

Université de Montréal

Développement de Nouveaux Sels d'imidazolium : Application du Milieu Cristal Liquide Ionique pour la Réaction de Diels-Alder Intramoléculaire et à la Préparation des Nanoparticules d'Or Anisotropes

par
DO Tien Dat

Département de Chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des Etudes Supérieures et Postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.) en Chimie

Mars 2017

© Tien Dat Do, 2017

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Cette thèse intitulée :

Développement de Nouveaux Sels d'imidazolium : Application du Milieu Cristal
Liquide Ionique pour la Réaction de Diels-Alder Intramoléculaire et à la Préparation des
Nanoparticules d'Or Anisotropes

Présenté par :
DO Tien Dat

Cette thèse a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Pr. James D. Wuest, président-rapporteur
Pr. Andreea R. Schmitzer, directrice de recherche
Pr. Garry Hanan, membre du jury
Pr. Louis Cuccia, examinateur externe
Pr. Jean-François Arguin, représentant du doyen de la FES

RÉSUMÉ

Les liquides ioniques à base de sels d'imidazolium sont une classe très importante de composés, compatibles avec de nombreuses réactions organiques et largement employés dans la synthèse organique en tant que solvants, catalyseurs ou ligands. En particulier, les liquides ioniques peuvent être récupérés à la fin de la réaction. Les sels d'imidazolium présentent également des propriétés d'organisation intéressantes, aussi bien en phase solide, liquide et en solution. Cependant, les liquides ioniques traditionnels présentent certains désavantages lorsqu'utilisés comme solvant dans des réactions intramoléculaires, surtout dans le cas où le réactif est apolaire. La faible solubilité de ce dernier dans le milieu ionique conduit à la formation des produits intermoléculaires. Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'utilisation des propriétés d'organisation des sels d'imidazolium, tout d'abord pour le développement des nouveaux cristaux liquides ioniques, comme le milieu réactionnel pour la réaction de Diels-Alder intramoléculaire, et ensuite pour la préparation des nanoparticules d'or anisotropes.

Dans un premier temps, le développement des sels d'imidazolium dicationiques portant des chaînes alkyles flexibles et un cœur rigide, avec des unités imidazolium attachées directement à un noyau naphthalène est rapporté. Par la suite, leurs propriétés thermiques et mésomorphes ont été étudiées. Ces sels sont stables thermiquement et forment une phase cristal liquide de type Smectique T, sur une plage de températures appropriées pour des réactions organiques. En utilisant le milieu cristal liquide comme milieu réactionnel dans la réaction de Diels-Alder, le réactif a été piégé dans la structure organisée de cette phase, ce qui a empêché l'interaction entre deux molécules de réactifs, limitant la formation du produit intermoléculaire. D'ailleurs, le milieu cristal liquide ionique a pu être récupéré et réutilisé à la fin de la réaction.

Dans un deuxième temps, l'influence de la structure de la mésophase sur la réaction de Diels-Alder intramoléculaire a été étudiée. Des sels d'imidazolium tricationiques ayant une symétrie C₃ ont été développés dans le but d'obtenir des phases colonnaires. Ces sels possèdent un cœur rigide formé par trois cations imidazolium liés à un noyau benzène et des chaînes alkyles flexibles. Des études thermiques et mésomorphes sur ces composés ont été ensuite réalisées. Ces composés possèdent une haute stabilité thermique et forment une phase colonnaire rectangulaire,

stable sur une large gamme de températures. L'influence de cette phase sur la réaction de Diels-Alder a été étudiée. L'utilisation de la phase colonnaire favorise également la réaction intramoléculaire. En particulier, elle s'est avérée plus efficace que la phase Smectique T, probablement dû à sa structure plus organisée, indiquée par une enthalpie de transition cristal liquide – liquide isotrope plus élevée.

Dans un dernier temps, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des propriétés d'organisation des sels d'imidazolium dans la préparation des nanoparticules d'or anisotropes. Dans cette optique, différents mélanges binaires, composés d'un sel d'imidazolium et le diméthylformamide (DMF), ont été préparés et utilisés comme solvants et stabilisants, dans la synthèse des nanoparticules d'or à température ambiante. L'utilisation de ces milieux nous a permis d'obtenir des particules d'or avec différentes géométries. La forme des nanoparticules d'or obtenus dépend de la structure des sels d'imidazolium utilisés et de la concentration du mélange binaire, à la fois.

Mots-clés : cristaux liquides ioniques, cristaux liquides, liquides ioniques, sels d'imidazolium, sels d'imidazolium dicationiques, sels d'imidazolium tricationiques, réaction de Diels-Alder intramoléculaire, nanoparticules d'or anisotropes.

ABSTRACT

Ionic liquids based on imidazolium salts are an important class of compounds, possessing a very good compatibility with various organic reactions, and are widely used as solvents, catalysts and ligands in organic synthesis. Moreover, imidazolium salts possess interesting supramolecular organization in the solid, liquid and solution state. However, ionic liquids present some disadvantages when used as solvents for intramolecular reactions, especially in the case of apolar reactants. The low solubility of ionic compounds in ionic media promote the formation of intermolecular products. The main goal of the research presented in this thesis is to explore the supramolecular organization of imidazolium salts, first in the development of ionic liquid crystals as reaction media for intramolecular Diels-Alder reactions and secondly for the preparation of anisotropic gold nanoparticles.

First, the development of dicationic imidazolium salts having a rigid core and flexible alkyl chains is reported. The rigid core is formed by direct attachment of two imidazoliums on a naphthalene moiety. Their thermal and mesomorphic analyses were then carried out. These dicationic salts show a high thermal stability and form a very ordered smectic T phase, over a wide range of temperatures. This mesophase was subsequently used as reaction medium for intramolecular Diels-Alder reactions. In this phase, reactants are trapped in the highly organized structure of the liquid crystal medium, limiting the formation of intermolecular products. Moreover, the ionic liquid crystal, was recovered at the end of reaction by simple extraction.

Secondly, the influence of the mesophase's structure on the Diels-Alder reaction was explored. Tricationic imidazolium salts having a C₃ symmetry were developed in order to obtain columnar phases. The rigid core of these salts is composed of three imidazolium units directly attached to the benzene ring. Their thermal stabilities and mesomorphic properties were investigated. The columnar phase formed by these salts was then used as reaction media for Diels-Alder reactions, and it proved to be more efficient than the previously used smectic T phase, due to their more organized structure, as indicated by the higher enthalpy value of the liquid crystal - isotropic liquid transition.

Finally, the supramolecular organization in solution of two imidazolium salts was explored with the aim to prepare anisotropic gold nanoparticles. Different binary mixtures composed of an imidazolium salt and dimethylformamide (DMF) were prepared and used both as solvent and capping agent in the synthesis of gold nanoparticles, at room temperature. The use of these binary mixture allowed us to synthesize nanoparticles with various geometries. The form of the gold nanoparticles prepared in these binary mixtures was influenced by both, the structure and the concentration of the imidazolium salt used.

Keywords: intramolecular Diels-Alder reaction, ionic liquid crystals, liquid crystals, ionic liquids, imidazolium salts, dicationic imidazolium salts, tricationic imidazolium salts, anisotropic gold nanoparticles.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	I
ABSTRACT.....	III
TABLE DES MATIÈRES	V
Liste des abréviations	IX
Liste des tableaux	XI
Liste des figures	XII
Liste des schémas	XVI
REMERCIEMENTS.....	XVII
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	1
1.1. Les liquides ioniques.....	1
1.1.1. Généralité.....	1
1.1.2. Les sels d'imidazolium	4
1.1.2.1. La synthèse des sels d'imidazolium.....	4
1.1.3. Propriétés physicochimiques des sels d'imidazolium.....	6
1.1.3.1. Stabilité thermique des liquides ioniques	7
1.1.3.2. Organisation supramoléculaire des sels d'imidazolium	9
1.1.4. Applications des liquides ioniques	14
1.1.4.1. Utilisation en tant que solvants	14
1.1.4.2. Utilisation en tant qu'organocatalyseur	18
1.1.4.3. Utilisation en tant que ligand	21
1.2. Les cristaux liquides.....	23
1.2.1. Généralités	23
1.2.2. Classification des cristaux liquides thermotropes.....	26
1.2.2.1. Les phases calamitiques	26
1.2.2.2. Les phases colonnaires.....	30
1.2.2.3. Les phases cubiques	31
1.2.3. Caractérisation des cristaux liquides.....	31
1.2.3.1. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	32
1.2.3.2. La microscopie à lumière polarisée	33
1.2.3.3. Diffraction des rayons sur poudres	36

1.2.4. Cristaux liquides ioniques.....	37
1.2.5. Applications des cristaux liquides dans la synthèse organique	44
1.3. Description du projet de recherche.....	45
1.4. Bibliographie.....	47
CHAPITRE 2 : RÉACTION DE DIELS-ALDER INTRAMOLÉCULAIRE EN MILIEU CRISTAL LIQUIDE IONIQUE HAUTEMENT ORGANISÉ.....	55
ARTICLE 1. INTRAMOLECULAR DIELS-ALDER REACTIONS IN HIGHLY ORGANIZED IMIDAZOLIUM SALT-BASED IONIC LIQUID CRYSTALS.....	56
Abstract	56
2.1. Introduction	56
2.2. Results and Discussion.....	57
2.2.1. Thermophysical properties.....	59
2.2.2. Liquid crystal properties	60
2.2.3. ILC as solvents for the intramolecular Diels-Alder reaction	63
2.2.4. Recyclability of the ILC.....	67
2.3. Conclusions	67
Notes and References	68
CHAPITRE 3 : RÉACTION DIELS-ALDER INTRAMOLÉCULAIRE DANS UNE PHASE COLONNAIRE RECTANGULAIRE.....	70
ARTICLE 2. HIGHLY ORDERED RECTANGULAR COLUMNAR IONIC LIQUID CRYSTALS: A MORE EFFICIENT MEDIUM FOR INTRAMOLECULAR DIELS-ALDER REACTIONS.....	71
Abstract	71
3.1. Introduction	71
3.2. Results and Discussion.....	72
3.2.1. Thermal analysis and mesomorphic properties.....	74
3.2.2. ILCs as solvents for the intramolecular Diels-Alder (IMDA) reaction	79
3.2.3. Recyclability of the Colr ILC phase	81
3.3. Conclusion.....	82
3.4. Experimental Section	83
3.5. Acknowledgement.....	85
3.6. References	85

CHAPITRE 4 : LES NANOPARTICULES D'OR ANISOTROPES	87
4.1. Généralités	87
4.2. Propriétés des nanoparticules d'or	88
4.3. Synthèse des nanoparticules d'or par réduction chimique	90
4.3.1. Stabilisation électrostatique	91
4.3.2. Stabilisation stérique.....	92
4.3.3. Stabilisation par effet électrostérique.....	93
4.4. Synthèse des nanoparticules d'or anisotropes par la voie chimique	93
4.4.1. Synthèse des AuNP 1-D.....	93
4.4.2. Synthèse des AuNP 2-D.....	95
4.4.3. Synthèse des AuNP 3-D.....	96
4.5. Applications des nanoparticules d'or	96
4.5.1. L'utilisation en catalyse	96
4.5.2. L'utilisation en détection et en reconnaissance moléculaire.....	97
4.5.3. L'utilisation dans le domaine biomédical.....	98
4.6. Description de nos travaux	99
4.7. ARTICLE 3. SEEDLESS SYNTHESIS OF ANISOTROPIC GOLD NANOPARTICLES USING IONIC LIQUIDS/DIMETHYFORMAMIDE BINARY MIXTURES AT ROOM TEMPERATURE	100
Abstract	100
4.7.1. Introduction	100
4.7.2. Experimental Section	103
4.7.2.1. Synthesis of the ionic liquids	103
4.7.2.2. Synthesis of the GNPs	104
4.7.3. Results and Discussion	105
4.7.3.1. GNPs obtained in the absence of a capping agent.....	105
4.7.3.2. GNPs obtained in an imidazolium salt 1/DMF binary mixture	106
4.7.3.3. GNPs obtained in 2/DMF binary mixtures	109
4.7.4. Conclusion	113
4.8. Bibliographie	113
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	120
ANNEXE 1 : PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	123

Remarques générales.....	123
ARTICLE 1. Intramolecular Diels-Alder reactions in highly organized imidazolium salts-based ionic liquid crystals. <i>RSC Adv.</i> 2015, 5, 635-639.....	124
ARTICLE 2. Highly Ordered Rectangular Columnar Ionic Liquid Crystals: A More Efficient Medium for Intramolecular Diels-Alder Reactions. <i>ChemistrySelect</i> 2016, 1, 2448-2453.....	143

LISTE DES ABRÉVIATIONS

br. s.	singulet large
BF ₄	tétrafluoroborate
Bmim	1-Butyl-3-méthylimidazolium
Bu	butyle
C _n mim	1-Alkyl-3-méthylimidazolium
CAC	concentration critique d'agrégation
Cr	cristal
Col	phase colonnaire
Cub	phase cubique
δ	déplacement chimique
d	doublet
dd	doublet de doublet
DMF	diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DSC	calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)
<i>ee</i>	excès énantiométrique
HRMS	spectroscopie de masse à haute résolution
IL	liquide ionique
ILC	cristal liquide ionique
LC	cristal liquide
LI	liquide isotrope
m	multiplet
POM	microscopie à lumière polarisée (Polarized Optical Microscopy)
PXRD	diffraction de rayons X sur poudres (Powder X-ray Diffraction)
q	quadruplet
RMN/NMR	résonance magnétique nucléaire
SmA	phase smectique A
SmC	phase smectique C
SmT	phase smectique T

T_{d1} , T_{d5} , T_{d10}	température à laquelle un échantillon a perdu 1 %, 5 % ou 10 % de sa masse lors d'une analyse thermogravimétrique
TEM	microscopie d'électronique a transmission
T_c	température de clarification
T_f	température de fusion
TGA	analyse thermogravimétrique

LISTE DES TABLEAUX

Table 2.1. Phase transition temperatures and corresponding enthalpies ΔH determined from 1 st cooling and 2 nd heating DSC thermograms.	61
Table 2.2. Diels-Alder reactions in various dilution conditions.	65
Table 2.3. Influence of the solvent organization on the selectivity of the Diels-Alder reaction performed at (1:8) (substrate: 1^e) ratio.	65
Table 2.4. B3LYP/6-31G(d) energy difference between conformers <i>cis</i> and <i>trans</i> and length of hydrogen bonds of the <i>cis</i> conformer with IL and ILC.	66
Table 2.5. Recycling of 1e after each Diels-Alder reaction performed at (1:8) (substrate: 1e) ratio (reaction performed at 90 °C for 18h).	67
Table 3.1. Phase transition temperatures and corresponding enthalpies ΔH (determined from the 2 nd heating and 1 st cooling DSC thermograms).	76
Table 3.2. Structure and lattice parameters of compounds 1e and 2^e	78
Table 3.3. Results for the Diels -Alder reactions performed in different media as solvents: IL, ILC SmT or ILC Col _r	81
Table 3.4. Results for the Diels-Alder reactions performed in different media as solvents: IL, ILC SmT or ILC Col _r	81

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Cations et anions retrouvés dans la structure des liquides ioniques.	2
Figure 1.2. Exemples des liquides ioniques dicationiques.	3
Figure 1.3. Préparation de sels d'imidazolium protiques.	4
Figure 1.4. Préparation des liquides ioniques par quaternisation.	5
Figure 1.5. Préparation de sels d'imidazolium par métathèse d'anions.	6
Figure 1.6. Acidité du cation imidazolium.	7
Figure 1.7. Thermogramme obtenu dans une expérience de TGA dynamique.	8
Figure 1.8. Interactions de type pont hydrogène (gauche), l'empilement π (milieu) et l'empilement T (droite).	9
Figure 1.9. Représentation schématique de la structure polymérique 2D (gauche) et 3D (droite) des sels d'imidazolium dans le réseau cristallin.	10
Figure 1.10. Structure cristalline du sel [C ₄ mim][PF ₆] et la formation des domaines polaires et apolaires ⁵⁸	11
Figure 1.11. Exemples des sels d'imidazolium.	12
Figure 1.12. Isomérisation du carvol dans des liquides ioniques dicationiques.	15
Figure 1.13. Transposition de Boulton-Katritzky effectuée dans liquide ionique.	15
Figure 1.14. Réaction Diels-Alder dans des liquides ioniques à base de sels d'imidazolium et activation du diénophile par le liquide ionique.	16
Figure 1.15. La réaction d'aminohalogénéation.	16
Figure 1.16. Condensation à trois composants entre le benzaldéhyde, l'aniline et l'anhydride homophthalique.	17
Figure 1.17. Influence de l'anion sur la chemosélectivité de la réaction.	17
Figure 1.18. Réaction d'aza-Michael catalysée par un sel d'imidazolium.	19
Figure 1.19. Réaction de Bignelli catalysée par le sel d'imidazolium.	19
Figure 1.20. Exemples des sels d'imidazolium catalytiques.	20
Figure 1.21. Exemples des sels d'imidazolium catalytiques portant un groupement donneur de ponts hydrogène.	21
Figure 1.22. Exemples des ligands portant l'unité imidazolium.	22

Figure 1.23. Représentation schématique des phases lyotropes : a) lamellaire, b) colonnaire hexagonale, c) cubique micellaire ¹²⁰ .	24
Figure 1.24. Influence de la forme du mésogène sur la l'organisation de la mésophase ^{121, 122} .	25
Figure 1.25. Représentation de la phase nématique formée par des molécules calamitiques (gauche) et discotiques (droite).	26
Figure 1.26. Représentation schématique de la phase smectique A.	27
Figure 1.27. Représentation schématique de la phase smectique C.	28
Figure 1.28. Représentation schématique des phases hexatiques.	29
Figure 1.29. Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans les couches dans des phases smectiques E, H, K et T.	30
Figure 1.30. Représentation schématique des phases colonnaires.	30
Figure 1.31. Représentation schématique de l'arrangement bidimensionnel dans les phases colonnaires.	31
Figure 1.32. Exemple d'une courbe de DSC (Cr : Cristal, LC : Cristal Liquide, LI : Liquide Isotrope).	33
Figure 1.33. Indice de réfraction du faisceau ordinaire (n_o) et du faisceau extraordinaire (n_e) dans le cas du matériau uniaxial positif (gauche) et du matériau uniaxial négatif (droite).	34
Figure 1.34. Représentation schématique d'une phase liquide cristalline alignée.	35
Figure 1.35. Représentation schématique de l'organisation des molécules dans la texture de type Schlieren.	36
Figure 1.36. Exemples des cristaux liquides obtenus par l'introduction d'ions dans leur structure (Cr : cristal, SmA : phase smectique A, LC : cristal liquide, LI : liquide isotrope).	38
Figure 1.37. Propriétés mésomorphes des sels d'imidazolium portant des chaînes flexibles (Cr : cristal, SmA : phase smectique A, LC : cristal liquide, LI : liquide isotrope).	40
Figure 1.38. Propriétés mésomorphes des sels d'imidazolium ayant le core rigide (Cr : cristal, SmA : phase smectique A, SmX : phase smectique inconnue, LI : liquide isotrope).	41
Figure 1.39. Influence de la forme du mésogène sur la formation des cristaux liquides (Cr : cristal, SmA : phase smectique A, Col _h : phase colonnaire hexagonale, Cub _l : phase cubique, LI : liquide isotrope).	42
Figure 1.40. Propriétés mésomorphes des sels d'imidazolium dicationiques et tricationiques (Cr : cristal, SmA : phase smectique A, SmC : phase smectique C, LC : cristal liquide, LI : liquide isotrope).	43

Figure 1.41. Réaction de cycloaddition dans le milieu cristal liquide.	44
Figure 1.42. Sels d'imidazolium dicationique (gauche) et tricationique (droite) étudiés.	46
Figure 2.1. Decomposition temperatures (based on 1 % weight loss) of dialkyl (1,5-naphthalene)diimidazolium salts.	60
Figure 2.2. DSC traces of 1e and 2e (second heating/cooling cycle).	61
Figure 2.3. PXRD pattern and POM image of 1e (top) and 2e (bottom) at 90 °C.	62
Figure 2.4. Schematic representation of the dispersion of the substrate in the LC phase.	64
Figure 2.5. Optimized geometries of the 1,3,9-decatriene substrate with 2 equivalents of a) IL or b) ILCs (the NTF ₂ anions are not shown for clarity).	66
Figure 3.1. Decomposition temperatures of the imidazolium salts based on 1 % weight loss.	75
Figure 3.2. DSC traces of 1e and 2e (second heating/cooling cycle).	75
Figure 3.3. Powder X-ray diffraction spectra (second heating/cooling cycle) and POM at 90 °C for 1e (top) and 2e (bottom).	77
Figure 3.4. Schematic representation of the rectangular liquid crystalline phase.	78
Figure 3.5. DSC traces showing the hysteresis phenomenon. (Note that the curve (1) was separated from the curves (2) and (3) for clarity purpose).	80
Figure 4.1. Exemples des nanoparticules d'or anisotropes i) 1-D (gauche), ii) 2-D (milieu) et 3-D (droite).	88
Figure 4.2. Phénomène de résonance de plasmon de surface.	89
Figure 4.3. Différentes modes de résonance de plasmon.	90
Figure 4.4. Exemples des réducteurs fréquemment utilisés dans la synthèse des nanoparticules d'or.	91
Figure 4.5. Exemples des polymères utilisés dans la synthèse des nanoparticules d'or.	93
Figure 4.7.1. Imidazolium salts 1 and 2 used.	102
Figure 4.7.2. General procedure for the synthesis of GNPs in binary mixtures.	103
Figure 4.7.3. UV-Vis spectra of GNPs prepared in the absence of capping agent at different reaction times.	105
Figure 4.7.4. TEM images of GNPs prepared in the absence of a capping agent at (a) t = 1 h, (b) t = 3 h, (c) t = 5 h, (d) t = 7 h, (e) t = 10 h, (f) t = 24 h.	106
Figure 4.7.5. UV-Vis spectra of GNPs prepared in 1-DMF binary mixture at different reaction times.	107

Figure 4.7.6. TEM images of GNPs prepared in 1/DMF binary mixture at (a) $t = 2$ h, (b) $t = 3$ h, (c) $t = 5$ h, (d) $t = 7$ h, (e) $t = 10$ h, (f) $t = 24$ h.	108
Figure 4.7.7. Schematic representation of the 1-coated gold nanostars.....	108
Figure 4.7.8. UV-Vis spectra of GNPs prepared in 2-DMF binary mixture at different reaction times.....	109
Figure 4.7.9. TEM images of GNPs prepared in 2-DMF (20 % w/w) binary mixture at (a) $t = 3$ h, (b) $t = 5$ h, (c) $t = 7$ h, (d) $t = 10$ h, (e) $t = 24$ h, (f) $t = 72$ h.	110
Figure 4.7.10. Proposed mechanism of nanoplates formation in 2-DMF binary mixture.....	111
Figure 4.7.11. TEM image of GNPs prepared in 2/DMF 10 % (left) and 17 % w/w (right) binary mixtures.	112
Figure 4.7.12. GNPs prepared in different concentrations of 2/DMF binary mixtures.....	113

LISTE DES SCHÉMAS

Scheme 2.1. Dialkyl (1,5-naphthalene)diimidazolium salts.....	58
Scheme 2.2. Synthesis of dialkyl (1,5-naphthalene)diimidazolium salts.....	59
Scheme 2.3. Intermolecular and intramolecular Diels-Alder products for the ester-tethered 1,3,9-decatriene substrate.....	63
Scheme 3.1. Trialkyl (1,3,5-benzene)trisimidazolium salts.....	73
Scheme 3.2. Synthesis of trialkyl (1,3,5-benzene)trisimidazolium salts.....	74

REMERCIEMENTS

Je souhaiterais tout d'abord adresser mes premiers remerciements et ma reconnaissance profonde à ma directrice de recherche, Pr. Andreea R. Schmitzer, de m'avoir accueilli dans son groupe, de m'avoir guidé et supporté tout au long de mes années de recherche et de m'avoir introduit dans un travail excitant qui présente « l'organisation » et « la flexibilité » à la fois. Je tiens à la remercier pour sa disponibilité, sa patience, son esprit critique et ses conseils précieux qui m'ont beaucoup aidé à progresser aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique et à trouver des inspirations particulières dans la chimie supramoléculaire. Merci pour les séances de réunion très formatrices où j'ai eu l'opportunité de découvrir différents aspects de la chimie.

Mes remerciements vont également aux membres du jury : Pr. James Wuest, Pr. Garry Hanan, Pr. Louis Cuccia et Pr. Jean-Francois Arguin, le représentant de la FESP qui ont accepté de lire et juger ce travail. J'aimerais remercier particulièrement Pr. James Wuest et Pr. Garry Hanan pour le temps qu'ils m'ont consacré pour les discussions éclairantes sur mes sujets de recherche.

Je tiens à remercier Pr. Dominique Rochefort avec qui nous avons collaboré pendant la dernière année pour le projet de nanoparticules. Je le remercie pour sa disponibilité, ses conseils scientifiques précieux et sa révision du manuscrit de mon article sur les nanoparticules. Je remercie également Pr. Mérième Anouti d'avoir lu et révisé le manuscrit de cet article. Je remercie Pr. Karen Waldron qui m'a donné accès dans son laboratoire pour effectuer les centrifugations.

Je suis très reconnaissant à la Faculté des études supérieures et postdoctorales de l'Université de Montréal pour l'octroi d'une bourse d'excellence et d'une bourse d'exemption des droits supplémentaires de scolarité pour étudiants internationaux pour mes études doctorales.

Un grand merci à tous les membres présents et passés du groupe de recherche Schmitzer avec qui j'ai eu la chance de partager le laboratoire : Audrey Hébert, Claude-Rosny Élie, Christine Chhun, Fazaneh Moheballi, Julie Kempf, Julien Gravel, Jérémie Tessier, Mathieu Charbonneau,

Nadim Noujeim, Paul Oguadinma, Philippe Beauclair, Solène Fortun, Vincent Gauchot, Vanessa Kairouz, Marc Vidal, Thierry Havard, Alexandra Doré. C'est avec eux que j'ai passé mes années de doctorat avec plein d'émotion et de souvenirs. Merci pour tout ce temps qu'ils ont consacré pour m'aider à préparer de nombreuses présentations aux conférences.

Je tiens à exprimer ma gratitude aux membres du personnel de l'Université de Montréal, notamment, Sylvain Essiembre pour son aide avec la TGA, la DSC et la PXR, Pierre Tremblay pour son soutien avec le POM, et Aurélien Fouillen pour son aide avec le TEM. Je remercie aussi le personnel du centre régional de résonance magnétique nucléaire et du centre de spectroscopie de masse pour leur aide et leurs bons conseils. Je voudrais exprimer également mes remerciements au personnel du laboratoire d'enseignement : Gaéton Caron, Huguette Dinel, Denis Deschêne et Hélène Laliberté pour leur travail lors des démonstrations.

Enfin, je voudrais remercier de tout mon cœur ma famille et ma femme H à pour leur patience et leur support moral qu'ils m'ont apportés.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1.1. Les liquides ioniques

1.1.1. Généralité

Les liquides ioniques (LI) sont des sels ayant le point de fusion inférieur de 100 °C (arbitrairement fixé par rapport à température d'ébullition de l'eau). Les liquides ioniques les plus répandus sont formés par l'association d'un cation organique et un anion organique, ou inorganique. Le premier liquide ionique a été découvert au début du 20^{ème} siècle par Paul Walden¹. Il s'agissait du nitrate d'éthylammonium ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$), dont la température de fusion est de 12 °C. Par contre, le terme liquide ionique ne sera utilisé que plus tard. Ce n'est qu'à la fin des années 1970 que les liquides ioniques commencent à être étudiés de façon approfondie. Osteryoung^{2,3} et Wilkes⁴ ont ensuite développé des sels de pyridinium et d'imidazolium avec des anions tétrachloroaluminates (AlCl_4^-), qui furent ensuite utilisés en tant qu'électrolytes dans des batteries ou comme solvants pour l'électroplastie de métaux. Ces sels représentent la première génération de liquides ioniques. Cependant, ces liquides ioniques contenant l'anion AlCl_4^- présentent un inconvénient majeur : ils ne sont pas stables à l'air et à l'humidité. Ces problèmes furent résolus au début des années 1990 avec l'élaboration des sels de dialkylimidazolium associés aux anions tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate (PF_6^-), nitrate (NO_3^-), sulfate (SO_4^{2-}) et acétate (AcO^-)⁵, obtenus par métathèse d'anions avec les sels correspondants (Figure 1.1). L'utilisation des anions stables à l'air et à l'humidité a marqué la deuxième génération des liquides ioniques. Depuis, la famille des liquides ioniques ne cesse d'être élargie. Jusqu'à présent, les liquides ioniques sont utilisés dans de nombreux domaines tels que l'électrochimie⁶⁻⁹, la catalyse¹⁰⁻¹³, la synthèse organique¹⁴⁻¹⁷, l'extraction¹⁸⁻²⁰ et la préparation des nanomatériaux²¹⁻²³.

Les liquides ioniques sont composés d'un couple cation-anion. Les cations des liquides ioniques sont généralement des structures organiques ayant une faible symétrie. Ils contiennent souvent un atome d'azote ou de phosphore chargé positivement et sont donc de type ammonium,

pyrrolidinium, pyrazolinium, triazolium, pyridinium, imidazolium, phosphonium et thiazolium (Figure 1.1). Les anions les plus couramment utilisés sont, soit des anions inorganiques tels que Cl, Br, BF₄, PF₆, AlCl₄, SbF₆, etc...), soit des anions organiques : CF₃SO₃, (CF₃SO₂)₂N, CF₃CO₂, CH₃CO₂). La structure chimique de l'anion, la taille et la charge sont autant des paramètres qui influencent les propriétés physiques des liquides ioniques comme la viscosité, la température de fusion, la stabilité thermique ou l'hydrophilie²⁴. Il est donc possible de faire varier les propriétés d'un liquide ionique en modifiant seulement la nature de l'anion. Par exemple, les anions fluorés de type triflate ou *bis*(trifluorométhane)sulfonylimide peuvent, dans certains cas, augmenter la stabilité thermique et électrochimique du liquide ionique²⁵⁻²⁷. Remplacer l'anion hydrophile bromure par l'anion hexafluorophosphate, moins hydrophile, permet d'obtenir, par exemple, des liquides ioniques hydrophobes, utilisables en tant que solvants, entre autres, pour des réactions de déshydratation^{28, 29}.

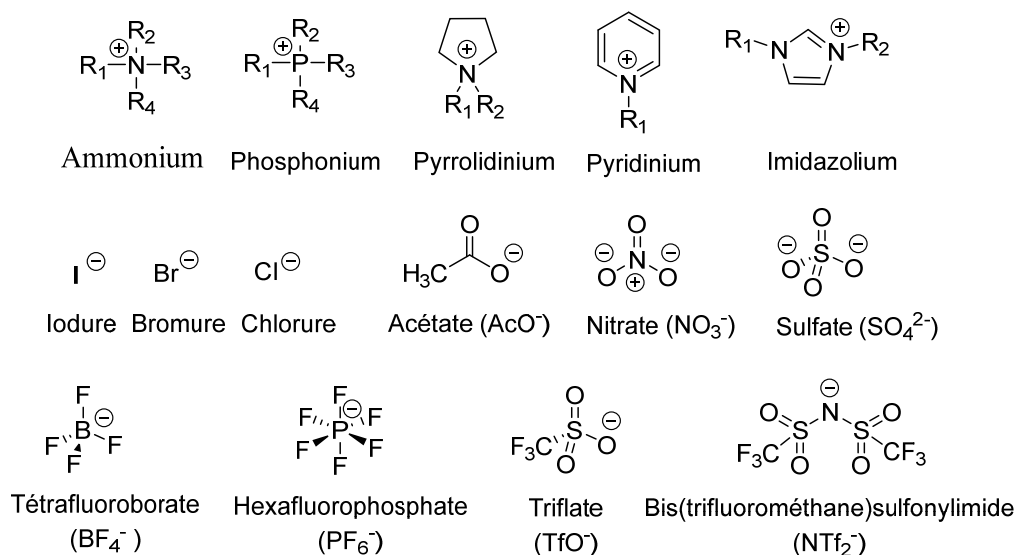


Figure 1.1. Cations et anions retrouvés dans la structure des liquides ioniques.

Compte tenu des combinaisons possibles presque infinies, entre les anions et les cations, il est facile d'entrevoir la formation d'un très grand nombre de liquides ioniques ayant des propriétés physiques et chimiques très variées. Malgré cette diversité, les liquides ioniques présentent en général des propriétés communes suivantes³⁰ :

- une excellente stabilité thermique et chimique permettant une grande souplesse dans le choix de conditions,

- une pression de vapeur négligeable,
- une conductivité ionique élevée,
- un pouvoir de solvation élevé, provenant de la nature ionique inhérente et la structure organique du cation, présentant une large gamme d'interactions, telles que les forces électrostatiques, les liaisons hydrogène ou les interactions π .

Dans les dernières décennies, des liquides ioniques dicationiques ont été développés dans le but d'améliorer la performance de certaines propriétés des liquides ioniques, et surtout dans le but de comprendre la relation entre la structure et leurs propriétés. Dans cette optique, Armstrong *et al.*³¹ ont analysé pour la première fois les propriétés de 39 liquides ioniques dicationiques portant des cations imidazolium, 2-méthylimidazolium et pyrrolidinium (Figure 1.2). Cette étude a montré que les sels dicationiques possèdent une meilleure stabilité thermique, comparés aux sels monocationiques. Les sels dicationiques peuvent être classés en deux catégories : les sels dicationiques symétriques et les sels dicationiques asymétriques. Les sels dicationiques symétriques possèdent deux cations identiques, séparés par un espaceur, chacun portant une chaîne latérale identique. Les sels dicationiques asymétriques présentent soit deux cations différents, soit deux cations identiques portant des chaînes latérales différentes. La présence de deux unités ioniques dans la structure des sels dicationiques apporte de nouvelles propriétés : ils présentent des activités catalytiques ou des organisations supramoléculaires distinctes, qui ne sont pas présentes dans les sels monocationiques^{32, 33}.

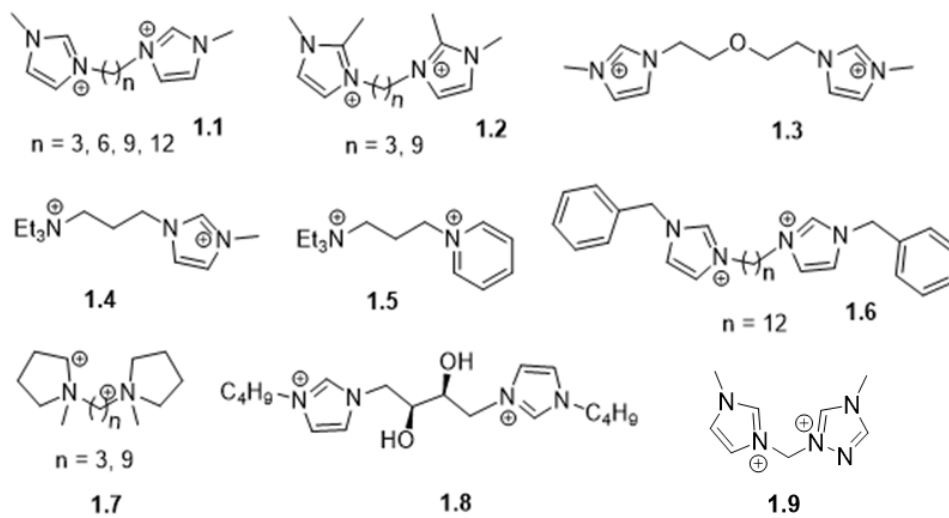


Figure 1.2. Exemples des liquides ioniques dicationiques.

1.1.2. Les sels d'imidazolium

Les sels d'imidazolium sont la classe la plus importante et la plus étudiée parmi les liquides ioniques. L'imidazolium est un noyau aromatique hétérocyclique à cinq chaînons dont la charge positive est délocalisée sur les cinq atomes du cycle³⁴. Il possède deux atomes d'azote en positions 1 et 3, ce qui permet de les fonctionnaliser et de modifier leurs propriétés, par le simple changement du groupement latéral.

1.1.2.1. La synthèse des sels d'imidazolium

La synthèse des sels d'imidazolium a été bien établie, mais la protonation et la quaternisation du noyau imidazole sont les méthodes les plus utilisées pour le cation imidazolium, combinées à la métathèse d'anions^{30, 35}.

La protonation est une méthode utilisée pour la synthèse des liquides ioniques protiques. L'ajout d'un acide à une solution d'imidazoles N-1 substitués conduit directement à l'obtention des sels d'imidazolium souhaités (Figure 1.3).

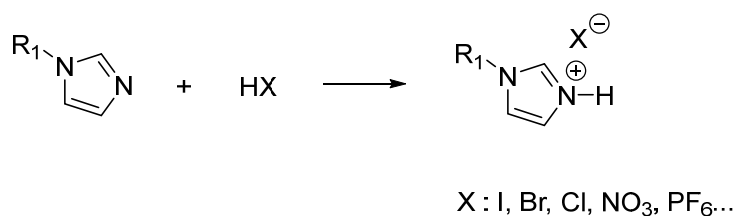


Figure 1.3. Préparation de sels d'imidazolium protiques.

La quaternisation permet de préparer des sels d'imidazolium N-1,3 disubstitués par une substitution nucléophile d'un imidazole N-1 substitué³⁶. En principe, la synthèse des sels d'imidazolium par cette méthode est assez simple, en tenant compte de la bonne réactivité de l'atome d'azote N-3. La réaction s'effectue généralement en mélangeant un imidazole N-1 substitué et l'agent alkylant désiré dans un simple montage à reflux. Si nécessaire, la réaction est conduite sous atmosphère inerte en présence d'azote, pour éviter la présence d'oxygène ou

d'eau. Cette méthode peut aussi être utilisée pour la synthèse d'autres classes de liquides ioniques, par exemple les pyridinium, isoquinolium, 1-méthylpyrrolidinium, tétraalkylammonium ou phosphonium (Figure 1.4).

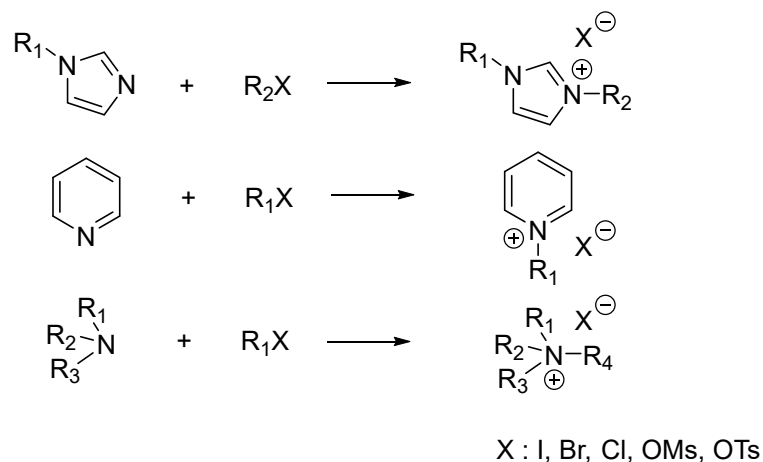


Figure 1.4. Préparation des liquides ioniques par quaternisation.

Alors que les méthodes précédentes conduisent à la préparation de différents cations, la métathèse d'anions (ou l'échange d'anions) permet la combinaison de ces cations avec les anions désirés³⁷. La métathèse d'anions est une méthode assez nouvelle qui a donné naissance à des liquides ioniques de seconde génération. En 1992, Wilkes et Zaworotko⁵ ont utilisé la métathèse d'anions pour préparer les premiers liquides ioniques stables à l'air et à l'humidité, en mélangeant l'iodure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium avec différents sels d'argent AgNO₃, AgNO₂, AgBF₄, AgCH₃COO et Ag₂SO₄ dans le méthanol ou dans une solution aqueuse de méthanol (Figure 1.5). La faible solubilité de l'iodure d'argent (AgI) dans ces solutions permet d'obtenir un bon rendement de la réaction d'échange d'anions, ne nécessitant qu'une simple filtration pour la purification des liquides ioniques obtenus. Cette méthode fonctionne efficacement pour des liquides ioniques miscibles à l'eau. Les liquides ioniques non miscibles à l'eau (les liquides ioniques hydrophobes) sont préparés en mélangeant des halogénures d'imidazolium avec les sels correspondants dans l'eau. En raison de la faible solubilité dans l'eau, les liquides ioniques hydrophobes précipitent ou forment une nouvelle phase, et peuvent donc être récupérés par filtration ou par extraction.

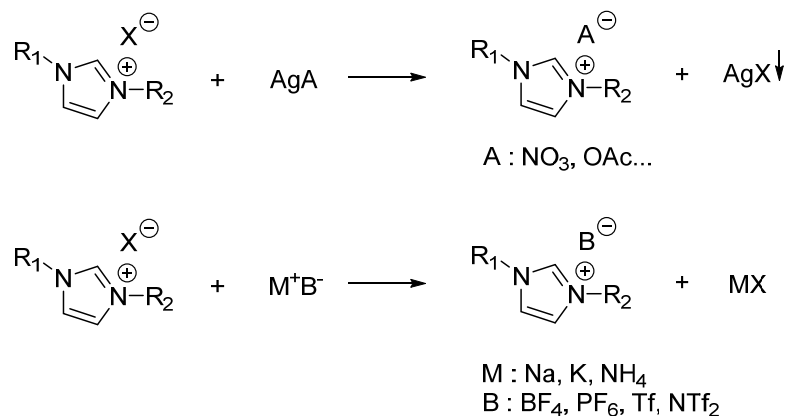


Figure 1.5. Préparation de sels d'imidazolium par métathèse d'anions.

1.1.3. Propriétés physicochimiques des sels d'imidazolium

Les sels d'imidazolium présentent un certain nombre de propriétés physicochimiques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée, telles que : la facilité de préparation, la haute stabilité thermique (qui les placent avantagement comme solvant de choix pour les réactions à haute température) et la pression de vapeur négligeable, qui les rend non-inflammables et facilement recyclables. Ils sont liquides sur une large gamme de températures. Les sels d'imidazolium montrent un haut degré d'organisation, ceux à base d'imidazolium étant considérés comme des solvants nanostructurés³⁸.

Le motif imidazolium présente différents types d'interactions qui sont importantes dans l'ingénierie des matériaux cristallins. En plus de l'interaction coulombienne présente dans toutes les classes de liquides ioniques, les sels d'imidazolium présentent des interactions supplémentaires, le cation imidazolium possède un noyau aromatique, une charge positive délocalisée dans ce noyau, les hydrogènes H-2, H-4 et H-5 sont légèrement acides, dont l'hydrogène H-2 est le plus acide avec un pKa de 23 (Figure 1.6)³⁹. L'hydrogène H-2 peut être déprotoné pour former un carbène⁴⁰. Dans le cas où l'hydrogène H-2 est substitué, les autres hydrogènes peuvent être déprotonés⁴¹. Ces hydrogènes sont capables de faire des liaisons hydrogène avec des atomes accepteurs de ponts hydrogène. Les sels d'imidazolium possèdent donc la capacité de former des interactions cation-anion, anion- π et des liaisons hydrogène. Des

interactions de type van der Waals peuvent avoir lieu si des chaînes alkyles sont présentes sur les atomes d'azote (groupes R1 et R2 dans la Figure 1.6).

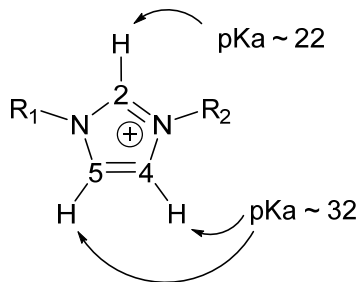


Figure 1.6. Acidité du cation imidazolium.

Bien qu'il y ait de nombreuses propriétés des sels d'imidazolium qui contribuent au fait qu'ils soient utilisés comme solvants dans la synthèse organique, nous nous intéresserons par la suite particulièrement à leur stabilité thermique et à leurs propriétés d'auto-organisation.

1.1.3.1. Stabilité thermique des liquides ioniques

La stabilité thermique d'un composé est généralement étudiée par analyse thermogravimétrique (TGA). Cette technique permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon subissant un régime de température variable, sous atmosphère contrôlée. Il existe deux expériences TGA permettant de déterminer la stabilité thermique : l'expérience en régime isotherme (TGA isotherme) et l'expérience en régime dynamique (TGA dynamique), dont la dernière est la plus utilisée pour déterminer la stabilité thermique d'un composé. Une expérience en régime dynamique consiste à chauffer un échantillon avec une augmentation de la température de 10 °C/min, jusqu'à la dégradation complète de l'échantillon. Le thermogramme est enregistré et la température de dégradation peut être ensuite déterminée et exprimée en rapportant les Td₅⁴² et Td₁₀⁴³, correspondant respectivement aux températures auxquelles l'échantillon a perdu 5 % et 10 % de sa masse initiale. La valeur T_{onset}⁴⁴ (obtenue par l'intersection des tangentes obtenues à partir du thermogramme) peut être également employée (Figure 1.7).

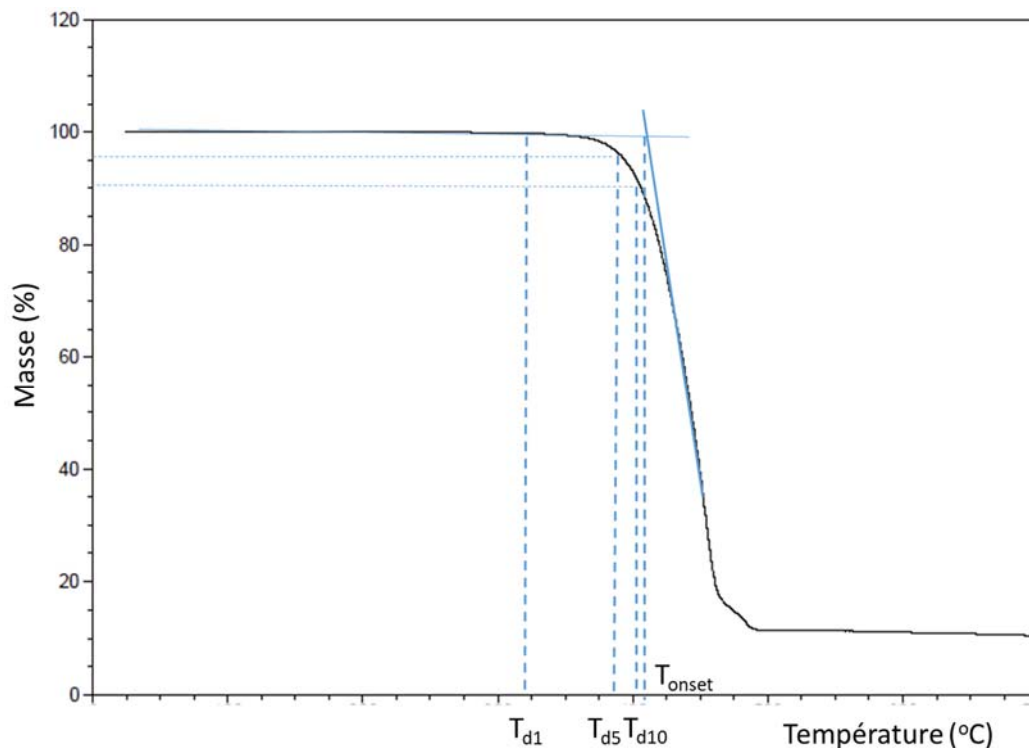


Figure 1.7. Thermogramme obtenu dans une expérience de TGA dynamique.

La pureté des liquides ioniques est très importante et peut affecter largement leurs propriétés mésomorphes, ce qui conduit à l'utilisation courante, dans le cas de ces composés, de la valeur T_{d1} correspondant à la température où l'échantillon a perdu 1 % de sa masse initiale.

Les liquides ioniques présentent un profil de dégradation classique^{45, 46}, dépendant de la température, dans le sens où ils se dégradent lentement à des températures inférieures aux températures déterminées par TGA dynamique. Pour avoir une idée plus précise de la stabilité thermique des liquides ioniques, il est nécessaire d'effectuer une TGA isotherme, à différentes températures en dessous de la température de dégradation, déterminée par TGA dynamique sur des longues périodes de temps, pouvant aller jusqu'à plusieurs jours. La TGA dynamique est néanmoins la technique la plus courante pour étudier la stabilité thermique des liquides ioniques, grâce à sa simplicité et rapidité⁴⁷. De plus, cette technique permet aussi de détecter la présence de traces de solvants dans l'échantillon, grâce à la perte de masse à la température d'ébullition spécifique à chaque solvant.

La stabilité thermique des liquides ioniques dépend de la nature du cation et de l'anion. Les sels d'imidazolium sont connus par leur haute stabilité thermique. Ils sont généralement plus stables que les sels d'ammonium ou pyridinium⁴⁸. Les sels de ces trois familles de liquides ioniques subissent, à hautes températures,^{49, 50} une attaque nucléophile de l'anion. La stabilité thermique dépend aussi de la nature de l'anion. Généralement, les anions peu nucléophiles et faiblement coordinants augmentent la stabilité thermique des liquides ioniques. Les liquides ioniques possédant des anions fluorés comme le NTf₂⁻, TfO⁻, PF₆⁻ ou le BF₄⁻ présentent des températures de dégradation élevées. La présence de l'oxygène n'a aucun effet sur la stabilité des liquides ioniques, tandis que la présence des traces d'eau diminue la température de dégradation pour les liquides ioniques portant des anions PF₆⁻, BF₄⁻²⁴. En présence d'humidité, ces anions se décomposent et génèrent de l'acide hydrofluorhydrique. Cependant, l'hydrolyse n'affecte pas le cation imidazolium.

1.1.3.2. Organisation supramoléculaire des sels d'imidazolium

L'organisation des sels d'imidazolium, que ce soit à l'état solide ou l'état liquide, est gouvernée par une balance subtile entre l'interaction coulombienne, l'empilement π ou l'empilement T, interaction entre un hydrogène partiellement chargé positivement d'un cycle aromatique et un autre unité aromatique, la formation de liaisons hydrogène et la force de dispersion (Figure 1.8)^{51, 52}. Bien que l'interaction coulombienne soit l'interaction la plus forte, les autres interactions jouent aussi un rôle important dans la formation des structures cristallines et affecte largement la forme des cristaux obtenus, ainsi que la conformation des molécules dans les cristaux.

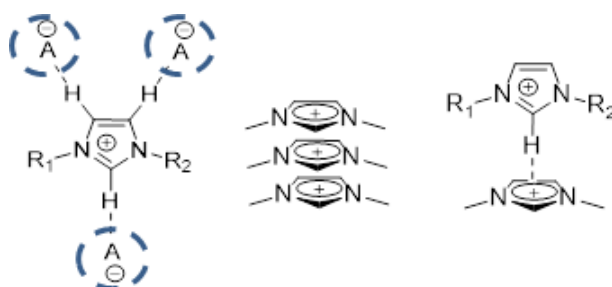


Figure 1.8. Interactions de type pont hydrogène (gauche), l'empilement π (milieu) et l'empilement T (droite).

a. Organisation dans la phase solide

Les sels d'imidazolium montrent une organisation supramoléculaire caractéristique⁵². À l'état solide, des études par la diffraction de rayons X montrent une structure dans laquelle chaque cation imidazolium est généralement entouré de trois anions qui forment des liaisons hydrogène avec les trois protons possibles^{51, 52}. De même, chaque anion est entouré de trois cations imidazolium. L'association entre les cations et anions forme ainsi un réseau plan pouvant s'apparenter à une structure polymérique (Figure 1.9 gauche)^{51, 52}. Ce type d'organisation est en contraste direct avec les composés ioniques classiques dont les agrégats vont principalement se former à travers des interactions ioniques⁵³. Bien que le nombre d'anions entourant chaque cation puisse varier dépendamment de la taille de l'anion et la chaîne latérale alkyle, la présence d'au moins trois anions autour d'un imidazolium est un fait général^{51, 54-57}. En plus de l'organisation bidimensionnelle, il existe aussi un arrangement tridimensionnel dû à un empilement π possible entre les unités imidazolium menant à la formation d'une chaîne d'anions et de tunnels de cations imidazolium (Figure 1.9 droite)^{51, 58-60}. Pour des sels 1-alkyl-3-méthylimidazolium [C_nmim] 1.10 (Figure 1.11), lorsque la chaîne alkyle est éthyle ou plus longue, on observe la formation des couches polaires formées par la tête imidazolium et l'anion et des couches apolaires formées par association des chaînes alkyles (Figures 1.10)⁵⁹.

