹R. Barillon, E. Bouajila, L. Douce, J.-M. Jung, L. Stuttge, *Nouvelle famille de molécules discriminantes pour les rayonnements neutron et gamma*, *French Patent*, **C 07 D 413/10**, 15 janvier 2010.
- ¹⁰H.Gress. J.-M. Jung, R. Barillon, *Générateur d'impulsions subnanosecondes de particules accélérés- étude de faisabilité*, Institut de Recherche Subatomique de Strasbourg, **2000**.
- ¹¹C. Kuchs, J. Klein, *Radiat. Phys. Chem.*, 1986, **27**, 19.
- ¹²G. Klein, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **97**, 114.
- ¹³T. Sohier, *Master Sciences, mention physique, parcours physique des rayonnements, détecteur, instrumentation et imagerie*, Université de Strasbourg, 2007-2008 – M. Munier, *Master Sciences, mention physique, parcours physique des rayonnements, détecteur, instrumentation et imagerie*, Université de Strasbourg, 2006-2007.
- ¹⁴I.A. Shkrob, S.D. Chemerisov, J.F. Wishart, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 11786-11793.
- ¹⁵J.F. Wishart, P. Neta, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 7261-7267.
- ¹⁶L. Berthon, S.I. Nikitenko, I. Bisel, C. Berthon, M. Faucon, B. Saucerotte, N. Zorz, P. Moisy, *Dalton Trans.*, **2006**, 2526-2534.
- ¹⁷E. Bossé, L. Berthon, N. Zorz, J. Monget, C. Berthon, I. Bisel, S. Legrand, P. Moisy, *Dalton Trans.*, **2008**, 924-931.
- ¹⁸G. Le Rouzo, C. Lamouroux, V. Dauvois, S. Legrand, D. Durand, P. Moisy, G. Moutier, *Dalton Trans.*, **2009**, 6175-6184.
- ¹⁹D. Behar, C. Gonzalez, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 7607-7614.

CONCLUSION
GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Les objectifs de ce travail de thèse étaient multiples. Dans un premier temps il s'agissait de développer de nouvelles molécules ioniques basées sur l'association de cations bis-imidazolium et d'anions de type bromure et cyanométallates. Dans un second temps, nous avons cherché à caractériser de manière complète les propriétés cristal-liquide de ces dimères bis-imidazolium, en utilisant la microscopie à lumière polarisée, la calorimétrie différentielle à balayage et la diffraction de rayons X dans la mésophase. Nous avons également étudié l'influence de la longueur des chaînes aliphatiques, de la position de la partie ionique et de la nature de l'anion, sur les phénomènes d'auto-organisation de type cristal-liquide. En parallèle à ce travail sur les cristaux liquides ioniques, nous souhaitons étudier l'influence de la composition de liquides ioniques sur les caractéristiques de fluorescence. L'idée est de pouvoir développer un détecteur solide supportant la mise sous vide tout en permettant la discrimination entre les neutrons et les gammas. Dans cette optique nous avons effectué la synthèse d'une nouvelle famille de molécules liquides ioniques à base d'oxazole.

La préparation des dimères bis-imidazolium a nécessité la mise en place d'une stratégie de synthèse simple et efficace, afin d'obtenir de bons rendements adaptés à la chimie des matériaux. L'optimisation des conditions opératoires a ainsi permis d'obtenir, de manière générale, des rendements globaux supérieurs à 70%. Une attention particulière a été accordée à la variation des paramètres structuraux tels la longueur des chaînes alkyles terminales (1, 12 et 16), le nombre des branches dodécyles terminales (1 ou 3), la longueur de la chaîne alkyle centrale (1 à 12) et la position de la partie ionique des dérivés bis-imidazolium. Pour finir l'étude systématique de chaque série de dimères, nous avons mis en œuvre une réaction d'échange de l'ion bromure par des cyanométallates mono et plurichargés, mais également par des anions lanthanides pour la série de dimères tricaténaires.

L'étude des comportements mésomorphes de l'ensemble de nos dimères a mis en évidence l'influence de différents paramètres sur les propriétés cristal-liquide de nos matériaux. Nous avons ainsi pu montrer l'existence d'une corrélation entre d'une part la nature de l'anion, la longueur des chaînes aliphatiques, la position de la partie ionique et d'autre part le type de mésophase observée, ainsi que la stabilité de la mésophase.

La préparation des dérivés à base d'oxazole s'appuie, quant à elle, sur une partie de la stratégie de synthèse développée pour les dimères bis-imidazolium. Nous avons également fait

varier les paramètres structuraux tels la nature de l'anion et du cation ainsi que la longueur de la chaîne alkyle (6 à 16 carbones) connectée au cation. Les différents cations utilisés sont de type imidazolium, phosphonium, ammonium et sulfonium, alors que les anions sont de type bromure, hexafluorophosphate, tétrafluoroborate et bis(trifluorométhylsulfonyl) amide.

Nous avons mis en œuvre une méthode originale pour les études de la fluorescence de nos matériaux et qui consiste à mesurer l'intensité de fluorescence émise en fonction du temps. Cette technique a ainsi permis d'étudier des liquides ioniques excités par des faisceaux proton, alpha de 2 MeV et gamma ^{60}Co . L'analyse des courbes de déclin de fluorescence nous a permis de mettre en évidence l'influence de la nature de l'anion et du cation sur la composante lente de l'intensité de fluorescence. Nous avons pu clairement identifier une famille de molécules cibles qu'est celle des dérivés oxazole-imidazolium/ PF_6^- . L'intensité de scintillation de ces molécules montre leur potentiel d'application comme détecteurs pour la discrimination neutron-gamma dans un faisceau comportant les deux rayonnements.

PARTIE
EXPÉRIMENTALE

I. General Synthetic Methods

Reagents and solvents were purchased from commercial sources (Aldrich, Acros, Fluka) and used without further purification unless otherwise specified. Dichloromethane (CH_2Cl_2) was distilled from CaH_2 under argon. Tetrahydrofuran (THF) was distilled from sodium/benzophenone under argon.

Thin layer chromatography (TLC) was performed on Polygram Aluminium oxide 0.2 mm N/UV₂₅₄ with visualization by UV light or staining. Flash column chromatography was performed using Aluminium Oxid 90 standardized from Merck.

^1H (300.13 MHz) and ^{13}C NMR (75.48 MHz) spectra were recorded on a Bruker Avance 300 spectrometer. Chemical shifts (δ) are given in parts per million (ppm) referenced to residual protonated solvent (CDCl_3 : δ_{H} 7.27 ppm, δ_{C} 77.00 ppm; $\text{DMSO}-d_6$: δ_{H} 2.50 ppm, δ_{C} 39.50 ppm; methanol- d_4 : δ_{H} 3.35 ppm, δ_{C} 49.00 ppm). Abbreviations used are s (singlet), d (doublet), t (triplet), br (broad), m (multiplet).

FT-IR spectra were recorded on IR Digilab FTS 3000 spectrophotometer. Frequencies are given in cm^{-1} . Abbreviations used are br (broad), s (strong), m (medium) and w (weak).

UV spectra were recorded on a Perkin Elmer Precisly Lambda 950 UV/Vis Spectrometer. Wavelengths are given in nm and the molar absorption coefficient in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Elemental Analyses were performed by the Institute Charles Sadron (ICS).

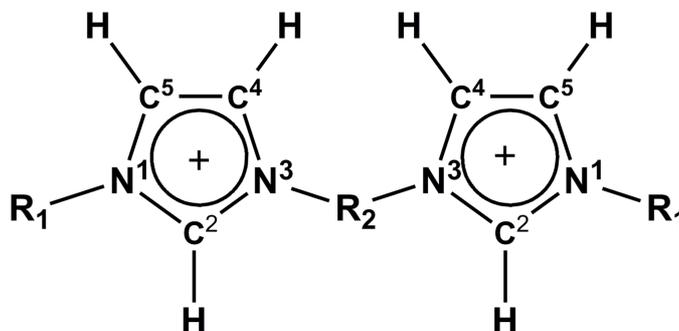
The transition temperatures and enthalpies were measured by differential scanning calorimetry with a DSC Q1000 from TA Instruments operated at heating/cooling rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. The device was calibrated with indium (156.6°C , $28.4\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) and gallium (29.8°C) as the standards.

The TGA measurements were carried out on a SDTQ 600 apparatus at scanning rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Polarized optical microscopy studies: the optical texture of the mesophases were studied with a Leitz Orthoplan polarizing microscope equipped with a Mettler FP80 hot-stage and an FP80 central processor.

XRD measurements were recorded respectively by curve counter (CPS120 model from INEL) or on image plates (scanned by STORM 820 from Molecular Dynamics with $50\mu\text{m}$ resolution). The device was equipped with a Cu source ($\text{Cu}[K_{\alpha 1}]$, $\lambda = 1.51418\text{ \AA}$) focalised by a quartz monochromator in the transmission Guinier geometry. For our compounds, the sample was directly filled in Lindemann capillaries of 0.5 mm diameter.

Nomenclature for imidazolium compounds



II.1. Procedures for the preparation of compounds 1 to 4 – series A

Dimethyl 4,4'-(dodecane-1,12-diylbis(oxy))dibenzoate (1).

To a mixture of methyl 4-hydroxybenzoate (24.34 g, 160 mmol) and potassium carbonate (31.54 g, 229 mmol) stirred during 2 h in DMF (300 mL), was added dibromododecane (25.00 g, 76 mmol) and the resulting white suspension was heated at 80 °C for 16 h. The reaction mixture was then filtered and washed with water (100 mL). The white solid was diluted with CH₂Cl₂ and water until all solids were dissolved. The organic phase was separated and the aqueous solution was extracted with CH₂Cl₂. All organics were combined and washed successively with saturated aqueous NaHCO₃, water, and brine. The methylene chloride layer was dried over MgSO₄, filtered and dried under vacuum to give **1** (35.85 g, quantitative) as a pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 1.31 (br s, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.45 (m, 4H, *J* = 6.72 Hz, CH₂ aliphatic chain), 1.80 (m, 4H, *J* = 6.59 Hz, CH₂–CH₂–O), 3.88 (s, 6H, CH₃–O), 4.00 (t, 4H, ³*J* = 6.59 Hz, CH₂–O), 6.90 (m, 4H, aromatic, BB' system, *J* = 8.78 Hz), 7.98 (m, 4H, aromatic, AA' system, *J* = 8.78 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 25.94, 29.08, 29.30, 29.49 (CH₂ aliphatic chain), 51.75 (CH₃–O), 68.15 (CH₂–O), 114.02 (CH phenyl), 122.30 (C phenyl), 131.51 (CH phenyl), 162.92 (C phenyl), 166.85 (C=O ester). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2920 (m, C–H aliphatic), 2850 (m, C–H aliphatic), 1723 (s, C=O ester), 1607 (m, C=C aromatic), 1507 (m, C=C aromatic), 1109 (m, C–O ester), 768 (m, C–H aromatic).

1,12-bis(4-(hydroxymethyl)phenoxy)dodecane (2).

A solution of **1** (35.85 g, 76.18 mmol) dissolved in dry THF (150 mL) under inert condition was cooled at 0 °C. Then, lithium aluminium hydride (1.0M in THF – 76.18 mL) was slowly added to the stirring solution and the resulting mixture was stirred under argon for 20 h at room temperature. It was then quenched with EtOH (50 mL), followed by water (25 mL) and the remaining residue was acidified with concentrated HCl to pH=1. The organic phase was extracted with CH₂Cl₂ and washed successively with saturated aqueous NaHCO₃, water, and brine. The organic was dried over MgSO₄, filtered and evaporated to dryness to afford **2** (29.92 g, 95%) as a pure white solid. ¹H NMR (DMSO; 300 MHz): δ 1.26 (br s, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.38 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.67 (m, 4H, *J* = 6.04 Hz, CH₂–CH₂–O), 3.91 (t, 4H, ³*J* = 6.59 Hz, CH₂–O), 4.38 (d, 4H, *J* = 5.21 Hz, CH₂–OH), 5.01 (t, 2H, HO–CH₂, ³*J* = 5.49 Hz), 6.84 (d, 4H, aromatic, *J* = 8.51 Hz), 7.19 (d, 4H, aromatic, *J* = 8.51 Hz). ¹³C NMR (DMSO; 75 MHz): δ_c 25.46, 28.65, 28.71, 28.90, 28.93 (CH₂ aliphatic chain), 62.52 (CH₂–OH), 67.33 (CH₂–O), 113.96 (CH phenyl), 127.84 (CH phenyl), 134.33 (C phenyl), 157.52 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 3331 (br, OH), 2919 (s, C–H aliphatic), 2851 (s, C–H aliphatic), 1611 (m, C=C aromatic), 1510 (s, C=C aromatic), 1252 (s, methyl alkyl), 1028 (s, C–O alcohol), 817 (m, C–H aromatic).

1,12-bis(4-(bromomethyl)phenoxy)dodecane (3).

To a solution of **2** (4.00 g, 9.65 mmol) in dry THF (30 mL) was added dropwise thionyl bromide (2.01 g, 9.65 mmol) under inert condition. The orange mixture was stirred during 2 h at room temperature under argon. The reaction mixture was quenched with saturated NaHCO₃ and diluted with CH₂Cl₂. The organic layer was extracted with CH₂Cl₂ and washed with NaHCO₃, dried over MgSO₄, and evaporated in vacuum to give **3** (5.07 g, 97%) as a crude white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 1.31 (br s, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.45 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.79 (m, 4H, *J* = 6.59 Hz, CH₂–CH₂–O), 3.96 (t, 4H, ³*J* = 6.59 Hz, CH₂–O), 4.51 (s, 4H, CH₂–

Br), 6.86 (m, 4H, aromatic, BB' system, $J = 9.06$ Hz), 7.32 (m, 4H, aromatic, AA' system, $J = 8.78$ Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 75 MHz): δ_c 26.00, 29.19, 29.34, 29.52 (CH_2 aliphatic chain), 34.05 ($\text{CH}_2\text{-Br}$), 68.08 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 114.75 (CH phenyl), 129.69 (C phenyl), 130.38 (CH phenyl), 159.27 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2917$ (m, C-H aliphatic), 2850 (m, C-H aliphatic), 1611 (m, C=C aromatic), 1513 (s, C=C aromatic), 1256 (s, methyl alkyl), 821 (m, C-H aromatic), 602 (s, C-Br).

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium) bromide (4).

A mixture of methylimidazole (0.32 g, 3.89 mmol) and **3** (1.00 g, 1.85 mmol), dried separately under vacuum overnight, was heated at 80 °C and stirred for 20 h in a sealed tube. After cooling to room temperature, the sealed tube was broken and the resulting solid was dissolved with dichloromethane and methanol. The reaction mixture was concentrated to a small volume under reduce pressure and purified via column chromatography (gradient 100/0 to 95/10: CH_2Cl_2 /methanol) to furnish **4** (1.05 g, 81%) as a white solid. ^1H NMR (MeOD; 300 MHz): δ 1.40 (br s, 12H, CH_2 aliphatic chain), 1.52 (m, 4H, CH_2 aliphatic chain), 1.83 (m, 4H, $J = 6.57$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.99 (s, 6H, N- CH_3), 4.30 (t, 4H, $^3J = 6.60$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 5.41 (s, 4H, N- $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 7.03 (m, 4H, aromatic, BB' system, $J = 8.79$ Hz), 7.45 (m, 4H, aromatic, AA' system, $J = 8.79$ Hz), 7.63 (br t, 2H, $^3J = 1.65$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 7.66 (br t, 2H, $^3J = 1.92$ Hz, $\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium), 9.06 (2H, s, $\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium). ^{13}C NMR (MeOD; 75 MHz): δ_c 27.09, 30.26, 30.43, 30.63 (CH_2 aliphatic chain), 36.58 ($\text{CH}_3\text{-N}$), 53.73 (N- $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 69.15 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 116.25 (CH phenyl), 123.45 ($\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 125.13 ($\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium), 126.75 (C phenyl), 131.40 (CH phenyl), 137.67 ($\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium), 161.37 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2922$ (m, C-H aliphatic), 2854 (m, C-H aliphatic), 1608 (s, C=C aromatic), 1517 (s, C=C aromatic), 1252 (s, methyl alkyl), 836 (m, C-H aromatic). UV-vis (MeOH): $\lambda(\epsilon) = 231(5568)$, 271(2811). Elem anal calcd (%) for $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$: C, 56.87; H, 6.95; N, 7.80. Found: C, 56.90; H, 6.94; N, 7.54.

II.2. General procedure for compounds 5 to 10: anion metathesis of 4 – series A

A solution of potassium cyanometallate dissolved in water (4 mL) was added to a solution of compound **4** dissolved in methanol (6 mL). The solution was stirred at room temperature during ten days. The resulting precipitate was filtered and washed with water. Then, the solid was dried under reduced pressure. No further purification is required.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium) dicyanoargentate(I) (5).

Prepared from compound **4** (100 mg, 0.142 mmol) and potassium dicyanoargentate(I) (57 mg, 0.284 mmol) according to the general procedure to yield **5** as a pure white solid (107 mg, 87%). ^1H NMR (MeOD/ CD_2Cl_2 :1/1; 300 MHz): δ 1.38 (br s, 12H, CH_2 aliphatic chain), 1.52 (m, 4H, CH_2 aliphatic chain), 1.84 (m, 4H, $J = 6.59$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.97 (s, 6H, N- CH_3), 4.04 (t, 4H, $^3J = 6.04$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 5.34 (s, 4H, N- $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 7.03 (m, 4H, aromatic, BB' system, $J = 8.78$ Hz), 7.39 (4H, m, aromatic, AA' system, $J = 8.78$ Hz), 7.54 (br s, 4H, $\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium and $\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 8.92 (s, 2H, $\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium). ^{13}C NMR (MeOD/ CD_2Cl_2 :1/1; 75 MHz): δ_c 26.72, 29.89, 30.11, 30.29, 30.90, 30.91 (CH_2 aliphatic chain), 36.57 ($\text{CH}_3\text{-N}$), 53.74 (N- $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 69.02 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 116.08 (CH phenyl), 123.15 ($\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 124.76 ($\text{C}_4\text{-H}$

imidazolium), 125.50 (C phenyl), 131.02 (CH phenyl), 161.13 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): ν_{max} = 2923 (w, C–H aliphatic), 2853 (w, C–H aliphatic), 2127 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1607 (s, C=C aromatic), 1516 (m, C=C aromatic), 1253 (s, methyl alkyl), 832 (w, C–H aromatic). UV–vis (MeOH): $\lambda(\epsilon)$ = 235(14432), 273(5243). Elem anal calcd (%) for $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{Ag}_2\text{N}_8\text{O}_2$: C, 52.79; H, 5.60; N, 12.96. Found: C, 52.79; H, 5.62; N, 12.63.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium) tetracyanonickelate(II) (6).

Prepared from compound **4** (100 mg, 0.142 mmol) and potassium tetracyanonickelate(II) (35 mg, 0.142 mmol) according to the general procedure to yield **6** as a pure white solid (89 mg, 89%). ^1H NMR (MeOD/ CD_2Cl_2 :1/1; 300 MHz): δ 1.37 (br s, 12H, CH_2 aliphatic chain), 1.51 (m, 4H, CH_2 aliphatic chain), 1.83 (m, 4H, J = 6.86 Hz, CH_2 – CH_2 –O), 4.00 (s, 6H, N– CH_3), 4.04 (t, 4H, 3J = 6.59 Hz, CH_2 –O), 5.39 (s, 4H, N– CH_2 –Ph), 7.03 (br d, 4H, aromatic, J = 8.78 Hz), 7.45 (br d, 4H, aromatic, J = 8.51 Hz), 7.54 (br s, 2H, C_4 –H imidazolium), 7.55 (br s, 2H, C_5 –H imidazolium). ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 75 MHz): δ_{c} 26.60, 29.80, 29.84, 29.86, 30.02, 30.09 (CH_2 aliphatic chain), 36.75 (CH_3 –N), 53.76 (N– CH_2 –Ph), 68.92 (CH_2 –O), 116.06 (CH phenyl), 123.06 (C_5 –H imidazolium), 124.86 (C_4 –H imidazolium), 125.83 (C phenyl), 131.21 (CH phenyl), 133.69 (C_2 –H imidazolium), 161.02 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): ν_{max} = 2923 (w, C–H aliphatic), 2854 (w, C–H aliphatic), 2119 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1607 (s, C=C aromatic), 1516 (m, C=C aromatic), 1255 (s, methyl alkyl), 837 m, (C–H aromatic). UV–vis (MeOH): $\lambda(\epsilon)$ = 237(12540), 267(16973). Elem anal calcd (%) for $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{NiN}_8\text{O}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: C, 63.70; H, 6.89; N, 15.64. Found: C, 63.79; H, 6.88; N, 15.36.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium) tetracyanoplatinate(II) (7).

