

*ÉCOLE DOCTORALE PHYSIQUE ET CHIMIE PHYSIQUE*  
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

**THÈSE** présentée par :

**Matthieu L'HER**

soutenue le : **04 Juillet 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline / Spécialité : Chimie – Chimie physique

**Synthèse de matériaux ioniques  
luminescents pour la détection**

**THÈSE dirigée par :**

**M. DOUCE Laurent**

Professeur, université de Strasbourg

**M. BOUVET Marcel**

Professeur, université de Bourgogne

**RAPPORTEURS :**

**M. TAUBERT Andreas**

Professeur, université de Potsdam

**Mme. VIAU Lydie**

Chargée de Recherche (HDR), université de Franche-Comté

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**Mme. MIESCH Laurence**

Directrice de Recherche, université de Strasbourg

**Mme. STUTTGE Louise**

Directrice de Recherche, université de Strasbourg



# Remerciements

---



Je tiens à remercier les docteurs Laurence Miesch et Lydie Viau ainsi que le professeur Andreas Taubert pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de thèse et d'avoir accepté de les évaluer.

J'adresse tout particulièrement mes remerciements au professeur Laurent Douce, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche. Je suis ravi d'avoir eu l'opportunité de travailler en sa compagnie ; son appui scientifique et sa confiance ont été une aide précieuse tout au long de la conduite de ces travaux.

Je remercie mon co-directeur de thèse, le professeur Marcel Bouvet, pour ses conseils scientifiques et son accueil lors de mes séjours à Dijon.

Le docteur Jean-Moïse Suisse a été un pilier dans le déroulement de ce projet ; ses connaissances, sa disponibilité et ses qualités humaines se sont révélées déterminantes. Je l'en remercie chaleureusement.

Un grand merci à la docteure Louise Stuttgé pour son aide inestimable dans la compréhension des phénomènes de physique nucléaire appliqués au projet de détection de neutrons. Elle m'a beaucoup appris et j'ai apprécié son enthousiasme et sa sympathie.

Je souhaite remercier le docteur Benoît Heinrich pour sa disponibilité et les nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir. De plus, son aide lors des analyses DSC et les études des mésophases par diffractions des rayons X a été précieuse.

J'exprime également ma reconnaissance au docteur Ezeddine Bouajila de m'avoir transmis ses connaissances et ses astuces sur la synthèse des liquides ioniques.

Je remercie la professeure Luisa De Cola de l'Institut des Sciences et Ingénierie Supramoléculaires ainsi que le docteur Loïc Charbonière de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien pour leurs enseignements sur les propriétés de luminescence.

L'implication sans faille du docteur Youssef Antoini dans l'étude des propriétés de luminescence a été une aide précieuse, je l'en remercie.

Merci à Amélie et Michaël, doctorants au laboratoire de Dijon, pour les moments inoubliables passés à vos côtés. Je vous souhaite tous mes vœux de réussite dans vos projets futurs.

Merci à Mathilde pour son amitié, son soutien, les moments passés au laboratoire en sa compagnie et son aide dans l'organisation des « beer club ».

Je remercie l'ensemble des membres du département des matériaux organiques pour avoir fait de ces trois années une expérience mémorable : Émilie Couzigné et Émilie Voirin pour leur bonne humeur et leur soutien logistique dans l'organisation du laboratoire ;

Jean-Louis pour les discussions scientifiques, maritimes et sa cape d'invisibilité ; Bertrand pour son aide sur la compréhension des dendrimères et des cristaux liquides ; les stagiaires, doctorants et post-docs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler : Nicolas, Valentin, Clarence, Yannick, Damien, Julien, Senthil, Selvi, Marion, Marco, Mélania, Dinh-Vu, Maya, Sébastien, Adélina. Mention spéciale à Thierry pour ses précieux conseils, en particulier en synthèse organique, et l'organisation des « after work » et à Nicolas pour nos nombreuses discussions sur la science-fiction, l'informatique et l'ingénierie. Enfin, je remercie le service d'appui à la recherche de l'IPCMS pour leurs aides dans les démarches administratives.

Je remercie le personnel des services communs d'analyses de l'université : la docteure Lydia Brelot et Corinne Bailly pour les analyses de diffraction de rayons X sur monocristal ; le docteur Jean-Marc Strub pour les analyses HRMS ; les docteurs Emeric Wasielewski et Bruno Vincent ainsi que Maurice Coppe pour leur aide en résonance magnétique nucléaire et la docteure Martine Heinrich pour les analyses élémentaires.

Je tiens tout particulièrement à rendre hommage à mes amis strasbourgeois pour chacun des moments passés en leur compagnie : Antoine, Damien, Frédéric, Jean-Rémy, Lucile, Marie, Matthieu, Quentin, Vincent.

Un grand merci à Marie Gaschard pour son amitié et la relecture minutieuse de ce manuscrit ; à charge de revanche.

Il m'est impossible d'oublier Pierre-Edouard et Florence pour leur amitié et pour m'avoir soutenu depuis tant d'années.

Un grand merci à ma famille, Gwendoline, Etienne, maman et papa pour leur aide, leur présence et leurs encouragements ; sans ce support permanent rien de tout ceci n'aurait été possible.

Finalement, je souhaite exprimer toute ma gratitude à Sonia pour m'avoir soutenu, motivé, encouragé, pour sa participation active à la correction de ce manuscrit et enfin de partager ma vie avec notre petite Heather. Je remercie Heather pour les courtes nuits vite effacées par ses câlins, ses fou-rires et tous ces moments de bonheur qu'elle nous apporte ; ainsi que sa contribution à la rédaction de cette thèse (Figure 1).



Figure 1 - Interprétation artistique des cristaux liquides par Heather





# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>- 15 -</b>
<i>Références</i>	- 20 -
<b>Chapitre I.</b>	<b>- 23 -</b>
<b>Sels d'imidazolium luminescents, synthèses et caractérisations</b>	<b>- 23 -</b>
<i>Introduction</i>	- 25 -
Rappels des bases théoriques	- 25 -
Luminescence dans les trois états de la matière	- 45 -
<i>Matériels et méthodes</i>	- 49 -
Synthèses	- 49 -
<i>Résultats</i>	- 61 -
Impacts de l'anion	- 61 -
Organisation locale d'un liquide isotrope	- 70 -
Vers des cristaux liquides luminescents	- 72 -
<i>Conclusion</i>	- 79 -
<i>Références</i>	- 80 -
<b>Chapitre II.</b>	<b>- 85 -</b>
<b>Détecteurs électroniques de type MSDI à base de sels d'imidazolium pour la détection d'ammoniac</b>	<b>- 85 -</b>
<i>Introduction</i>	- 87 -
Bases théoriques des semi-conducteurs	- 88 -
Les capteurs conductimétriques	- 93 -
Travaux préliminaires	- 99 -
<i>Matériels et Méthodes</i>	- 101 -
Fabrication d'une hétérojonction de type MSDI	- 101 -
Banc de mesures	- 103 -
<i>Résultats</i>	- 109 -

Mise en forme des sels d'imidazolium	- 109 -
MSDI à base de sels d'imidazolium	- 112 -
Détection d'ammoniac par MSDI à base de <b>07c</b>	- 118 -
<i>Conclusion</i>	- 121 -
<i>Références</i>	- 122 -
<b>Chapitre III.</b>	<b>- 125 -</b>
<b>Scintillateurs organiques de la détection à la discrimination de neutrons</b>	<b>- 125 -</b>
<i>Introduction</i>	- 127 -
Base théorique sur la détection de neutrons	- 128 -
Travaux antérieurs	- 134 -
<i>Matériels et méthodes</i>	- 135 -
Synthèse	- 135 -
Mise en forme	- 136 -
Montage expérimental	- 137 -
<i>Résultats et discussions</i>	- 139 -
Validation du principe	- 139 -
Mesure de détection de neutrons rapides	- 142 -
<i>Conclusion</i>	- 145 -
<i>Références</i>	- 146 -
<b>Conclusion générale</b>	<b>- 149 -</b>
<b>Partie Expérimentale</b>	<b>- 153 -</b>
Generalities	- 155 -
Luminescent ionic materials	- 156 -
Mesogenic ionic materials	- 187 -
<b>Annexes</b>	<b>- 201 -</b>
<i>Publications scientifiques</i>	- 203 -
<i>Données cristallographiques</i>	- 204 -

# Table des abréviations

$\alpha$	Rayonnement alpha
$\gamma$	Rayonnement gamma
AIEA	Agence internationale sur l'énergie atomique
$\text{BF}_4^-$	Anion tétrafluoroborate
BMIM	1-butyl-3-méthylimidazolium
$\text{Br}^-$	Anion bromure
$\text{CBr}_4$	Tetrabromure de carbone
CEA	Commissariat à l'énergie atomique
$\text{CHCl}_3$	Chloroforme
CIS	Croisement inter-système
$\text{Cl}^-$	Anion chlorure
Cyhex	Cyclohexane
DCM/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Dichlorométhane
DI	Isolant dopé
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage ( <i>Differential scanning calorimetry</i> )
DMSO	Diméthylsulfoxyde
EtOAc	Acétate d'éthyle
èq.	Équivalent
eV	Électron-volt
HOMO	Orbitale moléculaire occupée la plus haute ( <i>Highest occupied molecular orbital</i> )
HSAB	Théorie des acides et bases durs et mous ( <i>Hard and soft acids and bases</i> )
$\text{I}^-$	Anion iodure
I(V)	Caractéristique courant-tension
ITO	<i>Indium tin oxide</i>

LUMO	Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse ( <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> )
LI	Liquide ionique
M	Multiplicité
MALDINS	<i>Matix assisted laser desorption ionization</i>
MeOH	Méthanol
MS	Semiconducteur moléculaire ( <i>Molecular semi-conductor</i> )
MSDI	<i>Molecular semiconductor doped insulator</i>
$n$	Neutron
NH <sub>3</sub>	Ammoniac
NRBC-E	Nucléaire, radiologique, biologique, chimique et explosifs
NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Anion bis((trifluorométhyl)sulfonyl)amidure
O <sub>3</sub>	Ozone
OFET	Transistor organique à effet de champ ( <i>Organic field-effect transistor</i> )
p	Proton
Pc <sub>2</sub> Lu	Phtalocyanine de lutécium
PcCu	Phtalocyanine de cuivre
PcNi	Phtalocyanine de nickel
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Anion hexafluorophosphate
POM	Microscope à lumière polarisée ( <i>Polarized optical microscope</i> )
RH	Humidité relative (Relative humidity)
RMN/NMR	Résonance magnétique nucléaire ( <i>Nuclear magnetic resonance</i> )
RR	Réponse relative
PPh <sub>3</sub>	Triphénylphosphine
RTIL	Liquide ionique à température ambiante ( <i>Room temperature ionic liquid</i> )

S	Spin
SAXS	<i>Small angle x-ray scattering</i>
S <sub>n</sub>	État singulet
SOCl <sub>2</sub>	Chlorure de thionyle
TA	Température ambiante
T <sub>n</sub>	État triplet
TNP	Traité international sur la non-prolifération des armes nucléaires
UN	Organisation des nations unies ( <i>United nations</i> )
UV	Ultra-violet
UV/Vis	Spectroscopie UV visible
V	Volt
DRX (XRD)	Diffraction des rayons X ( <i>X-ray diffraction</i> )



# Introduction générale

---





La valorisation des liquides ioniques (LI) en ingénierie date du milieu des années 1990, avec la publication de premiers procédés de préparation, basés sur leurs propriétés particulières. Depuis, l'analyse de ces composés a donné lieu à un des domaines de recherche en rapide expansion en chimie analytique, en ingénierie physico-chimique ou encore en industrie pharmaceutique. Les LI ont, bien sûr, enrichi le domaine des connaissances académiques mais pas seulement ; ils deviennent très intéressants pour résoudre des problèmes classiques de certains défis sociétaux comme le développement de nouvelles énergies. Ils vont être employés pour obtenir des batteries plus performantes, de condensateurs à doubles couches, ou encore des piles à combustibles. En analyse chimique, ces liquides sont aussi au cœur de grandes avancées dans les méthodes de séparation, en spectrométrie de masse, en électroanalyse ou spectroscopie. Les LI suscitent aussi un grand intérêt en chimie analytique comme modificateurs des phases stationnaires ou absorbantes, ou encore l'extraction de composés bioactifs à effet thérapeutique. L'industrie pharmaceutique s'intéresse également de plus en plus aux LI pour travailler ou reformuler leurs médicaments. En effet, ces derniers ont une diffusion dans les liquides biologiques qui est souvent trop lente, ce qui diminue considérablement l'exposition systémique. La molécule a donc une efficacité clinique sous-optimale. Comme les LI sont constitués d'ions, leur structure peut être modulée pour ajuster la polarité, le caractère hydrophobe et la miscibilité du solvant. Aujourd'hui, la dépollution de la planète est un sujet d'actualité, pourquoi ne pas les exploiter en écologie et en agronomie, pour réaliser des détecteurs évaluant la nature et le taux des polluants atmosphériques comme le dioxyde de carbone, ou encore, pour surveiller le taux d'ammoniac dans l'environnement des zones d'élevages intensifs en région agricole ou encore dans les criées des ports de pêches ? (cf chapitre II)

Nombre de ces avancées les plus importantes viennent du développement de nouvelles familles de liquides ou de cristaux ioniques particuliers ou multifonctionnels. Les connaissances acquises plus récemment se portent sur les facteurs qui font que ces sels possèdent un point de fusion bas (inférieur à 100 °C) et qui témoignent de leurs propriétés particulières, intrigantes et modulables. La nature des composés cationiques ou anioniques et le *design* de diverses chaînes latérales fonctionnelles permettent de modifier et d'accorder la conductivité, la viscosité ou encore la solubilité dans une large gamme de solvants. Leur structure et leur organisation supramoléculaire sont le résultat à la fois des interactions coulombiennes, des liaisons d'hydrogène et des interactions de Van der Waals. Elles demeurent bien souvent complexes et énigmatiques.

En 1914, malgré la découverte, par P. Walden, du nitrate d'éthylammonium et de son point de fusion (12 °C), ces liquides n'avaient pas retenu l'attention de la communauté

scientifique car ils étaient instables à l'air, donc difficiles à étudier. Il fallut attendre la synthèse des sels d'imidazolium stables à l'air et à l'eau en 1992, pour que les chercheurs puissent enfin les étudier et imaginer un panel d'applications.

Leur intérêt en synthèse organique a été immédiatement perçu et en 1995 le laboratoire de Suarez synthétisait le BMIM-BF<sub>4</sub> (1-butyl-3 méthylimidazolium).<sup>1</sup> Plus tard, le BMIM-BF<sub>4</sub>, le BMIM-PF<sub>6</sub> et le BMIM-triflate ont servi de solvants pour l'hydrodimérisation du 1,3-butadiène en présence de palladium. Le dichlorométhane fut substitué par le BMIM-BF<sub>4</sub> pour les réactions d'hydrogénation en présence de ruthénium.<sup>2-3</sup> Depuis 1999, l'utilisation de LI comportant des cations a peu à peu substitués celle des solvants organiques traditionnels. Un grand volume de travaux décrit l'utilisation des LI comme solvant d'extraction. A titre d'exemple, pour extraire du nitrate de strontium de l'eau, le coefficient de distribution de Sr<sup>2+</sup> est quatre fois supérieur à celui observé avec un solvant organique classique ; la méthode devient donc bien plus performante. Visser *et al.* ont utilisé l'alkyl-3-méthylimidazolium, qui peut porter soit des anions organiques comme le 1-(pyridylazo)-2-naphtol et le 1-(thiothiazoylazo)-2-naphtol ou des anions inorganiques (cyanure, cyanate, thiocyanate et halogénures) pour extraire des cations métalliques Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> et Hg<sup>2+</sup>, avec de très bon rendements.<sup>4</sup> Les LI sont également performants en chromatographie en phase gazeuse ; l'équipe d'Armstrong a démontré que des capillaires enduits de BMIM-BF<sub>4</sub> ou de BMIM-Cl modifiaient avantageusement le comportement de rétention des acides et des composés capables de former des liaisons hydrogène.<sup>5</sup> Ces observations amenèrent cette équipe à utiliser des LI comme matrice liquide pour spectrométrie de masse à désorption/ionisation au laser associé à une matrice MALDIMS.<sup>6</sup> Leur faible pression de vapeur leur permet de persister dans le vide tout en maintenant leur état liquide. Les analytes dissous en LI éliminent les problèmes de « points chauds » rencontrés avec des matrices traditionnelles. En changeant l'architecture des pièces ioniques, les propriétés des LIs peuvent être ajustées aux propriétés désirées pour chaque application analytique particulière.

Dans le contexte général de la sécurité nationale, comme par exemple la prévention des risques nucléaires et chimiques, du contrôle et de la régulation des matières nucléaires et fissibles certaines particules comme les neutrons de haute et basse énergie sont très difficiles à détecter. Pour lutter contre les nouvelles formes de risques nucléaires, il devient urgent de pouvoir contrôler les trafics civils illégaux au départ des usines d'uranium. Le mode de détection le plus fréquent, utilise de l'hélium 3, produit par l'URSS et les États Unis à un coût beaucoup trop élevé pour des pays en développement. Ce coût élevé est le résultat des procédés de raffinement et d'enrichissement. Aussi la détection et la discrimination des neutrons nécessitent la recherche d'une méthode alternative à l'hélium 3. L'équipe du Dr

Stuttgé, en collaboration avec notre laboratoire, a commencé à s'y intéresser et travaille à la mise au point de scintillateurs organiques à base de sels d'imidazolium. C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse, en se basant sur leur expertise, nous avons conduit une étude sur la synthèse, la mise en forme et l'analyse des propriétés de détection de scintillateurs organiques à base de sels d'imidazolium luminescents pour la détection de neutrons de haute et basse énergies. (cf chapitre III)

La première partie de ce travail présente la synthèse d'une série de liquides et cristaux ioniques à base de sels d'imidazolium fonctionnalisés. Notre objectif a été de sélectionner des composés à fort rendement quantique de luminescence. Pour cela, nous nous sommes particulièrement focalisés sur la prévention de la formation d'excimères par interactions faibles. Plusieurs composés ont été sélectionnés et intégrés dans la mise au point d'un scintillateur organique.

Dans la deuxième partie, nous avons sélectionné et testé des sels d'imidazolium capables de capter des petites molécules d'ammoniac dans l'air, afin de réaliser des détecteurs discriminants de type MSDI. Nous avons travaillé à la mise en forme des sels sélectionnés et étudié leur résistance. Les impacts du cation et de l'anion du sel ont fait partie de nos préoccupations majeures. Nous avons ainsi commencé la mise au point d'un détecteur d'ammoniac par MDSI à base du sel d'imidazolium **07c**.

Dans la troisième partie, après un bref rappel des bases théoriques de la détection et la discrimination des neutrons, les étapes de synthèse, de mise en forme et les résultats associés à nos matériaux sont présentés. Nous avons analysé l'impact de nos sels d'imidazolium luminescents, fonctionnalisés avec du fluorène, sur la sensibilité de scintillateurs organiques pour la discrimination des neutrons de haute et basse énergies.

## Références

- [ 1 ] Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; DeSouza, R. F.; Dupont, J., The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes. *Polyhedron* **1996**, *15* (7), 1217-1219.
- [ 2 ] Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; De Cian, A., Selective catalytic hydrodimerization of 1,3-butadiene by palladium compounds dissolved in ionic liquids. *Organometallics* **1998**, *17* (5), 815-819.
- [ 3 ] Silva, S. M.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Dupont, J., Selective linear dimerization of 1,3-butadiene by palladium compounds immobilized into 1-n-butyl-3-methyl imidazolium ionic liquids. *Polym Bull* **1998**, *40* (4-5), 401-405.
- [ 4 ] Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Griffin, S. T.; Hartman, D. H.; Rogers, R. D., Liquid/liquid extraction of metal ions in room temperature ionic liquids. *Separ Sci Technol* **2001**, *36* (5-6), 785-804.
- [ 5 ] Armstrong, D. W.; He, L. F.; Liu, Y. S., Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography. *Anal Chem* **1999**, *71* (17), 3873-3876.
- [ 6 ] Armstrong, D. W.; Zhang, L. K.; He, L. F.; Gross, M. L., Ionic liquids as matrixes for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Anal Chem* **2001**, *73* (15), 3679-3686.





## Chapitre I.

# Sels d'imidazolium luminescents, synthèses et caractérisations

---





# Introduction

## Rappels des bases théoriques

### *Les Liquides Ioniques*

Les liquides ioniques sont définis comme des sels dont le point de fusion est inférieur à 100 °C, valeur choisie arbitrairement se référant à la température d'ébullition de l'eau. Cette définition simpliste et arbitraire ne donne aucune information, mis à part le caractère ionique, quant à leur composition chimique. Une définition plus contemporaine permet de les différencier des sels fondus et les décrit comme des sels composés d'un cation organique, dont la température de fusion est faible. Leur première description dans la littérature remonte au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, lors d'une réaction de type Friedel et Craft où une phase liquide séparée se forme et est appelée « red oil ». <sup>7</sup> La généralisation des méthodes d'analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN) a permis, bien plus tard, de déterminer qu'il s'agissait en réalité d'un sel liquide à température ambiante. En 1888, S. Gabriel et J. Weiner décrivent la synthèse du nitrate d'éthanolammonium dont la température de fusion est comprise entre 52 et 55 °C. Ce composé est ainsi considéré comme le premier liquide ionique. <sup>8</sup> Le nitrate d'éthylammonium, décrit en 1914 par P. Walden, dont la température de fusion est de 12 °C est quant à lui le premier liquide ionique à température ambiante (*Room Temperature Ionic Liquid - RTIL*). <sup>9</sup> Au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, l'U.S. Air Force lance un vaste projet de recherche visant à élaborer des alternatives aux électrolytes à base de sels fondus (LiCl/KCl) utilisés dans les batteries thermiques. L'utilisation de ces électrolytes, aux températures de fusion élevées (355 °C), provoquait de nombreuses défaillances internes ; ils étaient difficiles à manipuler et affichaient des incompatibilités avec les autres dispositifs embarqués. De ces recherches ont découlé un certain nombre de brevets, ainsi que la publication, en 1951 par F. H. Hurley et T. P. Wier, de la synthèse de liquides ioniques à base de chloroaluminates dont la température de fusion est de 107 °C. <sup>10-12</sup> Cependant, leur oxydation spontanée en présence d'eau dévoile leur instabilité à l'air. Les travaux de J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko en 1992 ont montré que les sels d'imidazolium avec des anions tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, nitrate, sulfate et acétate étaient stables à l'air et à l'eau. <sup>7, 13-14</sup> Suite à ces travaux, l'intérêt porté aux liquides ioniques devient grandissant ; un large panel de molécules fut synthétisé et leur structure étudiée pour souligner leurs propriétés physico-chimiques si particulières.

## Structures des liquides ioniques

La structure chimique des liquides ioniques est, généralement, composée d'un cation organique et d'un anion mono ou polyatomique. Les cations couramment décrits dans la littérature sont des dérivés organiques à base d'imidazolium, de pyridinium, de tétraalkylammonium, de phosphonium ou encore de trialkylsulphonium (Figure 2).

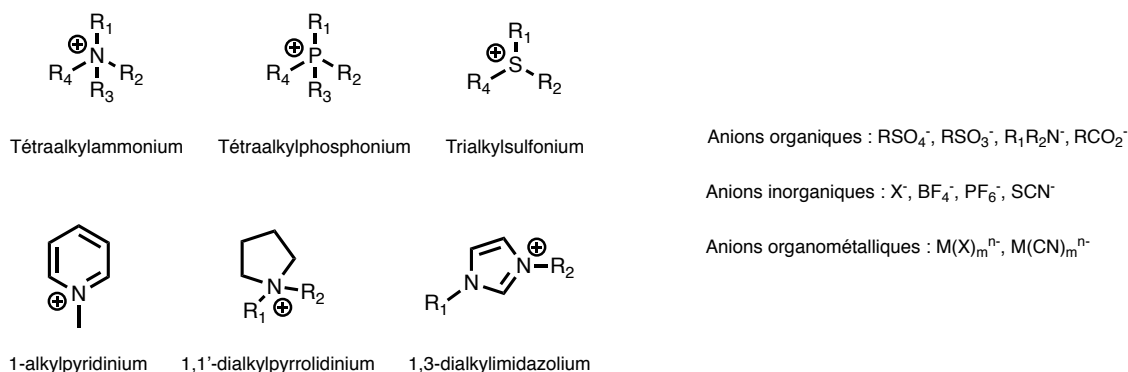


Figure 2 - Exemples de cations et d'anions utilisés pour les liquides ioniques

Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux sont intrinsèquement dépendantes de la nature, de la taille et de la structure du cation et de l'anion choisis. En remplaçant un anion halogénure par un anion hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ) ou bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure ( $\text{NTf}_2^-$ ), le caractère hydrophobe du liquide ionique se verra augmenté.<sup>7</sup> De la même manière, la température de fusion est dépendante de l'anion et de la structure du cation. En effet, l'étude réalisée par P. Wasserschied et T. Welton, portant sur les températures de fusion de sels d'imidazolium en fonction de la longueur de la chaîne alkyle, a mis en évidence que la température de fusion atteint un minimum pour des composés ayant une chaîne alkyle contenant six à huit atomes de carbones. Les liquides ioniques à chaînes alkyles sont largement décrits dans la littérature et les recherches s'orientent désormais vers l'ajout de groupements fonctionnels spécifiques tel que des groupements luminescents, chiraux ou encore ayant une activité biologique.

## Propriétés des liquides ioniques

La variété de cations et d'anions disponibles pour la synthèse de liquides ioniques permet un champ de modulation structurale quasi infini. Cet ensemble de molécules présente des propriétés physico-chimiques caractéristiques : elles ont un bon pouvoir de solvatation, sont thermiquement et chimiquement stables, ne présentent pas de tension de vapeur et sont ininflammables. Elles sont électrochimiquement inertes dans une large gamme de potentiels

et possèdent une bonne conductivité ionique. Ces propriétés et leur variabilité structurale en font des matériaux précieux pour la recherche et l'industrie.

### *Température de fusion*

Les composés ioniques demeurent à l'état liquide dans un large intervalle de température à pression atmosphérique. Leur température de fusion est principalement déterminée par les propriétés structurales du cation, de l'anion et de leurs interactions. Une température de fusion basse peut être obtenue en perturbant la stabilité de la maille cristalline. Pour cela, il est possible de diminuer les forces d'attraction coulombienne entre le cation et l'anion par la délocalisation et le masquage des charges ou par l'augmentation de leurs distances de séparation. La réduction de la symétrie, l'augmentation du volume moléculaire, ou encore l'insertion d'un anion présentant une conformation flexible engendrera des effets similaires.<sup>15-17</sup>

### *Principales applications des liquides ioniques*

#### *Nouvelle classe de solvant*

L'absence de tension de vapeur, leur caractère ininflammable et leur pouvoir de solvation élevé font des liquides ioniques d'excellents candidats pour substituer les solvants organiques usuels. Ceci limiterait ainsi les risques inhérents à leur utilisation au niveau de la santé et l'environnement. De nombreuses études relatent l'apport bénéfique de ces nouveaux solvants, souvent non coordinants, en matière d'effet catalytique, de sélectivité ou encore d'effet *template* pour la synthèse de nanostructure inorganique.<sup>18-22</sup>

#### *Electrolytes*

Leur grande gamme de stabilité électrochimique et leur conductivité ionique intrinsèque font que ces matériaux sont utilisés dans de nombreux dispositifs nécessitant des électrolytes comme les batteries, piles à combustibles, cellules photovoltaïques et condensateurs.<sup>23-27</sup>

### *Liquides ioniques à base d'imidazolium*

Les liquides ioniques à base d'imidazolium sont les structures les plus représentées de la littérature.<sup>28</sup> Ils sont généralement composés d'une unité imidazole fonctionnalisée sur chacun des deux atomes d'azote par des chaînes alkyles ou benzyles substitués (Figure 3).

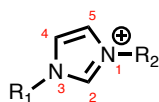


Figure 3 - Structure générale et numérotation d'un cation imidazolium

L'imidazolium possède six électrons  $\pi$  aromatiques délocalisés. Le déficit électronique présent sur l'un des deux azotes du cycle, induit par la charge positive, génère un caractère acide au niveau du proton porté par le carbone en position 2. La déprotonation de ce carbone peut conduire à la formation d'un carbène.<sup>28-29</sup>

L'imidazole est une structure architecturale aisément fonctionnalisable en position 1 et 3. En cela, sa structure permet de moduler, à façon, les propriétés physiques et chimiques des matériaux. La littérature décrit deux stratégies de synthèse pour la production de sels d'imidazolium. La première inclut une cyclisation intra ou inter moléculaire pour conduire à la formation de composés plus ou moins substitués en fonction des fragments misent en jeu (Figure 4).<sup>30-35</sup>

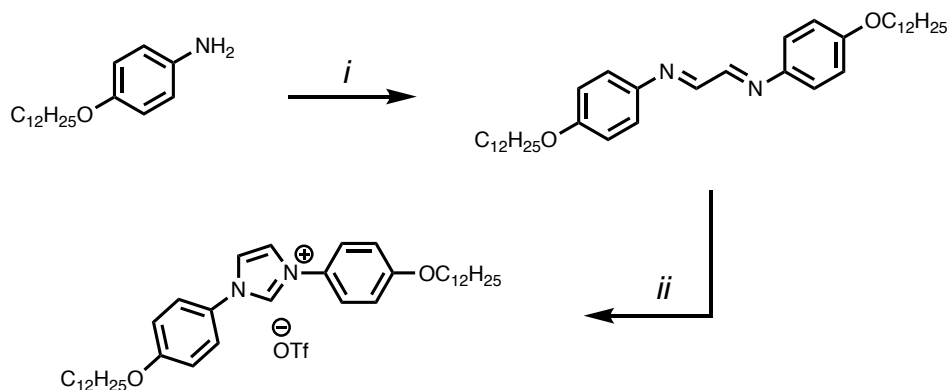


Figure 4 - Synthèse d'un liquide ionique à base d'imidazolium par cyclisation intra-moléculaire - (i) glyoxal, EtOH reflux ; (ii) AgOTf, chlorométhyle pivalate, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 48h, Ar<sup>35</sup>

La seconde consiste à greffer sur le cycle imidazole les groupements souhaités par simple substitution nucléophile ou couplage (Figure 5).<sup>7</sup> Le couplage entre l'imidazole et un halogénure d'aryle génère un dérivé à cœur aromatique étendu qui est converti en liquide ou matériau ionique par *N*-alkylation en présence d'un halogénure d'alkyle.<sup>17</sup> La simplicité de mise en œuvre en fait la méthodologie de choix pour la synthèse des composés nécessaires à nos études.

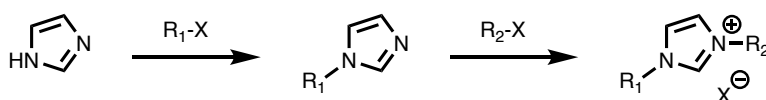


Figure 5 - Synthèse de liquides ioniques à base d'imidazolium par fonctionnalisation d'un imidazole

## Les Cristaux Liquides

Les premières observations des cristaux liquides ont été faites sur des dispersions de myéline dans l'eau, par R. Virchow en 1854, qui devient une substance fluide et colorée entourant les fibres nerveuses.<sup>36</sup> Puis en 1857, C. Mettenheimer explique cette observation par la double réfraction de la lumière induite par cette substance. Dans leurs observations, les deux scientifiques mettent en avant le caractère inhabituel de ces observations du fait qu'à l'inverse des cristaux, les liquides ne produisent aucun effet visuel particulier sur la lumière polarisée. Cependant, à cause du caractère descriptif de ces travaux, la découverte des cristaux liquides est attribuée au chimiste et botaniste autrichien F. Reinitzer.<sup>37</sup> Ces travaux, effectués à l'université allemande de Prague en 1888, portent sur la synthèse et l'étude des dérivés du cholestérol, notamment le benzoate de cholestérol. Il note que ces cristaux présentent un comportement inhabituel lorsqu'ils sont chauffés. En effet, à la température de 145,5 °C, le cristal fond pour devenir un fluide laiteux qui se transforme en liquide clair à 178,5 °C. Pour appréhender ce phénomène, F. Reinitzer introduit l'idée d'une fusion en deux étapes. Sa collaboration avec O. Lehmann, associée à l'utilisation du microscope à lumière polarisée, a permis de mettre en lumière un nouvel état de la matière combinant les propriétés optiques des cristaux et la fluidité des liquides. En 1900, l'appellation *cristaux liquides* s'impose et deviendra le quatrième état de la matière.<sup>38</sup> La publication en 1922, par le physicien G. Friedel, d'une revue intitulée *Les Etats mésomorphes de la matière* définit une classification des cristaux liquides en fonction de l'ordre moléculaire et leurs caractéristiques structurales puis introduit le concept de phase mésomorphe ou mésophase.<sup>39</sup>

### *L'état cristal liquide : la mésophase*

L'état cristal liquide, ou mésophase, est 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 à longue distance dans les trois directions de l'espace. A l'opposé, le liquide isotrope présente une perte totale de cette organisation à longue distance ; les molécules sont ainsi libres de se mouvoir dans toutes les directions.<sup>40</sup> Les cristaux liquides combinent les propriétés de ces deux états en conservant la mobilité des molécules tout en maintenant un ordre partiel à longue distance. De manière générale, l'organisation régnant au sein du cristal positionne les atomes dans la structure. En revanche, la mésophase positionne les molécules les unes par rapport aux autres sans tenir compte de la position des atomes constitutifs.<sup>41</sup>

Les molécules mésomorphes sont alors classées en trois familles en fonction du paramètre permettant l'émergence de ces propriétés. Par ordre de découverte, la première catégorie est la famille des cristaux liquides *thermotropes*.<sup>40</sup> Ces molécules présentent des phases mésomorphes qui varient selon la température (Figure 6).

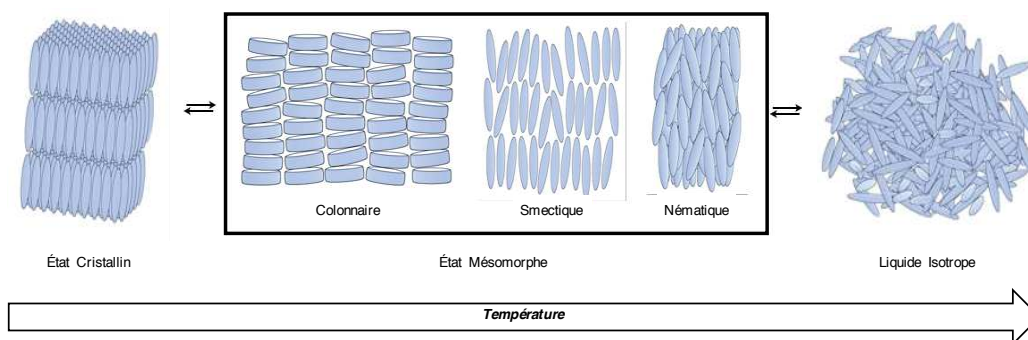


Figure 6 - Représentation schématique des transitions d'un cristal liquide thermotrope

La seconde regroupe les molécules induisant des mésophases en fonction de leur concentration dans un solvant. Elles sont définies comme cristaux liquides *lyotropes*.<sup>42-44</sup> Les cristaux liquides cumulant les caractéristiques des deux catégories précédentes sont qualifiées d'*amphotropes*.<sup>45-46</sup>

### Emergence d'une mésophase

L'émergence d'une mésophase est provoquée par le maintien d'un ordre, même partiel, par des interactions faibles entre les molécules au sein d'une phase fluide. Ces interactions peuvent être de plusieurs natures telles que les liaisons hydrogène, les forces de Van der Waals ou encore les interactions  $\pi$ - $\pi$ . La présence de cet ordre entre les molécules génère une modification des propriétés physiques de la phase en fonction de la direction d'observation. Cette particularité est définie comme l'anisotropie.

Le terme mésogène définit une molécule ou une partie de molécule susceptible d'engendrer une mésophase. La grande majorité des mésogènes présente une structure fortement dissymétrique au niveau des propriétés physico-chimiques des différents groupements fonctionnels qui la composent et leur répartition dans l'espace. Cette répartition suffit à provoquer une dissymétrie des forces de maintien de la cohésion du réseau cristallin. Une variation d'une grandeur thermodynamique comme la température ou la pression fournira l'énergie suffisante pour rendre ces molécules mobiles tout en conservant en partie une organisation en orientation et/ou en position. La conservation partielle de ces informations cristallines, après fusion, fait de la mésophase une phase intermédiaire. En persistant dans la

variation de la grandeur thermodynamique choisie, la mésophase va continuer d'évoluer vers le liquide isotrope en passant successivement par des phases de moins en moins ordonnées.<sup>47</sup>

### Structure des molécules mésogènes

La présence de mésophase chez les composés organiques est une caractéristique plutôt rare puisque qu'elle n'est présente que pour un pour cent d'entre eux. L'existence de mésophase est principalement imputable à l'anisotropie des molécules. On distingue notamment trois structures moléculaires pouvant en être à l'origine : les formes allongées en bâton (*calamitiques*), de disque (*discoïques*) ou les formes intermédiaires par exemple de type banane (*mésogènes à cœur courbe*) (Figure 7).

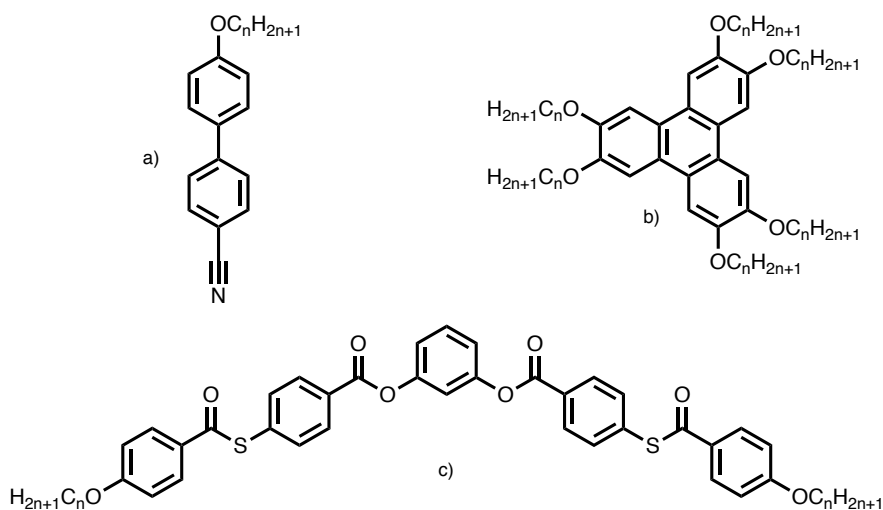


Figure 7 - Structures types des mésogènes : a) mésogène calamitique ; b) mésogène discoïde ; c) mésogène « à cœur courbe »

Outre la structure, l'anisotropie des mésogènes peut également être induite par la présence de groupements antagonistes sur la même molécule. Les plus fréquents associent des parties rigide/flexible, polaire/apolaire ou encore hydrophile/hydrophobe. Enfin, on trouve dans la littérature des exemples de structures supramoléculaires, comme des complexes à base de métaux de transition ou de nanoparticules fonctionnalisées, composées d'éléments n'ayant pas de propriété mésomorphe mais dont l'assemblage donne naissance à une mésophase.<sup>48-49</sup>

## Lumière et biréfringence

Comme tout matériau cristallin, l'une des caractéristiques principales de ces cristaux liquides est la biréfringence. La biréfringence est la propriété optique induite par un matériau où la lumière se propage de manière anisotrope. Dans ce type de matériau, l'indice de réfraction et donc la vitesse de propagation de la lumière, sont dépendants de la direction de polarisation de l'onde lumineuse. Ce phénomène se traduit par la division du rayon incident en deux rayons réfractés lors de la traversée du matériau. Lorsque le rayon incident est préalablement polarisé, celui-ci se dédouble en deux rayons de polarisations différentes lors de la traversée du cristal liquide. Du fait de la biréfringence, un déphasage se produit entre les deux polarisations. Ainsi, lors du passage dans l'analyseur (second polariseur) orienté à  $90^\circ$ , le rayon déphasé passera sans être perturbé.

## Caractérisation des mésophases

L'identification puis la caractérisation d'une mésophase consistent à déterminer l'architecture de l'édifice vers lequel la molécule tend à s'auto-organiser et les températures auxquelles les transitions ont lieu. Ces informations sont obtenues par la combinaison de trois techniques analytiques, généralement utilisées dans cet ordre : la microscopie à lumière polarisée (*POM*), la calorimétrie différentielle à balayage (*DSC*) puis la diffraction des rayons X (*DRX*).

### Microscopie à lumière polarisée (*POM*)

L'observation au microscope à lumière polarisée est à la base des travaux de G. Friedel sur les états mésomorphes de la matière et constitue dès lors l'étude préliminaire des propriétés de ces matériaux.<sup>39</sup>

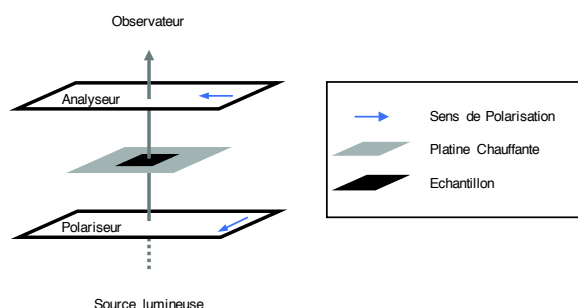


Figure 8 - Représentation schématique d'un microscope à lumière polarisée



Cette méthode analytique utilise les propriétés de biréfringence des matériaux pour mettre en évidence une image, appelée texture, caractéristique de l'organisation de la mésophase. L'échantillon est placé, en couche mince, sur une platine chauffante entre deux polariseurs croisés à 90° (Figure 8). L'interaction entre le rayon lumineux polarisé incident et l'échantillon dépend de l'état de celui-ci.

Dans le cas d'un liquide isotrope, la lumière passe au travers sans être déviée puis est arrêtée par l'analyseur. L'image résultante sera noire (Figure 9, gauche). Les phases cristalline et mésomorphe vont, en revanche, modifier le plan de propagation de la lumière et générer une image lors du passage au travers de l'analyseur (Figure 9, droite).

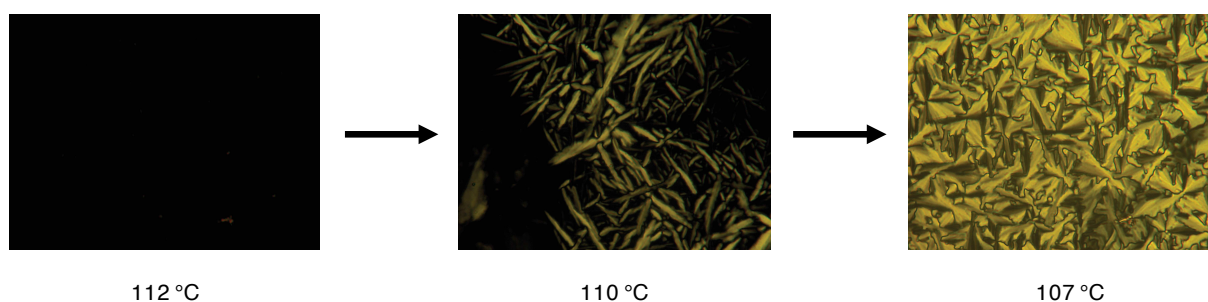


Figure 9 - Emergence de la mésophase de **23d** lors de la diminution de la température - Observation au microscope à lumière polarisée – De gauche à droite : 112 °C, liquide isotrope ; 110 °C, émergence de la mésophase ; 107 °C mésophase.

### Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) a pour objectif de déterminer les températures des transitions entre les différents états (cristallin, mésomorphe, liquide isotrope) et les enthalpies correspondantes. Elle repose sur la mesure d'une différence entre la quantité d'énergie, sous forme de transfert thermique, nécessaire pour augmenter la température de l'échantillon et l'énergie qu'il faut fournir à une référence pour atteindre cette même température. La variation peut être endothermique ou exothermique en fonction de la transition observée. Dans le domaine des cristaux liquides, la température de fusion désigne la transition entre la phase cristalline et la phase mésomorphe, et le point d'éclaircissement représente la transition entre l'état mésomorphe et l'état liquide isotrope.

La figure 10 représente le flux d'énergie appliqué en fonction de la température. La variation brutale du flux met en évidence les températures de transition. Dans cet exemple, l'échantillon passe par quatre phases différentes durant la montée en température (Cristal 1, Cristal 2, Mésophase, Liquide Isotrope) et trois phases lors du refroidissement (Liquide Isotrope, Mésophase, Cristal 1).

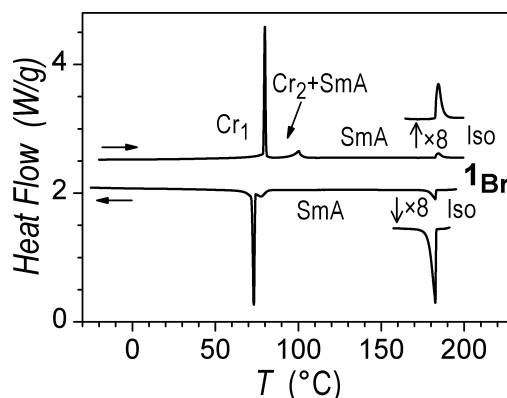


Figure 10 - Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) d'un sel de Bromure méthyl-imidazolium - Deuxième chauffage, vitesse de refroidissement 2 °C.min<sup>-1</sup> - Phase Cristalline : Cr1, Cr2 ; Phase Mésomorphe : SmA (Smectic A) ; Phase Isotrope : Iso <sup>17</sup>

### Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode analytique donnant accès aux informations structurales de la mésophase. D'un point de vue expérimental, l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X puis l'intensité des éventuelles raies de diffraction est mesurée en fonction de l'angle de déviation (Figure 11).

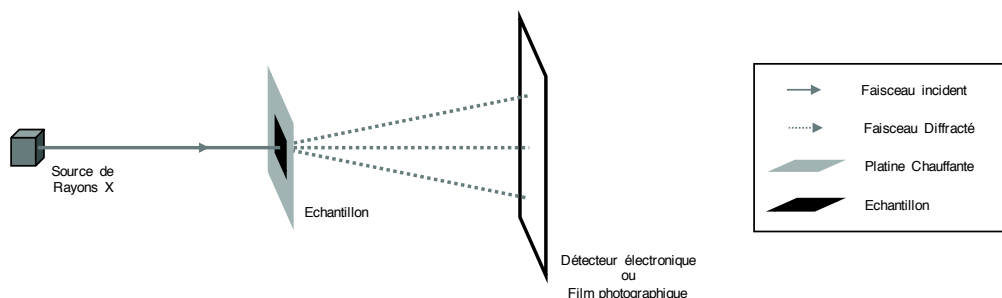


Figure 11 - Représentation schématique d'un dispositif d'étude par diffraction de rayon X

Historiquement, l'enregistrement des raies de diffraction issues de l'interaction entre le matériau et le faisceau incident se faisait au moyen de films photographiques spécifiques. L'arrivée dans les années 2000 de scanners électroniques a permis une automatisation et un

traitement numérique des données. Les mésophases s'organisent en une structure macromoléculaire périodique répondant aux lois de la cristallographie et à la relation de Bragg. En considérant un motif constitué d'un empilement régulier de plans atomiques ou moléculaires, séparés d'une distance  $d$ , la position en angle  $\theta$  des raies d'interférences constructives dépendra de deux paramètres : la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau monochromatique incident et de la distance  $d$  caractéristique du motif périodique.<sup>50</sup>

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

Cette relation permet de déterminer la distance entre deux plans inter-réticulaire et de définir deux régions dans le diffractogramme. La région des petits angles ( $5^\circ$  à  $30^\circ$ ) correspond à l'organisation supramoléculaire périodique à longue distance. À l'inverse, la région des grands angles correspond aux distances intermoléculaires les plus courtes. Le diffractogramme représenté figure 12, affiche des réflexions de diffusions fines caractéristiques d'un empilement lamellaire (raie 001, 002 et 003) au niveau des petits angles et une bande de diffusion aux grands angles qui provient des distances moyennes entre les chaînes fondues et cœurs rigides en interaction. La raie diffuse met en avant la superposition de l'état liquide ou désordonnée des chaînes alkyles ainsi que les interactions faibles latérales des cœurs rigides. Cette observation confirme le caractère fondu de celle-ci et la présence d'une mésophase.<sup>17</sup>

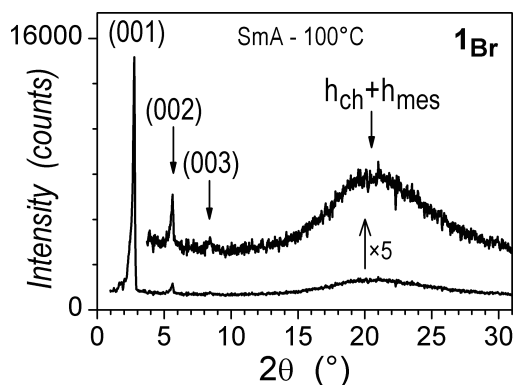


Figure 12 - Analyse SAXS (Small Angle Xray Scattering) d'un sel de bromure méthyl imidazolium dans sa mésophase de type Smectic A à 100 °C<sup>17</sup>

La distance latérale entre deux chaînes alkyles, noté  $h_{ch}$ , et la distance latérale entre les parties rigides fondues de la molécule, noté  $h_{mes}$ , sont des grandeurs caractéristiques des segments dont la valeur ne dépend que de la température et pas de la symétrie de la mésophase.