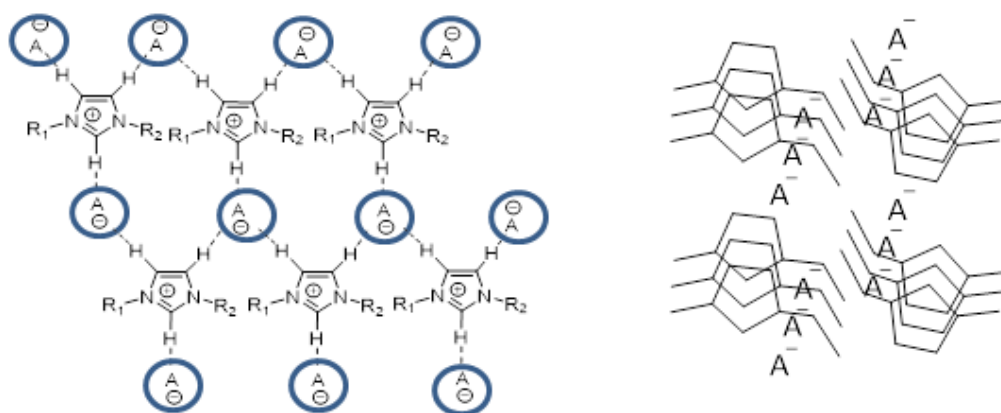


Figure 1.9. Représentation schématique de la structure polymérique 2D (gauche) et 3D (droite) des sels d'imidazolium dans le réseau cristallin.

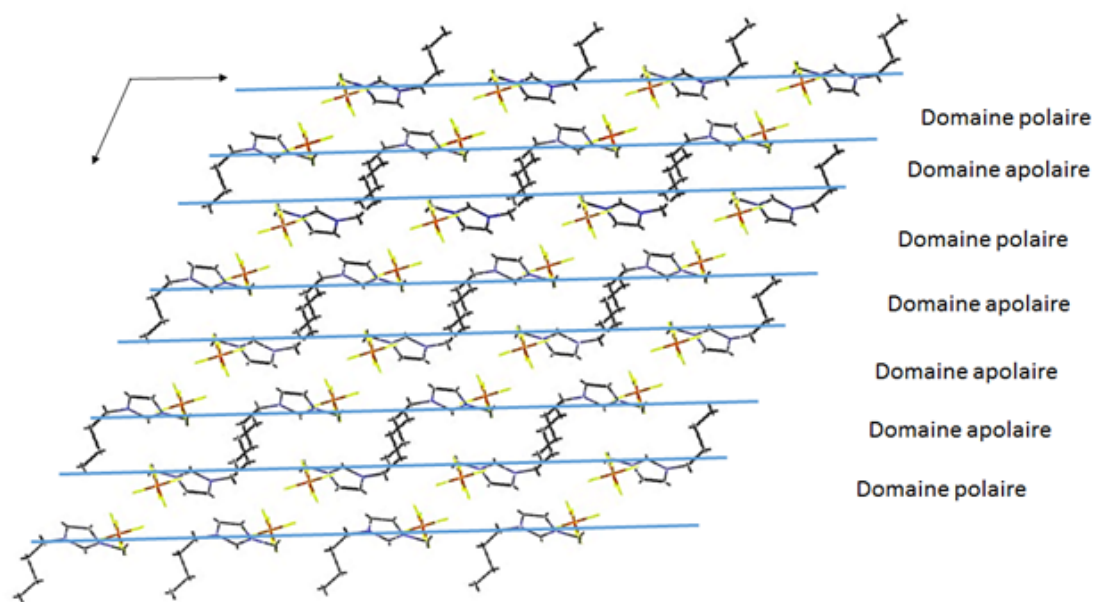


Figure 1.10. Structure cristalline du sel $[C_4mim][PF_6]$ et la formation des domaines polaires et apolaires⁵⁸.

La présence de deux unités imidazolium dans des sels dicationiques peut apporter des organisations cristallines nouvelles et distinctes de celles observées dans le cas des sels monocationiques. Ces organisations peuvent être modulées par la nature de l'espaceur entre les deux cations imidazolium. Récemment, notre groupe a étudié des sels d'imidazolium dicationiques symétriques, dans lesquels deux motifs imidazolium étaient séparés par des espaceurs alkylènes $[-(CH_2)_n-]$, avec $n = 1,2,3$ ³². Loïc Leclerc a observé que l'augmentation de la flexibilité de l'espaceur entre les deux cations conduisait à la formation d'un réseau de liaisons hydrogène plus complexe³². Tandis que la structure cristalline du sel $[M][Br]_2$ **1.11** (Figure **1.11**) peut être décrite par une organisation classique, similaire à celle des sels d'imidazolium monocationiques, la structure du sel $[E][Br]_2$ **1.12** révèle la formation d'une structure de type tunnel où les bromures sont piégés dans le réseau formé par les cations imidazolium. Une autre organisation, formée par un empilement π complémentaire entre les cations imidazolium, ainsi que par l'inclusion des molécules d'eau dans le réseau cristallin, a été observée dans le cas du sel $[P][Br]_2$ **1.13**.

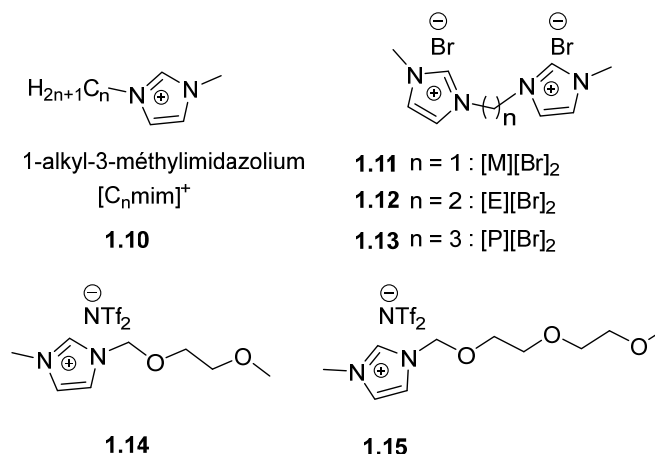


Figure 1.11. Exemples des sels d'imidazolium.

b. Organisation dans la phase liquide

Malgré l'augmentation du désordre lors du passage de l'état solide à l'état liquide, l'organisation des sels d'imidazolium à l'état cristallin est partiellement retenue en phase liquide. Des études expérimentales et de simulation sur des cations de type 1-alkyl-3-méthylimidazolium $[C_nmim]^+$ (n étant la longueur de la chaîne alkyle) ont apporté des informations précieuses sur la structure de la phase liquide de ces sels^{38, 61-71}. Hardacre *et al.*⁶⁶ ont utilisé la diffraction des neutrons pour étudier la structure de trois liquides ioniques possédant un cation 1,3-diméthylimidazolium possédant une substitution isotopique. Les auteurs ont observé la formation des couches de solvation de charges opposées. Dans le cas des liquides ioniques portant la chaîne éthyle ou plus longue, différentes études montrent la formation d'une région polaire constituée par le cation imidazolium et l'anion et d'une région apolaire formée par les chaînes aliphatiques^{61, 63, 64, 68-72}. La formation de ces domaines nanostructurés est moins prononcée et possède un court temps de vie, lorsque la chaîne alkyle est courte (par exemple : $[C_2mim][NO_3]$). Au contraire, des liquides ioniques portant des longues chaînes alkyles montrent une organisation à longue distance plus prononcée, indépendante de la nature de l'anion. Fait intéressant, quand la chaîne aliphatique fut remplacée par une chaîne éther, comme dans le cas des sels **1.14** et **1.15** (Figure 1.11), aucune hétérogénéité spatiale n'a pas été observée⁷³. L'absence des nanostructures dans ces derniers cas est attribuable à la faible différence de polarité entre la chaîne latérale et le cation imidazolium, ce qui n'est pas favorable à des ségrégations en des domaines polaires et apolaires.

c. Organisation en phase cristal liquide

Des phases liquides cristallines peuvent également être observées dans le cas des liquides ioniques possédant des longues chaînes alkyles. La longueur de la chaîne alkyle nécessaire pour la formation des mésophases dépend souvent de la nature de l'anion^{71, 74, 75}. Généralement, la formation des mésophases dans des liquides ioniques avec des anions symétriques exige la présence des chaînes alkyles moins longues, comparé à ceux contenant des anions asymétriques et faiblement coordinants. Par exemple, alors qu'une phase smectique A est observé pour le sel [C₁₂mim][Br], des chaînes tétradécyle et hexadécyle sont nécessaires pour former une mésophase dans le cas des des anions nitrate (NO₃⁻) et triflate (TfO⁻), respectivement. Cette organisation sera discutée en détail plus loin, dans la section **1.2.4**.

d. Organisation en solution

Des études ont montré que les solutions des sels d'imidazolium ne sont pas homogènes à partir de certaines concentrations. En effet, les sels d'imidazolium peuvent s'organiser dans la solution et former des agrégats ou nanoagrégats⁷⁶⁻⁸⁴. Cette organisation en solution peut être décrite, lors de la dilution, par la rupture progressive du réseau des liaisons hydrogène observé à l'état liquide, engendrant donc la formation d'agrégats supramoléculaires, dont la taille peut varier selon la concentration⁵². En solution aqueuse, différentes techniques expérimentales sont utilisées pour déterminer la concentration d'agrégation critique (CAC), telles que la spectroscopie UV, la RMN, la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS), la spectrométrie de masse, la mesure de la tension superficielle et la conductivité⁷⁶⁻⁸⁰.

Bowers *et al.*⁷⁷ ont étudié l'agrégation des sels [C₄mim][BF₄] et [C₈mim][Cl], [C₈mim][I] en solution aqueuse, en mesurant la tension superficielle, la conductivité et le comportement de ces sels par diffusion des neutrons aux petits angles. Leurs résultats montrent que ces liquides ioniques forment des agrégats à partir de leur CAC. Wang *et al.*^{81, 82} ont utilisé des mesures de conductivité, de volume, la fluorescence et la RMN pour étudier l'agrégation des sels [C_nmim][Br] (n = 4, 6, 8, 10, 12) et [C₄mim][BF₄] en solution aqueuse. Aucune agrégation n'a été observée pour le sel [C₄mim][Br], alors que les sels [C₆mim][Br] et [C₄mim][BF₄] forment

des petits agrégats à partir de leur CAC, et les sels [C₈mim][Br], [C₁₀mim][Br] et [C₁₀mim][Br] forment des micelles à des concentrations supérieures à la valeur CAC. L'aggrégation dans la solution aqueuse a été aussi rapportée pour le sel d'imidazolium trisubstitué 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium tétrafluoroborate [C₄mmim][BF₄]⁸⁵.

Des études sur l'aggrégation des sels d'imidazolium en solution non-aqueuse ont également été réalisées, mais restent limitées. Dorbritz *et al.*⁷⁹ ont étudié l'aggrégation du liquide ionique [C₄mim][BF₄] dans le méthanol, le 2-propanol et l'acétate d'éthyle par spectrométrie de masse, en utilisant une ionisation par électronébuliseur. Les auteurs ont observé la formation d'agrégats de type [C₄mim]_n[BF₄]_{n-1} et [C₄mim]_n[BF₄]_{n+1}. Des agrégats ont été également observés en solution dans le diméthyl sulfoxyde pour le [C₄mim][Br]⁷² et le [C₄mim][BF₄]⁸⁴. En utilisant des mesures de conductivité et de volume, Wang *et al.*⁸⁶ ont montré que le sel [C₁₂mim][Br] forme des agrégats dans différents solvants organiques, tel que l'acétonitrile, l'éthylène glycol, le N,N-diméthylformamide, le formamide et le diméthyl sulfoxyde.

1.1.4. Applications des liquides ioniques

1.1.4.1. Utilisation en tant que solvants

L'utilisation des sels d'imidazolium comme solvants est une des applications les plus courantes de ces sels. Ils sont stables thermiquement et inertes pour certaines réactions et sont liquides sur une large plage de températures. Les sels d'imidazolium possèdent aussi un pouvoir de solvation élevé qui résulte en leur capacité à solubiliser presque tous les composés organiques. De plus, leur faible miscibilité avec certains solvants permet une séparation facile des produits finaux par simple extraction, et résulte souvent un bon rendement de recyclage.

Les sels d'imidazolium sont donc un excellent choix pour des réactions effectuées à haute température. Armstrong *et al.*⁸⁷ ont utilisé les sels dicationiques **1.16**, **1.17** et **1.18** comme milieu réactionnel pour l'isomérisation du carvone (Figure **1.12**). L'utilisation de ces sels permet d'effectuer la réaction à pression atmosphérique à une température supérieure à 250 °C, en évitant la nécessité d'utiliser une l'autoclave et de l'eau surchauffée. Les produits finaux peuvent

été extraits avec de l'éther éthylique, alors que le sel d'imidazolium, étant immiscible avec l'éther, peut être recyclé et utilisé à nouveau.

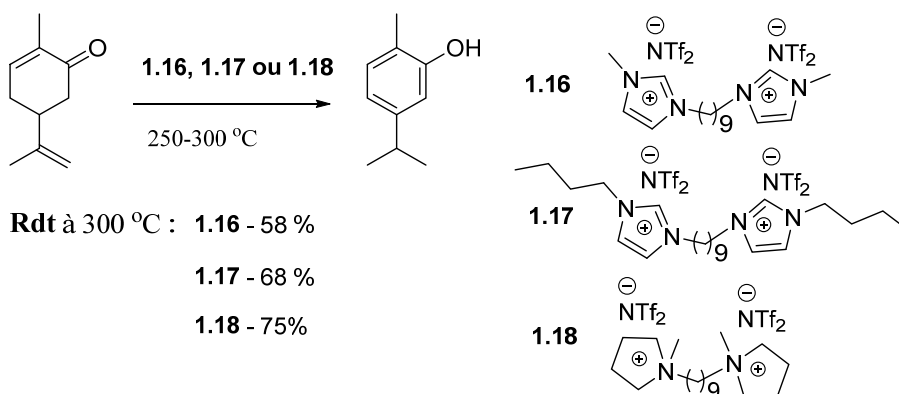


Figure 1.12. Isomérisation du carvol dans des liquides ioniques dicationiques.

De plus, les sels d'imidazolium, comparé aux solvants organiques traditionnels, peuvent améliorer le rendement ou la sélectivité de certaines réactions organiques. Des études cinétiques de la transposition de Boulton-Katritzky du Z-phénylhydrazone de 3-benzoyl-5-phényl-1,2,4-oxadiazole **1.19** induite par la présence d'amines,⁸⁸ montrent que les liquides ioniques [C4mim][BF₄] et [C4mim][PF₆] accélèrent cette réaction (Figure **1.13**). Ceci a été expliqué par la nature polaire des liquides ioniques, favorable à la formation d'états de transitions polaires et à la faible interaction entre les liquides ioniques et des amines utilisés.

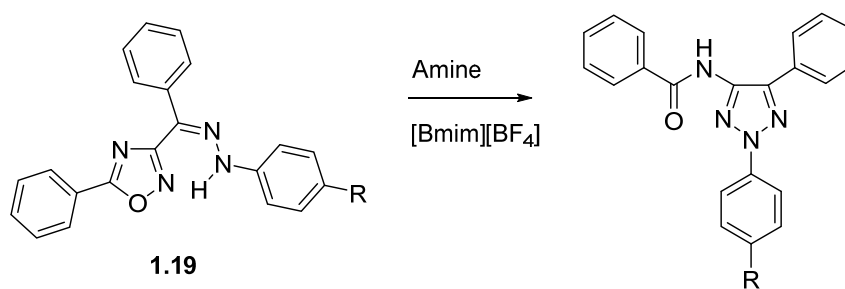


Figure 1.13. Transposition de Boulton-Katritzky effectuée dans liquide ionique.

Par ailleurs, l'hydrogène H-2 du cation imidazolium peut jouer le rôle de donneur de liaison hydrogène et peut donc augmenter la vitesse et la stéréosélectivité *endo:exo* des réactions de Diels-Alder^{89, 90} (Figure **1.14**). Lorsque l'hydrogène H-2 fut remplacé par un groupement méthyle dans le cas du liquide ionique [Bdmim][BF₄], le diénophile a été activé par une liaison

hydrogène formée avec les hydrogènes H-4 ou H-5. Alors que le rendement était similaire, une diminution de la sélectivité *endo:exo* a été observée, en raison de la faible acidité de ces atomes d'hydrogène.

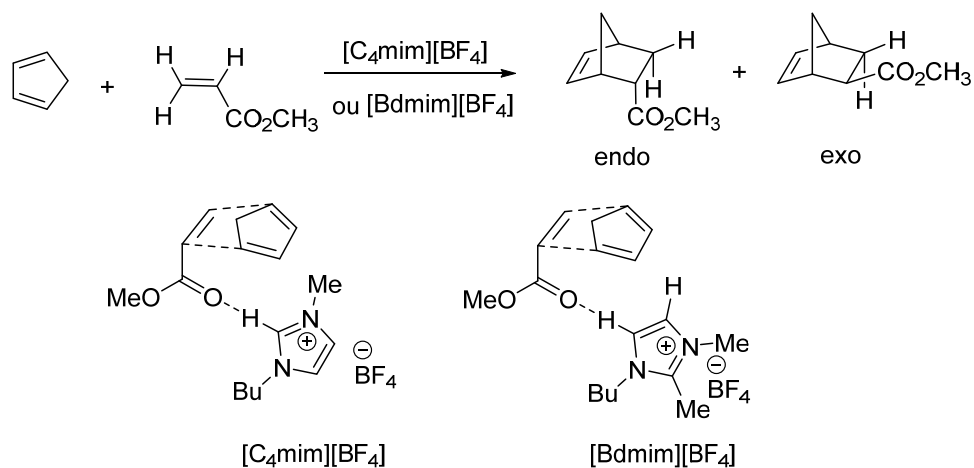


Figure 1.14. Réaction Diels-Alder dans des liquides ioniques à base de sels d'imidazolium et activation du diéophile par le liquide ionique.

Ce mode d'activation a été exploité dans d'autres types de réactions. L'utilisation du liquide ionique $[C_4mim][NTf_2]$ dans la réaction d'aminohalogénéation des alcènes pauvres en électrons (Figure 1.15) a permis l'obtention de bons rendements sans l'utilisation de catalyseurs métalliques. Les condensations à trois composantes entre le benzaldéhyde, l'aniline et l'anhydride homophthalique⁹¹ (Figure 1.16) réalisée dans les liquides ioniques $[C_4mim][BF_4]$ et $[C_4mim][PF_6]$ ont donné de bons rendements (72-91 %), alors qu'aucune réaction n'a été observée lorsque les sels $[n-Bu_4N][Cl]$ et $[C_4mim][Cl]$ ont été utilisés comme solvant. Cette étude a montré que la nature du cation et de l'anion joue un rôle très important dans cette réaction.

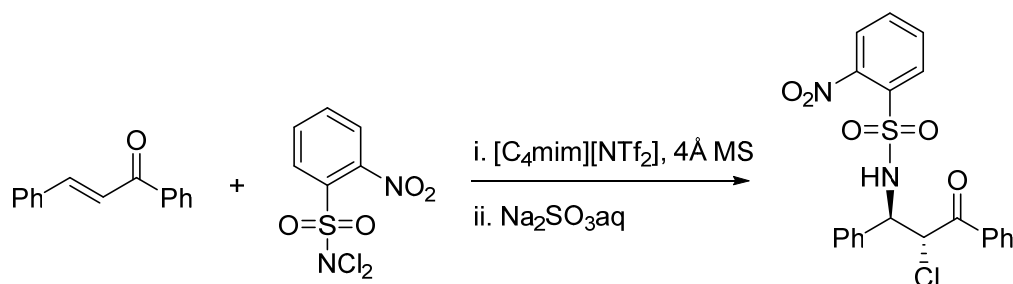


Figure 1.15. La réaction d'aminohalogénéation.

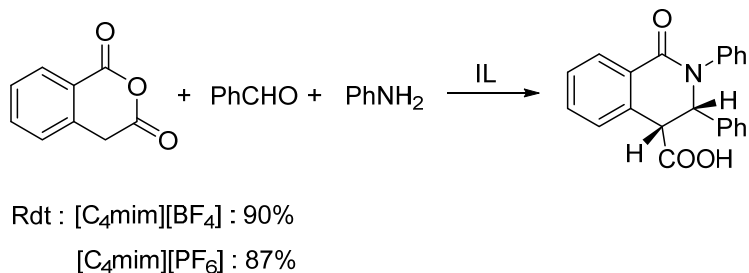


Figure 1.16. Condensation à trois composants entre le benzaldéhyde, l’aniline et l’anhydride homophthalique.

Armstrong *et al.* ont⁸⁷ montré que l’utilisation des sels d’imidazolium dicationiques favorise la réaction de Claisen en absence d’additif, l’ajout d’un acide de Lewis étant nécessaire dans le cas du sel monocationique.

La nature de l’anion joue aussi un rôle important en catalyse. En utilisant le même cation, la variation de la nature de l’anion permet d’obtenir des produits différents. Seddon *et al.*⁹² ont observé que la réaction entre l’acide nitrique et le toluène dans trois liquides ioniques différents mène à la formation de trois produits distincts (Figure 1.17).

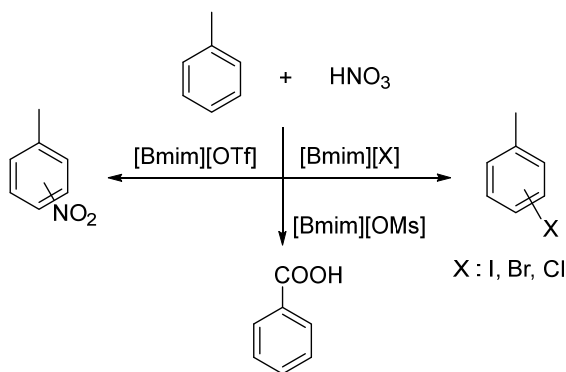


Figure 1.17. Influence de l’anion sur la chemosélectivité de la réaction.

Les sels d’imidazolium sont aussi des solvants de choix pour des réactions utilisant des catalyseurs organométalliques. Le principal apport des sels d’imidazolium comme solvant dans ce cas est lié à la possibilité d’immobiliser les catalyseurs dans ces milieux. Un des premiers travaux publié sur ce thème réside en l’utilisation de liquides ioniques en catalyse homogène, décrit par Chauvin *et al.* en 1990, pour la dimérisation du propène⁹³. Ensuite, les sels de 1,3-

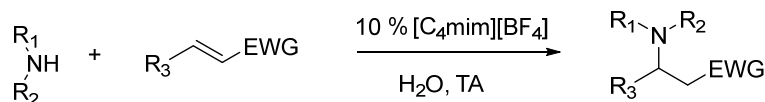
dialkylimidazolium ont été employés en catalyse biphasique pour l'hydroformylation^{94, 95}, l'isomérisation⁹⁴ et l'hydrogénation asymétrique des oléfines⁹⁴, démontrant la possibilité de récupérer le catalyseur. Par la suite, d'autres réactions, comme le couplage de Heck⁹⁶ ou la métathèse des oléfines⁹⁷, ont été réalisées en milieu liquide ionique à base de sels d'imidazolium.

L'utilisation des liquides ioniques comme solvants présente par contre certains désavantages. En raison de leur nature ionique, certains composés organiques apolaires ne sont pas solubles dans ces milieux. Dans la réaction de Diels-Alder intramoléculaire des composés de type 1,3,9-décatriène réalisée en milieu liquide ionique, à part les produits intramoléculaires souhaités, Taguchi *et al.*⁹⁸ ont observé la présence considérable des produits intermoléculaires. Ces produits n'étaient pas obtenus en utilisant des solvants organiques traditionnels, dans les memes gammes de concentrations. Cependant, dans des conditions réactionnelles plus diluées, les auteurs ont obtenu seulement des produits intramoléculaires en utilisant des liquides ioniques comme solvant.

1.1.4.2. Utilisation en tant qu'organocatalyseur

Les sels d'imidazolium peuvent aussi être utilisés en tant que catalyseurs. Les activités catalytiques de ces sels sont apportées par le cation imidazolium lui meme, par l'introduction d'un groupement catalytique sur une des chaînes latérales, ou bien par l'utilisation d'un anion catalytique. Les catalyseurs ayant un caractère ionique offrent une possibilité élevée de recyclage, par l'extraction sélective du produit final, en utilisant un solvant approprié.

En 2004, Xia *et al.*⁹⁹ ont rapporté que l'utilisation de 10 % de sel [C₄mim][BF₄] dans des réactions d'aza-Michael entre des amines aliphatiques et des alcènes pauvres en électrons, permettait d'obtenir de très bons rendements, tandis la réaction contrôle entre la benzylamine et l'acrylate d'éthyle en absence de sel d'imidazolium, donnait seulement 20 % de rendement (Figure 1.18).



EWG : Groupement attracteur d'électrons

Figure 1.18. Réaction d'aza-Michael catalysée par un sel d'imidazolium.

Des réactions de Bignelli¹⁰⁰ à trois composantes, sans solvant, effectuées en présence de 0,4 % de [C₄mim][BF₄], donnent aussi d'excellents rendements (entre 85 % et 99 %). L'utilisation du [C₄mim][Cl] donne seulement 56 % de rendement dans le cas du benzaldéhyde (Figure 1.19), mais la même réaction sans catalyseur, ou avec le [Bu₄N][Cl] comme catalyseur, ne donne aucune conversion.

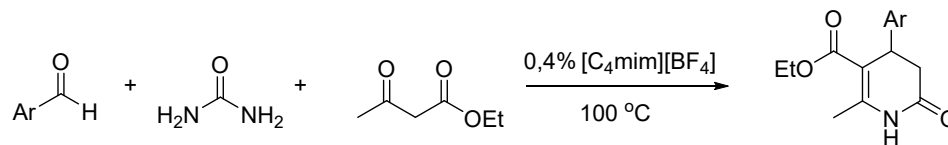


Figure 1.19. Réaction de Bignelli catalysée par le sel d'imidazolium.

La fonctionnalisation du cation imidazolium par un groupement catalytique permet d'étendre le champ d'application de ces sels, tout en conservant leur recyclabilité. Les groupements utilisés jusqu'à présent sont principalement des amines ou des groupements capables de former des ponts hydrogène avec les substrats. Les dérivés de la (*L*)-proline ou la pyrrolidine sont des groupements aussi couramment utilisés. Le premier exemple de ce type de catalyseur a été présenté par Luo *et al.* en 2006¹⁰¹. L'utilisation du sel **1.20** (Figure 1.20)¹⁰¹ dans la réaction de condensation de Michael entre des cétones et des nitrooléfines a donné d'excellents excès énantiomériques (*ee* entre 70 et 90 %). Les auteurs ont également remarqué que le remplacement de l'hydrogène H-2 par un groupement méthyle diminuait considérablement les performances du catalyseur. Chan *et al.*¹⁰² ont rapporté l'utilisation du sel **1.21** contenant la *trans*-4-hydroxy-*L*-proline, attachée de manière covalente au cation, dans la réaction d'aldol énantiosélective. Les *ee* induits par ce sel sont meilleurs que ceux obtenus lorsque la (*S*)-proline a été utilisée comme catalyseur. La quantité de catalyseur **1.21** utilisée est, par contre, élevée (30 %).

Trompini *et al.*¹⁰³ ont introduit le dérivé *cis*-4-hydroxy-*L*-proline dans la structure du catalyseur **1.22**, ce qui a permis de réduire la quantité de catalyseur jusqu'à 1 % et d'améliorer l'énantiosélectivité en même temps. La meilleure activité de ce sel est, selon les auteurs, due à l'effet de la configuration relative *cis* de la proline.

Pour la même réaction, Wang *et al.*¹⁰⁴ ont étudié l'utilisation d'un liquide ionique contenant un anion catalytique, mais ont rapporté une sélectivité moins élevée obtenue avec le sel **1.23** qu'avec le **1.20**, les *ee* variant de 16 % à 94 %.

Des sels d'imidazolium contenant un anion *L*-proline ont été aussi utilisés pour la catalyse énantiosélective de la réaction d'aldol. Gauchot *et al.*^{105, 106} ont développé l'anion **1.24** dérivé de la *trans*-4-hydroxy-*L*-proline, en ajoutant la charge négative localisée sur le groupement hydroxyle, et en modifiant le groupement carboxylique en même temps. L'utilisation du sel **1.24** dans la réaction d'aldol et de Michael a permis l'obtention de meilleurs rendements et de sélectivités que le sel **1.20**, ce qui a été attribué à l'assistance supramoléculaire du cation imidazolium à l'état de transition.

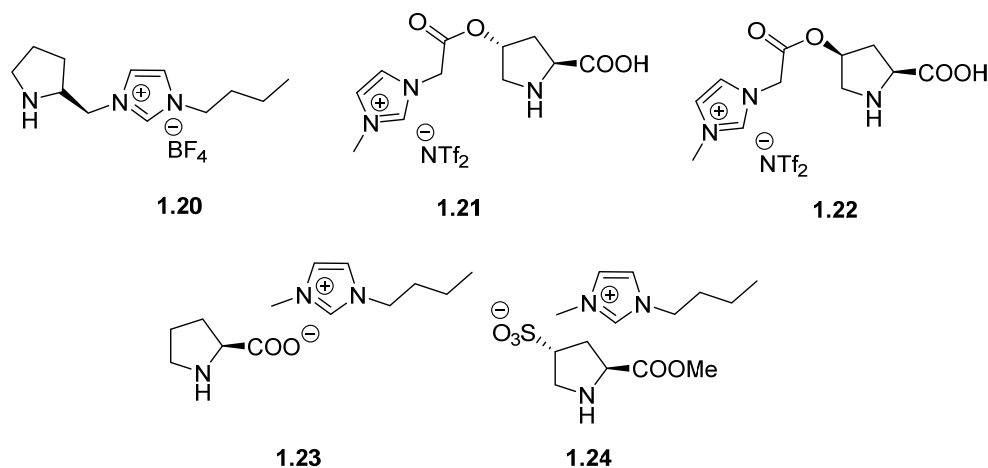


Figure 1.20. Exemples des sels d'imidazolium catalytiques.

Des organo-catalyseurs ioniques portant des groupements amines et un groupement donneur de ponts hydrogène ont été développés dans le but de catalyser la réaction de Baylis-Hillman. Dans cette réaction, une base nucléophile, en général le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) **1.27** et un additif protique sont nécessaires pour accélérer la

réaction¹⁰⁷. Ainsi, dans cette optique, le catalyseur **1.25** (Figure 1.21) a été proposé par Cheng *et al.* en 2006¹⁰⁸. Ce sel d'imidazolium contient un groupement hydroxyle sur une chaîne latérale et un groupement quinuclidine, analogue du DABCO, sur l'autre chaîne latérale. Les résultats de ces études montrent que le sel **1.25** a une meilleure activité catalytique que son analogue ne possédant pas de groupement hydroxyle.

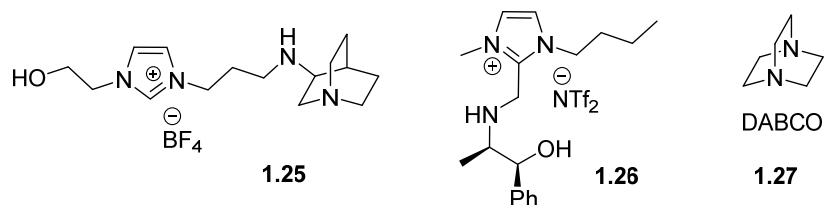


Figure 1.21. Exemples des sels d'imidazolium catalytiques portant un groupement donneur de ponts hydrogen.

Headley *et al.*¹⁰⁹ ont proposé une autre approche en utilisant le composé **1.26** qui agit comme co-catalyseur pour le DABCO. Ce composé présente un groupement hydroxyle et une amine secondaire sur la chaîne latérale en position 2 du cation imidazolium. Ces deux groupements donneurs de ponts hydrogène activent les groupements carbonyle et facilitent la réaction.

1.1.4.3. Utilisation en tant que ligand

Bien que l'utilisation des liquides ioniques comme solvants permette de recycler certaines espèces catalytiques, des pertes sont souvent observées lors de l'étape d'extraction. Chauvin *et al.*¹¹⁰ ont proposé l'utilisation des ligands cationiques pour mieux immobiliser et recycler un catalyseur. Suite à cette étude, plusieurs exemples de ligands ioniques ont été rapportés et sont discutés ci-dessous. L'imidazolium est l'unité cationique largement utilisé pour fonctionnaliser un ligand déjà existant, octroyant à ce dernier un caractère ionique. Le premier exemple de ligand fonctionnalisé avec une unité imidazolium a été rapporté par Knochel *et al.* en 2000¹¹⁰. Les auteurs ont incorporé le groupement diphénylphosphine **1.28** (Figure 1.22) en position 2 du sel [C₄mim][PF₆]. Le complexe de palladium obtenu à partir de ce sel a été utilisé dans des réactions de couplage de Negishi. Les auteurs ont rapporté des taux de conversion allant de 70 à 90 %

pour des temps de réactions inférieurs à une heure. De plus, le complexe de palladium a été récupéré et recyclé. Toutefois, le taux de conversion chute rapidement, pour arriver à seulement 20 % au troisième cycle.

Par la suite, de nombreux ligands contenant le cation imidazolium ont été développés pour diverses réactions nécessitant un catalyseur organométallique : des ligands de type Grubbs-Hoveyda pour la métathèse des oléfines^{111, 112}, des phosphines pour complexer le rhodium dans l'hydroformylation, des pyridines pour complexer le palladium dans la réaction de couplage de Heck¹¹³, des bis(oxazolines) dans la réaction énantiosélective de Diels-Alder¹¹⁴ ou bien des diphosphines chiraux pour complexer le rhodium dans l'hydrogénation asymétrique¹¹⁵.

Parmi les études rapportant d'excellentes recyclabilités, nous pouvons citer les ligands **1.29**, **1.30** et **1.31** (Figure 1.22). Le complexe **1.30** contenant un cation imidazolium^{111, 112} a été utilisé pour catalyser la métathèse des oléfines. Ce catalyseur a pu être recyclé jusqu'au dix-septième cycle. L'utilisation du Cu(OTf)₂ combiné avec le ligand bis(oxazoline) **1.31** dans le [C4mim][NTf₂] a permis l'obtention d'excellentes sélectivités *endo:exo* et des *ee* allant jusqu'à 97 %.¹¹⁴ Le complexe **1.31** a été utilisé dans vingt cycles de réaction, sans perte de sélectivité et d'activité.¹¹³

Le système catalytique utilisant le palladium et le ligand **1.29** dans des réactions de couplage de Heck montre d'excellentes activités, stabilités et recyclabilités. Ce système a été recyclé quatorze cycles sans perte d'activité notable.¹¹³

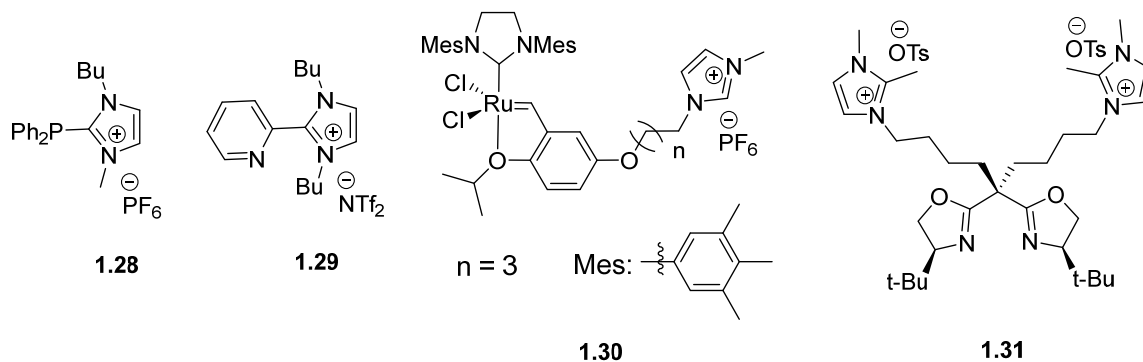


Figure 1.22. Exemples des ligands portant l'unité imidazolium.

En tenant compte de l'implication des LI dans la catalyse et de l'organisation que ces sels possèdent, nous allons par la suite nous intéresser à la possibilité d'utiliser ces milieux organisés à former des phases organisées de type cristal liquide et à les utiliser comme milieux réactionnels.

1.2. Les cristaux liquides

1.2.1. Généralités

Les trois états les plus courants de la matière sont le solide, le liquide et le gaz. Dans le cas de l'état gazeux, il existe une très faible interaction entre les molécules. Les dernières tendent à occuper tout l'espace mis à leur disposition. À l'état liquide, l'interaction entre une molécule et ses voisines est plus forte, ce qui rend cet état moins compressible que l'état gazeux. Par contre, cette interaction n'induit pas d'ordre orientationnel ou positionnel à longue distance, permettant ainsi la fluidité dans le liquide. Cette phase est donc isotrope, dans laquelle les molécules sont distribuées de façon homogène. Dans le cas de l'état cristallin, l'ordre orientationnel et positionnel sont présents en même temps. La position et l'orientation d'une molécule permettent de prédire la position et l'orientation des autres molécules dans l'espace. De ce fait, le milieu n'est plus isotrope¹¹⁶.

L'état liquide cristallin, découvert en 1888 par Friedrich Reinitzer et Otto Lehmann^{117, 118}, présente des propriétés intermédiaires entre les états liquide et solide. On utilise donc les termes de mésophase (du grec *méso* = intermédiaire) ou de phase cristal liquide, bien que ce dernier soit un état de la matière à part entière. On peut observer à la fois que les composés à l'état liquide cristallin possèdent des propriétés de biréfringence caractéristiques à l'état cristallin et de la fluidité, caractéristique à l'état liquide, alliant donc les propriétés d'ordre et de mobilité. Ces phases sont généralement obtenues en variant la température (on parle alors de cristal liquide thermotrope) et/ou la concentration dans un solvant (on parlera alors d'un cristal liquide lyotrope).

Les phases cristal liquide lyotropes sont formées par la combinaison de deux paramètres : la concentration du mésogène dans un solvant et la température. Dans ce type de système, le

solvant participe activement à l'organisation du matériau. Ainsi, selon le facteur de forme et la concentration en cristal liquide, on peut observer différentes phases, telles que des phases lamellaires, des phases cylindriques ou des phases cubiques formées par des sphères micellaires (Figure 1.23)^{119, 120}. Les mésogènes à la base de ces phases sont en général des composés amphiphiles portant une tête polaire (hydrophile) et une longue chaîne apolaire (hydrophobe).

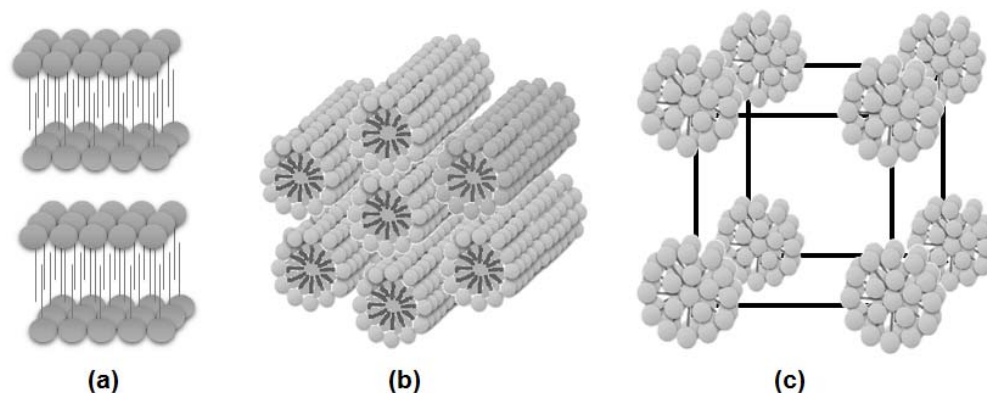


Figure 1.23. Représentation schématique des phases lyotropes : a) lamellaire, b) colonnaire hexagonale, c) cubique micellaire¹²⁰.

Dans le cas d'un cristal liquide thermotrope, le type de cristal liquide qui va nous intéresser au cours de cette thèse, la présence de la mésophase dépend uniquement de la température. Certains composés ne présentent qu'un état cristal liquide lors de la diminution de la température depuis l'état liquide, et sont nommés monotropes. À l'inverse, ceux dont les phases sont présentes à la fois en montée et en descente en température, sont dits énantiotropes. Dans tous les cas, la température de transition qui caractérise la perte de l'état cristallin (la transition cristal-cristal liquide ou la transition cristal- liquide isotrope) est appelée point de fusion (T_f), alors que la température de transition cristal liquide- liquide isotrope est appelée point de clarification (T_c). De plus, selon la structure du mésogène on peut distinguer différentes classes de mésophases : les phases engendrées par les mésogènes calamitiques (les phases calamitiques), les phases engendrées par les mésogènes discotiques (les phases colonnaires).

La formation de la phase liquide cristalline est due à l'anisotropie des mésogènes¹²¹⁻¹²³ (molécules formant la mésophase). Cette anisotropie est due, soit à la forme anisométrique du mésogène, soit à la présence des parties incompatibles dans la structure du mésogène. Le premier

facteur est important dans la formation des phases faiblement organisées qui possèdent un seul ordre orientationnel. Les molécules dans cette phase adoptent une orientation commune, afin d'avoir un arrangement plus compact. Dans le cas des phases organisées présentant un ordre orientationnel et un ordre positionnel à la fois, la présence des parties antagonistes dans la structure des mésogènes est nécessaire. Plus l'incompatibilité entre ces parties est grande, plus la ségrégation de ces dernières est prononcée. Les molécules vont s'arranger pour que l'interaction entre les parties compatibles soit maximisée, arrangement d'où vient l'ordre positionnel.

Il existe deux types d'incompatibilités dans cet arrangement: polaire-apolaire et rigide-flexible. L'agrégation des parties compatibles stabilise ainsi la mésophase sous effet thermique. D'ailleurs, la forme du mésogène affecte également la structure de mésophases. Par exemple, si la section transversale d'un mésogène augmente linéairement avec la distance r ($A(r) \sim r$), des phases colonnaires seront formées. Par contre, si la section transversale est proportionnelle au carré de la distance r ($A(r) \sim r^2$), des phases cubiques seront obtenues. Dans le cas où la section transversale est indépendante de la distance, des phases smectiques seront observées (Figure 1.24).

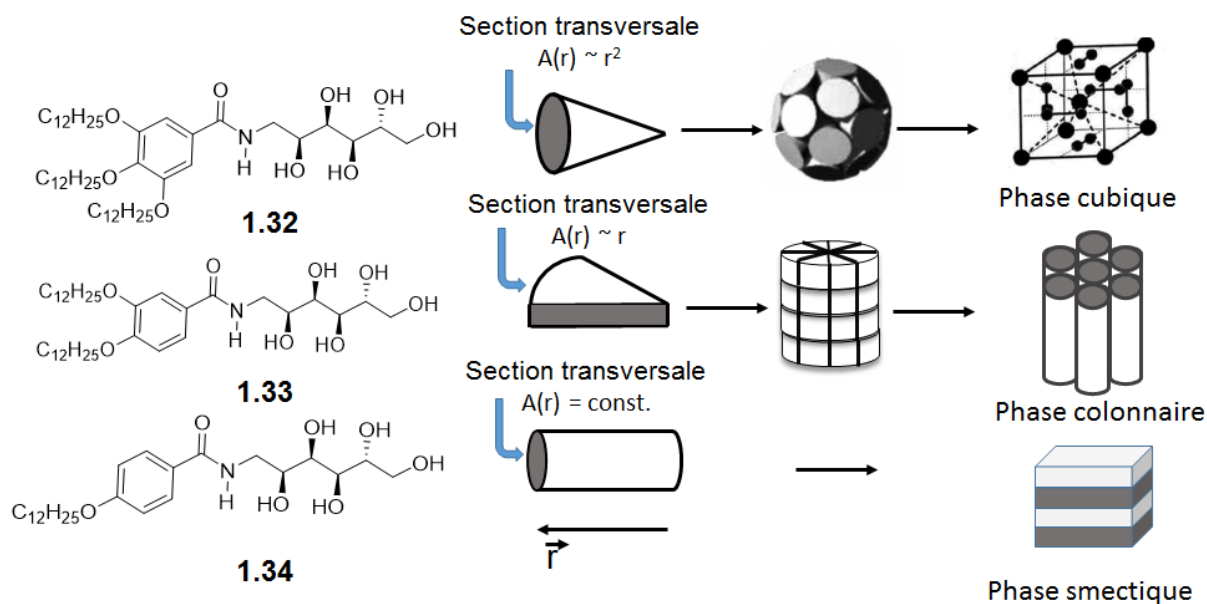


Figure 1.24. Influence de la forme du mésogène sur la l'organisation de la mésophase^{121, 122}.

1.2.2. Classification des cristaux liquides thermotropes

1.2.2.1. Les phases calamitiques

La phase nématique est la phase cristal liquide la plus fluide et la moins ordonnée (et possède donc la symétrie la plus élevée). Dans cette phase, les grands axes moléculaires de molécules calamitiques tendent à s'orienter parallèlement, suivant un vecteur directeur moyen, appelé directeur n (Figure 1.25). Cependant il n'existe aucune corrélation positionnelle entre les mésogènes. Ces derniers sont libres de se déplacer et de tourner dans l'espace. Les molécules discotiques peuvent former la phase nématique dans laquelle les vecteurs normaux s'alignent selon le directeur n . Cette mésophase est similaire à la mésophase formée par les molécules calamitiques. Elle en présente les mêmes propriétés et les mêmes textures optiques.

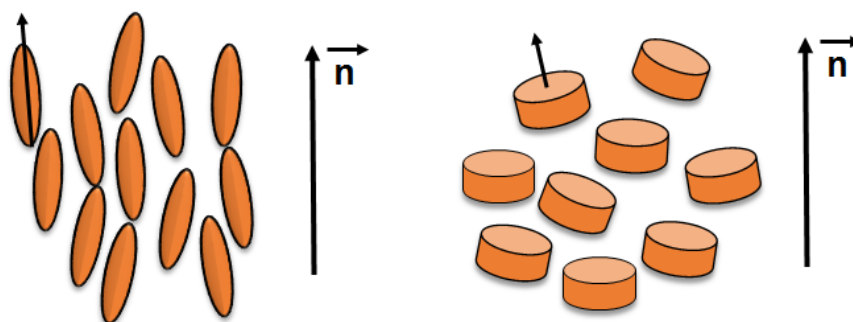


Figure 1.25. Représentation de la phase nématique formée par des molécules calamitiques (gauche) et discotiques (droite).

e. Les phases smectiques

Les phases smectiques sont des mésophases où les molécules sont orientées parallèlement les unes aux autres, suivant un directeur, comme au sein de la phase nématique, et organisées à la fois dans des couches parallèles et équidistantes. L'épaisseur de cette structure lamellaire peut être déterminé par des techniques de diffraction (par rayons X ou neutrons). Dans ces mésophases, on observe un ordre d'orientation à longue portée, alors que le degré de corrélation entre les mésogènes dans la couche dépend du type de la phase smectique. Il existe une très grande variété de mésophases smectiques dont la notation et la classification ont été définies par

Sackman et Demus et sont décrites par une lettre alphabétique, par exemple SmA, SmT etc., selon leur ordre de découverte^{124, 125}.

Selon le degré d'ordre au sein des couches, on peut classer les phases smectiques en quatre familles : les smectiques désordonnés (SmA, SmC); les smectiques hexatiques, avec un ordre hexagonal à courte portée (SmB^h, SmF et SmI); les smectiques hexagonaux ayant un ordre hexagonal à longue portée (SmB^t, SmG et SmJ) et les smectiques rectangulaires ayant un ordre positionnel rectangulaire à longue portée (SmE, SmT, SmH et SmK). Les deux dernières familles sont également appelées des cristaux mous, en raison de leur structure organisée.

D'un autre côté, on peut classer les mésophases selon l'angle d'orientation des molécules par rapport au plan lamellaire. On distingue les smectiques droits, dans lesquelles l'orientation des molécules est perpendiculaire au plan lamellaire (SmA, SmB^h, SmB^t, SmE, SmT) et les smectiques inclinés, dans lesquelles les molécules s'orientent avec un angle θ par rapport au plan des couches (SmC, SmH, SmG, SmJ, SmH et SmK).

f. La phase smectique A

La phase smectique A (SmA) (Figure 1.26) a été la première phase smectique découverte. C'est la phase la plus fluide et la moins organisée parmi les phases smectiques, étant une phase dite désordonnée. Les molécules de cette phase sont organisées en couches et s'orientent perpendiculairement au plan de couches. L'organisation des centres de masse des molécules à l'intérieur de la couche est désordonnée, comme au sein d'un liquide.

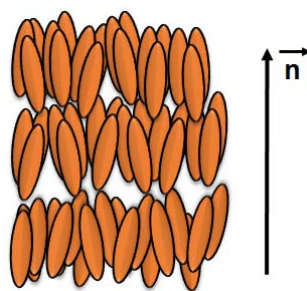


Figure 1.26. Représentation schématique de la phase smectique A.

g. La phase smectique C

La phase smectique C (SmC) (Figure 1.27) est également une phase smectique désordonnée. Dans cette phase, les molécules sont organisées en couches, comme au sein de la phase smectique A; par contre, leur orientation est inclinée d'un angle θ par rapport au vecteur normal de couches. La phase smectique C présente également un ordre en position à courte portée.

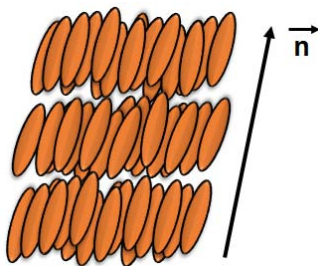


Figure 1.27. Représentation schématique de la phase smectique C.

h. Les phases hexatiques SmB^h , SmF et SmI

Les phases hexatiques présentent un ordre d'organisation des molécules supérieur à l'intérieur des couches (Figure 1.28). Dans la phase smectique B (SmB^h), les molécules s'organisent dans des couches comme dans la phase smectique A, mais à l'intérieur des plans, elles sont assemblées dans un réseau hexagonal. Cette organisation est par contre à courte distance. L'interaction entre les couches est encore faible et les couches demeurent mobiles les unes par rapport aux autres. Les phases smectique F et smectique I sont des phases hexatiques inclinées et diffèrent par la direction de leur inclination. Pour la phase smectique F, l'inclinaison de l'angle θ est vers le côté de l'hexagone, alors que pour la phase smectique I, l'inclinaison pointe vers le sommet de l'hexagone.