Prepared from compound **4** (100 mg, 0.142 mmol) and potassium tetracyanoplatinate (II) (66 mg, 0.142 mmol) according to the general procedure to yield **7** as a pure white solid (109 mg, 87%). ^1H NMR (MeOD/ CD_2Cl_2 :1/1; 300 MHz): δ 1.37 (br s, 12H, CH_2 aliphatic chain), 1.51 (m, 4H, CH_2 aliphatic chain), 1.82 (m, 4H, J = 6.86 Hz, CH_2 – CH_2 –O), 4.00 (s, 6H, N– CH_3), 4.04 (t, 4H, 3J = 6.59 Hz, CH_2 –O), 5.39 (s, 4H, N– CH_2 –Ph), 7.02 (m, 4H, aromatic, BB' system, J = 8.78 Hz), 7.43 (m, 4H, aromatic, AA' system, J = 8.78 Hz), 7.49 (br d, 2H, J = 1.92 Hz, C_5 –H imidazolium), 7.52 (br d, 2H, J = 1.92 Hz, C_4 –H imidazolium). ^{13}C NMR (MeOD/ CD_2Cl_2 :1/1; 75 MHz): δ_{c} 26.54, 26.57, 29.73, 29.80, 29.96, 30.03 (CH_2 aliphatic chain), 36.78 (CH_3 –N), 53.74 (N– CH_2 –Ph), 68.87 (CH_2 –O), 116.00 (CH phenyl), 123.03 (C_5 –H imidazolium), 124.73 (C_4 –H imidazolium), 125.57 (C phenyl), 131.20 (CH phenyl), 160.91 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): ν_{max} = 2922 (m, C–H aliphatic), 2852 (m, C–H aliphatic), 2124 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1516 (s, C=C aromatic), 1254 (s, methyl alkyl), 835 (m, C–H aromatic). Elem anal calcd (%) for $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{PtN}_8\text{O}_2$: C, 54.08; H, 5.73; N, 13.28. Found: C, 54.15; H, 5.75; N, 12.78.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium) hexacyanocobaltate(III) (8).

Prepared from compound **4** (100 mg, 0.142 mmol) and potassium hexacyanocobaltate(III) (32 mg, 0.095 mmol) according to the general procedure to yield **8** as a pure white solid (91 mg, 93%). ^1H NMR (MeOD/ CD_2Cl_2 :1/1; 300 MHz): δ 1.37 (br s, 12H, CH_2 aliphatic chain), 1.49 (m, 4H, CH_2 aliphatic chain), 1.81 (m, 4H, J = 6.31 Hz, CH_2 – CH_2 –O), 4.00 (t, 4H, 3J = 6.45 Hz,

CH_2-O), 4.06 (s, 6H, N- CH_3), 5.44 (s, 4H, N- CH_2-Ph), 6.97 (m, 4H, aromatic, BB' system, $J = 8.51$ Hz), 7.42 (br t, 2H, $^3J = 1.92$ Hz, C_5-H imidazolium), 7.44 (m, 4H, aromatic, AA' system, $J = 8.78$ Hz), 7.50 (br t, 2H, $^3J = 1.78$ Hz, C_4-H imidazolium), 9.12 (br s, 2H, C_2-H imidazolium). ^{13}C NMR (MeOD/ CD_2Cl_2 :1/1; 75 MHz): δ_c 26.47, 29.68, 29.80, 29.92 (CH_2 aliphatic chain), 36.95 (CH_3-N), 53.60 (N- CH_2-Ph), 68.78 (CH_2-O), 115.84 (CH phenyl), 122.63 (C_5-H imidazolium), 124.64 (C_4-H imidazolium), 126.15 (C phenyl), 131.20 (CH phenyl), 137.14 (C_2-H imidazolium), 160.69 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{max} = 2921$ (w, C-H aliphatic), 2854 (w, C-H aliphatic), 2134 (w, $C\equiv N$), 1605 (s, C=C aromatic), 1516 (C=C aromatic), 1254 (m, methyl alkyl), 833 (w, C-H aromatic). UV-vis (MeOH): $\lambda(\epsilon) = 235(10811)$, 273(5730). Elem anal calcd (%) for $C_{114}H_{144}Co_2N_{24}O_6 \cdot 3.75H_2O$: C, 64.22; H, 7.16; N, 15.77. Found: C, 64.31; H, 7.18; N, 15.49.

3,3'-(((dodecane-1,12-diybis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium) hexacyanoferrate(III) (9).

Prepared from compound **4** (100 mg, 0.142 mmol) and potassium hexacyanoferrate (III) (32 mg, 0.095 mmol) according to the general procedure to yield **9** as a pure dark yellow solid (91 mg, 94%). 1H NMR (MeOD/ CD_2Cl_2 :1/1; 300 MHz): δ 1.37 (br s, 12H, CH_2 aliphatic chain), 1.49 (m, 4H, CH_2 aliphatic chain), 1.80 (m, 4H, $J = 6.04$ Hz, CH_2-CH_2-O), 3.59 (s, 6H, N- CH_3), 3.99 (t, 4H, $^3J = 6.31$ Hz, CH_2-O), 5.01 (s, 4H, N- CH_2-Ph), 6.92 (br d, 4H, aromatic, $J = 8.23$ Hz), 7.13 (br s, 2H, C_5-H imidazolium), 7.14 (br s, 2H, C_4-H imidazolium), 7.23 (br d, 4H, aromatic, $J = 8.23$ Hz), 7.94 (br s, 2H, C_2-H imidazolium). ^{13}C NMR (MeOD/ CD_2Cl_2 :1/1; 75 MHz): δ_c 26.55, 29.76, 29.89, 30.00 (CH_2 aliphatic chain), 40.04 (CH_3-N), 55.59 (N- CH_2-Ph), 68.83 (CH_2-O), 115.94 (CH phenyl), 123.45 (C_5-H imidazolium), 125.55 (C_4-H imidazolium), 126.06 (C phenyl), 131.67 (CH phenyl), 141.06 (C_2-H imidazolium), 160.74 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{max} = 2919$ (m, C-H aliphatic), 2851 (m, C-H aliphatic), 2106 (s, $C\equiv N$), 1612 (s, C=C aromatic), 1514 (s, C=C aromatic), 1250 (s, methyl alkyl), 836 (s, C-H aromatic). UV-vis (MeOH): $\lambda(\epsilon) = 234(11351)$, 273(3514). Elem anal calcd (%) for $C_{114}H_{144}Fe_2N_{24}O_6 \cdot 3.75H_2O$: C, 64.41; H, 7.18; N, 15.81. Found: C, 64.19; H, 7.19; N, 15.39.

3,3'-(((dodecane-1,12-diybis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-methyl-1H-imidazol-3-ium) hexacyanoferrate (II) (10).

Prepared from compound **4** (100 mg, 0.142 mmol) and potassium hexacyanoferrate (II) (30 mg, 0.071 mmol) according to the general procedure to yield **10** as a pure yellow solid (83 mg, 90%). 1H NMR (MeOD/ CD_2Cl_2 :1/1; 300 MHz): δ 1.37 (br s, 12H, CH_2 aliphatic chain), 1.49 (m, 4H, CH_2 aliphatic chain), 1.81 (m, 4H, $J = 6.59$ Hz, CH_2-CH_2-O), 3.99 (m, 10H, CH_2-O and N- CH_3), 5.40 (s, 4H, N- CH_2-Ph), 6.94 (m, 4H, aromatic, BB' system, $J = 8.51$ Hz), 7.29 (br d, 2H, $J = 1.92$ Hz, C_5-H imidazolium), 7.39 (m, 4H, aromatic, AA' system and C_4-H imidazolium). ^{13}C NMR (MeOD/ CD_2Cl_2 :1/1; 75 MHz): δ_c 25.66, 28.88, 29.00, 29.11 (CH_2 aliphatic chain), 37.13 (CH_3-N), 53.21 (N- CH_2-Ph), 67.96 (CH_2-O), 114.98 (CH phenyl), 121.69 (C_5-H imidazolium), 123.86 (C_4-H imidazolium), 125.43 (C phenyl), 130.46 (CH phenyl), 159.95 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{max} = 2922$ (w, C-H aliphatic), 2854 (w, C-H aliphatic), 2044 (m, $C\equiv N$), 1607 (s, C=C aromatic), 1517 (m, C=C aromatic), 1256 (s, methyl alkyl), 835 (m, C-H aromatic). UV-vis (MeOH): $\lambda(\epsilon) = 235(9189)$, 273(3730). Elem anal calcd (%) for $C_{74}H_{96}FeN_{14}O_4 \cdot 2H_2O$: C, 66.45; H, 7.54; N, 14.66. Found: C, 66.32; H, 7.50; N, 15.45.

III.1. Procedures for the preparation of compounds 13 to 20 – series B – type A and B

Dimethyl 4,4'-(dodecane-1,12-diylbis(oxy))dibenzoate (**13**).

To a mixture of methyl 4-hydroxybenzoate (24.34 g, 160 mmol) and potassium carbonate (31.54 g, 229 mmol) stirred during 2 h in DMF (300 mL), was added dibromododecane (25.00 g, 76 mmol) and the resulting white suspension was heated at 80 °C for 16 h. The reaction mixture was then filtered and washed with water (100 mL). The white solid was diluted with CH₂Cl₂ and water until all solids were dissolved. The organic phase was separated and the aqueous solution was extracted with CH₂Cl₂. All organics were combined and washed successively with saturated aqueous NaHCO₃, water, and brine. The methylene chloride layer was dried over MgSO₄, filtered and dried under vacuum to give **13** (35.85 g, quantitative) as a pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 1.31 (br s, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.45 (m, 4H, *J* = 6.72 Hz, CH₂ aliphatic chain), 1.80 (m, 4H, *J* = 6.59 Hz, CH₂-CH₂-O), 3.88 (s, 6H, CH₃-O), 4.00 (t, 4H, ³*J* = 6.59 Hz, CH₂-O), 6.90 (m, 4H, aromatic, BB' system, *J* = 8.78 Hz), 7.98 (m, 4H, aromatic, AA' system, *J* = 8.78 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 25.94, 29.08, 29.30, 29.49 (CH₂ aliphatic chain), 51.75 (CH₃-O), 68.15 (CH₂-O), 114.02 (CH phenyl), 122.30 (C phenyl), 131.51 (CH phenyl), 162.92 (C phenyl), 166.85 (C=O ester). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2920 (m, C-H aliphatic), 2850 (m, C-H aliphatic), 1723 (s, C=O ester), 1607 (m, C=C aromatic), 1507 (m, C=C aromatic), 1256 (s, C-O ester), 768 (m, C-H aromatic).

1,12-bis(4-(hydroxymethyl)phenoxy)dodecane (**14**).

A solution of **13** (35.85 g, 76.18 mmol) dissolved in dry THF (150 mL) under inert condition was cooled at 0 °C. Then, lithium aluminium hydride (1.0M in THF – 76.18 mL) was slowly added to the stirring solution and the resulting mixture was stirred under argon for 20 h at room temperature. It was then quenched with EtOH (50 mL), followed by water (25 mL) and the remaining residue was acidified with concentrated HCl to pH=1. The organic phase was extracted with CH₂Cl₂ and washed successively with saturated aqueous NaHCO₃, water, and brine. The organic was dried over MgSO₄, filtered and evaporated to dryness to afford **14** (29.92 g, 95%) as a pure white solid. ¹H NMR (DMSO; 300 MHz): δ 1.26 (br s, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.38 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.67 (m, 4H, *J* = 6.04 Hz, CH₂-CH₂-O), 3.91 (t, 4H, ³*J* = 6.59 Hz, CH₂-O), 4.38 (d, 4H, *J* = 5.21 Hz, CH₂-OH), 5.01 (t, 2H, HO-CH₂, ³*J* = 5.49 Hz), 6.84 (d, 4H, aromatic, *J* = 8.51 Hz), 7.19 (d, 4H, aromatic, *J* = 8.51 Hz). ¹³C NMR (DMSO; 75 MHz): δ_c 25.46, 28.65, 28.71, 28.90, 28.93 (CH₂ aliphatic chain), 62.52 (CH₂-OH), 67.33 (CH₂-O), 113.96 (CH phenyl), 127.84 (CH phenyl), 134.33 (C phenyl), 157.52 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 3331 (br, OH), 2919 (s, C-H aliphatic), 2851 (s, C-H aliphatic), 1611 (m, C=C aromatic), 1510 (s, C=C aromatic), 1252 (s, methyl alkyl), 1028 (s, C-O alcohol), 817 (m, C-H aromatic).

1,12-bis(4-(bromomethyl)phenoxy)dodecane (**15**).

To a solution of **14** (4.00 g, 9.65 mmol) in dry THF (30 mL) was added dropwise thionyl bromide (2.01 g, 9.65 mmol) under inert condition. The orange mixture was stirred during 2 h at room temperature under argon. The reaction mixture was quenched with saturated NaHCO₃ and diluted with CH₂Cl₂. The organic layer was extracted with CH₂Cl₂ and washed with NaHCO₃, dried over MgSO₄, and evaporated in vacuum to give **15** (5.07 g, 97%) as a crude white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 1.31 (br s, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.45 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.79 (m, 4H, *J* = 6.59 Hz, CH₂-CH₂-O), 3.96 (t, 4H, ³*J* = 6.59 Hz, CH₂-O), 4.51 (s, 4H, CH₂-Br), 6.86 (m, 4H, aromatic, BB' system, *J* = 9.06 Hz), 7.32 (m, 4H, aromatic, AA' system, *J* = 8.78 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 26.00, 29.19, 29.34, 29.52 (CH₂ aliphatic chain), 34.05

(CH₂-Br), 68.08 (CH₂-O), 114.75 (CH phenyl), 129.69 (C phenyl), 130.38 (CH phenyl), 159.27 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2917 (m, C-H aliphatic), 2850 (m, C-H aliphatic), 1611 (m, C=C aromatic), 1513 (s, C=C aromatic), 1256 (s, methyl alkyl), 821 (m, C-H aromatic), 602 (s, C-Br).

3-(1H-imidazol-1-yl)propanenitrile (16).

To a solution of imidazole (30.00 g, 44.07 mmol) in MeOH (40 mL) was added acrylonitrile (35.07 g, 66.10 mmol). The reaction was stirred during 17 h at room temperature under argon and protected from the light. The yellow reaction mixture was concentrated to small volume under vacuum and purified via column chromatography (gradient 100/0 to 0/100: cyclohexane/CH₂Cl₂) to afford **16** (35.26 g, 66%) as a yellowish liquid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 2.78 (t, 2H, ³J = 6.58 Hz, CH₂-CN), 4.21 (t, 2H, ³J = 6.58 Hz, CH₂-N), 6.98 (br t, 1H, ³J = 1.32 Hz, C₅-H imidazole), 7.05 (br s, 1H, C₄-H imidazole), 7.51 (br s, 1H, C₂-H imidazole). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 20.36 (CH₂-CN), 42.24 (CH₂-N), 116.55 (CN), 118.49 (C₅-H imidazole), 130.11 (C₄-H imidazole), 136.83 (C₂-H imidazole).

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-(2-cyanoethyl)-1H-imidazol-3-ium) bromide (17).

A mixture of **15** (24.00 g, 44.41 mmol) and **16** (11.30 g, 93.28 mmol) dissolved in dry THF (250 mL) was stirred under inert atmosphere at room temperature during 24 h. After addition of Et₂O, the resulting precipitate was filtered and washed with Et₂O to give **17** (34.76 g, quantitative) as a pure white solid. ¹H NMR (MeOD/CDCl₃:1/1, 300 MHz): δ 1.36 (br s, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.49 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.82 (m, 4H, J = 6.59 Hz, CH₂-CH₂-O), 3.22 (t, 4H, ³J = 6.45 Hz, CH₂-O), 4.02 (t, 4H, ³J = 6.59 Hz, CH₂-CN), 4.65 (t, 4H, ³J = 6.59 Hz, CH₂-CH₂-CN), 5.41 (s, 4H, N-CH₂-Ph), 6.99 (m, 4H, aromatic, BB' system, J = 8.78 Hz), 7.42 (m, 4H, aromatic, AA' system, J = 8.78 Hz), 7.59 (br t, 2H, ³J = 2.20 Hz, C₅-H imidazolium), 7.81 (br t, 2H, ³J = 1.92 Hz, C₄-H imidazolium), 9.40 (br t, 2H, ³J = 1.51 Hz, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 75 MHz): δ_c 19.95 (CH₂-CN), 26.69, 29.85, 30.02, 30.20 (CH₂ aliphatic chain), 46.06 (CH₂-CH₂-CN), 53.91 (N-CH₂-Ph), 68.93 (CH₂-O), 116.12 (CH phenyl), 117.22 (CN), 123.48 (C₅-H imidazolium), 123.68 (C₄-H imidazolium), 125.30 (C phenyl), 131.12 (CH phenyl), 161.00 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2918 (m, C-H aliphatic), 2850 (m, C-H aliphatic), 2250 (m, CN nitrile); 1613 (s, C=C aromatic), 1516 (s, C=C aromatic), 1254 (s, methyl alkyl), 835 (s, C-H aromatic).

1,12-bis(4-((1H-imidazol-1-yl)methyl)phenoxy)dodecane (18).

Compound **17** (34.76 g, 44.41 mmol) was dissolved in a minimum amount of MeOH. To this solution, was added potassium hydroxyde (4.98 g, 88.75 mmol), dissolved in a minimum amount of water. The reaction mixture was stirred at room temperature during 2 h. A white precipitate was obtained by addition of Et₂O. The remaining solid was filtered and washed with Et₂O to furnish **18** (22.86 g, quantitative) as a pure white solid. ¹H NMR (MeOD; 300 MHz): δ 1.38 (br s, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.50 (m, 4H, aliphatic chain), 1.80 (m, 4H, J = 6.59 Hz, CH₂-CH₂-O), 3.99 (t, 4H, ³J = 6.45 Hz, CH₂-N), 5.15 (s, 4H, N-CH₂-Ph), 6.94 (m, 4H, aromatic, BB' system, J = 8.78 Hz), 7.02 (br t, 2H, ³J = 1.10 Hz, C₅-H imidazole), 7.11 (br t, 2H, ³J = 1.23 Hz, C₄-H imidazole), 7.23 (m, 4H, aromatic, AA' system, J = 8.78 Hz), 7.73 (br s, 2H, C₂-H imidazole). ¹³C NMR (MeOD; 75 MHz): δ_c 27.12, 30.35, 30.45, 30.65 (CH₂ aliphatic chain), 51.16 (N-CH₂-

Ph), 69.07 (CH₂-O), 115.88 (CH phenyl), 120.69 (C₅-H imidazole), 129.21 (C phenyl), 129.95 (C₄-H imidazole), 130.18 (CH phenyl), 138.34 (C₂-H imidazole), 160.53 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2915 (m, C-H aliphatic), 2852 (m, C-H aliphatic), 1613 (s, C=C aromatic), 1512 (m, C=C aromatic), 1246 (s, methyl alkyl), 819 (s, C-H aromatic).

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy)))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-dodecyl-1H-imidazol-3-ium) bromide (19).

A mixture of bromododecane (0.20 g, 8.27 mmol) and **18** (0.20 g, 3.89 mmol), dried separately under vacuum overnight, was heated at 100 °C and stirred for 19 h in a sealed tube. After cooling to room temperature, the sealed tube was broken and the resulting solid was dissolved with dichloromethane. The reaction mixture was concentrated to a small volume before precipitation in Et₂O. Then, the solid was filtered and washed with Et₂O to give **19** (0.37 g, 93%) as a white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.85 (t, 6H, ³J = 6.86 Hz, CH₃-CH₂), 1.24 (m, 48H, CH₂ aliphatic chain), 1.39 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.72 (m, 4H, J = 6.59 Hz, CH₂-CH₂-O), 1.87 (m, 4H, J = 7.41 Hz, CH₂-CH₂-N), 3.88 (t, 4H, ³J = 6.59 Hz, CH₂-O), 4.25 (t, 4H, ³J = 7.41 Hz, CH₂-N), 5.51 (s, 4H, N-CH₂-Ph), 6.83 (m, 4H, aromatic, BB' system, J = 8.51 Hz), 7.40 (br t, 2H, ³J = 1.92 Hz, C₅-H imidazolium), 7.41 (br t, 2H, J = 1.65 Hz, C₄-H imidazolium), 7.44 (m, 4H, aromatic, AA' system, J = 8.78 Hz), 10.45 (br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.00 (CH₃), 22.56, 25.83, 26.18, 28.87, 29.10, 29.21, 29.27, 29.38, 29.48, 30.15, 31.78 (CH₂ aliphatic chain), 50.10 (CH₂-N), 52.71 (N-CH₂-Ph), 68.02 (CH₂-O), 115.15 (CH phenyl), 121.83 (C₅-H imidazolium), 121.94 (C₄-H imidazolium), 124.87 (C phenyl), 130.59 (CH phenyl), 136.51 (C₂-H imidazolium), 159.88 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2919 (m, C-H aliphatic), 2851 (m, C-H aliphatic), 1612 (s, C=C aromatic), 1514 (s, C=C aromatic), 1249 (s, methyl alkyl), 812 (s, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₅₆H₉₂Br₂N₄O₂·0.75H₂O: C, 65.51; H, 9.18; N, 5.46. Found: C, 65.53; H, 9.20; N, 5.56.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy)))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-hexadecyl-1H-imidazol-3-ium) bromide (20).