## Les cristaux liquides ioniques

Les cristaux liquides ioniques constituent une famille de molécules combinant les propriétés des liquides ioniques à celles des cristaux liquides.<sup>14, 51</sup> Les études portant sur ces dérivés particuliers se sont principalement concentrées sur les dérivés du 1-alkyl-3-méthylimidazolium et des anions classiques (Figure 13).<sup>52</sup>

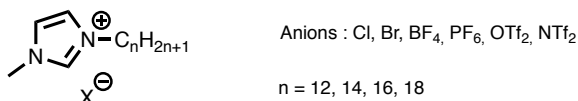


Figure 13 - Structure générale des premières molécules utilisées pour l'étude des cristaux liquides ioniques

Ces études mettent en avant le caractère mésogène des dérivés ioniques à base d'imidazolium. Elles montrent qu'ils tendent à générer des phases lamellaires de type Smectique A. De plus, les températures de fusion sont directement déterminées par le nombre de carbone, la nature de la chaîne (ramifiée ou linéaire) et l'anion utilisé. La combinaison des propriétés des liquides ioniques et des cristaux liquides conduit à l'émergence de propriétés inédites telles que l'anisotropie de conduction décrite par l'équipe de T. Kato sur des dérivés du 1-dodécyl-3-alkylimidazolium.<sup>53-55</sup>

## La luminescence

La luminescence est l'émission d'un photon dans l'ultraviolet, le visible ou l'infrarouge, par une molécule électroniquement excitée lors de son retour à l'état fondamental.<sup>56</sup> Son étude remonte au milieu du XVI<sup>ème</sup> siècle avec la première description du phénomène de fluorescence, par le physicien espagnol N. Monardes, d'une infusion de *Lignum nephriticum* dont la couleur variait du bleu intense à l'orange. Durant deux siècles, les descriptions de tels phénomènes se multiplient mais ces derniers restent inexplicables. Les travaux de G. G. Stokes sur l'émission d'une solution de sulfate de quinine, publiés en 1852, ont démontré que les phénomènes de fluorescence sont l'absorption de lumière suivie par la réémission d'un second ray de lumière de longueur d'onde supérieure.<sup>57</sup> Cette observation est à l'origine de la loi éponyme stipulant que la longueur d'onde de la lumière émise est toujours supérieure à la longueur d'onde incidente. La différence d'énergie est dissipée par la molécule.<sup>58</sup> En 1888, E. Wiedemann introduisit le terme de luminescence comme l'ensemble des phénomènes qui induisent de la lumière sans augmentation de température en opposition à la lumière issue de l'incandescence. C'est pourquoi, les phénomènes lumineux sont subdivisés selon le mode

d'excitation des molécules (Tableau 1). La luminescence induite par l'absorption d'un photon est qualifiée de photoluminescence comprenant la fluorescence et la phosphorescence en fonction de la durée de la réémission. Les travaux de F. Perrin, en 1929, ont confirmé des caractéristiques similaires : lors des deux phénomènes, l'émission durait plus longtemps que l'excitation, d'où l'hypothèse de la présence d'un état intermédiaire qui nécessite un apport d'énergie de la part du milieu, pour atteindre l'état d'émission. Ce phénomène est qualifié de phosphorescence. Des travaux plus récents ont permis d'affiner la compréhension de ces phénomènes et de différencier la fluorescence, fluorescence retardée et phosphorescence.<sup>59</sup>

Tableau 1 – Classification des phénomènes de luminescence en fonction du mode d'excitation

Phénomène	Mode d'excitation
Photoluminescence	Absorption de lumière
Radioluminescence	Radiation ionisante
Cathodoluminescence	Faisceau d'électron
Electroluminescence	Champ électrique
Thermoluminescence	Energie thermique
Chimiluminescence	Processus chimique
Bioluminescence	Processus biologique
Triboluminescence	Friction ou Forces électrostatiques
Sonoluminescence	Ultrasons

### Absorption d'énergie

L'interaction onde-particule s'effectue selon deux processus distincts : la diffusion et l'absorption (Figure 14). Seule la seconde engendre des phénomènes de luminescence et sera considérée.

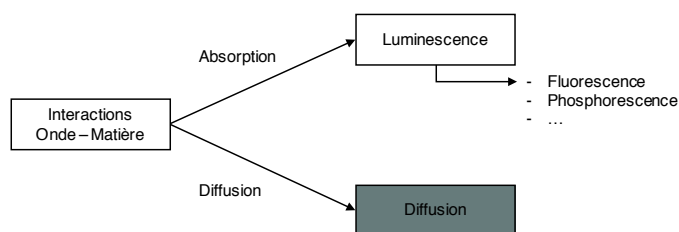


Figure 14 - Fluorescence et Phosphorescence dans l'interaction Onde-Matière

L'absorption d'énergie sous forme de photon par une molécule produit une modification de son état électronique encore appelée transition électronique. Cette transition consiste en la promotion d'un électron d'une orbitale moléculaire de son état fondamental vers une orbitale vacante, ce qui conduit la molécule dans un état excité.

### Rappel sur les orbitales moléculaires

Les phénomènes de luminescence sont ainsi liés aux orbitales moléculaires, elles-mêmes créées par la mise en commun d'électrons d'orbitales atomiques. Les orbitales moléculaires sont classées dans trois catégories ( $\sigma$ ,  $\pi$  et  $n$ ) selon leur recouvrement (Tableau 2).

Tableau 2 – Orbitale moléculaire et orbitale atomique

Orbitale Moléculaire	Orbitale Atomique
$\sigma$	s + s
	s + p
	p + p (si leurs axes de symétrie sont colinéaires)
$\pi$	p + p (sur un recouvrement latéral)
n	Doublet non-liant

L'absorption d'un photon d'énergie appropriée peut promouvoir un électron d'une orbitale  $\pi$  vers une orbitale anti-liante notée  $\pi^*$  par exemple. Cette transition sera notée  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Les transitions électroniques sont classées en fonction de l'énergie impliquée (Figure 15).

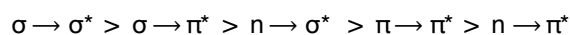


Figure 15 - Classification des transitions énergétiques en fonction de l'énergie impliquée

Deux types d'orbitales moléculaires sont prépondérantes dans l'absorption d'énergie lumineuse : les orbitales dite HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbitals*) et LUMO (*Lowest*

Unoccupied Molecular Orbitals). L'exemple du formaldéhyde permet de mieux cerner les différentes transitions électroniques (Figure 16).

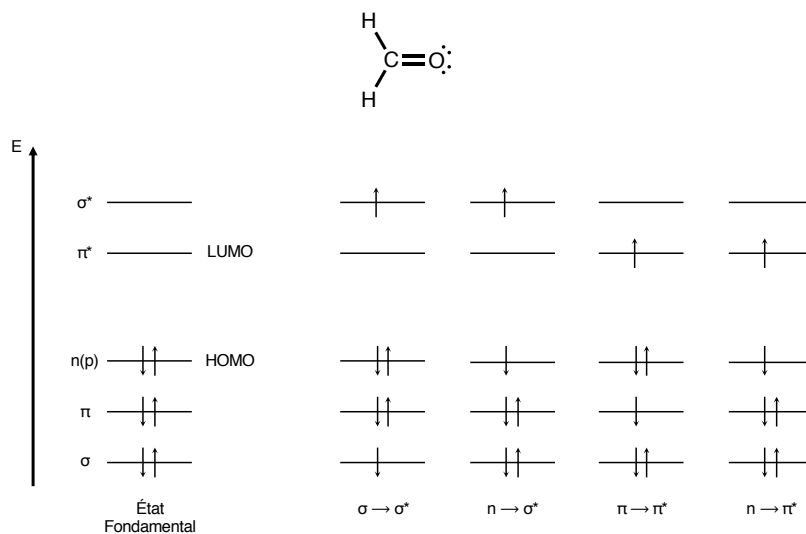


Figure 16 - Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires et les transitions énergétiques possibles dans la molécule de formaldéhyde<sup>56</sup>

La promotion d'un électron d'une orbitale  $\sigma$  vers une orbitale anti-liante  $\sigma^*$  nécessite une énergie nettement plus élevée provenant de l'UV lointain et ne sera pas abordée.

### État singulet et état triplet

En chimie quantique, lors de la promotion d'un électron d'une paire appariée vers une orbitale de plus haute énergie, son état de spin demeure inchangé. Ainsi le nombre quantique de spin ( $S$ ) reste égal à zéro. La multiplicité ( $M$ ) de l'état fondamental et de l'état excité, c'est-à-dire

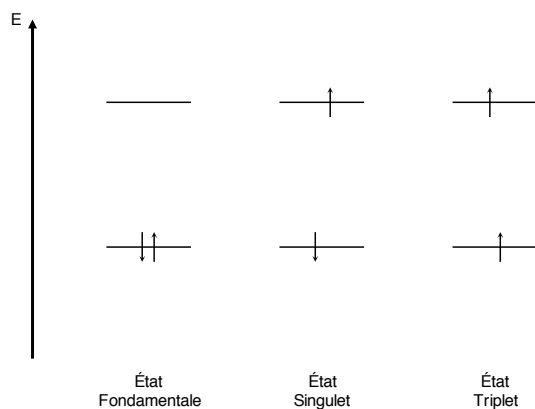


Figure 17 - Représentation des électrons avec leur spin en fonction des différents états électroniques

le nombre d'état de même énergie, est égal à un. On parle alors d'état singulet. Une molécule dans un état singulet excité, peut subir une conversion vers un état excité où l'électron promu a changé de spin. Dans ce cas, la molécule présente deux électrons de spin parallèle, son nombre total de spin est maintenant égal à un et sa multiplicité à trois. Cet état est appelé état triplet ce qui correspond à trois états excités de même énergie (Figure 17). La règle de Hund stipule que l'état triplet présente un niveau d'énergie inférieur à l'état singulet dans la même configuration.

### Transitions électroniques

Afin de mieux appréhender les transitions entre les différents états, il est possible de définir un niveau énergétique moyen représentant chaque état et d'en déduire une représentation graphique. En reprenant l'exemple de la molécule de formaldéhyde, la figure 18 présente les différents états excités singulets et triplets de la molécule.

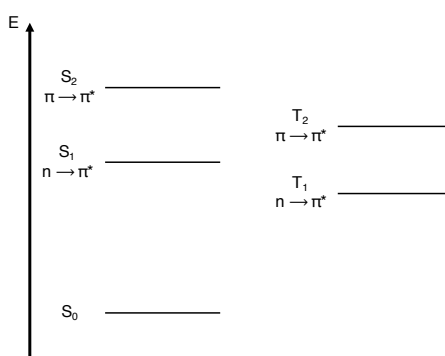


Figure 18 - Diagramme de l'état fondamental et des états excités de la molécule de formaldéhyde en fonction du niveau d'énergie

Les états singulets sont généralement noté  $S_n$  et les états triplets  $T_n$ . L'état fondamental est quant à lui noté  $S_0$ . Les transitions par absorption sont soumises à deux règles principales : les transitions interdites de spin et les transitions interdites de symétrie.

#### Transitions interdites de spin

Les transitions entre des états de multiplicités différentes sont interdites. Ainsi seules les transitions singulet-singulet (S-S) et triplet-triplet (T-T) sont autorisées. Malgré tout, du fait du couplage spin-orbite, il existe de faibles interactions entre les fonctions d'ondes de multiplicité différente. Ainsi le passage du premier état singulet excité ( $S_1$ ) au premier état triplet ( $T_1$ ) est possible. Cette transition est appelée croisement inter-système. Le couplage spin-orbite est la résultante de l'interaction électromagnétique entre le dipôle généré par la



rotation de l'électron autour du noyau atomique et le dipôle généré par sa rotation autour de son propre axe.

### Transitions interdites de symétrie

Certaines transitions peuvent être interdites pour des raisons de symétrie selon la théorie des groupes. À l'instar des transitions interdites de spin, des transitions interdites de symétrie peuvent être observées à la suite de vibrations moléculaires perturbatrices de la symétrie. On parle de couplage vibronique.

## Emission

L'absorption d'un photon par une molécule va la conduire dans un état électronique excité instable. Afin de revenir à son état fondamental, la molécule va se défaire de cette énergie superflue selon des processus comme la conversion interne, la fluorescence, le croisement inter-système, la phosphorescence, la fluorescence retardée ou la transition triplet-triplet. Le diagramme de Perrin-Jablonski permet de visualiser ces processus (Figure 19). Il représente l'état fondamental ( $S_0$ ), les états moléculaires excités avec leurs états vibrationnels mais également les processus d'excitation et de désexcitation de la molécule.

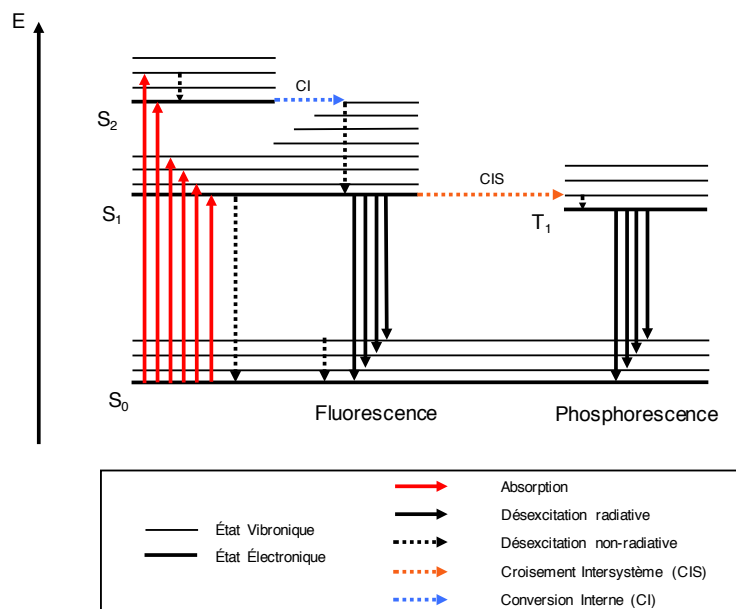


Figure 19 - Diagramme de Perrin-Jablonski - Représentation des états électroniques, vibroniques et leurs transitions

### Conversion interne

La conversion interne est une transition non radiative entre deux états électroniques de même spin. En solution, elle est suivie par une relaxation jusqu'au niveau vibronique le plus bas de l'état électronique. La transition électronique de  $S_1$  vers  $S_0$  par conversion interne est possible mais nettement moins efficace que de  $S_2$  vers  $S_1$  en raison d'un gap énergétique beaucoup plus important. Ainsi, la transition entre  $S_1$  vers  $S_0$  par conversion interne induit une émission de photon, ce phénomène est nommé *fluorescence*.

### Fluorescence

D'un point de vue électronique, la fluorescence est définie comme l'émission d'un photon suite à la relaxation d'une molécule excitée. Cette relaxation se déroule dans l'immense majorité des cas entre les niveaux de transition  $S_1$  et  $S_0$ . De ce fait, ses propres caractéristiques sont indépendantes de la longueur d'onde d'excitation. D'après la règle de Stokes, la longueur d'onde du spectre d'émission doit toujours être supérieure à la longueur d'onde du spectre d'absorption (Figure 20). Dans bon nombre de cas, une partie du spectre d'absorption chevauche le spectre de fluorescence.

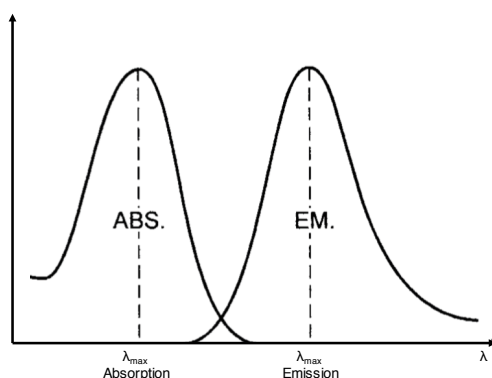


Figure 20 - Spectre d'absorption et d'émission avec un chevauchement <sup>56</sup>

### Croisement inter-système vers la phosphorescence

Le croisement inter-système (CIS) est défini comme une transition électronique non radiative entre deux états électroniques de multiplicités différentes par l'intermédiaire de niveaux vibroniques de même énergie (Figure 21). La probabilité qu'un passage de l'état singulet  $S_n$  vers l'état triplet  $T_n$  dépend fortement des états énergétiques impliqués. Par exemple la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  correspondant à une transition  $n \rightarrow \pi^*$  conduit souvent à un croisement inter-système efficace. De plus, la présence d'atomes lourds accentue le couplage

spin-orbite et ainsi favorise le croisement inter-système. Suite à une transition vers un état triplet  $T_n$ , via un croisement inter-système, plusieurs processus peuvent survenir.

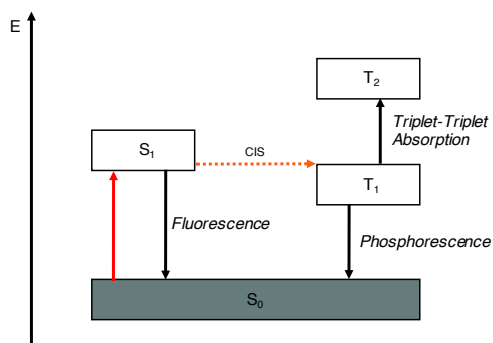


Figure 21 - Croisement inter-système

### Désexcitation radiative et non radiative

En solution à température ambiante, la déséxcitation non-radiative depuis un état triplet est majoritaire par rapport à une déséxcitation radiative, ou phosphorescence. En effet, la transition  $T_1 \rightarrow S_0$  est interdite de spin mais observable grâce au phénomène de couplage spin-orbite. Ce qui conduit à une vitesse de déséxcitation radiative très faible. De ce fait, les interactions entre les molécules excitées dans cet état et le solvant favorisent de nouveaux croisements inter-système permettant la relaxation vibrationnelle non radiative. A basse température ou lorsque le milieu est rigide en revanche, la durée de vie de l'état triplet peut être suffisant pour limiter la déséxcitation non radiative. On observe alors un phénomène de phosphorescence (Figure 22).

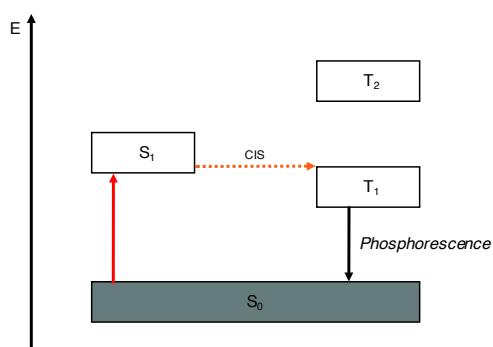


Figure 22 – Phosphorescence : l'absorption d'un photon conduit la molécule dans l'état excité  $S_1$ , le couplage spin-orbite autorise le croisement inter-système (CIS) vers l'état triplet  $T_1$ . La déséxcitation radiative depuis cet état est qualifiée de phosphorescence

### Fluorescence retardée

Le retour d'un état triplet  $T_1$  vers l'état singulet  $S_1$  suivi d'une désexcitation radiative de  $S_1$  vers  $S_0$  est qualifiée de fluorescence retardée (Figure 23). Cela se produit lorsque la différence d'énergie entre les deux états est faible et que la durée de vie est suffisamment longue. Son efficacité augmente significativement avec la température. On parle de fluorescence retardée thermiquement activée. Lorsque le retour vers l'état  $S_1$  est induit par l'interaction entre deux molécules dans l'état énergétique  $T_1$ , on parle d'annihilation triplet-triplet.

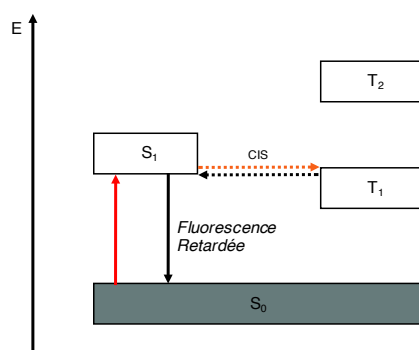


Figure 23 - Fluorescence retardée, lorsque l'état triplet  $T_1$  est stabilisé, un retour vers l'état singulet  $S_1$  puis une désexcitation radiative est possible

### Transition triplet-triplet

Une molécule se retrouvant dans un état triplet peut à nouveau absorber un photon de longueur d'onde différente puisque les transitions Triplet-Triplet sont autorisées de spin (Figure 20). Elles nécessitent toutefois une exposition à de fortes impulsions lumineuses pour être observées.

### Rendement quantique de luminescence

Les transitions électroniques non-radiatives entre les différents états électroniques d'une molécule excitée conduisent à une diminution de la quantité d'énergie réémise. L'énergie perdue est ainsi transférée sous forme de chaleur. Le rendement quantique de luminescence ( $\phi_L$ ) est défini comme le ratio entre le nombre de photons émis sur l'ensemble de la durée de la désexcitation et le nombre de photons absorbés et permet de caractériser la voie de désexcitation de la molécule. De nombreux paramètres extérieurs peuvent influencer sur la valeur du rendement quantique tels que la température, le pH, la viscosité ou encore les liaisons hydrogène. L'augmentation de la température, par exemple, conduit à sa diminution en raison des processus de désexcitations non radiatifs liés à l'agitation thermique supérieure.

La diminution de l'intensité de la luminescence peut également être induite par des facteurs intrinsèques à l'échantillon comme la formation d'agrégats à concentration élevée, la présence d'atomes de haut poids moléculaire (*effet d'atome lourd*) ou encore la présence d'impuretés dans l'échantillon. On parle alors de *quenchage* de la luminescence.

## Luminescence dans les trois états de la matière

### Travaux préliminaires

Les liquides ioniques à base de sels d'imidazolium font l'objet de nombreuses recherches et se sont avérés être des matériaux aux propriétés hautement modulables.<sup>14, 28, 60</sup> Les caractéristiques spécifiques comme la conduction, la luminescence ou encore l'émergence de l'état cristal liquide sont propres aux sels d'imidazolium à cœur aromatique étendu. La synthèse de ces molécules a nécessité la mise au point d'une stratégie de synthèse permettant le couplage direct d'une unité imidazole avec un cycle aromatique substitué. Le couplage d'Ullmann permet, à l'origine, la synthèse de biphényles substitués par réaction cuprocatalysée d'halogénures d'aryles (Figure 24).<sup>61</sup>

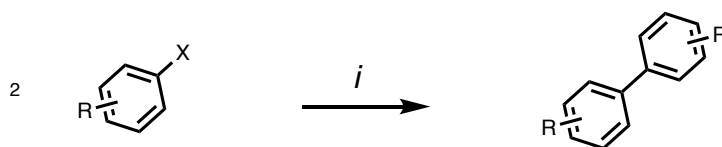


Figure 24 - Réaction d'Ullmann - *i* : Cu

Nous avons adapté les conditions de cette réaction à la formation de liaison carbone-azote. Cette amination se fait par couplage d'une amine avec un dérivé halogéné en présence d'une base inorganique et d'un catalyseur à base de cuivre (Figure 25).<sup>62-63</sup> Les catalyseurs cuivrés utilisés, par l'équipe de T. M. Swager et P. H. J. Kouwer, nécessitent l'ajout d'un ligand aminé (L-proline).<sup>64</sup>

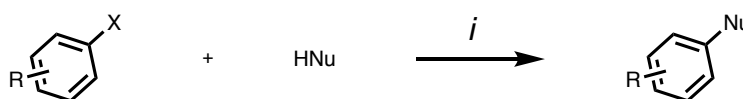


Figure 25 - Amination par couplage d'Ullmann - *i* : CuI, L-Proline, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMSO, 110 °C, atmosphère inerte<sup>64</sup>

Les travaux de thèse du Dr. J. Fouchet ont porté sur la synthèse de sels d'imidazolium à cœur aromatique étendu selon une méthodologie basée sur le couplage cuprocatalysé d'Ullmann (Figure 26).<sup>17, 30, 65</sup>

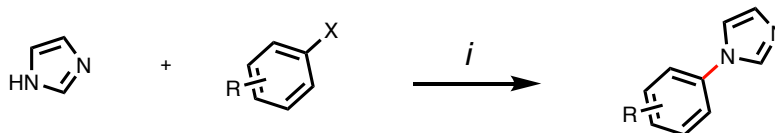


Figure 26 - Couplage entre un imidazole et un halogénure d'aryle - *i* : Cu(II)-NaY, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 180 °C, 140' <sup>17</sup>

Cette méthodologie s'appuie sur l'utilisation de zéolite NaY dopée au cuivre (II) et d'un chauffage au micro-onde en présence d'une base inorganique. Ces conditions particulières ont permis de s'affranchir de l'utilisation de solvant ainsi que de ligands chiraux tout en conservant des rendements supérieurs à 50 %.

## Projet

L'objectif de mon projet est la synthèse de liquides ioniques à cœur aromatique étendu ayant des propriétés de luminescence dans trois états de la matière : solide, liquide isotrope et cristal liquide ; dans le but d'étudier leurs éventuelles applications à la détection de phénomènes physiques. Pour ce faire, ces matériaux seront sélectionnés pour leur capacité à réémettre un rayonnement lumineux sous l'effet de *stimuli* extérieurs. De par leur grande flexibilité structurelle, les sels d'imidazolium vont offrir une multitude de possibilités afin d'ajuster finement les propriétés recherchées. La structure générale retenue pour nos matériaux se compose d'un cœur aromatique étendu composé du cœur imidazole sur lequel est greffé un chromophore (Figure 27).

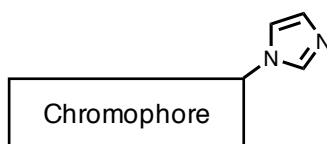


Figure 27 - Structure simplifiée du cœur aromatique étendu

Cette structure rigide sera par la suite transformée en liquide ionique par l'ajout dans un premier temps d'une chaîne alkyle de longueur variable puis ensuite d'une fonction mésogène (Figure 28). Cette fonction a pour objectif d'équilibrer la balance amphipathique de la molécule et mettre en exergue l'émergence de propriétés mésomorphes.

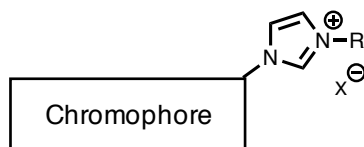


Figure 28 - Structure schématique des matériaux ioniques à base de sels d'imidazolium - R : Chaîne alkyle ou groupement mésogène

En s'appuyant sur la méthodologie de synthèse développée au laboratoire, nous avons réalisé et optimisé la synthèse de ces matériaux ioniques luminescents, puis fait émerger des propriétés cristal liquide pour enfin en étudier les propriétés de luminescence.





# Matériels et méthodes

## Synthèses

### Sels d'imidazolium luminescents

Les photomultiplicateurs utilisés dans le troisième chapitre, nécessaires au traitement de ce signal, présentent une sensibilité accrue dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 400 et 500 nm. De ce fait, cette étude se concentre sur les chromophores dont la plage de réémission se situe dans cette plage du spectre lumineux.

#### Couplage d'Ullmann

L'intérêt catalytique des zéolites en chimie organique est décrit dans de très nombreuses réactions acide/base, Red/Ox ou de couplage de la littérature. K. Kohler et L. Djakovitch ont mis en lumière qu'une zéolite de type NaY dopée au palladium (II) activait l'halogéno-aryle lors de la réaction de Heck.<sup>66-71</sup> Plus tard, l'équipe de M. Taillefer a décrit l'utilisation de zéolite de type NaY dopée au cuivre (II) lors de réaction de *N*-arylation d'hétérocycle azoté.<sup>63, 72</sup> Grâce à des conditions douces, il est possible d'obtenir des dérivés hétérocycliques *N*-arylés avec d'excellents rendements. En transposant ces conditions à la synthèse d'imidazole à cœur aromatique étendu, la première étape de synthèse est le couplage de l'unité imidazole avec un halogénure d'aryle en présence de carbonate de potassium et de zéolite de type NaY dopée au cuivre (II) (Figure 29).

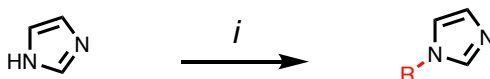


Figure 29 - Réaction de couplage entre l'imidazole et un halogénure d'aryle - *i* : Halogénure d'aryl, NaY-Cu(II),  $K_2CO_3$  ; 230 °C ; 17'30 ; R = Naphthalène, 9-Méthylcarbazole, Fluorène ou Phénanthrène

La zéolite NaY dopée au cuivre (II) utilisée a été synthétisée au laboratoire selon le protocole décrit par l'équipe du professeur M. Taillefer.<sup>63, 72</sup> Elle présente, selon les études par spectrométrie d'absorption atomique, un rapport massique en cuivre de 6.84 %. Historiquement réalisée dans une ampoule scellée à 180 °C pendant 72 heures dans un bain de sable, la réaction a été adaptée pour un chauffage par micro-ondes. Ces modifications ont

conduit à une diminution substantielle de la durée, à amélioré le rendement de la réaction et ont permis le passage à une synthèse à l'échelle du gramme. Les molécules synthétisées sont regroupées dans la figure 30.

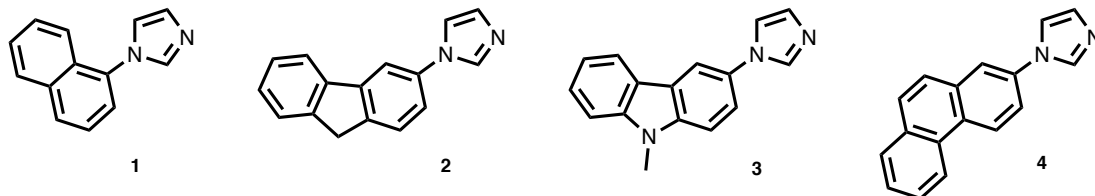


Figure 30 – Série de molécules à cœur aromatique étendu synthétisées

L'augmentation de la température de réaction, de 180 °C à 230 °C, permet d'avoir un temps de réaction plus court et ainsi de diminuer à la fois les produits issus de la réaction d'homocouplage de type Glaser et la dégradation des réactifs. Les rendements, après purification par chromatographie sur gel de silice puis cristallisation, sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3 – Rendements de la réaction de couplage entre l'imidazole et les bromures d'aryles en fonction des conditions expérimentales

	Micro-Ondes 180 °C, 140' 17, 30	Micro-Ondes 230 °C, 17'30
1	67 %	85 %
2	62 %	79 %
3	52 %	70 %
4	64 %	89 %

## N-Alkylation

La figure 31 décrit la suite du schéma réactionnel de la synthèse dans laquelle les dérivés d'imidazole à cœur aromatique étendu sont mis à réagir en présence d'un halogéno-alkane.

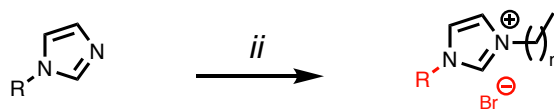


Figure 31 - Réaction de N-alkylation pour la synthèse de sel d'imidazolium - ii :  $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$  ou  $\text{BrC}_8\text{H}_{17}$ , MeCN, 170 °C, Micro-ondes, 40'

Cette N-alkylation est réalisée dans l'acétonitrile à 170 °C dans un four à micro-onde pendant 140 minutes. A l'inverse des réactifs, les sels d'imidazolium obtenus ne sont que peu solubles dans le solvant de réaction. En utilisant la précipitation comme force motrice de la réaction, nous sommes en mesure d'avoir une réaction propre et quasi-totale. Les matériaux obtenus sont reportés dans la figure 32.

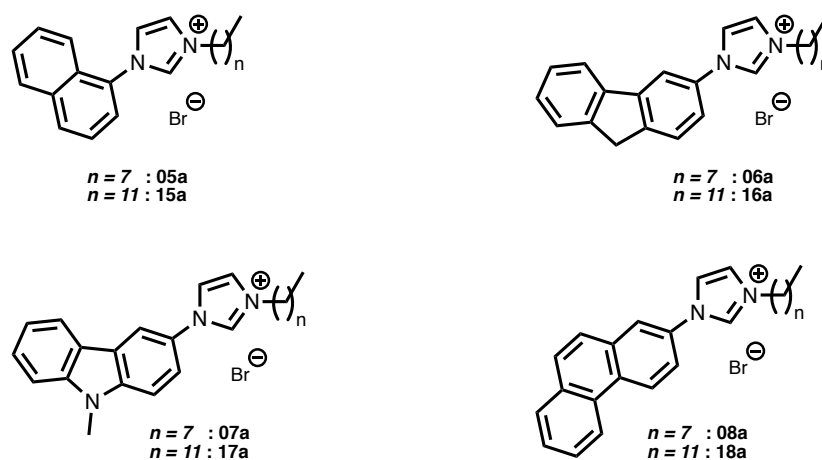


Figure 32 - Molécules de bromure d'imidazolium synthétisées

Les produits sont purifiés par chromatographie sur gel de silice puis cristallisés dans un mélange dichlorométhane/diéthyléther. Le rendement de chaque réaction est reporté dans le tableau 4.

Tableau 4 - Rendements de la réaction de N-alkylation en fonction du chromophore et de la longueur de la chaîne alkyle

Chromophore	Longueur de la chaîne	Numéro de molécule	Rendement
Naphthalène	C <sub>8</sub>	<b>05a</b>	97 %
	C <sub>12</sub>	<b>15a</b>	96 %
Fluorène	C <sub>8</sub>	<b>06a</b>	81 %
	C <sub>12</sub>	<b>16a</b>	77 %
9-Méthyl-Carbazol	C <sub>8</sub>	<b>07a</b>	87 %
	C <sub>12</sub>	<b>17a</b>	89 %
Phénanthrène	C <sub>8</sub>	<b>08a</b>	88 %
	C <sub>12</sub>	<b>18a</b>	88 %

Dans ces conditions, une réaction secondaire d'oxydation du motif fluorène en fluorènone se produit ; cet élément explique les rendements légèrement inférieurs obtenus pour les composés **06a** et **16a**.

## Métathèse Anionique

L'anion bromure des sels d'imidazolium réalisés est substitué par métathèse anionique en milieu bi-phasique (DCM/eau) utilisant les sels de sodium ( $\text{NaPF}_6$ ,  $\text{NaBF}_4$ ), potassium (KI) ou lithium ( $\text{LiNTf}_2$ ) correspondant à l'anion souhaité (Figure 33).

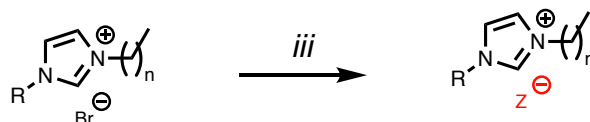


Figure 33 - Réaction de métathèse anionique - iii :  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ , sel correspondant, Température ambiante, 2 h

Cet échange est facile à mettre en œuvre mais n'est que rarement total. Une purification par chromatographie sur gel de silice permet d'isoler le dérivé souhaité de son homologue bromure. L'ensemble des familles de molécules synthétisées est décrit dans la figure 34.

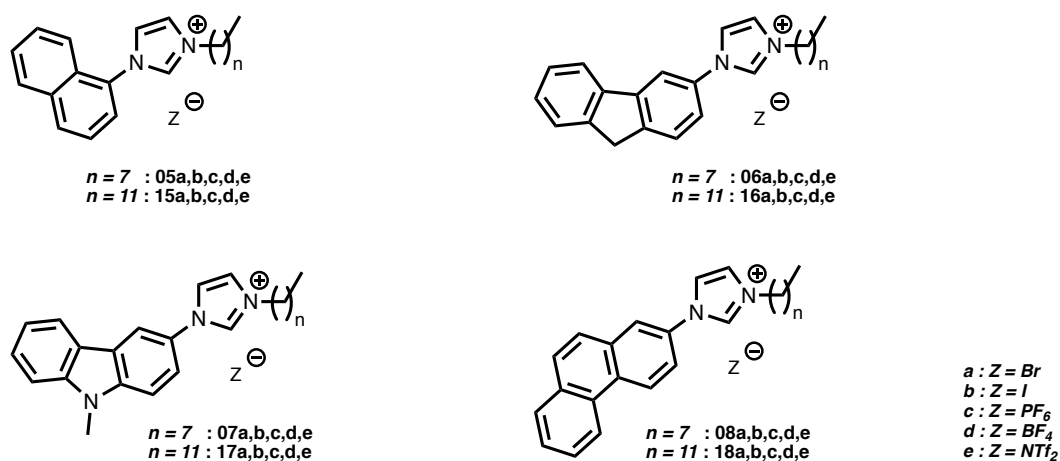


Figure 34 - Familles de sels d'imidazolium luminescents synthétisées

## Structures RX

La diffusion lente de diéthyléther dans une solution de composés d'intérêts dissous dans du dichlorométhane a permis la réalisation de monocristaux des composés **05a**, **15c**, **08c** et **18c**, de taille et de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X sur monocristal.

### Composé **05a**

Le composé **05a** cristallise selon une maille monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$ . Elle se compose d'un arrangement lamellaire peu fréquent où les chaînes alkyles de la molécule se retrouvent intercalées entre deux noyaux aromatiques. La figure 35 souligne que l'ensemble des atomes d'hydrogènes du cycle imidazole ainsi que les hydrogènes en  $\alpha$  et  $\beta$  du cycle se retrouvent impliqués dans des liaisons hydrogènes avec les ions bromures proches.

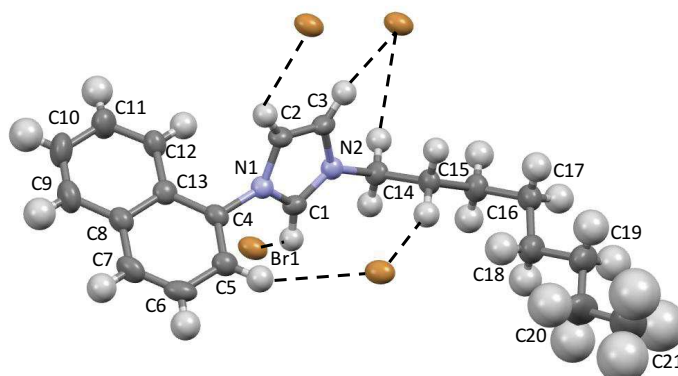


Figure 35 - Vue ORTEP du composé **05a** représentant les liaisons hydrogène avec les ions bromures.

Cette organisation particulière de la maille montre l'absence d'interaction  $\pi$ - $\pi$  entre les unités naphthalène du cœur aromatique (Figure 36). Ainsi la structure cristalline est imposée par les interactions ioniques entre les hydrogènes et les ions bromures et les interactions entre les hydrogènes et les nuages  $\pi$  des cœurs aromatiques.

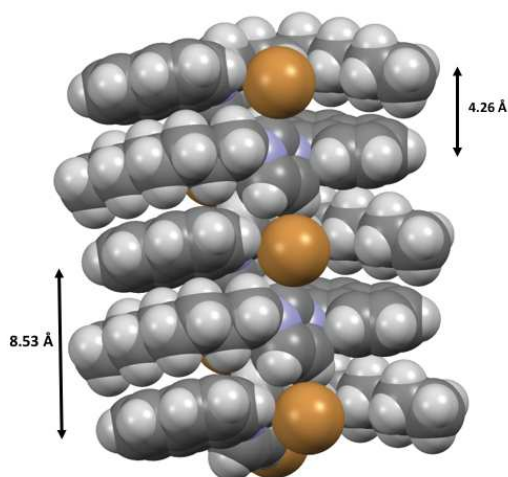


Figure 36 - Représentation de l'empilement des molécules **05a** au sein d'un monocristal

La force des interactions ioniques régnant au sein de ce cristal permet d'annihiler le caractère amphipathique qui tend à séparer les parties rigides des parties flexibles et les parties hydrophiles des parties hydrophobes pour former des domaines juxtaposés. En revanche, les molécules s'organisent de manière à ségréger leurs parties hydrophobes de leur partie hydrophile. Ainsi les parties ioniques s'alignent pour former une double couche au milieu des rangées lamellaires.

### Composé **05c**

Le composé **05c** cristallise selon une maille monoclinique de groupe d'espace  $P2_1$ . Elle se compose d'un arrangement lamellaire peu fréquent où les chaînes alkyles de la molécule se retrouvent intercalées entre deux noyaux aromatiques. Les interactions entre les atomes d'hydrogènes du cation et les atomes de fluor de l'anion hexafluorophosphate ( $PF_6^-$ ) conduisent à un enroulement de la chaîne alkyle (Figure 37).

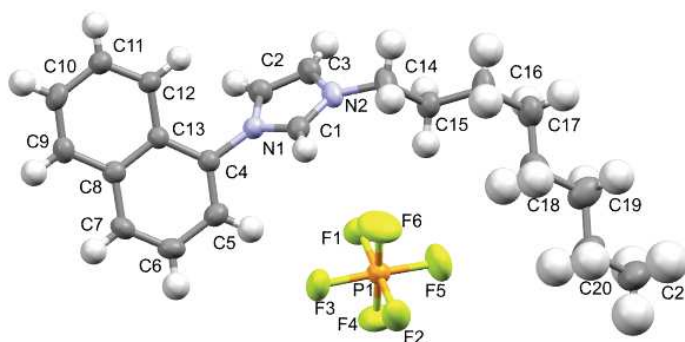


Figure 37 - Vue ORTEP du composé **05c**

L'organisation des molécules au sein de la maille cristalline est ainsi imposée par l'effet *template* autour de l'anion (Figure 38). Cet effet conduit à un blocage de la rotation autour de la liaison carbone-azote et l'émergence d'une structure de maille non centrosymétrique dont le facteur de Flack est de 0,08.

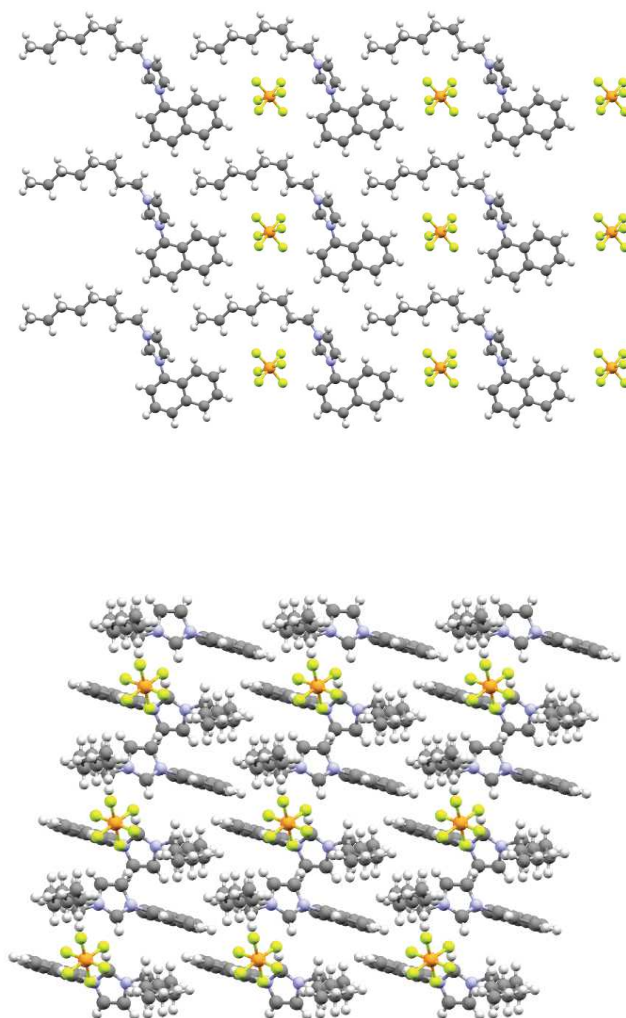


Figure 38 - Différentes vues cristallographiques de l'auto-organisation du composé **05c** ; Gauche : Vue de l'effet *template* de l'anion sur l'organisation des molécules au sein du cristal - Droite : Vue de l'empilement des molécules avec l'alternance de chaînes alkyles et de cœurs aromatiques

En cristallographie, le facteur de Flack est utilisé pour estimer la configuration absolue de la structure d'un cristal non centrosymétrique.<sup>73</sup> Ce paramètre est déterminé à partir de l'ensemble des données de diffraction collectées et est généralement compris entre 0 et 1. Dans le cas où sa valeur est proche de 0, la configuration absolue donnée par l'affinement de la structure est vraisemblablement la bonne. À l'inverse, lorsqu'il est proche de 1 la configuration absolue sera inversée. Enfin, les structures présentant un facteur de Flack de



0,5 sont quant à elles racémiques. Le composé **05c**, bien qu'il ne présente aucun centre stéréogène, cristallise en formant une maille chirale de configuration absolue *S*. Ce résultat a été confirmé sur deux monocristaux.

### Composé **08c**

Le composé **08c** cristallise selon une maille monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$  (Figure 39).

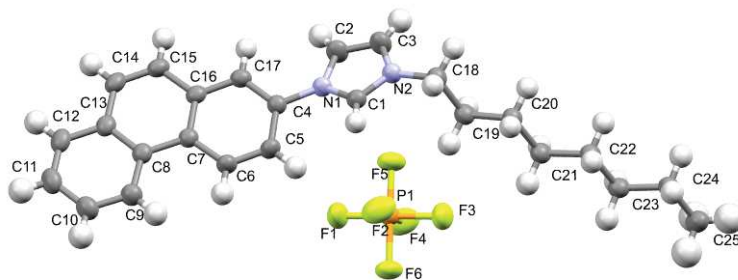


Figure 39 - Vue ORTEP du composé **08c**

L'organisation du cristal se fait selon un arrangement lamellaire autour du noyau ionique. La figure 40 met en évidence l'alternance entre les chaînes alkyles et les noyaux aromatiques. En revanche, l'effet template de l'anion observable dans la structure du dérivé **05c** met en avant l'enroulement de la chaîne alkyle autour de l'anion bromure. Cet effet n'est pas présent dans la structure du composé **08c**.

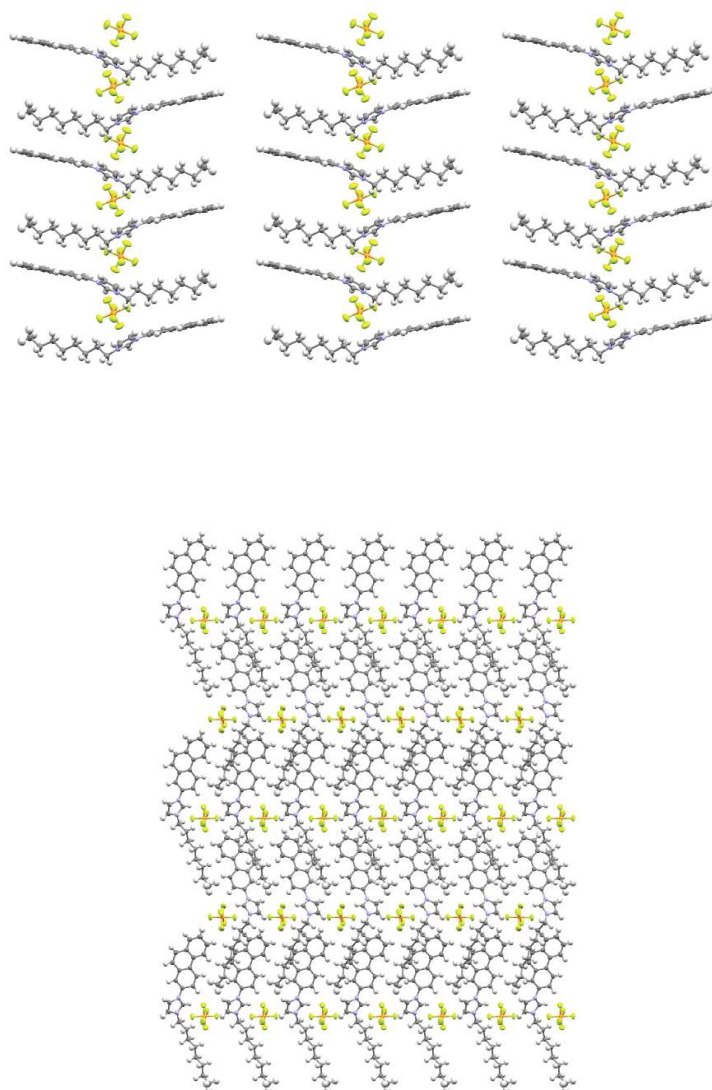


Figure 40 - Différentes vues cristallographiques de l'auto-organisation du composé **08c**

## Composé **18c**

Le composé **18c** cristallise selon une maille monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$ . La maille se compose de quatre molécules (Figure 41).