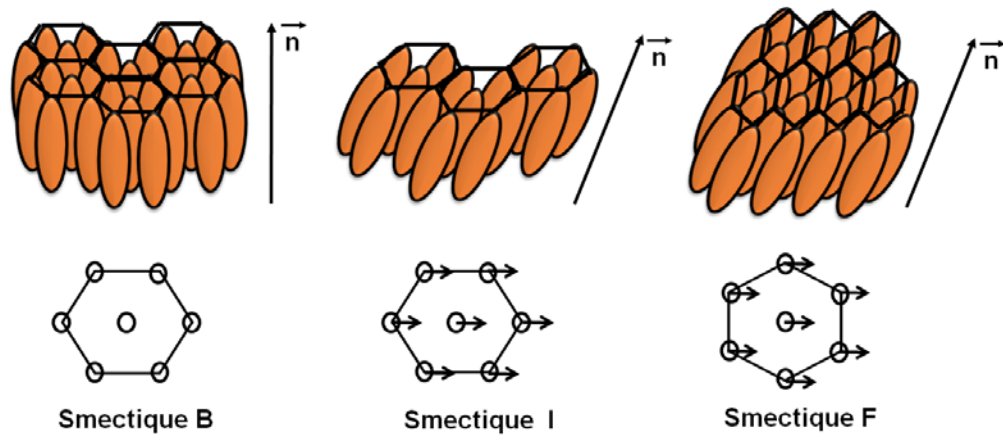


Figure 1.28. Représentation schématique des phases hexatiques.

i. Les phases hexagonales

Les phases hexagonales présentent également une structure hexagonale au sein d'une couche. Elles diffèrent des phases smectiques hexatiques par une organisation à longue portée entre les molécules dans la couche. De plus, il y a une corrélation de ces structures entre les couches. De façon analogue aux phases hexatiques, les phases smectiques B^t, G et J sont équivalentes des smectiques B^h, F, I.

j. Les phases rectangulaires et tétraogales

Ce type de mésophase est beaucoup moins fluide que les autres phases smectiques. Elles présentent un ordre en position et une corrélation entre les couches à longues distances. Du à leur haut degré d'organisation, ces mésophases sont également appelées des cristaux mous (Figure 1.29). La phase smectique E s'organise selon un empilement orthorhombique alors que les phases H et K sont des analogues inclinés de la phase smectique E, s'arrangeant selon un réseau monoclinique. La phase smectique T est caractérisée par un empilement tétraogonal.

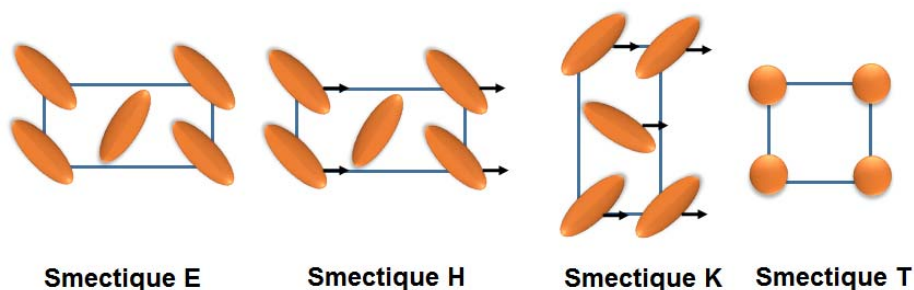


Figure 1.29. Représentation schématique de l'arrangement des molécules dans les couches dans des phases smectiques E, H, K et T.

1.2.2.2. Les phases colonnaires

Les cristaux liquides colonnaires sont différents des mésophases précédentes. Alors que les phases calamitiques sont formées par des molécules en forme de bâtonnet, dans les phases colonnaires, les unités structurales sont des colonnes formées par l'empilement des molécules de forme discotique ou planaire, les uns au-dessus des autres, suivant le vecteur directeur n . De façon analogue à des mésogènes calamitiques, les colonnes peuvent s'orienter parallèlement vers un vecteur moyen pour former la phase colonnaire nématique, ou s'organiser pour former un réseau bidimensionnel à longue portée (Figure 1.30). Selon l'organisation des disques au sein des colonnes ou la symétrie du réseau, il existe différentes phases colonnaires. Lorsque les disques sont empilés de façon aléatoire, on a les phases colonnaires désordonnées. Dans le cas d'un empilement équidistant entre tous les disques dans les colonnes, des phases ordonnées sont obtenues. Enfin, les phases inclinées sont formées lorsque les axes des colonnes forment un angle par rapport au plan des molécules discotiques. Suivant la symétrie du réseau bidimensionnel, on distingue trois groupes de symétrie : hexagonale, rectangulaire et oblique (Figure 1.31).

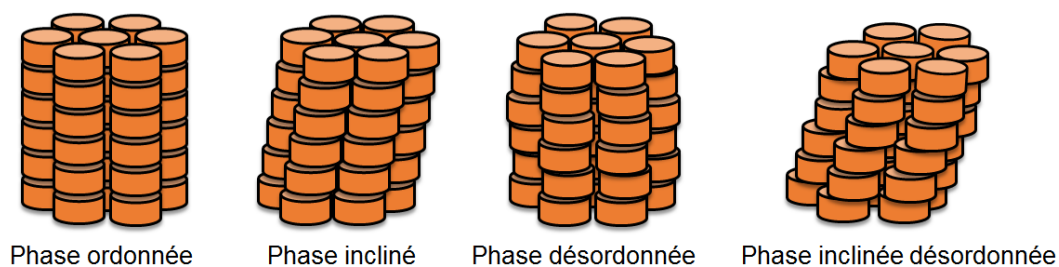


Figure 1.30. Représentation schématique des phases colonnaires.

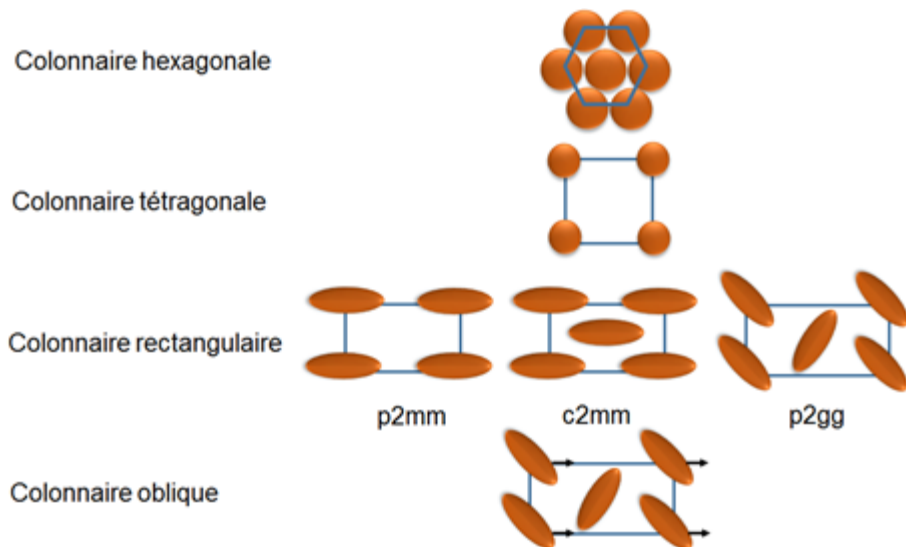


Figure 1.31. Représentation schématique de l'arrangement bidimensionnel dans les phases colonnaires.

1.2.2.3. Les phases cubiques

Les phases cubiques sont des mésophases ordonnées qui possèdent une organisation tridimensionnelle à longue distance. Elles sont présentes fréquemment dans les cristaux liquides lyotropes, et relativement rarement dans les systèmes thermotropes. On distingue deux familles de phases cubiques : les phases cubiques discontinues ou micellaires et les phases cubiques continues. Les phases cubiques discontinues sont formées par l'arrangement régulier des sphères aux positions des nœuds de la maille cubique. Chaque sphère est composée d'une ou plusieurs molécules. Les phases cubiques continues sont des phases ayant une structure macroscopique cubique, dont une maille élémentaire contenant des centaines de molécules. Leur structure est composée de plusieurs réseaux interpénétrés, dans lesquelles chaque réseau contient une partie des molécules (les chaînes fondues d'une partie et les parties rigides de l'autre).

1.2.3. Caractérisation des cristaux liquides

Plusieurs méthodes sont utilisées pour étudier et caractériser les cristaux liquides. La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais Differential Scanning Calorimetry, DSC) est

utilisée pour étudier les propriétés thermiques des cristaux liquides, dont la transition de phase, et l'enthalpie de transition de phase. La microscopie optique à lumière polarisée (POM) permet d'étudier l'organisation macroscopique de la phase liquide cristalline. Dépendamment de la structure microscopique des cristaux liquides, la phase liquide cristalline peut avoir différentes textures. En étudiant la texture de la phase liquide cristalline, on peut avoir des indices rapides sur la structure de la phase liquide cristalline.

1.2.3.1. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC est une technique d'analyse thermique couramment employée pour la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer les températures et les enthalpies de différentes transitions : vitreuse (T_g), fusion (T_f), cristallisation (T_c), solide-solide (polymorphisme) et de transition de phase pour les cristaux liquides. Cette technique consiste à faire un balayage de température d'un échantillon et d'une cellule vide. L'expérience s'effectue sous atmosphère inerte et chaque capsule est en contact avec un élément de chauffage individuel couplé à un capteur, qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Lors d'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon afin de préserver la même température dans les deux cellules de l'appareil, qui se traduit par l'apparition d'un pic dans le thermogramme. L'échange peut être exothermique ou endothermique, selon la nature de la transition. Par exemple, la cristallisation est un processus exothermique, alors que la fusion est un processus endothermique. L'enthalpie de la transition est donnée par l'aire du pic (Figure 1.32). Dans l'étude des cristaux liquides, la valeur de l'enthalpie donne une idée de la réorganisation requise pour passer d'une phase à une autre.

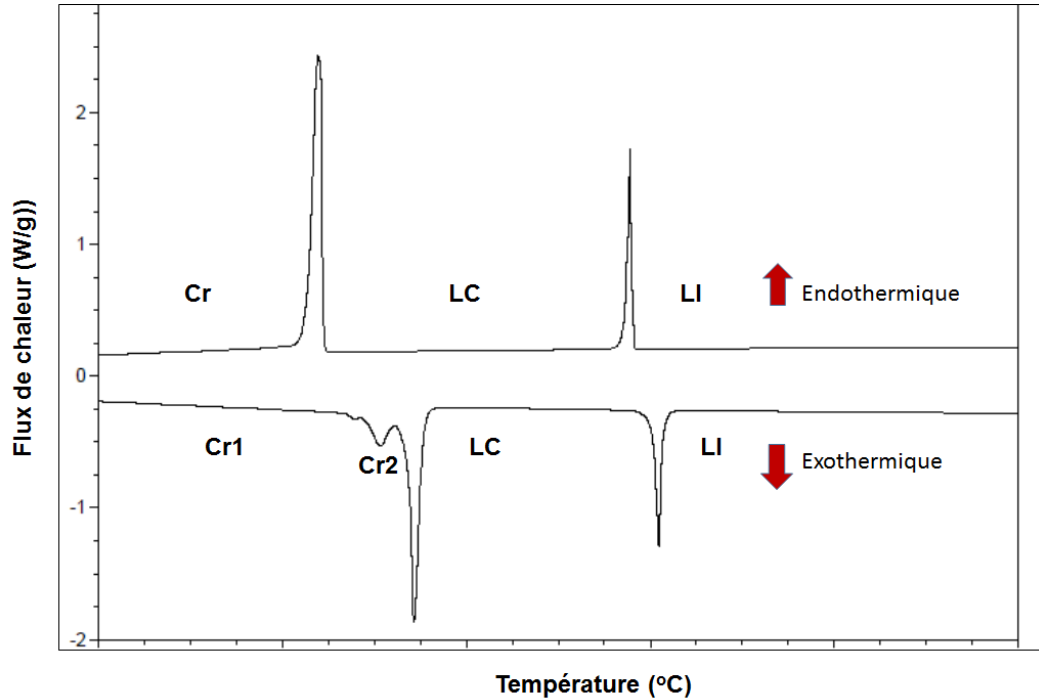


Figure 1.32. Exemple d'une courbe de DSC (Cr : Cristal, LC : Cristal Liquide, LI : Liquide Isotrope)

1.2.3.2. La microscopie à lumière polarisée

La microscopie à lumière polarisée (en anglais Polarized Optical Microscopy ou POM), est une des premières techniques développées pour analyser les cristaux liquides. Dans cette technique, l'échantillon est placé entre deux polariseurs croisés, dont l'axe de transmission est positionné perpendiculairement¹²⁶. En temps normal, la lumière blanche est composée d'ondes dont le plan de polarisation est orienté aléatoirement autour de la direction de propagation. Un polariseur permet à la lumière de le traverser, avec une direction de polarisation déterminée par son axe de transmission. Dans un premier temps, la lumière d'une lampe passe dans un premier polariseur. Ensuite, cette lumière polarisée traverse l'échantillon avant d'aller dans un deuxième polariseur, appelé analyseur. Si l'échantillon est isotrope, le plan de polarisation de la lumière sera inchangé et sera arrêté par l'analyseur. L'échantillon apparaît dans ce cas noir au microscope. Les cristaux ou les cristaux liquides sont des milieux anisotropes, et donc biréfringents. Lorsque la lumière traverse un matériau biréfringent, il y a séparation entre deux faisceaux qui expérimentent différents indices de réfraction. On obtient dans ce cas un faisceau

possédant un indice de réfraction n_o , indépendant de la direction de propagation de la lumière (appelé ordinaire) et un faisceau qui expérience un indice de réfraction n_e , qui varie en fonction de la direction de propagation de la lumière (appelé extraordinaire) (Figure 1.33). Les deux faisceaux ne sortent pas du matériau avec la même vitesse, ils ne sont pas en phase, et donc la polarisation change. Le changement de polarisation permet à une partie de la lumière de passer à travers le deuxième polariseur.

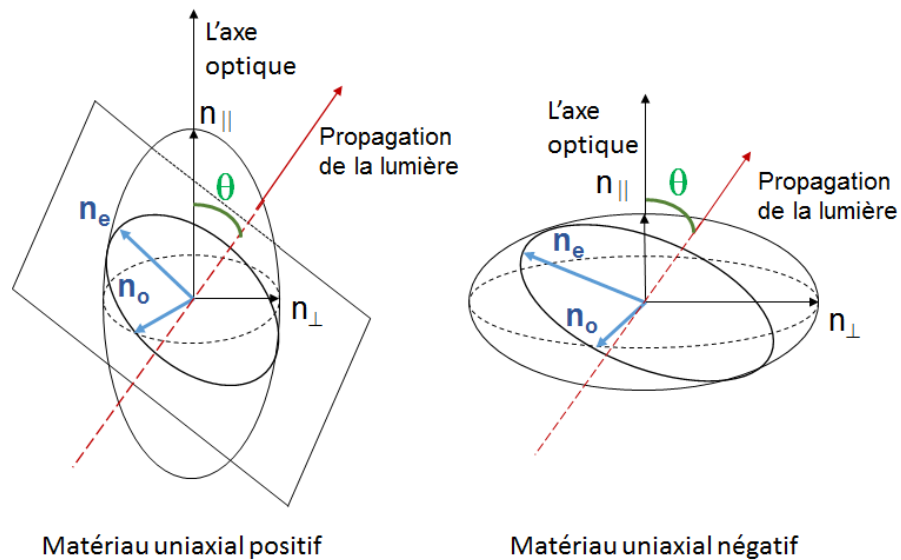


Figure 1.33. Indice de réfraction du faisceau ordinaire (n_o) et du faisceau extraordinaire (n_e) dans le cas du matériau uniaxial positif (gauche) et du matériau uniaxial négatif (droite).

La différence de phase entre le faisceau ordinaire et le faisceau extraordinaire est décrite par l'équation (1) : $\delta = 2\pi/\lambda(n_e - n_o)d$ (1), où λ représente la longueur d'onde et d le chemin optique, dans ce cas d étant l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas où le cristal liquide est uniaxial positif, on peut calculer n_o et n_e selon les équations (2) et (3) :

$$n_o = n_{\perp} \quad (2)$$

$$n_e = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\sqrt{n_{\parallel}^2 \cos^2 \phi + n_{\perp}^2 \sin^2 \phi}} \quad (3)$$

où n_{\parallel} , n_{\perp} sont les indices de réfraction principaux;

ϕ : l'angle entre l'axe optique et la direction de propagation de la lumière.

L'intensité transmise est déterminée selon l'équation (4) :

$I = I_0 \sin^2(2\varphi) \sin^2(\delta/2)$ (4), où I_0 : l'intensité après avoir traversé le premier polariseur; φ : l'angle entre l'analyseur et la projection de l'axe optique sur le plan de l'échantillon, appelé l'angle azimute; δ : la différence de phase entre le faisceau ordinaire et extraordinaire.

L'équation (4) permet d'obtenir des informations sur l'organisation des molécules dans un échantillon cristal liquide en regardant l'intensité de la lumière transmise. À titre d'exemple, considérons un échantillon contenant une phase nématique ou une phase smectique A, où les molécules sont parfaitement alignées. L'axe optique dans ces phases coïncide avec le directeur de molécules. Dans le cas d'un l'alignement homéotrope (l'axe perpendiculaire au substrat), la propagation de la lumière coïncide avec l'axe optique ($\varphi = 0^\circ$), selon l'équation (3) $n_e = n_o = n_\perp$, et il n'existe pas la différence de phase entre les deux faisceaux ($\delta = 0$). L'intensité transmise sera nulle pour tout l'angle azimute φ . L'échantillon apparaît donc noir sous microscope. Dans le cas d'un alignement planaire, l'angle φ est égal à 90° , la différence de phase δ est toujours non nulle, et l'intensité transmise varie en fonction de $\sin^2(2\varphi)$. L'échantillon apparaît noir quand $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$, autrement dit, lorsque l'orientation de molécules coïncide avec l'axe du polariseur ou de l'analyseur, quand aucune luminosité n'est observée (Figure 1.34).

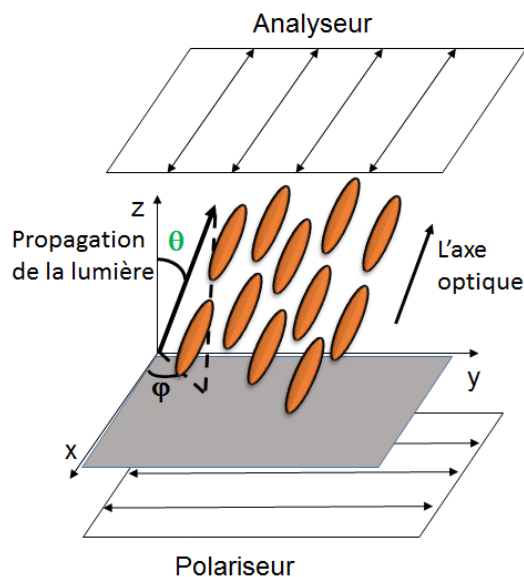


Figure 1.34. Représentation schématique d'une phase liquide cristalline alignée.

En utilisant la même logique, les textures de type Schlieren présentes dans la phase nématique non-alignée peuvent être expliquées¹²⁶. Les molécules dans ce type de phase s'organisent autour d'un point de singularité. Les molécules dont l'orientation est parallèle avec les axes du polariseur ou de l'analyseur apparaissent noires au microscope. Pour ce mode d'orientation, on observera quatre broches noires, appelées broches de Schlieren (Figure 1.35)¹²⁶.

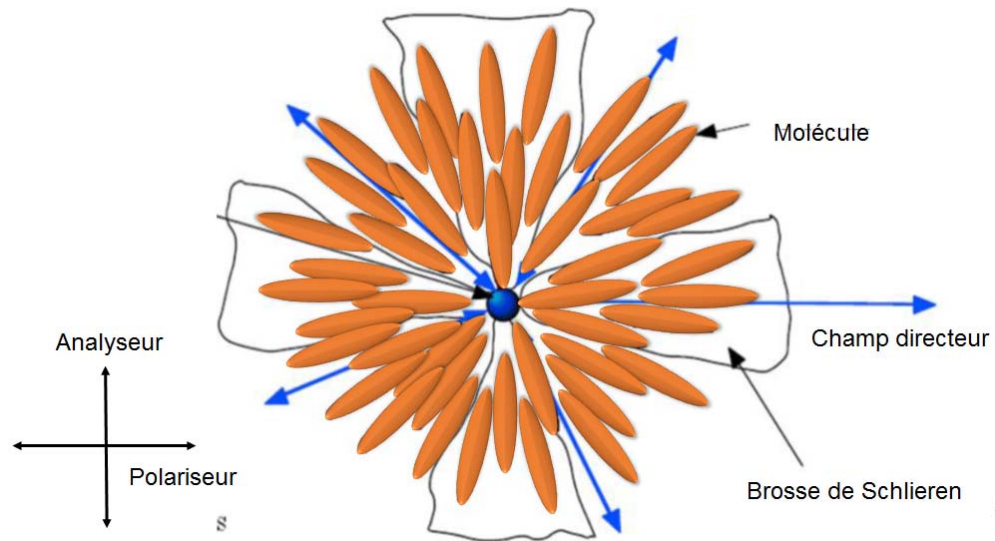


Figure 1.35. Représentation schématique de l'organisation des molécules dans la texture de type Schlieren.

1.2.3.3. Diffraction des rayons sur poudres

La diffraction des rayons X est une des techniques fondamentales pour analyser des matériaux présentant des arrangements périodiques. Dans l'étude des cristaux liquides, cette technique est utilisée pour détecter les variations de la structure en fonction de la température¹⁰². Le principe de la diffraction des rayons se base sur loi de Bragg. La distance d_{hkl} des plans cristallographiques (hkl) peut être calculée à partir de la formule de Bragg (équation 5)¹⁰²: $2d\sin\theta = n\lambda$ (5), où θ désigne l'angle entre la direction des rayons incidents et des rayons diffractés, λ est longueur d'onde du rayon incident et n est un nombre entier appelé ordre de diffraction, correspondant aux différentes harmoniques de diffraction.

Les cristaux liquides sont des milieux organisés qui peuvent donc diffracter. Les distances interplanaires sont calculées à partir des réflexions observées dans le diffractogramme. Dans le cas d'un liquide isotrope, on observe seulement une bande diffuse dans la région des grands angles, indiquant une faible corrélation entre les molécules. Par contre, les phases smectiques possédant une organisation des mésogènes en couches, vont présenter un pic fort aux petits angles, correspondant à l'épaisseur lamellaire. De plus, pour les phases smectiques plus organisées, on observe d'autres réflexions dans la région des grands angles, correspondant aux organisations intralamellaires des mésogènes.

1.2.4. Cristaux liquides ioniques

Les cristaux liquides ioniques (CLI) sont une classe particulière de cristaux liquides, dont les mésogènes sont des composés ioniques. Grâce à leur caractère ionique, les CLI possèdent des propriétés différentes de celles des cristaux liquides traditionnels. Ils sont des matériaux qui combinent à la fois, les caractéristiques des cristaux liquides (la structure organisée) et certaines propriétés des liquides ioniques (tel que la conductivité).

Le premier cristal liquide ionique a été rapporté en 1938¹²⁷ et l'attention sur ce type de matériau n'a cessé d'augmenter depuis les années 1980^{128, 129}. Le développement des cristaux liquides ioniques est parallèle aux progrès dans le domaine des liquides ioniques. Jusqu'à présent, différentes classes des cristaux liquides ioniques ont été développés, les cristaux liquides ioniques les plus étudiés étant ceux contenant des sels d'imidazolium, d'ammonium, de phosphonium ou de pyridinium.

La structure des liquides ioniques présente des avantages dans la conception des cristaux liquides ioniques. La présence des charges dans leur structure augmente leur amphiphilie et renforce la ségrégation avec les parties non chargées. Il convient de mentionner que de nombreux liquides ioniques non-mésomorphes ont montré un certain degré d'organisation à l'échelle nanométrique^{61, 63-65, 68-70}. Dans le cas des sels d'alkylimidazolium, on observe la formation des couches polaires et apolaires formées par la tête ionique du cation et de l'anion et la chaîne alkyle respective.^{61, 63-65, 68-70} Lorsque les chaînes alkyles sont suffisamment longues, des phases

smectiques ont été observées^{71, 130-132}. Alors que le composé neutre 1-dodécylimidazole n'est pas mésomorphe, les composés portant le cation 1-dodécyl-3-méthylimidazolium présentent la phase smectique A¹³³. Cette mésophase a aussi été observée pour l'iodure de 1-dodécyl-2,3-diméthylimidazolium **1.56** dans lequel l'hydrogène H-2 est substitué par le groupement méthyle (Figure 1.37)¹³⁴.

L'introduction des charges semble alors une bonne stratégie pour stabiliser les phases cristal liquides. Deschenaux *et al.*¹³⁵ ont montré que malgré une structure similaire, le sel ferrocénium avec un anion tosylate **1.36** et son analogue non-ionique **1.35** possèdent des comportements mésomorphes différents (Figure 1.36). Le premier présente la phase smectique A, tandis que le dernier n'est pas un cristal liquide. La présence des charges dans le premier composé peut stabiliser la formation d'une couche, ce qui n'est pas favorable dans le cas du composé neutre, à cause d'un encombrement stérique du core ferrocène. Par la suite, Aida *et al.*¹³⁶ ont incorporé des unités imidazolium à l'extrémité des chaînes alkyles liées à un cœur triphénylène pour obtenir une phase colonnaire plus stable (Figure 1.36). Alors que le composé triphénylène portant des chaînes paraffiniques **1.39** présente une phase colonnaire dans une plage étroite de températures (58-69 °C), cette même mésophase existe de 70 à 114 °C pour le dérivé possédant les unités borate de 1-méthylimidazolium **1.37**. Le dérivé ayant les unités imidazole non-ioniques **1.38** ne forme pas de phase cristal liquide.

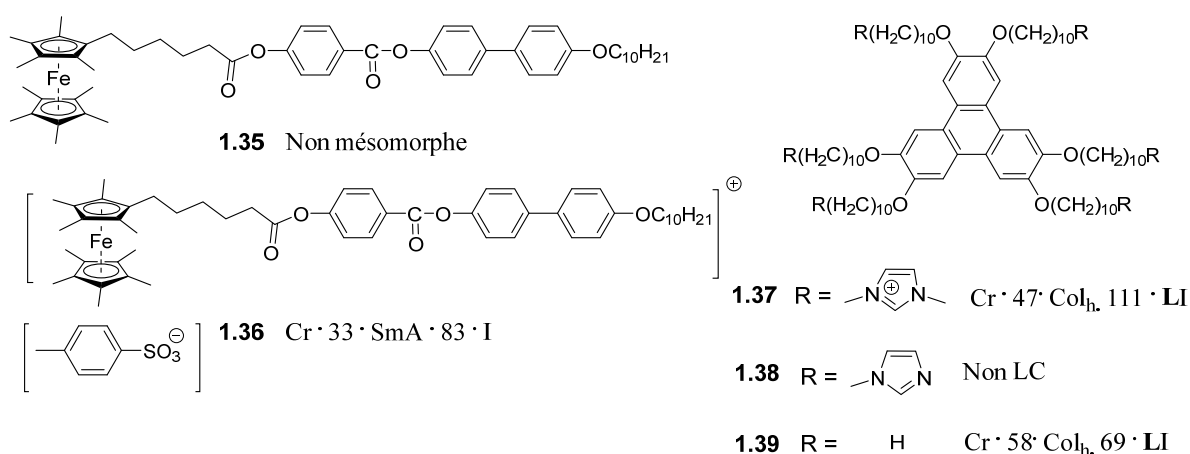


Figure 1.36. Exemples des cristaux liquides obtenus par l'introduction d'ions dans leur structure (Cr : cristal, SmA : phase smectique A, LC : cristal liquide, LI : liquide isotrope).

La structure des mésogènes affecte largement la stabilité et le type d'organisation des mésophases^{74, 121, 122, 128}. Les sels de 1,3-dialkylimidazolium ont la tendance de s'organiser en couches, ce qui pourrait expliquer la formation de la phase smectique A pour les sels possédant des longues chaînes alkyles. Cette mésophase est également courante dans d'autres sels d'imidazolium monocationiques portant des chaînes latérales flexibles **1.40-1.55** (Figure **1.37**)^{71, 75, 130-133, 137-139}. Des sels d'imidazolium plus rigides, comme ceux ayant le cation directement attaché à un groupement benzyle, phényle ou deux groupements phényles, présentent également la formation de la phase smectique A (Figure **1.38**). La stabilité de la mésophase sous effet thermique, indiquée par la température de clarification, est plus élevée lorsque le cation est plus rigide¹⁴⁰⁻¹⁴⁴. Par exemple, les sels **1.65-1.69** portant un groupement benzyle moins rigide possèdent une température de clarification (la température de transition cristal liquide-liquide isotrope) plus basse que les sels **1.58** ayant un groupement phényle (Figure **1.38**). Le remplacement du groupement pipéridine dans les sels **1.60** par la pyrrolidine plus rigide dans les sels **1.59** (Figure **1.38**), résulte en une augmentation de la température de clarification.

La nature de l'anion joue aussi un rôle très important sur la nature et la stabilité de la phase cristal liquide. Les mésogènes ayant des anions symétriques et rigides, tels que I, BF₄, PF₆ et ClO₄ présentent en général des mésophases plus stables, existant sur une gamme large de températures et possédant une haute température de clarification^{71, 130-133, 137-144}. Les sels d'imidazolium avec le NTf₂ comme anion encombré ont de la difficulté à former des mésophases^{71, 130-133, 137-144}. D'ailleurs, une réduction du rapport d'aspect du mésogène (le rapport de la longueur par la largeur du mésogène) semble diminuer la stabilité des mésophases comme montré dans le cas des sels **1.64**, **1.70** et **1.71** (Figure **1.38**).

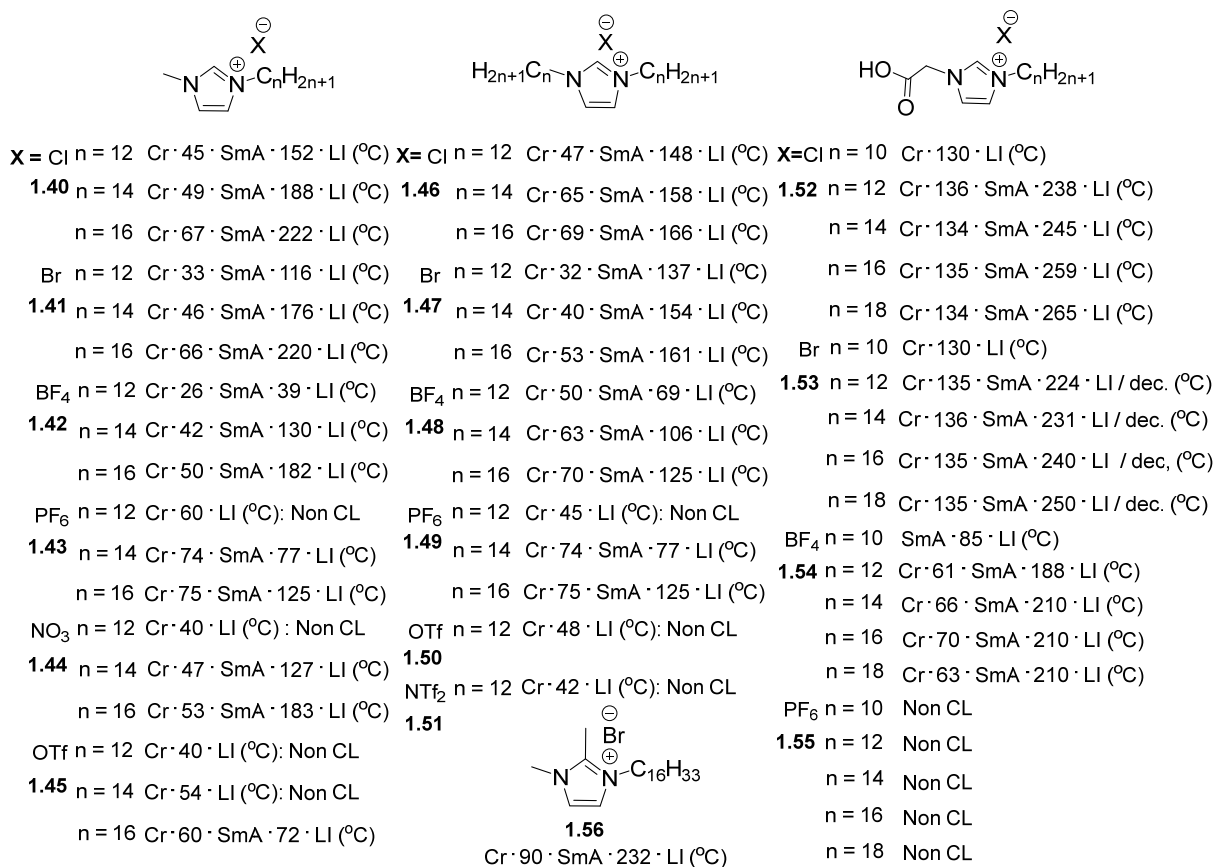


Figure 1.37. Propriétés mésomorphes des sels d'imidazolium portant des chaînes flexibles

(Cr : cristal, SmA : phase smectique A, LC : cristal liquide, LI : liquide isotrope).

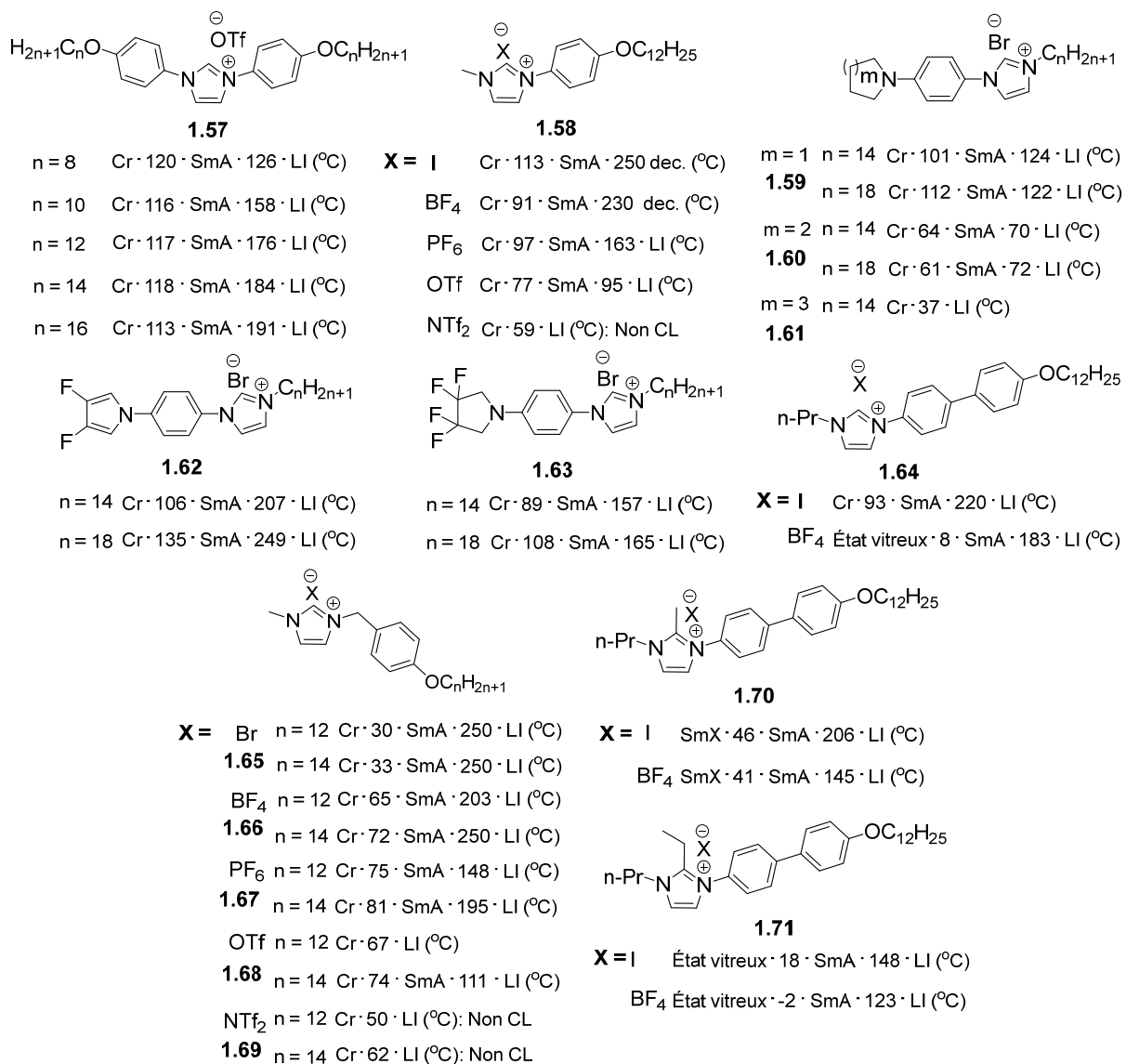


Figure 1.38. Propriétés mésomorphes des sels d'imidazolium ayant le core rigide (Cr : cristal, SmA : phase smectique A, SmX : phase smectique inconnue, LI : liquide isotrope).

Afin d'obtenir d'autres types de mésophases, une modification de la forme du mésogène est nécessaire. Dans le cas du composé **1.72**, où la section transversale est constante au long de son axe, la phase smectique A est observée. Par contre, la section transversale du composé **1.73** augmente linéairement au long des chaînes alkyles, et une phase colonnaire est obtenue. Dans le cas du composé **1.74**, on observe la formation d'une phase cubique (Figure 1.39).

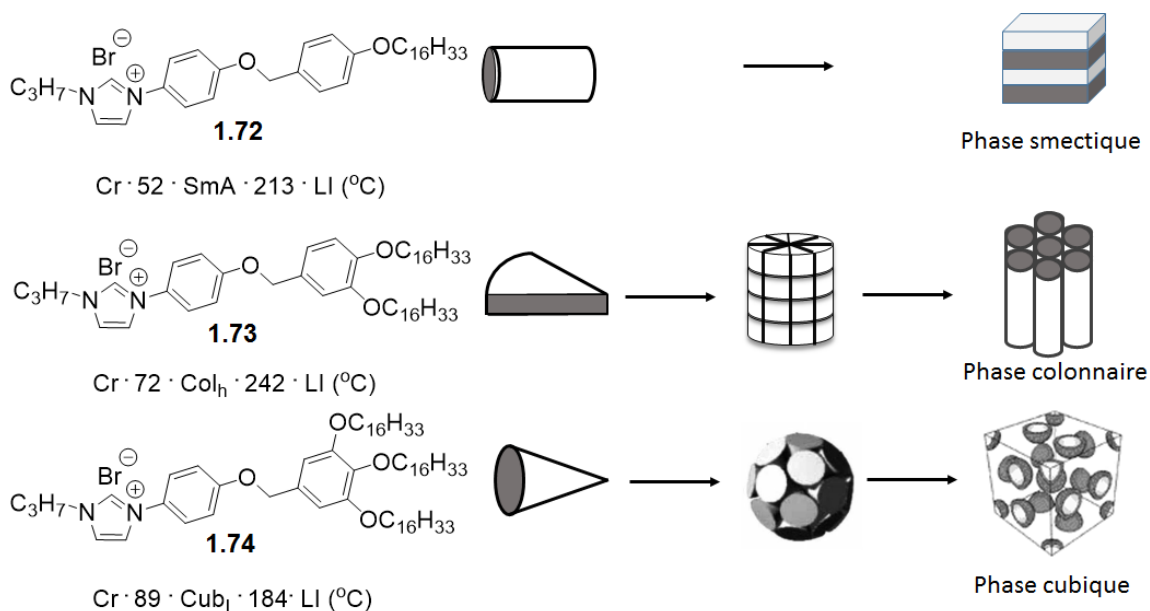


Figure 1.39. Influence de la forme du mésogène sur la formation des cristaux liquides (Cr : cristal, SmA : phase smectique A, Col_h : phase colonnaire hexagonale, Cub_I : phase cubique, LI : liquide isotrope).

Les propriétés mésomorphes des sels dicationiques ont également été étudiées. En 2008, Man *et al.*¹⁴⁵ ont synthétisé des sels dicationiques et tricationiques **1.75** et **1.76** (Figure 1.40). Bien que les sels tris(imidazolium) **1.75** possèdent une forme discotique en apparence, ils présentent uniquement la phase smectique A. La flexibilité induite par l'espaceur méthylène pourrait empêcher la formation des phases colonnaires. Le composé dicationique **1.81** rapporté par Shreeve *et al.*¹⁴⁶ donne également la phase smectique A. En 2014, Mudring *et al.*¹⁴⁷ ont étudié des sels d'imidazolium géminaux dans lesquels les unités imidazolium sont séparées par différents espaceurs **1.77-1.80** (Figure 1.40). Dans le cas des sels **1.77**, **1.78** et **1.80** portant des espaceurs hydrocarbonés, seulement des phases smectiques A et C faiblement organisées sont formées. Dans le cas des sels **1.79** possédant un espaceur éther, une phase smectique T, caractérisée par une organisation élevée, est obtenue pour des sels portant les anions BF₄ et ClO₄. Par contre, cette phase cristal liquide n'est pas stable, étant observée seulement à basse température.

Notre groupe de recherche a aussi étudié des sels imidazolium dicationiques possédant un coeur rigide, dans lesquels les unités imidazolium sont liées directement au noyau aromatique¹⁴⁸. En 2011, Nadim Noujeim a rapporté le comportement mésomorphe des sels **1.82** (Figure 1.40).

Il a observé la formation de la phase smectique T pour les sels portant l'anion encombré NTf₂. Cette phase existe sur une plage de températures large et est stable à hautes températures. Les sels portant l'anion OTf présentent la phase smectique C, tandis que les sels ayant l'anion Br ne forment pas de phase cristal liquide.

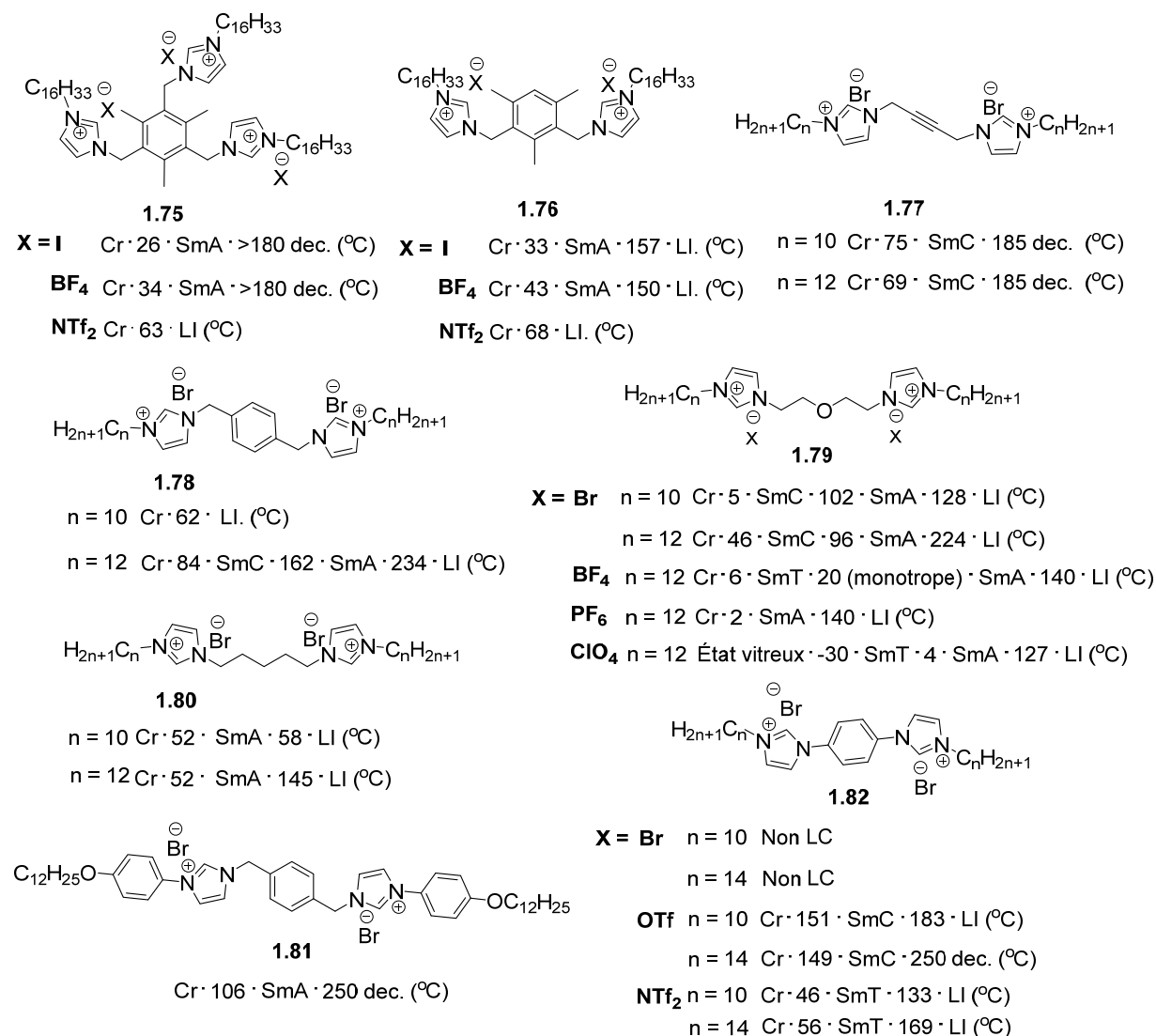


Figure 1.40. Propriétés mésomorphes des sels d'imidazolium dicationiques et tricationiques (Cr : cristal, SmA : phase smectique A, SmC : phase smectique C, LC : cristal liquide, LI : liquide isotrope).

1.2.5. Applications des cristaux liquides dans la synthèse organique

Bien que les cristaux liquides soient largement utilisés dans différents domaines dont les plus répandus sont l'affichage à cristaux liquides^{149, 150}, les semiconducteurs organiques¹⁵¹⁻¹⁵⁴, conducteurs d'ions anisotropes¹⁵⁵⁻¹⁵⁷. Cependant, il existe très peu d'exemples concernant l'utilisation des cristaux liquides dans la synthèse organique. Le peu d'études rapportées montrent quand même que le milieu organisé des cristaux liquides peut jouer un rôle remarquable dans la formation de produits finaux. Mitchel *et al.*¹⁵⁸ ont réalisé une réaction de cycloaddition dans des milieux réactionnels possédant différents degrés d'organisation. La réaction a été effectuée dans la phase liquide isotrope, la phase cholestérique et la phase smectique B (Figure 1.41).

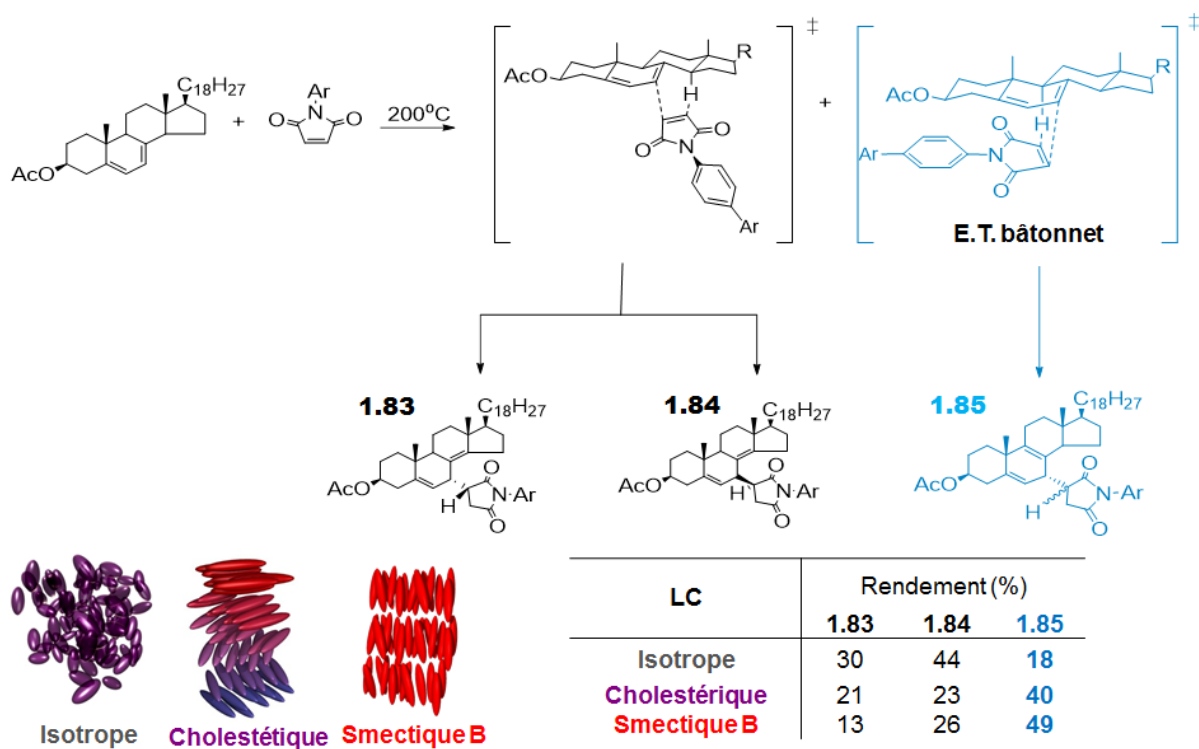


Figure 1.41. Réaction de cycloaddition dans le milieu cristallin liquide.

Les auteurs ont observé que le rendement pour l'obtention du produit 1.85 augmente lorsque le degré d'organisation du milieu réactionnel augmente. L'état de transition conduisant à l'obtention du produit 1.85, ayant une forme de bâtonnet, est plus compatible avec la phase

cholestérique et la phase smectique B, formées par des molécules calamitiques, tandis que l'état de transition conduisant à l'obtention des produits **1.83** et **1.84**, ayant une forme globulaire est incompatible avec ces phases et cause des perturbations importantes dans l'arrangement des mésogènes dans la phase cristal liquide. La formation de ces derniers produits est défavorisée dans un milieu réactionnel organisé. Cette étude a montré que la mésophase peut être utilisée dans la synthèse organique comme milieu réactionnel et qu'elle peut affecter le bilan de la réaction, par un effet de solvant. Par contre, la purification des produits finaux s'était avérée difficile dans ce cas, car les cristaux liquides ne sont pas volatils du tout.

1.3. Description du projet de recherche

L'objectif général des travaux présentés dans cette thèse est d'explorer l'organisation supramoléculaire des sels imidazolium dans le développement des cristaux liquides ioniques et dans la préparation des nanoparticules d'or anisotropes.

Dans un premier temps, des cristaux liquides ioniques à base des sels d'imidazolium seront utilisés comme milieu réactionnel pour la réaction de Diels-Alder intramoléculaire. Nous montrerons que l'utilisation des cristaux liquides ioniques permet de combiner les propriétés d'organisation des cristaux liquides et la capacité des sels imidazolium à recycler et à catalyser des réactions. L'idée de notre projet est d'utiliser la structure organisée des cristaux liquides pour favoriser une réaction intramoléculaire, même en milieu concentré. Lorsque la réaction a lieu dans le milieu cristal liquide, les réactifs sont piégés dans la structure ordonnée de ce milieu, ce qui devrait empêcher l'interaction entre les réactifs, en limitant la formation des produits intermoléculaires.

Dans le but d'utiliser des cristaux liquides ioniques comme milieu réactionnel pour favoriser des réactions intramoléculaires, nous nous intéressons à des phases hautement organisées. Comme mentionné plus haut, notre groupe a rapporté que le sel **1.82** avec l'anion NTf₂ (Figure 1.40) présentait la phase smectique T, stable sur une large gamme de températures. Bien que la phase smectique T ait été observée depuis longtemps, selon notre connaissance, le composé **1.82** est le premier sel imidazolium présentant la phase smectique T. Cependant, la température de clarification de ce composé est assez élevée (133 °C dans le cas du sel portant la

chaîne décyle). Afin d'abaisser la température de clarification, il faut déstabiliser la mésophase. La déstabilisation de la mésophase peut être atteinte en diminuant le rapport d'aspect du cation (le rapport de sa longueur par sa largeur). Lorsque le rapport d'aspect est moins important, l'anisotropie du mésogène est moins prononcée, donc la mésophase devient moins stable. Suivant cette approche, nous avons développé des sels dicationiques, dont le cœur rigide est composé de deux unités imidazolium attachées directement au noyau naphthalène. L'utilisation du motif naphthalène permet de préserver la géométrie qui donne la phase smectique T et de réduire le rapport d'aspect en même temps. Dans cette optique, des sels d'imidazolium cationiques portant le cœur naphthalène **1.86** (Figure 1.42) ont été synthétisés et leurs propriétés physico-chimique étudiées. La stabilité thermique a été déterminée par analyse thermogravimétrique et une caractérisation des mésophases a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage, microscope à la lumière polarisée et diffraction de rayons X sur poudres. Ensuite, la réaction de Diels-Alder a été effectuée dans le milieu cristal liquide ionique. Ces résultats seront présentés dans le chapitre 2.