A mixture of **18** (0.20 g, 3.89 mmol) and bromohexadecane (0.20 g, 8.19 mmol), dried separately under vacuum overnight, was heated at 100 °C and stirred for 19 h in a sealed tube. After cooling to room temperature, the sealed tube was broken and the remaining solid was dissolved with dichloromethane. The reaction mixture was concentrated to a small volume before precipitation in Et₂O. The precipitate was filtered and washed with Et₂O to afford **20** (0.40 g, 91%) as a pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.85 (6H, t, ³J = 6.86 Hz, CH₃-CH₂), 1.24 (m, 64H, CH₂ aliphatic chain), 1.40 (4H, m, CH₂ aliphatic chain), 1.73 (m, 4H, J = 6.59 Hz, CH₂-CH₂-O), 1.87 (m, 4H, J = 7.00 Hz, CH₂-CH₂-N), 3.88 (t, 4H, ³J = 6.45 Hz, CH₂-O), 4.25 (t, 4H, ³J = 7.55 Hz, CH₂-N), 5.51 (s, 4H, N-CH₂-Ph), 6.83 (m, 4H, aromatic, BB' system, J = 8.78 Hz), 7.39 (br t, 2H, ³J = 1.65 Hz, C₅-H imidazolium), 7.41 (br t, 2H, ³J = 1.92 Hz, C₄-H imidazolium), 7.44 (m, 4H, aromatic, AA' system, J = 8.78 Hz), 10.53 (br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 13.13 (CH₃), 22.01, 25.22, 25.63, 28.34, 28.42, 28.70, 28.79, 28.87, 28.98, 31.29 (CH₂ aliphatic chain), 49.59 (CH₂-N), 52.49 (N-CH₂-Ph), 67.52 (CH₂-O), 114.79 (CH phenyl), 121.87 (C₅-H imidazolium), 122.15 (C₄-H imidazolium), 124.35 (C phenyl), 129.82 (CH phenyl), 132.62 (C₂-H imidazolium), 159.56 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2919 (s, C-H aliphatic), 2850 (s, C-H aliphatic), 1613 (m, C=C aromatic), 1514 (s, C=C aromatic), 1251 (s, methyl alkyl), 831 (m, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₆₄H₁₀₈Br₂N₄O₂·0.75H₂O: C, 67.49; H, 9.69; N, 4.92. Found: C, 67.49; H, 9.70; N, 5.01.

III.2. General procedure for compounds **21** to **26**: anion metathesis of **19** – series B – type A

A solution of potassium cyanometallate dissolved in water (4 mL) was added to a solution of compound **19** dissolved in methanol (6 mL). The solution was stirred at room temperature during ten days. The resulting precipitate was filtered and washed with water. Then, the solid was dried under reduced pressure. No further purification is required.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy)))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-dodecyl-1H-imidazol-3-ium) dicyanoargentate(I) (21**).**

Prepared from compound **19** (100 mg, 0.099 mmol) and potassium dicyanoargentate(I) (39 mg, 0.198 mmol) according to the general procedure to yield **21** as a pure white solid (100 mg, 86%). ¹H NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 300 MHz): δ 0.92 (t, 6H, ³J = 6.59 Hz, CH₃-CH₂), 1.32 (m, 48H, CH₂ aliphatic chain), 1.49 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.83 (m, 4H, CH₂-CH₂-O), 1.93 (m, 4H, CH₂-CH₂-N), 4.01 (t, 4H, ³J = 6.59 Hz, CH₂-O), 4.23 (t, 4H, ³J = 7.50 Hz, CH₂-N), 5.35 (s, 4H, N-CH₂-Ph), 6.99 (br d, 4H, aromatic, J = 8.78 Hz), 7.37 (br d, 4H, aromatic, J = 8.42 Hz), 7.51 (br d, 2H, J = 1.83 Hz, C₅-H imidazolium), 7.55 (br d, 2H, J = 1.83 Hz, C₄-H imidazolium). ¹³C NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 75 MHz): δ_c 14.26 (CH₃), 23.10, 26.47, 26.66, 29.78, 29.82, 29.96, 30.04, 30.52, 32.37 (CH₂ aliphatic chain), 50.63 (CH₂-N), 53.57 (N-CH₂-Ph), 68.71 (CH₂-O), 115.90 (CH phenyl), 122.91 (C₅-H imidazolium), 123.19 (C₄-H imidazolium), 126.76 (C phenyl), 130.70 (CH phenyl), 145.88 (C₂-H imidazolium), 160.73 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2923 (m, C-H aliphatic), 2853 (m, C-H aliphatic), 2132 (m, C≡N), 1614 (m, C=C aromatic), 1515 (s, C=C aromatic), 1252 (s, methyl alkyl), 838 (m, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₆₀H₉₂Ag₂N₈O₂: C, 61.43; H, 7.90; N, 9.55. Found: C, 61.45; H, 7.90; N, 9.63.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy)))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-dodecyl-1H-imidazol-3-ium) tetracyanonickelate(II) (22**).**

Prepared from compound **19** (100 mg, 0.099 mmol) and potassium tetracyanonickelate(II) (24 mg, 0.099 mmol) according to the general procedure to yield **22** as a pure white solid (97 mg, 97%). ¹H NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 300 MHz): δ 0.92 (br t, 6H, J = 6.59 Hz, CH₃-CH₂), 1.33 (m, 48H, CH₂ aliphatic chain), 1.50 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.81 (m, 4H, J = 6.59 Hz, CH₂-CH₂-O), 1.94 (m, 4H, J = 6.59 Hz, CH₂-CH₂-N), 4.01 (t, 4H, ³J = 6.22 Hz, CH₂-O), 4.27 (t, 4H, ³J = 7.14 Hz, CH₂-N), 5.40 (4H, s, N-CH₂-Ph), 6.99 (br d, 4H, aromatic, J = 8.05 Hz), 7.42 (br d, 4H, aromatic, J = 8.05 Hz), 7.50 (br s, 2H, C₅-H imidazolium), 7.55 (br s, 2H, C₄-H imidazolium), 9.05 (br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 75 MHz): δ_c 14.28 (CH₃), 23.14, 26.74, 29.62, 29.76, 29.84, 29.91, 30.00, 30.10, 30.53, 32.40 (CH₂ aliphatic chain), 50.75 (CH₂-N), 51.69 (N-CH₂-Ph), 68.64 (CH₂-O), 115.90 (CH phenyl), 122.18 (C phenyl), 123.00 (C₅-H imidazolium), 123.29 (C₄-H imidazolium), 130.96 (CH phenyl), 137.83 (C₂-H imidazolium), 156.96 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2923 (s, C-H aliphatic), 2852 (s, C-H aliphatic), 2115 (m, C≡N), 1612 (m, C=C aromatic), 1515 (s, C=C aromatic), 1252 (s, methyl alkyl), 840 (m, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₆₀H₉₂NiN₈O₂·0.5H₂O: C, 70.30; H, 9.14; N, 10.93. Found: C, 70.15; H, 9.18; N, 11.15.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy)))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-dodecyl-1H-imidazol-3-ium) hexacyanocobaltate(III) (23**).**

Prepared from compound **19** (100 mg, 0.099 mmol) and potassium hexacyanocobaltate(III) (22 mg, 0.066 mmol) according to the general procedure to yield **23** as a pure white solid (89 mg,

91%). ¹H NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 300 MHz): δ 0.92 (t, 6H, ³J = 6.40 Hz, CH₃–CH₂), 1.32 (m, 48H, CH₂ aliphatic chain), 1.49 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.80 (m, 4H, J = 6.59 Hz, CH₂–CH₂–O), 1.91 (m, 4H, J = 5.85 Hz, CH₂–CH₂–N), 3.97 (t, 4H, ³J = 6.59 Hz, CH₂–O), 4.32 (t, 4H, ³J = 7.32 Hz, CH₂–N), 5.48 (s, 4H, N–CH₂–Ph), 6.93 (m, 4H, aromatic, BB' system, 8.78 Hz), 7.43 (m, 6H, aromatic and C₅–H imidazolium), 7.47 (br s, 2H, C₄–H imidazolium), 9.18 (br s, 2H, C₂–H imidazolium). ¹³C NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 75 MHz): δ_c 14.31 (CH₃), 23.17, 26.40, 26.77, 29.57, 29.60, 29.87, 29.97, 30.08, 30.18, 30.59, 32.42 (CH₂ aliphatic chain), 50.64 (CH₂–N), 53.57 (N–CH₂–Ph), 68.56 (CH₂–O), 115.70 (CH phenyl), 122.73 (C₅–H imidazolium), 122.94 (C₄–H imidazolium), 124.52 (C phenyl), 131.15 (CH phenyl), 136.34 (C₂–H imidazolium), 160.47 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2924 (s, C–H aliphatic), 2853 (s, C–H aliphatic), 2118 (s, C≡N), 1613 (m, C=C aromatic), 1514 (s, C=C aromatic), 1249 (s, methyl alkyl), 842 (m, C–H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₁₈₀H₂₇₆Co₂N₂₄O₆·3.75H₂O: C, 70.70; H, 9.35; N, 10.99. Found: C, 70.80; H, 9.36; N, 11.27.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-dodecyl-1H-imidazol-3-ium) hexacyanoferrate(III) (24).

Prepared from compound **19** (100 mg, 0.099 mmol) and potassium hexacyanoferrate (III) (22 mg, 0.066 mmol) according to the general procedure to yield **24** as a pure dark yellow solid (86 mg, 88%). ¹H NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 300 MHz): δ 0.92 (t, 6H, ³J = 6.59 Hz, CH₃–CH₂), 1.33 (m, 48H, CH₂ aliphatic chain), 1.49 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.79 (m, 8H, CH₂–CH₂–O and CH₂–CH₂–N), 3.84 (t, 4H, ³J = 7.14 Hz, CH₂–N), 3.96 (t, 4H, ³J = 6.40 Hz, CH₂–O), 5.41 (4H, s, N–CH₂–Ph), 6.88 (br d, 6H, aromatic and C₅–H imidazolium), 7.08 (br s, 2H, C₄–H imidazolium), 7.16 (br d, 4H, aromatic, J = 8.42 Hz), 7.67 (br s, 2H, C₂–H imidazolium). ¹³C NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 75 MHz): δ_c 14.30 (CH₃), 23.15, 26.80, 29.57, 29.62, 29.78, 29.87, 29.96, 30.05, 30.14, 30.75, 32.42 (CH₂ aliphatic chain), 51.27 (CH₂–N), 52.51 (N–CH₂–Ph), 68.56 (CH₂–O), 115.69 (CH phenyl), 123.56 (C₅–H imidazolium), 123.90 (C₄–H imidazolium), 125.84 (C phenyl), 131.54 (CH phenyl), 140.89 (C₂–H imidazolium), 160.44 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2920 (m, C–H aliphatic), 2854 (m, C–H aliphatic), 2108 (s, C≡N), 1614 (m, C=C aromatic), 1514 (m, C=C aromatic), 1247 (s, methyl alkyl), 838 s, (C–H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₁₈₀H₂₇₆Fe₂N₂₄O₆·3.75H₂O: C, 70.85; H, 9.36; N, 11.02. Found: C, 70.77; H, 9.38; N, 11.15.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-dodecyl-1H-imidazol-3-ium) hexacyanoferrate (II) (25).

Prepared from compound **19** (100 mg, 0.099 mmol) and potassium hexacyanoferrate (II) (21 mg, 0.049 mmol) according to the general procedure to yield **25** as a pure yellow solid (94 mg, 99%). ¹H NMR (MeOD; 300 MHz): δ 0.88 (t, 6H, ³J = 6.40 Hz, CH₃–CH₂), 1.29 (m, 48H, CH₂ aliphatic chain), 1.46 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.76 (m, 8H, CH₂–CH₂–O and CH₂–CH₂–N), 3.97 (m, 8H, CH₂–N and CH₂–O), 5.00 (s, 4H, N–CH₂–Ph), 6.89 (br d, 4H, aromatic, J = 8.05 Hz), 7.22 (br d, 6H, aromatic and C₅–H imidazolium), 7.32 (br s, 2H, C₄–H imidazolium), 8.40 (br s, 2H, C₂–H imidazolium). ¹³C NMR (MeOD; 75 MHz): δ_c 14.39 (CH₃), 23.28, 26.62, 26.94, 29.70, 29.91, 30.05, 30.16, 30.23, 30.32, 30.85, 32.58 (CH₂ aliphatic chain), 50.44 (CH₂–N), 51.29 (N–CH₂–Ph), 68.80 (CH₂–O), 115.96 (CH phenyl), 123.58 (C₅–H imidazolium), 123.73 (C₄–H imidazolium), 126.07 (C phenyl), 131.36 (CH phenyl), 156.99 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2922 (m, C–H aliphatic), 2853 (m, C–H aliphatic), 2045 (s, C≡N), 1617 (m, C=C aromatic), 1515

(m, C=C aromatic), 1250 (m, methyl alkyl), 838 (m, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for $C_{118}H_{184}FeN_{14}O_4 \cdot 2H_2O$: C, 72.51; H, 9.69; N, 10.03. Found: C, 72.45; H, 9.67; N, 15.59.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-dodecyl-1H-imidazol-3-ium) hexacyanoruthenate(II) (26).

Prepared from compound **19** (100 mg, 0.099 mmol) and potassium hexacyanoruthenate (II) (21 mg, 0.049 mmol) according to the general procedure to yield **26** as a pure grey-white solid (95 mg, 98%). 1H NMR (MeOD/ $CDCl_3$:1/1; 300 MHz): δ 0.92 (t, 6H, $^3J = 6.95$ Hz, CH_3-CH_2), 1.33 (m, 48H, CH_2 aliphatic chain), 1.50 (m, 4H, CH_2 aliphatic chain), 1.81 (m, 4H, CH_2-CH_2-O , $J = 6.59$ Hz), 1.90 (m, 4H, CH_2-CH_2-N , $J = 6.59$ Hz), 3.96 (t, 4H, $^3J = 6.22$ Hz, CH_2-O), 4.36 (t, 4H, $^3J = 7.32$ Hz, CH_2-N), 5.56 (s, 4H, N- CH_2 -Ph), 6.91 (br d, 4H, aromatic, $J = 8.78$ Hz), 7.41 (br d, 2H, $J = 2.20$ Hz, C_5-H imidazolium), 7.43 (br d, 4H, aromatic, $J = 8.78$ Hz), 7.47 (br d, 2H, $J = 1.83$ Hz, C_4-H imidazolium), 9.50 (br s, 2H, C_2-H imidazolium). ^{13}C NMR (MeOD/ $CDCl_3$:1/1; 75 MHz): δ_c 14.36 (CH_3), 23.25, 26.52, 26.93, 29.59, 29.76, 29.83, 29.97, 30.10, 30.21, 30.73, 32.54 (CH_2 aliphatic chain), 50.67 (CH_2-N), 53.66 (N- CH_2 -Ph), 68.65 (CH_2-O), 115.71 (CH phenyl), 122.59 (N-CH imidazolium), 122.73 (N-CH imidazolium), 126.29 (C phenyl), 131.29 (CH phenyl), 161.18 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{max} = 2920$ (m, C-H aliphatic), 2852 (m, C-H aliphatic), 2035 (s, $C\equiv N$), 1612 (m, C=C aromatic), 1514 (m, C=C aromatic), 1250 (m, methyl alkyl), 826 (m, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for $C_{118}H_{184}RuN_{14}O_4 \cdot 2H_2O$: C, 70.87; H, 9.48; N, 9.81. Found: C, 70.90; H, 9.48; N, 10.01.

III.3. General procedure for compounds 27 to 32: anion metathesis of 20 – series B – type B

A solution of potassium cyanometallate dissolved in water (4 mL) was added to a solution of compound **20** dissolved in methanol (6 mL). The solution was stirred at room temperature during ten days. The resulting precipitate was filtered and washed with water. Then, the solid was dried under reduced pressure. No further purification is required.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-hexadecyl-1H-imidazol-3-ium) dicyanoargentate(I) (27).

Prepared from compound **20** (100 mg, 0.089 mmol) and potassium dicyanoargentate(I) (35 mg, 0.178 mmol) according to the general procedure to yield **27** as a pure white solid (105 mg, 92%). 1H NMR (MeOD; 300 MHz): δ 0.94 (t, 6H, $^3J = 6.94$ Hz, CH_3-CH_2), 1.35 (m, 64H, CH_2 aliphatic chain), 1.52 (m, 4H, CH_2 aliphatic chain), 1.81 (m, 4H, $J = 6.31$ Hz, CH_2-CH_2-O), 1.95 (m, 4H, $J = 6.86$ Hz, CH_2-CH_2-N), 4.03 (t, 4H, $^3J = 6.31$ Hz, CH_2-O), 4.30 (t, 4H, $^3J = 7.14$ Hz, CH_2-N), 5.43 (4H, s, N- CH_2-O), 7.01 (m, 4H, aromatic, BB' system, 8.78 Hz), 7.46 (m, 4H, aromatic, AA' system, 8.78 Hz), 7.70 (br d, 2H, $J = 1.92$ Hz, C_5-H imidazolium), 7.74 (br d, 2H, $J = 1.92$ Hz, C_4-H imidazolium), 9.23 (br s, 2H, C_2-H imidazolium). ^{13}C NMR (MeOD; 75 MHz): δ_c 14.07 (CH_3), 22.63, 25.84, 26.21, 28.88, 29.11, 29.25, 29.30, 29.44, 29.56, 29.64, 31.86 (CH_2 aliphatic chain), 50.31 (CH_2-N), 53.06 (N- CH_2 -Ph), 68.11 (CH_2-O), 115.41 (CH phenyl), 121.97 (C_5-H imidazolium), 122.14 (C_4-H imidazolium), 124.01 (C phenyl), 130.57 (CH phenyl), 135.93 (C_2-H imidazolium), 160.18 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{max} = 2909$ (w, C-H aliphatic), 2848 (w, C-H aliphatic), 2130 (s, $C\equiv N$), 1613 (s, C=C aromatic), 1515 (s, C=C aromatic), 1249 (s, methyl alkyl), 835 (s, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for $C_{68}H_{108}Ag_2N_8O_2$: C, 63.54; H, 8.47; N, 8.72. Found: C, 63.55; H, 8.44; N, 8.83.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-hexadecyl-1H-imidazol-3-ium) tetracyanonickelate(II) (28).

Prepared from compound **20** (100 mg, 0.089 mmol) and potassium tetracyanonickelate(II) (21 mg, 0.089 mmol) according to the general procedure to yield **28** as a pure white solid (86 mg, 86%). ¹H NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 300 MHz): δ 0.92 (br t, 6H, ³J = 6.22 Hz, CH₃-CH₂), 1.32 (m, 64H, CH₂ aliphatic chain), 1.49 (br s, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.81 (m, 4H, CH₂-CH₂-O), 1.93 (br s, 4H, CH₂-CH₂-N), 4.01 (br t, 4H, ³J = 5.12 Hz, CH₂-O), 4.27 (t, 4H, ³J = 7.68 Hz, CH₂-N), 5.40 (br s, 4H, N-CH₂-Ph), 6.99 (br d, 4H, aromatic, J = 6.59 Hz), 7.42 (br d, 4H, aromatic, J = 6.95 Hz), 7.47 (br s, 2H, C₅-H imidazolium), 7.52 (br s, 2H, C₄-H imidazolium). ¹³C NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 75 MHz): δ_c 14.26 (CH₃), 23.06, 26.29, 26.67, 29.38, 29.52, 29.65, 29.75, 29.84, 29.89, 30.09, 32.32 (CH₂ aliphatic chain), 51.84 (CH₂-N), 53.57 (N-CH₂-Ph), 68.56 (CH₂-O), 115.82 (CH phenyl), 122.82 (C₅-H imidazolium), 123.09 (C₄-H imidazolium), 125.22 (C phenyl), 130.89 (CH phenyl), 160.55 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2921 (s, C-H aliphatic), 2851 (s, C-H aliphatic), 2110 (m, C≡N), 1613 (m, C=C aromatic), 1514 (m, C=C aromatic), 1253 (s, methyl alkyl), 831 (w, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₆₈H₁₀₈NiN₈O₂·0.5H₂O: C, 71.81; H, 9.66; N, 9.85. Found: C, 71.79; H, 9.68; N, 10.16.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-hexadecyl-1H-imidazol-3-ium) hexacyanocobaltate(III) (29).

Prepared from compound **20** (100 mg, 0.089 mmol) and potassium hexacyanocobaltate(III) (20 mg, 0.059 mmol) according to the general procedure to yield **29** as a pure white solid (83 mg, 84%). ¹H NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 300 MHz): δ 0.92 (t, 6H, ³J = 6.95 Hz, CH₃-CH₂), 1.33 (m, 64H, CH₂ aliphatic chain), 1.49 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.81 (m, 4H, CH₂-CH₂-O), 1.91 (m, 4H, J = 6.22 Hz, CH₂-CH₂-N), 3.97 (t, 4H, ³J = 6.40 Hz, CH₂-O), 4.31 (t, 4H, ³J = 7.32 Hz, CH₂-N), 5.47 (br s, 4H, N-CH₂-Ph), 6.94 (m, 4H, aromatic, J = 8.78 Hz), 7.43 (m, 4H, aromatic, J = 8.78 Hz), 7.45 (br s, 2H, C₅-H imidazolium), 7.49 (br d, 2H, J = 1.83 Hz, C₄-H imidazolium), 9.20 (br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 75 MHz): δ_c 14.34 (CH₃), 23.20, 26.51, 26.80, 29.60, 29.71, 29.91, 30.02, 30.11, 30.25, 30.62, 32.48 (CH₂ aliphatic chain), 50.69 (CH₂-N), 53.57 (N-CH₂-Ph), 68.63 (CH₂-O), 115.74 (CH phenyl), 122.81 (C₅-H imidazolium), 123.02 (C₄-H imidazolium), 126.07 (C phenyl), 131.12 (CH phenyl), 136.36 (C₂-H imidazolium), 160.52 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2919 (m, C-H aliphatic), 2851 (m, C-H aliphatic), 2116 (s, C≡N), 1613 (m, C=C aromatic), 1514 (s, C=C aromatic), 1248 (s, methyl alkyl), 840 (m, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₂₀₄H₃₂₄Co₂N₂₄O₆·3.75H₂O: C, 72.18; H, 9.84; N, 9.90. Found: C, 72.31; H, 9.86; N, 9.99.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-hexadecyl-1H-imidazol-3-ium) hexacyanoferrate(III) (30).