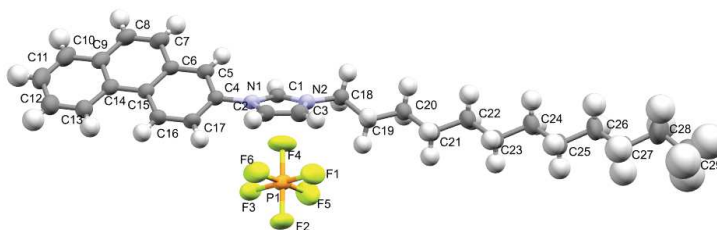


Figure 41 - Vue ORTEP du composé **18c**

L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle modifie en profondeur l'organisation des molécules au sein du cristal. La balance entre les interactions ioniques et le caractère amphipathique de la molécule conduit à la ségrégation des cœurs aromatiques et des chaînes alkyles. En revanche les interactions  $\pi$ - $\pi$  n'ont lieu qu'entre les cycles centraux du chromophore (figure 42 bas). Ces observations mettent en avant l'importance de la subtile balance des interactions faibles à l'origine de l'organisation des molécules au sein du cristal.

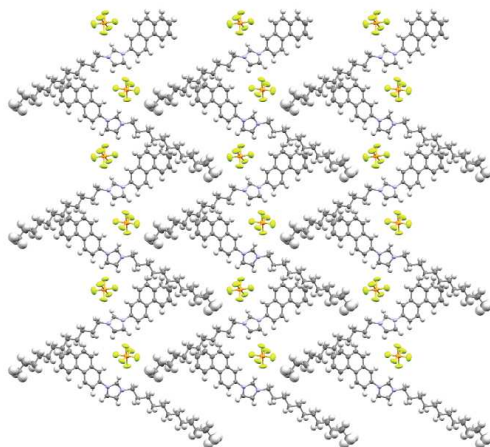


Figure 42 - Différentes vues cristallographiques de l'organisation du composé **18c**

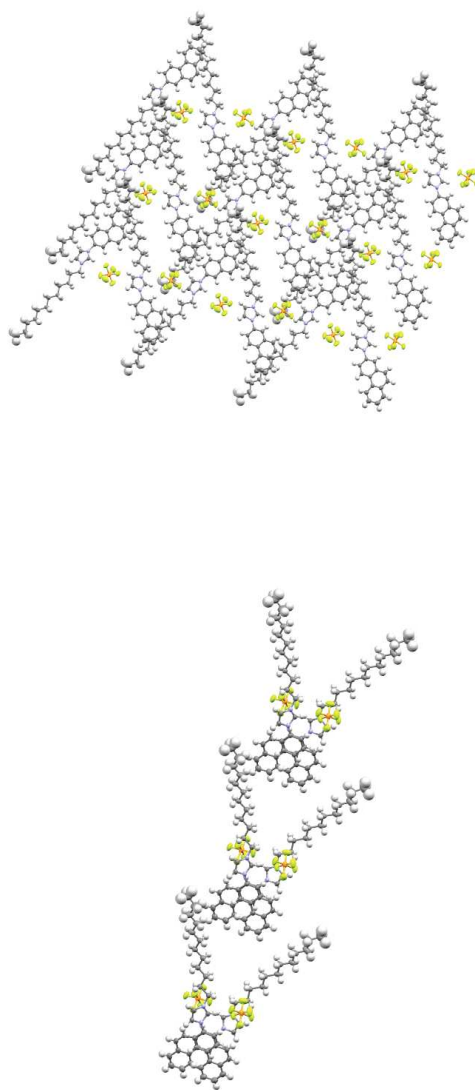


Figure 43-bis - Différentes vues cristallographiques de l'organisation du composé **18c**

# Résultats

## Impacts de l'anion

Les propriétés physiques des sels d'imidazolium sont intimement liées aux interactions entre le cation et l'anion. Afin d'étudier l'impact des anions sur nos matériaux, nous avons recherché les températures de fusion, l'état électronique du proton central C<sup>2</sup> puis le rendement quantique de luminescence. Les températures de fusion ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Le déplacement chimique du proton en C<sup>2</sup> a été déterminé par RMN <sup>1</sup>H 300 MHz. En RMN <sup>1</sup>H, la présence d'un signal fortement déblindé, au-delà de 9 ppm, est caractéristique de la formation de l'imidazolium. Celui-ci est induit par le proton du carbone central C<sup>2</sup> du noyau hétérocyclique de la molécule. Ce signal est un indicateur simple et rapide pour visualiser les modifications engendrées sur la structure électronique de la molécule par l'anion. Les quatre familles de molécules d'imidazolium porteuses respectivement de naphthalène, de fluorène, de méthyl carbazole et de phénanthrène, ont été associées soit à un halogénure (Br ou I) ou aux anions PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ou NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>. Les tableaux 5 à 8 regroupent, pour chaque série de molécules, l'état physique de la molécule à température ambiante, l'anion, la température de fusion, le déplacement chimique du proton de l'imidazolium et le rendement quantique de luminescence.

### Naphthalène

Tableau 5 - Famille du naphthalène

	Molécule	Anion	Etat à Température Ambiante	Température de fusion (°C)	Imidazolium H δ (ppm)
C8	<b>05a</b>	Br	Cristallin	196,9	11,29
	<b>05b</b>	I	Cristallin	160,2	10,80
	<b>05c</b>	PF <sub>6</sub>	Cristallin	110,1	9,04
	<b>05d</b>	BF <sub>4</sub>	Liquide	79,9	9,35
	<b>05e</b>	NTf <sub>2</sub>	Liquide	80,6	9,24

	Molécule	Anion	Etat à Température Ambiante	Température de fusion (°C)	Imidazolium H $\delta$ (ppm)
C12	<b>15a</b>	Br	Cristallin	200,6	11,29
	<b>15b</b>	I	Cristallin	163,2	10,82
	<b>15c</b>	PF <sub>6</sub>	Cristallin	111,7	8,98
	<b>15d</b>	BF <sub>4</sub>	Liquide	79,4	9,34
	<b>15e</b>	NTf <sub>2</sub>	Liquide	40,1	9,26

### Fluorène

Tableau 6 - Famille du fluorène

	Molécule	Anion	Etat à Température Ambiante	Température de fusion (°C)	Imidazolium H $\delta$ (ppm)
C8	<b>06a</b>	Br	Cristallin	196,9	11,29
	<b>06b</b>	I	Cristallin	160,2	10,80
	<b>06c</b>	PF <sub>6</sub>	Cristallin	110,1	9,04
	<b>06d</b>	BF <sub>4</sub>	Cristallin	79,9	9,35
	<b>06e</b>	NTf <sub>2</sub>	Cristallin	80,6	9,24
C12	<b>16a</b>	Br	Cristallin	200,6	11,29
	<b>16b</b>	I	Cristallin	163,2	10,82
	<b>16c</b>	PF <sub>6</sub>	Cristallin	111,7	8,98
	<b>16d</b>	BF <sub>4</sub>	Cristallin	79,4	9,34
	<b>16e</b>	NTf <sub>2</sub>	Cristallin	40,1	9,26

## Méthyl-carbazole

Tableau 7 - Famille du méthyl-carbazole

	Molécule	Anion	Etat à Température Ambiante	Température de fusion (°C)	Imidazolium H $\delta$ (ppm)
C8	<b>07a</b>	Br	Cristallin	196,9	11,12
	<b>07b</b>	I	Cristallin	160,2	10,70
	<b>07c</b>	PF <sub>6</sub>	Cristallin	110,1	8,93
	<b>07d</b>	BF <sub>4</sub>	Cristallin	79,9	9,30
	<b>07e</b>	NTf <sub>2</sub>	Cristallin	80,6	9,15
C12	<b>17a</b>	Br	Cristallin	200,6	11,15
	<b>17b</b>	I	Cristallin	163,2	10,77
	<b>17c</b>	PF <sub>6</sub>	Cristallin	111,7	8,95
	<b>17d</b>	BF <sub>4</sub>	Cristallin	79,4	9,32
	<b>17e</b>	NTf <sub>2</sub>	Cristallin	40,1	9,15

## Phénanthrène

Tableau 8 - Famille du phénanthrène

	Molécule	Anion	Etat à Température Ambiante	Température de fusion (°C)	Imidazolium H $\delta$ (ppm)
C8	<b>08a</b>	Br	Cristallin	180,0	11,04
	<b>08b</b>	I	Cristallin	?	10,66
	<b>08c</b>	PF <sub>6</sub>	Cristallin	130,0	8,97
	<b>08d</b>	BF <sub>4</sub>	Cristallin	85,0	9,35
	<b>08e</b>	NTf <sub>2</sub>	Cristallin	60,0	9,23
C12	<b>18a</b>	Br	Cristallin	180,0	11,22
	<b>18b</b>	I	Cristallin	170,0	10,70
	<b>18c</b>	PF <sub>6</sub>	Cristallin	150,0	8,96
	<b>18d</b>	BF <sub>4</sub>	Cristallin	73,0	9,26
	<b>18e</b>	NTf <sub>2</sub>	Cristallin	60,0	8,93

Pour chaque série de molécules, l'anion affiche un impact majeur sur les températures de fusion et l'environnement électronique de la molécule. La température de fusion va diminuer avec l'augmentation de la taille de l'anion. Ainsi un dérivé bromé aura une température de fusion plus élevée que celle de son homologue iodé par exemple. Grâce à cette observation, nous avons été en mesure d'obtenir quatre liquides ioniques à température ambiante (*RTIL* : *Room Temperature Ionic Liquid*) parmi ces différentes séries. Les composés **05d**, **05e**, **15d** et **15e** se présentent sous la forme d'un liquide visqueux à 20 °C (Figure 43).



Figure 44 - Photo d'un liquide ionique à température ambiante, composé **05e** exposé à une source d'UV

Lorsqu'ils sont soumis à une température inférieure à 15 °C, ces dérivés passent par un état de surfusion caractérisé par une cristallisation très lente en forme d'aiguilles.

L'échange de l'anion modifie très fortement le déplacement chimique du proton porté par le C<sup>2</sup> de l'imidazolium (Figure 44).

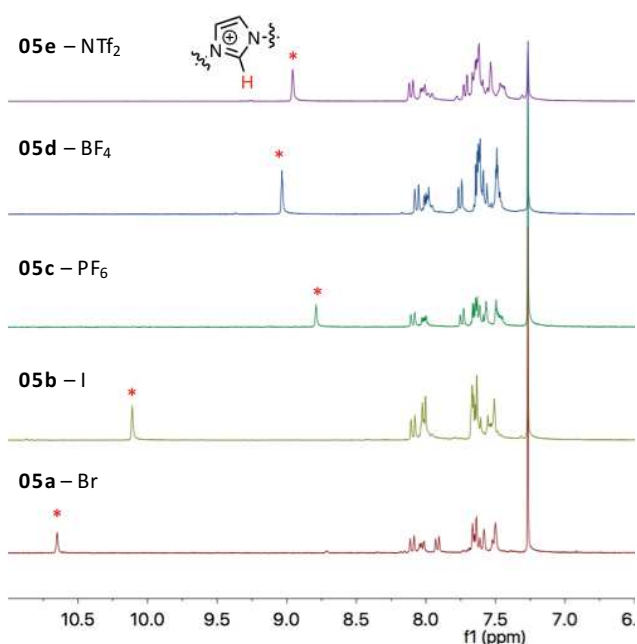


Figure 45 – Spectre RMN <sup>1</sup>H 300 MHz de la série de molécules ayant une chaîne en C8 et le naphthalène en chromophore – plage spectrale de 6,0 à 11 ppm



La densité électronique présente sur l'atome d'hydrogène, engagé dans une liaison hydrogène avec l'anion, varie selon la nature de l'anion. Elle est directement liée à la capacité des anions d'accepter des liaisons hydrogène ( $\text{PF}_6^- < \text{NTf}_2^- < \text{BF}_4^- < \text{I}^- < \text{Br}^-$ ). Au total, seuls les composés **05d**, **05e**, **15d** et **15e**, porteurs des anions  $\text{BF}_4^-$  ou  $\text{NTf}_2^-$  sont liquides à température ambiante.

## Rendement quantique de luminescence

La présence de chromophore dans la structure de la molécule induit la présence de propriétés de luminescence. Ainsi, pour appréhender les modifications de l'environnement électronique engendrées par les variations de structure, nous avons déterminé les rendements quantiques de luminescence de nos dérivés en solution dans le dichlorométhane et à l'état de matériau pur à l'aide d'un spectromètre à rendement quantique absolu Hamamatsu (C11347). Les tableaux 9 à 12 regroupent les valeurs obtenues pour chaque composé.

### Naphthalène

Tableau 9 - Rendements quantiques de luminescence des dérivés de la famille du naphthalène

Molécule	$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	$\Phi$ (%)	
		Solution	Pure
<b>05a</b>	283	2,8	1,5
<b>05b</b>	283	2,9	1,0
<b>05c</b>	282	14,2	9,9
<b>05d</b>	282	10,8	14,3
<b>05e</b>	283	14,0	19,0
<b>15a</b>	283	2,1	1,1
<b>15b</b>	281	4,2	2
<b>15c</b>	281	14,6	8,9
<b>15d</b>	281	12,3	18,4
<b>15e</b>	281	10,6	18,4

## Fluorène

Tableau 10 - Rendements quantiques de luminescence des dérivés de la famille du fluorène

Molécule	$\lambda_{exc}$ (nm)	$\Phi$ (%)	
		Solution	Pure
<b>06a</b>	281	18,1	6,6
<b>06b</b>	281	19,0	1,0
<b>06c</b>	281	72	23,4
<b>06d</b>	281	67,9	7,1
<b>06e</b>	281	67,1	28,8
<b>16a</b>	281	24,6	4,2
<b>16b</b>	280	25,3	3,2
<b>16c</b>	281	70,9	34,4
<b>16d</b>	282	69,7	5,0
<b>16e</b>	281	70,2	30,2

## Méthyl-carbazole

Tableau 11 - Rendements quantiques de luminescence des dérivés de la famille du méthyl-carbazole

Molécule	$\lambda_{exc}$ (nm)	$\Phi$ (%)	
		Solution	Pure
<b>07a</b>	281	13,9	2,8
<b>07b</b>	281	5,3	1,3
<b>07c</b>	281	28,7	6,7
<b>07d</b>	281	32,0	4,5
<b>07e</b>	281	24,2	4,9
<b>17a</b>	281	18,2	1,1
<b>17b</b>	280	16,7	2,2
<b>17c</b>	281	14,6	8,9
<b>17d</b>	282	28,0	6,2
<b>17e</b>	281	23,9	5,8

## Phénanthrène

Tableau 12 - Rendements quantiques de luminescence des dérivés de la famille du phénanthrène

Molécule	$\lambda_{exc}$ (nm)	$\Phi$ (%)	
		Solution	Pure
<b>08a</b>	281	6,2	3,6
<b>08b</b>	281	5,4	2,4
<b>08c</b>	281	8,5	6,1
<b>08d</b>	281	12,8	9,4
<b>08e</b>	281	9,1	13,3
<b>18a</b>	281	6,7	4,3
<b>18b</b>	281	5,1	2,1
<b>18c</b>	281	8,8	7,1
<b>18d</b>	281	11,2	9,3
<b>18e</b>	281	3,2	3,4

L'ensemble de ces données permet de soulever deux éléments importants, le premier est une chute significative du rendement quantique chez les molécules ayant comme anion un halogénure (Br<sup>-</sup> & I<sup>-</sup>) et le second est un comportement radicalement différent des liquides par rapport aux solides.

*Effet d'atome lourd*

La présence d'un anion halogénure dans la structure du matériau engendre une baisse notable du rendement quantique de luminescence à la fois en solution et en matériau pur. En effet, dans la série du naphthalène par exemple, le rendement quantique des dérivés **05a,b** et **15a,b** est d'environ 1 % en solution et varie de 2 à 4 % lorsque le matériau est mesuré à l'état pur. Cette valeur est à mettre en rapport avec le rendement quantique de luminescence du naphthalène qui est de 22 % dans le cyclohexane.<sup>74</sup> L'absence de ces atomes de haut poids moléculaire restaure l'efficacité des processus de luminescence. L'effet d'atome lourd est défini comme une augmentation du taux de croisement inter-système imputable à un couplage spin-orbite plus marqué par la présence d'atome de haut poids moléculaire comme l'iode ou le brome.<sup>75</sup> Ce comportement favorise la survenue de transitions « parasites » réduisant le rendement quantique de luminescence des molécules.

La survenue de croisement inter-système par effet d'atome lourd est connue pour engendrer des phénomènes de phosphorescence. Afin de confirmer le type d'émission, nous avons étudié les temps de demi-vie de l'état excité de la série du naphthalène. Le tableau suivant regroupe l'ensemble des mesures effectuées.

Tableau 13 – Mesures du temps de demi-vie de l'état excité de la série du naphthalène et la longueur d'onde d'émission maximum - \* $\lambda_{em} = 500nm$

Molécule	$\lambda_{max}$ Emission (nm)	$\tau$ (ns ; $\lambda_{em}=400nm$ )	
		Solution	Pure
<b>05a</b>	383	2,5	5,3
<b>05b</b>	528	2,7	3,7 2860*
<b>05c</b>	396	2,1	5,3
<b>05d</b>	385	2,1	3,2
<b>05e</b>	381	2,7	2,7
<b>15a</b>	396	4,3	5,3
<b>15b</b>	536	3,5	4,7 4070*
<b>15c</b>	396	2,5	5,3
<b>15d</b>	375	3,7	3,7
<b>15e</b>	388	3,7	3,7

Cette étude montre que la durée de demi-vie de l'état excité en solution ou à l'état pur est de l'ordre de la nanoseconde. La désexcitation radiative des molécules se fait selon un processus de fluorescence. En revanche, dans le cas des composés iodés **05b** et **15b**, la présence d'une émission à une longueur d'onde bien supérieure du déplacement de Stokes classique (environ 500 nm) avec un temps de demi-vie de l'ordre de quelques microsecondes, est caractéristique d'un phénomène de désexcitation radiative par phosphorescence. Ainsi ces dérivés présentent deux voies de désexcitation, l'une par fluorescence et l'autre par phosphorescence. Au vu des rendements quantiques de luminescences, ces résultats peuvent être raisonnablement généralisés à l'ensemble des séries de molécules.

### *Influence de l'état physique sur le rendement de luminescence*

En comparant les rendements quantiques en solution et à l'état pur des solides mesurés, on note pour chaque produit un *quenchage* de la luminescence à l'état solide. Cette observation peut être expliquée par l'organisation des molécules dans le cristal ou les phénomènes d'agrégation des molécules largement décrits dans la littérature. En revanche, dans le cas des produits liquides à température ambiante, le passage de l'état dilué à l'état pur exacerbe le rendement de luminescence. L'augmentation du rendement quantique de luminescence dans l'état liquide peut s'expliquer par une combinaison de deux phénomènes : la nano-ségrégation locale du liquide isotrope réduisant le  $\pi$ - $\pi$  *stacking* du fait de la balance amphipathique et le blocage de la libre rotation intramoléculaire entre le chromophore et l'imidazolium.

## Organisation locale d'un liquide isotrope

Les produits étudiés précédemment ne présentent aucune propriété cristal liquide. En revanche, les résultats sur les rendements quantiques de luminescence obtenus sur les liquides à température ambiante nous amènent à nous interroger sur l'organisation moléculaire de ces liquides. En effet, bon nombre de cristaux liquides disposent d'un ordre post-transitionnel, dit de mémoire, sur une plage de quelques degrés après avoir dépassé le point d'éclaircissement.<sup>76-78</sup> Ainsi, ces liquides isotropes conservent une certaine organisation locale sur une distance de quelques molécules. L'étude de ces produits liquides à température ambiante par SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*) nous a renseignés sur l'organisation des molécules dans le liquide (Figure 45).

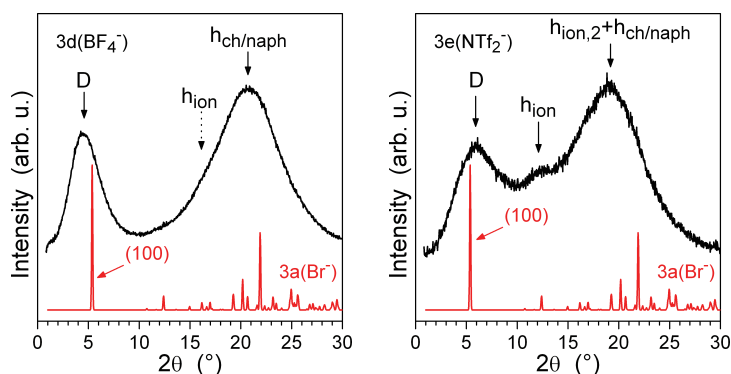


Figure 46 – Diffractogramme (SAXS) des composés **05d** (gauche) et **05e** (droite) à température ambiante comparé aux profils de diffraction sur poudre (XRD) simulés du solide **05a** (rouge) – ceux-ci mettent en lumière une alternance de couches au sein du liquide

Les diffractogrammes obtenus sont comparés aux profils de diffraction sur poudre du dérivé **05a**, utilisé comme référence. On observe la présence de deux bandes diffuses : l'une aux petits angles et l'autre aux grands angles. La présence d'une bande diffuse au petit angle implique une organisation en couche sur de petites distances. Cette bande se distingue, en revanche, de la bande caractéristique des cristaux liquides dans la région des petits angles par sa forme. Dans un cristal liquide, celle-ci serait fine et d'intensité bien plus élevée. La bande large située dans la région des grands angles reflète, quant à elle, à la fois les conformations désordonnées des chaînes alkyles et l'absence de corrélation intermoléculaire latérale à longues distances.

Ce profil particulier peut ainsi être interprété comme une organisation locale en couche des molécules avec une conservation de la nano-ségrégation des parties ioniques dans un liquide isotrope (Figure 46).

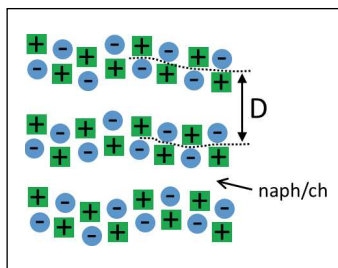


Figure 47 – Représentation schématique de l'alternance des différentes parties ioniques dans le liquide

L'analyse par SAXS des molécules de la famille du phénanthrène, solide à température ambiante, met en évidence un comportement similaire (Figure 47). Les mesures ont été réalisées à une température de 10 °C supérieure à la température de fusion des composés. Des résultats similaires sont attendus pour les autres familles de molécules.

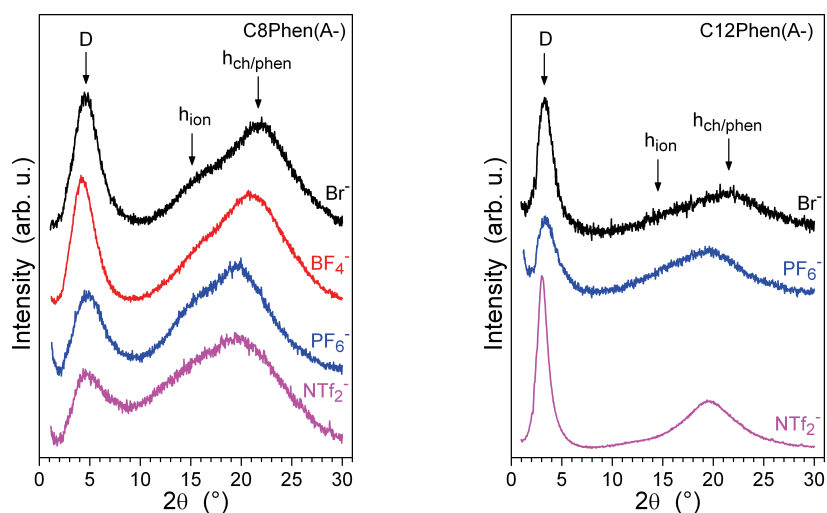


Figure 48 – Diffractogrammes SAXS des produits de la série phénanthrène mesurés à une température de 10 °C supérieure à leur température de fusion

## Vers des cristaux liquides luminescents

L'émergence de propriétés mésomorphes dans nos sels d'imidazolium luminescents nécessite la modification de la balance amphipathique des molécules. Pour cela, nous nous proposons de remplacer la chaîne alkyle de nos molécules précédentes par un motif en comportant trois. La structure recherchée est illustrée dans la figure 48.

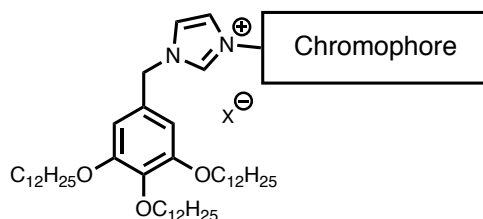


Figure 49 - Structure schématique des molécules cibles

L'approche synthétique envisage le couplage des imidazoles à cœur aromatique étendu, décrit précédemment dans ce chapitre, avec un tri-alkyl halogenobenzyle. La synthèse de ce synthon est résumée dans les figures 49 et 50.

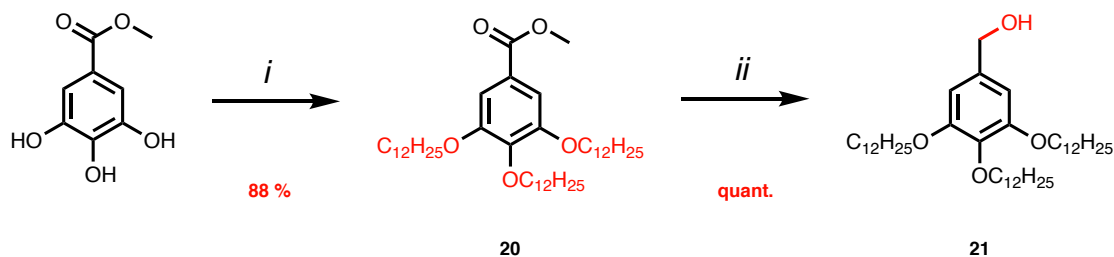


Figure 50 - Synthèse de la partie mésogène (I) - i :  $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF Anhydre, 80 °C, 48h, Ar ; ii :  $\text{LiAlH}_4$ , THF anhydre, de 0 °C à TA, 2 heures, Ar

Le produit **20** est obtenu par une réaction de substitution nucléophile du méthyl gallate (*méthyl 3,4,5-trihydroxybenzoate*) sur le 1-bromo dodécane, en présence de carbonate de potassium dans un solvant polaire aprotique (*DMF*). Il s'agit d'une O-alkylation, de type Williamson, conduite à reflux sous atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation de l'alcool benzylique. Cette oxydation entraîne le noircissement du milieu réactionnel et la chute du rendement.<sup>50</sup> Cette réaction est décrite dans la littérature avec une grande variance de rendements allant de 33 à 90 %. Après le début de la réaction, le milieu tend à prendre en masse et l'agitation magnétique standard est insuffisante. L'utilisation d'un agitateur mécanique permet de palier ce déficit d'agitation et d'obtenir un rendement *quasi-quantitatif*.



Le groupement ester est, par la suite, réduit en alcool par de l'aluminohydrure de lithium ( $LiAlH_4$ ). Cette réaction quantitative mène au composé **21**.

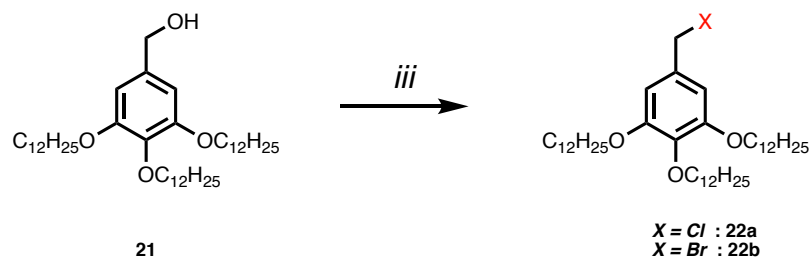


Figure 51 - Stratégie de synthèse de la partie mésogène (II) - iii :  $CBr_4$ ,  $PPh_3$ ,  $DCM$ ,  $TA$ , 2 heures,  $Ar$  ou  $SOCl_2$ ,  $DCM$ ,  $TA$

L'alcool benzylique **21** ainsi obtenu est finalement converti en chlore ou en brome. La chloration se fait dans le dichlorométhane anhydre ( $DCM$ ) en présence de chlorure de thionyle ( $SOCl_2$ ) et conduit à une huile brune. La purification de cette huile est relativement difficile puisque le produit chloré **22a** tend à se décomposer lors de la chromatographie sur gel de silice. La bromation, quant à elle, se fait en présence de tétrabromure de carbone ( $CBr_4$ ) et de triphénylphosphine ( $PPh_3$ ). Après traitement et purification, le produit bromé **22b** est obtenu sous forme d'une poudre blanche légèrement rosée avec un rendement quantitatif.

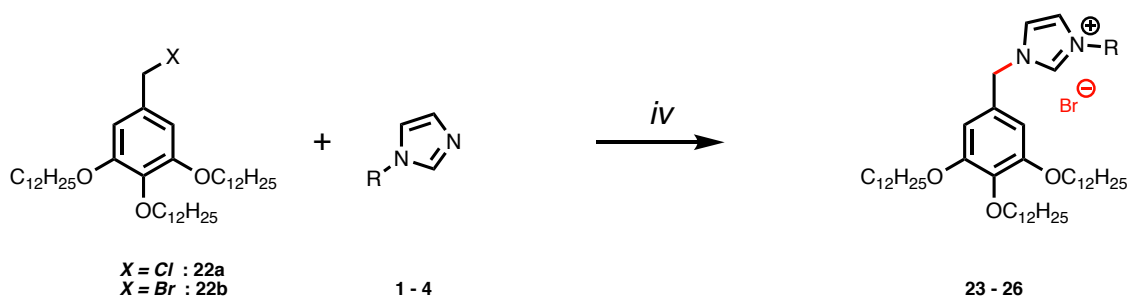


Figure 52 - *N*-alkylation du composé mésogénique avec les imidazoles à cœur aromatique étendu - iv : *neat*, 60 °C, 48 heures, *Sous vide dynamique*

La formation de ces nouveaux sels d'imidazolium se fait par substitution nucléophile des imidazoles à cœur aromatique étendu avec le dérivé **22a** ou **22b** (Figure 51). La transposition des conditions de *N*-alkylation utilisées pour la réalisation des sels d'imidazolium traités dans le début de ce chapitre – à savoir un chauffage aux micro-ondes dans l'acétonitrile pendant 140 minutes à une température de 180 °C – ne permet pas à la réaction de se dérouler et conduit à la perte totale des réactifs. La diminution de la température à 80 °C évite leur destruction mais dans ces conditions la réaction n'a pas lieu. En revanche, celle-ci se déroule

lorsque les réactifs sont chauffés sous vide dynamique en l'absence de solvant. Afin d'obtenir un mélange réactionnel homogène, les réactifs sont chauffés environ 10 °C au-dessus de leur point de fusion (Tableau 14).

Tableau 14 – Conditions de chauffage et rendements de la réaction substitution nucléophile

Molécules	Chauffage	Rendement
<b>23a</b>	80 °C	82 %
<b>24a</b>	130 °C	76 %
<b>25a</b>	75 °C	84 %
<b>26a</b>	80 °C	74 %

Le couplage du dérivé bromé **22b** avec les imidazoles à cœur aromatique étendu est *quasi*-quantitatif après 48 heures de chauffage. L'utilisation du synthon chloré **22a** ne conduit qu'à la formation de trace des produits souhaités. Ce fait peut être expliqué par la difficulté de purification du synthon de départ et les propriétés de groupe partant plus faibles du chlore. L'ensemble des molécules synthétisées est regroupé dans la figure 52.

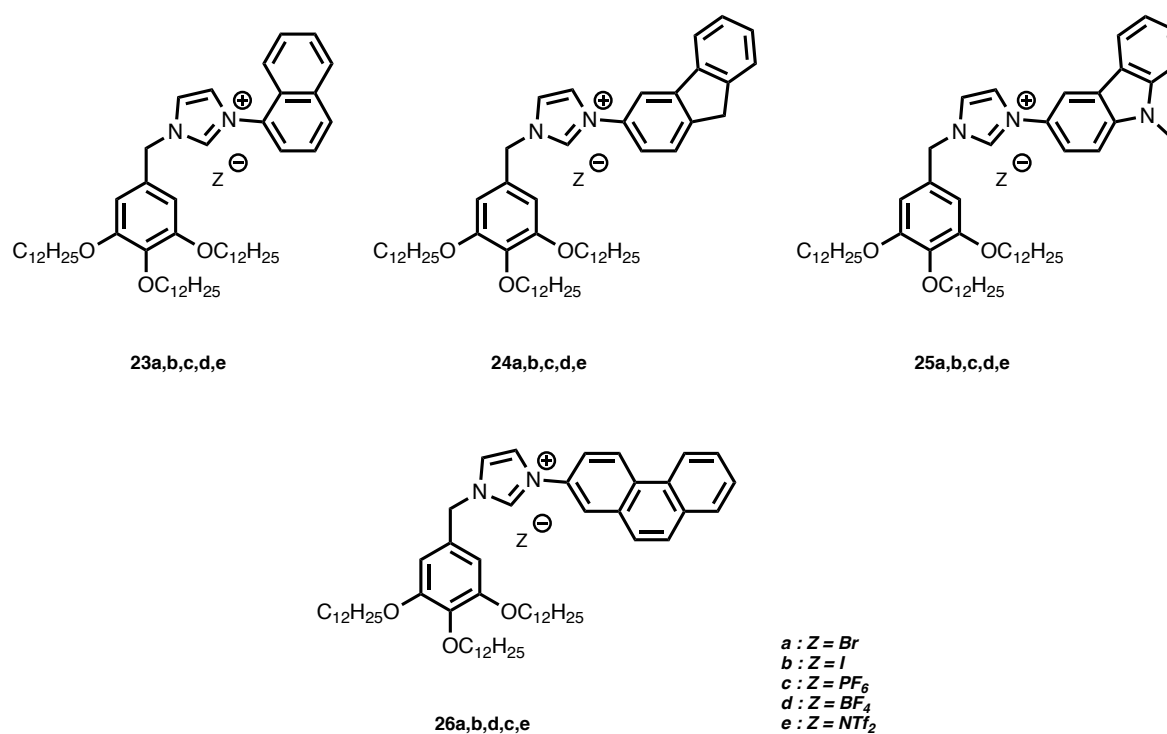


Figure 53 - Familles de molécules synthétisées après métathèse anionique

Les analyses préliminaires de ces familles au microscope à lumière polarisée mettent en avant l'émergence des mésophases pour la famille du naphthalène, en particulier pour les composés **23a** et **23d** (Figures 9 et 53).

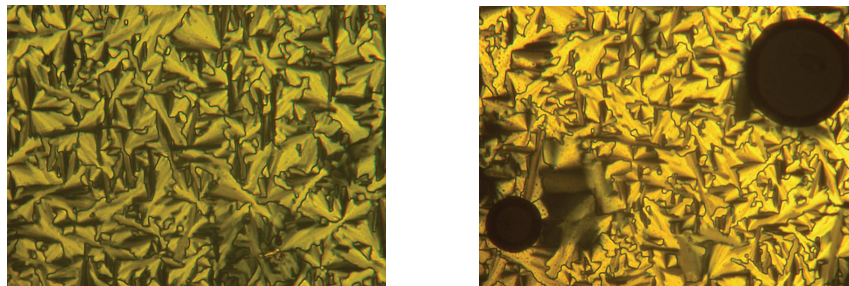


Figure 54 – Observation au microscope à lumière polarisée : (Gauche) texture de la mésophase de **23a** à 107 °C lors du refroidissement– (Droite) texture de la mésophase de **23d** à 80 °C lors du refroidissement.

Ces images mettent en avant la présence d'une mésophase, en particulier celle du composé **23d** (droite) où la forme parfaitement ronde de la bulle d'air (en noir sur la photo) dans l'échantillon est cohérente avec la fluidité nécessaire pour la qualification visuelle d'un cristal liquide. Les mesures de rendements quantiques de luminescence, dans l'état cristal liquide, de ce composé ont mis en évidence un rendement de 1,46 %. Ce rendement est encourageant puisqu'il est à mettre en rapport avec les rendements de matériaux mésomorphes, décrits par l'équipe de T. Kato, dont les valeurs sont de l'ordre de 0,1 %.<sup>53</sup>

L'analyse complète de la famille du phénanthrène montre l'absence totale de propriété mésomorphe. L'observation au microscope à lumière polarisée révèle la formation d'un verre lors du refroidissement (Figure 54).

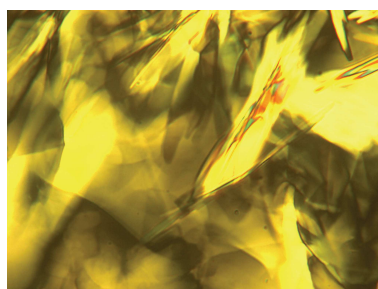


Figure 55 - Observation au microscope à lumière polarisée du composé **26a** à 131 °C

Ce résultat est conforté par les études par DSC et SAXS. L'analyse par DSC met en évidence les transitions entre les différents états et les réarrangements (Figures 55 et 56).

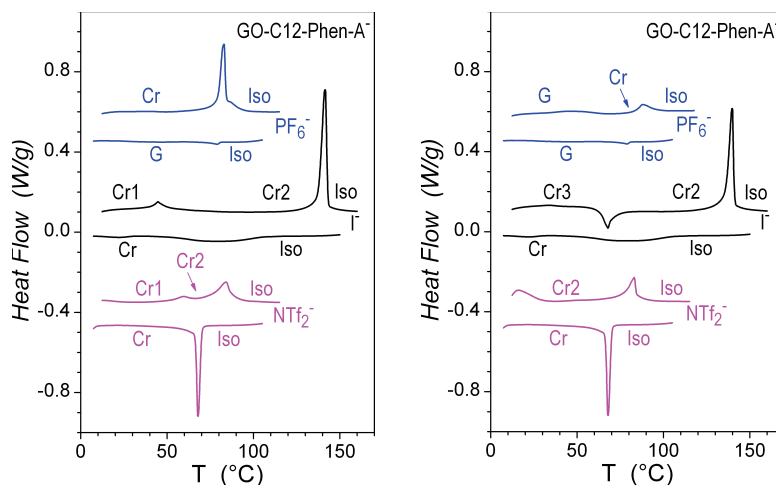


Figure 56 – Courbes de DSC (DSC Q1000) à partir de  $TA = 5 \text{ } ^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  – (Gauche) Premier cycle de chauffage puis refroidissement (Droite) Second cycle. Iso : Phase Liquide ionique - Cr, Cr1, Cr2 et Cr3 : Phase cristalline - G : Phase Verre ou liquide ionique figé

Les courbes DSC montrent que, pour chaque composé, une seule transition entre le cristal et le liquide isotrope a lieu.

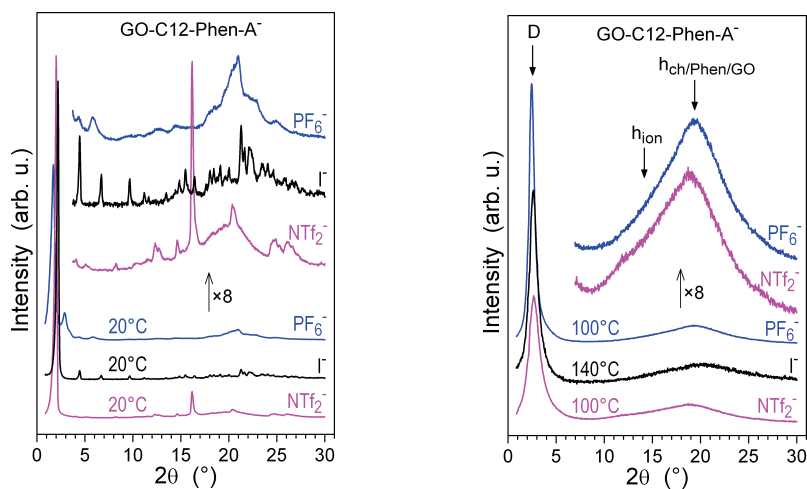


Figure 57 – Diffractogrammes SAXS – (Gauche) à l'état solide : les composés présentent une phase cristalline pour **26b** (I) et **26c** ( $\text{PF}_6^-$ ) et une phase semi-cristalline pour **26e** ( $\text{NTf}_2^-$ ) (Droite) Sous forme de liquide ionique isotrope

L'analyse SAXS des phases liquides ioniques (Figure 56 droite) met en évidence la présence de deux bandes diffuses caractéristiques d'une organisation en couches avec

l'alternance de parties ioniques et de parties aliphatiques. Ceci confirme la présence d'une organisation locale des molécules dans le liquide et l'absence de propriétés mésomorphes.

L'étude des propriétés mésomorphes des autres composés par DSC et SAXS est en cours de réalisation au laboratoire.



## Conclusion

Notre étude a permis de synthétiser puis d'étudier des matériaux luminescents à base de sels d'imidazolium dans trois états de la matière (état liquide, solide et cristal liquide). Il est ainsi possible de moduler les propriétés physiques par simple métathèse anionique. Cette étude a mis en lumière l'organisation locale de liquides isotropes induite par la présence du caractère ionique des molécules qui les composent ainsi que la forte influence sur les propriétés de luminescence. L'émergence des propriétés mésomorphes au sein de certains matériaux par modulation de la balance amphipathique permet de confirmer cette approche. Afin d'augmenter la diversité des familles ayant ces propriétés, l'extension de ces travaux vers des composés dendrimériques de première voire de seconde génération est envisagée au sein du laboratoire (Figure 57).

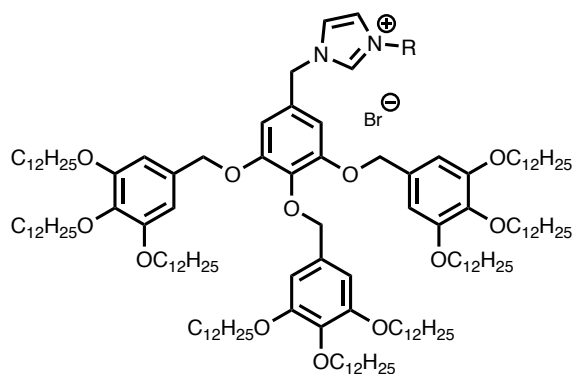


Figure 58 - Structure schématique d'un liquide ionique dendrimérique de première génération pour l'émergence de propriétés mésomorphes

Enfin, des travaux préliminaires sont en cours pour permettre d'adresser des propriétés mésomorphes à des complexes par la coordination de métaux de transition et à des ligands à base de sels d'imidazolium ne présentant pas ces propriétés. Ces travaux se basent sur l'utilisation de ligands de type pyridine-imine à base de sels d'imidazolium et de cuivre (I).

## Références

- [ 7 ] Wasserscheid, P.; Welton, T., *Ionic liquids in synthesis*. 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- [ 8 ] Gabriel, S.; Weiner, J., Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1888**, 21 (2), 2669-2679.
- [ 9 ] Walden, P., Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Petersbourg*. **1914**, 8 (6), 405-422.
- [ 10 ] Wier, T. P.; Hurley, F. H. *U.S. Patent 4446349*, 1948.
- [ 11 ] Wier, T. P. *U.S. Patent 4446350*, 1948.
- [ 12 ] Hurley, F. H.; Wier, T. P., The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. *J Electrochem Soc* **1951**, 98 (5), 207-212.
- [ 13 ] Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J., Air and Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids. *Chem Commun* **1992**, (13), 965-967.
- [ 14 ] Goossens, K.; Lava, K.; Bielawski, C. W.; Binnemans, K., Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (8), 4643-4807.
- [ 15 ] Krossing, I.; Slattery, J. M.; Daguene, C.; Dyson, P. J.; Oleinikova, A.; Weingartner, H., Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies. *J Am Chem Soc* **2006**, 128 (41), 13427-13434.
- [ 16 ] Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Nieuwenhuyzen, M.; Johnston, S.; Seddon, K. R.; Rogers, R. D., Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization. *Chem Commun* **2003**, (14), 1636-1637.
- [ 17 ] Fouchet, J.; Heinrich, B.; L'Her, M.; Voirin, E.; Karmazin, L.; Bailly, C.; Welter, R.; Mirjafari, A.; Douce, L., Heterogeneous microwave-assisted Ullmann type methodology for synthesis of rigid-core ionic liquid crystals. *New J Chem* **2018**, 42 (12), 10421-10431.
- [ 18 ] Antonietti, M.; Kuang, D. B.; Smarsly, B.; Yong, Z., Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures. *Angew Chem Int Edit* **2004**, 43 (38), 4988-4992.
- [ 19 ] Zhou, Y., Recent advances in ionic liquids for synthesis of inorganic nanomaterials. *Curr Nanosci* **2005**, 1 (1), 35-42.
- [ 20 ] Taubert, A., Inorganic materials synthesis - a bright future for ionic liquids? *Acta Chim Slov* **2005**, 52 (3), 183-186.
- [ 21 ] Taubert, A.; Li, Z., Inorganic materials from ionic liquids. *Dalton T* **2007**, (7), 723-727.
- [ 22 ] Reichert, W. M.; Holbrey, J. D.; Vigour, K. B.; Morgan, T. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D., Approaches to crystallization from ionic liquids: complex solvents-complex results, or, a strategy for controlled formation of new supramolecular architectures? *Chem Commun* **2006**, (46), 4767-4779.
- [ 23 ] Nakagawa, H.; Izuchi, S.; Kuwana, K.; Nukuda, T.; Aihara, Y., Liquid and polymer gel electrolytes for lithium batteries composed of room-temperature molten salt doped by lithium salt. *J Electrochem Soc* **2003**, 150 (6), A695-A700.
- [ 24 ] Ohno, H., *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons: Hoboken, N.J., 2005.



- [ 25 ] Endres, F.; El Abedin, S. Z., Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Phys Chem Chem Phys* **2006**, 8 (18), 2101-2116.
- [ 26 ] Papageorgiou, N.; Athanassov, Y.; Armand, M.; Bonhote, P.; Pettersson, H.; Azam, A.; Gratzel, M., The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications. *J Electrochem Soc* **1996**, 143 (10), 3099-3108.
- [ 27 ] Buzzeo, M. C.; Evans, R. G.; Compton, R. G., Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry - A review. *Chem Phys Chem* **2004**, 5 (8), 1106-1120.
- [ 28 ] Douce, L.; Suisse, J.-M.; Guillon, D.; Taubert, A., Imidazolium-based liquid crystals: a modular platform for versatile new materials with finely tuneable properties and behaviour. *Liq Cryst* **2011**, 38 (11-12), 1653-1661.
- [ 29 ] Dobbs, W.; Heinrich, B.; Bourgogne, C.; Donnio, B.; Terazzi, E.; Bonnet, M. E.; Stock, F.; Erbacher, P.; Bolcato-Bellemin, A. L.; Douce, L., Mesomorphic Imidazolium Salts: New vectors for efficient siRNA transfection. *J Am Chem Soc* **2009**, 131 (37), 13338-13346.
- [ 30 ] Fouchet, J. Couplage de type Ullmann : une méthodologie pour la synthèse de matériaux ioniques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2012.
- [ 31 ] Lantos, I.; Zhang, W. Y.; Shui, X. Q.; Eggleston, D. S., Synthesis of imidazoles via hetero-Cope rearrangements. *J Org Chem* **1993**, 58 (25), 7092-7095.
- [ 32 ] Sorrell, T. N.; Allen, W. E., A regiospecific synthesis of 1,4-disubstituted imidazoles. *J Org Chem* **1994**, 59 (6), 1589-1590.
- [ 33 ] Brackeen, M. F.; Stafford, J. A.; Feldman, P. L.; Karanewsky, D. S., An efficient and mild synthesis of highly substituted imidazoles. *Tetrahedron Lett* **1994**, 35 (11), 1635-1638.
- [ 34 ] Vanleusen, A. M.; Wildeman, J.; Oldenziel, O. H., Base-induced cycloaddition of sulfonylmethyl isocyanides to C,N double-bonds - synthesis of 1,5-disubstituted and 1,4,5-trisubstituted imidazoles from aldimines and imidoyl chlorides. *J Org Chem* **1977**, 42 (7), 1153-1159.
- [ 35 ] Suisse, J.-M.; Bellemin-Laponnaz, S.; Douce, L.; Maisse-Francois, A.; Welter, R., A new liquid crystal compound based on an ionic imidazolium salt. *Tetrahedron Lett* **2005**, 46 (25), 4303-4305.
- [ 36 ] Mitov, M., *Les cristaux liquides*. Presses Universitaires de France: Paris, 2000.
- [ 37 ] Reinitzer, F., Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1888**, 9 (1), 421-441.
- [ 38 ] Saeva, F. D., *Liquid crystals the fourth state of matter*. M. Dekker: Basel, 1979; p X, 491 p.
- [ 39 ] Friedel, G., Les états mésomorphes de la matière. *Ann. Phys.* **1922**, 9 (18), 273-474.
- [ 40 ] Collings, P. J.; Hird, M., *Introduction to liquid crystals chemistry and physics*. Taylor & Francis: London, 1997.
- [ 41 ] Collings, P. J., *Liquid crystals : nature's delicate phase of matter*. Princeton University Press: Princeton, N.J., 1990.
- [ 42 ] Skoulios, A., Organization and Phase-Diagrams of Amphiphilic Compounds. *Ann Phys-Paris* **1978**, 3 (5), 421-450.
- [ 43 ] White, L. R.; Israelachvili, J. N.; Ninham, B. W., Dispersion interaction of crossed mica cylinders - reanalysis of Israelachvili -Tabor experiments. *J Chem Soc Farad T 1* **1976**, 72, 2526-2536.