Suite aux résultats obtenus dans le chapitre 2, nous avons étudié l'influence de la structure des mésophases sur la réaction de Diels-Alder. Nous nous sommes intéressés à des cristaux liquides colonnaires. Dans cette optique, nous avons synthétisé des sels tris(imidazolium) ayant une symétrie C₃, dans lesquels trois unités imidazolium sont liées directement au noyau benzène **1.87** (Figure 1.42). En ayant une symétrie C₃, la section transversale du cation est proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle. La stabilité thermique et la caractérisation de ces mésophases ont été effectuées. La réaction de Diels-Alder intramoléculaire dans ce milieu a été étudiée et les résultats sont présentés au chapitre 3.

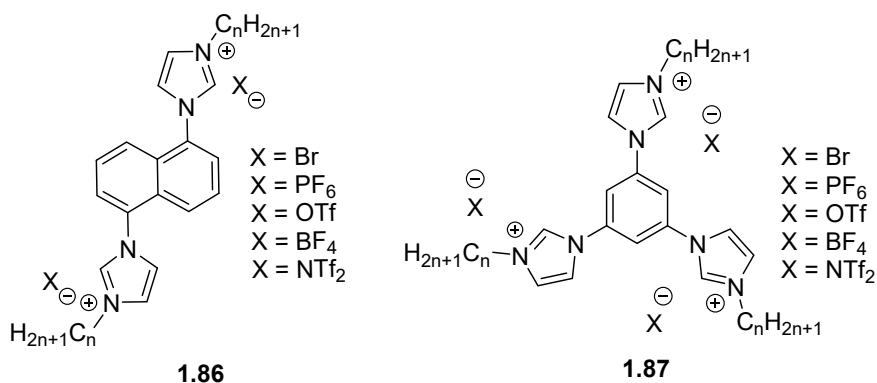


Figure 1.42. Sels d'imidazolium dicationique (gauche) et tricationique (droite) étudiés.

Finalement, nous nous intéressons à utiliser l'organisation des sels d'imidazolium en solution pour la préparation des nanoparticules d'or anisotropes. Différents mélanges binaires composés d'un sel d'imidazolium et le diméthylformamide (DMF) ont été préparés et utilisés comme solvants et stabilisants dans la synthèse des nanoparticules d'or à la température ambiante. Ces résultats seront discutés en détail dans le chapitre 4.

1.4. Bibliographie

1. P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg*, 1914, **8**, 405.
2. H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 3264.
3. J. Robinson and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 323.
4. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1263.
5. J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 965.
6. P. Hapiot and C. Lagrost, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2238.
7. D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil and E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 1165.
8. A. S. Amarasekara, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 6133.
9. X. Lin, M. Salari, L. M. Arava, P. M. Ajayan and M. W. Grinstaff, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5848.
10. V. I. Parvulescu and C. Hardacre, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2615.
11. F. van Rantwijk and R. A. Sheldon, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2757.
12. R. L. Vekariya, *J. Mol. Liq.*, 2017, **227**, 44.
13. C. Dai, J. Zhang, C. Huang and Z. Lei, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 6929.
14. M. A. Martins, C. P. Frizzo, D. N. Moreira, N. Zanatta and H. G. Bonaccorso, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2015.
15. W. Miao and T. H. Chan, *Acc. Chem. Res.*, 2006, **39**, 897.
16. H. Wang, X. Meng, G. Zhao and S. Zhang, *Green Chem.*, 2017, **19**, 1462.
17. L. R. Melo and W. A. Silva, *Curr. Green Chem.*, 2016, **3**, 120.

18. J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 1998, 1765.
19. X. Han and D. W. Armstrong, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 1079.
20. P. K. Mohapatra, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 1730.
21. K. Richter, P. S. Campbell, T. Baecker, A. Schimitzek, D. Yaprak and A.-V. Mudring, *Phys. Status Solidi B*, 2013, **250**, 1152.
22. X. Kang, X. Sun and B. Han, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 1011.
23. N. Kaur and V. Singh, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 2844.
24. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, *Green Chem.*, 2001, **3**, 156.
25. H. Matsumoto, H. Kageyama and Y. Miyazaki, *Chem. Comm.*, 2002, 1726.
26. V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, L116.
27. J. M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, J. L. Scott and D. R. MacFarlane, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1504.
28. J. L. Scott, D. R. MacFarlane, C. L. Raston and C. M. Teoh, *Green Chem.*, 2000, **2**, 123.
29. F. Shi, H. Xiong, Y. Gu, S. Guo and Y. Deng, *Chem. Comm.*, 2003, 1054.
30. T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071.
31. J. L. Anderson, R. Ding, A. Ellern and D. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 593.
32. L. c. Leclercq and A. R. Schmitzer, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 3828-3836.
33. R. A. Patil, M. Talebi, C. Xu, S. S. Bhawal and D. W. Armstrong, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 4315.
34. P. A. Hunt, B. Kirchner and T. Welton, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 6762.
35. R. Wilhelm, A. Winkel and P. Reddy, *Synthesis*, 2008, **2008**, 999.
36. M. D. Green and T. E. Long, *Polym. Rev.*, 2009, **49**, 291.
37. B. Kirchner, *Ionic Liquids*, Springer-Verlag, Berlin, 2010.
38. R. Hayes, G. G. Warr and R. Atkin, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 6357.
39. S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M. C. Tseng and Y. H. Chu, *Molecules*, 2009, **14**, 3780.
40. C. M. Crudden and D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2247.
41. M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels and M. Albrecht, *Dalton Trans.*, 2008, 6242.
42. M. Smiglak, C. C. Hines, T. B. Wilson, S. Singh, A. S. Vincek, K. Kirichenko, A. R. Katritzky and R. D. Rogers, *Chemistry*, 2010, **16**, 1572.

43. K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid and A. Leipertz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 14153.
44. M. T. Garcia, I. Ribosa, L. Perez, A. Manresa and F. Comelles, *Langmuir*, 2013, **29**, 2536.
45. A. Fernández, J. S. Torrecilla, J. García and F. Rodríguez, *J. Chem. Eng. Data*, 2007, **52**, 1979.
46. D. R. MacFarlane and K. R. Seddon, *Aus. J. Chem.*, 2007, **60**, 3.
47. C. Maton, N. De Vos and C. V. Stevens, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 5963.
48. H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens and A. B. McEwen, *Thermochim. Acta*, 2000, **357-358**, 97.
49. B. K. M. Chan, N. Chang and M. R. Grimmer, *Aus. J. Chem.*, 1977, **30**, 2005.
50. J. E. Gordon, *J. Org. Chem.*, 1965, **30**, 2760.
51. J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, **15**, 341-350.
52. N. Noujeim, L. Leclercq and A. R. Schmitzer, *Curr. Org. Chem.*, 2010, **14**, 1500.
53. J. Dupont and P. A. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 2441-2452.
54. J. D. Holbrey, W. M. Reichert and R. D. Rogers, *Dalton Trans.*, 2004, 2267.
55. J. van den Broeke, M. Stam, M. Lutz, H. Kooijman, Anthony L. Spek, B.-J. Deelman and G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 2798.
56. D. G. Golovanov, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, Y. S. Vygodskii, E. I. Lozinskaya and A. S. Shaplov, *CrystEngComm*, 2005, **7**, 53.
57. S. Saha, S. Hayashi, A. Kobayashi and H.-o. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 740.
58. A. R. Choudhury, N. Winterton, A. Steiner, A. I. Cooper and K. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16792.
59. M. Hasan, I. V. Kozhevnikov, M. R. H. Siddiqui, C. Femoni, A. Steiner and N. Winterton, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 795.
60. K. Matsumoto, R. Hagiwara, Z. Mazej, P. Benkič and B. Žemva, *Solid State Sci.*, 2006, **8**, 1250.
61. J. N. Canongia Lopes and A. A. Padua, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 3330.
62. Y. Ji, R. Shi, Y. Wang and G. Saielli, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 1104.
63. T. Yan, Y. Wang and C. Knox, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 6905.
64. T. Yan, Y. Wang and C. Knox, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 6886.
65. A. Triolo, O. Russina, H. J. Bleif and E. Di Cola, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 4641.

66. C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron and A. K. Soper, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 273.
67. K. Shimizu, C. E. Bernardes and J. N. Canongia Lopes, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 567.
68. O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, D. Xiao, L. G. Hines Jr, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, N. Pleckhova and K. R. Seddon, *J. Phys. Condens. Matter*, 2009, **21**, 424121.
69. M. Macchiagodena, L. Gontrani, F. Ramondo, A. Triolo and R. Caminiti, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 114521.
70. B. Aoun, A. Goldbach, M. A. Gonzalez, S. Kohara, D. L. Price and M. L. Saboungi, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 104509.
71. A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnston, S. E. J. McMath and M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 629.
72. R. C. Remsing, Z. Liu, I. Sergeev and G. Moyna, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 7363.
73. K. Shimizu, C. E. Bernardes, A. Triolo and J. N. Canongia Lopes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 16256.
74. K. Goossens, K. Lava, C. W. Bielawski and K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 4643.
75. E. Guillet, D. Imbert, R. Scopelliti and J.-C. G. Bünzli, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4063.
76. I. Bou Malham, P. Letellier and M. Turmine, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 14212.
77. J. Bowers, C. P. Butts, P. J. Martin, M. C. Vergara-Gutierrez and R. K. Heenan, *Langmuir*, 2004, **20**, 2191.
78. C. S. Consorti, P. A. Suarez, R. F. de Souza, R. A. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, W. Loh, L. H. da Silva and J. Dupont, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 4341.
79. S. Dorbritz, W. Ruth and U. Kragl, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **347**, 1273.
80. H. Katayanagi, K. Nishikawa, H. Shimosaki, K. Miki, P. Westh and Y. Koga, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 19451.
81. J. Wang, H. Wang, S. Zhang, H. Zhang and Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 6181.
82. Y. Zhao, S. Gao, J. Wang and J. Tang, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 2031.
83. C. H. Giammanco, P. L. Kramer, D. B. Wong and M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**, 11523.
84. Y.-Z. Zheng, H.-Y. He, Y. Zhou and Z.-W. Yu, *J. Mol. Struct.*, 2014, **1069**, 140.
85. A. Pal and A. Pillania, *Thermochimica Acta*, 2014, **597**, 41.
86. Q. Feng, H. Wang, S. Zhang and J. Wang, *Colloids Surf. A*, 2010, **367**, 7.
87. X. Han and D. W. Armstrong, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 4205.

88. F. D'Anna, V. Frenna, R. Noto, V. Pace and D. Spinelli, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 2828.
89. T. Fischer, A. Sethi, T. Welton and J. Woolf, *Tet. Lett.*, 1999, **40**, 793.
90. A. Aggarwal, N. L. Lancaster, A. R. Sethi and T. Welton, *Green Chem.*, 2002, **4**, 517.
91. J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, K. Saritha Raj and A. R. Prasad, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 1805.
92. M. J. Earle, S. P. Katdare and K. R. Seddon, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 707.
93. Y. Chauvin, B. Gilbert and I. Guibard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1715.
94. Y. Chauvin, L. Mussmann and H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **34**, 2698.
95. P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, P. Machnitzki, K. W. Kottsieper and O. Stelzer, *Chem. Comm.*, 2001, 451.
96. A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac and K. R. Seddon, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 997.
97. P. Sledz, M. Mauduit and K. Grela, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2433.
98. H. Yanai, H. Ogura and T. Taguchi, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 3657.
99. L.-W. Xu, J.-W. Li, S.-L. Zhou and C.-G. Xia, *New J. Chem.*, 2004, **28**, 183.
100. J. Peng and Y. Deng, *Tet. Lett.*, 2001, **42**, 5917.
101. S. Luo, X. Mi, L. Zhang, S. Liu, H. Xu and J. P. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2006, **45**, 3093.
102. W. Miao and T. H. Chan, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 1711.
103. M. Lombardo, S. Easwar, F. Pasi and C. Trombini, *Adv. Synth. Catal.*, 2009, **351**, 276.
104. Y. Qian, S. Xiao, L. Liu and Y. Wang, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2008, **19**, 1515.
105. V. Gauchot and A. R. Schmitzer, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 4917.
106. V. Gauchot, J. Gravel and A. R. Schmitzer, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, **2012**, 6280.
107. V. K. Aggarwal, S. Y. Fulford and G. C. Lloyd-Jones, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, **44**, 1706.
108. X. Mi, S. Luo, H. Xu, L. Zhang and J.-P. Cheng, *Tetrahedron*, 2006, **62**, 2537.
109. S. Garre, E. Parker, B. Ni and A. D. Headley, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, **6**, 3041.
110. M. O. Juliette Sirieix, Bodo Betzemeier, Paul Knochel, *Synlett*, 2000, **2000**, 1613.
111. Q. Yao and M. Sheets, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 3577.
112. Q. Yao and Y. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2003, **42**, 3395.
113. R. Wang, J. C. Xiao, B. Twamley and J. M. Shreeve, *Org. Biomol. Chem.*, 2007, **5**, 671.
114. Z.-M. Zhou, Z.-H. Li, X.-Y. Hao, X. Dong, X. Li, L. Dai, Y.-Q. Liu, J. Zhang, H.-f. Huang, X. Li and J.-l. Wang, *Green Chem.*, 2011, **13**, 2963.

115. X. Feng, B. Pugin, E. Küsters, G. Sedelmeier and H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 1803.
116. M. H. P. J. Collings, *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, 2009.
117. F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 1888, **9**, 421.
118. O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, 1889, **4**, 462.
119. H. Stegemeyer and H. Behret, *Liquid Crystals*, Springer, 1994.
120. D. Blunk, P. Bierganns, N. Bongartz, R. Tessendorf and C. Stubenrauch, *New J. Chem.*, 2006, **30**, 1705.
121. C. Tschierske, *Isr. J. Chem.*, 2012, **52**, 935.
122. C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1930.
123. C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2013, **52**, 8828.
124. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess and V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, 1998.
125. H. Sackmann and D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2007, **21**, 239.
126. I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH Verlag, 2003.
127. G. A. Knight and B. D. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1938, 682.
128. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4148.
129. K. V. Axenov and S. Laschat, *Materials*, 2011, **4**, 206.
130. C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy and K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 2627.
131. J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2133.
132. X. Wang, M. Sternberg, F. T. U. Kohler, B. U. Melcher, P. Wasserscheid and K. Meyer, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 12476.
133. R. Rohini, C.-K. Lee, J.-T. Lu and I. J. B. Lin, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2013, **60**, 745.
134. D. M. Fox, W. H. Awad, J. W. Gilman, P. H. Maupin, H. C. De Long and P. C. Trulove, *Green Chem.*, 2003, **5**, 724.
135. R. Deschenaux, M. Schweissguth and A.-M. Levelut, *Chem. Commun.*, 1996, 1275.
136. J. Motoyanagi, T. Fukushima and T. Aida, *Chem. Commun.*, 2005, 101.
137. S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, *Chem. Commun.*, 2001, 1466.
138. I. Lopez-Martin, E. Burello, P. N. Davey, K. R. Seddon and G. Rothenberg, *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 690.

139. J. C. Y. Lin, C.-J. Huang, Y.-T. Lee, K.-M. Lee and I. J. B. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 8110.
140. J.-M. Suisse, S. Bellemin-Laponnaz, L. Douce, A. Maise-François and R. Welter, *Tet. Lett.*, 2005, **46**, 4303.
141. J.-M. Suisse, L. Douce, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maise-François, R. Welter, Y. Miyake and Y. Shimizu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **2007**, 3899.
142. J. Fouchet, L. Douce, B. Heinrich, R. Welter and A. Louati, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2009, **5**, 51.
143. P. H. Kouwer and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14042.
144. H. Chen, F. Hong, G. Shao, D. Hang, L. Zhao and Z. Zeng, *Chem. Asian J.*, 2014, **9**, 3418.
145. M. Trilla, R. Pleixats, T. Parella, C. Blanc, P. Dieudonne, Y. Guari and M. W. Man, *Langmuir*, 2008, **24**, 259.
146. X. Li, D. W. Bruce and J. n. M. Shreeve, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 8232.
147. M. Yang, K. Stappert and A.-V. Mudring, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 458.
148. N. Noujeim, S. Samsam, L. Eberlin, S. H. Sanon, D. Rochefort and A. R. Schmitzer, *Soft Matter*, 2012, **8**, 10914.
149. K.-H. Kim and J.-K. Song, *NPG Asia Mat.*, 2009, **1**, 29.
150. M. Schadt, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1997, **27**, 305.
151. M. O'Neill and S. M. Kelly, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 566.
152. W. Pisula, M. Zorn, J. Y. Chang, K. Mullen and R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, **30**, 1179.
153. S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hagele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel and M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, **46**, 4832.
154. T. Wohrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann and S. Laschat, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 1139.
155. A. Yamashita, M. Yoshio, S. Shimizu, T. Ichikawa, H. Ohno and T. Kato, *J. Polym. Sci. A*, 2015, **53**, 366.
156. H. Shimura, M. Yoshio, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1759.
157. T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10662.

158. W. J. Leigh and D. S. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5005.

CHAPITRE 2 : RÉACTION DE DIELS-ALDER INTRAMOLÉCULAIRE EN MILIEU CRISTAL LIQUIDE IONIQUE HAUTEMENT ORGANISÉ

Le développement de nouveaux sels d'imidazolium dicationique est rapporté dans ce chapitre. Ces sels portent des chaînes alkyles flexibles et un cœur rigide dans lequel deux unités imidazolium sont attachées directement au noyau naphthalène. La stabilité thermique est déterminée par analyse thermogravimétrique et une caractérisation des mésophases est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage, microscope à la lumière polarisée et diffraction de rayons X sur poudres. Ensuite, le comportement du milieu cristal liquide ionique dans la réaction Diels-Alder intramoléculaire est étudié et présenté dans ce chapitre.

Ma contribution à cet article fut de réaliser la totalité du travail présenté, ainsi que de rédiger la première version du manuscrit.

La modélisation moléculaire utilisée pour appuyer les propositions mécanistiques ainsi que la version finale de la rédaction de l'article ont été réalisées par la prof. Andreea R. Schmitzer.

ARTICLE 1. INTRAMOLECULAR DIELS-ALDER REACTIONS IN HIGHLY ORGANIZED IMIDAZOLIUM SALT-BASED IONIC LIQUID CRYSTALS

Tien Dat Do^a and Andreea R. Schmitzer^{*a}. *RSC Adv.* 2015, 5, 635-639.

Abstract

This paper describes the development of a new family of ionic liquid crystals based on imidazolium salts and their applications as media for intramolecular Diels-Alder reactions. The use of highly organized smectic T phases showed to be an efficient method to obtain the intramolecular Diels-Alder product in high yields, without using high dilution conditions. The ionic liquid crystal media can be recycled in an easy procedure and reused up to at least five times, without loss of reactivity and selectivity.

2.1. Introduction

The growing awareness of the use of environmentally benign solvents has led to the increasing importance of ionic liquids as alternative solvents for various organic reactions.¹ Ionic liquids (ILs) represent an interesting class of solvents, as they are liquid at low temperatures, thermally and chemically stable and non-volatile.² Ionic liquids have shown significant advantages when used as solvents for organic transformations, in terms of giving similar to higher yields compared to those obtained in traditional organic solvents, as well as a high recyclability.^{2,3,4,5} Ionic liquids, by providing an ionic environment, may have a positive effect on reactions possessing polar transition states. The solvent effect is thus more pronounced in ionic liquids and some condensation reactions, as the Diels-Alder⁴, Mannich⁵ or Friedlander⁶ reactions have been conducted successfully in ionic liquids. Imidazolium-based ionic liquids have been shown to enhance the reaction rate and the stereoselectivity of the Diels-Alder reaction⁴ by hydrogen bonding of the most acidic hydrogen of the imidazolium cation and the carbonyl group of the substrate. However, the slow diffusion rate in ionic liquids and hence the acceleration of the intermolecular reactions result in competitive intermolecular products when ionic liquids are used as solvents for the Diels-Alder reaction.⁷ A common way to solve this

problem is the use of high dilution conditions, preventing the reactant molecules to meet each other and to form intermolecular product. However, this approach requires an important amount of ionic liquids. Therefore, a successful strategy to obtain the intramolecular Diels-Alder (IMDA) product in high yields might be to create a certain isolation of the reactant molecules in the reaction mixture by using an organized media.

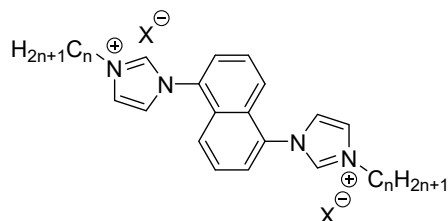
Liquid crystals (LC) are a class of compounds that can show both unorganized and organized structures depending on the temperature (thermotropic liquid crystals), or the composition of the mixture (lyotropic liquid crystals).⁸ The highly organized structure of LC has been showed to affect the outcome of organic reactions performed in LC as reaction media, by interacting with the transition state of the reaction. Leigh *et al.*⁹ showed that rod-like organized LC favour the product resulting from a rod-like transition state over the product resulting from a globular transition state. This effect was even more pronounced when the liquid crystal was more organized, by reducing the diffusion rate and the rotation of the substrate molecules¹⁰. It is reasonable to state that a LC can isolate molecules dispersed into them when in their liquid crystalline phase and does not show any isolation effect in isotropic phase. This means that the isolation of the substrate molecules can be controlled by the temperature.

Imidazolium-based thermotropic and lyotropic ionic liquid crystals (ILCs) combine the self-organization properties of liquid crystals (LC) with the unique solvent properties and ion-conducting properties of imidazolium-based ILs. The properties of ILCs are significantly different from those of conventional liquid crystals¹¹ and change depending on the molecular architecture of the salts and nature of the counterion used. Herein, we report the synthesis, characterization of new ILCs and their use as solvent for the intramolecular Diels-Alder reaction. We demonstrate that the organized structure of the liquid crystalline phase favours the formation of the intramolecular Diels-Alder product and the coordinating properties of the ILC accelerate the reaction rate, compared to a classical LC.

2.2. Results and Discussion

Naphthalene core was previously reported to lower the transition temperature of various LC.¹² Recently, our group demonstrated that dicationic ILCs based on imidazolium salts form a

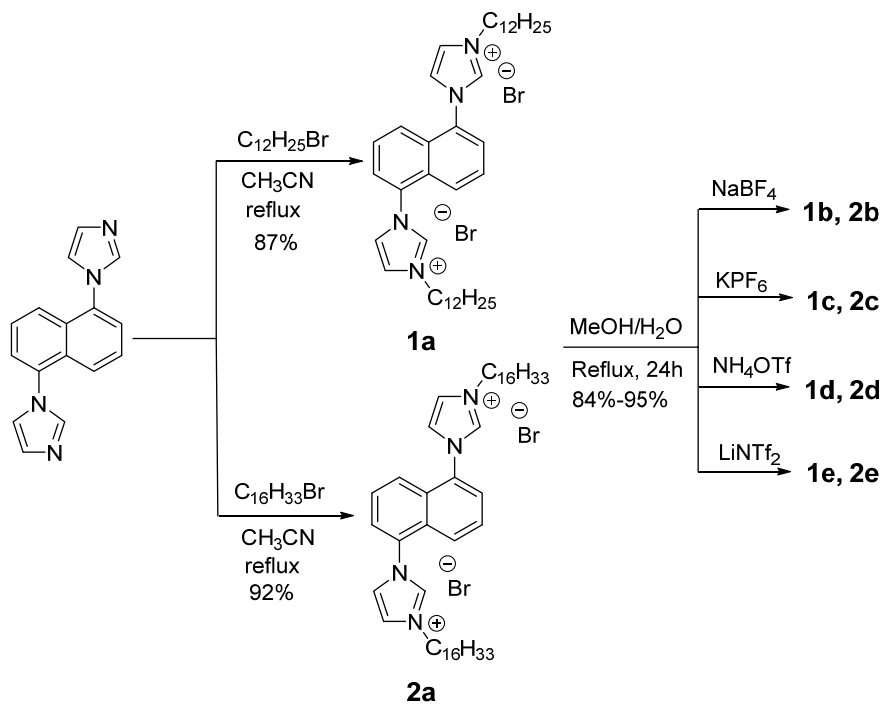
smectic T phase.¹³ The transition temperatures being too high to be used as organized solvents for an organic transformation, we decided to replace phenyl core with a naphthalene moiety in order to reduce the anisotropy of the mesogen and to lower the transition temperature of the ILC (Scheme 2.1).



X = Br	n = 12 (1a)	X = Br	n = 16 (2a)
X = PF ₆	n = 12 (1b)	X = PF ₆	n = 16 (2b)
X = OTf	n = 12 (1c)	X = OTf	n = 16 (2c)
X = BF ₄	n = 12 (1d)	X = BF ₄	n = 16 (2d)
X = NTf ₂	n = 12 (1e)	X = NTf ₂	n = 16 (2e)

Scheme 2.1. Dialkyl (1,5-naphthalene)diimidazolium salts.

The synthesis of the dialkyl (1,5-naphthalene)diimidazolium salts from the 1,5-diimidazolenaphthalene is outlined in Scheme 2.2. All the compounds can be synthesized in gram scale in a four-step procedure from the commercially available 1,5-diaminonaphthalene, by a first diazotization reaction¹³ followed by a copper-catalyzed Ullmann reaction following the procedure developed by Taillefer.¹⁴ The alkylation of the diimidazole intermediate by either 1-bromododecane or 1-bromohexadecane resulted in the desired bromide salts and then different imidazolium salts were obtained by anion metathesis. We decided to use fluorinated anions as NTf₂, OTf, PF₆ and BF₄ which generally result in non-hygroscopic and more acidic ionic liquids.^{1,15}



Scheme 2.2. Synthesis of dialkyl (1,5-naphthalene)diimidazolium salts.

2.2.1. Thermophysical properties

The imidazolium salts were first characterized by thermogravimetric analysis in order to study the effect of the counterion and the length of the alkyl chain on the thermal stability of these salts. Results presented in Figure 1 show that the nature of the counterion has a higher influence on the thermal stability of the imidazolium salts than the length of the alkyl chains ($\text{NTf}_2^- \cong \text{BF}_4^- > \text{TfO}^- > \text{Br}^- > \text{PF}_6^-$). All the salts were stable up to 200 °C, but the NTf_2 salts were the most stable ones, up to 250 °C.

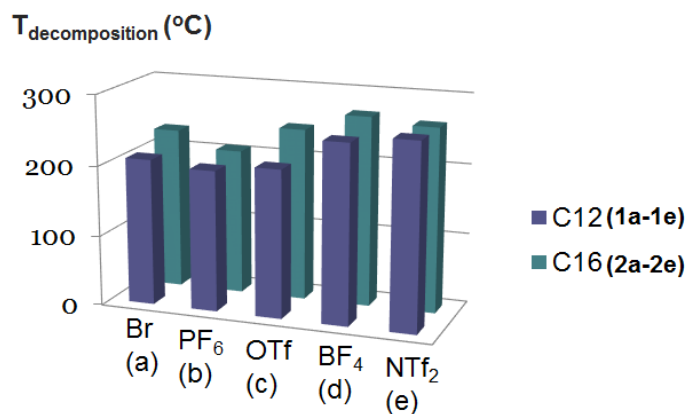


Figure 2.1. Decomposition temperatures (based on 1 % weight loss) of dialkyl (1,5-naphthalene)diimidazolium salts.

2.2.2. Liquid crystal properties

For all the compounds, their mesomorphic properties and phase transition temperatures were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), polarizing optical microscopy (POM), and powder X-ray diffractometry (PXRD). To avoid hydration of the imidazolium salts, all the compounds were dried under vacuum before the PXRD and DSC analyses. Only the NTf₂ salts showed a liquid - isotropic transition (Figure 2.2), also confirmed by polarized optical microscope (POM).

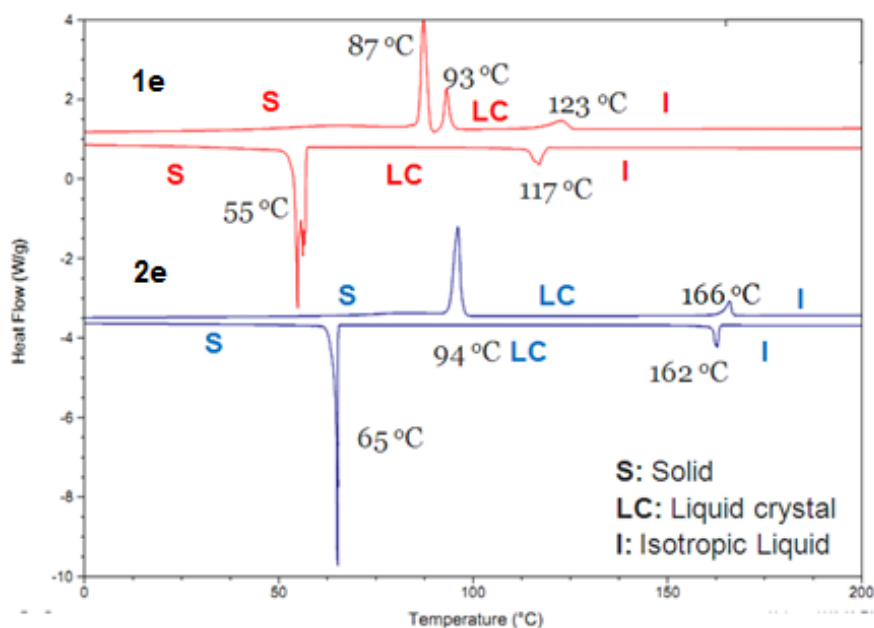


Figure 2.2. DSC traces of 1e and 2e (second heating/cooling cycle).

The phase transition temperatures and the corresponding enthalpy changes derived for compounds **1e** and **2e** in both heating and cooling cycles are shown in Table 2.1.

Table 2.1. Phase transition temperatures and corresponding enthalpies ΔH determined from 1st cooling and 2nd heating DSC thermograms.

Compounds on heating	T/ $^{\circ}$ C (Cr1 \rightarrow Cr2) ($\Delta H/J.g^{-1}$)	T/ $^{\circ}$ C (Cr2 \rightarrow LC) ($\Delta H/J.g^{-1}$)	T/ $^{\circ}$ C (LC \rightarrow I) ($\Delta H/J.g^{-1}$)
1e	87 (33.4)	93 (11.6)	123 (7.5)
2e	-	94 (58.3)	166 (8.2)
Compounds on cooling	T/ $^{\circ}$ C (Cr1 \rightarrow Cr2) ($\Delta H/J.g^{-1}$)	T/ $^{\circ}$ C (Cr2 \rightarrow LC) ($\Delta H/J.g^{-1}$)	T/ $^{\circ}$ C (LC \rightarrow I) ($\Delta H/J.g^{-1}$)
1e	55	57 (57.8)	117 (8.1)
2e	-	65 (80.0)	162 (7.9)

Abbreviations: Cr1, Cr2 for the solid crystalline phases (S in the DSC traces), LC for liquid crystal phase, and I for isotropic phases.

Both compounds **1e** and **2e** showed lancet-like texture (Figure 2.3). The lancet-like texture was already reported in highly ordered liquid crystalline phase, for example smectic E or smectic

T phases.¹⁶ In the PXRD patterns of both NTf₂ salts, equidistant peaks were observed, showing the lamellar structure of an ordered phase. In the wide angles region, the broad halo band was not observed, but sharp Bragg reflections appeared, indicative of an ordered arrangement within a smectic T phase for both compounds **1e** and **2e**. The unit cell parameter *a* of the square lattice was 10.6 Å for both compounds **1e** and **2e**, but the thickness of the layer was 27.7 Å for **1e** and 31.9 Å for **2e** respectively, supporting the hypothesis of a tetragonal structure of a smectic T phase. The value of 10.6 Å for parameter *a* is in agreement with the size of NTf₂ anion (6.6 Å). However, the thickness of the layer is smaller than the estimated molecular length (8.4 Å). This observation suggests a certain degree of interdigitation between two adjacent molecules.

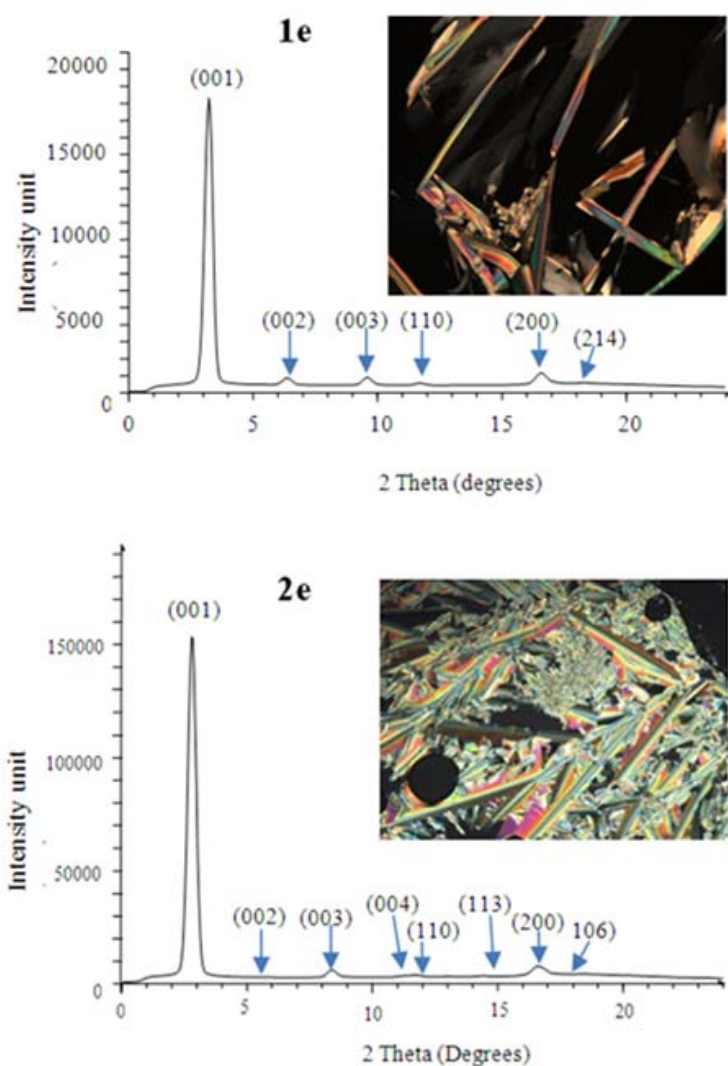
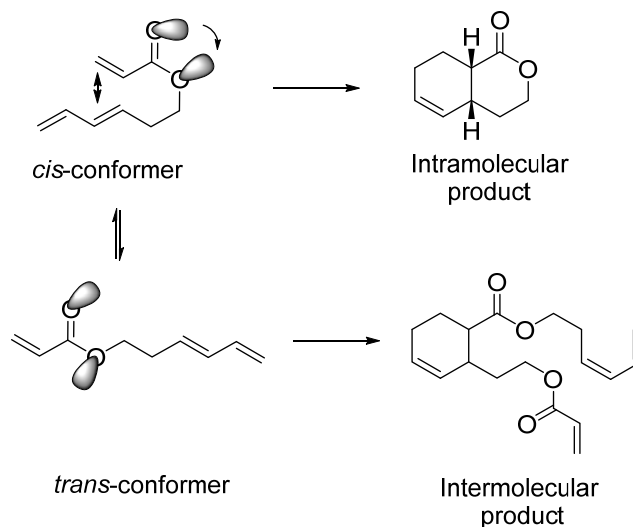


Figure 2.3. PXRD pattern and POM image of **1e** (top) and **2e** (bottom) at 90 °C.

2.2.3. ILC as solvents for the intramolecular Diels-Alder reaction

IMDA reaction is a very important reaction in organic synthesis, as many C-C bonds can be formed at the same time and it can be used as a tool to synthesize cyclic compounds¹⁷. Moreover, substrates belonging to the ester-tethered 1,3,9-decatriene system have low reactivity in the IMDA reaction, because their *cis* conformation is not favored due to *trans*-annular and non-bonding electron pair interactions (Scheme 2.3).⁹



Scheme 2.3. Intermolecular and intramolecular Diels-Alder products for the ester-tethered 1,3,9-decatriene substrate.

As an alternative to the previously described high dilution conditions in ILs for the IMDA reaction⁷, we decided to use ILCs **1e** and **2e** as solvent, hypothesising that the ILCs in the LC phase will be able to disperse the substrate molecules and will favor the intramolecular reaction (Figure 2.4).

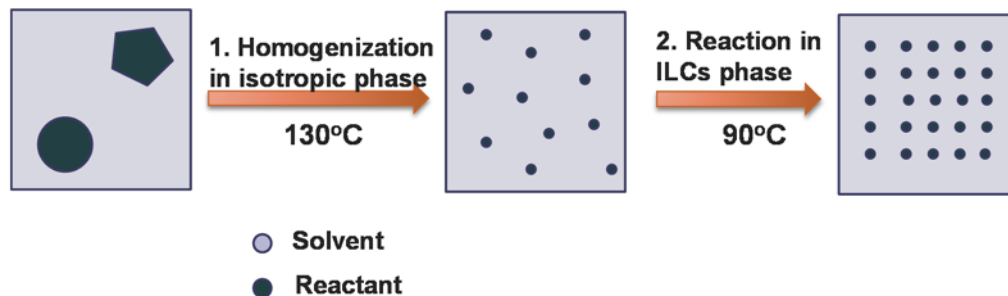


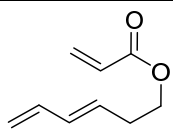
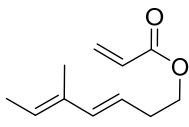
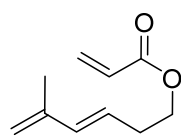
Figure 2.4. Schematic representation of the dispersion of the substrate in the LC phase.

We decided to perform the IMDA of various substrates at various concentrations in both traditional *bis*(trifluoromethanesulfonyl)imide 1-butyl-3-methylimidazolium [Bmim][NTf₂] ionic liquid and **1e**, as it possesses a lower transition temperature than **2e**. The same procedure was applied when the traditional ionic liquid was used as solvent.

As shown in Table 2.2, considerably less intermolecular product was obtained in the ILC **1e**, compared to the traditional IL, even in high concentration conditions, for all the tested substrates. The best results in terms of selectivity were obtained for the non-substituted substrates, where no intermolecular product was observed at 1:8, 1:16 and 1:32 substrate:ILC ratios. For substrates presenting a substituent on the diene moiety, the intramolecular product is the major product obtained and the intermolecular product was obtained also at less than 5 %. However, all the substrates possessing a substituent to the dienophile moiety showed no reactivity in both IL and ILC, where no conversion was obtained even after 36 hours. The presence of a substituent on the dienophile moiety may cause steric hindrance in the transition state, preventing the reaction to take place.

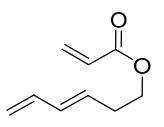
The influence of the LC phase, compared to the solid phase was studied by performing the same reaction at different temperatures, under the same concentration (Table 2.3). It is not surprising that performing the reaction in the solid state (at 50 °C) gave lower results in terms of selectivity and reactivity, compared to those obtained in the LC phase.

Table 2.2. Diels-Alder reactions in various dilution conditions.

Ratio Substrate: Solvent	Substrate	IL [Bmim][NTf ₂]		ILC (1e)	
		Isolated yield (%)		Isolated yield (%)	
		Inter	Intra*	Inter	Intra*
1:4		14	22	10	58
1:8		16	41	1	70
1:16		9	63	-	75
1:32		7	69	-	73
1:4		15	54	5	72
1:8		12	48	3	75
1:16		13	53	2	71
1:32		8	68	2	73
1:4		8	52	6	71
1:8		8	57	5	72
1:16		7	54	5	71
1:32		6	63	5	73

*Only the *endo* diastereoisomer of the intramolecular product was observed.

Table 2.3. Influence of the solvent organization on the selectivity of the Diels-Alder reaction performed at (1:8) (substrate:1^e) ratio.

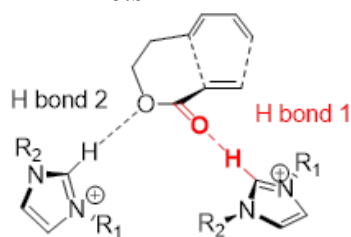
Substrate	Isolated yields (%)			
	Reaction at 50 °C		Reaction at 90 °C	
	<i>Inter</i>	<i>Intra</i>	<i>Inter</i>	<i>Intra</i>
	20	31	1	70

The favoured intramolecular reaction in high concentration conditions may be the result of the presence of the highly organized structure of the smectic T phase around the substrate, preventing two substrate molecules to react and give the intermolecular product.

Table 2.4 and Figure 2.5 present data obtained for fully optimized B3LYP/6-31G(d) geometries of *cis* and *trans*-1,3,9-decatriene conformers in the presence of 2 equivalents of IL and ILCs. First, the calculations correctly predict the *endo* selectivity for the IMDA reaction in the presence of both IL and ILCs. The second conclusion that can be drawn when looking at the

energy difference between the *cis* and *trans* conformers, is that the *cis* conformation is favored in the presence of the ILCs. The π - π between the diene unit and the naphthalene core, as well as the additional hydrogen bond observed in this case may be responsible for the higher specificity of the IMDA reactive conformer.

Table 2.4. B3LYP/6-31G(d) energy difference between conformers *cis* and *trans* and length of hydrogen bonds of the *cis* conformer with IL and ILC.



R₁ and R₂ represent the IL or ILCs substituents

ΔE (<i>cis-trans</i>) (kcal/mol)		Hydrogen bond 1 (Å)		Hydrogen bond 2 (Å)	
IL	ILC	IL	ILC	IL	ILC
2.38	5.01	1.85	1.35	none	1.61

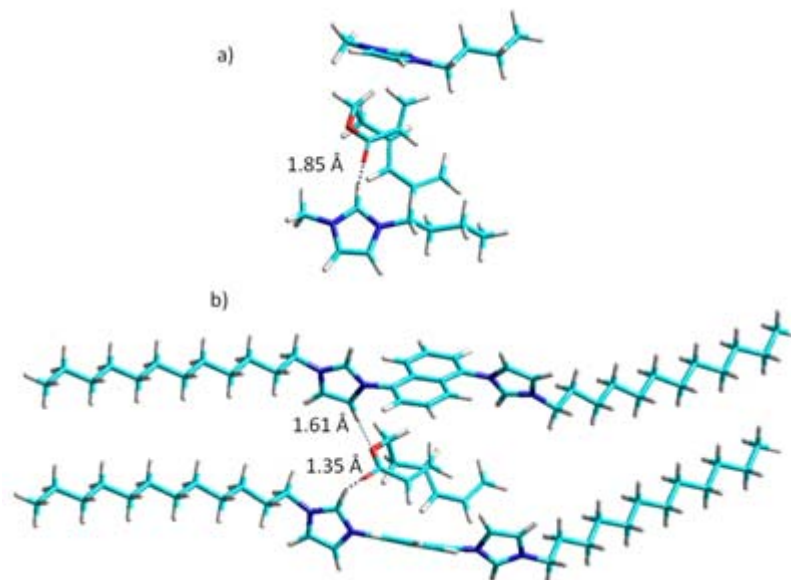


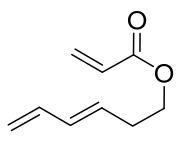
Figure 2.5. Optimized geometries of the 1,3,9-decatriene substrate with 2 equivalents of a) IL or b) ILCs (the NTf₂ anions are not shown for clarity).

The Diels-Alder reactions performed in ILCs gave higher conversions compared to the ones performed in traditional ionic liquids. This increased reactivity is probably due to the more acidic H-2 of the imidazolium cation in ILCs, due to its conjugation with the naphthalene ring (Table 2.4). By hydrogen bonding the carbonyl group of the substrate, the imidazolium cation of the ILC may also lower the energy of the transition state.

2.2.4. Recyclability of the ILC

After the reaction was completed, the reaction mixture was extracted with diethyl ether and the ILC was directly reused for further reactions. As shown in Table 2.5, the ILC can be reused up to at least 5 catalytic runs, without loss of reactivity and selectivity.

Table 2.5. Recycling of **1e** after each Diels-Alder reaction performed at (1:8) (substrate:**1e**) ratio (reaction performed at 90 °C for 18h).

Substrate	Catalytic run	Isolated yields (%)	
		<i>Inter</i>	<i>Intra</i>
	1	1	72
	2	2	70
	3	1	74
	4	1	74
	5	1	71

2.3. Conclusions

In conclusion, we synthesized and characterized new family of imidazolium salts-based ionic liquid crystals which exhibited highly ordered smectic T phase, with transition temperatures below 100 °C. The use of these ILCs as reaction media in the Diels-Alder reaction allowed the formation of the intramolecular products in high concentration conditions. Recycling studies showed that the ionic liquid crystals were still active after at least five catalytic runs

without loss of reactivity or selectivity. These new ILCs may be useful as reaction media for different macrocyclization reactions, which may broaden the scope of this methodology to other organic reactions.

Notes and References

^a *Département de Chimie, Université de Montréal, 2900 Édouard Montpetit CP6128 Succursale centre ville, Montréal, H3C3J7, Qc, Canada. *E-mail: ar.schmitzer@umontreal.ca*

†Electronic Supplementary Information (ESI) available: general and analytical methods, synthesis and characterization of the compounds, TGA curves and molecular modelling details. See DOI: 10.1039/b000000x/

‡We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds Québécois pour la Recherche, la Nature et les Technologies (FQRNT), the Centre in Green Chemistry and Catalysis and the Université de Montréal for financial support. We thank S. Essiembre and P. Ménard-Tremblay for assistance in PXRD and POM studies.

1. S. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Second Edition, Wiley VCH, Weinheim, 2008.
2. T. Welton, *Chem Rev* 1999, **99**, 2071; (b) J. P. Hallet, T. Welton, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3508.
3. Mohammad A., Inamuddine, *Green Chemistry II : Properties and Applications of Ionic Liquids*, Springer, **2012**.
4. C. E. Song, W. H. Shim, E. J. Roh, S. Lee, J. H. Choi, *Chem. Commun.*, 2001, 1122; (b) A. Aggarwal, *Green Chem.* 2002, **4**, 517.
5. N. S. Chowdari, D. B. Ramacharie, C. F. Barbas, *Synlett.*, 2003, **12**, 1906.
6. S. S. Palimkar, S. A. Siddiqui, T. Daniel, R. J. Lahoti, K. V. Srinivasan, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 9371.
7. H. Yanai; H. Ogura, T. Taguchi, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 3657.
8. P. J. Collings. M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor and Francis, 2002.
9. W. Leigh, D. S. Mitchell. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114** (13), 5005.

10. K. M. Lee, Y. T. Lee, J. B. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1079; (b) J. De Roche, C. M. Gordon, C. T. Imrie, M. D. Ingram, A. R. Ingram, A. R. Kenedy, F. LoCelso, A. Triolo, *Chem. Mater.* 2003, **15**, 2003; (c) S. Kumar, S. Kumar, *Tetrahedron Lett.* 2005, **46**, 2607; (d) J. Motoyagani, T. Fukushima, T. Aida, *Chem. Commun.*, 2005, 101; (e) J. M. Suisse, S. Bellemin-Laponnaz, L. Douce, A. Maise-François, R. Welter, *Tetrahedron Lett.* 2005, **46**, 4303. (f) K. Binnemans, *Chem. Rev.* 2005, **105**, 4148.
11. W. Dobbs, L. Douce, L. Allouche, A. Louati, F. Malbosc, R. Welter, *New J. Chem.* 2006, **30**, 528.
12. C. Tschierske *Liquid Crystals: Materials Design and Self-Assembly* Springer, **2012**. b) M. Lehmann, M. Jahr, J. Gutmann, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2995.
13. N. Noujeim, S. Samsam, L. Eberlin, S. H. Sanon, D. Rochefort, A. R. Rochefort, *Soft Mater.*, 2012, **8**, 10914.
14. H.-J. Cristau, P. P. Cellier, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 5607.
15. S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, *Molecules*, 2009, **14**, 3780.
16. (9a) K. Goossens, K. Lava, P. Nockemann, K. Van Heck, L. Van Meervelt, C. Gorller-Walrand, K. Binnemans, T. Cardinaels, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 656; (b) E. Alami, H. Levy, R. Zana, P. Weber, A. Skoulios, *Liquid Crystals*, 1993, **13** (2), 201.
17. K.-I. Takao, R. Munakata, K.-I. Tadano, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 477.

CHAPITRE 3 : RÉACTION DIELS-ALDER INTRAMOLÉCULAIRE DANS UNE PHASE COLONNAIRE RECTANGULAIRE

Suite aux résultats obtenus dans le chapitre 2, nous nous sommes intéressé à étudier l'influence de la structure des mésophases sur la réaction de Diels-Alder. Dans ce chapitre, des sels tris(imidazolium) ayant une symétrie C₃, dans lesquels trois unités imidazolium sont liées directement au noyau benzène, ont été développés dans le but d'obtenir des phases colonnaires. De façon similaire au Chapitre 2, l'évaluation de la stabilité thermique et la caractérisation des mésophases ont été effectuées. Le comportement et l'influence des phases colonnaires dans la réaction de Diels-Alder intramoléculaire sont présentés dans ce chapitre.

J'ai réalisé ensemble des études présentées dans ce chapitre, et j'ai rédigé la première version de l'article.

ARTICLE 2. HIGHLY ORDERED RECTANGULAR COLUMNAR IONIC LIQUID CRYSTALS: A MORE EFFICIENT MEDIUM FOR INTRAMOLECULAR DIELS-ALDER REACTIONS

Dat Tien Do^[a] and Prof. Andreea R. Schmitzer^{*[a]}. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 2448-2453.

Abstract

Herein, we present the synthesis, the thermal and mesomorphic properties of trialkyl(1,3,5-benzene)trisimidazolium salts. These salts form highly ordered rectangular columnar ionic liquid crystal phases and can be used as reaction media for Diels-Alder reactions. The use of the ionic liquid crystal phase favours the formation of the intramolecular Diels-Alder products, even in high concentration reaction conditions. We show that the ionic liquid crystal phase can be recycled and reused as solvent for at least 10 times, without any loss of yield or selectivity in the Diels-Alder reaction.