Prepared from compound **20** (100 mg, 0.089 mmol) and potassium hexacyanoferrate (III) (20 mg, 0.059 mmol) according to the general procedure to yield **30** as a pure dark yellow solid (96 mg, 98%). ¹H NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 300 MHz): δ 0.92 (t, 6H, ³J = 6.40 Hz, CH₃-CH₂), 1.32 (m, 64H, CH₂ aliphatic chain), 1.49 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.79 (m, 8H, CH₂-CH₂-O and CH₂-CH₂-N), 3.84 (t, 4H, ³J = 6.59 Hz, CH₂-O), 3.96 (t, 4H, ³J = 6.40 Hz, CH₂-N), 4.73 (br s, 4H, N-CH₂-Ph), 6.90 (br t, 6H, aromatic and C₅-H imidazolium), 7.09 (br s, 2H, C₄-H imidazolium), 7.17 (br d, 4H, aromatic, J = 8.05 Hz), 7.67 (br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (MeOD/CDCl₃:1/1; 75 MHz): δ_c 14.34 (CH₃), 23.20, 26.50, 26.85, 29.63, 29.76, 29.91,

30.02, 30.13, 30.26, 30.80, 32.48 (CH_2 aliphatic chain), 52.56 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 56.42 ($\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 68.58 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 115.72 (CH phenyl), 123.69 ($\text{C}_{4/5}\text{-H}$ imidazolium), 125.94 (C phenyl), 131.61 (CH phenyl), 140.95 ($\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium), 160.55 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2918$ (m, C-H aliphatic), 2851 (m, C-H aliphatic), 2105 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1613 (m, C=C aromatic), 1515 (s, C=C aromatic), 1250 (s, methyl alkyl), 842 (s, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for $\text{C}_{204}\text{H}_{324}\text{Fe}_2\text{N}_{24}\text{O}_6 \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$: C, 72.32; H, 9.86; N, 9.92. Found: C, 72.27; H, 9.85; N, 10.09.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-hexadecyl-1H-imidazol-3-ium) hexacyanoferrate (II) (31).

Prepared from compound **20** (100 mg, 0.089 mmol) and potassium hexacyanoferrate (II) (19 mg, 0.045 mmol) according to the general procedure to yield **31** as a pure yellow solid (81 mg, 85%). ^1H NMR ($\text{MeOD}/\text{CDCl}_3$:1/1; 300 MHz): δ 0.92 (t, 6H, $^3J = 6.59$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.33 (m, 64H, CH_2 aliphatic chain), 1.49 (m, 4H, CH_2 aliphatic chain), 1.80 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ and $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.97 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}$ and $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.89 (br s, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 6.91 (m, 4H, aromatic, $J = 8.05$ Hz), 7.08 (br s, 2H, $\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 7.21 (br t, 6H, aromatic and $\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium). ^{13}C NMR ($\text{MeOD}/\text{CDCl}_3$:1/1; 75 MHz): δ_{c} 14.32 (CH_3), 23.97, 27.73, 28.24, 29.52, 29.73, 29.95, 30.05, 30.24, 30.29, 31.04, 33.06 (CH_2 aliphatic chain), 53.30 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 56.96 ($\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 70.95 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 115.83 (CH phenyl), 123.42 ($\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 123.48 ($\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium), 126.19 (C phenyl), 130.76 (CH phenyl), 142.23 ($\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium), 163.95 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2919$ (s, C-H aliphatic), 2850 (s, C-H aliphatic), 2103 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1613 (m, C=C aromatic), 1515 (s, C=C aromatic), 1250 (s, methyl alkyl), 840 (w, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for $\text{C}_{134}\text{H}_{216}\text{FeN}_{14}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 73.86; H, 10.18; N, 9.00. Found: C, 74.01; H, 10.18; N, 9.25.

3,3'-(((dodecane-1,12-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))bis(methylene))bis(1-hexadecyl-1H-imidazol-3-ium) hexacyanoruthenate(II) (32).

Prepared from compound **20** (100 mg, 0.089 mmol) and potassium hexacyanoruthenate (II) (18 mg, 0.049 mmol) according to the general procedure to yield **32** as a pure grey-white solid (93 mg, 96%). ^1H NMR ($\text{MeOD}/\text{CDCl}_3$:1/1; 300 MHz): δ 0.87 (t, 6H, $^3J = 6.86$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.27 (m, 64H, CH_2 aliphatic chain), 1.43 (m, 4H, CH_2 aliphatic chain), 1.76 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 1.88 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.93 (br t, 4H, $^3J = 6.59$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.22 (t, 4H, $^3J = 7.68$ Hz, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.40 (br s, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 6.90 (m, 6H, aromatic and $\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 7.36 (m, 6H, aromatic and $\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium), 9.75 (br s, 2H, $\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium). ^{13}C NMR ($\text{MeOD}/\text{CDCl}_3$:1/1; 75 MHz): δ_{c} 14.04 (CH_3), 22.63, 25.91, 26.21, 28.88, 29.11, 29.25, 29.30, 29.44, 29.56, 29.64, 31.86 (CH_2 aliphatic chain), 50.31 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 53.14 ($\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 68.11 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 115.31 (CH phenyl), 121.98 ($\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 122.14 ($\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium), 124.08 (C phenyl), 130.67 (CH phenyl), 135.96 ($\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium), 160.17 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2919$ (m, C-H aliphatic), 2851 (m, C-H aliphatic), 2043 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1616 (m, C=C aromatic), 1514 (m, C=C aromatic), 1248 (m, methyl alkyl), 839 (w, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for $\text{C}_{134}\text{H}_{216}\text{RuN}_{14}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 72.36; H, 9.97; N, 8.82. Found: C, 72.46; H, 9.94; N, 8.98.

IV.1. Procedures for the preparation of compounds **33** to **38** – series C

Methyl 4-(dodecyloxy)benzoate (**33**).

To a mixture of methyl 4-hydroxybenzoate (9.16 g, 60.19 mmol) and potassium carbonate (8.31g, 60.19 mmol) stirred during 1 h in DMF (100 mL), was added bromododecane (10.00 g, 40.12 mmol) and the resulting white suspension was heated at 80 °C for 18 h. The reaction mixture was then filtered and washed with water (50 mL). The white solid was diluted with CH₂Cl₂ and water until all solids were dissolved. The organic phase was separated and the aqueous solution was extracted with CH₂Cl₂. All organics were concentrated to small volume under vacuum and purified via column chromatography (gradient 100/0 to 80/20: cyclohexane/CH₂Cl₂) to give **33** (12.15 g, 95%) as a pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.89 (t, 3H, ³J = 6.86 Hz, CH₃-CH₂), 1.27 (br s, 16H, CH₂ aliphatic chain), 1.45 (m, 2H, CH₂ aliphatic chain), 1.80 (m, 2H, J = 6.59 Hz, CH₂-CH₂-O), 3.89 (s, 3H, CH₃-O), 4.01 (t, 2H, ³J = 6.45 Hz, CH₂-O), 6.91 (m, 2H, aromatic, BB' system, J = 8.78 Hz), 7.98 (m, 2H, aromatic, AA' system, J = 8.78 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.63 (CH₃), 25.96, 29.09, 29.32, 29.51 (CH₂ aliphatic chain), 51.78 (CH₃-O), 68.19 (CH₂-O), 114.06 (CH phenyl), 122.33 (C phenyl), 131.54 (CH phenyl), 162.94 (C phenyl), 166.89 (C=O ester). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2918 (m, C-H aliphatic), 2849 (m, C-H aliphatic), 1724 (s, C=O ester), 1609 (s, C=C aromatic), 1511 (s, C=C aromatic), 1283 (s, C-O ester), 1257 (s, methyl alkyl), 851 (s, C-H aromatic).

(4-(dodecyloxy)phenyl)methanol (34).

A solution of **33** (20.00 g, 62.41 mmol) dissolved in dry THF (200 mL) under inert condition was cooled at 0 °C. Then, lithium aluminium hydride (1.0M in THF – 62.41 mL) was slowly added to the stirring solution and the resulting mixture was stirred under argon for 22 h at room temperature. It was then quenched with EtOH (60 mL), followed by water (30 mL) and the remaining residue was acidified with concentrated HCl to pH=1. The organic phase was extracted with CH₂Cl₂ and washed successively with saturated aqueous NaHCO₃, water, and brine. The organic was dried over MgSO₄, filtered and evaporated to dryness to afford **34** (18.25 g, quantitative) as a pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.90 (t, 3H, ³J = 7.02 Hz, CH₃-CH₂), 1.28 (br s, 16H, CH₂ aliphatic chain), 1.45 (m, 2H, CH₂ aliphatic chain), 1.79 (m, 2H, J = 7.02 Hz, CH₂-CH₂-O), 3.96 (t, 2H, ³J = 6.58 Hz, CH₂-O), 4.61 (s, 2H, CH₂-OH), 6.89 (m, 2H, aromatic, BB' system, J = 8.55 Hz), 7.28 (m, 2H, aromatic, AA' system, J = 8.55 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.08 (CH₃), 22.66, 26.02, 29.34, 29.64, 31.91 (CH₂ aliphatic chain), 65.05 (CH₂-OH), 68.08 (CH₂-O), 114.57 (CH phenyl), 128.58 (C phenyl), 132.91 (CH phenyl), 158.79 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 3229 (br w, OH), 2917 (w, C-H aliphatic), 2849 (w, C-H aliphatic), 1612 (m, C=C aromatic), 1514 (m, C=C aromatic), 1255 (m, methyl alkyl), 816 (s, C-H aromatic).

1-(bromomethyl)-4-(dodecyloxy)benzene (35).

To a solution of **34** (2.00 g, 6.84 mmol) in dry THF (30 mL) was added dropwise thionyl bromide (1.42 g, 6.84 mmol) under inert condition. The orange mixture was stirred during 2 h at room temperature under argon. The reaction mixture was quenched with saturated NaHCO₃ and diluted with CH₂Cl₂. The organic layer was extracted with CH₂Cl₂ and washed with NaHCO₃, dried over MgSO₄, and evaporated in vacuum to give **35** (2.43 g, quantitative) as a crude yellow oil. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.89 (t, 3H, ³J = 7.02 Hz, CH₃-CH₂), 1.31 (m, 16H, CH₂ aliphatic chain), 1.43 (m, 2H, CH₂ aliphatic chain), 1.76 (m, 2H, CH₂-CH₂-O), 3.95 (t, 2H, ³J = 6.58 Hz, CH₂-O), 4.51 (s, 2H, CH₂-Br), 6.85 (m, 2H, aromatic, BB' system, J = 8.55 Hz), 7.31 (m, 2H, aromatic, AA' system, J = 8.77 Hz).

1-(2-cyanoethyl)-3-(4-(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (36).

A mixture of **34** (23.34 g, 65.68 mmol) and **16** (9.54 g, 78.82 mmol) dissolved in dry THF (100 mL) was stirred under inert atmosphere at room temperature during 17 h. The reaction mixture was reduced to a small volume before precipitation in Et₂O. The resulting solid was filtered and washed with Et₂O to give **36** (31.30 g, quantitative) as a pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.84 (t, 3H, ³J = 6.89 Hz, CH₃-CH₂), 1.22 (br s, 16H, CH₂ aliphatic chain), 1.38 (m, 2H, CH₂ aliphatic chain), 1.71 (m, 2H, J = 6.59 Hz, CH₂-CH₂-O), 3.36 (t, 2H, ³J = 6.45 Hz, CH₂-CN), 3.86 (t, 2H, ³J = 6.59 Hz, CH₂-O), 4.84 (t, 2H, ³J = 6.45 Hz, CH₂-CH₂-CN), 5.38 (s, 2H, N-CH₂-Ph), 6.83 (br d, 2H, aromatic, J = 8.51 Hz), 7.28 (br s, 1H, C₅-H imidazolium), 7.33 (br d, 2H, aromatic, J = 8.51 Hz), 8.02 (br s, 1H, C₄-H imidazolium), 10.23 (br s, 1H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 13.94 (CH₃), 20.14 (CH₂-CN), 22.52, 25.87, 29.04, 29.18, 29.27, 29.47, 29.51, 31.75 (CH₂ aliphatic chain), 45.36 (CH₂-CH₂-N), 53.09 (N-CH₂-Ph), 68.07 (CH₂-O), 115.21 (CH phenyl), 116.90 (CN), 121.64 (C phenyl), 123.23 (C₅-H imidazolium), 124.02 (C₄-H imidazolium), 130.45 (CH phenyl), 136.69 (C₂-H imidazolium), 159.98 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2911 (m, C-H aliphatic), 2250 (w, CN nitrile), 1615 (m, C=C aromatic), 1517 (m, C=C aromatic), 1256 (m, methyl alkyl), 836 (m, C-H aromatic).

1-(4-(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazole (37).

Compound **36** (1.68 g, 2.15 mmol) was dissolved in a minimum amount of MeOH. To this solution, was added potassium hydroxyde (0.24 g, 4.30 mmol), dissolved in a minimum amount of water. The reaction mixture was stirred at room temperature during 1 h. A white precipitate was obtained by addition of Et₂O. The remaining solid was filtered and washed with Et₂O to furnish **37** (1.11 g, quantitative) as a pure white solid. ¹H NMR (MeOD; 300 MHz): δ 0.89 (t, 3H, ³J = 6.86 Hz, CH₃), 1.29 (m, 16H, CH₂ aliphatic chain), 1.44 (m, 2H, CH₂ aliphatic chain), 1.78 (m, 2H, J = 6.31 Hz, CH₂-CH₂-O), 3.94 (t, 2H, ³J = 6.59 Hz, CH₂-O), 5.05 (s, 2H, N-CH₂-Ph), 6.87 (m, 3H, aromatic and C₅-H imidazole), 7.10 (m, 3H, aromatic and C₄-H imidazole), 7.58 (br s, 1H, C₂-H imidazole). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 13.99 (CH₃) 22.55, 25.90, 29.09, 29.25, 29.46, 29.51, 31.78 (CH₂ aliphatic chain), 50.24 (N-CH₂-Ph), 67.99 (CH₂-O), 114.77 (CH phenyl), 118.97 (C₅-H imidazole), 127.74 (C phenyl), 128.70 (CH phenyl), 129.47 (C₄-H imidazole), 137.08 (C₂-H imidazole), 159.04 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2917 (m, C-H aliphatic), 2853 (m, C-H aliphatic), 1612 (s, C=C aromatic), 1513 (s, C=C aromatic), 1247 (s, methyl alkyl), 819 (s, C-H aromatic).

1-(4-(dodecyloxy)benzyl)-3-(12-(3-(4-(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium-1-yl)dodecyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (38).

A mixture of dibromododecane (0.24 g, 0.73 mmol) and **37** (0.53 g, 1.54 mmol), dried separately under vacuum overnight, was heated at 70 °C and stirred for 17 h in a sealed tube. After cooling to room temperature, the sealed tube was broken and the resulting solid was dissolved with dichloromethane. The reaction mixture was concentrated to a small volume before precipitation in Et₂O. Then, the solid was filtered and washed with Et₂O to give **38** (0.71 g, 95%) as a pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.84 (t, 6H, ³J = 6.59 Hz, CH₃-CH₂), 1.23 (m, 48H, CH₂ aliphatic chain), 1.38 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.72 (m, 4H, J = 6.59 Hz, CH₂-CH₂-O), 1.89 (m, 4H, J = 7.14 Hz, CH₂-CH₂-N), 3.87 (t, 4H, ³J = 6.45 Hz, CH₂-O), 4.28 (t, 4H, ³J = 7.41 Hz, CH₂-N), 5.48 (s, 4H, N-CH₂-Ph), 6.83 (br d, 4H, aromatic, J = 8.79 Hz), 7.38 (br s, 2H, C₅-H imidazolium), 7.42 (br d, 4H, aromatic, J = 8.51 Hz), 7.51 (br s, 2H, C₄-H imidazolium), 10.41

(br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 13.97 (CH₃), 22.54, 25.91, 28.42, 28.75, 29.08, 29.21, 29.48, 29.50, 31.78 (CH₂ aliphatic chain), 50.00 (CH₂-N), 52.72 (N-CH₂-Ph), 68.06 (CH₂-O), 115.13 (CH phenyl), 121.69 (C₅-H imidazolium), 122.26 (C₄-H imidazolium), 124.87 (C phenyl), 130.54 (CH phenyl), 136.46 (C₂-H imidazolium), 159.87 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2919 (w, C-H aliphatic), 2850 (w, C-H aliphatic), 1613 (m, C=C aromatic), 1514 (m, C=C aromatic), 1251 (m, methyl alkyl), 824 (s, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₅₆H₉₂Br₂N₄O₂·0.75H₂O: C, 65.51; H, 9.18; N, 5.46. Found: C, 65.53; H, 9.18; N, 5.61.

IV.2. General procedure for compounds **39** to **44**: anion metathesis of **38** – series C

A solution of potassium cyanometallate dissolved in water (4 mL) was added to a solution of compound **38** dissolved in methanol (6 mL). The solution was stirred at room temperature during ten days. The resulting precipitate was filtered and washed with water. Then, the solid was dried under reduced pressure. No further purification is required.

1-(4-(dodecyloxy)benzyl)-3-(12-(3-(4-(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium-1-yl)dodecyl)-1H-imidazol-3-ium dicyanoargentate(I) (39).

Prepared from compound **38** (100 mg, 0.099 mmol) and potassium dicyanoargentate(I) (39 mg, 0.198 mmol) according to the general procedure to yield **39** as a pure white solid (105 mg, 93%). ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.86 (t, 6H, ³J = 6.59 Hz, CH₃-CH₂), 1.29 (m, 48H, CH₂ aliphatic chain), 1.41 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.74 (m, 4H, J = 6.59 Hz, CH₂-CH₂-O), 1.91 (m, 4H, J = 6.86 Hz, CH₂-CH₂-N), 3.91 (t, 4H, ³J = 6.45 Hz, CH₂-O), 4.26 (t, 4H, ³J = 7.41 Hz, CH₂-N), 5.42 (s, 4H, N-CH₂-Ph), 6.87 (m, 4H, aromatic, J = 8.51 Hz), 7.30 (br s, 2H, C₅-H imidazolium), 7.38 (br d, 4H, aromatic, J = 8.78 Hz), 7.44 (br s, 2H, C₄-H imidazolium), 9.98 (br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.00 (CH₃), 22.58, 25.94, 28.83, 29.11, 29.25, 29.32, 29.49, 29.53, 29.92, 31.82 (CH₂ aliphatic chain), 50.13 (CH₂-N), 52.98 (N-CH₂-Ph), 68.15 (CH₂-O), 115.29 (CH phenyl), 121.74 (C₅-H imidazolium), 122.35 (C₄-H imidazolium), 124.45 (C phenyl), 130.53 (CH phenyl), 136.16 (C₂-H imidazolium), 160.04 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2922 (s, C-H aliphatic), 2851 (s, C-H aliphatic), 2133 (m, C≡N), 1614 (m, C=C aromatic), 1516 (m, C=C aromatic), 1250 (s, methyl alkyl), 838 (m, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₆₀H₉₂Ag₂N₈O₂: C, 61.43; H, 7.90; N, 9.55. Found: C, 61.43; H, 7.89; N, 9.47.

1-(4-(dodecyloxy)benzyl)-3-(12-(3-(4-(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium-1-yl)dodecyl)-1H-imidazol-3-ium tetracyanonickelate(II) (40).