- [ 44 ] Ekwall, P., *Advances in liquid crystals*. Academic Press: New York, San Francisco, London, 1971; Vol. 1.
- [ 45 ] Ringsdorf, H.; Schlarb, B.; Venzmer, J., Molecular architecture and function of polymeric oriented systems - Models for the study of organization, surface recognition, and dynamics of biomembranes. *Angew Chem Int Edit* **1988**, 27 (1), 113-158.
- [ 46 ] Paleos, C. M., Thermotropic Liquid-Crystals derived from amphiphilic mesogens. *Mol Cryst Liq Cryst A* **1994**, 243, 159-183.
- [ 47 ] Singh, S., *Liquid Crystals: Fundamentals*. 2002; p 548.
- [ 48 ] Douce, L.; Diep, T. H.; Ziessel, R.; Skoulios, A.; Cesario, M., Columnar liquid crystals from wedge-shaped tetrahedral copper(I) complexes. *J Mater Chem* **2003**, 13 (7), 1533-1539.
- [ 49 ] El-ghayoury, A.; Douce, L.; Skoulios, A.; Ziessel, R., Cation-induced macroscopic ordering of non-mesomorphic modules - A new application for metallohelicates. *Angew Chem Int Edit* **1998**, 37 (16), 2205-2208.
- [ 50 ] Suisse, J.-M. Electrosynthèse de nanoparticules métalliques en milieu liquide ionique supramoléculaire. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2009.
- [ 51 ] Binnemans, K., Ionic liquid crystals. *Chem. Rev.* **2005**, 105 (11), 4148-4204.
- [ 52 ] Bowlas, C. J.; Bruce, D. W.; Seddon, K. R., Liquid-crystalline ionic liquids. *Chem Commun* **1996**, (14), 1625-1626.
- [ 53 ] Soberats, B.; Uchida, E.; Yoshio, M.; Kagimoto, J.; Ohno, H.; Kato, T., Macroscopic photocontrol of ion-transporting pathways of a nanostructured imidazolium-based photoresponsive liquid crystal. *J Am Chem Soc* **2014**, 136 (27), 9552-9555.
- [ 54 ] Kishimoto, K.; Suzawa, T.; Yokota, T.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T., Nano-segregated polymeric film exhibiting high ionic conductivities. *J Am Chem Soc* **2005**, 127 (44), 15618-15623.
- [ 55 ] Yazaki, S.; Funahashi, M.; Kagimoto, J.; Ohno, H.; Kato, T., Nanostructured liquid crystals combining ionic and electronic functions. *J Am Chem Soc* **2010**, 132 (22), 7702-7708.
- [ 56 ] Valeur, B.; Berberan-Santos, M. r. N., *Molecular fluorescence principles and applications*. 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.
- [ 57 ] Stokes, G. G., On the refrangibility of light. *Phil. Trans.* **1852**, (142), 463-562.
- [ 58 ] Stokes, G. G., On the change of refrangibility of light.—No. II. *Phil. Trans.* **1853**, (143), 385-396.
- [ 59 ] Perrin, F. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Paris, Paris, 1929.
- [ 60 ] Axenov, K. V.; Laschat, S., Thermotropic ionic liquid crystals. *Materials* **2011**, 4 (1), 206-259.
- [ 61 ] Ullmann, K. G. Die stellung des relativpronomens zu seinem beziehungsworte in den ältesten französischen sprachdenkmälern. Inaug -diss, F.W. Kunike, Greifswald., Greifswald, 1901.
- [ 62 ] Kantam, M. L.; Rao, B. P. C.; Choudary, B. M.; Reddy, R. S., A mild and efficient method for N-arylation of nitrogen heterocycles with aryl halides catalyzed by Cu(II)-NaY zeolite. *Synlett* **2006**, (14), 2195-2198.
- [ 63 ] Taillefer, M.; Ma, D., *Amination and formation of sp<sup>2</sup> C-N bonds*. Springer: Berlin ; London, 2013.

- [ 64 ] Kouwer, P. H. J.; Swager, T. M., Synthesis and mesomorphic properties of rigid-core ionic liquid crystals. *J Am Chem Soc* **2007**, *129* (45), 14042-14052.
- [ 65 ] Al Abbas, A.; Heinrich, B.; L'Her, M.; Couzigne, E.; Welter, R.; Douce, L., Bolaamphiphilic liquid crystals based on bis-imidazolium cations. *New J Chem* **2017**, *41* (7), 2604-2613.
- [ 66 ] Kleist, W.; Prockl, S. S.; Drees, M.; Kohler, K.; Djakovitch, L., Amination of aryl chlorides and fluorides toward the synthesis of aromatic amines by palladium-catalyzed route or transition metal free way: Scopes and limitations. *J Mol Catal a-Chem* **2009**, *303* (1-2), 15-22.
- [ 67 ] Kohler, K.; Wagner, M.; Djakovitch, L., Supported palladium as catalyst for carbon-carbon bond construction (Heck reaction) in organic synthesis. *Catal Today* **2001**, *66* (1), 105-114.
- [ 68 ] Djakovitch, L.; Kohler, K., First heterogeneously palladium catalysed alpha-arylation of diethyl malonate. *J Organomet Chem* **2000**, *606* (2), 101-107.
- [ 69 ] Wagner, M.; Kohler, K.; Djakovitch, L.; Weinkauf, S.; Hagen, V.; Muhler, M., Heck reactions catalyzed by oxide-supported palladium - structure-activity relationships. *Top Catal* **2000**, *13* (3), 319-326.
- [ 70 ] Djakovitch, L.; Wagner, M.; Kohler, K., Amination of aryl bromides catalysed by supported palladium. *J Organomet Chem* **1999**, *592* (2), 225-234.
- [ 71 ] Djakovitch, L.; Heise, W.; Kohler, K., Heck reactions between aryl halides and olefins catalysed by Pd-complexes entrapped into zeolites NaY. *J Organomet Chem* **1999**, *584* (1), 16-26.
- [ 72 ] Monnier, F.; Taillefer, M., Catalytic C-C, C-N, and C-O Ullmann-type coupling reactions. *Angew Chem Int Edit* **2009**, *48* (38), 6954-6971.
- [ 73 ] Flack, H. D., On enantiomorph-polarity estimation. *Acta Crystallogr A* **1983**, *39* (Nov), 876-881.
- [ 74 ] Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T.; Michl, J.; Balzani, V., *Handbook of photochemistry*. 3rd ed.; CRC/Taylor & Francis: Boca Raton (Fla.), 2006.
- [ 75 ] Verhoeven, J. W., Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). In *Pure Appl Chem*, 1996; Vol. 68, p 2223.
- [ 76 ] Schwartz, P. O.; Biniek, L.; Zaborova, E.; Heinrich, B.; Brinkmann, M.; Leclerc, N.; Mery, S., Peryleneimide-based donor-acceptor dyads and triads: impact of molecular architecture on self-assembling properties. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (16), 5981-5992.
- [ 77 ] Alameddine, B.; Aebischer, O. F.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Donnio, B.; Jenny, T. A., Influence of linear and branched perfluoroalkylated side chains on the pi-pi stacking behaviour of hexa-peri-hexabenzocoronene and thermotropic properties. *Supramol Chem* **2014**, *26* (2), 125-137.
- [ 78 ] Bulut, I.; Leveque, P.; Heinrich, B.; Heiser, T.; Bechara, R.; Zimmermann, N.; Mery, S.; Ziessel, R.; Leclerc, N., LUMO's modulation by electron withdrawing unit modification in amorphous TAT dumbbell-shaped molecules. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (12), 6620-6628.



## Chapitre II.

# Détecteurs électroniques de type MSDI à base de sels d'imidazolium pour la détection d'ammoniac

---



## Introduction

Depuis de nombreuses années, la qualité de l'air est un problème majeur de santé publique tant en milieu urbain qu'en milieu rural ainsi qu'au sein même des habitations. En tant que régulateur, l'Union Européenne, par le biais de l'agence européenne pour l'environnement, règlemente et fixe les limites des polluants en Europe. Ces limites sont définies par la directive de 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur en Europe (2008/50/CE) et la directive-cadre de 1996 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant (96/62/CE).<sup>79-80</sup> En 2011, l'action européenne COST *EuNetAir* (*European Network on New sensing Technologies for Air-pollution control and Environmental sustainability*), mise en place pour 5 ans, a eu pour mission d'élaborer une stratégie européenne pour la recherche et le développement de systèmes permettant la détection de polluants atmosphériques.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la détection et à la quantification de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). L'ammoniac entre dans de nombreux procédés de fabrication d'engrais agricoles et est utilisé comme fluide frigorigère. Sa manipulation est nocive à plus ou moins long terme et est extrêmement contrôlée. La retranscription des directives européennes dans le droit français fixe la limite d'exposition aux postes de travail à l'ammoniac à 10 ppm. Ainsi, il nous faut développer des capteurs ayant la capacité de détecter l'ammoniac dans l'air tout en tenant compte de la fluctuation du taux d'humidité ambiante. L'eau et l'ammoniac sont deux molécules semblables ayant la capacité de former des liaisons hydrogène. Il est donc nécessaire de mettre au point un dispositif permettant de discriminer quelques dizaines de parties par million (ppm) d'ammoniac parmi l'ensemble des constituants de l'air (en particulier l'eau).

Les dispositifs développés au laboratoire de Dijon sont des capteurs conductimétriques à base de matériaux moléculaires semi-conducteurs,<sup>81-85</sup> en particulier les MSDI brevetés par le Professeur M. Bouvet à base de *bis*-phtalocyanine de lutécium ( $\text{Pc}_2\text{Lu}$ ).<sup>86</sup>

En s'appuyant sur l'expertise du laboratoire et en considérant les propriétés remarquables des matériaux ioniques à notre disposition, nous avons entrepris la fabrication puis l'étude des capteurs conductimétriques à base de sels d'imidazolium pour la détection d'ammoniac. Après un bref rappel sur des bases théoriques des semi-conducteurs, ce chapitre présente les différentes étapes du procédé de fabrication et les résultats de la sélection des différents matériaux testés. Les résultats sont exprimés selon la nomenclature habituelle des propriétés des semi-conducteurs.

## Bases théoriques des semi-conducteurs

### Théorie des orbitales frontières

En chimie quantique, une orbitale atomique est une fonction mathématique décrivant le comportement ondulatoire d'un électron dans un atome. Ce modèle décrit chaque électron par un quadruplet de nombre quantiques  $(n, l, m_L, m_s)$ . De la même manière une orbitale moléculaire décrit le comportement des électrons au niveau de la molécule. Elles se forment par combinaisons linéaires des orbitales atomiques. Cependant, puisque nous nous intéressons aux propriétés électriques de matériaux moléculaires, ce n'est pas du diagramme d'orbitales moléculaires dont nous aurons besoin, mais celui du niveau d'énergie des orbitales frontières. La théorie des orbitales frontières considère la réactivité et le déplacement des électrons lors d'une réaction chimique. Sont définies deux orbitales frontières :

- La plus haute orbitale moléculaire occupée HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
- La plus basse orbitale vide LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Par ce biais, il est alors possible de décrire les interactions entre deux molécules lors d'une réaction chimique. Prenons l'exemple de deux molécules A et B réagissant l'une avec l'autre pour en former une troisième C. Il ne sera uniquement considéré que l'interaction entre l'orbitale HOMO de la molécule A et l'orbitale LUMO de la molécule B et réciproquement (Figure 58).

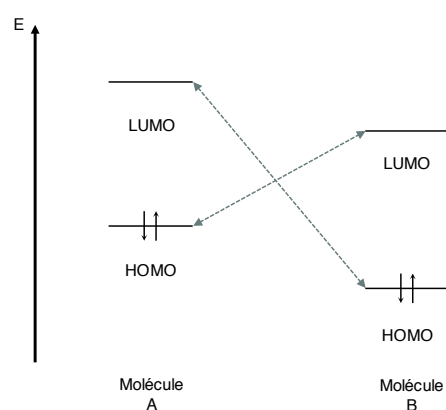


Figure 59 - Interactions principales entre les orbitales frontières de deux molécules pendant une réaction



## Théorie des bandes

Un atome isolé, au zéro absolu, possède des niveaux d'énergie quantifiés. Ses électrons peuplent les niveaux d'énergie les plus bas selon le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Pour une température supérieure, l'énergie apportée par l'agitation thermique autorise les électrons à peupler des niveaux d'énergie supérieure à état thermodynamiquement le plus stable.

Au sein d'un cristal, chaque atome est soumis à l'influence des atomes voisins. L'ensemble des combinaisons liantes et anti-liantes entre les orbitales atomiques conduit à la formation de deux continuums de niveaux d'énergie, appelés bande de valence pour les niveaux occupés et bande de conduction pour les niveaux vides. Ces deux bandes d'énergie sont séparées par une bande interdite appelée également gap. (Figure 59). En se basant sur cette théorie, il est possible de distinguer trois types de matériaux ; les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. Les matériaux isolants présentent une bande de valence pleine, une bande de conduction vide et une énergie de gap supérieure à 10 eV. Les matériaux conducteurs ont pour leur part, une interpénétration des bandes de valence et de conduction. Enfin les matériaux semi-conducteurs présentent un gap énergétique allant de 1 à 2 eV.<sup>87</sup>

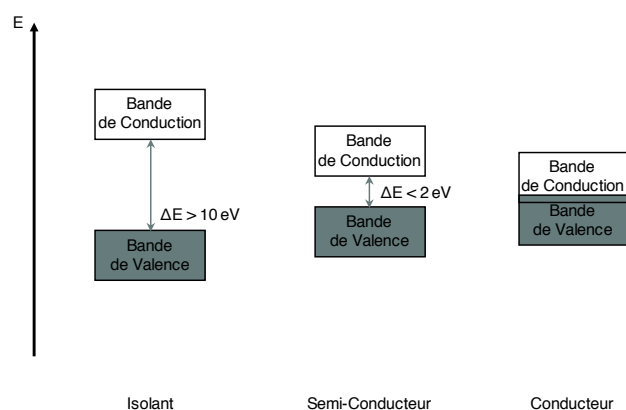


Figure 60 - Catégories de matériau

La propriété d'un matériau à conduire un courant électrique est soumise à la présence d'électrons dans la bande de conduction et/ou de trous dans la bande de valence afin de permettre la libre circulation des charges. Ces éléments sont appelés porteurs de charges. L'énergie apportée par l'agitation thermique peut autoriser certains électrons à peupler la bande énergétique supérieure, ce qui contribue à la conduction électrique.

La répartition des électrons dans les différents états d'énergie suit la distribution statistique dite de Fermi-Dirac.<sup>87</sup> Le niveau de Fermi,  $E_F$ , représente la référence d'un système à l'équilibre thermodynamique en l'absence de champ extérieur (Figure 60). Son positionnement dans le diagramme des bandes est dépendant de la répartition des électrons dans les bandes. Il représente le potentiel chimique du système.

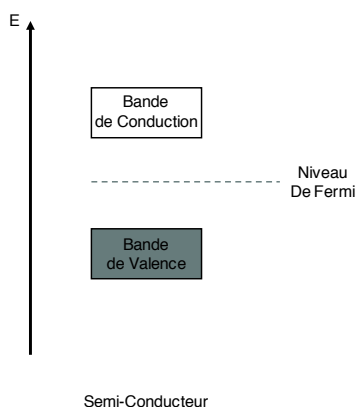


Figure 61 - Niveau de Fermi

## Semi-conducteur inorganique

Un semi-conducteur est un matériau présentant la capacité de conduire un courant électrique lorsqu'il est mis dans des conditions physiques précises. Il existe deux classes de semi-conducteurs, les semi-conducteurs intrinsèques et les semi-conducteurs extrinsèques ou dopés. Les premiers sont des cristaux ne comportant aucune impureté. La cohésion de ses cristaux est assurée par des interactions fortes. Leur conductivité fait appel à la structure électronique en bande décrite précédemment. Ainsi l'émergence des porteurs de charge (électron libre et trou) ne peut être imputable qu'aux défauts dans le cristal et à l'agitation thermique. Prenons l'exemple du silicium, son gap est de 1,1 eV et présente, à température ambiante, une conductivité électrique très faible.

En revanche, il est possible d'introduire dans le cristal des impuretés (ou dopant) pour former des semi-conducteurs extrinsèques. Enfouis au sein du cristal, les dopants seront suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas subir l'influence des atomes voisins. L'ajout d'un niveau d'énergie discret permet de faciliter la promotion d'un électron vers la bande de conduction ou d'un trou vers la bande de valence, et ainsi d'augmenter la conductivité du semi-conducteur.

Le dopage des semi-conducteurs peut être effectué par une ou des espèces acceptrices d'électrons et sera alors dit de type  $p$ , ou par une ou des espèces donneuses d'électrons, on parlera alors de type  $n$  (Figure 61).

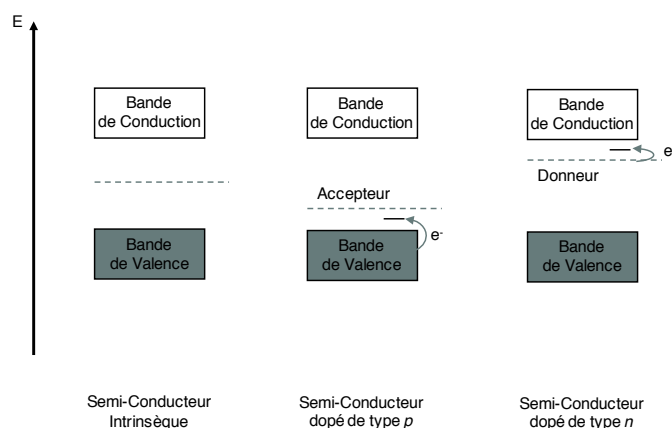


Figure 62 - Evolution du niveau de Fermi en fonction du dopage

## Semi-conducteurs moléculaires

Un matériau moléculaire est un solide organique amorphe, mono ou polycristallin, composé de molécules indépendantes les unes des autres. La cohésion du matériau est assurée à l'état solide par des interactions faibles telles que les interactions  $\pi$ - $\pi$  ou encore les interactions de Van der Waals.

Les propriétés conductrices de ce type de matériau sont dépendantes des propriétés intrinsèques des molécules qui le composent. À l'instar des semi-conducteurs inorganiques et

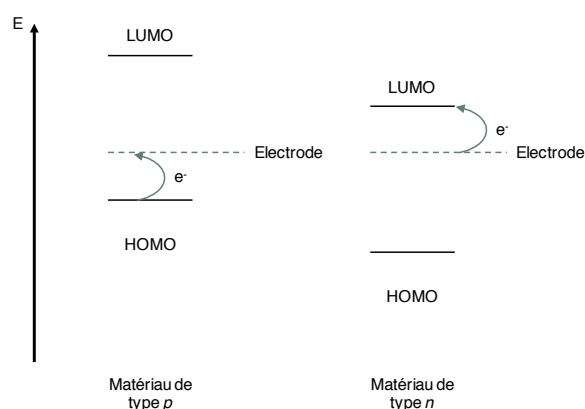


Figure 63 - Matériaux de types  $p$  et  $n$  par injection vers et depuis l'électrode représentée par son niveau de Fermi

leurs bandes de valence et de conduction, les molécules composant un semi-conducteur moléculaire doivent avoir la capacité de promouvoir un ou plusieurs électrons depuis la HOMO d'une molécule vers la LUMO d'une autre et ainsi générer les porteurs de charge nécessaires. La promotion de cet électron peut être intrinsèque au matériau (selon un phénomène radicalaire par exemple) ou se faire par injection de charges depuis ou vers l'électrode (Figure 62). Dans ce cas, le matériau est dit de type *p* s'il est capable de libérer un électron de sa HOMO vers le niveau de Fermi de l'électrode, et de type *n* s'il est en mesure d'accepter un électron dans sa LUMO. Ainsi, le type du matériau dépend du niveau d'énergie de ses orbitales frontières, mais également du niveau de Fermi de l'électrode.<sup>88</sup>

L'application d'un stimulus externe sur le matériau moléculaire provoque la modification de la densité de porteurs de charge ou de leur mobilité et donc la conductivité, convertissant ainsi un signal chimique en signal électrique. Ce phénomène fait des semi-conducteurs moléculaires d'excellents candidats pour la recherche et le développement de capteurs conductimétriques.

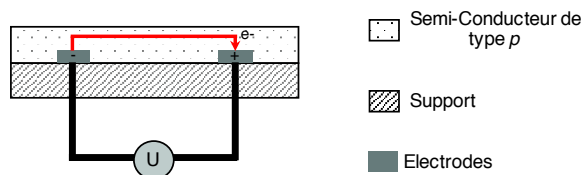
## Les capteurs conductimétriques

### Introduction

Les capteurs conductimétriques sont des dispositifs électroniques capables de convertir un signal chimique en un signal électrique. Ils sont composés d'une ou plusieurs couches de semi-conducteurs. Les propriétés qui en découlent peuvent être mise en évidence par leur caractéristiques courant-tension. Lorsqu'un capteur est sous tension et en équilibre, l'intensité du courant le traversant est constante. L'arrivée d'un stimulus externe va engendrer une modification de ses propriétés physiques modifiant en conséquence l'intensité du courant. La variation du courant constitue la réponse du capteur.

### Résistor organique

Le premier des capteurs conductimétriques, connu pour sa simplicité, est le résistor organique.<sup>87, 89</sup> Ce dispositif est composé de deux électrodes recouvertes d'une unique couche uniforme et continue de semi-conducteur du type *p* ou *n* (Figure 63).



Lorsqu'une tension ( $U$ ) est appliquée aux bornes des électrodes, un courant ( $I$ ) circule librement dans le matériau. L'intensité du courant est régie par la loi d'Ohm et est donc proportionnelle aux propriétés intrinsèques du matériau (Figure 64).

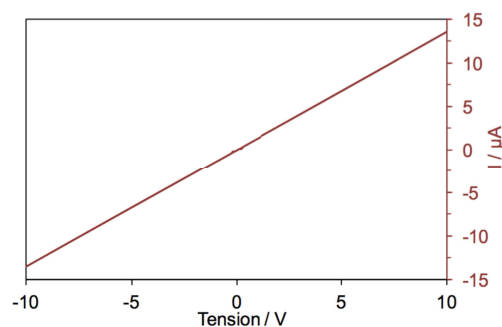


Figure 65 - Caractéristique courant-tension  $I=f(V)$  d'un résistor organique<sup>90</sup>

Ce dispositif peut être utilisé comme détecteur de gaz (ex. :  $O_3$ ,  $NH_3$ ) avec un semi-conducteur de type  $p$ , dont les porteurs de charge sont majoritairement des trous (positifs). Son exposition à un gaz accepteur d'électrons – oxydant – ( $O_3$ ) entraîne un transfert d'électrons du matériau vers le gaz, augmentant la densité de porteurs de charges positives (Figure 65). La variation de l'intensité du courant est ainsi positive ( $\Delta I > 0$ ). À l'inverse, lors d'une exposition à un gaz donneur d'électrons – réducteur – ( $NH_3$ ), la neutralisation des porteurs de charges positives entraîne une variation négative du courant ( $\Delta I < 0$ ).<sup>91</sup>

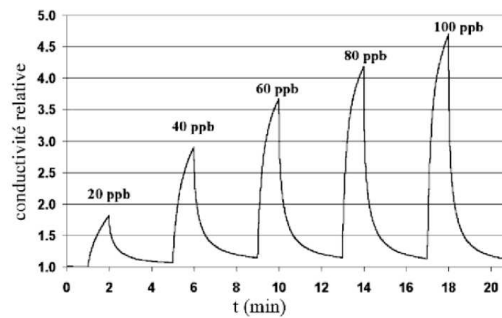


Figure 66 – Représentation de la réponse d'un résistor de phtalocyanine de cuivre (PcCu) à l'exposition à l'ozone ( $O_3$ )<sup>92</sup>

## Transistor organique à effet de champ (OFET)

Un transistor à effet de champ est un dispositif électronique à trois électrodes permettant de moduler un courant électrique traversant un matériau semi-conducteur entre deux électrodes, appelées *source* (S) et *drain* (D), par l'application d'un potentiel sur la troisième électrode appelée *grille* (G) (Figure 66). La tension de grille conduit à l'attraction ou à la répulsion des porteurs de charges au sein du semi-conducteur vers l'interface avec la sous-couche diélectrique, ce qui entraîne la formation d'une zone d'accumulation de charges appelée *canal*. La qualification d'organique est retenue lorsque le semi-conducteur utilisé est un matériau organique ou moléculaire.

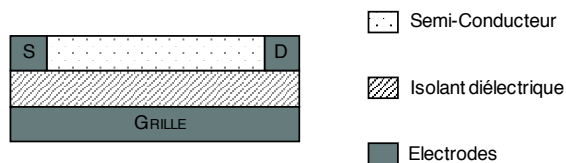


Figure 67 - Schéma d'un transistor à effet de champ

Prenons l'exemple d'un OFET composé d'un semi-conducteur organique de type  $p$  et d'une tension de grille négative. Les charges mobiles positives majoritaires forment un canal de type  $p$ , au sein du semi-conducteur, entre le drain et la source, il en résulte une augmentation significative du courant source-drain (Figure 67).

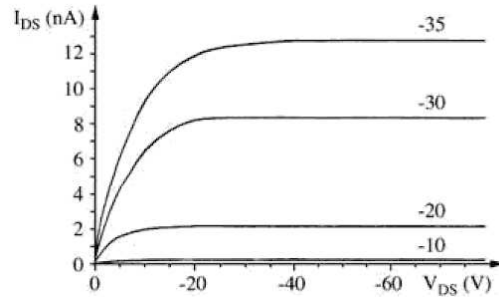


Figure 68 - Caractéristique courant-tension  $I=f(V)$  d'un transistor à effet de champ organique à base de phtalocyanine de nickel (PcNi)<sup>92</sup>

En 2001, les études du Professeur Bouvet ont démontré l'intérêt de tels dispositifs pour la détection d'ozone (Figure 68).<sup>82</sup>

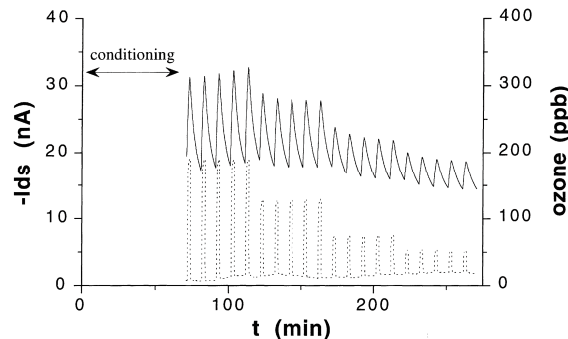


Figure 69 - Courant Drain-Source (trait plein) en fonction de la concentration en ozone (pointillés) d'un OFET composé de PcNi (type  $p$ ) après conditionnement

## Les jonctions

A côté des résistors et des transistors, il existe des dispositifs conductimétriques dans lesquels les interfaces entre matériaux jouent un rôle clef, appelés jonctions.

### Jonction Schottky

La jonction Schottky définit l'interface entre un semi-conducteur et une électrode métallique. Elle induit une modification locale des niveaux d'énergie à la fois des bandes de

valence et de conduction en fusionnant les niveaux de Fermi du semi-conducteur et du métal.<sup>87</sup> Prenons l'exemple d'un semi-conducteur de type  $n$  et d'une électrode métallique (Figure 69). Lorsque les deux matériaux entrent en contact, des électrons migrent du semi-conducteur vers le métal par effet tunnel laissant une région appauvrie en électrons où demeurent les charges positives non-compensées fixes. Du côté du métal, la présence d'un grand nombre d'états électroniques disponible permet d'absorber cette arrivée d'électrons, ainsi seule l'interface côté semi-conducteur sera affectée.<sup>93</sup>

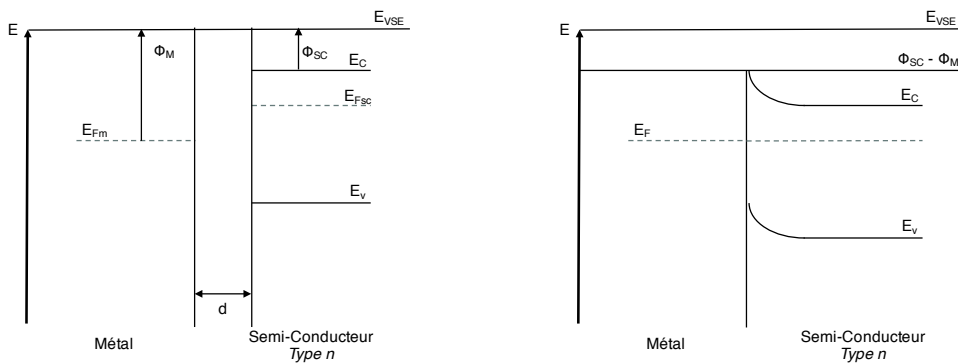


Figure 70 - Evolution des niveaux d'énergie lors de la formation d'une jonction métal-semi-conducteur de type  $n$  – cas où le travail de sortie du semi-conducteur  $\Phi_{SC}$  est inférieur à celui du métal  $\Phi_M$ <sup>93</sup>

### Jonction $p-n$

Une jonction  $p-n$  est la limite qui sépare un semi-conducteur dopé  $p$  (riche en trous) d'un second semi-conducteur de type  $n$  (riche en électrons). Le fait de juxtaposer ces deux types de matériaux induit la diffusion d'électrons de la partie  $n$  vers la partie  $p$  et l'apparition d'une zone sans charges mobiles, appelée zone de déplétion, suite à la recombinaison des charges de signes opposés. Ce phénomène génère l'apparition d'une différence de potentiel à l'interface puis la disparition des charges mobiles de la zone (Figure 70).

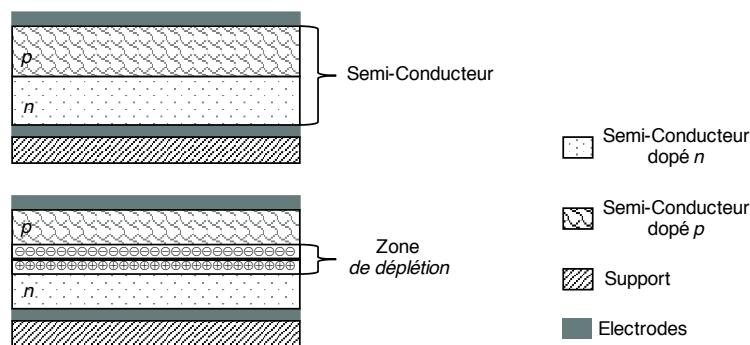


Figure 71 - Schéma d'une jonction  $p-n$  et de la zone de déplétion à l'équilibre thermodynamique



De manière analogue à une diode inorganique, lorsqu'une telle jonction est soumise à une différence de potentiel, l'intensité du courant induit dépend du sens de polarisation. Ainsi, si la jonction est polarisée positivement du côté  $p$  alors l'intensité du courant augmente en fonction du potentiel appliqué. A l'inverse, si la différence de potentiel est négative du côté  $p$  alors l'intensité du courant traversant la jonction est nulle. Ceci est à l'origine des propriétés et de l'intérêt porté aux diodes en électronique (Figure 71).

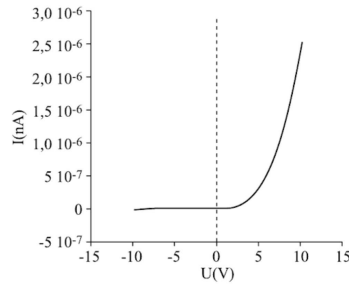


Figure 72 - Caractéristique courant-tension  $I=f(V)$  d'une jonction  $p-n$  moléculaire <sup>92</sup>

## Molecular Semiconductor Doped Insulator (MSDI)

Un capteur conductimétrique de type MSDI dispose de deux électrodes encapsulées dans une couche faiblement conductrice recouverte d'un second semi-conducteur moléculaire intrinsèque (MS) ayant une conductivité bien supérieure à la première (Figure 72). Il combine alors deux types d'interface qui vont créer une énergie de barrière : une jonction type  $p-n$  entre les deux matériaux et une jonction type Schottky entre les électrodes et la sous-couche.

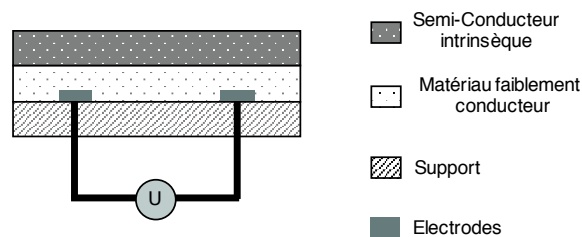


Figure 73 - Schéma d'une hétérojonction de type MSDI

## Application à l'interprétation d'une hétérojonction MSDI

En appliquant ces deux jonctions au modèle d'une hétérojonction de type MSDI, on note que la première jonction ( $p-n$ ) est prépondérante, sur le plan de l'énergie, par rapport à l'autre. Pour des raisons de simplification, seul l'impact de la jonction  $p-n$  entre les deux

semi-conducteurs sera considéré. En l'absence de polarisation, l'état d'équilibre thermodynamique de la jonction  $p-n$  d'un dispositif MSDI sera identique à une diode  $p-n$ . La zone de déplétion, ainsi constituée, contient uniquement des porteurs de charges minoritaires.<sup>83</sup> En appliquant une différence de potentiel aux bornes du dispositif, parce que la distance inter-électrode est plus grande que l'épaisseur de la sous-couche, les charges vont circuler d'une électrode à l'autre en traversant deux fois la sous-couche. Le déplacement des électrons entre les couches est représenté sur la figure 73.

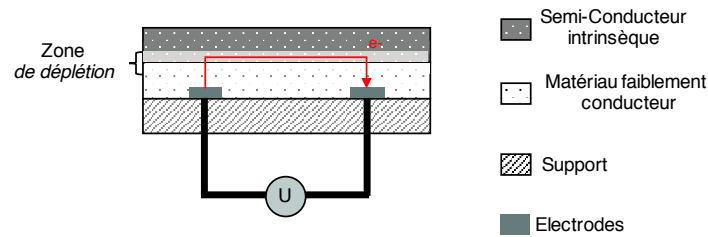


Figure 74 - Schéma d'une hétérojonction de type MSDI

La caractéristique courant-tension met en évidence un comportement surlinéaire symétrique (Figure 74). Ce phénomène est lié au franchissement d'une barrière énergétique permettant le passage des électrons d'une couche à l'autre.<sup>92</sup> A l'instar des dispositifs précédents, cette énergie dépend des matériaux utilisés.

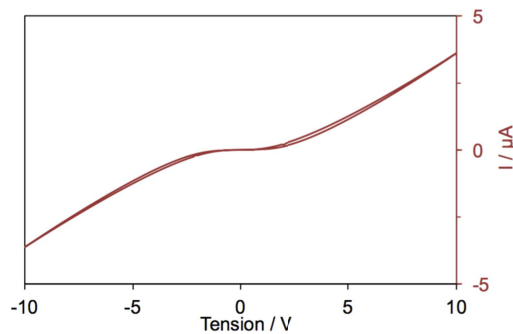


Figure 75 - Caractéristique courant-tension  $I=f(V)$  d'une hétérojonction de type MSDI<sup>90</sup>

## Travaux préliminaires

La fabrication et l'étude de capteurs conductimétriques nécessitent l'utilisation de matériaux à la fois thermiquement et électrochimiquement stables dans le temps, matériaux dont les propriétés physiques peuvent être modulables à façon. Des hétérojonctions de type MSDI ont été préparées avec du pentacène, un oligothiophène et des métallophthalocyanines comme sous-couches de type *p*, et avec des dérivés de pérylène, de triphénodioxazine et des perfluorophthalocyanines comme sous-couches de type *n*. Par contre, aucun matériau ionique n'avait été utilisé comme sous-couche avant le début de la collaboration entre les équipes dirigées par mes directeurs de thèse. Les matériaux ioniques à base de sels d'imidazolium doivent permettre de former des films utilisables pour réaliser des résistors ou comme sous-couche dans des MSDI. Une étude préliminaire du Dr. J.-M. Suisse, menée au laboratoire, a montré que l'utilisation de sels d'imidazolium dont l'anion a été substitué par une phthalocyanine sulfonagée de cobalt donne d'excellents résultats lors de son dépôt à la surface d'électrodes d'ITO (*Indium Tin Oxide*) (Figure 75).

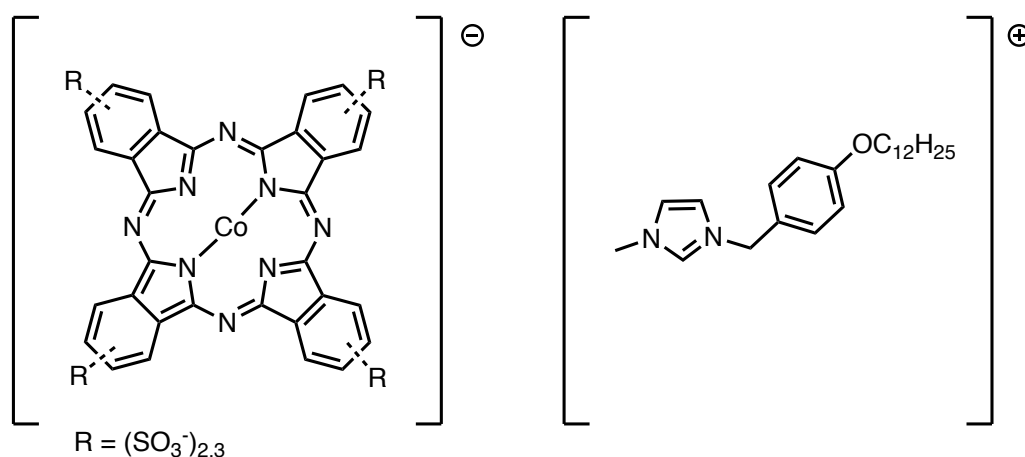


Figure 76 - Sels d'imidazolium avec phthalocyanine de cobalt sulfonagée

L'insertion du caractère ionique oriente la balance amphipathique permettant la réalisation de films pour la fabrication de résistors organiques. En revanche, la caractérisation des dispositifs a mis en évidence la perte de leurs propriétés électriques, le matériau se révélant être un isolant.

Pour pallier la perte de la conductivité, la modification de la structure des molécules semble indispensable. Nous proposons d'utiliser des sels d'imidazolium enrichis d'une structure aromatique étendue, favorisant le transfert électronique par recouvrement des

orbitales  $\pi$ - $\pi$  et l'utilisation de divers anions pour l'ajustement des propriétés physiques (température de fusion, hydrophilie).

## Matériels et Méthodes

Cette étude retrace la fabrication et la caractérisation d'un dispositif MSDI à base de matériaux ioniques décrits dans le premier chapitre de ce document. Les sels d'imidazolium synthétisés à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) ont été utilisés comme sous-couche, sur laquelle a été déposée la *bis*-phtalocyanine de lutécium ( $Pc_2Lu$ ), synthétisée à l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne à Dijon, utilisée comme couche supérieure conductrice (Figure 76).

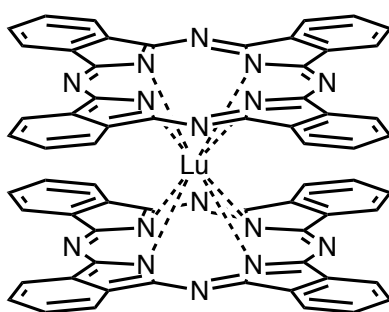


Figure 77 - Bis-phtalocyanine de lutécium ( $Pc_2Lu$ )

## Fabrication d'une hétérojonction de type MSDI

La fabrication des dispositifs MSDI comporte plusieurs étapes successives allant de la lithographie d'électrodes interdigitées au dépôt sous vide de la couche de semi-conducteur intrinsèque (MS) en passant par la mise en forme du semi-conducteur ou isolant dopé (DI) selon les procédés décrits par l'équipe du Professeur Bouvet (Figure 77).<sup>84, 86, 94</sup>

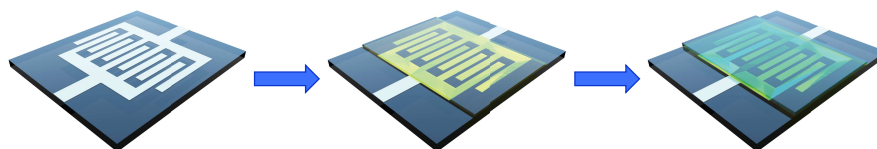


Figure 78 - Etapes de fabrication d'une hétérojonction MSDI – De gauche à droite : 1) Lithographie des électrodes d'ITO. 2) Dépôt de l'isolant dopé. 3) Dépôt du matériau semi-conducteur

À chaque étape de fabrication, la continuité et l'homogénéité des différentes couches sont contrôlées à la loupe binoculaire. Seuls les dispositifs correctement déposés sont conservés.

## Substrat (Electrodes interdigitées)

Les électrodes utilisées sont en oxyde d'indium et d'étain (ITO) et sont lithographiées (à l'IPCMS) à la surface de verre flotté pour former un support physique (substrat). Une fois déposé en couche mince, cet oxyde présente l'avantage de combiner une très bonne conductivité électrique et une transparence optique. Un substrat forme un carré d'un centimètre de côté sur lequel sont gravées deux séries de 16 branches interdigitées de 50 nm d'épaisseur (Figure 78).

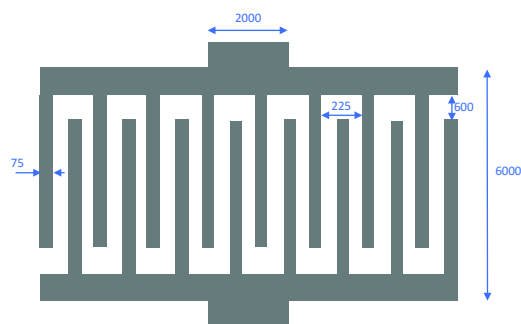


Figure 79 - Schéma d'une électrode d'ITO - les distances sont exprimées en micromètres

Ils sont lithographiés par plaque de 25 unités. La découpe est une étape délicate qui doit être réalisée avec soin pour ne pas endommager les gravures d'ITO. Toute altération rend les substrats inutilisables. Pour pallier ce problème, chacune des électrodes est contrôlée visuellement à la loupe binoculaire avant d'être lavée. Afin d'éliminer les éventuelles impuretés et résidus de lithographie, les substrats sont nettoyés selon un protocole précis : chaque lame est plongée successivement dans un bain à ultrasons de dichlorométhane pendant dix minutes, puis dix minutes dans un second bain à ultrason d'éthanol, avant un séchage de 30 minutes à l'étuve à une température de 80 °C. Pour finir, les imperfections de lithographie sont vérifiées au multimètre afin d'écarter le risque de court-circuit.

## Mise en forme des sels d'imidazolium

La littérature décrit plusieurs méthodologies de dépôt de matériaux organiques en couche mince comme le *spin-coating* (dépôt à la tournette), le *solvent-cast* (évaporation spontanée du solvant), la sublimation sous vide ou encore la méthode de Langmuir-Blodgett.<sup>95</sup> Pour des raisons de simplicité et de reproductibilité, la mise en forme de la sous-couche ionique se fera exclusivement par *solvent-cast*, de manière à recouvrir les électrodes d'ITO d'une couche homogène et régulière de 100 nm d'épaisseur.

Chaque substrat est recouvert d'une solution de concentration connue du produit, puis protégé sur le dessus d'une soucoupe en verre afin de minimiser le dépôt d'impuretés durant la phase de séchage. Après 20 minutes, les dépôts sont placés 30 minutes à 60 °C sur une platine chauffante sous une pression de 60 mbar. Cette étape de séchage sous vide permet d'éliminer les résidus de solvant et d'eau restés encapsulés dans la sous-couche.

### Dépôt d'une couche de $Pc_2Lu$

La suite du processus de fabrication nécessite le dépôt d'une couche de bis-phtalocyanine de lutécium ( $Pc_2Lu$ ) d'une épaisseur de 100 nm d'épaisseur.  $Pc_2Lu$  est un complexe de coordination chimiquement et thermiquement très stable, sa sublimation a lieu à environ 480 °C à la pression de  $1.10^{-6}$  mbar. Elle se déroule dans une chambre d'évaporation sous vide de type Oerlikon UNIVEX 250. Afin de réaliser une couche homogène et continue, la vitesse de sublimation doit être constante durant toute la phase de dépôt. En effet, il a été rapporté que toute variation morphologique de la couche peut engendrer une modification de l'interaction gaz-matériau.<sup>84</sup> L'expertise du laboratoire a déterminé que cette vitesse doit être constante et d'environ  $1 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ . Elle sera monitorée par une microbalance à quartz présente au sein de la chambre. Un carré de verre vierge sera ajouté comme témoin, au côté des substrats, afin d'effectuer un contrôle du dépôt par spectrométrie d'absorption UV-Visible.

## Banc de mesures

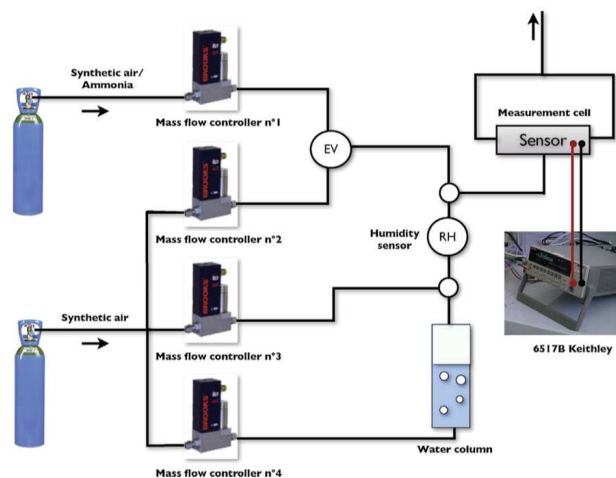


Figure 80 - Schéma du banc de mesure

L'étude des dispositifs est effectuée sur le banc de mesures automatisé développé au laboratoire de Dijon (Figure 79). Il comporte une cellule de mesure, une platine de régulation des gaz (ammoniac, air, humidité), un générateur de tension interfacé, le tout relié à un ordinateur de pilotage.

## Pilotage

La gestion de l'ensemble de ces modules ainsi que la collecte et le traitement des données expérimentales sont réalisés à l'aide du logiciel JSSensor, développé au sein du laboratoire par le Dr. J.-M. Suisse.

## Expériences réalisées

### Caractéristique courant-tension - $I(V)$

La caractéristique courant-tension ou  $I(V)$  est établie à partir des mesures de l'intensité du courant traversant le dispositif en fonction de la différence de potentiel appliquée aux bornes du dispositif. Préalablement, les capteurs sont soumis à 5 cycles de balayages de -10 V à +10 V par pas de 0,1 V, puis retour à 0 V, afin de vérifier leur comportement. Cette expérience est réalisée avec l'humidité relative ambiante ; soit avec un taux d'environ 40 % à 55 % selon les conditions météorologiques du jour. Ainsi, un résistor présentera une courbe linéaire et une hétérojonction MSDI présentera une courbe surlinéaire (Figure 80).