3.1. Introduction

Recent years have witnessed an immense growing awareness on the development of environmentally benign alternatives to hazardous chemical process^{1,2,3} and solvents^{4,5}. Ionic liquids (ILs) have emerged as alternative solvents for a variety of organic reactions, being liquid at low temperatures, thermically and chemically stable and non-volatile⁴. ILs had shown significant advantages when used as solvents for organic transformations, in terms of giving similar to higher yields compared to those obtained in traditional organic solvents, as well as a high recyclability⁶. Ionic liquids, owing to their ionic character, offer an unique polar environment which usually has a positive effect on reactions possessing polar transition states. The solvent effect is thus more pronounced in ionic liquids and different condensation reactions, such as Diels-Alder^{7,8}, Mannich⁹ or Friedlander¹⁰ reactions have been successfully conducted in these solvents. The Diels-Alder reaction plays an important role in organic synthesis since its discovery, in which multiple C-C bonds are formed at the same time with high control of regio-

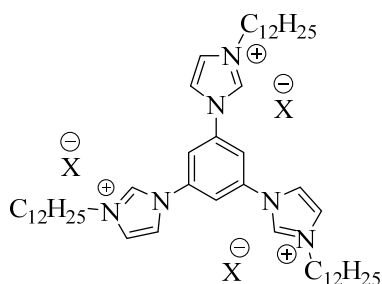
and stereoselectivity. Intramolecular Diels-Alder (IMDA) reactions provide a rapid access to cyclic and macrocyclic compounds that have attracted the interest of researchers in organic chemistry¹¹⁻¹³ and recently in polymer chemistry as they have emerged as a new tool for the design of cyclic polymers and hybrid materials¹⁴⁻¹⁹. Imidazolium-based ILs have been shown to enhance the reaction rate and the stereoselectivity of the Diels-Alder reaction by hydrogen bonding of the carbonyl group of the substrate by the most acidic hydrogen of the imidazolium cation^{7,b}. However, the slow diffusion rate in ILs and the acceleration of the intermolecular reactions result in competitive intermolecular products when ILs are used as solvents for the Diels-Alder reaction. A common way to solve this problem is the use of high dilution conditions, preventing the formation of the intermolecular product. However, this approach requires an important amount of ionic liquids which is certainly not a green perspective of their use²⁰.

Ionic liquid crystals (ILCs) are a new class of salts possessing both green properties of ionic liquids and organized properties of liquid crystals. Recently, we reported the use of smectic T (Sm T) phase of ILCs as media for intramolecular Diels-Alder reactions that do not require high dilution conditions²¹. The presence of the organized smectic T phase around the substrate, allowed the formation of the intramolecular DA products in high concentration conditions with good yields. Furthermore, the ILCs were easily recycled after each reaction and reused in subsequent reactions. Herein, we present the influence of the structure of the liquid crystalline phase on the selectivity of the intramolecular DA reaction, when using columnar ILCs as solvent. We designed, synthesized and studied columnar ILCs (Col_r) which possesses a highly organized phase, with mesogens stacked only one-dimensionally. We describe their thermal properties and influence on the selectivity of the IMDA reaction, compared to the SmT analogs we previously studied.

3.2. Results and Discussion

The imidazolium cation has been shown to have catalytic roles in many organic reactions due to its acidic hydrogen^{8,22}. Moreover, different liquid crystals containing imidazolium cations were reported^{23,24,25,26}. Interestingly, tricationic imidazolium salts bearing a bridging hydrophobic mesitylene moiety, while having a C₃ symmetry does not show a columnar liquid

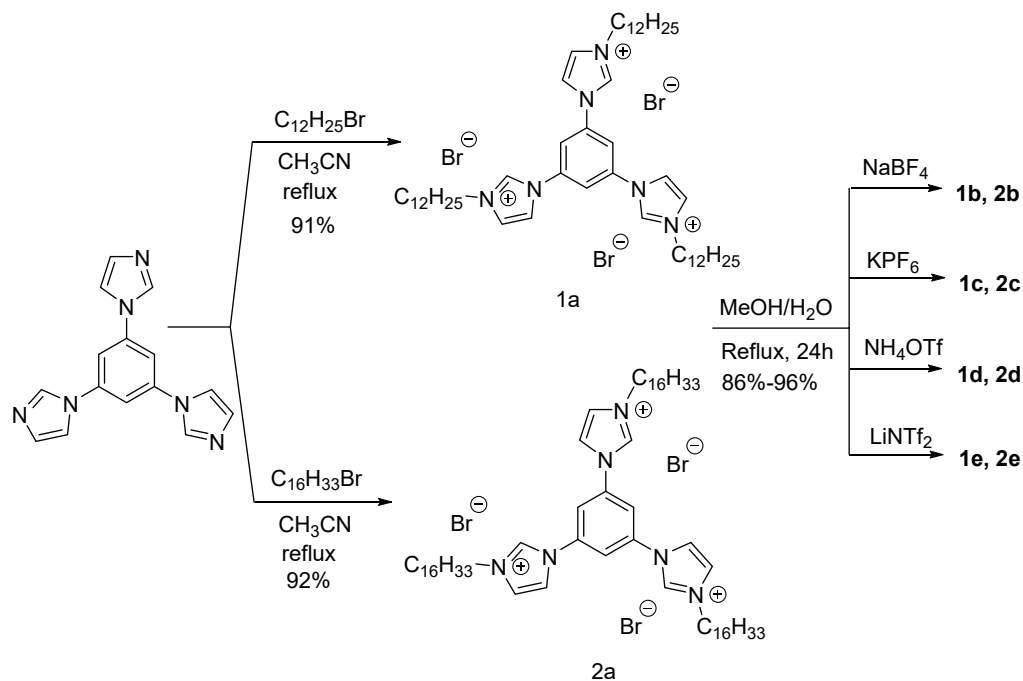
crystal phase but a low organized smectic A phase²⁷. This behavior was not explained by the authors, but it may result from the flexibility between the imidazolium units and the aromatic ring. In order to obtain highly ordered columnar liquid crystals, we designed a more rigid (1,3,5-benzene)trisimidazolium scaffold still having a C₃ symmetry. In this case imidazolium units are directly attached to the benzene core, and can be functionalized with different alkyl chains. In this study we used fluorinated anions as NTf₂, OTf, PF₆ and BF₄ as they generally provide non-hygroscopic and more acidic ionic liquids²⁸ (Scheme 1).



X = Br	n = 12 (1a)	X = Br	n = 16 (2a)
X = PF ₆	n = 12 (1b)	X = PF ₆	n = 16 (2b)
X = OTf	n = 12 (1c)	X = OTf	n = 16 (2c)
X = BF ₄	n = 12 (1d)	X = BF ₄	n = 16 (2d)
X = NTf ₂	n = 12 (1e)	X = NTf ₂	n = 16 (2e)

Scheme 3.1. Trialkyl (1,3,5-benzene)trisimidazolium salts.

The synthesis of trialkyl (1,3,5-benzene)trisimidazolium salts via an Ullman coupling is outlined in Scheme 3.2. The synthesis of the imidazolium salts starts with the commercially available 1,3,5-tribromobenzene. Following a modified protocol developed by Ma *et al.*²⁹ for the C-N arylation, trisimidazole can be synthesized in gram scale with good yield. The alkylation of the trisimidazole by either 1-bromododecane or 1-bromohexadecane resulted in the desired bromide salts from which other imidazolium salts were obtained by anion metathesis^{6,30,23}. The resulting salts were tested with silver nitrate to validate the total exchange of the halide anion. This method allows to observe the presence of bromide amount as low as $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.³¹



Scheme 3.2. Synthesis of trialkyl (1,3,5-benzene)trisimidazolium salts.

3.2.1. Thermal analysis and mesomorphic properties

All the imidazolium salts were firstly studied by thermogravimetric analysis in order to identify the effect of the anion and the length of the alkyl chain on their thermal stability. The results presented in Figure 1 show that the anion has a higher influence on the thermal stability of the imidazolium salts than the length of the alkyl chains. Moreover the nature of the anion also plays a role on the stability of the salts: all of them were stable up to 250°C, with the NTf_2 salts being the most stable ones, with decomposition temperatures up to 350°C ($NTf_2 > OTf \cong BF_4 > Br > PF_6$).

Mesomorphic properties and phase transition temperatures were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), polarizing optical microscopy (POM) and powder X-ray diffractometry (PXRD). To avoid hydration of the imidazolium salts, all the compounds were dried under vacuum before the PXRD and DSC analysis. Only the NTf_2 salts showed a liquid – isotropic transition by DSC (Figure 3.1), transition that was later confirmed by polarized optical microscope (POM). The transition temperatures were recorded as the local maxima of the endotherm or the local minima of the exotherm curves (heating/cooling cycles).

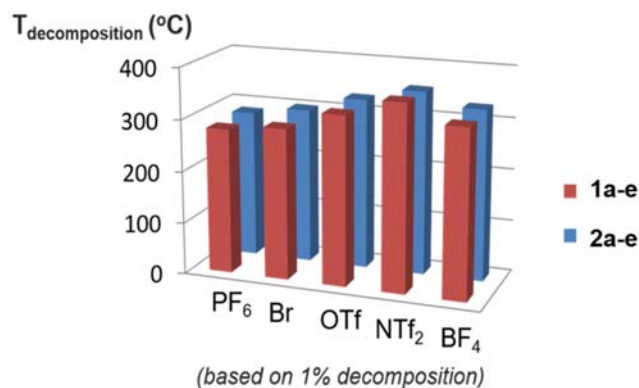


Figure 3.1. Decomposition temperatures of the imidazolium salts based on 1 % weight loss.

For both compounds **1e** and **2e**, DSC traces showed sharp and clear transitions to liquid crystalline phases that appeared at relatively low temperatures (64°C for compound **1e** and 86°C for compound **2e** in the heating cycle, Figure 3.2 and Table 3.1). The liquid crystalline phases lasted over a wide range of temperatures. When cooling from the isotropic liquid, mosaic textures were observed by POM, where uniform domains of homogeneously optical appearance were monitored. These textures are typical for highly ordered liquid crystalline phases, such as smectic or columnar phases.

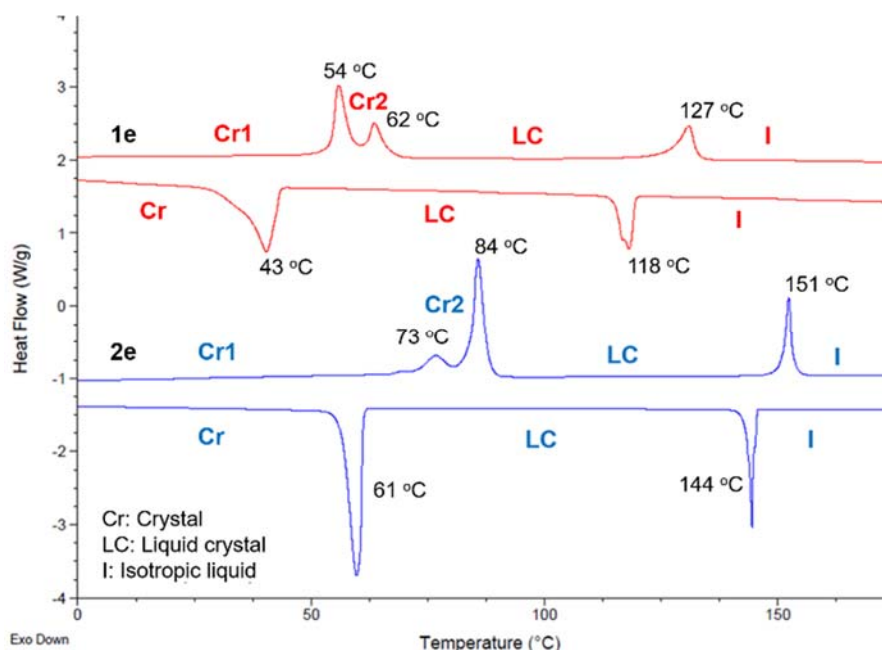


Figure 3.2. DSC traces of 1e and 2e (second heating/cooling cycle).

Table 3.1. Phase transition temperatures and corresponding enthalpies ΔH (determined from the 2nd heating and 1st cooling DSC thermograms).

Compounds on heating	T/°C (Cr1→Cr2) ($\Delta H/J.g^{-1}$)	T/°C (Cr2→LC) ($\Delta H/J.g^{-1}$)
1e	54 (15.3)	62 (6.7)
2e	73 (4.2)	84 (26.2)
Compounds on cooling	T/°C (Cr1→Cr2) ($\Delta H/J.g^{-1}$)	T/°C (Cr2→LC) ($\Delta H/J.g^{-1}$)
1e	-	43 (33.0)
2e	-	61 (45.5)

Abbreviations: Cr1, Cr2 for the solid crystalline phases (S in the DSC traces), LC for liquid crystal phase, and I for isotropic phases.

Powder X-ray diffraction measurements allowed us to characterize the rectangular columnar structure of the liquid crystalline phase of both compound **1e** and **2e** (Figure 3.3). No broad hallow band was observed, but sharp Bragg reflections appeared, indicative of a 2D arrangement of the columns and the investigation of extinction conditions showed that the phase had $p2mm$ symmetry. The unit cell parameters were calculated and are presented in Table 3.2.

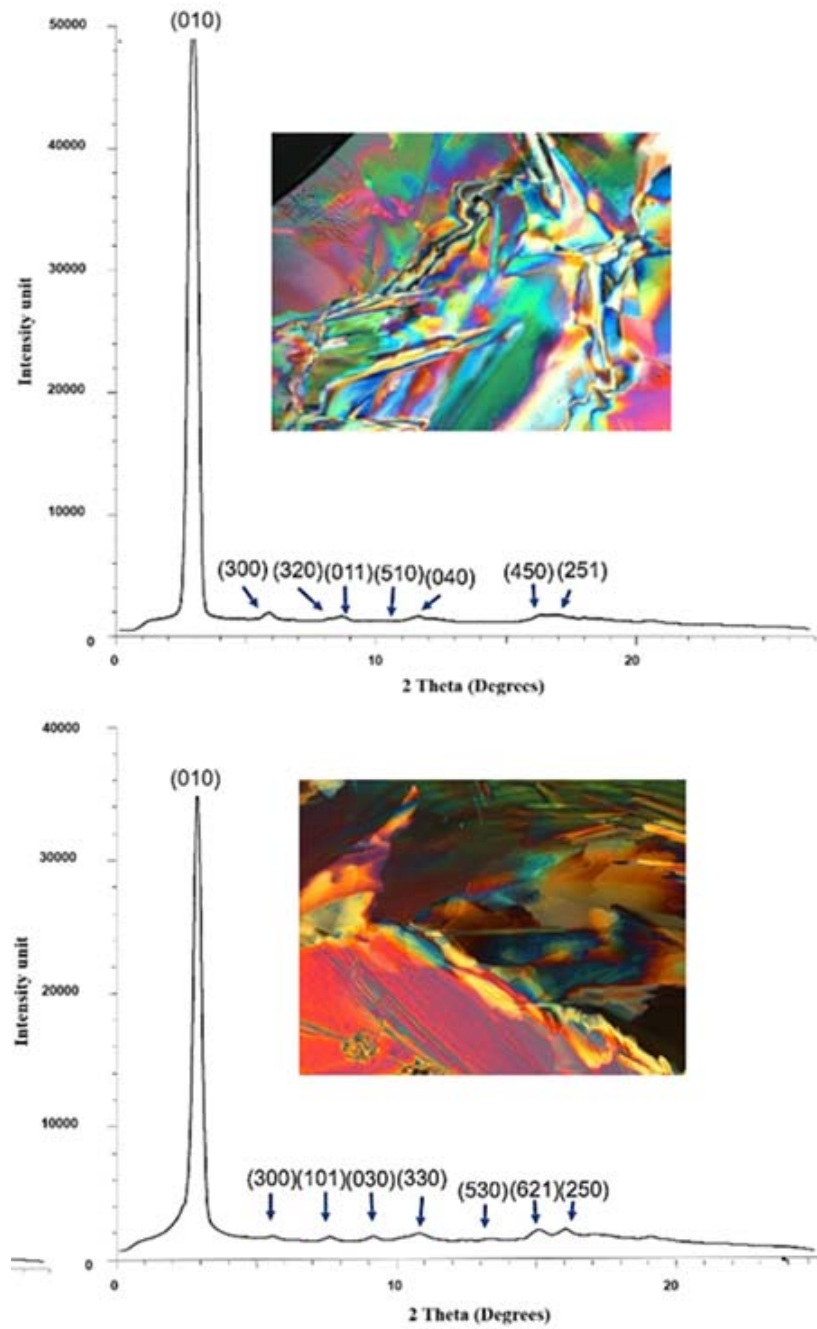
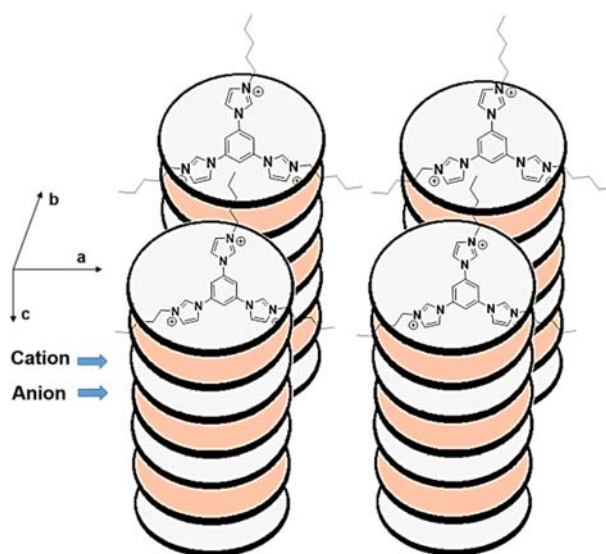


Figure 3.3. Powder X-ray diffraction spectra (second heating/cooling cycle) and POM at 90 °C for 1e (top) and 2e (bottom).

Table 3.2. Structure and lattice parameters of compounds **1e** and **2e**.

Lattice parameters (Å)	1e	2e
a	40.7	43.7
b	25.1	29.6
c	10.3	10.3
Structure	Rectangular Columnar <i>p2mm</i>	

There are significant changes of *a* and *b* parameters for the two salts (*a* = 40.7 Å, *b* = 25.1 Å in **1e** vs. *a* = 43.7 Å, *b* = 29.6 Å in **2e**) while the size of the unit cell is consistent with the estimated size of the cations. The length of alkyl chains did not affect the parameter *c*: the liquid crystalline phase of both compounds **1e** and **2e** having the same value of 10.3 Å, supporting the columnar structure of the liquid crystalline phase (Figure 3.4). Additionally, the value of *c* (10.3 Å) corresponds to the stacking of a NTf₂ anion (6.6 Å) and a 1,3,5-trisimidazoliumbenzene (3.4 Å) cation, suggesting the alternative stacking of cations and anions in each column (Figure 3.4).

**Figure 3.4.** Schematic representation of the rectangular liquid crystalline phase.

3.2.2. ILCs as solvents for the intramolecular Diels-Alder (IMDA) reaction

Both NTf₂ salts are highly stable and form liquid crystalline phases over a large range of temperatures, which are compatible with their use as reaction media for organic reactions. As compound **1e** has a lower Cr₂ → LC transition temperature, we decided to use it as solvent for the Diels-Alder reaction. In our first attempts, DA reactions were carried out at 80 °C in order to make sure that the reaction took place in the rectangular columnar LC phase. Under these conditions, DA reactions needed two days to complete, compared to one day at 90 °C, as we previously reported for reactions performed in the SmT LC phase²¹. We decided to set up reactions at 90 °C, firstly to accelerate the reaction rate, and secondly to be able to compare them with our previous results, by using the hysteresis property of liquid crystalline phases. Hysteresis is a phenomenon in which the response of a system to external parameters depends not only on the present magnitude of this parameter variation, but also on the previous history of this system³². In liquid crystals, this phenomenon is characterized by a separation between the LC → I transition on the endotherm curve and the I → LC transition on the exotherm one. Although these transitions are the same, they have different temperatures. When a system lies in between these temperatures, we cannot determine the nature of the phase without knowing its history, but if the system has previously been in the liquid crystalline phase, in this interval of temperatures it will remain in the liquid crystalline phase. Using the same argument, the state of this system is isotropic liquid if the system has previously been in the isotropic phase. The hysteresis of **1e** is shown in Figure 3.5. First, the imidazolium salt was heated to the isotropic phase (the black curve (1)). The sample was cooled to the liquid crystalline phase (the blue curve (2)) and finally heated again (the red curve (3)). We observed that **1e** gave again the LC → I transition at 127 °C exactly the same temperature as on the first heating (1). Taking advantage of this hysteresis, the reaction mixture can be heated up to 127 °C (corresponding to the LC → I transition temperature) instead of 118 °C (corresponding to the LC → I transition temperature) without changing the LC phase.

As shown in Table 3.3, the intramolecular DA reactions carried out in **1e** CoI_r phase as solvent outperformed the ones carried out in classical IL or SmT ILC, in terms of selectivity and yields, even in high concentration conditions. For all substrates used in this study, at any

substrate: solvent ratio, the best yields of the intramolecular products were obtained in the Col_r phase and only traces (less than 1 %) of the intermolecular products were observed.

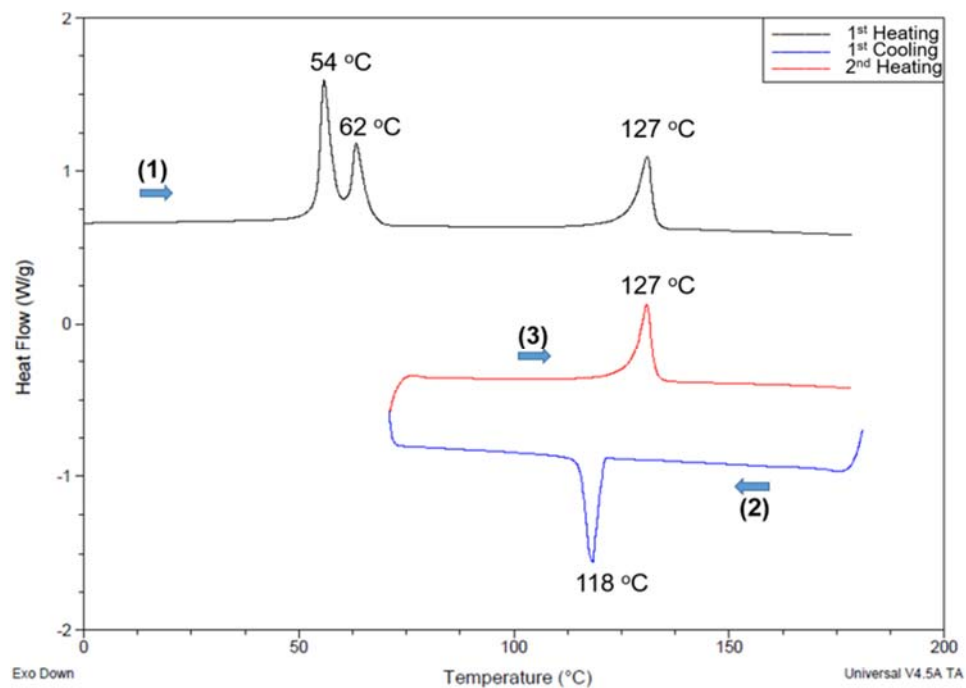
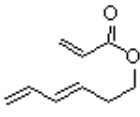
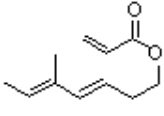
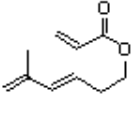


Figure 3.5. DSC traces showing the hysteresis phenomenon. (Note that the curve (1) was separated from the curves (2) and (3) for clarity purpose).

When ILC **2e** was used as solvent for these IMDA reactions, similar results in terms of yields and selectivity were obtained, showing only traces of intermolecular products and 73-75 % yields of the intramolecular product. Compared to our previous ILC SmT, the use of Col_r **1e** suppresses better the intermolecular reactions, showing the possibility to increase the substrate concentration and reduce the amount of ILC. This rectangular columnar phase is highly ordered and has long range correlation in the three dimensions. The rotation of columns around their axes is also limited, as a result of the closed packing of mesogens in the *b* direction where one alkyl chain of one column is packed in between two alkyl chains of the next column (Figure 3.4). Indeed, the enthalpy of the LC- \rightarrow I transition in Col_r is remarkably higher than in the SmT phase (11.8 kJ.mol⁻¹ in Col_r vs 7.5 kJ.mol⁻¹ in SmT). This more compact and organized structure of the Col_r LC phase is responsible for the selectivity of the intramolecular DA reaction, as the diffusion of the substrate in the Col_r phase should cause perturbation of the structure of the phase,

too energetically unfavoured to happen. This might explain the better selectivity obtained for the intramolecular DA reaction in Col_r LC phase compared to those obtained in the SmT phase.

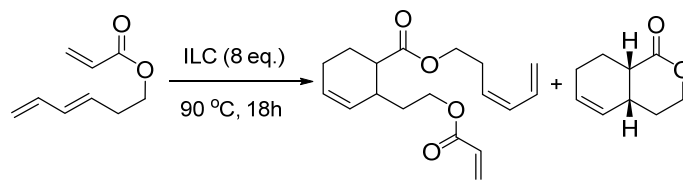
Table 3.3. Results for the Diels -Alder reactions performed in different media as solvents: IL, ILC SmT or ILC Col_r.

Ratio Substrate:Solvent	Substrate	IL [Bmim][NTf ₂]		ILC Sm T		ILC Col _r (1e)	
		Isolated yield (%)		Isolated yield (%)		Isolated yield (%)	
		Inter	Intra	Inter	Intra	Inter	Intra
1: 4		14	22	10	58	trace	73
1: 8		16	41	1	70	trace	76
1:16		9	63	n.o.*	75	n.o.	76
1: 32		7	69	n.o.	73	n.o.	75
1: 4		15	54	5	72	trace	76
1: 8		12	38	3	75	trace	77
1: 16		13	53	2	71	n.o.	75
1: 32		8	68	2	73	n.o.	76
1: 4		8	52	6	71	trace	75
1: 8		8	57	5	72	trace	74
1: 16		7	54	5	71	n.o.	76
1: 32		6	63	5	73	n.o.	74

3.2.3. Recyclability of the Col_r ILC phase

After the reaction was completed, the reaction mixture was extracted with hexane and the ILC was directly reused for further reactions. Due to their ionic nature, compounds **1e** and **2e** are not soluble in hexane, resulting in excellent yield of recuperation. As shown in Table 3.4, the ILC **1e** can be reused up to 10 catalytic runs, without loss of reactivity and selectivity.

Table 3.4. Results for the Diels-Alder reactions performed in different media as solvents: IL, ILC SmT or ILC Col_r.



Catalytic run	Isolated yield of the intermolecular product (%)	Isolated yield of the intramolecular product (%)
1	trace	76
2	trace	74
3	trace	76
4	trace	72
5	trace	74
6	trace	74
7	trace	73
8	trace	72
9	trace	76
10	trace	75

3.3. Conclusion

In conclusion, we synthesized and characterized a new family of imidazolium-based ionic liquid crystals which exhibit highly ordered rectangular columnar phase, with transition temperatures below 100 °C. We showed that these columnar ionic liquid crystals are better media for the intramolecular Diels-Alder reactions. Especially in high concentration conditions, columnar ionic liquid crystals **1e** were used as solvent and only traces of the intermolecular DA products were observed. Recycling studies demonstrated that these ionic liquid crystals can be reused as solvents for at least ten times, without observing any loss of reactivity or selectivity of the DA reaction. These new columnar ionic liquid crystals may be useful as reaction media for different macrocyclization reactions, which may broaden the scope of this methodology to other organic reactions.

3.4. Experimental Section

All chemicals were purchased from Aldrich Chemicals in their highest purity and used without further purification. CD₃OD or CDCl₃ were purchased from CDN Isotopes. All solvents were purchased from ED Millipore and liquid reagents were degassed by bubbling nitrogen for 15 min before each use. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 at 300 MHz. DSC analyses were carried out on a Q2000 TA instrument, with argon as protection gas. Experimental data are displayed as exothermic peaks occur at negative heat flow and endothermic peaks occur at positive heat flow. DSC heating rate and cooling rate were set at 5 °C min⁻¹. X-ray diffraction studies were carried out on a Bruker D8 Discover, equipped with a Hi-Star detector. XRD data were collected using GADDS 4.1.1.4 and EVA 8.0.0.2 software was used for data analysis. A custom made XYZ stage with a temperature control chamber and Cu source (K α energy of 8.04 keV and $\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$) was used. Polarizing optical microscopy (POM) was carried out on a Zeiss Axioskop 40Pol microscopy coupled with a Linkam Scientific Instrument THMS600 hot stage equipped with a TMS94 temperature controller.

1,3,5-Tris(*1H*-imidazol-1-yl)benzene. Under nitrogen atmosphere, 1,3,5-tribromobenzene (1.56 g, 5.00 mmol, 1 eq.), imidazole (2.40 g, 30.0 mmol, 6 eq.), *N,N*-dimethylglycine hydrochloride (139 mg, 1.00 mmol, 0.2 eq.), CuI (90.0 mg, 0.500 mmol, 0.1 eq.) and KOH (6.19 g, 36.0 mmol) were dissolved in dry DMF (15 mL). The reaction mixture was heated to 110 °C and stirred for 3 days before it was evaporated under reduced pressure to remove the solvents. The solid residue was extracted with dichloromethane and the combined organic phases were washed with water, separated and evaporated under reduced pressure, then purified by silica gel column chromatography (hexane/ dichloromethane/ methanol/ ammonium hydroxide = 40/ 150/ 10/ 1) to give the desired product as a white solid (875 mg, 63 %).

General procedure for the synthesis of trialkyl(1,3,5-benzene)trisimidazolium salts.

To a solution of 1,3,5-tris(*1H*-imidazol-1-yl)benzene (2.0 mmol, 1.0 eq.) in acetonitrile (10 mL) was added the appropriate alkyl bromide (10 eq.). The solution was refluxed and stirred for 24 h and then filtered. The residual solid was washed with hexane and diethyl ether, then dried under high reduced pressure for 24 h, giving trisimidazoliumbenzene bromide salt as an off-

white solid (92-94 % yield). To a solution of trisimidazolium bromide salts (2.0 mmol, 1.0 eq.) in methanol (10 mL) was added either lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, lithium tetraborophosphate, ammonium triflate, or potassium hexafluorophosphate (2.2 eq) and the solution was refluxed for 12 h. After evaporation of solvent, residual solid was washed with water and the subsequent salts were filtered and dried under high vacuum.

1,1',1''-tridodecyl-3,3',3''-(1,3,5-benzene)trisimidazolium bromide. ¹H NMR (CD₃OD, 300 MHz): δ 8.67 (s, 3H), 8.49 (s, 3H), 8.02 (s, 3H), 4.43 (d, $J = 6$ Hz, 6H), 2.06 (quint, $J = 6$ Hz, 6H) 1.46-1.30 (m, 54H), 0.69 (t, $J = 6.0$ Hz, 9H). ¹³C NMR (CD₃OD, 75 MHz): δ 137.2, 123.6, 121.6, 117.0, 50.4, 34.0, 31.7, 29.3-29.1 (multiple peaks), 26.0, 22.3, 13.0.

1,1',1''-trihexadecyl-3,3',3''-(1,3,5-benzene)trisimidazolium bromide. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 11.76 (s, 3H), 9.74 (s, 3H), 9.56 (s, 3H), 7.56 (s, 3H), 4.41 (t, $J = 6$ Hz, 6H), 2.08 (quint, $J = 6$ Hz, 6H) 1.39-1.26 (m, 84H), 0.88 (t, $J = 6.0$ Hz, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 137.8, 136.2, 123.4, 122.9, 113.8, 51.2, 34.7, 31.9, .30.0-28.9 (multiple peaks), 26.3, 22.7, 14.1.

1,1',1''-tridodecyl-3,3',3''-(1,3,5-benzene)trisimidazolium bis[bis(trifluoromethanesulfonyl)imide]. ¹H NMR (CD₃OD, 300 MHz): δ 8.44 (s, 3H), 8.25 (s, 3H), 8.03 (s, 3H), 4.39 (t, $J = 6$ Hz, 6H), 2.03 (quint, $J = 6$ Hz, 6H), 1.43-1.30 (m, 54H), 0.90 (t, $J = 6.0$ Hz, 9H). ¹³C NMR (CD₃OD, 75 MHz): δ 137.4, 123.8, 121.6, 117.0, 50.5, 31.6, 29.5-28.7 (multiple peaks), 25.9, 22.3, 13.0. HRMS positive mode: m/z found 1343.5345 ([M-NTf₂]⁺), calc. 1343.5332; negative mode: m/z found 279.9175 [NTf₂⁻], calc. 279.9167.

1,1',1''-trihexadecyl-3,3',3''-(1,3,5-benzene)trisimidazolium bis[bis(trifluoromethanesulfonyl)imide]. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.28 (s, 3H), 8.25 (s, 3H), 8.07 (s, 3H), 7.47 (s, 3H), 4.29 (d, $J = 6$ Hz, 6H), 1.97 (quint, $J = 6$ Hz, 6H) 1.37-1.27 (m, 84 H), 0.89 (t, $J = 6.0$ Hz, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 137.2, 135.1, 123.3, 122.6, 117.4, 51.2, 31.9, 29.7-28.8 (multiple peaks), 26.1, 22.7, 14.1. HRMS positive mode: m/z found 1511.7210 ([M-NTf₂]⁺), calc.1511.7511; negative mode: m/z found 279.9175 [NTf₂⁻], calc. 279.9178.

3.5. Acknowledgement

We thank the Fonds Québécois pour la Recherche, la Nature et les Technologies (FQRNT), the Centre in Green Chemistry and Catalysis and the Université de Montréal for financial support. We thank S. Essiembre for his help in the use of the powder X-ray diffractometer and P. Ménard-Tremblay for his help on POM experiments.

Keywords: ionic liquid crystals • imidazolium salts • Diels-Alder reaction • recyclability

3.6. References

1. P. J. Dunn, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1452.
2. M.-O. Simon and C.-J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1415.
3. S. Wenda, S. Illner, A. Mell and U. Kragl, *Green Chem.*, 2011, **13**, 3007.
4. L. M. I. A. Mohammad, *Green Chemistry II: Properties and Applications of Ionic Liquids*, Springer, 2012.
5. H. Wang, G. Gurau and R. D. Rogers, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1519.
6. T. W. S. Wasserscheid, *Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition*, Wiley VCH, Weinheim 2008.
7. W. H. S. C. E. Song, E. J. Roh, S. Lee, J. H. Choi *Chem. Commun.*, 2011.
8. A. Aggarwal, *Green Chem.*, 2012, **4**, 517.
9. D. B. R. N. S. Chowdari, C. F. Barbas, *Synlett.*, 2003, **12**, 1906.
10. S. A. S. S. S. Palimkar, T. Daniel, R. J. Lahoti, K. V. Srinivasan, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 9371.
11. E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, G. E. Keck, B. Gopalan, S. D. Larsen, P. Siret and J. L. Gras, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 8034.
12. E. J. Thomas and J. P. Watts, *J. Chem. Soc.*, 1999, 3285.
13. C. W. Zapf, B. A. Harrison, C. Drahl and E. J. Sorensen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 6533.
14. M. Glassner, J. P. Blinco and C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, **32**, 724.

15. G. Hizal, U. Tunca and A. Sanyal, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 4103.
16. T. Dedeoglu, H. Durmaz, G. Hizal and U. Tunca, *J. Polym. Sci. A*, 2012, **50**, 1917.
17. W. Zhu, Z. Li, Y. Zhao and K. Zhang, *Macromol. Rapid Commun.*, 2015, **36**, 1987.
18. M. A. Tasdelen, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 2133.
19. N. Yoshie, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2002,
20. H. O. H. Yanai, T. Taguchi, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 3657.
21. T. D. Do and A. R. Schmitzer, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 635.
22. E. Priede, I. Nakurte and A. Zicmanis, *Synth. Commun.*, 2014, **44**, 1803.
23. N. Noujeim, S. Samsam, L. Eberlin, S. H. Sanon, D. Rochefort and A. R. Schmitzer, *Soft Matter*, 2012, **8**, 10914.
24. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4148.
25. M. Yang, K. Stappert and A.-V. Mudring, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 458.
26. K. V. Axenov and S. Laschat, *Materials*, 2011, **4**, 206.
27. M. Trilla, R. Pleixats, T. Parella, C. Blanc, P. Dieudonné, Y. Guari and M. W. C. Man, *Langmuir*, 2008, **24**, 259.
28. Y. Cao, Y. Chen, X. Wang and T. Mu, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 5169.
29. H. Zhang, Q. Cai and D. Ma, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 5164.
30. V. Gauchot, J. Gravel and A. R. Schmitzer, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, **2012**, 6280.
31. T. Robert, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna and B. Gilbert, *ECS Trans.*, 2007, **3**, 71.
32. J. F. Scott, *Incommensurate Crystals, Liquid Crystals, and Quasi-Crystals*, Plenum Pub Corp, New York, U.S.A, 1987.

CHAPITRE 4 : LES NANOPARTICULES D'OR ANISOTROPES

4.1. Généralités

Les nanoparticules d'or (AuNP) sont constituées d'atomes d'or, dont au moins l'une des dimensions est de taille nanométrique^{1, 2}. Les AuNP ont reçu une attention considérable ces dernières années en raison de leurs propriétés uniques. Ces propriétés dépendent de la taille et de la forme et sont nettement différentes de celles du matériau massif^{1, 2}. Sous la forme nanométrique, l'or constitue une nouvelle classe de matériaux possédant des propriétés optiques, électroniques et chimiques distinctes de l'or à l'échelle atomique ou de l'or à l'échelle macroscopique^{1, 2}.

Les nanoparticules d'or peuvent être classées en deux catégories : les nanoparticules sphériques et les nanoparticules anisotropes. Comme indiqué par son nom, les nanoparticules sphériques sont une classe des particules ayant une forme sphérique. Les nanoparticules anisotropes sont des particules non-sphériques. On distingue trois familles de particules anisotropes: les nanoparticules unidimensionnelles (1-D AuNP), les nanoparticules bidimensionnelles (2-D AuNP) et les nanoparticules tridimensionnelles (3-D AuNP)³⁻⁶ (Figure 4.1). Les 1-D AuNP sont des particules dont la taille d'une dimension est considérablement plus élevée que les deux autres. Les nanobâtonnets, nanofils et nanotubes font partie à la famille 1-D AuNP⁷⁻¹⁰. Dans le cas des 2-D AuNP, la taille de deux dimensions est supérieure à celle de la dernière dimension¹¹⁻¹³ (Figure 4.1). Les nanofeuillets appartiennent aussi à cette famille. Les nanofeuillets sont variables et présentent différentes formes : hexagonale, triangle, triangle tronqué, etc. Enfin, dans les 3-D AuNP, les nanoparticules possèdent des tailles similaires pour toutes les dimensions. Elles présentent par contre des formes anisotropes. Les 3-D AuNP sont des particules branchées ou des nanodendrites¹⁴⁻¹⁸.



Figure 4.1. Exemples des nanoparticules d'or anisotropes i) 1-D (gauche), ii) 2-D (milieu) et 3-D (droite).

4.2. Propriétés des nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or sont caractérisées par une forte proportion des atomes de surface^{1, 2, 19}. Les particules nanométriques présentent des taux de surface élevés par rapport au volume. Les atomes de surface ont un faible nombre de coordination comparé aux atomes du cœur et sont par conséquent plus réactifs. Il en résulte une grande activité catalytique et des changements de propriétés intrinsèques^{1, 2}.

Les propriétés optiques de nanoparticules de métaux nobles (de taille supérieure à 2 nm) font apparaître une bande dans le domaine UV-vis². Cette bande est due à la résonance du plasmon de surface ou bande de plasmon de surface, qui correspond classiquement à l'oscillation collective des électrons de conduction de la nanoparticule sous l'effet d'une onde électromagnétique. Irradiées par la lumière, les nanoparticules (dont le diamètre est largement inférieur à la longueur d'onde de la lumière) sont polarisées et causent un déplacement du nuage d'électrons. Des charges positives et négatives sont donc développées dans la particule². Elle peut être considérée comme un dipôle électrique. À la suite de la polarisation, une force d'attraction Coulombienne entre les électrons et les noyaux provoque l'oscillation des électrons de conduction. Lorsque la fréquence d'oscillation et la fréquence de la lumière sont égales, on observe un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface^{2, 20}. Une bande d'absorption apparaît dans le domaine UV-vis. La couleur de la solution d'or colloïdale provient donc de l'absorption dans le visible des nanoparticules, quand la fréquence du champ électromagnétique entre en résonance avec le mouvement des électrons libres de surface.

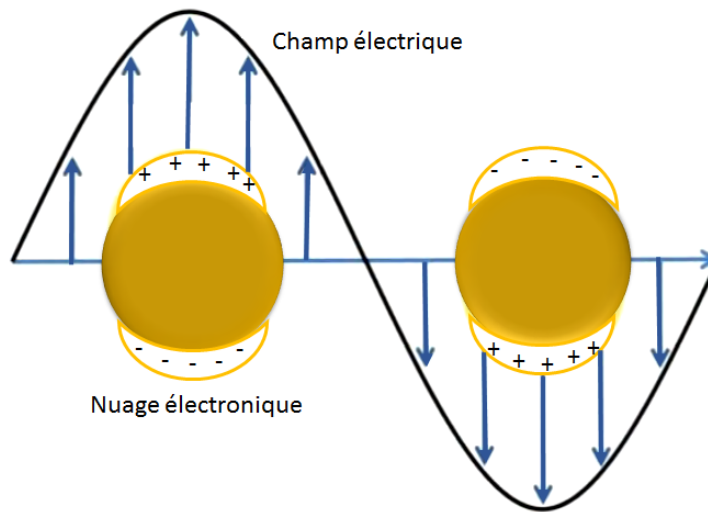


Figure 4.2. Phénomène de résonance de plasmon de surface.

La longueur d'onde de la bande de plasmon peut être ajustée par la modification de la taille, la forme ou par le contrôle de l'environnement local, comme la constante diélectrique du milieu environnant ou de distances inter-particulaires des nanoparticules.

- La taille des nanoparticules est un facteur aisément ajustable. En général, une augmentation du diamètre de la particule entraîne un déplacement de la bande de plasmon vers le rouge.²¹
- Suivant la géométrie de la particule, à chaque mode d'oscillation des électrons de surface correspond une fréquence de résonance^{1, 22, 23}. Par exemple, pour les nanoparticules sphériques, il y a un seul mode de résonance. On voit donc une seule fréquence de résonance associée^{1, 22, 23}. Dans le cas des nanobâtonnets, il existe deux modes de résonances appelées longitudinale et transversale qui correspondent à l'absorption de la lumière suivant la longueur ou la largeur des particules. Deux bandes d'absorption seront observées (Figure 4.3).^{1, 22, 23}
- La position et l'intensité de la bande de plasmon sont également affectées par la constante diélectrique du milieu environnant. Par conséquent, un changement de solvant ou une modification chimique de la surface de l'or entraîne un déplacement de la bande de plasmon^{1, 24-26}.
- Enfin, lorsque la distance entre les particules diminue, la bande de plasmon se déplace vers les grandes longueurs d'onde^{1, 25, 27}.

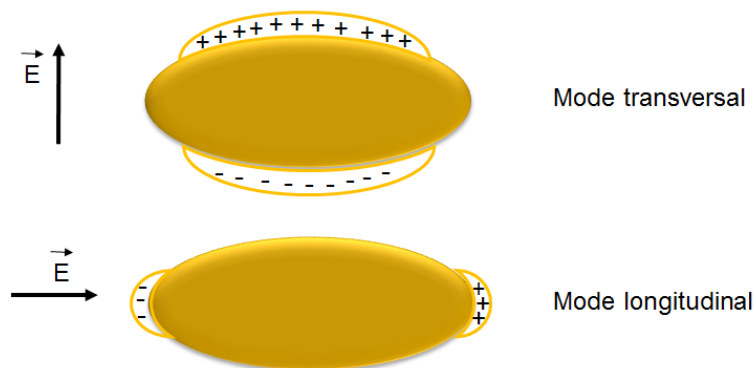


Figure 4.3. Différentes modes de résonance de plasmon.

4.3. Synthèse des nanoparticules d'or par réduction chimique

Dans le but d'obtenir des nanoparticules métalliques (incluant les nanoparticules d'or), de nombreuses stratégies ont été mises en œuvre notamment ces dernières années. Il existe deux approches principales : la première consiste à réduire les dimensions jusqu'à l'échelle nanométrique, appelé « top-down », et la seconde consiste à former les matériaux par assemblage d'atomes, appelée « bottom-up ». Dans cette section, nous présentons des méthodes de synthèses chimiques en solution, car ces dernières permettent d'obtenir une gamme de morphologies plus variées et sont plus facilement transposables à une échelle permettant d'obtenir des quantités importantes de nanoparticules.

Ce sont les méthodes les plus anciennes utilisées pour la préparation de dispersions nanométriques^{28, 29}. Les méthodes colloïdales permettent de préparer de grandes quantités de produits et sont adaptées à la production de nanoparticules. La réduction d'un ion ou d'un complexe peut se faire par un réducteur chimique ou par la production d'espèces réductrices, comme des radicaux ou des électrons par radiolyse ou photolyse en milieux aqueux ou organique, en présence de tensioactifs, de ligands ou de polymères^{1, 28-33}.

La réduction chimique consiste à réduire le sel d'or dans la solution. Les réducteurs sont nombreux. On peut citer le citrate de sodium, l'acide ascorbique, le borohydrure de sodium, les sels formiates, le diméthylformamide ou les alcools (Figure 4.4)^{4, 11, 12, 14, 34-36}. La taille des

nanoparticules dépend fortement de la puissance du réducteur. Un réducteur fort produit des particules de petite taille, du a la génération rapide des germes dans l'étape de nucléation. Par contre, un faible réducteur qui génère moins de germes au début, produit des nanoparticules avec des tailles plus élevées³⁷. Pour éviter l'agglomération des nanoparticules d'or lors de leur préparation, l'utilisation d'un agent stabilisant dans le milieu réactionnel est nécessaire^{1, 4, 33}. De plus, la présence d'un agent stabilisant dans la réaction permet de contrôler la taille et la forme des particules. Il existe trois modes de stabilisation de nanoparticules: la stabilisation électrostatique, la stabilisation stérique et la stabilisation électrostérique³⁸.

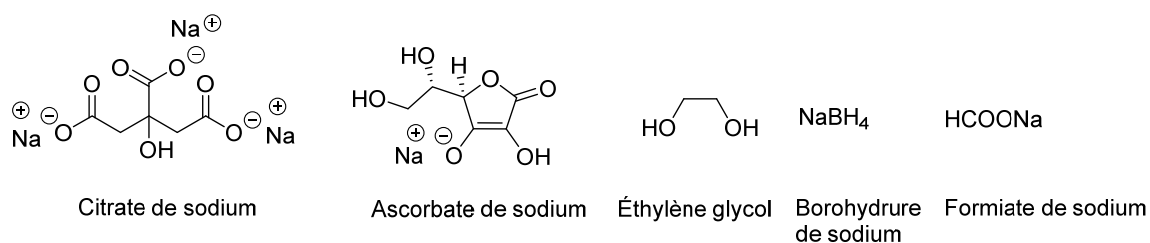


Figure 4.4. Exemples des réducteurs fréquemment utilisés dans la synthèse des nanoparticules d'or.

4.3.1. Stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique est en essence le résultat de l'adsorption de molécules chargées à la surface des nanoparticules d'or, ce qui entraîne une répulsion entre les particules de même charge. Des nanoparticules d'or sont stabilisées par effet électrostatique lorsque le réducteur joue également le rôle d'un stabilisant. Un exemple typique est la méthode de Turkevich. Cette méthode a été mise au point par Turkevich en 1951³⁶ et permet l'obtention de nanoparticules d'or d'environ de 20 nm. Ce procédé consiste à chauffer jusqu'à l'ébullition une solution de H₂AuCl₄, puis à rajouter une solution de citrate de sodium utilisé comme agent de réducteur. Les nanoparticules d'or obtenues dans ces conditions sont stabilisées par une couche d'ions citrate adsorbés à la surface d'or. Par la suite, en modifiant le rapport or/citrate, Frens *et al.*³⁵ ont obtenu des nanoparticules d'or dont la taille varie entre 15 et 150 nm. Une grande concentration de citrate permet d'avoir des nanoparticules de faible taille, tandis qu'une faible concentration de citrate favorise la formation de grosses particules.

4.3.2. Stabilisation stérique

La répulsion stérique est un autre moyen de protéger les nanoparticules d'or. En effet, les ligands organiques ou de macromolécules adsorbées à la surface d'or forment une couche protectrice qui diminue la réactivité de la surface des nanoparticules d'or. Les particules peuvent ainsi être tenues à distance grâce à la barrière des molécules organiques. Contrairement à la stabilisation électrostatique utilisée uniquement en milieu aqueux, la stabilisation stérique peut être aussi utilisée en milieu organique. Ce type de stabilisation est moins sensible à la présence d'électrolytes en solution, par rapport à la stabilisation stérique. De plus, elle offre également la possibilité de fonctionnaliser la surface des nanoparticules.

Les thiols sont des ligands fréquemment employés pour stabiliser les nanoparticules d'or, du à l'importance de la force de liaison Au-S. En 1994, Brust et Schiffrin³⁹ ont proposé une méthode de synthèse des nanoparticules d'or stabilisées par des thiols en milieu biphasique, en présence d'un agent de transfert de phase, le bromure de tétraoctylammonium. Cette méthode marque une véritable révolution dans la synthèse des AuNP permettant l'obtention des particules très stables, isolables sous forme de poudre, qui peuvent être redissoutes dans des solvants organiques sans agrégation irréversible. Par la suite, en 1995 Brust *et al.*⁴⁰ ont développé la version monophasique dans le méthanol, sans agent de transfert de phase, en utilisant des thiols portant un groupement hydrophile et générant des AuNP solubles dans l'eau.

Plusieurs ligands autres que des thiols ont été utilisés par la suite dans la synthèse des nanoparticules d'or. Les ligands fréquemment employés sont des composés oxygénés ou azotés contenant des groupements électronégatifs tels que les amines⁴¹ et les phosphines⁴². On peut citer les travaux de Han *et al.*⁴¹ démontrant la préparation des nanocrosses d'or, en utilisant l'oléylamine servant à la fois de ligand et de solvant.

La stabilisation stérique peut être aussi assurée par des polymères portant des groupements riches en électrons, afin de bien interagir avec la surface d'or. Cette méthode peut être classée en deux catégories : une simple adsorption physique, ou un greffage de type covalent à la surface de la particule^{43, 44}. Dans ce dernier cas, les chaînes polymères sont généralement immobilisées

en surface via des liaisons Au-S. Les polymères couramment utilisés sont le poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP), le poly(vinylalcool) (PVA) et le poly(vinyléther) (PVE) (Figure 4.5).

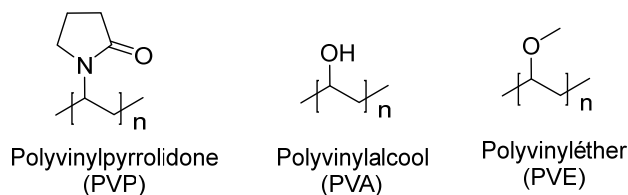


Figure 4.5. Exemples des polymères utilisés dans la synthèse des nanoparticules d'or.

4.3.3. Stabilisation par effet électrostatique

La stabilisation électrostatique est la combinaison des deux types de stabilisation précédents. Les ligands couramment utilisés sont généralement des composés organiques chargés qui bénéficient à la fois l'effet de charge, et de l'effet encombrement stérique^{7, 45, 46}. Les molécules couramment utilisées sont des polymères chargés, des tensioactifs et des liquides ioniques. Ces classes de stabilisants possèdent une partie polaire qui génère une répulsion électrostatique et une partie portant des chaînes lipophiles qui crée la stabilisation stérique. Ces composés sont souvent utilisés dans la synthèse des nanoparticules anisotropes en raison de leur organisation dans la solution^{7, 46}.

4.4. Synthèse des nanoparticules d'or anisotropes par la voie chimique

Le contrôle de la morphologie des nanoparticules reste un objectif principal dans le développement des nanomatériaux. La synthèse des particules d'or anisotropes repose sur l'adsorption préférentielle du stabilisant à la surface de l'or. La présence de l'adsorbant sur une face spécifique abaisse son énergie de surface, réduit sa réactivité, et favorise donc le développement de cette face.

4.4.1. Synthèse des AuNP 1-D

Des nanobâtonnets d'or ont été les premiers objets anisotropes synthétisés. Wang *et al.*³¹ ont mis au point une méthode de synthèse des bâtonnets d'or par la réduction électrochimique du H₂AuCl₄ en présence du surfactant cationique le chlorure de cétyltriméthylammonium (CTAB) en forte concentration, et d'une petite quantité de bromure tétradodécylammonium (TDAB) pour obtenir des micelles cylindriques. Le CTAB joue non seulement le rôle d'électrolyte, mais aussi de « moule » souple.