Prepared from compound **38** (100 mg, 0.099 mmol) and potassium tetracyanonickelate(II) (24 mg, 0.099 mmol) according to the general procedure to yield **40** as a pure white solid (96 mg, 96%). ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.87 (t, 6H, ³J = 7.14 Hz, CH₃-CH₂), 1.29 (m, 48H, CH₂ aliphatic chain), 1.40 (m, 4H, CH₂ aliphatic chain), 1.73 (m, 4H, J = 6.31 Hz, CH₂-CH₂-O), 1.89 (m, 4H, J = 6.86 Hz, CH₂-CH₂-N), 3.87 (t, 4H, ³J = 6.45 Hz, CH₂-O), 4.28 (t, 4H, ³J = 7.27 Hz, CH₂-N), 5.41 (s, 4H, N-CH₂-Ph), 6.85 (br d, 4H, aromatic, J = 8.51 Hz), 7.34 (br t, 2H, ³J = 1.65 Hz, C₅-H imidazolium), 7.41 (br d, 4H, aromatic, J = 8.78 Hz), 7.44 (br s, 2H, C₄-H imidazolium), 9.56 (br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.03 (CH₃), 22.61, 26.02, 28.44, 28.82, 29.28, 29.41, 29.58, 29.62, 29.85, 31.85 (CH₂ aliphatic chain), 50.05 (CH₂-N), 52.84 (N-CH₂-Ph), 68.11 (CH₂-O), 115.17 (CH phenyl), 121.96 (C₅-H imidazolium), 122.50 (C₄-H imidazolium), 125.18 (C phenyl), 130.71 (CH phenyl), 135.93 (C₂-H

imidazolium), 159.82 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2923$ (s, C–H aliphatic), 2853 (s, C–H aliphatic), 2108 (s, C \equiv N), 1610 (m, C=C aromatic), 1516 (m, C=C aromatic), 1250 (s, methyl alkyl), 838 (s, C–H aromatic). Elem anal calcd (%) for $\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{NiN}_8\text{O}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: C, 70.30; H, 9.14; N, 10.93. Found: C, 70.46; H, 9.16; N, 11.16.

1-(4-(dodecyloxy)benzyl)-3-(12-(3-(4-(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium-1-yl)dodecyl)-1H-imidazol-3-ium hexacyanocobaltate(III) (41).

Prepared from compound **38** (100 mg, 0.099 mmol) and potassium hexacyanocobaltate(III) (22 mg, 0.066 mmol) according to the general procedure to yield **41** as a pure white solid (88 mg, 90%). ^1H NMR (CDCl_3 ; 300 MHz): δ 0.87 (t, 6H, $^3J = 6.86$ Hz, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1.29 (m, 52H, CH_2 aliphatic chain), 1.71 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--O}$ and $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--N}$), 3.79 (br s, 4H, $\text{CH}_2\text{--O}$), 4.33 (br s, 4H, $^3J = 7.27$ Hz, $\text{CH}_2\text{--N}$), 5.50 (br s, 4H, $\text{N--CH}_2\text{--Ph}$), 6.77 (br d, 4H, aromatic, $J = 8.23$ Hz), 7.37 (br s, 4H, $\text{C}_5\text{--H}$ imidazolium), 7.45 (br d, 4H, aromatic, $J = 8.23$ Hz), 9.47 (br s, 2H, $\text{C}_4\text{--H}$ imidazolium). ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 75 MHz): δ_{c} 14.06 (CH_3), 22.65, 26.11, 29.33, 29.53, 29.64, 31.90 (CH_2 aliphatic chain), 53.99 ($\text{CH}_2\text{--N}$), 60.34 ($\text{N--CH}_2\text{--Ph}$), 67.92 ($\text{CH}_2\text{--O}$), 114.85 (CH phenyl), 126.54 (C phenyl), 131.04 (CH phenyl), 159.32 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2925$ (s, C–H aliphatic), 2856 (s, C–H aliphatic), 2120 (s, C \equiv N), 1617 (m, C=C aromatic), 1516 (m, C=C aromatic), 1248 (s, methyl alkyl), 842 (m, C–H aromatic). Elem anal calcd (%) for $\text{C}_{180}\text{H}_{276}\text{Co}_2\text{N}_{24}\text{O}_6 \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$: C, 70.70; H, 9.35; N, 10.99. Found: C, 70.76; H, 9.34; N, 11.19.

1-(4-(dodecyloxy)benzyl)-3-(12-(3-(4-(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium-1-yl)dodecyl)-1H-imidazol-3-ium hexacyanoferrate(III) (42).

Prepared from compound **38** (100 mg, 0.099 mmol) and potassium hexacyanoferrate (III) (22 mg, 0.066 mmol) according to the general procedure to yield **42** as a pure dark yellow solid (92 mg, 94%). ^1H NMR (CDCl_3 ; 300 MHz): δ 0.87 (t, 6H, $^3J = 7.14$ Hz, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1.27 (m, 56H, CH_2 aliphatic chain), 1.71 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--N}$), 2.65 (br s, 4H, $\text{CH}_2\text{--O}$), 3.81 (br s, 4H, $\text{CH}_2\text{--N}$), 4.52 (s, 4H, $\text{N--CH}_2\text{--Ph}$), 6.47 (br s, 2H, $\text{C}_5\text{--H}$ imidazolium), 6.53 (br s, 2H, $\text{C}_4\text{--H}$ imidazolium), 6.73 (br d, 4H, aromatic, $J = 7.14$ Hz), 7.08 (br d, 6H, aromatic and $\text{C}_2\text{--H}$ imidazolium). ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 75 MHz): δ_{c} 14.06 (CH_3), 22.65, 25.81, 25.91, 26.13, 28.44, 29.34, 29.54, 29.65, 29.69, 31.90 (CH_2 aliphatic chain), 48.45 ($\text{CH}_2\text{--N}$), 57.35 ($\text{N--CH}_2\text{--Ph}$), 68.04 ($\text{CH}_2\text{--O}$), 115.00 (CH phenyl), 126.17 (C phenyl), 131.77 (CH phenyl), 159.47 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2926$ (s, C–H aliphatic), 2855 (s, C–H aliphatic), 2110 (s, C \equiv N), 1617 (m, C=C aromatic), 1517 (m, C=C aromatic), 1249 (s, methyl alkyl), 842 (m, C–H aromatic). Elem anal calcd (%) for $\text{C}_{180}\text{H}_{276}\text{Fe}_2\text{N}_{24}\text{O}_6 \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$: C, 70.85; H, 9.36; N, 11.02. Found: C, 70.89; H, 9.36; N, 10.89.

1-(4-(dodecyloxy)benzyl)-3-(12-(3-(4-(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium-1-yl)dodecyl)-1H-imidazol-3-ium hexacyanoferrate (II) (43).

Prepared from compound **38** (100 mg, 0.099 mmol) and potassium hexacyanoferrate (II) (21 mg, 0.049 mmol) according to the general procedure to yield **43** as a pure yellow solid (91 mg, 96%). ^1H NMR (CDCl_3 ; 300 MHz): δ 0.92 (t, 6H, $^3J = 6.86$ Hz, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1.35 (m, 48H, CH_2 aliphatic chain), 1.50 (m, 4H, CH_2 aliphatic chain), 1.82 (m, 4H, $J = 6.31$ Hz, $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--O}$), 1.95 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--N}$), 4.02 (t, 4H, $^3J = 6.45$ Hz, $\text{CH}_2\text{--O}$), 4.28 (t, 4H, $^3J = 7.41$ Hz, $\text{CH}_2\text{--N}$), 5.40 (s, 4H, $\text{N--CH}_2\text{--Ph}$), 7.00 (br d, 4H, aromatic, $J = 8.78$ Hz), 7.43 (br d, 4H, aromatic, $J = 8.78$ Hz), 7.52 (br d, 2H, $J = 1.92$ Hz, $\text{C}_5\text{--H}$ imidazolium), 7.57 (br d, 2H, $J = 1.65$ Hz, $\text{C}_4\text{--H}$ imidazolium), 9.05 (br s, 2H, $\text{C}_2\text{--H}$ imidazolium). ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 75 MHz): δ_{c} 13.14 (CH_3), 22.01, 25.22, 25.63,

28.42, 28.57, 28.70, 28.79, 28.87, 28.98, 29.39, 31.29 (CH_2 aliphatic chain), 49.60 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 52.49 ($\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 67.52 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 114.79 (CH phenyl), 121.87 ($\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 122.15 ($\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium), 124.35 (C phenyl), 129.82 (CH phenyl), 132.62 ($\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium), 159.56 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2917$ (w, C-H aliphatic), 2851 (w, C-H aliphatic), 2039 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1614 (m, C=C aromatic), 1520 (m, C=C aromatic), 1248 (m, methyl alkyl), 840 (m, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for $\text{C}_{118}\text{H}_{184}\text{FeN}_{14}\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 72.51; H, 9.69; N, 10.03. Found: C, 72.42; H, 9.70; N, 10.19.

1-(4-(dodecyloxy)benzyl)-3-(12-(3-(4-(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium-1-yl)dodecyl)-1H-imidazol-3-ium hexacyanoruthenate(II) (44).

Prepared from compound **38** (100 mg, 0.099 mmol) and potassium hexacyanoruthenate (II) (21 mg, 0.049 mmol) according to the general procedure to yield **44** as a pure grey-white solid (94 mg, 97%). ^1H NMR (CDCl_3 ; 300 MHz): δ 0.85 (t, 6H, $^3J = 6.59$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.24 (m, 48H, CH_2 aliphatic chain), 1.39 (m, 4H, CH_2 aliphatic chain), 1.71 (m, 4H, $J = 6.59$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 1.79 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.83 (t, 4H, $^3J = 6.59$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.43 (br t, 4H, $^3J = 7.14$ Hz, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.66 (s, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 6.75 (br d, 4H, aromatic, $J = 8.78$ Hz), 7.06 (br s, 2H, $\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 7.14 (br s, 2H, $\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium), 7.38 (br d, 4H, aromatic, $J = 8.78$ Hz), 10.17 (br s, 2H, $\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium). ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 75 MHz): δ_c 13.83 (CH_3), 22.52, 25.65, 25.93, 28.12, 28.37, 29.19, 29.31, 29.49, 29.53, 29.86, 31.76 (CH_2 aliphatic chain), 49.86 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 52.26 ($\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 67.94 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 114.73 (CH phenyl), 120.92 ($\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 121.55 ($\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium), 126.01 (C phenyl), 130.91 (CH phenyl), 134.55 ($\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium), 159.42 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2924$ (m, C-H aliphatic), 2853 (m, C-H aliphatic), 2055 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1613 (w, C=C aromatic), 1515 (w, C=C aromatic), 1250 (m, methyl alkyl), 840 (w, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for $\text{C}_{118}\text{H}_{184}\text{RuN}_{14}\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 70.87; H, 9.48; N, 9.81. Found: C, 70.80; H, 9.49; N, 10.00.

V.1. Procedures for the preparation of compounds 45 to 54 – series D

Methyl 3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate (45).

To a mixture of methyl 3,4,5-trihydroxybenzoate (5.00 g, 27.15 mmol) and potassium carbonate (22.48 g, 162.91 mmol) stirred during 1 h in DMF (200 mL), was added bromododecane (27.00 g, 108.33 mmol) and the resulting suspension was heated at 80 °C for 42 h. The dark reaction mixture was then filtered and washed with water. The brown solid was diluted with CH_2Cl_2 and water before filtration on celite. The organic phase was separated and the aqueous solution was extracted with CH_2Cl_2 . All organics were concentrated to small volume before crystallization in ethanol. The yellowish solid was washed 5 times with ethanol and solubilised in a minimum amount of dichloromethane for a second crystallization in ethanol. The remaining solid was filtered and dried under vacuum to give **45** (15.22 g, 81%) as a pure white solid. ^1H NMR (CDCl_3 ; 300 MHz): δ 0.89 (t, 9H, $^3J = 6.04$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.27 (br s, 48H, CH_2 aliphatic chain), 1.48 (m, 6H, CH_2 aliphatic chain), 1.78 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.89 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 4.02 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 7.26 (s, 2H, aromatic). ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 75 MHz): δ_c 14.07 (CH_3), 22.67, 26.07, 29.38, 29.55, 29.62, 29.70, 30.32, 31.91 (CH_2 aliphatic chain), 52.04 ($\text{CH}_3\text{-O}$), 69.17 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 73.47 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 108.03 (CH phenyl), 124.64 (C phenyl), 142.42 (C phenyl), 152.81 (C phenyl), 166.91 (C=O ester). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2919$ (s, C-H aliphatic), 2849 (s, C-H aliphatic), 1717 (s, C=O ester), 1589 (s, C=C aromatic), 1221 (s, C-O ester), 1130 (s, methyl alkyl), 763 (s, C-H aromatic).

(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)methanol (46).

A solution of **45** (15.00 g, 21.77 mmol) dissolved in dry THF (150 mL) under inert condition was cooled at 0 °C. Then, lithium aluminium hydride (1.0M in THF – 21.77 mL) was slowly added to the stirring solution and the resulting mixture was stirred under argon for 17 h at room temperature. It was then quenched with EtOH (40 mL), followed by water (20 mL) and the remaining residue was acidified with concentrated HCl to pH=1. The organic phase was extracted with CH₂Cl₂ and washed successively with saturated aqueous NaHCO₃, water, and brine. The organic was dried over MgSO₄, filtered and evaporated to dryness to afford **46** (14.16 g, 98%) as a pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.89 (t, 9H, ³J = 6.86 Hz, CH₃–CH₂), 1.28 (br s, 48H, CH₂ aliphatic chain), 1.47 (m, 6H, CH₂ aliphatic chain), 1.78 (m, 6H, CH₂–CH₂–O), 3.96 (m, 6H, CH₂–O), 4.59 (s, 2H, CH₂–O), 6.56 (s, 2H, aromatic). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.07 (CH₃), 22.67, 26.10, 29.35, 29.41, 29.64, 29.74, 30.32, 31.91 (CH₂ aliphatic chain), 65.62 (CH₂–OH), 69.12 (CH₂–O), 73.41 (CH₂–O), 105.38 (CH phenyl), 136.04 (C phenyl), 137.63 (C phenyl), 153.26 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 3269 (br w, OH) 2878 (m, C–H aliphatic), 1593 (m, C=C aromatic), 1133 (m, C–O ether), 809 (s, C–H aromatic).

5-(bromomethyl)-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene (47).

To a solution of **46** (14.16 g, 21.42 mmol) in dry THF (150 mL) was added dropwise thionyl bromide (4.45 g, 21.42 mmol) under inert condition. The orange mixture was stirred during 2 h at room temperature under argon. The reaction mixture was quenched with saturated NaHCO₃ and diluted with CH₂Cl₂. The organic layer was extracted with CH₂Cl₂ and washed with NaHCO₃, dried over MgSO₄, and evaporated in vacuum to give **47** (15.51 g, quantitative) as a crude white solid.

1-(2-cyanoethyl)-3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (48).

A mixture of **47** (17.74 g, 24.50 mmol) and **16** (4.38 g, 36.75 mmol) dissolved in dry THF (200 mL) was stirred under inert atmosphere at room temperature during 24 h. The reaction mixture was reduced to a small volume before crystallization in methanol. The resulting solid was filtered and washed with methanol to give **48** (19.04 g, 92%) as a pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.88 (t, 9H, ³J = 6.86 Hz, CH₃–CH₂), 1.26 (br s, 48H, CH₂ aliphatic chain), 1.46 (m, 6H, CH₂ aliphatic chain), 1.75 (m, 6H, J = 6.59 Hz, CH₂–CH₂–O), 3.37 (t, 2H, ³J = 6.31 Hz, CH₂–CN), 3.95 (m, 6H, J = 6.86 Hz, CH₂–O), 4.87 (t, 2H, ³J = 6.31 Hz, CH₂–CH₂–CN), 5.34 (s, 2H, N–CH₂–Ph), 6.60 (s, 2H, aromatic), 7.21 (br t, 1H, ³J = 1.65 Hz, C₅–H imidazolium), 7.81 (t, 1H, ³J = 1.65 Hz, C₄–H imidazolium), 10.40 (br s, 1H, C₂–H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.06 (CH₃), 20.20 (CH₂–CN), 22.65, 26.11, 29.33, 29.44, 29.58, 29.63, 29.72, 30.31, 31.89 (CH₂ aliphatic chain), 45.74 (CH₂–CH₂–N), 54.24 (N–CH₂–Ph), 69.49 (CH₂–O), 73.48 (CH₂–O), 107.50 (CH phenyl), 116.75 (CN), 121.56 (C₅–H imidazolium), 122.92 (C₄–H imidazolium), 126.65 (C₂–H imidazolium), 137.29 (C phenyl), 139.13 (C phenyl), 153.93 (C phenyl).

1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazole (49).

Compound **48** (5.00 g, 5.92 mmol) was dissolved in a minimum amount of ethanol. To this solution, was added potassium hydroxyde (0.66 g, 11.84 mmol), dissolved in a minimum amount of water. The reaction mixture was stirred at room temperature during 2 h. A white precipitate was obtained by addition of Et₂O. The remaining solid was filtered and washed with Et₂O to

furnish **49** (4.21 g, quantitative) as a pure white solid. ^1H NMR (CDCl_3 ; 300 MHz): δ 0.88 (t, 9H, $^3J = 7.14$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.26 (br s, 48H, CH_2 aliphatic chain), 1.45 (m, 6H, CH_2 aliphatic chain), 1.74 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.91 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 5.00 (s, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 6.31 (s, 2H, aromatic), 6.90 (br s, 1H, $\text{C}_5\text{-H}$ imidazole), 7.08 (br s, 1H, $\text{C}_4\text{-H}$ imidazole), 7.53 (s, 1H, $\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium). ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 75 MHz): δ_c 14.05 (CH_3), 22.64, 26.03, 26.07, 29.33, 29.59, 29.65, 29.70, 30.29, 31.89 (CH_2 aliphatic chain), 50.95 ($\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 69.19 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 73.41 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 105.82 (CH phenyl), 119.22 ($\text{C}_5\text{-H}$ imidazole), 129.71 ($\text{C}_4\text{-H}$ imidazole), 131.02 ($\text{C}_2\text{-H}$ imidazole), 137.40 (C phenyl), 138.12 (C phenyl), 153.52 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2917$ (w, C-H aliphatic), 2891 (w, C-H aliphatic), 1593 (w, C=C aromatic), 1107 (m, C-O ether), 813 (s, C-H aromatic).

1,1'-(dodecane-1,10-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) bromide (50).

A mixture of dibromododecane (0.12 g, 0.37 mmol) and **49** (0.54 g, 0.76 mmol), dried separately under vacuum overnight, was heated at 60°C and stirred for 24 h in a sealed tube. After cooling to room temperature, the sealed tube was broken and the resulting solid was dissolved with dichloromethane. The reaction mixture was concentrated to a small volume before purification via column chromatography (gradient 100/0 to 85/15: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) to afford **50** (0.55 g, 85%) as a clearly yellow solid. ^1H NMR (CDCl_3 ; 300 MHz): δ 0.87 (t, 18H, $^3J = 6.59$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.26 (br s, 112H, CH_2 aliphatic chain), 1.45 (m, 12H, CH_2 aliphatic chain), 1.74 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 1.94 (m, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.94 (m, 12H, $J = 6.24$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.31 (t, 4H, $^3J = 7.14$ Hz, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.45 (s, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-O}$), 6.68 (s, 4H, aromatic), 7.24 (br t, 2H, $^3J = 1.65$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 7.37 (br t, 2H, $^3J = 1.51$ Hz, $\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium), 10.76 (br s, 2H, $\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium). ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 75 MHz): δ_c 14.05 (CH_3), 22.64, 26.13, 28.70, 29.33, 29.45, 29.62, 29.71, 30.01, 30.31, 31.89 (CH_2 aliphatic chain), 50.16 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 53.72 ($\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 69.51 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 73.43 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 107.71 (CH phenyl), 121.43 ($\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 121.74 ($\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium), 127.63 ($\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium), 137.34 (C phenyl), 139.04 (C phenyl), 153.79 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2905$ (w, C-H aliphatic), 2849 (w, C-H aliphatic), 1593 (m, C=C aromatic), 1114 (m, C-O ether), 853 (m, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for $\text{C}_{104}\text{H}_{188}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_6 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$: C, 70.81; H, 10.83; N, 3.18. Found: C, 70.90; H, 10.84; N, 3.24.

1,1'-(decane-1,10-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) bromide (51).

To dibromodecane (0.23 g, 0.77 mmol) was added **49** (1.00 g, 1.41 mmol) dried under vacuum overnight. The reaction mixture was heated at 40°C and stirred for 16 h in a sealed tube. After cooling to room temperature, the sealed tube was broken and the resulting solid was dissolved with dichloromethane. The reaction mixture was concentrated to a small volume before purification via column chromatography (gradient 100/0 to 85/15: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) to afford **51** (1.08 g, 89%) as a clearly yellow solid. ^1H NMR (CDCl_3 ; 300 MHz): δ 0.87 (t, 18H, $^3J = 6.86$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.26 (br s, 108H, CH_2 aliphatic chain), 1.46 (m, 12H, CH_2 aliphatic chain), 1.75 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 1.95 (m, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.95 (m, 12H, $J = 6.59$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.43 (t, 4H, $^3J = 7.27$ Hz, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.42 (s, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-O}$), 6.67 (s, 4H, aromatic), 7.20 (br s, 2H, $\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 7.31 (br s, 2H, $\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium), 10.67 (br s, 2H, $\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium). ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 75 MHz): δ_c 14.05 (CH_3), 22.62, 26.13, 29.32, 29.42, 29.61, 30.29, 31.87 (CH_2 aliphatic chain), 50.28 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 51.71 ($\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 69.47 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 73.46 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 107.46 (CH phenyl), 121.95 ($\text{C}_5\text{-H}$ imidazolium), 122.51 ($\text{C}_4\text{-H}$ imidazolium), 126.99 ($\text{C}_2\text{-H}$ imidazolium), 136.34 (C phenyl), 139.99 (C phenyl), 153.89 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{max}} = 2920$ (m, C-H aliphatic),

2851 (m, C–H aliphatic), 1592 (m, C=C aromatic), 1114 (s, C–O ether), 854 (m, C–H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₁₀₂H₁₈₄Br₂N₄O₆·0.75H₂O: C, 70.57; H, 10.77; N, 3.23. Found: C, 70.57; H, 10.75; N, 3.26.