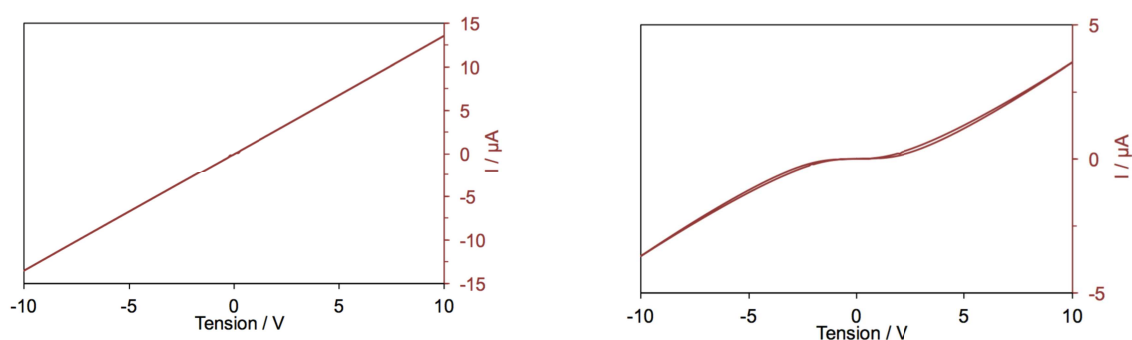


Figure 81 - Caractéristiques courant-tension  $I(V)$  pour un résistor (Gauche) et une hétérojonction MSDI (Droite)

Après avoir été soumise à une batterie de tests, cette expérience permet de contrôler l'évolution et la conformité du dispositif. Elle sert ainsi d'indicateur de l'état du dispositif.



### Étude de l'influence du taux d'humidité

L'expérience d'humidité permet d'étudier le comportement d'un capteur vis-à-vis d'une fluctuation de l'hygrométrie. Elle consiste à exposer le composant à une concentration relative d'humidité déterminée et à en mesurer l'évolution du courant circulant. Le taux d'humidité relative sera modulé dans l'intervalle de 70 % à 10 % par paliers de 20 points. Une expérience type est présentée figure 81.

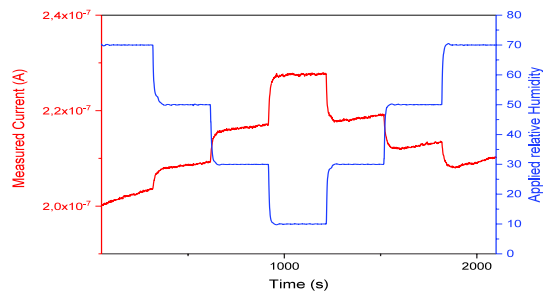


Figure 82 - Exemple d'une expérience d'humidité d'une hétérojonction MSDI sous une tension de 1 V

### Étude combinée ammoniac/humidité

La dernière expérience réalisable est la mesure de l'intensité du courant lors de l'exposition d'un capteur à l'ammoniac avec un taux d'humidité déterminé. Une phase préalable de conditionnement à l'ammoniac est nécessaire. Une différence de potentiel de 1 volt est appliquée aux bornes du dispositif dont la surface est, par la suite, exposée à une atmosphère enrichie de 90 ppm d'ammoniac pendant une durée de 15 minutes suivie de 60 minutes de repos. Enfin, il est soumis à cinq cycles d'exposition (E) d'une minute à une concentration connue, allant de 90 ppm à 30 ppm, d'ammoniac puis quatre minutes de repos (R).

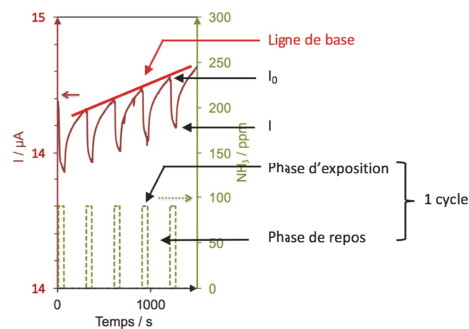


Figure 83 - Représentation graphique des résultats d'une expérience ammoniac/humidité <sup>90</sup>

Durant les phases de conditionnements et de mesures, il est fréquent d'observer une dérive de la ligne de base du dispositif (Figure 82). Ainsi, pour pallier ce phénomène, la réponse du capteur à un stimulus d'ammoniac sera mesurée en réponse relative (RR).

$$RR (\%) = \frac{\Delta I}{I_0} \times 100 = \frac{I - I_0}{I_0} \times 100$$

### *Déroulé d'une mesure*

La caractérisation d'un capteur se fait par une série d'expériences successives de conditionnements puis d'exposition à des stimuli variés en matière de tension, d'humidité relative ou encore de concentration d'ammoniac gazeux. Le protocole expérimental comporte dix-huit expériences détaillées chronologiquement dans le tableau 15.

Tableau 15 - Protocole expérimental

	Type d'expérience But/Objet	PARAMETRES GENERAUX				
		Cycles	Durée (Min)	Tension (Volt)	[NH <sub>3</sub> ] (ppm)	%RH
1	<i>I(V)</i>  Contrôle du capteur	5	6'	Balayage +10 à -10 V  A/R		
2	<i>Humidité</i>  Conditionnement à l'humidité	1	10'	1 V		Départ : 70 % Min : 70 % Pas : ---
3	<i>Humidité</i>  Analyse de réponse à l'humidité	1	7x 10'	1 V		Départ : 70 % Min : 10 % Pas : 20 points  A/R
4	<i>Humidité</i>  Conditionnement à l'humidité	1	10'	1V		Départ : 0 % Min : 0 % Pas : ---
5	<i>I(V)</i>  Contrôle du capteur	5	6'	Balayage +10 à -10 V  A/R		
6	<i>Ammoniac</i>  Conditionnement à 90 ppm	5	E : 15' R : 60'	1 V	90 ppm	0 %
7	<i>Ammoniac</i>  Analyse de réponse à une exposition à NH <sub>3</sub>	5	E : 1' R : 4'	1 V	Départ : 90 Min : 30 Pas : 30 points	0 %
8	<i>I(V)</i>  Contrôle du capteur	5	6'	Balayage +10 à -10 V  A/R		
9	<i>Humidité</i>  Conditionnement à 70 % RH	1	10'	1 V		70 %

	Type d'expérience But/Objet	PARAMETRES GENERAUX				
		Cycles	Durée (Min)	Tension (Volt)	[NH <sub>3</sub> ] (ppm)	%RH
10	<i>Ammoniac/Humidité</i> Analyse de réponse à l'NH <sub>3</sub> en fonction d'H <sub>2</sub> O	5	E : 1' R : 4'	1 V	Départ : 90 Min : 30 Pas : 20 points	Départ : 70 % Min : 10 % Pas : 20 points A/R
11	<i>Humidité</i> Conditionnement à 70 % RH	1	10'	1 V		70 %
12	<i>Ammoniac/Humidité</i> Analyse de réponse a l'NH <sub>3</sub> en fonction d'H <sub>2</sub> O	5	E : 1' R : 4'	1 V	Départ : 90 Min : 30 Pas : 20 points	Départ : 70 % Min : 10 % Pas : 20 points A/R
13	<i>Ammoniac/Humidité</i> Analyse de réponse a l'NH <sub>3</sub> en fonction d'H <sub>2</sub> O	5	E : 1' R : 4'	1 V	Départ : 90 Min : 30 Pas : 20 points	Départ : 70 % Min : 10 % Pas : 20 points
14	<i>I(V)</i> Contrôle du capteur	5	6'	Balayage +10 à -10 V A/R		
15	<i>Humidité</i> Conditionnement à l'humidité	1	10'	1 V		Départ : 70 % Min : 70 % Pas : ---
16	<i>Humidité</i> Analyse de réponse à l'humidité	1	7x10'	1 V		Départ : 70 % Min : 10 % Pas : 20 points A/R
17	<i>Humidité</i> Conditionnement à l'humidité	1	10'	1V		Départ : 0 % Min : 0 % Pas : ---
18	<i>I(V)</i> Contrôle du capteur	5	6'	Balayage +10 à -10 V A/R		

## Résultats

### Mise en forme des sels d'imidazolium

La qualité d'une MSDI à base de matériaux moléculaires dépend de la réalisation d'un dépôt fin d'environ 100 nm continu et homogène à la surface des électrodes d'ITO. Il s'avère indispensable de trouver l'équilibre précis, entre la partie aromatique étendue, la chaîne aliphatique et le caractère ionique, pour obtenir un caractère filmogène optimal. Pour ce faire, une série de dépôts a été réalisée selon le protocole général décrit page 95 (Figure 83).

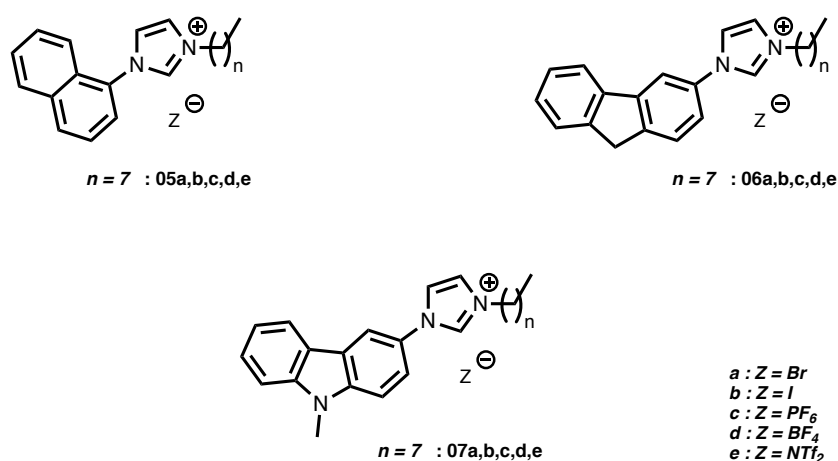


Figure 84 - Molécules utilisées pour la fabrication de capteurs à base de sels d'imidazolium

Pour chacune des conditions validées, trois substrats ont été réalisés puis répartis dans la suite du processus. Le premier a été testé comme résistor, le second pour réaliser une MSDI par sublimation de Pc<sub>2</sub>Lu. Enfin le troisième sera conservé dans un dessiccateur à l'abri de la lumière comme témoin.

### Optimisation du dépôt

Les matériaux ioniques considérés présentent deux états physiques différents à température ambiante ; solide (05a-c, 06a-e, 07a-e) et liquide (05d-e). Ils seront traités séparément.

## Les solides

Les solides ont été traités selon le protocole général du *solvent-cast* décrit précédemment : les matériaux ont été déposés à partir de solutions de concentration de 1, 2 et 4 mg.ml<sup>-1</sup> dans le chloroforme (selon l'expertise du laboratoire). Certains produits, en particulier **07c**, ne sont pas suffisamment solubles dans ce solvant ; ils ont donc été déposés dans le dichlorométhane.

## Les Liquides

Le dépôt des molécules liquides à température ambiante, par *solvent cast* ou *spin coating*, n'a pas permis de réaliser de film continu. À la surface du verre, ces matériaux se regroupent pour former des gouttes, on parle du phénomène de coalescence. Ce phénomène est exacerbé par le caractère ionique des composés étudiés. Il aurait fallu modifier la surface du substrat pour la rendre lipophile. Ils ne sont ainsi pas de bons candidats pour cette étude.

## Étude des résistors à base de sels d'imidazolium

Les résistors ainsi obtenus sont analysés sur le banc de mesures par une expérience de caractéristique courant-tension avec un balayage de + 10 V à -10 V. La figure 84 présente le résultat de l'expérience du résistor construit avec la molécule **06a**. La variation de la tension n'a aucun effet sur l'intensité du courant au cours du balayage. Cette expérience est représentative de l'ensemble des expériences courant-tension effectuées sur les résistors produits à base de nos sels d'imidazolium.

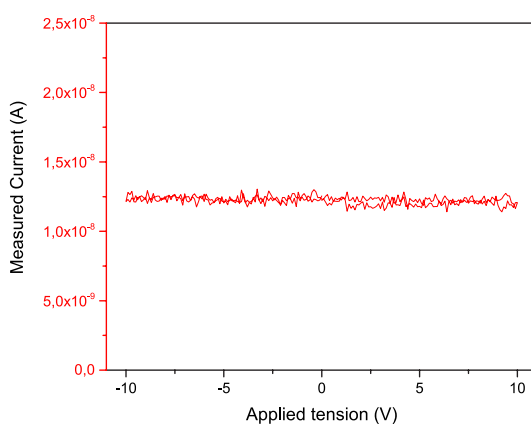


Figure 85 - Exemple d'une expérience de caractéristique courant-Tension d'un résistor à base de sels d'imidazolium (**06a**)

Malgré la présence de cycles aromatiques favorisant le transport électronique grâce aux recouvrements des orbitales  $\pi$ - $\pi$  et la présence d'un caractère ionique, ces matériaux sont totalement isolants et ne permettent pas le passage d'un courant électrique significatif d'une électrode à l'autre. Ce résultat témoigne probablement d'un problème d'organisation de la couche de molécules au sein du cristal. Les cœurs aromatiques sont enfouis dans des chaînes alkyles et les recouvrements orbitaux n'ont pas lieu (cf Chapitre I). Les électrons ne peuvent ainsi pas circuler entre les nuages  $\pi$ . Ce faisant, les capacités de conduction électrique sont ainsi réduites à néant.

## MSDI à base de sels d'imidazolium

Après la sublimation sous vide d'un dépôt de 100 nm de  $Pc_2Lu$ , les résistors sont transformés en hétérojonction de type MSDI. Le bon fonctionnement des dispositifs est préalablement vérifié par la caractéristique courant-tension. Une étude systématique de l'impact des cations puis des anions sur les propriétés de conduction s'avère indispensable.

### Impact du cation

Les propriétés filmogènes de ces matériaux sont régies par le caractère amphipathique des molécules. La balance entre les parties rigide (aromatique) et flexible (alkyle) joue un rôle décisif sur la capacité de ces dérivés à former un film homogène et continu. En jouant sur la structure du chromophore, nous sommes en mesure de moduler la partie rigide et d'étudier leur impact sur les dépôts mais également sur les propriétés électrochimiques.

### Naphtalène

Le contrôle visuel du dépôt de la famille de molécules présentant une sous-unité naphtalène a permis de déterminer qu'un dépôt avec une solution de  $1 \text{ mg.ml}^{-1}$  est adéquat. L'étude de la caractéristique courant-tension est établie par un balayage en tension allant de  $-10 \text{ V}$  à  $+10 \text{ V}$  sur 5 cycles.

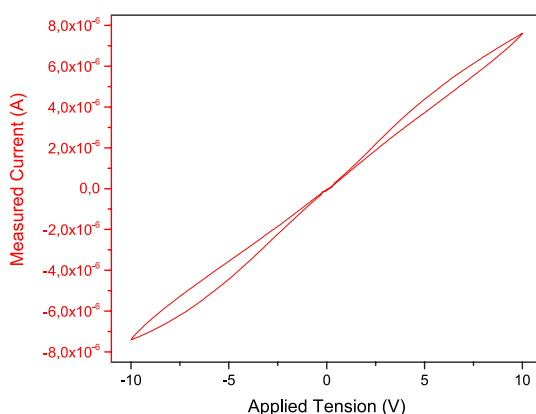


Figure 86 – Caractéristique courant-tension d'une hétérojonction MSDI (05a - Pc<sub>2</sub>Lu) – Cycle 5 – Balayage en tension  $0 \text{ V} \rightarrow 10 \text{ V} \rightarrow -10 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$

Cette courbe montre un régime surlinéaire symétrique avec un courant de l'ordre du microampère sous une tension de 10 V, ce qui est attendu pour ce type de dispositif (Figure 85). Il est toutefois important de noter la présence du phénomène d'hystérésis, lors des



balayages, ce qui témoigne de l'adaptation du matériau à l'augmentation de la quantité de charges qui se déplacent en son sein. Les dispositifs créés à partir de cette série de molécules n'ont pas permis d'avoir les caractéristiques minimales de reproductibilité, rendant l'exploitation des données difficiles.

## Fluorène

Le renforcement de la partie rigide des molécules en substituant le motif naphthalène par le motif fluorène permet une plus grande stabilité. La famille de molécules présentant un motif fluorène a été déposée selon le protocole général à l'aide d'une solution de concentration de  $4 \text{ mg.ml}^{-1}$ . L'étude de la caractéristique courant-tension est effectuée par un balayage en tension allant de -10 à +10 V sur 5 cycles. La figure 86 présente l'évolution de l'intensité du courant en fonction de la tension lors du 5<sup>ème</sup> cycle.

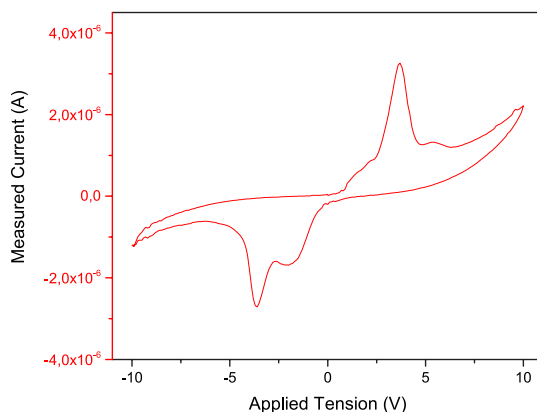


Figure 87 - Caractéristique courant-tension d'une hétérojonction MSDI (**8c** - Pc2Lu) – Cycle 5 – Balayage en tension  $0 \text{ V} \rightarrow 10 \text{ V} \rightarrow -10 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$

L'expérience met en évidence un comportement non linéaire avec une augmentation significative de 3 mA de l'intensité du courant à -4,5 V et +4,5 V. Ce phénomène est probablement imputable à la réduction puis à l'oxydation du motif fluorène. Toutefois, l'absence d'électrode de référence rend impossible l'utilisation de l'échelle de potentiels. À la vue de ce résultat et ce malgré un courant de l'ordre du microampère à 1 volt, imputable au transfert électronique de la réaction électrochimique, et à la difficulté de reproductibilité des dépôts, cette famille de molécule ne sera pas retenue pour la détection d'ammoniac.

## Méthyl-Carbazole

La substitution du motif fluorène par un méthyl-carbazole offre un enrichissement électronique supplémentaire. Les dépôts de ces molécules sont réalisés à l'aide d'une solution de concentration de  $4 \text{ mg.ml}^{-1}$ . La courbe courant-tension de ce capteur est reportée Figure 87.

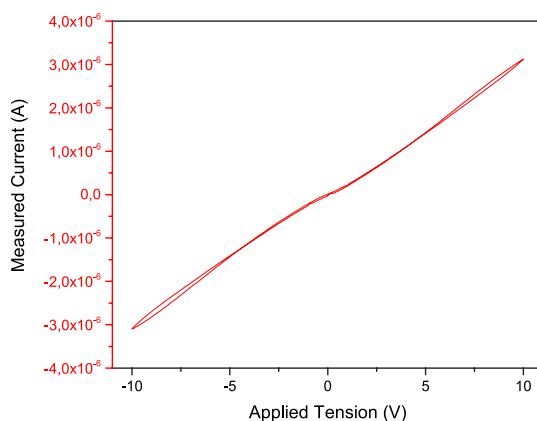


Figure 88 - Caractéristique courant-tension d'une hétérojonction MSDI (**07c** - Pc2Lu) – Cycle 5 – Balayage en tension  $0 \text{ V} \rightarrow 10 \text{ V} \rightarrow -10 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$

Elle présente un caractère surlinéaire avec un courant de l'ordre du microampère. Dans ce cas, les phénomènes d'hystérésis observés précédemment sont négligeables. Ainsi, la balance amphipathique de ces molécules, entre la partie flexible et la partie rigide semble nettement plus appropriée pour la réalisation de capteurs conductimétriques à base de matériaux ioniques.

## Impact de l'anion

La discrimination de l'ammoniac et de l'eau est un enjeu primordial pour la conception et la fabrication de détecteurs d'ammoniac. En se basant sur le concept acide-base de Pearson et la théorie des acides et bases durs et mous (HSAB), nous avons modulé la balance hydrophobe/hydrophile de nos molécules afin de rendre nos dispositifs le moins sensibles possible à l'humidité.

## Bromure

L'impact de l'humidité sur l'intensité du courant circulant au travers d'un dispositif réalisé avec le dérivé bromure (**07a**), sous une tension de 1 V a été étudié (Figure 88).

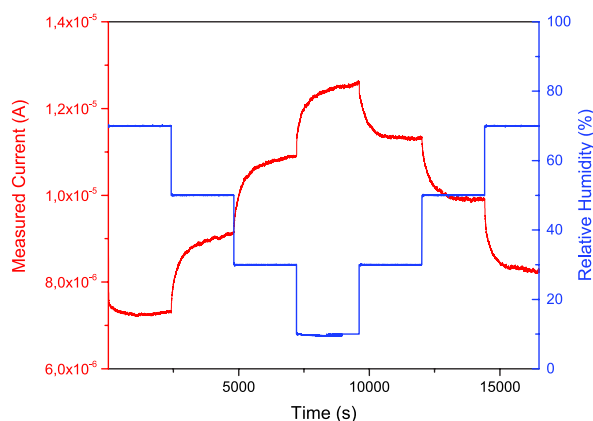


Figure 89 – Expérience d'humidité sur un capteur (**08a** -  $Pc_2Lu$ ) – Variation de l'intensité du courant (en rouge) en fonction de l'humidité relative (en bleu) de 70 % à 10 % puis retour par palier de 20 points d'une durée de 30 minutes

Les courants moyens mesurés lors de l'exposition du capteur (**07a**- $Pc_2Lu$ ) à des paliers d'humidité, après stabilisation, sont regroupés dans le tableau 16.

Tableau 16 - Courants moyen mesuré après stabilisation

%RH	Intensité (A)
70	$7,30 \cdot 10^{-6}$
50	$9,12 \cdot 10^{-6}$
30	$1,08 \cdot 10^{-5}$
10	$1,25 \cdot 10^{-5}$

Une régression linéaire permet de corréliser une influence importante et directement proportionnelle de l'humidité sur la réponse du capteur, avec un coefficient de détermination ( $R^2$ ) de 0,999. La variation du courant circulant dans le dispositif diminue d'environ 60 % lorsque l'humidité relative passe de 10 % à 70 %. Ce qui confirme le caractère hydrophile des dérivés à base de bromure. Pour pallier ce phénomène, les anions bromure (**07a**) ont été échangés par métathèse anionique par des anions plus hydrophobes tels que l'hexafluorophosphate (**07c**), le tétrafluoroborate (**07d**), ou encore le *Bis*(trifluorométhane)sulfonimide (**07e**).

## Tétrafluoroborate ( $BF_4^-$ )

L'étude de la caractéristique courant-tension est effectuée, sur un dispositif avec le matériau **07d**, par un balayage en tension allant de -10 V à +10 V sur 5 cycles. La figure 89 présente l'évolution de l'intensité du courant en fonction de la tension lors du 5<sup>ème</sup> cycle.

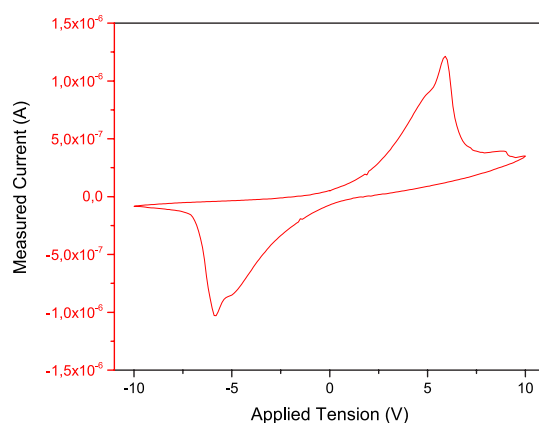
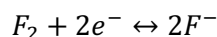
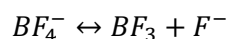


Figure 90 – Caractéristique courant-tension d'une hétérojonction MSDI (**07d** - Pc2Lu) – Cycle 5 – Balayage en tension 0 V → 10 V → -10 V → 0 V

Elle affiche une courbe non linéaire symétrique avec une augmentation significative de l'intensité (1,25 mA) du courant vers 2,5 V et -2,5 V. Cette réponse est similaire à celle obtenue lors de l'oxydation et de la réduction d'un composé en voltampérométrie cyclique. Le phénomène observé s'explique probablement par une réaction d'oxydation électrochimique du matériau durant le balayage.



Il est probable que le tétrafluoroborate soit ainsi électro-chimiquement transformé en trifluoroborate selon l'équation acido-basique suivante :



De ce fait, le tétrafluoroborate n'est pas un candidat adéquat pour notre étude.

## Bis(trifluorométhane)sulfonimide – $NTf_2^-$

Malgré des contrôles visuels des dépôts satisfaisants, aucun des dispositifs réalisés n'étaient fonctionnels ; nous n'avons pas trouvé pour le moment d'explication à cet échec. Ainsi ils n'ont pas pu être étudiés.

## Hexafluorophosphate ( $PF_6^-$ )

L'impact de l'humidité sur l'intensité du courant circulant au travers d'un dispositif réalisé avec le dérivé hexafluorophosphate (**07c**) a été étudié. L'évolution de l'intensité du courant lors de l'exposition de ces capteurs à base de **07c** à l'humidité, sous une tension de 1 V, est présentée dans la figure 90.

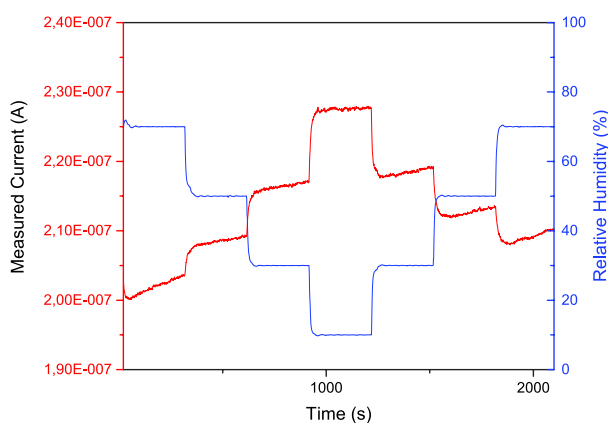


Figure 91 – Expérience d'humidité sur un capteur (**8c** -  $Pc_2Lu$ ) – Variation de l'intensité du courant (en rouge) en fonction de l'humidité relative (en bleu) de 70 % à 10 % puis retour par palier de 20 points d'une durée de 5 minutes

L'intensité mesurée en fonction du taux d'humidité relative met en évidence une réponse négative à l'humidité relativement faible. En effet, le passage de 70 % HR à 10 % HR impacte seulement l'intensité du courant d'environ 2 %. Ces résultats font du matériau constitué d'une unité méthyl-carbazol et d'un hexafluorophosphate le candidat idéal pour une application à la détection de gaz.

## Détection d'ammoniac par MSDI à base de **07c**

Suite aux études systématiques sur l'impact des cations et des anions sur les propriétés amphipathiques, les capacités des capteurs MSDI à base de matériaux **07c** ont été étudiées.

### *Ammoniac avec humidité constante*

La réponse de ces capteurs à des stimuli de 90, 60, 30 ppm d'ammoniac, à humidité relative constante (40 %) et sous une tension de 1 V, a été étudiée figure 91.

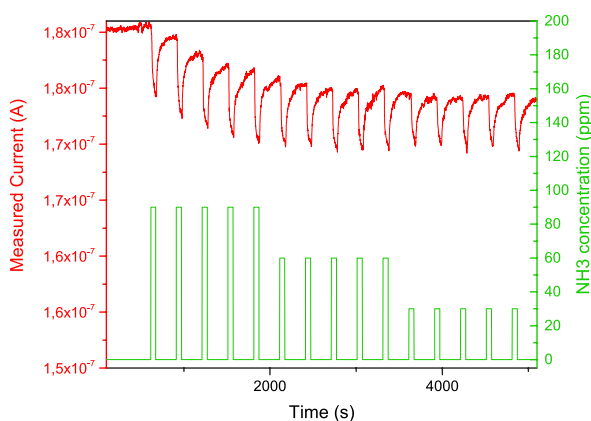


Figure 92 - Expérience ammoniac à humidité constante – Variation de l'intensité du courant (en rouge), sous une tension de 1 V à 40 % HR, avec des phases d'exposition (1 min.) repos (4 min.) de 90, 60, 30 ppm d'ammoniac (en vert)

L'exposition du dispositif à l'ammoniac conduit à une chute immédiate de l'intensité du courant le traversant. La réponse relative moyenne du capteur lors de l'exposition à une concentration d'ammoniac de 30 ppm sera de 0,7 %, 2,5 % à 60 ppm et 4,6 % à 90 ppm. Cela met en évidence une réponse qualitative et quantitative du capteur à un stimulus d'ammoniac.

## Ammoniac-humidité

L'expérience ammoniac-humidité de ce capteur est réalisée par 4 cycles d'exposition-repos à l'ammoniac avec des concentrations de 90, 70, 50, 30 ppm en présence d'un taux d'humidité relative (%HR) allant de 70 % à 10 % (Figure 92).

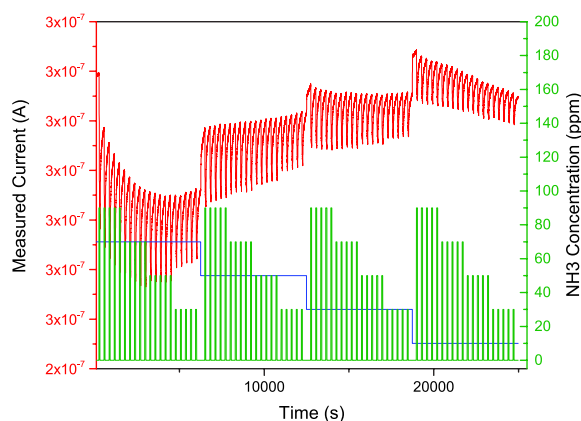


Figure 93 – Expérience Ammoniac - Humidité – Variation de l'intensité du courant (en rouge), sous une tension de 1 V à 70, 50, 30, 10 % HR (en bleu), avec des phases d'exposition (1 min.) repos (4 min.) de 90, 70, 50, 30 ppm d'ammoniac (en vert)

Cette expérience confirme les résultats des deux analyses précédentes. En effet, un stimulus d'ammoniac entraîne une réponse relative négative allant de -1 % pour 30 ppm jusqu'à -7 % pour 90 ppm. De plus, l'impact de l'humidité sur la réponse relative reste relativement faible. En revanche, la durée de vie de ces dispositifs lorsqu'ils sont soumis à une tension continue d'environ 1 volt est plutôt faible et n'excède que rarement 48 à 72 heures. Lorsqu'ils sont soumis à une tension supérieure à 5 volts ceux-ci cessent de fonctionner après 2 à 3 heures. Malgré cela, les hétérojonctions ayant le matériau **07c** comme sous-couche donnent des résultats reproductibles et encourageants. Une MSDI utilisant le matériau **07c** pourrait convenir comme capteur conductimétrique quantitatif et qualitatif.





## Conclusion

Nous avons été en mesure de produire, en adaptant finement la structure des molécules, des capteurs conductimétriques à base de sels d'imidazolium pour la détection d'ammoniac. L'obtention de couches fines et homogènes a été possible en jouant sur la balance entre les parties rigides et flexibles des molécules. De plus, il est important de noter que la sensibilité à l'humidité de ces capteurs est à mettre en corrélation directe avec le caractère hydrophobe des anions présents dans le matériau. En effet, les composés contenant un bromure comme contre-ion sont nettement plus susceptibles d'absorber de l'eau que les dérivés comportant un ion hexafluorophosphate. Ce phénomène explique, en partie, les résultats observés. Les dispositifs étudiés présentent une réponse relative quantitative négative aux stimuli d'ammoniac, typique des matériaux moléculaires de type *p*. En revanche, ces dispositifs présentent une durée de vie très limitée réduisant ainsi les possibilités d'utilisation courante hors du laboratoire. La mise en forme de la sous-couche ionique présente, également, une difficulté de reproductibilité, en particulier en ce qui concerne l'état de surface de la jonction entre les deux couches organiques. Cette problématique pourrait être adressée par l'émergence de propriétés de cristaux liquides. Cela peut être accompli en modulant le caractère amphipathique (rigide/flexible) des molécules. En effet, l'état cristal liquide, où règne ordre et mobilité, permet d'affiner l'organisation des molécules à la surface des électrodes et d'ajouter la capacité des couches à s'autoréparer tout en gardant les propriétés décrites lors de cette étude. Enfin, les propriétés de luminescence des molécules étudiées n'ont pas été exploitées lors de cette étude et pourraient engendrer des phénomènes originaux.

## Références

- [ 79 ] Union Européenne, Directive 2008/50/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe. OJ L 152, 11.6.2008, pp 1-44.
- [ 80 ] INERIS, Directive n° 96/62/CE du 27/09/96 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant. JOUE n° L 152, 1996.
- [ 81 ] Bouvet, M.; Simon, J., Electrical-properties of rare-earth bisphthalocyanine and bisnaphthalocyanine complexes. *Chem Phys Lett* **1990**, 172 (3-4), 299-302.
- [ 82 ] Bouvet, M.; Leroy, A.; Simon, J.; Tournilhac, F.; Guillaud, G.; Lessnick, P.; Maillard, A.; Spirkovitch, S.; Debliquy, M.; de Haan, A.; Decroly, A., Detection and titration of ozone using metallophthalocyanine based field effect transistors. *Sens. Actuator B-Chem.* **2001**, 72 (1), 86-93.
- [ 83 ] Parra, V.; Brunet, J.; Pauly, A.; Bouvet, M., Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions: an alternative transducer for gas chemosensing. *Analyst* **2009**, 134 (9), 1776-1778.
- [ 84 ] Bouvet, M.; Parra, V.; Suisse, J. M., Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions as new transducers for chemical sensors. *Eur Phys J-Appl Phys* **2011**, 56 (3).
- [ 85 ] Wannebroucq, A.; Gaudillat, P.; Suisse, J.-M.; Bouvet, M., Molecular Semiconductors — Doped Insulator (MSDI) Heterojunctions as New Conductometric Devices for Chemosensing in Wet Atmosphere. **2015**.
- [ 86 ] Bouvet, M.; Parra, V. Semoconductor transducer and its use in a sensor for detecting electron-donor or electron acceptor species. *US 8450725 B2*, 2013.
- [ 87 ] Mathieu, H., *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. 6e ed.; Dunod: Paris, 2009.
- [ 88 ] Zaumseil, J.; Siringhaus, H., Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (4), 1296-1323.
- [ 89 ] Sizun, T.; Bouvet, M.; Suisse, J. M., Humidity effect on ammonia sensing properties of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines. *Talanta* **2012**, 97, 318-324.
- [ 90 ] Wannebroucq, A. Synthèse de matériaux moléculaires et hétérojonctions, de l'intérêt des matériaux ambipolaires dans les capteurs de gaz conductimétriques. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne Franche-Comté, 2017.
- [ 91 ] Sizun, T. Effet de l'humidité sur la réponse à l'ammoniac de capteurs conductimétriques à base de matériaux moléculaires. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne Franche-Comté, 2012.
- [ 92 ] Bouvet, M., Capteurs de gaz conductimétriques à base de matériaux moléculaires. In *Capteurs chimiques, biocapteurs et biopuces*, Hermès, Ed. Lavoisier: 2012; pp 124-136.
- [ 93 ] Sapoval, B.; Hermann, C., *Physics of semiconductors*. Springer-Verlag: New York, 2003; p IX-319 p.
- [ 94 ] Clarisse, C.; Riou, M.-T., Synthesis and Characterization of Some Lanthanide Phthalocyanines. *Inorg Chim Acta* **1987**, 130 (1), 139-144.
- [ 95 ] Petty, M. C., Thin film processing and device fabrication. In *Molecular electronics from principles to practice*, John Wiley & Sons: Chichester, 2007.





## Chapitre III.

# Scintillateurs organiques de la détection à la discrimination de neutrons

---



## Introduction

L'avènement de l'ère nucléaire, militaire dans les années 1940 puis civile quelques dizaines d'années après, a d'emblée soulevé la problématique de l'approvisionnement et de la propagation de matières fissiles. La ratification du traité international de non-prolifération des armes nucléaires (TNP) le 1<sup>er</sup> juillet 1968, par la plupart des pays du monde, vise à limiter l'utilisation militaire et promouvoir l'usage pacifique de l'énergie nucléaire. Le contrôle et la régulation des matières premières sont confiés à l'agence internationale de l'énergie atomique (AIEA) sous l'égide des Nations unies (UN). Le démantèlement de l'URSS, dans le début des années 90, a engendré des modifications structurelles dans le contrôle de ses installations nucléaires militaires et civiles.<sup>96</sup> Bien que la sécurité des établissements dépositaires des armements nucléaires semble avoir été maintenue, il n'en est pas de même pour les installations civiles où les inventaires de matières nucléaires étaient inexistantes. De nouvelles formes de trafic de matières nucléaires ou présumées nucléaires se sont ainsi additionnées à un trafic traditionnel provenant des mines d'uranium, situées en Afrique, alimentant un marché parallèle profitant aux pays « proliférants ». Les attentats du 11 septembre 2001 ont mis en lumière une potentielle utilisation des matériaux fissibles, par des organisations terroristes, pour la confection non pas d'armes nucléaires mais d'armes conventionnelles permettant le déploiement et la contamination d'une vaste zone par des radioéléments (bombe radiologique ou « sale »).

Dans ce contexte, la détection de neutrons ou comptage neutronique est défini dans le cadre de la prévention des risques Nucléaires, Radiologiques, Biologiques, Chimiques et Explosifs (NRBC-E) du *Livre Blanc sur la Défense et la Sécurité Nationale* comme le fondement du contrôle et de la régulation des matières nucléaires et fissiles.<sup>97</sup> Le pouvoir de pénétration des neutrons, dû à leur neutralité, rend le masquage de la matière fissile transportée illégalement bien plus difficile lorsque la signature neutronique est différenciable du fond radioactif ambiant. Le déploiement d'un maillage de détecteurs sur les voies de passage supposées des trafics a généré une augmentation de la demande en hélium 3 (<sup>3</sup>He) provenant de l'industrie des armes nucléaires américaine et russe.<sup>98</sup> La menace de pénurie mondiale et les enjeux stratégiques associés ont engendré une augmentation significative de sa valeur marchande et ainsi la flambée des prix des détecteurs.<sup>99-100</sup>

Notre étude s'inscrit ainsi entre autres dans une recherche d'alternative à l'hélium 3 pour la détection et la discrimination des neutrons de haute et basse énergie. En s'appuyant sur l'expertise du laboratoire de L. Stuttgart sur la détection des neutrons et les propriétés des

sels d'imidazolium à notre disposition, nous avons conduit une étude sur la synthèse, la mise en forme et l'analyse des propriétés de détection de scintillateurs organiques à base de sels d'imidazolium luminescents pour la détection de neutrons de haute et basse énergie. Après un bref rappel sur les bases théoriques de la détection et la discrimination des neutrons, ce chapitre présente les étapes de synthèse, de mise en forme et les résultats associés à notre matériau.

## Base théorique sur la détection de neutrons

Le neutron, noté  $n$ , est une particule subatomique non chargée d'une durée de vie moyenne d'environ 900 secondes.<sup>100-101</sup> Selon la dualité onde-corpuscule, il peut présenter, à la fois, les propriétés d'une particule physique ou les propriétés d'une onde ou rayonnement neutronique. Ce rayonnement, du fait de l'absence de charge, n'est pas soumis aux interactions coulombiennes avec les électrons lors de son passage au travers de la matière. En revanche, l'interaction d'un neutron libre avec un noyau atomique, par diffusion ou réaction nucléaire, génère des particules chargées, des rayonnements ionisants ou encore des résidus radioactifs.<sup>102</sup>

Ces particules secondaires seront utilisées pour la détection indirecte du rayonnement neutronique.

### *Méthodes de détection*

Dans la majorité des cas, un détecteur de particules est basé sur le mouvement de particules chargées.<sup>101</sup> Lors du passage d'un rayonnement au travers d'un dispositif, le matériau réagit et transmet un signal. Celui-ci peut être de nature électrique (ionisation) ou lumineux par émission de photons (scintillation). Or, les neutrons, qui par définition sont neutres et interagissent difficilement avec la matière, nécessitent l'utilisation d'une méthode de détection indirecte. Le principe est basé sur la formation d'une particule de recul lors de l'interaction du neutron avec un noyau atomique. La probabilité relative d'interaction d'un neutron avec un milieu varie drastiquement en fonction de son énergie. Par mesure de simplification les neutrons sont répartis, en fonction de leur énergie, essentiellement en deux catégories : les neutrons lents, dont l'énergie est comprise entre 0 eV et 1 keV et les neutrons rapides dont l'énergie est supérieure à 100 keV.<sup>101, 103</sup> Les réactions de diffusions élastique et inélastique sont principalement utilisées pour la détection de neutrons de haute énergie (ou neutrons rapides) car l'énergie transmise à la particule de recul sera suffisante. En revanche,







Ainsi, l'intégration de la charge du signal total (*total gate*) rapportée à la charge de la partie lente (*slow gate*) permet de discriminer les différents rayonnements (Figure 97).

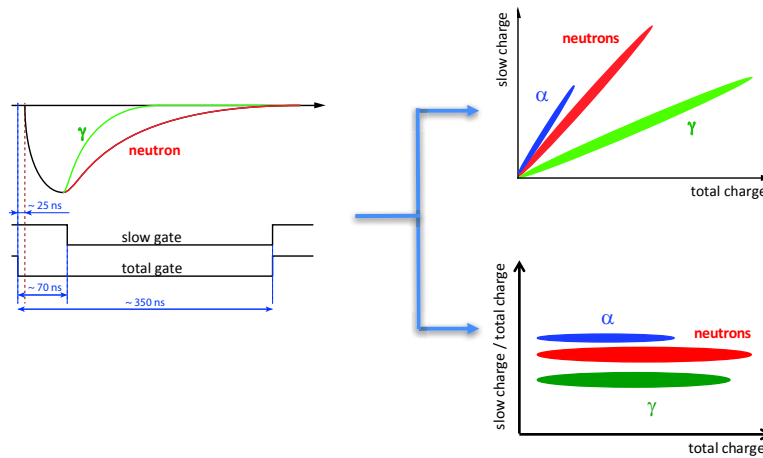


Figure 98 - Traitement et représentation schématique des signaux

Ce phénomène offre la possibilité d'identifier la particule d'origine par l'étude de la réponse lumineuse.

## Détecteurs de neutrons

Divers dispositifs permettent la détection de neutrons couvrant la totalité du domaine d'énergie. Ils sont répartis en deux grandes familles : les chambres à ionisation et les scintillateurs.

### Chambre à Ionisation

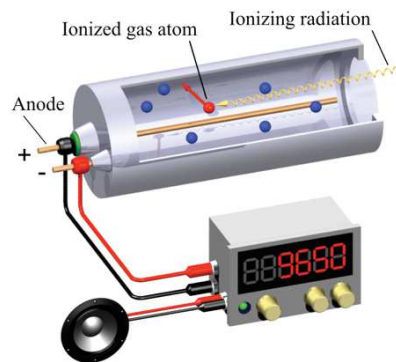


Figure 99 - Représentation schématique d'une chambre à ionisation

Les chambres à ionisation sont constituées d'un cylindre rempli d'un gaz sous pression comme l'hélium 3 ( $^3\text{He}$ ), le trifluoroborate ( $\text{BF}_3$ ) ou le méthane ( $\text{CH}_4$ ) où baignent deux électrodes sous tension (Figure 98).<sup>103</sup> L'ionisation induite par le passage d'une particule au travers du gaz engendre une modification de la conductivité électrique et conduit à un signal électrique. Ces dispositifs, bien que principalement réservés aux neutrons de basse énergie, présentent de nombreux inconvénients, car ils utilisent des gaz toxiques, corrosifs ( $\text{BF}_3$ ) ou inflammables ( $\text{CH}_4$ ). Cet inconvénient est une source de risque important dans les installations sensibles ou accueillant du public. De plus, la raréfaction de l'hélium 3, principal sous-produit de l'industrie de l'enrichissement du plutonium, impose la recherche d'alternative.

### *Scintillateurs organiques*

Les scintillateurs sont des matériaux ou des gaz qui présentent la capacité d'émettre des photons lumineux tout au long de la trajectoire d'une particule chargée. Ces photons sont par la suite captés par un photomultiplicateur pour en extraire un signal électrique quantifiable. Pour cette étude, seuls les scintillateurs organiques seront considérés. Ils sont répertoriés en trois catégories : les plastiques, les liquides et les cristaux moléculaires.

#### *Plastiques scintillants*

Les plastiques scintillants sont des polymères transparents constitués, généralement, de polyvinyltoluène (PVT) dopés par des chromophores tels que du *para*-terphényle ou du 2,5-diphényloxazole. Ce type de scintillateur est actuellement fréquemment utilisé dans l'industrie nucléaire. Ces matériaux permettent une manipulation simple et leur usinage permet d'obtenir des dispositifs de toutes tailles et de formes modulables à façon. Cependant, ces détecteurs sont uniquement dédiés aux neutrons rapides. Le caractère polymérique de ces matériaux conduit à une dégradation rapide des propriétés recherchées et ne permet pas la ségrégation des neutrons et des rayonnements gamma par traitement du signal lumineux.

Les études, conduites par l'équipe de N. Zaitseva, ont mis en avant des matériaux plastiques à base de polyvinyltoluène (PVT) dopés par des colorants organiques (2,5-diphényloxazole) pouvant permettre cette discrimination. Cependant, ces dispositifs n'ont qu'une faible stabilité thermique ( $\theta < 60\text{ °C}$ ).<sup>104</sup>

#### *Liquides organiques scintillants*

Les liquides organiques scintillants sont des solutions de chromophore, telles que l'anthracène ou le (*E*)-stilbène, solubilisés dans un solvant organique aromatique comme le benzène ou le xylène. L'absence de structure polymérique ou cristalline, susceptible de se

dégrader, en font d'excellents systèmes de détection de neutrons rapides lors de l'exposition à des doses très élevées. Toutefois, la présence de composés volatils, inflammables et toxiques présente un risque important pour la sécurité.

### *Cristaux moléculaires*

Ces scintillateurs sont constitués d'un seul type de molécule organique en bloc monocristallin. Les cristaux à base d'anthracène et de stilbène ont démontré leur excellente efficacité pour la détection de neutrons de haute énergie. Malgré une scintillation plus faible par rapport à l'anthracène, la capacité du stilbène à discriminer un stimulus induit par une particule chargée ou un électron est une propriété très utilisée. Les blocs monocristallins de ces dérivés sont, en revanche, très fragiles et difficiles à produire au-delà de quelques centimètres cubes. L'efficacité de scintillation dépend de la direction de la particule ionisante par rapport à l'axe du cristal. Les variations induites par la direction de la particule ionisante peuvent atteindre, dans certains cas, une diminution de 20 à 30 % du signal de sortie.

A l'heure actuelle, le défi qu'il convient de relever est la conception d'un matériau capable de détecter des neutrons de haute et basse énergies et de discriminer conjointement les divers autres rayonnements.

## Travaux antérieurs

La mise au point d'un détecteur de neutrons universel nécessite un scintillateur capable à la fois d'interagir avec des neutrons lents par réaction nucléaire et avec des neutrons rapides par diffusion élastique. Il doit comporter une part importante de carbone et d'hydrogène pour permettre la diffusion de neutrons de haute énergie. Nos matériaux ioniques sont des candidats de choix de par leur grande stabilité thermique, l'absence de tension de vapeur et leur variété structurale (Figure 99).

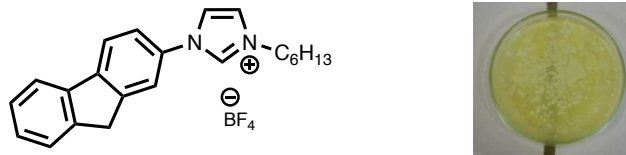


Figure 100 - Gauche - Formule du matériau sélectionné - Droite - Dispositif polycristallin 1mm d'épaisseur

Le projet ANR NEUTROMANIA avait pour objectif la caractérisation des sels d'imidazolium luminescents composés d'une structure aromatique étendue et d'un contre-ion tétrafluoroborate puis de démontrer leur capacité à détecter les neutrons en les discriminant des autres rayonnements (Figure 100).<sup>30</sup>

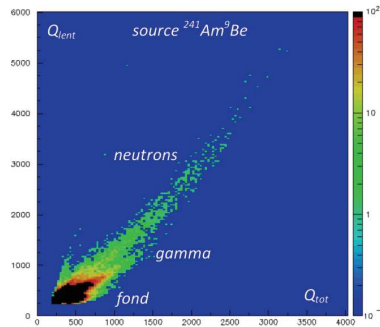


Figure 101 - Signal obtenu lors de l'exposition du dispositif à une source  $^{241}\text{Am}^9\text{Be}$ , génératrice de neutrons et de gamma

En s'appuyant sur ces travaux, nous nous proposons d'optimiser la synthèse et la production de ces produits et d'étudier l'impact de leur mise en forme sur la détection et la discrimination de rayonnements neutroniques. Un effort tout particulier sera mis sur l'obtention de dispositifs transparents afin d'accroître leur capacité de scintillation.