Par la suite, le groupe de Murphy⁷ a présenté la synthèse des nanobâtonnets d'or obtenus par la croissance de germes en présence d'un milieu micellaire concentré de CTAB. Les auteurs ont découplé l'étape de nucléation et l'étape de croissance des nanoparticules. La synthèse se déroule en deux étapes. D'abord des germes d'or de 4 nanomètres sont produits en utilisant le réducteur puissant NaBH₄ en présence de citrate de sodium comme stabilisant. Ensuite, une quantité de germes est introduite dans la solution de croissance constituée de CTAB, du sel d'or et d'un réducteur doux, l'acide ascorbique. Ceci a pour l'avantage la possibilité d'éviter des nucléations indésirables lors de l'étape de croissance. Cependant cette méthode ne permet pas un contrôle précis de la forme des particules obtenues. Une série de centrifugations est nécessaire pour séparer les bâtonnets et les sphères.

El-Sayed *et al.*⁸ ont notablement amélioré cette méthode en remplaçant le citrate de sodium dans la solution de nucléation par le CTAB, et en ajoutant du nitrate d'argent dans la solution de croissance. Les nanobâtonnets obtenus dans ces conditions sont très homogènes en taille. La présence des ions Ag⁺ favorise l'augmentation du rapport d'aspect (le rapport de la longueur par la largeur de la particule bâtonnet), ainsi que le contenu en nanobâtonnets dans le mélange des nanoparticules.

La formation des nanobâtonnets a été attribuée à l'inactivation de certaines faces des germes par le surfactant, menant à une croissance anisotrope³. Dans ce cas, l'adsorption préférentielle de CTAB sur les faces (100) et (110) de l'or sous forme de bicouche, stabilise ces faces et favorise la croissance unidirectionnelle. L'utilisation de différents analogues du CTAB dans lesquels la longueur de la chaîne alkyle varie, a montré que les surfactants ayant des chaînes plus courtes produisent des nanobâtonnets plus courts, alors que des surfactants portant des chaînes plus longues produisent des bâtonnets plus longs, et ce avec un meilleur rendement.

4.4.2. Synthèse des AuNP 2-D

La présence des stabilisants directionnels est importante dans la synthèse des nanoparticules bidimensionnelles. Des méthodes utilisant les polymères comme stabilisants sont fréquemment utilisées pour la préparation des particules d'or de géométrie planaire⁴⁷. Dans ces méthodes, des températures élevées sont généralement nécessaires. En 2004, Lee *et al.*⁴⁸ ont obtenu des nanofeuillets de grosse taille (largeur: 10 μm , épaisseur: 100 nm) par réduction thermique, en présence du polymère à blocs poly(éthylèneoxyde)-poly(propylèneoxyde)-poly(éthylèneoxyde) PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀ qui joue le rôle de réducteur et de stabilisant à la fois. Tsuji *et al.*¹² ont réussi à synthétiser de l'or polygonal en utilisant le poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) comme stabilisant et des alcools comme réducteur. Ils ont aussi observé que le chauffage par micro-ondes donne une meilleure proportion des nanoplaquettes par rapport au chauffage classique, par le bain d'huile. Le dernier donne majoritairement des nanosphères.

Hojo *et al.*¹¹ ont effectué la réduction thermique par le procédé polyol. La réaction a lieu à des températures élevées (135-165 °C) en présence du PVP comme stabilisant et l'éthylène glycol comme solvant et réducteur. Les auteurs ont observé qu'une quantité élevée de PVP n'est pas favorable pour la formation des particules planaires. Ceci pourrait être attribué à la couverture totale de la surface d'or par le PVP lorsque le dernier est présent en excès, ce qui empêche le développement anisotrope des particules d'or.

Le chauffage par micro-ondes a aussi permis l'obtention de nanofeuillets d'or de taille micrométrique en utilisant des liquides ioniques à base de sels d'imidazolium [C₄mim][BF₄] et [C₄mim][PF₆]⁴⁹. Jing *et al.*¹³ ont obtenu des nanofeuillets d'or à température ambiante en présence du surfactant CTAB dans un milieu cristal liquide lyotrope formé par le polymère à blocs PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀. Dans ce cas, le milieu cristal liquide lyotrope ne joue pas le rôle de moule. En absence du CTAB, des nanosphères sont obtenues majoritairement. Le milieu cristal liquide ordonné est composé des couches organiques et aqueuses. Le CTAB se trouve dans les couches organiques et des sels d'or dans les couches aqueuses, ce qui favorise la formation des nanoparticules planaires.

4.4.3. Synthèse des AuNP 3-D

La synthèse des nanoparticules branchées a été rapportée en premier par Carroll *et al.* en 2003¹⁶. Les auteurs ont introduit des germes d'argent ayant la forme triangulaire dans la solution de croissance, en présence de CTAB et d'acide ascorbique. Ils ont obtenu différentes structures branchées : monopodes, bipodes, tripodes et tétrapodes. Plus tard, Sau et Murphy⁵⁰ ont utilisé la méthode des germes en présence du surfactant CTAB pour synthétiser des nanoparticules branchées. En variant le rapport [germes]/[Au³⁺], la concentration de l'acide ascorbique et la concentration du surfactant, les auteurs ont pu obtenir des particules étoilées. Marzan *et al.*¹⁴ ont proposé la préparation des AuNP branchées en utilisant le diméthylformamide (DMF) comme solvant et réducteur à la fois, en présence d'une haute concentration de PVP comme stabilisant, ainsi que des germes d'or de 15 nm de taille. Ce procédé est très efficace et permet d'obtenir majoritairement des nanoparticules branchées. Les auteurs ont également observé que la présence d'une forte concentration de PVP relativement au sel d'or est cruciale pour la formation des particules étoilées. Une faible concentration de PVP conduit à l'obtention des particules sphériques.

Des méthodes de synthèse des AuNP branchées sans germes ont également été rapportées dans la littérature. Anouti *et al.*³⁴ ont étudié des liquides ioniques protiques portant des longues chaînes alkyles et un anion réducteur dans la synthèse des AuNP en milieu organique. Ils ont observé la formation des multipodes dans le mélange final de nanoparticules. Par contre, la proportion des particules branchées est faible. En général, les méthodes sans germes présentent une polydispersité de la taille⁵¹.

4.5. Applications des nanoparticules d'or

4.5.1. L'utilisation en catalyse

Les nanoparticules d'or ont démontré des propriétés catalytiques à l'égard de nombreuses réactions chimiques. La découverte, en 1982 par Haruta *et al.*⁵² des activités catalytiques des petites nanoparticules d'or pour la réaction d'oxydation du CO en CO₂ à température ambiante,

a engendré de nombreuses publications sur des catalyseurs à base de nanoparticules d'or. Ces catalyseurs se sont montrés actifs dans plusieurs réactions telles que l'oxydation des hydrocarbures imbrulés^{53, 54}, l'oxydation des composés organiques volatiles^{55, 56} ou la réduction des oxydes d'azote^{57, 58}. Ces réactions sont importantes dans l'élimination des polluants.

Les nanoparticules d'or sont aussi de bons catalyseurs pour des réactions organiques. Les réductions du 4-nitrophénol et de la 4-nitroaniline par le NaBH₄ peuvent s'effectuer en présence de nanoparticules d'or^{59, 60}. Dans ces réactions, les nanoparticules d'or créent un système de relais d'électrons entre l'oxydant (les nitroarènes) et le réducteur. Ces catalyseurs peuvent être réutilisés à plusieurs cycles.

La réaction de Suzuki-Miyaura peut être catalysée par des nanoparticules d'or. Les nanoparticules d'or stabilisées par le 2-aminothiophénol ont catalysé la réaction de Suzuki-Miyaura⁶¹.

La forme des nanoparticules joue un rôle important dans l'activité catalytique³. Les nanoparticules anisotropes présentent généralement des activités supérieures comparées à des particules sphériques, en raison d'un taux plus élevé des arêtes et des coins sur la surface. Il a été montré que les molécules de CO sont adsorbées préférentiellement sur des arêtes et ne sont pas présents sur la surface des nanoparticules d'or⁶²⁻⁶⁴. Le périmètre autour de nanoparticules d'or est alors le site d'oxydation du CO.

Les nanoparticules d'or polygonales ont montré des activités considérablement plus élevées que les particules sphériques. Huang *et al.* ont rapporté que les nanoparticules de type dendrites, stabilisées par le surfactant bromure de décane-1,10-bis(méthylpyrrolidinium), sont des catalyseurs efficaces pour la réduction de la *p*-nitroaniline^{65, 66}.

4.5.2. L'utilisation en détection et en reconnaissance moléculaire

Les AuNP anisotropes sont largement utilisées dans la détection des ions toxiques. Les nanobâtonnets sont les plus courants, grâce à l'absorption plasmonique longitudinale. Cette bande peut changer lorsque des ions métalliques se complexent avec les groupements

fonctionnels des stabilisants attachés à la surface de nanoparticules d'or. Des nanobâtonnets fonctionnalisés par la cystéine ont été utilisés dans la détection colorimétrique des ions Cu^{2+} ⁶⁷. Une forte coordination entre les ions Cu^{2+} et la cystéine engendre l'agrégation des nanobâtonnets et induit un changement de couleur. De plus, le contrôle de l'agrégation des nanoparticules par des ions métalliques permet de détecter des ions Hg^{2+} . Dans ce cas, la présence du ligand dithiolthréitol sur la surface des nanobâtonnets a induit l'agrégation des particules⁶⁸. Cette agrégation est inhibée en présence d'ions Hg^{2+} et dépend de leur concentration. Des ions Cr^{IV} et Pb^{II} peuvent également être détectés en utilisant des méthodes similaires^{69, 70}.

La présence des arêtes vives et des pointes sur la surface des AuNP branchées amplifie considérablement le signal de la diffusion Raman exaltée par effet de surface (SERS)¹⁵. L'utilisation des AuNP branchées permet la détection moléculaire à très faible concentration. Par exemple, Dondapati *et al.*⁷¹ ont rapporté que l'utilisation des nanoparticules branchées fonctionnalisées par l'albumine de sérum bovin biotinylé pouvait détecter des concentrations de streptavidine allant jusqu'à 100 pM.

4.5.3. L'utilisation dans le domaine biomédical

Les AuNP anisotropes présentent des propriétés remarquables pour des applications biomédicales : i) elles peuvent être accumulées de façon sélective aux sites d'intérêt, en utilisant des stabilisants appropriés; ii) elles possèdent un temps de circulation assez long dans le corps; iii) certaines AuNP anisotropes^{3, 28, 72-75} possèdent une bande d'absorption dans la fenêtre de l'infrarouge proche.

Grâce à ces propriétés, les AuNP anisotropes sont utilisées pour la localisation des tumeurs et pour la thérapie anticancéreuse par photothermie. En attachant un ligand spécifique à la surface des nanoparticules d'or, il est possible de diriger la nanoparticule vers des cellules tumorales, plutôt que vers les cellules saines. De même, en utilisant des ligands spécifiques pour des récepteurs présents à la surface de chaque organe, les nanoparticules peuvent être dirigées vers cet organe. D'ailleurs, les AuNP diffusent fortement la lumière dont la longueur d'onde coïncide avec la bande de plasmon des nanoparticules. Ainsi, une fois accumulées au site d'intérêt, les nanobâtonnets qui diffusent la lumière dans l'infrarouge proche, sont capables de

détecter les cellules cancéreuses en utilisant la lumière, que les tissus absorbent faiblement^{2, 3, 75-77}.

La présence de la bande infrarouge proche des AuNP anisotropes est également essentielle pour la thérapie cancéreuse par photothermie. Dans cette technique, la lumière que les nanoparticules d'or absorbent est rapidement convertie en chaleur, ce qui augmente l'hypéthermie générée localement par le laser et permet l'ablation de tumeurs^{3, 22, 76, 78, 79}. L'utilisation de la lumière dans l'infrarouge proche permet de pénétrer profondément dans les tissus et d'irradier sélectivement les AuNP présentes dans les cellules cancéreuses tout en préservant les cellules saines.

4.6. Description de nos travaux

Dans la section suivante, l'organisation en solution des sels d'imidazolium a été utilisée pour la préparation des nanoparticules d'or anisotropes. Différents mélanges binaires composés d'un sel d'imidazolium et le diméthylformamide (DMF) ont été préparés et utilisés comme solvants et stabilisants dans la synthèse des nanoparticules d'or, à température ambiante. L'influence de la structure et de la concentration des sels d'imidazolium dans le DMF sur la forme des nanoparticules d'or obtenues, est présentée dans cet article.

J'ai réalisé ensemble des études présentées dans cette sec, et j'ai rédigé la première version de l'article. Les professeurs Røehford et Anouti ont été impliqués dans la demande de subvention qui a contribué au financement de ces travaux et ont participé à la révision du manuscrit. La professeure A. Schmitzer a supervisé ces travaux et a finalisé l'écriture du manuscrit.

4.7. ARTICLE 3. SEEDLESS SYNTHESIS OF ANISOTROPIC GOLD NANOPARTICLES USING IONIC LIQUIDS/DIMETHYFORMAMIDE BINARY MIXTURES AT ROOM TEMPERATURE

Tien Dat Do^a, Meriem Anouti^b, Dominic Rochefort^a and Andreea R. Schmitzer^{a*}. *Soft Matter* 2017, soumis.

Abstract

The influence on the morphology of gold nanoparticles (GNPs) of binary mixtures of ionic liquids was investigated. We show that the morphology of GNPs can be tuned by changing the degree of self-organization of the reaction media. Conventional IL 1 -DMF at 20 % w/w provided star-shaped structures, while gold nanostars were obtained at 10 % w/w 2-DMF and nanoplates at 17 and 20 % w/w. We found that although being short-range ordered systems, binary mixtures of 2-DMF are able to direct the growth of anisotropic GNPs.

4.7.1. Introduction

The properties of all nanomaterials depend not only on their size, but also on their shape.^{80, 81,82,3} Among all the known metallic nanostructures, gold nanoparticles (GNP) are of particular interest and to date, different classes of anisotropic GNP have been developed as unidimensional nanorods, bidimensional nanoplates and three-dimensional nanostars.⁸³ The anisotropic GNP showed unique properties and found specific applications, depending on their shape-dependent optical and catalytic properties.^{80, 81} For example, anisotropic GNP nanostars exhibit a plasmon band in the near infrared region where living tissues show only a minimal absorption, which make them very appropriate for photothermal therapy^{84, 85}. Functionalized gold nanorods and gold nanoplates have been reported as biosensors or bioprobe⁸⁶⁻⁸⁸ and molecular recognition.^{89, 90}

In the last past years, a lot of effort has been devoted to the development of synthetic ways and strategies to control the size and the shape of these metallic nanostructures, methods that are inexpensive, versatile and technologically simple to implement. Conventional synthetic approaches for the synthesis of anisotropic GNPs usually involve the seeded growth method in the presence of a mild reducing agent and a cationic surfactant^{80, 81, 91-94}. The role of the surfactant was proposed to stabilize the nanoparticles through the formation of a layer around the nanoparticles. It was shown that the anisotropy of the GNPs is strongly related to the nature of the seeds and the conditions of the growth.

Dimethylformamide (DMF) has extensively been used by Liz-Marzan *et al.*⁹⁵ as solvent for the synthesis of silver and GNPs, as it can also serve as reducing agent, even at room temperature. DMF is able to reduce AuCl_4^- ions into Au^0 and Ag^+ in the absence of any other reducing agent.⁹⁶ It was suggested that the presence of Au^0 participates in the reduction of Au^+ and produces anisotropic nanoparticles. The use of DMF can be seen as a “seedless-auto seeding” method.

Lately, ionic liquids (ILs) have been emerged as excellent media for the preparation and stabilization of nanoparticles in general.^{34, 97-102} ILs are compatible with many classes of nanoparticle (NP) precursors, ranging from inorganic salts to metal-organic precursors. Moreover, although polar, ILs present low interfacial tensions; since low interface tensions result in high nucleation rates, small particles can be generated under these conditions.¹⁰⁰ Because of their ionic nature, ILs can form a protective electrostatic shell around the nanoparticles to prevent their agglomeration. IL-stabilized nanoparticles can provide advantages in terms of enhanced stability and catalytic efficiency.¹⁰³ The use of pure or diluted solutions of non-surfactant ILs allowed the synthesis of spherical nanoparticles,⁸⁹⁻⁹³ nanosheets⁴⁹ and nanorods¹⁰⁴.

While searching for new templates to control the shape and size of inorganic materials, liquid crystals (LCs) have also gained increased interest in the last years. So far, most of the studies focused on lyotropic LCs and usually employed mesogens as reducing agents.^{105, 106} For example, anisotropic ZnSe quantum dots, nanodisks and nanowires were obtained in the presence of amphiphilic triblock copolymers LCs.¹⁰⁷ Recently, the use of a highly reactive organometallic precursor $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]$, which is readily hydrolyzed by air, led to the formation

of anisotropic ZnO in a nematic phase.¹⁰⁸ Besides the ability to control the shape of nanomaterials, the synthesis of metallic nanoparticles having mesogenic coating layers is interesting, since mesogenic capping agents could induce the self-organization of GNPs into more ordered systems, an important aspect in device applications.¹⁰⁹ The development of an *in situ* procedure to generate GNPs within a LC phase is still a challenging task, as highly organized phases could prevent the formation and the growth of the GNPs.

We recently developed a new class of imidazolium ionic liquid crystals, salts that possess the properties of ILs and LCs at the same time (compound **2** Figure 5.1).¹¹⁰ We have shown that these salts form LC Smectic T phases at high temperatures. Our hypothesis was that the presence of a low amount of imidazolium cations **1** and **2** in DMF solutions was enough to induce the formation of anisotropic GNPs, as in a binary mixture of imidazolium salts with an organic solvent the imidazolium salt may still possess short-range self-assembly properties.^{111,112,113,114,115} To date, this approach has not been exploited to prepare GNPs, despite the obvious advantages that these binary mixtures present, such as a good compatibility with a large variety of NP precursors, mild reaction conditions, or need for additional seeding.

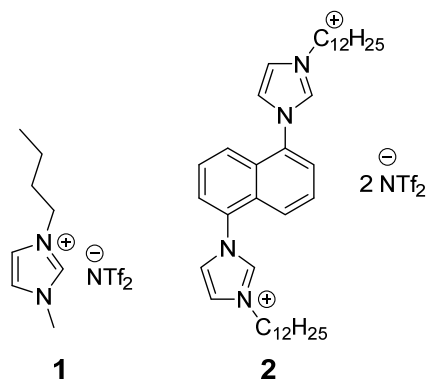


Figure 4.7.1. Imidazolium salts 1 and 2 used.

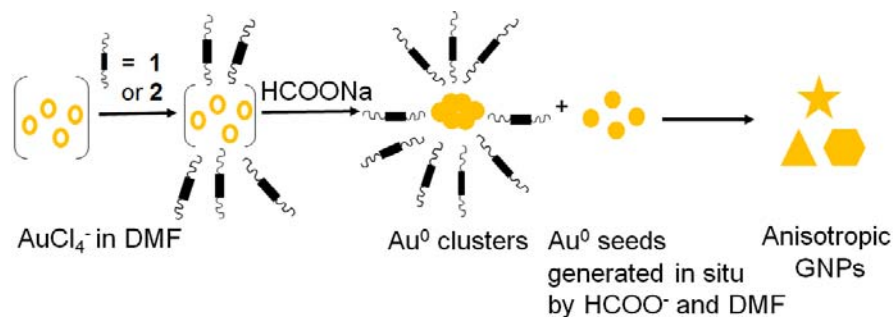


Figure 4.7.2. General procedure for the synthesis of GNPs in binary mixtures.

4.7.2. Experimental Section

4.7.2.1. Synthesis of the ionic liquids

1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [Bmim][NTf₂]

In a 50 mL round-bottom flask, [Bmim]Br (1.0 eq.) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiNTf₂) salt (2.0 eq) were dissolved in a minimum amount of distilled water for 2 h at room temperature. The reaction mixture was then extracted with methylene chloride (3 x 10 mL). The organic phases were combined and washed with water (3 x 15 mL), then dried over magnesium sulfate, concentrated, and dried under vacuum for 48 h, affording the corresponding pure ionic liquid. ¹H NMR (DMSO d₆, 400 MHz): δ 9.10 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 4.15 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 3.84 (s, 3H), 1.76 (quint, 2H, J = 7.5 Hz), 1.26 (sex, 2H, J = 7.5 Hz), 0.90 (t, 3H, J = 7.5 Hz).

1,1'-didodecyl-3,3'-(1,5-naphthalene)diimidazolium dibromide

To a solution of 1,5-di(1H-imidazol-1-yl)naphthalene (2.0 mmol, 1.0 eq.) in acetonitrile (10 mL) was added the appropriate alkyl bromide (10 eq.). The mixture was refluxed and stirred for 24 h, then filtered. The residual solid was washed with hexane and diethyl ether, then dried under high reduced pressure for 24 h, yielding the diimidazolium dibromide salts as an off-white solid (92-95 % yield). ¹H NMR (CD₃OD, 300 MHz): δ 7.89-8.07 (m, 5H), 4.45 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 2.09 (quint, J = 7.4 Hz, 2H), 1.31-1.47 (m, 18H), 0.92 (t, J = 6.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (CD₃OD,

75 MHz): δ 132.0, 129.1, 127.9, 126.4, 124.8, 124.6, 123.1, 50.2, 31.7, 29.6, 29.3 (multiple peaks), 28.8, 26.0, 22.3. 13.0.

1,1'-didodecyl-3,3'-(1,5-naphthalene)diimidazolium bis[bis(trifluoromethanesulfonyl)imide]

To a solution of diimidazolium dibromide (2.0 mmol, 1.0 eq.) in methanol (10 mL) was added LiNTf₂ (2.2 eq) and the mixture was refluxed for 12 h. After evaporation of the solvent, the residual solid was washed with water and the subsequent salt was filtered and dried under high vacuum. ¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ 7.81-8.12 (m, 5H), 4.47 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 2.12 (quint, J = 7.4 Hz, 2H), 1.27-1.54 (m, 18H), 0.92 (t, J = 6.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz): δ 132.0, 129.1, 127.9, 126.4, 124.8, 124.6, 123.1, 121.1, 118.5, 50.2, 31.7, 29.6, 29.3 (multiple peaks), 28.7, 26.0, 22.3. 13.0. HRMS m/z found : 355.8152 ([M - NTf₂ + H]²⁺), calc. : 355.8147; found : 710.6218 [M*]⁺, calc. 710.6221.

4.7.2.2. Synthesis of the GNPs

The GNPs were synthesized by the chemical wet method based on the reduction of the gold precursor HAuCl₄ with sodium formate in DMF.^{34, 116} As it was previously shown that ionic liquids still possess an organized structure when mixed with DMSO at 20 % w/w,⁵¹ we used this concentration in the binary mixtures. Typically, to a 0.5 mM solution of HAuCl₄ in DMF (5 mL) were added appropriate quantities of imidazolium salts to obtain 20 % w/w solutions (or 10 and 17 % for **2**). To these solutions were added 20 equivalents of 1.0 M aqueous sodium formate solution (50 μ L). In the absence of the imidazolium salt, only sodium formate was added. GNPs synthesis was initiated at t = 0 h and an aliquot of 0.5 ml reaction mixture was taken at different times (t = 1 h, 2 h, 3 h, 5 h, 7 h, 10 h and 24 h) for UV and TEM analysis. The aliquots were centrifuged, the precipitate was separated then washed with DMF and water to remove the excess of imidazolium salts, DMF and sodium formate. Finally, the nanoparticles were dispersed in water to obtain the suspension for further characterization.

The gold nanoparticles were characterized using transmission electron microscopy (TEM) and UV-Visible (UV-Vis) spectrophotometry. The diameter of the nanoparticle was defined as the longest length passing through its geometric center.

4.7.3. Results and Discussion

4.7.3.1. GNPs obtained in the absence of a capping agent

By mixing only HAuCl_4 and the reducing agent HCOONa in DMF, the color of the reaction mixture changed rapidly from yellow to dark blue (Figure 5.3). The reaction was almost finished after 1 h. The UV-Vis absorption and TEM study of the morphology of the GNPs both showed little variation following the time. The TEM images revealed the formation of large aggregates composed of densely cross-linked nanoparticle chains. Despite the complex structure, some regions of the GNPs were still in the nanoscale range. The large size dispersity observed by TEM was also reflected in the UV-Vis spectra, where all wavelengths longer than 500 nm were absorbed, accounting for the dark blue color of the GNPs (Figure 5.4).

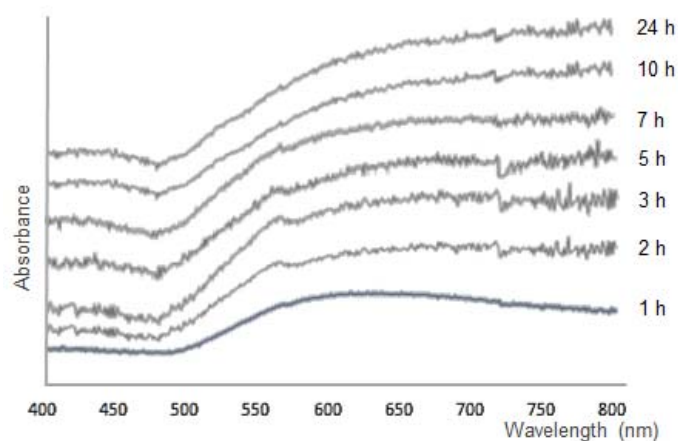


Figure 4.7.3. UV-Vis spectra of GNPs prepared in the absence of capping agent at different reaction times.

The stability of these nanoparticles in DMF in the absence of any surfactant was unpredictable, considering that gold nanospheres were obtained in an aqueous solution¹¹⁷ and

gold nanostars in a DMF solution, but both in the presence of poly(vinylpyrrolidone) as stabilizer¹¹⁸. DMF being able to reduce AuCl_4^- ions into Au^0 and Ag^+ ,⁹⁶ the stability of the GNPs observed in our case could be attributed to the presence of formate anions which might behave as capping agents in addition to DMF effect.

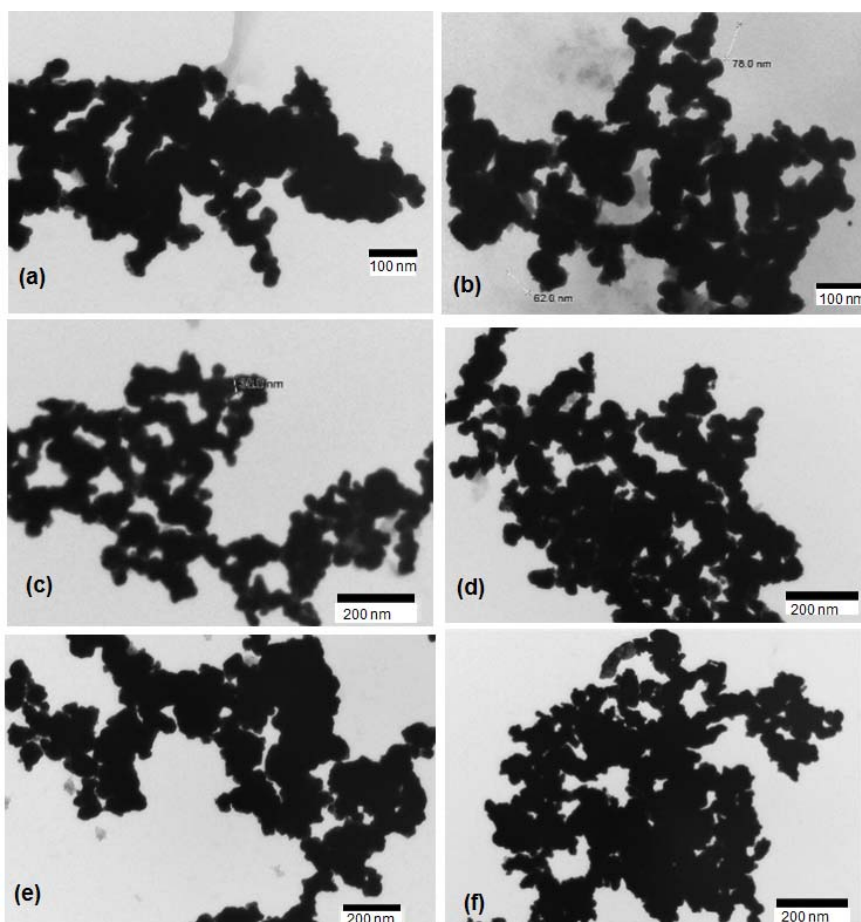


Figure 4.7.4. TEM images of GNPs prepared in the absence of a capping agent at (a) $t = 1$ h, (b) $t = 3$ h, (c) $t = 5$ h, (d) $t = 7$ h, (e) $t = 10$ h, (f) $t = 24$ h.

4.7.3.2. GNPs obtained in an imidazolium salt 1/DMF binary mixture

When the non-surfactant short-chain ionic liquid **1** (20 % w/w in DMF) was present in the reaction media, the reaction rate was remarkably slower. After 1 h, we were not able to isolate any gold nanoparticles or observe any color change. The reaction mixture turned blue after 2 h of reaction, and at the same time (Figure 5.5). By TEM we observed the formation of gold

nanostars with an average size of 58 ± 12 nm. As the reaction progressed, GNPs remained star-shaped and they only slightly increased in size. In the UV-Vis spectra a maximum was observed at 630 nm and remained unchanged during the studied time. TEM analysis revealed the formation of relatively homogenous and highly branched nanoparticles (Figure 5.6).

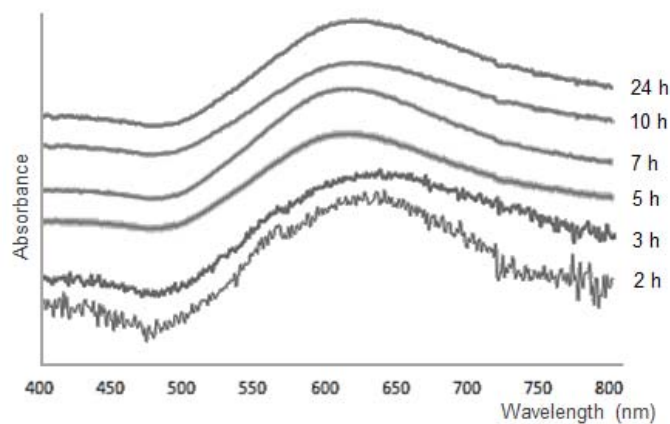


Figure 4.7.5. UV-Vis spectra of GNPs prepared in 1-DMF binary mixture at different reaction times.

The formation of star-shaped nanoparticles in the traditional ionic liquid 1/DMF binary mixture is an interesting result. Gold nanostars are highly desired structures and have been applied in biosensing¹¹⁹, imaging^{120, 121}, targeting¹²² or photothermal therapy^{123, 124} and to a less extent in catalysis¹²⁵⁻¹²⁷. They are generally synthesized by using capping agents based on surfactants, surfactant-like compounds or polymers. The formation of self-assembled structures (as micelles) of these compounds in the reaction mixture might direct the development of the branched nanoparticles. Although previous studies demonstrated the ability of butylmethylimidazolium salts to self-organize into nanoaggregates in organic solvents¹²⁸, they have never been used as binary mixtures with DMF for the synthesis of GNPs. The formation of gold nanostars under our conditions suggests that non-surfactant ionic liquid 1 may self-assemble and adsorb preferably on one face and facilitates the growth of the particles into star-shaped structures coated with ILs (Figure 5.7).

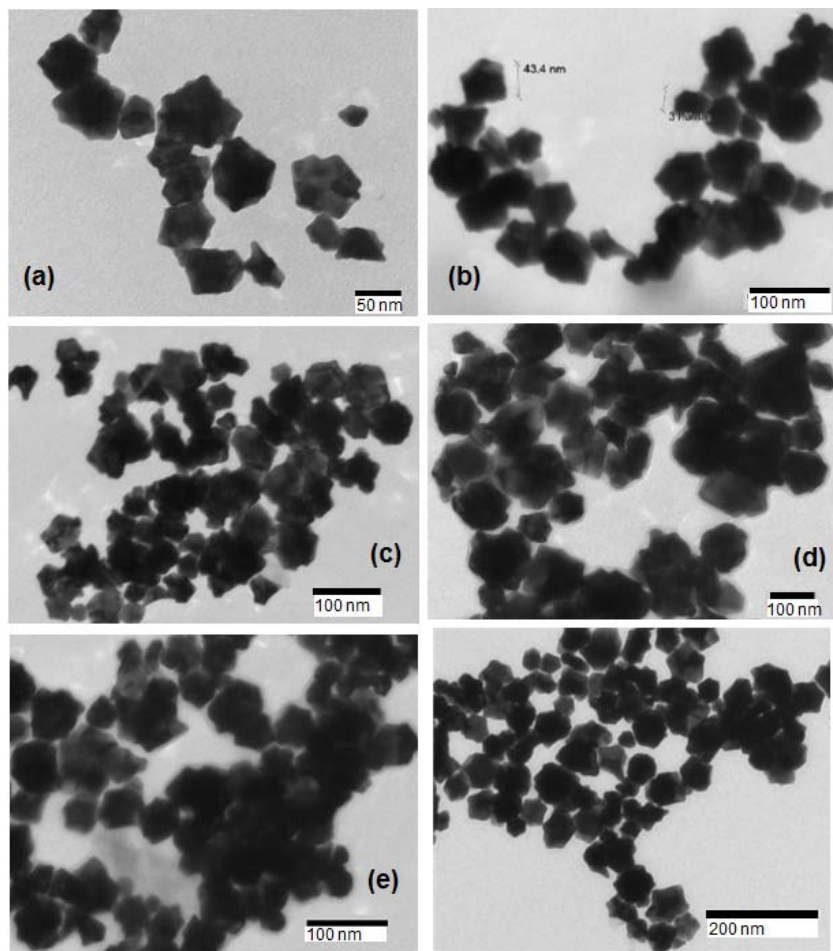


Figure 4.7.6. TEM images of GNPs prepared in 1/DMF binary mixture at (a) $t = 2$ h, (b) $t = 3$ h, (c) $t = 5$ h, (d) $t = 7$ h, (e) $t = 10$ h, (f) $t = 24$ h.

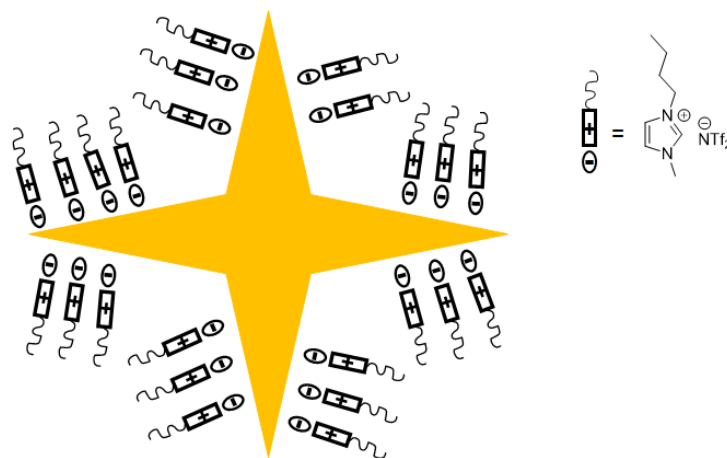


Figure 4.7.7. Schematic representation of the 1-coated gold nanostars.

4.7.3.3. GNPs obtained in **2**/DMF binary mixtures

First, the same protocol and reaction conditions were used for the synthesis of GNPs in the presence of the binary mixture **2**/DMF (20 % w/w). In these dilution conditions, no LC phase was observed by polarized optical microscopy at room temperature. The reaction rate in these conditions was slower than the one in the presence of **1**. The change of the color of the reaction mixture and the formation of the GNPs were observed only after 3 h of reaction (Figure 5.8). This suggests that the presence of a more organized media, as in the case of **2**, results in an inhibition of the growth of the NPs. However, this parameter can be used to control the kinetics of the formation of the GNPs. At the early stage, a few small nanoparticles (around 10 nm) were observed by TEM. They grew over the next 2 hours and reached an average size of 68 ± 8 nm after 5 h of reaction. An absorption band at 525 nm appeared after 3 h of reaction. It red-shifted at 572 nm after 5 h of reaction when it remained unchanged.

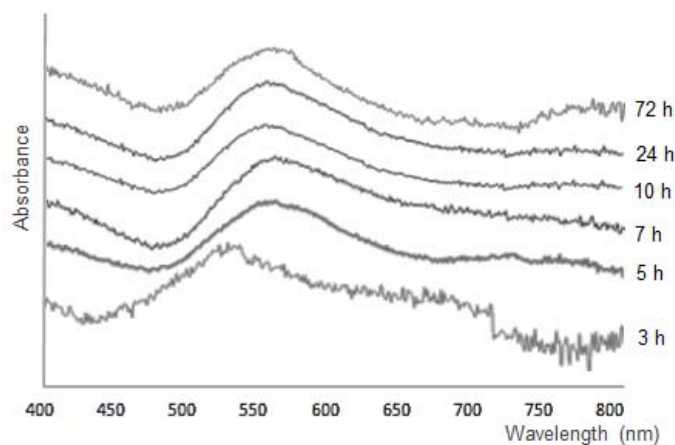


Figure 4.7.8. UV-Vis spectra of GNPs prepared in **2**-DMF binary mixture at different reaction times.

The TEM analysis revealed the formation of polygonal nanoplates and nanoprisms with different geometries such as triangular, truncated triangular, hexagonal, truncated hexagonal, at different reaction times (Figure 5.9). We also observed the presence of aggregates formed by the coalescence of two NPs. When the reaction was extended to 3 days, the dispersity of GNPs became higher, with the emergence of bigger nanoplates. UV-Vis spectrum also displayed a new absorption band at 780 nm which may indicate the presence of these large GNPs. Furthermore,

after 3 days, the gold nanoplates showed better-defined shapes and sharper edges. The appearance of coalescent nanoparticles and big nanoplates led us to propose the mechanism shown in Figure 5.10.

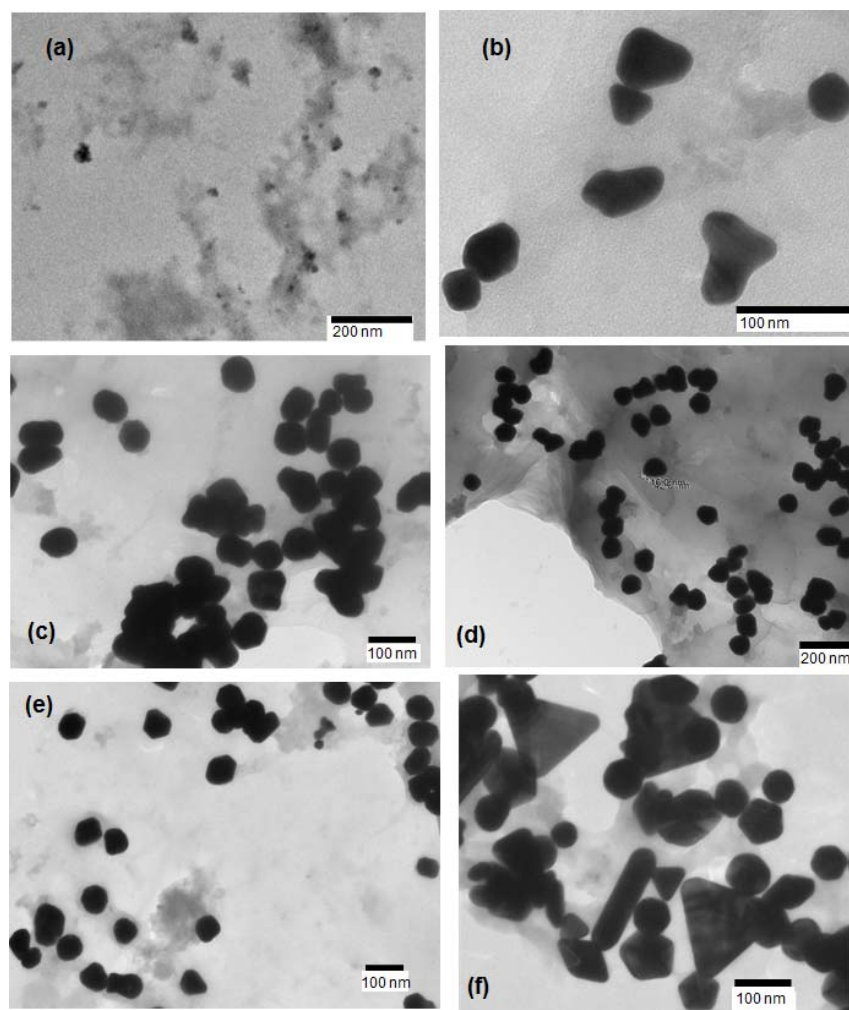


Figure 4.7.9. TEM images of GNPs prepared in 2-DMF (20 % w/w) binary mixture at (a) $t = 3$ h, (b) $t = 5$ h, (c) $t = 7$ h, (d) $t = 10$ h, (e) $t = 24$ h, (f) $t = 72$ h.

Previous studies demonstrated that imidazolium cations have affinity towards gold surfaces^{129, 130a,b}. The adsorption of the imidazolium salts on gold surface could explain the stability of the obtained GNPs. The formation of polygonal nanoplates in the case of salt **2** could be explained by the formation, in solution, of a self-organized domain by **2**, which may resemble the lamellar structure of the Smectic T phases and adsorb on the gold surfaces as an aggregate or layer. The presence of this layer may create hindrance at the surface of the nanoplate,

preventing the deposition of other gold atoms and slowing down the growth process. On the other hand, the interactions of the diimidazolium salt **2** with the lateral faces of the nanoplate should be weaker because of the smaller area of the surface, which may create space for gold atoms to allow the growth of the nanoparticle on the side. The nanoparticle then transforms into larger nanoplate structures (Figure 5.10a). The weak stability of the coating layers on the lateral faces may also explain the emergence of coalesced particles. The formation of a self-associated interpenetrated alkyl chain domain between two particles (Figure 5.10b) could also result in the formation of coalesced nanoparticles. The growth process may stop when the lateral faces become large enough to interact with the coating layers and form stable nanoplates and nanoprisms.

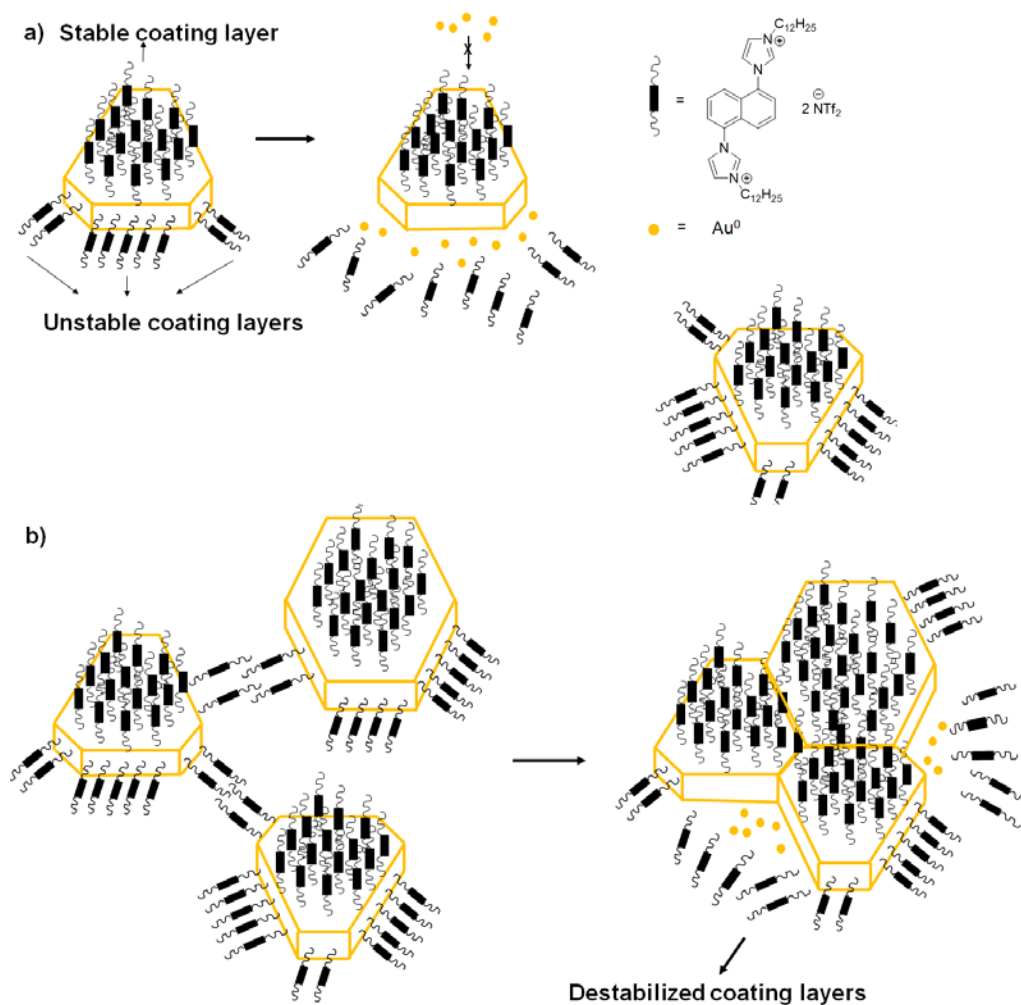


Figure 4.7.10. Proposed mechanism of nanoplates formation in 2-DMF binary mixture.

In order to study the influence of the amount of imidazolium salt on the morphology of the GNPs, we reduced the concentration of mesomorphic IL to 10 and 17 % w/w. At 10 % w/w **2**, after 24 h, we obtained star-shaped GNPs similar to those obtained in the case of conventional IL **1** at 20 % w/w, but less branched and showing sharper arms. However, at 17 % w/w **2**, gold nanoplates were observed after 24 h (Figures 5.11 and 5.12). These results suggest that at low concentration, **2** cannot form organized microdomains and acts as the conventional IL **1**, having similar effects on the morphology of the obtained GNPs. A concentration of 17 % w/w is enough to obtain a certain degree of self-aggregation of **2**, which induces a faster formation of the nanoprisms. Above 20 % w/w of **2**, we did not obtain any GNPs under the same conditions. The amount of the imidazolium salt and its self-assembly properties play an important role on the interactions with the gold nanostructures. The more pronounced aromatic character of cation **2** may also favor the interactions with the growing particles, resulting in the formation of more structured and larger particles.

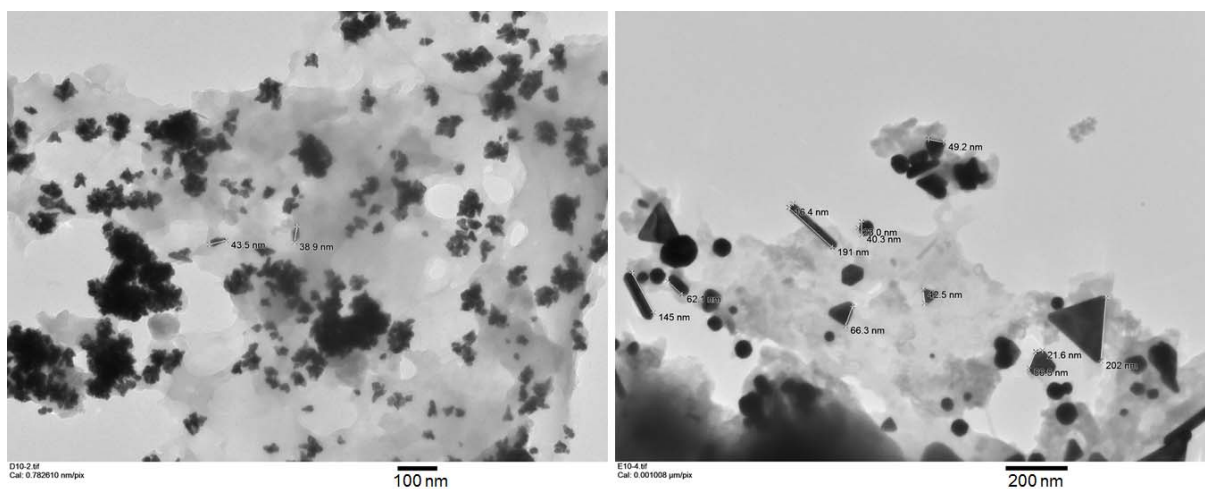


Figure 4.7.11. TEM image of GNPs prepared in 2/DMF 10 % (left) and 17 % w/w (right) binary mixtures.

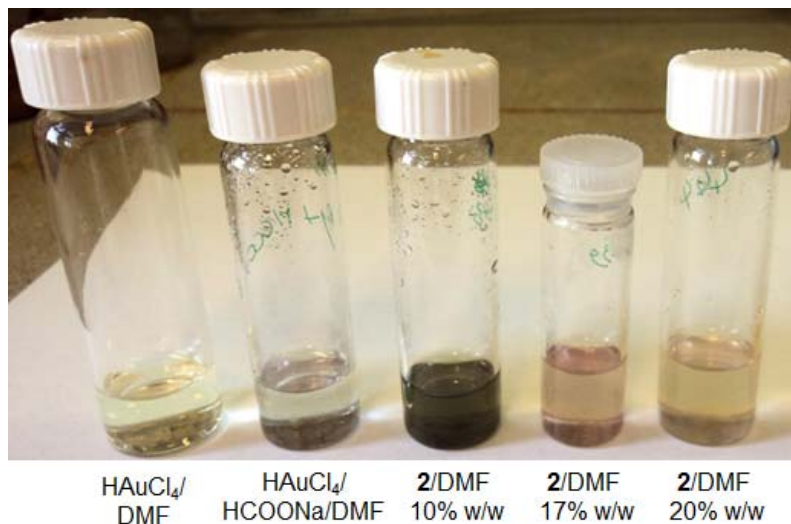


Figure 4.7.12. GNPs prepared in different concentrations of 2/DMF binary mixtures.

4.7.4. Conclusion

Herein, we investigated the influence of binary mixtures of imidazolium salts/DMF on the morphology of GNPs. We found that although being short-range ordered systems, binary mixtures of 2-DMF were able to direct the growth of anisotropic GNPs. Moreover, the morphology of GNPs can be tuned by changing the degree of self-organization of the reaction media. Conventional IL 1-DMF at 20 % w/w provided star-shaped structures, while gold nanostars were obtained at 10 % w/w 2-DMF and nanoplates at 17 and 20 % w/w. Thus, besides the compatibility with a large variety of NP precursors and very mild reaction conditions, binary mixtures of imidazolium salts/DMF are promising media for the synthesis of anisotropic GNPs.

4.8. Bibliographie

1. S. Eustis and M. A. el-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 209.
2. Y. C. Yeh, B. Creran and V. M. Rotello, *Nanoscale*, 2012, **4**, 1871.
3. N. Li, P. Zhao and D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2014, **53**, 1756.
4. X. Yang, M. Yang, B. Pang, M. Vara and Y. Xia, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 10410.
5. S. Jones, A. Pramanik, C. Sweet, A. Keyes, S. Begum, A. Vangra, H. Yu, P. P. Fu and P. C. Ray, *J. Environ. Sci. Health C*, 2017, **35**, 47.