1,1'-(butane-1,4-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) bromide (52).

To dibromobutane (0.16 g, 0.77 mmol) was added **49** (1.00 g, 1.41 mmol) dried under vacuum overnight. The reaction mixture was heated at 40 °C and stirred for 15 h in a sealed tube. After cooling to room temperature, the sealed tube was broken and the resulting solid was dissolved with dichloromethane. The reaction mixture was concentrated to a small volume before purification via column chromatography (gradient 100/0 to 85/15: CH₂Cl₂/MeOH) to afford **52** (1.01 g, 88%) as a clearly yellow solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.72 (t, 18H, ³J = 6.45 Hz, CH₃–CH₂), 1.11 (br s, 96H, CH₂ aliphatic chain), 1.31 (br s, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.58 (m, 12H, CH₂–CH₂–O), 1.76 (br s, 4H, N–CH₂–CH₂), 3.79 (m, 12H, J = 6.35 Hz, CH₂–O), 4.14 (t, 4H, ³J = 7.14 Hz, CH₂–N), 5.25 (br s, 4H, N–CH₂–O), 6.58 (s, 4H, aromatic), 7.29 (br s, 2H, C₅–H imidazolium), 7.45 (br s, 2H, C₄–H imidazolium), 9.81 (br s, 2H, C₂–H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 13.56 (CH₃), 22.20, 25.65, 25.73, 27.92, 28.90, 28.99, 29.03, 29.20, 31.46 (CH₂ aliphatic chain), 49.54 (CH₂–N), 53.03 (N–CH₂–Ph), 69.96 (CH₂–O), 73.01 (CH₂–O), 107.10 (CH phenyl), 121.60 (C₅–H imidazolium), 122.11 (C₄–H imidazolium), 127.77 (C₂–H imidazolium), 135.66 (C phenyl), 138.27 (C phenyl), 153.26 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2917 (m, C–H aliphatic), 2850 (m, C–H aliphatic), 1595 (m, C=C aromatic), 1116 (s, C–O ether), 845 (s, C–H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₉₆H₁₇₂Br₂N₄O₆·0.75H₂O: C, 69.81; H, 10.59; N, 3.39. Found: C, 69.90; H, 10.60; N, 3.44.

1,1'-(propane-1,3-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) bromide (53).

To dibromopropane (0.15 g, 0.77 mmol) was added **49** (1.00 g, 1.41 mmol) dried under vacuum overnight. The reaction mixture was heated at 40 °C and stirred for 15 h in a sealed tube. After cooling to room temperature, the sealed tube was broken and the resulting solid was dissolved with dichloromethane. The reaction mixture was concentrated to a small volume before purification via column chromatography (gradient 100/0 to 85/15: CH₂Cl₂/MeOH) to afford **53** (0.99 g, 87%) as a clearly yellow solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.86 (t, 18H, ³J = 6.86 Hz, CH₃–CH₂), 1.28 (br s, 94H, CH₂ aliphatic chain), 1.44 (m, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.74 (m, 12H, CH₂–CH₂–O), 2.03 (m, 4H, N–CH₂–CH₂), 3.93 (m, 12H, J = 6.35 Hz, CH₂–O), 4.41 (t, 4H, ³J = 7.14 Hz, CH₂–N), 5.40 (s, 4H, N–CH₂–O), 6.65 (s, 4H, aromatic), 7.17 (br s, 2H, C₅–H imidazolium), 7.75 (br s, 2H, C₄–H imidazolium), 10.506 (br s, 2H, C₂–H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.06 (CH₃), 22.66, 26.16, 26.23, 29.37, 29.57, 29.70, 30.39, 31.91 (CH₂ aliphatic chain), 48.88 (CH₂–N), 54.18 (N–CH₂–Ph), 69.29 (CH₂–O), 73.33 (CH₂–O), 108.16 (CH phenyl), 120.84 (C₅–H imidazolium), 121.50 (C₄–H imidazolium), 127.45 (C₂–H imidazolium), 135.69 (C phenyl), 139.16 (C phenyl), 153.50 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2920 (s, C–H aliphatic), 2852 (s, C–H aliphatic), 1582 (m, C=C aromatic), 1113 (s, C–O ether), 853 (m, C–H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₉₅H₁₇₀Br₂N₄O₆·0.75H₂O: C, 69.67; H, 10.56; N, 3.42. Found: C, 69.67; H, 10.54; N, 3.38.

1,1'-methylenebis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) bromide (54).

To dibromomethane (0.13 g, 0.77 mmol) was added **49** (1.00 g, 1.41 mmol) dried under vacuum overnight. The reaction mixture was heated at 40 °C and stirred for 14 h in a sealed tube. After cooling to room temperature, the sealed tube was broken and the resulting solid was dissolved with dichloromethane. The reaction mixture was concentrated to a small volume before purification via column chromatography (gradient 100/0 to 85/15: CH₂Cl₂/MeOH) to afford **54** (0.82 g, 73%) as a clearly yellow solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.97 (t, 18H, ³J = 7.14 Hz, CH₃-CH₂), 1.36 (br s, 90H, CH₂ aliphatic chain), 1.57 (m, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.82 (m, 12H, CH₂-CH₂-O), 2.12 (m, 4H, N-CH₂-CH₂), 3.99 (t, 4H, ³J = 6.31 Hz, CH₂-O), 4.07 (t, 4H, ³J = 6.18 Hz, CH₂-O), 4.35 (t, 4H, ³J = 7.14 Hz, CH₂-N), 5.39 (s, 4H, N-CH₂-O), 6.83 (s, 4H, aromatic), 7.74 (br d, 4H, ³J = 1.65 Hz, C₅-H imidazolium and C₄-H imidazolium), 9.22 (br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.48 (CH₃), 23.75, 27.37, 29.79, 30.47, 30.56, 30.75, 30.82, 30.89, 31.44, 33.10(CH₂ aliphatic chain), 50.13 (CH₂-N), 54.48 (N-CH₂-Ph), 70.24 (CH₂-O), 74.47 (CH₂-O), 108.28 (CH phenyl), 123.88 (C₅-H imidazolium), 124.74 (C₄-H imidazolium), 130.41 (C₂-H imidazolium), 137.16 (C phenyl), 139.59 (C phenyl), 154.98 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2918 (m, C-H aliphatic), 2849 (m, C-H aliphatic), 1584 (m, C=C aromatic), 1113 (s, C-O ether), 835 (s, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₉₃H₁₆₆Br₂N₄O₆·0.75H₂O: C, 69.39; H, 10.49; N, 3.48. Found: C, 69.45; H, 10.48; N, 3.54.

V.2. General procedure for compounds **55** to **60**: anion cyanometallate metathesis of **50** – series D

A solution of potassium cyanometallate dissolved in water (4 mL) was added to a solution of compound **50** dissolved in methanol (6 mL). The solution was stirred at room temperature during ten days. The resulting precipitate was filtered and washed with water. Then, the solid was dried under reduced pressure. No further purification is required.

1,1'-(dodecane-1,10-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) dicyanoargentate(I) (**55**).

Prepared from compound **50** (100 mg, 0.057 mmol) and potassium dicyanoargentate(I) (22 mg, 0.114 mmol) according to the general procedure to yield **55** as a pure white solid (99 mg, 91%). ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.88 (t, 18H, ³J = 6.59 Hz, CH₃-CH₂), 1.26 (m, 112H, CH₂ aliphatic chain), 1.41 (br d, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.76 (m, 12H, CH₂-CH₂-O), 1.98 (br s, 4H, N-CH₂-CH₂), 3.96 (m, 12H, J = 6.28 Hz, CH₂-O), 4.33 (t, 4H, ³J = 7.27 Hz, CH₂-N), 5.38 (s, 4H, N-CH₂-O), 6.64 (s, 4H, aromatic), 7.14 (br s, 2H, C₅-H imidazolium), 7.25 (br s, 2H, C₄-H imidazolium), 9.61 (br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.06 (CH₃), 22.66, 26.11, 26.20, 28.73, 29.35, 29.42, 29.51, 29.67, 29.73, 30.35, 31.91 (CH₂ aliphatic chain), 50.15 (CH₂-N), 54.01 (N-CH₂-Ph), 69.48 (CH₂-O), 73.39 (CH₂-O), 107.69 (CH phenyl), 121.58 (C₅-H imidazolium), 121.81 (C₄-H imidazolium), 127.84 (C₂-H imidazolium), 136.76 (C phenyl), 138.79 (C phenyl), 153.75 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2921 (s, C-H aliphatic), 2851 (s, C-H aliphatic), 2135 (s, C≡N), 1595 (s, C=C aromatic), 1508 (m, C=C aromatic), 1120 (s, C-O ether), 845 (C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₁₀₈H₁₈₈Ag₂N₈O₂: C, 67.90; H, 9.92; N, 5.87. Found: C, 67.89; H, 9.92; N, 5.83.

1,1'-(dodecane-1,10-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) tetracyanonickelate(II) (**56**).

Prepared from compound **50** (100 mg, 0.057 mmol) and potassium tetracyanonickelate(II) (14 mg, 0.057 mmol) according to the general procedure to yield **56** as a pure white solid (95 mg, 95%). ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.88 (t, 18H, ³J = 6.86 Hz, CH₃-CH₂), 1.31 (m, 112H, CH₂ aliphatic chain), 1.47 (m, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.77 (m, 12H, CH₂-CH₂-O), 1.96 (m, 4H, J = 6.04 Hz, N-CH₂-CH₂), 3.96 (m, 12H, J = 6.86 Hz, CH₂-O), 4.33 (t, 4H, ³J = 7.41 Hz, CH₂-N), 5.26 (s, 4H, N-CH₂-O), 6.61 (s, 4H, aromatic), 7.27 (br s, 2H, C₅-H imidazolium), 7.40 (br t, 2H, ³J = 1.37 Hz, C₄-H imidazolium), 9.41 (br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.06 (CH₃), 22.64, 26.14, 28.49, 29.33, 29.43, 29.57, 29.63, 29.71, 29.80, 30.32, 31.89 (CH₂ aliphatic chain), 50.29 (CH₂-N), 54.07 (N-CH₂-Ph), 69.50 (CH₂-O), 73.49 (CH₂-O), 107.52 (CH phenyl), 121.92 (C₅-H imidazolium), 122.49 (C₄-H imidazolium), 126.99 (C₂-H imidazolium), 135.87 (C phenyl), 139.18 (C phenyl), 153.93 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2922 (m, C-H aliphatic), 2852 (m, C-H aliphatic), 2115 (s, C≡N), 1594 (m, C=C aromatic), 1507 (m, C=C aromatic), 1115 (s, C-O ether), 849 (m, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₁₀₈H₁₈₈NiN₈O₆·0.5H₂O: C, 73.60; H, 10.81; N, 6.36. Found: C, 73.69; H, 10.78; N, 6.46.

1,1'-(dodecane-1,10-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) hexacyanocobaltate(III) (57).

Prepared from compound **50** (100 mg, 0.057 mmol) and potassium hexacyanocobaltate(III) (13 mg, 0.038 mmol) according to the general procedure to yield **57** as a pure white solid (129 mg, 98%). ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.88 (t, 18H, ³J = 6.45 Hz, CH₃-CH₂), 1.26 (m, 112H, CH₂ aliphatic chain), 1.44 (m, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.71 (m, 12H, CH₂-CH₂-O), 1.90 (br s, 4H, N-CH₂-CH₂), 3.90 (m, 12H, J = 6.13 Hz, CH₂-O), 4.46 (t, 4H, ³J = 7.14 Hz, CH₂-N), 5.53 (s, 4H, N-CH₂-O), 6.64 (s, 4H, aromatic), 7.05 (br s, 2H, C₅-H imidazolium), 7.20 (br s, 2H, C₄-H imidazolium), 9.70 (br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.07 (CH₃), 22.67, 25.64, 26.15, 26.26, 27.99, 28.39, 29.38, 29.59, 29.71, 30.40, 31.92 (CH₂ aliphatic chain), 50.03 (CH₂-N), 53.86 (N-CH₂-Ph), 69.34 (CH₂-O), 73.31 (CH₂-O), 107.93 (CH phenyl), 121.26 (C₅-H imidazolium), 121.41 (C₄-H imidazolium), 128.77 (C₂-H imidazolium), 137.40 (C phenyl), 138.45 (C phenyl), 153.55 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2923 (s, C-H aliphatic), 2853 (s, C-H aliphatic), 2117 (m, C≡N), 1594 (m, C=C aromatic), 1506 (m, C=C aromatic), 1115 (s, C-O ether), 853 (w, C-H aromatic). Elem anal calcd (%) for C₃₂₄H₅₆₄C₆O₂₄N₂₄O₁₈·3.75H₂O: C, 73.85; H, 10.93; N, 6.38. Found: C, 73.71; H, 10.95; N, 6.49.

1,1'-(dodecane-1,10-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) hexacyanoferrate(III) (58).

Prepared from compound **50** (100 mg, 0.057 mmol) and potassium hexacyanoferrate (III) (13 mg, 0.038 mmol) according to the general procedure to yield **58** as a pure dark yellow solid (121 mg, 92%). ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.87 (t, 18H, ³J = 6.59 Hz, CH₃-CH₂), 1.21 (m, 112H, CH₂ aliphatic chain), 1.42 (m, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.71 (m, 16H, CH₂-CH₂-O and N-CH₂-CH₂), 3.89 (m, 12H, J = 6.31 Hz, CH₂-O), 4.12 (br s, 4H, CH₂-N), 5.23 (br s, 4H, N-CH₂-O), 6.67 (s, 4H, aromatic), 6.84 (br s, 2H, C₅-H imidazolium), 6.92 (br s, 2H, C₄-H imidazolium), 8.81 (br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.04 (CH₃), 22.65, 25.64, 26.13, 26.22, 29.35, 29.47, 29.54, 29.67, 29.72, 30.37, 31.90 (CH₂ aliphatic chain), 49.87 (CH₂-N), 53.95 (N-CH₂-Ph), 69.44 (CH₂-O), 73.33 (CH₂-O), 107.30 (CH phenyl), 121.34 (C₅-H imidazolium), 121.42 (C₄-H imidazolium), 125.66 (C₂-H imidazolium), 135.73 (C phenyl), 137.74 (C phenyl), 153.54 (C phenyl). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2924 (s, C-H aliphatic), 2853 (s, C-H aliphatic), 2104 (w, C≡N), 1594 (m, C=C aromatic), 1507 (w, C=C aromatic), 1115 (s, C-O

ether), 853 (w, C–H aromatic). Elem anal calcd (%) for $C_{324}H_{564}Fe_2N_{24}O_{18} \cdot 3.75H_2O$: C, 73.94; H, 10.94; N, 6.39. Found: C, 73.99; H, 10.92; N, 6.34.

1,1'-(dodecane-1,10-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) hexacyanoferrate (II) (59).

Prepared from compound **50** (100 mg, 0.057 mmol) and potassium hexacyanoferrate (II) (10 mg, 0.023 mmol) according to the general procedure to yield **59** as a pure yellow solid (75 mg, 96%). 1H NMR ($CDCl_3$; 300 MHz): δ 0.86 (t, 18H, $^3J = 6.31$ Hz, CH_3-CH_2), 1.24 (m, 116H, CH_2 aliphatic chain), 1.42 (m, 12H, $N-CH_2-CH_2$), 1.70 (br s, 12H, CH_2-CH_2-O), 3.64 (br s, 4H, CH_2-N), 3.89 (br s, 12H, CH_2-O), 4.85 (br s, 4H, $N-CH_2-O$), 6.75 (br s, 8H, aromatic and $C_{4/5-H}$ imidazolium), 7.47 (br s, 2H, C_2-H imidazolium). ^{13}C NMR ($CDCl_3$; 75 MHz): δ_c 14.02 (CH_3), 22.61, 26.23, 28.09, 28.38, 29.33, 29.48, 29.54, 29.64, 29.72, 31.87 (CH_2 aliphatic chain), 49.66 (CH_2-N), 53.67 ($N-CH_2-Ph$), 69.57 (CH_2-O), 73.29 (CH_2-O), 107.33 (CH phenyl), 121.42 (C_5-H imidazolium), 121.93 (C_4-H imidazolium), 126.61 (C_2-H imidazolium), 135.90 (C phenyl), 137.36 (C phenyl), 153.54 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{max} = 2923$ (s, C–H aliphatic), 2853 (s, C–H aliphatic), 2105 (m, $C\equiv N$), 1594 (m, C=C aromatic), 1507 (m, C=C aromatic), 1115 (s, C–O ether), 851 (w, C–H aromatic). Elem anal calcd (%) for $C_{214}H_{376}FeN_{14}O_{12} \cdot 2H_2O$: C, 74.95; H, 11.17; N, 5.72. Found: C, 74.82; H, 11.20; N, 5.85.

1,1'-(dodecane-1,10-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) hexacyanoruthenate(II) (60).

Prepared from compound **50** (100 mg, 0.057 mmol) and potassium hexacyanoruthenate (II) (10 mg, 0.023 mmol) according to the general procedure to yield **60** as a pure grey–white solid (73 mg, 92%). 1H NMR ($CDCl_3$; 300 MHz): δ 0.88 (t, 18H, $^3J = 6.31$ Hz, CH_3-CH_2), 1.26 (m, 112H, CH_2 aliphatic chain), 1.43 (m, 12H, CH_2 aliphatic chain), 1.72 (m, 12H, CH_2-CH_2-O), 1.90 (m, 4H, $N-CH_2-CH_2$), 3.88 (m, 12H, CH_2-O), 4.68 (t, 4H, $^3J = 6.86$ Hz, CH_2-N), 5.78 (s, 4H, $N-CH_2-O$), 6.65 (br s, 4H, aromatic), 6.78 (br s, 2H, C_5-H imidazolium), 6.94 (br s, 2H, C_4-H imidazolium), 10.32 (br s, 2H, C_2-H imidazolium). ^{13}C NMR ($CDCl_3$; 75 MHz): δ_c 14.07 (CH_3), 22.66, 25.51, 26.15, 26.21, 29.37, 29.49, 29.56, 29.69, 30.01, 30.39, 31.91 (CH_2 aliphatic chain), 50.03 (CH_2-N), 54.16 ($N-CH_2-Ph$), 69.23 (CH_2-O), 73.30 (CH_2-O), 108.36 (CH phenyl), 119.82 (C_5-H imidazolium), 120.19 (C_4-H imidazolium), 129.05 (C_2-H imidazolium), 138.36 (C phenyl), 139.71 (C phenyl), 153.44 (C phenyl). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{max} = 2919$ (w, C–H aliphatic), 2851 (w, C–H aliphatic), 2039 (m, $C\equiv N$), 1592 (m, C=C aromatic), 1507 (m, C=C aromatic), 1113 (s, C–O ether), 855 (w, C–H aromatic). Elem anal calcd (%) for $C_{214}H_{376}RuN_{14}O_{12} \cdot 2H_2O$: C, 73.98; H, 11.02; N, 5.64. Found: C, 73.96; H, 11.04; N, 5.78.

V.3. General procedure for compounds 61 to 64: anion lanthanide metathesis of 50 – series D

Tris-dipicolinate lanthanide complex anion was added to a solution of compound **50** dissolved in a mixture methanol/water: 3/2 (6 mL/4mL). The solution was stirred at room temperature during ten days. The resulting precipitate was filtered and washed with water. Then, the solid was dried under reduced pressure. No further purification is required.

1,1'-(dodecane-1,10-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) trisdipicolinate ytterbium (III) (61).

Prepared from compound **50** (100 mg, 0.057 mmol) and sodium trisdipicolinate ytterbium (III) (26 mg, 0.038 mmol) according to the general procedure to yield **61** as a pure white solid (126 mg, 93¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.87 (t, 18H, ³J = 6.95 Hz, CH₃-CH₂), 1.20 (m, 112H, CH₂ aliphatic chain), 1.43 (m, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.70 (m, 16H, CH₂-CH₂-O and N-CH₂-CH₂), 3.88 (m, 12H, J = 5.85 Hz, CH₂-O), 4.07 (t, 4H, ³J = 7.13 Hz, CH₂-N), 5.27 (br s, 4H, N-CH₂-O), 6.62 (s, 4H, aromatic), 6.95 (br s, 2H, C₅-H imidazolium), 7.09 (br s, 2H, C₄-H imidazolium), 7.75 (br t, 2H, J = 7.32 Hz, CH dipicolinate), 7.86 (br d, 3H, J = 6.95 Hz, CH dipicolinate), 10.20 (br s, 2H, C₂-H imidazolium). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.06 (CH₃), 22.65, 26.17, 29.35, 29.43, 29.51, 29.66, 29.73, 30.34, 31.90 (CH₂ aliphatic chain), 49.57 (CH₂-N), 53.38 (N-CH₂-Ph), 69.26 (CH₂-O), 73.34 (CH₂-O), 106.94 (CH phenyl), 121.11 (C₅-H imidazolium), 121.21 (C₄-H imidazolium), 125.79 (CH dipicolinate), 127.79 (C₂-H imidazolium), 137.69 (C phenyl), 139.29 (C phenyl), 140.56 (CH dipicolinate), 148.55 (C dipicolinate), 153.55 (C phenyl), 171.62 (C dipicolinate). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2923 (m, C-H aliphatic), 2853 (m, C-H aliphatic), 1628 (s, C=O carboxylate), 1507 (m, C=C aromatic), 1114 (s, C-O ether), 729 (s, C-H aromatic). UV-vis (MeOH): $\lambda(\epsilon)$ = 225(18554), 271(3220). Elem anal calcd (%) for C₃₅₄H₅₉₄Yb₂N₁₈O₄₂·3.75H₂O: C, 68.71; H, 9.80; N, 4.07. Found: C, 68.71; H, 9.78; N, 4.19.