# Matériels et méthodes

## Synthèse

La synthèse du matériau s'appuie sur le couplage cuprocatalysé d'Ullmann qui permet la formation d'un cœur aromatique étendu suivi d'une *N*-Alkylation en présence de bromure d'alkyle (Figure 101).<sup>7, 14, 63, 105</sup>

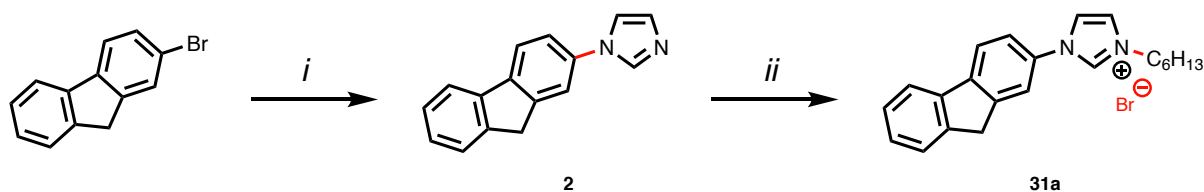


Figure 102 - Voie de synthèse du matériau - *i* : Imidazole, NaY(Cu<sup>II</sup>), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Micro-ondes 230 °C, 17'30 –  
*ii* : BrC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, MeCN, Micro-ondes 170 °C, 40'

Le dérivé à cœur aromatique étendu (**2**) est obtenu par le couplage du bromo-fluorène à l'imidazole en présence de carbonate de potassium, d'une zéolite de type Y dopée en cuivre (II). L'ensemble est chauffé, en l'absence de solvant, pendant 140 minutes à 180 °C au micro-onde.<sup>17</sup> L'augmentation de la température à 230 °C a permis la réduction du temps de réaction à 17 minutes et 30 secondes et une amélioration substantielle du rendement de la réaction qui varie de 62 % à 79 %. La formation du sel d'imidazolium (**3**) se fait par *N*-alkylation en présence de bromo-hexane. Au cours de cette réaction, le mélange réactionnel tend à prendre en masse ce qui altère considérablement le rendement. L'ajout d'acétonitrile dans le mélange permet d'homogénéiser le milieu réactionnel.

Le matériau recherché (**4**) est obtenu par échange de l'ion bromure en ion tétrafluoroborate par métathèse anionique dans un mélange méthanol/eau en présence de tétrafluoroborate de sodium (Figure 102).

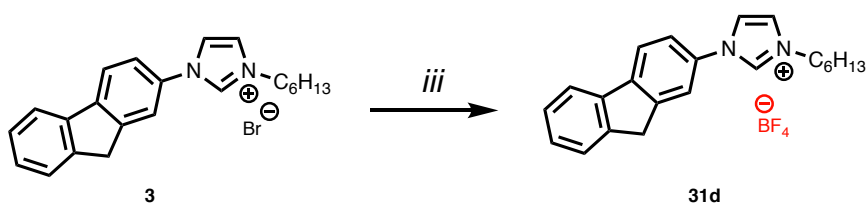


Figure 103 - Métathèse anionique – *iii* : NaBF<sub>4</sub>, MeOH/H<sub>2</sub>O, 10'

Bien que la métathèse anionique soit une réaction simple à mettre en œuvre, l'échange de l'ion bromure d'un liquide ionique n'est jamais total. Ce qui impose une étape de purification par chromatographie sur gel de silice supplémentaire.<sup>7, 106</sup>

## Mise en forme

La mise en forme du matériau consiste à obtenir un agencement moléculaire optimal pour obtenir une scintillation maximale. Pour améliorer les performances des dispositifs, il s'avère indispensable de les rendre le plus transparent possible afin d'optimiser l'intensité du signal de scintillation. Lors de notre étude, nous nous sommes intéressés à des dispositifs polycristallins et monocristallins.

### Dispositif polycristallin

Les dispositifs polycristallins sont obtenus en déposant une solution du matériau dans l'acétonitrile. L'évaporation lente du solvant conduit à la cristallisation et à la formation d'un disque transparent (Figure 103).



Figure 104 - Dispositif polycristallin à base du matériau **31d** ; à droite sous excitation UV (365 nm)

L'aspect du disque a été nettement amélioré en remplaçant le dichlorométhane, préalablement utilisé, par de l'acétonitrile. Les disques sont, à épaisseur égale, plus transparents et n'ont plus tendance à jaunir. Ce jaunissement parasite était imputable à l'acidité résiduelle présente dans le dichlorométhane. Après traitement à l'alumine basique, les matériaux conservent leur transparence au cours du temps.

### Monocristaux centimétriques

Les monocristaux organiques possèdent des propriétés de scintillation très supérieures aux objets polycristallins. L'organisation cristalline réduit significativement les pertes d'intensité causées par les macles et les impuretés. Il s'avère donc indispensable de réaliser des monocristaux centimétriques de notre matériau. Pour cela, le composé **31d** est solubilisé



dans un mélange d'éthanol et d'acétate d'éthyle dans un ratio 3:1, puis la solution est évaporée lentement (Figure 104). Lorsque les premiers cristaux apparaissent, ils sont extraits de la solution puis triés en fonction de leur aspect et de leur taille. Les plus gros sont remis dans la solution pour prolonger leur développement. Ce protocole est répété chaque jour durant un mois.



Figure 105 - Croissance d'un monocristal de matériaux ioniques luminescents (évolution sur 1 mois) ; à droite cristal d'environ  $0,5 \text{ cm}^3$  excité sous lumière UV (365 nm)

Les cristaux obtenus affichent une densité d'environ 1,305, qui est nettement supérieur aux cristaux de stilbène ou d'anthracène dont la densité est inférieure à 1. De ce fait, la section efficace, c'est-à-dire la probabilité d'interaction d'un neutron avec le matériau, sera nettement supérieure.

## Montage expérimental

Lors des mesures expérimentales, les dispositifs sont directement déposés à la surface du photomultiplicateur puis isolés de la lumière en chambre noire (Figure 105).

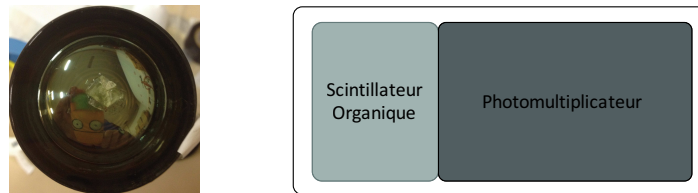


Figure 106 - Montage expérimental d'un dispositif sur le photomultiplicateur – A gauche exemple d'installation d'un monocristal sur le photomultiplicateur



# Résultats et discussions

## Validation du principe

La détection de neutrons par notre matériau repose sur la réaction de capture d'un neutron par le noyau d'un isotope 10 du bore ( $^{10}\text{B}$ ) dans le cas des neutrons de faible énergie et sur des réactions élastique et inélastique pour ceux de plus haute énergie. Pour tester et quantifier les caractéristiques du scintillateur, nous avons exposé le dispositif à une source de neutrons d'énergie connue à la Direction des Applications Militaires (DAM) du Centre pour l'Énergie Atomique (CEA) de Bruyères le Châtel. L'énergie des neutrons, issus de l'interaction d'un faisceau de protons délivré par l'accélérateur de particules de 4 MV avec une cible de  $^7\text{Li}$ , est directement dépendante de leur angle d'émission. Une chambre de scintillation ( $\text{BF}_3$ ) placée à  $20^\circ$  par rapport à la direction du faisceau incident permet d'étalonner le dispositif. Grâce à cette référence, il est possible de déterminer l'efficacité de notre dispositif pour des neutrons d'énergie donnée.

### Exposition à des neutrons de 110 keV

La première expérience consiste à placer l'échantillon à un angle de  $40^\circ$  du faisceau. Les neutrons présentent une énergie d'environ 110 keV (Figure 106). Dans le scintillateur, la lumière est produite majoritairement par les rayonnements alpha provenant de la réaction entre un neutron ( $n$ ) et l'isotope 10 du bore ( $^{10}\text{B}$ ) décrite précédemment (page 120).

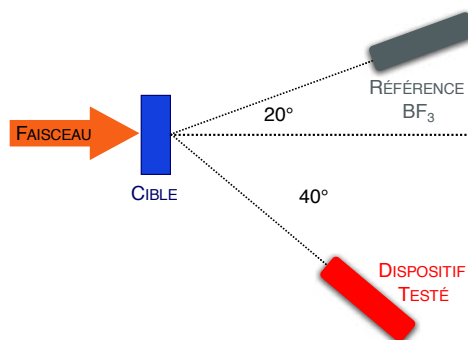


Figure 107 – Schéma de montage du dispositif

Le signal, issu de cette exposition, met en évidence la présence de rayonnements gamma et alpha (deux composantes dans la Figure 107 – gauche). Comme le faisceau d'exposition ne produit que des neutrons, les rayonnements alpha détectés sont nécessairement issus de l'interaction des neutrons incidents avec le matériau. L'intégration de la composante alpha ( $\alpha$ ), caractéristique des neutrons, permet de déterminer que seuls 0,05 % des neutrons sont détectés (Figure 107 – bas droite).

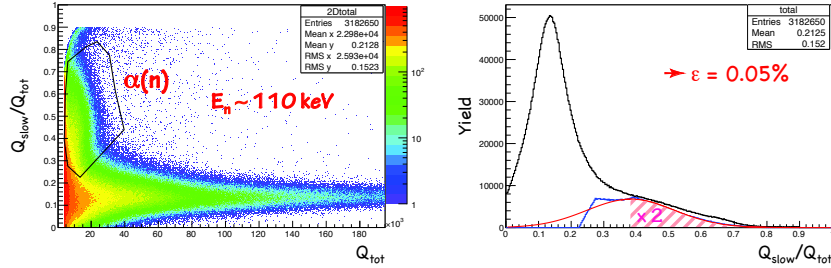


Figure 108 - (Gauche), représentation graphique Charge lente/Charge totale ( $Q_{slow}/Q_{tot}$ ) en fonction de la charge totale ( $Q_{tot}$ ) du signal - (Droite), Intégration du signal issu des neutrons

## Exposition à des neutrons de 1 keV

Le ralentissement des neutrons précédents, par un bloc de polyéthylène de 73 millimètres placé en amont de l'échantillon, permet d'exposer le dispositif à des neutrons de l'ordre de 1 keV (Figure 108).

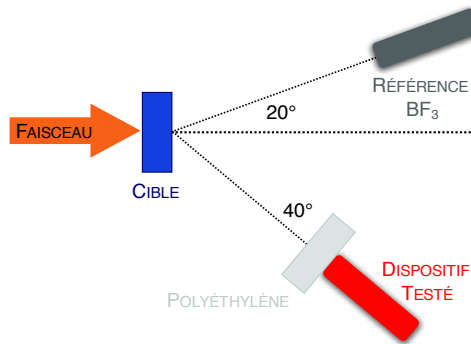


Figure 109 - Schéma de montage du dispositif avec un écran en polyéthylène

Les signaux obtenus lors de cette expérience témoignent d'une proportion plus importante de particules alpha par rapport au rayonnement gamma, ce qui signifie que la proportion de capture des neutrons par le  $^{10}\text{B}$  a augmenté. L'évolution du taux de comptage, qui passe de 0,05 % à 110 keV à 0,5 % à 1 keV, suit celle de la section efficace (Figure 109).

Celle-ci augmente d'environ 1 barn à 10 barns lorsque l'énergie du neutron passe de 100 keV à 1 keV.

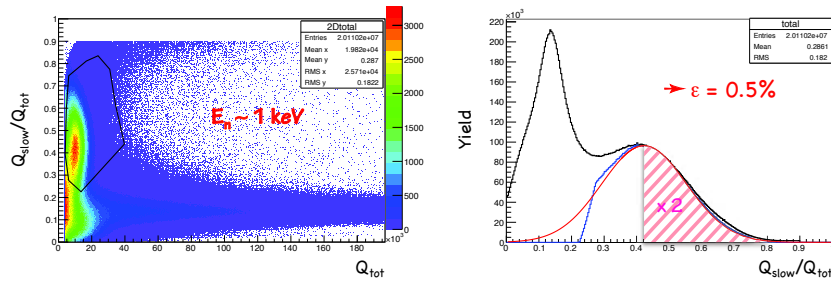


Figure 110 - (Gauche), représentation graphique Charge lente/Charge totale ( $Q_{slow}/Q_{tot}$ ) en fonction de la charge totale ( $Q_{tot}$ ) du signal - (Droite), Intégration du signal

### Encapsulation avec une feuille de $^{110}\text{Cd}$

La troisième expérience consiste à encapsuler le dispositif dans une enceinte en cadmium afin d'effectuer un rétrocontrôle négatif. Le cadmium absorbe les neutrons de basse énergie, avec émission d'un gamma, selon la réaction suivante (Figure 110).

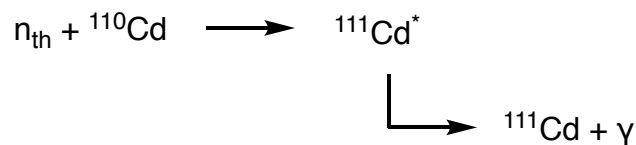


Figure 111 - Réaction de capture entre un neutron thermique et l'isotope 110 du cadmium

L'absence de signal caractéristique des particules alpha concomitante à une augmentation de la composante gamma ( $\gamma$ ) valide les mesures précédentes (Figure 111). Il met en évidence l'interaction des neutrons de basses énergies avec les isotopes 10 du bore présents dans le matériau.

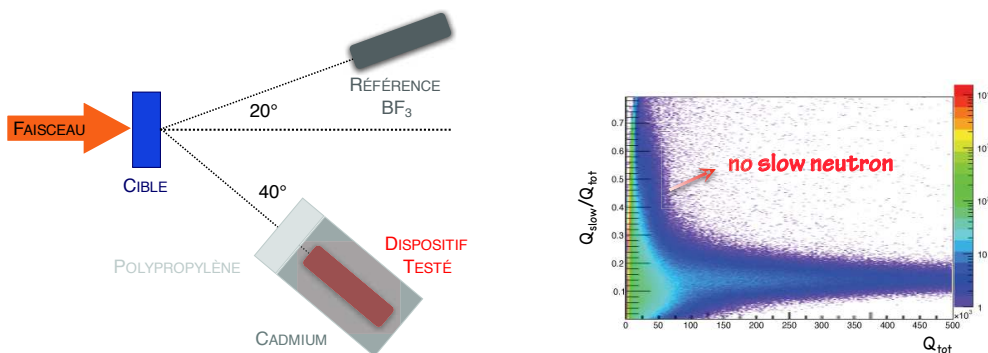


Figure 112 – (Gauche) schéma de montage du dispositif - (Droite), représentation graphique Charge lente/Charge Totale ( $Q_{slow}/Q_{tot}$ ) en fonction de la charge totale ( $Q_{tot}$ ) du signal

## Mesure de détection de neutrons rapides

Une source radioactive d' $^{241}\text{Am}^9\text{Be}$ , générant à la fois des neutrons rapides et des rayonnements gamma, permet d'évaluer les propriétés de discrimination mais également l'intensité lumineuse sortant du scintillateur. La capacité du matériau à différencier le type de rayonnement à l'origine de la scintillation, est exprimée et quantifiée par le facteur de mérite, qui caractérise la séparation entre les deux composantes (*neutron* et *gamma*) du signal.

### Dispositifs polycristallins

Soumis à cette source, un dispositif polycristallin de notre matériau de dimension  $3 \times 3 \times 0,1$  centimètres<sup>3</sup> conduit aux signaux suivants (Figure 112).

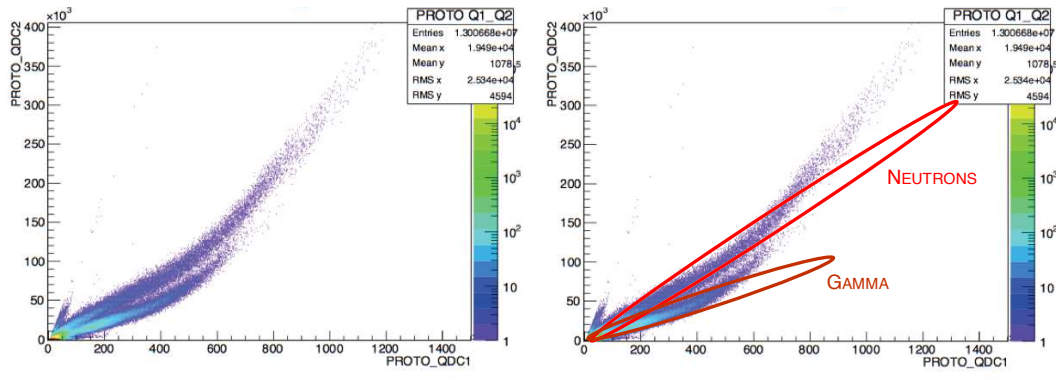


Figure 113 - Représentation graphique Charge lente ( $Q_{slow}$ ) en fonction de la Charge totale ( $Q_{tot}$ ) du signal issu d'un dispositif polycristallin de  $3 \times 3 \times 0,1$  cm<sup>3</sup> irradié pendant 24 heures par une source d' $^{241}\text{Am}^9\text{Be}$

L'analyse du signal montre la décomposition du signal en deux composantes ; l'une correspondant aux neutrons et la seconde correspondant au rayonnement gamma avec un facteur de mérite d'environ 1,1 ; ce qui est une valeur très acceptable.

## Dispositifs monocristallins

En procédant de la même manière avec un dispositif monocristallin de 0,5x0,5x0,3 centimètres<sup>3</sup> on obtient une meilleure séparation des signaux (Figure 113).

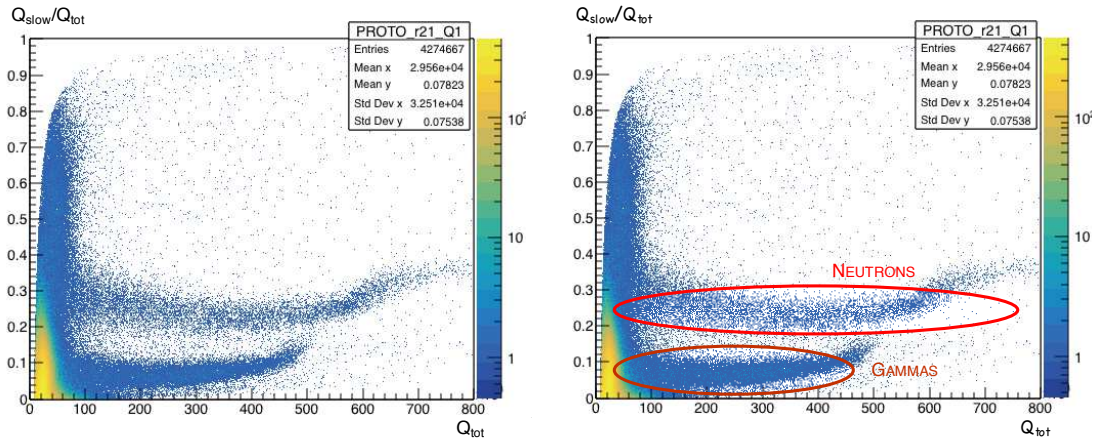


Figure 114 - Représentation graphique Charge lente/Charge Totale ( $Q_{slow}/Q_{tot}$ ) en fonction de la charge totale ( $Q_{tot}$ ) du signal issu d'un monocristal de 0,5x0,5x0,3 cm irradié pendant 5 minutes par une source d' $^{241}\text{Am}$

L'analyse de ces résultats met en avant la détection et la discrimination des neutrons et des rayonnements gamma avec un facteur de mérite de 1,5 ; supérieur au dispositif polycristallin.





## Conclusion

Nous avons été en mesure de produire, en ajustant finement la mise en forme des matériaux, des scintillateurs mono & polycristallins à base de sels d'imidazolium luminescents, permettant à la fois la détection et la discrimination entre des neutrons de haute et basse énergies et les gamma ( $\gamma$ ). L'optimisation du temps et de la température de réaction a conduit à une augmentation significative du rendement de synthèse laissant entrevoir une possible industrialisation de la production de ce matériau. Les expériences menées avec le faisceau de l'accélérateur de particules du CEA ont permis de valider les phénomènes de détection observés avec nos dispositifs. Ainsi, la détection des neutrons de faible énergie se fait par le biais d'une réaction de capture. L'évolution de nos dispositifs polycristallins vers des dispositifs monocristallins a permis de s'abstraire des problématiques de transparence mais également des phénomènes de jaunissement avec le temps de notre matériau. Enfin, l'abondance isotopique du bore 10 dans le bore naturel n'est que de 20 %. L'utilisation de composés enrichis en bore 10 permettra d'accroître le taux de capture des neutrons de faible énergie.

## Références

- [ 7 ] Wasserscheid, P.; Welton, T., *Ionic liquids in synthesis*. 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- [ 14 ] Goossens, K.; Lava, K.; Bielawski, C. W.; Binnemans, K., Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (8), 4643-4807.
- [ 17 ] Fouchet, J.; Heinrich, B.; L'Her, M.; Voirin, E.; Karmazin, L.; Bailly, C.; Welter, R.; Mirjafari, A.; Douce, L., Heterogeneous microwave-assisted Ullmann type methodology for synthesis of rigid-core ionic liquid crystals. *New J Chem* **2018**, *42* (12), 10421-10431.
- [ 30 ] Fouchet, J. Couplage de type Ullmann : une méthodologie pour la synthèse de matériaux ioniques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2012.
- [ 63 ] Taillefer, M.; Ma, D., *Amination and formation of sp<sup>2</sup> C-N bonds*. Springer: Berlin ; London, 2013.
- [ 96 ] Kiffer, D.; Mutez, O., Les trafics de matières nucléaires. *Revue internationale et stratégique* **2001**, *43* (3), 55-63.
- [ 97 ] Guehenno, J.-M.; Présidence de la République; Commission du livre blanc sur la défense et la sécurité nationale, *Livre blanc sur la Défense et la Sécurité Nationale*. La Documentation française ed.; 2013.
- [ 98 ] Government, U. S., Managing critical isotopes, weaknesses in DOE's management of helium-3 delayed the federal response to a critical supply shortage. Office, A., Ed. 2011; Vol. GAO-11-472.
- [ 99 ] Kouzes, R. T.; Lintereur, A. T.; Siciliano, E. R., Progress in alternative neutron detection to address the helium-3 shortage. *Nucl Instrum Meth A* **2015**, *784*, 172-175.
- [ 100 ] Dumazert, J. Détection de rayonnements neutroniques à base de gadolinium. 2016.
- [ 101 ] Knoll, G. F., *Radiation detection and measurement*. 4th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, N.J., 2010; p XXVI-830 p.
- [ 102 ] Sénoville, M. Développement d'un nouveau multi-détecteur de neutrons. 2013.
- [ 103 ] El Masri, Y.; Keutgen, T.; Tilquin, I., *Comment détecter les neutrons ?* Maubuisson, (France), du 12-17 septembre 1994 : 13<sup>ème</sup> session, 1994.
- [ 104 ] Zaitseva, N.; Rupert, B. L.; Pawelczak, I.; Glenn, A.; Martinez, H. P.; Carman, L.; Faust, M.; Cherepy, N.; Payne, S., Plastic scintillators with efficient neutron/gamma pulse shape discrimination. *Nucl Instrum Meth A* **2012**, *668*, 88-93.
- [ 105 ] Ullmann, F.; Bielecki, J., Ueber Synthesen in der Biphenylreihe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1901**, *34* (2), 2174-2185.
- [ 106 ] Dobbs, W.; Douce, L.; Heinrich, B., 1-(4-Alkyloxybenzyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium organic backbone: A versatile smectogenic moiety. *Beilstein J Org Chem* **2009**, *5*.





# Conclusion générale

---



Lors de cette étude, des matériaux ioniques à base de sels d'imidazolium luminescents ont été synthétisés puis caractérisés. Leur structure hautement fonctionnalisable nous a permis d'ajuster finement les propriétés physiques et chimiques souhaités en jouant sur la balance amphipathique des molécules. Elle se définit comme un équilibre entre deux parties antagonistes au sein de la même entité ; ainsi cet équilibre se fait entre les parties rigides (aromatiques) et flexibles (alkyles). Ces modifications structurales permettent l'émergence des propriétés de luminescence dans les trois états de la matière (cristallin, liquide et mésomorphe). Ces propriétés ont permis de mettre en avant l'impact significatif de l'anion dans la structure physique et électronique des molécules.

L'organisation de ces molécules au sein de ces différentes phases est induite par les interactions ioniques. Celles-ci sont prépondérantes par rapport aux interactions faibles et contrebalancent la ségrégation habituelle des parties rigides ( $\pi$ - $\pi$  stacking) et des parties flexibles des molécules (Van der Waals). Nos travaux ont mis en évidence, par diffraction des rayons X, des organisations originales de molécules où se superposent alternativement les parties rigides (aromatique/chromophore) et les parties flexibles (chaînes alkyles) dans l'état cristallin et liquide isotrope. Ce type d'arrangement est la pierre angulaire pour promouvoir les propriétés de luminescence dans ces matériaux.

L'utilisation de ces sels d'imidazolium dans la réalisation de capteurs électroniques de type MSDI a permis de détecter et de quantifier la présence d'ammoniac dans l'enceinte de test du laboratoire. En revanche, de nombreux défis restent à relever pour les rendre utilisables dans des conditions expérimentales réelles.

Les travaux sur la synthèse et la mise en forme de nos matériaux ont conduit à modifier l'approche pour le développement de prototypes de détecteurs de neutrons de haute et basse énergies. Ainsi, le passage d'un dispositif polycristallin à monocristallin permet de palier les problèmes de transparence, reproductibilité et fiabilité de nos détecteurs. Enfin, les expériences menées sur le faisceau de l'accélérateur de particules du CEA ont validé notre approche et les mesures de routine effectuées sur nos dispositifs.

Ces matériaux aux propriétés de luminescence originales trouvent ainsi des applications dans la détection de rayonnements ionisants et de gaz.





# Partie Expérimentale

---



## Generalities

### *Solvents and reagents*

All commercially available reagents and solvents were purchased from Aldrich, Acros, Flucka, Carlo Erba, or Strem Chemicals without any further purification. Except for dichloromethane and chloroform which were passed down a 5 cm thick basic alumina column.

Chromatography was carried out with Merck silica gel 60 (40-63) and Merck aluminum 90 standardized. Flash chromatography was performed on CombiFlash Companion (Teledyne ISCO, Serlabo Technologies) using AIT prepacked columns. Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed with Merck silica gel 60 F 254 aluminum sheets and analyzed under UV light then revealed with iodine or an acidic mixture of anisaldehyde.

### *Analytical measurements*

NMR spectra were recorded with a Bruker FT instruments (Avance 300, 400 or 500 MHz).  $^1\text{H}$  NMR spectral data were referenced to residual protonated solvents –  $\delta = 7.27$  ppm for  $\text{CDCl}_3$  –  $^{13}\text{C}$  chemical shifts are reported relative to deuterated solvents –  $\delta = 77.00$  ppm for  $\text{CDCl}_3$ .

Infrared spectra were performed on a Perkin-Elmer Spectrum One spectrometer equipped with a ATR device.

XRD measurements were performed on three different lines to obtain complementary data at the small angles between 2 Å to 300 Å. Each of them were equipped with a Cu source ( $\text{Cu}[k\alpha 1]$ ,  $\lambda = 1.51418$  Å) focalized by a quartz monochromator in the transmission Guinier geometry. Our XRD patterns were recorded respectively by curve counter CPS120 model from INEL.

Thermic measurements: The transition temperatures and enthalpies were measured by differential scanning calorimetry with DSC Q1000 from TA Instruments operated at different temperature rates ( $5$  °C.min $^{-1}$ ,  $2$  °C.min $^{-1}$ ) on heating and cooling. The apparatus was calibrated with indium ( $156.6$  °C,  $28.4$  J.g $^{-1}$ ) and gallium ( $29.8$  °C) as standards.

Polarized optical microscopy studies were performed on a Leitz polarized microscope equipped with a Mettler FP80 hot-stage and an FP80 central processing unit.

Elemental analysis was performed at the department for elemental analysis at the University of Strasbourg.

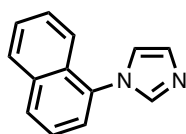
# Luminescent ionic materials

## General procedure C-N Coupling

A microwave tube was filled with aryl halide, imidazole, potassium carbonate and NaY(Cu<sup>II</sup>). The sealed tube was heated in an Anton Paar microwave oven at 220 °C for 17'30 (35 W). The resulting mixture was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, filtered over a celite patch and concentrated under reduced pressure. That crude mixture was purified by flash chromatography over silica gel with the indicated eluent system to obtain the desired product.

### ( 1 ) 1-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazole

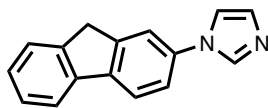
---



Chemical Formula: C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>

Molecular Weight: 194,24 g.mol<sup>-1</sup>

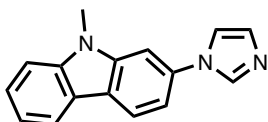
Protocol: Following the general procedure, 1-bromonaphthalen (2000 mg, 9,65 mmol), imidazol (1184 mg, 14.10 mmol), potassium carbonate (2402 mg, 17.38 mmol) and NaY(Cu<sup>II</sup>) (835 mg) were reacted to yield the desired product **1** (1599 mg) of 85 %. Eluent system: Cyhex/EtOAc 70/30. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.96 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.67 – 7.49 (m, 4H), 7.47 (dd, *J* = 7.3, 1.3 Hz, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.27 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*): δ 121.61, 122.3, 123.6, 125.1, 126.91, 127.54, 128.3, 129.2, 129.5, 129.6, 134.1, 134.2, 138.3. *v*<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> 3056 (C-H aromatic), 1595 (C=C aromatic). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) = 282 nm (7600), 231 nm (15900). Elemental analysis for C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>·0.04H<sub>2</sub>O, Calcd: C, 80.09; H, 5.21; N, 14.37 %. Found: C, 80.09; H, 5.33; N, 14.32 %.

**( 2 ) 1-(9H-fluoren-2-yl)-1H-imidazole**

Chemical Formula: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>

Molecular Weight: 232.29 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general procedure, 2-bromo-fluoren (2000 mg, 8.16 mmol), imidazol (639 mg, 9.38 mmol), potassium carbonate (1491 mg, 10.79 mmol) and NaY(Cu<sup>II</sup>) (800 mg) were reacted to yield the desired product **2** (1402 mg) of 79 %. Automated flash chromatography - Eluent System: DCM/EtOAc 95/5. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ = 7.91 (s, 1H), 7.86 (d, *J*=8.1, 1H), 7.82 (d, *J*=7.0, 1H), 7.59 (d, *J*=7.7, 2H), 7.46 – 7.31 (m, 4H), 7.24 (s, 1H), 3.98 (s, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ = 36.87, 118.31, 119.95, 120.33, 120.67, 125.01, 126.97, 127.12, 130.28, 135.71, 135.93, 140.38, 141.07, 143.10, 144.83.  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  3051 (C-H aromatic), 1587 (C=C aromatic). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) = 278 nm (24400). Elemental analysis for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>·0.35H<sub>2</sub>O, Calcd: C, 82.35; H, 5.23; N, 12.00 %. Found: C, 82.36; H, 5.57; N, 11.57 %.

**( 3 ) 2-(1H-imidazol-1-yl)-9-methyl-9H-carbazole**

Chemical Formula: C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>

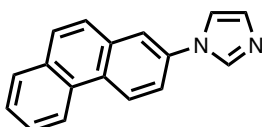
Molecular Weight: 247.30 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general procedure, 3-bromo-9-methylcarbazol (2122) mg, 7.72 mmol), imidazol (641 mg, 9.42 mmol), potassium carbonate (1498 mg, 10.84 mmol) and NaY(Cu<sup>II</sup>) (700 mg) were reacted to yield the desired product **3** (1424 mg) of 70 %. Automated flash chromatography DCM/MeOH - Eluent System: DCM/MeOH/MeCN 94/5/1. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ = 8.11 (d, *J*=7.8, 1H), 8.07 (dd, *J*=1.9, 0.9, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.59 – 7.52 (m, 1H), 7.50 – 7.42 (m, 3H), 7.36 (s, 1H), 7.34 – 7.28 (m, 1H), 7.25 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ = 29.1, 108.8, 109.0, 113.9, 119.3, 120.1, 120.4, 122.1, 123.2, 126.6, 123.2, 129.6, 129.9, 136.64, 139.81, 141.64. UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) = 352 nm (3200),

340 nm (3300), 299 nm (13300), 270 nm (31600), 242 nm (38800). Elemental analysis for  $C_{16}H_{13}N_{3 \cdot 0.12}H_2O$ , Calcd: C, 77.04; H, 5.35; N, 16.84 %. Found: C, 77.04; H, 5.50; N, 16.54 %.

#### ( 4 ) 1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazole

---



Chemical Formula:  $C_{17}H_{12}N_2$

Molecular Weight: 244.30 g.mol<sup>-1</sup>

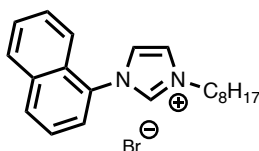
Protocol: Following the general procedure, 2-bromo-phenanthrene (2000 mg, 7.78 mmol), imidazol (953 mg, 14.00 mmol), potassium carbonate (1935 mg, 14.00 mmol) and NaY(Cu<sup>II</sup>) (835 mg) were reacted to yield the desired product **4** (1689 mg) of 89 %. Automated flash chromatography - Eluent System: DCM/MeOH 95/5. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 8.82 (d,  $J=8.9$ , 1H), 8.69 (d,  $J=8.1$ , 1H), 8.27 (s, 1H), 8.03 – 7.58 (m, 7H), 7.50 (s, 1H), 7.36 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 135.70, 135.34, 132.73, 131.99, 130.33, 129.77, 129.30, 128.77, 128.70, 127.20, 127.09, 126.17, 124.77, 122.61, 120.03, 119.94, 118.40. Elemental analysis for  $C_{17}H_{12}N_2$ , Calcd: C, 83.58; H, 4.95; N, 11.47 %. Found: C, 83.53; H, 4.93; N, 11.51 %.

## General procedure for N-Alkylation

A microwave tube was filled with 1 eq. of aryl-imidazol and 1.3 eq. of 1-bromooctan or 1-bromododecan. The sealed tube was heated in an Anton Paar microwave oven at 170 °C for 140 min. The mixture was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, filtered over a celite patch and concentrated under reduced pressure. The resulting crude was then purified by flash chromatography over silica gel with the indicated eluent system. Finally, in case of solid compound, it was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitate by adding a large amount of EtOAc or Et<sub>2</sub>O to obtain the desired product.

### ( **05a** ) 1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide

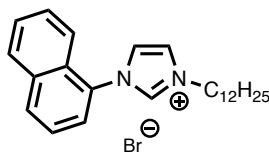
---



Chemical Formula: C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>BrN<sub>2</sub>

Molecular Weight: 382.37 g.mol<sup>-1</sup>

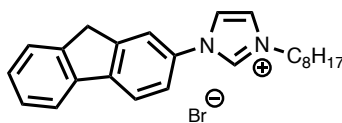
Protocol: Following the general procedure, (**1**) 1-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazole (2000 mg, 10.31 mmol) and 1-bromooctan (2.30 mL, 13.40 mmol) were reacted to yield the desired product **05a** (3823 mg, 10.00 mmol) of 97 %. Eluent System: DCM/MeOH: 95/5. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ = 10.65 (s, 1H), 8.10 (d, *J*=8.4, 1H), 8.06 – 7.99 (m, 1H), 7.92 (d, *J*=7.3, 1H), 7.78 – 7.57 (m, 4H), 7.51 (d, *J*=6.6, 2H), 4.78 (t, *J*=7.4, 2H), 2.05 (q, *J*=7.4, 2H), 1.49 – 1.25 (m, 10H), 0.87 (t, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) = δ 13.72, 22.23, 25.95, 28.67, 28.71, 30.12, 31.33, 50.16, 120.34, 123.17, 123.87, 124.34, 124.94, 127.27, 127.36, 128.43, 128.50, 130.32, 131.19, 133.79, 137.27. *v*<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>: 3059 (C-H aromatic), 2924 and 2851 (C-H aliphatic), 1545 (C=C aromatic). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) = 283 nm (7200), 228 nm (37300). Elemental analysis for C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>BrN<sub>2</sub>, Calcd: C, 65.11; H, 7.03; N, 7.23 %. Found: C, 64.95; H, 7.01; N, 7.33 %.

**( 15a ) 3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide**

Chemical Formula:  $C_{25}H_{35}BrN_2$

Molecular Weight: 443.47 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general procedure, **(1)** 1-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazole (2000 mg, 10.31 mmol) and 1-bromododecan (4.40 mL, 18.50 mmol) were reacted to yield the desired product **15a** (4371 mg, 9.86) of 96 %. Eluent System: DCM/MeOH: 95/3. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  10.61 (s, 1H), 8.09 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.92 (dd, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 7.71 – 7.56 (m, 4H), 7.53 – 7.45 (m, 2H), 4.77 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.05 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.26 (s, 18H), 0.89 (t, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  13.94, 22.50, 26.18, 28.95, 29.16, 29.28, 29.38, 29.44, 29.46, 30.29, 31.74, 50.48, 120.52, 123.00, 123.03, 123.94, 124.66, 125.21, 127.47, 128.65, 128.73, 130.52, 131.42, 134.03, 137.72.  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3059 (C-H aromatic), 2921 and 2849 (C-H aliphatic), 1510 (C=C aromatic). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) = 283 nm (7100), 228 nm (35700). Elemental analysis for  $C_{25}H_{35}BrN_2$ , Calcd: C, 67.71; H, 7.96; N, 6.32 %. Found: C, 67.73; H, 8.06; N, 6.40 %.

**( 06a ) 1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide**

Chemical Formula:  $C_{24}H_{29}BrN_2$

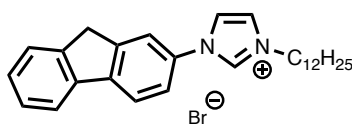
Molecular Weight: 425.41 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general procedure, **(2)** 1-(9H-fluoren-2-yl)-1H-imidazole (2000 mg, 8.61 mmol) and 1-bromooctane (2.20 mL, 12.40 mmol) were reacted to yield the desired product **06a** (2930 mg, 6.88 mmol) of 81 %. Automated Chromatography – Eluent System: DCM/MeOH: 90/10. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 10.97 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.85 – 7.78 (m, 2H), 7.77 – 7.69 (m, 2H), 7.59 (t, *J* = 1.8, 1H), 7.51 (d, *J* = 6.0, 1H), 7.35 (p, *J* = 7.2, 2H), 4.54 (t, *J* = 7.4, 2H), 3.91 (s, 2H), 1.96 (p, *J* = 8.5, 8.0, 2H), 1.38 – 1.20 (m, 10H), 0.84 (t, *J* = 6.6, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 144.76, 142.97, 142.85, 139.05, 134.74, 132.18,



127.31, 126.57, 124.59, 122.83, 120.79, 120.54, 120.00, 119.93, 118.  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  3038 (C-H aromatic), 2923 and 2854 (C-H aliphatic), 1556 (C=C aromatic). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 304 nm (19900), 281 nm (22600), 227 nm (12700). Elemental analysis for  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BrN}_2$ , Calcd: C, 67.76; H, 6.87; N, 6.59 %. Found: C, 67.52; H, 6.93; N, 6.31 %.

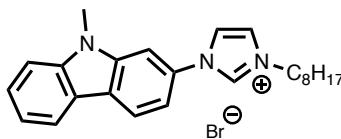
( **16a** ) 3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide



Chemical Formula:  $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{BrN}_2$

Molecular Weight: 481.52  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

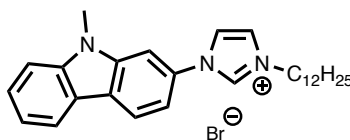
Protocol: Following the general procedure, (**2**) 1-(9H-fluoren-2-yl)-1H-imidazole (2000 mg, 8.61 mmol) and 1-bromododecane (3.00 mL, 12.48 mmol) were reacted to yield the desired product **16a** (3192 mg, 6.62 mmol) 77 %. Automated Chromatography – Eluent System: 90/10.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 11.14 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.89 (d,  $J=8.4$ , 1H), 7.83 (d,  $J=7.14$ , 1H), 7.68 (s, 1H), 7.56 (d,  $J=6.3$ , 1H), 7.47 (s, 1H), 7.45 – 7.31 (m, 3H), 4.59 (t,  $J=7.4$ , 2H), 3.98 (s, 2H), 1.99 (t,  $J=7.1$ , 2H), 1.50 – 1.16 (m, 18H), 0.87 (t,  $J=6.5$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 141.41, 140.28, 135.02, 126.81, 125.98, 122.89, 122.41, 121.72, 121.23, 121.03, 119.45, 118.46, 113.56, 109.23, 108.74, 50.10, 31.71, 30.26, 29.43, 29.41, 29.36, 29.25, 29.14, 29.11, 28.91, 26.16, 22.48, 13.92.  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  3073 (C-H aromatic), 2917 and 2851 (C-H aliphatic), 1561 (C=C aromatic). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 352 nm (3000), 335 nm (4000), 280 nm (31900), 239 nm (31700), 229 nm (28600). Elemental analysis for  $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{BrN}_2$ , Calcd: C, 67.73; H, 7.71; N, 8.46 %. Found: C, 67.54; H, 7.77; N, 8.54 %.

**( 07a ) 1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide**

Chemical Formula:  $C_{24}H_{30}BrN_3$

Molecular Weight:  $440.43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Protocol: Following the general procedure, **(3)** 2-(1H-imidazol-1-yl)-9-methyl-9H-carbazole (637 mg, 2.58 mmol) and 1-bromooctane (0.60 mL, 3.35 mmol) were reacted to yield the desired product **07a** (989 mg, 2.25 mmol) of 87 %. Automated Chromatography – Eluent system: DCM/MeOH: 98/2.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 10.97 (s, 1H), 8.45 (d,  $J=2.3$ , 1H), 8.18 (d,  $J=7.8$ , 1H), 7.94 – 7.69 (m, 2H), 7.53 (ddd,  $J=8.2$ , 7.2, 1.2, 1H), 7.47 (t,  $J=1.8$ , 1H), 7.37 (d,  $J=8.5$ , 2H), 7.24 (t,  $J=7.5$ , 1H), 4.52 (t,  $J=7.4$ , 2H), 3.75 (s, 3H), 2.08 – 1.87 (m, 2H), 1.53 – 1.14 (m, 10H), 0.88 (t,  $J=6.7$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, Chloroform-*d*):  $\delta$  141.70, 140.64, 135.56, 127.12, 126.23, 123.20, 122.42, 121.97, 121.31, 119.80, 118.88, 113.85, 109.63, 109.02, 50.41, 31.90, 29.42, 29.14, 29.11, 26.40, 22.68, 14.14.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3069 (C-H aromatic), 2922 and 2853 (C-H aliphatic), 1560 (C=C aromatic). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 350 nm (3100), 335 nm (4100), 279 nm (31700), 239 nm (31300). Elemental analysis for  $C_{24}H_{30}BrN_{3.0.11}H_2O$ , Calcd: C, 65.16; H, 6.89; N, 9.50 %. Found: C, 65.15; H, 6.83; N, 9.47 %.

**( 17a ) 3-dodecyl-1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide**

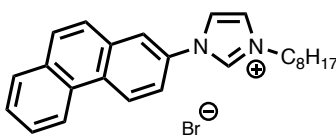
Chemical Formula:  $C_{28}H_{38}BrN_3$

Molecular Weight:  $496.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Protocol: **(3)** Following the general procedure, 2-(1H-imidazol-1-yl)-9-methyl-9H-carbazole (1000 mg, 4.05 mmol) and 1-bromo-dodecane (1.30 mL, 5.42 mmol) were reacted to yield the desired product **17a** (1782 mg, 3.60 mmol) of 89 %. Automated Chromatography – Eluent System: DCM/MeOH: 100/0 to 90/10.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 11.14 (s, 1H),

8.46 (d,  $J=2.3$ , 1H), 8.20 (d,  $J=7.7$ , 1H), 7.86 (dd,  $J=8.7$ , 2.4, 1H), 7.68 (s, 1H), 7.64 – 7.30 (m, 5H), 4.60 (t,  $J=7.4$ , 2H), 3.86 (s, 3H), 2.10 – 1.94 (m, 2H), 1.26 (s, 18H), 0.88 (t,  $J=6.4$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  = 141.42, 140.28, 135.02, 126.81, 125.98, 122.89, 122.41, 121.72, 121.23, 121.03, 119.45, 118.46, 113.56, 109.23, 108.74, 50.10, 31.71, 30.26, 29.43, 29.41, 29.36, 29.25, 29.14, 29.11, 29.91, 26.16, 22.48, 13.92.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3073 (C-H aromatic), 2917 and 2851 (C-H aliphatic), 1561 (C=C aromatic). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ) = 352 nm (3000), 335 nm (4000), 280 nm (31900), 239 nm (31700), 229 nm (28600). Elemental analysis for  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{BrN}_3$ , Calcd: C, 67.73; H, 7.71; N, 8.46 %. Found: C, 67.54; H, 7.77; N, 8.54 %.

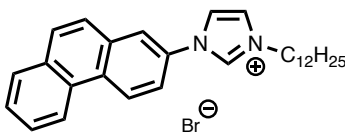
**( 08a ) 3-octyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide**



Chemical Formula:  $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{BrN}_2$

Molecular Weight: 437.43 g.mol $^{-1}$

Protocol: Following the general procedure, (**4**) 1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazole (2000 mg, 8.61 mmol) and 1-bromododecane (3.00 mL, 12.48 mmol) were reacted to yield the desired product **08a** (3192 mg, 6.62 mmol) 88 %. Automated Chromatography – Eluent System: DCM/MeOH 100/0 to 90/10.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  = 11.04 (s, 1H), 8.64 (d,  $J=9.0$ , 1H), 8.44 (dd,  $J=7.7$ , 2.0, 1H), 8.32 (d,  $J=2.5$ , 1H), 7.94 (dd,  $J=8.9$ , 2.6, 1H), 7.86 (t,  $J=1.9$ , 1H), 7.83 – 7.76 (m, 1H), 7.71 (dd, 2H), 7.61 – 7.51 (m, 2H), 7.40 (t,  $J=1.8$ , 1H), 4.40 (t,  $J=7.5$ , 2H), 1.87 (p,  $J=8.0$ , 7.6, 2H), 1.34 – 1.12 (m, 10H), 0.78 (t, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  = 136.04, 132.48, 132.32, 132.01, 130.75, 129.26, 129.19, 128.79, 127.73, 127.43, 126.30, 125.48, 122.87, 122.57, 120.65, 120.55, 119.00, 50.55, 31.67, 30.32, 29.03, 28.98, 26.29, 22.58, 14.05. Elemental analysis for  $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{BrN}_2$ , Calcd: C, 68.65; H, 6.68; N, 6.40 %. Found: C, 68.50; H, 6.66; N, 6.46 %.

**( 18a ) 3-dodecyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide**

Chemical Formula:  $C_{29}H_{37}BrN_2$

Molecular Weight:  $493.53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

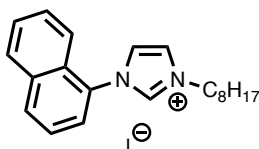
Protocol: Following the general procedure, **(4)** 1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazole (1250 mg, 5.12 mmol) and 1-bromododecane (1.60 mL, 6.65 mmol) were reacted to yield the desired product **18a** (2226 mg, 4.51 mmol) 88 %. Automated Chromatography – Eluent System: 95/5.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 11.15 (d,  $J=1.7$ , 1H), 8.72 (d,  $J=8.9$ , 1H), 8.61 – 8.49 (m, 1H), 8.39 (d,  $J=2.5$ , 1H), 8.02 (dd,  $J=8.9$ , 2.5, 1H), 7.93 (t,  $J=1.9$ , 1H), 7.89 – 7.84 (m, 1H), 7.84 – 7.72 (m, 2H), 7.64 (tt,  $J=7.0$ , 5.3, 2H), 7.46 (t,  $J=1.8$ , 1H), 4.48 (t,  $J=7.5$ , 2H), 1.94 (h,  $J=6.9$ , 2H), 1.44 – 1.15 (m, 18H), 0.87 (t,  $J=7.0$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 136.11, 132.50, 132.34, 132.02, 130.77, 129.27, 129.21, 128.80, 127.74, 127.44, 126.30, 125.50, 122.88, 122.53, 120.66, 120.50, 119.01, 50.57, 31.90, 30.34, 29.60, 29.59, 29.51, 29.39, 29.33, 29.04, 26.30, 22.68, 14.12. Elemental analysis for  $C_{29}H_{37}BrN_2$ , Calcd: C, 70.58; H, 7.56; N, 5.68 %. Found: C, 70.43; H, 7.56; N, 5.75 %.