6. P. Prielcel, H. Adekunle Salami, R. H. Padilla, Z. Zhong and J. A. Lopez-Sanchez, *Chin. J. Catal.*, 2016, **37**, 1619.
7. N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 4065.
8. B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 1957.
9. C. J. Murphy, L. B. Thompson, D. J. Chernak, J. A. Yang, S. T. Sivapalan, S. P. Boulos, J. Huang, A. M. Alkilany and P. N. Sisco, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2011, **16**, 128.
10. A. Paul, D. Solis, Jr., K. Bao, W. S. Chang, S. Nauert, L. Vidgerman, E. R. Zubarev, P. Nordlander and S. Link, *ACS Nano*, 2012, **6**, 8105.
11. J.-H. Lee, K. Kamada, N. Enomoto and J. Hojo, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 2638.
12. M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa and T. Tsuji, *Chem. Eur. J*, 2005, **11**, 440.
13. L. Wang, X. Chen, J. Zhan, Y. Chai, C. Yang, L. Xu, W. Zhuang and B. Jing, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3189.
14. S. Barbosa, A. Agrawal, L. Rodriguez-Lorenzo, I. Pastoriza-Santos, R. A. Alvarez-Puebla, A. Kornowski, H. Weller and L. M. Liz-Marzan, *Langmuir*, 2010, **26**, 14943.
15. C. G. Khoury and T. Vo-Dinh, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 18849.
16. S. Chen, Z. L. Wang, J. Ballato, S. H. Foulger and D. L. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 16186.
17. D. Huang, X. Bai and L. Zheng, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 14641-14647.
18. D. Huang, Y. Qi, X. Bai, L. Shi, H. Jia, D. Zhang and L. Zheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 4665.
19. E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 583.
20. G. Mie, *Ann. Phys.*, 1908, **25**, 377.
21. F. Toderas, Baia M., Maniu D., Astilean S., *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2008, **10**, 2282.
22. T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jackel, T. A. Klar and J. Feldmann, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1805.
23. C. J. Murphy, A. M. Gole, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. M. Alkilany, E. C. Goldsmith and S. C. Baxter, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1721.
24. A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray and P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 564.
25. P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7729.
26. S. K. Ghosh, S. Nath, S. Kundu, K. Esumi and T. Pal, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 13963.

27. K. H. Su, Q. H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith and S. Schultz, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1087.
28. E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy and M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2740.
29. N. Khlebtsov and L. Dykman, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1647.
30. K. Esumi, K. Matsuhisa and K. Torigoe, *Langmuir*, 1995, **11**, 3285.
31. S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai and C. R. C. Wang, *Langmuir*, 1999, **15**, 701.
32. F. Kim, J. H. Song and P. Yang, *J Am Chem Soc*, 2002, **124**, 14316.
33. M. C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 293.
34. M. Anouti, A. Mirghani, J. Jacquemin, L. Timperman and H. Galiano, *Ionics*, 2013, **19**, 1783.
35. G. Frens, *Nature Phys. Sci.*, 1973, **241**, 20.
36. J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, **11**, 55.
37. T. K. Sau, A. Pal, N. R. Jana, Z. L. Wang and T. Pal, *J. Nanopart. Res.*, 2001, **3**, 257.
38. S. K. Chauhan and S. Mukherji, *Mater. Technol.*, 2014, **30**, B167.
39. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 801.
40. M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin and C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995.
41. E. Ye, K. Y. Win, H. R. Tan, M. Lin, C. P. Teng, A. Mlayah and M. Y. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 8506.
42. P. M. Shem, R. Sardar and J. S. Shumaker-Parry, *Langmuir*, 2009, **25**, 13279.
43. R. Greenwood, P. F. Luckham and T. Gregory, *Colloids Surf. A*, 1995, **98**, 117.
44. J. S. Kang and T. A. Taton, *Langmuir*, 2012, **28**, 16751.
45. F. Porta, *J. Mol. Catal. A*, 2003, **204**, 553.
46. A. Casu, E. Cabrini, A. Dona, A. Falqui, Y. Diaz-Fernandez, C. Milanese, A. Taglietti and P. Pallavicini, *Chem. Eur. J*, 2012, **18**, 9381.
47. X. Sun, S. Dong and E. Wang, *Langmuir*, 2005, **21**, 4710.
48. J. U. Kim, S. H. Cha, K. Shin, J. Y. Jho and J. C. Lee, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 459.
49. Z. Li, Z. Liu, J. Zhang, B. Han, J. Du, Y. Gao and T. Jiang, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 14445.

50. T. K. Sau and C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8648.
51. A. Guerrero-Martínez, S. Barbosa, I. Pastoriza-Santos and L. M. Liz-Marzán, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2011, **16**, 118.
52. K. T. Haruta M., Sano H., Yamada N., *Chem. Lett.*, 1987, **2**, 405.
53. Blick, Mitrelias, Hargreaves, J. H. Graham, W. J. Richard, J. K. Christopher and Wagner, *Catal. Lett.*, 1998, **50**, 211.
54. R. D. Waters, J. J. Weimer and J. E. Smith, *Catal. Lett.*, 1995, **30**, 181.
55. A. Abad, P. Concepcion, A. Corma and H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, **44**, 4066.
56. M. I. Domínguez, M. Sánchez, M. A. Centeno, M. Montes and J. A. Odriozola, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2007, **277**, 145.
57. O. T. Ueda A., Haruta M., *Appl. Catal. B*, 1997, **12**, 21.
58. S. C. Nguyen L. Q., Hinode H., *Appl. Catal. A*, 2008, **347**, 94.
59. S. Kundu, K. Wang and H. Liang, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 5157.
60. S. Kundu, K. Wang and H. Liang, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 5150.
61. J. Han, Y. Liu and R. Guo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2060.
62. Y. Kuwauchi, H. Yoshida, T. Akita, M. Haruta and S. Takeda, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2012, **51**, 7729.
63. M. A. Sanchez-Castillo, C. Couto, W. B. Kim and J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2004, **43**, 1140.
64. W. An, Y. Pei and X. C. Zeng, *Nano Lett*, 2008, **8**, 195.
65. Y. Yu, K. Kant, J. G. Shapter, J. Addai-Mensah and D. Losic, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **153**, 131.
66. D. Huang, X. Bai and L. Zheng, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 14641.
67. C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. Alkilany, B. E. Kinard and P. Hankins, *Chem. Commun.*, 2008, 544.
68. N. Bi, Y. Chen, H. Qi, X. Zheng, Y. Chen, X. Liao, H. Zhang and Y. Tian, *Sens. Actuators B*, 2012, **166**, 766.
69. C. V. Durgadas, V. N. Lakshmi, C. P. Sharma and K. Sreenivasan, *Sens. Actuators B*, 2011, **156**, 791.
70. F.-M. Li, J.-M. Liu, X.-X. Wang, L.-P. Lin, W.-L. Cai, X. Lin, Y.-N. Zeng, Z.-M. Li and S.-Q. Lin, *Sens. Actuators B*, 2011, **155**, 817.

71. S. K. Dondapati, T. K. Sau, C. Hrelescu, T. A. Klar, F. D. Stefani and J. Feldmann, *ACS Nano*, 2010, **4**, 6318.
72. E. B. Dickerson, E. C. Dreaden, X. Huang, I. H. El-Sayed, H. Chu, S. Pushpanketh, J. F. McDonald and M. A. El-Sayed, *Cancer Lett.*, 2008, **269**, 57.
73. H. Ding, K.-T. Yong, I. Roy, H. E. Pudavar, W. C. Law, E. J. Bergey and P. N. Prasad, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 12552.
74. N. J. Durr, T. Larson, D. K. Smith, B. A. Korgel, K. Sokolov and A. Ben-Yakar, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 941.
75. X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian and M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2115.
76. A. Llevot and D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 242.
77. Y. Liu, M. Yang, J. Zhang, X. Zhi, C. Li, C. Zhang, F. Pan, K. Wang, Y. Yang, J. Martinez de la Fuentea and D. Cui, *ACS Nano*, 2016, **10**, 2375.
78. R. Weissleder, *Nat. Biotechnol.*, 2001, **19**, 316.
79. N. S. Abadeer and C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 4691.
80. G. Chirico, M. Borzenkov and P. Pallavicini, *Gold Nanostars: Synthesis, Properties and Biomedical Applications*, 2015.
81. T. K. Sau and A. L. Rogach, *Complex-Shaped Metal Nanoparticles: Bottom-Up Syntheses and Applications*, 2012.
82. M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney and L. M. Liz-Marzan, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1783.
83. P. R. Sajanlal, T. S. Sreepasad, A. K. Samal and T. Pradeep, *Nano. Rev.*, 2011, **2**.
84. G. Chirico, P. Pallavicini and M. Collini, *Nanomedicine*, 2014, **9**, 1.
85. T. Vo-Dinh, A. M. Fales, G. D. Griffin, C. G. Khoury, Y. Liu, H. Ngo, S. J. Norton, J. K. Register, H. N. Wang and H. Yuan, *Nanoscale*, 2013, **5**, 10127.
86. A. V. Kabashin, P. Evans, S. Pastkovsky, W. Hendren, G. A. Wurtz, R. Atkinson, R. Pollard, V. A. Podolskiy and A. V. Zayats, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 867.
87. S. Tadepalli, Z. Kuang, Q. Jiang, K. K. Liu, M. A. Fisher, J. J. Morrissey, E. D. Kharasch, J. M. Slocik, R. R. Naik and S. Singamaneni, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 16206.
88. C. Yu and J. Irudayaraj, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 572.
89. M. H. Rashid, R. R. Bhattacharjee and T. K. Mandal, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 9684.

90. Y. Zhang, G. Chang, S. Liu, W. Lu, J. Tian and X. Sun, *Biosens. Bioelectron.*, 2011, **28**, 344.
91. T. H. Ha, H.-J. Koo and B. H. Chung, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 1123.
92. M. P. Pileni, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 145.
93. M. H. Rashid and T. K. Mandal, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 2261.
94. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 353.
95. I. Pastoriza-Santos and L. M. Liz-Marzán, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 679.
96. A. V. Gaikwad, P. Verschuren, S. Kinge, G. Rothenberg and E. Eiser, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 951.
97. M. Anouti and J. Jacquemin, *Colloids Surf. A*, 2014, **445**, 1.
98. M. Dewan, A. Kumar, A. Saxena, A. De and S. Mozumdar, *PLoS One*, 2012, **7**, e29131.
99. K. Richter, P. S. Campbell, T. Baecker, A. Schimitzek, D. Yaprak and A.-V. Mudring, *Phys. Status Solidi B*, 2013, **250**, 1152.
100. A. Safavi and S. Zeinali, *Colloids Surf. A*, 2010, **362**, 121.
101. Z. Wang, Q. Zhang, D. Kuehner, A. Ivaska and L. Niu, *Green Chem.*, 2008, **10**, 907.
102. E. Zapp, D. Brondani, I. C. Vieira, J. Dupont and C. W. Scheeren, *Electroanalysis*, 2011, **23**, 1124.
103. J. Hu, Q. Yang, L. Yang, Z. Zhang, B. Su, Z. Bao, Q. Ren, H. Xing and S. Dai, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6724.
104. H. J. Ryu, L. Sanchez, H. A. Keul, A. Raj and M. R. Bockstaller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 7639.
105. T. Hegmann, H. Qi and V. M. Marx, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2007, **17**, 483.
106. P. Kumar Vemula, U. Aslam, V. Ajay Mallia and G. John, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 138.
107. G. N. Karanikolos, P. Alexandridis, R. Mallory, A. Petrou and T. J. Mountziaris, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 2372.
108. S. Saliba, Y. Coppel, M.-F. Achard, C. Mingotaud, J.-D. Marty and M. L. Kahn, *Angew. Chem.*, 2011, **123**, 12238.
109. H. K. Bisoyi and S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 306.
110. T. D. Do and A. R. Schmitzer, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 635.
111. F. Bardak, D. Xiao, L. G. Hines, Jr., P. Son, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, P. Yang and G. A. Voth, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 1687.

112. S. Feng and G. A. Voth, *Fluid Phase Equilibria*, 2010, **294**, 148.
113. S. Handy, *Ionic Liquids – Current State of the Art*, Intech, 2015.
114. C. Dai, M. Du, Y. Liu, S. Wang, J. Zhao, A. Chen, D. Peng and M. Zhao, *Molecules*, 2014, **19**, 20157.
115. B. L. Bhargava, R. Devane, M. L. Klein and S. Balasubramanian, *Soft Matter*, 2007, **3**, 1395.
116. M. T. Reetz and M. Maase, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 773.
117. L. M. Liz-Marzán, *Mater. Today*, 2004, **7**, 26.
118. P. Senthil Kumar, I. Pastoriza-Santos, B. Rodriguez-Gonzalez, F. Javier Garcia de Abajo and L. M. Liz-Marzan, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 015606.
119. D. Jana, C. Matti, J. He and L. Sagle, *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 3964.
120. D. Li, Y. Zhang, S. Wen, Y. Song, Y. Tang, X. Zhu, M. Shen, S. Mignani, J.-P. Majoral, Q. Zhao and X. Shi, *J. Mater. Chem. B*, 2016, **4**, 4216.
121. Y. Liu, H. Yuan, A. M. Fales, J. K. Register and T. Vo-Dinh, *Front. Chem.*, 2015, **3**, 51.
122. D. H. Dam, J. H. Lee, P. N. Sisco, D. T. Co, M. Zhang, M. R. Wasielewski and T. W. Odom, *ACS Nano*, 2012, **6**, 3318.
123. A. Espinosa, A. K. Silva, A. Sanchez-Iglesias, M. Grzelczak, C. Pechoux, K. Desboeufs, L. M. Liz-Marzan and C. Wilhelm, *Adv. Healthc. Mater.*, 2016, **5**, 1040.
124. S. Wang, P. Huang, L. Nie, R. Xing, D. Liu, Z. Wang, J. Lin, S. Chen, G. Niu, G. Lu and X. Chen, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 3055.
125. P. Ndokoye, X. Li, Q. Zhao, T. Li, M. O. Tade and S. Liu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2016, **462**, 341.
126. Q. Cui, B. Xia, S. Mitzscherling, A. Masic, L. Li, M. Bargheer and H. Möhwald, *Colloids Surf. A*, 2015, **465**, 20.
127. B. Wu, D. Liu, S. Mubeen, T. T. Chuong, M. Moskovits and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 1114.
128. R. C. Remsing, Z. Liu, I. Sergeev and G. Moyna, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 7363.
129. M.-A. Neouze, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 9593.
130. D. Marquardt, Z. Xie, A. Taubert, R. Thomann and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 8290.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux de recherche décrits dans cette thèse se sont axés au tout début sur le développement des sels d'imidazolium possédant des propriétés mésomorphes. Ainsi, nous avons désigné et synthétisé des sels possédant un cœur rigide, auquel des cations imidazolium, fonctionnalisés par des chaînes alkyles flexibles, ont été liés directement au noyau aromatique.

Dans un premier temps, des sels dicationiques portant un cœur naphthalène ont été étudiés. Des sels comportant deux cations imidazolium fonctionnalisés par des chaînes dodécyle et hexyle, en combinaison avec différents anions (Br, BF₄, PF₆, OTf, NTf₂) ont été synthétisés, caractérisés et utilisés en tant que solvant dans la réaction de Diels-Alder. Ces sels ont montré une haute stabilité thermique, avec des températures de décomposition supérieures à 200 °C, les sels portant l'anion NTf₂ étant les plus stables. Ensuite, avec des études par DSC et POM, nous nous sommes intéressés aux propriétés mésomorphes de ces sels. Seuls ceux possédant l'anion NTf₂ forment des cristaux liquides. Les analyses par DSC montrent la présence de mésophases sur une large plage de températures. De plus, ces sels possèdent des températures de clarification plus faibles que des sels diimidazolium ayant un cœur benzène, rapportés précédemment. Par POM, des textures de type lancets ont été observées, caractéristiques aux phases smectiques hautement ordonnées, tel que la phase smectique T ou smectique E. La phase smectique T a été identifiée par diffraction de rayons X sur poudre et les paramètres de maille ont été calculés. Ces cristaux liquides ioniques ont été ensuite utilisés comme milieu réactionnel pour la réaction de Diels-Alder. Les réactions de Diels-Alder effectuées dans ce milieu se sont avérées plus efficaces que celles effectuées dans le liquide ionique traditionnel. Les réactions dans le milieu cristal liquide se sont également avérées plus efficaces que celles en phase solide. Finalement, ces sels imidazolium ont pu être recyclés et réutilisés dans la même réaction.

Par la suite, nous avons étudié des sels tris(imidazolium) ayant une symétrie C₃, dans lesquels trois unités imidazolium ont été attachées au noyau benzène. Ces sels ont été conçus dans le but d'obtenir des mésophases colonnaires. Ils ont été facilement synthétisés en grande quantité par couplage d'Ullmann, alkylation et métathèse des anions, respectivement. Des études de TGA ont montré que ces sels possèdent une haute stabilité thermique. Les études DSC et

POM ont révélé que seuls les sels NTf₂ forment des cristaux liquides ioniques. Les analyses par POM ont montré la présence de textures mosaïques, caractéristiques aux mésophases très organisées. La phase colonnaire rectangulaire, une phase colonnaire hautement ordonnée, a été identifiée par diffraction de rayons X sur poudres. L'influence de cette phase sur la réaction de Diels-Alder intramoléculaire a été ensuite étudiée, en comparant les résultats nouvellement obtenus avec ceux obtenus dans la phase smectique T. La phase colonnaire rectangulaire s'est montrée plus efficace pour la réaction intramoléculaire que la phase smectique T et la phase liquide ionique traditionnelle.

Enfin, l'organisation en solution des sels d'imidazolium a été exploitée dans la préparation des nanoparticules d'or anisotropes. Nous avons utilisé des mélanges binaires composés d'un sel d'imidazolium et le diméthylformamide. Des mélanges binaires [C₄mim][NTf₂]/DMF et **1.87**/DMF ont été préparés et utilisés comme solvants et stabilisants dans la synthèse des nanoparticules d'or, à température ambiante. L'utilisation du mélange binaire de liquide ionique non-surfactant [C₄mim]/DMF a conduit à l'obtention de nanoparticules branchées, alors que le mélange binaire **1.87**/DMF a donné des nanoparticules bidimensionnelles. Ces résultats ont montré que même le sel [C₄mim][NTf₂], faiblement organisé, peut être employé comme un moule pour contrôler la formation des nanoparticules d'or anisotropes. Dans le cas du mélange binaire **1.87**/DMF nous avons postulé que les sels d'imidazolium dicationiques **1.87** peuvent s'organiser dans une structure lamellaire sur la surface d'or, favorisant la formation des nanoparticules planaires. L'influence de la concentration de ce sel a été ensuite étudiée. Si à une concentration de 17 %, des AuNP 2-D sont encore observées, une concentration de 10 % en sel **1.87** conduit à l'obtention de particules branchées.

Nous avons donc exploré, dans cette thèse, la possibilité d'utiliser des cristaux liquides ioniques dans différentes applications, jusqu'ici peu explorées. L'utilisation des cristaux liquides ioniques comme solvants pour des réactions organiques est peu probable, surtout du au coût de ces cristaux liquides ioniques. Cependant, le concept que nous avons développé, quant à la formation d'un milieu hautement organisé autour du substrat, afin de favoriser les réactions intramoléculaires, reste un concept qui pourrait être appliqué à d'autres types de réactions, surtout celles de macrocyclisation.

De même, l'application de ces cristaux liquides ioniques pour l'obtention de nanoparticules d'or de taille et forme précise, semble très prometteuse. Pour l'instant nous n'avons pas trouvé les conditions nécessaires pour synthétiser ces nanoparticules seulement en milieu cristal liquide ionique. L'utilisation de mélanges binaires avec d'autres solvants que DMF devrait apporter des informations supplémentaires sur le rôle du solvant organique sur la forme de ces nanoparticules. Des mélanges avec des solvants aqueux devraient également être étudiés. De même, l'utilisation d'anions avec un pouvoir réducteur devrait donner des résultats intéressants et devrait avoir un rôle sur les nanoparticules d'or.

ANNEXE 1 : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Remarques générales

Tous les réactifs utilisés ont été achetés chez Aldrich ou Alfa Aesar et ont été utilisés sans purification supplémentaire, sauf exception mentionnée. Les réactions anhydres ont été effectuées dans de la verrerie préalablement séchée à la flamme, ou à l'étuve. Les solvants anhydres ont été obtenus par le biais d'un système de solvants GlassContour (Irvine CA).

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des spectromètres de type Bruker Avance 300 et 400 MHz). Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm relativement au signal du solvant résiduel non deutéré utilisé, ou au TMS, si présent. Les solvants deutérés ont été achetés chez CDN Isotopes, et utilisés sans purification subséquente. Les données sont présentées comme suit : déplacement chimique, multiplicité (br = large, s = singulet, d = doublet, dd = doublet de doublets, dt = doublet de triplets, ddd = doublet de doublet de doublets, t = triplet, q = quadruplet, quin = quintuplet, sxt = sextuplet, m = multiplet), constante de couplage, intégration. Les spectres de masse ont été enregistrés avec un spectromètre TSQ Quantum Ultra (Thermo Scientific).

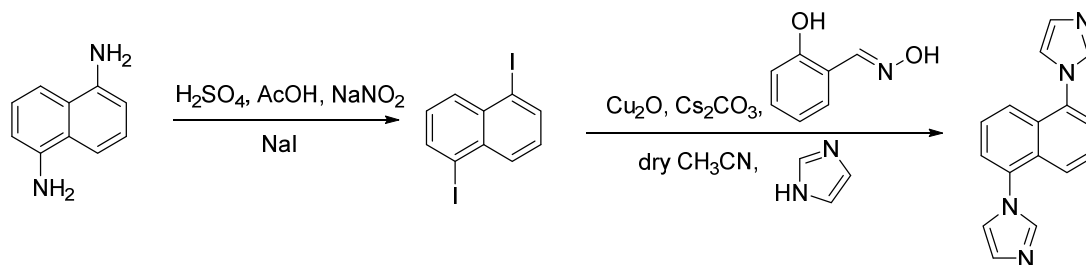
Les courbes d'analyse thermogravimétrique ont été enregistrées sur des appareils Thermal Analysis TGA 2950 et Q500. Les courbes de DSC ont été enregistrées sur des appareils Thermal Analysis Q1000 et Q2000.

Les analyses de diffraction de rayons X sur poudres ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker D8 Discover équipé d'un détecteur Hi-Star. Une source au cuivre (énergie de 8,04 KeV et $\lambda = 1,541838$ Å) a été utilisée. La plateforme utilisée était une plateforme XYZ possédant un contrôleur de température préalablement calibré.

ARTICLE 1. Intramolecular Diels-Alder reactions in highly organized imidazolium salts-based ionic liquid crystals. *RSC Adv.* 2015, 5, 635-639.

General methods. All chemicals were purchased from Aldrich Chemicals in their highest purity and used without further purification. CD₃OD or CDCl₃ were also purchased from Aldrich Chemicals. All solvents were purchased from EDM and liquid reagents were degassed by bubbling nitrogen for 15 min before each use. NMR experiments were recorded Bruker Avance 400 RG at 400 MHz. All NMR experiments were obtained by the use of the sequence commercially available on Bruker spectrometer. Coupling constants are given in Hertz (Hz) and chemical shifts are given in ppm (δ) measured relative to residual solvent. Data are reported as follow: chemical shift, multiplicity (br = broad, s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quint = quintuplet, m = multiplet). Mass spectral data were obtained by the Université de Montréal Mass Spectrometry Facility and were recorded on a Mass spectrometer LC-LCQ Advantage (Ion trap) Thermo Scientific with ESI ionization source.

Analytical methods. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were carried out on a Q2000 TA instrument, with argon as protection gas. Experimental data were displayed in such a way that exothermic peaks occur at negative heat flow and endothermic peaks occur at positive heat flow. DSC heating rate and cooling rate runs at 5 °C min⁻¹. X-ray diffraction studies were carried out on a Bruker D8 Discover, equipped with a Hi-Star detector. XRD data were collected using GADDS 4.1.1.4 software and EVA 8.0.0.2 software was used for data analysis. A custom made XYZ stage with a temperature control chamber and a Cu source (K α energy of 8.04 keV and $\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$) were used. Polarizing optical microscopy (POM) studies were carried out with a Zeiss Axioskop 40Pol microscope coupled with a Linkam Scientific Instrument THMS600 hot stage and a TMS94 temperature controller.



1,5-Diiodonaphthalene¹

To a solution of sodium nitrite (3.0 g, 0.044 moles) in concentrated sulfuric acid (25 ml) at 0 °C was added dropwise a solution of 1,5-diaminonaphthalene (3.0 g, 0.019 moles) in glacial acetic acid (25 ml). The mixture was stirred for 15 minutes and poured onto ice (50 g) and urea (0.25 g), and then an aqueous solution of potassium iodide (30 g, 0.18 moles) (100 ml) was added and the mixture was stirred overnight. The solid was filtered, dried and extracted with dichloromethane. The combined extracts were refluxed with charcoal and purified by silica gel column chromatography (hexane/dichloromethane = 4/1) to give 1,5-diaminonaphthalene as pale yellow needles (5.17 g, 71 %). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8.13 (d, 4H, *J* = 7.6 Hz), 7.26 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz)

1,5-Di(1*H*-imidazol-1-yl)naphthalene

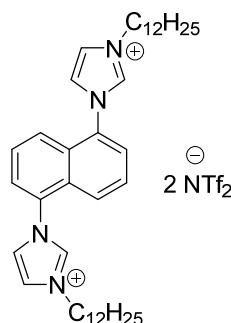
Under nitrogen atmosphere, 1,5-diiodonaphthalene (2.00g, 5.89 mmol, 1 eq.), imidazole (1.26 g, 18.0 mmol), salicylaldoxime (247 mg, 1.80 mmol), Cu₂O (72.0 mg, 0.450 mmol) and Cs₂CO₃ (6.19 g, 19.0 mmol) were dissolved in dry acetonitrile (10.0 mL). The mixture was refluxed overnight. The combined extracts were evaporated under reduced pressure, then purified by silicagel column chromatography (hexane/dichloromethane/methanol/ammonium hydroxide = 44/150/5/1) to give the desired product as white solid (800 mg, 51 %). ¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz) : δ 7.82 (s, 1H), 7.62-7.77 (m, 3H), 7.42 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.26 (s, 1H). HRMS *m/z* found : 261.1147 ([M+H]⁺), calc. : 261.1135

General procedure for the synthesis of dialkyl(1,5-naphthalene)diimidazolium salts

To a solution of 1,5-di(1*H*-imidazol-1-yl)naphthalene (2.0 mmol, 1.0 eq.) in acetonitrile (10 mL) was added the appropriate alkyl bromide (10 eq). The solution was refluxed and stirred for 24 h and then filtered. The residual solid was washed with 20 mL of hexane and diethyl ether, then dried under high vacuum for 24 h, giving the diimidazolium bromide salt as an off-white solid (92-95 % yield).

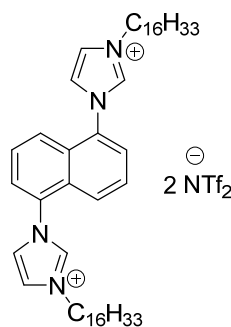
To a solution of diimidazolium bromide salts in methanol was added either lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, lithium tetrafluoroborate, ammonium triflate, or potassium hexafluorophosphate (2.2 eq) and the solution was refluxed for 12 h. After evaporation of the solvent, the residual solid was washed with 20 mL water and the subsequent salt was filtered and dried under high vacuum. The absence of HBr in the final solid was confirmed by the absence of halide in the washing aqueous phases by testing with AgNO₃.

1,1'-Didodecyl-3,3'-(1,5-naphthalene)diimidazolium bis[bis(trifluoromethanesulfonyl)imide]



¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ 7.75-8.12 (m, 5H), 4.46 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.10 (quint, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.27-1.53 (m, 18H), 0.92 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H). **¹³C NMR** (CD₃OD, 100 MHz): δ 131.9, 129.1, 127.9, 126.4, 124.8, 124.6, 123.1, 121.1, 118.5, 50.2, 31.7, 29.5, 29.1 (multiple peaks), 28.7, 26.0, 22.3, 13.0. **HRMS** m/z found : 229.7514 ([M - NTf₂ + H]²⁺), calc. : 229.7521; found : 597.4891 [M*]⁺, calc. 597.4892

1,1'-Dihexadecyl-3,3'-(1,5-naphthalene)diimidazolium bis[bis(trifluoromethanesulfonyl)imide]



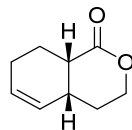
¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ 7.81-8.12 (m, 5H), 4.47 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.12 (quint, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.27-1.54 (m, 26H), 0.92 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H). **¹³C NMR** (CD₃OD, 100 MHz):

δ 132.0, 129.1, 127.9, 126.4, 124.8, 124.6, 123.1, 121.7, 118.5, 50.2, 31.7, 29.6, 29.3 (multiple peaks), 28.7, 26.0, 22.3. 13.0. **HRMS** m/z found : 355.8152 ($[M - NTf_2 + H]^{2+}$), calc. : 355.8147; found : 710.6218 $[M^*]^+$, calc. 710.6221.

General procedure for intramolecular Diels-Alder reaction in ionic solvents

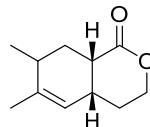
Mixtures of ester tethered 1,3,9-tridecatriene compounds were prepared by dissolving the 1,3,9-tridecatriene ester (1.0 eq.) and the ionic solvent in dichloromethane, evaporating the volatile solvent under reduced pressure, and pumping on the residue under high vacuum for 1-2 h, which gave a solid mixture. The solid mixture was heated to 130 °C with constant agitation, and kept under stirring at this temperature for 5 minutes. The reaction mixture was then cooled to 90 °C, temperature at which the Diels-Alder reactions were carried out for 15 h. The crude residue was extracted with diethyl ether. The combined organic layers were concentrated under reduced pressure and purified by column chromatography (hexane/isopropanol = 95/5) on silica gel. The ionic liquid was reused in a subsequent Diels-Alder reaction, without any further purification.

4a,8a-Cis-3,4,4a,7,8,8a-hexahydro-1H-isochromen-1-one



1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ 5.84 (d, $J = 8.0$, 1H), 5.52 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 4.27 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.72-2.78 (m, 2H), 2.00-2.06 (m, 4H), 1.70-1.74 (m, 2H). **^{13}C NMR** ($CDCl_3$, 100 MHz): δ 173.5, 129.6, 127.8, 67.2, 39.3, 31.7, 28.1, 23.4, 22.3. **HRMS** m/z found : 152.0840 ($[M^*]^+$), calc. : 152.0837.

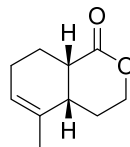
4a,8a-Cis-6,7-dimethyl-3,4,4a,7,8,8a-hexahydro-1H-isochromen-1-one



1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 5.34 (s, 1H), 4.48 (m, 1H), 4.28 (m, 1H), 2.78-2.85 (m, 1H), 2.55 (s, 1H), 2.26 (s, 1H), 2.09-2.19 (m, 1H). 1.85-1.89 (m, 1H), 1.60-1.79 (m, 5H). **^{13}C NMR**

(CDCl₃, 100 MHz): δ 171.9, 135.7, 124.2, 70.5, 46.5, 44.9, 33.0, 28.0, 20.9, 19.0. **HRMS** m/z found : 180.1152 ([M+H]⁺), calc. : 180.1145.

4a,8a-Cis-5-methyl-3,4,4a,7,8,8a-hexahydro-1H-isochromen-1-one

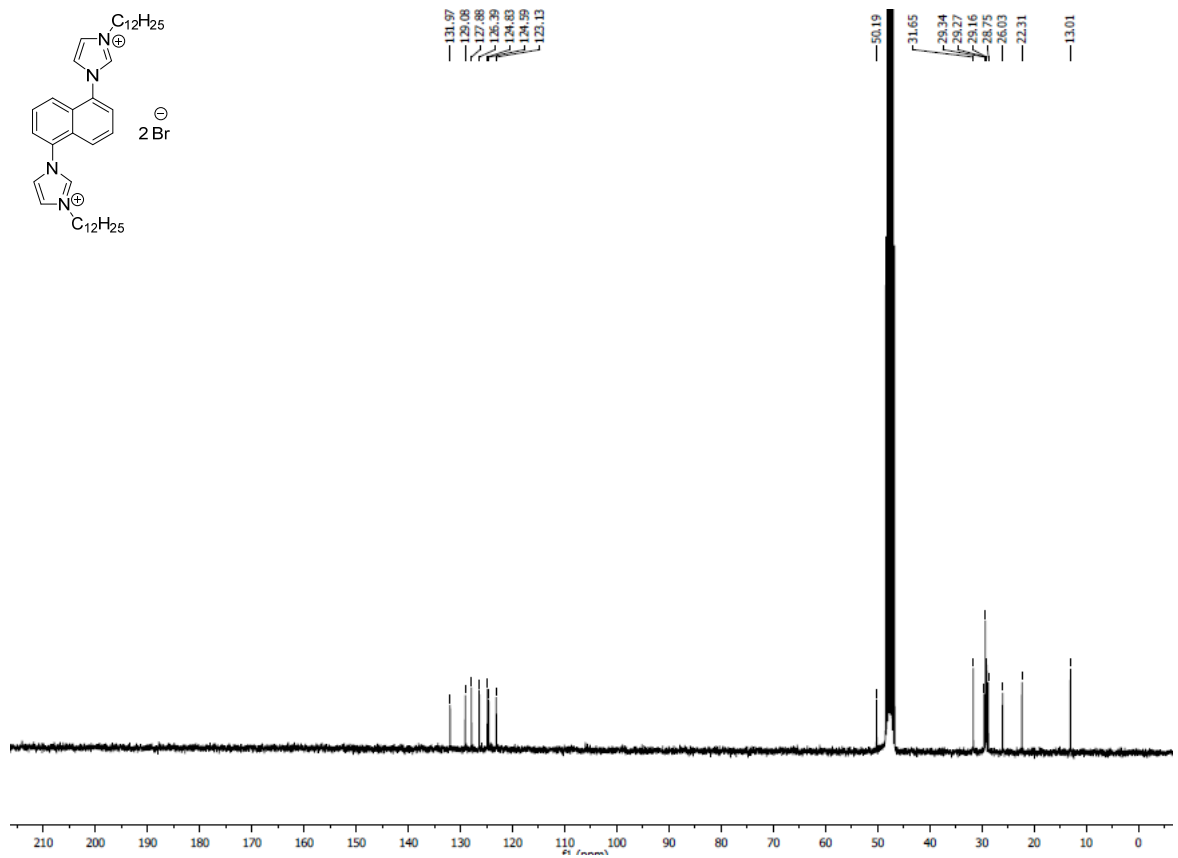
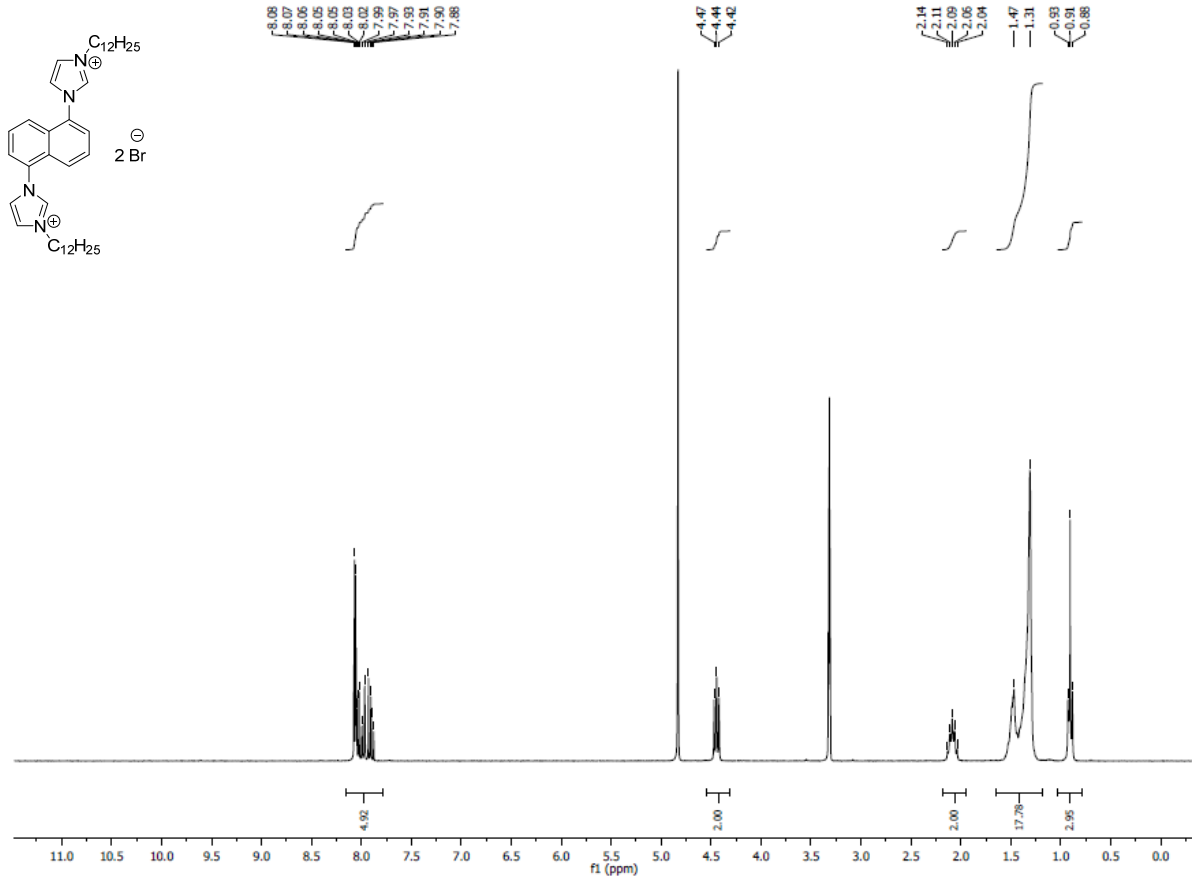


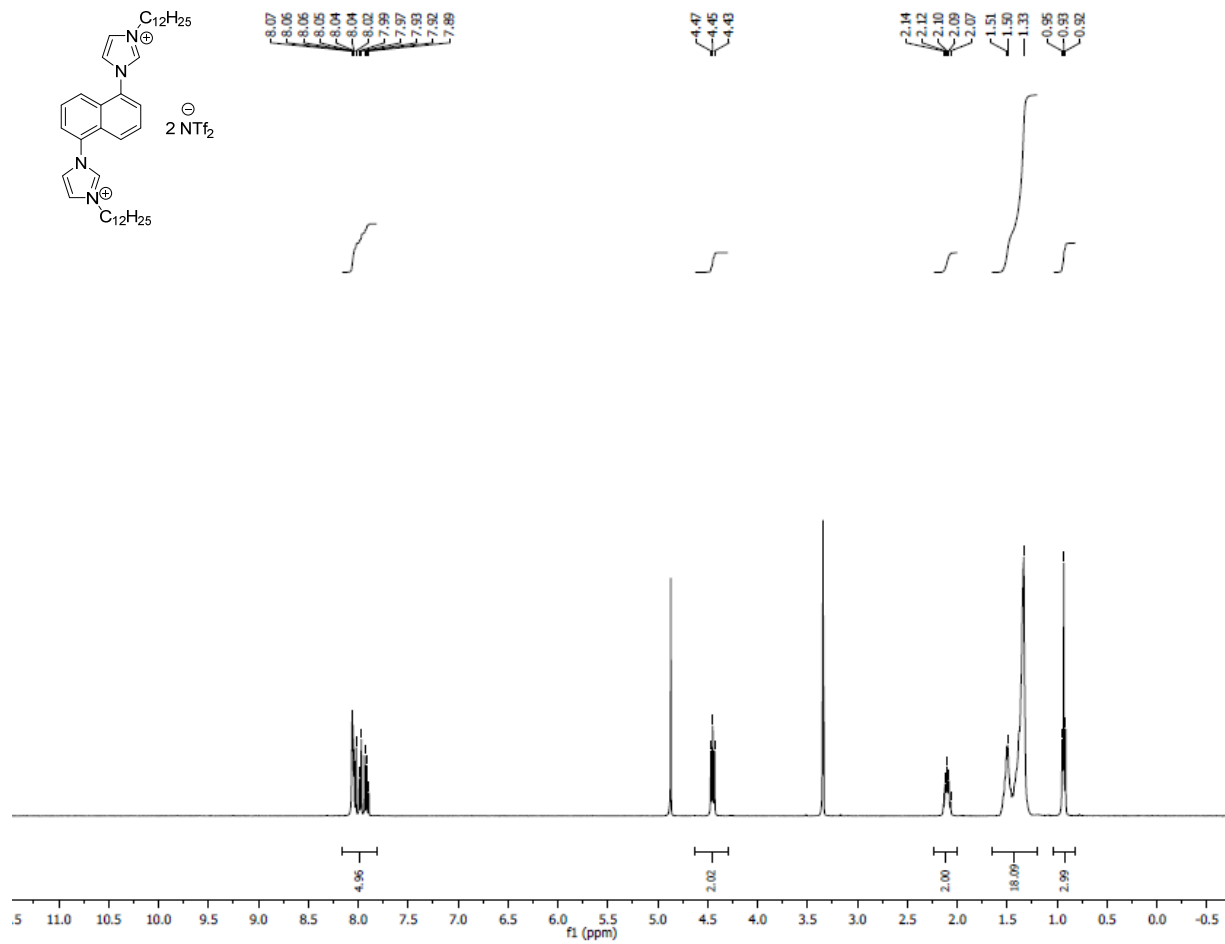
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.60 (s, 1H), 5.70 (s, 1H), 4.26-4.33 (m, 2H), 2.78-2.85 (m, 1H), 2.80 (s, 1H), 2.50 (s, 1H), 2.00-2.06 (m, 4H), 1.80-1.84 (m, 2H), 1.68 (s, 3H). **¹³C NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ 174.0, 132.8, 124.4, 68.0, 40.4, 36.2, 25.9, 23.5, 21.1. **HRMS** m/z found : 167.10673 ([M+H]⁺), calc. : 180.10666, found 189.0887 ([M+Na]), calc. 189.0886.

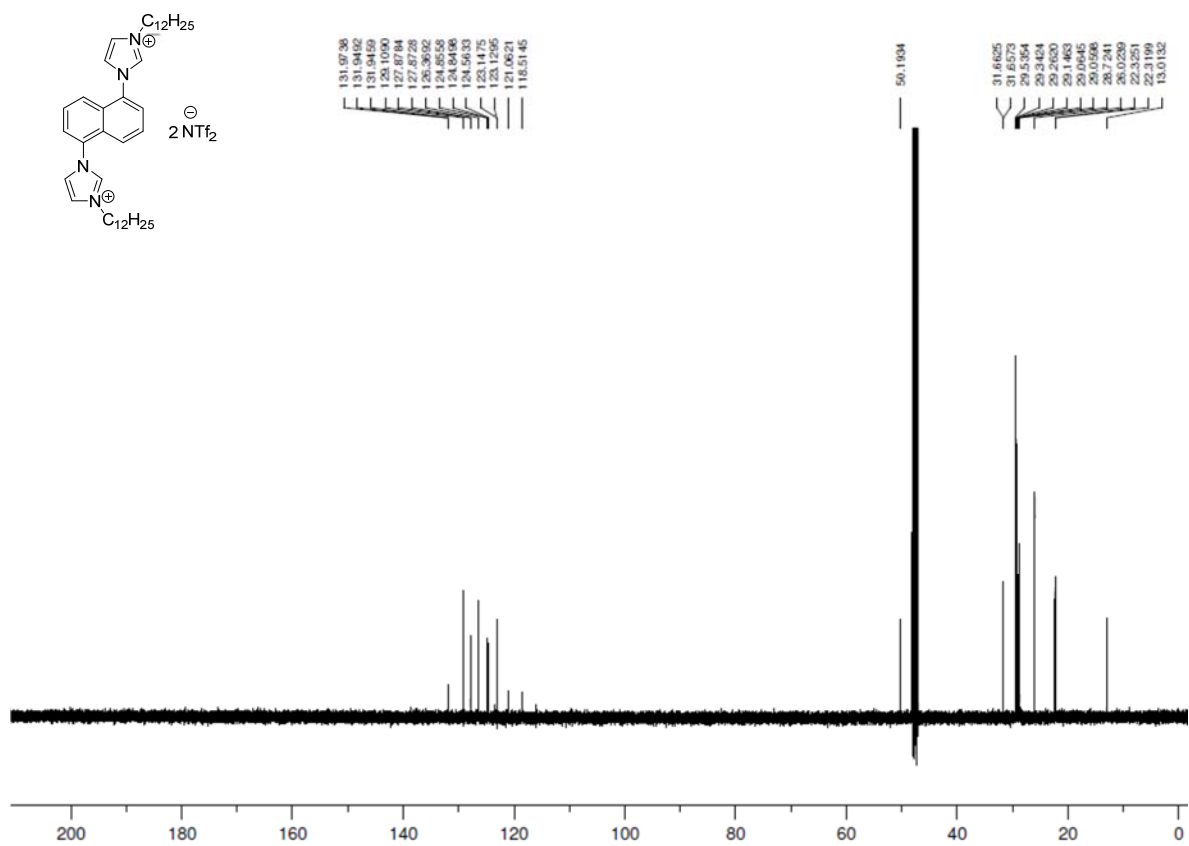
References

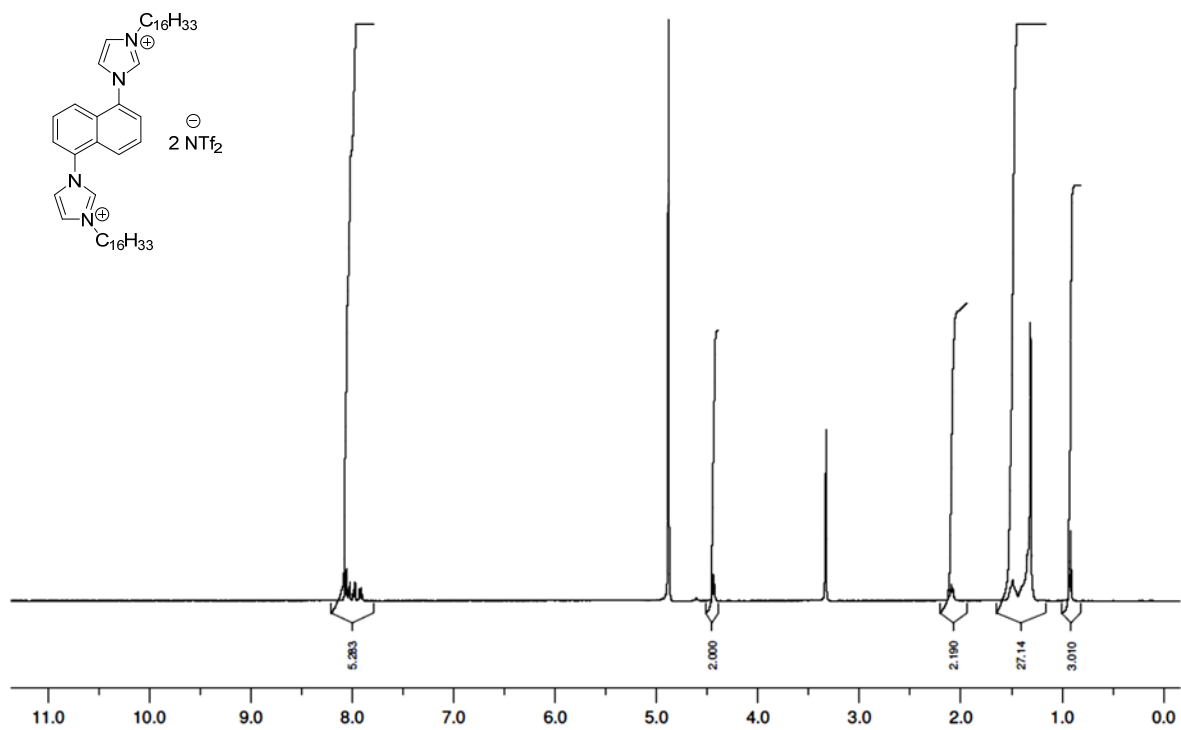
1. J. G. Rodriguez and J. L. Tejedor, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 7631.