1,1'-(dodecane-1,10-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) trisdipicolinate europium (III) (62).

Prepared from compound **50** (100 mg, 0.057 mmol) and sodium trisdipicolinate europium (III) (30 mg, 0.038 mmol) according to the general procedure to yield **62** as a pure white solid (133 mg, 97%). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2922 (m, C-H aliphatic), 2851 (m, C-H aliphatic), 1622 (s, C=O carboxylate), 1507 (m, C=C aromatic), 1114 (s, C-O ether), 727 (s, C-H aromatic). UV-vis (MeOH): $\lambda(\epsilon)$ = 226(15806), 272(3017). Elem anal calcd (%) for C₃₅₄H₅₉₄Eu₂N₁₈O₄₂·3.75H₂O: C, 69.18; H, 9.86; N, 4.10. Found: C, 69.19; H, 9.88; N, 4.19.

1,1'-(dodecane-1,10-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) trisdipicolinate terbium (III) (63).

Prepared from compound **50** (100 mg, 0.057 mmol) and sodium trisdipicolinate terbium (III) (38 mg, 0.038 mmol) according to the general procedure to yield **63** as a pure white solid (138 mg, 98%). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2921 (w, C-H aliphatic), 2852 (w, C-H aliphatic), 1625 (m, C=O carboxylate), 1506 (w, C=C aromatic), 1114 (s, C-O ether), 728 (s, C-H aromatic). UV-vis (MeOH): $\lambda(\epsilon)$ = 226(16406), 271(3037). Elem anal calcd (%) for C₃₅₄H₅₉₄Tb₂N₁₈O₄₂·3.75H₂O: C, 69.02; H, 9.84; N, 4.09. Found: C, 69.12; H, 9.84; N, 3.95.

1,1'-(dodecane-1,10-diyl)bis(3-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium) trisdipicolinate holmium (III) (64).

Prepared from compound **50** (100 mg, 0.057 mmol) and sodium trisdipicolinate holmium (III) (34 mg, 0.038 mmol) according to the general procedure to yield **64** as a pure white solid (133 mg, 97%). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{max} = 2922 (m, C-H aliphatic), 2852 (m, C-H aliphatic), 1626 (s, C=O carboxylate), 1507 (m, C=C aromatic), 1114 (s, C-O ether), 729 (s, C-H aromatic). UV-vis (MeOH): $\lambda(\epsilon)$ = 225(18803), 271(3287). Elem anal calcd (%) for C₃₅₄H₅₉₄Ho₂N₁₈O₄₂·3.75H₂O: C, 68.89; H, 9.82; N, 4.08. Found: C, 68.86; H, 9.85; N, 4.38.

VI. General procedure for compounds 71 to 78: oxazole derivatives and anion metathesis

2-(4-(bromomethyl)phenyl)-5-phenyloxazole (71).

To a mixture of 5-phenyl-2-p-tolyloxazole (9.87 g, 42 mmol) dissolved in tetrachloromethane (42 mL) stirred under inert atmosphere at room temperature, was added *N*-bromosuccinimide (7.64 g, 43 mmol) and azobisisobutyronitrile (0.23g, 1.4 mmol). The resulting solution was heated at 100 °C for 7 h. The reaction mixture was then filtered and washed with hot CCl₄ (60 mL). The remaining filtrate was dried under vacuum and recrystallized with ethanol to give **71** (6.25 g, 47%) as a pure white solid. NMR data are available on the patent.

Trioctyl(4-(5-phenyloxazol-2-yl)benzyl)phosphonium bromide (72).

To a solution of **71** (0.24 g, 0.75 mmol) dissolved in dry THF (20 mL) under inert condition was slowly added tri-*n*-octylphosphine (0.31 g, 0.82 mmol) and the resulting mixture was stirred under argon for 18 h at 80°C. Diethyl ether was added to the reaction mixture and the residue was filtered to afford **72** (0.55 g, quantitative) as a pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.84 (t, 9H, ³*J* = 6.59 Hz, CH₃), 1.22 (br s, 24H, CH₂ aliphatic chain), 1.43 (m, 12H, CH₂ aliphatic chain), 2.42 (m, 6H, P-CH₂), 4.56 (d, 2H, *J* = 15.64 Hz, phenyl-CH₂-P), 7.35 (dt, 1H, aromatic, *J* = 7.41 Hz), 7.40 (s, 1H, HC-N), 7.44 (dt, 2H, aromatic, *J* = 7.41 Hz), 7.61 (dd, 2H, aromatic, *J* = 8.23 Hz), 7.68 (dd, 2H, aromatic, *J* = 7.14 Hz), 8.06 (d, 2H, aromatic, *J* = 7.96 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 13.97, 18.80, 19.41, 21.81, 21.88, 22.52, 26.90, 27.49, 28.84, 28.90, 30.71, 30.90, 31.61, 123.51, 124.18, 127.03, 127.46, 127.69, 128.61, 128.94, 130.74, 130.81, 130.96, 131.07, 151.61, 160.13. Elem anal calcd (%) for C₄₀H₆₃NOPBr: C, 70.15; H, 9.27; N, 2.05. Found: C, 70.17; H, 9.28; N, 2.14.

Trioctyl(4-(5-phenyloxazol-2-yl)benzyl)phosphonium hexafluorophosphate (73).

A solution of potassium hexafluorophosphate (0.044 g, 0.24 mmol) dissolved in water (10 mL) was added to a solution of compound **72** (0.100 g, 0.15 mmol) dissolved in ethanol (10 mL). The solution was stirred at room temperature during three days. The resulting precipitate was filtered and washed with water. Then, the solid was dried to give **73** (0.091 g, 83%) as a pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.84 (t, 9H, ³*J* = 5.92 Hz, CH₃), 1.23 (br s, 24H, CH₂ aliphatic chain), 1.42 (m, 12H, CH₂ aliphatic chain), 2.09 (m, 6H, P-CH₂), 3.72 (d, 2H, *J* = 15.13 Hz, phenyl-CH₂-P), 7.34 (s, 1H, HC-N), 7.39 (m, 5H, aromatic), 7.63 (d, 2H, aromatic, *J* = 6.36 Hz), 8.01 (d, 2H, aromatic, *J* = 8.11 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 13.96, 18.18, 18.79, 21.36, 21.43, 22.51, 26.30, 26.89, 28.63, 28.85, 30.55, 30.75, 31.59, 123.48, 124.13, 127.11, 127.60, 128.58, 128.89, 129.96, 130.09, 130.33, 130.39, 151.58, 159.83. Elem anal calcd (%) for C₄₀H₆₃NOP₂F₆: C, 64.07; H, 8.47; N, 1.87. Found: C, 64.07; H, 8.46; N, 1.82.

Trioctyl(4-(5-phenyloxazol-2-yl)benzyl)phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide (74).

A solution of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (0.067 g, 0.23 mmol) dissolved in ethanol (10 mL) was added to a solution of compound **72** (0.100 g, 0.15 mmol) dissolved in ethanol (10 mL). The solution was stirred at room temperature during three days. The organic phase was extracted with CH₂Cl₂ and washed with water. The organic was evaporated to dryness to afford **74** (0.129 g, quantitative) as an off-white oil. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.84 (t, 9H, ³*J* = 5.92 Hz, CH₃), 1.22 (br s, 24H, CH₂ aliphatic chain), 1.42 (m, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.95 (m, 6H, P-CH₂), 3.23 (d, 2H, *J* = 15.11 Hz, phenyl-CH₂-P), 7.33 (s, 1H, HC-N), 7.38 (m, 5H, aromatic), 7.61 (d, 2H, aromatic, *J* = 6.41 Hz), 8.00 (d, 2H, aromatic, *J* = 8.06 Hz). ¹³C NMR

(CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.13, 18.16, 18.80, 21.37, 21.40, 22.49, 26.33, 26.94, 28.62, 28.87, 30.55, 30.74, 31.51, 123.53, 124.17, 127.14, 127.62, 128.59, 128.94, 129.99, 130.11, 130.39, 130.45, 151.63, 159.87. Elem anal calcd (%) for C₄₂H₆₃N₂O₅PF₆S₂: C, 57.00; H, 7.17; N, 3.17. Found: C, 57.09; H, 7.18; N, 3.06.

Trioctyl(4-(5-phenyloxazol-2-yl)benzyl)ammonium bromide (75).

To a solution of **71** (1.89 g, 6.00 mmol) dissolved in dry THF (20 mL) under inert condition was slowly added tri-*n*-octylamine (2.13 g, 6.00 mmol) and the resulting mixture was stirred under argon for 18 h at 80°C. Diethyl ether was added to the reaction mixture and the residue was filtered to afford **75** (3.64 g, 91%) as a pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.87 (t, 9H, ³*J* = 7.14 Hz, CH₃), 1.26 (br s, 18H, CH₂ aliphatic chain), 1.34 (br s, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.80 (br s, 6H, CH₂-CH₂-N), 3.34 (m, 6H, CH₂-N), 5.21 (s, 2H, phenyl-CH₂-N), 7.35 (m, 1H, aromatic), 7.37 (s, 1H, HC-N), 7.43 (m, 2H, aromatic), 7.65 (dd, 2H, aromatic, *J* = 6.86 Hz), 7.74 (d, 2H, aromatic, *J* = 8.51 Hz), 8.07 (d, 2H, aromatic, *J* = 8.23 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.17, 18.80, 19.41, 21.81, 21.88, 22.72, 26.02, 26.84, 28.84, 29.30, 31.71, 59.90, 67.21, 122.63, 125.20, 127.45, 127.68, 128.31, 128.73, 129.28, 129.58, 130.59, 148.83, 162.05. Elem anal calcd (%) for C₄₀H₆₃N₂OBr: C, 71.94; H, 9.51; N, 4.19. Found: C, 71.94; H, 9.49; N, 4.12.

Trioctyl(4-(5-phenyloxazol-2-yl)benzyl)ammonium hexafluorophosphate (76).

A solution of potassium hexafluorophosphate (0.028 g, 0.15 mmol) dissolved in water (10 mL) was added to a solution of compound **75** (0.100 g, 0.15 mmol) dissolved in ethanol (10 mL). The solution was stirred at room temperature during three days. The resulting precipitate was filtered and washed with water. Then, the solid was dried to give **76** (0.100 g, 91%) as a pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.88 (t, 9H, ³*J* = 7.14 Hz, CH₃), 1.28 (br s, 18H, CH₂ aliphatic chain), 1.33 (br s, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.78 (br s, 6H, CH₂-CH₂-N), 3.24 (m, 6H, CH₂-N), 4.53 (s, 2H, phenyl-CH₂-N), 7.29 (m, 1H, aromatic), 7.30 (s, 1H, HC-N), 7.42 (m, 2H, aromatic), 7.66 (dd, 2H, aromatic, *J* = 6.73 Hz), 7.84 (d, 2H, aromatic, *J* = 8.21 Hz), 8.10 (d, 2H, aromatic, *J* = 8.07 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.15, 18.78, 19.39, 21.82, 21.87, 22.79, 26.05, 26.84, 28.83, 29.32, 31.77, 59.46, 67.01, 122.48, 125.16, 127.30, 127.55, 128.49, 128.70, 129.21, 129.48, 130.24, 149.36, 161.87. Elem anal calcd (%) for C₄₀H₆₃N₂OPF₆: C, 65.55; H, 8.66; N, 3.82. Found: C, 65.53; H, 8.66; N, 3.78.

Trioctyl(4-(5-phenyloxazol-2-yl)benzyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide (77).

A solution of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (0.023 g, 0.15 mmol) dissolved in ethanol (10 mL) was added to a solution of compound **75** (0.100 g, 0.15 mmol) dissolved in ethanol (10 mL). The solution was stirred at room temperature during three days. The organic phase was extracted with CH₂Cl₂ and washed with water. The resulting precipitate was filtered and washed with water. Then, the solid was dried to afford **77** (0.130 g, quantitative) as pure white solid. ¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.89 (t, 9H, ³*J* = 7.14 Hz, CH₃), 1.28 (br s, 18H, CH₂ aliphatic chain), 1.36 (br s, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.78 (br s, 6H, CH₂-CH₂-N), 3.17 (m, 6H, CH₂-N), 4.69 (s, 2H, phenyl-CH₂-N), 7.39 (m, 1H, aromatic), 7.40 (s, 1H, HC-N), 7.45 (m, 2H, aromatic), 7.66 (d, 2H, aromatic, *J* = 8.23 Hz), 7.68 (d, 2H, aromatic, *J* = 7.41 Hz), 8.12 (d, 2H, aromatic, *J* = 8.23 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.17, 18.79, 19.37, 21.81, 21.89, 22.80, 26.03, 26.83, 28.86, 29.34, 31.77, 59.47, 67.06, 122.58, 125.25, 127.38, 127.62, 128.55, 128.75, 129.25, 129.51, 130.26, 149.31, 161.93. Elem anal calcd (%) for C₄₂H₆₃N₃O₅F₆S₂: C, 58.11; H, 7.31; N, 4.84. Found: C, 58.09; H, 7.28; N, 4.76.

Diocetyl(4-(5-phenyloxazol-2-yl)benzyl)sulfonium tetrafluoroborate (78).

To a solution of **71** (0.100 g, 0.33 mmol) dissolved in dry CH₂Cl₂ (6 mL) under inert condition was slowly added di-*n*-octylsulfine (0.136 g, 0.37 mmol) and silver tetrafluoroborate (0.072 g, 0.37 mmol). The resulting mixture was stirred under argon for 18 h at room temperature and protected from the light. The reaction mixture was filtered and the remaining organic phase was evaporated to dryness to afford **78** (0.113 g, 65%) as a yellowish and sensitive to light and air oil.

¹H NMR (CDCl₃; 300 MHz): δ 0.84 (t, 4H, ³J = 6.59 Hz, CH₃), 1.24 (br s, 16H, CH₂ aliphatic chain), 1.39 (m, 12H, CH₂ aliphatic chain), 1.71 (m, 4H, CH₂-CH₂-S), 3.30 (t, 4H, J = 7.68 Hz, S-CH₂), 4.69 (s, 2H, phenyl-CH₂-S), 7.14 (dt, 1H, aromatic, J = 7.41 Hz), 7.44 (d, 2H, aromatic, J = 8.23 Hz), 7.49 (s, 1H, HC-N), 7.58 (d, 2H, aromatic, J = 8.51 Hz), 7.69 (dd, 2H, aromatic, J = 8.51 Hz), 8.12 (d, 2H, aromatic, J = 8.51 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃; 75 MHz): δ_c 14.17, 21.80, 22.72, 22.81, 22.88, 23.72, 28.40, 28.89, 28.94, 29.30, 31.91, 39.90, 45.81, 122.61, 125.28, 127.49, 128.21, 128.74, 129.04, 129.21, 129.26, 136.03, 150.81, 162.13. Elem anal calcd (%) for C₃₂H₄₆BF₄NOS: C, 66.31; H, 8.00; N, 2.42. Found: C, 66.19; H, 7.98; N, 2.36.

ANNEXES

ANNEXE I

Tableaux des données cristallographiques

Tableau A1-1: Données cristallographiques du composé **5** bis-imidazolium dicyanoargentate

Composé	5 - bis-imidazolium dicyanoargentate
Formule brute	C ₃₈ H ₄₈ Ag ₂ N ₈ O ₂
Masse moléculaire	864.58
Système cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	P -1
a (Å)	6.420(1)
b (Å)	6.924(1)
c (Å)	22.131(2)
a (°)	95.130(2)
b (°)	92.580(2)
g (°)	100.820(3)
V (Å ³)	960.5(2)
Z	1
Densité (g.cm ⁻³)	1.495
Température (K)	173
mu (MoKalpha) (mm ⁻¹)	1.063
2θ max (°)	30.030
Nombre de réflexions	5559
Nombre de variables	226
Δρ max (e.Å ⁻³)	0.995
Qualité du fit	1.047
R – ωR	0,0419 - 0,1228
Longueur d'onde	0.71070
h, k, l max	9,9,31

Tableau A1-2: Données cristallographiques du composé **6** bis-imidazolium tetracyanonickelate

Composé	6 - bis-imidazolium tetracyanonickelate
Formule brute	C ₃₈ H ₄₄ N ₈ Ni O ₃
Masse moléculaire	719.50
Système cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	P -1
a (Å)	8.8400(3)
b (Å)	9.3130(4)
c (Å)	24.9890(5)
a (°)	90.611(2)
b (°)	99.078(2)
g (°)	108.8990(13)
V (Å ³)	1917.78(11)
Z	2
Densité (g.cm ⁻³)	1.246
Température (K)	173
mu (MoKalpha) (mm ⁻¹)	0.552

ANNEXE II

Tableaux des températures
de transition de phase
et de leurs enthalpies
déterminées par DSC

Tableau A2-1: Températures et enthalpies de la série A

anions	transition ^a	T(°C) ^b	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
Br-	Cr → SmA	82	31.8
	SmA → I	127	1.4
Ag(CN) ₂ ⁻	Cr → SmA	80	10.8
	SmA → I	125	— ^c
Ni(CN) ₄ ²⁻	Cr → Cr*	79	21.9
	Cr* → I	124	1
Pt(CN) ₄ ²⁻	Cr → I	149	48.5
Co(CN) ₆ ³⁻	Cr → SmA	91	40.7
	SmA → d	250	
Fe(CN) ₆ ³⁻	Cr → SmA	91	40.5
	SmA → d	215	
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Cr → SmA	102	15.9
	SmA → d	225	

^a Abbreviations: Cr) crystalline phase; Cr*) crystalline phase 2; SmA) smectic A phase; I) isotropic phase; d) decomposition.

^b All the transition temperatures listed in this table are those observed by POM.

^c Not detected by DSC.

Tableau A2-2: Températures et enthalpies de la série B de type A (n=12 carbones)

anions	transition ^a	T(°C) ^b	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
Br-	Cr → SmA	90	10.1
	SmA → I	140	3.8
Ag(CN) ₂ ⁻	Cr → SmA	54	3.2
	SmA → I	108	— ^c
Ni(CN) ₄ ²⁻	Cr → SmA	50	1.4
	SmA → I	175	— ^c
Co(CN) ₆ ³⁻	Cr → SmA	90	38.7
	SmA → d	234	
Fe(CN) ₆ ³⁻	Cr → SmA	110	35.5
	SmA → d	217	
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Cr → SmA	86	6.8
	SmA → d	216	
Ru(CN) ₆ ⁴⁻	Cr → I	63	3.3

^a Abbreviations: Cr) crystalline phase; SmA) smectic A phase;

I) isotropic phase; d) decomposition.

^b All the transition temperatures listed in this table are those observed by POM.

^c Not detected by DSC.

Tableau A2-3: Températures et enthalpies de la série B de type B (n=16 carbones)

anions	transition ^a	T(°C) ^b	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
Br-	Cr → SmA	65	37.1
	SmA → I	167	4.5
Ag(CN) ₂ ⁻	Cr → SmA	55	36.7
	SmA → I	80	— ^c
Ni(CN) ₄ ²⁻	Cr → SmA	57	30.4
	SmA → I	153	— ^c
Co(CN) ₆ ³⁻	Cr → SmA	101	52.8
	SmA → d	226	
Fe(CN) ₆ ³⁻	Cr → SmA	100	45.3
	SmA → d	228	
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Cr → SmA	110	24.8
	SmA → d	214	
Ru(CN) ₆ ⁴⁻	Cr → SmA	66	18.4
	SmA → I	144	3.4

^a Abbreviations: Cr) crystalline phase; SmA) smectic A phase;

I) isotropic phase; d) decomposition.

^b All the transition temperatures listed in this table are those observed by POM.

^c Not detected by DSC.

Tableau A2-4: Températures et enthalpies de la série C

anions	transition ^a	T(°C) ^b	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
Br ⁻	Cr → I _{cyb}	80	5.6
	I _{cyb} → I	140	— ^c
Ag(CN) ₂ ⁻	Cr → I _{cyb}	57	43.5
	I _{cyb} → I	90	— ^c
Ni(CN) ₄ ²⁻	Cr → I	56	16.1
Co(CN) ₆ ³⁻	Cr → Cub _{hex}	80	8.8
	Cub _{hex} → d	243	
Fe(CN) ₆ ³⁻	Cr → Cub _{hex}	80	0.5
	Cub _{hex} → d	231	
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Cr → I	90	81
Ru(CN) ₆ ⁴⁻	Cr → I	72	20.5

^a Abbreviations: Cr) crystalline phase; Cub_{hex}) cubic hexagonal phase; I_{cyb}) isotropic cybotactic phase I) isotropic phase;

d) decomposition.