## General procedure for anionic metathesis

The corresponding imidazolium bromide compound is dissolved in 5 mL of MeOH, 3 eq. of the desired salt solution is added to the mixture and stirred for 10 mins. Then a large amount water was added to precipitate the compound. The mixture is extracted by adding DCM (3x20mL), washed by water (2x20mL). The gathered organic layers are dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under reduced pressure. Then that crude is purified by automated flash chromatography over silica gel with the indicated eluent system. Finally, in the case of a solid compound, it is dissolved in a minimum of DCM and precipitate by adding a large amount of EtOAc.

### ( **05b** ) 1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium iodide

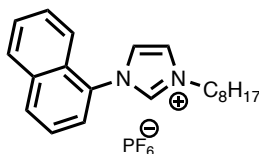


Chemical Formula: C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>IN<sub>2</sub>

Molecular Weight: 434.37 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, (**05a**) 1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.29 mmol) and KI (669 mg, 4.03 mmol) were reacted to yield the desired product **05b** (539 mg, 1.24 mmol) of 95 %. Eluent System: DCM/MeOH: 97.5/2.5. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 10.11 (s, 1H), 8.09 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.01 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.69 – 7.57 (m, 4H), 7.56 – 7.47 (m, 2H), 4.71 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.05 (q, *J* = 7.6, 7.2 Hz, 2H), 1.48 – 1.25 (m, 10H), 0.88 (t, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ 13.83, 22.34, 26.02, 28.76, 28.81, 30.08, 31.43, 50.57, 120.51, 123.26, 124.03, 124.65, 125.10, 127.34, 127.44, 128.63, 128.66, 130.28, 131.41, 133.90, 136.80.  $\nu_{\max}$ /cm<sup>-1</sup>: 3054 (C-H aromatic), 1422 (C=C aromatic). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) = 364 nm (500), 283 nm (8500), 228 nm (41400). Elemental analysis for C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>I<sub>0.93</sub>N<sub>2.07</sub>Br, Calcd: C, 58.51; H, 6.31; N, 6.50 %. Found: C, 58.52; H, 6.38; N, 6.27 %.

( **05c** ) 1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate  
(V)

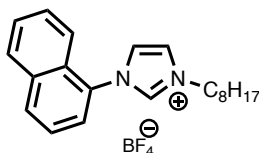


Chemical Formula:  $C_{21}H_{27}F_6N_2P$

Molecular Weight: 452.43 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, (**05a**) 1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.29 mmol) and NaPF<sub>6</sub> (677 mg, 4.03 mmol) were reacted to yield the desired product **05c** (437 mg, 0.97 mmol) of 74 %. Eluent System: DCM/MeOH: 97.5/2.5. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.79 (s, 1H), 8.09 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.01 (dd, *J* = 6.3, 3.3 Hz, 1H), 7.74 (dd, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 7.69 – 7.39 (m, 6H), 4.42 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.06 – 1.93 (m, 2H), 1.33 (d, *J* = 32.1 Hz, 10H), 0.88 (t, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ 13.96, 22.50, 26.15, 28.79, 28.93, 29.77, 31.58, 50.59, 120.51, 122.91, 124.47, 124.55, 125.18, 127.61, 127.61, 128.69, 128.86, 130.43, 131.63, 134.03, 135.89.  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3073 (C-H aromatic), 2928 and 2855 (C-H aliphatic), 1552 (C=C aromatic), 843 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) = 282 nm (6900), 228 nm (31300). Elemental analysis for C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P, Calcd: C, 55.75; H, 6.02; N, 6.19 %. Found: C, 55.73; H, 6.07; N, 5.82 %.

( **05d** ) 1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate



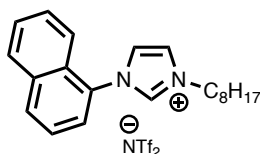
Chemical Formula:  $C_{21}H_{27}BF_4N_2$

Molecular Weight: 394.26 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, (**05a**) 1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.29 mmol) and NaBF<sub>4</sub> (443 mg, 4.03 mmol) were reacted to yield the desired product (468 mg, 1.19 mmol) of 92 %. Eluent System: DCM/MeOH: 97.5/2.5. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 9.03 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 8.09 – 7.97 (m, 2H),

7.75 (dd,  $J = 7.4, 1.2$  Hz, 1H), 7.66 – 7.56 (m, 4H), 7.49 (tt,  $J = 3.7, 2.1$  Hz, 2H), 4.44 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.97 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 1.44 – 1.23 (m, 10H), 0.87 (t, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  13.94, 22.47, 26.12, 28.80, 28.92, 29.95, 31.56, 50.47, 120.51, 123.05, 124.38, 124.54, 125.17, 127.50, 127.53, 128.67, 128.70, 130.51, 131.46, 133.99, 136.41.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3055 (C-H aromatic), 1423 (C=C aromatic), 1053 ( $\text{BF}_4^-$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ) = 282 nm (7200), 228 nm (33000). Elemental analysis for  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{BF}_4\text{N}_{2.0.12}\text{H}_2\text{O}$ , Calcd: C, 63.63; H, 6.93; N, 7.07 %. Found: C, 63.62; H, 6.85; N, 7.15 %.

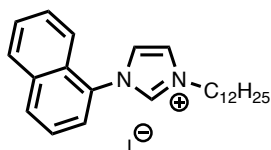
**( 05e ) 1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium  
bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide**



Chemical Formula:  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$

Molecular Weight: 587.60 g.mol $^{-1}$

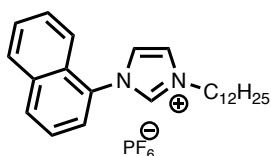
Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, **(05a)** 1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.29 mmol) and  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (772 mg, 2.69 mmol) were reacted to yield the desired product **05e** (644 mg, 1.10 mmol) of 85 %. Eluent System: DCM/MeOH: 97.5/2.5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  8.96 (s, 1H), 8.11 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 8.06 – 7.98 (m, 1H), 7.72 – 7.52 (m, 6H), 7.48 – 7.43 (m, 1H), 4.42 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 2.00 (q,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 1.46 – 1.21 (m, 10H), 0.88 (t, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  13.91, 22.45, 26.07, 28.72, 28.87, 28.87, 29.87, 31.53, 50.65, 119.70, 120.32, 123.02, 124.54, 124.62, 125.12, 127.61, 127.63, 128.75, 128.86, 130.33, 131.73, 134.09, 136.09.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3054 (C-H aromatic), 1422 (C=C aromatic), 1350 and 1140 ( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ) = 283 nm (7600), 228 nm (33000). Elemental analysis for  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ , Calcd: C, 47.01; H, 4.63; N, 7.15 %. Found: C, 46.99; H, 4.67; N, 7.17 %.

**( 15b ) 3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazol-3-ium iodide**

Chemical Formula:  $C_{25}H_{35}IN_2$

Molecular Weight:  $490.47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, **(15a)** 3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.13 mmol) and KI (582 mg, 3.39 mmol) were reacted to yield the desired product **15b** (543 mg, 1.10 mmol) of 98 %. Eluent System: DCM/MeOH: 97.5/2.5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  10.09 (s, 1H), 8.09 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 1H), 8.05 – 7.95 (m, 2H), 7.73 – 7.48 (m, 6H), 4.71 (t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H), 2.06 (p,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H), 1.26 (s, 18H), 0.94 – 0.83 (t, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  13.92, 22.47, 26.11, 29.13, 29.25, 29.35, 29.41, 29.43, 30.13, 31.70, 50.72, 120.58, 123.25, 124.06, 124.76, 125.18, 127.42, 127.50, 128.70, 128.73, 130.34, 131.48, 133.98, 136.84.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3054 (C-H aromatic), 2929 and 2856 (C-H aliphatic), 1422 (C=C aromatic). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 283 nm (8100), 230 nm (25300). Elemental analysis for  $C_{25}H_{35}IN_{2.0.3}H_2O$ , Calcd: C, 60.55; H, 7.24; N, 5.65 %. Found: C, 60.56; H, 7.23; N, 5.55 %.

**( 15c ) 3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (V)**

Chemical Formula:  $C_{25}H_{35}F_6N_2P$

Molecular Weight:  $508.53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

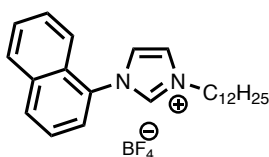
Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, **(15a)** 3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.13 mmol) and  $\text{NaPF}_6$  (569 mg, 3.39 mmol) were reacted to yield the desired product **15c** (552 mg, 1.08 mmol) of 96 %. Eluent System: DCM/MeOH: 97.5/2.5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  8.71 (s, 1H), 8.10 – 7.96 (m, 2H), 7.70 – 7.44 (m, 7H), 4.35 (t,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H), 1.95 (q,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H), 1.25 (s, 18H), 0.87 (t,



3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  14.05, 22.63, 26.22, 28.91, 29.28, 29.35, 29.47, 29.57, 29.81, 31.86, 50.63, 120.54, 122.91, 124.47, 124.61, 125.22, 127.63, 127.65, 128.70, 128.89, 130.46, 131.65, 134.05, 135.92.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3163 (C-H aromatic), 2919 and 2852 (C-H aliphatic), 1514 (C=C aromatic), 820 ( $\text{PF}_6^-$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 283 nm (7100), 229 nm (27300). Elemental analysis for  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}\cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ , Calcd: C, 58.84; H, 6.95; N, 5.49 %. Found: C, 58.83; H, 7.07; N, 5.54 %.

( **15d** ) (3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate

---

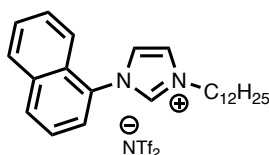


Chemical Formula:  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{N}_2$

Molecular Weight:  $450.37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, (**15a**) 3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.13 mmol) and  $\text{NaBF}_4$  (372 mg, 3.39 mmol) were reacted to yield the desired product **15d** (463 mg, 1.03 mmol) of 91 %. Eluent System: DCM/MeOH: 97.5/2.5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  9.05 (s, 1H), 8.11 – 7.98 (m, 2H), 7.77 (dd,  $J = 7.4, 1.2 \text{ Hz}$ , 1H), 7.67 – 7.57 (m, 4H), 7.52 – 7.46 (m, 2H), 4.45 (t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H), 1.98 (q,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H), 1.26 (s, 18H), 0.87 (t, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  14.00, 22.58, 26.18, 28.91, 29.24, 29.33, 29.44, 29.53, 29.54, 29.98, 31.81, 50.50, 120.54, 123.04, 124.38, 124.57, 125.19, 127.51, 127.56, 128.68, 128.73, 130.54 (quaternary C), 131.47, 134.01, 136.46.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3055 (C-H aromatic), 2929 and 2857 (C-H aliphatic), 1422 (C=C aromatic), 1053 ( $\text{BF}_4^-$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 283 nm (7100), 229 nm (26700). Elemental analysis for  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{N}_2$ , Calcd: C, 66.67; H, 7.83; N, 6.22 %. Found: C, 66.50; H, 7.98; N, 6.28 %.

( **15e** ) 3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazol-3-ium  
bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide

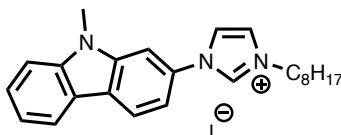


Chemical Formula:  $C_{27}H_{35}F_6N_3O_4S_2$

Molecular Weight: 643.70 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathese procedure, (**15a**) 3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.12 mmol) and  $LiN(SO_2CF_3)_2$  (1000 mg, 3.50 mmol) were reacted to yield the desired product **15e** (681 mg, 1.06 mmol) of 95 %. Eluent System: DCM/MeOH. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  8.94 (s, 1H), 8.10 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 8.03 – 7.97 (m, 1H), 7.70 (dd,  $J = 7.4, 1.3$  Hz, 1H), 7.67 – 7.56 (m, 4H), 7.53 (t,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.48 – 7.43 (m, 1H), 4.40 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 2.00 (p,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.26 (s, 18H), 0.87 (t, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  13.92, 22.47, 26.11, 29.13, 29.25, 29.35, 29.41, 29.43, 30.13, 31.70, 50.72, 120.58, 123.25, 124.06, 124.76, 125.18, 127.42, 127.50, 128.70, 128.73, 130.34, 131.48, 133.98, 136.84.  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3054 (C-H aromatic), 2929 and 2856 (C-H aliphatic), 1422 (C=C aromatic). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) = 283 nm (8100), 230 nm (25300). Elemental analysis for  $C_{25}H_{35}IN_{2.0.3}H_2O$ , Caclcd: C, 60.55; H, 7.24; N, 5.65 %. Found: C, 60.56; H, 7.23; N, 5.55 %.

( **07b** ) 1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium iodide



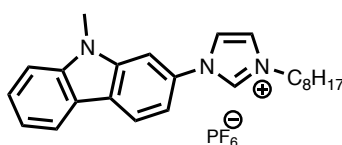
Chemical Formula:  $C_{24}H_{30}IN_3$

Molecular Weight: 487.43 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure with (**07a**) 1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.14 mmol) and KI (567 mg, 3.42 mmol) were reacted to yield the desired product **07b** (515 mg, 1.06 mmol) of 92 %. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 10.51 (s, 1H), 8.47 (d,  $J=2.3$ ,

1H), 8.21 (dt,  $J=7.8, 1.0$ , 1H), 7.76 (dt,  $J=6.2, 2.4$ , 2H), 7.53 (ddd,  $J=8.3, 7.1, 1.1$ , 1H), 7.45 (t,  $J=1.8$ , 1H), 7.43 – 7.35 (m, 2H), 7.31 – 7.20 (m, 1H), 4.48 (t,  $J=7.5$ , 2H), 3.76 (s, 3H), 1.96 (q,  $J=7.4$ , 2H), 1.30 (d,  $J=29.9$ , 10H), 0.87 (t,  $J=6.6$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  141.37, 140.28, 134.24, 126.84, 125.79, 122.84, 122.59, 121.65, 121.37, 121.19, 119.47, 118.51, 113.78, 109.30, 108.78, 50.21, 31.49, 30.18, 29.28, 28.85, 28.79, 26.08, 22.38, 13.86.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3049 (C-H aromatic), 2923 and 2853 (C-H aliphatic), 1556 (C=C aromatic). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ) = 352 nm (3300), 335 nm (4200), 281 nm (31500), 239 nm (41700). Elemental analysis for  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{IN}_3$ , Calcd: C, 59.14; H, 6.20; N, 8.62 %. Found: C, 59.20; H, 6.25; N, 8.37 %.

**( 07c )** (1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (V)

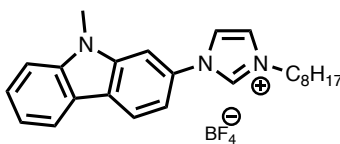


Chemical Formula:  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_3\text{P}$

Molecular Weight: 505.49 g.mol $^{-1}$

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, **(07a)** 1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.14 mmol) and  $\text{NaPF}_6$  (574 mg, 3.42 mmol) were reacted to yield the desired product **07c** (394 mg, 0.78 mmol) of 68 %. Eluent System: DCM/MeOH.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  = 8.73 (d,  $J=1.8$ , 1H), 7.97 (d,  $J=2.1$ , 2H), 7.49 (d,  $J=1.9$ , 1H), 7.41 (t,  $J=7.7$ , 1H), 7.33 (s, 1H), 7.29 (d,  $J=2.2$ , 1H), 7.20 (d,  $J=8.2$ , 1H), 7.11 (t,  $J=7.8$ , 2H), 4.17 (t,  $J=7.6$ , 2H), 3.49 (s, 3H), 1.86 (t,  $J=7.3$ , 2H), 1.45 – 1.09 (m, 11H), 0.85 (t,  $J=6.4$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  141.45, 140.42, 133.20, 133.20, 126.94, 125.82, 122.88, 122.53, 121.67, 121.57, 120.65, 119.59, 118.43, 113.39, 109.33, 108.86, 50.30, 31.60, 29.91, 28.94, 28.81, 28.79, 26.16, 22.50, 13.97.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3055 (C-H aromatic), 1423 (C=C aromatic), 847 ( $\text{PF}_6^-$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ) = 350 nm (2700), 335 nm (3800), 280 nm (28700), 239 nm (29100). Elemental analysis for  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_3\text{P}$ , Calcd: C, 57.03; H, 5.98; N, 8.31 %. Found: C, 57.02; H, 5.94; N, 8.37 %.

( **07d** ) 1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium  
tetrafluoroborate

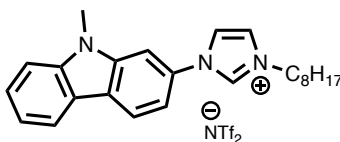


Chemical Formula: C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>

Molecular Weight: 447.33 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathese procedure, (**07a**) 1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.14 mmol) and NaBF<sub>4</sub> (375 mg, 3.42 mmol) were reacted to yield the desired product **07d** (499 mg, 1.12 mg) of 98 %. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ = 9.11 (s, 1H), 8.11 (d, *J*=2.3, 1H), 8.06 (dt, *J*=7.8, 1.0, 1H), 7.62 (t, *J*=1.9, 1H), 7.52 – 7.41 (m, 2H), 7.38 (t, *J*=1.8, 1H), 7.31 – 7.13 (m, 3H), 4.24 (t, *J*=7.5, 2H), 3.60 (s, 3H), 1.88 (dt, *J*=14.9, 8.8, 2H), 1.41 – 1.14 (m, 10H), 0.85 (t, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ 141.44, 140.37, 133.59, 126.87, 125.93, 122.59, 122.65, 121.65, 121.55, 120.79, 119.53, 118.38, 113.28, 109.32, 108.80, 50.21, 31.60, 30.06, 28.95, 28.84, 28.81, 26.17, 22.49, 13.96.  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  3053 (C-H aromatic), 2924 and 2856 (CH aliphatic), 1560 (C=C aromatic), 1024 (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) = 350 nm (2700), 334 nm (3700), 278 nm (29500), 239 nm (29200). Elemental analysis for C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, Calcd: C, 64.44; H, 6.76; N, 9.39 %. Found: C, 64.41; H, 6.87; N, 8.91 %.

( **07e** ) 1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium  
bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide



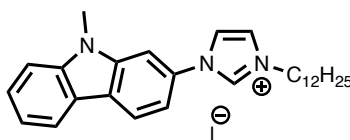
Chemical Formula: C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

Molecular Weight: 640.66 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general metathese exchange procedure, (**07a**) 1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.14 mmol) and LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (981

mg, 3.42 mmol) were reacted to yield the desired product (704 mg, 1.10 mmol) of 96 %. Eluent System: DCM/MeOH 95/5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 9.08 (s, 1H), 8.19 (d,  $J=2.3$ , 1H), 8.13 (d,  $J=7.8$ , 1H), 7.68 – 7.38 (m, 6H), 7.30 (d,  $J=7.2$ , 1H), 4.31 (t,  $J=7.6$ , 2H), 3.83 (s, 3H), 1.94 (p, 2H), 1.32 (d,  $J=25.4$ , 10H), 0.88 (t,  $J=6.6$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  141.71, 140.82, 133.48, 127.15, 125.93, 123.22, 122.75, 122.14, 121.74, 120.82, 119.91, 119.82, 118.97, 113.78, 109.64, 109.01, 50.45, 31.57, 30.05, 29.08, 28.89, 28.77, 26.10, 22.47, 13.93.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3082 (C-H aromatic), 2933 and 2859 (C-H aliphatic), 1553 (C=C aromatic), 1354 and 1134 ( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ) = 350 nm (2800), 335 nm (4000), 280 nm (28700), 239 nm (29500). Elemental analysis for  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ , Calcd: C, 48.74; H, 4.72; N, 8.75 %. Found: C, 48.58; H, 4.74; N, 8.64 %.

( **17b** ) 3-dodecyl-1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-1H-imidazol-3-ium iodide

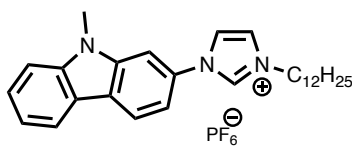


Chemical Formula:  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{IN}_3$

Molecular Weight: 543.54 g.mol $^{-1}$

Protocol: Following the general ionic metathese procedure, (**17a**) 3-dodecyl-1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.01 mmol) and KI (501 mg, 3.02 mmol) were reacted to yield the desired product **17b** (532 mg, 0.98 mmol) of 97 %. Eluent System: DCM/MeOH 95/5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 10.66 (s, 1H), 8.50 (d,  $J=2.3$ , 1H), 8.23 (d,  $J=7.8$ , 1H), 7.86 (dd,  $J=8.8$ , 2.4, 1H), 7.67 (t,  $J=1.8$ , 1H), 7.63 – 7.38 (m, 5H), 4.57 (t,  $J=7.4$ , 2H), 3.87 (s, 3H), 2.02 (dt,  $J=14.9$ , 7.4, 2H), 1.26 (s, 18H), 0.88 (t,  $J=6.4$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 141.51, 140.45, 134.49, 126.96, 125.90, 123.00, 122.54, 121.77, 121.40, 121.31, 119.64, 118.73, 113.90, 109.45, 108.85, 50.36, 31.78, 30.26, 29.49, 29.48, 29.42, 29.35, 29.30, 29.20, 28.95, 26.19, 22.55, 13.98.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3040 (C-H aromatic), 2919 and 2851 (C-H aliphatic), 1559 (C=C aromatic). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ) = 352 nm (3700), 336 nm (4500), 281 nm (32200), 239 nm (42900). Elemental analysis for  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{IN}_3$ , Calcd: C, 61.87; H, 7.05; N, 7.73 %. Found: C, 61.93; H, 7.12; N, 7.66 %.

( **17c** ) 3-dodecyl-1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-1H-imidazol-3-ium  
hexafluorophosphate (V)

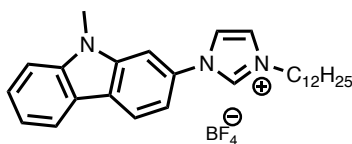


Chemical Formula:  $C_{28}H_{38}F_6N_3P$

Molecular Weight:  $561.60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, (**17a**) 3-dodecyl-1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.01 mmol) and  $\text{NaPF}_6$  (509 mg, 3.03 mmol) were reacted to yield the desired product **17c** (536 mg, 0.95 mmol) of 94 %. Eluent System: DCM/MeOH 95/5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 8.74 (s, 1H), 8.02 – 7.90 (m, 2H), 7.49 (t,  $J=1.9$ , 1H), 7.43 (ddd,  $J=8.3$ , 7.1, 1.2, 1H), 7.33 (t,  $J=1.8$ , 1H), 7.31 – 7.18 (m, 2H), 7.17 – 7.08 (m, 2H), 4.17 (t,  $J=7.6$ , 2H), 3.50 (s, 3H), 1.86 (p, 2H), 1.23 (s, 18H), 0.86 (t, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 141.65, 140.71, 133.86, 127.10, 125.97, 123.13, 122.54, 121.84, 121.73, 120.81, 119.81, 118.81, 113.58, 109.60, 108.94, 50.44, 30.04, 29.59, 29.49, 29.35, 29.30, 28.99, 28.93, 26.23, 22.65, 14.06.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3053 (C-H aromatic), 2922 and 2853 (C-H aliphatic), 1560 (C=C aromatic), 816 ( $\text{PF}_6^-$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 350 nm (2200), 334 nm (3200), 280 nm (28600), 238 nm (29300). Elemental analysis for  $C_{28}H_{38}F_6N_3P$ , Calcd: C, 59.88; H, 6.82; N, 7.48 %. Found: C, 59.83; H, 6.96; N, 7.45 %.

( **17d** ) 3-dodecyl-1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-1H-imidazol-3-ium  
tetrafluoroborate

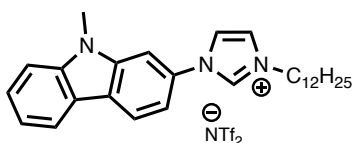


Chemical Formula:  $C_{28}H_{38}BF_4N_3$

Molecular Weight: 503.44 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, (**17a**) 3-dodecyl-1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.01 mmol) and NaBF<sub>4</sub> (333 mg, 3.03 mmol) were reacted to yield the desired product **17d** (498 mg, 0.99 mmol) of 98 %. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-d)  $\delta$  = 9.15 (s, 1H), 8.15 (d, J=2.3, 1H), 8.09 (d, J=7.8, 1H), 7.62 (t, J=1.8, 1H), 7.55 – 7.45 (m, 2H), 7.43 – 7.16 (m, 4H), 4.27 (t, J=7.5, 2H), 3.66 (s, 3H), 1.96 – 1.83 (m, 2H), 1.24 (s, 18H), 0.88 (t, J=6.6, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform- d)  $\delta$  = 141.52, 140.49, 133.78, 126.94, 125.99, 122.99, 122.59, 121.73, 121.60, 120.90, 119.65, 118.54, 113.41, 109.42, 108.82, 50.29, 31.85, 30.10, 29.57, 29.56, 29.49, 29.37, 29.28, 28.96, 28.91, 26.24, 22.62, 10.04.  $\nu_{max}/cm^{-1}$  3164 (C-H aromatic), 2919 and 2852 (CH aliphatic), 1589 (C=C aromatic), 1056 (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) = 351 nm (2500), 334 nm (3500), 279 nm (29600), 239 nm (29700). Elemental analysis for C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, Caclcd: C, 66.80; H, 7.61; N, 8.35 %. Found: C, 66.65; H, 7.78; N, 8.39 %.

( **17e** ) 3-dodecyl-1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-1H-imidazol-3-ium  
bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide



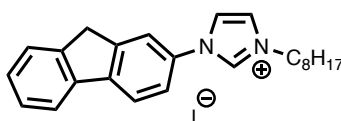
Chemical Formula:  $C_{30}H_{38}F_6N_4S_2$

Molecular Weight: 696.77 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, (**17a**) 3-dodecyl-1-(9-methyl-9H-carbazol-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.01 mmol) and LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (870 mg,

3.03 mmol) were reacted to yield **17e** (677 mg, 0.97 mmol) of 97 %. Eluen System: DCM/MeOH 95/5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 8.98 (d,  $J=1.3$ , 1H), 8.13 (d,  $J=2.3$ , 1H), 8.09 (dd,  $J=7.9$ , 1.0, 1H), 7.61 (q,  $J=1.4$ , 1H), 7.53 – 7.46 (m, 2H), 7.43 (t,  $J=1.8$ , 1H), 7.37 (dd,  $J=8.4$ , 0.9, 2H), 7.29 – 7.19 (m, 1H), 4.25 (t,  $J=7.6$ , 2H), 3.74 (s, 3H), 1.99 – 1.83 (m, 2H), 1.25 (s, 18H), 0.87 (t,  $J=6.5$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform- *d*)  $\delta$  = 141.73, 140.84, 133.51, 127.16, 125.95, 123.25, 122.74, 122.16, 121.76, 120.84, 119.92, 119.84, 118.98, 113.79, 109.66, 109.02, 50.47, 31.84, 30.07, 29.54, 29.43, 29.29, 29.27, 29.10, 29.86, 26.15, 22.61, 14.02.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3055 (C-H aromatic), 2930 and 2857 (C-H aliphatic), 1423 (C=C aromatic), 1350 and 1197 (( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ ) $_2\text{N}^-$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ) = 351 nm (3000), 337 nm (4000), 281 nm (28100), 238 nm (28900). Elemental analysis for  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ , Calcd: C, 51.71; H, 5.50; N, 8.04 %. Found: C, 51.97; H, 5.60; N, 8.21 %.

( **06b** ) 1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium iodide



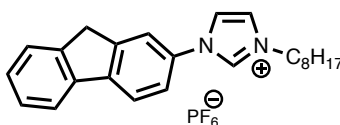
Chemical Formula:  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{IN}_2$

Molecular Weight: 472.41 g.mol $^{-1}$

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, (**06a**) 1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.18 mmol) and KI (593 mg, 3.53 mmol) were reacted to yield the desired product **06b** (547 mg, 1.16 mmol) of 98 %. Eluent System: DCM/MeOH 95/5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 10.62 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.89 (d,  $J=8.2$ , 1H), 7.77 (ddd,  $J=10.7$ , 8.0, 2.0, 2H), 7.69 (t,  $J=1.9$ , 1H), 7.60 – 7.52 (m, 1H), 7.49 (t,  $J=1.8$ , 1H), 7.46 – 7.33 (m, 2H), 4.55 (t,  $J=7.4$ , 2H), 3.99 (s, 2H), 1.99 (p,  $J=7.5$ , 2H), 1.46 – 1.21 (m, 10H), 0.86 (t, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform- *d*)  $\delta$  = 145.19, 143.43, 143.40, 139.37, 134.55, 132.33, 127.75, 126.95, 124.99, 123.10, 121.13, 120.96, 120.57, 120.36, 118.74, 50.41, 36.82, 31.46, 30.15, 28.82, 28.77, 26.05, 22.35, 13.83.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3067 (C-H aromatic), 2923 and 2854 (C-H aliphatic), 1556 (C=C aromatic). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ) = 363 nm (1000), 303 nm (21400), 281 nm (23800), 228 nm (21100). Elemental analysis for  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{IN}_2$ , Calcd: C, 61.02; H, 6.19; N, 5.93 %. Found: C, 60.99; H, 6.25; N, 5.74 %.



( **06c** ) 1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate  
(V)

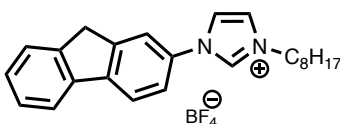


Chemical Formula:  $C_{24}H_{29}F_6N_2P$

Molecular Weight: 490.47 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, (**06a**) 1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.18 mmol) and NaPF<sub>6</sub> (593 mg, 3.53 mmol) were reacted to yield the desired product **06c** (598 mg, 1.17 mmol) of 99 %. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 8.91 (s, 1H), 7.79 (d, *J*=8.2, 1H), 7.75 – 7.68 (m, 2H), 7.57 (t, *J*=1.9, 1H), 7.55 – 7.44 (m, 2H), 7.42 (t, *J*=1.9, 1H), 7.37 (ddd, *J*=7.3, 5.0, 1.5, 2H), 4.26 (t, *J*=7.5, 2H), 3.88 (s, 2H), 2.00 – 1.78 (m, 2H), 1.40 – 1.14 (m, 10H), 0.85 (t, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 146.20, 144.57, 144.26, 140.00, 134.13, 133.04, 128.51, 127.58, 125.66, 123.39, 122.36, 121.65, 121.40, 121.01, 119.58, 51.20, 37.41, 32.05, 30.38, 29.37, 29.25, 26.60, 22.97, 14.19.  $\nu_{max}/cm^{-1}$  3051 (CH aromatic), 2926 and 2859 (CH aliphatic), 1553 (C=C aromatic), 820 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) = 304 nm (19100), 281 nm (21400), 228 nm (11500). Elemental analysis for C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P, Calcd: C, 58.77; H, 5.96; N, 5.71 %. Found: C, 58.58; H, 5.95; N, 5.74 %.

( **06d** ) (1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate



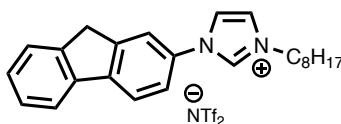
Chemical Formula:  $C_{24}H_{29}BF_4N_2$

Molecular Weight: 432.31 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, (**06a**) (1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.18 mmol) and NaBF<sub>4</sub> (387 mg, 3.53 mmol) were reacted to yield the desired product **06d** (363 mg, 0.84 mmol) of 71 %. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 9.16 (s, 1H), 7.90 (d, *J*=8.2, 1H), 7.84

– 7.75 (m, 2H), 7.64 (t,  $J=1.9$ , 1H), 7.61 – 7.50 (m, 2H), 7.46 (t,  $J=1.8$ , 1H), 7.41 (ddd,  $J=6.5$ , 5.2, 1.5, 2H), 4.42 – 4.22 (m, 2H), 3.99 (s, 2H), 1.94 (p,  $J=7.6$ , 2H), 1.47 – 1.16 (m, 10H), 0.87 (t, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-  $d$ )  $\delta$  = 145.44, 143.56, 139.51, 133.94, 132.61, 1227.85, 127.08, 125.10, 123.07, 121.41, 121.03, 120.45, 120.41, 118.59, 50.45, 36.85, 31.62, 30.07, 28.95, 28.86, 26.18, 22.50, 13.96.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3042 (C-H aromatic), 2926 and 2856 (C-H aliphatic), 1558 (C=C aromatic), 1030 ( $\text{BF}_4^-$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$   $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 304 nm (19300), 281 nm (21900), 227 nm (9300). Elemental analysis for  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{N}_2$ , Calcd: C, 66.68; H, 6.76; N, 6.48 %. Found: C, 66.47; H, 6.71; N, 6.51 %.

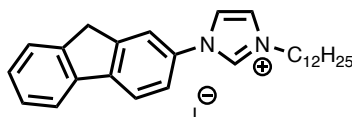
**( 06e ) 1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium  
bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide**



Chemical Formula:  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$

Molecular Weight:  $625.65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

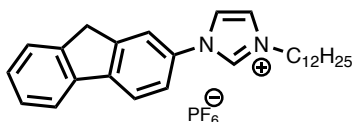
Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, **(06a)** 1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.18 mmol) and  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (1013 mg, 3.53 mmol) were reacted to yield the desired product **06e** (716 mg, 1.15 mmol) of 97 %. Eluent System: DCM/MeOH 95/5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  = 9.18 (s, 1H), 7.90 (d,  $J=8.2$ , 1H), 7.85 – 7.75 (m, 2H), 7.63 (t,  $J=1.9$ , 1H), 7.61 – 7.51 (m, 2H), 7.46 (t,  $J=1.8$ , 1H), 7.41 (ddd,  $J=7.4$ , 5.1, 1.5, 2H), 4.41 – 4.20 (m, 2H), 3.99 (s, 2H), 1.94 (p,  $J=7.9$ , 2H), 1.47 – 1.17 (m, 10H), 0.87 (t, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-  $d$ )  $\delta$  = 145.61, 143.96, 143.65, 139.54, 133.68, 132.49, 128.01, 127.14, 125.18, 123.12, 121.79, 121.17, 120.67, 120.52, 118.82, 119.85, 50.60, 36.84, 31.54, 30.01, 28.86, 28.75, 26.07, 22.46, 13.91.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3024 (C-H aromatic), 2931 and 2861 (C-H aliphatic), 1548 (C=C aromatic), 1343 and 1130 ( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$   $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 303 nm (19700), 281 nm (21500), 227 nm (10400). Elemental analysis for  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ , Calcd: C, 49.91; H, 4.67; N, 6.72 %. Found: C, 49.95; H, 4.77; N, 6.71 %.

**( 16b ) 3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium iodide**

Chemical Formula:  $C_{28}H_{37}IN_2$

Molecular Weight:  $528.52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using **(16a)** 3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.04 mmol) and KI (513 mg, 3.12 mmol) provided the desired compound **16b** (346 mg, 0.66 mmol) with 63 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 10.82 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.94 (d,  $J=8.22$ , 1H), 7.83 (d,  $J=6.57$ , 1H), 7.74 (dd,  $J=2.19$ , 8.25, 1H), 7.56 – 7.62 (m, 2H), 7.37 – 4.46 (m, 3H), 4.60 (t,  $J=7.41$ , 2H), 4.04 (s, 2H), 2.03 (q,  $J=7.41$ , 2H), 1.26 – 1.40 (m, 18H), 0.89 (t,  $J=6.57$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 145.32, 143.61, 143.50, 139.46, 134.74, 132.40, 127.87, 127.05, 125.10, 123.03, 121.11, 121.06, 120.68, 120.46, 118.87, 50.55, 36.93, 31.75, 30.23, 29.47, 29.46, 29.40, 29.28, 29.18, 28.93, 26.15, 22.53, 13.96.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3069 (C-H aromatic), 2930 and 2854 (C-H aliphatic), 1558 (C=C aromatic). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 304 nm (20400), 282 nm (22500), 230 nm (19300). Elemental analysis for  $C_{28}H_{37}IN_2$ , Calcd: C, 63.63; H, 7.06; N, 5.30 %. Found: C, 63.64; H, 7.09; N, 5.14 %.

**( 16c ) 3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (V)**

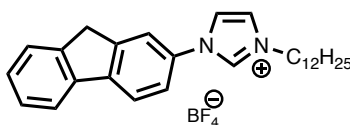
Chemical Formula:  $C_{28}H_{37}F_6N_2P$

Molecular Weight:  $546.58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, **(16a)** 3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.04 mmol) and  $\text{NaPF}_6$  (523 mg, 3.13 mmol) were reacted to yield the desired product **16c** (559 mg, 1.02 mmol) of 98 %. Eluent System: DCM/MeOH 95/5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 8.86 (s, 1H), 7.76 (d,  $J=8.2$ , 1H), 7.70

(d,  $J=6.5$ , 2H), 7.59 – 7.54 (m, 1H), 7.47 (t,  $J=7.4$ , 2H), 7.41 (s, 1H), 7.39 – 7.30 (m, 2H), 4.24 (t,  $J=7.5$ , 2H), 3.85 (s, 2H), 1.89 (t,  $J=7.3$ , 2H), 1.23 (d,  $J=3.2$ , 18H), 0.87 (t,  $J=6.6$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-  $d$ )  $\delta$  = 145.47, 143.71, 143.57, 139.47, 133.50, 132.53, 127.93, 127.10, 125.11, 123.00, 121.53, 121.01, 120.53, 120.47, 118.78, 50.54, 36.79, 31.86, 29.91, 29.57, 29.48, 29.33, 29.28, 28.91, 26.21, 22.62, 14.04.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3166 (C-H aromatic), 2919 and 2851 (C-H aliphatic), 1550 (C=C aromatic), 828 ( $\text{PF}_6^-$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 304 nm (18700), 281 nm (20600), 229 nm (10300). Elemental analysis for  $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}\cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ , Calcd: C, 61.33; H, 6.84; N, 5.11 %. Found: C, 61.30; H, 6.94; N, 5.19 %.

( **16d** ) 3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate

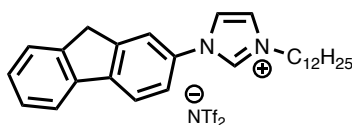


Chemical Formula:  $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{N}_2$

Molecular Weight: 488.42  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using (**16a**) 3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.04 mmol) and  $\text{NaBF}_4$  (342 mg, 3.12 mmol) provided the desired compound **16d** (472 mg, 0.97 mmol) with 93 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  = 9.19 (s, 1H), 7.82 – 7.69 (m, 3H), 7.64 (t,  $J=1.9$ , 1H), 7.56 – 7.47 (m, 2H), 7.44 (t,  $J=1.8$ , 1H), 7.41 – 7.30 (m, 2H), 4.29 (t,  $J=7.5$ , 2H), 3.88 (s, 2H), 1.89 (p,  $J=7.2$ , 2H), 1.27 (dd,  $J=22.8$ , 4.3, 18H), 0.94 – 0.80 (m, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-  $d$ )  $\delta$  = 145.48, 143.61, 143.59, 139.53, 134.03, 132.61, 127.89, 127.08, 125.13, 123.01, 121.39, 121.05, 120.47, 118.65, 50.48, 36.87, 31.85, 30.08, 29.57, 29.55, 29.49, 29.35, 29.27, 28.95, 26.22, 22.62, 14.04.  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  3154 (C-H aromatic), 2924 and 2854 (C-H aliphatic), 1558 (C=C aromatic), 1067 ( $\text{BF}_4^-$ ). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 304 nm (18800), 280 nm (21500), 229 nm (10200). Elemental analysis for  $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{N}_2$ , Calcd: C, 68.86; H, 7.64; N, 5.74 %. Found: C, 68.67; H, 7.77; N, 5.82 %.

( **16e** ) 3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium  
bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide

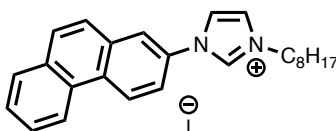


Chemical Formula:  $C_{30}H_{37}F_6N_3O_4S_2$

Molecular Weight: 681.74 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using (**16a**) 3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (500 mg, 1.04 mmol) and LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (895.69 mg, 3.12 mmol) provided the expected compound **16e** (581 mg, 0.85 mmol) with 82 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ = 9,26 (s, 1H), 7.94 (d, *J*=8.22, 1H), 7.84 (dd, *J*=1.65, 9.87, 2H), 7.53 – 7.62 (m, 3H), 7.39 – 7.48 (m, 3H), 4.37 (t, *J*=7.68, 2H), 4.04 (s, 2H), 1.98 (q, *J*= 7.95, 2H), 1.27 – 1.38 (m, 18H), 0.88 (t, *J*= 6.33 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform- *d*) δ = 145.67, 144.06, 143.69, 139.56, 133.81, 132.50, 128.07, 127.18, 125.24, 123.07, 121.80, 121.21, 120.72, 120.57, 118.90, 119.87, 50.66, 36.88, 31.85, 30.05, 29.54, 29.42, 29.27, 28.85, 26.13, 22.62, 14.03.  $\nu_{max}/cm^{-1}$  3139 (C-H aromatic), 2922 and 2855 (C-H aliphatic), 1464 (C=C aromatic), 1349 and 1121 ((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  (ε L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) = 304 nm (19900), 281 nm (21800), 227 nm (13200). Elemental analysis for C<sub>30</sub>H<sub>37</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Calcd: C, 52.85; H, 5.47; N, 6.16 %. Found: C, 53.01; H, 5.50; N, 6.37 %.

( **08b** ) 3-octyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium iodide



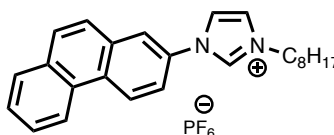
Chemical Formula: C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>IN<sub>2</sub>

Molecular Weight: 484,43 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, (**4**) 3-octyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.46 mmol) and KI (304 mg, 1.83 mmol) were reacted to provide the expected compound **08b** (169 mg, 0.35 mmol) with 76 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. Precipitated with DCM/Et<sub>2</sub>O. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 10.66

(s, 1H), 8.69 (d,  $J=8.9$ , 1H), 8.52 – 8.44 (m, 1H), 8.35 (d,  $J=2.5$ , 1H), 7.93 (dd,  $J=8.9$ , 2.6, 1H), 7.86 – 7.67 (m, 4H), 7.58 (tt,  $J=7.1$ , 5.4, 2H), 7.38 (s, 1H), 4.41 (t,  $J=7.5$ , 2H), 1.93 – 1.84 (m, 2H), 1.32 – 1.15 (m, 10H), 0.79 (t, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  = 134.42, 131.50, 131.36, 130.87, 129.90, 128.32, 128.23, 127.81, 126.80, 126.46, 125.22, 124.54, 121.89, 121.65, 119.90, 119.57, 118.08, 49.76, 30.64, 29.23, 28.00, 27.94, 25.24, 21.56, 13.04. Elemental analysis for  $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_2$ , Calcd: C, 61.99; H, 6.03; N, 5.78 %. Found: C, 61.57; H, 5.98; N, 5.78 %.

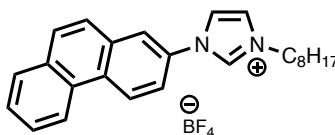
( **08c** ) 3-octyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium  
hexafluorophosphate(V)



Chemical Formula:  $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$

Molecular Weight: 681.74  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

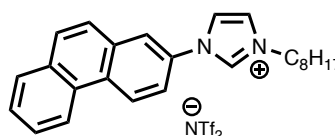
Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using (**08a**) 3-octyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.46 mmol) and  $\text{NaPF}_6$  (307 mg, 1.83 mmol) provided the expected compound **08c** (229 mg, 0.46 mmol) with 100 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. Precipitated with DCM/ $\text{Et}_2\text{O}$ .  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  = 8.97 (s, 1H), 8.61 (d,  $J=8.9$ , 1H), 8.49 – 8.38 (m, 1H), 7.99 (d,  $J=2.6$ , 1H), 7.81 (dd,  $J=6.0$ , 3.3, 1H), 7.69 (q,  $J=8.9$ , 2H), 7.65 – 7.56 (m, 4H), 7.38 (t,  $J=1.8$ , 1H), 4.23 (t,  $J=7.6$ , 2H), 1.86 (p,  $J=7.7$ , 2H), 1.32 – 1.17 (m, 10H), 0.83 (t,  $J=6.9$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  = 134.11, 132.52, 132.36, 131.94, 130.97, 129.40, 128.80, 127.82, 127.44, 126.13, 125.44, 122.90, 122.83, 121.25, 121.15, 118.98, 50.73, 31.65, 30.94, 29.95, 28.97, 28.85, 26.23, 22.57, 14.05. Elemental analysis for  $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$ , Calcd: C, 59.76; H, 5.82; N, 5.54 %. Found: C, 59.28; H, 5.87; N, 5.54 %.

**( 08d ) 3-octyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate**

Chemical Formula:  $C_{25}H_{29}BF_4N_2$

Molecular Weight: 444,32 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, **(08a)** 3-octyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.46 mmol) and NaBF<sub>4</sub> (201 mg, 1.83 mmol) were reacted to provide the expected compound **08d** (202 mg, 0.45 mmol) with 99 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. Precipitated with DCM/Et<sub>2</sub>O. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 9.35 (s, 1H), 8.66 (d, *J*=8.9, 1H), 8.48 (dd, *J*=7.5, 2.1, 1H), 8.08 (d, *J*=2.5, 1H), 7.86 – 7.80 (m, 1H), 7.73 (s, 3H), 7.67 (t, *J*=1.8, 1H), 7.65 – 7.57 (m, 2H), 7.37 (t, *J*=1.7, 1H), 4.27 (t, *J*=7.5, 2H), 1.87 (p, *J*=7.6, 2H), 1.31 – 1.19 (m, 10H), 0.84 (t, *J*=6.9, 3H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 134.73, 132.57, 132.38, 131.98, 130.92, 129.34, 129.21, 128.80, 127.79, 127.43, 126.27, 125.49, 122.86, 122.77, 121.02, 120.96, 118.94, 50.70, 31.66, 30.11, 29.00, 28.90, 26.25, 22.58, 14.05. <sup>11</sup>B NMR (96 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = -0.82. Elemental analysis for C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Caclcd: C, 67.58; H, 6.58; N, 6.30 %. Found: C, 67.68; H, 6.69; N, 6.33 %.

**( 08e ) 3-octyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide**

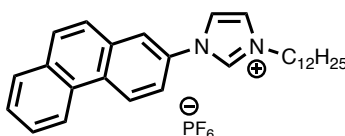
Chemical Formula:  $C_{27}H_{29}F_6N_3O_4S_2$

Molecular Weight: 637.66 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, **(08a)** (3-octyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.46 mmol) and LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (525 mg, 1.83 mmol) were reacted to provide the expected compound **08e** (674 mg, 0.99 mmol) with 100 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. Precipitated with DCM/Et<sub>2</sub>O. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 9.23 (s, 1H), 8.79 (d, *J*=9.0, 1H), 8.61 (dd, *J*=8.3, 1.4, 1H), 8.07 (d, *J*=2.5,

1H), 7.89 (dd,  $J=7.6, 1.7, 1\text{H}$ ), 7.85 – 7.76 (m, 2H), 7.74 (dd,  $J=8.9, 2.6, 1\text{H}$ ), 7.72 – 7.63 (m, 3H), 7.42 (t,  $J=1.8, 1\text{H}$ ), 4.37 – 4.21 (m, 2H), 1.92 (p,  $J=7.6, 2\text{H}$ ), 1.43 – 1.16 (m, 10H), 0.85 (t,  $J=6.8, 3\text{H}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta = 134.47, 132.67, 132.50, 131.94, 131.27, 129.66, 129.29, 128.91, 127.98, 127.58, 126.09, 125.71, 122.97, 122.90, 121.48, 121.31, 119.20, 50.87, 31.62, 30.95, 30.10, 28.96, 28.84, 26.19, 22.56, 14.03, 1.03$ . Elemental analysis for  $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_{22}$ , Calcd: C, 50.86; H, 4.58; N, 6.59 %. Found: C, 50.30; H, 4.60; N, 6.50 %.