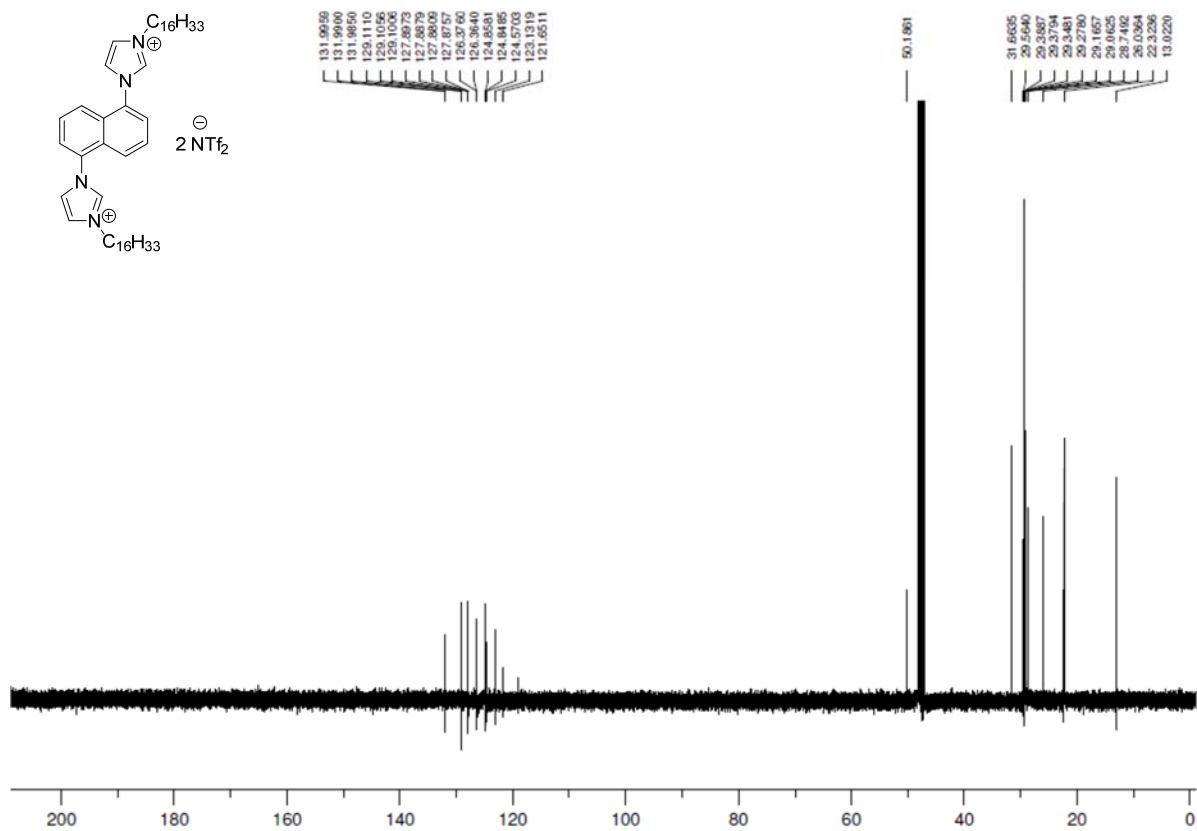
Characterization of compounds

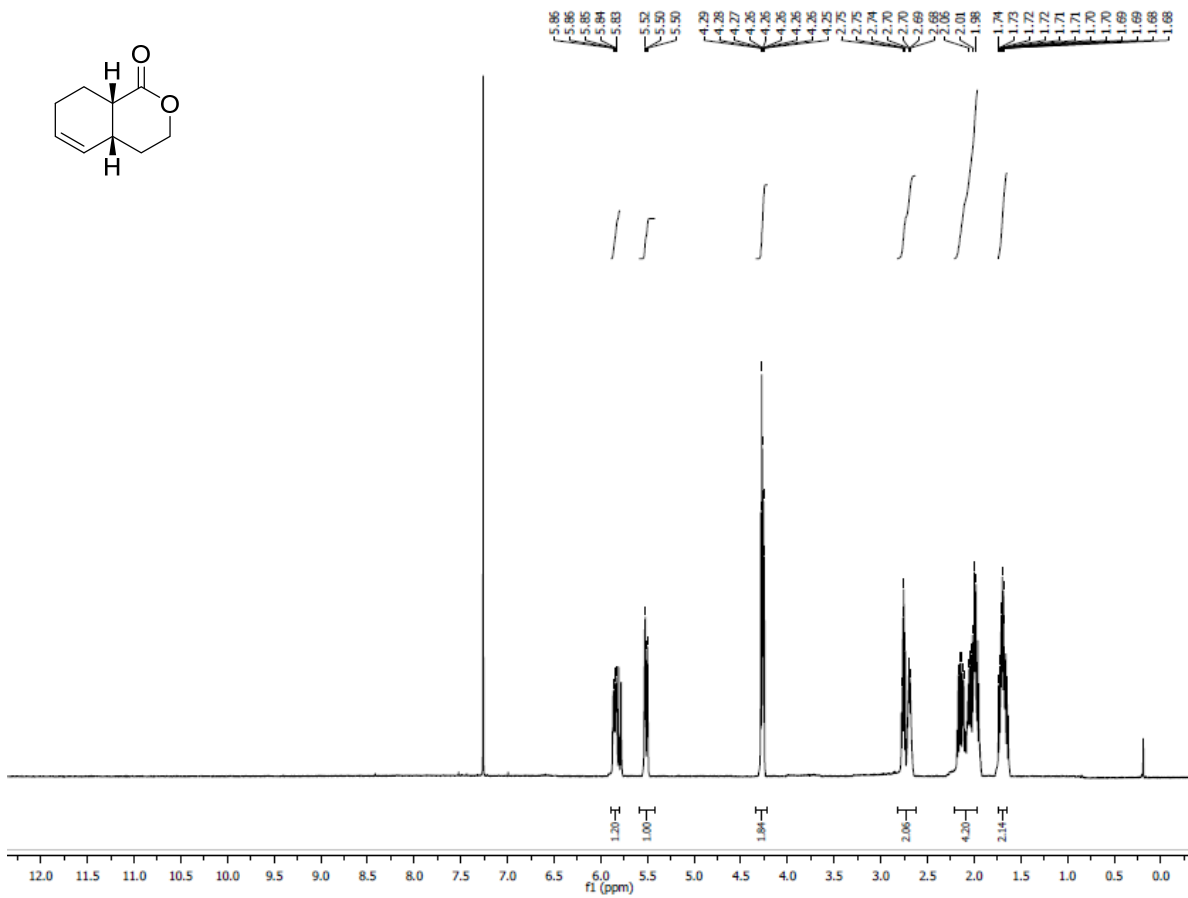
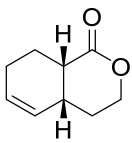


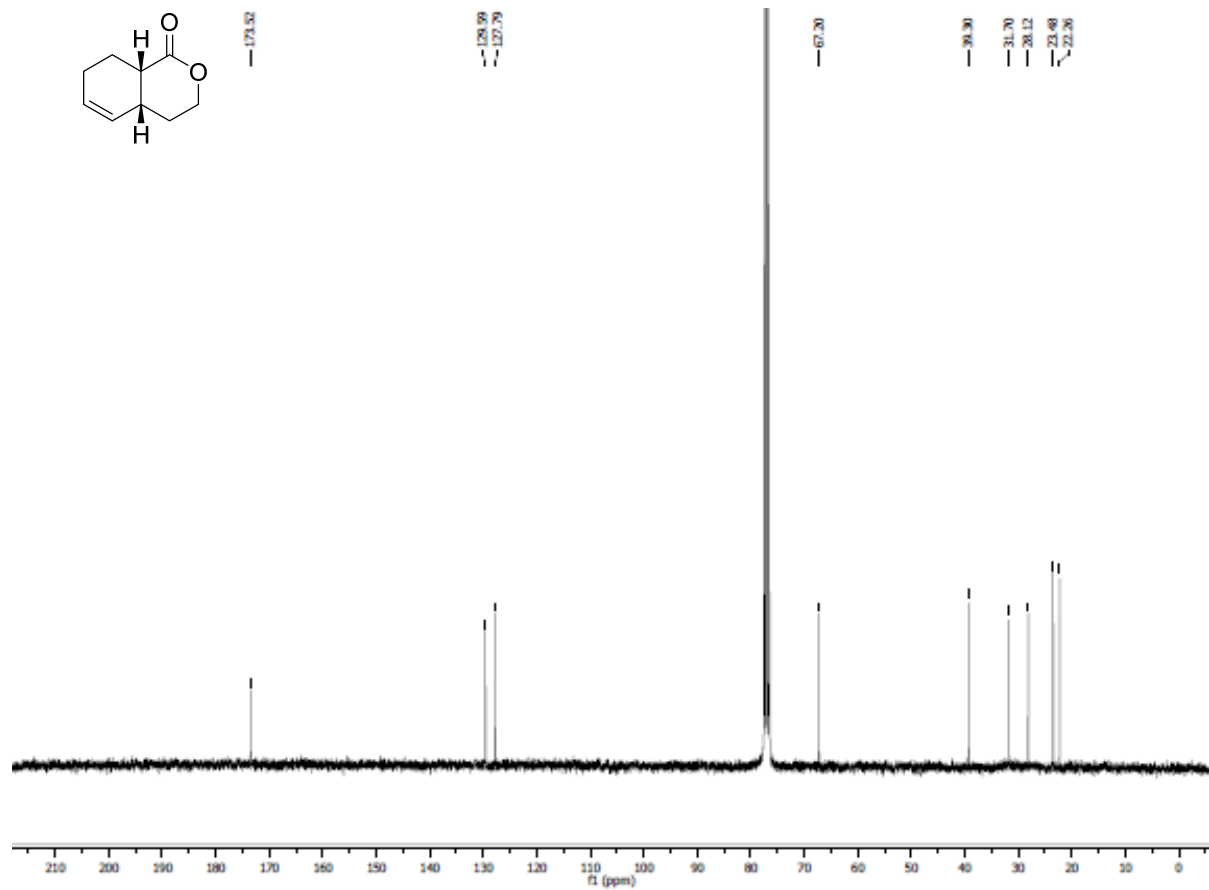


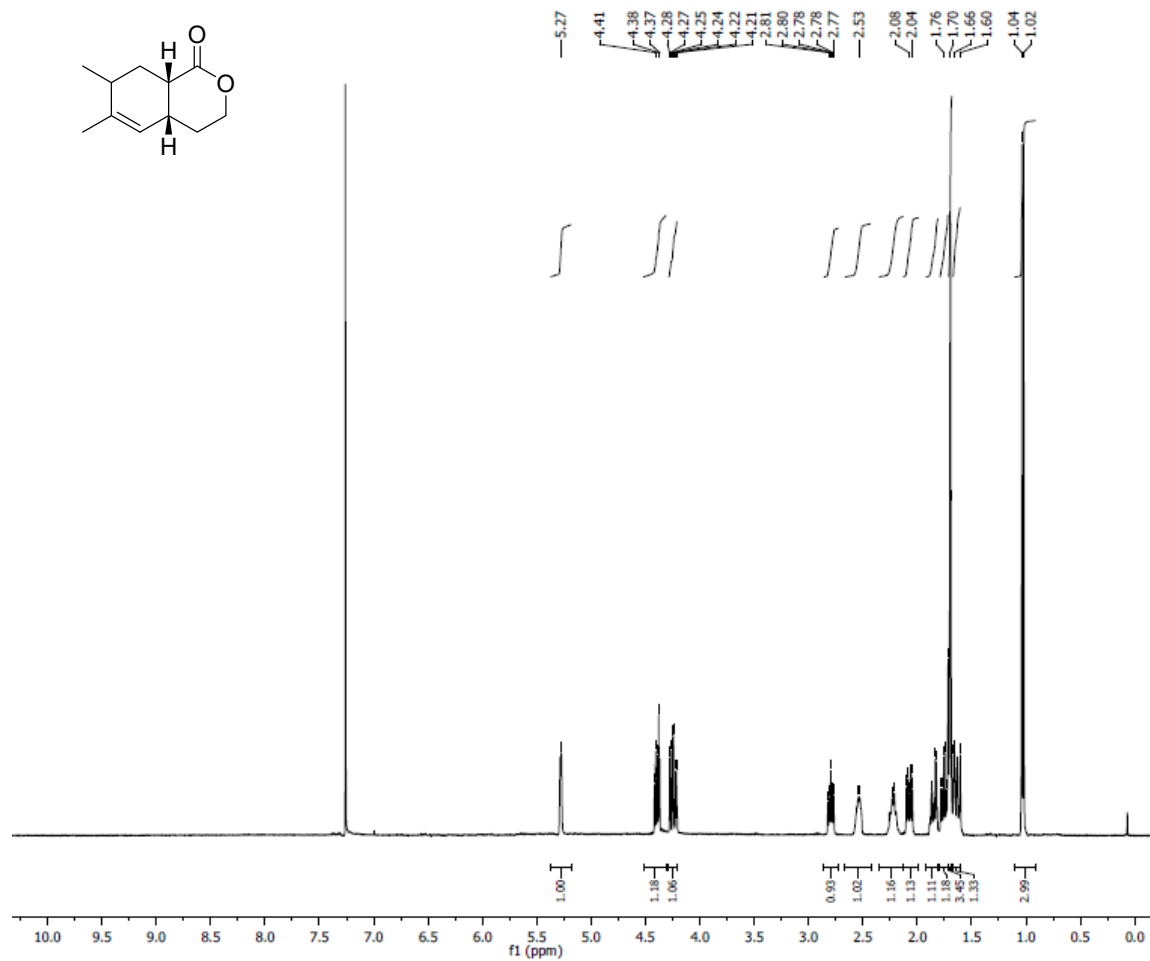


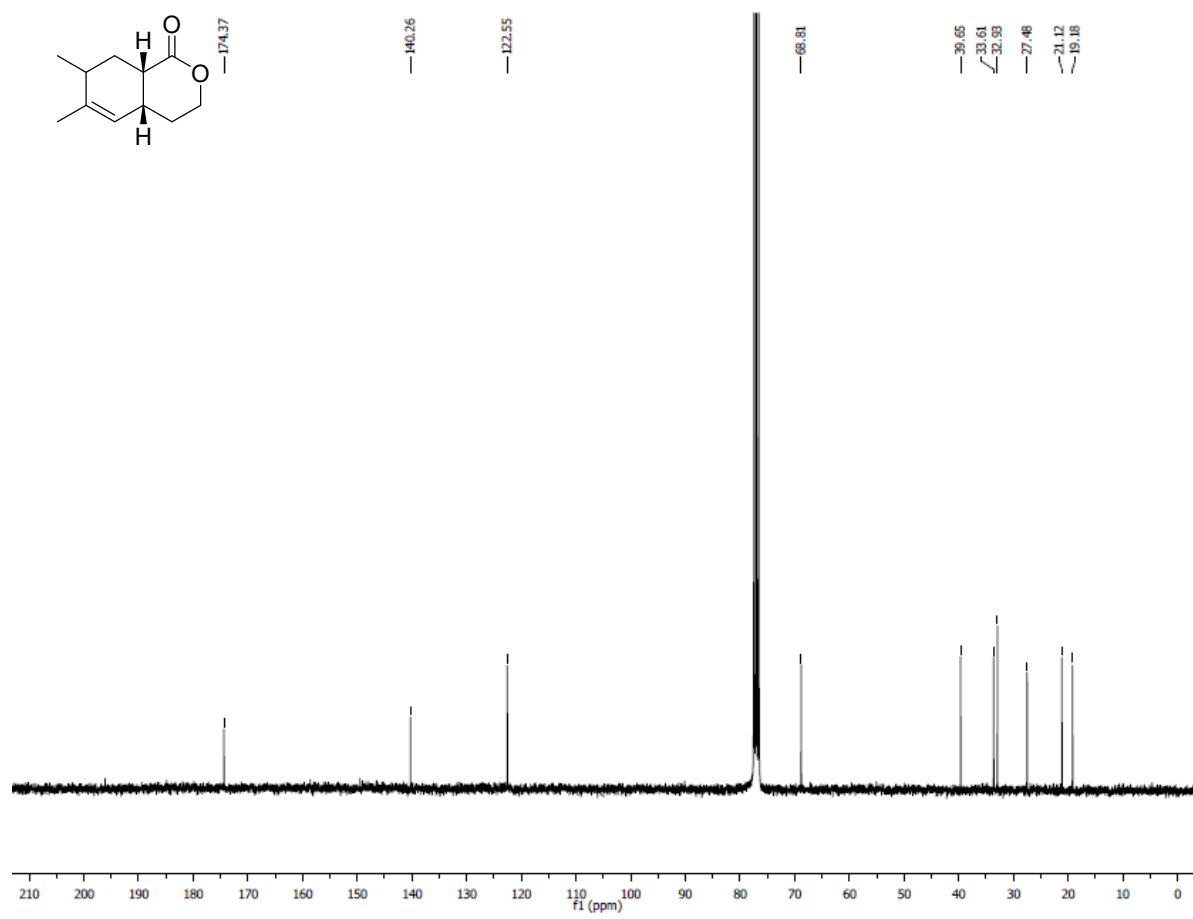


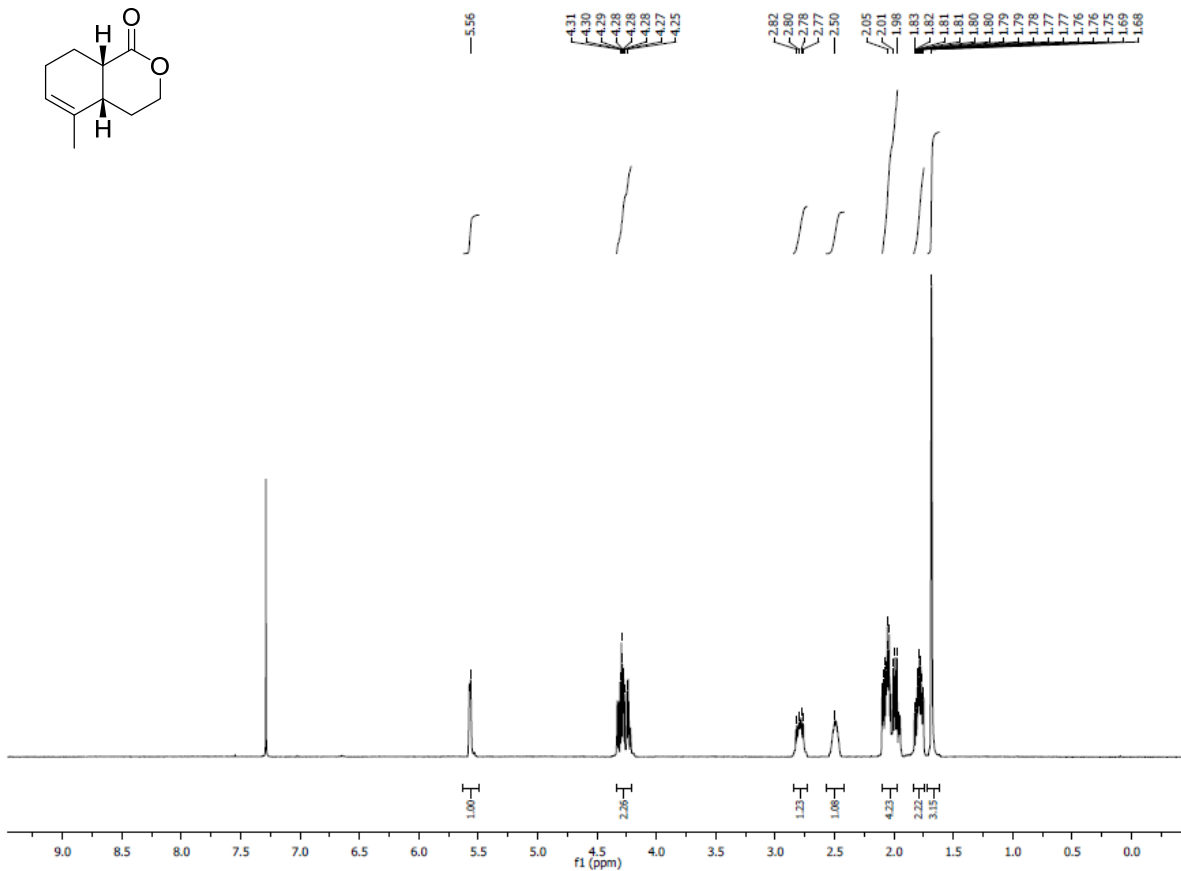


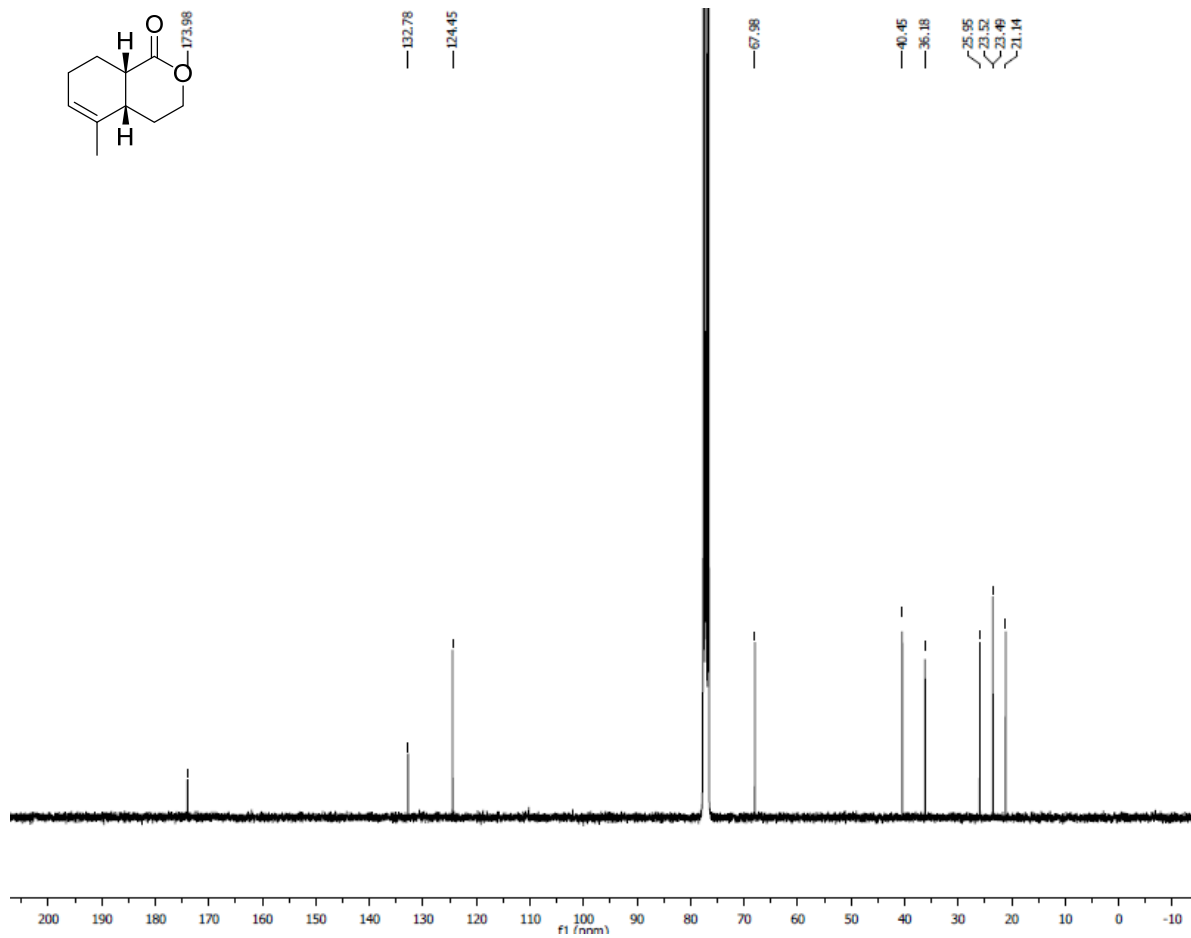








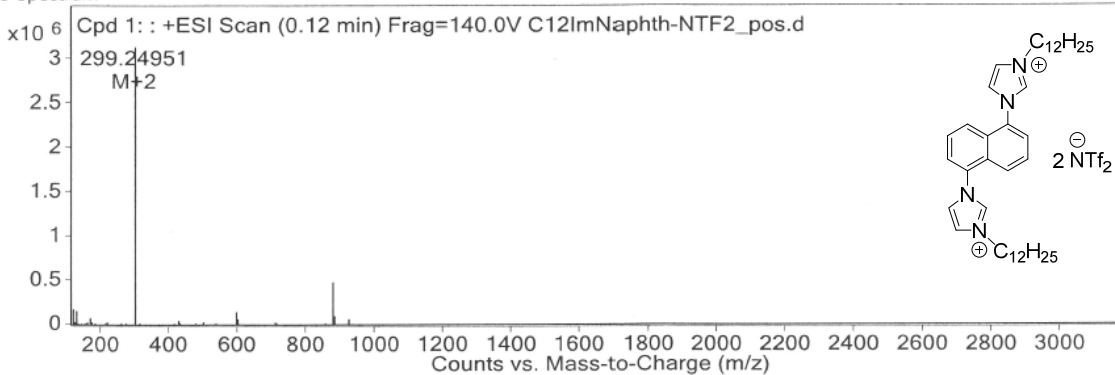




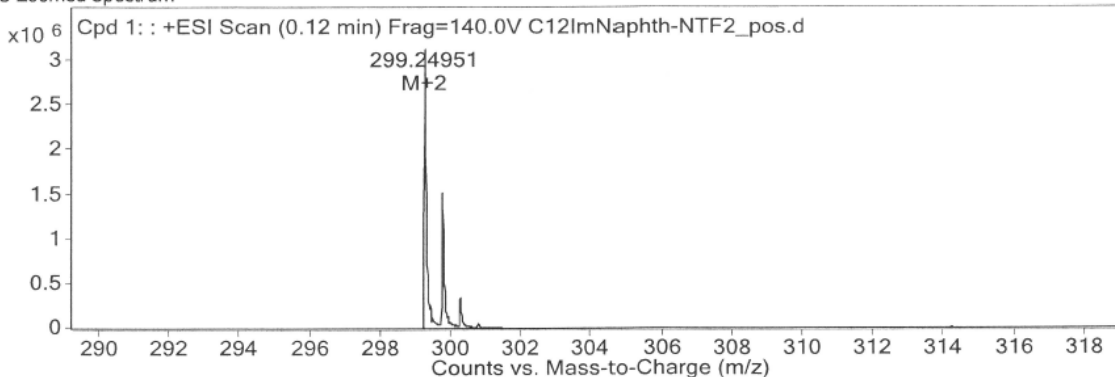
Data File	C12ImNaphth-NTF2_pos.d	Sample Name	C12ImNaphth-NTF2_pos
Sample Type	Sample	Position	P1-D8
Analysis Date	11/5/2014 10:21:26 AM	User Name	Karine
Acq Method	ESI_POS_DI.m	DA Method	ESI_POS_DI.m

Comment

MS Spectrum



MS Zoomed Spectrum

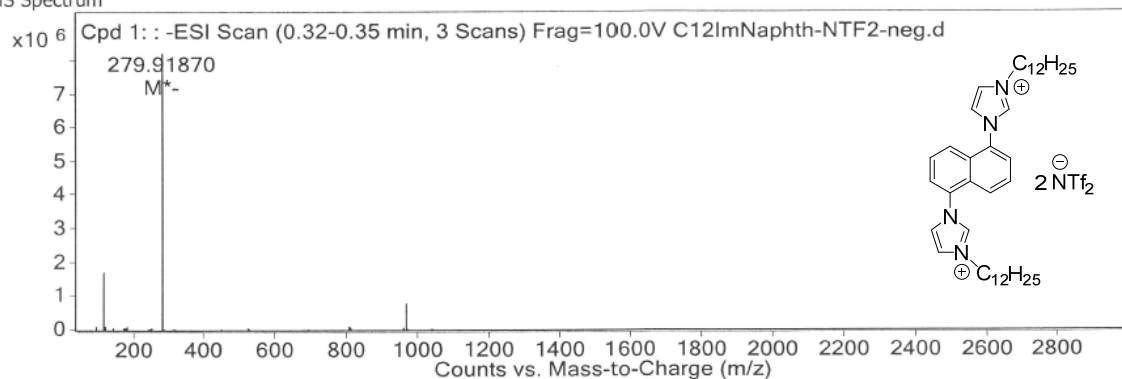


MS Spectrum Peak List

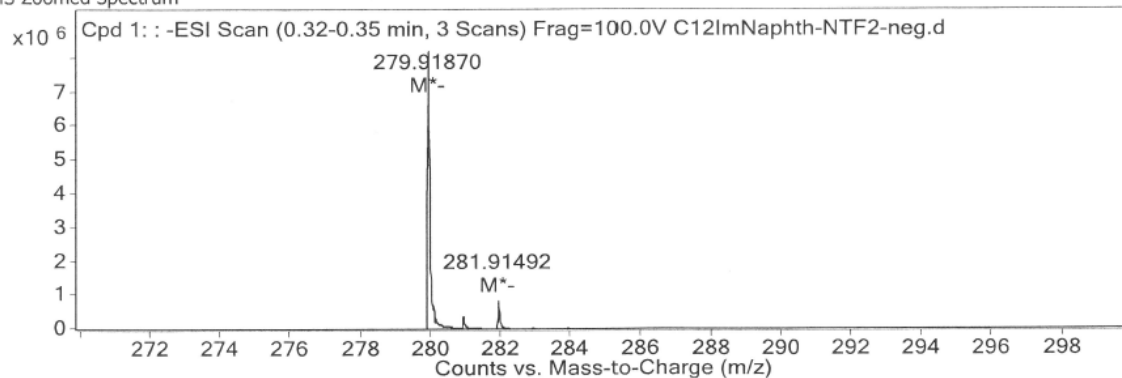
Ion	Ion Formula	Abund	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff(ppm)
M+2	C40H62N4	3187307.9	299.24951	299.24818	4.45

Data File C12ImNaphth-NTF2-neg.d **Sample Name** C12ImNaphth-NTF2-neg
Sample Type Sample **Position** P1-D8
Analysis Date 11/5/2014 10:23:43 AM **User Name** Karine
Acq Method ESI_NEG_DI.m **DA Method** ESI_NEG_DI.m
Comment

MS Spectrum



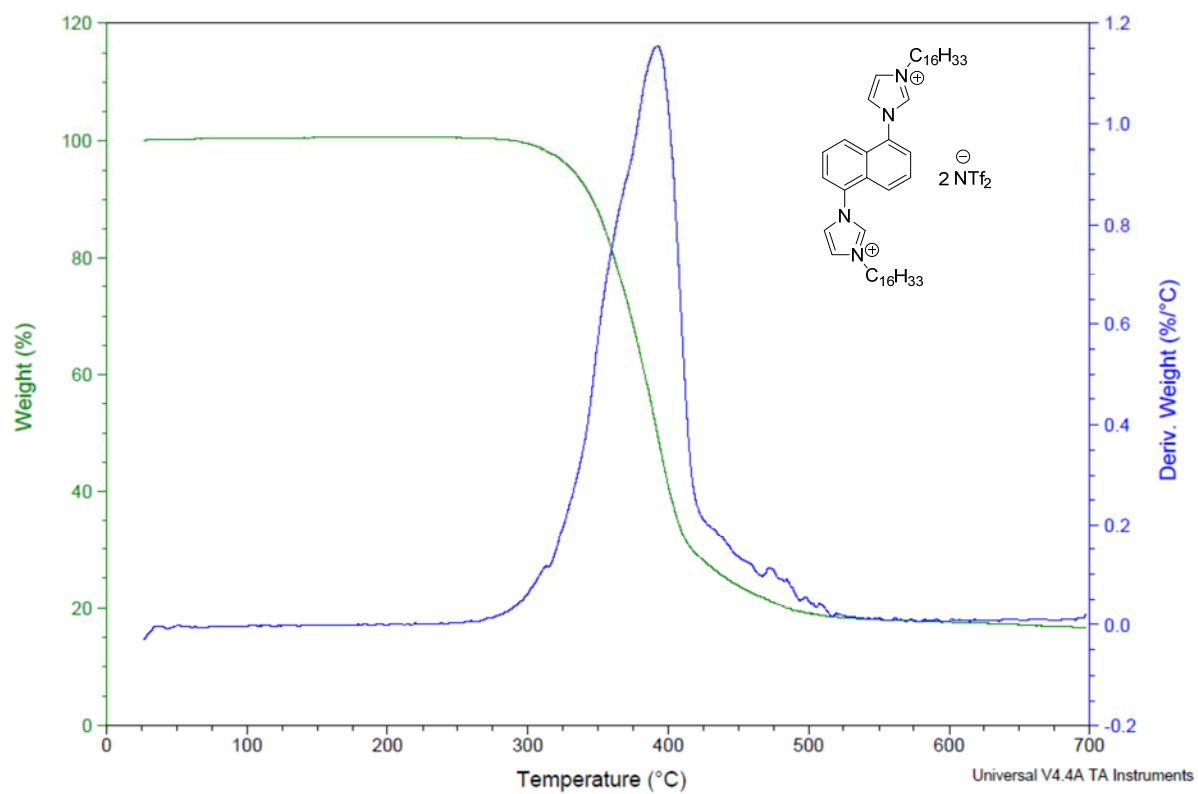
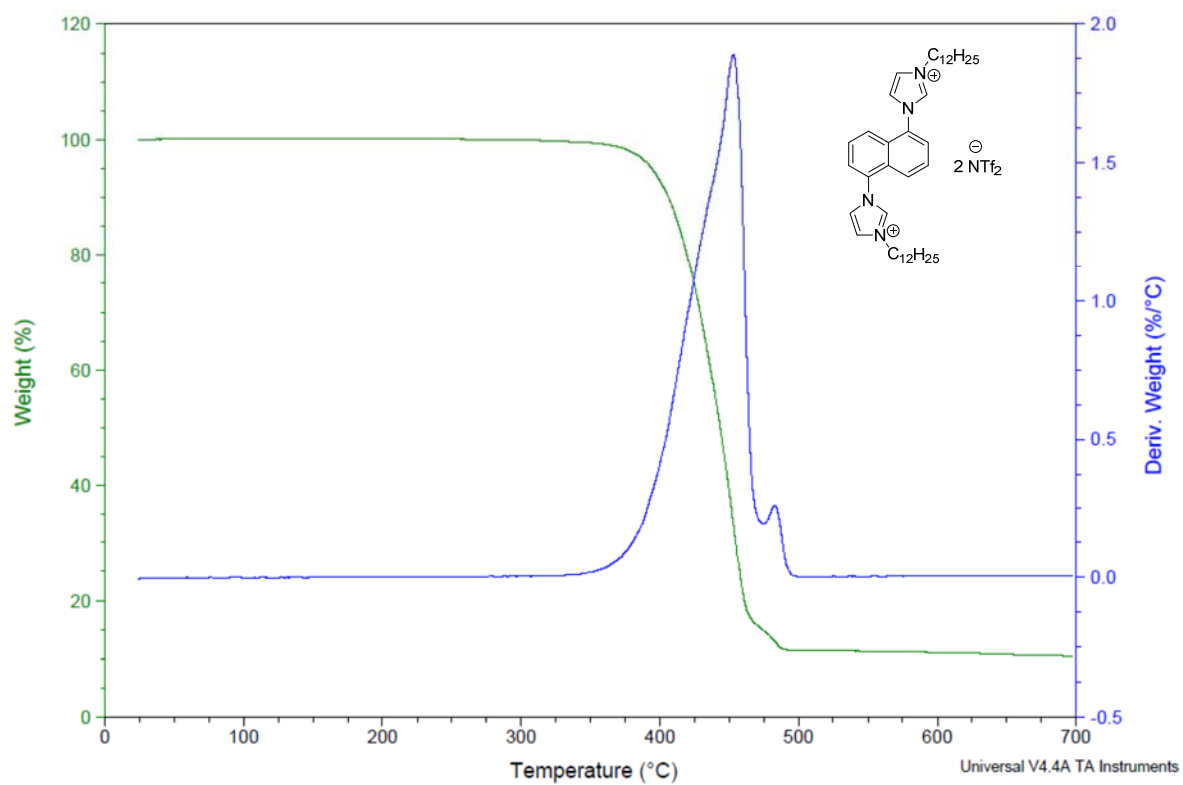
MS Zoomed Spectrum



MS Spectrum Peak List

Ion	Ion Formula	Abund	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff(ppm)
M*-	C2F6NO4S2	8222152.6	279.9187	279.91784	3.06

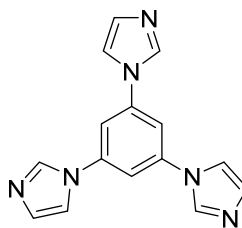
TGA analysis



ARTICLE 2. Highly Ordered Rectangular Columnar Ionic Liquid Crystals: A More Efficient Medium for Intramolecular Diels-Alder Reactions. *ChemistrySelect* 2016, 1, 2448-2453.

General methods. All chemicals were purchased from Aldrich Chemicals in their highest purity and used without further purification. CD₃OD or CDCl₃ were also purchased from Aldrich Chemicals. All solvents were purchased from EDM and liquid reagents were degassed by bubbling nitrogen for 15 min before each use. NMR experiments were recorded Bruker Avance 300 RG at 300 MHz. All NMR experiments were obtained by the use of the sequence commercially available on Bruker spectrometer. Coupling constants are given in Hertz (Hz) and chemical shifts are given in ppm (δ) measured relative to residual solvent. Data are reported as follows: chemical shift, multiplicity (br = broad, s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quin = quintuplet, m = multiplet). Mass spectral data were obtained by the Université de Montréal Mass Spectrometry Facility and were recorded on a mass spectrometer LC-LCQ Advantage (Ion trap) Thermo Scientific with ESI ionization source.

***1,3,5-Tris(1H-imidazol-1-yl)benzene*¹**



Under nitrogen atmosphere, 1,3,5-tribromobenzene (1.56 g, 5.00 mmol, 1 eq.), imidazole (2.40 g, 30 mmol, 6 eq.), N,N-dimethylglycine hydrochloride (139 mg, 1.00 mmol, 0.2 eq.), CuI (90.0 mg, 0.50 mmol, 0.1 eq.) and KOH (6.19 g, 36.0 mmol) were dissolved in dry DMF (15.0 mL). The reaction mixture was heated to 110 °C and stirred for 3 days before it was evaporated under reduced pressure to remove solvents. The solid residue was extracted with dichloromethane and the combined organic extract was then washed with water, separated and evaporated under reduced pressure, then purified by silica gel column chromatography (hexane/dichloromethane/methanol/ammonium hydroxide = 40:150:10:1) to give the desired

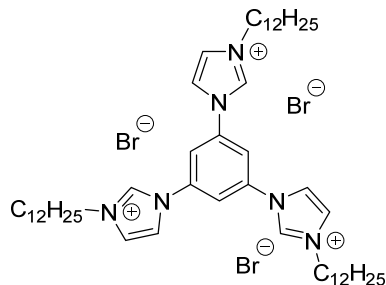
product as white solid (875 mg, 63 %). $^1\text{H NMR}$ (CD_3OH , 300 MHz) : δ 8.45 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.26 (s, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3OD , 75 MHz) : δ 139.6, 129.3, 118.3, 111.4.

General procedure for the synthesis of trialkyl(1,3,5-benzene)trisimidazolium salts

To a solution of 1,3,5-tris(*1H*-imidazol-1-yl)benzene (2.0 mmol, 1.0 eq.) in acetonitrile (10 mL) was added the appropriate alkyl bromide (10 eq.). The solution was refluxed and stirred for 24 h and then filtered. The residual solid was washed with hexane and diethyl ether, then dried under high vacuum for 24 h, giving trisimidazoliumbenzene bromide salt as an off-white solid (92-94 % yield).

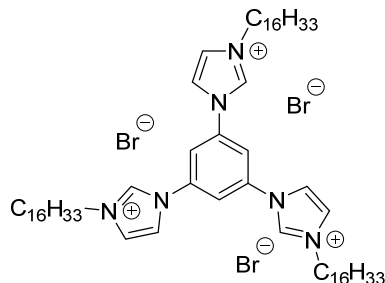
To a solution of trisimidazolium bromide salts (2 mmol, 1 eq.) in methanol (10 mL) was added either lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, lithium tetraborophosphate, ammonium triflate, or potassium hexafluorophosphate (2.2 eq) and the solution was refluxed for 12 h. After evaporation of solvent, residual solid was washed with water and the subsequent salts were filtered and dried under high vacuum.

1,1',1''-Tridodecyl-3,3',3''-(1,3,5-benzene)trisimidazolium tribromide



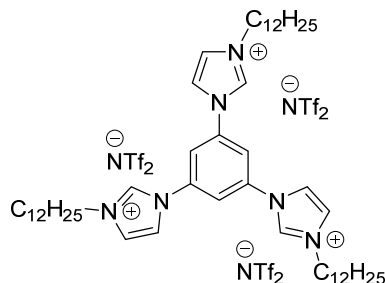
$^1\text{H NMR}$ (CD_3OD , 300 MHz) : δ 8.67 (s, 3H), 8.49 (s, 3H), 8.02 (s, 3H), 4.43 (d, $J = 6$ Hz, 6H), 2.06 (quint, $J = 6$ Hz, 6H) 1.46-1.30 (m, 54H), 0.69 (t, $J = 6.0$ Hz, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3OD , 75 MHz): δ 137.2, 123.6, 121.6, 117.0, 50.4, 34.0, 31.7, 29.3-29.1 (multiple peaks), 26.0, 22.3, 13.0.

1,1',1''-Trihexadecyl-3,3',3''-(1,3,5-benzene)trisimidazolium tribromide



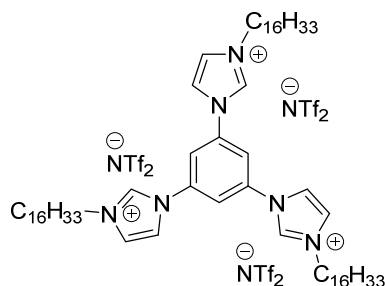
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ 11.76 (s, 3H), 9.74 (s, 3H), 9.56 (s, 3H), 7.56 (s, 3H), 4.41 (d, J = 6 Hz, 6H), 2.08 (quint, J = 6 Hz, 6H) 1.39-1.26 (m, 84H), 0.88 (t, J = 6.0 Hz, 9H). **¹³C NMR** (CDCl₃, 75 MHz) : δ 137.8, 136.2, 123.4, 122.9, 113.8, 51.2, 34.7, 31.9, 30.0-28.9 (multiple peaks), 26.3, 22.7, 14.1.

1,1',1''-Tridodecyl-3,3',3''-(1,3,5-benzene)trisimidazolium tris[bis(trifluoromethanesulfonyl)imide]



¹H NMR (CD₃OD, 300 MHz): δ 8.44 (s, 3H), 8.25 (s, 3H), 8.03 (s, 3H), 4.39 (d, J = 6 Hz, 6H), 2.03 (quint, J = 6 Hz, 6H) 1.43-1.30 (m, 54H), 0.90 (t, J = 6.0 Hz, 9H). **¹³C NMR** (CD₃OD, 75 MHz): δ 137.4, 123.8, 121.6, 117.0, 50.5, 31.6, 29.5-28.7 (multiple peaks), 25.9, 22.3, 13.0. **HRMS** positive mode: m/z found: 1343.53446 ([M-NTf₂)⁺], calc. 1343.53326; negative mode: m/z found : 279.91747 [NTf₂)⁻], calc. 279.91674.

1,1',1''-Trihexadecyl-3,3',3''-(1,3,5-benzene)trisimidazolium tris[bis(trifluoromethanesulfonyl)imide]



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.28 (s, 3H), 8.25 (s, 3H), 8.07 (s, 3H), 7.47 (s, 3H), 4.29 (d, J = 6 Hz, 6H), 1.97 (quint, J = 6 Hz, 6H) 1.37-1.27 (m, 84 H), 0.89 (t, J = 6.0 Hz, 9H). **¹³C NMR** (CDCl₃, 75 MHz) : δ 137.2, 135.1, 123.3, 122.6, 117.4, 51.2, 31.9, 29.7-28.8 (multiple peaks), 26.1, 22.7, 14.1. **HRMS** positive mode: m/z found: 1511.72101 ([M-NTf₂]⁺), calc. : 1511.75106; negative mode: m/z found : 279.91747 [NTf₂⁻], calc. 279.91784

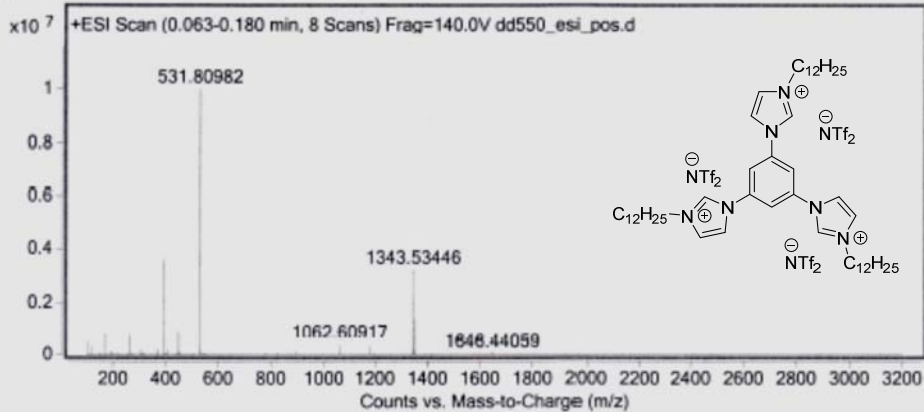
General procedure for the Diels-Alder reaction in ionic solvents

Mixtures of ester tethered 1,3,9-tridecatriene compounds were prepared by dissolving the 1,3,9-tridecatriene ester (1 eq.) and the ionic solvent in dichloromethane, evaporating the volatile solvent under reduced pressure, and pumping on the residue under high vacuum for 1-2 h, which gave a solid mixture. The solid mixture was heated to 130 °C with constant agitation, and kept under stirring at this temperature for 5 minutes. The reaction mixture was then cooled to 90 °C, temperature at which the Diels-Alder reactions were carried out for 15 h. The crude residue was extracted with diethyl ether. The combined organic layers were concentrated under reduced pressure and purified by column chromatography (hexane/isopropanol = 95/5) on silica gel. The ionic liquid was reused as it in a subsequent Diels-Alder reaction, without any further purification.

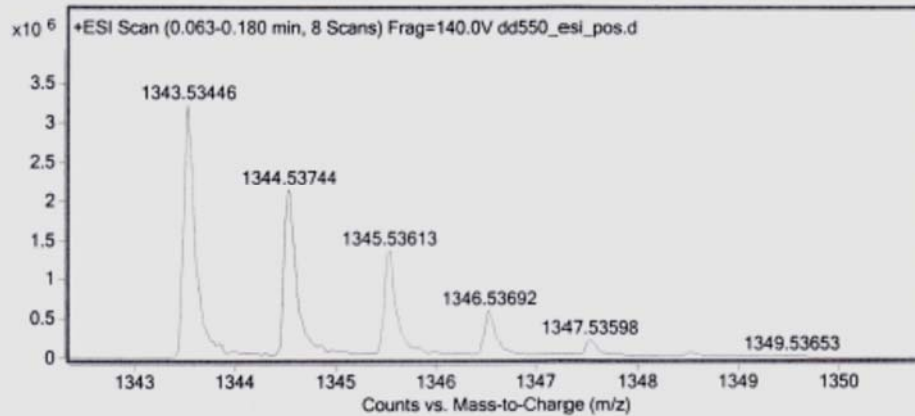
References

1. J. Fan, W. Y. Sun, T. Okamura, W. X. Tang and N. Ueyama, *Inorg. Chem.*, 2003, **67**, 3168.

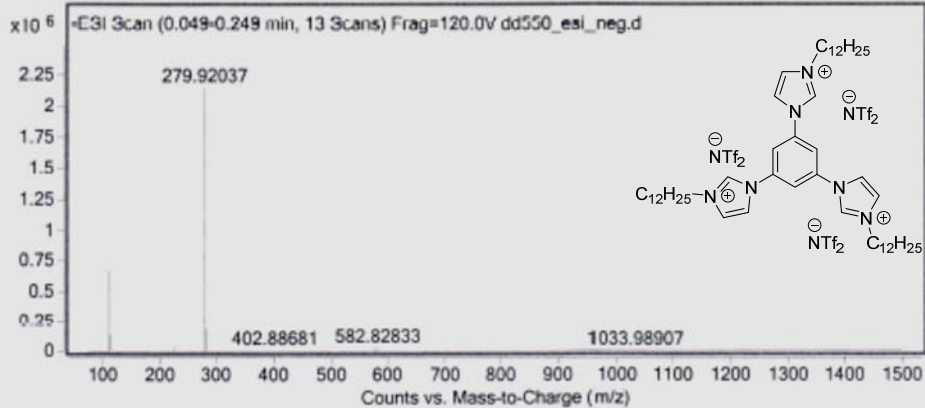
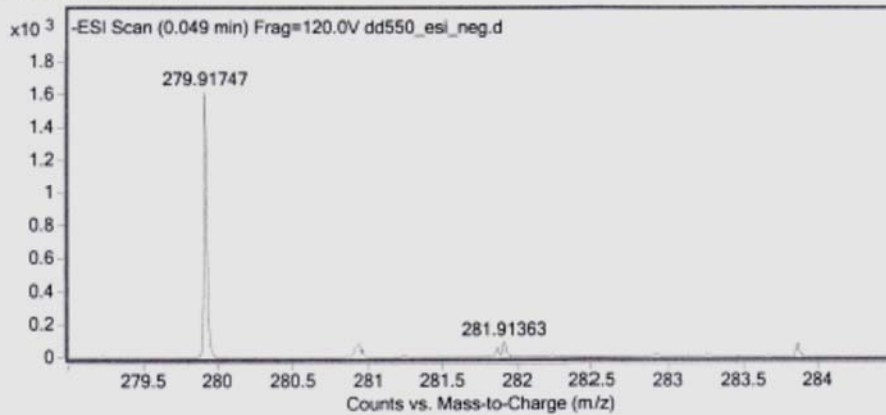
MS spectrum



MS zoomed spectrum

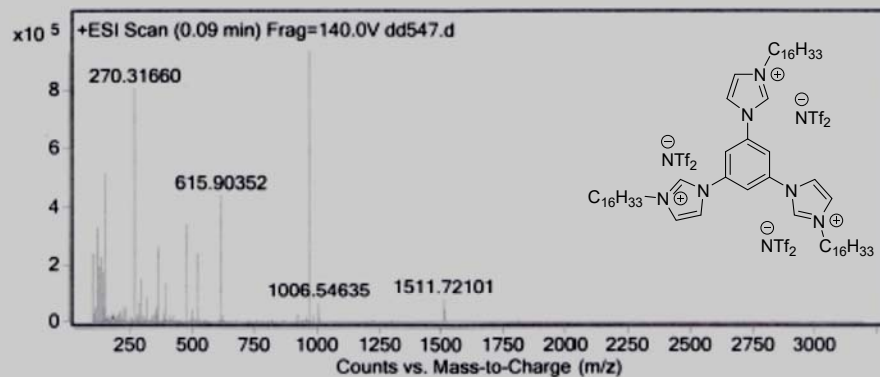


Ion	Ion Formula	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff (ppm)
(M+)	C ₅₅ H ₈₇ F ₁₂ N ₈ O ₈ S ₄	1343.53446	1343.53326	-0.89

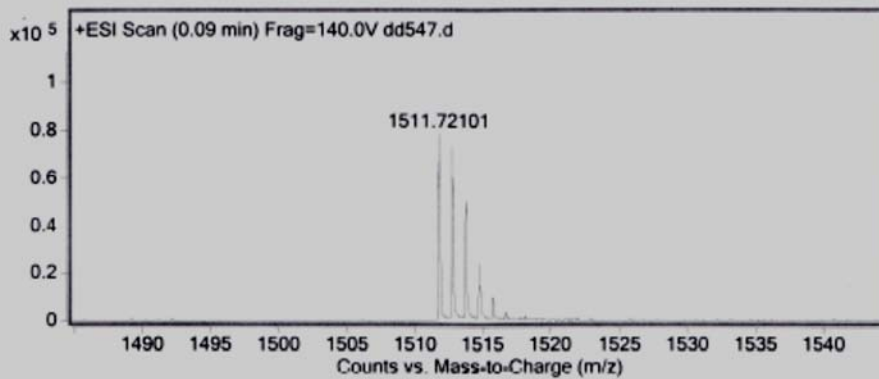
MS spectrum**MS zoomed spectrum**

Ion	Ion Formula	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff (ppm)
(M ⁻)	NC ₂ F ₆ S ₂ O ₄	279.91747	279.91674	-2.59

MS spectrum

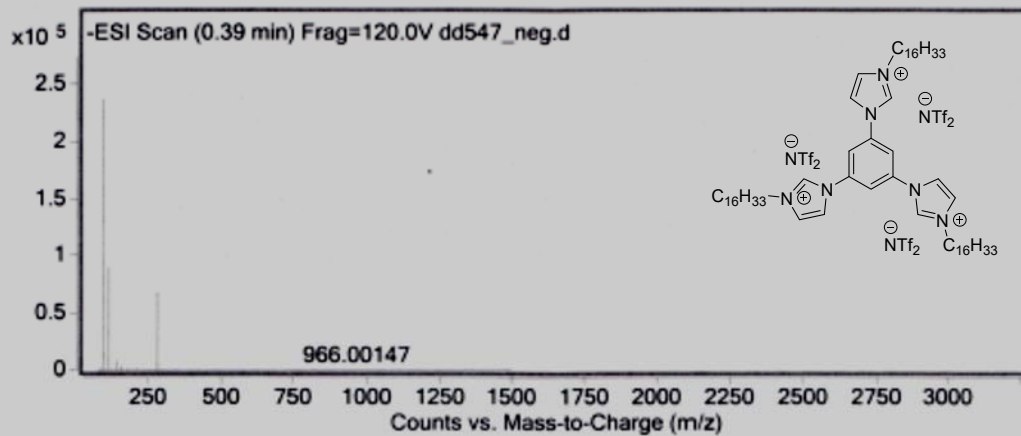


MS zoomed spectrum

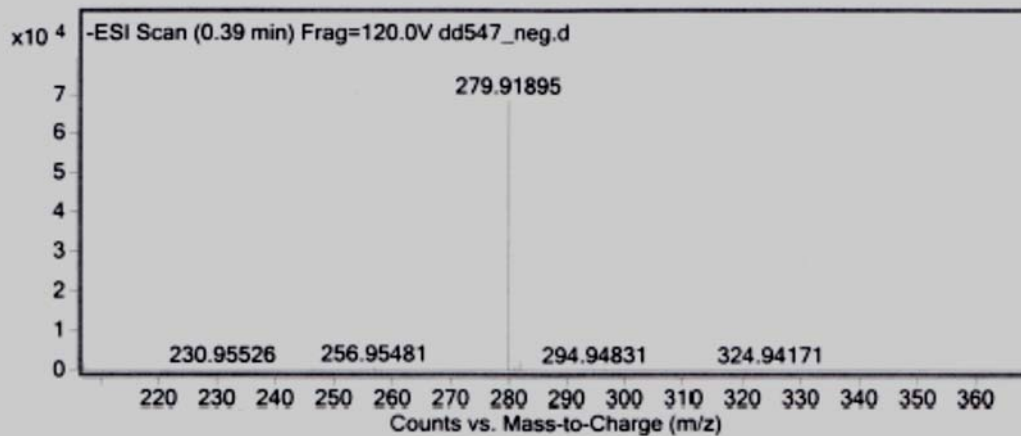


Ion	Ion Formula	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff (ppm)
M+	C67 H111 N8 O8 F12 S4	1511.72101	1511.72106	0.0

MS spectrum



MS zoomed spectrum



Ion	Ion Formula	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff (ppm)
M-	C2 O4 F6 S2 N	279.91895	279.91784	4.0

TGA analysis