^b All the transition temperatures listed in this table are those observed by POM.

^c Not detected by DSC.

Tableau A2-5: Températures et enthalpies de la série D (n=12 carbones)

anions	transition ^a	T(°C) ^b	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
Br ⁻	Cr → Col _{hex}	70	1.7
	Col _{hex} → I	126	3.1
Ag(CN) ₂ ⁻	Cr → Col _{hex}	25	50.6
	Col _{hex} → I	80	³
Ni(CN) ₄ ²⁻	Cr → Col _{hex}	30	— ^c
	Col _{hex} → I	60	— ^c
Co(CN) ₆ ³⁻	Cr → Col _{hex}	30	9.2
	Col _{hex} → I	60	— ^c
Fe(CN) ₆ ³⁻	Cr → Col _{hex}	20	83.9
	Col _{hex} → I	60	— ^c
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Cr → Col _{hex}	40	50
	Col _{hex} → I	80	— ^c
Ru(CN) ₆ ⁴⁻	Cr → Col _{hex}	40	9
	Col _{hex} → I	60	— ^c

^a Abbreviations: Cr) crystalline phase; Col_{hex}) colonnar hexagonal phase; I) isotropic phase.

^b All the transition temperatures listed in this table are those observed by POM.

^c Not detected by DSC.

Tableau A2-6: Températures et enthalpies de la série D – Lanthanides (n=12 carbonnes)

anions	transition ^a	T(°C) ^b	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
Yb(dipic) ₃ ³⁻	Cr → Col _{hex}	70	98.2
	Col _{hex} → I	90	3
Eu(dipic) ₃ ³⁻	Cr → Col _{hex}	60	96.1
	Col _{hex} → I	85	1.6
Tb(dipic) ₃ ³⁻	Cr → Col _{hex}	40	74.6
	Col _{hex} → I	80	3.5
Ho(dipic) ₃ ³⁻	Cr → Col _{hex}	30	56.7
	Col _{hex} → I	60	9

^a Abbreviations: Cr) crystalline phase; Col_{hex}) colonnar hexagonal phase; I) isotropic phase.

^b All the transition temperatures listed in this table are those observed by POM.

^c Not detected by DSC.

Tableau A2-7: Températures et enthalpies de la série D – Lanthanides (n=12, 10, 4, 3 et 1 carbones)

Tri-OC12-phenyl-imi-C _n -Br ⁻	transition ^a	T(°C) ^b	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
n=12	Cr → Col _{hex}	70	1.7
	Col _{hex} → I	126	3.1
n=10	Cr → Col _{hex}	20	1.2
	Col _{hex} → I	80	³
n=4	Cr → Col _{hex}	58	1.6
	Col _{hex} → I	120	— ^c
n=3	Cr → SmA	47	35.1
	SmA → I	140	— ^c
n=1	Cr → SmA	43	89.6
	SmA → I	140	— ^c

^a Abbreviations: Cr) crystalline phase; Col_{hex}) colonnar hexagonal phase; SmA) smectic A phase; I) isotropic phase.

^b All the transition temperatures listed in this table are those observed by POM.

^c Not detected by DSC.

ANNEXE III

Indexation des réflexions détectées
par diffraction de rayons X aux petits angles
et tableaux des volumes moléculaires

Calcul des distances interlamellaires

Les réflexions observées par diffraction des rayons X dans la mésophase sont directement obtenues en utilisant les diffractogrammes obtenues. Elles permettent par fit gaussien d'obtenir la valeur de 2θ à une température donnée. Nous appliquons ensuite la relation de Bragg :

$$2d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

par convention et pour des raisons historiques, on fixe $n = 1$ en cristallographie, c'est à dire que l'ordre "n" est assimilé à une périodicité "d/n" même si cette périodicité n'existe pas réellement, comme dans le cas des smectiques. On a donc la relation suivante :

$$d = (\lambda/2)/\sin(\theta)$$

Le rayonnement monochromatique utilisé pour notre montage est la raie $K\alpha_1$ du Cuivre, soit $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, c'est-à dire que $\lambda/2=0.77025$. La valeur de θ est en degré, nous devons donc passer en radian en multipliant par $\pi/180$ c'est-à-dire par le facteur : "0.01745329252". Afin de pouvoir calculer les distances interlamellaires (en \AA) nous utilisons donc cette formule :

$$d = [(\lambda/2)/(\sin(2\theta)/2)] * (\pi/180) \quad \text{soit} \quad d = [0.77025/(\sin(2\theta)/2)] * 0.01745329252$$

Calcul des volumes moléculaires

Par dilatométrie, nous obtenons la courbe de l'évolution du volume moléculaire du dérivé bromure **4** bis-imidazolium de la série A entre 25°C et 150°C . On détermine ainsi l'équation sur la plage cristal liquide du volume moléculaire en fonction de la température :

$$V_{\text{mol}} = 898.15 + 0.4915T, \text{ avec } T \text{ en degré Celsius.}$$

A partir de cette équation il est possible de déterminer les volumes moléculaires de tous les dérivés bis-imidazolium des série A à D.

- Si l'on change les anions, il suffit de retrancher à notre équation le volume moléculaire des anions bromure et d'ajouter le volume moléculaire des anions obtenus. (cas des séries A à D).

- Si l'on change la longueur de chaîne : on ajoute ou on retranche à l'équation le volume moléculaire de CH_2 voulu donnée par cette formule : $V_{\text{mol}}(\text{CH}_2) = n*(26.5616+0.02023T)$

Avec n : nombre de CH_2 (cas des séries B et C).

- Dans le cas de la série D, il suffit de prendre l'équation de départ, d'ajouter le volume moléculaire nécessaire des groupements CH₂ (il y en a 66 en plus) puis d'ajouter le volume moléculaire nécessaire de groupements CH₃ en ortho d'un groupement phényle (il y en a 4).

Nous obtenons ainsi les équations des volumes moléculaires pour tous les composés :

	Série A	Série B – C12	Série B – C16	Série C	Série D – C12
Br ⁻	898.145 +0.49146T	1482.500 +0.93652T	1694.993 +1.09836T	1482.500 +0.93652T	2795.546 +0.49146*T
Ag(CN) ₂ ⁻	1121.465 +0.49146T	1611.030 +0.93652T	1823.522 +1.09836T	1611.030 +0.93652T	2924.07545 +0.49146*T
Ni(CN) ₄ ²⁻	-	1530.167 +0.93652T	1742.660 +1.09836T	-	2843.21259 +0.49146*T
Co(CN) ₆ ³⁻	945.015 +0.49146*T	1511.494 +0.93652T	1723.987 +1.09836T	1511.494 +0.93652T	2824.53996 +0.49146*T
Fe(CN) ₆ ³⁻	942.955 +0.49146*T	1508.840 +0.93652T	1721.333 +1.09836T	1508.840 +0.93652T	2821.88629 +0.49146*T
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	897.965 +0.49146*T	1460.430 +0.93652T	1672.923 +1.09836T	-	2773.47566 +0.49146*T
Ru(CN) ₆ ⁴⁻	-	-	1674.458 +1.09836T	-	2775.01149 +0.49146*T

	Yb(dipic) ₃ ³⁻	Eu(dipic) ₃ ³⁻	Tb(dipic) ₃ ³⁻	Ho(dipic) ₃ ³⁻
Série D – C12	2940.263 +0.49146T	3031.198 +0.49146T	2931.782 +0.49146T	2928.645 +0.49146T

	Série D – C10	Série D – C4	Série D – C3	Série D – C1
Br ⁻	2742.423 +0.451T	2583.053 +0.32962T	2556.492 +0.30939T	2503.368 +0.26893T

Calcul de l'aire moléculaire pour la phase smectique A

Pour une phase smectique A, l'aire moléculaire est obtenue par le rapport entre le volume moléculaire et deux fois la distance interlamellaire soit $S = V/2d$. Alors que pour une phase colonnaire, l'aire moléculaire est obtenue par la relation : $S = (2/\sqrt{3}) * V^2$.

Données expérimentales DRX – série A

T (°C)	d ₀₀₁ (Å)				
Anion	Bromide	Silver (I)	Cobalt (III)	Iron (III)	Iron (II)
Compound	4	5	8	9	10
150			28.05349	27.37573	29.5923
140			28.06362	27.39757	29.6589
130			28.08966	27.47146	29.76538
120			28.16406	27.55096	29.88153
110	28.00923	29.80588	28.22859	27.64356	30.04954
100	28.46568	30.14299	28.34415	27.7526	30.28048
90	28.84566	30.41452	28.41493		
80	29.15676	30.59315			

Tableau A3-1 : Indexation des réflexions détectées par diffraction de rayons-X aux petits angles pour la série A et les composés 4 – 5 – 8 – 9 et 10. Toutes les intensités de réflexions indiquées dans ce tableau sont fortes

T (°C)	S (Å ²)				
Anion	Bromide	Silver (I)	Cobalt (III)	Iron (III)	Iron (II)
Compound	4	5	8	9	10
150			35.67678	36.46309	32.09599
140			35.48877	36.25466	31.85821
130			35.28091	35.97823	31.57913
120			35.01321	35.69608	31.29191
110	33.99614	36.25911	34.75907	35.39868	30.95341
100	33.27835	35.69055	34.44397	35.08251	30.55503
90	32.66961	35.21033	34.18521		
80	32.15247	34.8441			

Tableau A3-2 : Indexation des aires moléculaires calculées pour la série A et les composés 4 – 5 – 8 – 9 et 10

Données expérimentales DRX – série B – type A

T (°C)	d ₀₀₁ (Å)					
	Bromide	Silver (I)	Nickel (II)	Cobalt (III)	Iron (III)	Iron (II)
Compound	19	21	22	23	24	25
180				27.14279		27.33262
170			24.70986	27.17323	27.75263	27.45975
160			24.81833	27.45348	27.89178	27.6138
150			24.94969	27.45971	28.07739	27.80058
140	24.7925		25.10885	27.47578	28.24791	27.90353
130	25.00274		25.19652	27.69433	28.34285	28.00375
120	25.08255		25.42733	27.83717	28.4015	28.16394
110	25.36726		25.5652	27.95819	28.55387	28.43526
100	25.62618	23.99615	25.67432	28.19384		28.63972
90	25.84943	24.06303	25.8188	28.21934		28.89797
80		24.23211	25.92504			
70		24.33095	26.16134			
60		24.54887	26.32929			
50			26.51246			

Tableau A3-3 : Indexation des réflexions détectées par diffraction de rayons-X aux petits angles pour la série B de type A et les composés 19 – 21 – 22 – 23 – 24 et 25. Toutes les intensités de réflexions indiquées dans ce tableau sont fortes

T (°C)	S (Å ²)					
	Bromide	Silver (I)	Nickel (II)	Cobalt (III)	Iron (III)	Iron (II)
Compound	19	21	22	23	24	24
180				30.94869		29.79963
170			34.18424	30.74169	30.05208	29.49113
160			33.84615	30.25731	29.73426	29.15704
150			33.48028	30.07992	29.37093	28.79271
140	32.54236		33.08156	29.89191	29.02786	28.51867
130	32.08143		32.78062	29.48693	28.76541	28.24939
120	31.79267		32.29889	29.16741	28.54114	27.92245
110	31.25124		31.94155	28.87367	28.22485	27.49135
100	30.75277	35.51991	31.62341	28.46626		27.13159
90	30.30602	35.22659	31.26508	28.2746		26.72708
80		34.78755	30.95633			
70		34.45378	30.49774			
60		33.95718	30.12535			
50			29.74061			

Tableau A3-4 : Indexation des aires moléculaires calculées pour la série B de type A et les composés 19 – 21 – 22 – 23 – 24 et 25

Données expérimentales DRX – série B – type B

T (°C)	d ₀₀₁ (Å)						
	Bromide	Silver (I)	Nickel (II)	Cobalt (III)	Iron (III)	Iron (II)	Ruthenium (II)
Compound	20	27	28	29	30	31	32
190				27.67672			
180				27.80942			
170				27.97407	28.00475		
160	25.99154			28.14733	28.30571		
150	26.17376		28.34262	28.28329	28.45529	27.22855	
140	26.33684		28.4657	28.48379	28.68245	27.40858	27.4626
130	26.46114		28.53391	28.66875	28.85366	27.64743	27.7537
120	26.64863		28.68261	28.74561	28.9401	27.82524	27.97271
110	26.82792		28.74426	28.99256	29.05935	28.08862	28.19059
100	26.96439		28.86838	29.00733	29.21546	28.34418	28.35348
90	27.1458		28.9215			28.47528	28.52642
80	27.30322	26.11665	29.10899				28.72756
75		26.26981					28.8874
70	27.45339	26.35872	29.34018				29.04675
65		26.52966					29.12692
60		26.70911	29.4019				29.30019
55		26.85206					

Tableau A3-5 : Indexation des réflexions détectées par diffraction de rayons-X aux petits angles pour la série B de type B et les composés 20 – 27 – 28 – 29 – 30 – 31 et 32. Toutes les intensités de réflexions indiquées dans ce tableau sont fortes

T (°C)	S (Å)	S (Å)	S (Å)	S (Å)	S (Å)	S (Å)	S (Å)
	Bromide	Silver (I)	Nickel (II)	Cobalt (III)	Iron (III)	Iron (II)	Ruthenium (II)
Compound	20	27	28	29	30	31	32
190				34.91514			
180				34.5511			
170				34.1514	34.06658		
160	35.98729			33.74606	33.51038		
150	35.52694		33.64922	33.38967	33.14121	33.7454	
140	35.09843		33.3108	32.96188	32.68732	33.32339	33.28579
130	34.72601		33.0387	32.55766	32.30299	32.83686	32.73878
120	34.27562		32.67596	32.2795	32.01674	32.42966	32.28613
110	33.84184		32.41482	31.81517	31.69637	31.93006	31.84178
100	33.46689		32.0852	31.60965	31.33909	31.44842	31.46517
90	33.04094		31.8364			31.11076	31.0819
80	32.64929	36.59334	31.44267				30.6731
75		36.27546					30.40833
70	32.27066	36.04892	31.00773				30.14697
65		35.71315					29.96973
60		35.3704	30.75587				29.69878

Tableau A3-6 : Indexation des aires moléculaires calculées pour la série B de type B et les composés 20 – 27 – 28 – 29 – 30 – 31 et 32

Données expérimentales DRX – série C

T (°C)	d (Å)	d (Å)	d ₂₁₁ (Å)	d ₂₁₁ (Å)
Anion	Bromide	Silver (I)	Cobalt (III)	Iron (III)
Compound	38	39	41	42
180			32.67378	
170			32.69273	
160			32.70225	32.92714
150			32.7402	
140	28.76256		32.72963	33.06688
130	29.07004		32.78615	
120	29.1871		32.82229	33.19369
110	29.60634		32.89699	
100	29.98976		32.9794	33.31266
90	30.32205	28.96144	33.00886	
80	30.59914	29.14526	33.18867	33.60107
70		29.2521		
60		29.45761		

Tableau A3-7 : Indexation des réflexions détectées par diffraction de rayons-X aux petits angles pour la série C et les composés 38 – 39 – 40 et 41. Seules les intensités de réflexions d₂₁₁ du Cobalt et du Fer (III) sont fortes

T (°C)	S (Å ²)			
Anion	Bromide	Silver (I)	Cobalt (III)	Iron (III)
Compound	38	39	41	42
180			26.06466	
170			25.90632	
160			25.75559	25.53175
150			25.58271	
140	28.05058		25.4479	25.14064
130	27.5928		25.26121	
120	27.3217		25.09073	24.76245
110	26.77665		24.89141	
100	26.27817		24.68723	24.39289
90	25.83577	29.40323	24.52334	
80	25.44878	29.05709	24.24939	23.9048
70		28.79091		
60		28.43109		

Tableau A3-8 : Indexation des aires moléculaires calculées pour la série C et les composés 38 – 39 – 40 et 41

Données expérimentales DRX – série D

T (°C)	d ₁₀ (Å)						
	Bromide	Silver (I)	Nickel (II)	Cobalt (III)	Iron (III)	Iron (II)	Ruthenium (II)
Compound	50	55	56	57	58	59	60
120	36.293						
110	36.66187						
100	37.02626						
90	37.36673						
80	37.99088	38.92807				33.65299	
75		39.08025					
70	38.50892	39.21028					
65		39.38222					
60		39.56146	34.46975	41.50605	40.20286	38.10079	31.99431
55		39.79708					
50			34.98154	42.06493	41.28203		36.3231
45		40.28093					
40			35.63772	42.76647	42.59915	43.18149	39.03765
35		41.09321					
30			36.54538	43.19777			
25		42.00228					
20					44.45076		

Tableau A3-9 : Indexation des réflexions détectées par diffraction de rayons-X aux petits angles pour la série D et les composés 50 – 55 – 56 – 57 – 58 – 59 et 60. Toutes les intensités de réflexions d₁₀ sont fortes

(°C)	S (Å)	S (Å)	S (Å)	S (Å)	S (Å)	S (Å)	S (Å)
	Bromide	Silver (I)	Nickel (II)	Cobalt (III)	Iron (III)	Iron (II)	Ruthenium (II)
Compound	50	55	56	57	58	59	60
120	1520.95064						
110	1552.0247						
100	1583.02991						
90	1612.27625						
80	1666.58734	1749.82666				1307.72605	
75		1763.53439					
70	1712.34832	1775.29005					
65		1790.89303					
60		1807.2324	1371.97358	1989.26244	1866.30801	1676.24456	1181.99274
55		1828.82381					
50			1413.01623	2043.1947	1967.84774		1523.47467
45		1873.56295					
40			1466.52403	2111.9141	2095.42085	2153.10182	1759.6923
35		1949.887					
30			1542.17728	2154.7255	2281.53834		
25		2037.11272					

Tableau A3-10 : Indexation des aires moléculaires calculées pour la série D et les composés 50 – 55 – 56 – 57 – 58 – 59 et 60

Données expérimentales DRX – série D - Lanthanides

T (°C)	d ₁₀ (Å)	d ₁₀ (Å)	d ₁₀ (Å)	d ₁₀ (Å)
Anion	Ytterbium	Europium	Terbium	Holmium
Compound	61	62	63	64
90	38.86689			
85	39.25294	39.39993		
80	39.56153	39.56158	39.32716	
75	39.95521	39.91274		
70	40.28953	40.36113	40.17951	
65		40.83374		
60		41.30374	40.8793	42.32345
50			41.66104	42.78583
40			41.93034	43.15002
30				43.48403

Tableau A3-11 : Indexation des réflexions détectées par diffraction de rayons-X aux petits angles pour la série D des lanthanides et les composés 61 – 62 – 63 et 64. Toutes les intensités de réflexions d₁₀ sont fortes

T (°C)	S (Å ²)			
Anion	Ytterbium	Europium	Terbium	Holmium
Compound	61	62	63	64
90	1744.33093			
85	1779.15442	1792.50434		
80	1807.2383	1807.24336	1785.88899	
75	1843.38585	1839.46928		
70	1874.36336	1881.03093	1864.14074	
65		1925.34148		
60		1969.91801	1929.64	2068.38572
50			2004.14708	2113.82652
40			2030.14101	2149.96444
30				2183.37765

Tableau A3-12 : Indexation des aires moléculaires calculées pour la série D des lanthanides et les composés 61 – 62 – 63 et 64

Données expérimentales DRX – série D – n=10, 4, 3, 1

T (°C)	d ₁₀ (Å)	d ₁₀ (Å)	d ₀₀₁ (Å)	d ₀₀₁ (Å)
n	1	3	4	10
Compound	54	53	52	51
140	36.93435	37.92456		
130	37.22158	38.083		
120	37.54008	38.25939	32.65161	
110	37.62929	38.41774	32.90555	
100	37.84117	38.51373	33.07471	36.98033
90	38.07272	38.70526	33.35671	37.29326
80	38.08853	38.86652	33.65307	37.54906
70	38.31643	39.005	34.01639	37.79377
60	38.53466	39.25236	34.36883	38.35689
50	38.79414	39.46777		38.79012
40				39.2289
30				39.84468
20				40.07786

Tableau A3-13 : Indexation des réflexions détectées par diffraction de rayons-X aux petits angles pour la série D (avec n=10, 4, 3, 1) et les composés 51 – 52 – 53 et 54. Toutes les intensités de réflexions d₁₀ et d₀₀₁ sont fortes

T (°C)	S (Å ²)			
n	1	3	4	10
Compound	54	53	52	51
140	34.39912	34.27603		
130	34.09754	34.09281		
120	33.77243	33.89519	1231.05831	
110	33.65663	33.71522	1250.28105	
100	33.43264	33.59102	1263.16922	1579.10485
90	33.194	33.38483	1284.80058	1605.94246
80	33.14492	33.20652	1307.73231	1628.04948
70	32.91268	33.04896	1336.12116	1649.3389
60	32.6914	32.80128	1363.951	1698.85453
50	32.43808	32.58306		1737.44753
40				1776.97595
30				1833.20053
20				1854.72055

Tableau A3-14 : Indexation des aires moléculaires calculées pour la série D (avec n=10, 4, 3, 1) et les composés 51 – 52 – 53 et 54