( **18c** ) 3-dodecyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium  
hexafluorophosphate(V)



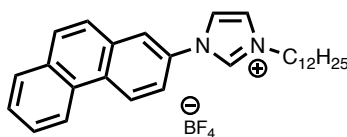
Chemical Formula:  $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$

Molecular Weight:  $637.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Protocol: Following the general ionic exchange procedure, (**18a**) 3-dodecyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.41 mmol) and  $\text{NaPF}_6$  (895.69 mg, 3.12 mmol) were reacted to provide the expected compound **18c** (179 mg, 0.32 mmol) with 79 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. Precipitated with DCM/ $\text{Et}_2\text{O}$ .  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta = 8.96$  (d,  $J=1.9, 1\text{H}$ ), 8.59 (d,  $J=8.9, 1\text{H}$ ), 8.43 (dd,  $J=6.3, 3.4, 1\text{H}$ ), 7.97 (d,  $J=2.5, 1\text{H}$ ), 7.81 (dd,  $J=6.2, 3.2, 1\text{H}$ ), 7.75 – 7.52 (m, 6H), 7.39 (d,  $J=1.9, 1\text{H}$ ), 4.23 (t,  $J=7.5, 2\text{H}$ ), 1.87 (p,  $J=7.4, 6.8, 2\text{H}$ ), 1.31 – 1.19 (m, 18H), 0.87 (t,  $J=6.7, 3\text{H}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta = 134.41, 132.50, 132.34, 131.97, 129.34, 128.79, 127.79, 127.43, 126.17, 125.42, 122.89, 122.83, 121.15, 121.09, 119.02, 50.73, 31.91, 30.02, 29.61, 29.51, 29.35, 28.96, 26.27, 22.69, 14.13$ . Elemental analysis for  $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$ , Calcd: C, 62.36; H, 6.68; N, 5.02 %. Found: C, 62.37; H, 6.63; N, 5.08 %.



( **18d** ) 3-dodecyl-1-(phenanthren-2-yl)-1*H*-imidazol-3-ium  
tetrafluoroborate

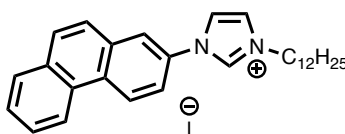


Chemical Formula:  $C_{29}H_{37}BF_4N_2$

Molecular Weight: 500.43 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general procedure, (**18a**) 3-dodecyl-1-(phenanthren-2-yl)-1*H*-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.41 mmol) and NaBF<sub>4</sub> (178 mg, 1.62 mmol) provided the expected compound **18d** (178 mg, 0.36 mmol) with 88 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. Precipitated with DCM/Et<sub>2</sub>O. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 9.26 (s, 1H), 8.54 (d, *J*=8.9, 1H), 8.38 (dd, *J*=6.3, 3.3, 1H), 8.00 (d, *J*=2.4, 1H), 7.83 – 7.73 (m, 1H), 7.72 – 7.59 (m, 4H), 7.59 – 7.51 (m, 2H), 7.36 (s, 1H), 4.20 (t, *J*=7.5, 2H), 1.82 (p, *J*=7.4, 2H), 1.28 – 1.14 (m, 18H), 0.84 (t, *J*=7.0, 3H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ = 134.32, 132.43, 132.25, 131.94, 130.68, 129.15, 129.11, 128.70, 127.68, 127.34, 126.22, 125.31, 122.92, 122.80, 121.05, 120.68, 118.79, 50.57, 31.91, 30.08, 29.61, 29.52, 29.38, 29.34, 28.98, 26.26, 22.69, 14.12. Elemental analysis for C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Calcd: C, 69.60; H, 7.45; N, 5.60 %. Found: C, 69.57; H, 7.52; N, 5.62 %.

( **18b** ) 3-dodecyl-1-(phenanthren-2-yl)-1*H*-imidazol-3-ium iodide



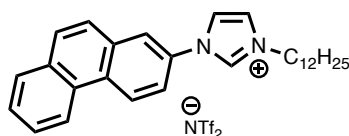
Chemical Formula:  $C_{29}H_{37}IN_2$

Molecular Weight: 540.53 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic exchange procedure, (**18a**) 3-dodecyl-1-(phenanthren-2-yl)-1*H*-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.41 mmol) and KI (269 mg, 1.62 mmol) were reacted to provide the expected compound **18b** (198 mg, 0.37 mmol) with 95 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. Precipitated with DCM/Et<sub>2</sub>O. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 10.70 (s, 1H), 8.72 (d, *J*=8.9, 1H), 8.61 – 8.46 (m, 1H), 8.39 (d, *J*=2.5, 1H), 7.97 (dd, *J*=8.9, 2.5, 1H),

7.92 – 7.80 (m, 3H), 7.75 (d,  $J=8.8$ , 1H), 7.63 (tt,  $J=7.2$ , 5.3, 2H), 7.43 (s, 1H), 4.45 (t,  $J=7.5$ , 2H), 1.93 (p,  $J=7.5$ , 2H), 1.46 – 1.11 (m, 18H), 0.85 (t,  $J=6.9$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 135.43, 132.39, 131.89, 130.91, 129.33, 129.26, 128.83, 127.82, 127.48, 126.25, 125.56, 122.92, 122.69, 120.91, 120.62, 119.10, 50.78, 31.91, 30.26, 29.61, 29.60, 29.51, 29.39, 29.34, 29.03, 26.28, 22.69, 14.13. Elemental analysis for  $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{IN}_2$ , Calcd: C, 64.44; H, 6.90; N, 5.18 %. Found: C, 64.58; H, 6.93; N, 5.25 %.

( **18e** ) 3-dodecyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium  
bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide



Chemical Formula:  $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$

Molecular Weight: 693.76 g.mol $^{-1}$

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure, (**18a**) 3-dodecyl-1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.41 mmol) and  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (465 mg, 1.62 mmol) were reacted to provide the expected compound **18e** (283 mg, 0.41 mmol) with 100 % yield.

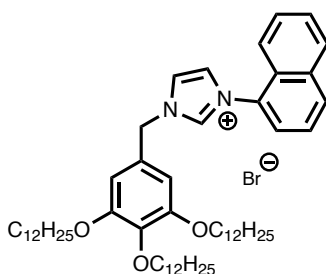
Eluent System: DCM/MeOH 95/5. Precipitated with DCM/Et $_2$ O.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 8.93 (s, 1H), 8.52 (d,  $J=8.8$ , 1H), 8.36 (d,  $J=7.8$ , 1H), 7.82 (s, 1H), 7.66 (d,  $J=7.3$ , 1H), 7.61 – 7.37 (m, 7H), 4.04 (t,  $J=7.5$ , 2H), 1.82 – 1.60 (m, 2H), 1.08 (d,  $J=37.5$ , 18H), 0.67 (t,  $J=6.5$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 133.95, 132.55, 132.39, 131.90, 131.06, 129.47, 129.21, 128.83, 127.89, 127.51, 126.07, 125.57, 123.08, 122.90, 121.52, 121.00, 119.05, 50.75, 31.90, 30.06, 29.58, 29.46, 29.32, 28.89, 26.17, 22.67, 14.11. Elemental analysis for  $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ , Calcd: C, 53.67; H, 5.38; N, 6.06 %. Found: C, 53.56; H, 5.41; N, 5.98 %.

## Mesogenic ionic materials

### General procedure dendrimeric C-N Coupling

A Schleck flask is filled with **22b** and the desired imidazole extended aromatic core (**1** to **4**). The sealed flask was put under dynamic reduce pressure and heated 10 °C above the reagents melting temperature for 48 hours. The resulting mixture was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and concentrated under reduced pressure. That crude mixture was purified by flash chromatography over silica gel with the indicated eluent system to obtain the desired product.

#### ( **23a** ) 3-(naphthalen-1-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide



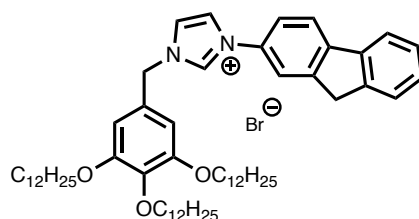
Chemical Formula: C<sub>56</sub>H<sub>89</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Molecular Weight: 918,24 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general dendrimeric C-N Coupling procedure, (**22b**) 5-(bromomethyl)-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene (400 mg, 0.55 mmol) and (118 mg, 0.61 mmol) were reacted to provide the expected compound **23a** (414 mg, 0.45 mmol) with 82 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 10.79 (s, 1H), 8.09 (d, *J*=8.3, 1H), 8.04 – 8.00 (m, 1H), 7.92 – 7.87 (m, 1H), 7.83 (d, *J*=12.4, 1H), 7.66 – 7.61 (m, 1H), 7.56 – 7.52 (m, 2H), 7.42 (q, *J*=1.7, 1H), 6.88 (s, 2H), 6.05 (s, 1H), 5.88 (s, 2H), 4.16 – 3.95 (m, 6H), 1.89 – 1.43 (m, 4H), 1.43 – 1.18 (m, 56H), 0.94 – 0.85 (m, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ = 153.91, 138.47, 134.24, 131.71, 128.98, 128.95, 128.88, 128.82, 127.67, 127.57, 125.49, 124.96, 123.48, 121.88, 120.62, 120.59, 113.14, 108.23, 73.97, 73.50, 69.57, 54.48, 53.78, 31.96, 31.94, 30.36, 30.32, 30.28, 29.78, 29.76, 29.73, 29.72, 29.68, 29.65, 29.55, 29.51, 29.49, 29.43, 29.41, 29.39, 29.30, 26.16, 26.13, 26.08, 22.71, 14.13. Elemental analysis for C<sub>56</sub>H<sub>89</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Calcd: C, 73.25; H, 9.77; N, 3.05 %. Found: C, 73.32; H, 9.92; N, 3.14 %.

( **24a** ) 3-(9H-fluoren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide

---

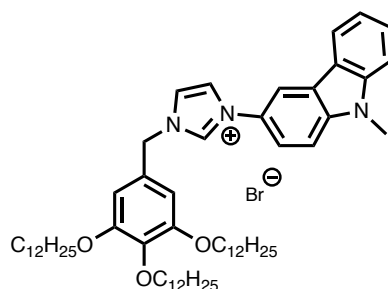


Chemical Formula:  $C_{59}H_{91}BrN_2O_3$

Molecular Weight: 956,29 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general dendrimeric C-N Coupling procedure, (**22b**) 5-(bromomethyl)-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene (400 mg, 0.55 mmol) and 1-(9H-fluoren-2-yl)-1H-imidazole (141 mg, 0.61 mmol) were reacted to provide the expected compound **24a** (400 mg, 0.42 mmol) with 76 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 11.16 (s, 1H), 7.97 (d,  $J=2.0$ , 1H), 7.89 (d,  $J=8.2$ , 1H), 7.83 – 7.78 (m, 1H), 7.71 (dd,  $J=8.2$ , 2.0, 1H), 7.61 – 7.53 (m, 2H), 7.46 – 7.36 (m, 3H), 6.84 (s, 2H), 5.71 (s, 2H), 4.15 – 3.98 (m, 6H), 3.95 (t,  $J=6.6$ , 2H), 1.77 (ddt,  $J=25.1$ , 14.7, 6.6, 6H), 1.55 – 1.42 (m, 6H), 1.27 (d,  $J=2.9$ , 48H), 0.95 – 0.84 (m, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 152.83, 127.06, 126.20, 124.26, 121.12, 120.29, 119.65, 119.57, 119.19, 117.82, 107.04, 72.44, 68.54, 53.18, 36.11, 30.92, 30.91, 29.33, 28.74, 28.73, 28.71, 28.68, 28.65, 28.60, 28.47, 28.40, 28.38, 28.36, 25.14, 25.10, 21.68, 13.10. Elemental analysis for  $C_{59}H_{91}BrN_2O_3$ , Calcd: C, 74.10; H, 9.59; N, 2.93 %. Found: C, 73.96 H, 9.72; N, 3.01 %.

( **25a** ) 3-(9-methyl-9H-carbazol-3-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide

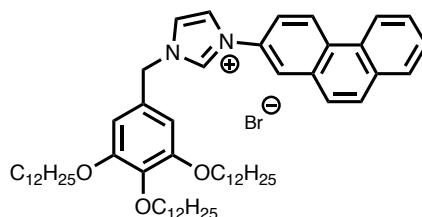


Chemical Formula:  $C_{59}H_{92}BrN_3O_3$

Molecular Weight: 971,31 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general dendrimeric C-N Coupling procedure, (**22b**) 5-(bromomethyl)-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene (400 mg, 0.55 mmol) and (**3**) 2-(1H-imidazol-1-yl)-9-methyl-9H-carbazole (150 mg, 0.61 mmol) were reacted to provide the expected compound **25a** (449 mg, 0.46 mmol) with 84 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 11.16 (s, 1H), 7.97 (d,  $J=2.0$ , 1H), 7.89 (d,  $J=8.2$ , 1H), 7.83 – 7.78 (m, 1H), 7.71 (dd,  $J=8.2$ , 2.0, 1H), 7.61 – 7.53 (m, 2H), 7.46 – 7.36 (m, 3H), 6.84 (s, 2H), 5.71 (s, 2H), 44.01 (t,  $J=6.5$ , 4H), 3.96 (t,  $J=6.6$ , 2H), 1.85 – 1.71 (m, 12H), 1.55 – 1.42 (m, 6H), 1.41 – 1.22 (m, 42H), 0.91 – 0.87 (m, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 152.83, 127.06, 126.20, 124.26, 121.12, 120.29, 119.65, 119.57, 119.19, 117.82, 107.04, 72.44, 68.54, 53.18, 36.11, 30.92, 30.91, 29.33, 28.74, 28.73, 28.71, 28.68, 28.65, 28.60, 28.47, 28.40, 28.38, 28.36, 25.14, 25.10, 21.68, 13.10. Elemental analysis for  $C_{59}H_{92}BrN_3O_3$ , Calcd: C, 72.96; H, 9.55; N, 4.33 %. Found: C, 73.03 H, 10.01; N, 4.27 %.

( **26a** ) 3-(phenanthren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide

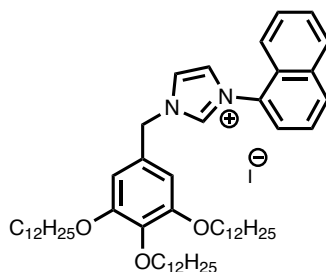


Chemical Formula:  $C_{60}H_{91}BrN_2O_3$

Molecular Weight: 968,30 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general dendrimeric C-N Coupling procedure, (**22b**) 5-(bromomethyl)-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene (400 mg, 0.55 mmol) and (**4**) 1-(phenanthren-2-yl)-1H-imidazole (148 mg, 0.61 mmol) were reacted to provide the expected compound **26a** (394 mg, 0.41 mmol) with 74 % yield. Eluent System: DCM/MeOH 95/5. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 11.42 (s, 1H), 8.83 (d, *J*=8.8, 1H), 8.68 – 8.55 (m, 1H), 8.33 (d, *J*=2.3, 1H), 8.14 – 8.00 (m, 1H), 7.92 (dd, *J*=7.8, 1.6, 1H), 7.86 (d, *J*=8.8, 2H), 7.73 – 7.67 (m, 3H), 7.39 (s, 1H), 6.83 (s, 2H), 5.69 (s, 2H), 4.01 (t, *J*=6.5, 4H), 3.96 (t, *J*=6.6, 2H), 1.85 – 1.71 (m, 12H), 1.55 – 1.42 (m, 6H), 1.41 – 1.22 (m, 42H), 0.91 – 0.87 (m, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ = 153.89, 129.40, 128.84, 127.81, 127.49, 126.25, 125.69, 122.92, 122.16, 120.77, 120.02, 119.11, 108.06, 73.46, 69.57, 54.36, 31.91, 30.33, 29.74, 29.73, 29.71, 29.69, 29.65, 29.60, 29.52, 29.46, 29.40, 29.38, 29.36, 26.13, 26.09, 26.04, 22.67, 14.10. Elemental analysis for C<sub>60</sub>H<sub>91</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Calcd: C, 74.43; H, 9.47; N, 2.89 %. Found: C, 75.01 H, 10.03; N, 3.15 %.

**( 23b )** 3-(naphthalen-1-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium iodide



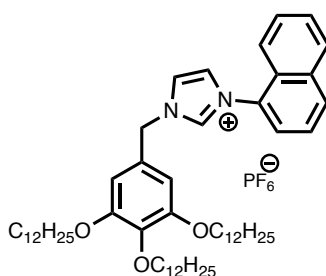
Chemical Formula: C<sub>56</sub>H<sub>89</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Molecular Weight: 965,24 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using (**23a**) 3-(naphthalen-1-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.21 mmol) and KI (105 mg, 0.63 mmol) were reacted to yield the expected product **23b** (197 mg, 0.20 mmol) of 97 %. Eluent System: DCM/MeOH. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 10.23 (s, 1H), 8.11 (d, *J*=8.3, 1H), 8.05 – 8.00 (m, 1H), 7.89 (dd, *J*=7.3, 1.1, 1H), 7.70 – 7.62 (m, 3H), 7.58 – 7.51 (m, 2H), 7.47 (t, *J*=1.6, 1H), 6.85 (s, 2H), 5.78 (s, 2H), 4.04 (t, *J*=6.4, 4H), 3.99 (t, *J*=6.6, 2H), 1.89 – 1.72 (m, 6H), 1.55 – 1.46 (m, 6H), 1.41 – 1.22 (m, 48H), 0.90 (t, *J*=7.0, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 154.01, 139.30, 137.85, 134.24, 131.87, 130.52, 129.01, 128.96, 127.75, 127.62, 126.91, 125.49, 125.10, 123.90, 122.20, 120.58, 108.25, 77.28, 77.02, 76.77, 73.52,

69.65, 54.85, 31.96, 31.95, 30.37, 29.78, 29.76, 29.74, 29.72, 29.69, 29.68, 29.63, 29.49, 29.43, 29.41, 29.39, 26.17, 26.13, 22.71, 14.13. Elemental analysis for  $C_{56}H_{89}IN_2O_3$ , Calcd: C, 69.68; H, 9.29; N, 4.97 %. Found: C, 69.61 H, 9.30; N, 5.00 %.

( **23c** ) 3-(naphthalen-1-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate(V)

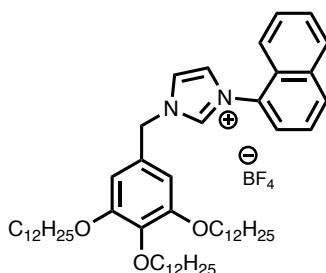


Chemical Formula:  $C_{56}H_{89}F_6N_2O_3P$

Molecular Weight: 983,30 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using (**23a**) 3-(naphthalen-1-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.21 mmol) and NaPF<sub>6</sub> (106 mg, 0.63 mmol) were reacted to yield the expected product **23c** (202 mg, 0.21 mmol) of 98 %. Eluent System: DCM/MeOH. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 9.55 (s, 1H), 8.72 (d, *J*=8.7, 1H), 8.58 – 8.51 (m, 1H), 8.05 (s, 1H), 7.86 (dd, *J*=7.6, 1.7, 1H), 7.75 (dt, *J*=16.0, 8.2, 2H), 7.70 – 7.58 (m, 2H), 7.41 (s, 1H), 6.69 (s, 2H), 5.37 (s, 2H), 3.96 (dt, *J*=13.2, 6.5, 6H), 1.88 – 1.72 (m, 6H), 1.53 – 1.43 (m, 6H), 1.34 – 1.24 (m, 48H), 0.88 (t, *J*=7.0, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.98, 139.16, 134.63, 132.57, 132.41, 132.06, 131.08, 129.46, 129.25, 128.82, 127.83, 127.47, 126.92, 126.12, 125.57, 122.91, 122.77, 121.13, 121.05, 119.11, 107.77, 77.28, 77.02, 76.77, 73.50, 69.40, 54.60, 31.96, 31.94, 30.37, 29.78, 29.76, 29.74, 29.72, 29.69, 29.67, 29.64, 29.55, 29.49, 29.41, 29.39, 26.13, 22.70, 14.12. Elemental analysis for  $C_{56}H_{89}F_6N_2O_3P$ , Calcd: C, 68.40; H, 9.12; N, 2.85 %. Found: C, 68.52 H, 9.06; N, 2.79 %.

( **23d** ) 3-(naphthalen-1-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate

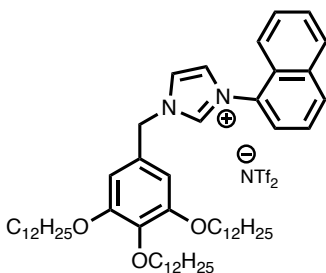


Chemical Formula:  $C_{56}H_{89}BF_4N_2O_3$

Molecular Weight: 925,14 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using (**23a**) 3-(naphthalen-1-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.21 mmol) and NaBF<sub>4</sub> (69 mg, 0.63 mmol) were reacted to yield the expected product **23d** (190 mg, 0.21 mmol) of 98 %. Eluent System: DCM/MeOH. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 9.07 (s, 1H), 8.06 (d, *J*=8.1, 1H), 7.99 (d, *J*=9.4, 1H), 7.78 (d, *J*=7.2, 1H), 7.66 – 7.55 (m, 3H), 7.51 (s, 2H), 7.42 (s, 1H), 6.76 (s, 2H), 5.50 (s, 2H), 3.98 (dt, *J*=16.9, 6.5, 6H), 1.77 (dt, *J*=25.0, 7.9, 6H), 1.51 – 1.42 (m, 6H), 1.36 – 1.24 (m, 48H), 0.89 (t, *J*=6.8, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.97, 139.18, 136.91, 134.12, 131.74, 130.50, 128.89, 128.86, 127.66, 127.62, 126.86, 125.43, 124.95, 123.95, 122.36, 120.52, 108.09, 77.25, 77.00, 76.75, 73.47, 69.43, 54.65, 31.92, 30.34, 29.75, 29.74, 29.72, 29.69, 29.67, 29.65, 29.61, 29.47, 29.40, 29.37, 26.13, 26.10, 26.04, 22.68, 14.11, 1.01. Elemental analysis for  $C_{56}H_{89}BF_4N_2O_3$ , Calcd: C, 72.70; H, 9.70; N, 3.03 %. Found: C, 72.31 H, 9.49; N, 3.12 %.

( **23e** ) 3-(naphthalen-1-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide



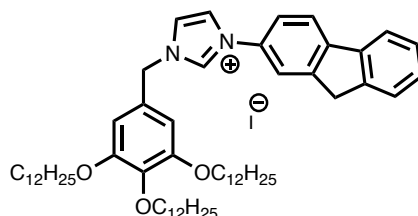
Chemical Formula:  $C_{58}H_{89}F_6N_3O_7S_2$



Molecular Weight: 1118,47 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using (**23a**) 3-(naphthalen-1-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.21 mmol) and LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (191 mg, 0.63 mmol) were reacted to yield the expected product **23d** (225 mg, 0.20 mmol) of 96 %. Eluent System: DCM/MeOH. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 8.90 (s, 1H), 8.12 (d, *J*=8.3, 1H), 8.03 (dd, *J*=7.0, 2.3, 1H), 7.74 (d, *J*=7.5, 1H), 7.68 – 7.62 (m, 4H), 7.55 – 7.47 (m, 2H), 6.72 (s, 2H), 5.48 (s, 2H), 4.07 – 3.97 (m, 6H), 1.83 – 1.74 (m, 6H), 1.51 – 1.44 (m, 6H), 1.28 (dd, *J*=9.0, 3.4, 48H), 0.89 (t, *J*=6.8, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 154.14, 136.35, 134.19, 132.04, 129.12, 129.03, 128.98, 127.83, 127.67, 126.25, 125.35, 124.85, 124.39, 122.56, 121.06, 120.32, 118.50, 108.02, 77.28, 77.02, 76.77, 73.54, 69.49, 54.86, 31.96, 31.94, 30.35, 29.77, 29.75, 29.73, 29.71, 29.68, 29.66, 29.61, 29.45, 29.41, 29.38, 26.11, 26.09, 26.06, 22.71, 14.13. Elemental analysis for C<sub>58</sub>H<sub>89</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>, Calcd: C, 62.28; H, 8.02; N, 3.76 %. Found: C, 62.19; H, 7.96; N, 3.62 %.

**( 24b )** 3-(9H-fluoren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium iodine



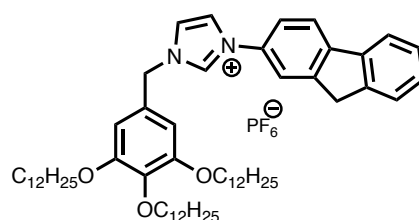
Chemical Formula: C<sub>59</sub>H<sub>91</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Molecular Weight: 1003,29 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using (**24a**) 3-(9H-fluoren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.21 mmol) and KI (105 mg, 0.63 mmol) were reacted to yield the expected product **24b** (206 mg, 0.21 mmol) of 98 %. Eluent System: DCM/MeOH. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 10.53 (s, 1H), 7.97 (d, *J*=2.1, 1H), 7.86 (d, *J*=8.2, 1H), 7.77 (d, *J*=7.3, 1H), 7.71 (dd, *J*=8.2, 2.2, 1H), 7.56 (d, *J*=1.9, 2H), 7.48 (d, *J*=2.0, 1H), 7.41 (d, *J*=7.3, 2H), 6.85 (s, 2H), 5.65 (s, 2H), 3.99 (t, *J*=6.4, 4H), 3.96 (s, 2H), 3.93 (t, *J*=6.5, 2H), 1.76 (ddd, *J*=24.2, 11.9, 7.1, 6H), 1.55 – 1.41 (m, 6H), 1.35 – 1.22 (m, 48H), 0.88 (t, *J*=6.8, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.84, 145.54, 143.98, 143.62, 139.53, 139.04, 135.00, 132.58, 128.07, 127.19, 127.16, 125.25, 122.49, 121.24, 120.85, 120.58, 120.49, 119.01, 108.04, 77.25, 77.00, 76.75, 73.43, 69.61, 54.17, 37.05,

31.91, 30.32, 29.73, 29.72, 29.70, 29.67, 29.64, 29.59, 29.47, 29.39, 29.37, 29.35, 26.14, 26.09, 22.67, 14.09. Elemental Analysis for  $C_{59}H_{91}N_2O_3$ , Calcd: C, 70.63; H, 9.14; N, 2.79 %. Found: C, 70.70; H, 9.21; N, 2.79 %.

( **24c** ) 3-(9H-fluoren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate(V)

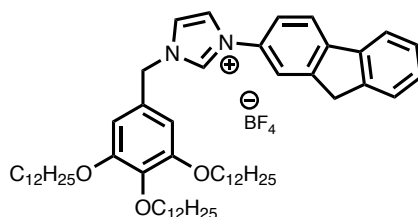


Chemical Formula:  $C_{59}H_{91}F_6N_2O_3P$

Molecular Weight: 1021,35 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using (**24a**) 3-(9H-fluoren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.21 mmol) and NaPF<sub>6</sub> (106 mg, 0.63 mmol) were reacted to yield the expected product **24c** (212 mg, 0.21 mmol) of 99 %. Eluent System: DCM/MeOH. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 8.92 (s, 1H), 7.77 (d, *J*=8.1, 1H), 7.73 – 7.67 (m, 2H), 7.50 (d, *J*=7.2, 1H), 7.46 (dq, *J*=4.6, 2.3, 2H), 7.41 – 7.32 (m, 3H), 6.67 (s, 2H), 5.27 (s, 2H), 3.95 (dt, *J*=11.2, 6.5, 6H), 3.86 (s, 2H), 1.84 – 1.68 (m, 6H), 1.51 – 1.42 (m, 6H), 1.35 – 1.24 (m, 48H), 0.89 (td, *J*=7.0, 1.9, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.94, 145.58, 144.03, 143.62, 139.47, 139.05, 133.89, 132.57, 128.05, 127.16, 126.76, 125.21, 122.56, 121.27, 121.13, 120.90, 120.57, 119.15, 107.71, 77.25, 77.00, 76.75, 73.44, 69.31, 54.41, 36.90, 31.92, 30.35, 29.76, 29.74, 29.72, 29.69, 29.66, 29.61, 29.48, 29.39, 29.37, 26.10, 22.68, 14.10. Elemental Analysis for  $C_{59}H_{91}F_6N_2O_3P$ , Calcd: C, 69.38; H, 8.98; N, 2.74 %. Found: C, 69.36; H, 9.06; N, 2.74 %.

( **24d** ) 3-(9H-fluoren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate

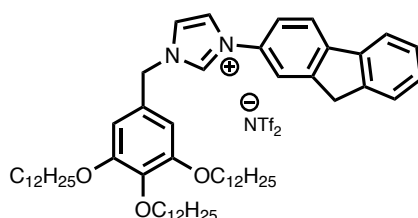


Chemical Formula:  $C_{59}H_{91}BF_4N_2O_3$

Molecular Weight: 963,19 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using (**24a**) 3-(9H-fluoren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.21 mmol) and NaBF<sub>4</sub> (69 mg, 0.63 mmol) were reacted to yield the expected product **24d** (200 mg, 0.21 mmol) of 99 %. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 9.31 (s, 1H), 7.81 (d, *J*=8.2, 1H), 7.77 – 7.72 (m, 2H), 7.52 (dt, *J*=8.3, 2.0, 2H), 7.49 (t, *J*=1.9, 1H), 7.42 – 7.33 (m, 3H), 6.70 (s, 2H), 5.36 (s, 2H), 4.03 – 3.87 (m, 8H), 1.83 – 1.67 (m, 6H), 1.51 – 1.39 (m, 6H), 1.34 – 1.22 (m, 48H), 0.87 (t, *J*=6.9, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.91, 145.63, 143.99, 143.65, 139.53, 139.06, 134.49, 132.62, 128.06, 127.18, 127.13, 125.24, 122.51, 121.19, 120.98, 120.78, 120.57, 119.00, 107.80, 77.25, 77.00, 76.75, 73.44, 69.35, 54.38, 37.00, 31.92, 30.34, 29.75, 29.74, 29.72, 29.69, 29.66, 29.61, 29.48, 29.39, 29.37, 26.13, 26.10, 22.68, 14.10. Elemental Analysis for C<sub>59</sub>H<sub>91</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P, Calcd: C, 73.57; H, 9.52; N, 2.91 %. Found: C, 73.59; H, 9.62; N, 2.97 %.

( **24e** ) 3-(9H-fluoren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide

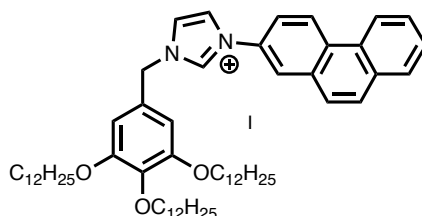


Chemical Formula:  $C_{61}H_{91}F_6N_3O_7S_2$

Molecular Weight: 1156,52 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using **(24a)** 3-(9H-fluoren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.21 mmol) and  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (191 mg, 0.63 mmol) were reacted to yield the expected product **24e** (231 mg, 0.20 mmol) of 95 %.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 9.18 (s, 1H), 7.91 (d,  $J=8.2$ , 1H), 7.83 (dd,  $J=6.9$ , 1.4, 1H), 7.78 (d,  $J=2.1$ , 1H), 7.60 (d,  $J=7.4$ , 1H), 7.54 (t,  $J=1.9$ , 1H), 7.52 (dd,  $J=8.2$ , 2.3, 1H), 7.46 – 7.39 (m, 2H), 7.38 (t,  $J=1.8$ , 1H), 6.67 (s, 2H), 5.37 (s, 2H), 4.01 (s, 2H), 3.97 (d,  $J=4.6$ , 6H), 1.82 – 1.72 (m, 6H), 1.47 (ddd,  $J=9.6$ , 5.0, 2.4, 6H), 1.38 – 1.25 (m, 48H), 0.89 (td,  $J=7.0$ , 1.8, 9H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  154.04, 145.82, 144.40, 143.72, 139.50, 139.33, 134.20, 132.47, 128.23, 127.26, 126.45, 125.33, 122.55, 121.48, 121.28, 121.09, 120.93, 120.66, 119.29, 118.53, 107.84, 77.25, 77.00, 76.75, 73.50, 69.41, 54.60, 36.98, 31.93, 31.92, 30.33, 29.75, 29.73, 29.70, 29.69, 29.66, 29.63, 29.60, 29.43, 29.38, 29.36, 26.10, 26.06, 22.68, 14.10. Elemental Analysis for  $\text{C}_{61}\text{H}_{91}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2$ , Calcd: C, 63.35; H, 7.93; N, 3.63 %. Found: C, 62.95; H, 7.99; N, 3.59 %.

**( 26b ) 3-(phenanthren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium iodide**



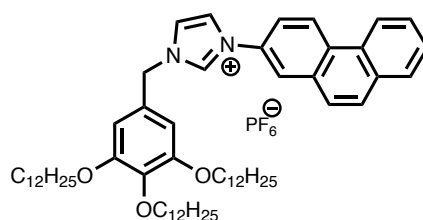
Chemical Formula:  $\text{C}_{60}\text{H}_{91}\text{I}\text{N}_2\text{O}_3$

Molecular Weight: 1015,30  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using **(26a)** 3-(phenanthren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.21 mmol) and KI (104 mg, 0.63 mmol) were reacted to yield the expected product **26b** (211 mg, 0.21 mmol) of 99 %. Eluent System: DCM/MeOH.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  = 11.07 (s, 1H), 8.82 (d,  $J=8.9$ , 1H), 8.62 (dd,  $J=8.1$ , 1.5, 1H), 8.29 (d,  $J=2.4$ , 1H), 7.98 (dd,  $J=8.9$ , 2.3, 1H), 7.92 (dd,  $J=7.6$ , 1.7, 1H), 7.84 (s, 2H), 7.75 – 7.66 (m, 3H), 7.40 (t,  $J=1.5$ , 1H), 6.80 (s, 2H), 5.63 (s, 2H), 4.01 (t,  $J=6.4$ , 4H), 3.96 (t,  $J=6.6$ , 2H), 1.87 – 1.71 (m, 6H), 1.53 – 1.44 (m, 6H), 1.38 – 1.24 (m, 48H), 0.89 (td,  $J=6.9$ , 2.1, 9H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.94, 139.20, 136.19, 132.58, 132.42, 132.12, 131.07, 129.46, 129.32, 128.85, 127.84, 127.50, 126.96, 126.21, 125.72, 122.95, 122.42, 121.03, 120.52, 119.32, 108.05, 77.25, 77.00, 76.75, 73.48,

69.59, 54.63, 31.93, 31.92, 30.34, 29.75, 29.73, 29.71, 29.69, 29.65, 29.60, 29.47, 29.40, 29.38, 29.36, 26.14, 26.10, 22.68, 14.10, 1.00. Elemental Analysis for  $C_{60}H_{91}IN_2O_3$ , Calcd: C, 70.98; H, 9.03; N, 2.76 %. Found: C, 71.02; H, 8.97; N, 2.80 %.

( **26c** ) 3-(phenanthren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate(V)

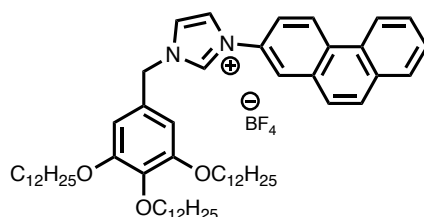


Chemical Formula:  $C_{60}H_{91}F_6N_2O_3P$

Molecular Weight: 1033,36 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using (**26a**) 3-(phenanthren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.21 mmol) and NaPF<sub>6</sub> (106 mg, 0.63 mmol) were reacted to yield the expected product **26c** (210 mg, 0.20 mmol) of 97 %. Eluent System: DCM/MeOH. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 9.56 (s, 1H), 8.71 (d, *J*=8.8, 1H), 8.56 – 8.51 (m, 1H), 8.14 – 8.10 (m, 1H), 7.92 – 7.85 (m, 1H), 7.81 – 7.74 (m, 3H), 7.69 – 7.64 (m, 2H), 7.60 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 6.70 (s, 2H), 5.37 (s, 2H), 3.99 (t, *J*=6.4, 4H), 3.95 (t, *J*=6.6, 2H), 1.82 – 1.74 (m, 6H), 1.50 – 1.45 (m, 6H), 1.32 – 1.26 (m, 48H), 0.91 – 0.88 (m, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.96, 139.14, 134.60, 132.54, 132.38, 132.04, 131.05, 129.43, 129.23, 128.80, 127.81, 127.45, 126.90, 126.10, 125.55, 122.88, 122.75, 121.11, 121.02, 119.09, 107.75, 77.25, 77.00, 76.75, 73.47, 69.38, 54.58, 31.93, 31.92, 30.34, 29.75, 29.74, 29.71, 29.69, 29.66, 29.65, 29.61, 29.52, 29.47, 29.38, 29.36, 26.11, 22.68, 14.10. Elemental Analysis for  $C_{60}H_{91}F_6N_2O_3P$ , Calcd: C, 69.74; H, 8.88; N, 2.71 %. Found: C, 69.66; H, 8.92 N, 2.80 %.

( **26d** ) 3-(phenanthren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate

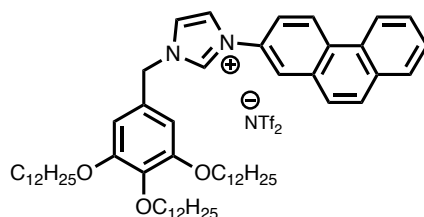


Chemical Formula:  $C_{60}H_{91}BF_4N_2O_3$

Molecular Weight: 975,20 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using (**26a**) 3-(phenanthren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.21 mmol) and NaBF<sub>4</sub> (69 mg, 0.63 mmol) were reacted to yield the expected product **26d** (210 mg, 0.19 mmol) of 93 %. Eluent System: DCM/MeOH. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 9.51 (s, 1H), 8.71 (d, *J*=8.8, 1H), 8.56 – 8.51 (m, 1H), 8.14 – 8.10 (m, 1H), 7.92 – 7.85 (m, 1H), 7.81 – 7.74 (m, 3H), 7.69 – 7.64 (m, 2H), 7.60 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 6.73 (s, 2H), 5.40 (s, 2H), 3.99 (t, *J*=6.4, 4H), 3.95 (t, *J*=6.6, 2H), 1.82 – 1.74 (m, 6H), 1.50 – 1.45 (m, 6H), 1.32 – 1.26 (m, 48H), 0.91 – 0.88 (m, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.94, 139.12, 134.72, 132.57, 132.39, 132.04, 130.99, 129.38, 129.22, 128.80, 127.79, 127.43, 127.04, 126.21, 125.50, 122.85, 122.61, 121.10, 120.78, 119.02, 107.84, 77.25, 77.00, 76.75, 73.45, 69.38, 54.53, 31.92, 30.34, 29.75, 29.74, 29.72, 29.69, 29.65, 29.61, 29.48, 29.38, 29.36, 26.13, 26.10, 22.68, 14.10, 1.00. Elemental Analysis for C<sub>60</sub>H<sub>91</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Calcd: C, 73.90; H, 9.41; N, 2.87 %. Found: C, 73.77; H, 9.50; N, 2.80 %.

( **26e** ) 3-(phenanthren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide



Chemical Formula:  $C_{62}H_{91}F_6N_3O_7S_2$

Molecular Weight: 1168,53 g.mol<sup>-1</sup>

Protocol: Following the general ionic metathesis procedure using (**26a**) 3-(phenanthren-2-yl)-1-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (200 mg, 0.21 mmol) and LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (191 mg, 0.63 mmol) were reacted to yield the expected product **26e** (243 mg, 0.21 mmol) of 99 %. Eluent System: DCM/MeOH. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ = 9.30 (s, 1H), 8.84 (d, *J*=8.6, 1H), 8.66 (d, *J*=8.1, 1H), 8.12 (s, 1H), 7.94 (dd, *J*=7.8, 1.6, 1H), 7.88 (d, *J*=8.9, 1H), 7.82 – 7.69 (m, 4H), 7.65 (s, 1H), 7.44 – 7.39 (m, 1H), 6.69 (s, 2H), 5.40 (s, 2H), 3.98 (q, *J*=6.7, 6H), 1.78 (dp, *J*=25.1, 6.6, 6H), 1.53 – 1.44 (m, 6H), 1.37 – 1.24 (m, 48H), 0.91 – 0.87 (m, 9H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 154.05, 139.34, 134.33, 132.66, 132.51, 132.17, 132.09, 131.99, 131.33, 129.69, 129.28, 128.91, 128.64, 128.54, 127.97, 127.56, 126.42, 126.04, 125.69, 122.95, 122.81, 121.50, 121.39, 121.10, 119.31, 118.54, 107.87, 77.25, 77.00, 76.75, 73.50, 69.43, 54.73, 31.93, 31.91, 30.33, 29.75, 29.73, 29.70, 29.69, 29.65, 29.63, 29.60, 29.43, 29.38, 29.36, 26.10, 26.07, 22.68, 14.10, 1.01. Elemental Analysis for C<sub>62</sub>H<sub>91</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>, Calcd: C, 63.73; H, 7.85; N, 3.60 %. Found: C, 63.63; H, 7.85; N, 3.64 %.





# Annexes

---



## Publications scientifiques

- [ 1 ] Al Abbas, A.; Heinrich, B.; L'Her, M.; Couzigne, E.; Welter, R.; Douce, L., Bolaamphiphilic liquid crystals based on bis-imidazolium cations. *New J Chem* **2017**, *41* (7), 2604-2613.
- [ 2 ] Fouchet, J.; Heinrich, B.; L'Her, M.; Voirin, E.; Karmazin, L.; Bailly, C.; Welter, R.; Mirjafari, A.; Douce, L., Heterogeneous microwave-assisted Ullmann type methodology for synthesis of rigid-core ionic liquid crystals. *New J Chem* **2018**, *42* (12), 10421-10431.
- [ 3 ] L'Her, M.; Fouchet J.; Atoini Y.; Heinrich B.; Del-Giudice N.; Bordes E.; Karmazin L.; Charbonière L.; De Cola L.; Douce, L., Luminescent imidazolium-naphtalene salts in liquid and solid states. *New J Chem* **Submitted**.

# Données cristallographiques

## *Crystal data and structure refinement for 05a (CCDC 1856447)*

Identification code:	ldmlh180511
Empirical formula:	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> BrN <sub>2</sub>
Formula weight:	387.35
Temperature:	173(2) K
Wavelength:	0.71073 Å
Crystal system, space group:	Monoclinic, P 2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions:	a = 17.7618(11) Å    alpha = 90 deg. b = 8.5269(3) Å    beta = 112.281(2) deg. c = 14.2656(9) Å    gamma = 90 deg.
Volume:	1999.25(19) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density:	4, 1.287 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient:	2.060 mm <sup>-1</sup>
F(000):	808
Crystal size:	0.20 x 0.18 x 0.15 mm
Theta range for data collection:	1.239 to 27.388 deg.
Limiting indices:	-23<=h<=22, -10<=k<=10, -18<=l<=18
Reflections collected / unique:	34724 / 4527 [R(int) = 0.1428]
Completeness to theta = 25.242:	100.0 %
Absorption correction:	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission:	0.84847 and 0.68467
Refinement method:	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters:	4527 / 0 / 218
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> :	1.186
Final R indices [I>2sigma(I)]:	R1 = 0.0824, wR2 = 0.1396
R indices (all data):	R1 = 0.1539, wR2 = 0.1675
Extinction coefficient:	n/a
Largest diff. peak and hole:	0.545 and -0.426 e.Å <sup>-3</sup>

## Crystal data and structure refinement for 05c

Identification code:	Idndg181203
Empirical formula:	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> ,PF <sub>6</sub>
Formula weight:	452.41
Temperature:	173(2) K
Wavelength:	1.54178 Å
Crystal system, space group:	Monoclinic, P 2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions:	$a = 8.34100(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.0169(2)$ Å $\beta = 102.2380(10)^\circ$ $c = 10.3044(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume:	1093.37(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density:	2, 1.374 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient:	1.668 mm <sup>-1</sup>
F(000):	472
Crystal size:	0.200 x 0.120 x 0.100 mm
Theta range for data collection:	4.390 to 66.849 deg.
Limiting indices:	-9<=h<=9, -14<=k<=15, -12<=l<=12
Reflections collected / unique:	17348 / 3660 [R(int) = 0.0622]
Completeness to theta = 25.242:	99.9 %
Absorption correction:	multi-scan
Max. and min. transmission:	0.84847 and 0.68467
Refinement method:	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters:	3660 / 1 / 272
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> :	1.044
Final R indices [I>2sigma(I)]:	R1 = 0.0509, wR2 = 0.1290
R indices (all data):	R1 = 0.0636, wR2 = 0.1388
Extinction coefficient:	n/a
Largest diff. peak and hole:	0.622 and -0.262 e.Å <sup>-3</sup>

## Crystal data and structure refinement for **08c**

Identification code:	Idml180413	
Empirical formula:	C <sub>25</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> ,PF <sub>6</sub>	
Formula weight:	502.47	
Temperature:	173(2) K	
Wavelength:	0.71073 Å	
Crystal system, space group:	Monoclinic, P 2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions:	a = 9.26070(10) Å	alpha = 90 deg.
	b = 25.6379(4) Å	beta = 123.8010(10) deg.
	c = 12.1060(2) Å	gamma = 90 deg.
Volume:	2388.44(6) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density:	4, 1.397 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient:	0.178 mm <sup>-1</sup>	
F(000):	1048	
Crystal size:	0.440 x 0.400 x 0.320 mm	
Theta range for data collection:	0.998 to 27.485 deg.	
Limiting indices:	-11<=h<=12, -31<=k<=33, -15<=l<=15	
Reflections collected / unique:	35099 / 5467 [R(int) = 0.0670]	
Completeness to theta = 25.242:	99.9 %	
Absorption correction:	None	
Max. and min. transmission:	0.945 and 0.926	
Refinement method:	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters:	5467 / 0 / 308	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> :	1.1	
Final R indices [I>2sigma(I)]:	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1280	
R indices (all data):	R1 = 0.0657, wR2 = 0.1497	
Extinction coefficient:	n/a	
Largest diff. peak and hole:	0.306 and -0.489 e.Å <sup>-3</sup>	

*Crystal data and structure refinement for 18c*

Identification code:	Idml180601	
Empirical formula:	C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> ,PF <sub>6</sub>	
Formula weight:	558.57	
Temperature:	173(2) K	
Wavelength:	1.54178 Å	
Crystal system, space group:	Monoclinic, P 2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions:	a = 19.0083(9) Å	alpha = 90 deg.
	b = 18.2638(9) Å	beta = 101.019(3) deg.
	c = 8.3814(4) Å	gamma = 90 deg.
Volume:	2856.1(2) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density:	4, 1.299 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient:	1.379 mm <sup>-1</sup>	
F(000):	1176	
Crystal size:	0.500 x 0.120 x 0.080 mm	
Theta range for data collection:	2.368 to 67.133 deg.	
Limiting indices:	-22<=h<=22, -21<=k<=21, -9<=l<=10	
Reflections collected / unique:	35021 / 4932 [R(int) = 0.1008]	
Completeness to theta = 25.242:	96.9 %	
Absorption correction:	Multi-scan	
Max. and min. transmission:	0.898 and 0.546	
Refinement method:	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters:	4932 / 1 / 344	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> :	1.049	
Final R indices [I>2sigma(I)]:	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1528	
R indices (all data):	R1 = 0.1002, wR2 = 0.1767	
Extinction coefficient:	n/a	
Largest diff. peak and hole:	0.499 and -0.349 e.Å <sup>-3</sup>	





# Matthieu L'HER

## Synthèse de matériaux ioniques luminescents pour la détection.

### Résumé

La détection de rayonnements ionisants - notamment les neutrons de basse énergie qui sont la signature de matériaux fissibles - est un enjeu majeur pour des applications duales civiles et militaires. La raréfaction de l'hélium 3 indispensable à la production de détecteur nécessite la découverte et la mise au point d'alternative fiable. Le développement de prototypes de détecteurs pour la caractérisation de neutrons permet de répondre aux risques d'accidents technologiques et de terrorisme. Mais ils permettent également l'amélioration de l'analyse de radiations ionisantes en recherche fondamentale

Une approche convergente de la synthèse des matériaux salins luminescents permet d'adresser à la fois la détection et la discrimination de rayonnements ionisants mais également de développer de nouveaux matériaux pour la détection de petites molécules en phase gazeuse. Les matériaux ioniques à base de sels d'imidazolium présentent des propriétés physiques remarquable tout en ayant une structure chimique malléable à façon.

Ce projet vise à explorer de nouvelles méthodes pour la synthèse de sels d'imidazolium luminescents et leurs propriétés en détection.

### Abstract

Detector of ionizing radiation is a key challenge for both civil and military applications. New prototype of ionizing radiation discrimination helps us against technological accident and terrorism act. For instance, neutron of low energy is sign of fissile material. However current detectors require helium 3 which is scarce resource. Thus, a sustainable alternative has to be found.

A convergent approach to synthesis active luminescent salt materials cope both. It identifies and discriminates ionizing radiation. Especially for small cell in gas phase, this approach allows to develop new material to detect them. Based on imidazolium salt, ionic material has remarkable property with the benefit of being scalable.

This project aims to explore new synthesis methods of luminescent imidazolium and their properties to identify ionizing radiation characteristic.